

研究員報告書

第 15 号

(1994. 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. ハイペロン—核子相互作用とハイパートリトンの結合エネルギー		
教 養 部	宮 川 和 也	----- 1
2. 180°低速イオン散乱の計算機シミュレーションを用いた NiAl (111) 表面構造解析		
教 養 部	竹 内 渉	----- 5
3. ポストスクリプトによる組み糸の線画の作図について		
理学部・応用数学科	坂 本 薫	-----15
4. 2次元スメクチック液晶の構造解析		
理学部・化学科	森 重 国 光	-----19
5. 炭素—硫黄結合をもつ硫黄架橋モリブデンクラスター錯体のX線構造解析		
理学部・化学科	柴 原 隆 志	-----23
6. 薄層のX線回折		
理学部・化学科	林 宏 哉	-----29
7. 高エネルギーイオン・インプラネーションのシミュレーションの開発		
理学部・応用物理学科	山 村 泰 道	-----33
8. 固体内原子衝突におけるチャネリングと電子的阻子能		
理学部・応用物理学科	中 川 幸 子	-----37
9. 高温プラズマ中でのイオンのエネルギー付与		
理学部・応用物理学科	金 子 敏 明	-----41
10. 手書き平仮名認識に関する基礎的検討		
工学部・情報工学科	大 倉 充	-----47
工学部・電子工学科	真 野 義 和	
工学部・電子工学科	佐 藤 薫	
工学部・情報工学科	塩 野 充	
11. 混合金属クラスター錯体の分子軌道計算		
———DV-X α 法による $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (M=Fe, Ni) の電子状態の計算		
理学研究科・材質理学専攻	坂 根 弦 太	-----51
12. 情報処理センター専任教員 平成5年度 研究実績		-----61

ハイペロン—核子相互作用とハイパートリトンの 結合エネルギー

教養部 宮川 和也

1. はじめに

Λ 粒子, Σ 粒子のように strange クォークから構成される粒子をハイペロンと呼んでいる。これは通常の陽子や中性子の中の up クォークや down クォークの一つ以上を strange クォークにおきかえたもので, 陽子や中性子の仲間(重粒子)である。最近, ハイペロン—核子間の相互作用やハイパー核(ハイペロンを含む原子核)の研究が盛んに行われるようになってきた。これは, 高強度の K 中間子ビームを使ってハイペロンを生成する粒子加速器がつぎつぎに稼動するようになったためである。このような通常の核物質からはずれた部分の研究は, 重粒子および中間子の包括的な理解という点からみて大きな意義を持っている。

ここでは, 現在, 最も信頼できるハイペロン—核子相互作用である Nijmegen グループ¹⁾, および Jülich²⁾ グループの相互作用を使って, もっとも軽いハイパー核であるハイパートリトン (^3H) の束縛エネルギーを計算した結果について報告する。

2. ハイパートリトン ——— ΛNN - ΣNN 結合系

ハイパートリトンは ΛNN と ΣNN が結合した束縛系である。 Λ と Σ の質量差は約 80 MeV であり, この束縛系のエネルギーは Λ -deuteron threshold の下 0.13 ± 0.05 MeV と核物理, 素粒子物理の常識からすれば桁はずれに小さい。この系を非相対論的な量子力学の枠内で考える。波動関数は

$$\underline{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_{N_1 N_2 \Lambda} \\ \psi_{N_1 N_2 \Sigma} \end{pmatrix} \quad (1)$$

と 2 成分のベクトルで表される。ここで, 2 つの核子に 1, 2 の番号をつけている (ハイペロンは 3 とする)。 $\underline{\psi} = \underline{\psi}^{(12)} + \underline{\psi}^{(13)} + \underline{\psi}^{(23)}$ の Faddeev 分解を導入すると, Schrödinger 方程式は

$$\underline{\psi}^{(ij)} = \frac{1}{E - H_0} \underline{T}_{ij} \sum_{kl \neq ij} \underline{\psi}^{(kl)} \quad (2)$$

の形の Faddeev 方程式に書き換えられる。ここで, 2 体 T 行列は行列形式の Lippmann-Schwinger 方程式

$$\underline{T}_{ij} = \underline{V}_{ij} + \underline{V}_{ij} \frac{1}{E - H_0} \underline{T}_{ij} \quad (3)$$

に従う。ここで $\underline{V}_{12}$ は 2×2 の対角行列であり, その成分は N - N 相互作用 $V_{N_1 N_2}$ である。これに対し $\underline{V}_{13}$, $\underline{V}_{23}$ は非対角成分をもっており, その非対角成分が ΛNN と ΣNN の異なる 3 体系を結

合する役割をはたしている。

$$\tilde{V}_{i3} = \begin{pmatrix} V_{N_i A} & V_{N_i A, N_i \Sigma} \\ V_{N_i \Sigma, N_i A} & V_{N_i \Sigma} \end{pmatrix} \quad i = 1, 2 \quad (4)$$

3. 結 果

積分方程式(2)は

$$n(E) \tilde{\psi} = \tilde{K}(E) \tilde{\psi} \quad (5)$$

の形にかけると。ただし $n(E) = 1$ である。ここに、 $n(E)$ を導入したことによって、式(2)は n についての固有値方程式に convert された。ただし、 $n(E) = 1$ を満たす E が正しい (現実の) 束縛状態を与えるエネルギーである。 Λ denteron threshold のすぐ下で計算した $n(E)$ の値が図 1 に示してある。ハイペロン-核子相互作用には現在最も信頼できる Nijmegen および jülich グループの相互作用を使った。また核子-核子相互作用には、中間子交換にもとづく標準的な相互作用 Paris potential を使っている。図からわかるように、Nijmegen potential に対しては $n(E)$ は実験値 (Λ d threshold の下 0.13 ± 0.05 MeV) に近い所で $n = 1$ の直線を横切っており、Jülich potential に対しては、このような点は見あたらない。つまり、Jülich potential に対してはハイパートリトンが bound せず、この相互作用にはなんらかの欠点があることがわかる。詳しくは文献 [3] を参照されたい。

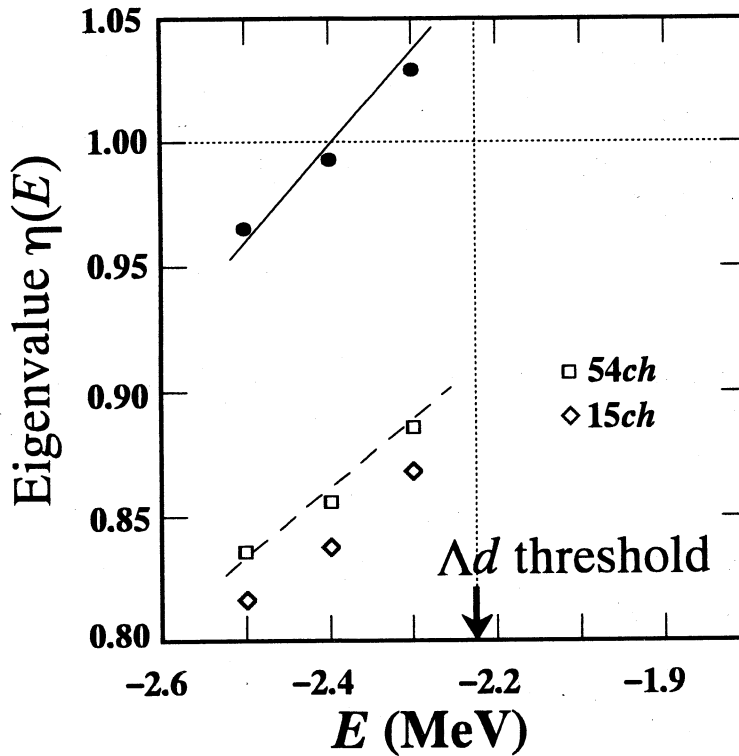


FIG. 1. Eigenvalues $n(E)$ of the Faddeev kernel defined in (5) at three energies below the Λ d threshold. The energy E is set to zero at the Λ NN threshold. For the

NN system, the Paris potential is used. The results for the Nijmegen soft core YN potential using the 1S_0 and 3S_1 - 3D_1 force components are shown by the closed circles. Open symbols show the results for the Jülich YN potential under the truncations: 15 channels (1S_0 and 3S_1 - 3D_1) and 54 channels ($j_{max}=2$). The results of the 78 channel ($j_{max}=3$) and 102 channel ($j_{max}=4$) calculations coincide essentially with the 54 channel calculation. The lines are only to guide the eyes.

参考文献

1. P. M. M. Maessen, Th. Rijken and J. J. de Swart, Phys. Rev. C**40**, 2262(1989).
2. A. G. Reuber, K. Holinde and J. Speth, Czech. J. Phys. **42**, 1115(1992)
3. K. Miyagawa and W. Glöckle, Phys. Rev. C**48**, 2576(1993).

180° 低速イオン散乱の 計算機シミュレーションを用いた NiAl(111) 表面構造解析

教養部 竹 内 渉

概 要

2 keV He^+ イオンを NiAl(111) 清浄表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に入射させた場合, 180° He 中性粒子散乱(NICISS)強度の入射角依存の実験結果を ACOCT プログラムコードを用いて解析し, NiAl(111) 表面の第1層 Ni 原子ドメインでの第1層間距離はバルク層間距離と比較して 40 % 収縮していることを得た。

1. 緒 言

結晶表面構造解析法の1つとして, keV 領域の入射イオンエネルギーを取り扱う低速イオン散乱(low energy ion scattering; LEIS)の特殊化である, すなわち散乱角 θ を $\theta = 180^\circ$ に選ぶ直衝突イオン散乱分光(impact-collision ion scattering spectroscopy; ICISS) [1,2] がある。この方法を用いると, $\theta = 180^\circ$ での散乱イオンの出射軌道は入射イオン軌道とほぼ同じであるために, 第1層原子のブロッキング効果に影響されずに第2層以下の原子を観ることができ[3-6]。入射イオンビームと標的表面との間の入射角 α が原子のシャドーコーンの端が隣接原子の中央に来る場合に相当すると, 180° 散乱強度の入射角依存においてピークが発生する。それは, 180° 散乱強度でのピークは原子から隣接原子へのシャドーコーンの周端における入射イオン軌道のフォーカシング効果と, 隣接原子からの大角後方散乱後に, 原子のブロッキングコーンの周端における散乱粒子の出射軌道のフォーカシング効果により生じるためである。入射粒子として希ガスイオンを用いると, 希ガスイオンのイオン化ポテンシャルは大部分の標的元素の仕事関数よりも大きいので, 原子により散乱される希ガスイオンはほとんど中性化される。したがって, 散乱イオンでなく散乱中性粒子 ICISS(neutral ICISS; NICISS)強度を測定すると表面にそれほど損傷を与えずに比効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(100)面と NiAl(110)面の表面構造は LEED [7], MEIS [8], LEIS [9] によりほぼ明らかになっているが, NiAl(111)表面の構造はいまだに確定していない。NiAl 結晶は CsCl 構造であるので, (111)面のバルク層では Ni 原子層と Al 原子層で交互に積層されており, その層間距離は 0.833 Å で, かなりのオープン構造である。

Niehus 等 [10] は 2 keV He^+ イオンを 1400 K でアニールした NiAl(111)清浄表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$

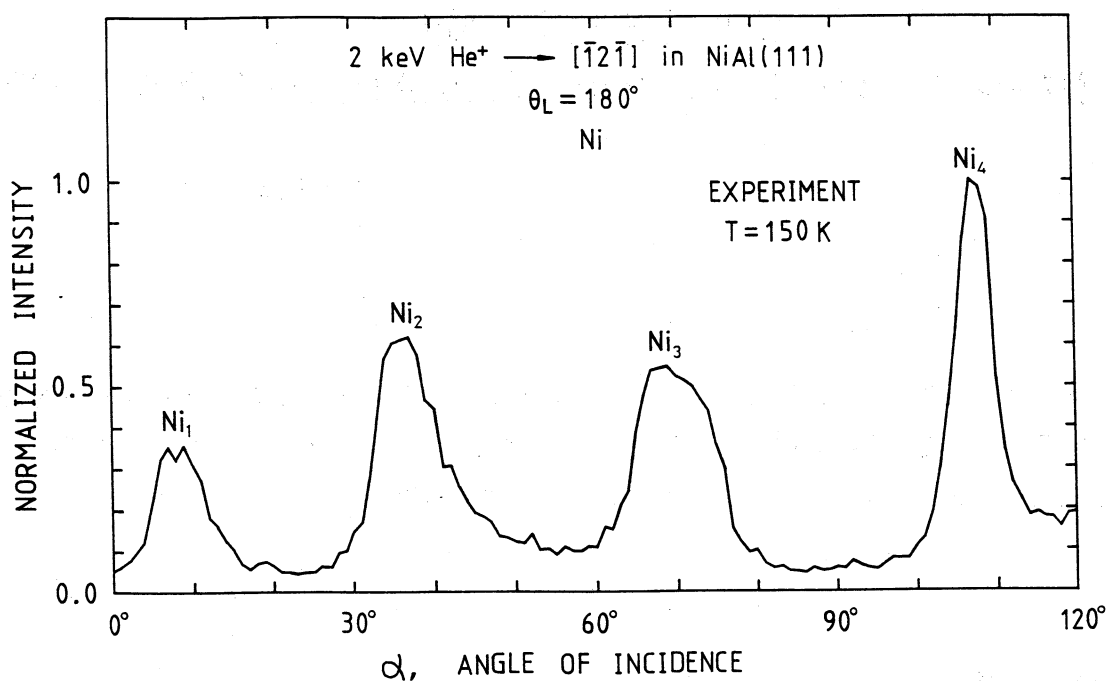


図1 NiAl(111)表面におけるNi原子からの180°He NICISS強度の入射角依存の実験結果[10]。ここで、検出器の受けの半角 Δ は $\Delta = 0.75^\circ$ であり, NiAlの温度 T は $T = 150\text{ K}$ に保たれている。

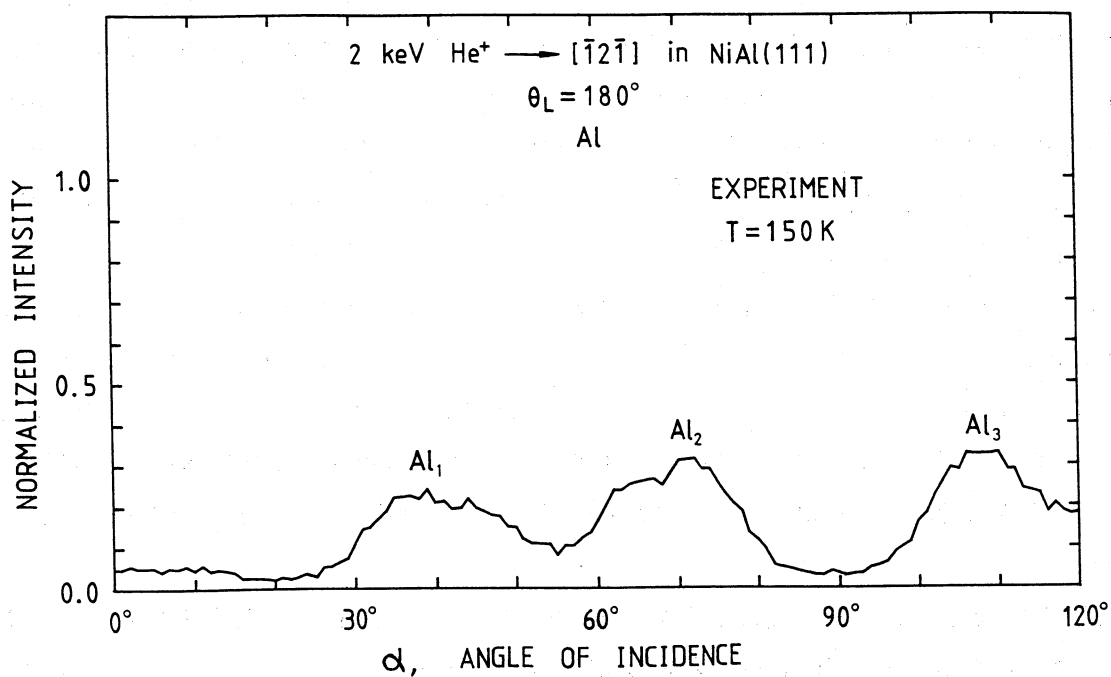


図2 NiAl(111)表面でのAl原子による180°He NICISS強度の入射角依存の実験結果[10]。ここで、 $\Delta = 0.75^\circ$ である。

