

ISSN 0914-3394

研究員報告書

第 13 号

(1992. 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. 180°イオン散乱によるCu (110) 表面の解析 | | |
| 教養部 | 竹内 渉 | 1 |
| 2. いくつかの量子状態が強く関与した場合の共鳴散乱問題 | | |
| —多変数関数の極小値のSearch— | | |
| 教養部 | 宮川 和也 | 9 |
| 3. GAUSSIAN90のインストールと簡単な入力方法 | | |
| 理学部・化学科 | 重富 康正 |13 |
| | 小谷 昌弘 | |
| | 山口 敏彦 | |
| 4. X線回折による物理吸着層の構造解析 | | |
| 理学部・化学科 | 森重 国光 |19 |
| 5. X線結晶構造解析プログラムの整備(II) | | |
| 理学部・化学科 | 柴原 隆志 |23 |
| 6. The stopping power and the effective charge of a singly charged helium ion | | |
| 理学部・化学科 | Toshiaki KANEKO |25 |
| 7. 電子的阻止能の評価 | | |
| 理学部・応用物理学科 | 中川 幸子 |33 |
| 8. 1サイトモデルによる実在分子のポテンシャル関数の決定 | | |
| 工学部・応用化学科 | 宮野 善盛 |35 |
| 9. 大分類用の特徴量を用いた部分空間法による手書き漢字識別 | | |
| 工学部・電子工学科 | 大倉 充 |37 |
| 工学部・電子工学科 | 玉井 章利 | |
| 工学部・電子工学科 | 塩野 充 | |
| 工学部・電子工学科 | 橋本 礼治 | |
| 10. バナジウム酸化物と結合した β -メタリルロジウム錯体の構造解析 | | |
| 分析センター | 赤司 治夫 |43 |
| 11. 硫黄架橋クラスター錯体のX線構造解析 | | |
| 理学研究科・材質理学専攻 | 山崎 幹緒 |47 |

180°イオン散乱によるCu(110)表面の解析

教養部 竹内 渉

概要

Cu(110)表面の $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ および $[001]$ 方向に1.5 keV He⁺イオンを入射させた場合の180° He中性原子散乱(NICISS)強度を3原子散乱モデル(three-atom scattering model; THASM)を用いて、実験結果と比較検討した。

1. 緒言

keV領域の低エネルギーイオン散乱(low energy ion scattering; LEIS)の特殊化である、即ち、散乱角 θ_L を180°にセットする直衝突イオン散乱分光法(impact collision ion scattering spectroscopy; ICISS) [1,2]を用いると、入射角の臨界角が決定され、シャドーコーンの大きさを定量的に評価することが可能になる。その結果、結晶表面構造解析の1つとして180° ICISSを利用する方法がある[3-7]。180° ICISSを用いると、結晶表面第1層原子は当然の事、ブロッキング効果に影響されずに第2, 3, 4層の原子まで観測することが可能である[5-7]。従って、表面下の数層原子の位置を正確に決定する為に $\theta_L=180^\circ$ である表面散乱が最近注目されており、Niehusグループの180° NICISS [3, 4] や青野等のCAICISS [5-7] によって表面研究が行われている。

Spitzl等 [8] は図1に示されているCu(110) 清浄表面の $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ および $[001]$ 方向に1.5 keV He⁺イオンを入射させた場合、表面から測った入射角 α に対する180° He中性原子散乱(neutral impact collision ion scattering spectroscopy; NICISS)強度を観測した。それらの測定結果が図2から図4までに表されている[8]。但し、実験は130Kで行われている。 $[1\bar{1}0]$ 方向入射の図2において、3のピークが発生しており、それらのピークはそれぞれ概略的に描かれているHe粒子の軌道を持つフォーカシング効果に由来する。尚、ピークの記号は軌道に対応し、添字の数字はHe粒子がフォーカシングする場合、何番目の原子層と何番目の原子層の寄与によるのかを表す。また、図3で示されている $[1\bar{1}2]$ 方向入射ではフォーカシング効果により3つのピークが観測されている。さらに、図4の $[001]$ 方向入射において、4つのピークがフォーカシング効果によって生じている。ところで、FCC結晶であるCu(110)面は表面緩和していることがよく知られている[9]。従って、これらの180° NICISS強度の測定結果よりCu(110)面におけるフォーカシング効果の由来を解析する為に、また表面緩和を定量的に議論する為に3原子散乱モデル(three-atom scattering model; THASM)を用いて数値計算した。

2. 3原子散乱モデル(THASM)

固体表面における 180° 後方散乱強度は図5で示されているTHASMを用いて計算できる。THASMの詳細は他で述べられている[10, 11]。ここでは、主な特徴のみを記載する。THASMでは入射イオンは3個の原子と相互作用する、即ち、原子Aは入射イオンを小さな角度で散乱し、原子Cは大角散乱を生じる。その後、さらに出射過程で原子AとBは入射粒子を小さな角度で散乱する。第1番目の衝突において、出射の漸近線は入射の漸近線と或る点で交差する。その点は標的原子Aの入射漸近線上への射影よりも距離 Δ_1 だけ前にある。この効果はその他の衝突に対しても応用されている。また、いまの衝突問題は衝突が入射粒子と3個の原子を含む平面内で起きるとして取り扱われている。

ここで、衝突時間と標的原子の熱振動周期との差に注目しなければならない。Cu(110)表面の $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ および $[001]$ 方向に1.5 keV He⁺イオンを入射させた場合、He粒子が図5のように原子AとCの間を通過する為に 10^{-15} sec オーダーの時間がかかる。一方、固体における原子の熱振動周期は 10^{-13} sec オーダーである。従って、入射粒子の入射過程と出射過程との間で、原子AとBは位置を変えないと仮定することは正当である。

また、入射粒子として1.5 keV 不活性ガスHe⁺イオンを用いたICISSは散乱過程において、He⁺イオンのかなり高い中性化を経験するが、中性化効果はいまのTHASMでは考慮されていない。何故なら、 180° He中性原子散乱強度を評価している為である。

3. 結果

入射角 α に対する 180° He NICISS強度のピーク位置 α_m は原子間ポテンシャルとして用いたMolièreポテンシャルのFirsov遮蔽半径に対するスケーリング・ファクター CA に大きく依存する[10, 11]。1.5 keV He⁺→Cuの場合、 $CA=0.65$ を用いたTHASMの計算結果の α_m は実験結果の α_m と比較的に一致することが判明した。THASMによる 180° He NICISS強度の計算結果が各入射方向に対して、図6から図8までで示されている。但し、いまのTHASMでは表面熱振動は等方的であるとして取り扱われている。各ピークの由来はSpitzl等[8]の解析の由来と一致する。しかしながら、各ピーク強度の大小関係に関して計算結果と実験結果間とはかならずしも一致しない。このことはTHASMでは散乱過程を簡素化にして2次元的に取り扱っている為に、表面下の原子層の 180° 散乱への寄与を正確に評価していないことによる。一方、散乱過程を3次元的に取り扱える計算機シミュレーション・コードを用いて 180° He NICISS強度を求めることは困難である。何故なら、HeとCuとの衝突問題における 180° 散乱断面積は非常に小さい為に、統計的な誤差が大きくなり 180° NICISS強度を定量的に評価できないことによる。

4. まとめ

1.5 keV He⁺イオンをCu(110)面の $[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}2]$ および $[001]$ 方向に入射させた場合、

Spitzl等によって測定された 180° He NICISS強度をTHASMを用いて評価した。その結果、フォーカシング効果による各ピークの由来はSpitzl等の解析結果の由来と一致した。

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. **B2** (1984) 374.
- [3] H. Niehus, Nucl. Instr. and Meth. **B33** (1988) 876.
- [4] R. Spitzl, H. Niehus and G. Comsa, Rev. Sci. Instrum. **61** (1990) 760.
- [5] M. Katayama, E. Nomura, K. Kanekama, H. Soejima and M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. **B33** (1988) 857.
- [6] M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chassé, D. Choi and M. Kato, Nucl. Instr. and Meth. **B37/38** (1989) 264.
- [7] I. Kamiya, M. Katayama, E. Nomura and M. Aono, Surf. Sci. **242** (1991) 404.
- [8] R. Spitzl, H. Niehus, B. Poelsema and G. Comsa, Surf. Sci. **239** (1990) 243.
- [9] M. Copel, T. Gustaffson, W.R. Graham and S.M. Yalisove, Phys. Rev. **B33** (1986) 8110.
- [10] 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.
- [11] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Surf. Sci. (in press).

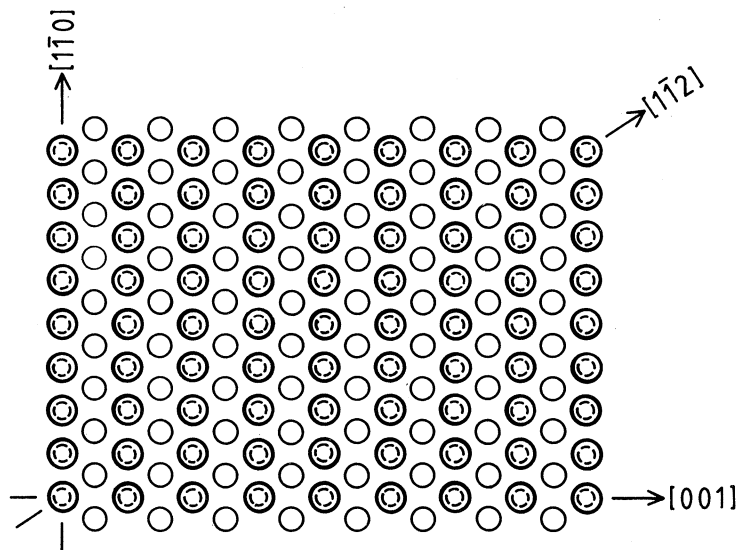


図1. Cu(110)表面のトップビュー。但し、大きな○印は第1層原子、小さな○印は第2層原子、○印は第3層原子を表す。

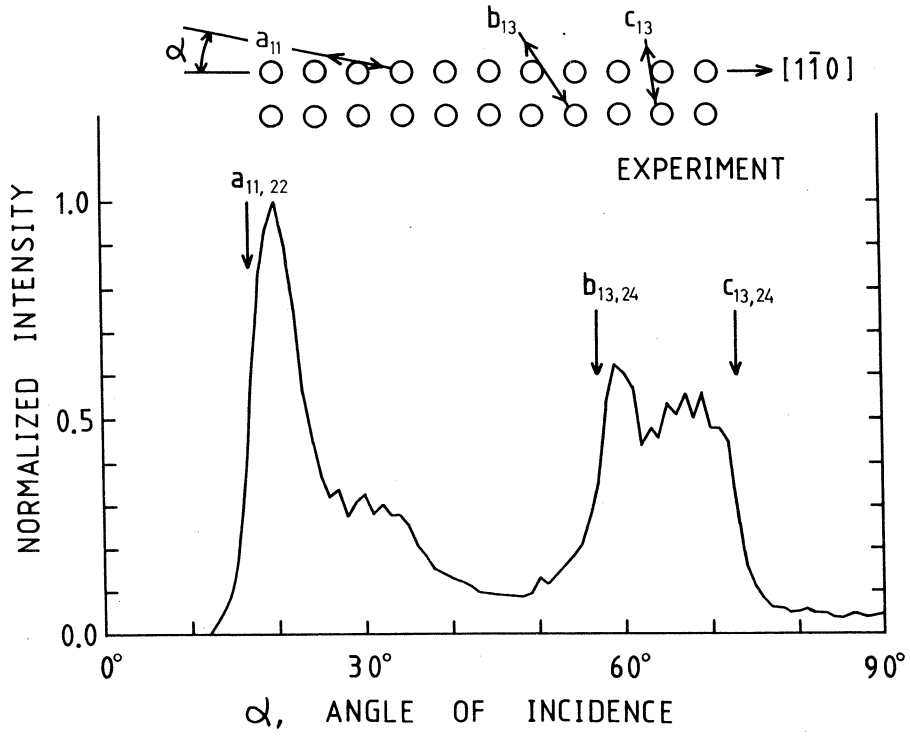


図2. Cu(110)面の $[1\bar{1}0]$ 方向入射に対する 180° He NICISS強度の実験結果。但し、ピークの記号は軌道の記号に対応する。また、添字の数字はフォーカシングに関する原子層の組み合わせを意味する。

