

研究員報告書

第 14 号

(1993. 3)

岡山理科大学
情報処理センター

岡山市理大町 1 - 1
Tel (086) 252-3012 (直)

目 次

1. NiAl (111) 表面における 180°イオン散乱の計算機シミュレーション		
教 養 部	竹 内 渉	----- 1
2. Rlispによる結び目から、ブラケット多項式の作成について		
理学部・応用数学科	坂 本 薫	-----13
3. X線結晶構造解析プログラムの整備 (III)		
理学部・化学科	柴 原 隆 志	-----29
4. 気相および液相における吸着層のX線回折パターンの解析		
理学部・化学科	森 重 国 光	-----31
5. 積層不整構造のシミュレーション		
理学部・化学科	林 宏 哉	-----37
	光 実 孝 弘	
	池 内 敏 真	
	鳴 川 守	
6. イオンに対する有限温度プラズマの阻止能		
理学部・応用物理学科	金 子 敏 明	-----49
7. 電子的阻止能の評価		
理学部・応用物理学科	中 川 幸 子	-----51
8. Gibbs—アンサンブル法による相平衡シミュレーション		
工学部・応用化学科	宮 野 善 盛	-----53
9. メッシュ特徴を用いる類似度法に対する変数変換の影響について		
工学部・情報工学科	大 倉 充	-----59
	塩 野 充	
10. DV—X α 法による不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体 [Mo ₃ X ₄ (H ₂ O) ₉] ⁴⁺ (X=O,S) の電子状態		
理学研究科・材質理学専攻	坂 根 弦 太	-----65
11. 硫黄架橋をもつ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	-----71
12. ADisの開発 RTT 0040		
The Development of Database for Angular Distributions of Sputtered Particles		
理学研究科・応用物理学専攻	瀧 口 敬	-----75

NiAl(111)表面における 180° 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

NiAl(111)清浄表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に 2 keV He^+ イオンを入射した場合, 180° He 中性原子散乱(NICISS)強度の実験結果を解析するために ACOCT コードを用いてシミュレートした。

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, 即ち, 散乱角 $\theta_L = 180^\circ$ であ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, 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り, 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 [3-6]。この方法を用いると, 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 層以下の原子まで観測することができる。 $\theta_L = 180^\circ$ では, 入射と出射過程での軌道はほとんど同じである。入射イオンビームと標的表面との間の角度 α (これを入射角という)が, 或る原子のシャドーコーンの端が隣接原子の中央を通る場合に相当するならば, 180° 散乱強度において強い増大を観測できる。何故なら, 散乱強度の増大はシャドーコーンの端での入射軌道のフォーカシング効果とブロッキングコーンの端での出射軌道のフォーカシング効果との両方によるためである。入射粒子として不活性ガスイオンを用いる場合, 中性化確率がかなり高いために, 散乱過程において入射イオンは標的原子から電子をもらって中性原子になり易い。したがって, 散乱イオンでなく中性原子 ICISS(neutral ICISS ; NICISS)強度を観測すると, 表面にそれ程損傷を与えずに比較的多くの散乱強度を得ることができる利点がある [3,4]。

NiAl 合金は高温や高柔軟性の点において優れており, 広く用いられている物質である。NiAl(100)面と NiAl(110)面の表面構造は LEED[7], MEIS[8], LEIS[9]により明らかになっているが, NiAl(111)表面の構造はいまだに論争中である。NiAl 結晶は CsCl 構造であるので, (111)面のバルクでは Ni 原子層と Al 原子層とで交互に構成されており, その層間距離は $0.833 \text{ \AA}$ で, かなりのオープン構造である。NiAl(111)表面構造解析は LEED[10]や NICISS[3]によっていままでに行なわれている。例えば, NiAl(111)表面を 1300 K でアニール後の TOF 法を利用した 3 keV He NICISS 強度の実験結果によると, 表面では Ni 原子と Al 原子が混在している。より詳細に言えば, (111)表面の原子配列はステップによって Ni 原子のみの領域と Al 原子のみの領域の構造に分離していると報告されている [3]。その後, STM を用いて, 1300 K でアニールされた NiAl(111)表面はダブルステップのみで形成され

ており、そのダブルステップにおけるテラスはモノステップの高さ(0.8Å)を持った小さな3角形状のアイランドによって覆われていることが示された[11]。この場合、1300KでNiAl(111)表面をアニールした後、Arによってスパッタリングしても完全に清浄表面になっていなく、僅かに酸素が残っており、その酸素の影響により、最上層がNi原子である大きなテラスの上にAl原子の小さなアイランドが発生すると考えられている[11]。

NiAl(111)清浄表面を得るために1400Kでアニールした後、 $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に2 keV He⁺イオンを入射した場合の180° He NICISS強度がTOF法を用いて観測された[11]。表面から測った入射角 α に対するNi原子とAl原子による180° He NICISS強度がそれぞれ図1と2で示されている。但し、NiAl(111)の表面温度 $T=150$ K、検出器の受けの半角 $\Delta=0.75^\circ$ である。また、図1と2において、それぞれの強度はNi原子から散乱された最大強度で規格化されている。注目すべき事は、Ni原子からの180° He NICISS強度において、第1層原子から隣接第1層原子への入射He粒子のフォーカシング効果による $\alpha \simeq 9^\circ$ 付近のピーク Ni_1 が現われることに対して、Al原子からの強度では $\alpha \simeq 9^\circ$ 付近のピークが生じなく、 $\alpha > 25^\circ$ よりも大きい入射角 α においてピーク Al_1 が発生する。このことは、NiAl(111)表面を1400Kでアニールした場合には酸素が除去され、(111)表面は清浄表面とみなされ、その第1層原子はNi、第2層原子はAlで、以下は交互にNi原子層とAl原子層とで形成されていることを意味する[11]。ところで、NiAl(111)表面は大きく収縮していると報告されているために[12, 13]、図1と2で示されているNiAl(111)表面における180° He NICISS強度の実験結果[11]をACOCTシミュレーションコード[14, 15]を用いて解析する。

2. ACOCT コード

ACOCTコードの詳細は他で[14, 15]報告されているために、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る。原子間ポテンシャルとして、Thomas-Fermi型のMolière近似が用いられ、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。さらに、多体同時衝突の寄与が考慮されている。

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。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。NiAl(111)表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に2 keV He⁺イオンを入射した場合、He粒子が、例えば第1層Ni原子と第2層Al原子間を往復するために 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。したがって、入射粒子の入射過程と出射過程との間で、Ni原子とAl原子の位置は変化しないとして取り扱われている[15]。

入射粒子として2 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⁺イオンがかなり高い中性化を示すが、中性化効果はいまのACOCTコードでは考慮されてい

ない。何故なら、 180° He 中性原子散乱(NICISS)強度を評価しているためである。

3. ACOCT 結果

図1と2で示された入射角 α に対する 180° He NICISS 強度を ACOCT コードを用いて解析するために、NiAl(111)表面の第1, 2, 3, 4, ... 層原子はそれぞれ Ni, Al, Ni, Al, ... であるとみなし、13原子層からの散乱までシミュレーションでは考慮されている。また、ACOCT コードにおいて、 180° He NICISS 強度の誤差を統計的に小さくするために、表面熱振動は等方的であるとし、粒子を NiAl(111)表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 軸上のみに入射し、 $\Delta=3.0^\circ$ とする。何故なら、 180° 後方散乱強度は前方散乱、或いは $\theta_L < 180^\circ$ での後方散乱の強度よりも極端に小さいためである。なお、 $\Delta=0.75^\circ$ と $\Delta=3.0^\circ$ による 180° He NICISS 強度の ACOCT 結果において、両者間には大きな、且つ特徴的な相違はないことが確認されている。 2 keV He^+ イオンを NiAl(111)表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に入射した場合、Ni 原子からの 180° He NICISS 強度を ACOCT コードを用いてシミュレートした結果が図3において表されている。ここで、 C_A は Molière ポテンシャルでの Firsov 遮蔽半径に対するスケーリングファクターである。図3での ACOCT 結果を図1での実験結果と比較する。小さい入射角 α において、ACOCT 結果の 180° He NICISS 強度は実験結果よりも過大評価されている。この理由は、後で記述される。Ni 原子からの 180° He NICISS 強度において、実験結果での第2の Ni_2 と第3の Ni_3 ピークはシングルピークであることに対して、ACOCT 結果では第2のピークは $\text{Ni}_{2'}$ と $\text{Ni}_{2''}$ 、第3のピークは $\text{Ni}_{3'}$ と $\text{Ni}_{3''}$ とダブルピークになっている。この原因を検討するために、各 Ni 原子層毎による 180° He NICISS 強度が図4で示されている。ピーク Ni_1 は第1層 Ni 原子、ピーク Ni_4 は第5, 7, 9層 Ni 原子の散乱によることがわかる。 $\text{Ni}_{2'}$ と $\text{Ni}_{2''}$ のダブルピークには第5と7層の Ni 原子が大きく関与している。一方、 $\text{Ni}_{3'}$ と $\text{Ni}_{3''}$ のダブルピークには第5, 7, 9層の Ni 原子が大きく寄与している。より明らかにするために、各層 Ni 原子からの 180° He 散乱粒子の概略的な軌道が図5から8までで描かれている。但し、白丸は Ni 原子、黒丸は Al 原子を表す。これらの図から、NiAl(111)表面の第1層 Ni 原子が表面緩和すると、 $\text{Ni}_{2'}$ と $\text{Ni}_{2''}$ 、 $\text{Ni}_{3'}$ と $\text{Ni}_{3''}$ からなるそれぞれのダブルピークがシングルピークになる可能性がある。

ここで、入射粒子が表面との入射角が小さい場合、図3における ACOCT 結果の 180° He NICISS 強度が図1での実験結果よりも大きいことを議論しよう。この理由は次の通りである。実験では、多くの入射粒子が表面に打ち込まれるために、表面では roughness 構造を生じる。(実験において、表面が roughness 構造を持つことは、図1の $\alpha=0^\circ$ で強度が0でないことから推定される。) roughness 構造により、ある特定の入射角で起きるフォーカシング効果がその入射角を中心にして広範囲の入射角で発生し、フォーカシング効果による散乱強度の分布が幅広く、且つピークの散乱強度が減少する。一般的に、入射粒子が第1層原子間を貫通する際に、表面となす角度が小さければ小さい程、入射粒子と第1層原子との衝突係数は小

さくなる。このことから、小さな入射角の場合、表面での roughness 構造は第1層原子から隣接第1層原子、あるいは深い原子層への入射粒子のフォーカシング効果に強く影響する。その結果、実験において、表面の roughness 構造は表面との小さな入射角に対応するピーク強度を減少させる。一方、ACOCT コードでは、表面は完全にフラットであるとしてシミュレートしている。したがって、小さな入射角において ACOCT 結果の散乱強度は実験結果よりも過大評価されることになる[15]。

180° NICISS 強度のピーク位置 α_m は C_A に大きく依存する。 C_A の最適な決定は、表面緩和に関与されないピーク Ni_1 に関して、ACOCT 結果の α_m が実験結果の α_m に一致するようにシミュレートして行う。何故なら、ピーク Ni_1 は第1層原子から隣接第1層原子への入射粒子のフォーカシング効果により生じるためである。2 keV $He^+ \rightarrow NiAl(111)$ での180° He NICISS 強度の ACOCT 結果では、 $C_A=0.60$ である。0.5 keV Li^+ がステップを持った NiAl(111) 表面に入射した LEIS の解析では、 $Li^+ \rightarrow Ni$ に対して $C_A=0.70$ 、 $Li^+ \rightarrow Al$ に対して $C_A=0.71$ が用いられている [13]。したがって、いまの場合における ACOCT 結果での $C_A=0.60$ はほぼ妥当な値である。

一方、Al 原子層からの180° He NICISS 強度の ACOCT 結果が図9で示されている。実験結果の図2と比べると、実験結果では第1の Al_1 と第2の Al_2 ピークはシングルピークであるが、ACOCT 結果では第1のピークは $Al_{1'}$ と $Al_{1''}$ 、第2ピークは $Al_{2'}$ と $Al_{2''}$ とでダブルピークである。この理由は図10で表されている各 Al 原子層毎による180° He NICISS 強度から明らかになる。但し、図10において各 Al 原子層の寄与を明確にするために、強度のスケールを図9と比較して2倍に拡大してある。ピーク Al_3 は主に第6と8層の Al 原子の散乱による。第4、6、8、10層の Al 原子はピーク $Al_{1'}$ に、第2、8、10層の Al 原子はピーク $Al_{1''}$ にそれぞれ関与する。また、第4層の Al 原子はピーク $Al_{2'}$ に、第8、10層の Al 原子はピーク $Al_{2''}$ に寄与する。より理解し易くするため Ni 原子の場合と同様に、図11から14において、各 Al 原子層からの180° He 散乱粒子の概略的な軌道が表されている。これらの図から、NiAl(111)面の第1層 Ni 原子が緩和すれば、 $Al_{1'}$ と $Al_{1''}$ 、 $Al_{2'}$ と $Al_{2''}$ のそれぞれのダブルピークがシングルピークになる可能性があるかと推定できる。

NiAl(111)表面の第1層が Ni 原子、第2層が Al 原子である場合、表面緩和は LEED での強度とエネルギー(I - V)スペクトルの解析 [12] によると、 $\Delta d_{12}/d_B = -50\%$ 、 $\Delta d_{23}/d_B = 15\%$ 、LEIS[13]によると、 $\Delta d_{12}/d_B = -38 \pm 15\%$ である。但し、 $\Delta d_{12} = (d_{12} - d_B)/d_B$ 、 $\Delta d_{23} = (d_{23} - d_B)/d_B$ 、と定義され、 d_{12} 、 d_{23} 、 d_B はそれぞれ第1原子層と第2原子層との、第2原子層と第3原子層との、バルクでの原子層と原子層との層間距離である。このように、NiAl(111)表面の第1層と第2層原子間はかなり大きく収縮している。したがって、ACOCT 結果において、Ni 原子と Al 原子からの180° He NICISS 強度でのダブルピークがシングルピークになると期待できる。このことより、NiAl(111)面の表面緩和を評価することが可能になると推測される。

4. 結 論

NiAl(111)表面における 180° He NICISS 強度の実験結果を ACOCT コードを用いて解析した。その結果、表面緩和が 180° He NICISS 強度に関与することが推測され、NiAl(111)面の表面緩和を定量的に決定できる可能性がある。

参考文献

- [1] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Jpn. 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. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, D. Choi and M. Kato, *Nucl. Instr. and Meth.* **B37/38** (1989) 264.
- [6] I. Kamiya, M. Katayama, E. Nomura and M. Aono, *Surf. Sci.* **242** (1991) 404.
- [7] H. L. Davis and J. R. Noonan, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4** (1987) 1507.
- [8] S. Yalisove and W. R. Graham, *Surf. Sci.* **183** (1987) 556.
- [9] D. M. Mullins and S. H. Overbury, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 81.
- [10] J. R. Noonan and H. L. Davis, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6** (1988) 722.
- [11] H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl and G. Comsa, *Surf. Sci.* **225** (1990) L8.
- [12] J. R. Noonan and H. L. Davis, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1714.
- [13] S. H. Overbury, D. R. Mullins and J. F. Wendelken, *Surf. Sci.* **236** (1990) 122.
- [14] Y. Yamamura and W. Takeuchi, *Nucl. Instr. and Meth.* **B29** (1987) 461.
- [15] W. Takeuchi and Y. Yamamura, *Nucl. Instr. and Meth.* **B72** (1992) 363.

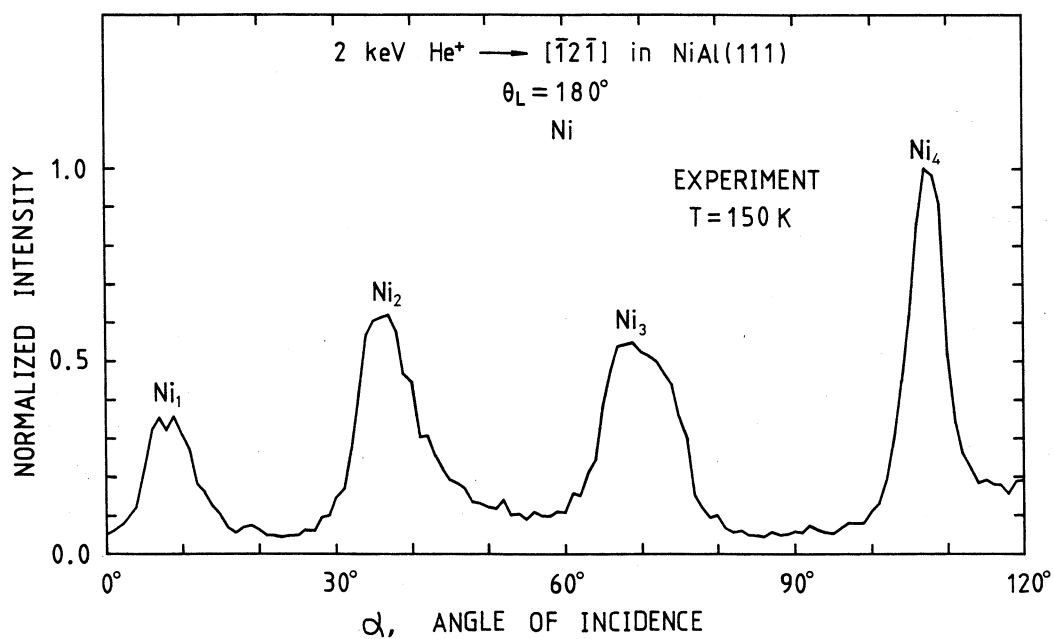


図1 NiAl(111)表面のNi原子による 180° He NICISS強度の実験結果[11]。但し、検出器の受けの半角 Δ は 0.75° である。

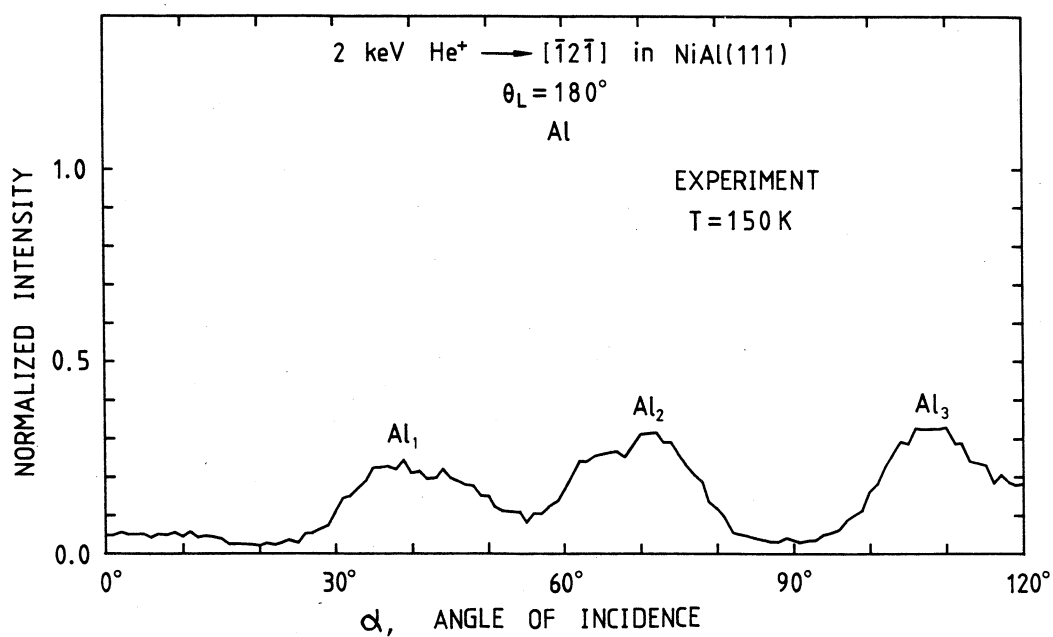


図2 NiAl(111)表面のAl原子による 180° He NICISS強度の実験結果[11]。但し、 $\Delta = 0.75^\circ$ 。

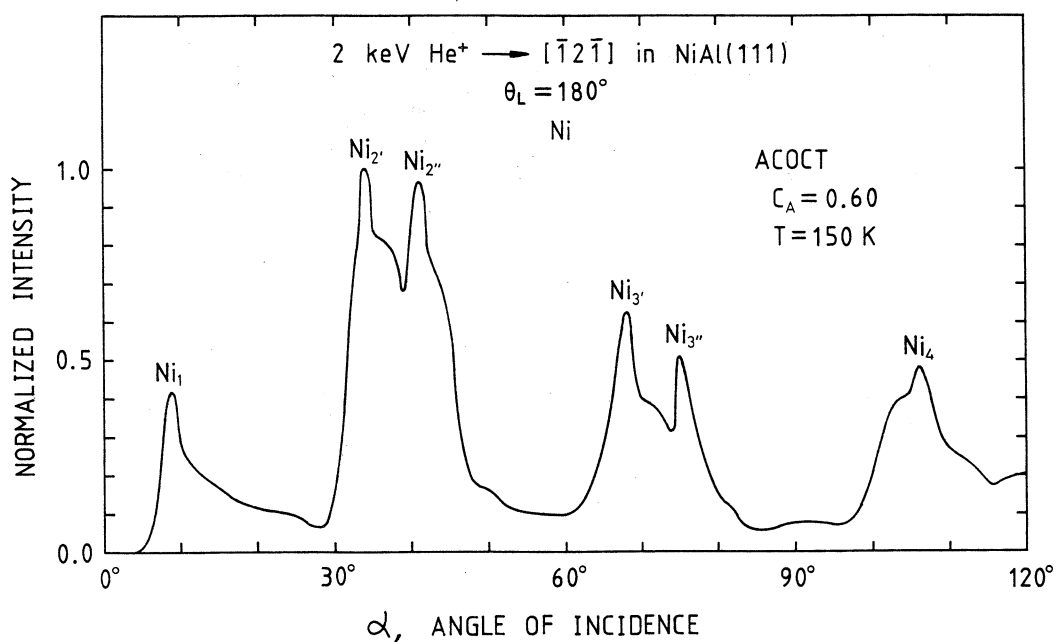


図3 NiAl(111)表面のNi原子による180° He NICISS強度のACOCT結果。但し、 $\Delta = 3.0^\circ$ 、 C_A はFirsov遮蔽半径に対するスケーリングファクターを表す。

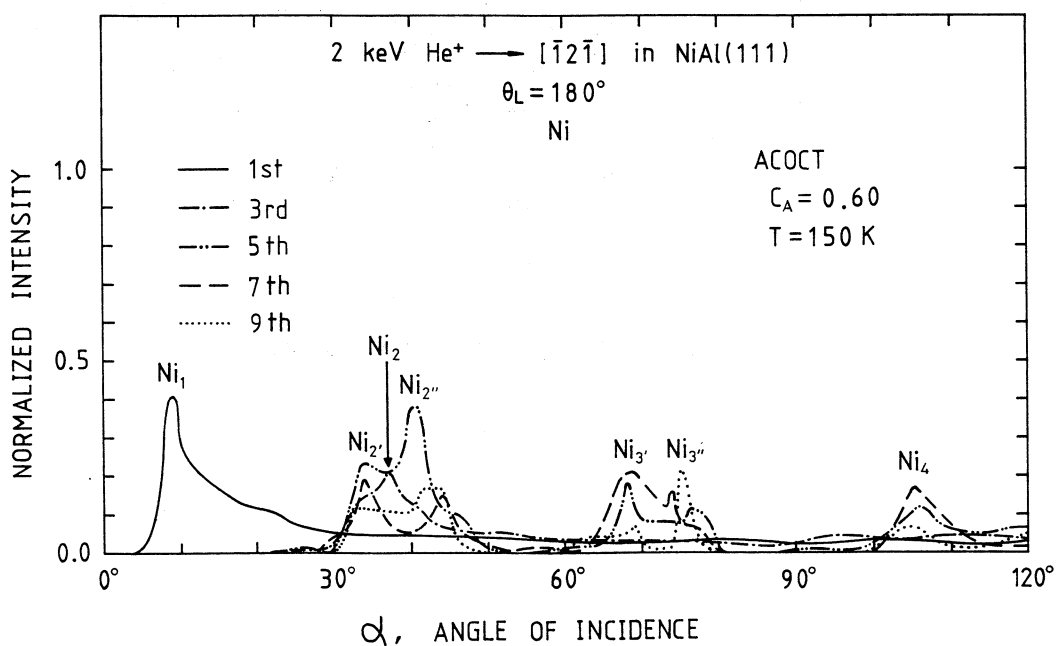


図4 NiAl(111)表面における各Ni原子層毎による180° He NICISS強度のACOCT結果。但し、 $\Delta = 3.0^\circ$ 。

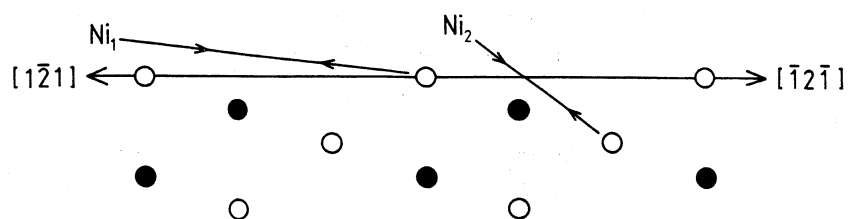


図5 第1と3層 Ni 原子による180° He 粒子の概略的な軌道図。但し、白丸は Ni 原子、黒丸は Al 原子を表し、熱振動を考慮しない場合について描かれている。また、軌道の記号はそれぞれ図4のピーク記号に対応する。