方向に入射させ、TOF 法を用いて Ni 原子からと Al 原子から 180° に後方散乱される He 中性粒子を区別して同時に観測した。図 1 および図 2 はそれぞれ Ni 原子による、および Al 原子による 180° He NICISS 強度の入射角依存の実験データ [10] を示している。ここで、NiAl の温度 T は室温よりもかなり低い $T = 150$ K に保たれており、検出器の受けの半角 Δ は $\Delta = 0.75^\circ$ である。図 1 と図 2 から注目すべきことは、Ni 原子による 180° He NICISS 強度では、第 1 層原子から隣接第 1 層原子へのシャドーコーンの周端における入射 He 粒子軌道のフォーカシング効果と、隣接第 1 層原子からの大角後方散乱後に、第 1 層原子のブロッキングコーンの周端における散乱 He 粒子の出射軌道のフォーカシング効果による $\alpha = 9^\circ$ 近傍でのピーク Ni_1 が現れているが、Al 原子からの 180° He NICISS 強度では $\alpha = 9^\circ$ 近傍でのピークが生じていなく、第 2 層原子からの散乱強度に相当する $\alpha > 25^\circ$ での入射角 α においてピーク Al_1 が発生していることである。この実験結果から、Niehus 等は NiAl(111) 清浄表面の第 1 層は Ni 原子で、第 2 層は Al 原子で、以下の原子層は Ni 原子と Al 原子で交互に積層されていることを指摘している [10]。

NiAl(111) 表面の第 1 層 Ni 原子ドメインでの第 1 層 Ni 原子と第 2 層 Al 原子間の第 1 層間距離は LEED [11,12] によると 50 % 収縮していると、LEIS [13] によると大きな誤差を含んで $38 \pm 15\%$ 収縮していると報告されているが、これらの緩和値にはかなりのばらつきがある。NiAl(111) 表面の第 1 層 Ni 原子ドメインでは表面緩和があると予想されるにもかかわらず、Niehus 等は実験データ [10] から表面緩和を評価していない。このため、筆者は前年度から Niehus 等の実験結果を ACOCT コードを用いて解析している。図 3 および図 4 は、NiAl(111) 表面におけるそれぞれ Ni 原子からの、および Al 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果である [14,15]。ここで、 C_A は Thomas-Fermi ポテンシャルの Molière 近似での Firsov 遮蔽距離の減少を示すスケールリングファクターであり、 $\Delta = 3.0^\circ$ である。ACOCT コードにおいて、 180° He NICISS 強度の誤差を小さくするために、 He^+ イオンを NiAl(111) 表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向の軸上のみに入射させ、 180° に後方散乱される He 中性粒子を実験での $\Delta = 0.75^\circ$ ではなくて $\Delta = 3.0^\circ$ でシミュレートしている。なお、 $\Delta = 0.75^\circ$ と $\Delta = 3.0^\circ$ の 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果において、両者間には大きなかつ特徴的な相違はないことが確認されている。図 3 と図 4 の ACOCT 結果は、前年度で報告済みである [14]。図 3 を図 1 と比較すると、実験結果ではシングルピーク Ni_2 およびシングルピーク Ni_3 が生じているのに対して、ACOCT 結果ではそれぞれピーク $Ni_{2'}$ とピーク $Ni_{2''}$ のダブルピークおよびピーク $Ni_{3'}$ とピーク $Ni_{3''}$ のダブルピークが発生している。さらに、図 4 を図 2 と比較すると、実験結果ではシングルピーク Al_1 およびシングルピーク Al_2 が生じているのに対して、ACOCT 結果ではそれぞれピーク $Al_{1'}$ とピーク $Al_{1''}$ のダブルピークおよびピーク $Al_{2'}$ とピーク $Al_{2''}$ のダブルピークが発生している。ACOCT 結果でのダブルピークが発生する原因は NiAl(111) 表面の第 1 層 Ni 原子ドメインでの第 1 層間距離の緩和が影響している可能性があることを前年度の報告書で指摘した [14]。今年度では、この表面緩和を定量的に評価するため

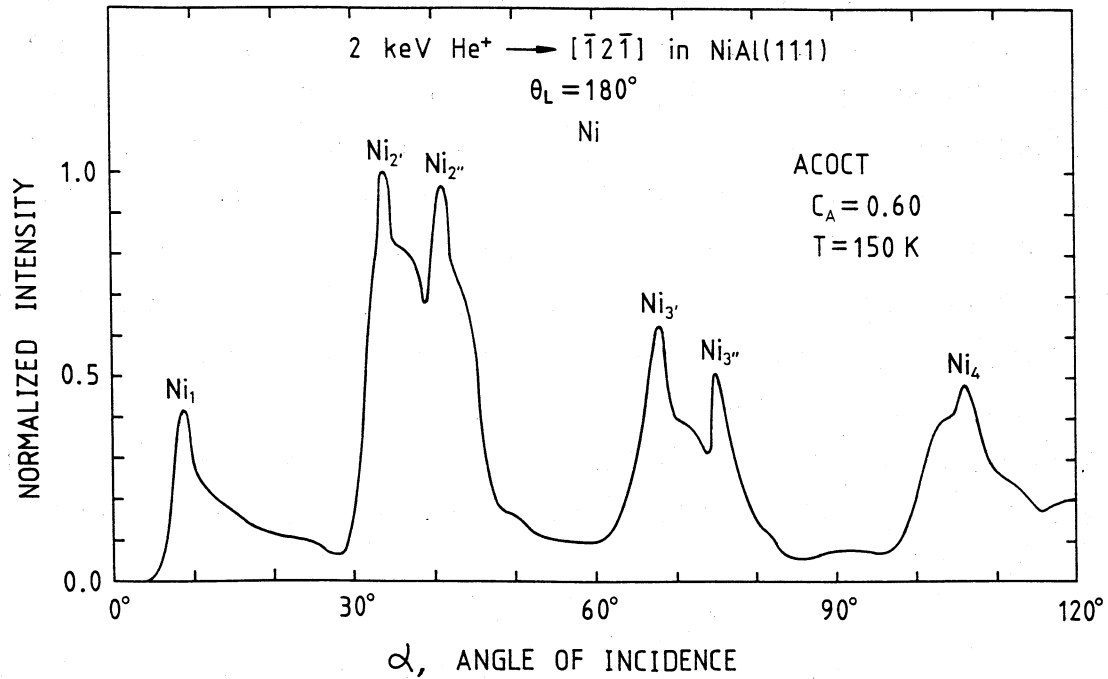


図3 NiAl(111)表面のNi原子による180° He NICISS強度の入射角依存のACOCT結果 [14,15]。ここで、ピークの記号Ni₁とNi₄は、図1でのそれらに対応する。また、C_AはMolièreポテンシャルでのFirsov遮蔽距離の減少を示すスケーリングファクターを表し、 $\Delta = 3.0^\circ$ である。

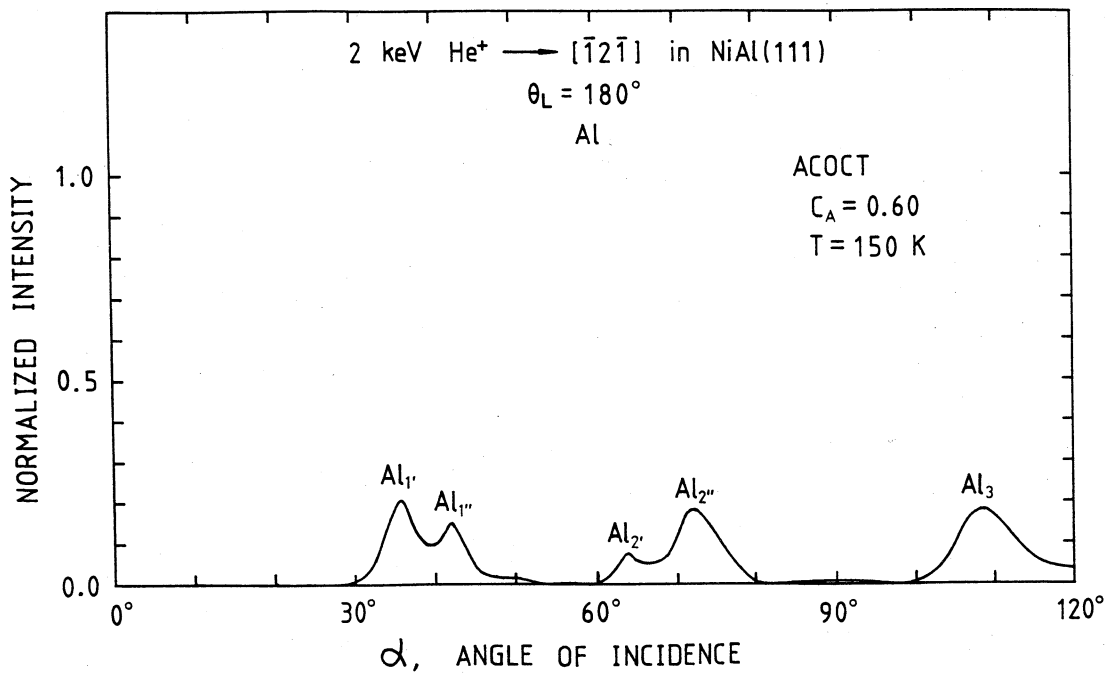


図4 NiAl(111)表面のAl原子による180° He NICISS強度の入射角依存のACOCT結果 [14,15]。ここで、ピークの記号Al₃は図2でのそれに対応し、 $\Delta = 3.0^\circ$ である。

に, ACOCTコードを用いて Niehus 等の実験結果 [10] を解析したので, 以下で記述する。ここでの ACOCT 結果の詳細な内容は文献 15 で報告されている。

2. ACOCT コード

ACOCT コードの詳細な説明は他で [16,17] 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。結晶は空間格子と単位構造 (basis) からできているという性質を利用している。弾性衝突は 2 体間衝突近似により取り扱われている。イオン-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, 多体同時衝突が考慮されている。

熱振動として原子が互いに自由に運動するとみなす 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の差に注目する。2 keV He^+ イオンを NiAl(111) 表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に入射させた場合, He^+ イオンが第 1 層 Ni 原子と第 2 層 Al 原子間を往復するために 10^{-15} s オーダーの時間がかかる。他方, 固体における原子の熱振動周期は 10^{-13} s 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の間で, Ni 原子と Al 原子の位置は変化していないとみなされている [15,17]。また, 実験は NiAl の温度 T が室温よりもかなり低い $T = 150$ K で行われているために, ACOCT コードでは NiAl(111) の表面熱振動は等方的であるとみなされている [15]。

入射粒子として 2 keV 希ガス He^+ イオンを用いた ICISS において He^+ イオンは原子との散乱によってかなり多く中性化されるが, ここでの ACOCT コードでは中性化効果は考慮されていない。それは, 180° に後方散乱される He 中性粒子 (NICISS) 強度を評価しているからである。ACOCT コードでは, NiAl(111) 表面の第 13 層原子からの 180° 後方散乱までが考慮されている。

3. ACOCT 結果

前年度の報告書等 [14] で指摘されたように, 図 3 および図 4 の ACOCT 結果でのピーク Ni_{12} とピーク $\text{Ni}_{12''}$ のダブルピーク, ピーク Ni_{13} とピーク $\text{Ni}_{13''}$ のダブルピーク, ピーク Al_{11} とピーク $\text{Al}_{11''}$ のダブルピーク, およびピーク Al_{12} とピーク $\text{Al}_{12''}$ のダブルピークは第 1 層 Ni 原子の変位によって影響されることが予想できる。ここでの ACOCT コードでは, 第 1 層間距離のみの緩和が考慮されている。図 3 の ACOCT 結果から, 入射角 $\alpha = 30^\circ - 50^\circ$ の範囲で Ni 原子による 180° He NICISS 強度は最大散乱強度を示しており, その強度の入射角依存性は大きいので, NiAl(111) 表面における緩和を評価するために, ACOCT コードでは 180° He NICISS 強度が $\alpha = 30^\circ - 50^\circ$ の範囲でシミュレートされている。図 5 は, NiAl(111) 表面でのさまざまな緩和値

図5 NiAl(111)表面でのさまざまな緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ に対する Ni 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果[15]。ここで、ピークの記号 Ni_2 は図1でのそれに対応し、ピークの記号 $Ni_{2'}$ と $Ni_{2''}$ は図3でのそれらに相当する。また、 $\Delta = 3.0^\circ$ である。

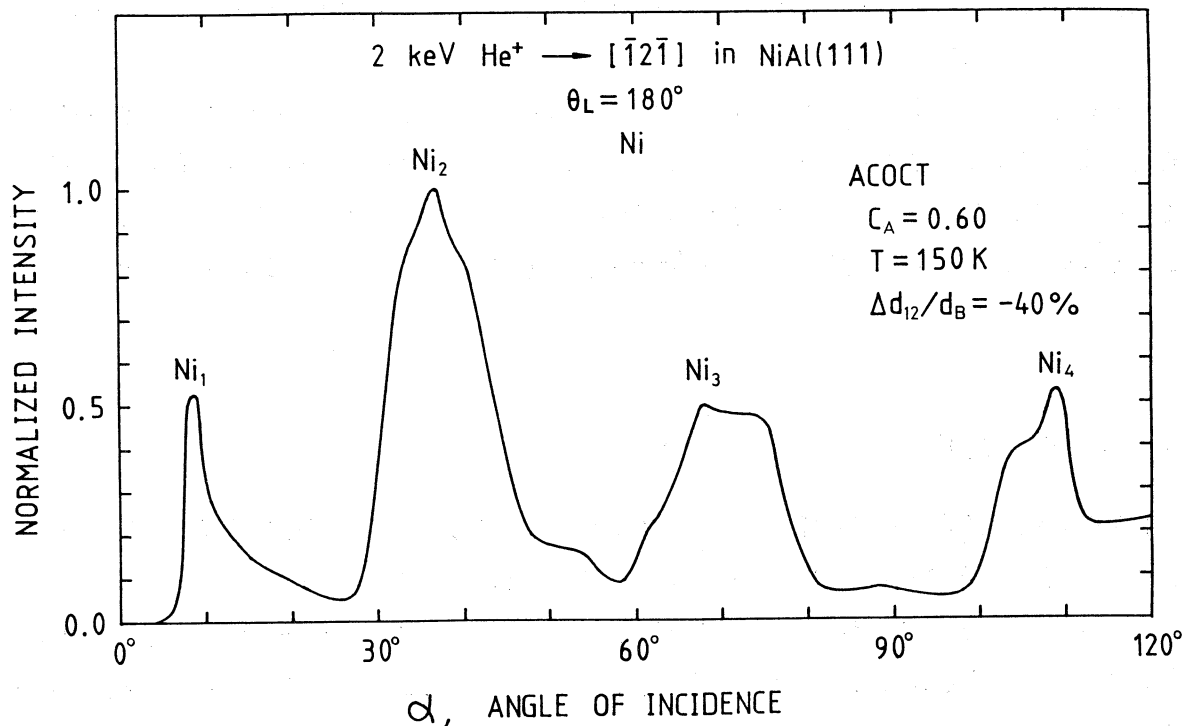
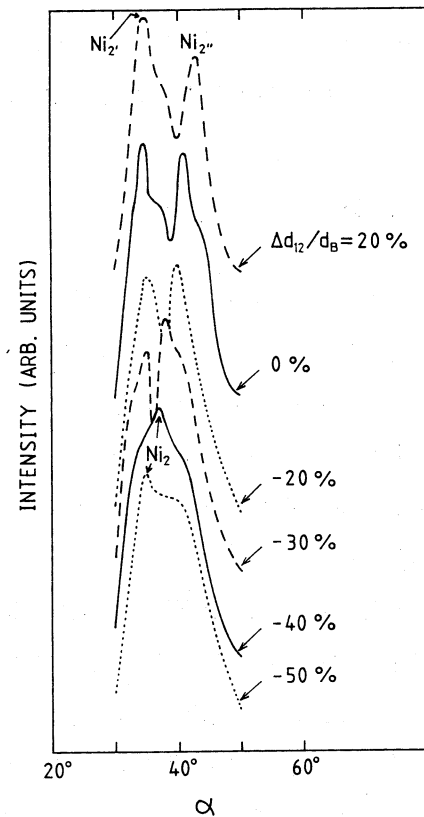


図6 ACOCT コードで NiAl(111) 表面における緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を用いた場合、Ni 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果[15]。ここで、すべてのピークの記号は図1でのそれらに対応し、 $\Delta = 3.0^\circ$ である。

$\Delta d_{12}/d_B$ に対する Ni 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果である [15]。ここで、 $\Delta d_{12}/d_B$ は、 $\Delta d_{12}/d_B = (d_{12} - d_B)/d_B$ として定義されている第 1 層間距離 d_{12} をバルク層間距離 d_B との相対的な比率 (%) で表した緩和値である。図 5 から、緩和値 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を用いた 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果の強度プロファイルは実験結果のそれと一致している。したがって、NiAl(111) 表面における第 1 層 Ni 原子ドメインの緩和値として、以下の ACOCT 結果では $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ が用いられている。

図 6 は ACOCT コードで NiAl(111) 表面での緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を用いた場合、Ni 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果 [15] を示している。図 3 の表面緩和を考慮していない 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果でのピーク $Ni_{2'}$ とピーク $Ni_{2''}$ のダブルピーク、およびピーク $Ni_{3'}$ とピーク $Ni_{3''}$ のダブルピークが、緩和値 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を用いた ACOCT 結果でのそれぞれシングルピーク Ni_2 およびシングルピーク Ni_3 に変化している。 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を用いた ACOCT 結果の Ni 原子による特徴的な強度プロファイルは、図 1 の実験結果のそれに一致している。さらに、 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ の ACOCT 結果でのピーク Ni_2 のピーク位置 $\alpha_m = 37^\circ$ とピーク Ni_3 の $\alpha_m = 68^\circ$ は、実験結果でのそれぞれピーク Ni_2 の $\alpha_m = 37^\circ$ とピーク Ni_3 の $\alpha_m = 69^\circ$ とほぼ一致している。

