

ISSN 0914-3394

研究員報告書

第 12 号

(1991.3)

岡山理科大学
情報処理センター

岡山市理大町1-1
Tel (0862)52-3012(直)

目 次

1. 重陽子— ^{12}C 弾性散乱における 3 体散乱過程の効果			
教 養 部	宮 川 和 也	-----	1
2. 180° 表面イオン散乱の計算機シミュレーション			
教 養 部	竹 内 渉	-----	5
3. X線結晶構造解析プログラム整備			
理学部・化 学 科	柴 原 隆 志	-----	13
4. X線回折による吸着構造解析			
理学部・化 学 科	森 重 国 光	-----	15
5. イオンのエネルギースペクトルと荷電状態			
理学部・応用物理学科	金 子 敏 明	-----	21
6. Descriptions of electrons on atomic collisions			
Dep. Appl. physics	S. NAKAGAWA	-----	25
7. Hough 変換による円図形の検出			
工学部・電子工学科	塩 野 充	-----	37
8. 偏微分方程式の数値解による制御系の最適設計			
工学部・電子工学科	塚 本 幸 雄	-----	41
	小 原 日出樹		
9. 階層的標準パターンによる手書き類似漢字の識別について			
大学院・工学研究科	大 倉 充	-----	47
工学部・電子工学科	季 羽 美 仁		
工学部・電子工学科	塩 野 充		
10. モリブデンおよびタングステン混合金属クラスター錯体のX線構造解析			
理学研究科・材質理学専攻	山 崎 幹 緒	-----	59

重陽子- ^{12}C 弾性散乱における 3 体散乱過程の効果

教養部 宮川和也

1. はじめに一核, ハドロン反応と 3 体模型

核反応の理論は短距離の粒子間相互作用に対する量子力学的散乱理論として豊富な内容を持つに至っているが, 3 粒子分裂過程を記述する反応論は, そのいずれかに複合粒子を含む場合には十分発展させられていない。

たとえば, 数十 MeV 程度の運動エネルギーをもつ重陽子が ^{12}C の Nuclear field に進入するとする。重陽子は質量数 2 の原子核にもかかわらず 4 フェルミ程度にも広がっているため, これを質点とする近似は悪い。従って, この散乱は中性子+陽子+ ^{12}C の 3 体問題として取り扱う必要がある。同時に, ^{12}C の励起状態を経由する過程が無視できない。この反応に対するモデルは, 2 体的描像に基づくものがいくつかあるが, 実験データを再現できていない。同様の問題は, 最近の他の核およびハドロン反応の研究にしばしば見受けられており, 実用的かつ原則的な 3 体反応論の創出が求められている。このような反応論が確立されれば, この分野の研究に新しい可能性を切りひらくであろう。

さて, 我々はこの問題に対して, 「3 体 Faddeev 理論+ 2 体部分系における Coupled Channel 法」という内容をもつ反応モデルを創っている¹⁾。Faddeev 反応論は 3 体系に対する exact な理論であり, 3 体分裂過程を正確に表現する²⁾。また, 2 体部分系における Coupled Channel 法はこの部分系での非弾性的過程の記述を可能にする。3 体反応方程式に基づきながら他の多体効果を積極的に取り入れたモデルとしては, 初めてのものである。最近, 2 体部分系での channel coupling の効果が 3 体反応過程におよぼす影響について調べたが, このレポートでは, その要点および数値計算の手順について述べる。

2. Faddeev 方程式と数値解法の手順

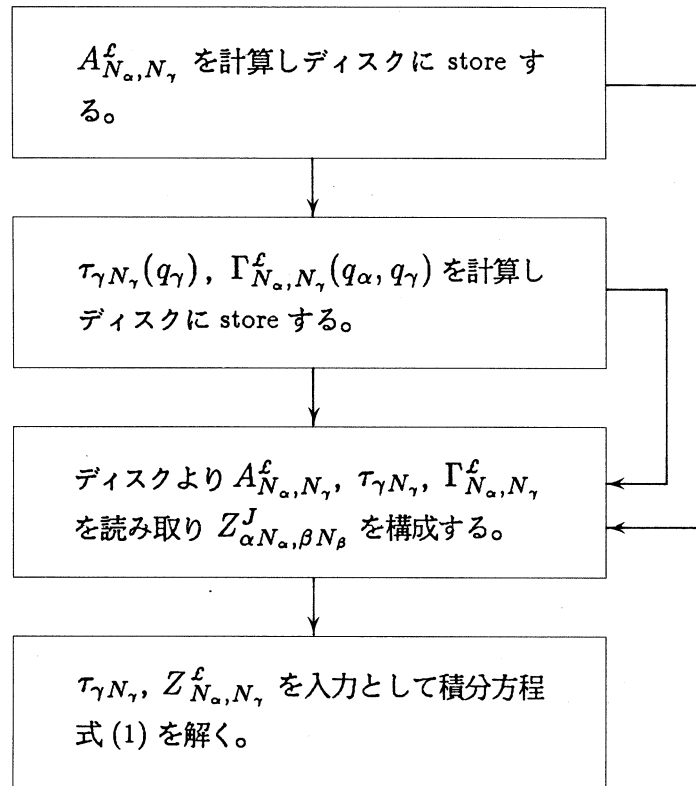
Faddeev 方程式とその概念的な説明については, 前年度の研究員報告書に行っているので, 参照されたい³⁾。ここでは, 後の説明に必要な範囲で, 簡単にふれることにする。Faddeev 方程式は, 分離型相互作用のもとでは次のような一変数の連立積分方程式に帰着する。

$$\begin{aligned}
X_{\alpha N_\alpha, \beta N_\beta}^J(q_\alpha, q_\beta) &= Z_{\alpha N_\alpha, \beta N_\beta}^J(q_\alpha, q_\beta) \\
&+ \sum_{\gamma \neq \alpha} \int_0^\infty q_\gamma^2 dq_\gamma Z_{\alpha N_\alpha, \gamma N_\gamma}^J(q_\alpha, q_\gamma) \tau_{\gamma N_\gamma}(q_\gamma) X_{\gamma N_\gamma, \beta N_\beta}^J(q_\gamma, q_\beta) \\
&(\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3)
\end{aligned} \tag{1}$$

ここで、粒子の組替えを表す Born 項 $Z_{\alpha N_\alpha, \beta N_\beta}^J$ は、さらに

$$Z_{N_\alpha, N_\gamma}(q_\alpha, q_\gamma) = \sum \Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^\ell(q_\alpha, q_\gamma) A_{N_\alpha, N_\gamma}^\ell, \tag{2}$$

と表される。 $A_{N_\alpha, N_\gamma}^\ell$ が角運動量の組替えに関する係数で、 $\Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^\ell(q_\alpha, q_\gamma)$ が力学的な部分である。数値計算の手順は以下の通りである。



数値解法上の主な問題については、既に前年度の研究員報告書に述べている³⁾。実際上の問題としては、ディスクに store している $A_{N_\alpha, N_\gamma}^\ell$ の量がバイナリー形式としても 35 Mbite 程度にもなり、また、積分方程式を解くとき、30 Mbite 近くのメインメモリを占有せざるをえない。このため、かなり重い感じの計算となっている。

3. 結果と考察

図が重陽子と ^{12}C 原子核との弾性散乱の解析結果である。第 1 節で述べたように、我々は ^{12}C の励起に起因する多体効果を核子+ ^{12}C 部分系での channel coupling として扱うモデルを開発しているが、この計算では、この部分系での非弾性チャンネルを消去して、effective な single channel 問題として扱っている。結果的には、これは核子- ^{12}C 間に光学ポテンシャルを用いることと全

く同等である。従来の反応における光学ポテンシャルの使用と異なる点は、それがこの部分系の全エネルギー領域で定義されていなければならないことにある。これは、3体散乱の中で使われることによるが、そのエネルギー依存性のすべてが一つの反応のなかに含まれており、複合2粒子間相互作用の研究とも絡んで、興味深い問題となっている。

さて、図の実線が、そのエネルギー依存性をすべて考慮に入れた計算結果である。また、点続は、この弾性散乱に最も影響が大きいと考えられる、あるエネルギー1点に近似的に固定したときの結果である。従来の2体的描像に基づく反応モデルはすべて、この近似を行っている。図からわかるように、断面積および Analyzing Power A_y のいずれに対してもかなりの前方散乱角度から近似の影響が現れている。このことは、この散乱における3体 kinematics の効果を明瞭に示しており、正確な3体モデルの重要性を物語っている。またこの効果が大きく現れるであろう移行反応（例えば $d+^{12}\text{C} \rightarrow p+^{13}\text{C}$ ）の解析の重要性をも予期させる。この研究は、移行反応および3粒子分裂反応を含めた解析へと発展させられる予定である。

参考文献

- 1) K.Miyagawa, Y.Koike, T.Ueda, T.Sawada and S.Takagi, Progress of Theoretical Physics **74** (1985), 1264;
K.Miyagawa, T.Ueda, T.Sawada and S.Takagi, Nuclear Physics **A459** (1986), 93;
Nuclear Physics **A463** (1987), 411c;
K.Miyagawa and Y.Koike, Progress of Theoretical Physics **82** (1989), 329.
- 2) See, for example, *Modern Three-Hadron Physics*, ed.A.W.Thomas (Springer-Verlag, Berlin,1977), and the references therein.
- 3) 宮川和也, 「研究員報告書」, 情報処理センター, 1990年3月。

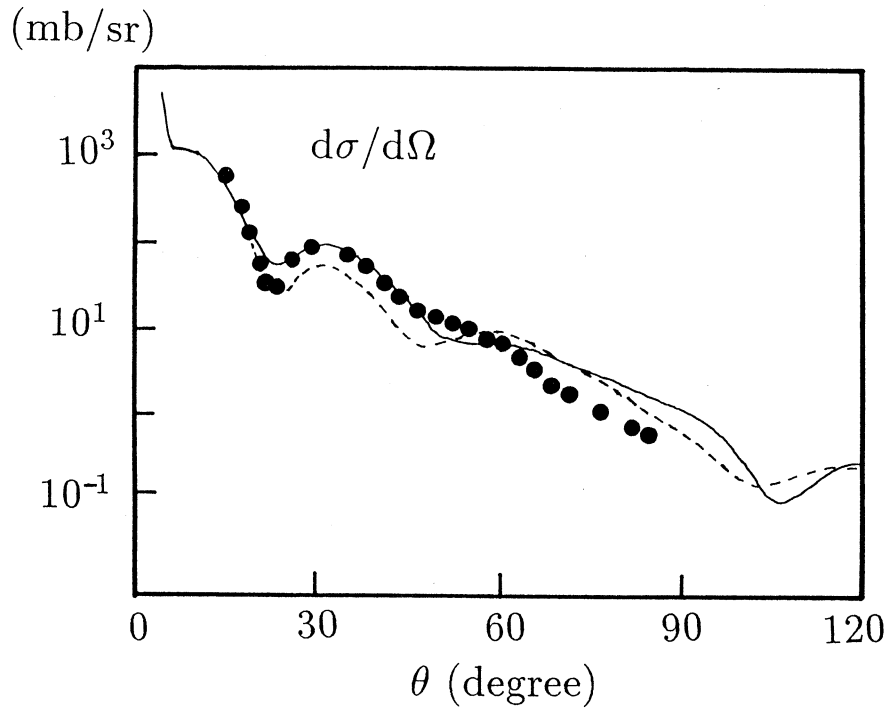


図1 重陽子の ^{12}C 原子核による弾性散乱の微分断面積。横軸は重心系での散乱角で、重陽子の入射エネルギーは56MeV。実線および点線については本文を参照されたい。実験点●は K. Hatanaka et al., Nucl. Phys. **A419** (1984), 530による。

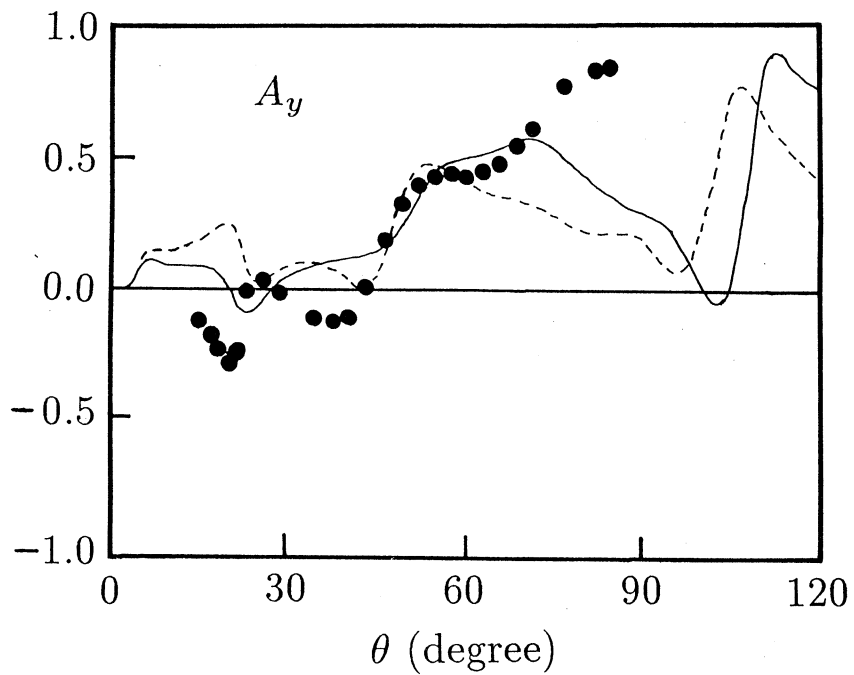


図2 重陽子の ^{12}C 原子核による弾性散乱のベクトル分解能 A_y 。他は図2の説明に同じ。

180° 表面イオン散乱の計算機シミュレーション

教養部 竹内 渉

概 要

Pt(111) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に 2 keV Ne⁺ イオンを入射させた場合の 180° Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度を ACOCT コードを用いてシミュレートし、実験結果と比較した。

1. 緒言

結晶表面構造 (例えば, 表面緩和, 表面再構成, 吸着等の) 解析の 1 つとして, keV 領域の低エネルギーイオン散乱 (low energy ion scattering; LEIS) を利用して行う方法がある。散乱角 θ_L を 180° にセットする LEIS の特殊化である直衝突イオン散乱分光法 (impact collision ion scattering spectroscopy; ICISS) [1-3] を用いると, 入射角の臨界角が求められ, その結果, シャドーコーンの大きさを定量的に決定でき, 最終的に結晶表面構造解析を可能にする。

Niehus [4] は, Pt(111) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に 2 keV Ne⁺ イオンを入射させた場合, 表面からの入射角 α に対する 180° Ne 中性原子散乱 (neutral impact collision ion scattering spectroscopy; NICISS) 強度を観測した。その測定結果が図 1 に示されている。実験では散乱強度は, 入射角 α を 1° 毎に変化させながら測定されている。尚, Ne⁺ イオンのような不活性ガスイオンは, 中性化確率が高いため, 散乱過程において標的原子から電子をもらって中性原子になり易い。従って, イオンよりも中性原子散乱強度を観測すると比較的多くの散乱イールドを得ることができるという利点がある。図 1 での 6 個のピークは, それぞれ図 2 で概略的に示されている Ne 軌道のシャドーコーンのフォーカシング効果によって説明される。但し, 図 2 における軌道の数字は図 1 でのピークの数字に対応する。Niehus による 180° Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度の実験結果を, 以前, 2 原子, 或いは 3 原子散乱モデルを用いて解析した [5,6]。2 原子, 或いは 3 原子散乱モデルによる計算結果と実験結果とを比較すると, 図 1 におけるピーク 3 とピーク 4 との大小関係が逆転していたり, ピーク 3 のピーク位置 α_m が両者間で大きく異なっていた。これらの不一致の原因として, Pt(111) 表面の第 4 層以下の原子列が散乱に関与している可能性があると考えられる (図 2 参照)。何故ならば, 2 原子, 或いは 3 原子散乱モデルは 2 次元モデルであるために, 第 4 層以下の原子列, 例えば第 1 層の真下にある第 4 層の原子列, による散乱の寄与が正確に考慮されていないからである。それゆえ, 第 4 層以下の原子列による 180° 散乱の寄与をも正確に考慮する為に, 今回, 結晶における原子衝突を 3 次元的にシミュレートできる ACOCT コードを用いて, 180° Ne 中性原子後方散乱 (NICISS)

強度の実験結果〔4〕を解析した。

2. ACOCT コードのモデル

ACOCT コードの詳細は既に他で〔7,8〕報告されている為に、ここでは ACOCT コードの概要のみを記述する。結晶は空間格子と basis とからできるという性質を利用している。弾性衝突は 2 体間衝突近似により取り扱われている。原子間ポテンシャルとしては、遮蔽 Coulomb ポテンシャルが用いられ、電子的エネルギー損失として、最近接距離を通して衝突係数に依存する Oen—Robinson モデルが使用されている。また、熱振動として、原子が互いに自由に振動しているとみなす Einstein モデルを用いている。さらに、多体同時衝突の寄与が考慮されている。

3. シミュレーション結果

ACOCT コードを用いて、2 keV Ne^+ イオンを Pt(111) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に入射させた場合の 180° Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度をシミュレートした結果が、図 3 に示されている。但し、CA は Molière ポテンシャルでの Firsov 遮蔽半径に対するスケールリング・ファクターである。また、 u_x と u_z は表面に対してそれぞれ平行、垂直方向の rms 熱振動変位である。尚、実験と同様に入射角 α を 1° 毎に変化させながら、Pt(111) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 軸方向を中心に $1.5 u_z$ の幅で Ne^+ イオンを入射して、散乱強度をシミュレートしている。図 3 のシミュレーション結果において、Pt(111) 表面における第 7 層の原子列による散乱まで考慮されている。シミュレーション結果においても、6 個のピークを生じる。これらのピークの由来を知る為に、表面原子が熱振動していない場合のシミュレーションにおいて、6 個のピーク近傍の入射角に対応する場合の Ne 原子の軌道が図 4 から図 9 で表されている。図 4 から図 9 のシミュレーションによる Ne の軌道から図 3 のピークの由来は、ピーク 5 を除いて、図 2 の実験結果のピークの由来と一致している。図 8 でのピーク 5 に対応するシミュレーションの Ne の軌道図から知られるように、図 2 における実験結果のピーク 5 の由来以外に原子 B と原子 D のシャドーコーンのフォーカシング効果によって原子 E から散乱される寄与があると推測される。図 3 のシミュレーション結果と図 1 の実験結果とを比較すると、ピーク 3 とピーク 4 との大小関係はシミュレーション結果と実験結果間で良い一致を示している。しかしながら、シミュレーション結果のピーク 2 とピーク 5 は実験結果のそれらと比べて、過大評価されている。一方、シミュレーションと実験結果の 6 個のピーク位置 α_m を比較検討する為に、ピーク位置 α_m が表 1 に示されている。両者間のピーク位置 α_m の一致は大体良い。

4. 結論

2 体間衝突近似に基づいた ACOCT コードを用いて、Pt(111) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に 2 keV Ne^+ イオンを入射させた場合の 180° Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度をシミュレートして、実験結果と比較した。両者間の一致はほぼ良い。

参考文献

- [1] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Japan. J. Appl. Phys. 20 (1981) L829.
- [2] M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. B 2 (1984) 374.
- [3] M. Katayama, E. Nomura, E. Kanekawa, H. Soejima and M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 857.
- [4] H. Niehus, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 876.
- [5] 竹内 渉, 岡山理科大学情報処理センター研究員報告書, 第10号 (1989) 1.
- [6] 竹内 渉, 岡山理科大学情報処理センター研究員報告書, 第11号 (1990) 9.
- [7] Y. Yamamura and W. Takeuchi, Nucl. Instr. and Meth. B29 (1987) 461.
- [8] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 425.