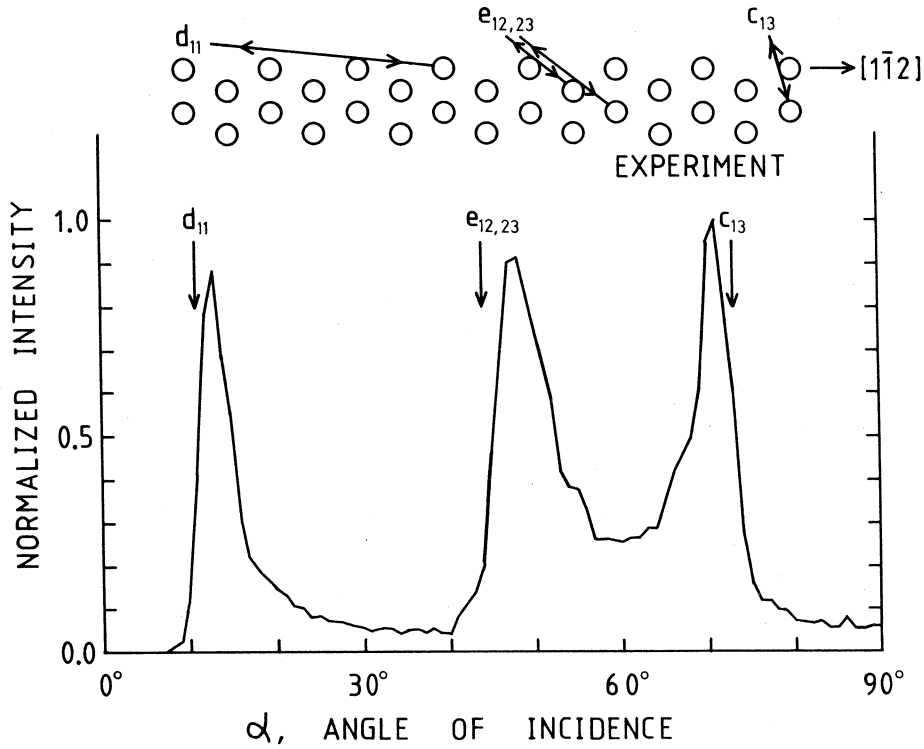


図3. $[1\bar{1}2]$ 方向入射を除いて図2と同じ。

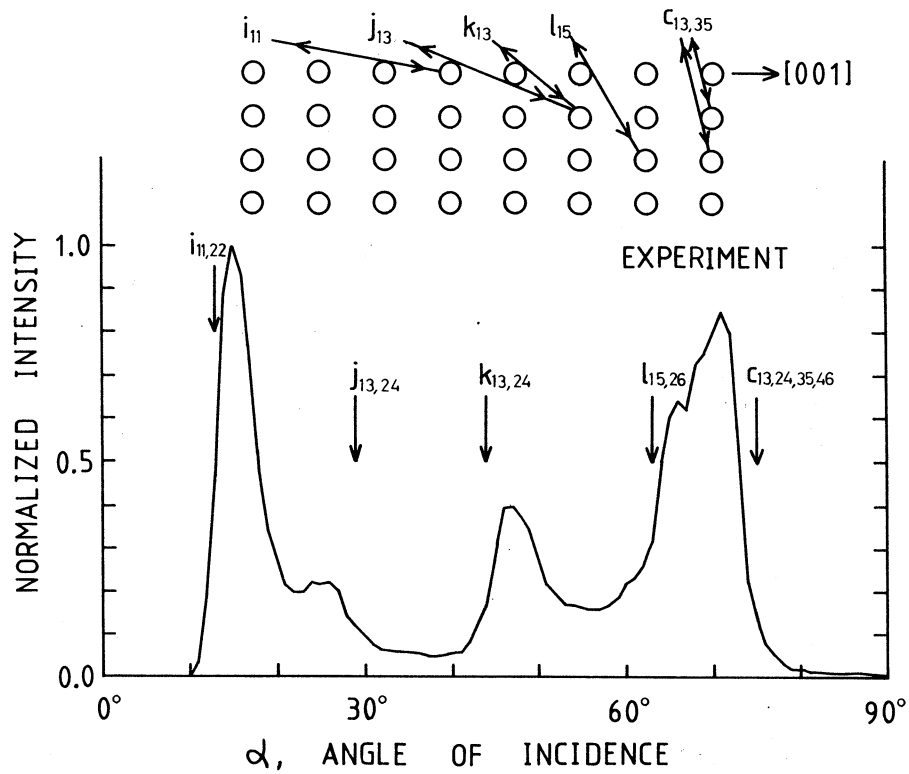


図4. $[001]$ 方向入射を除いて図2と同じ。

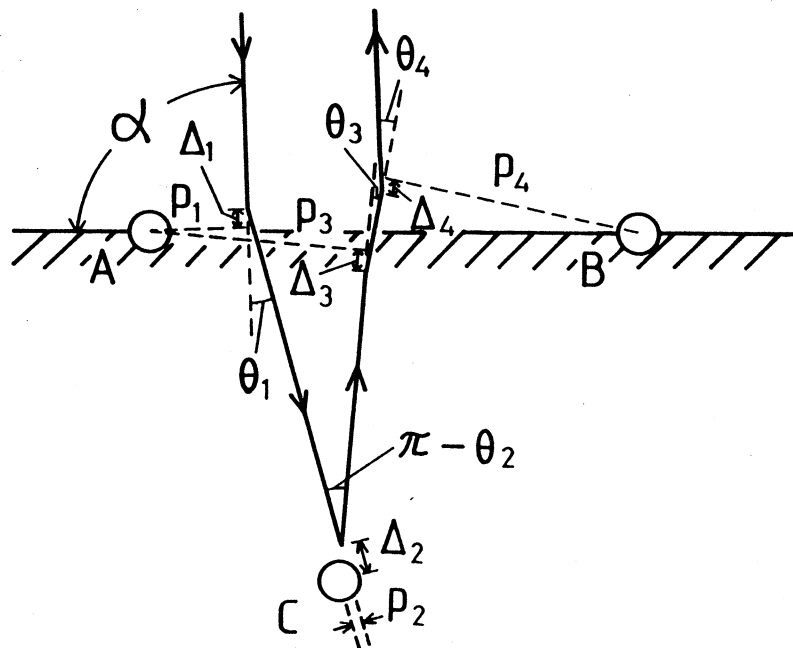


図5. 3原子散乱モデル(THASM)。但し、 p_1 , p_2 , p_3 , p_4 は衝突係数であり、 θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 はそれぞれ p_1 , p_2 , p_3 , p_4 に付随した実験系における散乱角である。

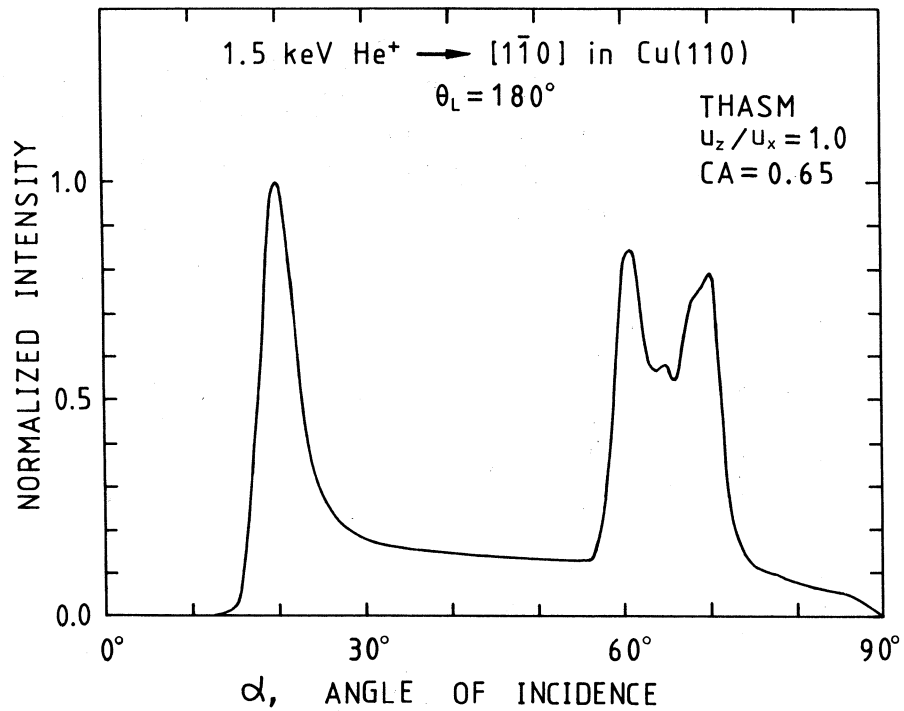


図6. Cu(110)面の [110] 方向入射に対する180° He NICISS強度の THASM 結果。但し、表面熱振動は等方向であるとみなし、実験と同様に温度は130Kである。また、 u_x と u_z はそれぞれ表面に対して平行、垂直方向のRMS熱振動振幅である。

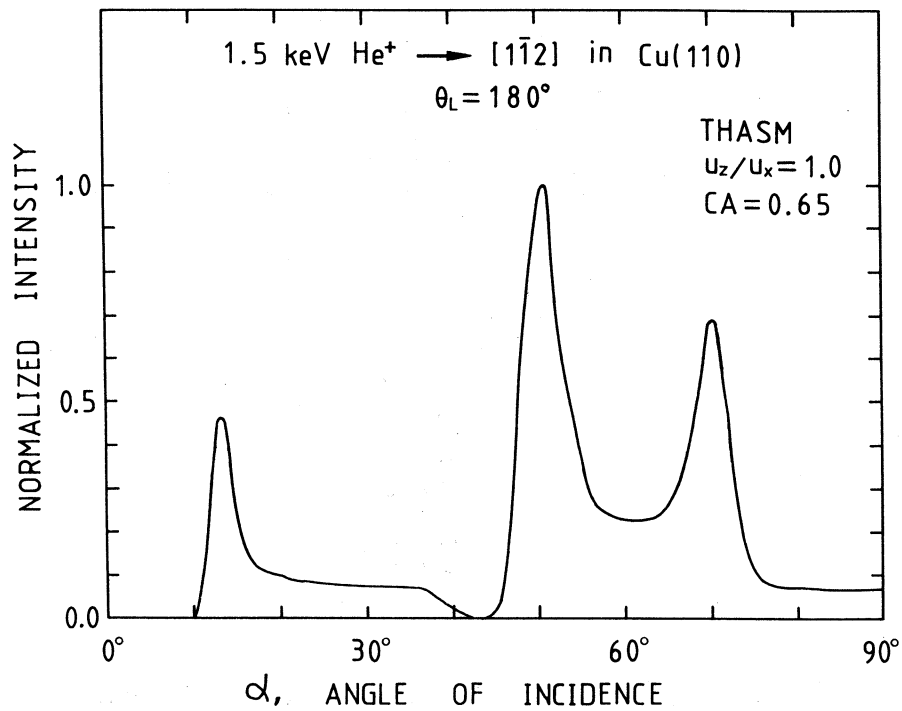


図7. [112] 方向入射を除いて図6と同じ。

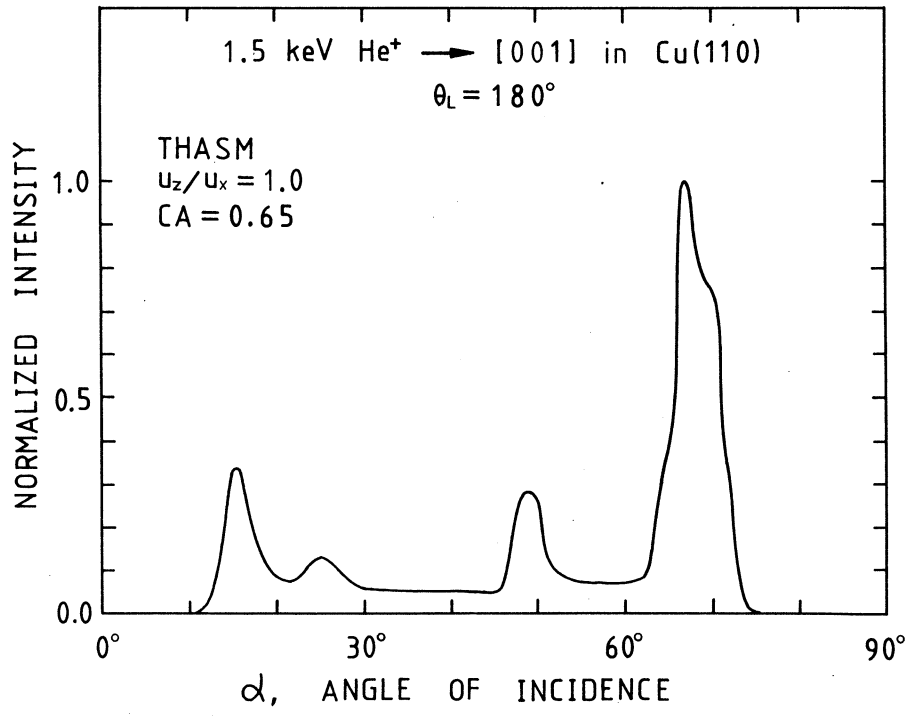


図8. [001] 方向入射を除いて図6と同じ。

いくつかの量子状態が強く関与した場合の共鳴散乱問題 —多変数関数の極小値のSearch—

教養部 宮川和也

1. はじめに

量子力学系における“共鳴”散乱の問題は、量子力学の教科書にしばしば見られるようによく調べられている。しかし、それは単一の量子状態のみが関与した場合 (Single Channel 問題) であって、複数の量子状態が関与した場合 (Many Channel 問題, または、現象論的な虚数の相互作用を用いた場合) の共鳴についてはあまり知られていない。

ところが最近、複数の量子状態 (チャンネルと呼ぶ) が関与する系の散乱, 反応において、非弾性チャンネルの threshold 近傍の散乱断面積に顕著な Peak および Cusp が相次いで発見され、いかなる物理的な状態とみなしてよいか論議をよんでいる¹⁾。 $K^- + {}^4\text{He} \rightarrow \pi^- +$ (その他), $\pi + \pi \rightarrow K + \bar{K}$ などストレンジクォークからなる粒子が関与した反応にしばしば見られることも印象的である²⁾。

筆者は、物理的な意味合いはともかく、このような状態は、散乱振幅をエネルギーの複素平面に解析接続したときの極構造によって説明しようと考えている。おそらく、多チャンネル散乱問題に固有な現象であると思われる。今回、同じような Cusp が見られる $p + \alpha \rightarrow d + {}^3\text{He}$ 反応³⁾ に対してチャンネル結合法を用いた解析を試みた。標題のように、エネルギーの複素平面上で定義された散乱振幅の極 (グリーン関数の分母の零点による) を search してみた。その結果について報告する。

2. 多チャンネル分離型相互作用による散乱振幅

多チャンネル問題において、散乱振幅をエネルギーの複素平面上で取扱いやすい定式化を考える。具体的には、 $p + \alpha \leftrightarrow d + {}^3\text{He}$ の 2 チャンネル問題を想定して

$$V = |g\rangle \lambda \langle g| \quad (1)$$

の分離型相互作用をとる。ただし、form factors $|g\rangle$, $\langle g|$ はベクトル

$$|g\rangle = \begin{bmatrix} C_1 |g_1\rangle \\ C_2 |g_2\rangle \end{bmatrix}, \quad \langle g| = [C_1 \langle g_1| \quad C_2 \langle g_2|] \quad (2)$$

である。従って、相互作用 V は 2×2 の行列となる。ここで、チャンネル 1 は $p + \alpha$, チャンネル 2 は $d + {}^3\text{He}$ に割り当てる。この相互作用による散乱振幅は次のように表される。

$$t(e) = |g\rangle \tau(e) \langle g|, \quad (3)$$

$$\tau(e) = \left[\lambda^{-1} - C_1^2 \langle g_1 | G^{(1)}_0 | g_1 \rangle - C_2^2 \langle g_2 | G^{(2)}_0 | g_2 \rangle \right]^{-1} \quad (4)$$

ここで、 $G_0^{(i)}$ はチャンネル*i*の相互作用を含まないグリーン関数であり、この系のエネルギー*e*の関数である。

さて、伝播関数 $\tau(e)$ を e の複素平面上で考える。あるエネルギー e_0 で Schrödinger 方程式が固有状態（束縛状態）をもつとき、 $\tau(e_0)$ の分母 = 0 である。すなわち、 $\tau(e)$ はこのエネルギーで pole となる。 $\tau(e)$ の pole は、束縛状態に対応するだけでなく、 e が有限の虚数部分をもつとき、いわゆる“反束縛状態”、“共鳴状態”などの非物理的な pole にも対応する。これらの非物理的な pole が観測可能な状態、たとえばエネルギー複素平面の実軸の正の部分に近づいたとき、散乱断面積などの観測量に影響をおよぼす。

3. 散乱振幅の極のSearchとその結果

さて、式(1)の相互作用の parameter は $p + \alpha$ 弾性散乱を再現するように決定したものを使う⁴⁾。弾性散乱の断面積の様子を図1に示している。 $p + \alpha \rightarrow d + {}^3\text{He}$ の threshold 23.02 MeV