図 7 は、ACOCT コードで NiAl(111) 表面における緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を採用した場合、Al 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果 [15] を示している。図 4 の表面緩和を考慮していない ACOCT 結果でのピーク $Al_{1'}$ とピーク $Al_{1''}$ のダブルピークおよびピーク $Al_{2'}$ とピーク $Al_{2''}$ のダブルピークが、 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を用いた

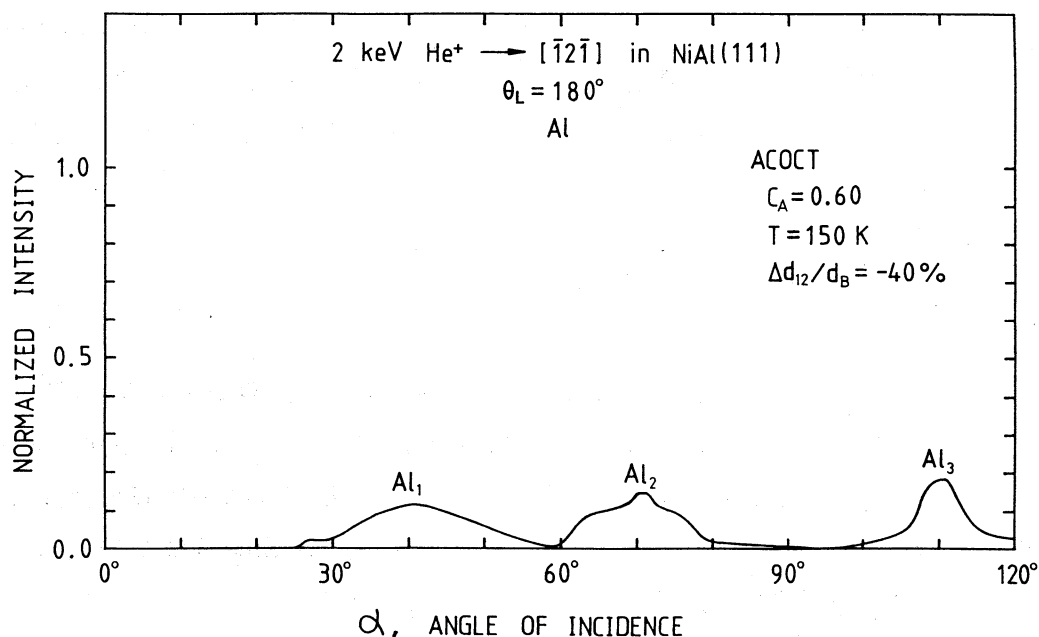


図 7 ACOCT コードで NiAl(111) 表面における緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を採用した場合、Al 原子からの 180° He NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果 [15]。

ここで, すべてのピークの記号は図2でのそれらに対応し, $\Delta = 3.0^\circ$ である。

ACOCT 結果でのそれぞれシングルピーク Al_1 およびシングルピーク Al_2 に変化している。 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を採用した ACOCT 結果の特徴的な強度プロファイルは, 図2の実験結果のそれと一致している。

ACOCT 結果から決定された緩和値 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ が, NiAl(111)表面の第1層 Ni 原子ドメインでの第1層間距離として妥当であるかを検討する。Noonan と Davis[11,12] は NiAl(111)表面における第1層の Ni 原子ドメインに対する LEED 強度とエネルギー ($I-V$) スペクトルの解析から, $\Delta d_{12}/d_B = -50\%$ と $\Delta d_{23}/d_B = +15\%$ を得ている。ここで, $\Delta d_{23}/d_B$ は, $\Delta d_{23}/d_B = (d_{23} - d_B)/d_B$ として定義されている第2層原子と第3層原子間の第2層間距離 d_{23} をバルク層間距離 d_B との相対的な比率(%)で表した緩和値である。Overbury 等[13] は NiAl(111)ステップ表面に対する LEIS での解析から, 第1層 Ni 原子ドメインでの第1層間距離は大きな誤差を含んで $38 \pm 15\%$ 収縮していると報告している。LEED や LEIS による緩和値にはばらつきがあるが, ACOCT 結果での $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ はそれらの値におおむね一致している。したがって, ACOCT 結果で求められた緩和値 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ は, NiAl(111)表面における第1層 Ni 原子ドメインでの第1層間距離として適しているとみなせる[15]。

NiAl(111)表面の第1層 Ni 原子ドメインにおいて, 第1層間距離の他に第2層間距離の緩和, すなわち多層緩和が LEED[11,12] では評価されているが, 多層緩和はここでの ACOCT 結果では評価されていない。それは, Niehus 等の実験結果[10]による Al 原子からの 180° He NICISS 強度が Ni 原子からのそれより小さいこと, および Al 原子からのその強度が入射角 α に強く依存していないためである。したがって, Niehus 等による 180° He NICISS 強度の入射角依存の実験結果から, 多層緩和を求めることは困難である。Al 原子からの 180° NICISS 強度が増大し, その強度の入射角依存が顕著になる条件で 180° NICISS 強度の入射角依存が測定されると, NiAl(111)表面の第1層 Ni 原子ドメインにおける多層緩和の評価の可能性がある[15]。

4. 結 論

NiAl(111)表面における 180° He NICISS 強度の入射角依存の実験結果を ACOCT コードを用いて解析した結果から, NiAl(111)表面の第1層 Ni 原子ドメインにおける第1層間距離が 40% 収縮していることを得た。ACOCT 結果から決定された 40% 収縮の緩和値は, LEED や LEIS で得られた緩和値とほぼ一致している。言い換えると, Niehus 等によって測定された 180° He NICISS 強度は妥当な表面情報を与えているとみなせる。

参考文献

- [1] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Ohtani 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. Instr. **61** (1990) 760.
- [5] M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chassé, 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, Phys. Rev. Lett. **54** (1985) 566.
- [8] S.M. Yalisove and W.R. Graham, Surf. Sci. **183** (1987) 556.
- [9] D.R. Mullins and S.H. Overbury, Surf. Sci. **199** (1988) 141.
- [10] H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl and G. Comsa, Surf. Sci. Lett. **225** (1990) L8.
- [11] J.R. Noonan and H.L. Davis, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1714.
- [12] J.R. Noonan and H.L. Davis, J. Vac. Sci. Technol. **A6** (1988) 722.
- [13] S.H. Overbury, D.R. Mullins and J.F. Wendelken, Surf. Sci. **236** (1990) 122.
- [14] 竹内 渉, 岡山理科大学情報処理センター研究員報告書, 第14号 (1993) 1.
- [15] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. **B84** (1994) 443.
- [16] Y. Yamamura and W. Takeuchi, Nucl. Instr. and Meth. **B29** (1987) 461.
- [17] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. **B72** (1992) 363.

ポストスクリプトによる組み系の線画の作図について

理学部 応用数学科 坂 本 薫

1. 序論

組み系の作図について研究をした。¹⁾ 組み系の位置を決めるために、情報処理センターの REDUCE 3.3 を使って、数式を作成し、それをポストスクリプトで表現し、応用数学科のポストスクリプトの出力装置 LN82R で出力した。

2. ポストスクリプトによる数式の数値計算²⁾

ポストスクリプトのシステムで数値計算をするにはオペレータが後置されるために数式を表すのが困難で出来るだけ基本演算を関数として定義した。

$a \times b \times c$ を計算する関数は `/mul3 {mul mul}` のように定義された。 $a - b \times c$ を計算する関数は次のように定義された。

`/term1 {mul sub} def`

$a \times b - c$ の計算は次のように定義された。

`/term2 {31 roll mul exch sub} def`

組み込まれたオペレータと定義されたオペレータを使って複雑な数式が計算された。

例えば、 $2 \div (3 \times 6 - 2)$ の計算に対して、`2 3 6 2 term2 div` のように書く。

3. 円と直線の交点

2点 $P_1(x_1, y_1)$, $P_2(x_2, y_2)$ を通る直線 l_1 と 2点 $P_3(x_3, y_3)$, $P_4(x_4, y_4)$ を通る直線 l_2 の交点を点 $P_0(x_0, y_0)$ とすれば、 l_1 と円 $(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 = r^2$ の交点 x 座標と y 座標は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} x &= (x_0 + a_1^2 x_2 + a_1 y_0 - a_1 y_2 \pm (r^2 + a_1^2 r^2 - a_1^2 x_0^2 \\ &\quad + 2a_1^2 x_0 x_2 - a_1^2 x_2^2 + 2a_1 x_0 y_0 - 2a_1 x_2 y_0 - y_0^2 \\ &\quad - 2a_1 x_0 y_2 + 2a_1 x_2 y_2 + 2y_0 y_2 - y_2^2)^{\frac{1}{2}}) / (1 + a_1) \\ y &= (a_1 x_0 - a_1 x_2 + a_1^2 y_0 - y_2 \pm a_1 (r^2 + a_1^2 r^2 - a_1^2 x_0^2 \\ &\quad + 2a_1^2 x_0 x_2 - a_1^2 x_2^2 + 2a_1 x_0 y_0 - 2a_1 x_2 y_0 - y_0^2 \\ &\quad - 2a_1 x_0 y_2 + 2a_1 x_2 y_2 + 2y_0 y_2 - y_2^2)^{\frac{1}{2}}) / (1 + a_1) \end{aligned}$$

ここで,

$$x_0 = \frac{a_1 x_1 - a_2 x_3 - y_1 + y_3}{a_1 - a_2}, \quad y_0 = \frac{-a_1 a_2 x_1 + a_1 a_2 x_3 + a_2 y_1 - a_1 y_3}{-a_1 + a_2}, \quad a_1 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}, \quad a_2 = \frac{y_4 - y_3}{x_4 - x_3}.$$

4. 直線と下交点を通る直線の作図

まず直線 l_2 を画き, 直線 l_1 との交点を計算し, その交点を (x_0, y_0) として, それを中心として円を描き, それと l_1 との二つの交点を $x_{\text{minus}}, y_{\text{minus}}, x_{\text{plus}}, y_{\text{plus}}$ とすれば, 次のようにプログラムが書かれた。

```
newpath
100 100 moveto
100 140 lineto
xplus yplus lineto
xminus yminus moveto
80 160 lineto
80 200 lineto
stroke
newpath
80 100 lineto
80 140 lineto
100 160 lineto
100 200 lineto
stroke
showpage
```

組み糸の作図のプログラムの基本が出来ました。このプログラムを拡張して一般の組み糸のプログラムを開発する事が計画されている。



図1 ポストスクリプトによる線画の出力例

参考文献

- 1) Adobe Systems (松村邦仁訳), POSTSCRIPT レファレンス・マニュアル, 1990, アスキー出版
- 2) Zhong-Qi Ma, Yang-Baxter Equation Quantum Enveloping Algebra, 1993, World Science.

2次元スメクチック液晶の構造解析

化学科 森重国光

目 的

昨年度, グラファイト表面に吸着した *n*-プロパノール単分子層が2次元のスメクチック液晶状態を示すことを報告した。今年度は, 2次元スメクチック液晶の形成に対する分子の形状と分子間水素結合の影響を調べるため, 2-プロパノール単分子層の融解過程を調べ, その過程で生じる中間相の構造を明らかにする。

実 験

吸着剤として膨張化グラファイトの圧縮成形体であるグラフォイルシートを350℃で12時間排気した後, 測定に使用した。グラフォイルシートを He 循環型冷凍機のコールドヘッドに取り付け, X線用のマイラー窓を持つ銅製のセルで密閉した。吸着ガスをセル内に導入後, 高温で十分にアニールし, 測定温度までゆっくりと冷却し, X線回折の測定を行った。回折測定は回折側にグラファイト湾曲モノクロメータを備えた対称透過型回折計を使用してステップスキャンで行った。Cu 管球の作動条件は50kV, 30mA である。

解析の手順

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希であり, 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絞り込む。残った単位格子について回折パターンのシミュレーションを行い, 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線形に基づいて行った。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. 2次元固体相の構造

図1に2.84分子/nm², 150Kで測定されたX線回折パターンと当てはめにより得られた回折パターンの計算値(実線)を示す。図2は回折パターンの解析より得られた2-プロパノール単分子層の構造を鎖状分子である *n*-プロパノールと比較して示してある。*n*-プロパノール単分子層に見られるジグザグ状の水素結合鎖は形成されていないが, 水素結合で結ばれた2量体がb

軸方向に並び、層構造が形成されていることがわかる。n-プロパノール単分子層を加熱すると、ジグザグ状の水素結合鎖で結ばれた2分子の厚みの層内の秩序が崩れ、2次元スメクチック液晶状態が現れた。ジグザグ状の水素結合鎖で結ばれていない2-プロパノールの層構造が融解過程で保たれるかどうかを次に調べた。

B. 中間相の出現と構造

表面を単分子層でほぼ覆った状態で加熱したときの回折パターンの変化を図3に示す。融解途中で、層構造に対応する $2\theta=8.8^\circ$ の(10)反射は比較的シャープなまま保たれているにもかかわらず、層内の規則性を反映する他の反射はすべてブロードになっている。n-プロパノールと同様な2次元のスメクチック液晶状態が出現していることがわかる。同様な液晶状態は表面を6割ほど覆っている吸着量においても生じた。n-プロパノールの場合では表面が分子でほぼ一杯になるほど覆われるようになってはじめて液晶状態が出現したのとは対照的である。また、n-プロパノールでは温度一定で吸着密度を増していくと結晶状態から液晶状態に変化したが、2-プロパノールではそのようなことは生じなかった。n-プロパノールの液晶状態の出現に対して分子間力の反発項が重要な働きをしており、一方で2-プロパノールの場合では引力項が主要な役割を果たしていることが推定される。2-プロパノールの2次元液晶状態の想像図を図4に示す。さらに、分子の長さの影響を調べるため、n-ブタノールとn-ペンタノール単分子層の融解過程を現在調べている。