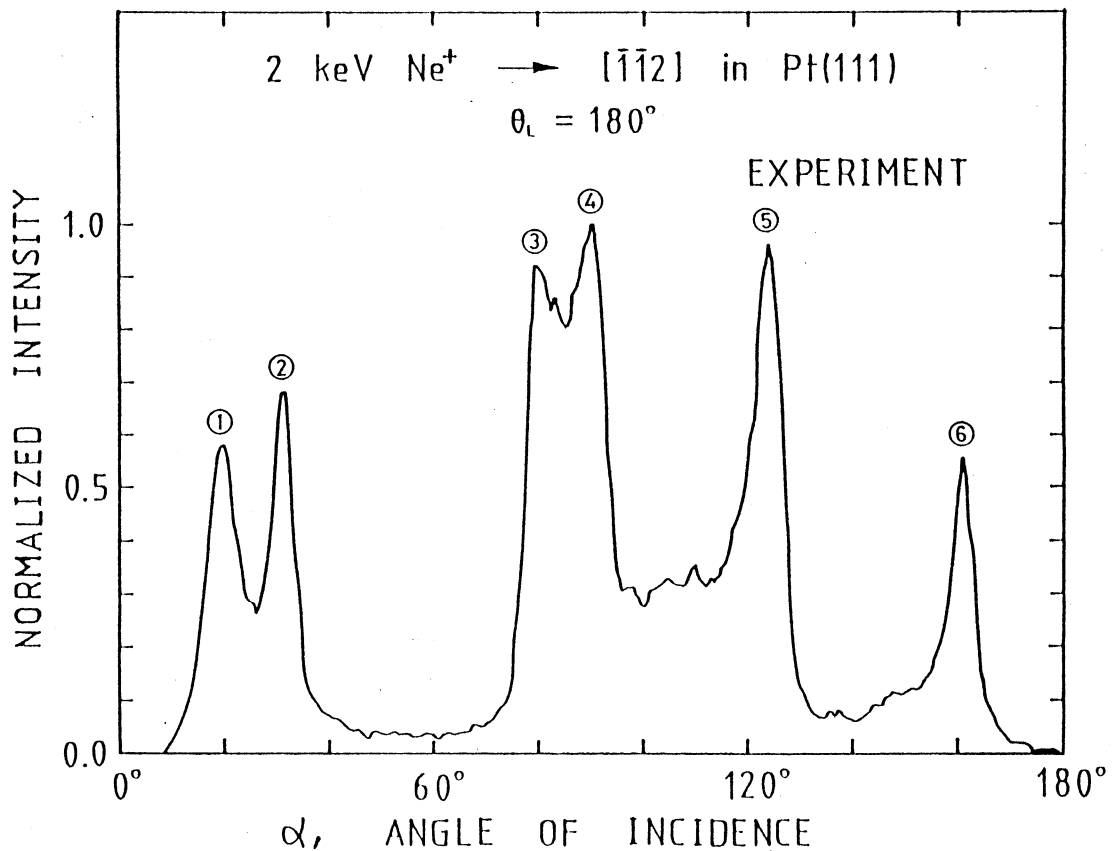


図1 Pt (111) 表面における180° Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度の実験結果〔4〕。但し、 α は Pt (111) 表面の $[11\bar{2}]$ 方向から測定されており、 θ_L は全散乱角を示す。

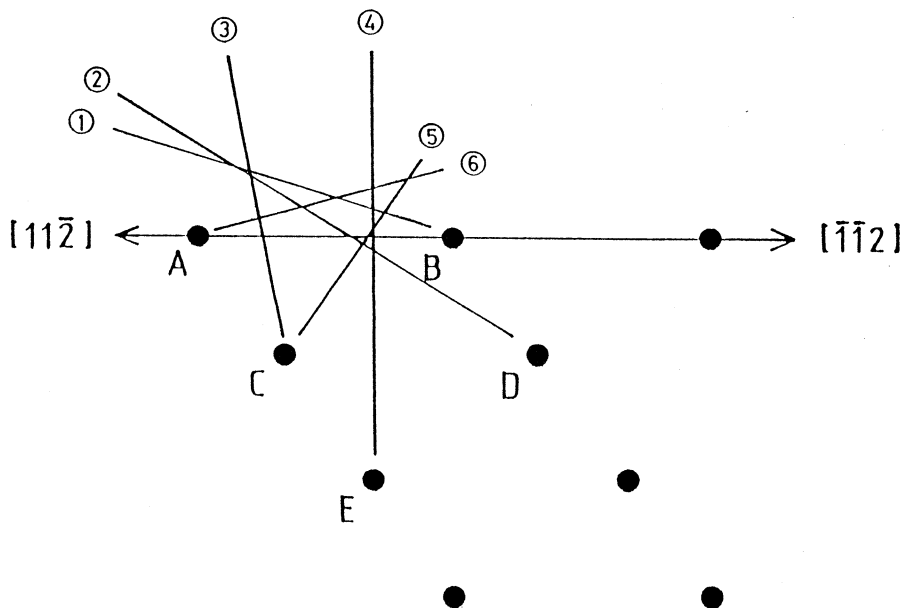


図2 Pt (111) 表面から後方散乱される 180° Ne 原子の概略的な軌道〔4〕。但し、軌道の数字は図1でのピークの数字に対応する。

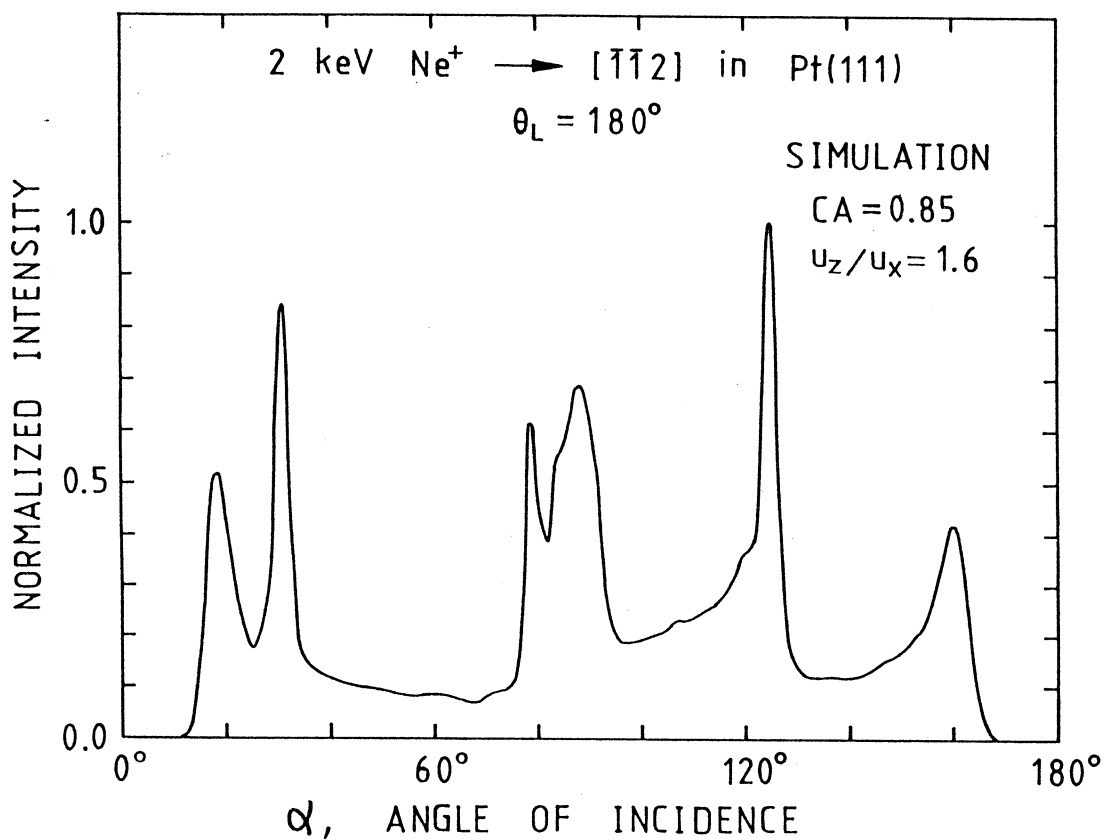


図3 ACOCT コードによる 180° Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度のシミュレーション結果。但し、 $CA=0.85$, $u_z/u_x=1.6$ である。

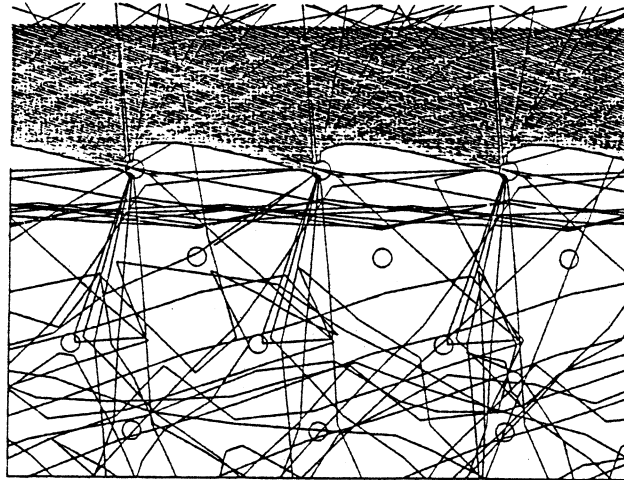


図4 ACOCTコードを用いたシミュレーションによるNe原子の軌道。但し、入射角 $\alpha=18^\circ$ 、 $CA=0.85$ であり、○印はPt原子を表す。また、Pt原子は熱振動していないとして描かれている。

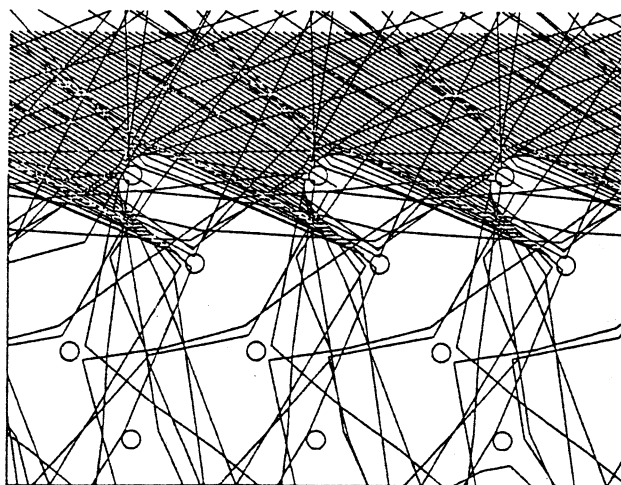


図5 入射角 $\alpha=31^\circ$ を除いて図4と同じ。

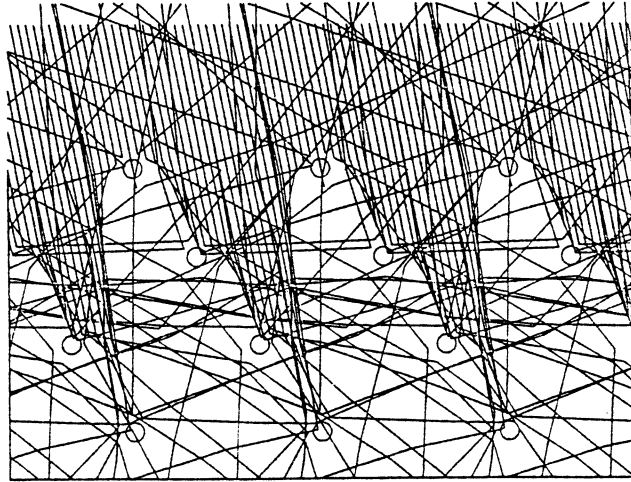


図6 入射角 $\alpha=79^\circ$ を除いて図4と同じ。

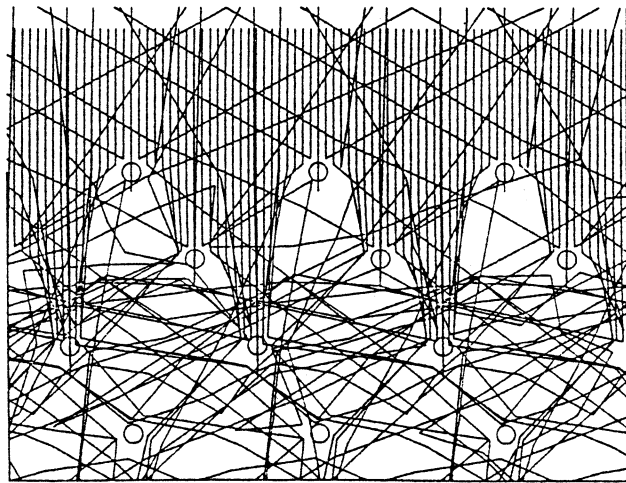


図7 入射角 $\alpha=90^\circ$ を除いて図4と同じ。

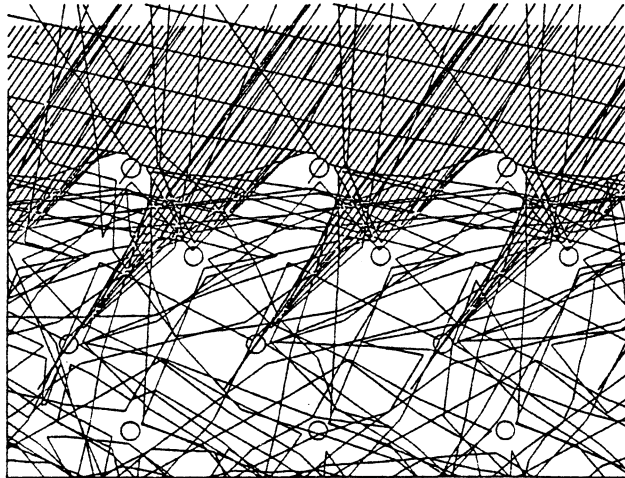


図8 入射角 $\alpha = 125^\circ$ を除いて図4と同じ。

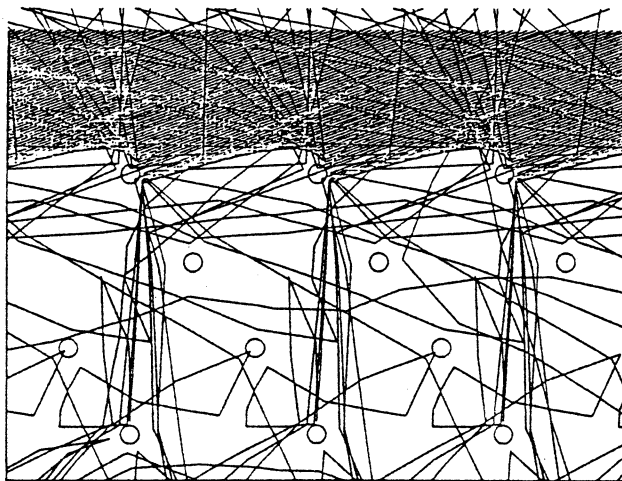


図9 入射角 $\alpha = 160^\circ$ を除いて図4と同じ。

表1 ACOCT コードによるシミュレーション結果と実験結果〔4〕のピーク位置 α_m 。但し、シミュレーションでは $CA=0.85$, $u_z/u_x=1.6$ が用いられている。また、ピークの数字は図1での数字に対応する。

	Peaks					
	1	2	3	4	5	6
Simulation	18°	31°	79°	89°	125°	160°
Experiment	19°	31°	80°	90°	124°	161°

X線結晶構造解析プログラム整備

化学科 柴原隆志

1. はじめに

このたび、本学分析センターにマックサイエンス単結晶X線回折装置MXC18が導入された。強度データ採取後、構造解析はワークステーション(NSSUN SP/1)を用い、結晶構造解析プログラムCRYSTAN90システムにて解析を行う。しかし、同時に2件の解析は不可能である。

そこで、CRYSTAN90システムの大型計算機用プログラムを本学情報処理センターのFACOM M380に移植する事に成功したので、その概説と簡単な使用法について報告する。

2. CRYSTAN90システムの概説

結晶構造の多様性を反映して汎用性の高い構造解析プログラムシステムが要求される。しかし、その様なシステムは一般に操作性が悪い。そこで自動化による操作性向上を目的としたCRYSTAN90システムが構成された。

CRYSTAN90システムは、大きく分けて図に示す4つのステップから構成される。

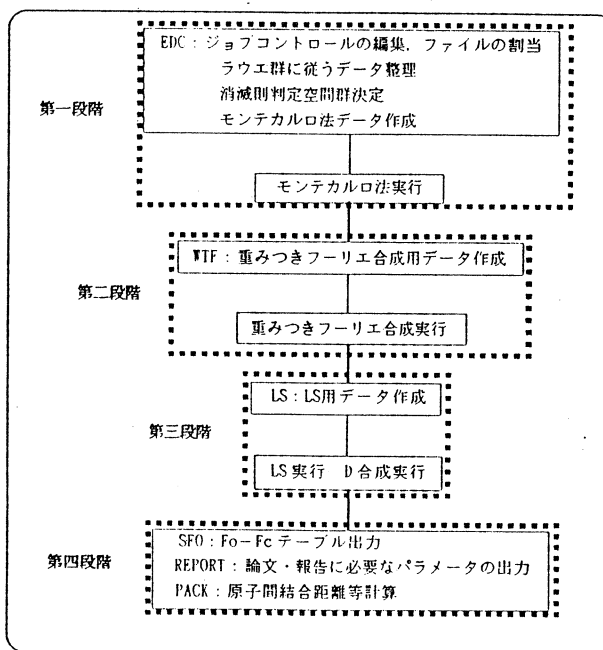


図. システム概念図

第一段階 消滅則をチェックし、可能な空間群を決定して、Monte—Carlo 直接法により位相の決定。

第二段階 重み付きフーリエ合成による位相の改良。

第三段階 完全マトリックス最小自乗法によるパラメーターの精密化および解析的手法による吸収補正，等方性の消衰補正。

第四段階 解析結果の原子間距離および角度等の計算。

Monte—Carlo 直接法を使うことにより、位相問題を自動的に解く事が可能になった。また、Monte—Carlo 法は、MULTAN78を用いて実現されておりオプションでMULTAN78の細かな設定を行うことができる。