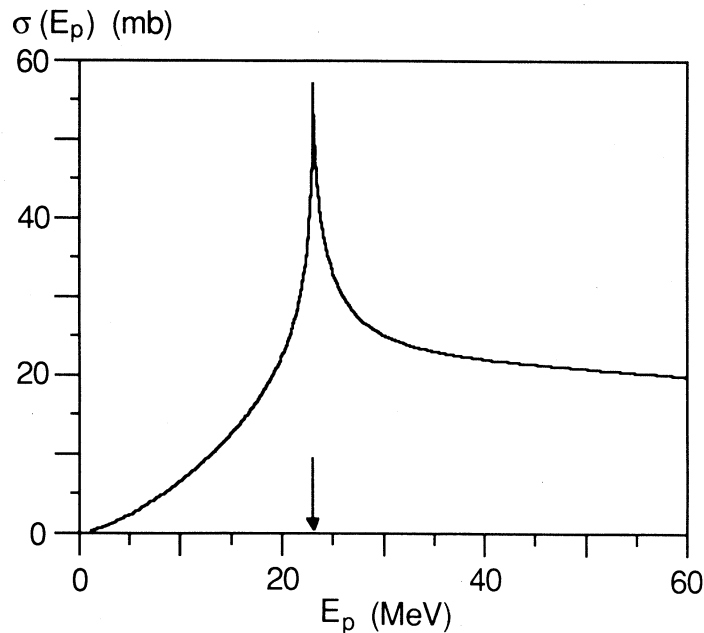


図1. $p + \alpha$ 弾性散乱の D3/2 部分波のみによる断面積。横軸は、中性子の入射エネルギー（実験室系）。実線は、Miyagawa et al.⁴⁾の相互作用による断面積（この相互作用は実験をほぼ再現する）。矢印は、 $p + \alpha \rightarrow d + {}^3\text{He}$ の threshold 23.02 MeV を示しており、図のように、ほぼこのエネルギーに Cusp が見られる。

(重心系で18.4MeV) のきわめて間近に鋭い Cusp が見られる。この相互作用に対して(4)式の τ の分母の零点を search した。ところが、よく知られているようにエネルギー e は $e = \frac{p^2}{2\mu}$ で定義された複素平面上の運動量 p ($e = \frac{p^2}{2\mu}$) に対して 2 価であるため、 p の複素平面上で τ を考えたほうがよい。しかし、今の場合 2 チャネル問題でチャネル 1 とチャネル 2 とでは threshold がずれている (つまり、グリーン関数 $G_0^{(i)}$ の branch point がずれている)。そのため、各チャネルの運動量 p_1, p_2 は $p_1 \neq p_2$ であり、それでは、どうも見通しが悪い。この辺の事情は、多チャネル散乱問題のおもしろい点であるが詳述する余裕はないので結果的にいうと、 (p_1, p_2) の組に対して 1 対 1 になるようなある変数⁵⁾の複素平面上に τ を射影する。そしてその複素平面上で τ^{-1} の零点を search する。

Search には、大阪大学大型計算機センターライブラリーにある、小谷恒之氏作成のコード SIMPLX を用いた。これは、Simplex 法⁶⁾をもとにして書かれた極小値の search program である。Search の結果 $p_1 = 0.83 + 0.01i$, $p_2 = -0.08 - 0.22i \text{ fm}^{-1}$, エネルギーにして $e = 17.7 + 0.6i \text{ MeV}$ の位置に pole のあることがわかった。これは $p + \alpha \rightarrow d + {}^3\text{He}$ の threshold $e = 18.4 \text{ MeV}$ に非常に近い。また、非物理領域の pole である。この pole に対応する状態は、共鳴状態とどういう関係にあるのか興味深い。また、Threshold 近傍の pole と断面積もしくは散乱位相差との一般的な関係がわかれば非常に有益であり、現在相互作用の強さ、形をいろいろ変えて解析している。

参考文献

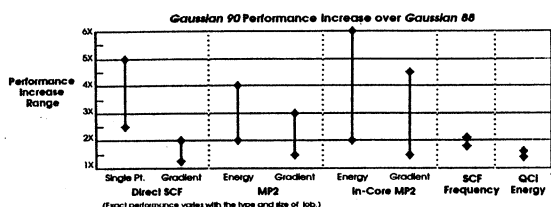
- 1) See, for example, *Particle Production Near Threshold* ed. H. Nann and E. J. Stephenson (American Institute of Physics, New York, 1991)
- 2) R. S. Hayano Nucl. Phys. **A508** (1990), 99c ;
F. Cannata. J. P. Dedonder and L. Lesniak. Phys. Lett. **B207** (1988), 115.
- 3) G. R. Plattner. A. D. Bacher and H. E. Conzett. Phys. Rev. **C5** (1972), 1158.
- 4) K. Miyagawa. Y. Koike. T. Ueda. T. Sawada and S. Takaga. Prog. Theor. Phys. **74** (1985), 1264.
- 5) R. G. Newton. *Scattering Theory of waves and Particles* (Springer-Verlag. New York. 1982), P530.
- 6) J. a. Nelder and R. Meads. Computer J. **7** (1965), 308.

GAUSSIAN90のインストールと簡単な入力方法

重 富 康 正 小 谷 昌 弘 山 口 敏 彦

1. 緒言

GAUSSIAN90は、量子化学計算用プログラムとして高い評価をうけているGAUSSIANシリーズの最新バージョンである。本プログラムの特色は、以下の表に示すように、これまでに比べて計算速度が高速化され、新たなオプションが追加されていることである。



Comparing Major *Ab Initio* Quantum Chemistry Programs

| Methods and Features | Gaussian 90 | CADPAC | Spartan [†] | Gamess |
|--|-----------------------|-----------------|----------------------|-----------------------|
| SCF Energies: | | | | |
| Conventional Method | yes | yes | yes | yes |
| Direct Method | yes | no [‡] | no | no |
| In-Core Method | yes | no | yes | no |
| SCF Gradients and 2nd Derivatives: | | | | |
| Conventional Method | yes | MO basis only | no | MO basis only |
| Direct Method | yes | no | no | no |
| In-Core Method | yes | no | no | no |
| QCSCF (Conventional and Direct) | | | | |
| ROIIF | yes | yes | no | yes |
| GVB | yes | no | no | yes |
| CASSCF | yes | no | no | yes |
| MP2 Energies: | | | | |
| Conventional Method | yes | yes | no | RHF only |
| Direct and Semi-Direct Methods | yes | no | no | no |
| In-Core Method | yes | no | yes | no |
| MP2 Gradients: | | | | |
| Conventional Method | yes | yes | no | RHF only |
| Direct and Semi-Direct Methods | yes | no | no | no |
| In-Core Method | yes | no | no | no |
| MP2 2nd Derivatives: | | | | |
| Closed Shell | numeric only | yes | no | numeric only |
| Open Shell | numeric only | numeric only | no | no |
| MP3 Energies | yes | yes | no | no |
| MP4 Energies | yes | no | no | no |
| CI (Ground State) | yes | no | no | yes |
| QCI Energies and Gradients | yes | no | no | no |
| General Excited States: | | | | |
| Energies—Conventional Method | yes | no | no | yes |
| Energies—Direct Method | yes | no | no | no |
| Gradients | yes | no | no | no |
| Semi-Empirical Methods | | | | |
| Multipole Moments | yes | no | no | no |
| Polarizabilities & Hyperpolar. | hexadecapole | hexadecapole | dipole | octapole |
| IR Intensities | yes | yes | no | yes |
| Raman Intensities | yes | yes | no | no |
| Reaction Path Following (IRC) | 2 nd order | no | no | 1 st order |
| Mode-Walking to Transition States | yes | no | no | no |
| Automatic Database Archiving | yes | no | no | no |
| Built-in Restartability | yes | no | no | no |
| Interfaces to Other Programs | 11 | 0 | 0 | 0 |
| [†] This feature will be in CADPAC version 5.0, scheduled for release in the 3 rd quarter of 1990. | | | | |
| [‡] There is currently no released version of Spartan; its exact features are still very uncertain. | | | | |

当研究室で、このプログラムパッケージを契約・購入したので、そのインストールと簡単な操作方法について報告する。

2. インストール方法

本学FACOM-M380へのインストールについて述べる。

- 1) 購入したソーステープから以下のJCLを使ってプログラムファイルを読み込む。

The first data set on the distribution tape should be read by submitting a batch job containing JCL similar to the following:

```
//USERIDA JOB ACCOUNT, USERID, CLASS=A, MSGCLASS=X, NOTIFY=USERID
//*
//READ1 EXEC PGM=JSDGENER
//SYSIN DD DUMMY
//SYSPRINT DD SYSOUT=*
//SYSUT1 DD DISP=(OLD,KEEP), UNIT=TAPE, VOL=SER=G90,
// DCB=(DEN=4, OPTCD=Q, LRECL=80, BLKSIZE=8000, RECFM=FB),
// LABEL=(1, NL)
//SYSUT2 DD DSN=USERID.G90.FILE1, DISP=(NEW, CATLG), UNIT=SYSDA,
// DCB=(RECFM=FB, LRECL=80, BLKSIZE=3120), SPACE=(3120, (100, 20))
//
```

これにより、データセット中にG90. FILE1がカタログされる。

- 2) G90. FILE1の利用者コード、課金ナンバーおよびジョブクラスを修正し、本学のディスクユニットを入力する。また、文字列“VP, NOVS, NOVMSG”をすべて、“OPT(3)”に変更する。

以上の修正の後、実行するとG90. CNTLが作成される。

- 3) G90. CNTL中のメンバCREATEを呼び出して実行する。この後、以下のデータセットが作成される。

```
G90. A S M
G90. C N T L
G90. E X E
G90. F O R T 7 7
G90. M A C L I B
G90. O B J
G90. O U T P U T
G90. T E S T
G90. U T L I B
```

この時点でインストールに必要なデータセットの容量が決定され、ディスクスペース

150Mバイトが必要である。

ここから後の4) から12) の操作において、本プログラムのソースコードに、エラーの生じることがある。このため、まず、エラーとして認識されるプログラム行末の“\$”マークを消去する。次に、プログラム内のコメント文を宣言する行頭の“C”にフォートラントで認識されない小文字が含まれているため、これらをすべて大文字に変換する。

- 4) G90. CNTL中のメンバMAKEREADを呼び出し実行する。この後、G90. EXE中にメンバ名READが作成される。このプログラムは、残るデータを磁気テープから読み込むプログラムとなる。
- 5) G90. CNTL中のMAKEPREPメンバを呼び出し実行する。これにより、磁気テープのデータの前処理プログラムを作成する。
- 6) 購入テープからの残りのデータセットを読み込むため、G90. CNTL中のREADTAP 1およびREADTAP 2メンバを呼び出しそれぞれ実行する。この結果、以下の各データセットにメンバが作成される。
G90. A S M に12メンバ
G90. F O R T 77 に83メンバ
G90. M A C L I B に3メンバ
G90. O U T P U T に154メンバ
G90. T E S T に155メンバ
- 7) G90. C N T L中のASSEMBLEメンバを呼び出し実行する。実行結果は、G90. UTLIB内のロードモジュールにストアされる。
- 8) G90. FORT77中のSITEDEFSメンバのフォートランファイルを本学FACOMに適合するよう変更する。
- 9) G90. cntT中のFORTUTILメンバを呼び出し実行する。
- 10) G90. CNTL中のFORTMDメンバを呼び出し実行する。結果として、G90. UTLIB内に120メンバがストアされる。
- 11) G90. CNTL中のFORTLINKSメンバを呼び出し実行する。これによりGAUSSIAN90のリンクがコンパイルされ、G90. OBJに各リンクのオブジェクトコードがストアされる。
- 12) G90. CNTL中のFORTSERVメンバを呼び出し実行する。この結果、G90. OBJに70メンバが作成される。

ここで、本プログラムから一部を削除する必要がある。なぜなら、このプログラムは、本来最大容量（リージョン）として、8Mバイトを確保できることを前提にして作られているが、本学センターの確保できる容量は6Mバイトしかないためである。そこで、通常の使用には差し仕えが無く、あまり使用されることが少ないと思われる、以

下のオプションを削除する。

G90. UTLIB中の

VDIP

VGETIP

VGTIP1

13) G90. CNTL中のLINKEDITメンバを呼び出し実行する。これにより、実行モジュールが作成される。

ただし、12) での処置により、

LINK1002, LINK1110, LINK307,

LINK502, LINK508, LINK703,

LINK906, LINK914

に外部参照未解決のエラーが生ずる。これらは無視する。

14) G90. CNTL中のLINKSERVメンバを呼び出し実行する。これにより、ユーティリティプログラムが作成され、G90. EXEにストアされる。G90. EXEは、インストール終了時に73メンバを含む。

15) G90. CNTL中のTEST00からTEST18のメンバをそれぞれ実行し、テストデータを実行する。テストデータの出力はG90. OUTPUTに供給される。

12) での処置があるため、実際の実行には、INT=DVRYS, DNVRYISの二つの積分ルーチンが使用できず、プログラムオプションのCHARGEとSOLVESTが使用できない。従って、すべてのテストデータが順調に終了するわけではないが、ほぼ満足できる結果を得ている。

3. 運用

次にプロセッサを用いての実行の仕方を簡単に説明する。我々は入力用のJCLを短くするために、図1のようなコマンドプロセッサを作成した。実際の入力は、図2のJCLからおこなった。CHARS=AS10の指定はプリンタ出力時に、英小文字コードを用いるためである。この指定が無いと、端末の機種によっては英小文字がコードの重なるカタカナで出力される。

Gaussian90は総原子数が10数個までの分子あるいは、そのモデルであれば低い基底関数による計算が手軽に行える。しかし精密な計算を行うほど実験値とよく一致する反面、出力と計算時間が急激に膨大になるので注意が必要である。適当な計算の原理やオプションの選択、Zマトリックス作成上の詳細は多数の成書・文献があるのでそちらを参考にされたい。

図1 コマンドプロセッサ

```
000001 //*
```

```
000002 //① PROC
```

```

000003 //G90 EXEC PGM=GAUSS90, TIME=120,
COND=EVEN, REGION=6144K
000004 //STEPLIB DD DEN=②. ③. EXE, DISP=SHR
000005 //FT05F001 DD DDNAME=INPUT
000006 //FT06F001 DD SYSOUT=*,CHARS=AS10
000007 //FT07F001 DD DUMMY
000008 //CMDIN DD DUMMY
000009 //CMDOUT DD SYSOUT=*,CHARS=AS10
000010 //*

