

硝酸希土類化合物結晶における複雑な現象

室蘭工業大学
材料物性工学科
川島利器

1. はじめに

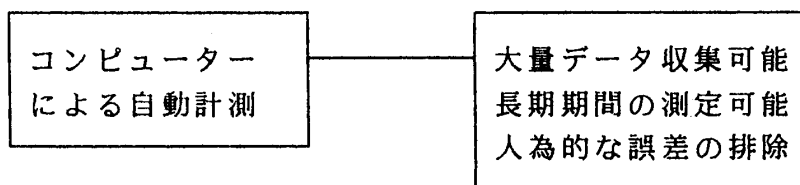
昭和63年及び平成元年基研の”カオスとその周辺”の研究会にて硝酸希土類化合物結晶に特異な物性現象が存在することを報告した[1]。これらの現象は、コンピューターによる自動計測により始めて観測可能であった。又従来の物性現象において理解されている範疇より逸脱している「複雑な現象」である。本研究会「複雑系」における、下記の点に関する問題提起として、これらの現象の存在について論ずる。

- ① 複雑な物性現象の観測におけるコンピューターによる自動計測の役割と新たに派生する「観測の問題」の存在。
- ② 自動計測の発展により今後本研究の様な複雑な現象が多く発見される可能性があり、“複雑さ”をKEY WORDとして新しい物理学認識の枠組みを準備する必要がある。

以下では、コンピューターによる自動計測の意味、本研究に関するこれまでの経緯並びに、これらの硝酸希土類結晶の内硝酸サリウム結晶における時系列データの測定より求めたカオスに類似する性質の存在と硝酸 DyCl_3 結晶において新たに発見した複雑な緩和現象について順次述べ、最後に今後の課題について論じる。

2. コンピューターによる自動測定

本研究における現象の観測において、コンピューターによる自動計測法の存在は、本質的である。それ故、物性現象の観測におけるコンピューターによる測定の特徴は、既に常識となっている事とは考えるが、下記の点にある。



但し、現時点において、人的な計測が持つ優位性である、則ち、計測結果に関する評価並びにフィードバックの存在機構に関して、コンピューターによる自動計測が完全に対処しているか重要な問題として残る。[2]

何れにせよ、プログラムにより決められた手順に従い、コンピューターは、計測器を作動制御させて、実験を、我々の場合は、温度変化を行い、各測定条件において、コンピューターのメモリ容量の限り、データを収集し続ける。この事は、人的な調整が必要であったかつての物性実験系と、本質的な性格の差異を起こせしめている。本研究においては、以下に示す自作のAC INt°C の温度変化に関する簡単な自動計測シス