各段階でのファイルの結合は、コマンドプロシジャにより TSS 下において会話形式で行う。そのため、入力ファイルのデータ構成や実行時のファイルの結合など予備的な知識を必要とせず構造解析を行う事が可能になった。また結晶学に必要なデータを全てデータベース化したので利用者は International Tables を参照する必要がなく解析を行う事ができる。

3. 使用法

回折計より得た強度データを FACOM に転送する。ついで、READY または TSS コマンドより CRYST90 と入力すると下記の画面になるので、

```
/*  CRYST90  START  */  
MEMBER=NAME  =
```

=の後には EDC, MUL, WTF, LS1, LS2, LS3, PACK などを入力する。

詳細はマックサイエンス社の CRYSTAN90取扱説明書を参照のこと。

なお、平成3年度で作図プログラム ORTEP の改良を計画している。

X線回折による吸着構造解析

化学科 森重国光

1. 緒言

グラファイト上に吸着したエタノール, n-プロパノール, 2-プロパノールの単分子層膜および酸素の2分子層膜のX線回折測定を行ない, その粉末回折パターンを解析することにより吸着構造を求めた。

2. アルコール単分子層膜

図2はグラファイト表面に吸着したエタノール単分子層のX線回折パターンを示す。低温で2次元結晶に特有な非対称ピークが生じている。回折ピークが高角度側にすそをひく形の非対称性は吸着単分子層結晶が2次元的方向にのみ周期性をもつことから生じる。209Kになるとシャープな回折パターンは液体に特有なブロードな回折パターンになった。温度を少しずつ変化させながら回折パターンを測定することによって, グラファイト上のエタノール単分子層結晶の融点は約207Kであることがわかった。昨年報告したメタノール単分子層結晶⁽¹⁾の融点, 約142Kと比べて著しく高くなっている。回折パターンのリートベルト解析により求められた吸着構造を図2に, そしてその時の当てはめの様子を図3に示す。エタノール単分子層結晶は直方格子構造の空間群pgに属し, $a=8.77$, $b=4.92$ Å で, 単位格子に2分子を含む。この解析の際, 分子構造を気相の値に固定し, そのC-C-O結合が表面に平行に横たわっていると仮定した。また, 非線形最小二乗法による当てはめには「最小二乗法標準プログラムSALS」⁽²⁾を利用した。メタノールと同様に, エタノールの吸着層においてもジグザグ状の水素結合鎖が形成されていることがわかる。両吸着層構造の間の大きな違いはエタノール分子が表面上でほぼ最密充填しているのに対して, メタノール分子のパッキングに隙間が多いことである。このようなパッキングの差が両単分子層結晶の融点の間の大きな違いとなっているものと思われる。

n-プロパノールおよび2-プロパノールも低温で2次元結晶に特有な非対称性回折パターンを生じた。しかし, これら単分子層結晶の単位格子はメタノールやエタノールと比べ大きく, 構造パラメータの数が増えてしまい, 現在の所吸着構造を決めることができない。n-プロパノールの場合には, 融解の他に固相内で相転移が生じた。

3. 酸素 2 分子層膜⁽⁴⁾

単分子層から 2 分子層にかけてのグラファイト上に吸着した O₂ の X 線回折プロフィールを図 4 に示す。単分子層内の O₂ 分子は表面にほぼ垂直に立ち上がり、六方最密構造を形成していることがわかっている。⁽³⁾ その単分子層容量は 0.106 分子/Å² になるので、これを基準にすると図 4 の吸着量は約 1.5~2.6 層に相当する。0.159 分子/Å² での $2\theta = 31.4^\circ$ のピークは六方構造の (10) 反射による。吸着量が増えると、 $2\theta = 30.8$ と 32.1° とに強度比が 1 : 4 の 2 本の新しい回折ピークが現われた。このことは 2 層目の吸着が図 5 の直方格子構造で生じることを示す。2 層目内の O₂ 分子軸は表面に対してほぼ 50° の角度で傾いていることが、 $2\theta = 30.8$ と 32.1° のピーク強度の比から推定できる。

参考文献

- 1) K. Morishige, K. Kawamura, and A. Kose, J. Chem. Phys. 93, 5267 (1990).
- 2) T. Nakagawa and Y. Oyanagi, in Recent Development in Statistical Inference and Data Analysis, edited by K. Matsushita (North Holland, New York, 1980), P. 221.
- 3) K. Morishige, K. Mimata, and S. Kittaka, Surf. Sci. 192, 197 (1987).
- 4) K. Morishige, J. Chem. Phys., in press (1991) .

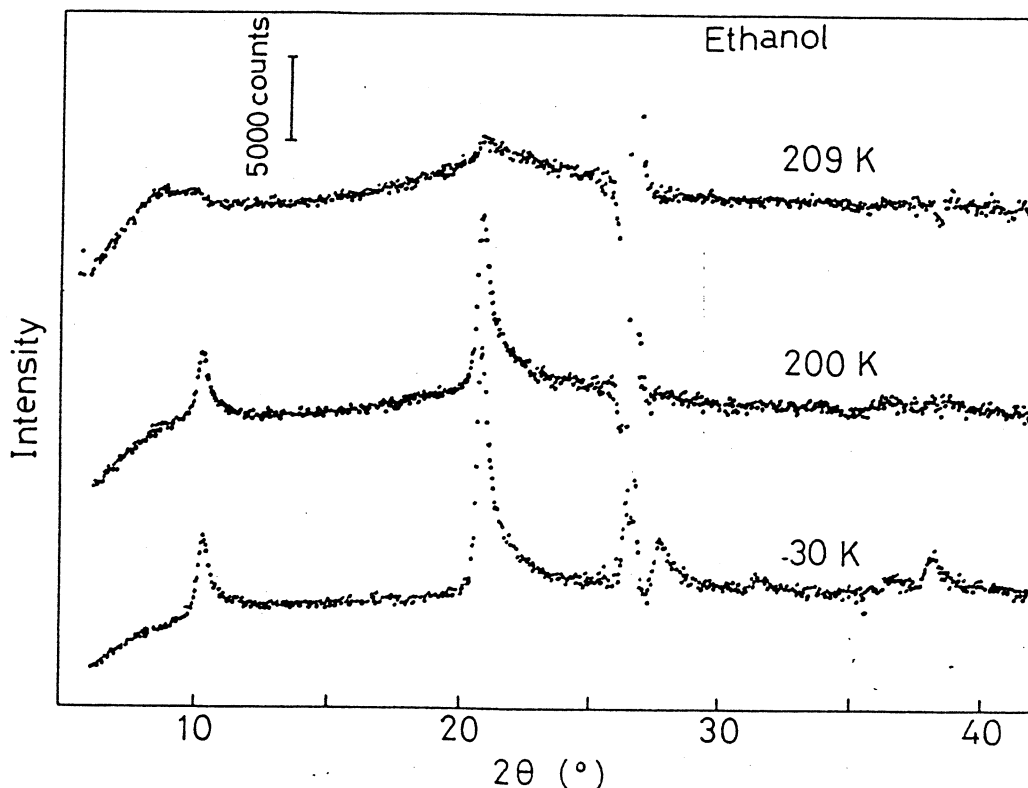


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ethanol on graphite as a function of temperature.

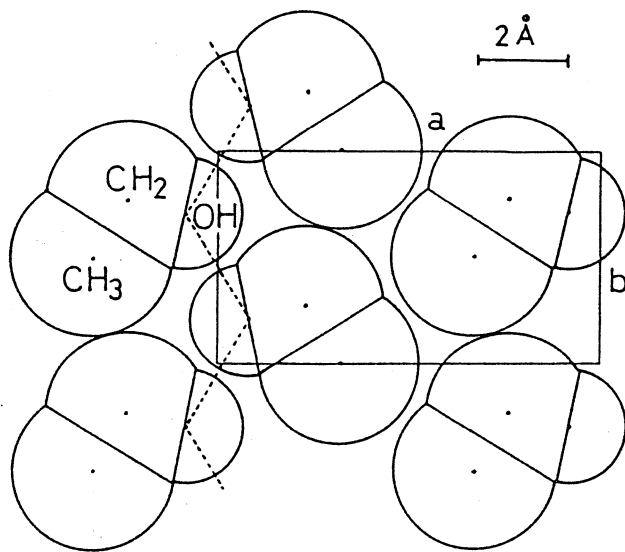


Fig. 2 Structure of the crystalline monolayer of ethanol adsorbed on graphite.

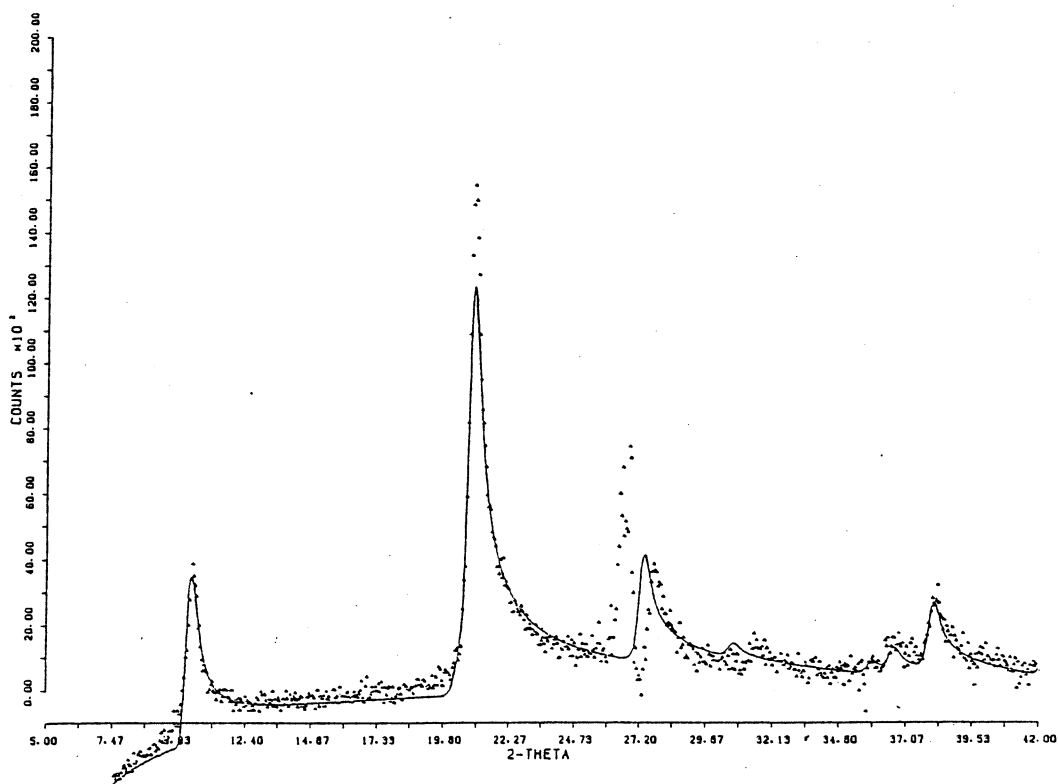


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the monolayer crystalline film of ethanol adsorbed on graphite at 30K. The solid line is a fit to the data.

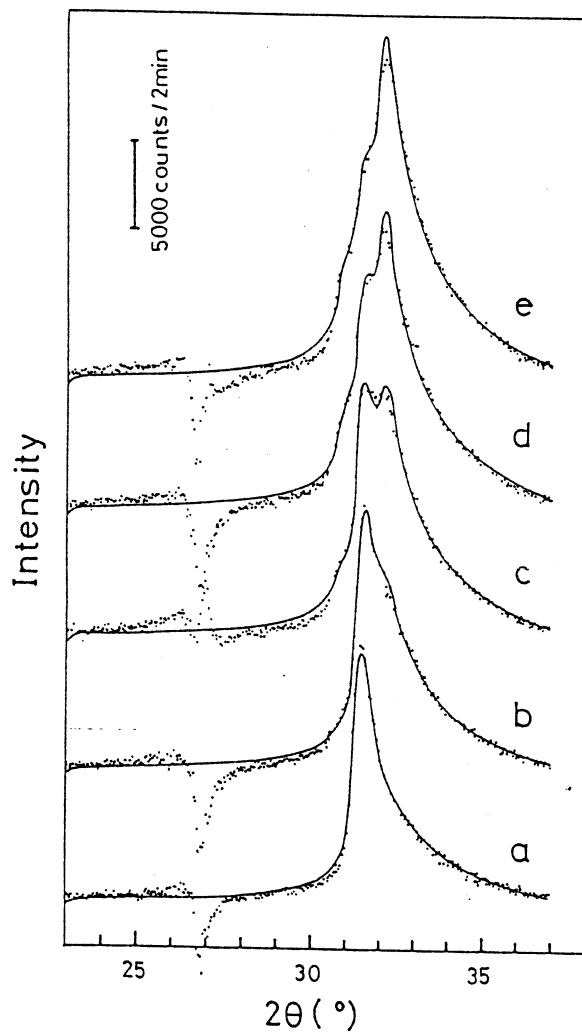


Fig. 4 X-ray diffraction profiles of O_2 on graphite as a function of coverage at a constant temperature 34K. Coverages are as follows: (a) 0.159, (b) 0.188, (c) 0.223, (d) 0.246, and (e) 0.274 molecule/ \AA^2 . Solid lines are fits to the data.

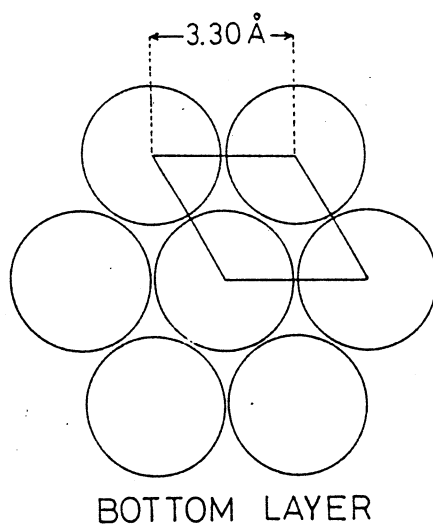
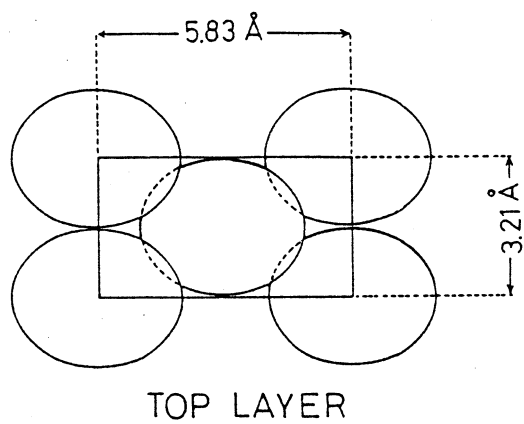


Fig. 5 Probable structure of the O₂ bilayer solid film.

イオンのエネルギースペクトルと荷電状態

応用物理学科 金子敏明

1. はじめに

物質を通過した後のイオンのエネルギー損失は固体内原子衝突の研究において重要なテーマの一つである。一般に、散乱された後のイオンのエネルギー分布にはある程度の広がりが見られ、また、分布の平均値 \bar{E} は入射エネルギー E_0 よりも小さくなる。標的物質の単位長さあたりに付与されたエネルギー損失率 $S = -dE/dx$ を物質の阻止能と呼び、スペクトルから得られる基本的な物理量である。点電荷の阻止能 S に関する研究は古くからなされている¹⁻⁴。最近、小川ら⁵により、1 価のヘリウムイオンに対する阻止能測定が行なわれ注目を集めた。この結果は、解析的な公式⁶と良く一致している。この報告は、波束理論⁷を用いて計算した 1 価のヘリウムイオンの阻止能と有効電荷に関して行なわれる。

2. 理論

波束理論によれば、原子中の束縛電子の阻止能は誘電関数 $\epsilon(z, u)$ を用いて記述される。ここで、 $\epsilon(z, u)$ は

$$\epsilon(z, u) = 1 + \frac{x^2}{z^2} [f_1(z, u) + if_2(z, u)]$$

$$f_1(z, u) = \frac{\sqrt{\pi}}{4z} [G(u+z) - G(u-z)]$$

$$f_2(z, u) = \frac{\pi}{8z} [\exp\{-(u-z)^2\} - \exp\{-(u+z)^2\}]$$

$$G(y) = y \cdot e^{-y^2} \phi\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, y^2\right)$$

と表される。上式で、 z, u は還元された運動量移送 $z = k/2\bar{Q}$ とエネルギー移送 $u = 2\pi m w / (hk\bar{Q})$ である。 \bar{Q} は電子殻に特徴的なパラメーターであり、 $x^2 = 1/(\pi\bar{Q})$ 、また、 $\phi\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, y^2\right)$ は合流型超幾何級数である。 \bar{Q} の値は、ハートリーフォックの波動関数表^{8,9}を用いて決められた。上記の誘電関数を用いると、この電子殻 i の阻止能 S_i は、

$$S_i = \frac{4\pi e^4}{mv^2} N \cdot n_i \cdot L_i$$

$$L_i = \frac{8}{\pi^{\frac{3}{2}} X^2} \int_0^\infty dz \ z |Z_1 - \rho(2\bar{Q}z)|^2 \int_0^{v/\bar{V}} du \ u \operatorname{Im} \frac{1}{\varepsilon(z, u)}$$

と表わされる。ここで、 N , n_i , Z_1 は、それぞれ、標的原子の数密度、1原子中の電子殻 i に存在する電子数、および、入射イオンの核電荷であり、 $\bar{V} = \frac{h\bar{Q}}{2\pi m}$ である。また、 $\rho(2\bar{Q}z)$ は、イオンに束縛されている電子の空間分布 $\rho(\mathbf{r})$ のフーリエ変換 $\rho(\vec{q})$ であり、

$$\rho(\vec{q}) = \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

で与えられる。1価のヘリウムイオンの荷電状態に関する諸量は、 $Z_1 = 2$, $\rho(q) = \left[1 + \left(\frac{a_0 q}{4}\right)^2\right]^{-2}$ と求められる。ただし、 $a_0 = 0.53 \text{ \AA}$ である。原子の全電子殻にわたる阻止能 S は、 i に関して総和をとることにより

$$S = \sum_i S_i$$

で求められる。

さて、このようにして求められた He^+ に対する阻止能 S_{He} を H^+ に対するそれ S_{H} と比較することは興味深い。そのために、次のような比を定義して、これを H_e^+ の有効電荷 Z_{eff} と定義する：

$$Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{S_{\text{He}}}{S_{\text{H}}}}$$