```

①：プロセッサ呼びだし名（メンバと同一名を使用）

②：ロードモジュール所在ID ③ロードモジュール名

図2 実行用JCL（例：水分子）

```

000001 //ユーザーID# JOB CASS=①,MSGCLASS=②,MSGLEVEL=(1,1),TIME=③
000002 //JOBPROC DD DSN=ユーザーID. ④. ④. DISP=SHR
000003 // EXEC ⑤
000004 //INPUT DD *
000005 $RUNGAUSS 「以下Gaussian90入力行」
000006 # AM1 OPT ⑥
000007
000008 WATER OPTIMIZATION
000009
000010 0, 1 ⑦「以下Zマトリックス」
000011 0 ⑧
000012 H, 1, R
000013 H, 1, R, 2, A
000014
000015 R=0.96
000016 A=104.5
000017
000018 /*
000019 //

```

①②③：ジョブの大きさにより変更する。④：コマンドプロセッサの所在をデータセット。

⑤：プロセッサ呼びだし名，⑥：計算オプションの指定，⑦多重度，⑧：以下Zマトリックス本体

今後，本プログラムを利用を希望される方，また，利用後外部に論文報告される場合には，著作契約者である重富教授に一言ご連絡下さいますようお願い致します。また，これと関連して，本プログラムの本学外のハードウェア上での実行はご遠慮ねがいます。

最後にこのプログラムパッケージ使用に際し，きめ細かいご指導をいただきました，加藤先生，和佐田先生そして計算機センターの方々にこの場をかりてお礼申し上げます。

X線回折による物理吸着層の構造解析

化学科 森重国光

1. 緒言

グラファイト上に吸着したtert-ブタノール2分子層膜のX線回折測定を行い、回折パターンのシミュレーション結果との比較から吸着構造を求めた。

2. 結果と考察

n-ブタノールと枝分れ異性体の sec-ブタノール、イソブタノールおよび tert-ブタノールの吸着温線を測定したところ、tert-ブタノールの吸着が特異的であることがわかった。すなわち、tert-ブタノールの第1吸着層は単分子層の厚みの吸着膜を形成できる量以上の分子を含む。グラファイトのような均一な表面上での気体の吸着は、表面のおよぼす引力が遠ざかるにつれて減少するため、気体の圧力が増すとともに1分子層の厚みの吸着膜がつぎつぎに形成されることがよく知られている¹⁾。表面の及ぼす引力が異なる1分子層目と2分子層目とが同時に形成されるとしたら、それら両層の分子間に特別な引力が働いていることが予想される。これらの点を明らかにするために tert-ブタノール吸着層のX線回折パターンを測定し、その構造を調べた。X線回折パターンとシミュレーション結果とを図1に示す。計算による指数付けから、2次元格子パラメータは $a = 0.642$, $b = 1.810\text{nm}$, $\beta = 94.0^\circ$ であることがわかった。2次元吸着層の構造はしばしばバルク結晶の最密結晶面の構造と似ている場合があるので、tert-ブタノールのバルク結晶の構造を調べた。バルク結晶は空間群 $P\bar{1}$ に属し、 $a = 0.6393$, $b = 0.9481$, $c = 1.5126\text{nm}$, $\alpha = 85.47$, $\beta = 79.60$, $\gamma = 76.01^\circ$, $Z = 6$ である²⁾。分子はa軸に沿ってラセン鎖状に配列し、水素結合によって結ばれている。単位格子内には互いに対称心によって転換できる2つのラセンがある。これら2種類のラセンはc軸に沿って交互に高さを変えながら並んでおり、したがって、(ac)面内にはラセンのひだ状配列が形成される。このラセンの直径は約0.9nmであり、ラセンのピッチは0.6393nmである。吸着層のa軸の長さはこのラセンのピッチと一致しており、またb軸の長さはラセン直径の約2倍であるので、バルク相中と同一のラセン構造が吸着層中でも形成されていると仮定してX線回折パターンのシミュレーションを行った。対称心で結ばれた2種類のラセンが表面上に同一の高さで交互に並んでいると考えた。単位格子は6分子を含み、計算した密度 (5.18分子/nm²) は吸着等温線測定により求められた密度 (5.24分子/nm²) とよく一致する。対称心で結ばれた2種類のラセンの相互位置をa軸およびb軸に沿って動かすことにより、図1の実線で示されるように実測パターンと計算パターンとのよい一致が得られた。パターン

の当てはめから決められた2次元の位置パラメータを表に示しておく。この表にはラセンの中心から計った高さ (Z成分) も一緒にのせてある。図2は吸着構造モデルを示す。グラフアイト表面上でtert-ブタノール分子はa軸に沿ってラセン鎖状に配列しており、水素結合によって結ばれている。tert-ブタノールの第1吸着層が表面の及ぼす引力の違いに打ち勝って2分子層の厚みの吸着膜を形成する原因が理解される。ひとつのラセンはラセンの1ピッチを構成する分子の中の2分子で表面に接触しており、一方もうひとつのラセンは3分子中のただひとつの分子で表面に接触している。この配列は2種類のラセン間の相互作用に都合が良いし、また表面上でのラセンの最密充填にもつながる。³⁾

参考文献

- 1) A.Thomy, X.Duval, and J.Regnier, Surf.Sci. Rep. 1,1(1981).
- 2) R.Steininger, J.H.Bilgram, V.Granlich, and W.Petter, Z.Krist.187,1(1989).
- 3) K.Morishige, K.Hayashi, K.Izawa, I.Ohfuzi, and Y.Okuda, Phys. Rev. Lett. 68, 2196(1992).

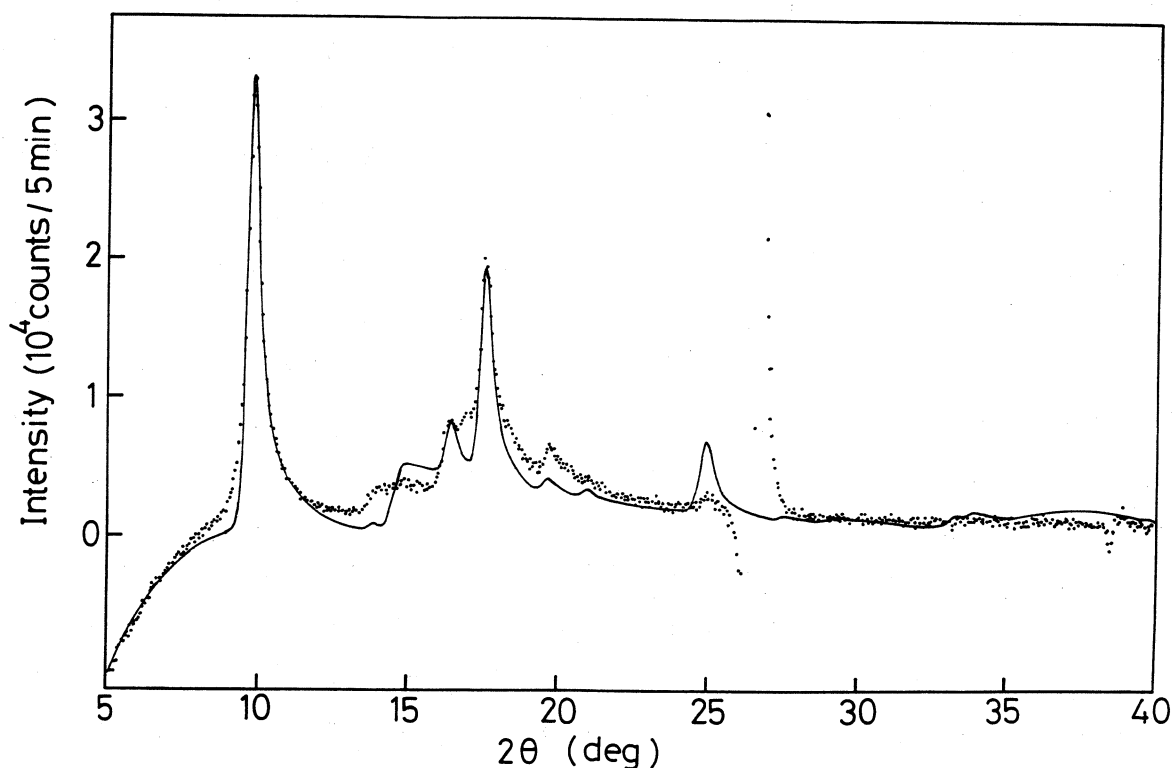


Fig.1 X-ray diffraction pattern of tert-butanol on graphite. The features around $2\theta=26^\circ$ come from the imperfect subtraction of the graphite (002) reflection. The solid line represents a fit due to the structure model as described in the text.

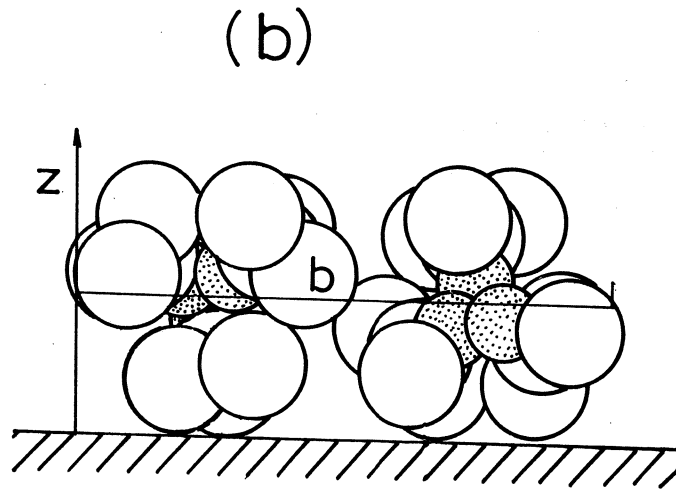
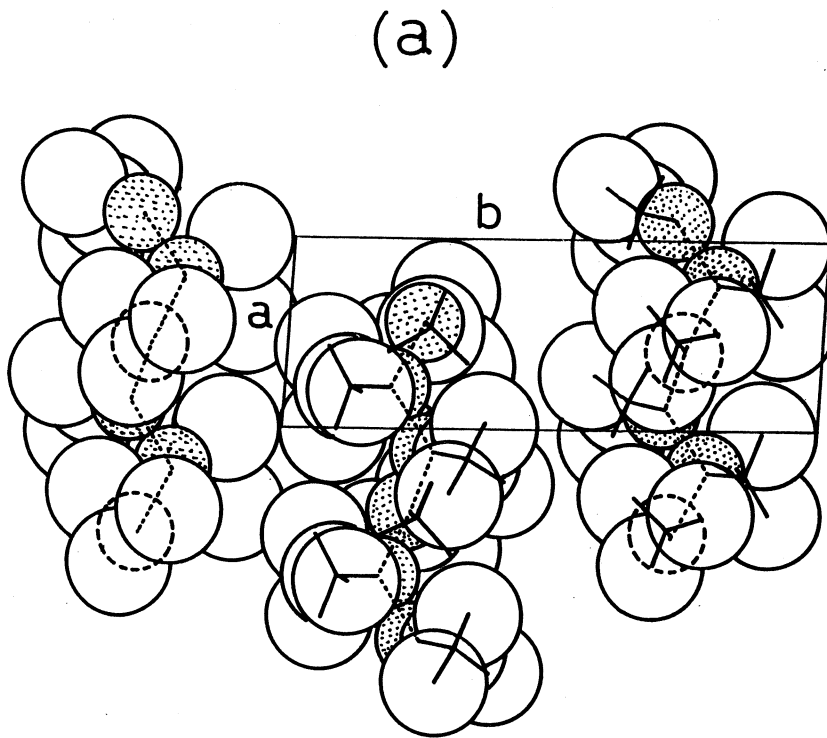


Fig.2 Probable structure of the bimolecular first layer in tert-butanol on graphite:(a) top view and (b) side view.

Table I. Fractional coordinates of molecules in the 2D unit cell and their z-components

| Atom | x | y | z (nm) |
|-------|--------|--------|---------|
| C(10) | 0.4785 | 0.2654 | -0.2215 |
| O(1) | 0.4405 | 0.2537 | -0.0767 |
| C(12) | 0.2704 | 0.2899 | -0.2806 |
| C(13) | 0.5731 | 0.1933 | -0.2807 |
| C(14) | 0.6569 | 0.3322 | -0.2259 |
| C(20) | 1.1637 | 0.3546 | 0.1734 |
| O(2) | 1.1166 | 0.2926 | 0.0823 |
| C(22) | 0.9612 | 0.3746 | 0.2435 |
| C(23) | 1.2774 | 0.4197 | 0.0906 |
| C(24) | 1.3301 | 0.3224 | 0.2807 |
| C(30) | 0.7815 | 0.1263 | 0.1226 |
| O(3) | 0.7647 | 0.2005 | 0.0603 |
| C(32) | 0.5742 | 0.0785 | 0.0821 |
| C(33) | 0.9865 | 0.0959 | 0.0684 |
| C(34) | 0.8084 | 0.1393 | 0.2768 |

X線結晶構造解析プログラム整備(II)

化学科 柴原隆志

1. はじめに

X線構造解析プログラム CRYSTAN90システム中の分子構造描画プログラム ORTEP 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、概説と使用方法について報告する。

また、パソコン (NEC PC-9801) で使用できるプログラム ORTEPC があり、ORTEP (CRYSTAN90) 用の入力データ書式から ORTEPC 用の入力データ書式 (UNICS-Osaka 書式) に変換するプログラム (PCORTEP) も作成したので併せて報告する。

2. 概説

ORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot program) は、Oak Ridge National Laboratory (当時) の Carroll K. Johnson 博士により、1965年に発表された X線結晶解析用の分子構造描画プログラム (ORNL-3794) であり、このプログラムの特徴は原子の異方性温度因子を熱振動楕円体として描くことができることである。X線結晶構造描画の標準的なプログラムとして用いられ、数多くの論文にこの ORTEP 図が掲載されているのは周知のとおりである。

ORTEPC は、ORTEP-II (阪大版) を FORTARN-77に移植し、原子種別にカラーで色分けする機能と、会話的に図の回転ができる機能をつけ加えたものである。ORTEPC のパソコン版は、NEC PC-9801シリーズで動作し、グラフィックディスプレイ上にカラーの ORTEP 図を描くことができる。また、パソコン用の X-Yプロッター(グラフィック MP-3000・4000シリーズ, Roland DXY-1000シリーズ等) や、ページプリンター (Canon LBP-B406, NEC PC-PR406LP2) に高精度の図を手軽に出力することができるので、投稿用原図、ポスター用カラー原図の作成にも十分利用できる。ORTEPC は、X線結晶解析の分子構造表示に最適であるばかりでなく、分子軌道計算や MM, MD 計算の分子構造表示にも利用できる汎用的なプログラムである。なお、ORTEPC は分子科学研究所(相関分子科学第一部門)、豊田二郎氏が作成したプログラムであり、詳細は PC-9801版 ORTEPC プログラム使用の手引きを参照されたい。

3. ORTEP および PCORTEP の使用法

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 ORTEP, ORTEPGO, または PCORTEP を入力する。

コマンドの説明

- ORTEP : FACOM M380 上で作動する ORTEP (CRYSTAN90) 用入力データ (OD ファイル) が作成される。OD ファイルの修正も可能である。
- ORTEPGO : OD ファイルを作成後、図を描くためにジョブを実行する。
- PCORTEP : PC-9801 上で作動する ORTEPC 用入力データが2つ作成される。ひとつは ATM ファイル (原子座標, 温度因子パラメータ) であり, もうひとつは ORT ファイル (格子定数, Instruction カード) である。この2つのファイルを用いて PC-9801 で ORTEPC を行う。

The stopping power and the effective charge of a singly charged helium ion

Toshiaki KANEKO

Department of Applied Physics, Okayama University of Science

1-1 Ridaicho, Okayama 700, Japan

ABSTRACT

The energy loss and the effective charge of a He^+ ion were studied for target atoms ranging from helium to uranium on the basis of the wave-packet theory. In these quantities, the oscillatory structures are found to be enhanced at low velocities. In addition, the oscillatory phase in the stopping power is opposite to that in the effective charge. With increasing velocity, these strong target dependences tend to vanish and seem to become independent of the velocity.