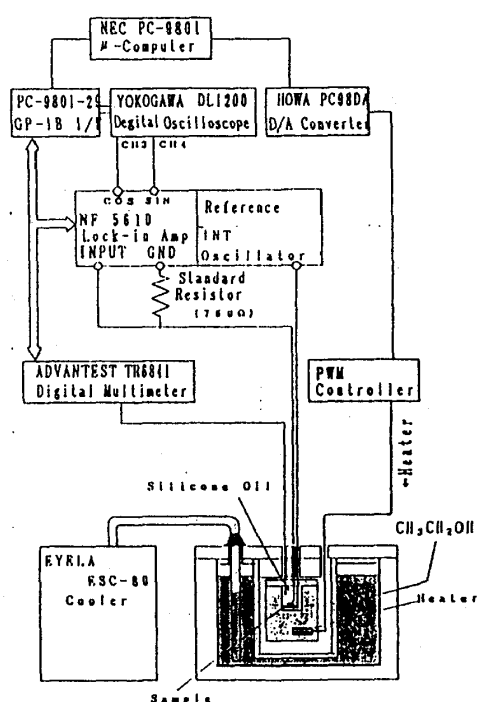


図 1

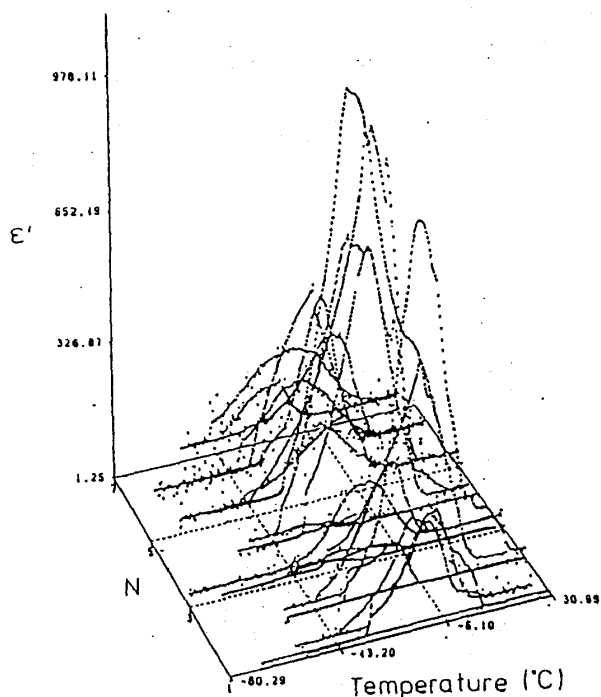


図 2

領域における誘電率の値，即ち，Back ground valueに対応する。

安定領域I,IIIでは，誘電率の値は，各測定において確定し，再現性の良い。一方，不安定領域IIを特徴づける誘電率のPeakにおける値は，広い分布を有する。冷却・加熱過程の測定を繰り返す事により，誘電率（AC Impedance）の温度変化に誘電率の値が確定しない不安定な領域と確定する領域がある事が判る。その様な事から，領域IIに非平衡的な特性が実現していると考えられる。これらの継続した一連の測定によって得られる誘電率の温度変化を非周期的な運動として考え，各周期を特徴づける量と

テムを用いて，硝酸バリウム結晶について1カ月以上の長期にわたる測定を行う事により発見した。ACインピーダンスの時系列データ（雑音）における温度変化を測定と解析も報告する。尚，図1に我々が作製したPRIMITIVEなシステムを挙げる。但し，このようなシステムは格別目新しいものではなく，単純な自動計測系の1つの例と考えるべきものである。

3. 重金属元素化合物結晶における誘電特性の不安定（硝酸希土類結晶の物性研究までの経緯）

我々は重金属元素を含み相転移現象を示す誘電体物質に関して精密な誘電測定を行うと，計測によりデータが異なる場合がある事を経験的に得ていた[3]。重金属元素群として，元素番号57Laから71Luまで15の元素集団である希土類元素に着目し，その基準物質である硝酸希土類結晶について[4]，ACインピーダンスの温度変化を測定し，先の経験則の存在を確認した[5]。幾多実験を行い，従来の様な人的な物性実験では，これらの物質に関してその特性を解明する事が不可能であるとの結論を得，測定系の自動化をすすめ，目的に適する自動計測系を作製した。

製作した自動計測系を用いて硝酸バリウム結晶に関して誘電率の温度変化を継続的に計測すると，図2によって示す様な誘電的応答を規定する誘電率の値が確定する安定な領域I,IIIと計測毎に変化する不安定領域IIが存在する事が判る。不安定領域IIにおいては，誘電率の最大値及び温度領域共に変化する。この領域は温度変化の方向，冷却或いは加熱の変化の方向により変化する温度履歴を示す。

不安定領域における性質を特徴づける量として，冷却或いは加熱過程における誘電率のPeak値及びその温度値を考えた。安定

して、誘電率のPeak値を考える。7回の各測定runより、複素誘電率の実部 $\varepsilon'_{\text{Max}}$ (1)及び虚部 $\varepsilon''_{\text{Max}}$ (1)に関して、

$$\varepsilon'_{\text{Max}}(1), \varepsilon'_{\text{Max}}(2), \dots, \varepsilon'_{\text{Max}}(7)$$

$$\varepsilon''_{\text{Max}}(1), \varepsilon''_{\text{Max}}(2), \dots, \varepsilon''_{\text{Max}}(7)$$

の値を得る。それぞれにReturn Mapsを作成した結果が図3である。この様なPatternが形成され、記憶効果の存在が示され、領域IIが非線形的な特性を持つものと考えられる。

4. 実験及び解析結果

3にて本研究のこれまでの経緯を述べた。次に、我々が現在得ている硝酸希土類結晶における複雑な現象を、ACインピーダンスの時系列データ及びスペクトルの温度変化の測定及び解析結果により述べる。

4.1. 硝酸サマリウム結晶におけるACインピーダンスの時系列

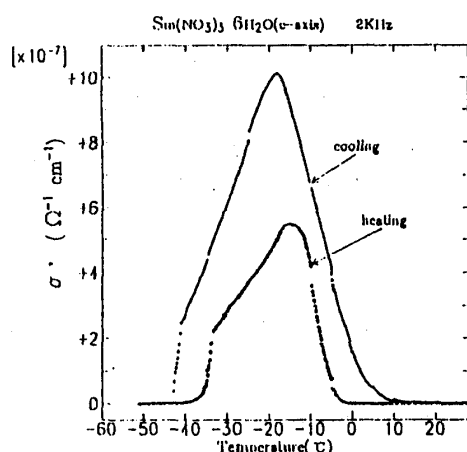


図4

硝酸サマリウム結晶における非線形又非平衡的な特徴を明らかにするために、各温度における雑音データ（AC Impedanceの時系列データ）の測定を行った。結晶の各温度領域において、時系列に差異が見られるか？と言う点を調べる事である。又、得られた時系列データに対して、非線形力学の解析を用いる事により、その非線形的或いは非平衡的な性質の解明を試みた。