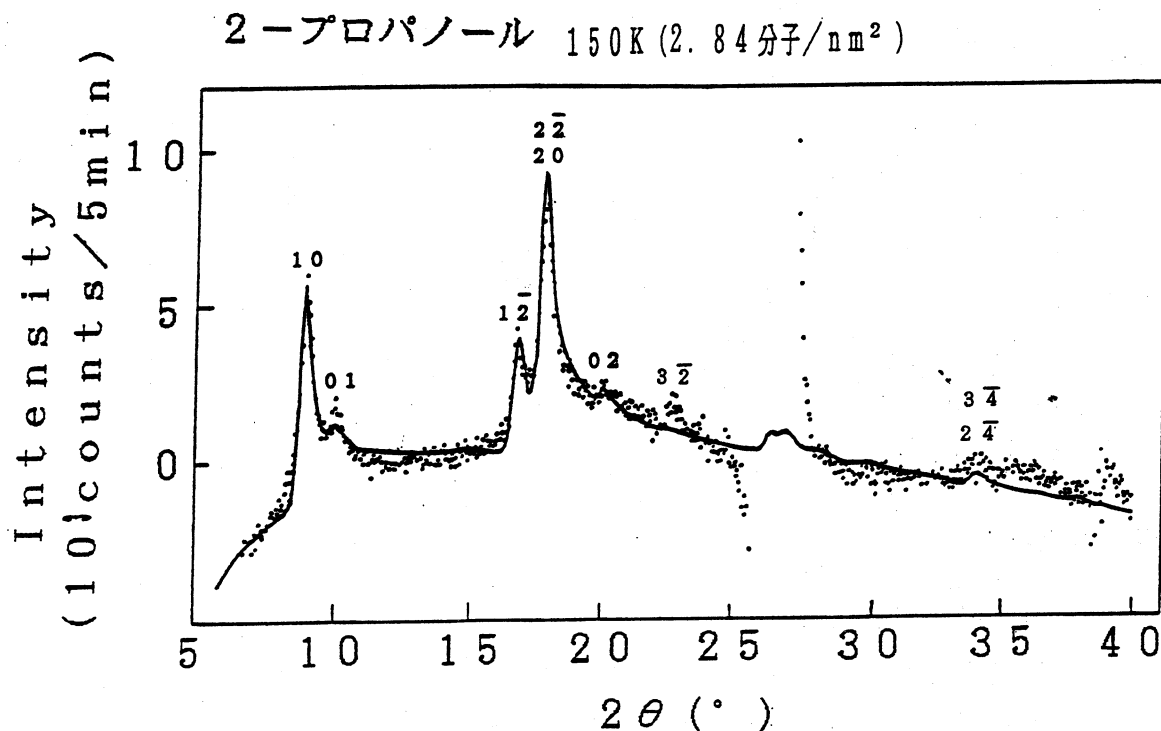


図1 グラファイト表面に吸着した2-プロパノール単分子層のX線回折パターン

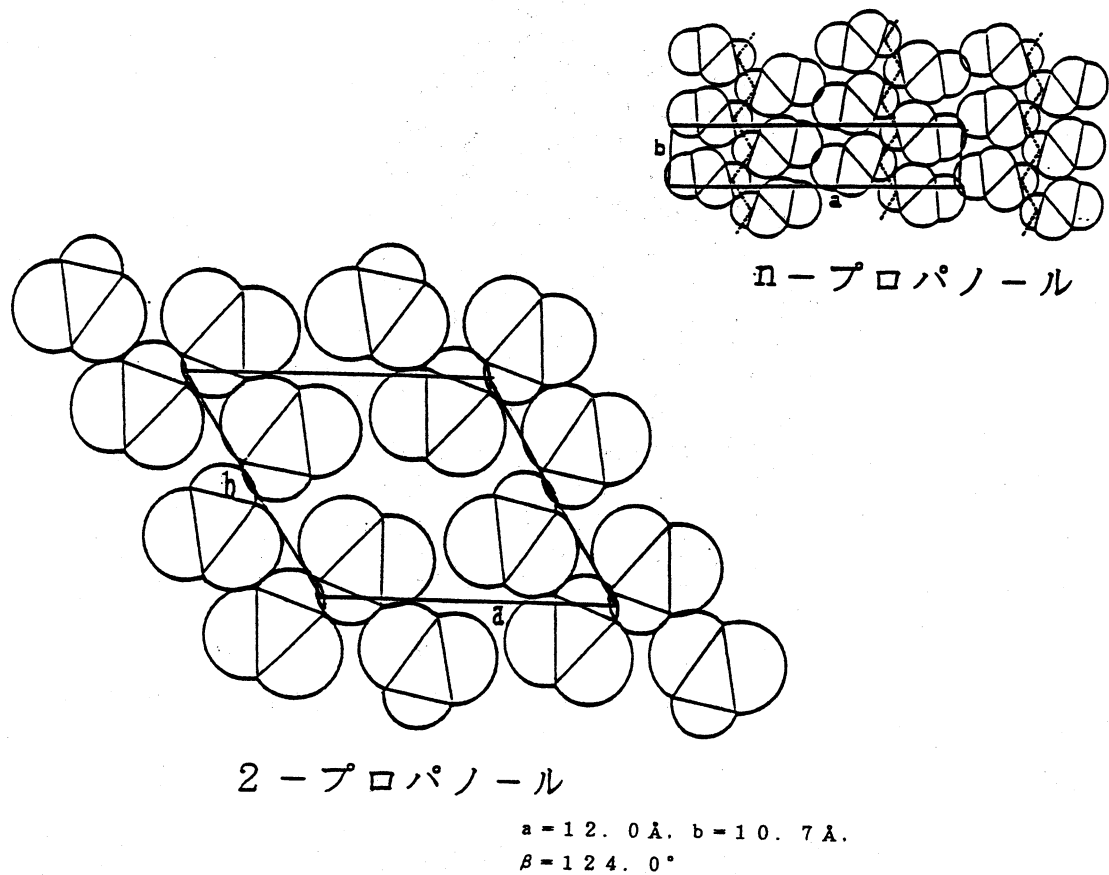


図2 グラファイト表面に吸着した2-プロパノールとn-プロパノール単分子層の構造

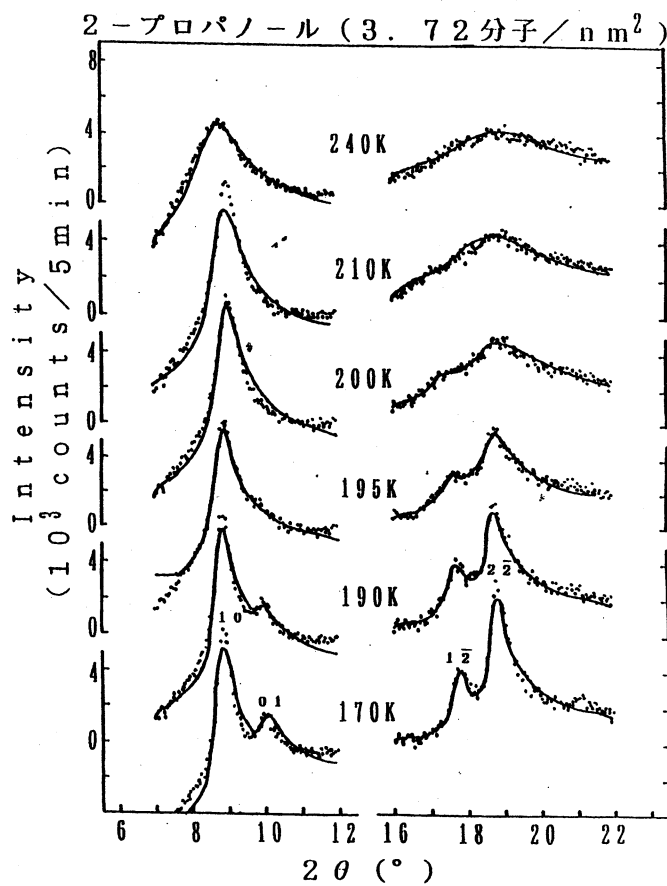


図3 2-プロパノール単分子層のX線回折プロファイルの温度変化

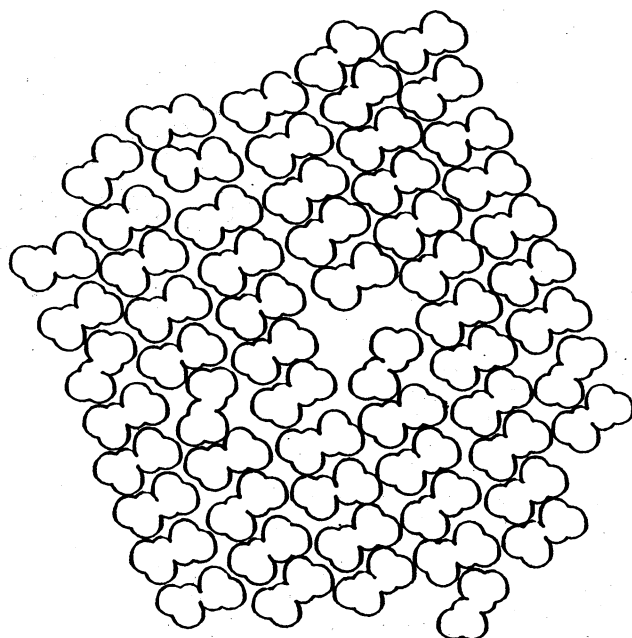


図4 2-プロパノール単分子層における2次元スメクチック液晶状態の想像図

参考文献

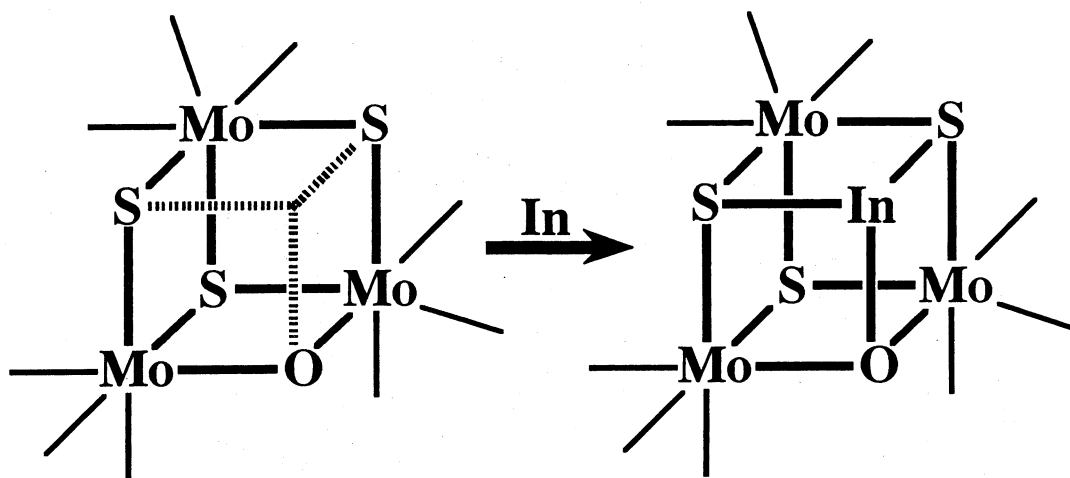
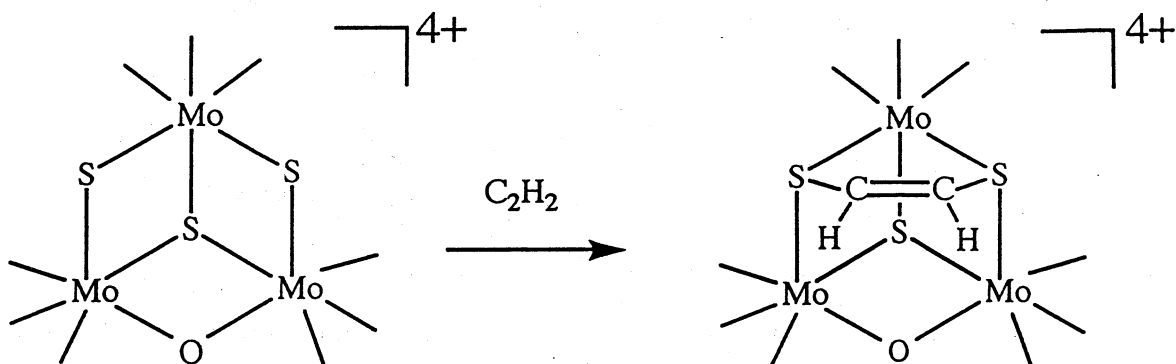
- 1) K. Morishige, N. Kawai, and M. Shimizu, Phys. Rev. Lett. 70, 3904(1993).
- 2) Kunimitsu Morishige, J. Chem. Phys. 100, 3252(1994).

炭素-硫黄結合をもつ硫黄架橋 モリブデンクラスター錯体のX線構造解析

化学科 柴原隆志

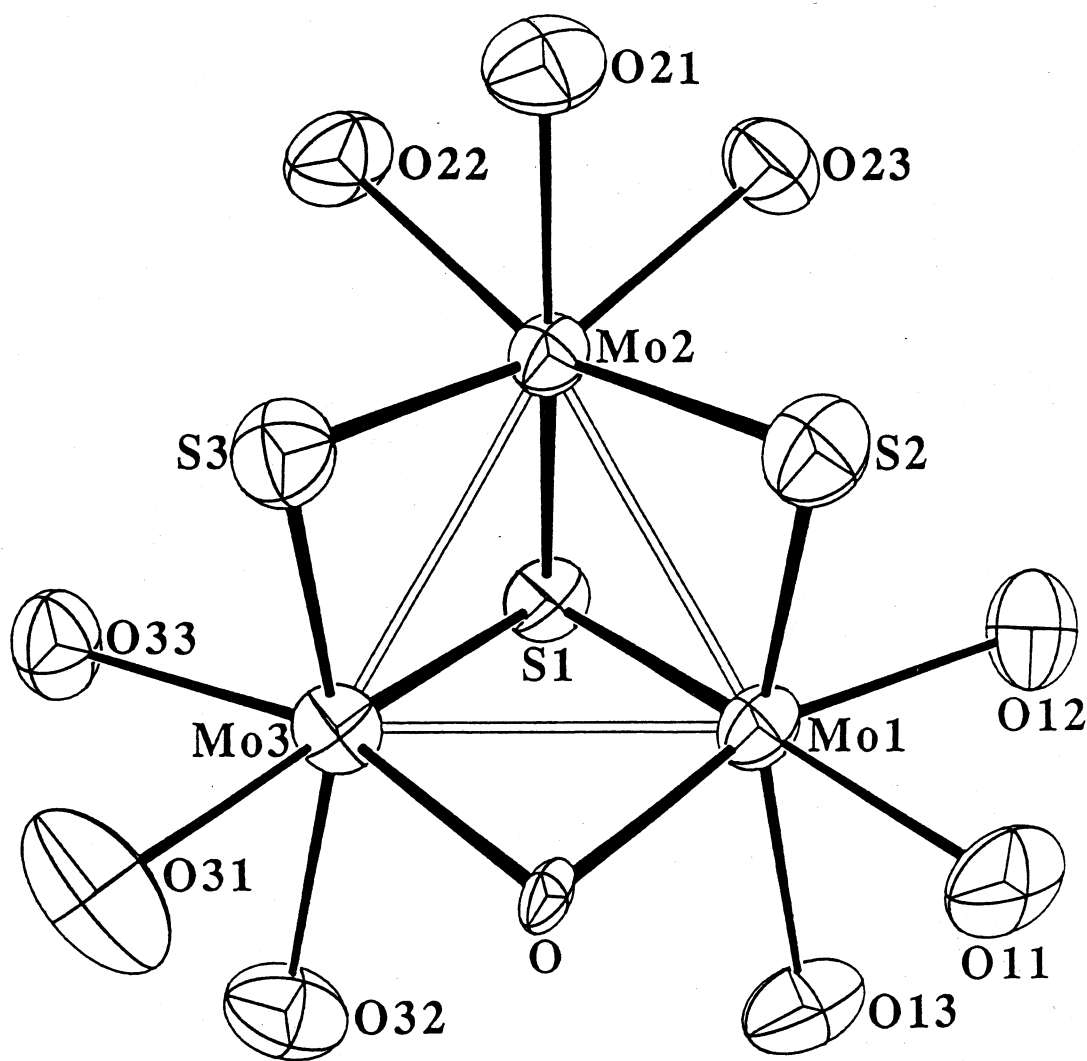
1. 序 論

硫黄および酸素の架橋をもつ不完全キューバン型アクア錯体 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (A) は、酸性溶液中でインジウムを取り込んで Mo_3InOS_3 骨格をもつ錯体となる (図1)。¹⁾ 今回, A にインジウムと同様にアセチレンガスを反応させてみたところ, A がアセチレンを取り込み, (図2) 新たに炭素-硫黄結合をもつ $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (B) が生成した。A および B をp-トルエンスルホン酸塩として取り出し, X線構造解析に成功したので報告する。²⁾

図1 Aとインジウムとの反応 (金属取り込み反応)図2. Aとアセチレンとの反応

2. $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}(\underline{\text{A}})$ のX線構造

p-トルエンスルホン酸を対イオンとして $\underline{\text{A}}$ を結晶化し, 良い単結晶が得られたのでX線構造解析を行った(Table 1)。錯陽イオン部分のORTEP図を図3に示す。主な原子間距離(Å) : Mo 1-Mo 2, 2.692(1); Mo 1-Mo 3, 2.642(1); Mo 2-Mo 3, 2.718(2); Mo 1-S 1, 2.342(2); Mo 2-S 1, 2.341(2); Mo 3-S 1, 2.338(2); Mo 1-S 2, 2.258(2); Mo 2-S 2, 2.246(2); Mo 2-S 3, 2.260(2); Mo 3-S 3, 2.254(2); Mo 1-O, 2.150(3); Mo 3-O, 2.129(4); S 2...S 3, 3.347(2); S 2-Mo 2-S 1, 95.9(1)。

図3 $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}(\underline{\text{A}})$ Table 1. Summary of Crystal Data, Intensity Collections, and Structure Refinement Parameters for $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3)_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

formula	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{O}_{29}\text{C}_{28}\text{H}_{60}$
mol wt	1373.1
crystal system	triclinic

space group	$P\bar{1}$
a, Å	15.397(6)
b, Å	15.806(5)
c, Å	11.922(7)
α , deg	100.94(4)
β , deg	108.57(4)
γ , deg	76.04(3)
V, Å ³	2648.8(22)
Z	2
d _{calcd} , g/cm ³	1.722
d _{obsd} , g/cm ³	1.72
cryst size, mm	0.68X0.39X0.36
radiation(Mo K α , Å)	0.71073 ^a
abs coeff (μ , cm ⁻¹)	10.28
data coll instrument	Rigaku AFC-6A
scan method	ω
scan speed, deg/min	8
scan range, deg	1.20+0.5tan θ
bkgd measurement, s	5
data collected	$\pm h, \pm k, +1$ ($2 \leq 2\theta \leq 52^\circ$)
total no. of reflections	11565
no. of unique data	8830 ^b
no. of variables	605
R(R _w), %	4.90(8.52) ^d
foot notes	

a) graphite-monochromatized.

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

3. $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}(\text{B})$ のX線構造

p-トルエンスルホン酸を対イオンとしてBを結晶化し、良い単結晶が得られたのでX線構造解析を行った(Table 2)。錯陽イオン部分のORTEP図を図4に示す。主な原子間距離(Å), 角度(deg): Mo1-Mo2, 2.714(1); Mo1-Mo3, 2.517(1); Mo2-Mo3, 2.745(1); Mo1-S1, 2.353(2); Mo2-S1, 2.329(2); Mo3-S1, 2.350(2); Mo1-S2, 2.404(2);

Mo 2-S 2, 2.350(2); Mo 2-S 3, 2.349(2); Mo 3-S 3, 2.410(2); Mo 1-O, 1.932(4);
 Mo 3-O, 1.907(4); S 2-C 1, 1.790(7); S 3-C 2, 1.793(6); C 1-C 2, 1.321(11); C
 1-H 1, 0.97; C 2-H 2, 0.99; S 2...S 3, 3.183(3); S 2-Mo 2-S 1, 85.1(1); Mo 2-
 S 2-C 1, 105.6(2); Mo 2-S 3-C 2, 105.8(3); S 2-C 1-C 2, 121.7(4); S 3-C 2-C
 1, 121.0(5); S 2-C 1-H 1, 115.5; S 3-C 2-H 2, 114.6; C 2-C 1-H 1, 122.8; C 1-
 C 2-H 2, 124.0.