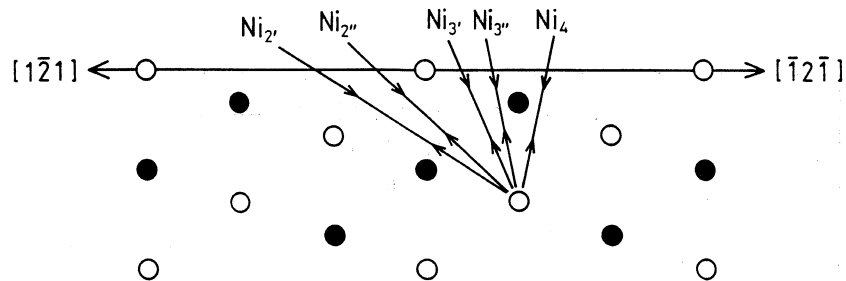


図6 第5層 Ni 原子を除いて図5と同じ。

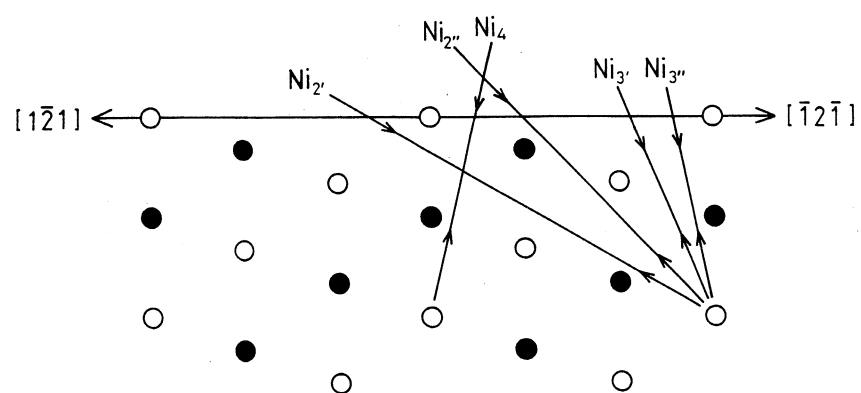


図7 第7層 Ni 原子を除いて図5と同じ。

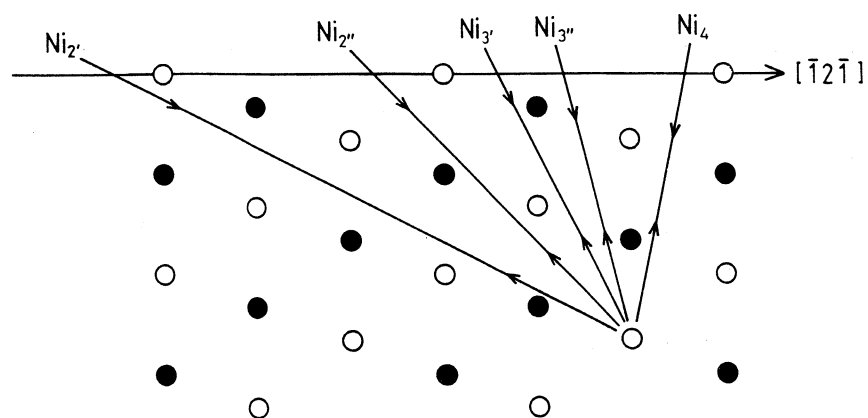


図8 第9層 Ni 原子を除いて図5と同じ。

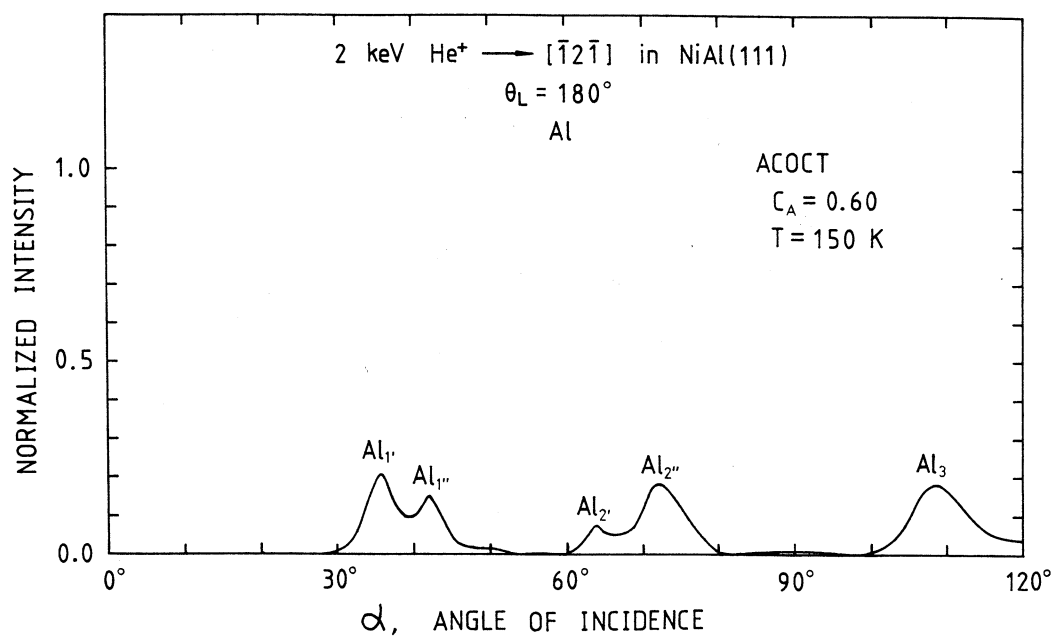


図9 NiAl(111)表面のAl原子による180° He NICISS強度のACOCT結果。但し、 $\Delta = 3.0^\circ$ 。

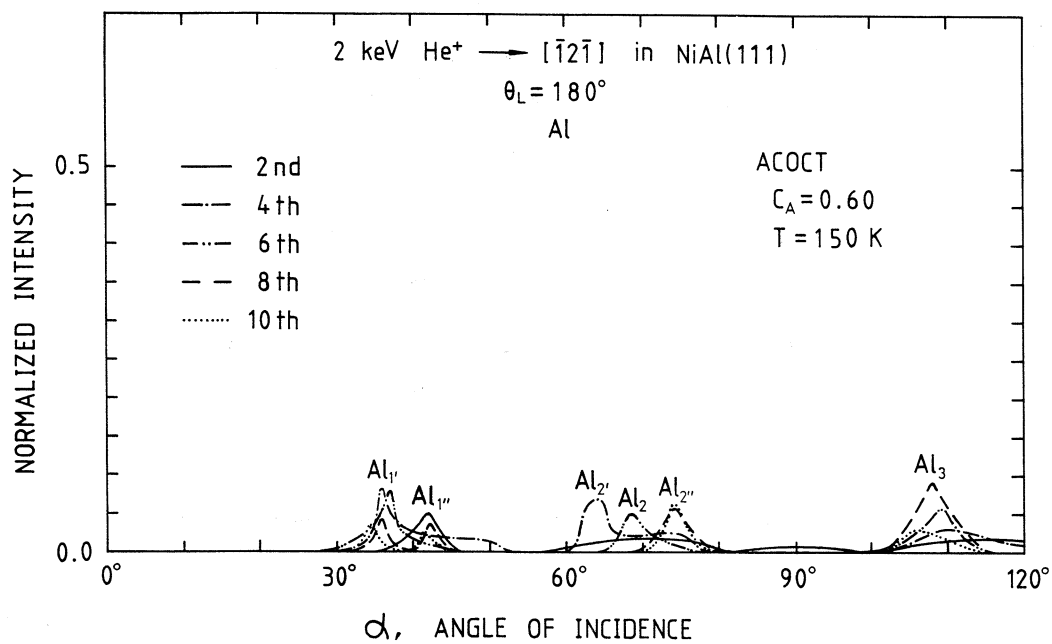


図10 NiAl(111)表面における各Al原子層毎による180° He NICISS強度のACOCT結果。但し、 $\Delta = 3.0^\circ$ 。

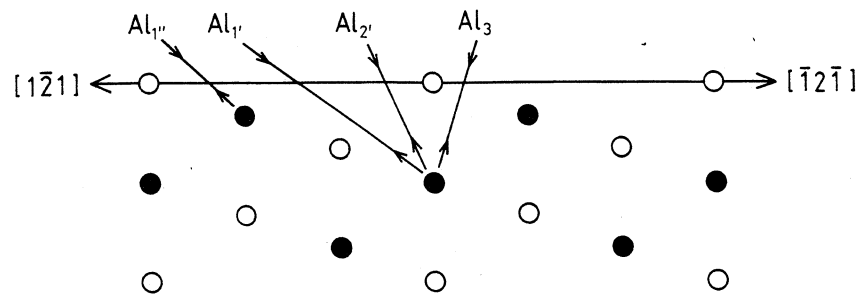


図11 第2と4層Al原子による180° He粒子の概略的な軌道図。但し、白丸はNi原子、黒丸はAl原子を表し、熱振動を考慮しない場合について描かれている。また、軌道の記号はそれぞれ図10でのピーク記号に対応する。

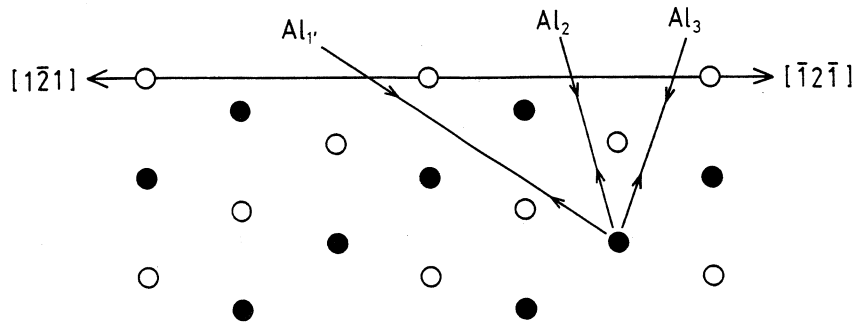


図12 第6層Al原子を除いて図11と同じ。

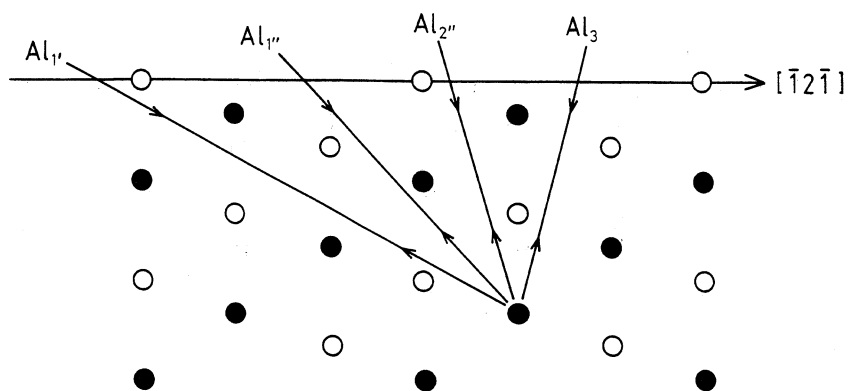


図13 第8層 Al 原子を除いて図11と同じ。

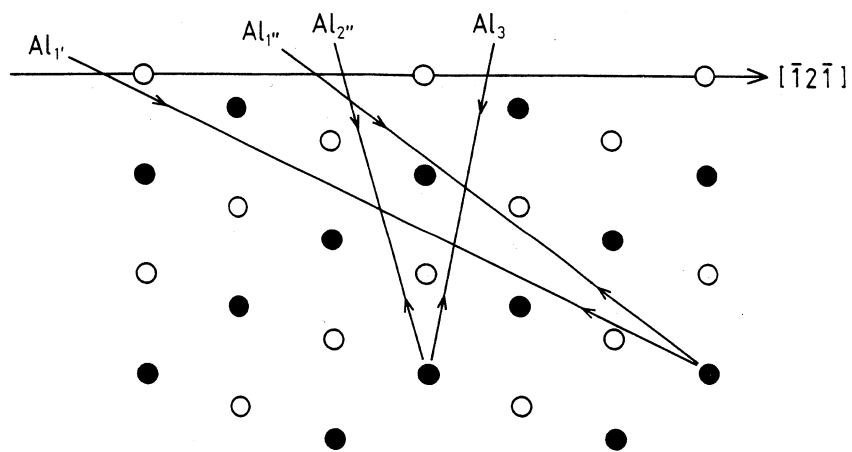


図14 第10層 Al 原子を除いて図11と同じ。

Rlisp による結び目から, ブラケット多項式の作成について

理学部・応用数学科 坂 本 薫

1. 序論

結び目のデータから、ジョーンズ多項式を生成するプログラムを作成した。プログラムは REDUCE にリストの結果を渡し、数式を簡約化するために特に RLISP を使用した。この論文では、おもに作成された関数の説明をする。結果について発表予定である。

2. 三つ葉結びの線図

三つ葉結びの投影図では、それが表しているグラフ G (図 1) は以下で示されたラベルを付けられた線図形によって記述される。

$$B(G) = \{A, B, C, D, E, F\}$$

$$V(G) = \{i, j, k\}$$

$$bA = \{i, k\}$$

$$bB = \{i, j\}$$

$$bC = \{j, k\}$$

$$bD = \{i, k\}$$

$$bE = \{i, j\}$$

$$bF = \{j, k\}$$

このグラフ G の表示を修正する。

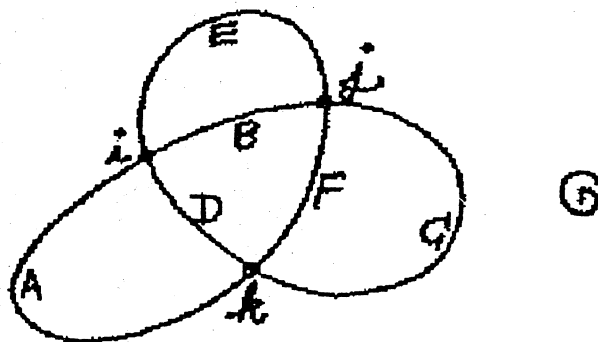


図 1. 三つ葉結びのグラフについて

3. 状態とブラケット多項式

無向の絡み目の線図形の交点  を考えよう。線図形は図2のように交点を組継ぎすることによって得られる。

例えば、我々は個の過程を繰り返し、導出された線図形の全体を得るが一つの線図からつぎつぎと導出される。

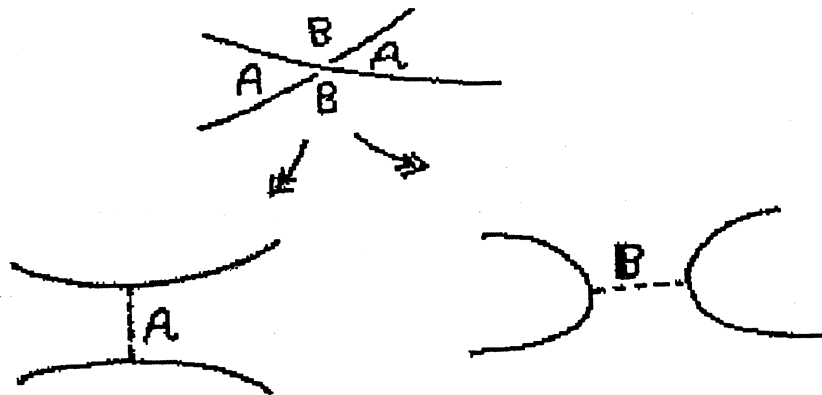


図2. 交点での紐の組継ぎ

図3で示されるように私達は、分裂の形の指示で個の分裂過程を示した。

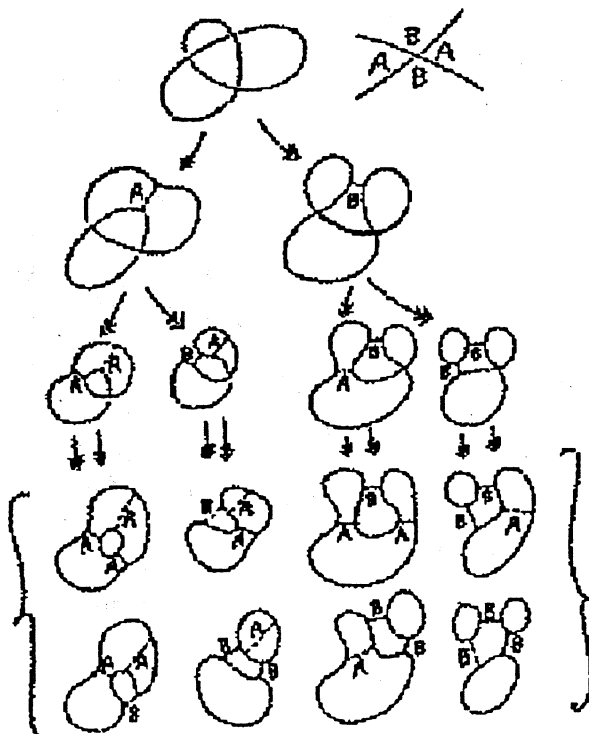


図3. 線図形から組継がれた図形の作成の例

すなわち、与えられた分裂はA分裂はAとラベルづけられた領域をつなぐ規則によって、A型かB型かいずれかであるといわれる。Aとラベルづけられた領域は下交点の部分に沿って交点に向かって歩いている観測者の左側に現れるものである。B領域はこの観測者の右側

に現れる。

A領域を指定するもう一つの手段はあなたが上交点を含む線を反時計まわりで回るとき、A領域で見渡されることである。

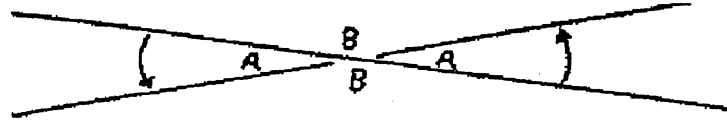


図 4. A領域とB領域

いずれにせよ、AとBとラベルづけされた分裂の場所の一つ前の交点を生成する前に構成

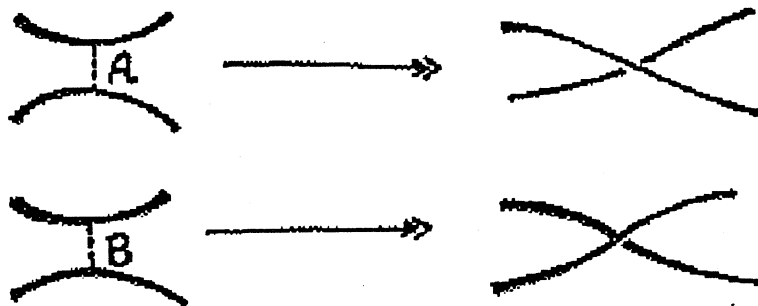


図 5. A分裂とB分裂から元の線図の再構成

される。それ故にAとBとのあとをたどって、私達は導かれたもののどれかからその元のものの絡み目を再構成できる。

もっとも基本的な導かれたものは平面のジョルダン曲線の集まりである。ここですべての

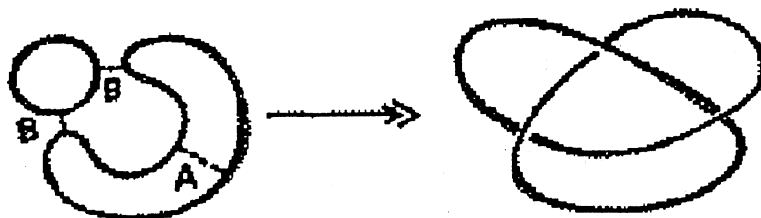


図 6. 生成された状態図から元の線形図の再構成

交点は組継がれ図 3 で 8 つの導かれたものが表されている。再構成の例は次のようである。与えられた結び目か絡み目のこれらの最終の導かれたものを K の状態と呼ぶ。そのラベルをつけたものを持つものを各々の状態を K を再構成するために使用される。これらの状態について平均をとって結び目か絡み目の不変量を構成する。平均をとる特別の形式は次のようである。 σ を K の状態とする。 $\langle K | \sigma \rangle$ を σ につけられたラベルの積 (可換なラベルの積) としよ

う。

$\|\sigma\|$ は σ でのループの数より 1 小さいとしよう。ブラケット多項式は次のようになる。

$$\langle K \rangle = \langle K \rangle(A, B, d) = \sum_{\sigma} \langle K | \sigma \rangle d^{\|\sigma\|}$$

(A, B, d は可換な変数で, σ は K のすべてに渡る。)

図 7-1 と図 7-2 の例からわかるように三つ葉結びに対するブラケット多項式は次の式によって与えられることがわかる。

$$\langle \text{三つ葉結び} \mid \text{三つ葉結び} \rangle = A^3 \quad \|\text{三つ葉結び}\| = 2 - 1 = 1$$

図 7-1. ラベル積の例

図 7-2. $\|\sigma\|$ の例

$$\begin{aligned} \langle K \rangle &= A^3 d^{2-1} + A^2 B d^{1-1} + A^2 B d^{1-1} + \\ &A^2 B d^{1-1} + A B^2 d^{2-1} + A B^2 d^{2-1} + A B^2 d^{2-1} + B^3 d^{3-1} \\ \langle K \rangle &= A^3 d + 3 A^2 B + 3 A B^2 d + B^3 d^2 \end{aligned}$$

4. 結び目のデータの形式と入力方法について

紐の交点のデータを表す次のようなリスト ($n p q$) を入力する。

ここで, n は交点の番号で, p は交点の種類で一重交点の場合 s で, 二重交点のとき, 上交点を表す t, あるいは, 下交点を表す u である。 q は紐が通過すると 0, 紐が交点を交わりそこで終わっているとき 1, 交点が紐の始めを表すとき 2 とする。

このリストから, (vertex_ $n p q$) のように作り, その集まりを要素とするリストを, n 番目の紐のデータを表す line_ n とする。又, lines_ n のすべてを要素とするリストを lines とする。入力されたある紐の交点のデータを読み込んでリストを作る関数 get_vertexex は次のように定義される。end が入力されるとその紐に対する交点のデータ入力終了する。

```
symbolic procedure get_vertex( );
begin
scalar ans, list;
list:=read( );
while list neq 'end do
«ans:=cons(cons(mk-vertexname(car(list)), cdr(list))
, ans); list:=read( )»;
return(reverse(ans));
end;
```

```

symbolic procedure mk_vertexname(i);
begin
scalar x;
x:=mkid('vertex_, i);
if not(member(x, vertexnames)) then
vertexnames:=cons(x, vertexnames);
return x;
end;

```

```

symbolic procedure mk_linename(i);
begin
scalar x;
x:=mkid('line_, i);
linenames:=cons(x, linenames);
return x;
end;

```

紐のデータの集まりリストを作る関数 get_lines は次のように定義される。

```

symbolic procedure get-lines( );
begin
scalar lines, i, yesno;
initialize( );
i:=1;
lines:=cons(list(mk-linename(i), get-vertex( )),lines);
write("Does you input more line data, answer y or n");
terpri( );
yesno:=read( );
while yesno neq 'n do «i:=i+1;
lines:=cons(list(mk-linename(i), get-vertex( )), lines);
write("Does you input more line data, answer y or n");
terpri( );
yesno:=read( );
»;
return(reverse(lines));

```

end;

symbolic procedure initialize();

begin

vertexnames:=();

linenames:=();

end;

紐のデータがおわりか聞いてくるので、おわりの時 n を入力，続けて入力するとき， y を入力する。vertexnames と linenames は全領域変数で空リストに初期設定されている。

図 8-1 の交差する二本の紐に対する入力データは以下のようである。

(1 s 2)

(2 t 0)

(3 s 1)

end

(4 s 2)

(2 u 0)

(5 s 1)

出力は次のようになる。

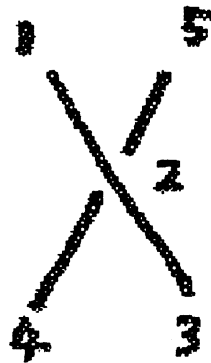


図 8-1. 2本の交差する紐

((line_1 (vertex_1 s 2)

(vertex_2 t 0)

(vertex_3 s 1)

((line_2 (vertex_4 s 2)

(vertex_2 u 0)

(vertex_5 s 1)))

図 8-2 のループをなす紐にたいする入力データは以下のようである。

(1 s 2)

(2 u 0)

(3 s 0)

(2 t 0)

(1 s 1)

出力は次のようになる。



図 8-2. 一点で交わるループをなす紐

```
((line_1 (vertex_1 s 2)
  (vertex_2 u 0)
  (vertex_3 s 0)
  (vertex_2 t 0)
  (vertex_1 s 1))
```

5. 交点における紐の出入りのデータ構造について

以上の出力データから、ある交点での紐の出入りについてのデータを集めてリストを作る。
図8-1の2本の交差する紐の交点 vertex_1 では紐 line_1 が現れるだけであるから、(line_1 s 2) のリストで表す。次に交点名とそのリストからなる (vertex_1 (line_1 s 2)) を作る。
すべての交点について次のようなリストを作る。

```
((vertex_1 (line_1 s 2))
 (vertex_2 (line_1 t 0) (line_2 u 0))
 (vertex_3 (line_1 s 1))
 (vertex_4 (line_2 s 2))
 (vertex_5 (line_2 s 1)))
```

それをする関数 at-vertex は次のように定義される。

```
symbolic procedure at_vertex(names, s);
scalar ans;
while names do «ans:=cons(at_vertex1(car(names), s), ans); names:=cdr names»;
return reverse(ans);
end;
```

```
symbolic procedure at_vertex1(name, s);
begin
scalar ans, y;
while s do «y:=at_vertex2(name,caar(y), cdar y);
  if y then ans:=cons(ans, y); s:=cdr s»;
return cons(name, reverse(ans));
end;
```

```
symbolic procedure at_vertex2(name, x, y);
begin
```



```

scalar ans;
while y do «if caar s = y then ans:=cons(cdar y, ans);
          y:=cdr y»;
if null ans then return(( ))
          else return(cons(x, reverse ans));
end;

```

```

s:='((line_1 (vertex_1 s 2)
      (vertex_2 t 0)
      (vertex_3 s 1))
     (line_2 (vertex_4 s 0)
      (vertex_2 u 0)
      (vertex_5 s 1)));

```

```

table:='(vertex_1 vertex_2 vertex_3 vertex_4 vertex_5);

```

とデータを設定すれば、

at vetex(table, s); は

```

((vertex_1 (line_1 s 2))
 (vertex_2 (line_1 t 0) (line_2 b 0))
 (vertex_3 (line_1 t 1)
 (vertex_4 (line_2 s 2))
 (vertex_5 (line_2 s 1))) を返す。

```

6. 組継ぐべき頂点を探す

紐のデータを調べて組継ぐ頂点を探す。もし全体の紐を調べてそのような頂点が無きとき、nil を返し、もしあれば、その頂点の名前を返す関数 splicep を定義しよう。組継ぐ頂点であるかどうかは、その頂点が2重交点で、そのデータを表すリストの二番目の要素がu か b で且つ三番目の要素が0 のときに限るとする。

```

symbolic procedure splicep(lines);
begin
scalar name;
while and(lines, not(name:=splicep1(car lines)))do lines:=cdr lines;
if lines=nil then return nil else return name;
end;

```

```

symbolic procedure splice1 (line);
begin
symbolic vertexex;
vertexex:=cdr line;
while and(vertexex, splice2(car vertex)) do vertexex:=cdr vertexex;
if vertexex=nil return else return caar vertexex;
end;

```

```

symbolic procedure splice2(vertex);
if or(and(second vertex='t, third vertex=0, second vertex='u,
third vertex=0) then car vertex else nil;

```

```

symbolic procedure second(x);
cadr x;

```

```

symbolic procedure third (x);
caddr x;

```

組継ぐべき頂点を見つければ次にその頂点につながっている紐を見つける、もし、その頂点につながっている紐が2個あり、紐が二重交点でつながっていれば、その2個の紐の名前をリストで返し、そうでなければ nil を返す関数 get_linename を次のように定義する。

```

symbolic procedure get_linename(vertexname, list);
begin
while ans(list, neq(vertexname, caar(list))) do list do list:=cdr list;
if list=nil then return nil else return get_linename1(cdr list);

```

```

symbolic procedure get_linename1 (list);
begin
scalar line1, line2;
line1:=first list;
line2:=second list;
if or(and(second(line1)='u, third(line1)=0, second(line2)='t, third(line2)=0)
, and(second(line1)='t, third(line1)=0, second(line2)='u, third(line2)=0))
then return list(first line1, first line2) else return nil;

```

end;

7. 二つの紐を組み継ぐ関数について

二つの紐を表すリストから、それらの紐を組み継いだリストを作成する関数を定義しよう。その前に、リストの要素を調べて、頂点を表す name があれば、その要素を含めた後の要素を他のリスト x で置き換える modify_list を定義しよう。そのとき、頂点 name を持つリストの要素は、ラベル a か b を含ませる。図 9 で紐を組み継ぐ関数の流れ図を示す。

```
symbolic procedure modify_backlist(name, list1, x, label);
begin
  scalar newtlist, list2;
  list2:=nil;
  while and(list, neq(caar list, name))
  do «list2:=cons(car list1, list2); cdr list»;
  if list1 = nil then return nil else return(append(reverse list2,
  modify-list1(caar list1, x, label)));
```

```
symbolic procedure modify_list1(name,x,label);
if label = 1 then cons(list(name, 'a, 0), x)
  else cons(list(name, 'b, 0), x);
```

modify-backlist('c, '((a a1) (b b1) (c c1) (d d1)), '((f f1) (g g1)), 1); は ((a a1) (b b1) (c a 0) (f f1) (g g1)) を返す。