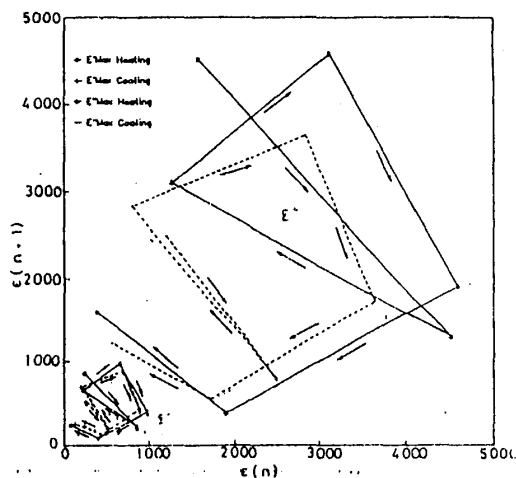


図3

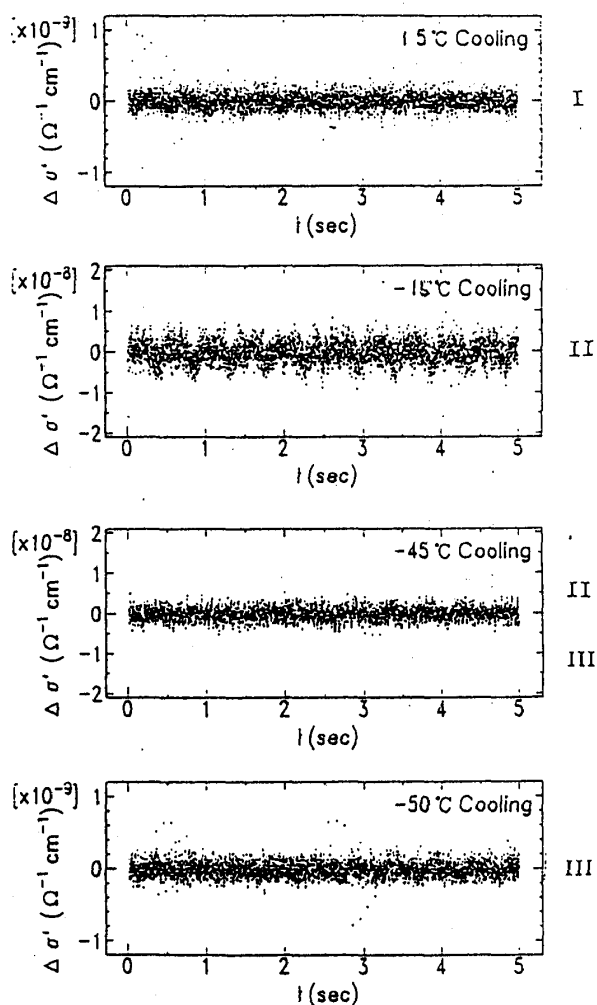


図5

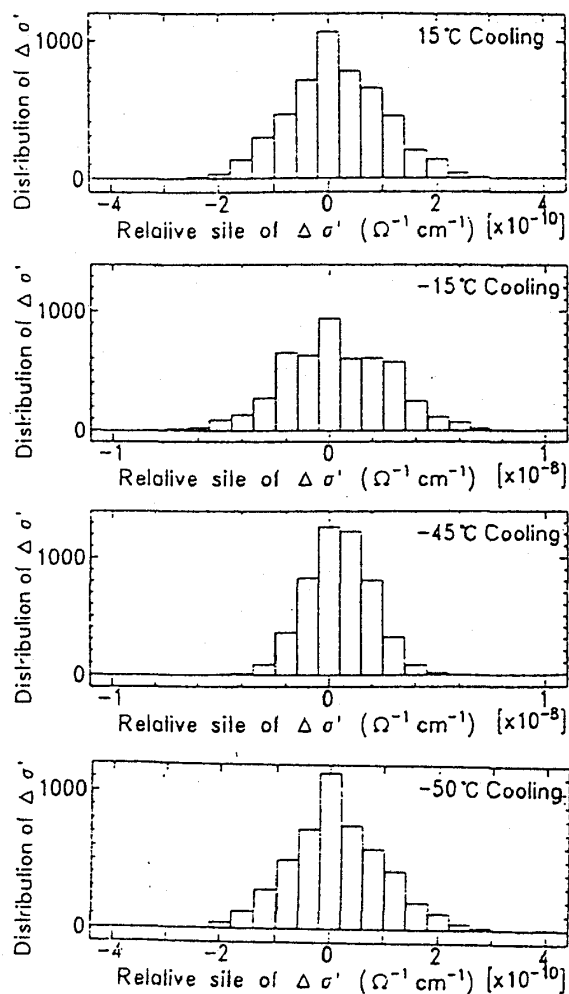


図 6

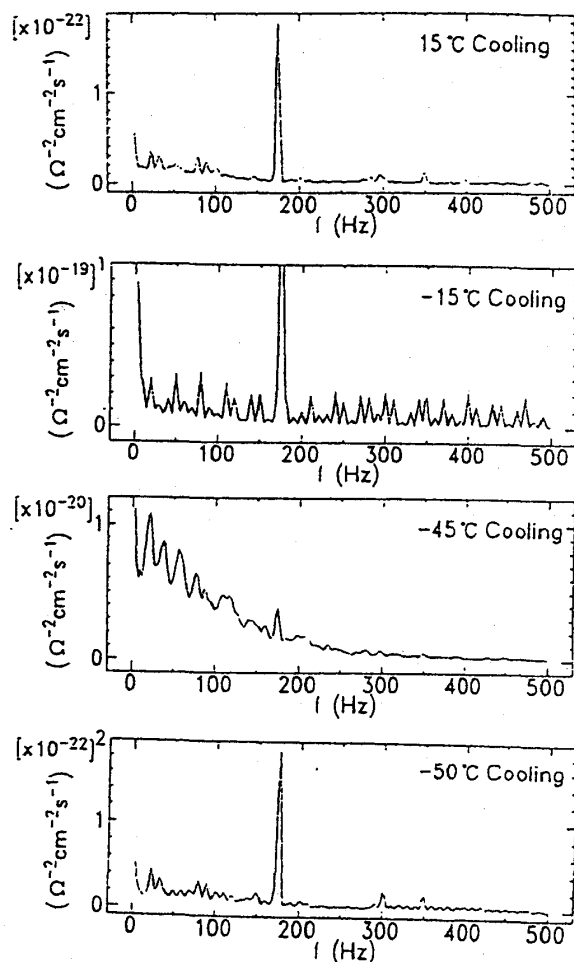


図 7

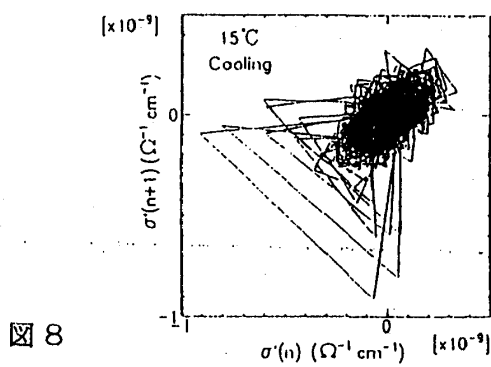
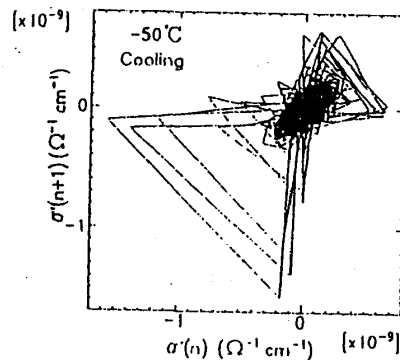
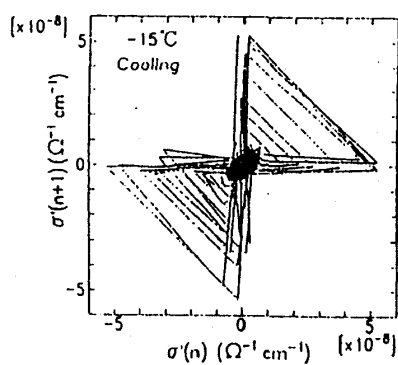
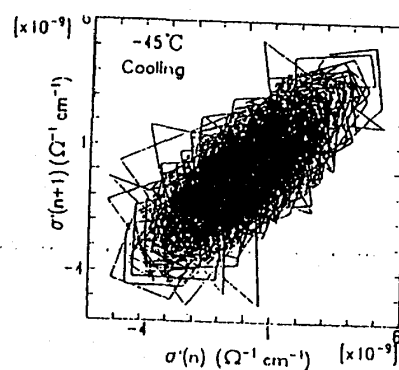


図 8



結晶のACインピーダンスのスペクトルと時系列データの温度変化を測定するために、Lock in Amp.とDigital OscilloscopeのAC Impedanceの時系列に関する実験系を設定した。各温度での時系列データの収集において、Sampling timeは、1 msecであり、測定点は5000点である。各温度における温度の安定性は0.1℃以内である。

時系列データ計測の際における、硝酸リウム結晶のAC伝導率の実部 σ' の温度変化を図4に与える。時系列データの測定結果は図5に与える。時系列データに、領域IIである冷却過程-15℃において、特異な変化が見られ、領域I,IIIでは、ほぼ無秩序な振る舞いが見られる。また、これらのpatternには温度履歴がある。

得られた実験データに関して、通常の統計処理を行う。データから確率分布関数の状況を調べる。図6に領域II, 冷却過程-15℃におけるヒストグラムでは広がった分布を示す。安定領域では、ガウス分布に近い分布を示す。両者共に、確率分布関数は連続であり、一価関数である。

得られた統計データが連続又一価関数によって表現される故、時系列解析によってデータ解析を行い、パワースペクトルを求める。解析にはBlackman Turkeyの方法を用いた。自己相関関数を求め、そのFourier変換を行い、パワースペクトルを求めた[6]。結果を図7に与える。領域II, 冷却過程-15℃におけるパワースペクトルは、明快なlinesが多数観測された。他は、パワースペクトルの周波数特性は、ほぼplateであり、White noiseの特徴を示す。 σ' の温度変化が見られる-45℃においては、1/f的なスペクトルが見られる。