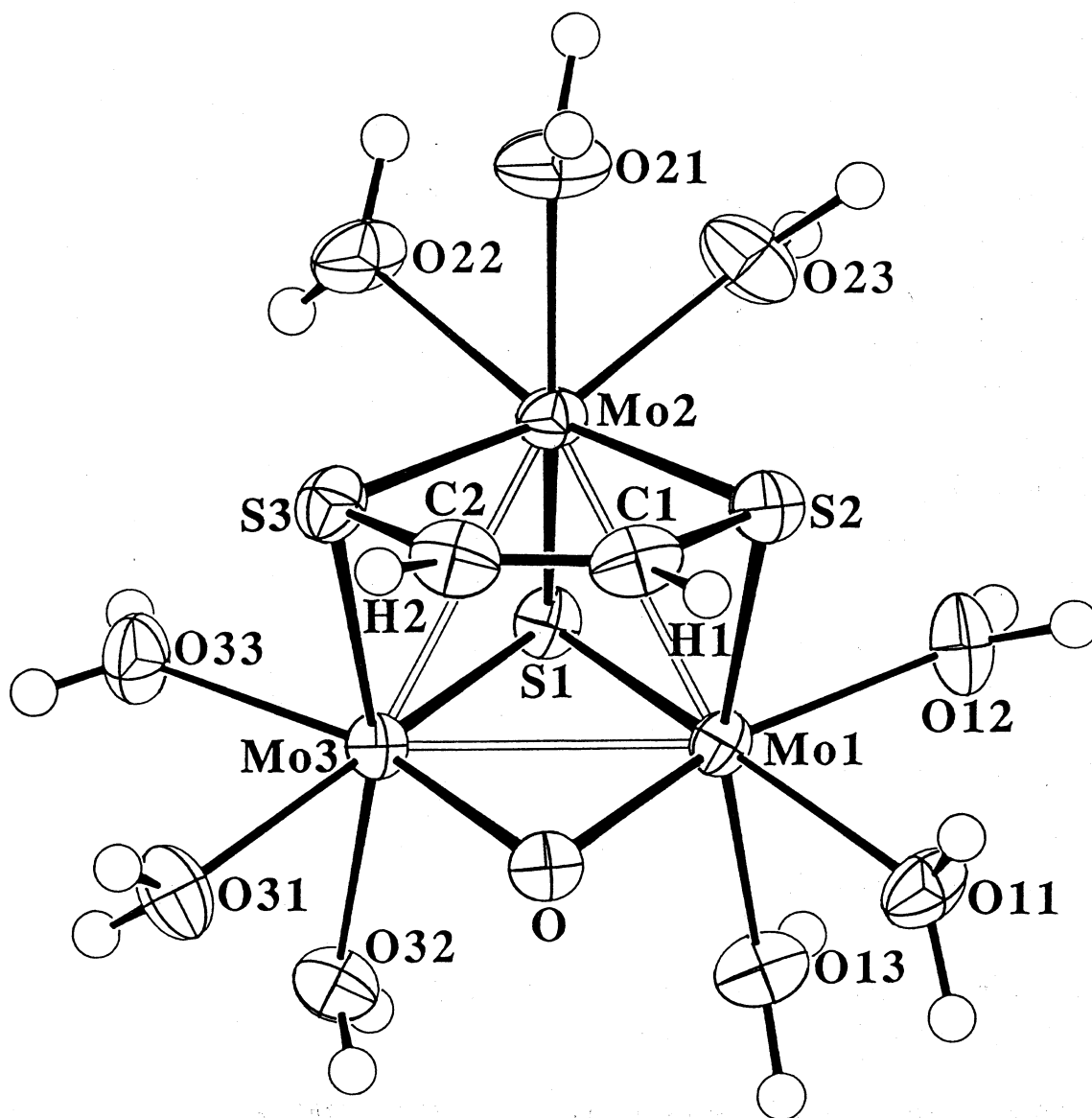


図 4. $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (B)

Table 2. Summary of Crystal Data, Intensity Collections, and Structure Refinement Parameters for $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3)_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$

formula	$\text{Mo}_3\text{S}_7\text{O}_{29}\text{C}_{30}\text{H}_{62}$
mol wt	1399.1
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
a, Å	37.654(14)
b, Å	10.310(5)
c, Å	32.997(14)
β , deg	122.39(3)
V, Å ³	10816.9(83)
Z	8
d_{calcd} , g/cm ³	1.718
d_{obsd} , g/cm ³	1.72
cryst size, mm	0.54X0.22X0.18
radiation(Mo K α , Å)	0.71073 ^a
abs coeff(μ , cm ⁻¹)	10.09
data coll instrument	Mac Science MXC18
scan method	ω
scan speed, deg/min	8
scan range, deg	$0.80 + 0.35 \tan \theta$
bkgd measurement, s	5
data collected	$+h, -k, \pm l (2 \leq 2\theta \leq 55^\circ)$
total no. of reflections	12651
no. of unique data	7131 ^b
no. of variables	775
R(R _w), %	3.85(5.52) ^d

foot notes

a) graphite-monochromatized.

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

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

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

4. 考 察

BのX線構造解析(図4)により, 炭素-硫黄結合が生成したことは明らかである。炭素-炭素間の距離は1.321(11) Åであり, これはアセチレン(1.203 Å)よりもエチレン(1.339 Å)に近い。炭素に結合している2つの水素は cis の配置をとっている。C1およびC2の周囲の角度は

120°と大差無く, このことから2つの水素は sp^2 混成軌道をとっていると考えられる。Aと比較してみると, Bはアセチレンが入り込むことによって, Mo 1-S 2 と Mo 3-S 3 は約0.15 Å, Mo 2-S 2 と Mo 3-S 3 は約0.1 Å長くなっている。Mo 1-OとMo 3-Oは0.2 Å以上短くなっている。Mo-Mo 距離は, μ -Sが架橋した Mo 1-Mo 2, Mo 2-Mo 3 はほとんど変わっていないが, μ -Oが架橋した Mo 1-Mo 3 は0.125 Åと大分短くなっている。

5. 文 献

- 1) G. Sakane, Yuan-gen Yao, and T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta*, 216, 13(1994).
- 2) T. Shibahara, G. Sakane, and S. Mochida, *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 10408(1993).

薄層のX線回折

理学部, 化学科 林 宏哉 池内 敏真

はじめに

エクスフォリエーションなど原子サイズの薄層結晶の合成技術が進歩して, 薄層結晶の結晶サイズの確認技術の進歩も促されてきた。従来, X線回折の結晶子径はシェラーの式などを用いて行うのが一般的であるが, そのサイズが原子の大きさに近くなると最早シェラー等の式は用いることができない。そこでそれに代わる方法として動径分布を用いる方法が Frindt のグループの Chien より応用されてきた。この方法の限界は多層結晶については計算ができなくなることと更にその計算の信頼性が失われるところにある。これを解決するためには, 動径分布計算の方法ではなく, X線回折の基礎式まで戻って計算するより他に方法はない。その手始めとして, 優れた粉末X線回折シミュレーションパターン計算プログラム, RIETAN をモディファイして薄層結晶の粉末X線回折シミュレーションプログラムの開発を行うことにした。

このプログラム使用法の中でデータセットの作り方は, 昨年度の研究員報告「積層不整構造のシミュレーション」のなかで報告したものをそのまま使うことができるようにしてあるので, データセットについてはそれを参考にしていきたい。

プログラムの説明

薄層X線回折シミュレーションを行うためのプログラムを作成した。前処理部分は昨年度作成したデータセット 5 番作成プログラムを一部改良したものを用いた。これについて図 1 に示すように層全体が1000 Åの大きさの空間ブロックであると仮定し, その空間ブロックの中に 1T, 2Hb, 3R の構造パターン(図 2)を任意に積み重ねる事により大きなブロックの中に仮想的に薄い層が積み重なるプログラムを作成し外部データセット 5 番を作った。今回溶液法で生成した沈殿物の MoS₂ (2Hb) を解析するために2Hb 構造パターンが 2 層, 4 層, 12層積み重なったモデルについて RIETAN でシミュレーションを行い, 実測の MoS₂ 粉末X線回折データとシミュレーションデータを比較し, その結果を基に, 実測の粉末X線回折データがどのような構造をとっているか調べる。

実測の MoS₂ 粉末X線回折データ(図 3)と RIETAN によるシミュレーションデータ(図 4, 5, 6)を比較すると 2 層のシミュレーションデータ(図 4)が実測データと類似していると考えられる。しかしすべてのシミュレーション結果より30度, 58度付近にシャープで強い反射が現れている。このことはデータセット 5 番作成プログラム, の問題ではなく計算上 Rietvelt 法ではガウス関数を固定して計算をしているため a, b 軸方向に無限に大きな結晶で

あるとの仮定になっている。そのために $hk0$ 反射がシャープになっていると考えられる。したがってこのデータセット5番作成プログラムを用いて c 軸方向をいくら小さくしても完全な薄層のシミュレーションをしていることにはならず RIETAN の本質的な限界がここにある。しかしこの結果は層の厚さを変えることにより X 線のピークがどのようにシフトし、半価幅が変化しているのかの見当をつけるためには非常に有効な方法である。

この限界を打ち破るために、RIETAN をベースにしない新しいプログラムで、結晶の大きさを a , b , c 軸すべての方向で任意に変えたものについても粉末 X 線回折パターンのシミュレーションをおこなうことのできるものの作成にとりかかっている。

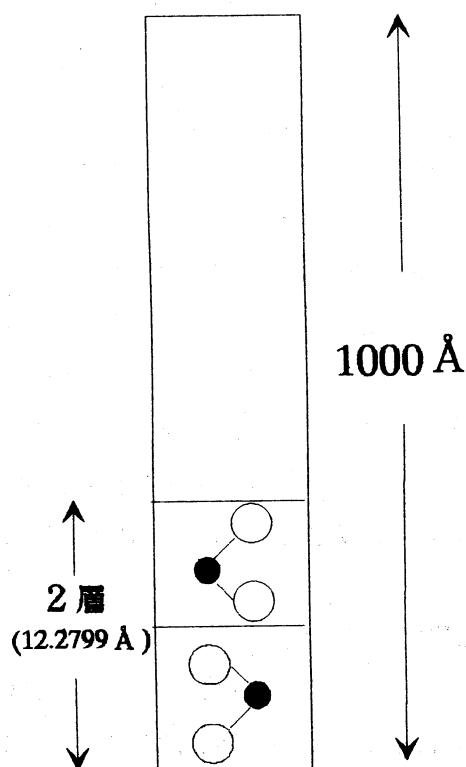


図1 薄層の仮想的モデル

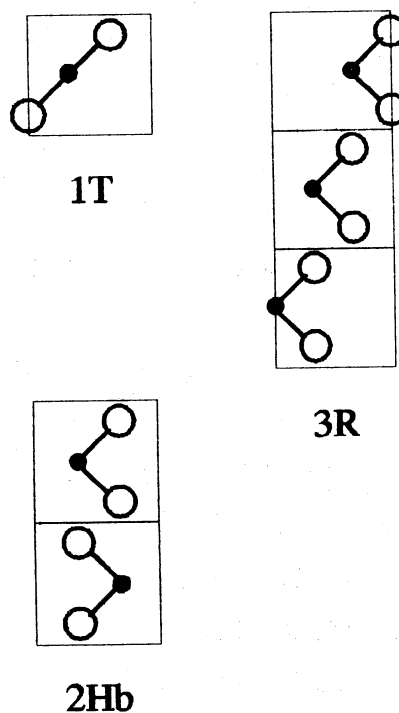


図2 1T, 2Hb, 3R 構造パターン

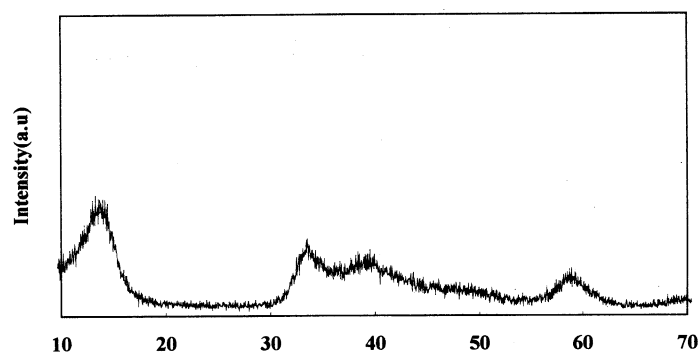


図3 溶液法により作成した沈殿物を炉で400℃, 2日間焼結させた MoS₂ の粉末X線回折パターン

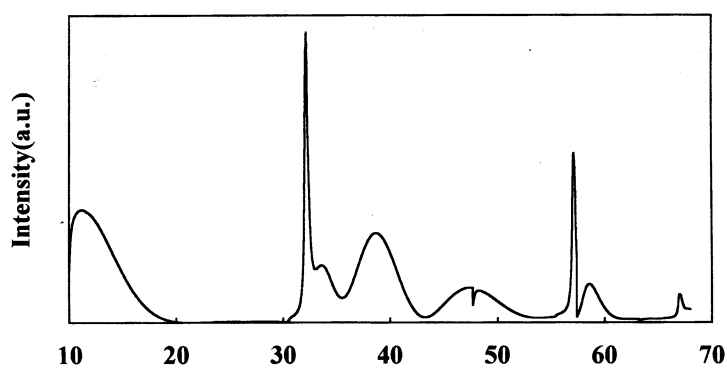


図4 2層のシミュレーションパターン

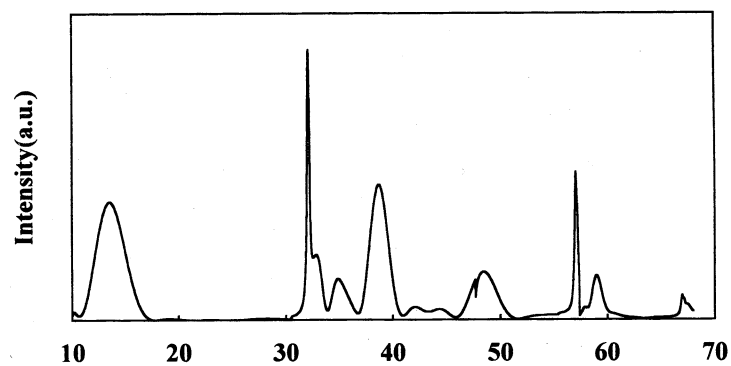


図5 4層のシミュレーションパターン

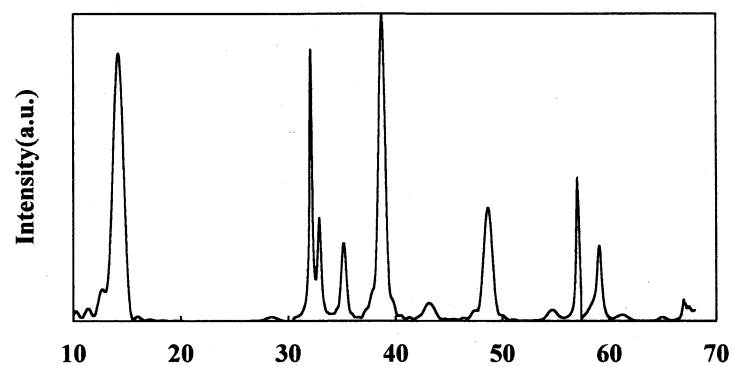


図6 12層のシミュレーションパターン

高エネルギーイオン・インプランテーションの シュミレーションの開発

理学部・応用物理学科 山 村 泰 道

要 旨

25keV, 100keV, 250keV の水素イオン a-Si 固体に照射したときの水素イオンの空間分布を計算し、実験値と比較しよい一致をみた。

1. はじめに

大型計算機の急速な発展とともに、従来の理論物理、すなはち、現象を数式で持って表現する方法に加えて、結果として起こる物理現象をできる限り素過程に分解し、その素過程を基本的な相互作用ポテンシャルを介在させて再構築し、さらに、素過程間の相互作用もからませて、順次、物理現象を再構築する所謂シュミレーション物理が大きな地歩を築きつつある。

高エネルギーイオンを固体に照射するとそのイオン。標的物の組み合わせ、並びにイオンのエネルギーによって、照射されたイオンは特定の場所に分布する。この性質を用いて半導体中に不純物を注入しようとするのがイオン・インプランテーションであり、その不純物の正確な分布の知見は半導体の工学にとって重要である。