同様に、リストの要素中に頂点 name があれば、その要素の以前のリストを x で置き換える関数 modify-forelist は次のように定義される。

```
symbolic procedure modify_forelist(name, list, x, label)
while and(list, neq(caar list, name)) do «list:=cdr list;
  if list=nil then nil else
    if x=nil then modify_list1(name, cdr list, label)
    else append(x, modify_list1(name, cdr list, label));
modify-forelist('b, '((a a1) (b b1) (c c1)), '((d d1)), 1) は
((d d1) (b a 0) (c c1)) を返す。
```

これらの関数を用いて、紐を組み継ぐ関数 a_splice と b_splice を定義する。

前者は、a ラベルの組継ぎに相当し、後者はb ラベルの組継ぎに相当する。これらは、頂点の名前のアトム、2本の紐を表すリストを引き数とし、各々指定した頂点でa、b ラベルで組継いだ2本の紐を表すリストを返す関数である。

```
symbolic procedure search! & forelist(name, list);
begin
  scalar list1;
  list1:=nil;
  while and(list, neq(caar list, name))
    do «list1:=cons(car list, list1); list:=cdr list»;
  if list = nil then return 0 else return(reverse list1);
```

```
symbolic procedure search! & backlist(name, list);
«while and(list, neq(caar list, name))
  do list:=cdr list;
if list = nil then 0 else cdr list»;
```

```
symbolic procedure a_splice(name, list1, list2, label);
begin
  scalar backlist1, backlist2, newlist1, newlist2;
  backlist1:=search! & backlist(name, line2);
  if backlist = 0 then nil
  else newlist1:=modify_backlist(name, line1, backlist1, label);
  backlist2:=search! & backlist(name, line1);
  if backlist2 = 0 then nil
  else newlist2:=modify_backlist(name, line1, backlist2, label);
  return list(newlist1, newlist2);
end;
```

```
symbolic procedure b_splice(name, line1, line2, label);
begin
  scalar forelist1, forelist2, newlist1, newlist2;;
  forelist1:=search! & forelist(name, line2);
  if forelist1 = 0 then return nil
  else newlist1:=modify_forelist(name, line1, forelist, label);
```

```

forelist2:=search! & forelist(name, line1);
if forelist2 = 0 then return nil
  else newlist2:=modify_forelist(name, line2, forelist, label);
return list(newlist1, newlist2);
end;

```

```

a_splice('p, '((a 1) (p 2) (c 3)), '((d 4) (p 5) (e 6)))

```

は, (((a 1) (p a 0) (e 6)) ((d 4) (p a 0) (c 3))) を返す。

```

b_splice('p, '((a 1) (p 2) (c 3)), '((d 4) (p 5) (e 6)))

```

は, (((d 4) (p b 0) (c 3)) ((a 1) (p b 0) (e 6))) を返す。

二つの紐を表すリストの一方が, 頂点の名前 name を含んでないとき, 二つの組継ぎ関数 a_splice と b_splice は組継ぎが行われないので, 各々 nil を返す。

8. 組継いだ紐のデータによる置換

紐の集まりを表すリストの要素中の紐を表すデータを組継ぐ事によって変更された紐のデータで置換しなければならない。紐の集まりは結合リストの形をしているから, 相当する紐のデータを rplacd を使って組継いだ紐ののデータで置き換える。

これをする関数 table_replace は次のように定義される。

```

symbolic procedure table-replace(table, name, x);
begin
  scalar list;
  while and(table, caar table = name) do «list:=cons(car table, list);
  table:=cdr table»;
  if table=nil then return nil else return append(reverse list,
  append(list(rplacd(car table, list x)), cdr table));
end;

```

中間結果の紐のデータを表すリストを出力するための関数は次のように定義された。

```

symbolic procedure print_lines(lines);
begin
  while lines do «print_line(car lines);
  lines:=cdr lines»;
  return nil;

```

```

symbolic procedure print_line(line);

```

```
«princ "line"; princ car line; terpri;
```

```
mapc(second line, 'print)»;
```

組継ぎの結果によって修正された紐の集まりがある頂点について組継ぐべき紐が存在するかどうかを調べる。もしあれば、Tを返し、なければ nil を返す関数 splice-lines を次のように定義した。

```
symbolic procedure splice_lines(list);
```

```
while and(list, not(splip-line(cdar list))) do «list:=cdr list;
```

```
if list=nil then nil else t»;
```

```
symbolic procedure splip_line(list);
```

```
while and(list, not(splip-line1(cdar list))) do «list:=cdr list;
```

```
if list=nil then nil else t»;
```

```
symbolic procedure splip_line1(list);
```

```
if or(and(first list = 'u, second list = '0), and(first list = 't,
```

```
second list=0)) then t else nil;
```

紐のデータからブラケット多項式を生成する全体の流れ図は図10-1, 図10-2 で示されている。

9. ラベル付けられた頂点を持つ紐の集まりを表すリストからジョーンズ多項式の作成

$((A\ i)(B\ j)\ k)$ の形のリストから、 $A^i B^j d^{k-1}$ の数式を作る。すべてのリストについて数式を表すリストに変換し、その式の和を表現するリストを作る。A, B, d はすべて可換であるから、得られた和を表すリストを REDUCE に制御を渡して簡約化する。その結果はジョーンズの多項式になる。

```
symbolic procedure genepoly(x);
```

```
begin
```

```
scalar ans; if cdr x=nil return(genepoly1(car x))
```

```
else
```

```
while x do «ans:=cons(genepoly1(car x), ans); x:=cdr x»;
```

```
return(cons ('plus, reverse ans));
```

```
end;
```

```
end;
```

```

symbolic procedure genepoly1(x);
begin
  scalar x1, x2, x3;
  if second (first x)=1 then x1:='A else
    x1:=list('exp 'A second(first x));
  if second(second x)=1 then x2:='B else
    x2:=list('expt 'B second(second x));
  if third x=1 then x3:=1 else
    x3:=list('expt 'D third(x)-1);
  return(list('TIMES x1 x2 x3));
end;
end;

```

三つ葉結びのラベルづけされた頂点の集まりを表すリスト

```

(((A 3) (B 0)2) ((A 2) (B 1) 1)
 ((A 2) (B 1)1) ((A 1) (B 2) 2)
 ((A 2) (B 1)1) ((A 1) (B 2) 2)
 ((A 1) (B 2)2) ((A 0) (B 3) 3)))

```

をPとすると genepoly(P); は次の式を返した。

$$a^3 * d + 3 * a^2 * b + 3 * a * b^2 * d + b^3 * d$$

ここで数式を表すリストを REDUCE に渡し、簡約化させたブラケット多項式を生成させた。

参考文献

- [1] Louis H. Kauffman, Knots and Physics, 1991, World Scientific.
- [2] 河内昭夫, 結び目理論, 1990, シュプリンガー・フェアラーク東京.
- [3] F. Brackx and Constaes, Computer Algebra with LISP and REDUCE An Introduction to Computer-aided Pure Mathematics, 1991, Kluwer Academic Press.

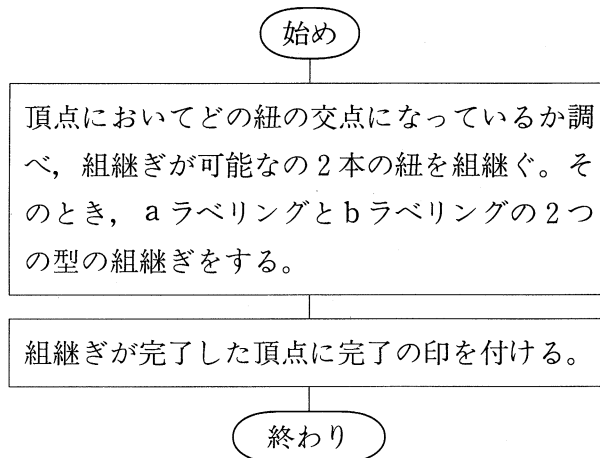


図9．紐の組継ぎの流れ図

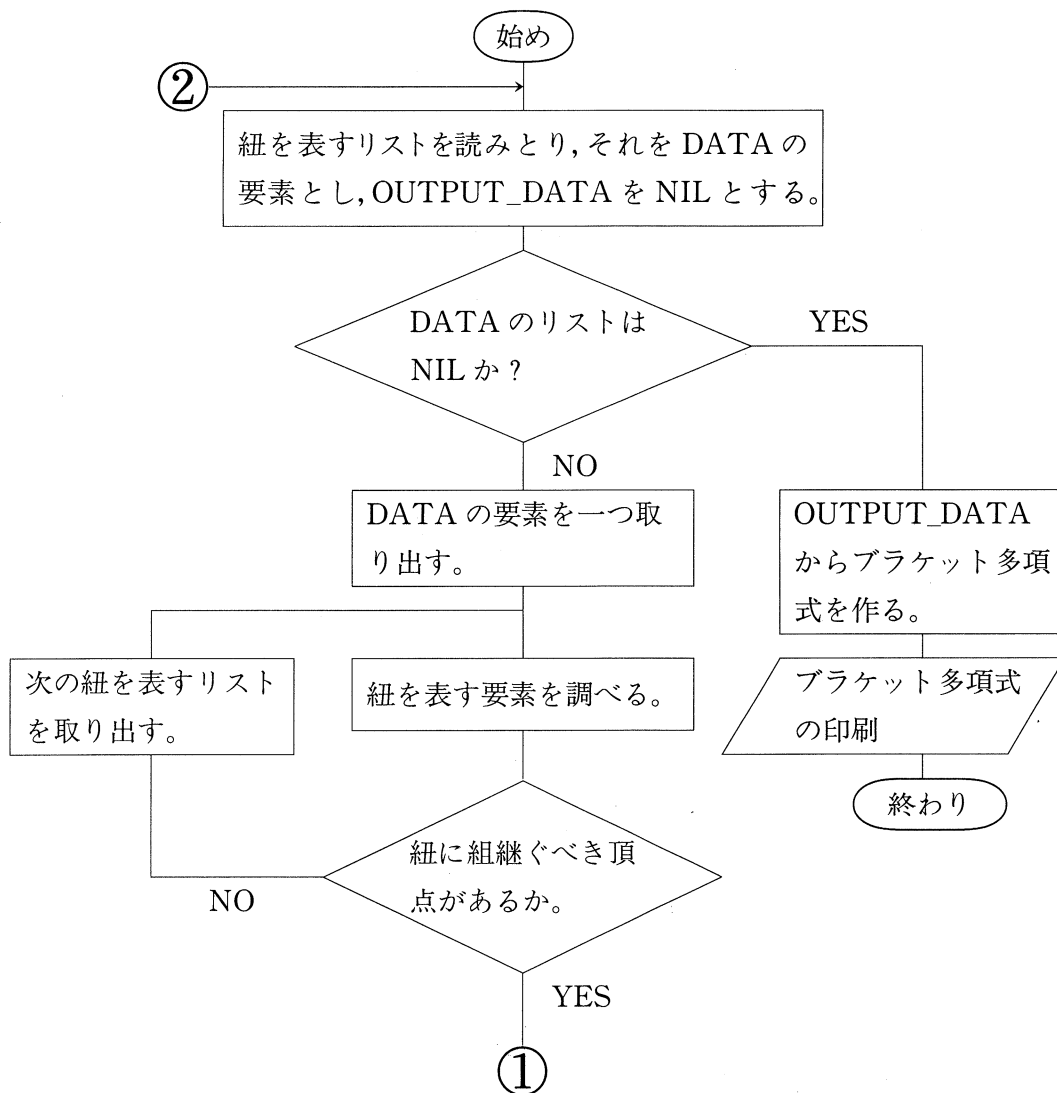


図10-1．ブラケット多項式生成の全体の流れ図

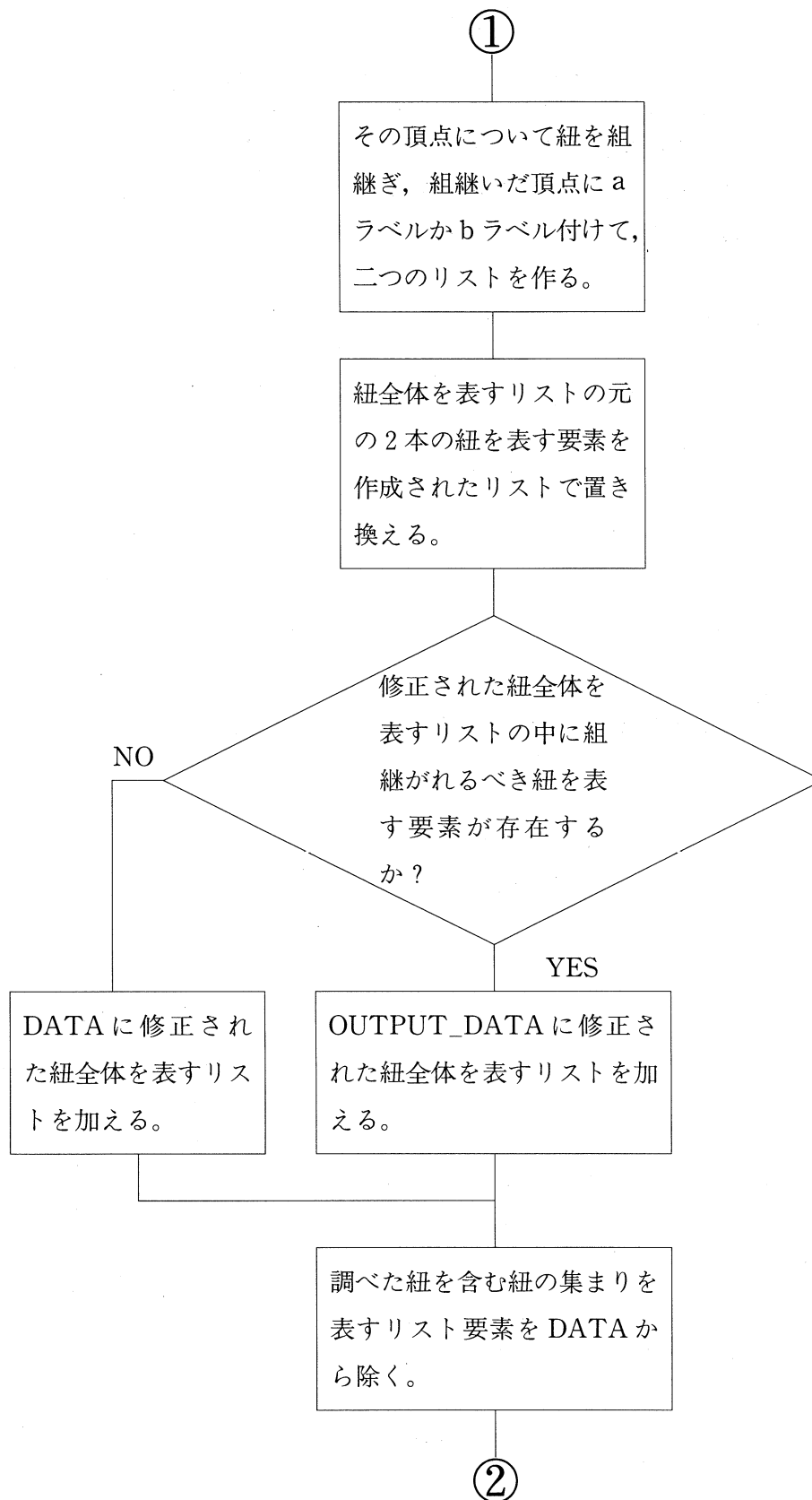


図10－2．ブラケット多項式の生成の全体の流れ図

X線結晶構造解析プログラムの整備 (III)

理学部・化学科 柴原隆志

1. はじめに

X線構造解析プログラムで剛体モデル最小二乗法 NUCLS および RBANG 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、概説と簡単な使用法について報告する。

2. 概説

NUCLS (modified version of ORFLS) は、個々の原子および (または) 剛体グループの精密化を行う多機能な最小二乗法のプログラムである。このプログラムは、以前 Wisconsin の Doedens や、Brookhaven の Ibers によって別々に書かれたグループプログラムをもとにして作られた Doedens-Ibers NUGLS を新しく書き直したものである。当然のことながら、これは ORFLS に基づき、そのプログラムをかなり変更したものとなっている。

ORFLS の取扱説明書を見れば、このプログラムを使うための手助けとなるだろう。

RBANG は NUCLS で剛体最小二乗法を実行する時の prompter である。剛体最小二乗法を行うには剛体座標系の原点の結晶座標系における位置と剛体座標系の結晶座標系に対する配向 (orientation angle) を与えねばならない。特に orientation angle (ϕ , θ , ρ) の初期値の決定は特別な場合を除き相当に面倒なものである。orientation angle の値を容易にするのがこのプログラムである。なお、RBANG は大阪市立大学理学部の広津建氏が作成したプログラムである。

3. どのようなときに使用するか

通常の方法で最小二乗法が一応収束したとしても、パラメーターの標準偏差が大きく、異常な結合距離や結合角が現れたりする。このような場合、分子内の一部 (例えばフェニル基など) を、構造化学的にみて妥当な剛体モデル構造で近似してしまう方法が有効である。

まず、RBANG で剛体モデル構造の配向を決めた後、NUCLS で精密化させていく。

気相および液相における吸着層のX線回折パターンの解析

理学部・化学科 森 重 国 光

目 的

固気界面および固液界面における吸着層の構造をX線回折パターンの解析により決定する。

方 法

吸着剤として膨張化グラファイトの圧縮成型体であるグラフォイルシートを使用した。気相吸着はHe循環型冷凍機のコールドヘッドに取り付けた銅セル中で行なった。銅セルはX線用のマイラー窓を持っている。液相吸着は閉鎖循環型の液相吸着セルを使用して行なった。銅製の液相吸着セルは同じくX線用のベリリウム窓を備えている。X線回折の測定は回折側にグラファイトわん曲モノクロメータをもつ対称透過型回折計を使用してステップスキャンで行なった。Cu管球の作動条件は50kV, 30mAであった。

解析手順

まず測定された回折パターンに指数付けすることにより単位格子を求める。この段階で、ただひとつの単位格子が求まることはきわめて稀であり、普通数通りの単位格子が得られる。単分子層容量、消滅則、分子の表面でのパッキング状態などを考慮して可能な単位格子および空間群をできる限りしぼり込む。残った単位格子について回折パターンのシュミレーションを行い、実測パターンと比較する。回折パターンの計算は2次元構造に適合する粉末平均化されたガウス型あるいはローレンツ型線形に基づいて行なった。また、構造の精密化に際しては最小2乗法標準プログラム「SALS」を使用した。

結果と考察

A. 気相吸着した *n*-プロパノール X線回折パターンの測定および解析から以下のようなことがわかった。低温で形成される2次元結晶の構造を図1に示す。ジグザグ状の水素結合鎖でつながった分子がほぼ2分子の厚みの層状構造を作っている。分子の配向は層ごとに反転している。吸着層を加熱していった時の回折パターンの変化を図2に示す。230Kで、通常の3次元のスメクチック液晶に類似の回折パターンが得られる(図2b)。18-22°の 2θ 領域における3本のシャープなピークが $2\theta=20.2^\circ$ の1本のブロードなピークに変化しており、一方 $2\theta=7.7^\circ$ のシャープなピークはそのままである。 $2\theta=7.7^\circ$ の回折ピークは水素結合によって形成された一対の分子列から成るラメラの間の繰り返し距離を反映しているので、列の中で

の長距離秩序は失われるが層状構造は保たれることがわかる。さらに温度を上げていくと列と列の間の長距離秩序も失われるために $2\theta=7.7^\circ$ のピークもブロードになる(図2c)。図2aの中の実線は図1の吸着構造を与える座標に基づき計算された回折パターンを示している。吸着温度および吸着量をいろいろと変化させて同様な測定を繰り返すことにより、このような2次元スメクチック液晶はグラファイト表面が n -プロパノール分子でほぼ覆われてしまうような吸着量の時のみに生じることがわかった。通常の n -プロパノール結晶(バルク相)は液晶状態を示さないので、これらの結果は2次元結晶の融解が通常の3次元結晶の融解とは明らかに異なる過程で生じることを示しており興味深い。

B. 液相吸着した長鎖アルコール n -ヘプタン溶媒から液相吸着した n -デカノールの回折パターンを図3に示す。この系については走査トンネル顕微鏡観察 (STM) がなされているので、それから求まっている吸着構造の検討を先ず行なった。図3aの実線はSTMモデルに基づく回折パターンである。明らかに実測パターンとは一致していない。より単純なアルコールであるエタノールの気相吸着層はグラファイト表面と不整合なヘリンボン構造をとることがわかっているので、同様な吸着構造を n -デカノールの液相吸着層がとると仮定して回折パターンをシミュレートした。この際に、全トランス構造の分子の炭素骨格がグラファイト表面に垂直な場合と平行な場合の2通りの配置を考えた。単位格子内での分子の位置と方位をいろいろと変えてシミュレーションを行なったところ、いずれの配置においても同様に良い一致が得られた(図3bと3c)。この時の吸着構造を図4に示す。また、他の長鎖アルコールの構造解析の結果を表1にまとめて示す。分子配列がヘリンボン構造をしており、ジグザグ状の水素結合鎖が形成されている点では両方法 (STM と X線回折) の結果は一致している。しかし、STMによる吸着構造はラメラ方向でグラファイト表面と整合しており、X線回折の結果と一致しない。距離の測定精度はX線回折の方がSTMに比べ数段優れているので、STMによる結論の一部が間違っているものと思われる。

C. 吸着構造におよぼす溶媒の影響 気相吸着したエタノールの構造と液相吸着した長鎖アルコールの構造は同じである。中間の炭素鎖長さをもつ n -プロパノールの吸着構造はこれらと異なる。炭素鎖を n -ブタノール、 n -ペンタノールと伸ばしていった時、吸着構造が変化するのか、あるいは変化せず溶媒分子が存在して初めて構造が変化するのか非常に興味深い。来年在望である。

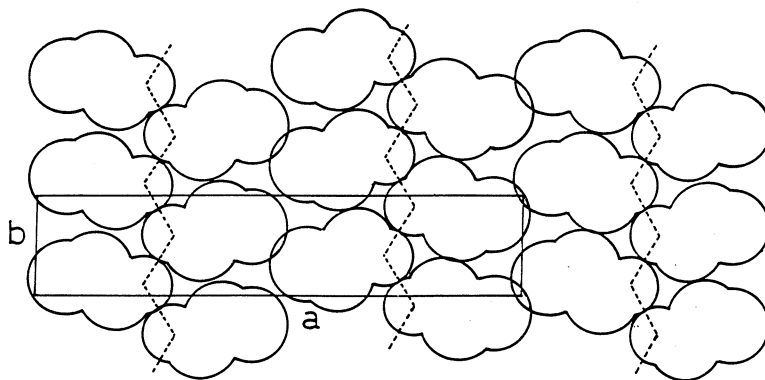


Fig.1 Structure of the crystalline monolayer of n-propanol adsorbed on graphite.

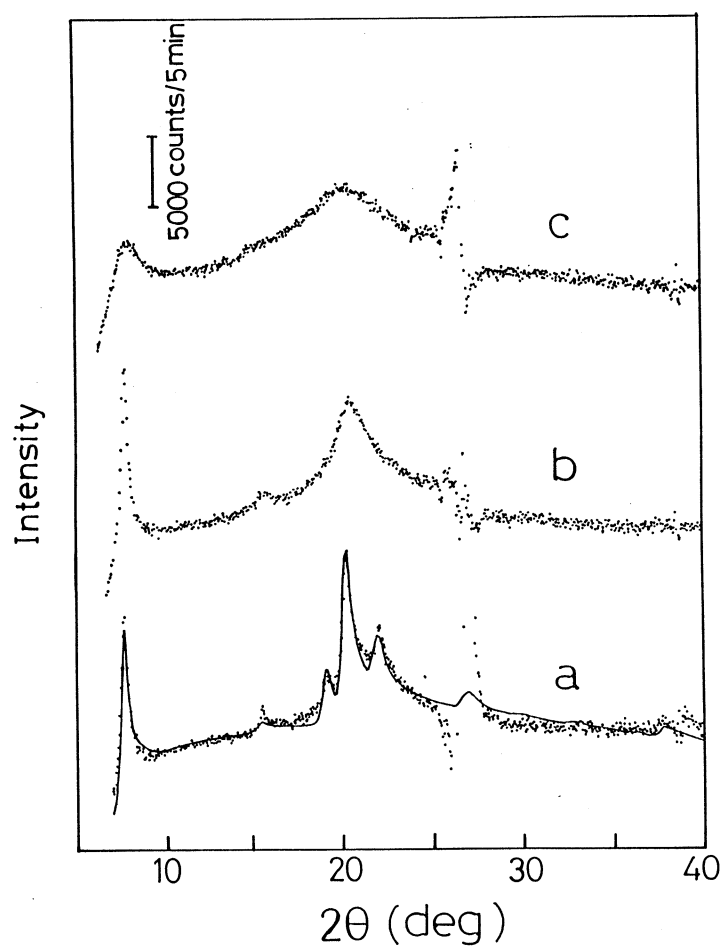


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the monolayer n-propanol as a function of temperature at a constant coverage of $0.0417 \text{ molecule}/\text{\AA}^2$.

Temperatures are as follows: (a)170, (b)230, and (c)250K. The solid line in (a) is a fit to the data as described in the text.

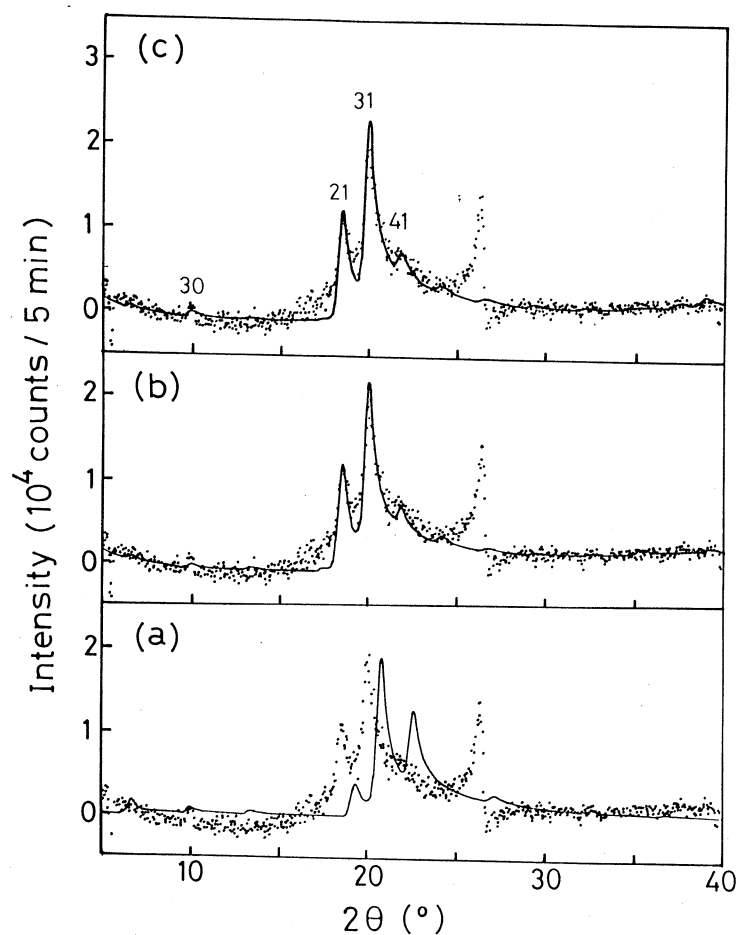


Fig.3 Comparison of the observed diffraction pattern of decanol with the calculated diffraction patterns:(a)a partially commensurate herringbone model proposed from the STM studies, (b)an incommensurate herringbone model with the parallel orientation of the carbon skeletons against the graphite surface plane, and (c)an incommensurate herringbone model with the perpendicular orientation of the carbon skeletons.