図8は、各領域における、 $\Delta \sigma'(t)$ に関するReturn Mapを、 $\Delta T=0.05\text{sec}$ (50点毎)として描いたものである。多辺形が重なったPatternが見られた。この図は初めに与えた図3のMappingと類似する。実験にて観測された $\Delta \sigma'$ の時系列データより、アトラクターを多次元相空間において再構成し、フラクタル次元を測る。方法としては、Takensの埋め込みの方法を取る。

時系列 $\Delta \sigma'(i\Delta t)$ とし、 $\{x_i = \Delta \sigma'(i\Delta t)\} (i=1, 2, \dots, M)$ を考える。ここで、 $\Delta t = 1\text{ msec}$ とする。 d 次元のベクトル $x (i=1, \dots, N); (M \geq N+d-1)$ を作るには、適当な時間遅れを $\tau = m\Delta t$ とする。ここでは、 $m=1$ としする。

$$x_i = (x_i, x_{i+m}, \dots, x_{i+(d-1)m})$$

とする。Grassberger and Procacciaの方法により、Strange Attractorの計算を行った[7]。

この結果は、北大大型計算機センターのスーパーコンピュータS810(HITACHI)を用いて、各埋め込み次元について、2体相関関数の積分(correlation integral) $C(r)$ の計算を行った。図9に結果を与える。

$$C(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j=1}^N \theta(r - |x_i - x_j|), \quad (1)$$

$$\theta(x) = 0 \text{ if } x < 0, \quad \theta(x) = 1 \text{ if } x > 0.$$

図10は $C(r) \sim r^{-\nu}$ として、相関次元 ν を定義して、各埋め込み次元について求めた結果である。領域

I, IIIにおいては、埋め込み次元の値が増加すると共に、相関次元 ν の値がLinearに増加する。これは、この領域でのノイズが白色雑音である事を示している。これらの安定領域より観測される結果は、非決定論的な特性を示す。この結果は、ハワースキェルからの結果と一致する。

一方、領域IIでの結果は、埋め込み次元の増加に対して、相関次元 ν の値が飽和している傾向が見られる。不安定領域より観測される結果は、決定論的な特性を示す。この事は、領域IIにおける、非線形的な及び非平衡的な性質に、ある種のカオスと関係していることを示唆している。

以上のように、硝酸サリウム結晶における線形非平衡現象の解明をするために、ACインパダンスの時系列データの温度変化を測定した。この結晶において観測された現象は、非決定論的な相と決定論的な相の間における相転移の存在を示唆する。