2. 計算機シュミレーション・コード

荷電粒子と固体の相互作用をシュミレートするコードは、現在、多くの研究者によって開発され、種々の問題に適用され多大の成果を得ている。荷電粒子と固体との相互作用をシュミレートするコードの分類を第1表に示している。まず、イオンと固体の相互作用の観点から、基本的な素過程で分類するとエネルギー損失の過程（減速過程）と熱的過程とに分かれ、カスケードの発展の追跡の方法として空間発展的にフォローするか、時間発展的にフォローするかに大別される。また、粒子間の相互作用を取り扱う方法に二体間衝突近似と多粒子の相互作用を同時に解く分子動力学的手法がある。固体が結晶系か、非結晶もしくは多結晶系かによって、シュミレーション・コードは大きく異なってくる。例えば、有名な TRIM コード [3] はカスケードを空間的に二体衝突近似の許で追跡するコードで非結晶系にのみ適用できる。一方、MARLOWE コード [4] は結晶系に対するコードである。

表において白ぬきで書かれたコードは山村等によって開発されたコードである。ACAT [5] と ACOCT [6] は TRIM や MARLOWE コードに対応し、DYACAT [7] と DYACOCT [8] は二体間衝突近似の範囲内でカスケードを時間的にフォローするプログラムで結晶の時間的变化も考慮してカスケードの発展を追跡している。

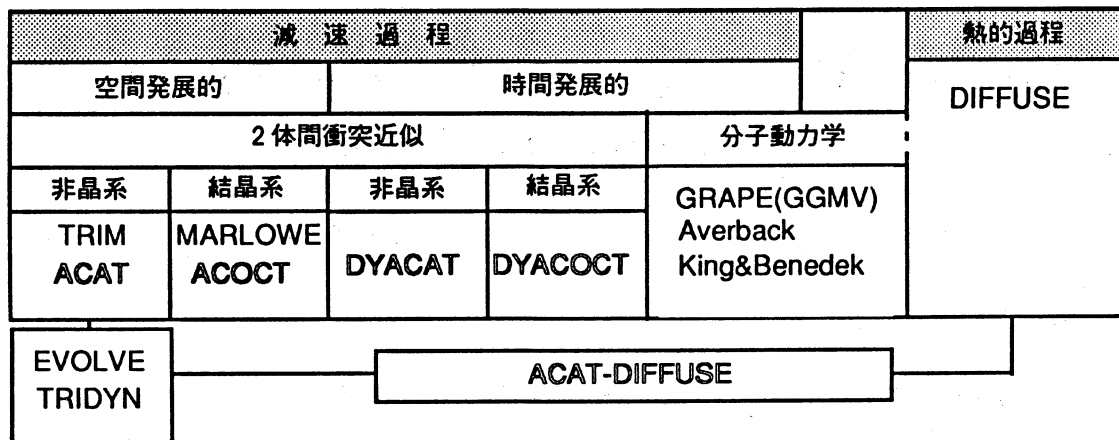


表1 シミュレーション・コードの分類一覧

3. モンテカルロ・コード

荷電粒子と固体の相互作用のモンテカルロ法によるシミュレーションとはボルツマン方程式を逐次的に確率論的に解く方法で、衝突におけるあらゆる可能性の中から乱数による無作為抽出で一つの可能性を決定しサンプリングの理論を用いてボルツマン方程式を解く方法である。モンテカルロ法によるシミュレーション・コードで最も良く知られているのは TRIM コードである。モンテカルロ法によるシミュレーションといった場合、通常、標的は非晶系を意味している。この種のコードで計算できる物理量をあげると、まず、入射イオンに関するものとして、飛程、飛程分布、後方散乱イオンに関する反射係数、その角度分布、エネルギー分布等がある。標的物質の応答としては、損傷分布、スパッタリング（イオン衝撃脱離も含む）等が上げられる。従って、イオン・インプラネーションや核融合炉におけるプラズマと対向壁材料との相互作用の関する多くの物理量の計算に利用され多くの成果を上げている。

TRIM コードは1980年 Biersack,Haggar [3] によって開発され、1984年 Biersack, Eckstein によってスパッタリングの計算用に改良され [9]、その後、Eckstein によって精力的な計算がなされた [10]。TRIM コードの特徴は、まず、二体散乱近似をベースにして、平均自由行程を標的の平均格子定数に固定してカスケードの発展を追跡する点にある。その際、それまでよく用いられていたリンドハルトの散乱公式 [11] を用いずに、散乱角を衝突係数の関数として簡単な近似式を用いてシミュレーションした点にある。もともと TRIM コードは飛程の計算のため開発された。最近では、数百 keV の高エネルギーイオン・インプラネーションの計算ができるように改良されている [12]。

我々の開発した ACAT コードは多くの点で TRIM コードとよく似ているが平均自由行程の概念を用いずに標的を一辺が平均の格子定数を持つ単純立方格子に分割し、その中に原子がランダムに分布すると仮定する。このセンター研究員として、意図したのはランダム系における高エネルギーイオン・インプラネーションをできるだけ時間短く計算できる手法を開発する点にある。そのため、次のような点において従来の ACAT コードを改良した。

まず、平均自由行程が平均の格子定数の数倍以上の高エネルギーイオンに対して平均自由行程の概念を導入する。すなはち、平均自由行程 λ は

$$\lambda = \frac{l}{N\sigma} \quad (1)$$

ここに、 σ は全散乱断面積で、実験室系の散乱角 θ_L が 1.0° に対する衝突係数を p_L すると $\sigma = \pi p_L^2$ となる。その結果、自由行程 χ は

$$\chi = \lambda / \ln(l - q) / \quad (2)$$

で表される。ここに、 q は一様乱数。そして、自由行程の終端の散乱における衝突係数 s は一様乱数を用いて次のように与えられる。

$$s = p_L \sqrt{q} \quad (3)$$

このようにして、衝突係数 s が決定されると散乱後の角度、エネルギーが定まる。以上のような操作を繰り返し、実行することにより、粒子の軌跡や、エネルギー損失が評価できる。なお、電子的阻止能は Ziegler の公式を用いて計算した。

改良された ACAT コードは平均自由行程の考え方をを用いない場合に較べて約20倍の早さで計算が処理できることが判明した。

3. 計算結果

次の図は25keV, 100keV, 250keV の水素イオンを非晶系シリコンに照射した場合の飛程分布を示したものである。実験値は Hautal et al.(1985)のそれをプロットしてある。ACAT の値で case 1 と case 2 の違いは小角散乱の取り扱いの違いを意味している。

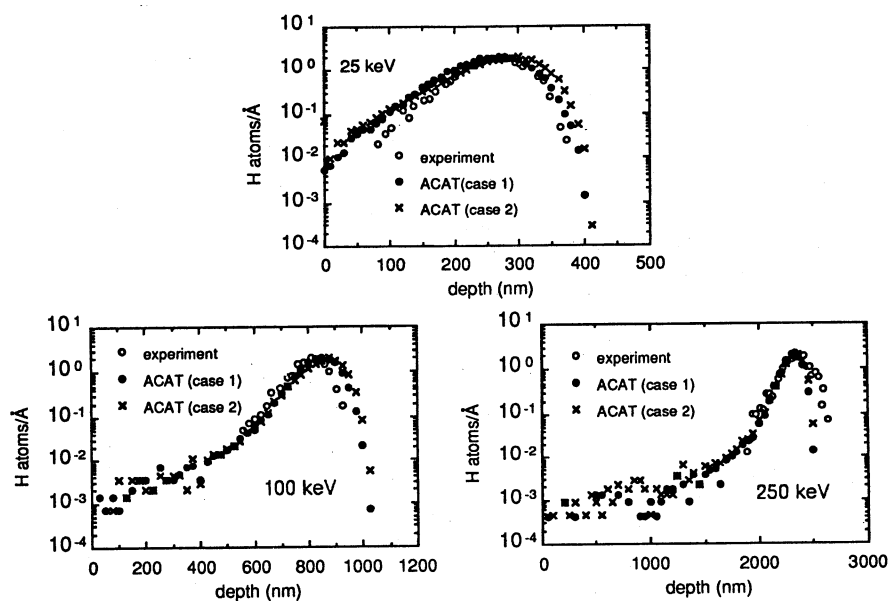


図1 25keV, 100keV, 250keV の H イオンを a-Si に照射した場合の飛程分布

8. むすび

25keV, 100keV, 250keV の水素イオンを a-Si 固体に照射したときの水素イオンの空間分布を改良された ACAT コードを用いて計算し, 実験値と比較しよい一致をみた。

参考文献

- 1) J.B.Gibson, A.N.Goland, M.Milgram, and G.H.Vineyard, Phys. Rev. 120 1229 (1960)
- 2) M.T.Robinson and O.S.Oen, Phys. REv. 132 2385(1963)
- 3) J.P.Biersack and L.G.Haggmark, Nucl. Instr. Meth. 74 257(1980).
- 4) M.T.Rebinson and I.M.Torrens, Phys. Rev., 9,5008 (1974).
- 5) Y.Yamamura and Y. Mizuno, IPP-AM-40, Inst. Plasma Physics, Nagoya University (1985).
- 6) Y.Yamamura and W.Takeuchi, Nucl. Instr.Meth., B29, 461(1987).
- 7) Y.Yamamura,Nucl. Instr. Meth., 194,151 (1982).
- 8) Y.Yamamura, I.Yamada and T.Takagi, Nucl. Instr. Meth.B37/38, 902(1989).
- 9) J.P.Biersack and W.Eckstein, Appl. Phys.A3473 (1984)
- 10) W.Eckstein and J.P.Biersack, Appl. Phys.,A37,95(1985)
- 11) J.Lindhard,V.Nielson and M.Scarff Dan.Vid.selk.Mat.-Frys.Medd.36,No.10(1968).

固体内原子衝突におけるチャネリングと電子的阻止能

理学部・応用物理学科 中 川 幸 子

結晶中に数 MeV 以下でイオン注入されたイオンの挙動, およびその際のエネルギー損失を電子的阻止能 (electronic stopping power) という量を通じて調べた。正・負それぞれの電荷について以下のような2種類の仕事を行ったのでそれらについて概略を報告する。

1) 正イオンを単体結晶中に打ち込んだときの, チャネリングするイオンの電子的阻止能(dE/dx) は以下のような衝突係数 (p) 依存性を持つ⁽¹⁻³⁾。

$$\frac{dE}{dx} = A(E) \exp\left(-p \frac{s}{a}\right)$$

ここで E はエネルギー, a は入射イオン (Z_1) と固体内原子 (Z_2) との相互作用における電子ガスの遮蔽定数で Z_1 と Z_2 の関数, $A(E)$ と s は衝突系毎に異なる。 $A(E)$ と s が異なる衝突系 (Z_1 - Z_2) について果たして何らかのスケールリングが可能かどうかについて調べて見た結果は次のとおりであった。

電子的阻止能が Z_1^2 に比例すると仮定し⁽⁴⁾, dE/dx と $A(E)$ についてそれぞれ Z_1^2 で除算した結果をいくつかの衝突系にプロットしたものがそれぞれ図1と図2である。 s についても同様なグラフが得られる⁽⁵⁾。得られた値は衝突系毎にバラついていると見えるが, これは或るエネルギーで入射するイオンに付随する電子が剥ぎ取られる割合 $\gamma(E)$ ($Z_1\gamma$: effective charge) がイオンの速度と標的固体の Fermi 速度の関数となることを考慮すると, スケール出来ることがわかった(図3)。図中のシンボルは, 各種のイオンがC(ダイヤモンド)結晶の $\langle 100 \rangle$ 方向へチャネリング(aligned)インプランテーションしたとする場合の, 個々の衝突系についての数値計算の値であり, 実線はC-Hについて得られた結果に $(Z_1\gamma)^2$ を掛けた値である。同種の比較をランダム方向, $\langle 110 \rangle$ 方向についても行うと, それぞれシンボルと実線の一致は非常に良い。

このことは dE/dx が Z_1^2 ではなく $(Z_1\gamma)^2$ についてスケール出来ることを明示する。但し, 入射方向の違いがもたらす電子的阻止能のエネルギー依存性, p 依存性はチャネル方向ごとに依然異なるものとして存続しており, 結晶性(チャネル方向依存性)を考慮した電子的阻止能のスケールは出来ないことを意味する⁽⁵⁻⁶⁾。

ちなみに化合物中での電子的阻止能について従来知られている Bragg rule は構成原子モル比(stoichiometry)に比例する電子的阻止能を想定する。しかし核子当たり 1 MeV 以下の低エネルギー領域では, 入射イオンとの相互作用に価電子の化学結合状態の詳細が関係するため, このルールが適用できないことは知られていた。しかし元より, これには固体の結晶性が考慮されていないので, Bragg rule ではチャネリングインプランテーションにおける入射イオンの

飛程分布のうち、電子の阻止能の平均値と最小値にそれぞれ相当するチャンネル飛程と最大飛程の差は十分には説明出来ない。

以上のことは、化合物結晶中での低エネルギーイオンの電子的阻止能の記述に当たっては、化合物であることよりも先に、結晶性があることのほうが本質的であることを意味する。そこで単体結晶について得られたこれまでの結果を一般化する糸口として、化合物中での電子的阻止能にどのようなp依存性があるか、また化合物の構成原子種の影響がどう現われるかを調べた。2元系化合物の一つとしてZincblende型結晶形を取るIII-V半導体のイオン注入を調べた結果、低エネルギーでも化合物でも使える電子的阻止能の記述を見いだした⁽⁵⁻⁶⁾。(主題1に関連する発表:1-5)

2) 一方負電荷を持つ反陽子の結晶シリコン中への注入を調べた。1993年度の研究範囲は、 γ 線輻射が見られるほどの高エネルギーではなく、また陽子-反陽子消滅の起こるほどの低エネルギーでもないので、負イオンの結晶軸へのトラッピング(チャネリング)現象が主眼である。ここでは、チャネリング条件の吟味、チャンネル確率、またチャンネル条件下での電子的阻止能について特に調べた⁽⁷⁾。(主題2に関連する発表:6-8)

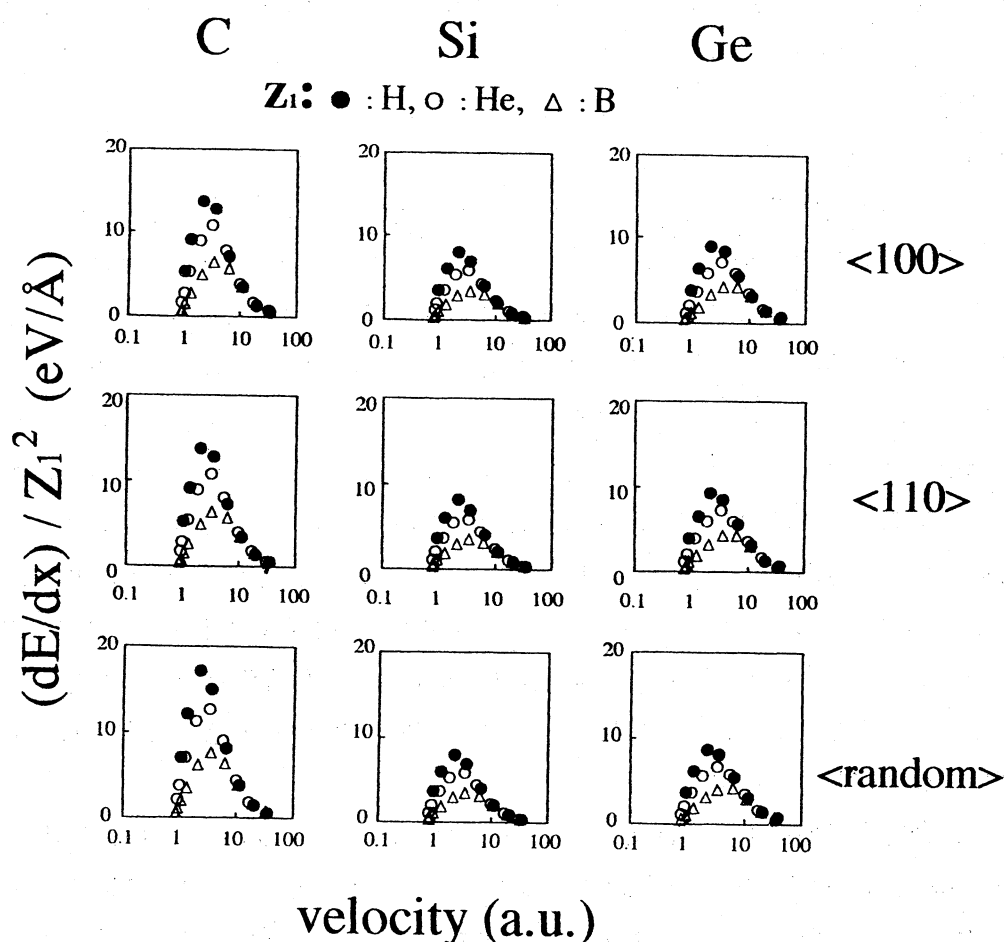


図1 Z_1^2 による dE/dx のスケーリングの試み。ダイヤモンド型結晶(C, Si, Ge)中の入射イオン(H, He, B)の電子的阻止能の速度依存性およびチャンネル依存性。