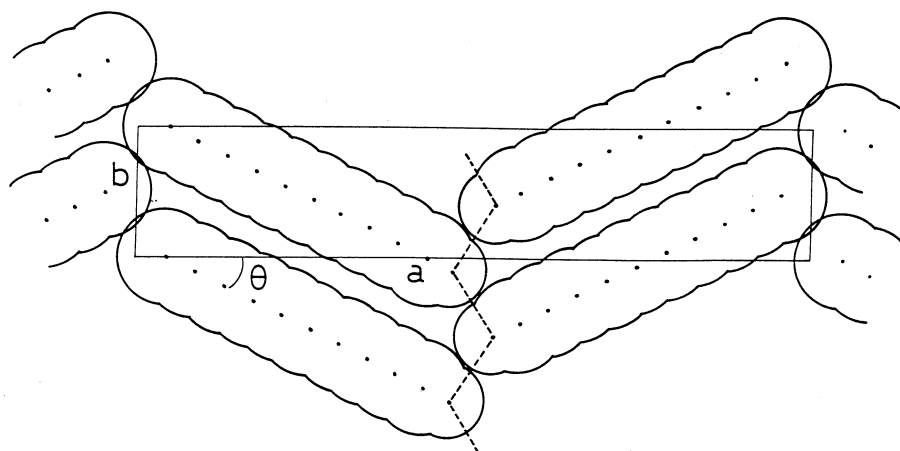


Fig.4 Structure of the ordered monolayer of decanol adsorbed from solution onto graphite.

Table I. Structural parameters of alkanols adsorbed on graphite in solution.

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$x_{c1}(\text{\AA})$	$y_{c1}(\text{\AA})$	$\theta(^{\circ})$
decanol	26.6 ± 0.3	5.17 ± 0.02	1.2 ± 0.2	0	26.8 ± 0.3
undecanol	29.5 ± 0.3	5.01 ± 0.02	1.4	0	25.2 ± 0.3
dodecanol	32.0 ± 0.4	5.04 ± 0.02	1.4	0	24.6 ± 0.8
octadecanol	45.1 ± 0.5	5.04 ± 0.02	1.4	0	26.5 ± 0.3

積層不整構造のシミュレーション

林 宏 哉, 光 実 孝 弘, 池 内 敏 真, 鳴 川 守

はじめに

ここに紹介するプログラムは, Rietveld 法のシミュレーション機能を用いて, 予想される結晶構造に基づいて粉末 X 線回折パターンをシミュレーションし, 実測の粉末 X 線回折パターンと比較して結晶の層状不整構造の同定をするために用意されたものである。

はじめは, Rietveld 法について概説し, 次に RIETAN を動かす上で必要な外部データセット 5 番について説明し, そして, 層状不整化合物のシミュレーションについて, 計算機能をフルに活用する方法について説明する。

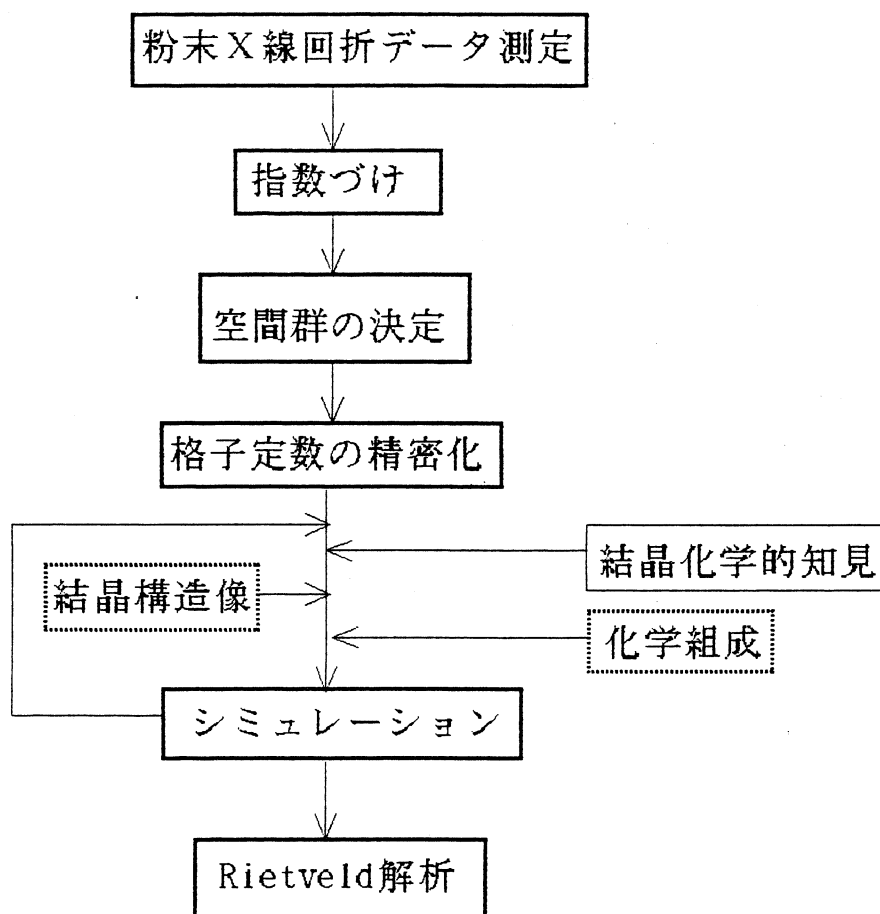
Rietveld 法についての予備知識

1. Rietveld 法とは,

Rietveld 法は, 粉末 X 線回折パターンに最小二乗法を適用することにより, ピーク分離という段階を経ずに, 一挙に高精度の構造パラメーターを得ることを可能にした画期的な構造精密化法である。

詳しく述べると, 重なりあったピークを分離して積分強度を求めるのではなく, 各回折点に対して寄与する反射について, 構造モデルから求めた積分強度にピークの形を近似する関数を掛け, 和をとる。こうして計算した 1 点 1 点の回折強度ができるだけ実測回折強度によくフィットするように, 種々のパラメータを最小二乗法により精密化するのである。このことにより, 各反射のピーク位置は格子定数による制約を受け, ピークの面積は構造モデルによる制約を受けた状態で, すべての反射の寄与を考慮しつつ, ピークのすそや, ほとんどバックグラウンドしか観測されない領域も含めたあらゆる回折点を対象とした最小二乗法をおこなうので, ピークが激しく重なりあったパターンからも最大限の情報を抽出することができるばかりでなく, ほとんど観測されない反射も 1 つのデータと見なし, すべての反射を抜け目なく計算に取り入れることができるのである。

2. Rietveld 解析の手順



3. Rietveld 解析の前処理としてのシミュレーション

構造モデルは、結晶化学的な知見、化学組成、同形あるいは似かよった構造の化合物の探索、高分解能透過型電子顕微鏡による結晶構造像の直接観察などを通じて構築する。

RIETAN にはシミュレーション機能が組み込まれており、考えた構造モデルに基づいた粉末X線回折パターンがシミュレーションできる。そして、それを実測の粉末X線パターンと照らし合わせて、考えた構造モデルが妥当であるか否かをチェックできる。シミュレーションしたパターンが実測パターンとにても似つかないものだったら、その構造モデルはまず見込みがないので、別のモデルを考え出さなければならない。

普通は、シミュレーションによって構造モデルが基本的に正しいことがわかったら、次に Rietveld 解析をおこなう。しかし、積層不整化合物のように原子配置が900個あるような巨大な空間群をもつ構造モデルは、メモリーの制約上変数領域をカットする必要がでてくる。そこで、やむなくここでは、シミュレーション作業だけで試料の同定を行う。

具体的な処理手順の概念

1. 粉末X線回折装置による強度測定
2. 積層不整構造モデルの作成
3. データセット 5 番作成
(作成プログラムを使用する)
4. RIETAN 2 によるシミュレーション
(計算しデータをデータセット中に入れる。)
5. 4. で作成したデータを PSP を使用してグラフに描く。
計算したパターンが実測の粉末X線回折パターンと異なる場合は 2. に戻って作業を繰り返す。

次に外部データセット 5 番の説明および、RIETAN からの変更点について、実際のデータに基づいて詳細に説明する。

外部データセット 5 番

Rietveld 法では、入力データ (計算に必要なパラメータ) を 5 番のデータセットとして使用します。

以下がシミュレーション用データセット 5 番である。左の Line の数字は、RIETAN マニュアルの詳しい説明文と対応している。

	Line
ReTaSe-A300. 5AI	1
1 -3	2
1	3
'CU'. 497 1.0	4
3 2	6
RE	7
TA5+	7
SE	7
'RE, TA' 2 1 .200 2 .800	7

'RE, TA' 2 1 .0.5 2 .0.5	7
1	10
'RETASELRND' I-1 0 0 533533433433533533433533.....(省略)11...	
433433533533433533533533433433433433433433433433533533433433433	
.....433433433433433433433433433433433	
.000000	20-1
.000000	20-2
.000000	20-3
.000000	20-4
.000000	20-5
.000000	20-6
.000000	20-7
.100000	20-8
.010000	20-9
.010000	20-10
.060000	20-11
.126644	20-12
.000000	20-13
1 .000000	20-14
.000000	20-15
.000000	20-16
3.472000	20-17
3.472000	20-18
1918.200000	20-19
90.000000	20-20
90.000000	20-21
120.000000	20-22
1.000000	20-23
1.0	20-24
.333333	20-25
.666667	20-26
.001689	20-27
1.0	20-24
.666667	20-25
.333333	20-26

.000844	20-27
1.0	20-24
.666667	20-25
.333333	20-26
.002533	20-27
1.0	20-24
.666667	20-25
.333333	20-26
.005066	20-27
1.0	20-24
.333333	20-25
.666667	20-26
.	
. (省略)	
.	
. (省略)	
.	
1.0	20-24
.666667	20-25
.333333	20-26
.998355	20-27
1.0	20-24
.333333	20-25
.666667	20-26
.997533	20-27
1.0	20-24
.000000	20-25
.000000	20-26
.999178	20-27
ENDPARA	21
1 0 0 1	24
10.0 80.0	29
/	30
.228	31

各 Line の説明

1. TITLEは、(15文字以内)
2. NBEM= 1 (X線回折法)
NMODE=- 3 (シミュレーションを行い計算結果をデータセットにいれる。)
3. NPRINT= 1 (標準的な出力 2が詳しく 0は省略)
4. TNAME='CU' (ターゲット)
R12=0.497 (Ka 2 /Ka 1)
CTHM=1.0 (モノクロメーターを使用しない場合)
6. NREAL= 3 (原子の種類の数)
NMIX= 2 (仮想的な化学種の数)
7. ANAME 1 =RE (原子名)
ANAME 2 =TA 5 + (原子名)
ANAME 3 =SE (原子名)
9. ANAME 4 ='RE, TA' (仮想的な化学種の原子名)
NOFRAC= 2 (サイトを占有しているの原子の種類の数)
MFRAC 1 = 1 (原子種類を表す番号 REのこと)
FRCTN 1 =0.200 (上記の原子 (RE) がそのサイトを占めるモル分率)
MFRAC 2 = 2 (原子種類を表す番号 TA 5 +のこと)
FRCTN 2 =0.800 (上記の原子 (TA 5 +) がそのサイトを占めるモル分率)
FRCTN 3 =0.333 (上記の原子 (RE) がそのサイトを占めるモル分率)
FRCTN 4 =0.667 (上記の原子 (TA 5 +) がそのサイトを占めるモル分率)
10. NPHASE= 1 (相の数)
PHNAME='RETASELRND' (相の名前 (任意) コロンを含めて12文字にしたらフォーマットを変更しないでよい)
VHS=I- 1 (空間群の設定番号 (層状不整化合物の場合は1))
LSPSYM= 0 (一般同価位置に対する消滅則を考慮して反射を発生させる。)
INDIVE= 0 (等方性, 異方性熱振動パラメータを入力しない。)

NOAT=533433・・・(非対称単位中原子の種類を表す番号をサイト中の原子の数だけ入力。Line 7, 9 で入力した順番)

20.

- 1 零点シフト
- 2 バックグラウンドパラメーター
- 3 バックグラウンドパラメーター
- 4 バックグラウンドパラメーター
- 5 バックグラウンドパラメーター
- 6 バックグラウンドパラメーター
- 7 バックグラウンドパラメーター
- 8 尺度因子
- 9 半値幅パラメーター (U)
- 10 半値幅パラメーター (V)
- 11 半値幅パラメーター (W)
- 12 非対称パラメーター
- 13 Gauss 成分の割合
- 14 Hk (Gauss) / Hk (Lorentz)
- 15 選択配向パラメーター (P 1)
- 15 選択配向パラメーター (P 2)
- 17 格子定数 (距離)
- 18 格子定数 (距離)
- 19 格子定数 (距離)
- 20 格子定数 (角度)
- 21 格子定数 (角度)
- 22 格子定数 (角度)
- 23 共通の等方性熱振動パラメーター
- 24 RE, TA 5 + 混合化学種の席占有率
- 25 部分座標
- 26 部分座標
- 27 部分座標
- 24 SEの席占有率
- 25 部分座標
- 26 部分座標
- 27 部分座標

21. ENDPARA (パラメーター入力終了ラベル)

24. NOROR= 1 (板状結晶 針状結晶なら 2)

HP= 0 (逆空間で表現した選択配向の方向を示す整数)

HK= 0 (逆空間で表現した選択配向の方向を示す整数)

HL= 1 (逆空間で表現した選択配向の方向を示す整数)

29. DEG 1 =10.0 (2θ の範囲)

DEG 2 =80.0 (2θ の範囲)

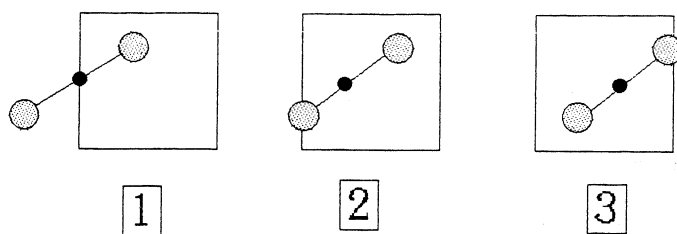
30. /

31. FACFIG=0.228 (P S Pにグラフを書くときの倍率係数この数値の場合 Rigaku RAD
-CのX線回折チャートと同じ大きさになる。)

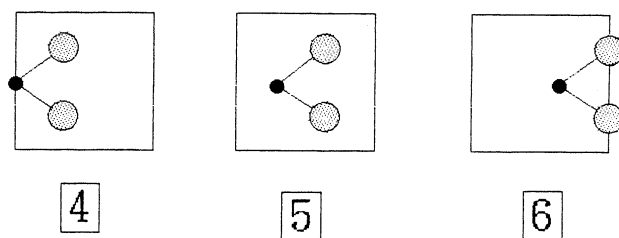
積層不整構造モデルとして、層状カルコゲナイドに見られる八面体層と三方プリズム層の積層不整構造を、ここではとりあげる。

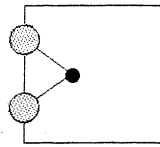
構造の略図は下に示す通りで、六方晶の110面を示している。ここで小さな黒丸は金属を大きな灰色丸はカルコゲン原子を表わしている。

1 T LAYER

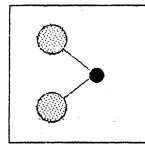


2 H LAYER

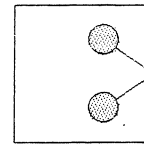




7



8



9

1 T 構造パターンとしては, 1, 2, 3

2 H 構造パターンとしては, 4, 5, 6, 7, 8, 9がある。

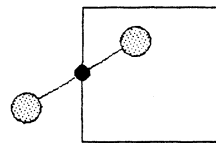
そのうち 2 H_b 構造パターンとしては 4-5, 5-8, 6-9

5-4, 8-5, 9-6 が考えられる。

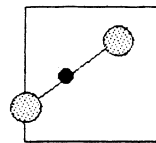
しかし, 5-4, 8-5, 9-6 は省いて層状構造モデルを作った。(もしこのパターンを入れた場合, すぐ入れられるようにサブルーチンにこの構造モデルも組み込んである。)

以上をまとめると 1 T 層, 及び 2 H_b 層は次のページに示す構造の積層構造である。

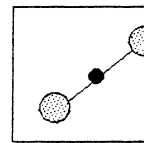
1 T L A Y E R



A

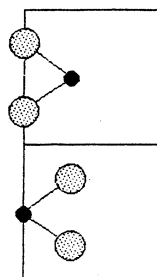


B

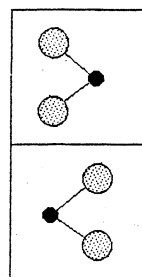


C

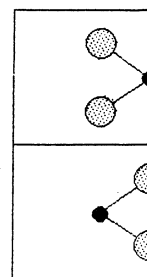
2 H_b L A Y E R



D



E



F

図 2.

積層不整構造はA, B, C, D, E, Fの構造パターンがランダムに積み重なったものである。ただし、積み重なることのできない構造パターンは、省かなければならない。

そこで各構造パターンにおいて上に積み重なりとができる構造パターンは次に示すとおりである。

表 1

各構造パターン	上に積み重なることのできる構造パターン
A	A, B, E, F
B	B, C, D, F
C	A, C, D, E
D	A, C, D, E
E	A, B, E, F
F	B, C, D, F

積層不整構造のパターンのデータセット 5 番作成プログラム

通常データセット 5 番の入力は手動で行う。しかし積層不整備構造の場合、サイコロを振って積み重なる構造を選択し各部分座標を入力するので、膨大な手間と時間を要する。そこでデータセット入力プログラムを作成してコンピューターで実行させることにした。

プログラムの説明

このプログラムは、1 T構造および2 H_b構造の占有率を変更しつつ、1 Tおよび2 H_b構造をランダムに積み重ねて部分座標を計算する。また、データセット 5 番に必要なデータを入力する場合の手間と入力ミスを省くために、あまり変更しないパラメーターは、別のファイルから読み込む。そして、できたファイルはそのままデータセット 5 番として使用することができる。

積層不整の周期を変えるとシミュレーションパターンに影響がでる。その様子を次の図 3 に示す。100層、200層周期では、周期ノイズが出ており、パターンに小さなノコギリ歯状の振動がみられる。しかし、300層以上では、周期ノイズが見られなくなる。

また積層万不整の周期の大きさは、不整のランダムさにも影響を及ぼす。この影響は、300層でも、500層でも若干見られる。しかし、900層以上では、ほとんど、その影響は見られなくなる。このことから不整のランダムさの保証は900層程度で得られることがわかった。

実測のデータとシミュレーション結果との比較を、 $\text{Re}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{Se}_2$ を例にして示す。

このシミュレーションの条件を表2に示す。

図4に示す実測のX線回折パターンには強い試料配向の傾向が見られている。従ってシミュレーションパターンとの間で00 ℓ 面の強度に著しい相違が見られるが、ピークの広がり具合およびその形状は、類似していることが、おわかりいただけると思う。参考として、このときの積層パターンを表3に示しておく。

以上、層状化合物には必ず見られる積層不整構造を明らかにする構造シミュレーションを実行するプログラムのデータセット作成用プログラムの概略および、その使用法、さらに実行例を示した。詳細なデータおよびプログラムを知りたい方は、直接著者とコンタクトしていただきたい。

なお、ここで用いた粉末X線回折構造精密化プログラム RIETAN は、無機材質研究所の泉富士夫氏の作製したものであり、詳細は下記の文献を参考にされたい。

泉富士夫 (1985) 日本結晶学会誌, 27, 23

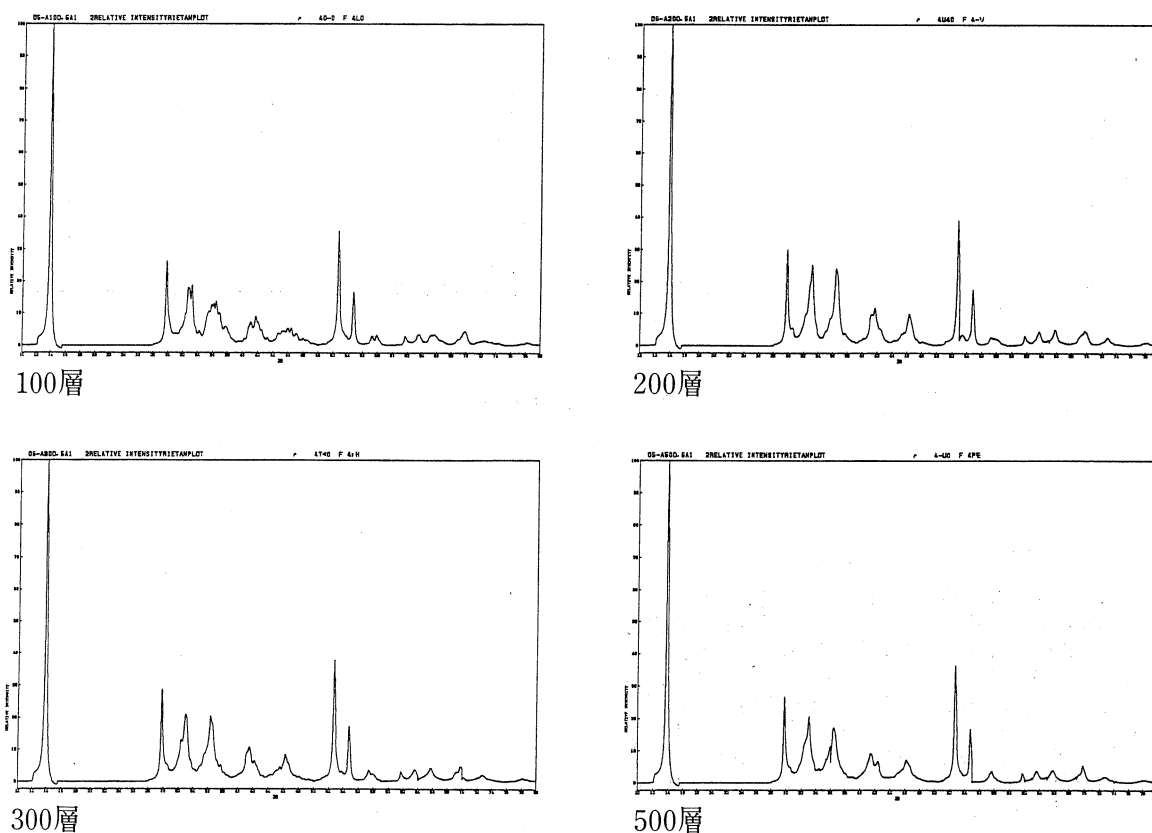


図3, 積層不整周期とシミュレーションパターン

表2 シミュレーションの条件

FNAME	R222A21
RE, TA=1T	0.2, 0.8
RE, TA=2H	0.5, 0.5
C-AXIS-IT	6.3736
C-AXIS- 2 H	12.94748
HOW MANY LAYERS	300
RANDOM PARAMETER	20
PERCENTAGE OF IT	0.2
ORIENTATION	0.22
BALANCE FACTER	0

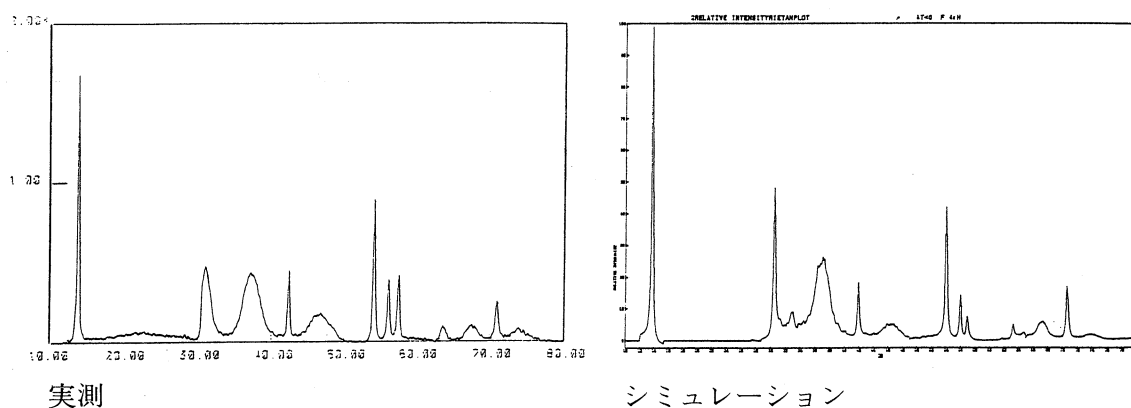


図4, $\text{Re}_{0.2}\text{Ta}_{0.8}\text{Se}_2$ 積層不整の粉末X線回折パターン

表3 積層パターン

694758696947586947475869269696933347
5858694747169358694758169473586926947
47115869475816969475869692473585869
6969696969334747585858692475823586947
33582693585869693473586969358585869
694733474735869694758694747347586969
235858694716947581582696969269231247
586969474734734733585858111269269333
347169331122

数字は図1の構造番号を示している。

イオンに対する有限温度プラズマの阻止能

理学部・応用物理学科 金子 敏 明

プラズマ核融合などホットな（絶対温度 T が零でない）媒質における荷電粒子のエネルギー付与は今日興味のある問題の 1 つとなっている。本研究では、第一歩として、乱雑位相近似（Random Phase Approximation）での誘電応答関数を用いて、比較的数密度の高い入射ビームのエネルギー付与率を計算するプログラムを開発している。本年度はその基礎段階としてのプログラムの構築を行なった。

RPA における電子プラズマの複素誘電率 $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ は

$$\epsilon(\vec{k}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{\hbar k^2} \int d\vec{v} \frac{f(\vec{v}) - f(\vec{v} - \hbar \vec{k}/m)}{\omega - \vec{k} \cdot \vec{v} + \hbar k^2/2m + i\sigma} \quad \dots\dots\dots (1)$$