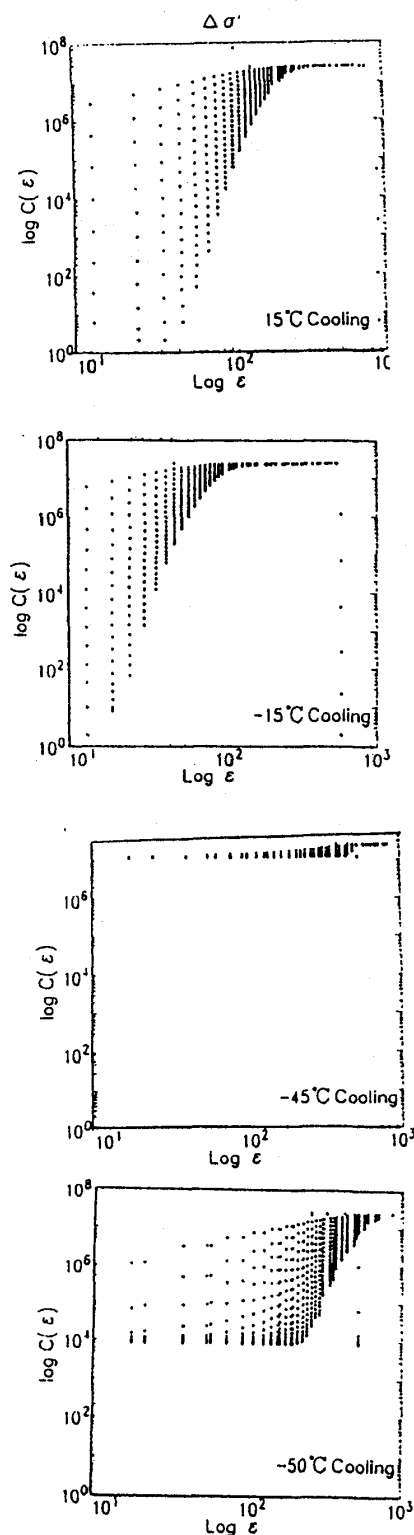


図9

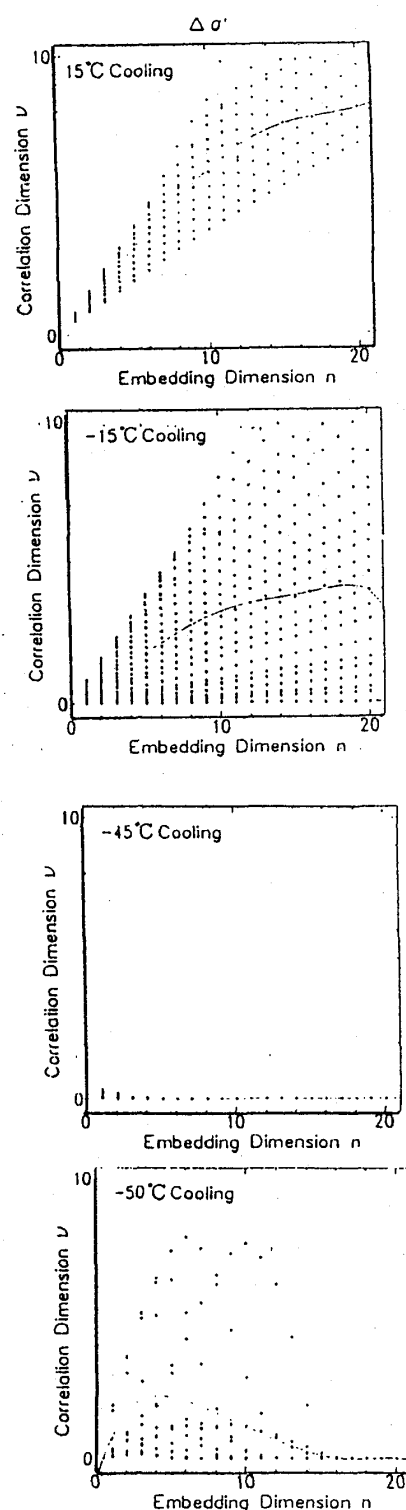


図10

4.2 硝酸リチウム結晶における複雑な動的性質

硝酸リチウム結晶は先の硝酸ナトリウム[8]結晶と同様な化学的及び物理的な性質を有する。単結晶の育成、又AC伝導率の温度及び周波数依存性の測定を行ったのは先与えた通りである。水溶液法により得た育成結晶は淡紅色であり、他の硝酸希土類結晶と類似する晶癖を有する。AC伝導率の温度及び周波数依存性に関する測定

の条件はこれまでと同様である[2]。LCR meter.を用い、2Hzから1MHzの領域のACインピーダンススペクトルを測定した。各温度における温度の安定性は0.1℃以内である。

図11は、各計測過程(N=1~7)における1kHzでの複素伝導率の実部 σ' の温度変化を示す。この結果は、2ヶ月程度の継続実験によって得た結果である。 $\sigma'(T)$ は、計測過程(1)において、温度履歴を有する変化を示し、計測過程(2)においては変化を示さない。Annealing処理後、各計測回数毎に室温から-45℃領域において σ' は複雑な温度変化を示す。全測定において、-45℃以下では σ' の値は常に一定値を再現する。図12に結果の統計処理を与える。-45℃以下の領域において、計測過程に依存しない安定した応答を与える事が判る。このような結果は、他の硝酸希土類結晶の特徴と異なる。図13、14に各測定から得られる結果の代表例として、N=5(σ' に温度変化が見られる場合)とN=2(σ' に温度変化が見られない場合)の σ' の周波数依存性をそれぞれ与える。N=5の場合、-45℃以上において σ' はほとんど周波数に依存しないが、温度変化を示す。N=2の場合には、 σ' に温度変化は無いが周波数依存性を示す。この様な各測定過程における σ' の周波数依