I. Introduction

The energy loss experienced by swift ions in matter is one of fundamental processes in ion-beam material interaction. Regarding the mean energy loss of a point charge penetrating through matter, intensive research yielded a lot of experimental data [1] and a number of theories [2-9], which provided a general description of the energy-loss rate per unit path, i.e., the stopping power. Lately, with the progress of high energy-resolution technique, new information about the energy loss of ions with bound electrons has been obtained. A recent example is a direct measurement of the electronic stopping power of a thin carbon foil ($2\text{-}100\mu\text{ g/cm}^2$) for 32 MeV $^3\text{He}^+$ ions [10]. In this experiment, the charge state of a $^3\text{He}^+$ ion in carbon is considered to be frozen and free from charge exchange processes. This experiment seems to stress the necessity of the stopping power data for $^3\text{He}^+$ ions at other velocities as well as of theoretical prediction. Actually, analytical expressions for the stopping of hydrogenlike and heliumlike projectiles at high velocities [11] and at low velocities [12] have been presented.

In this paper we present the electronic stopping power of various atoms ($2 \leq Z_2 \leq 92$) and the effective charge for a He^+ ion ($0.2v_0 \leq v \leq 20v_0$) as calculated on the basis of the wave-packet theory. The wave-packet theory [13] was developed for the investigation of the energy loss of charged particles colliding with atomic electrons.

These electrons are regarded as a packet of an interacting electron gas with a gaussian momentum distribution. The electronic stopping cross section for a proton, calculated shell by shell from this model, yields good agreement with the data with respect to the energy and target dependence. Quite recently, this model was applied to the impact-parameter-dependent energy loss of low-energy light ions in surface scattering [14].

Throughout this paper, m , e , a_0 , v_0 , and \hbar denote the electron rest mass, the elementary charge, the Bohr radius, the Bohr velocity, and the Planck constant divided by 2π , respectively.

II. A BRIEF DESCRIPTION OF THE THEORY.

The wave-packet theory regards the atomic electron system as an interacting electron gas by representing it in the momentum space. The excitation of this system is characterized by momentum transfer $\hbar k$ and energy transfer $\hbar\omega$. In terms of the occupation probability $|u(q)|^2$ of an elementary plane wave $\hbar q$, the dielectric response function $\epsilon(k, \omega)$ is determined by

$$\epsilon(k, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{k^2} 2 \sum_q \frac{|u(q+k)|^2 - |u(q)|^2}{\hbar\omega - (E_{q+k} - E_q) + i\hbar\eta}, \quad (1)$$

where $E_q = (\hbar q)^2 / 2m$. This formula is valid for any form of the function $|u(q)|^2$. If a gaussian distribution $\exp(-q^2/\bar{q}^2)$ is adopted for $|u(q)|^2$, $\epsilon(k, \omega)$ is expressed in the following analytical form in terms of z and u :

$$\epsilon(z, u) = 1 + (x^2/z^2)[f_1(z, u) + if_2(z, u)], \quad (2)$$

$$f_1(z, u) = (\pi)^{1/2}/(4z)[G(u+z) - G(u-z)], \quad (3)$$

$$f_2(z, u) = \pi/(8z)[\exp\{-(u-z)^2\} - \exp\{-(u+z)^2\}], \quad (4)$$

where the reduced variables z and u are defined by $z = k/2\bar{q}$ and $u = m\omega/(\hbar k\bar{q})$. In addition, $x^2 = mv_0/(\pi\hbar\bar{q})$ where \bar{q} is the characteristic wavenumber of the system. The function $G(y)$ is given by $G(y) = y \exp(-y^2)\Phi(1/2, 3/2, y^2)$ with the use of a degenerate hypergeometric function $\Phi(1/2, 3/2, y^2)$ [15]. This new dielectric function fulfills the sum rules: $\int_0^\infty d\omega \omega \text{Im}\{\epsilon(k, \omega)\} = \pi\omega_p^2/2$, and $\int_0^\infty d\omega \omega \text{Im}\{\epsilon^{-1}(k, \omega)\} = -\pi\omega_p^2/2$, where $\omega_p = (4\pi\rho e^2/m)^{1/2}$ and ρ denote the collective excitation frequency and the characteristic electron density of the system, respectively.

Assuming a straight-line path, the stopping power S for a partially stripped ion moving at velocity v is given by the following formulae:

$$S=4\pi e^4/(mv^2) N_A \sum_{\ell} N_{\ell} L_{\ell}, \quad (5)$$

$$L_{\ell}=-8/(\pi^{3/2}x_{\ell}^2) \int_0^{\infty} dz z \int_0^{v/\bar{v}} du u |Z_1 - \rho(2\bar{q}_{\ell}z)|^2 \ln\{\epsilon^{-1}(z, u)\}, \quad (6)$$

with $\bar{v}_{\ell}=\hbar\bar{q}_{\ell}/m$. The subscript ℓ specifies the different electronic shells. N_{ℓ} and N_A denote the number of electrons occupying the shell ℓ , and the number density of target atoms, respectively.

The form factor $\rho(2\bar{q}_{\ell}z)$, which is calculated from the Fourier transform of the bound electron density, is incorporated in order to take the ion size into consideration. In the case of a He^+ ion, we have $\rho(q)=[1+(qa_0/4)^2]^{-2}$ using the is type hydrogenic wavefunction.

In order to describe the stopping power for a partially stripped ion relative to that for a proton, it is convenient to introduce the concept of the effective charge. The effective charge Z_{eff} of a He^+ ion is defined by

$$Z_{\text{eff}}=[S_{\text{He}}/S_{\text{H}}]^{1/2}. \quad (7)$$

A general feature of the effective charge is the following: at low ion-velocities the screening effect of bound electrons in the projectile is rather strong so that the target electrons are scattered by the effective ion-charge which is smaller than the nuclear charge. As the velocity increases, the effective charge also becomes large, because the ions are subjected to a hard collision with the target electrons.

III. Calculated results and discussion

Figures 1 and 2 show the values of the characteristic momentum Q given by $[\{f_{\text{HF}}(q=0)\}^{-2/3}/\pi]^{1/2}$ in atomic units for the one electron of various electronic shells of atoms with atomic numbers $2 \leq Z_2 \leq 92$. Here $f_{\text{HF}}(q=0)$ denotes the one-electron momentum distribution function at the origin, which is calculated from Hartree-Fock wave functions [16,17]. As a general feature one can see that Q increases with increasing binding energy. The characteristic value \bar{q} is given by $N^{1/3}Q$ for a shell $(n,1)$ which is classified by the principal quantum number n and the angular momentum quantum number ℓ . N denotes the number of electrons occupying the shell $(n,1)$.

The target dependence of the stopping power for a He^+ ion is shown in figures 3 and 4. They display an oscillatory behavior. At low velocity ($v=0.2v_0$), this tendency

is particularly enhanced. For closed-shell configurations, i. e. helium, neon, argon, krypton, xenon, and radon, the stopping power exhibits a local minimum. An extraordinary case is platinum ($Z_2=78$). Here calculation was carried out for the electronic configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10}$, where 6s electrons are missing. In atoms which have the 6s electrons, the 6s electron is bound very loosely so that this electron contributes most to the stopping power. However, this is not the case for platinum.

Figures 5 and 6 show the effective charge of a He^+ ion in collisions with atoms ($2 \leq Z_2 \leq 92$) for the velocities of $v=0.2, 2, 4,$ and $10v_0$. Similarly to the behavior of S in figures 3 and 4, the oscillatory dependence of Z_{eff} on Z_2 is enhanced for $v=0.2v_0$. With increasing velocities, the amplitude of the Z_2 oscillation is damped and the Z_{eff} is almost independent of Z_2 . Here we should note that the oscillatory phase is completely opposite to that of S . The Z_{eff} value takes a maximum for rare gas atoms. This may be explained in the following way. In rare gas atoms, the outermost electrons are bound tightly so that the orbital velocities are higher than those in alkali atoms. Then the outermost electrons in rare-gas atoms can approach the nucleus of the ion more closely than those in alkali atoms, which results in higher Z_{eff} for rare-gas atoms. This is just the binding effect because the velocities of the target electrons play a role. Another aspect of Z_{eff} may be called the scattering effect. One finds that Z_{eff} is always greater than unity. The stopping power S is contributed from two kinds of scattering. One is the distant collision where a small momentum is transferred, and the other is the close collision where a large momentum is transferred. In the latter case, the scattered electrons feel the electric charge of the ion larger than the net charge of the ion. Therefore, the close collision contribution makes the value of Z_{eff} larger than unity.

Finally, figure 7 shows the velocity dependence of the effective charge of a He^+ ion in collision with boron, carbon and nitrogen. In the case of carbon, a recent data obtained by Ogawa et al. [10] (triangle) and the results by Kaneko [11] (broken line) are plotted. At high velocities, an analytical expression for the effective charge of a He^+ ion is [11]

$$Z_{\text{eff}} = [\{\ln(2mv^2/I) + 3\ln(v/2v_0) + 13/12\} / \ln(2mv^2/I)]^{1/2}, \quad (8)$$

where I denotes the mean excitation energy of the target material. At low velocities, the effective charge is almost constant. This feature is also displayed by the calculation on the basis of the local-electron-density model [9].

In summary, we have estimated the electronic stopping power of various atoms ($2 \leq Z_2 \leq 92$) for He^+ ions with velocities v ($0.2v_0 \leq v \leq 20v_0$) in the frame of the wavepacket treatment. An oscillatory Z_2 -dependence was produced in both the stopping power and the effective charge, but the phases of these oscillations are opposite. This is due to the binding effect. The oscillations are enhanced at low velocities. The calculated effective charge is in good agreement with the data.

References

- [1] for a data compilation, see e.g. 'The stopping and ranges of ions in matter' (Pergamon, 1977) edited by J. F. Ziegler.
- [2] H. A. Bethe, Ann. Phys. (Leipzig) 5,325(1930).
- [3] F. Bloch, Ann. Phys. (leipzig) 16,285(1933).
- [4] R. H. Ritchie, Phys. Rev. 114,644 (1959).
- [5] J. Lindhard and A. Winther, K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. 34, no. 4(1971).
- [6] P. Sigmund, Phys. Rev. A26, 2497(1982).
- [7] P.M. Echenique, R.M. Nieminen, J.C. Ashley and R.H. Ritchie, phys. Rev. A33, 879(1986).
- [8] I. Gertner, M. Meron and B. Rosner, Phys. Rev. A18, 2022(1978) ; A21, 1191(1980).
- [9] Toshiaki Kaneko, Phys. Rev. A 30, 1714(1984) ; A33, 1602(1986).
- [10] H. Ogawa, I. Katayama, H. Ikegami, Y. Haruyama, A. Aoki, M. Tosaki, F. Fukuzawa, K. Yosida, I. Sugai, and T. Kaneko, Phys. Rev. B43(1991)11370.
- [11] Toshiaki Kaneko, Phys. Rev. A43(1991)4780.
- [12] T. L. Ferrell and R. H. Ritchie, Phys. Rev. B16, 115(1977).
- [13] Toshiaki Kaneko, Phys. Rev. A40(1989)2188; Phys. Stat. Sol. B156(1989)49; NIFS(National Institute of Fusion Science)-DATA3(1990)1; 9(1990)1; 11(1991)1.
- [14] Toshiaki Kaneko, Surf. Sci. 236(1990)203.
- [15] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, 'Table of Integrals, Series, and Products' (Academic Press, 1980).
- [16] E. Clementi and C. Roetti, At. Data and Nucl. Data Tables 14(1974)177.
- [17] A. D. McLean and R. S. McLean, At. Data and Nucl. Data Tables 26(1981)197.

FIGURE CAPTIONS

Figs. 1 and 2 :

Dependence of the characteristic momentum Q on the atomic number Z_2 as determined from the double zeta wave functions [16, 17]. The Q value for Li has been calculated using Roothan-Hartree-Fock wave functions because the double zeta functions for Li given in [16] are incorrect.

Figs. 3 and 4 :

Z_2 -dependence of the stopping cross sections as calculated by the wave-packet theory for He^+ ions of the velocities of $v=0.2v_0$, $2v_0$, and $4v_0$.

Figs. 5:

Velocity dependence of the effective charge Z_{eff} of a He^+ ions in collisions with B, C, and N targets. The broken line indicates the result of eq. (8) for carbon, where $I=77.3\text{eV}=2.842(\text{a.u.})$. The solid triangle indicates the experimental data for carbon [10] at $v=20.7v_0$.

Figs. 6 and 7 :

Calculated effective charge Z_{eff} of He^+ ions vs the target atomic number Z_2 ($2 \leq Z_2 \leq 92$) for $v=0.2$, 2 , 4 , and $10v_0$.