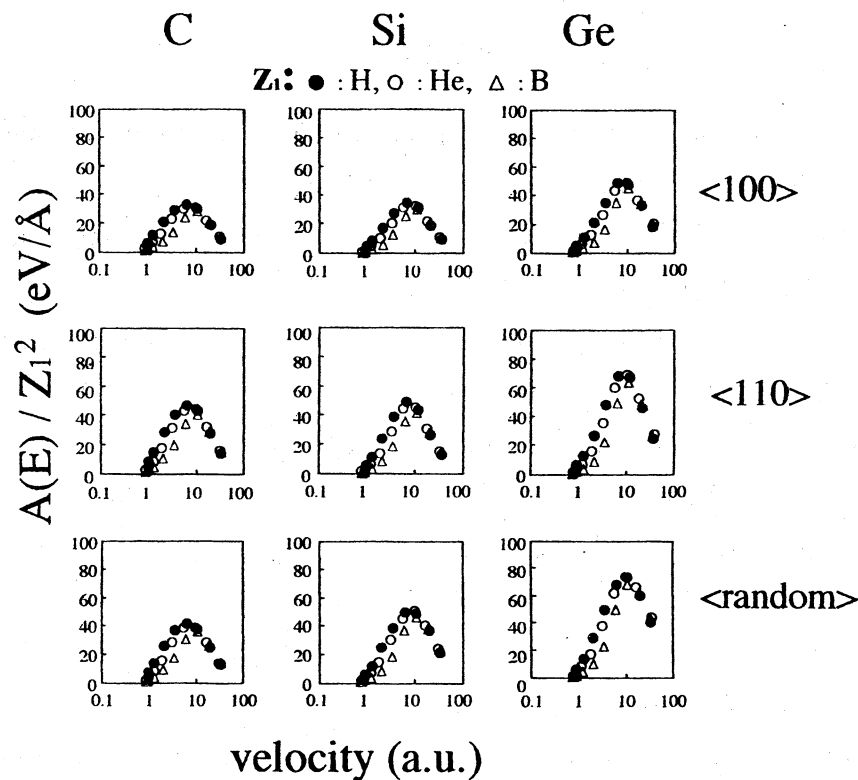


図2 Z_1^2 による $A(E)$ のスケーリングの試み。図1で得られた結果を関数化したときの $A(E)$ の速度依存性およびチャネル依存性。

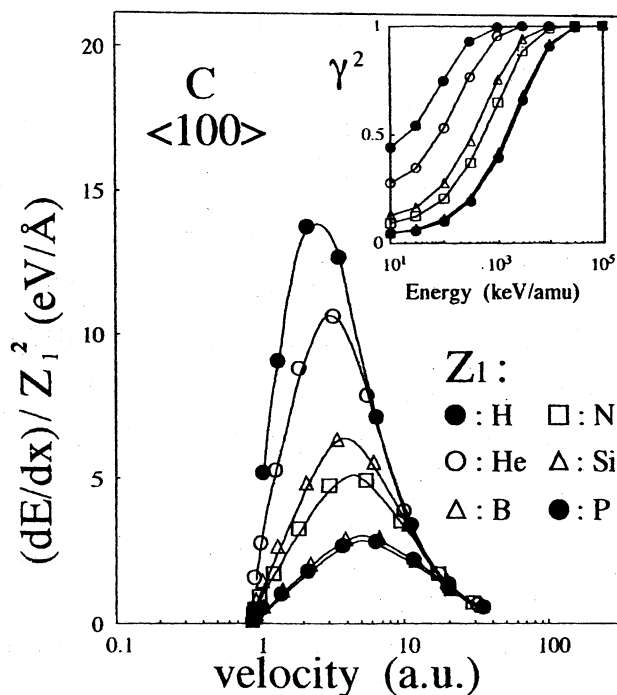


図3 電子的阻止能の $(Z_1\gamma)^2$ によるスケーリング。各シンボルは、6種の入射イオンがそれぞれダイヤモンド <100> 中で受ける電子的阻止能を表わし、実線は単位電荷 (H) の電子的阻止能を $(Z_1\gamma)^2$ 倍した関数値を表わす。挿入図は γ 自身のエネルギー依存性。

研究論文

1. S. T. Nakagawa, "Impact parameter dependence of the electronic stopping power for channeled ions", *phys. stat. sol(b)* 178, 87-98(1993).
2. S. T. Nakagawa, "Solid-effect on the electronic stopping and application to range estimation, *Nucl. Instr. Meth. B80/81*, 7-11(1993).
3. S. T. Nakagawa, "Probable electron distribution in crystal and the maximum range evaluation", *Appl. Phys. Lett.* 62,2054-2056(1993).
4. S. T. Nakagawa, H. Iwakiri, N. Koga, A. Hashimoto, M. Nakamura, "The Barkas effect in crystal", *Bull. Okayama Univ. of Science*, 印刷中(1994).
5. 山添浩史, 山中圭介, 中川幸子, "化合物半導体へのチャネリングインプランテーション", *Proc. of BEAMS93, Ionics, Tokyo*, 167-170(1993).
6. S. T. Nakagawa, "Inelastic Energy Loss for Channeled Ions in Compound Semiconductor", *Mat. Res. Sci.*, 印刷中(1994)
7. S. T. Nakagawa, "The electronic stopping power for channeled antiproton", *Rad. Eff. Def. Sol.*, 印刷中(1994)

研究発表

1. 山添, 山中, 中川, "化合物半導体へのチャネリングインプランテーション", 粒子線技術懇談会 (1993. 11. 24 : 東京)
2. 中川, 山添, 山中, "化合物半導体へのチャネリングインプランテーションと電子の阻止能", 応用物理学会 (1993. 9. 29 : 北海道大)
3. S. T. Nakagawa, "Inelastic energy loss for channeled ions in compound Semiconductor", *ICAM93 IUMRS on Adv. Materials*, (1993. 9. 3 : Tokyo)
4. 秋月, 沼, 中川, "化合物半導体におけるチャネリング", 応用物理・物理中四国支部学会 (1993. 7. 24 : 山口大)
5. 中村, 石田, 中川, "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)", 日本物理学会 (1993. 4. 1 : 東北大)
6. S. T. Nakagawa, "The channeling of antiproton II", *Int. Workshop on Ion-Matter. Int.* (1993. 12. 9 : Berlin/F. R. G)
7. 橋本, 山添, 山中, 古賀, 中川, 中川, "反陽子のチャネリングと電子の阻止能", 日本物理学会 (1993. 10. 13 : 岡大)
8. S. T. Nakagawa, "The channeling of antiproton I", *7th Int. Conf. Rad. Eff. Ins.*, (1993. 9. 7 : Nagoya)

高温プラズマ中での イオンのエネルギー付与

理学部・応用物理学科 金子 敏 明

プラズマ核融合の分野において、実用化はともかくとして基礎過程の研究において種々の進展が見られた。その一つは、ドイツのGSI研究所において、水素プラズマ中でのイオンのエネルギー付与に関するデータがとれ出したことである。ここでは、ブラソフ方程式で記述される古典的な無衝突プラズマ中を荷電粒子が通過したときに失うエネルギーを取り扱う。外部から侵入したイオンによってプラズマ中に誘起された電場は、イオンの電荷が小さいときにはそれに比例する。その結果、プラズマの阻止能 $-dE/dx$ は、イオンの電荷 Z_{eff} とイオンにはたらく電場との積で与えられるので、結局、電荷の二乗に比例する。これが、線型応答理論から導かれる帰結である。この報告では、この線型応答理論を定量的に述べる。

A. プラズマ電子の誘電応答とエネルギー付与

いま、電子励起によるイオンのエネルギー損失を考えるので、プラズマ中の正イオンの運動には着目しない。温度 T で密度 n_0 の電子プラズマは、条件

$$k_B T > (4\pi^3 n_0 a_0^3)^{2/3} \text{Ry} \quad (1)$$

を満たすとき、マクスウェル・ボルツマン統計にしたがう。ここで、 K_B , n_0 , a_0 はそれぞれ、ボルツマン定数、電子密度、ボーア半径 ($=0.53 \times 10^{-8} \text{cm}$) であり、 $1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$ である。このとき、一粒子分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ は、古典的ボルツマン方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{coll}} \quad (2)$$

から決定される。電子同志の大角散乱の衝突頻度がプラズマの特性角振動数 ω_p より小さいときには右辺の衝突項が無視できるので、(2)式は線型化されたブラソフ・ポアッソン (VP) 方程式となる。簡単化のため、次のような無次元量

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &\Longleftrightarrow \mathbf{r}/\lambda_D, \quad \mathbf{v} \Longleftrightarrow \mathbf{v}/(k_B T/m)^{1/2}, \quad t \Longleftrightarrow \omega_p t, \\ f &\Longleftrightarrow \{(k_B T/m)^{3/2}/n_0\} f, \quad \Phi \Longleftrightarrow e/(k_B T)\Phi \end{aligned} \quad (3)$$

を導入すると、VP 方程式は

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} + \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{v}} &= 0 \\ \nabla^2 \Phi &= Z \delta(\mathbf{r} - \mathbf{v}_p t) + \int d\mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) - 1 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

となる。ここで, m は電子の質量, $\lambda_D = [K_B T / (4\pi e^2 n_0)]^{1/2}$ はデバイの遮蔽長, Φ はポテンシャルであり, Z はイオンの有効電荷 Z_{eff} のプラズマのデバイ数 $N_D (= n_0 \lambda_D^3)$ に対する比の値である。すなわち,

$$Z = Z_{\text{eff}} / n_0 \lambda_D^3 = Z_{\text{eff}} / N_D \quad (4)$$

である。 $Z < 1$ のときには外場は摂動と見なせるが, $Z > 1$ のときにはそうはいかなくなり, 非線型効果が重要となる。いま, 前者の場合を考えよう。一次近似 (線型応答) のもとでの静電ポテンシャル $\Phi(\mathbf{r}, t)$ は, 誘電関数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ を用いて

$$\Phi(\mathbf{r}, t) = \frac{Z_{\text{eff}} e}{2 \pi^2} \int d\mathbf{k} \frac{\exp \{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{v}_p t)\}}{k^2 \epsilon(\mathbf{k}, \mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_p)} \quad (5)$$

と表さる。(5)式の誘電関数 $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ は

$$\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + (1/k) W(\omega/k) \quad (6)$$

のように, 分散関数 $W(\omega/k)$ を含む。フリード (Fried) とコンテ (Conte) によれば, 分散関数 $W(\xi)$ は

$$\begin{aligned} W(\xi) &= i(\pi/2)^{1/2} \xi \exp(-\xi^2/2) + 1 - \xi^2 + \xi^4/3 - \\ &\quad + (-1)^{n+1} \xi^{2n+2} / (2n+1)!! + \dots \end{aligned} \quad (7)$$

とあらわされ, 複素数である。 ξ が大きいとき ($|\text{Im} \xi / \text{Re} \xi| \ll 1$) には次のような漸近展開が成り立つ:

$$\begin{aligned} W(\xi) &= i(\pi/2)^{1/2} \xi \exp(-\xi^2/2) - 1/\xi^2 - 3/\xi^4 - \\ &\quad - (2n-1)!! / \xi^{2n} - \dots \end{aligned} \quad (8)$$

さて, このような誘電応答関数をもちいると, 外部電荷 $Z_{\text{eff}} e$ に作用するプラズマの阻止能 $-dE/dx$ は

$$-dE/dx = Z_{\text{eff}} e \left. \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}} \quad (9)$$

で与えられる。ここで, $\mathbf{R} (= \mathbf{v}_p t)$ はイオンの位置ベクトルである。分散関数の実部および虚部を, それぞれ, $X(\xi)$ と $Y(\xi)$ とすれば阻止能は

$$-dE/dx = Z^2 N_D / (2\pi)^2 \int_0^{k_{\max}} dk k^3 \int_{-1}^1 d\mu \mu Y(\mu v_p) / [\{k^2 + X(\mu v_p)\}^2 + \{Y(\mu v_p)\}^2] \quad (10)$$

と表現できる。上の式で $k_{\max}$ は k が大きいところでの発散を防ぐための切断パラメーターである。イオンとプラズマ中の電子との衝突における最近接距離 $b_{\min}$ が

$$b_{\min} = Z_{\text{eff}} e^2 / m (v_p^2 + V_{\text{th}}^2) \quad (11)$$

となることから, $k_{\max}$ は

$$k_{\max} = 1/b_{\min} = m (v_p^2 + V_{\text{th}}^2) / |Z_{\text{eff}}| e^2 \quad (12)$$

と評価できる。ただし, V_{th} はプラズマ電子の熱速度である。

B. 高速イオンに対する阻止能

プラズマ中での電子励起には, 個別励起と集団励起の2つのモードがある。集団励起の分散関係は $\epsilon(\mathbf{k}, \omega) = 0$ で与えられ, 阻止能への寄与 $-[dE/dx]_{\text{coll}}$ は, 次の数学的關係式

$$Y g(\mu) / [f^2(\mu) + Y^2] = \pi \delta(\mu - \mu_0) g(\mu_0) / |f'(\mu_0)| \quad (Y \rightarrow 0_+ \text{ のとき}) \quad (13)$$

を使うと

$$-[dE/dx]_{\text{coll}} = Z^2 N_D / (4\pi v_p^2) \ln(v_p) \quad (14)$$

ここで, μ_0 は $f(\mu) = k^2 + X(\mu v_p) \doteq K^2 - 1/(\mu v_p)^2$ の零点である。一方, 個別励起の寄与 $-[dE/dx]_{\text{indiv}}$ は近似的に

$$-[dE/dx]_{\text{indiv}} = Z^2 N_D / (4\pi v_p^2) \ln(4\pi v_p^2/Z) \quad (15)$$

となる。したがって, $v_p \gg 1$ のときのプラズマの全阻止能は, 上の2つの寄与を足し合わせれば

$$-[dE/dx] = Z^2 N_D / (4\pi v_p^2) \ln(4\pi v_p^3/Z) \quad (16)$$

となる。

C. 低速での阻止能

イオン速度 v_p がプラズマ電子の熱運動の平均速度 v_{th} よりも小さいとき, 阻止能は v_p に関してテラー展開できて

$$-dE/dx = R_1 V_p + R_3 V_p^3 + O(V_p^5) \quad (17)$$

と表せる。ここで、 R_1 は摩擦係数に対応する量で

$$R_1 = Z^2 N_D / \{12\pi (2\pi)^{1/2}\} [\ln(K^2 + 1) - K^2/(K^2 + 1)] \quad (18)$$

となり、また、

$$\begin{aligned} R_3 = Z^2 N_D / \{12\pi (2\pi)^{1/2}\} & \left[-\frac{3}{10} \ln(K^2 + 1) + \frac{8}{5} \right. \\ & - \frac{\pi}{20} - \frac{(29/10)}{K^2 + 1} + \frac{(13/10 + 3\pi/20)}{(K^2 + 1)^2} \\ & \left. + (\pi/10)/(K^2 + 1)^3 \right] \end{aligned} \quad (19)$$

である。ただし、 $K = 8\pi / |Z| = 8\pi n_0 \lambda_D^3 / |Z_{\text{eff}}|$ である。したがって、電子密度が低いときには、 $Z < 1$ および $K \gg 1$ であるから

$$-dE/dx = Z^2 N_D / \{12\pi (2\pi)^{1/2}\} (\ln K^2 - 1) v_p, \quad (20)$$

を、一方、電子密度が高いとき ($Z < 1$ および $K \gg 1$) には

$$-dE/dx = Z^2 N_D \{12\pi (2\pi)^{1/2}\} (K^4/2) v_p, \quad (21)$$

を得る。

図1(a)と(b)には、 $0 < v_p/v_0 < 8$ (ただし、 $v_0 < (K_B T/m)^{1/2}$) の速度をもつ $Z_{\text{eff}}=10$ のイオンが、プラズマ電子密度 $n_0 = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [$K^2 = 2.7 < 10^4 \gg 1$, (a)の場合] と $n_0 = 10^{22} \text{cm}^{-3}$ [$K^2 = 0.27 < 1$, (b)の場合] を通過したときの阻止能をしめす。⁽¹⁾

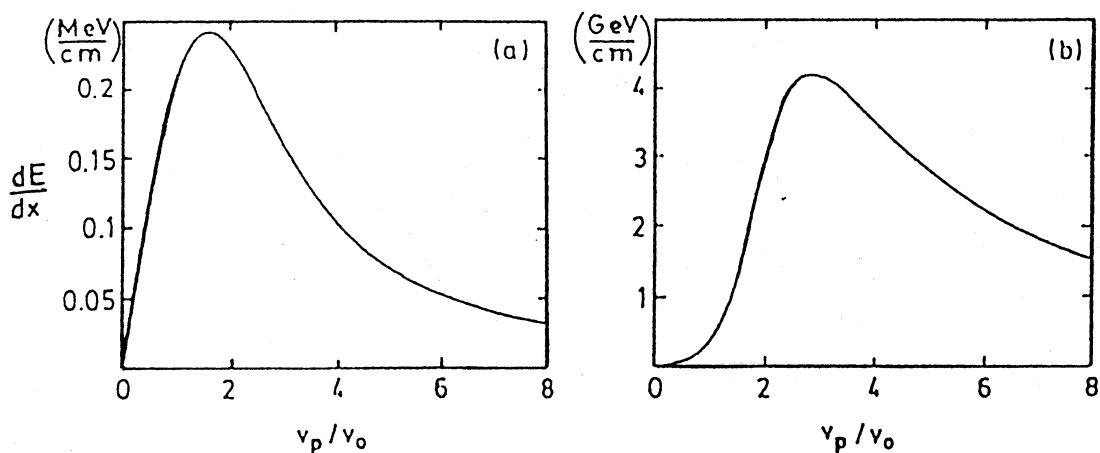


図1 イオン速度 v_p の関数として阻止能。ただし、 $Z_{\text{eff}}=10$, $K_B T=1\text{Ry}$, $v_0 = (K_B T/m)^{1/2}$ で、 $n_0 = 10^{17} \text{cm}^{-3}$ [(a)の場合, $K^2 = 2.7 \times 10^4 \gg 1$] と $N_0 = 10^{22} \text{cm}^{-3}$ [(b)の場合, $K^2 = 0.27 \ll 1$] である。

謝 辞

岡山理科大学電子計算機センターの研究員として, 有限温度および絶対零度の電子プラズマの誘電応答数を利用した種々の計算ができたことに感謝いたします。

参考文献

- (1) T. Peter and J. Meyer-ter-Vehn, Phys. Rev. A 43, 1998(1991).