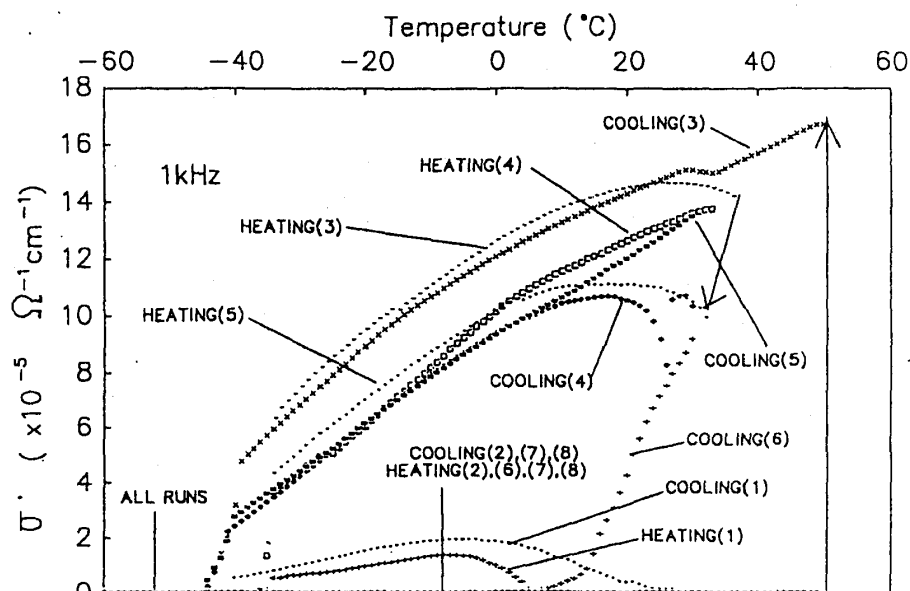


図 1 1

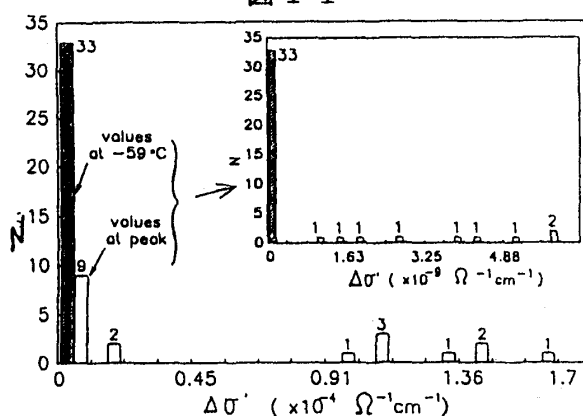


図 1 2

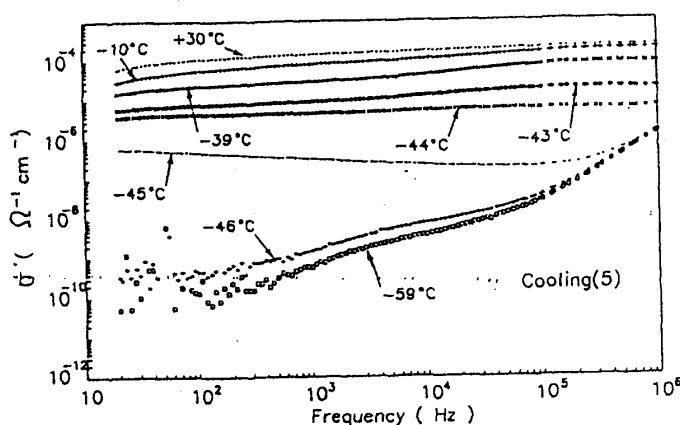


図 1 3

この様な各測定過程における σ' の周波数依

存性は、べき則 $\omega \propto S(T)$ によって表現される。 $10\text{kHz} \leq f \leq 100\text{kHz}$ の領域で、全測定結果から、周波数 EXPONENT s を求めた結果が、図 15 に与える。不安定温度領域では、 $0 \leq s \leq 1$ 、安定領域では $s \approx 2$ の値を得た。不安定温度領域での $0 \leq s \leq 1$ の値は無秩序物質において見られる [9]。一方安定領域での値 $s \approx 2$ は Debye Model により得られるものである [10]。これらの結果は、測定毎に、動的な性質が変化するという事を意味する。硝酸リチウム結晶において見いだされた結果は、これまで観測していた硝酸希土類結晶における不安定性と異なる性質を持つ。

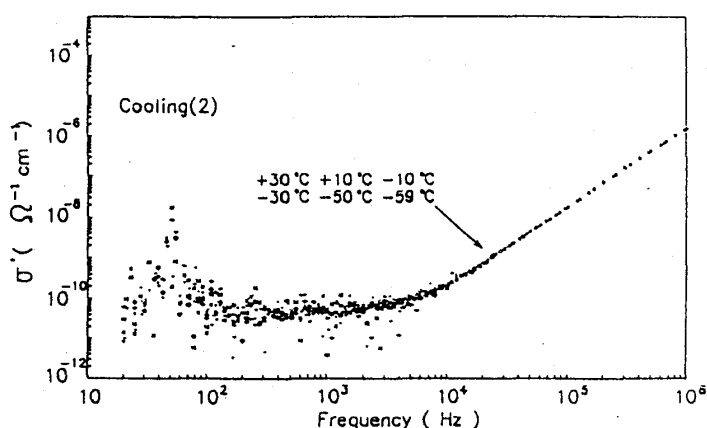


図 14

5. まとめと本研究に関する今後

硝酸希土類結晶に関

して、AC インピーダンスの温度変化の自動計測から、不安定現象の存在が観測された。AC インピーダンススペクトル並びに時系列の温度変化の自動計測・解析から、それぞれ、不安定相における緩和過程は、無秩序系における緩和過程と類似するものであり、この相において相関次元値が大きいカオスの決定論的なモデルにより表現されることを得た。