直観的に考えると、 H^+ も H_e^+ もいずれも1価のイオンであるから Z_{eff} は1になるはずであると思われるが、それは正しくない。その理由は、標的原子中の電子は入射イオン H_e^+ に散乱される時、近接衝突が起こるため、 H^+ のよりも大きな H_e^+ の実効ポテンシャルを感じるからである。

3. 計算結果

次に計算した結果を示す。図1と図2は、ハートリー・フォック波動関数表から計算された各原子中の電子殻に対する Q 値である。この Q 値により $\bar{Q} = (n_i)^{\frac{1}{3}} Q$ で \bar{Q} が与えられる。図から明らかなように Q には殻効果が現われている。図3には、 H_e^+ の速度 V が $V = 0.2V_0$, $2V_0$, $4V_0$ のときの S_{He} の標的原子番号 (Z_2) 依存性を示す。ただし、 $V_0 = 2.18 \times 10^8 \text{ cm/s}$ である。ここに現われる振動構造も殻効果が原因である。最後に、 $V = 0.2V_0$ での有効電荷 Z_{eff} を図4に示す。明らかなように、閉殻となる Z_2 に対しては Z_{eff} は極大となっていることがわかる。以上のような知見は、今後期待される H_e^+ イオンの阻止能測定に少なからぬ役割を果たすと思われる。また、ここでの成果の一部はまもなく出版される¹⁰。

最後に、本学情報処理センターの協力を感謝いたします。

参考文献

- (1) R. H. Ritchie, Phys. Rev. 114, 644 (1959).
- (2) J. Lindhard and A. Winther, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34 (1964) no. 4
- (3) H. A. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) 5, 325 (1930).
- (4) Toshiaki Kaneko, Phys. Rev. A 30, 1714 (1984); A 33, 1602 (1986).
- (5) H. Ogawa, I. Katayama, Y. Haruyama, F. Fukuzawu, K. Yoshida, A. Aoki, M. Tosaki, I. Sugai, T. Kaneko, and H. Ikegami, Phys. Rev. B (1991) (in print)
- (6) Toshiaki Kaneko, Phys. Rev. A (1991) (April issue).
- (7) T. Kaneko, Phys. Rev. A 40, 2188 (1989) ; Phys. Stat. Sol. (b) 156, 49 (1989)
- (8) E. Clementi and C. Roetti, At. Dat. Nucl. Dat. Tables 14, 177 (1974)
- (9) A. D. McLean and R. S. McLean, At. Dat. Nucl. Dat. Tables 26, 197 (1981)
- (10) T. Kaneko, NIFS-DATA11, 1 (1991)

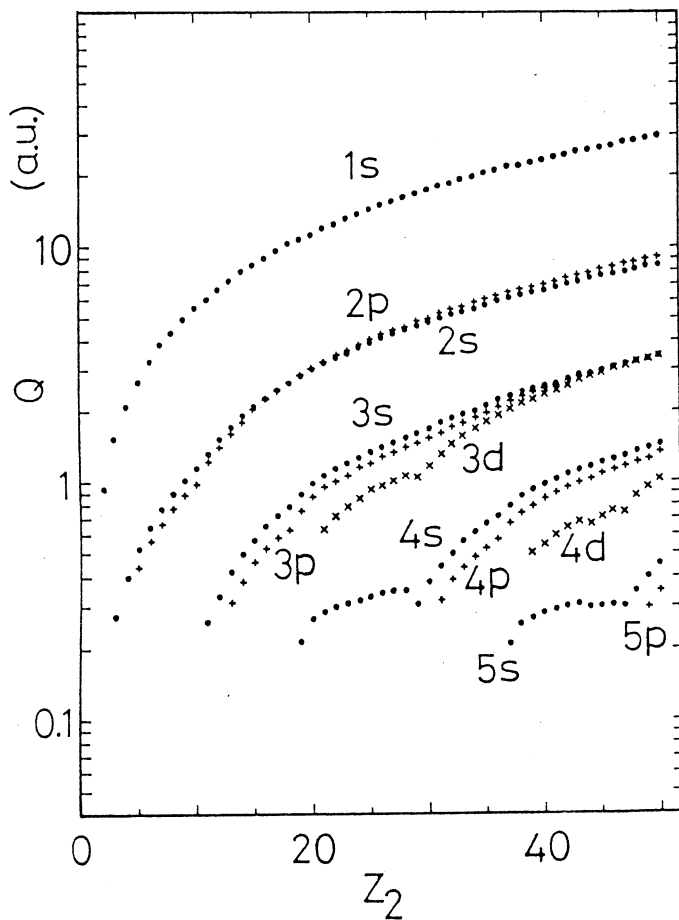


图 1

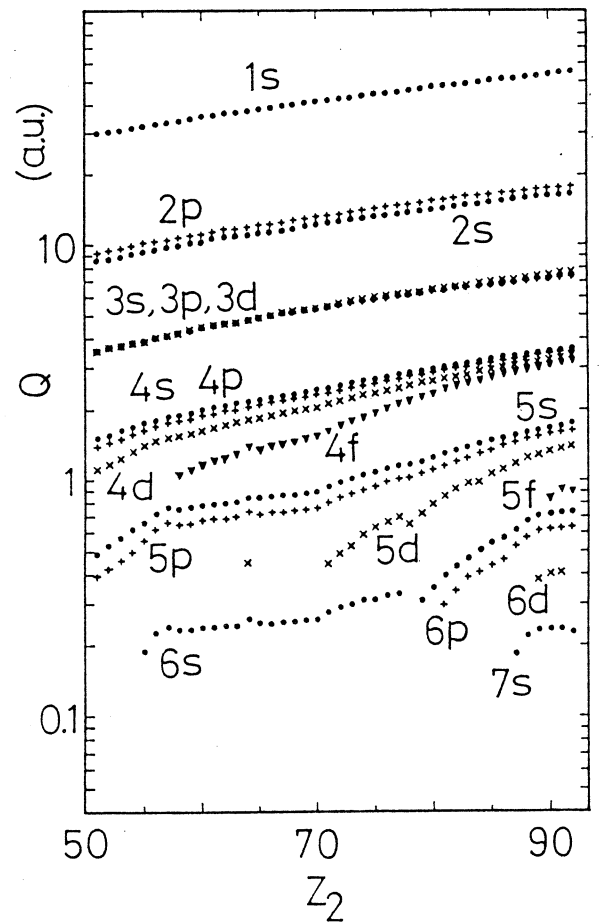


图 2

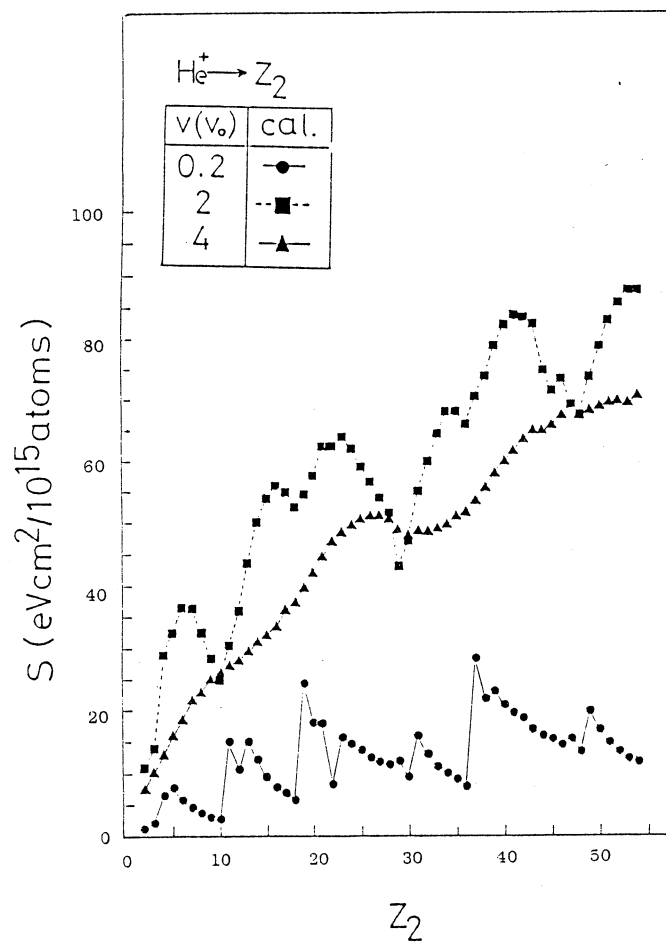


图 3

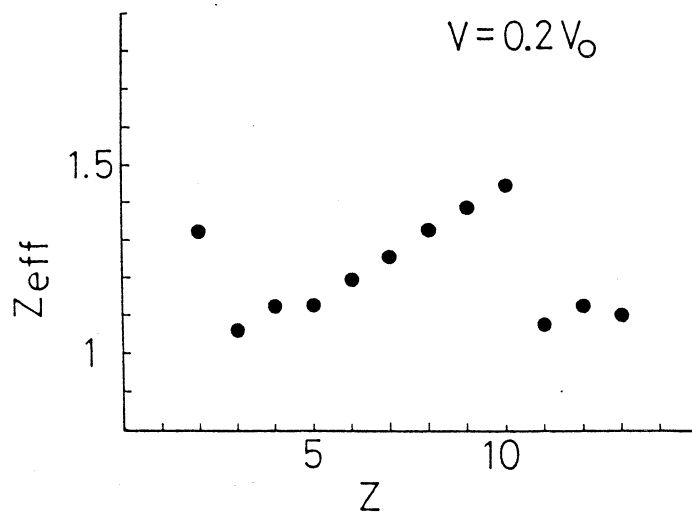


图 4

Descriptions of electrons on atomic collisions

Dep. Appl. physics

S. NAKAGAWA

§ 1 : Introduction

1-1. Interatomic interaction

It is a question of a general interest that how atoms interact. The simplest pair-wise system is a diatomic molecule. In a case of cohesive system like a solid, however, we must include some synergistic interaction in addition to such pair-wise interaction.

There is a quantity which can be used in such a pair-wise system, and it is called the interatomic potential of which behavior is shown in Fig.1. Its definition is the difference of total energy of a diatomic molecule from that of isolated atoms.

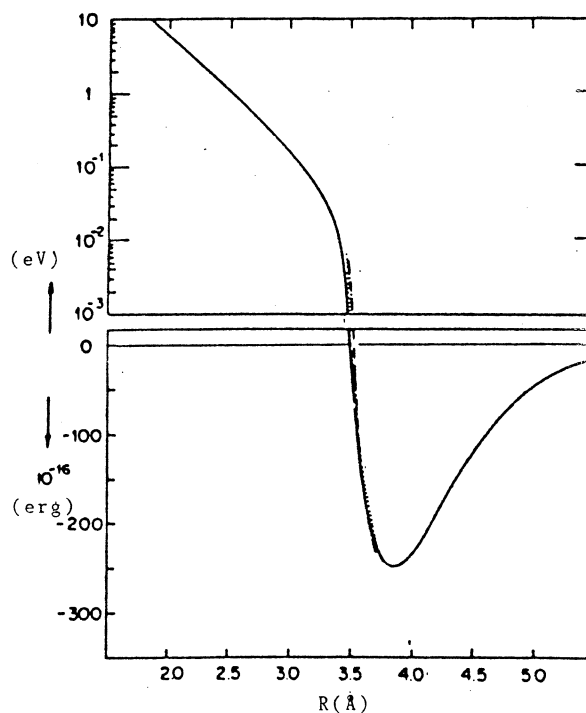


Fig.1 An interatomic potential vs. internuclear distance for a pair-wise system of Kr-Kr. (Ref. R. G. Gordon and Y. S. Kim, J. Chem. Phys. 56, 3122 (1972)).

In cases of atomic collisions in solid, an energetic ion can approach much closer distance to the target atom than the equilibrium one for the diatomic molecule. In this case it is possible to take into account the interaction only between the ion and the target atom. This is called the binary collision approximation.

Since the interatomic potential gives the potential energy for the ion in the electrostatic field of the target atom, as long as the binary collision is purely elastic one, the kinetics can be described uniquely by the interatomic potential.

Before any calculation for the elastic or inelastic collision, we need to choose the way how to describe the motion of electrons of atoms; (1) being quantized, viz. taking their quantum numbers and specify their orbitals, (2) giving the effective charge viz. taking them as to contribute to a effective charge of the nucleus, (3) being electron cloud viz. as statistical existence. The first way is used in § 2 and § 3, second one in Ref.5, and third one § 2 and Ref.6-7.

The way (3) is a general approach called the density functional method which can describe both the elastic and inelastic collisions. The case of the so called local density model is the spatial distribution of the charge density is not uniform.

1—2. Stopping mechanism on atomic collisions

The energetic ion implanted in solids loses its energy due to various processes: such as elastic collision between two ion cores, electron excitation, electron ionization, phonon excitation, plasmon excitation, etc. For the question which process is dominant, we need to clarify the collision system and the energy or velocity before entering in detail.

Usually these energy dissipation mechanisms are classified in two categories viz. one is the nuclear stopping and another is the electronic stopping. Roughly speaking, in the low energy region the nuclear stopping is of major importance and at higher energies the electronic stopping is dominant.

Fig.2 explains the velocity dependence of both stoppings. The abscissa is a scaled velocity. The velocity regions labeled by numbers 1-4 concern following subjects:

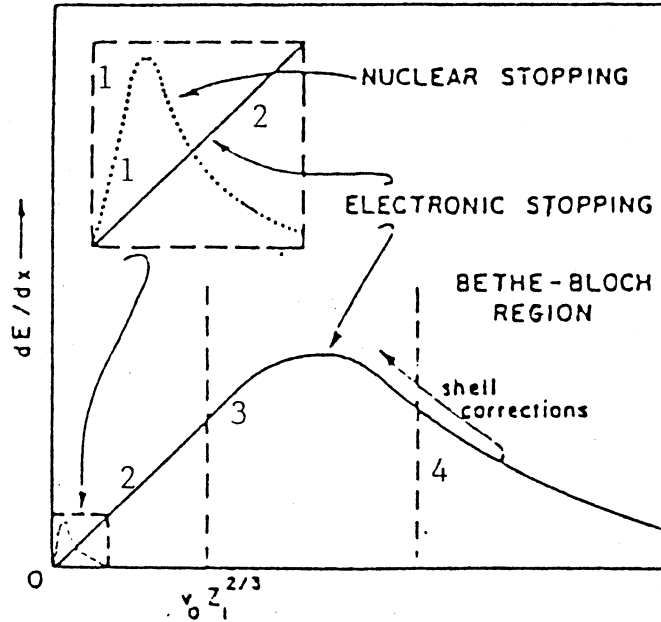


Fig.2 Velocity dependence of the electronic and nuclear stopping. See text for the label 1-4. (Ref. D. S. Gemmell, Rev. Mod. Phys., 46 No.1 (1974)).

Label	Subjects	Concerns	Ref.
#1	Nuclear Stopping :	Interatomic potential	(1 - 3)
#2	Electronic Stopping :	Electron transfer	(4)
#3	Electronic Stopping :	Channeling	(5 , 6)
#4	Electronic Stopping :	Local density model	(7)

The former two subjects treat low energy collisions and the latter two high energy ones.

The guiding interest in § 2 and § 3 is the fact that there are two namely an individual and a global descriptions for collision events, according to whether we are looking for the characteristics of each electron or not. Because the individuality of atoms is given by each electrons and this reflects to individual collisions. § 2 is devoted to the global description, where the general potential is derived in the framework of the density functional method. As an example of individual descriptions, the problem of an electron transfer from one atom to another one is discussed in § 3.

§ 2 : Nuclear Stopping

2 – 1 . Interatomic potential

In this section , the global description for the slowing down process of the projectile ion passing through the bulk solids is discussed. That is the low energy region where the nuclear stopping takes the major role for energy dissipation of the projectiles. The nuclear stopping is described by the interatomic potential.

As long as the approximation for binary collisions takes place, the interatomic potential $V(R)$ for two atoms separated at an internuclear distance R consists of the following four terms ;

Interatomic Potential = (electrostatic term)

$$\begin{aligned} & + (\text{kinetic term}) + (\text{exchange term}) + (\text{correlation term}) \\ & = V_{e1} + V_k + V_{ex} + V_{cor} \end{aligned} \quad (1)$$

For multi-electron system, we could express each term as function of the electron densities of atoms :

• Unless indicated otherwise, atomic units (a.u.) are used throughout the report ($e = \hbar = m_e = 1$).

$$\begin{aligned} V_{el} = & \frac{1}{2} \left[\frac{Z_1 Z_2^*(R)}{R} + \frac{Z_2 Z_1^*(R)}{R} \right] - \frac{1}{2} \left[\int_{|r|=0}^{\infty} \frac{Z_1^*(r) \rho_2(\vec{r} - \vec{R})}{|\vec{r}|} d\vec{r} \right. \\ & \left. + \int_{|r|=0}^{\infty} \frac{Z_2^*(\vec{r} - \vec{R}) \rho_1(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} d\vec{r} \right], \end{aligned} \quad (2)$$

$$V_k = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int_{|r|=0}^{\infty} [\rho_{12}(\vec{r})^{5/3} - \rho_1(\vec{r})^{5/3} - \rho_2(\vec{r} - \vec{R})^{5/3}] d\vec{r}, \quad (3)$$

$$V_{ex} = -\frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/3} \int_{|r|=0}^{\infty} [\rho_{12}(\vec{r})^{4/3} - \rho_1(\vec{r})^{4/3} - \rho_2(\vec{r} - \vec{R})^{4/3}] d\vec{r}, \quad (4)$$

$$V_{cor} = \int_{|r|=0}^{\infty} \epsilon_{cor}(\vec{r}) \rho_{12}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (5)$$

$$Z^*(r) = Z - \int_{|r|=0}^{\infty} \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr',$$

wher $Z^*(r)$ is the equivalent positive charge of the atom at a distance r from either nucleus.

In addition to the electrostatic term given by eq. (2), the other terms defined by eqs.

(3—5) are also expressed as function of the electron densities of atoms. Approximations (3—5) were derived in the framework of the density functional method. With the use of formulae $V(R)$ can be calculated for any diatomic system.

2—2 . Scaling of interatomic potential

Within the frame work of binary collision approximation, usually we use a quantity called the screening function $\Phi(x)$. This is the dimension-less interatomic potential reduced by means of Coulomb potential Z_1Z_2/R between two naked nuclei whose atomic numbers are Z_1 and Z_2 and separated by R . Furthermore we adopt a variable called screening length a_{12} in order to scale the internuclear distance, $x=R/a_{12}$. This is an indispensable quantity for a general expression of the interatomic potentials. Fig.3 shows some general screening function $\Phi(x)$ s often used as a function of the scaled internuclear distance x .