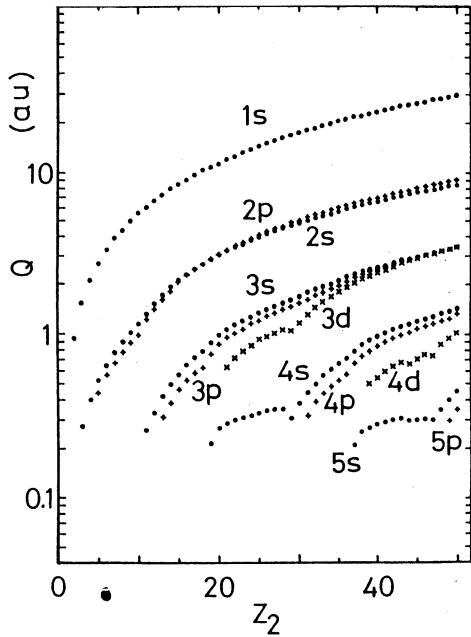


FIGURE 1

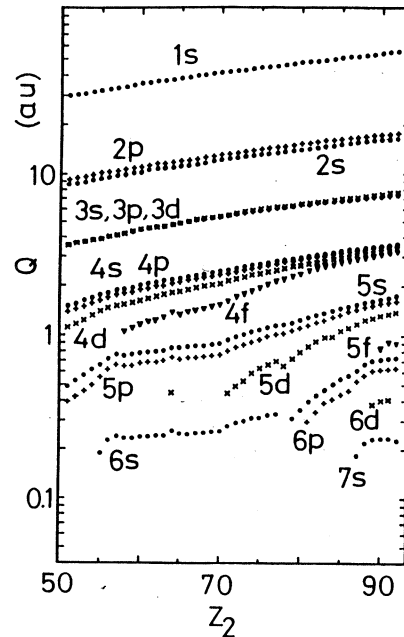


FIGURE 2

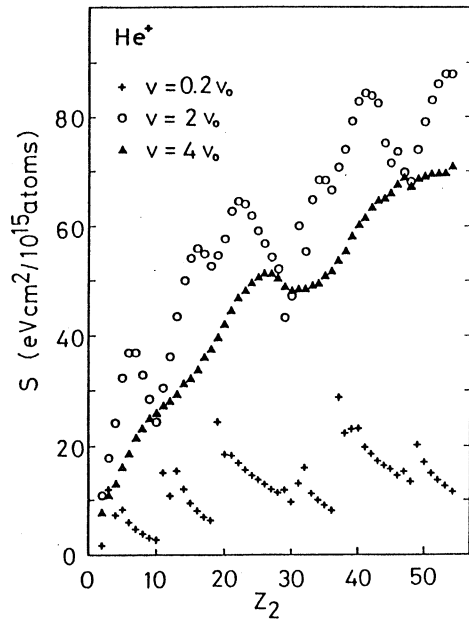


FIGURE 3

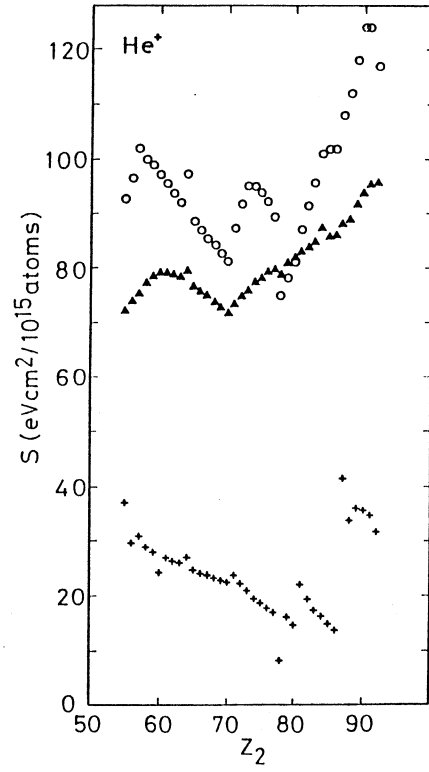


FIGURE 4

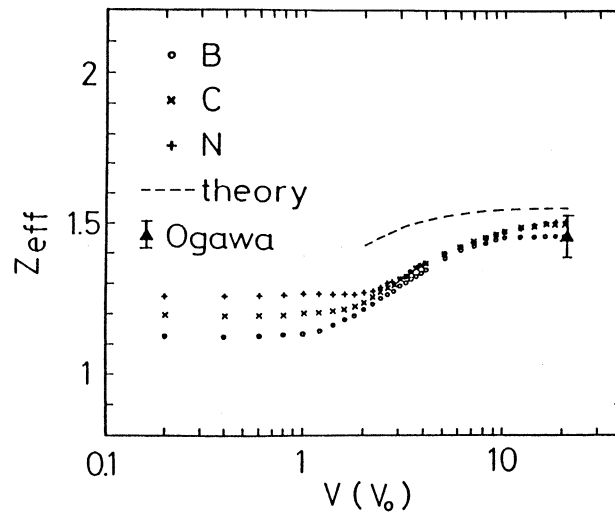


FIGURE 5

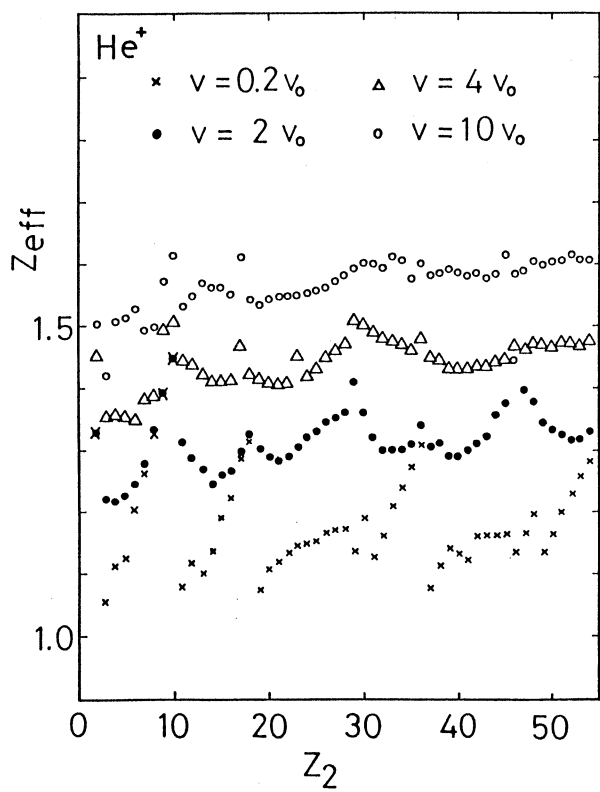


FIGURE 6

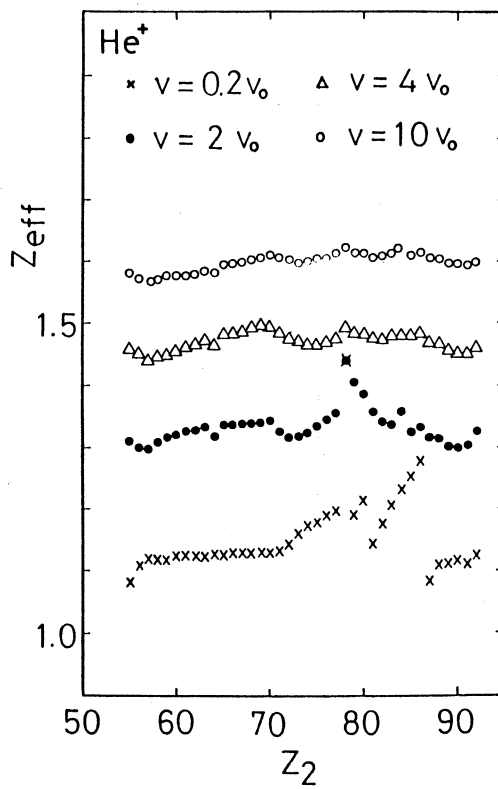


FIGURE 7

電子的阻止能の評価

応用物理学科 中川幸子

結晶中に注入されたイオンの飛程の評価は、エネルギーの大小を問わず、工学的に重要であり、理学的にも興味深い。飛程を決める 2 大要因の一つとしての、電子的阻止能の一層精度良い評価が求められる理由がここに在る。

結晶固体中の原子衝突を扱うシミュレーションプログラムとして広く使われている MALROWE コードにも、その電子的阻止能については“衝突系毎にフィッティングパラメーターが必要となる”と云った弱点がある。いかなる系に対してもフィッティングパラメーターの不要な、一般的な電子的阻止能の確定は、今後のシミュレーションプログラムの開発の上でも重要である。

こうした観点から平成 3 年度に行った研究の概要について報告する。

- 1) 低速での原子衝突に於ける電荷移行の問題に関わる電子的阻止能については、(論文 1) を越えた解析を進めた。

“Capture-Resonance-Loss” のいずれの場合についても、時間依存の Schrodinger 方程式を数値計算により解いて、原子衝突時に於ける電子の移行確率を求め、電子的阻止能を評価することができた。この結果については早急に投稿する。

- 2) 固体中でのイオンの衝突係数と、その受ける電子的阻止能との関連については、(論文 2) で手を染めた。これを、更に精度の良い固体内電子分布を用いて、チャネリング粒子の電子的阻止能の数値的解析を行った。特色はクラスターを用い、固体の並進対称性を考慮して、最近接鏡像原子の影響も容れた分子動力学を併用したところにある。この一連の研究は、チャネリングインプランテーションしたイオンの飛程について、実験結果を説明できた。(論文 3, 発表 1-3)

- 3) 更にチャネリングの解析に於いては、固体中を高速で走るイオンの軌道決定をする際に、イオンと固体内原子との原子間ポテンシャルの厳密な扱いが必要である。既に確定した、個々の 2 体ポテンシャル(論文 4)を、さきに述べたクラスター計算に導入して連続ポテンシャルへと発展させた。(発表 3)

尚、各発表内容は、それぞれ論文として投稿中である。

研究論文

1. 'Z-dependence of low-energy electronic stopping', S. T. Nakagawa, Nucl. Instr. Meth. B59/60, 18-20(1991).
2. 'Channeling implantation of B ions into $\langle 100 \rangle$ silicon surface', V. Raineri, E. Rimini, J. P. Biersack, S. T. Nakagawa, G. Galvagno et al., Rad. Effect Def. Solids, 116, 211-217(1991).
3. 'Maximum range of implanted ions into crystalline silicon', S. T. Nakagawa, G. Galvagno, J. P. Biersack, Proc. of Beams 91, 117-182, Ionics, Tokyo(1991).
4. 'Realistic interatomic potential in solids', S. T. Nakagawa, Rad. Effect Def. Solids, 116, 21-28(1991).

研究発表

1. 'Boron implantation into Crystalline Silicon', S. T. Nakagawa, J. P. Biersack, 14th Int. Conf. Atomic Collisions in Solids, (1991. Salford, (英)).
2. 'The evaluation of the Maximum ranges', 中川幸子, J. P. Biersack, 日本物理学会, 第46回年会, 27aK9 (1991, 札幌).
3. '軸チャネリングに於ける原子列ポテンシャルの数値的決定', 中川幸子, 日本物理学会, 第47回年会, 30aZN12(1992, 横浜).

1 サイトモデルによる実在分子の ポテンシャル関数の決定

応用化学科 宮野善盛

1. 緒言

計算機の発達につれ、流体の熱力学的物性値を計算機シミュレーションにより予測することも可能となりつつある。

これまで、分子間相互作用として2体間相互作用のみ考慮して種々の計算機シミュレーションを行ってきたが、広温度域における流体の熱力学的性質を良好に表現できるポテンシャル形を見いだすことはできなかった。このような経過から、広い温度、密度領域で適用できる分子間相互作用を見出すためには、3体間相互作用を考慮する必要があると考え、先ず1原子分子であるアルゴンのPVT関係をモンテカルロ法によりシミュレートしたので報告する。

2. 分子間相互作用

アルゴンの分子間相互作用として、次式で示す3体間相互作用まで考慮したものを仮定した。

$$u = u_2 + u_3$$

u_2 , u_3 は、それぞれ2体間および3体間相互作用であり、2体間相互作用としてBarkerら(1971)のポテンシャル形を、3体間相互作用としてはAxilrod-Teller型のポテンシャル形を用いた。

3. モンテカルロ法

3体間相互作用を考慮した場合の計算時間は、2体間相互作用のみを考慮した場合の約 N 倍(N =分子数)必要となり、スーパーコンピュータを使用しても百時間程度必要であり実用的ではない。そこで本研究では、 N 回に1回だけ3体間相互作用を計算することで計算時間の短縮を計った。この近似法を使うことにより約50%の計算時間の増加で済んだ。使用した分子数は256個であり、50万回の予備ステップ後の150万回のステップの平均から熱力学量を求めた。

4. 結果

表1に、内部エネルギー、 U 、および圧縮係数、 Z 、に及ぼす3体間相互作用の寄与の割合を示す。この表から分かるように、3体間相互作用は低密度域ではほとんど無視できるが、密度が高くなるにつれ無視できなくなる。

表2には、温度が120Kにおけるアルゴンの飽和蒸気密度、飽和液体密度および蒸発潜熱の実験値と計算機シミュレーション結果との比較を示す。この表から分かるように、3体間相互作用を考慮することで実験値を良好に表すことができた。

参考文献

Barker, J. A., R. A. Fisher and R. O. Watts, *Molecular Physics*, 21, 657-673 (1971)

Table 1 Effects of three-body interactions on internal energies and compressibility factors of Argon at 120K.

| Density [mol/cm ³] | U/NkT | U_3/NkT | Z | Z_3 |
|-----------------------------------|---------|-----------|-------|-------|
| 0.0346 | -0.380 | 0.004 | 0.804 | 0.004 |
| 0.6688 | -4.760 | 0.210 | 0.037 | 0.490 |

U_3, Z_3 = the values of tree-body terms

Table 2 Comparison of experimental and computer simulated saturated properties of Argon at 120K.

| Saturated Vapor Density [mol/l] | | |
|---|-------------------------------|-------------------|
| Exp. ¹⁾ | + 3BD ²⁾ | 2BD ³⁾ |
| 1.5077 | 1.5157 0.53% ⁴⁾ | 1.5280 1.35% |
| Saturated Liquid Density [mol/cm ³] | | |
| 0.02903 | 0.02926 0.79% | 0.03208 10.51% |
| Heat of Vaporization [J/mol] | | |
| 5050.6 | 5143.6 1.84% | 5809.6 15.03% |

1) Experimental data, 2) with 3-body interaction, 3) without 3-body interaction, 4) % deviation

大分類用の特徴量を用いた部分 空間法による手書き漢字識別

工学部・電子工学科 大 倉 充
 工学部・電子工学科 玉 井 章 利
 工学部・電子工学科 塩 野 充
 工学部・電子工学科 橋 本 礼 治

1. まえがき

部分空間法⁽¹⁾は、非常に高い認識能力を有する手法として知られている。本稿では、大分類用の特徴量を用いた部分空間法による手書き漢字の識別を試みた。本稿で用いた特徴量は、粗いメッシュ・パターン⁽²⁾とストローク密度関数⁽²⁾の代表的な2種類の特徴量である。認識実験には、工業院電子技術総合研究所（以下、電総研と記す）作成のJIS第1水準手書き漢字データベース ETL-9⁽³⁾より類似した漢字の組を7組（4字種/組）選択して用いた。

2. 実験データ

認識実験には電総研作成の ETL-9⁽³⁾を用いた。このデータベースは、2値化及び位置と大きき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てJIS第1水準漢字3036字種（以下、カテゴリーと記す）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。オリジナルの文字パターンの画面次数は63×64であるが、1次変換の範囲で画面次数の縮小を行い、32×32とした⁽⁴⁾。認識実験では、200サンプルの内、前半の100サンプルを学習サンプル（Training samples）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組を選出した⁽⁴⁾。