と表わされる。 σ は正の無限小実数を意味する。 $f(\vec{v})$ は電子プラズマの速度分布関数であり、

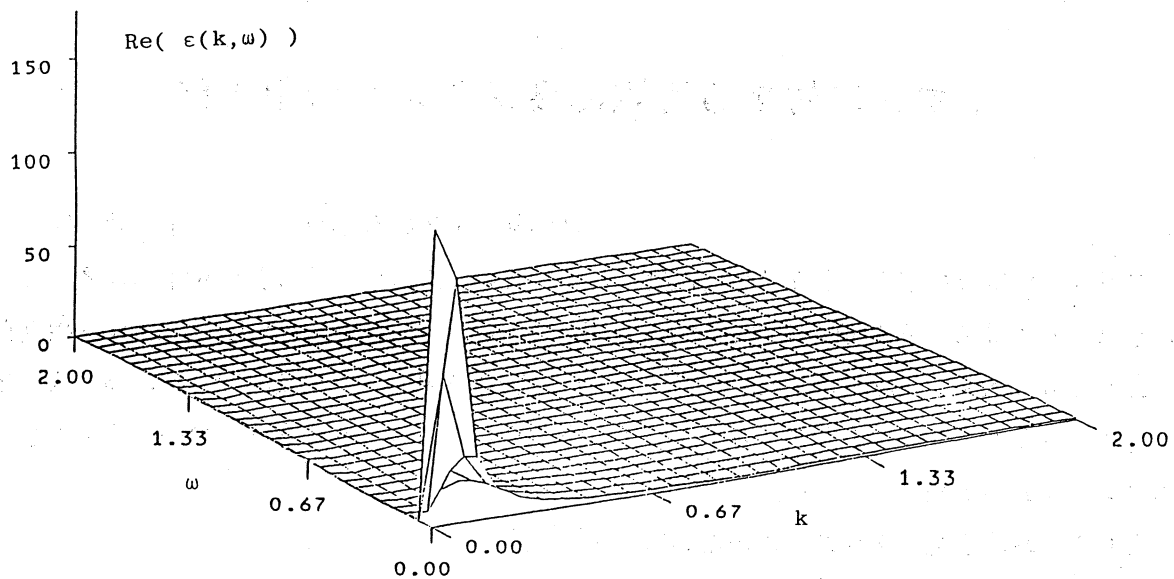
$$f(v) = 2 \left(\frac{m}{h} \right)^3 \left[\exp\left(\frac{mv^2}{2T} - \eta \right) + 1 \right]^{-1} \quad \dots\dots\dots (2)$$

の形をもつ。ここで、 T は電子温度、 η は縮退パラメーターであり、規格化条件

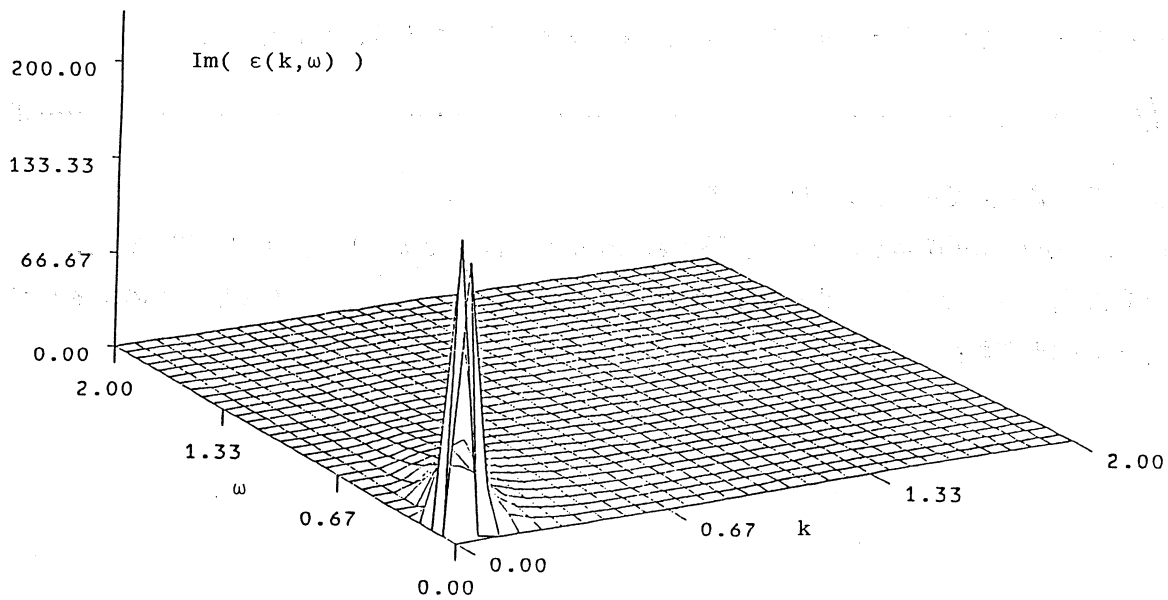
$$\int f(v) d^3v = n \quad \dots\dots\dots (3)$$

によって、電子密度 n と結びつけられる。

図は、(1) 式の誘電関数 $\epsilon(k, \omega)$ の実部 $\text{Re}\{\epsilon(k, \omega)\}$ と虚部 $\text{Im}\{\epsilon(k, \omega)\}$ を、 $\eta = 0$, $T = 36 \text{ eV}$, $n = 1 \times 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ の時に計算した値を示す。今後は、これらの値を使って、イオンビームのエネルギー付与率を計算する予定である。



REAL PART OF DIELECTRIC FUNCTION



IMAGINARY PART OF DIELECTRIC FUNCTION

電子の阻止能の評価

理学部・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、理学的にも非常に興味深い。飛程を決める 2 大要因（核的阻止能、電子の阻止能）の一つとしての、電子の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。

こうした観点から平成 4 年度に行った研究の概要及びその成果について報告する。

- 1) 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。クラスター計算に基づいて連続ポテンシャルを導出した結果、解析的には得られない新しい知見が得られた。（論文 1，発表 1）。

これまで Diamond 型単体結晶を扱ってきたが、将来的にも興味深い Zincblende 型結晶の化合物半導体をも研究対象とし始めた。ここでは化合物も含めた固体中での電子密度分布に対するモデル化と議論が出来た。（論文 2，発表 2）

- 2) 固体中でのイオンの受ける電子の阻止能と衝突係数の関連については、局所電荷密度法を用い、チャネリング粒子に対して数値的解析を行った。

特色は結晶を模したクラスターを用いて固体の並進対称性を考慮し、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 3-6，発表 3）

- 3) 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の阻止能について解析を進めた。

”Capture-Resonance-Loss”のいずれの場合についても、時間依存の Schrodinger 方程式を基に、原子衝突時に於ける電子の移行確率から電子の阻止能を評価した結果、通常の核的阻止能と励起による電子の阻止能だけでは説明しきれなかったエネルギー損失と、観測される飛程に於ける入射イオン種依存性をほぼ定量的に説明できた。（論文 7，発表 4）

研究論文

1. S. T. Nakagawa, 'Numerical derivation of an effective string potential', Phys. Lett. A 171, 380-384(1992).

2. S. T. Nakagawa, 'A probable electron distribution in crystal and the maximum range evaluation', App. Phys. Lett., , 62, 2054(1993).
3. S. T. Nakagawa, 'Solid-effect on the electronic stopping and application to range estimation', Nucl. Instr. Meth. B, in press(1993).
4. S. T. Nakagawa, 'The impact parameter dependence of electronic stopping power in solid', phys. stat. sol. (b) in press(1993).
5. S. T. Nakagawa, 'Solid effect on channeling implantation', S. T. Nakagawa, Proc. of IESJ 92, 141-144, (Ionics, Tokyo,1992).
6. 中川幸子, '高エネルギーイオンインプランテーションに於ける電子的阻止能', Proc. of Beams 92, 309-316, (Ionics, Tokyo, 1992). (招待講演)
7. 中川幸子, 竹内智子, 大石勝己, '低エネルギー原子衝突に於ける電子的阻止能のZ依存性', 岡山理科大学紀要 28A, 59-65(1993).

研究発表

1. '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(2)' 中村みゆき, 石田聖行, 中川幸子, 日本物理学会, 第48回年会, 1aD7 (1993, 仙台)
2. '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).
3. '結晶中での電子的阻止能の衝突係数依存性', 中川幸子, 日本物理学会, 1992年秋の分科会, 25aL-3 (1992, 東京).
4. '低エネルギー原子衝突に於けるZ依存性', 竹内智子, 大石勝己, 中川幸子, 日本物理学会・中国四国支部例会 (1992, 愛媛).

Gibbs-アンサンブル法による相平衡シミュレーション

工学部・応用化学科 宮 野 善 盛

緒 言

気体や液体などの流体の熱力学的性質についての計算機シミュレーションは、分子間働く相互作用の情報から、流体の巨視的性質およびマイクロ構造を直接計算する手法であり、この分野における計算機の超高速化の影響は、計り知れないものがある。化学工学分野においては、平衡物性等の流体のマクロ的な性質が特に必要とされるが、このような物性を計算機シミュレーションより求めることも近い将来可能となるであろうし、単純な分子については、現実的に溶液構造や平衡物性を評価する試みもなされている。

ところで、相平衡の計算機シミュレーションとしては、1980年に提案された Gibbs-アンサンブル法がある。この方法には NVT 一定と NPT 一定 (N: 分子数, V: 体積, T: 温度, P: 圧力) の 2 つのアンサンブルが提案されているが、シミュレーション結果の再現性があまり良くないことがわかった。そこで本研究では再現性のよい計算法を見つけることを目的として、TVX 一定 (X: 組成) でのアンサンブルを検討した。

分子間相互作用

ここで検討した流体は Lennard-Jones (LJ) 流体であり、この流体の分子間働く相互作用は次式の LJ ポテンシャルで与えられる。

$$u_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right]$$

ここで u_{11} は成分 1 の分子と成分 1 の分子の間に働く相互作用、同様に u_{22} は成分 2 の分子間に働く相互作用、 u_{12} は成分 1 と成分 2 の異種分子間に働く相互作用を表す。また、 ϵ_{ij} は分子 i と分子 j 間の引力の大きさ、 σ_{ij} は分子 i と分子 j の衝突直径を表し、異種分子間の相互作用パラメータ ϵ_{12} と σ_{12} は次式で与えた。

$$\epsilon_{ij} = k_{ij} \sqrt{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}}, \quad \sigma_{ij} = L_{ij} \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

ここで K_{12} , L_{12} はそれぞれ幾何平均および算術平均からのずれを表すパラメーターである。

本研究では、次の 2 つの混合系について温度 $kT/\epsilon_{22} = 1.15$ で検討した。

System 1

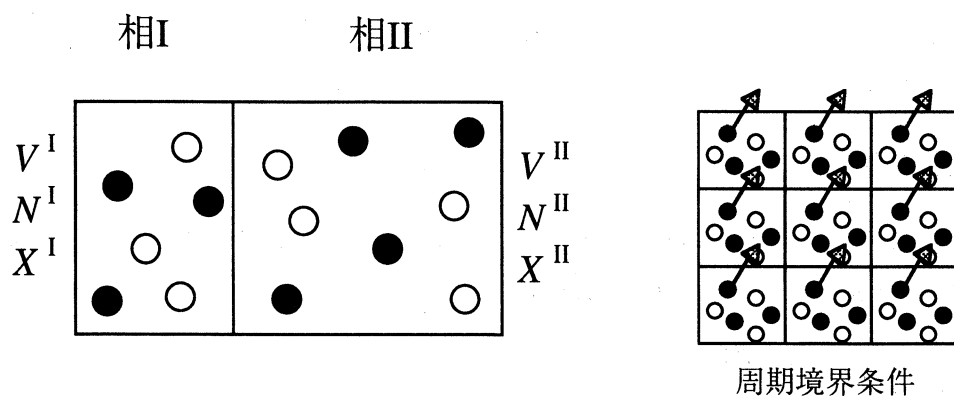
$$\epsilon_{22}/\epsilon_{11} = 20, \quad \sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3 = 1, \quad K_{12} = 2, \quad L_{12} = 1$$

System 2

$$\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}=10, \sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3=8, K_{12}=1, L_{12}=1.1$$

方 法

Gibbs-アンサンブル法の計算法について簡単に説明する。まず2つの箱を用意する。1つは相Iのためのものであり、初期の体積は V^I で、この箱の中に分子が N^I 個、成分1の組成が X^I である。もう1つの箱は、相IIのためのものであり、初期の体積、分子数および組成はそれぞれ V^{II} 、 N^{II} 、 X^{II} である。これらの箱の中の状態は、それぞれの相のバルクの状態を示しており、箱に壁は存在せず。相IIの箱の周囲には同じ分子配置を持った箱が配置されている（周期境界条件）。図に示すように、周期境界条件を使うことにより箱の中の分子数は一定に保たれ、分子は自由に箱の外に飛び出すことができる。また、遠距離相互作用が無視できるような分子については数百程度の限られた分子数で実際の溶液状態をシミュレートすることができるといわれている。以上のような初期状態を設定し、各相の温度、圧力、および各成分間の化学ポテンシャルが等しいという熱力学的平衡条件を使って、2成分系混合物の高圧気液平衡のシミュレーションを行う。



熱力学的平衡条件

$$\begin{aligned}
 T^I &= T^{II} && \text{温度} \\
 P^I &= P^{II} && \text{圧力} \\
 \mu_i^I &= \mu_i^{II} && \text{化学ポテンシャル}
 \end{aligned}$$

T V X 一定-GIBBS-アンサンブル法

この方法は、次の3つのステップからなっている。

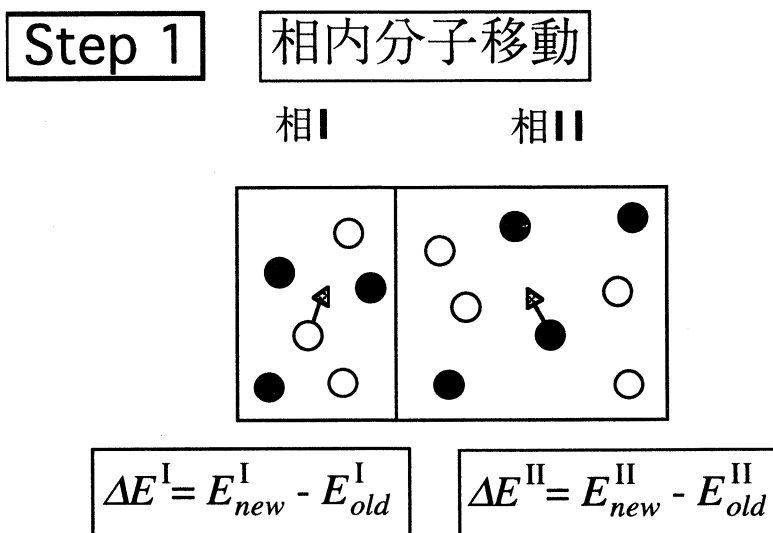
〔STEP 1〕(相内分子移動)

各相を安定化させるためのものであり、2つの相は互いに独立であり、それぞれの相に通常の Metropolis アルゴリズムを適用する。

相 I を例にとれば、相 I 中の分子の配置エネルギーを E_{OLD} とし、任意の分子を1個ランダムに移動させた後の配置エネルギー E_{NEW} とすれば、このような相内分子移動が起こる確率は次式によって与えられる。

$$\Psi_{move}^I = \exp\left(-\frac{\Delta E^I}{kT}\right)$$

ここで ΔE^I は相内分子移動に配置エネルギーの変化量である。この確率に従って移動が許可されれば、分子を新しい位置に動かし、もし移動が却下されれば分子をもとの位置に戻す。相 II についても同様に行う。



〔STEP 2〕体積変化

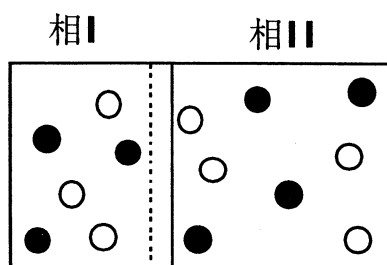
このステップは両相の圧力を等しくするためのものであり、全体の体積 V を一定に保って相 I と相 II の体積変化を行う。

この体積の変化に伴う配置エネルギーの変化を使って、この体積変化の起こる確率は次式のように与えられる。

$$\Psi_{vol} = \exp \left[-\frac{\Delta E^I}{kT} - \frac{\Delta E^{II}}{kT} + N^I \ln \left(\frac{V_{new}^I}{V_{old}^I} \right) + N^{II} \ln \left(\frac{V_{new}^{II}}{V_{old}^{II}} \right) \right]$$

Step 2

体積変化



$$\begin{aligned} \Delta E^I &= E_{new}^I - E_{old}^I \\ \Delta V^I &= V_{new}^I - V_{old}^I \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E^{II} &= E_{new}^{II} - E_{old}^{II} \\ \Delta V^{II} &= V_{new}^{II} - V_{old}^{II} \end{aligned}$$

$$\Delta V^I + \Delta V^{II} = 0$$

〔STEP 3〕(異相間分子移動)

このステップは各分子種の化学ポテンシャルを等しくするためのものであり、相間の分子移動を行う。今、相 I 中の分子 1 個をランダムに選び、これを相 II 中のランダムに選んだ位置に挿入する場合を考える。平衡においては、各成分の化学ポテンシャルは異相間においてもそれぞれ等しいから、このような相間移動が起こる確率は次式で表される。

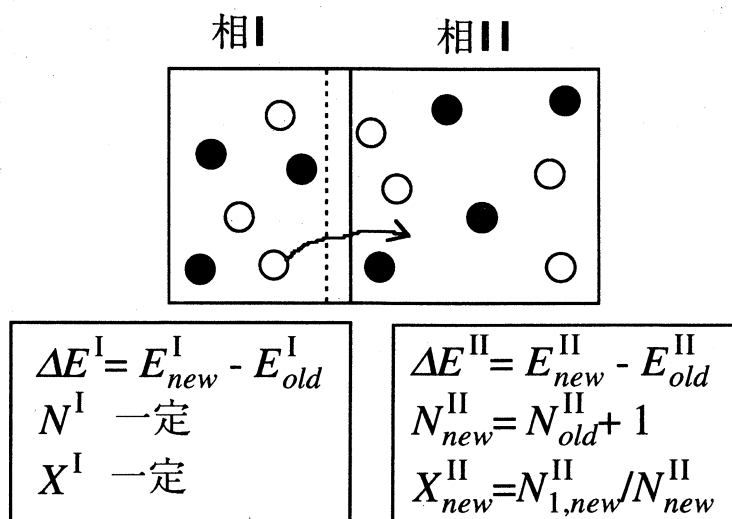
$$\Psi_{int} = \exp \left[-\frac{\Delta E^I}{kT} - \frac{\Delta E^{II}}{kT} + \ln \left(\frac{V^{II} N_i^I}{V^I (N_i^{II} + 1)} \right) \right]$$

この確率に従って分子を相間移動させるか、あるいは元の位置に戻す。またどちらの箱から移動させるか、どの分子種を移動させるかは等確率で選択する。この相間分子移動は全分子数の約 1 から 3 % の分子が移動を許可されるまで繰り返す。

今回の T V X 一定のアンサンブルにおいては、相 I の分子数 N^I と組成 X^I を一定に保つために、相間分子移動が許可された場合には、相 II の分子数のみを増減し、相 I の分子数は一定とした。

Step 3

異相間分子移動



結果と考察

Fig. 1 及び Fig. 2 に、それぞれ **System 1** および **System 2** の混合系についてのシミュレーション結果を示す。左から NVT 一定、 NPT 一定、 TVX 一定の Gibbs-アンサンブルによるシミュレーション結果である。

図中○印と□印がシミュレーションの結果で、○が液相、□がそれと平衡な気相を示している。また縦軸が圧力、横軸が成分 1 のモル分率である。

この図からわかるように臨界点に近い高圧力域では、いずれのアンサンブルを使っても不安定な結果しか得られなかった。しかしながら、低圧力域においては提案した TVX 一定のアンサンブルを使った場合には再現性の良い安定したシミュレーション結果が得られた。また図中の実線は比較のために示した状態式による計算結果である。

TVX 一定のアンサンブルを使うことにより低圧力域での安定性は良くなったが、臨界点近傍の高圧力域ではいずれの方法でも不安定な結果しか得られなかった。これらのことにより臨界点近傍での不安定性は使用するアンサンブルの問題ではないと思われる。臨界点近傍における平衡関係を予測するためには、まず低圧力域における平衡関係をシミュレーションにより求め、得られた結果を最も良く表すように状態式中のパラメーターを決定し、この状態式を使って臨界点近傍の平衡関係を推算するのが良いと思われる。

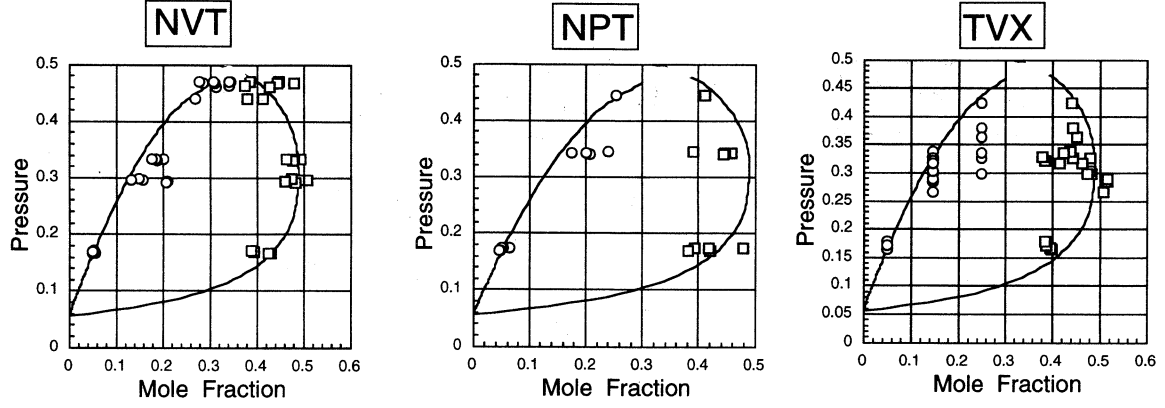


Figure 1 Vapor-liquid equilibria for System 1 at a temperature $kT/\varepsilon_{22}=1.15$.
 $\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}=20$, $\sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3=1$, $K_{12}=2$, $L_{12}=1$

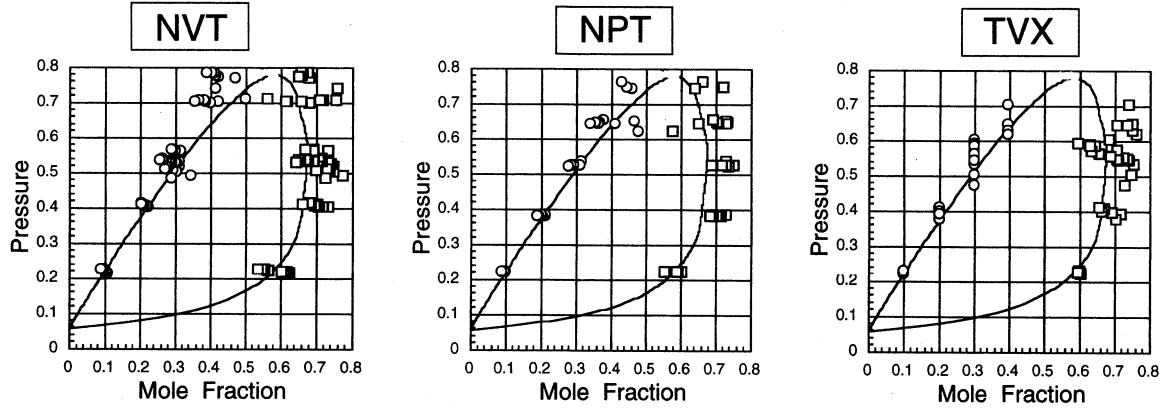


Figure 2 Vapor-liquid equilibria for System 2 at a temperature $kT/\varepsilon_{22}=1.15$.
 $\varepsilon_{22}/\varepsilon_{11}=10$, $\sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3=8$, $K_{12}=1$, $L_{12}=1.1$

メッシュ特徴を用いる類似度法に対する変数変換の影響について

工学部・情報工学科 大 倉 充

工学部・情報工学科 塩 野 充

1. はじめに

統計的認識手法では、対象としているパターンベクトルの多変量正規分布が前提条件となっている。しかしサンプル数が限られた状況では、この条件が満たされる可能性は少ない。そのため最近になり、パターンの分布を変換して正規分布に近付ける試みが行われ始めている⁽¹⁾。

本稿では、文字パターンに対して変数変換を行いパターンの分布を変化させ、代表的な特徴量である粗いメッシュ・パターン⁽²⁾を用いた類似度法により、識別率に及ぼす変数変換の影響について調査した。またパターンの分布の歪度(Skewness)⁽³⁾と尖度(Kurtosis)⁽³⁾を求め、変数変換のパターン分布に及ぼす影響についても調査した。

2. 実験データ

識別実験には電総研作成の ETL-9⁽⁴⁾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再編集して用いた。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。識別実験では、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。また類似カテゴリーとして表 1 に示す 7 組を選出した。

表 1. 実験に用いた類似カテゴリーの組

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

3. メッシュ特徴

本研究では、特徴量として粗いメッシュ・パターン（以下、M特徴(M-feature)と記す）を採用した。M特徴は、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）を計数し、メッシュ領域に含まれる画素の総数で除することによって、 $n \times n (=64)$ 次元の特徴ベクトルを得る。

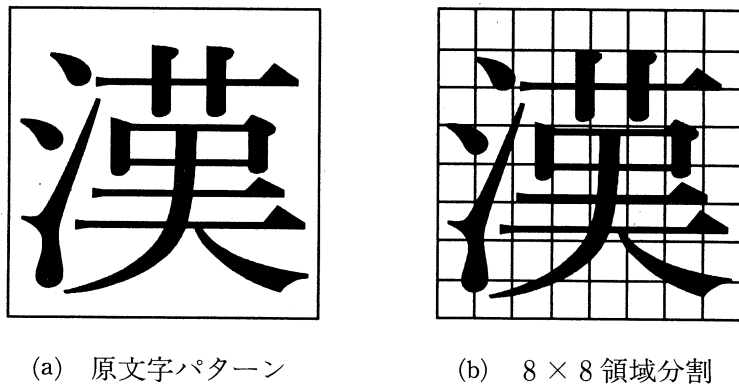


図1. 粗いメッシュ・パターン

4. 類似度法

類似度とは、各カテゴリーに用意する標準パターンと入力パターン間の近さを測る尺度の一つであり、次式で定義される。

$$\gamma^{(i)} = \frac{(x, T^{(i)})}{\|x\| \cdot \|T^{(i)}\|} \quad (1)$$

ここで、 x は入力パターン、 $T^{(i)}$ は i 番目のカテゴリーに用意された標準パターンを表す。識別は、入力パターンと全ての標準パターン間の類似度を計算し、最大の類似度値を示したカテゴリーを入力パターンの決定カテゴリーとすることで行われる。標準パターンは、各カテゴリーにおいて学習パターンの対応する要素を全て加え合わせ平均することで得た。

5. 変数変換

一般的に、計数することにより観測された正の値のみからなるヒストグラムは Γ 分布となることが多い。この場合、(2)式に示すべき変換によって観測値を変換すると、平均のまわりの対象性と正規分布への近似がしばしば改善される⁽¹⁾。

$$y = x^k (k > 0) \quad (2)$$

ここで、 x は変換される値で、 k はべき乗を示す。図2に変数変換した場合の分布例を示す。理論的には $k=0.4$ のときに Γ 分布が最も正規分布に近くなることが示されている⁽¹⁾。しかし本研究で用いた特徴量の場合、予備実験から Γ 分布の様相を呈していないことが明らかになったため、 k の値を数種類変えて実験を行った。また k の値を変化させた場合の分布の変化の様子を調べるために、次式に示す歪度 $b_1^{(3)}$ と尖度 $b_2^{(3)}$ を求めた。

$$b_1 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u_i^3 \quad (3)$$

$$b_2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n u_i^4 - 3 \quad (4)$$