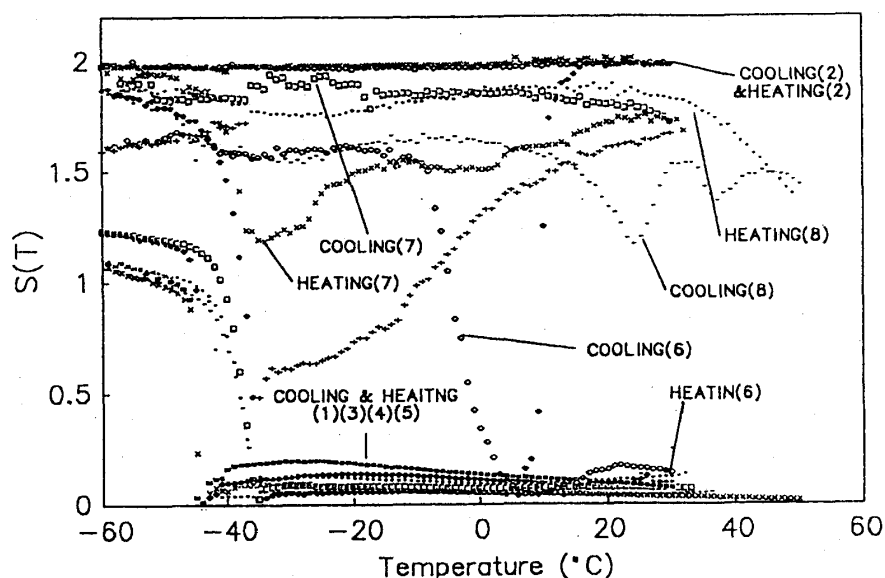


図 15

得られた現象は、これらの結晶において、その結晶成長の過程において形成される疑似安定相が順次安定相に移る1つの過渡現象であると考えられる。硝酸希土類結晶における次の問題は下記の点にある。

- ①カオスの存在をより明確にする実験の検討。
- ②複雑な現象の物理的なオリジンに関する考察。

6. 本研究の意味と今後の課題

本研究において提起した現象の存在が意味することは下記の点にある。又その事により、我々が現在及び今後行わなければ成らない事も付与する。

1) 物理現象観測におけるコンピューターによる計測が果たす役割と意味

人間の認識の枠組みを越える領域におけるコンピューター計測の役割とその意味（限界も含めて）を検討する必要がある。この事は、新たな「観測の問題」の存在と言う事を意味する。

2) 本研究にて提起した複雑な物性現象に関する新しい表現方法

人的に計測が不可の領域における新物性現象の例として、硝酸希土類結晶における不安定現象がある。この不安定性における複雑さの過程はコンピューター計測により逐一観測可能である。これらの現象における複雑さを現象論的に如何に表現するかが問題である。同時に、種々の無秩序現象或いは既に確定されたとと思われる現象の微細計測により生じる複雑さの構造を、個別の複雑現象の表現とともに、それらの複雑さの尺度とその一般化を検討する必要がある。

3) 新しい熱力学（現象学）の形成の蓋然性

熱力学は物理現象の巨視的な原理を与えた。従来の熱力学は、第一の産業革命下における19世紀末から20世紀初頭に当時の困難問題であった熱効率の研究から派生し形成されたものである[11]。又今世紀初頭より形成された量子力学は当時の鉄鋼産業を中心として何回目かの産業革命下における熱輻射等の複雑現象の問題に関する検討過程において形成された[12]。

今世紀初頭より形成された量子力学の巨大な成果である半導体産業の発展に伴い、表面微細技術の発展及びコンピューターによる計測技術の急速な発展と言う新しい産業革命によって生じている状況を踏まえて、新しい現実に即した物理学の原理原則を与える熱力学（現象学）の形成が望まれる。

その事が、21世紀を迎える1992年の世紀末に位置する我々が直面している或いは今後に対峙するであろう多様な物理現象の観測並びにその認識の基となる。カオス等の力学系の問題を中心とした本研究会において提起されている、「今なぜ複雑系か」の問いが、それら問題への思惟の契機となることを期待する。

7. 謝辞

本研究の発表の機会を提供して頂いた、“複雑系”の世話人の方々に謝意を表したいと考える。

8. 参考文献

- [1]川島利器, 物性研究 51(1989)808, 53(1990)634.
- [2]H.L.Dreyfus, “コンピューターには何ができないか” (哲学的人工知能批判) (黒崎政男, 村谷修訳, 産業図書, 東京, 1992)
- [3]川島利器, その他 1978.10.日本物理学会講演 3PAA12
- [4]K.A.Gshneider Jr. and L.Eyring, ed., Handbook on the Physics

- and Chemistry of Rare Earths Vol.8 p302-334 (North-Holland Publ.Co.,Amsterdam,1986).
- [5]R.Kawashima and Y.Matsuda, J.Phys.Soc.Jpn. 59,3727(1990).
- [6]赤池弘次, 中川東一郎,ダイナミックシステムの統計的解析と制御(サイエンス社, 東京, 1980)
- [7]高安秀樹編, フラクタル科学(朝倉書店, 東京, 1987)
- [8]GmelinHandbuch der AnorganischenChemie 39 (Springer-Verlag,1974).
- [9]S.R.Elliott, Adv.Phys.36(1987)135.
- [10]A.K.Jonscher, Dielectric Relaxation in Solids (Chelsea Dielectric Press London, 1983).
- [11]E.Segre, 古典物理学を創った人々(久保亮五, 矢崎裕二訳, みすず書房, 東京, 1992) .
- [12]E.Segre, X線からクオークまで(久保亮五, 矢崎裕二訳, みすず書房, 東京, 1983) .