表1. 実験に使用したカテゴリー

| データセット番号 | 類似カテゴリー |
|----------|---------|
| (1) | 論 輸 輪 論 |
| (2) | 詰 結 紹 詔 |
| (3) | 渴 掲 湯 楊 |
| (4) | 丑 五 互 互 |
| (5) | 閏 開 閑 閑 |
| (6) | 狙 祖 祖 粗 |
| (7) | 鏡 鎖 鐘 鎮 |

3. 特徴量

3.1 粗いメッシュ・パターン⁽²⁾

粗いメッシュ・パターン（以下、M特徴（M-feature）と記す）は、漢字パターンを構成しているストロークの概形情報に着目して考案されたものであり、次に示す方法で作成される。まず図1(a)の2値化された漢字パターンをより低次元のベクトル空間で表現するために、同図(b)に示すように $n \times n$ （本稿では $n = 8$ ）の粗いメッシュ領域に分割する。そして、各メッシュ領域に含まれる文字部（画素値が1の部分）を計数することによって、 $n \times n (=64)$ 次元の特徴ベクトルを得る。本稿では、特徴ベクトルの大きさを1に正規化（ベクトルのノルムを1にする）した。

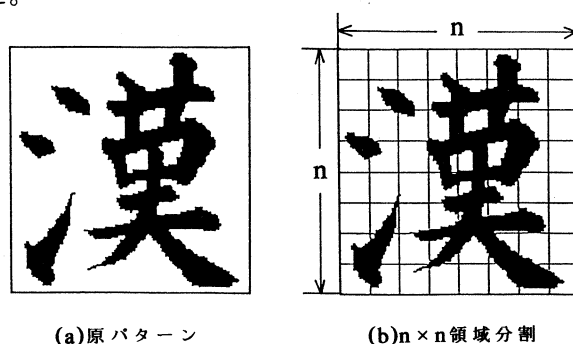


図1. M 特徴説明図

3.2 ストローク密度関数⁽²⁾

ストローク密度とは、文字枠内の位置をパラメータとしてストロークの存在の度合いを示すものである。ストローク密度関数（以下、SDF 特徴（SDF-feature）と記す）は、ストロークの本数に着目することによって、漢字パターンの複雑さを反映する特徴量であり、次に示す方法で作成される。図2に示すように、漢字パターンを水平及び垂直方向に走査し、ストロークを横切る回数を計数する。本稿では、用いた漢字パターンの画面次数が 32×32 であることより、 2×32 個の値を得ることになる。従って得られる特徴ベクトルは、M特徴の場合と同じく64次元である。また同様に、特徴ベクトルの大きさを1に正規化した。

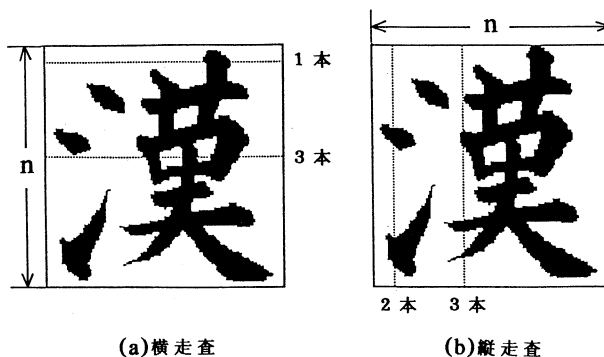


図2. SDF 特徴説明図

4. 部分空間法

本稿で用いた部分空間法は、Watanabeによって提案された CLAFIC 法 (CLAss-Feature Information Compression)⁽¹⁾ である。

部分空間法では、まず各カテゴリーの既知の標本 (学習) パターン群の情報から同分布を近似するのに最適な基底直交ベクトルを設計する。その後、未知パターンの直交ベクトルによって構成される部分空間への射影成分が最大となるカテゴリーを検出することによって識別が行われる。

以下、具体的な識別手順について説明する。あるカテゴリー $C^{(i)}$ に属することが既知な n 個の学習パターンがあるとし、その第 j 番目が m 次元列ベクトル $X_j^{(i)}$ (ただし $\|X_j^{(i)}\|=1$ とする) で表されているとする。 $C^{(i)}$ の相関行列 $K^{(i)}$ を式(1)で定義する。

$$K^{(i)} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_j^{(i)} X_j^{(i)t} \quad (1)$$

ただし、 $X_j^{(i)t}$ は $X_j^{(i)}$ の転置ベクトルである。次に、 $K^{(i)}$ より固有値、固有ベクトルを計算し、固有値の大きいものから順番に n' ($\leq n$) 個の固有ベクトルを採用して部分空間の作成を行う。カテゴリー決定は、各カテゴリーに用意された部分空間へ入力パターンを射影し、最大の射影量を生じた部分空間の所属するカテゴリーを検出することで行われる。

5. 認識実験

SDF 特徴及び M 特徴を用いて得られた結果を図 3 に示す。横軸は採用した固有ベクトルの数を、縦軸は各組の平均識別率を平均して得られた総合平均識別率を表している。

学習サンプルに関しては、両特徴量に定性的な違いはなく、固有ベクトル数の増加に伴って単調な識別率上昇の傾向が見られる。部分空間を構成する固有ベクトルの数を増やすことは、部分空間の作成に用いたサンプル (学習サンプル) の完全な復元を成す空間に近づくことに対応する。そのため部分空間法では、固有ベクトルの数の増加とともに、所属カテゴリーを代表する部分空間における射影成分が大きくなり、学習サンプルの識別率の上昇が生じたと考えられる。

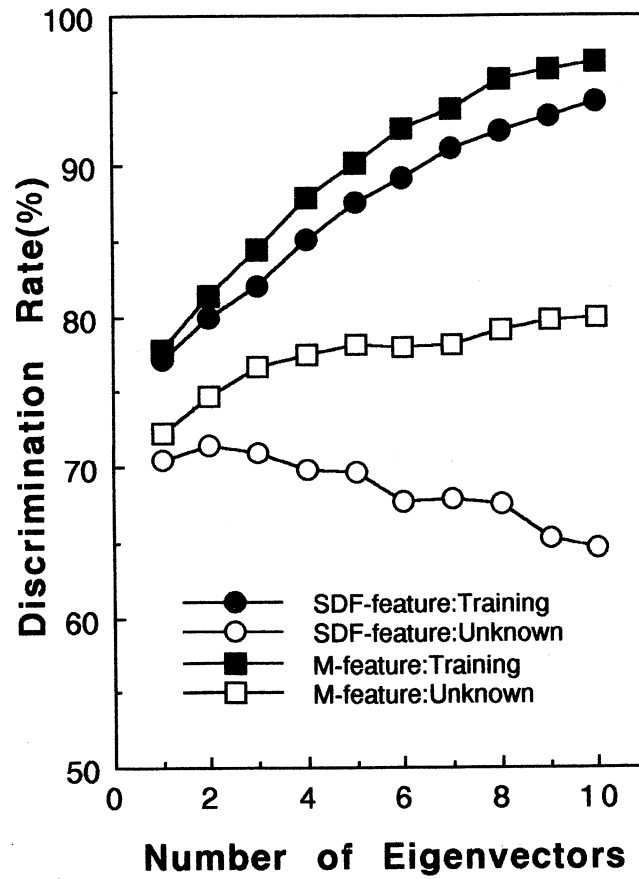


図3. 総合平均識別率

表2. 平均固有値

| 固有値番号 | SDF-feature | M-feature |
|-------|-------------|-----------|
| 1 | 0.916 | 0.792 |
| 2 | 0.013 | 0.033 |
| 3 | 0.008 | 0.021 |
| 4 | 0.006 | 0.016 |
| 5 | 0.005 | 0.013 |
| 6 | 0.004 | 0.011 |
| 7 | 0.003 | 0.010 |
| 8 | 0.003 | 0.008 |
| 9 | 0.003 | 0.007 |
| 10 | 0.003 | 0.007 |

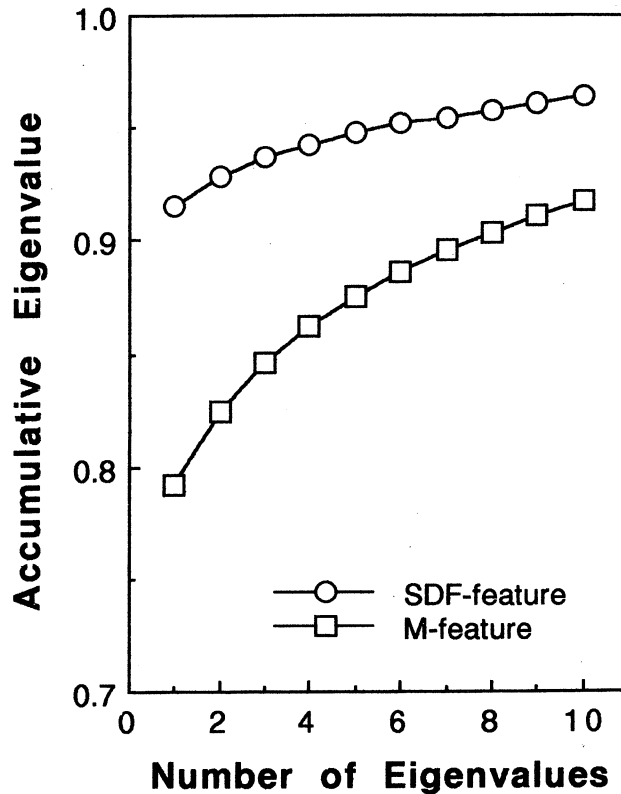


図 4. 総合平均累積固有値

表 2 に第 1 位から第 10 位までの総合平均固有値を，図 4 に総合平均累積固有値を示す。SDF 特徴では，第 1 固有値の値が 0.916 と非常に大きな値を示しており，第 3 位以下の値はかなり小さくなっている。このことから SDF 特徴では，第 2 固有ベクトルまでが識別に有効な情報を持っていると考えられ，未知サンプルの識別実験において，第 3 固有ベクトル以下を採用しても識別率の上昇が得られなかったと考えられる。それに対し M 特徴では，上位の固有値がある程度の値を示しており，10 位までの累積固有値の値が 0.918 である。従って，少なくとも 10 位までの固有ベクトルは識別に有効な情報を持っていると考えられ，そのことが未知サンプルに対する結果に現れたと考えられる。

6. むすび

本稿では，大分類用の特徴量を用いた部分空間法による手書き類似漢字識別を試みた。本稿の目的は，分類のために用いられる特徴量を識別のために用いるための基礎的な検討にある。以下，得られた重要な結果を示す。

- (1) 学習サンプルでは，SDF，M 両特徴量共に，採用する固有ベクトルの数の増加に伴って，単調な総合平均識別率の上昇の傾向が現れた。

- (2) 未知サンプルでは、SDF 特徴を用いた場合、固有ベクトル数が2で最も良好な識別率が得られ、M特徴を用いた場合、固有ベクトル数が10で最も良好な識別率が得られた。この異なった傾向は、得られた固有値の値によって説明されうる。
- (3) 本稿で得られた最高の識別率は、学習、未知両サンプル共に、M特徴（固有ベクトル数が10）の場合に得られ、学習サンプルで96.93%、未知サンプルで79.89%であった。今後の課題として、他の大分類用の特徴量の使用及び特徴量の併用化が考えられる。

参考文献

- (1) E. Oja: "Subspace Methods of Pattern Recognition". Research Studies Press Ltd.
(小川英光, 佐藤 誠訳: "パターン認識と部分空間法", 産業図書, 昭61).
- (2) 橋本新一郎編著: "文字認識概論", オーム社 (1982)
- (3) 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).
- (4) 大倉 充, 季羽美仁, 塩野 充: "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", 研究員報告書, No. 12, 情報処理センター, pp.47-57 (1991.3).

バナジウム酸化物と結合した β -メタリルロジウム錯体の構造解析

分析センター 赤司治夫

はじめに

今回、わたしは β -メタリル基をもつ有機ロジウム錯体をバナジウムポリオキソ酸イオン $V_4O_{12}^{4-}$ と反応させることにより、バナジウム酸化物と結合した、新しい V_4O_{12} 環の立体異性体を含む β -メタリルロジウム錯体の合成に成功した。この化合物の構造解析に関する部分を中心に報告する。

結晶構造解析

$[(n-C_4H_9)_4N]_2[\{(\eta-C_4H_7)_2Rh\}_2(V_4O_{12})] \cdot CH_2Cl_2$ (A) は、 β -メタリル基をもつ2つの有機ロジウム基が、 V_4O_{12} 環の末端酸素原子に結合した構造である。ORTEP図をFig. Aに示す。結晶Aの結晶学的データと中心骨格内の主な原子間距離をTable IとTable IIにそれぞれ示しておく。バナジウム四つの作る平面の中心に対称心が存在している。

今回報告した錯体Aのように V_4O_4 の8員環がTBC構造をもっている例はほかにない。また π -アリアル基が結合した陰イオン性の有機金属錯体は、今回報告した錯体Aが最初の例である。

以上の構造解析を行うに当っては、分析センターのX線構造解析装置により結晶のX線回折データを集め、情報処理センターのFACOM M380を用いて計算を行ない構造を解いた。解析プログラムにはCRYSTAN90を用いた。CRYSTAN90はこれまで結晶学の知識や多少の経験が必要といわれていた結晶の空間群の決定や、原子座標の対称操作などわずらわしかった部分がかかなり自動化されており、初心者には非常に扱いやすいプログラムといえる。しかし、自動化によって犠牲にされている部分もあり今後の検討課題である。

おわりに

X線結晶構造解析法は、構造を知りたい化合物の単結晶が得られさえすれば、その構造を直接的に見ることのできる強力な分析法として、本学の分析センターにおいても最近その利用者が急増している。このような状況下で、これまで一部のX線の専門家だけが行っていた構造解析を結晶学の知識のないいわゆる素人でも使うことができるような解析プログラムが必要になってきている。本学では、化学科の柴原教授らによりUNICS (The Universal Crystallographic Computation Program System), SHELXS-86および、CRYSTAN90等を用いた強力な構造解析計算プログラムが整備されており、初心者から専門家までの幅広