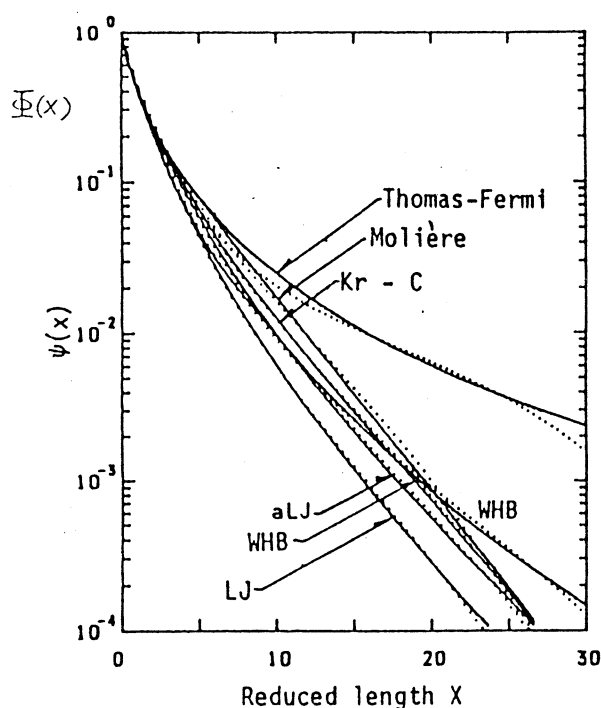


Fig.3 General potential(screening function)s vs. reduced length.

From this Figure one can see that for very small x most of $\Phi(x)$ s have similar features, whereas the difference appears at a large x . The scattering of $\Phi(x)$ s at large x comes from the different frameworks of density functional method employed.

Even if we adopt the same framework, such a scattering of $\Phi(x)$ s at large x is seen among various kinds of diatomic molecules. This originates from the atomic characteristics of relevant atoms. Fig.4 illustrates it as a scattering of parameters of screening functions expressed in a form given on the top of the Figure. As a global description for such scattered $\Phi(x)$ s, we propose a general potential by arranging potential parameters as functions of the atomic numbers of the diatomic systems.

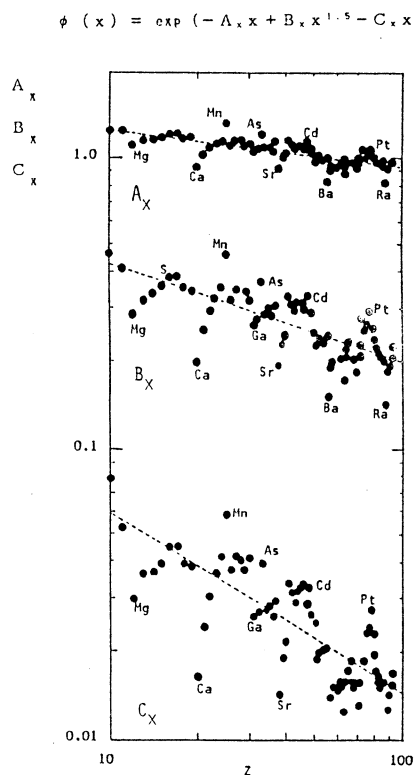


Fig.4 Scattering of individual potentials. (A_x , B_x , C_x) are the potential parameters given on the top.

2-3. Combination rule and a general potential

In Fig.4 for the cases of homonuclear diatoms, we suggested a general potential. However we need the general potential available for any heteronuclear systems.

Let us remind that the screening length is an indispensable quantity for a general expression of the screening function. Usually it is written as,

$$a_{12} = 0.88534(Z_1^p + Z_2^p)^{-1/m} \quad (\text{a.u.}) \quad (6)$$

The indices 1 and 2 we used to specify each atom. Retracing to eq. (6), we could obtain a relation

$$a_{12}^{-m} = \frac{1}{2}(a_{11}^{-m} + a_{22}^{-m}) \quad (7)$$

I call this eq. (7) the combination rule for the screening length. This means that if once we calculate the homonuclear screening functions and find respective screening lengths, we could get any heteronuclear screening function from these values. Furthermore coupling this combination rule and the previous relations illustrated as three dotted lines in Fig.4 we can derive a general screening function available for any ion-target combination. We call this AMLJ potential.

2-4. Accuracy of a general potential

The accuracy of AMLJ potential has been checked through comparison with the data from; ion-ranges, surface ion scattering, surface channeling experiments, as well as for a high-fluence enhanced diffusion in alloy target. One can conclude that through these comparisons, AMLJ is known to be a good potential, in a sense of giving a good average values.

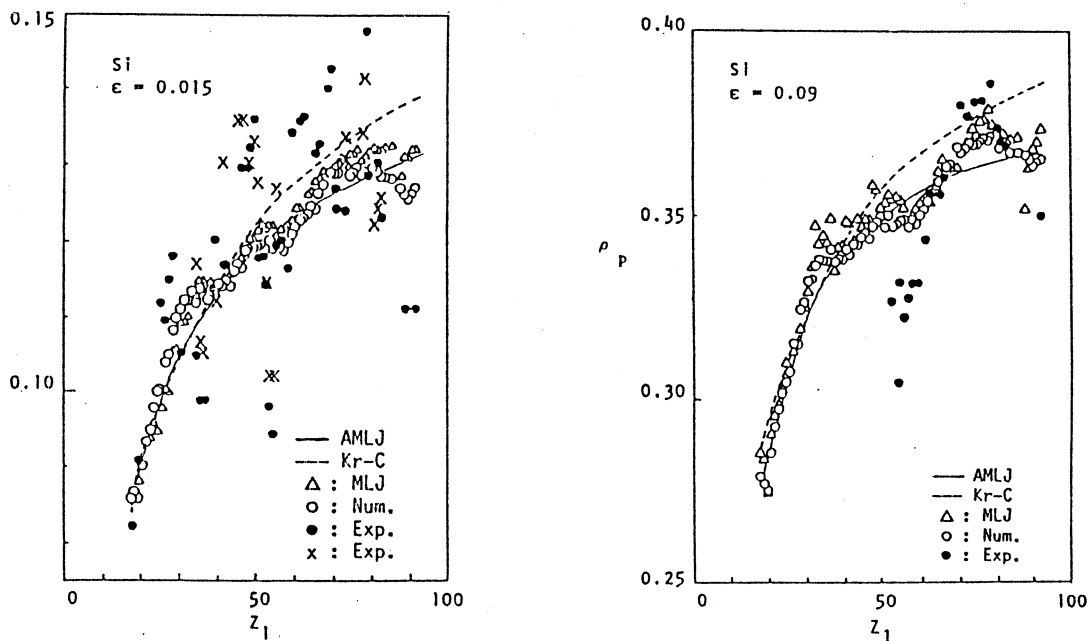


Fig.5 Comparison of potentials in solids by means of calculating ion ranges in silicon, LSS reduced unit is used.

The ranges of various projectiles in silicon, obtained with use of a Monte-Carlo simulation are shown in Fig.5. The solid lines give the global description obtained using AMLJ. Dotted lines are due to Kr-C potential. Potentials derived by exact calculation using eqs.(1–5) and another ones derived by the combination rule of eq.(7) are compared to each other by the different symbols, viz. open circles and triangles, respectively. Filled circled and cross symbols are experimental data. From this Figure we can say that we could reproduce well the average values of the experimental data.

2 – 5 . Z-dependence in collision events

Up to now, the global description was discussed, but as can be seen in Fig.5, there is a decisive discrepancy between measured data and averaged calculated values. This oscillatory profile is so-called Z_1 -range-oscillation.

Such a strong individuality of atoms can be seen also in the case of collision events which are thought to be due to the electron structure of atoms. Unfortunately, until now we can not explain completely this phenomena and this is still an open problem in our investigations. This suggests that more precise as well as individual treatment for each electron might be necessary. This is the subject of the next section.

§ 3 : Electronic Stopping – Charge Exchange (CE)

3 – 1 . Electron transfer

In this section a trial is described aiming to explain the Z_1 -range-oscillation by means of the charge exchange(CE) process. In this process each electron has different role on the collision, and some electrons could be transferred from one atom to another. However, only the electrons relevant to the collision energy partake in the process.

In the cases where the Z_1 -range oscillation is observed the ion velocity is much lower than the Bohr velocity. From this follows that only the outermost electrons could partake the transfer. Therefore we adopted the two state model in our calculation.

3 – 2 . Parameter “ ν ” carrying atomic individuality

The goal of the calculation is to solve the time-dependent Schrödinger Eq.(8) using a close coupling wave function Ψ given by eq.(9),

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_A(r_A) + V_B(r_B)\right)\Psi = -i\frac{\partial\Psi}{\partial t} \quad , \quad (8)$$

$$\Psi = C_A(t)X_A(r_A)e^{-i\omega_A t} + C_B(t)X_B(r_B)e^{-i\omega_B t} \quad (9)$$

The electron transfers from atom B to A in this case. r is the electron coordinate from a nucleus, V potential, X constituent wave function, and ω energy eigenvalue of relevant orbital. Then we calculated the transition probability of outermost electrons for an ion colliding with a impact parameter b , and velocity v ,

$$P(b, v) = |C_A(\infty)|^2 \quad (10)$$

and stopping cross section

$$Se(v) = 2\pi \int_0^{b_{max}} b db P(b, v) \quad (11)$$

which decides the ion ranges in the case of ion implantation.

In order to summarize the individuality for each atom and to have the overall feature for Z -dependence in low energy atomic collisions, we picked up a parameter " ν " of the type of single zeta function,

$$X_{n,l,m}(r) = q_n r^{n-1} \exp(-2\nu r) Y_{l,m} \quad (12)$$

As a matter of fact, in a group where the atoms have the same open sub-shell, there are linear correlations for their outermost electrons; viz. ν -values of the wave function as well as the square root of the orbital energy $|E|$ of the present electron are proportional to the atomic number Z . These relations give the information of atomic characteristics with the array of (n, ℓ) .

3-3. ν -dependence of stopping cross section

In the first step of the calculation the capture cross section of the projectiles are evaluated. The ν -dependence of the stopping cross section is shown in Fig.6, where one can see the typical shell structure in the stopping cross section as a function of " ν ". Lines are drawn so as to summarize atoms which have same open sub-shells, viz. atoms are classified by those outermost electrons.

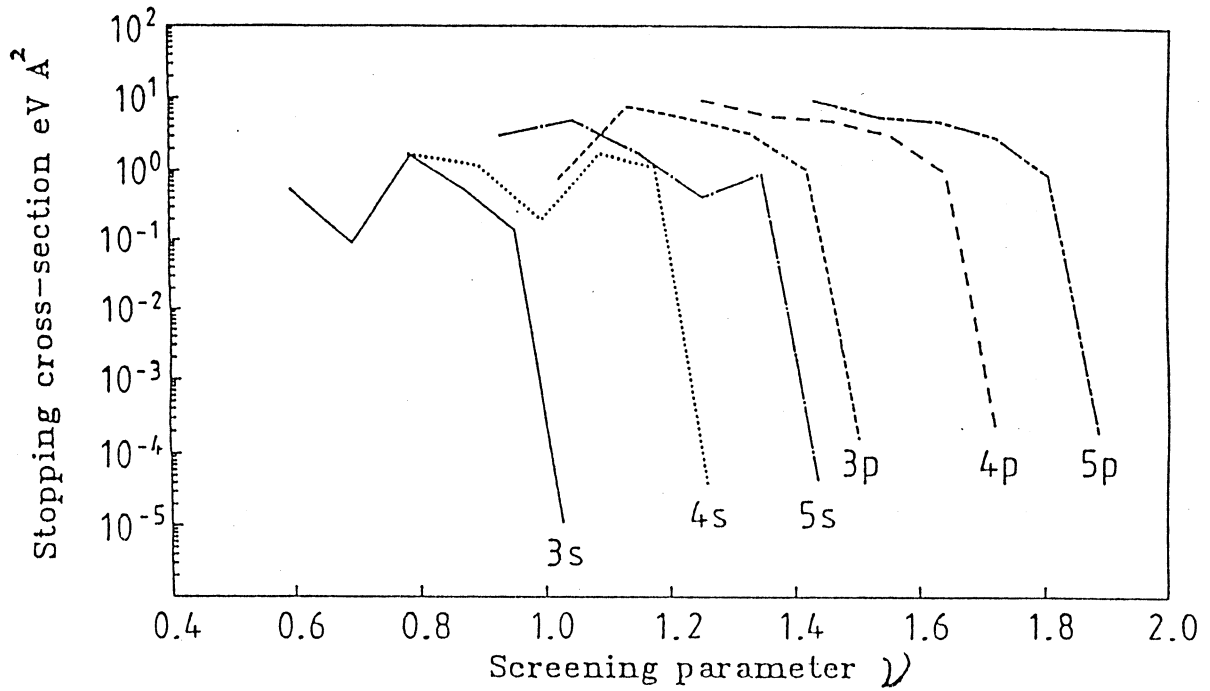


Fig.6 ν -dependence of the stopping cross section for the capture process. Each sub-shell denotes the terminal of transferred electrons.

3—4. Z-dependence of stopping cross section

It can be noted that one can convert the ν -dependence of stopping cross section depicted in Fig.6 into the Z-dependence of that, as it is shown in Fig.7. The Z-dependence is very decisive.

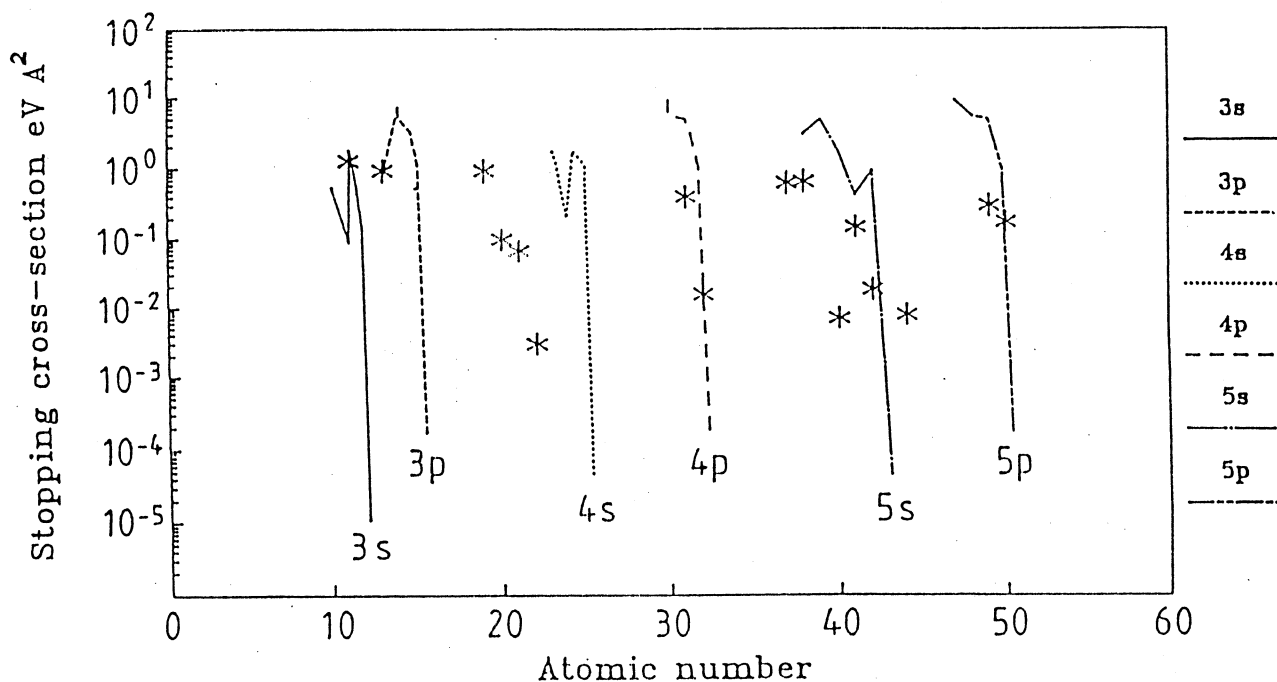


Fig.7 Z-dependence of the stopping cross section for the capture process. Star symbols are from the exact calculations whereas lines are derived from a relation between ν and Z .

It seems that at the present stage, this calculation is not able to explain the observed Z_1 -range-oscillation shown in Fig. 5. This might be due to neglecting the polarization effect in the calculation. The polarization here has a meaning to modify the values of relevant energy levels due to encountering of atoms. This polarization effect is taken account in the next calculation. This makes it possible to treat both the electron-capture and electron-loss process together as well as to get more reliable values for the stopping cross section.

Conclusion

In this note, the atomic collision was discussed from a viewpoint of a "global-and individual-description". For the case of the global description the general potential derived within the density functional method gives a reasonable agreement with the experiment. For individual description other treatment is suggested which takes into account the individuality of each electron.

References

- 1) S. NAKAGAWA, Doctor Thesis, Osaka-state Univ. (1989).

- 2) S. T. NAKAGAWA, Rad. Effect Def. in solids, 112, 1, (1990).
- 3) S. T. NAKAGAWA, Rad. Effect Def. in Solids, in print (1991).
- 4) S. T. NAKAGAWA, Nucl. Instr. Meth. B, in print(1991).
- 5) V. RAINERI, E. RIMINI, J. P. BIRSACK, S. T. NAKAGAWA, et al., Rad. Effect Def. in Solids, in print(1991).
- 6) S. T. NAKAGAWA and J. P. BIRSACK, to be published.
- 7) J. P. BIRSACK and S. T. NAKAGAWA, to be published.