ここで n はサンプル $x_i (i=1, 2, \dots, n)$ の数を表し、 u_i は以下に示す式で与えられる。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5)$$

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (6)$$

$$u_i = \frac{1}{S} (x_i - \bar{x}) \quad (7)$$

歪度 b_1 は $b_1=0$ のとき正規分布、 $b_1>0$ のとき右裾広がり分布、 $b_1<0$ のとき左裾広がり分布を表す。また尖度 b_2 は $b_2=0$ のとき正規分布、 $b_2>0$ のとき t 分布のような裾広がり強い分布、 $b_2<0$ のとき裾が途切れた分布を表す。

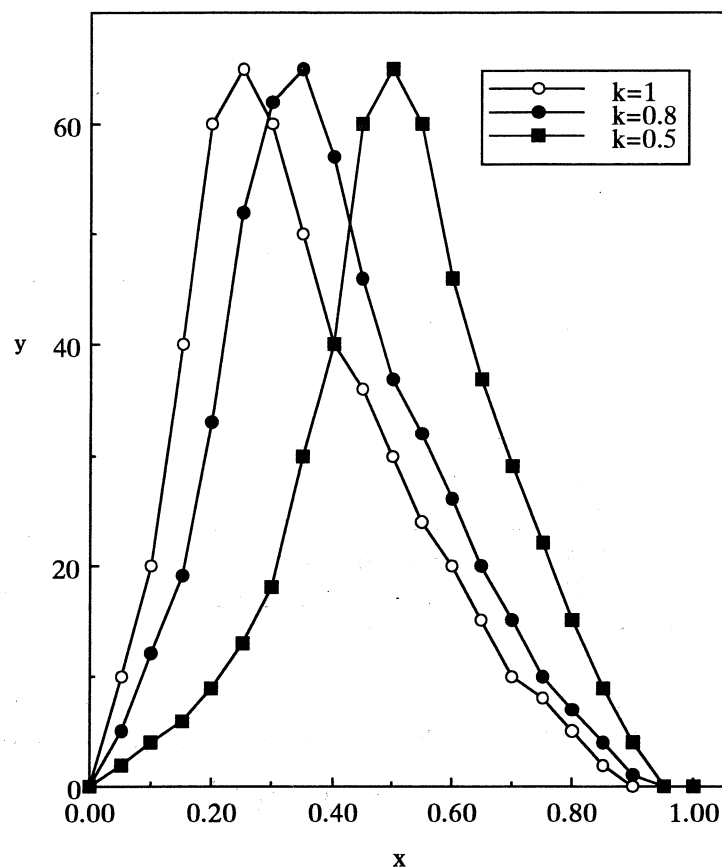


図2. 変数変換による分布の変化例

6. 実験

実験は、本学情報処理センターの FACOM/M380 を用いて行われた。使用言語は FORTRAN である。なお識別実験では、識別不能と判定する棄却処理を行わず、全てのサンプルに対して正読或は誤読の判定を行った。

識別実験結果を図 3 に示す。図中、横軸はベキ乗 k を表し、縦軸は各組の平均識別率を 7 組で平均した総合平均識別率を表している。 $k=1.0$ に対する値が、文字パターンに対して変数変換を施さない場合に得られた識別率である。学習サンプルについては、 k の値を小さくするにつれてわずかな識別率の低下が見られる。これに対し未知サンプルでは、変数変換の効果が顕著に現れて、 $k=0.8$ の場合に最高総合平均識別率 72.64(%) が得られた。この識別率は、変数変換を施さない場合の識別率よりも 2.25(%) 高い値である。

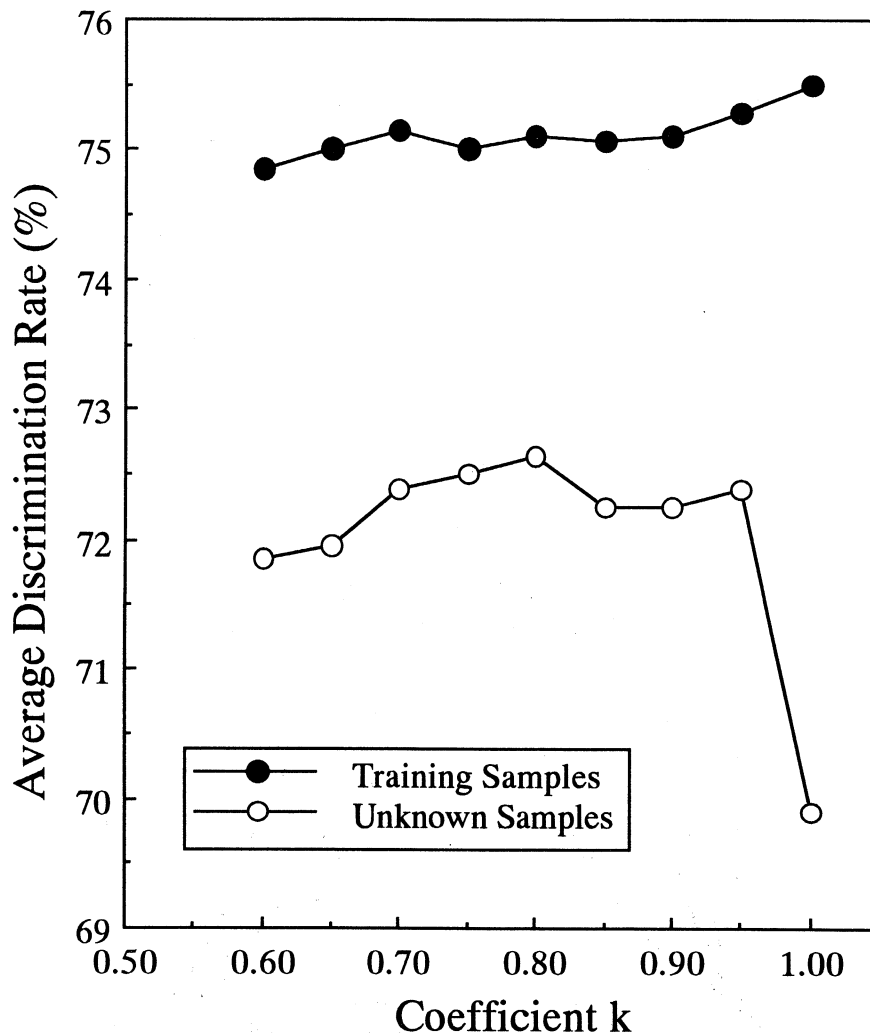


図 3. 識別実験結果

図4, 5に得られた歪度と尖度の例を示す。これは、カテゴリー“鏡”の学習サンプルに対して得られた結果である。歪度、尖度共に、変数変換を施した場合にパターン分布の正規分布に近づく傾向が見られる。他のカテゴリーにおいても同様の傾向が見られたが、最も分布が正規分布に近づく k の値は、カテゴリーによって異なっていた。

類似度法は、特徴空間上において標準パターンを中心とした超球を考え、その内部の特に中心近傍に位置するパターンに対して効力を発揮する手法である。そのため、変数変換によってパターン分布が正規分布に近づくほど識別率の上昇が生じたと推測される。

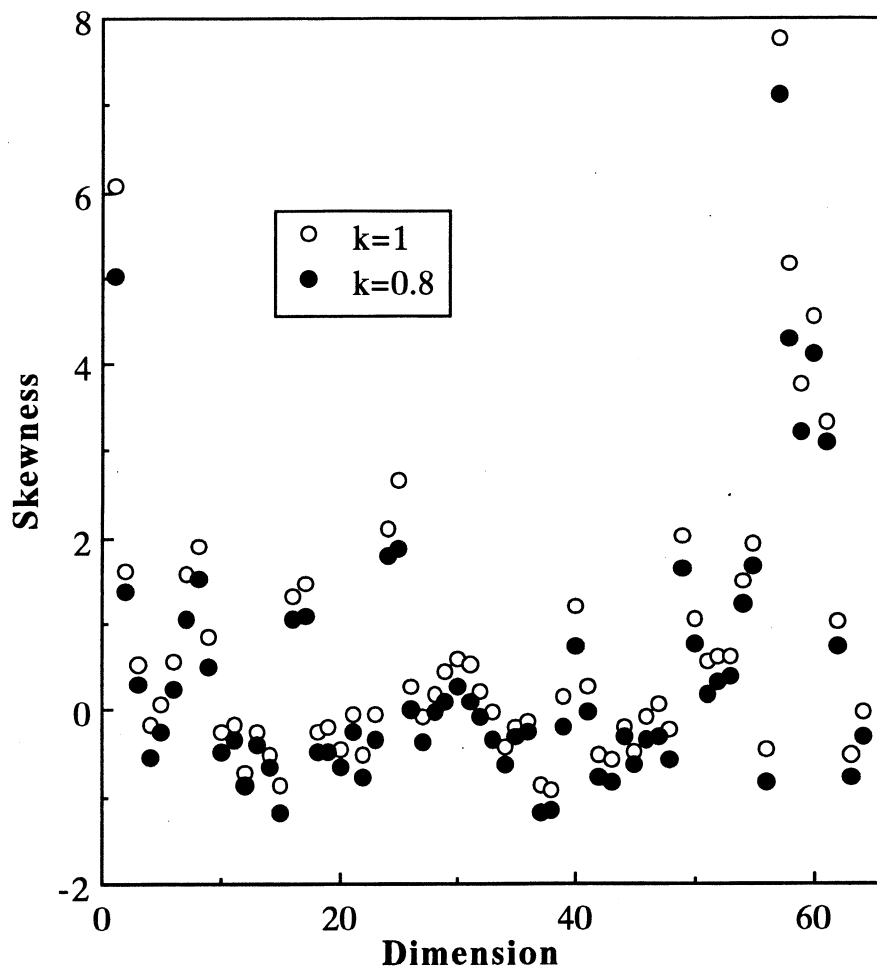


図4 歪度の一例（カテゴリー“鏡”）

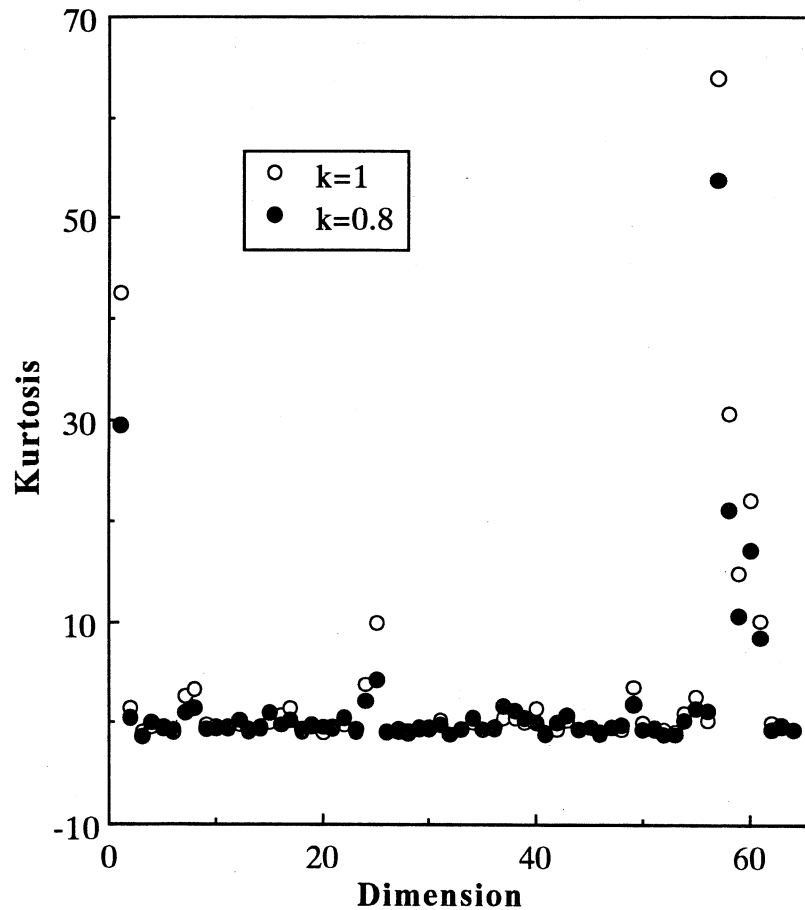


図5 尖度の一例（カテゴリー“鏡”）

7. むすび

本稿では、メッシュ特徴を用いる類似度法に対する変数変換の影響について、実験的に調査した結果を示した。手書き類似漢字を識別対象とした実験から、類似度法の識別能力向上に対する変数変換の有効性が確かめられた。

今後は、特徴空間上のカテゴリー間のパターン分布の関係について調査する予定である。また、提案されている種々の特徴量に対して変数変換の効果を調査したい。

参考文献

- (1) 若林哲史, 鶴岡信治, 木村文隆, 三宅康二: “文字認識における特徴量の次元数と変数変換に関する考察”, 信学技報 PRU92-115, pp.99-106(1993)。
- (2) 橋本新一郎編著: “文字認識概論”, オーム社(1982)。
- (3) 吉澤 正: “統計処理”, 岩波書店(1992)。
- (4) 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), 電総研彙報, 49, 7, pp.487-525(1985)。

DV- $X\alpha$ 法による不完全キューバン型モリブデン クラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$) の電子状態

理学研究科 材質理学専攻 坂 根 弦 太

序論

金属取り込み反応¹⁾や金属置換反応²⁾など、硫黄架橋不完全キューバン型アクア錯体 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (A; 図1) の示す興味深い性質には、架橋硫黄が深く関与しているものと考えている。

今回は分子軌道法計算により A の電子状態を考察するとともに、A の架橋硫黄がすべて酸素に置き換わった酸素架橋不完全キューバン型アクア錯体 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (B) についても同様の計算を行い、A と比較検討した。

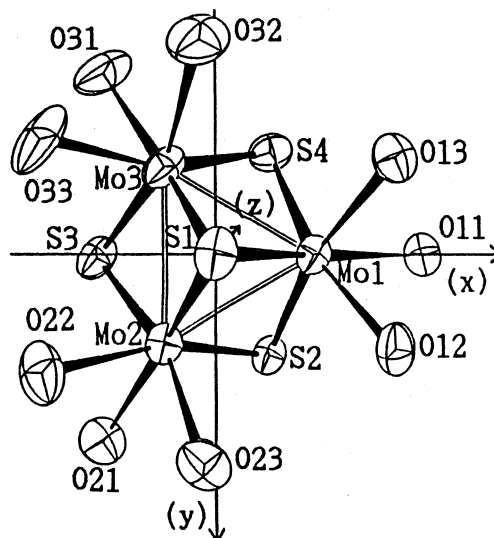


図1. $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (A)

計算結果は、X線光電子スペクトル(XPS)および可視紫外電子スペクトルの実験値の傾向に対し、比較的よく一致している。^{3, 4)}

計算方法

無機化合物の電子状態を計算するとき、ab-initio 法は原理的に近似なしで計算されているためその結果は比較的よいが、計算時間が非常に長く実用的でない。これに対して非経験的な方法であるが、計算のやっかいな交換ポテンシャル式の物理的意味を失うことなしに計算の簡略化をはかる方法がSlaterにより提案され、 $X\alpha$ 法と呼ばれている。⁵⁾

$$Vx_a(\gamma) = -6\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(\gamma) \right\}^{1/3} \quad \dots\dots ①$$

$X\alpha$ 法では、電子間の交換相互作用を、電子密度 ρ の $\frac{1}{3}$ 乗に比例した簡単な(統計平均された)形で近似する(①式)。この近似を行うと計算が非常に簡単化され、ab-initio 法に比べ計算時間が桁違いに短縮されるが、それほど正確さは失うことなしに交換相互作用エネルギーが求まる($\alpha=0.7$ で実験値と良い一致)。

その後 Ellis, Adachi らによって、永年方程式 $\text{HC} = \epsilon \text{SC}$ の重なり積分およびハミルトニアン

の行列要素 S_{ij} , H_{ij} を積分としてではなく、空間内にランダムにとられたサンプル点 r_k での値にその点の重み $\omega(r_k)$ をかけたものの和として計算 (②, ③式) する DV (Discrete-Variational)- $X\alpha$ 法が開発された。⁶⁾

$$S_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \phi_i^*(r_k) \phi_j(r_k) \quad \dots\dots ②$$

$$H_{ij} = \sum_k \omega(r_k) \phi_i^*(r_k) h_{ij}(r_k) \phi_j(r_k) \quad \dots\dots ③$$

この方法によれば、いかなる関数の多中心積分も困難なく行えるため、数学的な制約を受けことなく、基底関数 ϕ_i として最適な数値関数が使えらる。

今回は、Adachi により開発された SCC (Self-Consistent-Charge) 近似の DV- $X\alpha$ 法を用い、本学情報処理センター FACOM M-380 にて計算を行った。

座標は、X線構造解析データ^{7,8)}より求めた距離角度をもとに、それぞれ C_{3v} 対称を仮定した。ただし B は溶液状態でその存在は知られているが、アクア錯体結晶化の報告はなく、今回は Benory らの報告による $\text{Cs}[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の X線構造解析データを用いた。計算に用いた原子軌道は Mo, 1s~5p; S, 1s~3d; O, 1s~2p; H, 1s, それらの出発の電荷と、分子軌道計算後 Mulliken Population Analysis により得られた電荷との差が 0.003 電子になるまで計算を繰り返した。

結果

図2に A および B の HOMO (最高被占軌道) 近傍エネルギー準位図を示す (M.O. における実線は占有軌道, 点線は空軌道, その横の線の長さは各原子軌道の占有率に比例)。

A の HOMO (45e) および 35a₁ は主成分が Mo4d であり、その占有率は 56% (45e), 53% (35a₁) である。一方 B でも同様に Mo4d が主成分であり、その占有率は 68% (40e), 58% (30a₁) である。

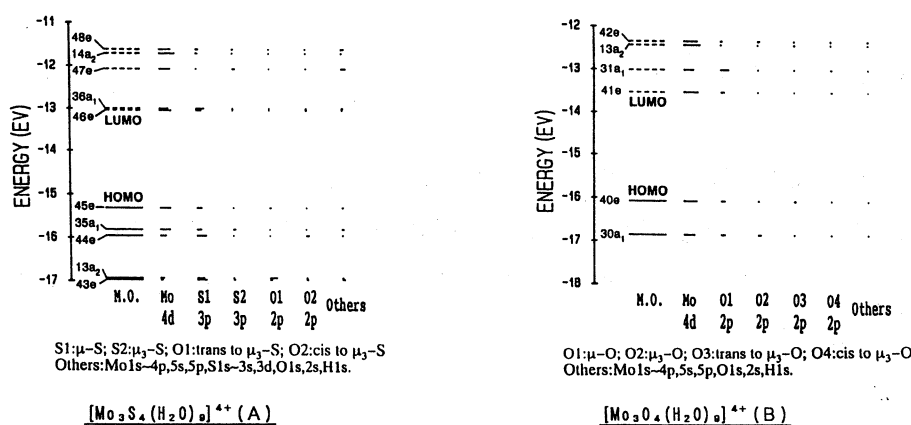


図2. A および B の HOMO 近傍エネルギー準位図

図3にAの45e(HOMO)のX-Y平面およびX-Z平面で切断した波動関数等高線図を示す(実線は正, 点線は負, 破線は0)。これをみるとMo-MoおよびMo-Sの結合の存在が明らかである。図2と照らしあわせて考えると45e軌道はMo4dとS(主に μ -S)3pからなることがわかる。

XPS による Mo3d 結合エネルギー

実験値

配位子は異なるが, AおよびBとそれぞれ同じ骨格をもつ $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{NCS})_8(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ および $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{NCS})_9]^{5-}$ の, XPSの測定によるMo3d結合エネルギーの差は, 約2.5eVであり, 酸素架橋錯体の方が結合エネルギーが大きい。⁹⁾

基底状態の計算

DV- $X\alpha$ の計算によると, 基底状態の計算でMo-3dが100%占有する分子軌道の差は1.40 eV, そしてAよりもBの方が結合エネルギーは大きかった。

遷移状態の計算

“Slater Transition State”の方法¹⁰⁾によって, より正確な結合エネルギーの計算を行った。計算の結果, Mo-3dが100%占有する分子軌道の差は1.71eV, AよりもBの方が結合エネルギーは大きく, 実験値と比較的よく一致しているものと考えている。

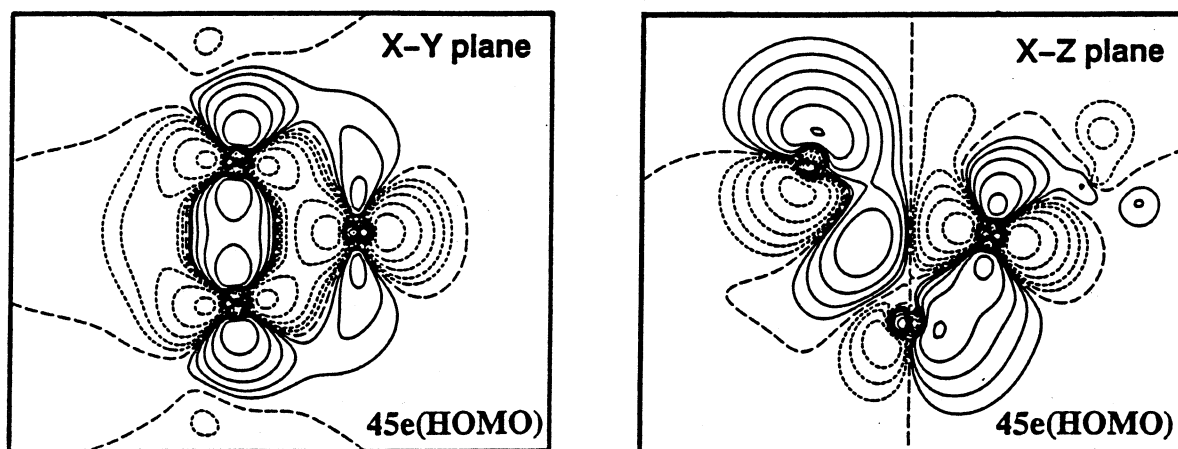


図3. Aの波動関数等高線図

可視紫外電子スペクトル

実験値

分光光度計を用い, AおよびBの2M-Hpts中の電子スペクトルを測定した結果を図4に示

す。※横軸は[eV]，縦軸はモル吸光係数 ϵ [$M^{-1} \cdot cm^{-1}$]

AはBに比べ，可視部吸収極大が約0.40eV 低エネルギー側にシフトしている ($\underline{A}(\lambda_{max})=602nm=2.06eV$ ， $\underline{B}(\lambda_{max})=505nm=2.46eV$)。またいずれも紫外部付近3~4eV は可視部に比べて ϵ が高くなっている (図では1/10が乗じてある) が，BよりもAの方がより高い。

基底状態の計算

図2には，占有軌道から空軌道への遷移を仮定した場合に，遷移エネルギーが300nm (=4.13eV) より長波長側 (低エネルギー側) になる遷移に関与するすべての占有軌道および空軌道が示してある。最も長波長側 (低エネルギー側) の遷移は HOMO から LUMO への遷移であるが，Aでは545nm (=2.28eV)，Bでは488nm (=2.54eV) であり，実験値の傾向を再現している。4.0eV 以下の遷移の組み合わせを実験値に重ねたものを図5に示す (図中，曲線は実験値，遷移確率の計算は行っていないので，線の長さは一定に，遷移エネルギーに対してプロットしてある)。

図5を見ると，可視部吸収極大のシフトの傾向のみならず，紫外部付近 (3~4eV) の ϵ が高い傾向，BよりもAの方が ϵ が高い傾向も，遷移の組み合わせの数 (線の密度) の多さで理解できる (さらに定量的な議論には遷移確率の計算が必要である)。

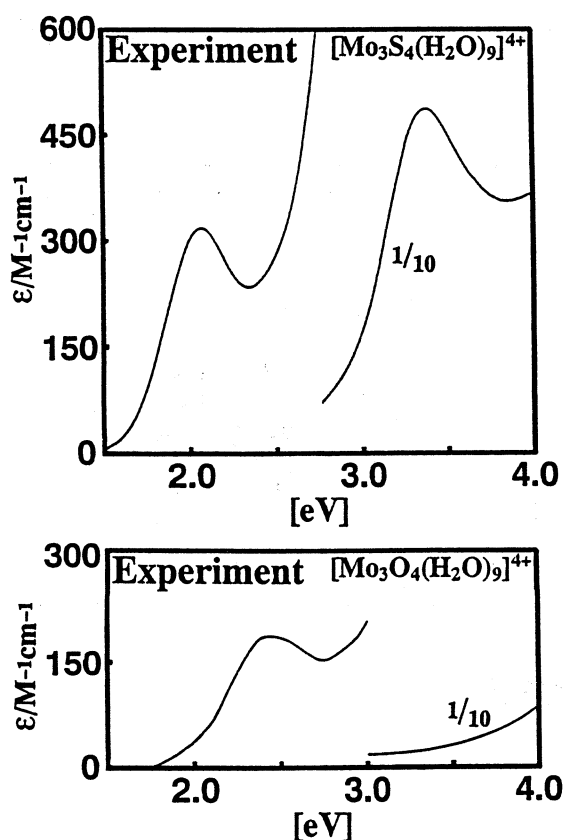


図4. A、B の可視紫外部電子スペクトル

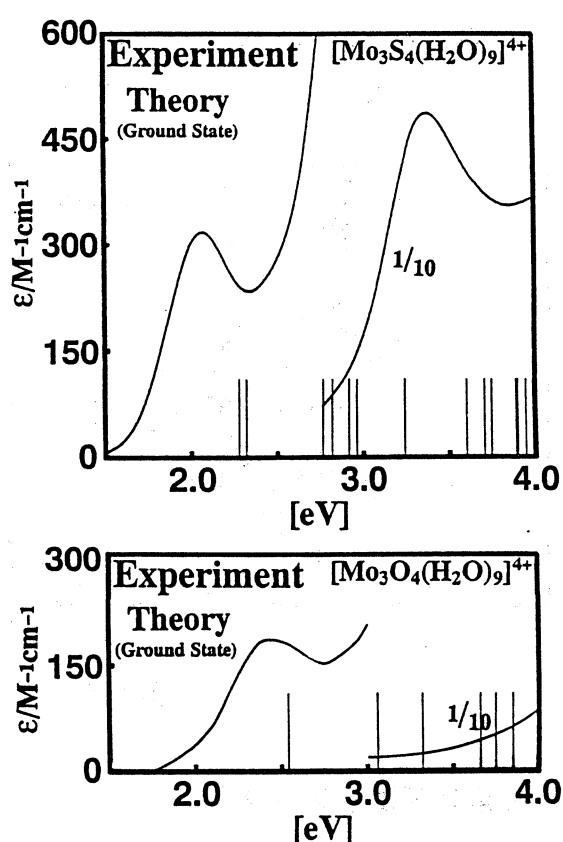


図5. 実験値 + 基底状態の計算結果

遷移状態の計算

“Slater Transition State”の方法¹⁰⁾によって、より正確な遷移エネルギーの計算を行った。この方法は、遷移の初期状態(基底状態)と最終状態(励起状態)とのちょうど中間の状態(占有軌道から空軌道へ0.5個の電子が移動した状態)を仮定し、その状態に対応するポテンシャルを用いて計算を行うもので、遷移に伴う軌道の緩和の影響を取り入れた、より正確な遷移エネルギーが求まる方法である。今回はスピン分極を取り入れたDV- $X\alpha$ 法を用い、A, B, それぞれ同じスピンへの遷移(スピン許容), 違うスピンへの遷移(スピン禁制)の2つの遷移状態の計算を行った。これは、モリブデンなど重い原子を含む分子で影響のあるスピン軌道相互作用により、スピン禁制が許容になる可能性を考慮したものである。

図6にその計算結果を実験値と重ねたものを示す。基底状態の計算と同様に、遷移確率の計算は行っていないので線の長さは固定してあるが、長い線はスピン許容の遷移状態の計算結果、短い線はスピン禁制の遷移状態の計算結果である。

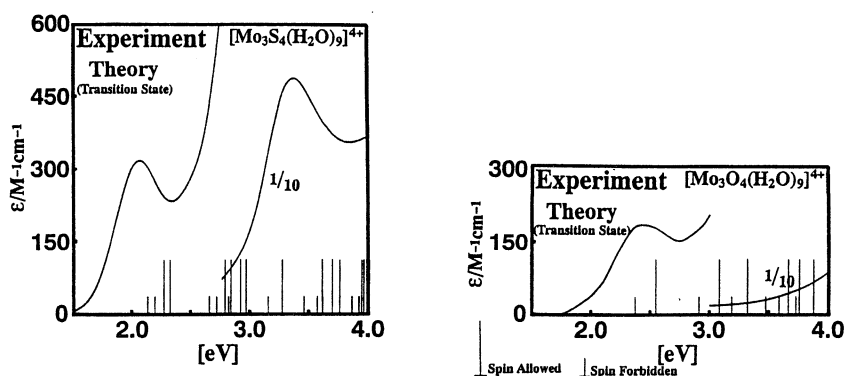


図6. 実験値+遷移状態の計算結果

文献

- 1) T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, and T. Katayama, *Inorg. Chem.*, **30**, 2693(1991).
- 2) T. Shibahara, T. Asano, and G. Sakane, *Polyhedron*, **10**, 2351(1991).
- 3) 坂根弦太, 柴原隆志, 足立裕彦, 第5回DV- $X\alpha$ 研究会報告書, 22(1992).
- 4) 坂根弦太, 柴原隆志, 足立裕彦, 分子構造総合討論会講演要旨集, 2A18(1992).
- 5) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385(1951).
- 6) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875(1978).
- 7) H. Akashi, T. Shibahara, and H. Kuroya, *Polyhedron*, **9**, 1671(1990).
- 8) E. Benory, A. Bino, D. Gibson, F. A. Cotton, and Z. Dori, *Inorg. Chim. Acta*, **99**, 137(1985).
- 9) T. Shibahara, H. Tsuru, and H. Kuroya, *Inorg. Chim. Acta*, **150**, 167(1988).
- 10) J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids, Volume 4: The Self-consistent Field for Molecules and Solids", McGraw-Hill (1974).