いニーズに対応している。また現在、分析センターと柴原教授のグループとが、共同で UNICS の最新改良版である、UNICS III を導入中である。

X線による構造解析の一般的な需要が急増する現在、各ユーザーのレベルと必要にあった、構造解析計算プログラムの充実をはかっていく予定である。

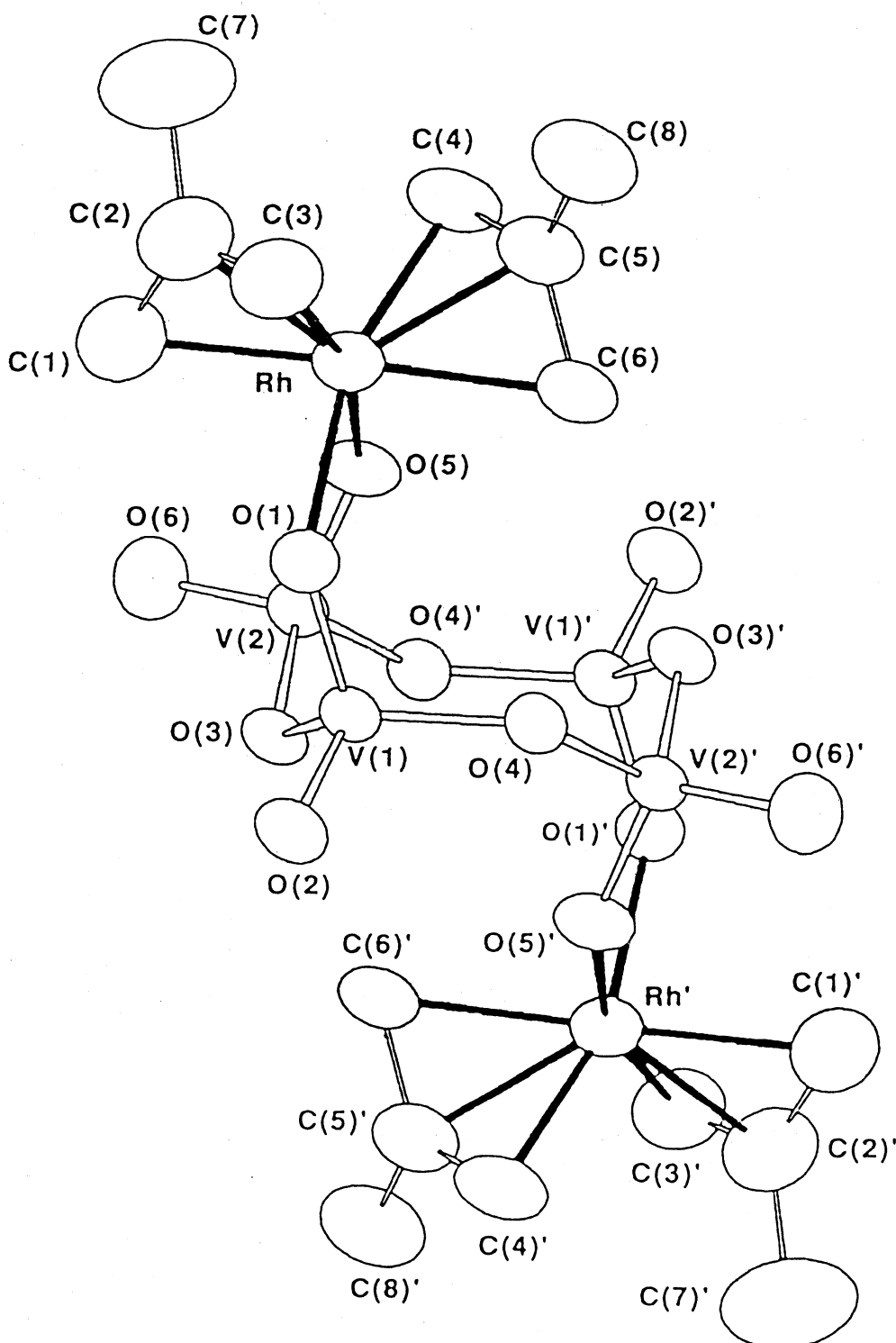


Fig. A. ORTEP diagram of $[\{(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}\}_2(\text{V}_4\text{O}_{12})]^{2-}$ with the atom-numbering scheme

Table I. Crystallographic Data for $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2\{[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}]_2(\text{V}_4\text{O}_{12})\}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | |
|--|--|
| formula | $\text{C}_{49}\text{H}_{102}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Rh}_2\text{V}_4$ |
| M.W. | 1391.84 |
| crystal system | monoclinic |
| space group | $P2_1/a$ |
| $a/\text{\AA}$ | 17.151(2) |
| $b/\text{\AA}$ | 14.804(1) |
| $c/\text{\AA}$ | 15.150(2) |
| $\beta/^\circ$ | 110.79(1) |
| $V/\text{\AA}^3$ | 3596.2(6) |
| Z | 2 |
| $D_{\text{calc}}/\text{gcm}^{-3}$ | 1.637 |
| $\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{cm}^{-1}$ | 10.4 |
| scan range | $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$ |
| No. of reflections | 5015 ($ F_o > 6.0\sigma(F_o)$) |
| R/R_w^* | 0.074/0.113 |

$$*R = (\sum|(F_o - F_c)|) / (\sum F_o); R_w = [(\sum w(F_o - F_c)^2) / (\sum w(F_o))]^{1/2};$$

$$w^{-1} = [(\sigma(F_o)^2 + (0.040F_o)^2)]$$

Table II. Selected Interatomic Distance (\AA) in $[(n\text{-Bu}_4\text{N}]_2\{[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2\text{Rh}]_2(\text{V}_4\text{O}_{12})\}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$

| | | | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Rh - O(1) | 2.198(5) | V(1) - O(3) | 1.802(5) |
| Rh - O(5) | 2.150(5) | V(2) - O(3) | 1.820(5) |
| Rh - C(1) | 2.198(15) | V(1) - O(4) | 1.804(6) |
| Rh - C(2) | 2.100(13) | V(2) - O(4) | 1.791(5) |
| Rh - C(3) | 2.086(9) | C(1) - C(2) | 1.384(18) |
| Rh - C(4) | 2.068(10) | C(2) - C(3) | 1.368(22) |
| Rh - C(5) | 2.144(12) | C(4) - C(5) | 1.379(17) |
| Rh - C(6) | 2.226(12) | C(5) - C(6) | 1.428(15) |
| V(1) - O(1) | 1.670(5) | C(2) - C(7) | 1.691(24) |
| V(2) - O(5) | 1.652(5) | C(5) - C(8) | 1.575(14) |
| V(1) - O(2) | 1.628(6) | | |
| V(2) - O(6) | 1.612(7) | | |

硫黄架橋クラスター錯体の 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。

われわれは、先に硫黄架橋のみをもつ不完全キューバ型混合金属錯体 $[\text{Mo}_n\text{W}_{3-n}\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($n=1, 2$) を合成し、それらの構造および物性について報告した。¹⁾ また、不完全キューバン型 Mo_3S_4 骨格をもつアクア錯体がニッケル金属と反応し、混合金属キューバン型 Mo_3NiS_4 骨格をもつアクア錯体を生成することもすでに報告している。²⁾ 今回は、不完全キューバン型混合金属錯体と金属との反応により、モリブテン、タングステンおよびニッケルの 3 種類を含む硫黄架橋キューバン型錯体 $[\text{Mo}_2\text{W}\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ の合成に成功し、X 線構造解析を行ったので、その結果について報告する。

なお、キューバン型骨格に 2 種類の金属を含む硫黄架橋錯体の例はわれわれのも含めていくつかあるが、3 種類の金属を含む硫黄架橋錯体は非常に珍しい。

2. $[\text{Mo}_2\text{W}\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{Mo}_2\text{W}\text{Ni})$ の X 線構造解析

結晶を接着剤でガラスキャピラリーにつめた後、低角の回折 ($5^\circ < 2\theta < 10^\circ$) 24 個より格子定数を決め、さらに高角の回折 ($20^\circ < 2\theta < 30^\circ$) 23 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。

結晶構造は、直接法 (MULTAN-78) 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、初期の段階において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。最終段階ではフルマトリックス最小二乗法にて行い吸収補正を行った。

プログラムはブロック近似最小二乗法には UNICS システム³⁾、フルマトリックス最小二乗法および吸収補正には CRYSTAN システム⁴⁾、X 線結晶構造描画には ORTEP⁵⁾ を採用した。計算は本学情報処理センターの FACOM M380 にて行った。原子散乱因子 (atomic scattering factor) は W^0 , Mo^0 , Ni^0 , S^0 , O^0 および C^0 を用いた。⁶⁾

解析過程において、骨格内のモリブテンおよびタングsten 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、モリブテンの原子散乱因子 2 つとタングsten の原子散乱因子 1 つの平均値を使用し、異常分散もその平均値を使用した。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。

結晶学的データを表 1 に示し、錯陽イオン部分の ORTEP 図を図 1 に示す。

表1. 結晶学的データ

| | |
|--|--|
| formula | WM ₂ NiS ₈ O ₂₉ C ₂₈ H ₆₂ |
| fw | 1553.73 |
| crystal system | Triclinic |
| space group | P ₁ ⁻ |
| a, Å | 17.836(7) |
| b, Å | 19.599(10) |
| c, Å | 8.924(5) |
| α , ° | 102.77(5) |
| β , ° | 103.49(4) |
| γ , ° | 63.67(3) |
| V, Å ³ | 2693.8(24) |
| Z, | 2 |
| T, °C | 12 |
| λ (Mo K α , Å) | 0.71073 ^a |
| d _{obs} , g/cm ³ | 1.91 |
| d _{calcd} , g/cm ³ | 1.916 |
| cryst size, mm | 0.30×0.30×0.22 |
| abs coeff (μ , cm ⁻¹) | 6.89 |
| data coll instrument | Rigaku AFC-6A |
| scan method | ω ($2\theta < 30^\circ$), $\omega - 2\theta$ ($2\theta > 30^\circ$) |
| scan speed, deg/min | 2 |
| scan range, deg | 1.03+0.5tan θ |
| bkgd measurement, s | 5 |
| data collected | $\pm h$, $\pm k$, $+1$ ($2\theta \leq 50^\circ$) |
| total no. of reflections | 9502 |
| no. of unique data | 6892 ^b |
| no. of variables | 627 |
| R (Fo) ^c , % | 5.32 |
| R _w (Fo) ^d , % | 8.25 |
| trans factors (max, min) | 1.000, 0.727 |

a Graphite-monochromated.

b $|F_o| \geq 6\sigma |F_o|$.

c $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.

d $R_w = [\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \sum_w |F_o|^2]^{1/2}$.

$w = 1 / [\sigma^2 (|F_o|) + g|F_o|^2]$; $g = 0.0068$.

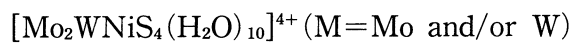
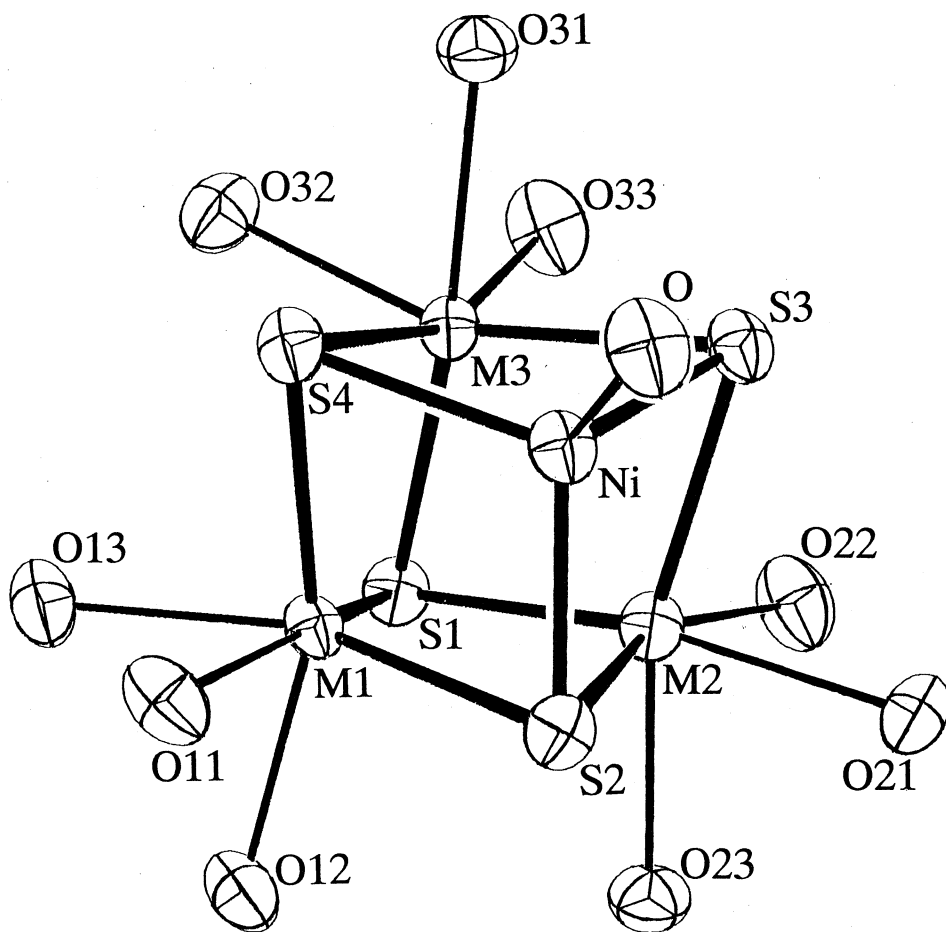


図 1. $\text{Mo}_2\text{W}\text{Ni}$ の ORTEP 図

骨格は近似的な C_{3v} の対称をもっており、金属間の結合を無視すると、ニッケル原子は 3 個の硫黄原子と 1 個の酸素原子に取り囲まれた正四面体構造をしている。

主な原子間距離の平均値を表 2 に示す。比較のために $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}(\text{Mo}_3\text{Ni})$ の距離も示してある。 Mo_2WNi および Mo_3Ni の構造は同形であり、両者の主な原子間距離にほとんど有意の差は見られない。

表 2. 主な原子間距離 (Å)

| | M—M | M—Ni | M— μ_3 -S | M— μ -S | Ni—S | M—O | Ni—O |
|-------------------------|-----------|----------|---------------|-------------|----------|-----------|-----------|
| Mo_2WNi | 2.744[16] | 2.636[4] | 2.349[3] | 2.332[5] | 2.208[8] | 2.193[13] | 1.965(11) |
| Mo_3Ni | 2.755[10] | 2.640[9] | 2.349[3] | 2.333[8] | 2.205[4] | 2.202[10] | 1.964(11) |

3. 文献

- 1) T. Shibahara and M. Yamasaki, *Inorg. Chem.*, **30**, 1687(1981).
- 2) T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, and T. Katayama, *Inorg. Chem.*, **30**, 2693(1991).
- 3) *The Universal Crystallographic Computation Program System*; The Crystallographic Society of Japan: Tokyo, 1969.
- 4) C. Katayama, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **42**, 19(1986).
- 5) C. K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794; Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, TN. 1965.
- 6) *International Tables of X-ray Crystallography*; Kynoch Press: Birmingham, England, 1974; Vol. IV.