Hough 変換による円図形の検出

電子工学科教授 塩 野 充

1. まえがき

Hough (ハフ) 変換はデジタル画像中に存在する直線等を安定に検出する有力な特徴抽出手法として考案され, 近年その応用が活発化している Hough 変換を用いれば, 細線化追跡法等の局所的方法では検出困難な低品質画像等における断続 (途切れ) の多い不安定な直線成分をも安定に検出することができる。さらに, 直線だけではなく, 円や楕円, その他の一般的な図形を抽出しようとする Hough 変換の研究も行われている。デジタル画像からの直線, 円, 楕円, その他の図形の抽出はパターン認識の基本的な問題であるが, 近年, コンピュータビジョン, ロボットビジョン等の 3 次元的な画像理解の分野で極めて重要な処理要素となりつつある。本研究は Hough 変換を用いて, 円や楕円等を効率よく検出することを目標としている。

Hough 変換の基本的な問題点としては 2 つが考えられる。第 1 は計算量の多さに起因する処理速度の問題であり, 種々の高速化手法が提案されている。第 2 はパラメータ空間に必要とするメモリの問題である。検出しようとする図形の精度を高めるにはパラメータを細かく計算する必要がある, パラメータ空間を非常に大きく設定しなければならず, そのための大きな配列用のメモリが必要となる。又, 検出しようとする図形が複雑化すると, 図形を表すパラメータが多くなり, パラメータ空間の次元数が高くなり, 必要メモリが一挙に増大する。本研究では, 画面中の黒点を乱数によって順次抽出し, 各黒点に対応するハフ曲面の全交点を代数的に求め, その座標値を指定桁で丸めてから併合するという処理を繰返すことにより, パラメータ空間を使用せずに少いメモリで任意の高精度で図形の検出が可能な方法を示し, 途切れや重なり, 雑音のある複数個の円の検出実験を行った。

2. 処理の手順

以下に本方式 (黒点ランダム抽出法) の処理の手順を示す。

- (a) 処理対象となる 2 値画像を配列 F に入力する。
- (b) 画面 f を走査し, 対象とする黒点 (エッジ点) を乱数で抽出して, その xy 座標値を配列 P に記録する。P は黒点位置表と呼ぶ。一度記録した黒点は画面 F から消去する (-1 にする)。
- (c) 任意の 3 つの黒点に対して, それに対応する 3 枚の Hough 曲面の交点座標 (a, b, r) を求めて, それを配列 C に記録する。全ての黒点の 3 個の組み合わせに対して計算を行う。配列 C は交点位置表と呼ぶ。
- (d) 交点位置表 C に格納された a, b, r に関して, 必要な精度で指定された桁で丸め (四捨五入) 処理を行う。

(e) 丸め処理した結果, a, b, rとも等しくなった交点を順次併合してゆく。この時, 併合回数も記録してゆく。これが度数 h となる。

(f) 併合回数, すなわち度数 h の大きいものを上位 M 個 (M は抽出したい円の数の数倍とする。実験では M=30) 抽出して, その a, b, r, h を表 Q ($M \times 4$ の 2 次元配列) に記録する。表 Q は円候補表と呼ぶ。

(g) 画面 F 上の残り黒点数が N^+ より少なくなるまで (b) ~ (f) を繰り返させる。

(h) 円候補表 Q より, 度数 h の大きい順に第 1 位から抽出したい円の数だけパラメータ a, b, r を読み出す。これが最終結果となる。

3. 実験結果と検討

プログラムは FORTRAN で記述した。実験における画像 F の画面サイズ $X \times Y$ は, 256×256 とした。これと併せて, パラメータ空間を使用する通常の Hough 変換計算法による実験も行った。

本方式の実験においては, 1 回のサンプリングに使用する黒点数 N^+ は, 8, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 の 11 通りで実験を行った。総黒点数 $N=851$ 個である。画面中に乱数によって雑音を付加した場合の実験も行った。雑音の黒点数 Z は, 雑音比率 Z/N が 0.0 ($Z=0$), 0.5 ($Z=425$), 1.0 ($Z=851$) の 3 つの場合について行った。すなわち, 雑音が全くない場合, 雑音が総黒点数の半分の場合, 雑音が総黒点数と同じだけある場合である。サンプリングの総ループ回数は $(N+Z)/N^+$ の小数以下を切り捨てた値となる。なお, 四捨五入の桁数 μ , λ , ν は a, b, r の検出精度を原画像 F 上の 1 画素単位 (整数値) に設定したことから, μ , λ , ν ともに 0 とした。

雑音のない ($Z/N=0.0$) ときには, $N^+=8 \sim 100$ (N^+/N では約 1 ~ 12%) のいずれの場合も第 1 位から第 5 位までに設定した 5 つの円が正しく検出された。なお, $N^+=8$ は正しく 5 個の円が検出される限度であり, これ以上少なくすると誤りが発生した。又, 検出された円の第 6 位以下は雑音としての円 (偽円) であり, 度数の低い方が望ましいが, いずれの場合も第 1 位から第 5 位までに比べると, かなり低い値となり, 本方式の偽円抑圧性能が良好なことを示している。処理に要する CPU 時間は, N^+ が 10 個ずつ大きくなるにつれ, 数倍に大きくなってゆくの円検出性能に支障のない限り, なるべく小さな N^+ を用いる方がよい。

雑音が黒点数の半分 ($Z/N=0.5$) のときには, $N^+=8$ の場合以外の全ての場合で, 第 1 位から第 5 位までに, 設定した 5 つの円が正しく検出された。雑音が黒点数と同じ ($Z/N=1.0$) ときには, $N^+=8, 10$ の場合以外の全ての場合で, 第 1 位から第 4 位までに, 設定したうちの # 4 以外の 4 つの円が正しく検出された。従って, 雑音黒点が多い場合には N^+ はなるべく大きい方が信頼性が向上することは明らかである。

通常方式ではパラメータ空間は a 軸の刻み数, b 軸の刻み数, r 軸の刻み数いずれも共に 256

とした場合、1語4バイトとして $4 \times 256^3 \doteq 67$ (MB) と非常に大きなメモリ量になる。

これに対し、本方式では必要メモリ量は即ち、サンプリング黒点数 N^+ に依存するが、最小の $N^+ = 8$ の場合には約1 KB 弱で、最大の $N^+ = 100$ の場合で約2.5MB 弱となり、通常方式と比べると極めて少ないメモリ量となる。これらはパソコンでも工夫すれば十分実行可能なメモリの大きさである。通常方式と比べると $N^+ = 8$ の場合で約 $1/73000$ 、 $N^+ = 100$ の場合で約 $1/27$ のメモリ量となる。

4. むすび

大きなメモリ量を必要とするパラメータ空間を用いない方法（黒点ランダム抽出法）で、円を検出するための Hough 変換の計算法を提案し、基礎的な実験を行った。その結果、途切れや重なり、雑音のある大小5つの円をほぼ正しく検出することができた。又、パラメータ空間を使用する従来の通常の Hough 変換計算法との比較実験も行った。その結果、特に必要メモリ量には大きな差が表われた。すなわち、従来の方法では大型計算機でもメモリ確保が容易でない数十 MB という巨大なパラメータ空間を必要とするのに対し、本方式ではパソコンでも可能なわずか数 MB のメモリで計算を行うことが出来ることが分かった。又、処理速度においては、サンプリング黒点数 N^+ をなるべく小さくすれば数倍～数百倍の高速化が可能なが分かった。又、雑音にもかなり強いことが分かった。

本方式の特徴は従来提案されている Hough 変換をモディファイした様々な円抽出法に比べて、アルゴリズムが極めて単純で、Hough 変換の基本的な原理を踏襲したまま、省メモリと高速化を実現している点である。

偏微分方程式の数値解による制御系の最適設計

電子工学科 塚本幸雄

小原日出樹

問題の提起

D_1 を R^2 での有界領域とし, S を与えられた目標領域とする。このとき, S の境界を Γ_1 , またこの領域を含む外部境界を Γ_2 として, $D=D_1-S$ の領域内で制御系の状態変数が運動するものとする。このとき,

$$P(x_1, x_2, t) = \max_{|u|=1} P_r \{ (x_1(t), x_2(t)) \in \Gamma_1, (x_1(0), x_2(0)) \in D \} \quad (1)$$

なる Γ_1 に到達する到達確率が最大となるよう制御変数 $u(t)$ を決定する問題を考える。考察するダイナミクスは

$$\begin{cases} dx_1(t) = x_2(t)dt + g_{11}d\omega_1 \\ dx_2(t) = -(ax_1 + \beta x_2 + \frac{\partial V}{\partial x_1} + u)dt + g_{22}d\omega_2 \end{cases} \quad (2)$$

とする。

このとき, $P(x_1, x_2, t)$ に対する放物形の偏微分方程式が成立し, この偏微分方程式を

$$\left. \begin{aligned} \lim_{t \rightarrow T} P(x_1, x_2, t) &= 0 \\ P(x_1, x_2, t) &= \begin{cases} 1 & P(x_1, x_2, t) \in \Gamma_1 \\ 0 & P(x_1, x_2, t) \in \Gamma_2 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

なる初期値, 境界条件を満たす解を $x_{1k} = kh_1, x_{2m} = mh_2, t_i = i\tau$ と離散化して計算する。これを計算領域 $\bar{\Omega}$ 内でマトリックスで表示すれば

$$\begin{pmatrix} A_1 & B_1 & \dots & \dots & 0 & & & & \\ C_2 & A_2 & B_2 & & & \cdot & & & \\ \cdot & & \cdot & & & \cdot & & & \\ \cdot & & & & & \cdot & & & \\ \cdot & & & & & \cdot & & & \\ \cdot & & & C_{m-1} & A_{m-1} & B_{m-1} & & & \\ 0 & \dots & \dots & C_m & A_m & & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1^{(l)} \\ P_2^{(l)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ P_{m-1}^{(l)} \\ P_m^{(l)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1^{(l-1)} \\ R_2^{(l-1)} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ R_{m-1}^{(l-1)} \\ R_m^{(l-1)} \end{pmatrix} \quad (4)$$

となる。この連立方程式を

$$\begin{aligned} P_i^{(l)} &= \max_{|u|=1} (H_{i,c}(P_i^{(l-1)}) - W_{i,c} P_{i+1}^{(l)}) \\ W_{i,c} &= A_{1,c}^{-1} B_{1,c} \quad W_{i,c} = (A_{i,c} - C_{i,c} W_{i-1,c})^{-1} B_{i,c} \\ H_{i,c} &= A_{1,c}^{-1} R_{1,c}(P_i^{(l)}) \\ H_{i,c} &= (A_{i,c} - C_{i,c} W_{i-1,c})^{-1} (R_{i,c}(P_i^{(l-1)}) - C_{i,c} H_{i-1,c}) \end{aligned} \quad (5)$$

なる関係で逐次計算する。

(5)式で (ℓ) は時間更新の変数, i は時刻を固定したときの解の位置, c は最適化条件を満たす繰返し修正回数を表わしている。ここに最適化条件は

$$\max_{|u|=1} P^{(\ell)} = -\text{sgn}\left[u \frac{\partial P^{(\ell)}}{\partial x_2}\right] \quad (6)$$

で, $u(t)$ の符号を決定し, $A_i, R_i^{(\ell)}(P_i)$ を更新する。

結 果

ここで用いた制御対象に含まれる非線形特性の形を図1に示している。図2は, $g_{11}^2 = g_{22}^2 = 0.5$ に対する制御対象が $1/S^2$ に対する最適化の繰返し回数に対する切換曲線の変化の様子を示しており, 4, 5回の修正で一定値に収束することを示している。図3は $\alpha = 0.1, \beta = 1.0, g_{11}^2 = g_{22}^2 = 0.5$ 非線形特性が図1で示されるときの定常確率過程に対する切換曲線であり, 実線は到達確率に対する最適切換曲線を示し, 破線は first passage time を最大にする切換曲線である。同様にして図4は $1/S^2$ に対する非定常確率過程に対する制御時間区間 T の変換に対する, それぞれの切換曲線である。そして図5は領域が四角形の場合の切換曲線で $T = 0.2, T = \infty$ での切換曲線の模様を示している。ただし, この場合システムが線形であり, 求むる切換曲線が原点对称であるから第2象限は省略している。最後に図1のポテンシャル関数を持つ場合は, ポテンシャルが最小値の値が非対称で, この点より状態変数がエスケープする確率 k は

$$k = \frac{\omega_A}{2\pi\omega_c} \left[\sqrt{\frac{\beta^2}{4} + \omega_c^2} - \frac{\beta}{2} \right] \quad (7)$$

で与えられる。ここに $\omega_A^2 = V''(x_1), \omega_c^2 = -V''(x_0)$ であり, この場合 $x_0 = 0$ である。(7)式より左右両方での k の値が異なり非対称であるので切換曲線も当然非対称なる結果を得る。

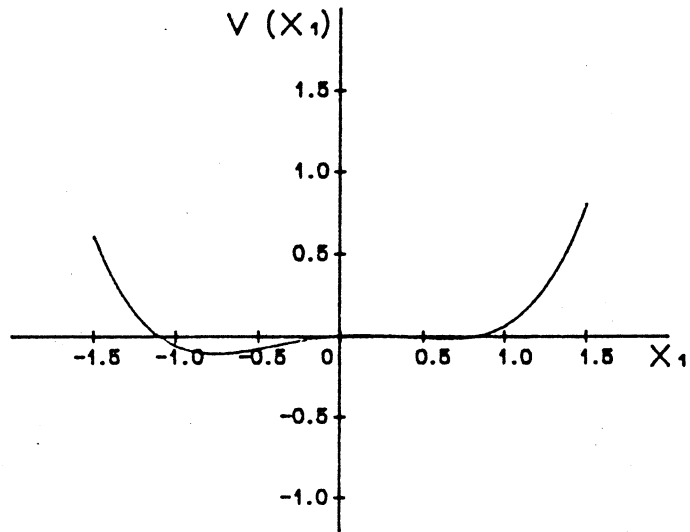


Fig.1 Shape of Potential function

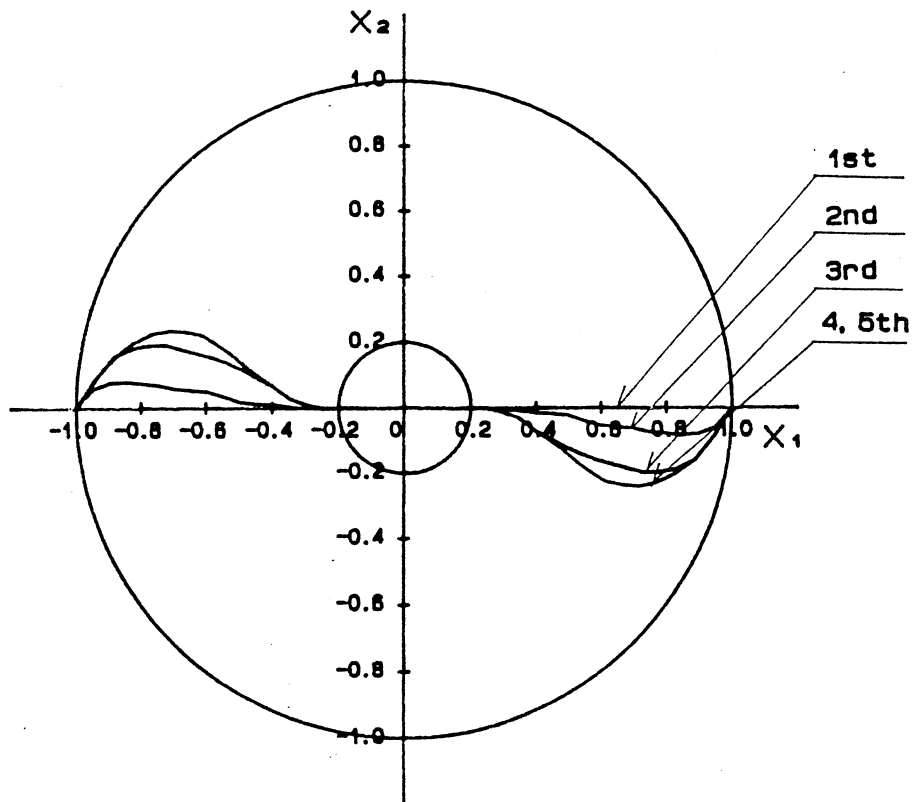


Fig.2 Transition to the optimal policy with System Parameter
 $\alpha=0.0$, $\beta=0.0$, $SG=0.5$, $C1=0.0$, $A1=0.0$, $A2=0.0$

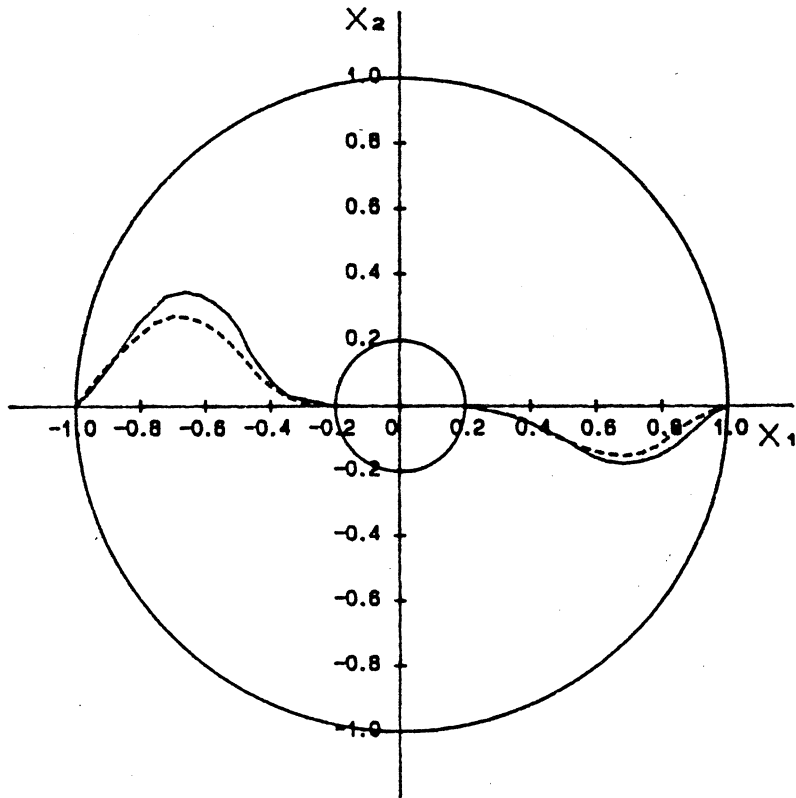


Fig.3 Optimal Switching Line with Parameter
 $\alpha=0.1, \beta=1.0, SG=0.5, C1=1.0, A1=-0.5, A2=0.063$