硫黄架橋をもつ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

我々の研究室では未知の化合物の構造を決定するために X 線構造解析を行なっている。我々は不完全キューバン型骨格を持つアクア錯体 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (Mo_3) が金属 $\text{M}(=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Sn}, \text{Hg}\cdots)$ と反応し、混合金属キューバン型 Mo_3MS_4 骨格をもつアクア錯体を生成すること,¹⁾ および Mo_3 と同形である $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (Mo_2W) がニッケル金属と反応し、 $[\text{Mo}_2\text{W}\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{Mo}_2\text{W}\text{Ni}$) を生じることを報告した。²⁾ 今回、ニッケルと同族元素であるパラジウムと Mo_2W より Mo_2WPdS_4 骨格をもつクラスター錯体を合成し、X 線構造解析および物性測定を行ったので報告する。

2. $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_2\text{WS}_4\text{PdPdS}_4\text{W}\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_9] (\text{pts})_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}(\text{Mo}_2\text{WPd}')$ の X 線構造解析

ガラスキャピラリーに結晶を接着剤でつけた後、高角の反射 ($18^\circ < 2\theta < 30^\circ$) 41 個より格子定数を決め、最小二乗法によって格子定数の精密化を行い、反射強度を測定した。反射強度の測定中、150 反射毎に標準反射の強度測定を行ったが、測定中に大きな変化はなかった。

パターンソン法により重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、最終段階ではフルマトリックス最小二乗法にて吸収補正を行った。全ての原子に異方性温度因子を用いた。プログラムはパターンソン法には SHELXS-86,³⁾ ブロック近似最小二乗法には UNICS,⁴⁾ フルマトリックス最小二乗法および吸収補正には CRYSTAN,⁵⁾ X 線結晶構造描画には ORTEP II⁶⁾ 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。

解析過程において、骨格内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、原子散乱因子 (Mo^0 , W^0) および異常分散は重み付き平均値を用いた。その他の原子散乱因子は Pd^0 , S^0 , O^0 および C^0 を用いた。⁷⁾ 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。

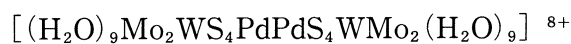
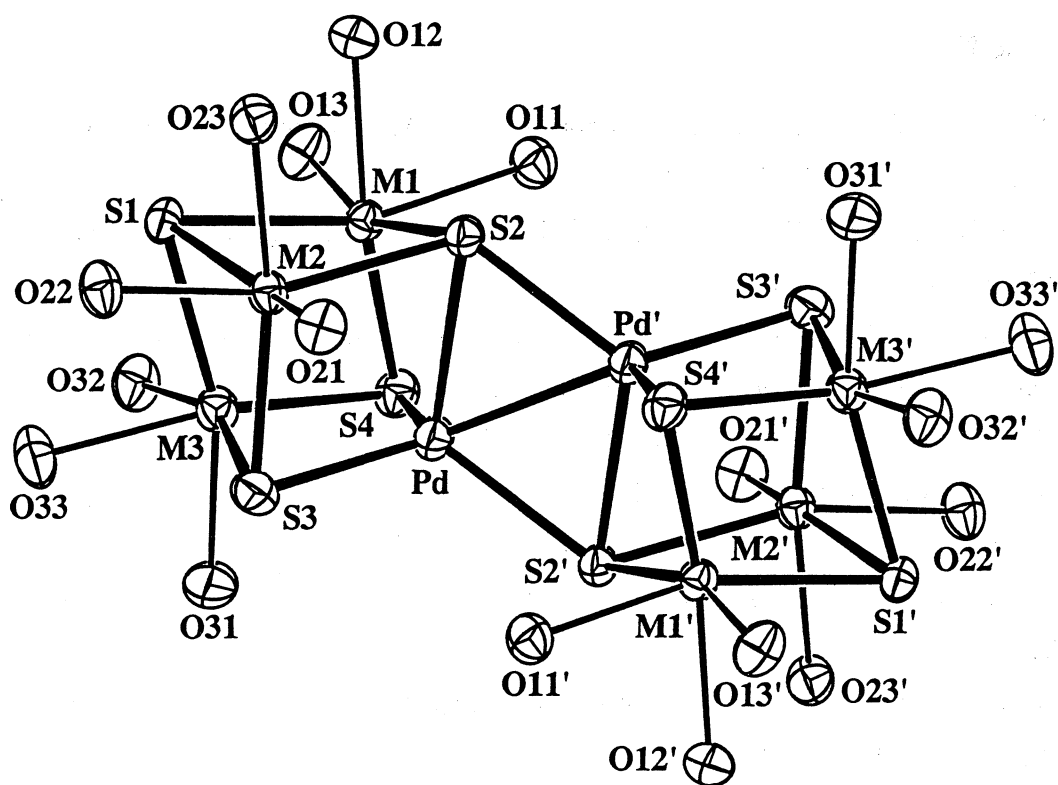
結晶学的データを表 1 に示す。錯陽イオン部分の ORTEP 図を図 1 に示す。

表 1. 結晶学的データ

formula	$\text{W}_2\text{Pd}_2\text{Mo}_4\text{S}_{16}\text{O}_{60}\text{C}_{56}\text{H}_{128}$
fw	3238.95
crystal system	triclinic
space group	$\text{P}\bar{1}$
a, Å	15.012(2)
b, Å	16.387(2)
c, Å	11.744(1)
α , deg	95.85(1)
β , deg	97.28(1)
γ , deg	77.33(1)
V, Å ³	2787.7(6)
Z	1
d _{obsd} , g/cm ³	1.91
d _{calcd} , g/cm ³	1.929
crystal size, mm	0.18x0.13x0.05
radiation (Mo K α , Å)	0.71073 ^a
abs coeff (μ , cm ⁻¹)	32.1
temp, °C	20
data collection instrument	Mac Science MXC18
scan method	ω ($2\theta < 30^\circ$), $\omega-2\theta$ ($2\theta > 30^\circ$)
scan speed, deg/min	2
scan range, deg	$1.03 + 0.35 \tan \theta$
bkgd measurement, s	5
data collected	$-h, \pm k, \pm l$ ($2 < 2\theta < 50^\circ$)
total no. of reflections	9811
no. of unique data	6925 ^b
no. of variables	641
trans factors: max;min	1.000;0.823
R ^c , %	3.66
Rw ^d , %	4.15
largest peak, e/Å ³	0.747

a) graphite-monochromatized.

b) $|F_o| \geq 6\sigma|F_o|$.c) $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$.d) $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w|F_o|^2]^{1/2}$; $w = 1/[\sigma|F_o|^2 + g|F_o|^2]$; $g = 0.001$.



(M=Mo and/or W)

図 1. ORTEP 図

Pd-Pd'の間に対称心があり、ダブルキューバン型の構造をしているのがわかる。金属間の結合を無視すると、パラジウム原子は4個の硫黄原子に取り囲まれた四面体構造をしている。

主な原子間距離を表 2 に示す。金属間距離についてみると、M-M 間の距離はさほど大きな違いはみられないが、M-Pd 間の距離には長短があり、パラジウム-硫黄間の距離にもばらつきがある。

表 2. 主な原子間距離 (Å)

Pd-Pd'	2.735(1)	M1-M2	2.750(1)	M1-M3	2.744(1)	M2-M3	2.789(1)
M1-Pd	2.878(1)	M2-Pd	2.833(1)	M3-Pd	2.736(1)	M1-S1	2.351(2)
M2-S1	2.346(1)	M3-S1	2.342(1)	M1-S2	2.357(1)	M1-S4	2.325(1)
M2-S2	2.345(2)	M2-S3	2.332(1)	M3-S3	2.355(1)	M3-S4	2.349(2)
Pd-S2	2.533(1)	Pd-S2'	2.429(1)	Pd-S3	2.349(2)	Pd-S4	2.351(1)
M-O (av.)	2.184 [11]						

3. 文献

- 1) 例えば, T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, and T. Katayama, *Inorg. Chem.*, 30, 2693 (1991).
- 2) 山崎幹緒, 池辺雅則, 南孝拓, 柴原隆志, 第41回錯体化学討論会講演要旨集, 1 A01 (1991).
- 3) G. M. Sheldrick, Institute fuer Anorganische Chemie der Universitaet, Tammannstrasse 4, D-3400 Goettingen, Federal Republic of Germany.
- 4) *The Universal Crystallographic Computation Program System*.
The Crystallographic Society of Japan, Tokyo, 1969.
- 5) C. Katayama, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 42, 19 (1986).
- 6) C. K. Johnson, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1976.
- 7) *International Tables for X-ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, England, 1974, Vol. IV.

ADis の開発 RTT0040

The Development of Database for Angular Distributions of Sputtered Particles

理学研究科・応用物理学専攻 瀧 口 敬

我々の研究室ではスパッタ粒子の角度分布に関するデータ収集とその評価を行った際に、データのグラフ化や解析のためにプログラムを作成した。今回、私はこのプログラムをベースにして検索やソートなどが行えるプログラム (ADis という) の開発を行った。ADis はインタプリタ言語を持ち、これにより検索やソート、グラフ出力などが行えるので、プログラムやデータの内部構造を知らない人でも利用することができる。本文では、今回開発したスパッタ粒子の角度分布に関するデータベース ADis について報告する。

はじめに

今回開発したデータベース ADis は、ある物理現象に関するものなので、まず ADis の物理的側面について説明する。なお以下では、検索やソートなどデータベースを利用するためのプログラムを ADis プログラムと呼び、データベースのデータが収められたファイルは ADis データと呼ぶことにする。また単に ADis と書いた場合にはプログラムとデータを含めたデータベースそのものを指すものとする。

■物理的側面

加速したイオンを固体に照射すると、照射したイオンが固体内に残留したり、固体内に欠陥ができたりと種々の現象が起きる。こうした現象の研究は、半導体へのイオン注入や表面改質、表面分析、成膜技術などに応用され、今日の先端産業にとって不可欠のものとなっているが、もとは原子炉や核融合炉の炉材料開発のために初められた研究であった。こうしたこともあり我々の研究室では核融合科学研究所との共同研究 (PWI データ収集, PWI: プラズマ・炉壁相互作用) を行ってきたが、ADis のデータはこの共同研究の一環として行った仕事が基になっている¹⁾。

固体に十分な運動エネルギーを持ったイオンを照射すると、イオンは固体内原子と衝突し、相手を元いた位置からはじき飛ばすことができる。この時はじき出された原子も十分な運動エネルギーを持っていれば、さらに別の原子をはじき飛ばすことが可能である。こうして次々にはじき出しが起こり、いわゆるカスケードと呼ばれるものが固体内に形成される (図 1, 2)。

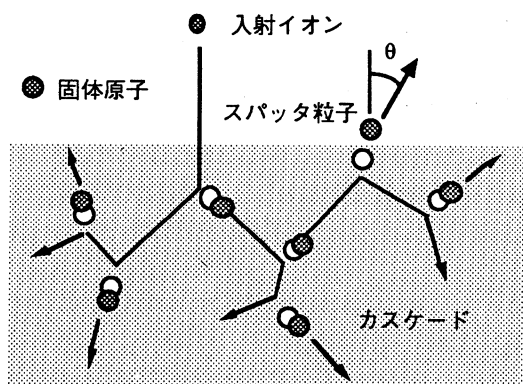


図1 スパッタリングの概念図。

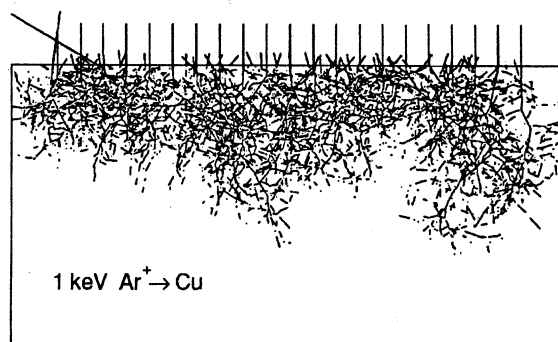


図2 アルゴンイオンを銅に照射した場合のコンピュータシミュレーション。

はじき出しが表面で起こり、はじき出された原子が固体外へ放出されると表面が削られてしまう。この現象はスパッタリングと呼ばれている。ADisはスパッタリングで放出された粒子（スパッタ粒子）がどの方向にどれだけ（何個）出てくるか、ということについての実験情報及び文献情報のデータベースである。ちなみに ADis という名前は角度分布 (Angular Distribution) を略したものである。

ADis の概要

■ ADis が提供する情報

表1にADisの仕様を示す。ADisは現在165件の文献情報(表2)と530件の実験情報(表3)を持っている。この量は少なく思えるが、ある1つの分野の、そのまたある1つの研究テーマだけに限るデータベースであることを考えれば、決して少ないものではない。我々は角度分布に関するデータ収集と評価を行った際に、科学技術関連のデータベースで、スパッタ粒子の角度分布に関する文献を探したが、世界的に見てもこれだけの実験情報を持つデータ集は見つからなかった。またスパッタ粒子の角度分布というテーマの重要性も考えれば、ADisはたいへん有用なデータベースであると考えられる。

ターゲット 入射角度	単元素系		多元素系	
	垂直	斜め	垂直	斜め
件数	167	204	120	39

表3. 実験情報の分類。実験情報は非晶質ターゲット(表2中のグレー部)のみデータを収集した。また解析は単元素系を中心に行った。

使用目的：■スパッタ粒子の角度分布に関するデータベースとして使う。

- ・ 検索やソートを行ない必要な情報が得られる。
- ・ 得られた情報をグラフや表にできる。
- ・ 得られた情報をもとにして他のプログラムを使って表やグラフが作れるように、情報を出力する機能を有する。

提供情報：■スパッタ粒子の角度分布に関する文献情報と実験情報

- ・ 但し，ADisプログラムで利用できるのは実験情報のみ。
- ・ 実験情報には角度分布の数値データ以外にも実験条件に関する情報や解析値も持つ。

使用者：■スパッタリングの研究者。

- ・ コンピュータやプログラミングに不慣れな方も対象にする。

操作方法：■インタプリタ言語（ADisTalk）を使って操作する。

- ・ ADisの使用に際し，コンピュータやプログラミングに関する負担を軽減し，研究に専念できる。

開発環境：・ FACOM, M-380

- ・ Fortran77

表 1. ADisの仕様。

構造 入射角度	実 験					シミュレーション	理論	レビュー
	単元素系		多元素系					
	非晶質 垂直 斜め	結晶	非晶質 垂直 斜め	結晶				
1960年代	3	2	2	0	0	0	1	5
1970年代	9	7	8	2	4	3	1	7
1980年代	33	29	11	22	9	1	19	6
計	45	38	21	24	13	4	21	18

表 2 収集した文献のカテゴリー、年代別の数。

ADis は角度分布の数値データ以外にも入射イオンは何であるとか、実験中の温度や真空度など実験条件に関する情報や解析値も持っており、これを利用することができる。ADis が持つ主な情報は Appendix, ADis リファレンスマニュアルの中のインフォメーションアイテムに示されている。これらの情報は山村研究室のゼミ生達の努力によって得られたものである。

なお，ADis データは実験情報と文献情報両方の情報を持っているが，現在の ADis プログ

ラムでは実験情報しか利用できない。文献情報は別のプログラムで利用できるが、ごく簡単な検索機能しか持っていない。但し、後述の HyperADis を使えば両方のデータを利用することが可能である。

■開発言語

ADis プログラムは Fortran77 で作られている。本来なら Pascal や C 言語など、表現力豊かな言語を用いるべきであろうが、物理系の研究者にとって共通言語は Fortran であるので、今後の保守、改良等を考えて、やむを得ず Fortran77 を使うことにした。この結果、プログラムサイズが大きくなってしまった。注釈行を入れた行数は 1 万 6000 行ほどになり、手続き数も 301 あり 1 人では管理し難くなっている。できれば ADis のベースとなったプログラム（解析とグラフ出力だけができる）程度の大きさや機能をとどめておきたかったが、検索やソートが行え、プログラム開発者以外の人間にも使えるように、という意見から今回の開発を行った。

■ADis の持つ機能

ADis は検索機能を持っているので、これを使うと必要な情報を探しだすことができる。例えば、入射イオンのエネルギーが 10keV 以下の実験情報を探す、といったことができる。見つかった情報はグラフや表としてプリンターに出力できるばかりでなく、ファイルにも出力することができる。これにより ADis ができない処理を別プログラムで行うことが可能となる。例えば、検索で見つかった情報の統計をとるとか、ADis が持たないフォーマットで表にすることが可能である。そればかりでなく、出力したデータが入ったファイルをパソコンにダウンロードすれば、大型計算機上でグラフや表を作るより手軽に、簡単に凝ったものを作ることができる。ドキュメントやプレゼンテーション資料の作成に利用することも可能となる。

ADis は検索以外にも、ソートにより出力する情報の順番を変えることができる。例えば、入射イオンの原子番号順にグラフを描かせることも可能である。

また ADis はデータの解析も行える。ADis データ中には既に解析値が入っているが、データを追加、変更した場合に再度解析が行えるようにするための機能である。

■ADisTalk

ADis の特徴の 1 つはインタプリタ言語 (ADisTalk と呼ぶ) を持つことである。ADisTalk はけっして高機能な言語ではなく、必要最小限の機能だけを用意した簡素な言語であるが、検索やソート、グラフ出力など ADis の操作はすべて ADisTalk を使って行なわれる。ADis の操作用にインタプリタ言語を用意したのは以下のような理由からである。

- ・大型計算機上のプログラムを利用する場合、数字だけが羅列したコントロールガードを用

いることがあるが、これでは初心者にとって、それぞれの数字が何を意味し、いくらの値を入力すればどうなるのか、が非常にわかりづらい。

- ・大学の研究室などに代々伝わるプログラムの中には、そのプログラムの中身やデータ構造を熟知しないと使えないプログラムがある。

データベースを使う目的は必要な情報を得ることであって、コントロールガードの数字の意味を理解することや、プログラムの中身を知ることではない。私がインタプリタ言語を用意したのは、上述のような本質的でない、 unnecessary 作業を減らし、“必要な情報を得る”という最も重要な仕事に専念してもらうためである。そしてそれにより余った時間をよりクリエイティブな仕事に使ってもらうことである。

私は現在の ADis が完全であるとはけっして思っていない。まだまだ改善の余地は十分にあることも事実である。ADis の不十分さを感じ、足りない機能を追加したい人は、ADis の内部を知ることが必要である、と考えるかもしれない。しかし、こうした場合を予想して ADis は必要な情報をファイルに出力する機能を持たせているのである。別プログラムを作り、それに ADis に足りない処理をさせる方が、ADis の内部を解析するよりはるかに時間と労力の節約になるはずである。

このように ADis はコンピュータやプログラムに関する負担を少しでも軽くし、スパッタリングの研究に専念できるようにデザインした。無論、Apple 社の Macintosh に代表されるような、すぐれた GUI にはかなうべくもないが、大型計算機上という環境化でも、できるだけのことをしようというコンセプトでデザインした。

ADis を使う

ここでは具体的に ADis の使用例を示しながら、ADis の使い方や機能について解説していく。上述のように ADis はインタプリタ言語 (ADisTalk) を用いて操作を行うが、現在はバッチ形式で利用するようになっている。TSS 下で会話形式で利用できるように考えてあるが、まだバッチ形式でのテストしか行っていないので、実際に会話形式で利用できるようにするには、若干の修正が必要と思われる。ADisTalk のコマンド等については Appendix を参照されたい。なお以下のリスト中の行号は説明のために付けたもので、実際には入力しない。

■検索例 1

まず簡単な検索の例をリスト 1 に示す。

リスト 1

1. PUT NEW_INDEX INTO X
2. SET PICKUP_CONDITION TO ENERGY<=1.0E+3

3. PICKUP X
4. DRAW GRAPH OF X

1. 全ての実験情報を変数Xに入れる。
2. 検索条件を設定する。PICKUP_CONDITION というのは ADis のプロパティで、検索条件になる論理式を設定する。検索の際には、ADis はこの論理式が真になる実験情報を探す。ここでは入射エネルギーが10keV 以下の実験情報を探すように設定している。
3. 変数Xが持つ実験情報の中から、PICKUP_CONDITION の論理式が真である実験情報を探し、見つかった実験情報をXに入れる。
4. Xが指す実験情報のグラフを描く。

■検索例 2.

