

極超低周波誘電緩和と配置エンタルピー緩和 — 1-プロパノールにおける同時測定 —

多価アルコールや多くの有機物においては、非デバイ型の誘電緩和が観測されています。しかし、1-プロパノールをはじめとする多くのn-アルコールの液体は電場に対して指数関数的に応答し、誘電率測定においてデバイ型の緩和を示します。水素結合のある分子間相互作用の強いこのような系で、デバイ型の緩和を示すことはとても興味深いことです。一方、私たちの研究室で以前、断熱型熱量計を用いて1-プロパノールについて97 Kのガラス転移温度付近でエンタルピー緩和を測定しました。その緩和挙動は指数関数では表現できず、伸張型指数関数を用いて解析しました。数十Hz以上の周波数域の誘電率の指数緩和と、1 ks以上の時間域の非指数的な熱緩和の2つの事実は、どのように解釈すれば良いのでしょうか。高温で指数関数的であった緩和が低温領域で指数関数か逸脱することによるものなのか？ 電気的な誘電率でみているものと熱測定でみているものが異なるのか？ 誘電率測定において電場による平衡状態のすぐ近くの変動と、熱測定で観測される平衡から大きくずれた状態で緩和挙動が大きく違うためなのか？ 幾つかの可能性が考えられます。そこで、熱緩和と電気的な緩和を同時に測定できる

電気分極カロリメータ(本レポートNo.9で紹介)を用いて、1-プロパノールについて実験を行いました。

まずはじめに、低温の平衡液体での電気分極緩和の測定結果を示します。図1は、等温状態で試料に電場を長時間かけた後、電場を取り去ったときの脱分極電流です。脱分極電流は試料の電気分極の時間微分に比例します。緩和が指数関数的であるなら、時間に対して、脱分極電流の対数をプロットすると直線上になります。今回の測定では、緩和の最初のところは直線からずれていますが、それ以降は非常によい直線性を示しています。この直線の傾きから緩和時間が決定されます。今回、20 ks (95.7K), 1.4 ks (100.3K) のように決定されました。これは $f = 1/(2\pi\tau)$ で換算すると、それぞれ5.9 μ Hz, 110 μ Hzの周波数に相当し、“極超低周波”の誘電率測定と言えます。図2に今回決定された緩和時間を、通常の誘電率による緩和時間とともにプロットしました。両者は1つのVTF式による曲線で表現できたので、誘電率で観測されたものと同じ緩和過程を、低温において長時間測定により観測していると思われる。

次に熱・電気分極同時測定の結果を示します。

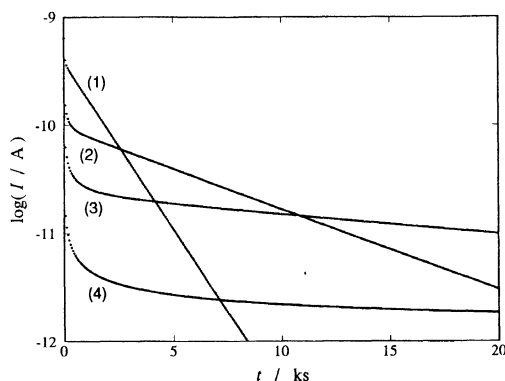


Fig.1 Depolarization current in 1-propanol at (1):100.29K, (2):98.85K, (3):97.58K, (4):95.74 K. Polarization relaxation times are (1) 1.42 Ks, (2) 5.90 Ks, (3) 2.46 Ks, (4) 266 Ks from the linear part of the curves.

実験は以下のような手順で行いました。高い温度から電場を保持したまま冷却しガラス転移温度の少し下の温度で冷却を止め、発熱を観測し始めると同時に、電場を消しました。その後、エンタルピー緩和による自発的な温度変化と電気分極緩和による脱分極電流を長時間にわたり観測しました。同時測定された温度と脱分極電流の対数をプロットしたのが図3です。0.07 Ms以降、脱分極電流の対数は直線とみなせますので、その領域では電気分極は指数関数的に緩和しています。温度変化についても、この領域の測定点を用いて解析したところ、指数関数でうまく表現できました。図中の実線は測定値で、2つの破線は指数緩和による部分を示しています。熱緩和、電気分極緩和はともに、緩和

の最初からの部分を含めた全体を指数関数で表現することはできませんが、誘電率において観測されていた緩和過程が支配的となる部分では指数関数で表現できました。この実験を始める前に存在した誘電率と熱緩和の挙動の不一致は、低温では指数緩和に対して別の緩和過程が重なってしまうためと理解できます。このように今回の実験では、電気分極を同時測定することにより、緩和挙動の詳細が解明できました。今後は、指数関数緩和に先立って起る緩和について詳しく解析したいと思っています。

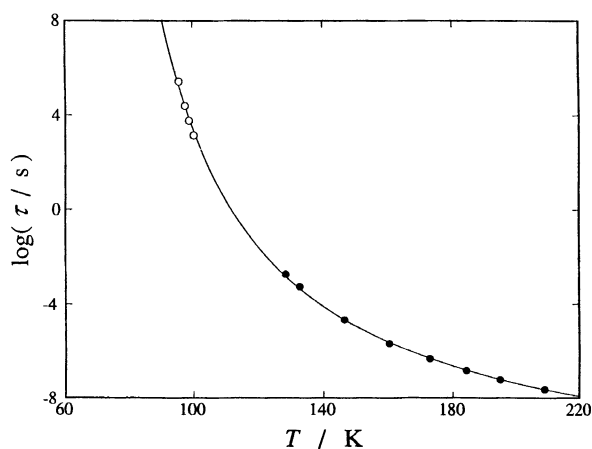


Fig.2 Dielectric relaxation times. Points indicated by open circles were determined in the present study. Solid circles were determined by dielectric measurement (D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **19** (12), 1484 (1951)). A single VTF equation $\tau = \tau_0 \exp [E/R(T-T_0)]$ was fitted to the two sets of data, $\tau_0 = 1.78 \times 10^{-12}$ s, $E = 11.8$ kJ mol $^{-1}$ and $T_0 = 59.4$ K.

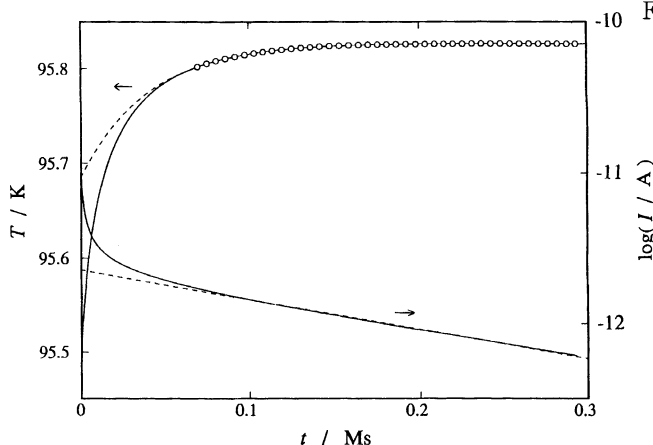


Fig.3 Exothermic and depolarization relaxations observed simultaneously. Solid lines are experimental results. Dashed lines indicate contribution of exponential relaxations. Circles show the data used for fitting the exponential function.