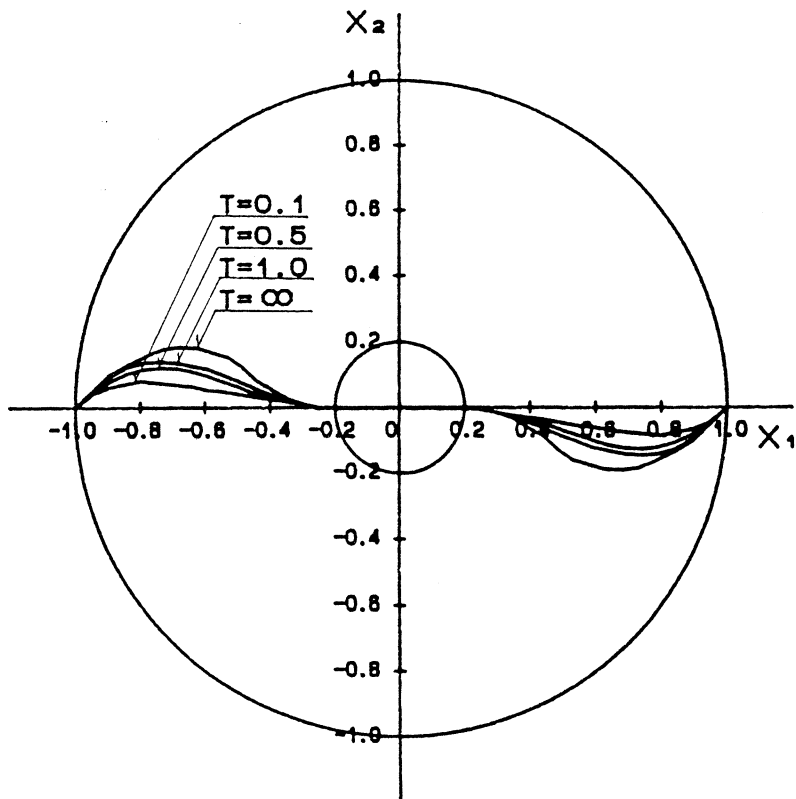
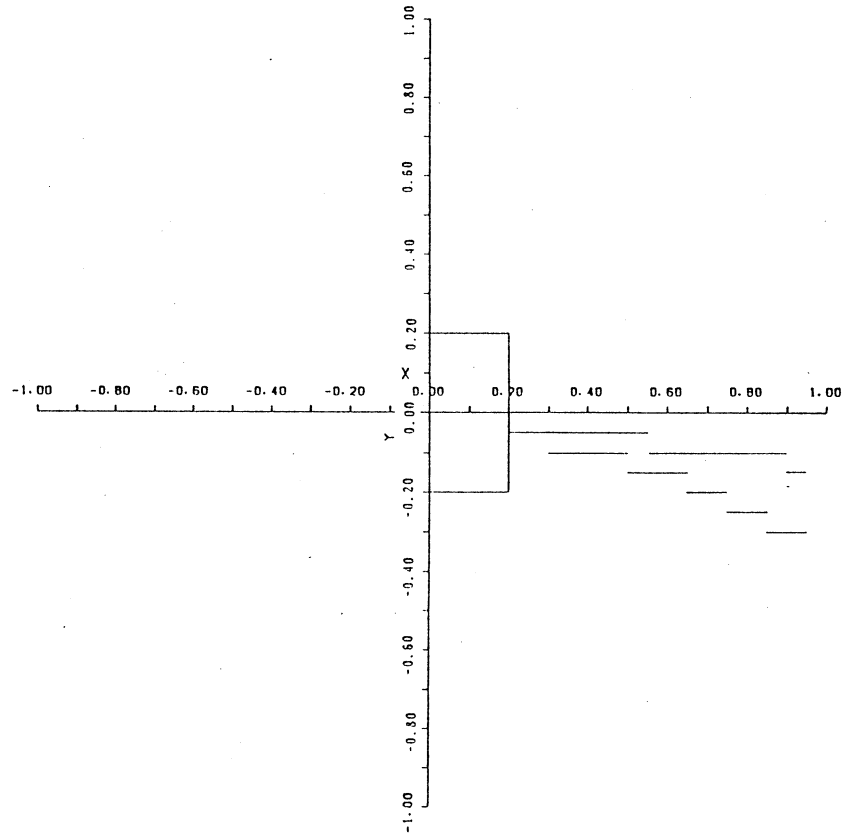


Fig.4 Non-Stationary Optimal Switching Lines with Parameter
 $\alpha=0.0, \beta=0.0, SG=0.5, C1=0.0, A1=0.0, A2=0.0,$



**Fig.5 Non-Stationary Optimal Switching Lines with Parameter
 $\alpha=0.0$, $\beta=0.0$, $S_0=0.5$, $C_1=0.0$, $A_1=0.0$, $A_2=0.0$.**

階層的標準パターンによる 手書き類似漢字の識別について

大学院・工学研究科 大 倉 充

工学部・電子工学科 季 羽 美 仁

工学部・電子工学科 塩 野 充

1. まえがき

手書き漢字認識手法の一つとして、一つの字種（カテゴリー）に用意する標準パターンの複数化（以後、マルチ・テンプレートと記す）がある。代表的な手法として、類似度法の一つである複合類似度法⁽¹⁾⁻⁽³⁾が挙げられる。複合類似度法では、標準パターン作成用サンプル（学習サンプル：Training samples）より特性核を作成し、これをカルーネン・レーブ展開⁽⁴⁾し、固有値の大きいものに対応する固有ベクトルを幾つか標準パターンとして採用する。また近年、多様な手書きによる変形（手書き歪み）に対処するために、手書き歪みのグループ化が考えられており、この場合では、学習サンプルにクラスタリング⁽⁵⁾を行い（カテゴリー内クラスタリングと呼ぶ）、得られた各クラスターから標準パターンの作成を行う方法がとられる⁽⁶⁾。これら2つのマルチ・テンプレートを用いる認識手法は、上述したように内容的には大きく異なっている。

本研究では、これら2つの手法を組み合わせた場合の認識能力の調査を行った。マルチ・テンプレートは、次に示す方法で作成された。まず、学習サンプルに対してクラスタリングを行い、手書き歪みのグループ化を行う。次に得られたクラスター内のサンプル群を新たな学習サンプルと見なして、複合類似度法のための標準パターンの作成を行う。このため本研究でのマルチ・テンプレートは、各カテゴリーに対して階層的な手順を踏んで作成されることになる（以後、階層的標準パターンと呼ぶ）。図1に階層的標準パターン作成の概念図を示す。

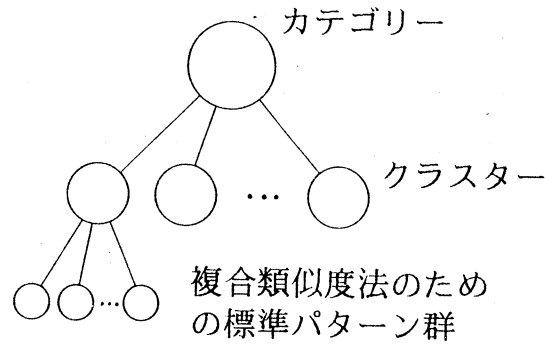


図1, 階層的標準パターンの概念図

2. 実験データ

認識実験には、工業技術院電子技術総合研究所作成のJIS第一水準手書き漢字データベースETL-9⁽⁷⁾を用いた。このデータベースは、2値化及び、位置と大きさの正規化済みの文字パターンから構成されている。全200データセットから成り1データセットにひらがなを含めJIS第一水準漢字3036カテゴリーが収納されている。実験に際し、1カテゴリー200サンプルがデータセット番号の順番に並ぶように編集し直して用いた。なお、画面次数は63×64である。認識実験においては200サンプルの内、前半の100サンプルを学習サンプルとして、後半の100サンプルを未知サンプル (Unknown samples) として用いた。

類似カテゴリーとして、表1に示す7組(4カテゴリー/組)を選出した。組番号①~③は、偏と旁のそれぞれ2種類の組み合わせで各カテゴリーが表現できるものを、④は、形状自体が似ていると筆者らが判断したものを、⑤~⑦は、構え、旁、偏がそれぞれ同じものを選んでい(8)。

表1. 類似カテゴリーの組

組番号	類似カテゴリー			
①	論	輸	輸	論
②	詰	結	紹	詔
③	渴	掲	湯	揚
④	丑	五	互	互
⑤	閏	開	閑	関
⑥	狙	祖	租	粗
⑦	鏡	鎖	鐘	鎖

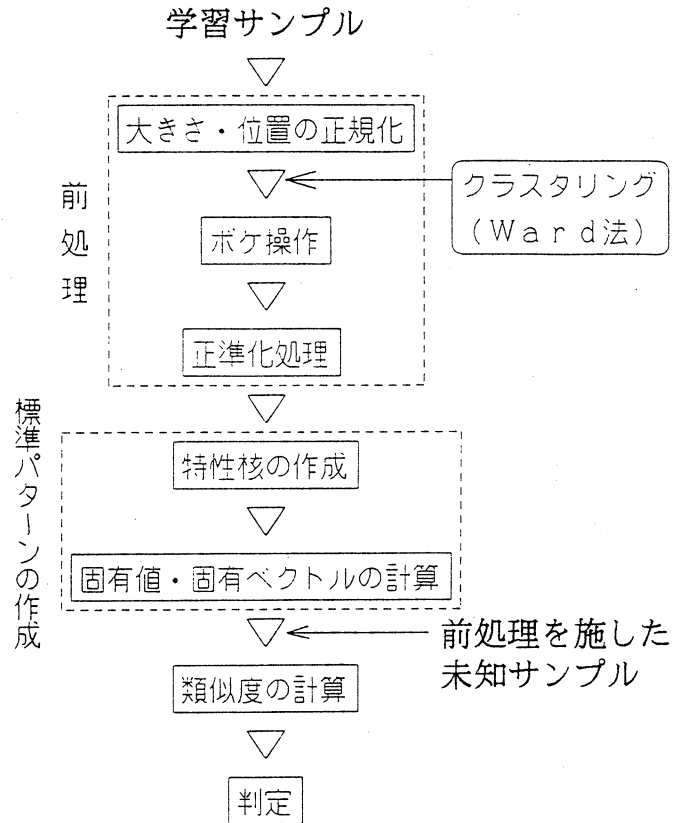


図2. 認識実験手順

3. 認識実験概要

図2に、認識実験手順を示す。以下、各項目について説明を行う。

3.1 正規化

ETL-9の文字パターンは、位置と大きさの正規化が成されているが、サンプルによっては周辺の雑音のために、正規化が失敗しているものもある。そのため実験に先立ち、一次変換の範囲で位置と大きさの正規化を行った。

変換には、次式を用いた。

$$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$f^*(x', y') = f(x, y) \quad (2)$$

ただし、

x, y : 元の座標系

- x', y' : 変換後の座標系
 $f(x, y)$: 原文字パターン
 $f^*(x', y')$: 変換後の文字パターン

本研究では、 $a_{12} = a_{21} = 0$ とし、 a_{11}, a_{22} はサンプルごとに独立に設定して正規化を行った。なお、この時点でサンプルの画面次数は、 63×64 より 32×32 に縮小されている。

3.2 Ward 法

マルチ・テンプレート作成のためのカテゴリー内クラスタリングには、階層的クラスタリング手法⁽⁵⁾の一つである Ward 法を用いた⁽⁶⁾。Ward 法では、クラスター間の距離は次のようにして定められる。クラスター $L^{(a)}$ に属する全てのサンプルについての、クラスター重心（クラスター $L^{(a)}$ に所属するサンプルの平均サンプル）からの偏差 2 乗和 $I^{(a)}$ を情報損失量と定義する。クラスター $L^{(a)}$ と $L^{(b)}$ が併合されて、新しいクラスター $L^{(ab)}$ となるときの情報損失量の増大量 $\Delta I^{(ab)}$ をクラスター $L^{(a)}, L^{(b)}$ 間の距離と定める。

$$\Delta I^{(ab)} = I^{(ab)} - I^{(a)} - I^{(b)} \quad (3)$$

従って Ward 法では、情報損失量とその一つのクラスター内のサンプルのまとまりの度合を示すため、情報損失量の増大量を最小化するようなクラスターを選択し、それらを併合させていけばよい。

3.3 ボケ操作及び正準化処理

ボケ操作及び正準化処理は、試作印刷文字 OCR ASPET/71⁽¹⁾ で用いられた技術で、これらの効果については次のように説明されている。

図形が受ける変動、特に不規則性変動には多くの種類がある。しかしこれらに共通していることは、文字図形の形状に比べて変化の激しい分布形状を成し、高い周波数成分中に含まれていることである。ボケ操作の目的は、このノイズ成分を抑制し、本質的な図形成分を浮かび上がらせることにある。また正準化は、ボケ操作によって一様化したパターンベクトルに対し、異なるパターン間での分離をよくするために必要な処理である。

ボケ操作は、ガウス形重み関数と原文字パターンとの畳み込み積分で計算されるもので、一般的には式 (4) で定義される。

$$f(r) = \frac{1}{4\pi\sqrt{|T|}} \int \exp\left\{\frac{1}{4}(r-r')T^{-1}(r-r')\right\} \times g(r') dr' \quad (4)$$

ただし、

- g : 原文字パターン
 f : ボケパターン
 T : ガウス形分布の形状を表す量

また、正準化は式（5）で表現される。

$$h(r) = f(r) - \{(f, f_c) / \|f_c\|^2\} f_c(r) \quad (5)$$

ただし、

- f : 原文字パターン
- h : 正準化パターン
- f_c : 位置 r に無関係なパターン

本研究では、ボケ操作及び正準化処理後のパターンの画面次数は10×10である。

3.4 特徴空間

文字パターンは濃度の位置に関する関数 f(r) で表せるが、ここでは r を量子化し、その各点の濃度から得られる正規化ベクトル f ($\|f\|=1$) を考える。

文字パターンベクトル f の次元 n は、通常極めて高い（ボケ操作による標本化で次元を落とすとしても、本研究の場合、n=100である）。そこでパターンの特徴を変更しないように、なるべく次元を減らすことが考えられる。各カテゴリーごとにパターンベクトルの分布を調べ、低次元化された空間（部分空間）でそのカテゴリーの特徴をよく示すものを求め、この空間を特徴空間と呼ぶことにする。

本研究では、特徴空間として、カルーネン・レーブ直交系⁽⁴⁾によって得られるものを用いた。すなわちカテゴリー C^(l) の特徴空間は、式（6）に示されるカテゴリー C^(l) の特性核の固有値 λ_i^(l) (i=1, 2, ..., K; ただし、λ₁^(l) ≥ λ₂^(l) ≥ ... ≥ λ_K^(l)) 及び、それに対応する固有ベクトル φ_i^(l) のうち、固有値の大きい順に m 個選んだ固有ベクトルによって張られる空間とした。

$$K^{(l)} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n g_i^{(l)} g_i^{(l)T} \quad (6)$$

ただし、

- g_i^(l) : i 番目の学習サンプル
- n : 学習サンプル数

一般に、第1固有ベクトルは平均パターンに極めて近く、第2, 3固有ベクトルには、変動部分に絶対値の高い成分を持つパターン或は、少数の変形パターンが現われる。

3.5 複合類似度

カテゴリー別の部分空間に基づく類似度は、基本的には未知パターンベクトルが、各カテゴリーの特徴空間内に持っている成分の大きさである。

あるカテゴリー C^(l) に対する入力サンプル f の複合類似度は、次元で定義される。

$$S = \sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^{(l)} \cdot (f, \phi_i^{(l)})^2}{\lambda_i^{(l)} \cdot \|f\|^2 \cdot \|\phi_i^{(l)}\|^2}$$

ただし、 $\|\phi_i^{(l)}\|=1$ (7)

判定は、全てのカテゴリに対して複合類似度を求め、最大の類似度値を示したカテゴリを入力サンプルの決定カテゴリとした。なお本研究では、認識不能と判定する棄却処理は設定しておらず、全ての入力サンプルに対して、正読或は誤読の判定を下した。

4. 実験結果及び考察

4.1 マルチ・テンプレートによる実験結果

ここでのテンプレートは、各クラスターに所属するサンプルを全て加え合わせることで得た。従って各テンプレートは、濃度レベルを持つ。また判定は、入力サンプルと全てのテンプレートとの間で単純類似度⁽⁵⁾を求め、最大の類似度値を示すテンプレートの所属するカテゴリを決定カテゴリとした。

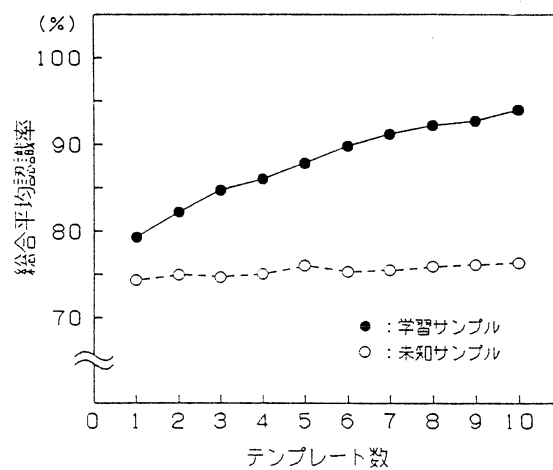


図3. マルチ・テンプレートによる認識実験結果

得られた実験結果を図3に示す。図中、横軸はマルチ・テンプレートの数（各カテゴリ同数）を、縦軸は各組の平均識別率を7組で平均した認識率（総合平均認識率と記す）を表している。

学習サンプルに対しては、テンプレートの数を増やすほど認識率の上昇の傾向が見られ、マルチ・テンプレートの効果が現われていることがわかる。しかし未知サンプルに対しては、必ずしもテンプレートを増やすことによって認識率の向上が得られてはいない。これは、本研究でのマルチ・テンプレートを用いる手法が、通常の単純類似度法⁽⁵⁾の単純な拡張となっているため、単純類似度法の持つ、文字パターンの局所的な位置ずれに弱いという欠点を克服できていないためと思われる。なお参考のため、表2にテンプレート数が1（単純類似度法）及び10の場合の総合平均認識率を示す。

表2. 総合平均認識率(%)

実験条件	学習サンプル	未知サンプル
マルチ・テンプレート テンプレート数1	79.04	74.32
マルチ・テンプレート テンプレート数10	94.04	76.25
複合類似度法 第7固有ベクトル	84.00	76.36
階層的標準パターン テンプレート数2 第6固有ベクトル	85.64	76.96

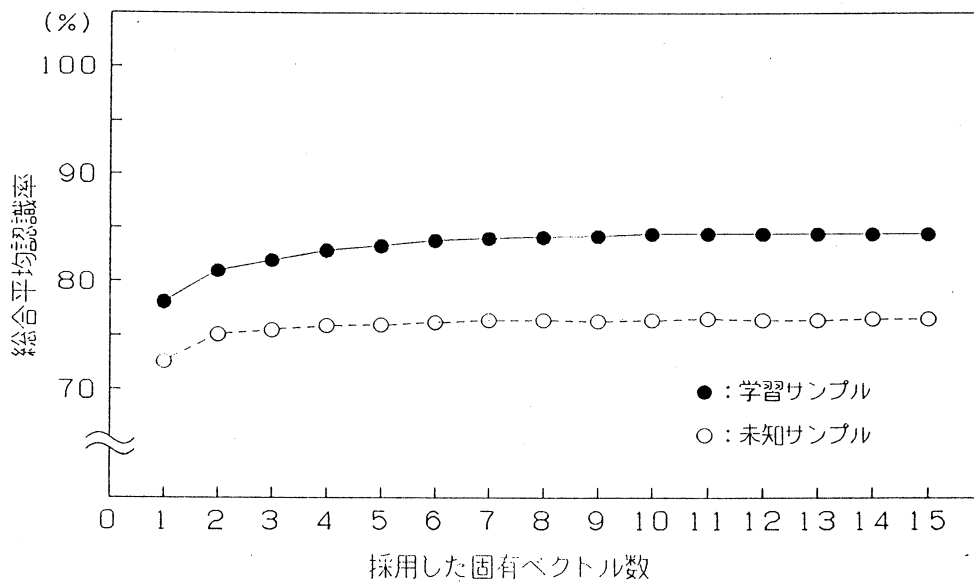


図4. 複合類似度法による認識実験結果

4.2 複合類似度法による実験結果

図4に複合類似度法による実験結果を示す。横軸は採用した固有ベクトルの数を、縦軸は総合平均認識率を表している。

学習、未知両サンプルに対する認識率が、採用する固有ベクトルの数が増えるに従って上昇していることから、複合類似度による効果が現われていることがわかる。ただし、第7固有ベクトル以後は、未知サンプルに対して大きな認識率の変化が見られないため、次節で述べる階層的標準パターンによる認識実験では、第7固有ベクトルまで採用することとした。また参考のため、表2に第7固有ベクトルまで採用した場合の総合平均認識率を示す。