リスト 1 と同じ操作がもう少し簡単に行える(リスト 2)。

リスト 2

1. GET NEW_INDEX
2. SEARCH ENERGY<=1.0E+3
3. DRAW GRAPH

1. GET コマンドは PUT コマンドと同じで、GET の後続く式の値を変数に代入するが、GET の場合には変数 IT に代入される。
2. 検索条件になる論理式を ADis プロパティ PICKUP_CONDITION に設定し検索まで行う。SEARCH コマンドの場合、変数 IT が持つ実験情報の中から探し、見つかった実験情報を IT へ返す。
3. 変数が省略された場合には、変数 IT が指す実験情報のグラフを描く。

■ソート例 (リスト 3)

リスト 3

1. GET NEW_INDEX
2. SET SORTING_WEIGHT TO Z2
3. SORT IT
4. WRITE INFORMATION

1. 並べ変えの順序を設定する。SORTING_WEIGHT は ADis のプロパティである。ソー

トを行う際には、ADis は SORTING_WEIGHT に設定された重みに従って並べ変えを行う。ここではターゲット原子の原子番号順に並べ変えるように設定している。

2. 変数 IT が持つ実験情報を並べ変える。なお変数に IT を使う時は、IT は省略可能である。
3. 変数 IT が持つ実験情報を出力する。

■実際の例（リスト 4）

リスト 4

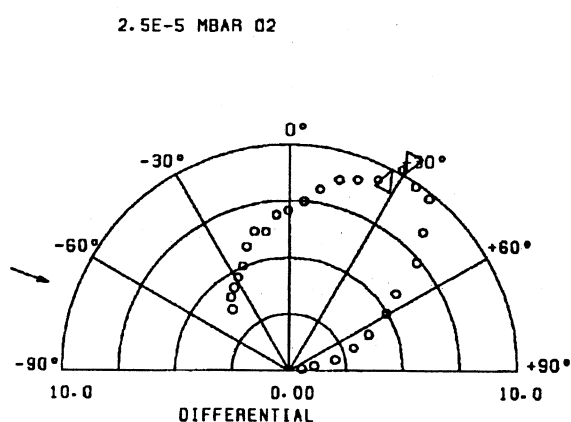
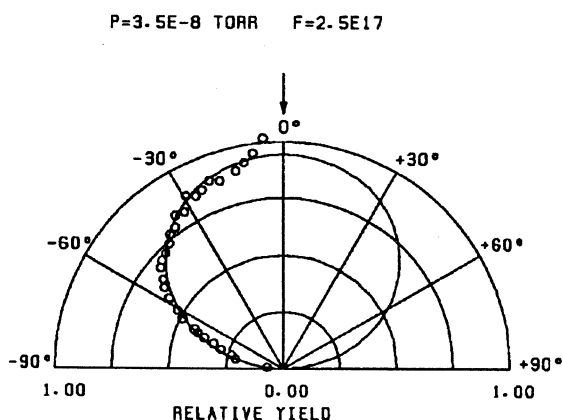
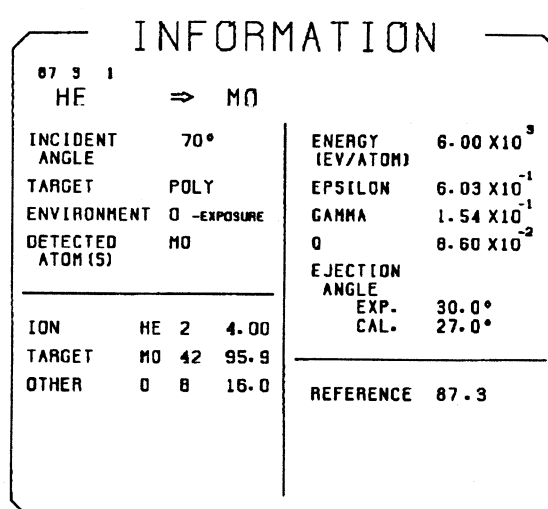
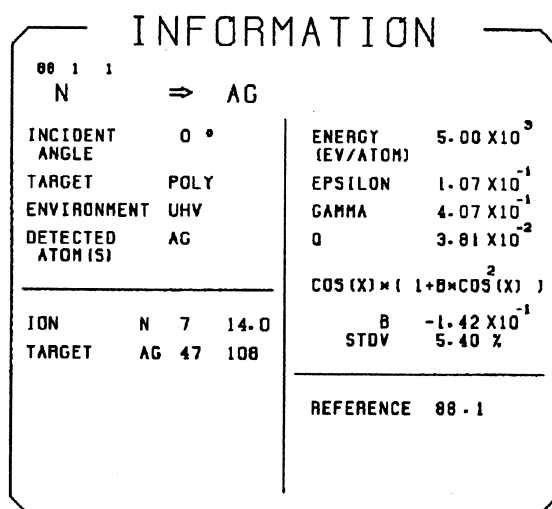
1. GET NEW_INDEX
2. SEARCH (1.0E+3<=ENERGY) AND (ENERGY<=1.0E+4) AND (NELMT=1)
AND (YEAR>=1980)
3. SET SORTING_WEIGHT TO Z2, Z1, ENERGY, ANGLE, DESCENDING
4. SORT
5. SET WRITING_FORMAT TO 0
6. WRITE INFORMATION
7. SET DRAWING_FORMAT TO 1
8. SET FITTING OF GRAPH TO 3
9. SET PEAKE_MARK OF GRAPH TO 1
10. SET PEAKT_MARK OF GRAPH TO 1
11. DRAW GRAPH

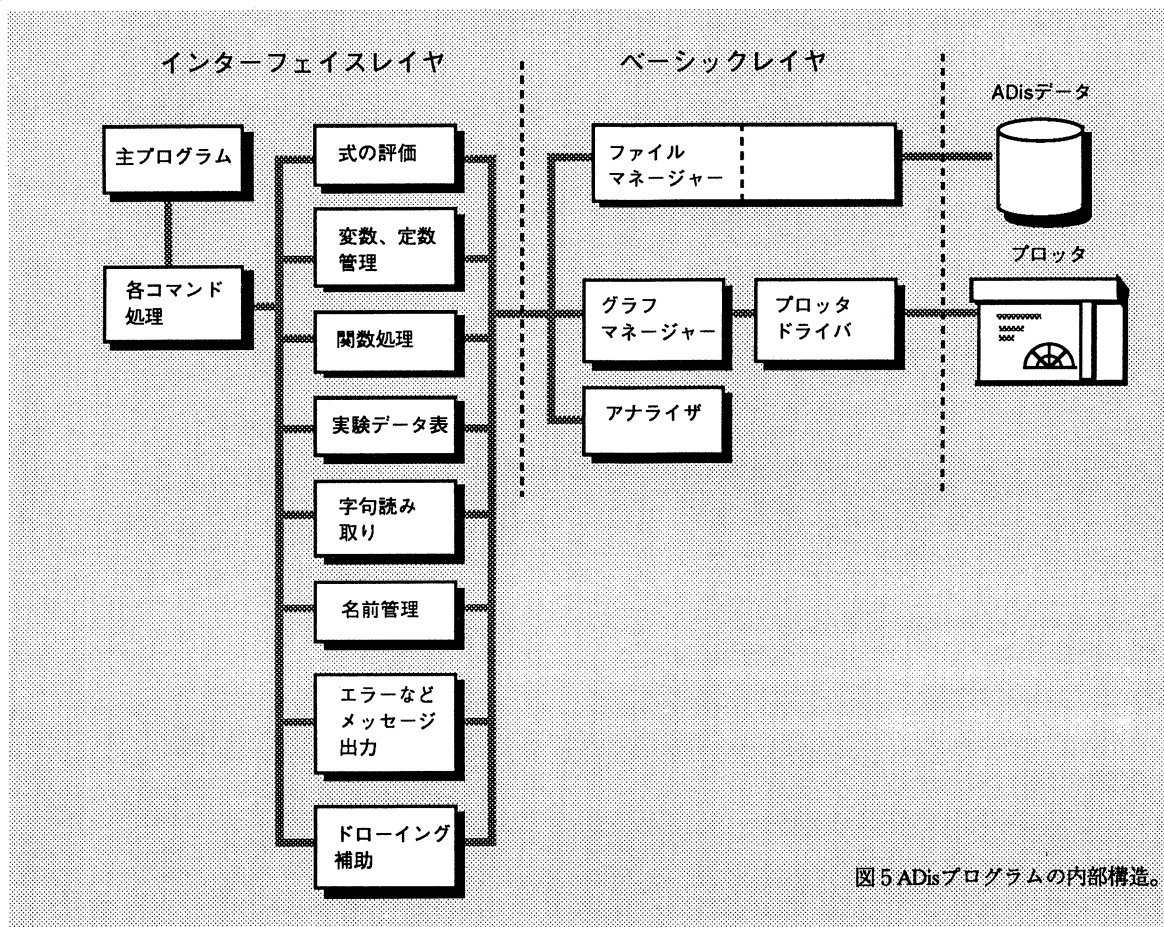
1. 入射エネルギーが $10^{+3} \sim 10^{+4}$ eV でかつターゲットが単体(NELM=1), 出版年が1980以降の実験情報を探す。
2. ソートの重みをターゲットの原子番号, イオンの原子番号, 入射エネルギー, 入射角度の順にする。なお ANGLE の後の DESCENDING は, 入射角度は大きい順(降順)に並べることを表わす。
3. 出力の書式を決める。
4. 出力する(図 3)。
5. 描画の書式を決める。
6. グラフデータにフィッティング曲線を重ねて描くようにする。
7. 最大放出角度の実験値をグラフ上にマーキングをする。
8. 最大放出角度の計算値をグラフ上にマーキングをする。
9. グラフを描く(図 4)。

1.0E+03	AR	=>	AL	45.0	1981	1	19
1.0E+03	AR	=>	AL	45.0	1981	1	18
1.0E+03	AR	=>	AL	0.0	1981	1	2
1.0E+03	AR	=>	AL	0.0	1981	1	4
1.0E+03	AR	=>	SI	45.0	1981	1	22
3.0E+03	AR	=>	SI	60.0	1980	1	3
⋮							

図3. 実験情報の出力例。この例では、入射エネルギーと、イオン名、ターゲット名、入射角度、出版年、グラフ識別番号が出力されている。

図4 グラフの出力例。左側が垂直入射の例で、右が斜入射の例。垂直入射の場合、グラフ上の曲線がフィテイング曲線である。斜入射の場合、下三角のマークが最大放出角度の実験値を表わし、上三角のマークが最大放出角度の計算値を表わしている。角度分布のグラフ以外にも、解析値や実験条件などの情報も描かれている。





ADisプログラムの構造

ここでは ADis の内部構造について簡単に説明する。ADis は大きく分けると、ファイル操作や、図形の描画、データ解析などを行うベーシックレイヤと、ADisTalk の処理するインターフェイスレイヤからなる(図5)。ADis プログラムの元になったプログラムと ADis プログラムではインターフェイスレイヤが異なる。元のプログラムでは、すべての実験情報を、ADis データ中に入っている順番でしか出力できなかったが、今回の開発では、ここに ADisTalk を用いたインターフェイスを実現するためのルーチン群を設けた。

プロッタドライバはプロッタを操作し、図形を描くためのルーチン群である。ADis がグラ

フなどを描く場合には、必ずこのルーチンを利用し、直接プロッターを操作することはないので、ADis のルーチンはプロットドライバ以外、プロッタや各メーカーが用意するプロッタ操作ルーチンに依存しなくなる。これによりプロットドライバ自体の保守、改訂などがしやすくなるばかりでなく、他機種への移植する場合には、プロットドライバだけ書き換えればすむので、移植作業が容易になる。なお、現在の ADis のプロットドライバでは FACOM のプロッターサブルーチンライブラリーである PSP と PSL を使っている。

グラフマネージャはグラフを描くのに必要なサブルーチン群である。例えば、論理座標から物理座標へのスケールルーチンや、グラフのフレームを描くルーチン、グラフにデータをプロットするルーチンなどが用意されている。

ファイルマネージャは ADis のデータファイルを操作するためのルーチン群である。ファイルドライバがないのは、Fortran77の入出力文ではマネージャとドライバの分離が難しいと判断したためである。

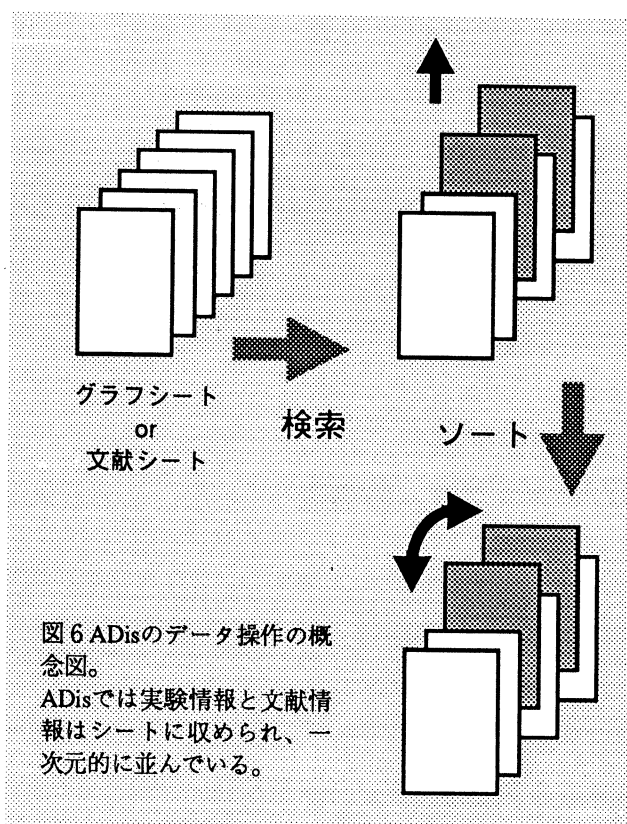
アナライザはデータ解析などを行うルーチン群である。ここには質量数の表などもある。

インターフェイスレイヤの下層には、字句読み取りルーチンや予約語表、変数や定数の管理、関数、演算子の処理、式の評価、実験情報を読み込む表など ADisTalk の実行に必要な基本的なルーチン群がある。インターフェイスレイヤの上層には、ADisTalk の各コマンドを処理するルーチン群がある。

ADis データの構造

■データ操作

ADis は図 6 のようなカード (ADis ではシートと呼ぶ) が一次元的に並んだ構造になっている。実験情報は一つの実験 (グラフ) ごとに 1 枚のシート (グラフシート) に収められ、文献情報も 1 つの文献ごとに 1 枚のシート (文献シート) に収められている。検索はこのシートの並びの中から必要な情報が入ったシートを取り出す処理であり、ソートは取り出されたシートの並びを変える処理である。またグラフや表は取り出されたシートを対象に、その並んでいる順番に出力される。そういった意味では ADis はカード型データベースと言える。



■ファイル構造

次に ADis のデータが収められたファイル(ADis データ)の構造について、各シートがどのように管理されているか説明する。データベースのファイル構造には種々あるが、一般にはデータの追加、変更がしやすいようになっているだけでなく、レコードへの新規項目の追加がしやすいような構造が考えられている。ADis の場合、データはすべて後述の HyperADis によって管理され、ADis データも HyperADis によって生成されるため、新たな情報の項目の追加をする場合、HyperADis で再度 ADis データを作り直すだけですむ。このため ADis データでは特に項目が追加しやすい構造をとっていない。

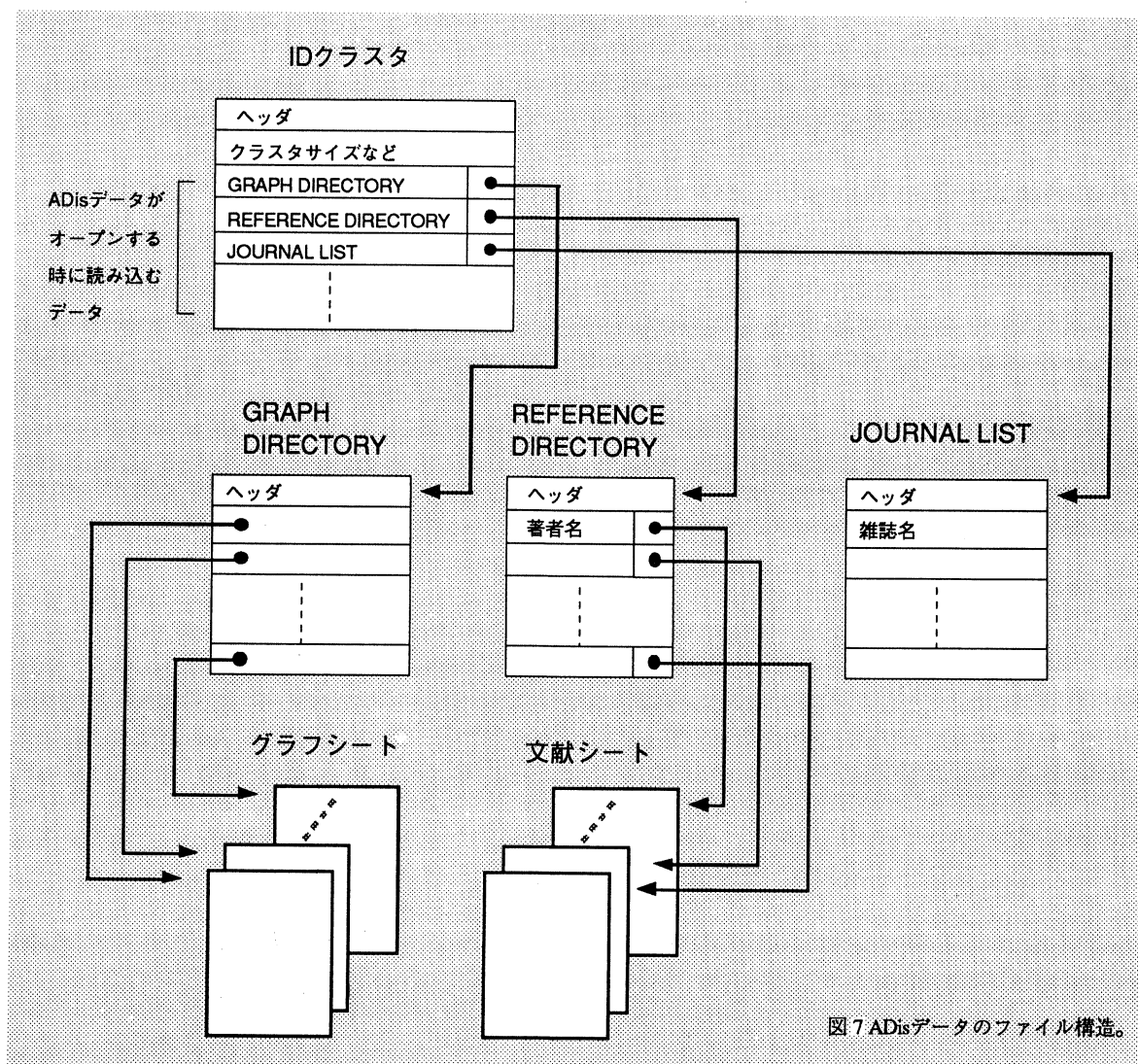


図7 ADisデータのファイル構造。

図 7 に ADis データの構造を示す。ADis データをオープンすると、まず ID クラスタが読み込まれる。ID クラスタには ADis データのオープン時に読み込むべき情報のリストがある。現在このリストには実験シートを管理する Graph Directory と文献シートを管理する Reference Directory、文献が掲載された雑誌名のリスト Journal List が入っている。Directory には各シートが ADis データ中のどこに存在するかを示す情報が収められている。

ADis と HyperADis

先述のように ADis はインタプリタ言語を使って操作するため、“必要な情報を得る”という仕事に専念できるようにデザインされているが、ADis のデータ入力に関しても同様に配慮されている。従来はパソコンの Basic で作られた入力用プログラムと FACOM の端末を使って入力を行っていた。この時でも、できるだけ入力者の負担を軽減するような工夫はされていたが、けっして十分とはいえなかった。また諸々の理由により複数のコンピュータを使ってデータ入力を行わなければならない、ADis データを作成するには多くのプロセスが必要であった。

今回、ADis の開発と平行して、より入力しやすく、1つのプログラムで全てのデータを管理でき、なおかつ ADis 用のデータファイルを生成できるソフトウェア (HyperADis) の開発を行った。HyperADis は当初、データ入力ソフトとして開発を初めたが、途中でそれ以上の機能を担わせることが可能であると判断したため、設計を変更し、ADis に代わるパソコン版データベースとして開発をすることにした。HyperADis は Apple 社のパソコン Macintosh 上で動作するデータベースで、HyperCard2.0 を用いて開発された。HyperADis は Macintosh の優れたユーザーインターフェイスが利用でき、より使いやすいデータベースに仕上がった。また HyperADis はデータベースとしての機能以外にも、当初の開発目的であった ADis 用データファイルを生成する機能も有しており、ADis のデータ入力ソフトとしての役割も担っている。

おわりに

今後は ADis より HyperADis が使われることになると考えているが、HyperADis にもいくつかの問題があり完全には移行できていない。問題点としては検索やソートのレスポンスの悪さや、HyperCard 自体が計算が遅くデータ解析がしづらいことである。しかし、これらは大した問題ではない。データ解析の遅さは HyperCard の外部関数を利用すればすむことである。それより一番問題なのは印刷速度の遅さである。ADis の出力するグラフや表は時には何百ページにもなる。これだけ大量に印刷するには大型計算機のプリンターのような 1 分間に何十ページも印刷できる高速なプリンターが必要である。これが改善されないかぎり、HyperADis に完全に移行することはできない。

Macintosh と FACOM が Ethernet のような LAN で結ばれば、HyperADis から ADis

をコントロールし、FACOM のプリンターで印刷するようなダイナミカルなリンクも考えられるが、現状では HyperADis と ADis を両方使っていくしかない。これからは HyperADis がもっぱら使われることになると考えられるので、ADis もそれに応じた形に変化することが必要であろう。がしかし現在の ADis にはまだ改善の余地が十分にある。例えば、グラフや表をユーザーが欲する形で出力できるように、出力フォーマットをよりフレキシブルにすることや、ADisTalk の機能拡張、ADis を会話形式で利用できるようにすることなど課題は多い。今後こういった点を改善し、多くの人に利用されるデータベースにしたいと考えている。

謝辞

ADis のもとになった研究 (スパッタ粒子の角度分布に関するデータ収集とその評価) の指導をしてくださった山村泰道先生、ならびに計算機に関する種々の相談にのって下さった計算機センターの皆様にご心から感謝いたします。また一緒に研究をしたゼミ生達、中でも最初にこの研究を行なった笹部君、藤田君、山崎君、山田君に感謝します。データの大半は彼らによって入力され、解析、評価が行なわれました。

文献

- 1) Y.Yamamura,T.Takiguchi and H.Tawara,NIFS(National Insti.for Fusion Sci.)DATA,1(1990)1

Appendix

ADis リファレンスマニュアル (ver.1.04 用)

■定数

pi	3.1415926
true	論理値, 真
false	論理値, 偽
new_index (new_ix)	全てのインフォメーションを指すインデックスを返す。

■演算子

演算子	
+, -, *, /	
div	除算 (小数点以下を切り捨て)
mod	除算の余りを求める。

比較演算子

=

◇, ✕

>

>=, =>

<

<=, =<

論理演算子

not, and, nand, or, nor, xor, xnor

■インフォメーション・アイテム

整数型

year	出版年 (year, id2, id3)でグラフが識別される。
id2	第2 ID 番号
id3	第3 ID 番号
err	データや解析などに不備があるとき 1
structure (struct)	ターゲット固体の構造 = 0 : 不明, = 1 : 結晶, = 2 : 非晶質
iangle	入射角の種類 = 0 : 不明, = 1 : 垂直入射, = 2 : 斜入射
gas	圧力またはガス添加 = 0 : 不明 = 1 : 超高真空 (UHV) = 2 : 斜高真空 (HV) = 3 : ガス添加
detection	測定量 = 0 : 不明, = 1 : 収量またはそれに相当するもの, = 2 : 収量の比 (多元系の場合)
nelmi	イオン種の数
nelmt	ターゲット原子種の数
nelmo	その他の原子種の数 (添加しているガスなど)
nelmm	観測している原子種の数
z1	イオンの原子番号 (複数あるときは一番目に記録されているもの)

z2	ターゲットの原子番号(複数あるときは一番目に記録されているもの)
zd	測定している原子の原子番号(複数あるときは一番目に記録されているもの)
実数型	
angle	入射角度
energy	入射エネルギー(eV)。分子イオンの場合には1原子当りのエネルギー
epsilon	エネルギー無次元パラメータ e
gamma	$g=4m_1m_2/(m_1+m_2)^2$
m1	イオンの質量数(複数あるときは一番目に記録されているもの)
m2	ターゲットの質量数(複数あるときは一番目に記録されているもの)
md	測定している原子の質量数(複数あるときは一番目に記録されているもの)
cosn	$\cos^n \theta$ フィティングを行なった際の n の値
cos2	$\cos \theta(1+B\cos \theta)$ フィティングを行なった際の B の値
cos3	$\cos \theta(1+B\cos^2 \theta)$ フィティングを行なった際の B の値
peakE	角度分布の最大放出角度(実験)
peakT	角度分布の最大放出角度(理論)
q_value	
stdvn	$\cos^n \theta$ フィティングを行なった際の標準偏差
stdv2	$\cos \theta(1+B\cos \theta)$ フィティングを行なった際の標準偏差
stdv3	$\cos \theta(1+B\cos^2 \theta)$ フィティングを行なった際の標準偏差
文字型	
ion	イオン名
target	ターゲット名
author	著者名
論理型	
normal	垂直入射の場合真
oblique	斜入射の場合真
mono	ターゲットが単元素の場合真
multi	ターゲットが多元系の場合真

■プロパティ

プロパティの値はすべて読みだすことができません。

■ ADis プロパティ

☐ pickup_condition

[書式] set pickup_condition to 論理式

(例) set pickup_condition to (year>1980) and (z1<=30)

[機能] 検索条件を決める。

☐ sorting_weight

[書式] set sorting_weight to アイテム [,昇降] [,アイテム [,昇降]] ...

(例) set sorting_weight to z2, ascnd, z1, energy, angle, descnd

[機能] 並び変えの順序を決める。並び変えの重み(優先順位)は設定したアイテムの順番になる。昇降は“ascending”, “ascnd”, “descending”, “descnd”のいずれかで、昇順の時は“ascending” or “ascnd”, 降順の時は“descending” or “descnd”を設定する。省略時には昇順となる。なお“ascnd”は“ascending”の, “descnd”は“descending”の省略形である。

☐ drawing_format

[書式] set drawing_format to 1

set dr_format to 2

[機能] ドローイングの書式を決める。“drawing_format”の省略系として“dr_format”と“dr_form”が使える。

0: グラフのみ。

1: グラフとインフォメーション。

2: グラフの重ね描きを行なう。

3: グラフのみ。

☐ writing_format

[書式] set writing_format to 1

set wr_format to 2

[機能] write 文の書式を決める。“drawing_format”の省略系として“wr_format”と“wr_form”が使える。

0: 入射エネルギー, イオン, 角度及びターゲット名を出力する。

1: ほばすべてのインフォメーションを出力する。

2: 垂直入射の解析に必要なインフォメーションを出力する。

- 3: 斜入射の解析に必要なインフォメーションを出力する。
- 4: 斜入射の解析に必要なインフォメーション (スケーリング値) を出力する。
- 5: 全てのインフォメーションを出力する。ファイルに出力する時に向いている。

■ グラフプロパティ

☐ overlay

[書式] set overlay of graph to アイテム [, アイテム] ...

(例) set overlay to z2, z1

[機能] 指定したアイテムが全て同じ場合, グラフの重ね描きを行なう。

☐ num_overlay

[書式] set num_overlay of graph to 値

[機能] 最大何回までの重ね描きを認めるかを定める。

☐ type

[書式] set type of graph to 値

[機能] グラフのタイプを決める。

- 0: オリジナル (論文に掲載された) のグラフタイプ
- 1: x-y の直交グラフ
- 2: polar diagram
- 3: $\cos(x)$ -y の直交グラフ

☐ normalize

[書式] set normalize of graph to 値

[機能] グラフを normalize するか否かを定める。0 ならしない。1 ならする。

☐ fitting

[書式] set fitting of graph to 値

[機能] フィッティング曲線の種類を決める。

- 0: 曲線を描かない。
- 1: $\cos^n \theta$
- 2: $\cos \theta (1 + B \cos \theta)$
- 3: $\cos \theta (1 + B \cos^2 \theta)$

☐ peake_mark

[書式] set peake_mark of graph to 値

[機能] 値が 1 なら最大放出角度の実験値をグラフ上にマークする。

☐ peakt_mark

[書式] set peakt_mark of graph to 値

[機能] 値が 1 なら最大放出角度の計算値をグラフ上にマークする。

■ コマンド

☐ put

[書式] put 式 into 変数

(例) put 12/4 into y

[機能] 式の値を変数へ代入する。

☐ set

[書式] set プロパティ [of オブジェクト] to 値

(例) set type of graph to 1

[機能] 各種のプロパティを設定する。オブジェクトを指定しないときは ADis プロパティを設定する。

☐ get

[書式] get 式

[機能] 式の値を変数 It に代入する。“put 式 into it”と同じ。

☐ sort

[書式] sort [変数]

[機能] 変数が持つ実験情報を、ADis プロパティ“sort_weight”で設定した重み（並べ変えの順序）に従ってソーティングをする。なお変数を省略した場合には、変数 It が使われ、この場合“sort it”と同じ。

☐ pickup

[書式] pickup [変数]

[機能] 変数が持つ実験情報から ADis プロパティ“pickup_condition”で設定した条件が成立する実験情報だけを選び出し変数に返す。なお変数を省略した場合には、変数 It が使われ、この場合“pickup it”と同じ。

□ search

[書式] search 条件式

[機能] 条件式を ADis プロパティ“pickup_condition”に設定してピックアップを行ない、その結果を変数 It に代入する。“set pickup_condition to 条件式”と“pickup it”を続けて行なったのと同じ。

□ write

[書式] write オブジェクト [of 変数] [into file]

(例) write information of x

write data of x

write information and data of x into file

[機能] 変数が持つ実験情報を出力する。なお変数を省略した場合には、変数 It が使われ、この場合“write オブジェクト of it”と同じ。into file を付けた場合には open 文で開いたファイルに出力する。

□ draw

[書式] draw graph [of 変数]

(例) draw graph of x

[機能] 変数が持つ実験情報のグラフを描く。なお変数を省略した場合には、変数 It が使われ、この場合“draw オブジェクト of it”と同じ。

□ stop

[書式] stop

[機能] スクリプトの実行を中断する。

□ open

[書式] open file 文字式

(例) open file“S022001.TEST.DATA”

[機能] 文字式で指定したファイルを開く。1 度に関けるファイルは 1 つだけ。

□ close

[書式] close file

(例) close file

[機能] open 文で開いたファイルを閉じる。

□ analyze

[書式] analyze [変数]

[機能] 変数が持つ実験情報を解析する。 γ と γE , ε , Q , 最大放出角度の実験値, フィッティングパラメータが再解析されます。実験値はデータ中の最大値の角度を取ります。HyperADis の実験値はグラフから判断した値が入力されています。なお変数を省略した場合には, 変数 It が使われ, この場合“analyze it”と同じ。