4.3 階層的標準パターンによる実験結果

図5, 6に, それぞれ学習, 未知両サンプルに対する実験結果を示す。

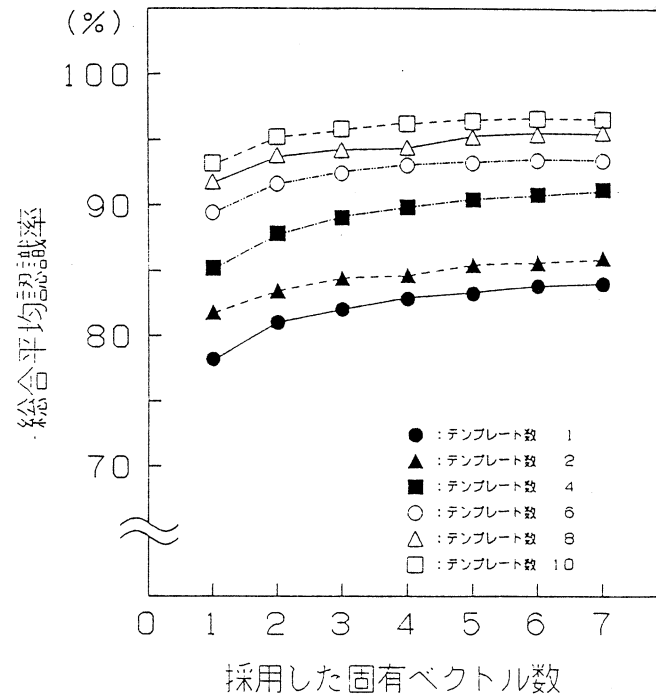


図5. 階層的標準パターンによる認識実験結果
(学習サンプル)

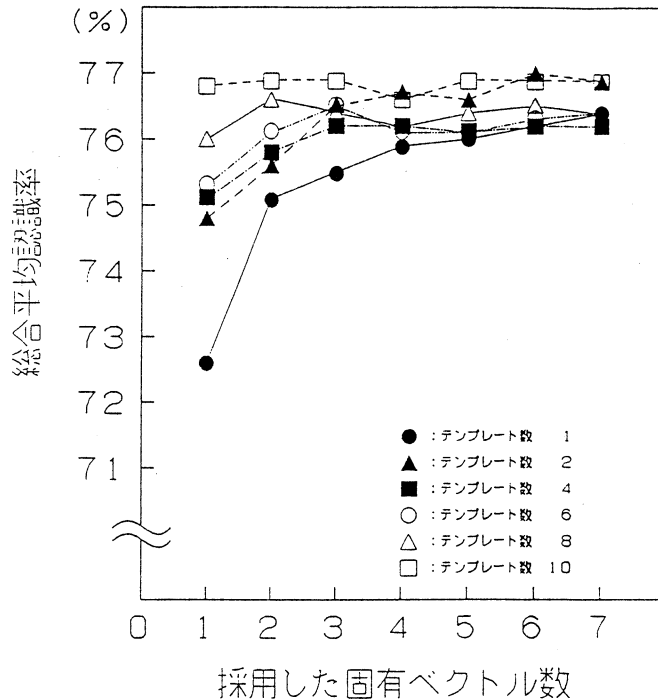


図6. 階層的標準パターンによる認識実験結果
(未知サンプル)

学習サンプルでは、テンプレートの数及び採用した固有ベクトルの数の増加に伴って、単調に認識率の上昇の傾向が見られる。このことより、学習サンプルに対しては、階層的標準パターンの効果が現われていることがわかる。

未知サンプルでは、テンプレート数の違いによって、固有ベクトル数の増加に伴う認識率の変化が異なっている。テンプレート数が1の場合、すなわち通常の複合類似度法では、固有ベクトル数の増加に伴って認識率の上昇が見られるのに対し、テンプレート数が増えると、固有ベクトル数が増加した場合に逆に認識率の低下が生じる場合が見られる。またテンプレート数が多くなるにつれて、固有ベクトル数の違いによる認識率の変化が小さくなっている。表3に、テンプレート数に対応した第1位から第3位までの平均固有値を示す。この結果より、テンプレート数が増えると第1固有値の値が大きくなっていることがわかる。これは、クラスタリングによって黒点分布の似かよったサンプルが集められていることに対応している。このためテンプレート数が増えると、固有ベクトル数の違いによる認識率の変化が小さくなったと考えられる。参考のため表2に、本手法で最も良好な結果が得られたテンプレート数2，固有ベクトル数6の場合の総合平均認識率を示す。

表3. テンプレート数に対応した平均固有値

テンプレート数	平均固有値		
	λ_1	λ_2	λ_3
1	0.4350	0.0842	0.0543
2	0.4596	0.0726	0.0541
3	0.5283	0.0774	0.0546
4	0.5395	0.0814	0.0574
5	0.5590	0.0826	0.0611

5. むすび

本研究では、複合類似度法と手書き歪みのグループ化を目的としたマルチ・テンプレートを用いる認識手法の両者を組み合わせた場合の認識能力の調査を行った。

学習サンプルに対しては、本手法の効果が確かめられた。また未知サンプルに対しては、良好な認識結果が得られたわけではないが、複合類似度法及びマルチ・テンプレートを用いる認識手法を単独で用いた場合よりも良い認識結果が得られた。

本研究では、原パターンの位置情報が残っている重ね合せ的手法（パターン・マッチング）の類似カテゴリー識別能力の調査を行った。今後は、他の重ね合せ的手法（特徴整合法等）の類似カテゴリー識別能力の調査を行う予定である。

参考文献

- (1) 飯島泰蔵：“文字読み取り装置 ASPET/71”，テレビジョン，Vol. 27, No. 3, pp. 31-38 (1973).
- (2) 村瀬 洋，木村文隆，吉村ミツ，三宅康二：“パターン類似度法による手書き平仮名文字認識の実験”，信学技報，PRL79-2, pp. 9-18 (1979).
- (3) 瀬川英生：“複合類似度法における類似度値の分布について”，信学技報，PRU87-18, pp. 1-10 (1987).
- (4) 舟久保登：“視覚パターンの処理と認識”，啓学出版 (平 02).
- (5) 柳井晴男，高木廣文 (編著)：“多変量解析ハンドブック”，現代数学者 (昭 61).
- (6) 大倉 充，塩野 充：“カテゴリー内クラスタリングによる多重辞書類似度法の辞書パターン作成の一検討”，信学論 (D-II)，J72-D-II, 4, pp. 499-506 (平元-04).
- (7) 斎藤泰一，山田博三，山本和彦：“手書文字データベースの解析 (VIII)”，電子技術総合研究所彙報，49, 7, pp. 487-525 (1985).
- (8) 大倉 充，島田英之，塩野 充：“「あいまいさ」の評価尺度を用いた手書き類似漢字の識別実験”，信学技報，PRU89-13, pp. 95-102 (1989-05).

モリブデンおよびタングステン混合 金属クラスター錯体のX線構造解析

理学研究科

材質理学専攻 山崎幹緒

1. はじめに

われわれの研究室では未知の化合物の構造を決定するためにX線構造解析を行っている。

昨年度, 不完全キューバン型錯体 $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (A) および $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (B) より $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A_1) および $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (B_1) のX線構造について報告した。¹⁾

今回, AおよびBにニトリロ三酢酸(H_3nta)を配位子とする誘導体 $\text{Na}_2[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A_2) および $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B_2) の合成に成功し, X線構造解析を行ったので報告する。

2. $\text{Na}_2[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (A_2) および $\text{Na}_2[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{Hnta})_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (B_2) のX線構造解析

A_2 および B_2 の結晶を接着剤でコーティングした後, 低角の回折 ($6^\circ < 2\theta < 10^\circ$) 25個より格子定数を決め, さらに高角の回折 ($20^\circ < 2\theta < 30^\circ$) 25個をもちいて最小二乗法によって格子定数の精密化を行い, 回折強度を測定した。回折強度の測定中, 150回折毎に標準回折の強度測定を行ったが, 測定中に大きな変化はなかった。 A_2 と B_2 は同形であり, 結晶系は単斜晶系, 消滅則から空間群は $\text{P}2_1/a$ と決定した。

結晶構造は, 重原子法 (SHELXS-86) により解析し, 主な原子の位置を決めた後, 最小二乗法とD合成を繰り返し, 水素以外の全原子の位置を決定した。構造の精密化は, ブロック近似最小二乗法により行い, 全ての原子に異方性温度因子を用いた。プログラムは UNICS (The Universal Crystallographic Computation Program System) を採用し, 本学情報処理センターの FACOM M380 を用いて計算を行った。

解析過程において, A_2 , B_2 のモリブデンおよびタングステンは統計的にディスオーダーしていることが見いだされた。よって, A_2 に対してはモリブデンの原子散乱因子 (atomic scattering factor) 1つとタングステンの原子散乱因子2つの平均値を使用し, 異常分散もその平均値を使用した。 B_2 についてもモリブデンの原子散乱因子2つとタングステンの原子散乱因子1つの平均値を使用し, また異常分散についても平均値を用いた。最終のD合成からは, 化学的に意味のあるピークは見つからなかった。 A_2 , B_2 の結晶学的データを表1に示し, A_2 の錯陰イオン部分の ORTEP 図を図1に示す。

\underline{A}_2 および \underline{B}_2 の骨格は近似的な C_{3v} の対称をもっており、両者の構造は同形である。表 2 に \underline{A}_2 および \underline{B}_2 の主な原子間距離の平均値を示す。また、比較のために \underline{A}_1 および \underline{B}_1 のデータも示してある。

全体としてみると \underline{A}_2 , \underline{B}_2 または \underline{A}_1 , \underline{B}_1 のように配位子が同じだと大きな違いは見られない。しかし、配位子 (H_2O) が (Hnta) にかわると (\underline{A}_1 から \underline{A}_2 , \underline{B}_1 から \underline{B}_2), 金属間距離は長くなっている。それに伴って μ_3-S および $\mu-S$ 距離も長くなっている。

金属に配位している (H_2O) または (Hnta) の酸素は配位子が換わると、その原子間距離は逆に短くなっている。

表1. 結晶学的データ

formula	MoW ₂ S ₄ Na ₂ O ₄₁ N ₃ C ₃₆ H ₃₁	Mo ₂ WS ₄ Na ₂ O ₄₁ N ₃ C ₃₆ H ₃₁
f. w.	1295.33	1207.42
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /a	P2 ₁ /a
a, Å	21.754(5)	21.741(5)
b, Å	12.733(5)	12.714(5)
c, Å	13.374(5)	13.384(6)
β, deg	101,95(3)	102,10(3)
V, Å ³	3624.4(21)	3617.3(24)
Z,	4	4
T, °C	18	18
d _{calcd} , g/cm ³	2.374	2.217
cryst. size, mm	0.23 × 0.17 × 0.17	0.17 × 0.17 × 0.15
radiation(Mo Kα, Å)	0.71073 ^a	0.71073 ^a
abs. coeff. (μ, cm ⁻¹)	71.4	42.4
data coll. instrument	Rigaku AFC-6A	Rigaku AFC-6A
scan method	ω (2θ < 30°), ω - 2θ (2θ > 30°)	ω (2θ < 30°), ω - 2θ (2θ > 30°)
scan speed, deg/min	2	2
scan range, deg	1.20 + 0.5tanθ	1.30 + 0.5tanθ
bkgd. measurement, s	5	5
data collected	±h, +k, +1 (2θ ≤ 50°)	±h, +k, +1 (2θ ≤ 50°)
total no. of reflections	6664	6652
no. of unique data	4687 ^b	4378 ^b
no. of variables	479	479
R (Rw) ^c , %	4.27 (5.44) ^d	5.64 (7.00) ^d

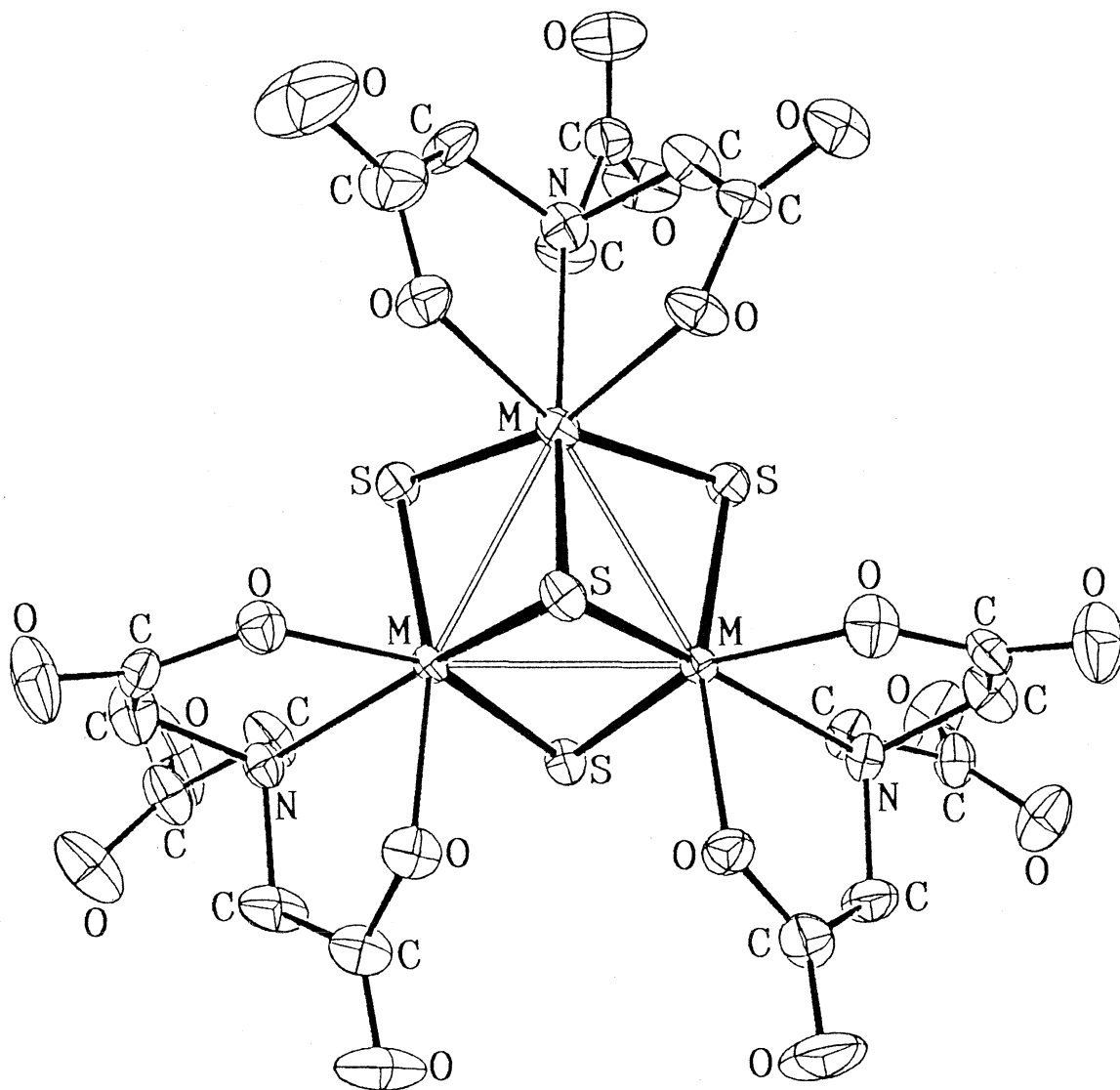
a) Graphite—monochromated.

b) |F_o| ≥ 6σ |F_o|.

c) $R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$;

$Rw = \left[\frac{\sum w(|F_o| - |F_c|)^2}{\sum w |F_o|^2} \right]^{1/2}$.

d) $w = 1 / \left[\sigma^2(|F_o|) + g |F_o|^2 \right]$; $g = 0.001$.



[MoW₂S₄(Hnta)₃]⁴⁺ (M=Mo and/or W)

図 1. A₂ の ORTEP 図

表 2. 主な原子間距離 (Å)

	MoW ₂ S ₄ (<u>A₂</u>)	Mo ₂ WS ₄ (<u>B₂</u>)	MoW ₂ S ₄ (<u>A₁</u>)	Mo ₂ WS ₄ (<u>B₁</u>)
M—M	2.748 [19]	2.754 [20]	2.723 [7]	2.728 [6]
M—μ ₃ —S	2.346 [4]	2.341 [5]	2.338 [4]	2.335 [8]
M—μ—S	2.304 [11]	2.295 [14]	2.283 [11]	2.281 [7]
M—O (Hnta)	2.109 [18]	2.113 [13]
M—O (H ₂ O)	2.18 [3]	2.17 [1]
M—N	2.315 [7]	2.310 [9]		

研 究 員 規 則

第1条 岡山理科大学情報処理センター（以下「センター」と呼ぶ）規程第4条および第7条にもとづく研究員の取扱いは、この規則によるものとする。

（目 的）

第2条 センターに設置された計算機システムを利用して行う学術研究および技術開発を促進するために研究員をおく。

（資 格）

第3条 本学教員は、個人または研究グループ単位で申請し、認可されると、研究員の資格を得ることができる。

2. 研究員の資格は、毎年5月1日から翌年3月15日までの期間有効とする。

（活 動）

第4条 研究員は、各テーマごとに認可された範囲内の計算機使用時間と消耗品量が無償で用いて、研究開発活動を行う。但、この範囲を超過する場合は、有償とする。

2. 研究員は、資格を有する期間内に、研究報告書を提出しなければならない。

3. 研究員が、前項の報告書以外に成果を公表する場合は、当センターを利用した旨、明記しなければならない。

4. 研究員は、作成したプログラムを公開し、他の教員が利用できるよう整備しなければならない。

（手 続）

第5条 申請は、毎年1月中に所定の申請書を用いて運営委員会へ提出するものとする。テーマの選択は、センターの計算機システムを用いて行う研究開発に関するものとする。

2. 運営委員会は、提出された申請書に基づき、毎年4月中に認可し予算確定後すみやかに無償で使用できる資源の配分を決定通知する。

3. 研究成果の提出は、運営委員会へ行うものとする。

4. センターは、前年度の研究報告をまとめて公表しなければならない。

5. 計算機システムの使用にあたっては、センターの運用規則に従って行うものとする。

（そ の 他）

第6条 その他必要な事項については、別途運営委員会で審議する。

付則1. この規則は、昭和54年3月14日から施行する。

付則2. この規則は、昭和55年4月16日から施行する。