手書き平仮名認識に関する基礎的検討

工学部・情報工学科 大倉 充

工学部・電子工学科 真野義和

工学部・電子工学科 佐藤 薫

工学部・情報工学科 塩野 充

1. まえがき

平仮名を認識対象とした場合, 認識を困難とする要因の一つとして濁点, 半濁点を有する字種(カテゴリー)の存在が挙げられる。本研究では, 濁点, 半濁点を有するカテゴリーとその他のカテゴリーが分類された場合の認識率の調査を行い, 平仮名全カテゴリーを用いた場合との比較を行う。本研究では認識手法として, 最も基礎的な重ね合せ的手法の一つである単純類似度法を採用した。

2. 実験データ

認識実験には, 電総研作成の手書き漢字データベース ETL-8(B)⁽¹⁾及び ETL-9⁽²⁾に含まれる平仮名71カテゴリーを用いた。これらのデータベースは, 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。ETL-8(B)には1カテゴリーにつき筆記者の異なった160サンプルが, ETL-9には1カテゴリーにつき200サンプルが含まれている。オリジナルの文字パターンの画面次数は63×64であるが, 認識実験では, このオリジナルのデータの他に, オリジナルのデータに対して孤立点除去処理を施し, 1次変換の範囲で画面次数の縮小を行い画面次数32×32としたデータも用いた(以後, このデータを正規化データと記す)。表1に濁点, 半濁点の有無によってグループ化されたカテゴリーの内容を示す。

表1. カテゴリーのグループ分け

濁点, 半濁点を有するカテゴリー (グループ#1: 25カテゴリー)	濁点, 半濁点を有しないカテゴリー (グループ#2: 46カテゴリー)
が, ぎ, ぐ, げ, ご ざ, じ, ず, ぜ, ぞ だ, ぢ, づ, で, ど ば, び, ぶ, べ, ぼ ぱ, ぴ, ぷ, ぺ, ぽ	あ, い, う, え, お, か, き, く, け, こ さ, し, す, せ, そ, た, ち, つ, て, と な, に, ぬ, ね, の, は, ひ, ふ, へ, ほ ま, み, む, め, も, や, ゆ, よ, ら, り る, れ, ろ, わ, を, ん

3. 単純類似度法

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。

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

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。認識は、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標準パターン作成用サンプル（学習サンプル）の対応する要素を全て加え合わせ平均することで得た。

4. 認識実験

認識実験は、

- (i) 平仮名全71カテゴリー
- (ii) 濁点、半濁点を有する25カテゴリー（グループ#1）
- (iii) 濁点、半濁点を有しない46カテゴリー（グループ#2）

の3つの場合について行った。また実験は、オリジナルのデータ及び正規化データの両者を用いて、学習サンプル数を変化させて行った。表2に各実験における学習サンプルの内容と学習サンプル数を示す。なお未知サンプルは、ETL-9の後半100サンプルに固定した。実験では棄却処理を設定せず、全てのサンプルに対して、正読あるいは誤読の判定を行った。

表2. 学習サンプルの内容とサンプル数

データ No.	学習サンプルの内容とサンプル数
1	ETL-8(オリジナルデータ)：前半80サンプル
2	ETL-8(オリジナルデータ)：160サンプル
3	ETL-9(オリジナルデータ)：前半100サンプル
4	ETL-8(正規化データ)：前半80サンプル
5	ETL-8(正規化データ)：160サンプル
6	ETL-9(正規化データ)：前半100サンプル

表3に得られた認識実験結果を示す。表中の値は平均認識率である。本実験ではETL-9に含まれるサンプルを未知サンプルとして採用したために、学習サンプルもETL-9を採用した場合に高い認識率が得られている。また認識手法として単純類似度法を用いたために、文字パターンの位置と大きさを再度正規化したデータを用いた場合の方がより高い認識率が得られている。また3つの実験結果より、グループ#2の場合に最も良好な認識率が得られており、グループ

1 の場合に最も低い認識率が得られたことがわかる。したがってこの結果からは、濁点、半濁点の有無によってカテゴリーを分類することの有効性が明確ではない。そのため、分類した後の 2 つの認識実験で認識されたサンプル数をトータルのサンプル数（未知サンプルの場合 7100 サンプル）で除して認識率を求めた結果を表 4 に示す。分類前で示される認識率は、表 3 に示された平仮名 71 カテゴリーの場合の認識率と同じものである。分類した場合、未知サンプルでは 3 ~ 4 (%) の認識率の上昇が得られている。この結果より、濁点、半濁点の有無によってカテゴリーを分類することの有効性が示されたと思われるが、認識率の上昇自体は大きなものではない。原因としては、濁点、半濁点を有する“は行”のカテゴリーの認識が困難であること、手法として採用した単純類似度法の認識性能の限界が挙げられる。

表 3. 認識実験結果(平均認識率(%))

データ No.	平仮名 71 カテゴリー		グループ # 1		グループ # 2	
	学習	未知	学習	未知	学習	未知
1	79.82	39.79	80.45	45.36	84.46	42.57
2	76.35	41.44	75.68	45.60	81.75	44.87
3	73.04	65.69	72.88	65.80	77.35	71.13
4	85.51	67.77	84.35	63.72	89.54	74.39
5	82.49	69.75	81.28	67.00	87.28	75.85
6	81.66	74.80	80.72	73.52	85.78	81.22

表 4. 認識実験結果(平均認識率(%))

データ No.	分類前		分類後	
	学習	未知	学習	未知
1	79.82	39.79	83.05	43.55
2	76.35	41.44	79.61	45.13
3	73.04	65.69	75.78	69.25
4	85.51	67.77	87.71	70.63
5	82.49	69.75	85.17	72.73
6	81.66	74.80	84.00	78.51

4 むすび

本研究では、手書き平仮名認識の基礎的な検討を行う目的で、濁点、半濁点の有無によってカテゴリーが分類された場合の認識率の調査を行った。認識実験結果より分類することの有効性は示されたが、認識率自体の上昇は低いことが明かとなった。今後は、分類手法、カテゴリーのグループ分け及び認識手法について検討したいと考えている。

参考文献

- (1) 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(V)”,
電総研彙報, 45, 1, 2, pp.49-77(1981).
- (2) 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).

混合金属クラスター錯体の分子軌道計算

——DV- $X\alpha$ 法による $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$) の電子状態の計算

理学研究科・材質理学専攻 坂根 弦太

1. 序論

硫黄架橋不完全キューバン型クラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (A) は、酸性溶液中で金属 M ($\text{M}=\text{Fe}^{1)}, \text{Co}^{2)}, \text{Ni}^{3)}, \text{Cu}^{4)}, \text{Ga}^{5)}, \text{Rh}^{6)}, \text{Pd}^{7)}, \text{In}^{8)}, \text{Sn}^{9)}, \text{Sb}^{10)}, \text{Hg}^{2)}$ を取り込んで Mo_3MS_4 骨格をもつ錯体となる (図 1)。また、取り込まれた金属は硫黄との親和性の大小に依存して他の金属イオンと置き換わる (図 2)。¹¹⁾

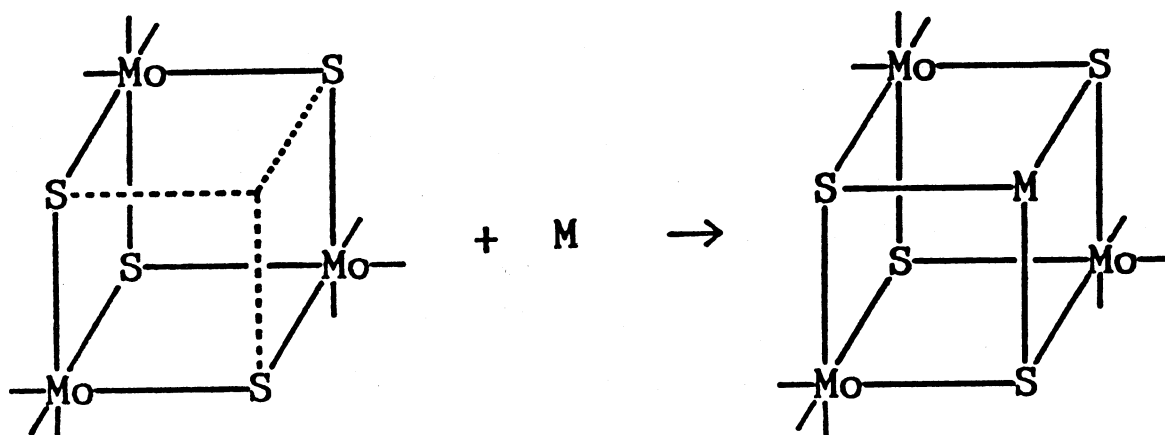


図 1 金属取り込み反応

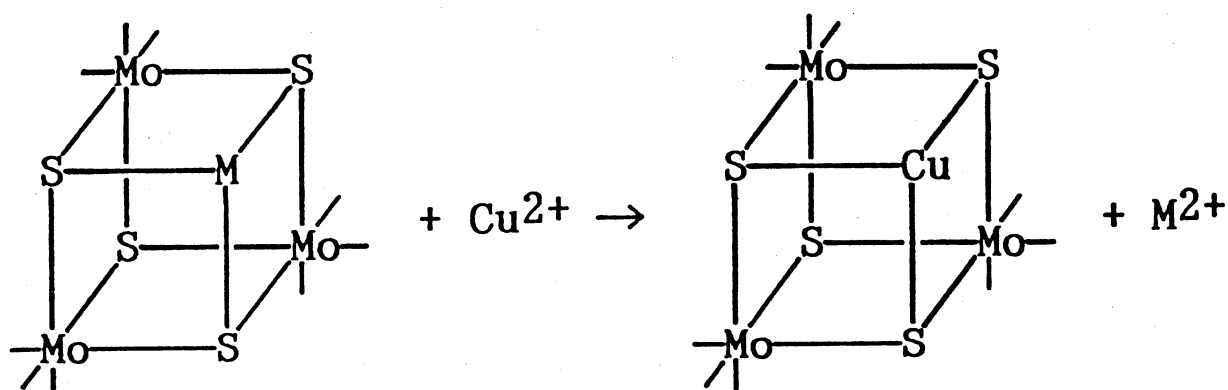


図 2 金属置換反応

一方、Aの架橋硫黄が酸素に置き換わった錯体 $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (B) については、Aのような金属との反応は確認されていない。このAとBの性質の違いについては、それぞれの錯体の電子状態をDV- $X\alpha$ 法により計算し、比較検討している。¹²⁾

今回は計算をさらにすすめ、図 1 の反応でAに鉄が取り込まれた $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (C; 図 3), ニッケルが取り込まれた $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ (D) について、同様にDV- $X\alpha$ 法により電

子状態を計算してみたところ, X線光電子スペクトル, 電子スペクトルおよび磁化率の実測値との比較において, 良い一致がみられた。^{13,14,15)} またそれぞれの最高占有軌道の電子状態から, 有機小分子との反応性についても知見が得られたので報告する。

2. 計算方法

CやDなど重金属をいくつも含む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(現在の計算機能力

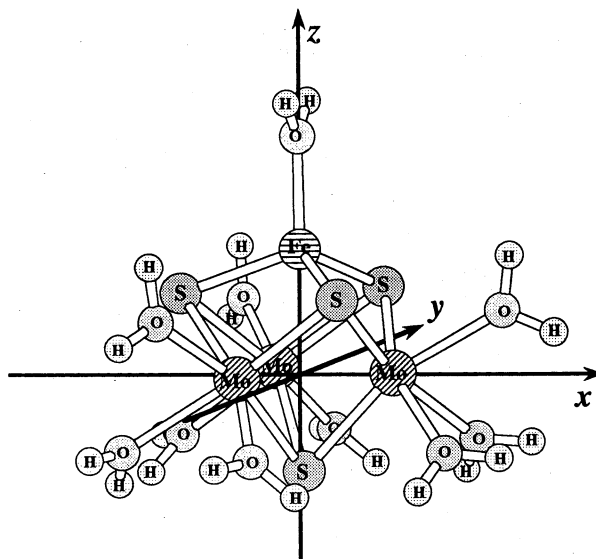


図3 $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}(\text{C})$

では, ほとんど不可能である)。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。¹⁶⁾

$$V_{X\alpha}(r) = -6\alpha \left\{ \frac{3}{8\pi} \rho(r) \right\}^{\frac{1}{3}} \quad \dots\dots (1)$$

$X\alpha$ 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, それほど正確さを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。¹⁷⁾

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

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

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ることなく, 基底関数 ϕ_i として最適な数値関数が使え。

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のFACOM M-380にて計算を行った。

座標はX線構造解析データより求めた結合距離・角度をもとにC, やD, それぞれ C_s 対称を仮定し, Z行列のプログラムを用いて座標を求めた。計算に用いた原子軌道はMo, 1s~5p; Fe

or Ni, 1s~4p; 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の Mulliken Population Analysis により得られた電荷との差が, 0.003電子以下になるまで計算を繰り返した。また実験によると, Cは常磁性を示すことから,¹⁸⁾C, Dの計算にはスピン分極DV-X α プログラムを用いた。

3. 結果

図4, 図5にそれぞれCおよびDの HOMO (最高被占軌道) 近傍のエネルギー準位図を示す(分子軌道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)。Cを計算した結果(図4)にはスピン分極が生じ, これは2電子相当の常磁性の状態である。一方, Dの場合(図5)にはスピン分極は生じず, 反磁性の状態が得られた。C, Dにおいては, 磁気天秤による磁化率の測定が行われており, その観測結果からスピン電子の数は, 2 Kの温度のもとでCが2個, Dが0個と推定されている(図6)。¹⁸⁾現在のところDV-X α 法では計算を行うにあたり, 温度条件に関するパラメータを考慮していないことから, 計算によって得られる電子状態は, 絶対零度における電子状態である。0 Kでも2 Kと同様, スピン電子数は2個と推定され, 計算より得られたスピン電子数は, 実測と良い一致を示していることがわかる。Cにおいて2電子相当のスピン電子が存在することが計算, 実測双方より得られたが, スピン電子が錯体中のどの原子に主に局在しているかをみるために, 上向きスピンの電子密度($\rho\uparrow$), 下向きスピンの電子密度($\rho\downarrow$)の差密度(有効スピン密度; ④式),

$$\Delta\rho\uparrow\downarrow = \rho\uparrow - \rho\downarrow \quad \dots\dots (4)$$

を図7にプロットしてみた。スピン電子がFe原子に局在化していることが視覚的に良くわかる。

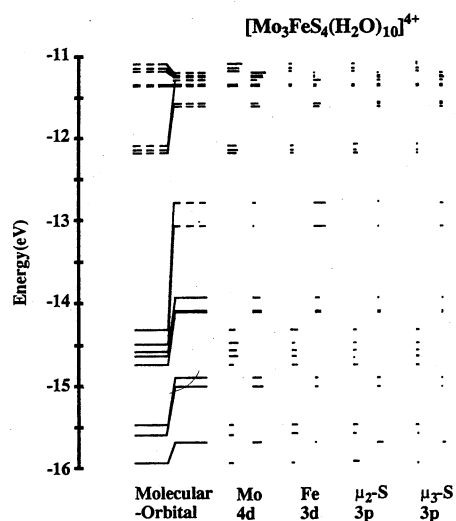


図4 CのHOMO近傍エネルギー準位図

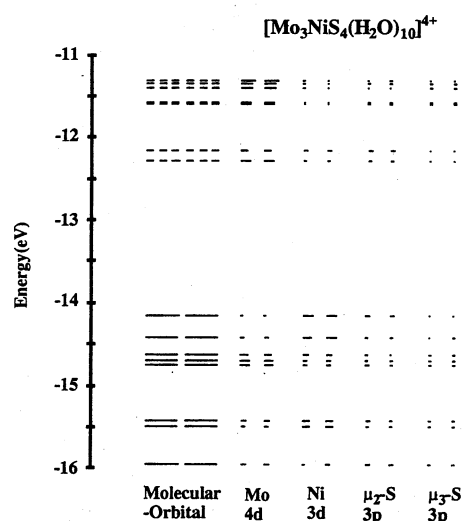
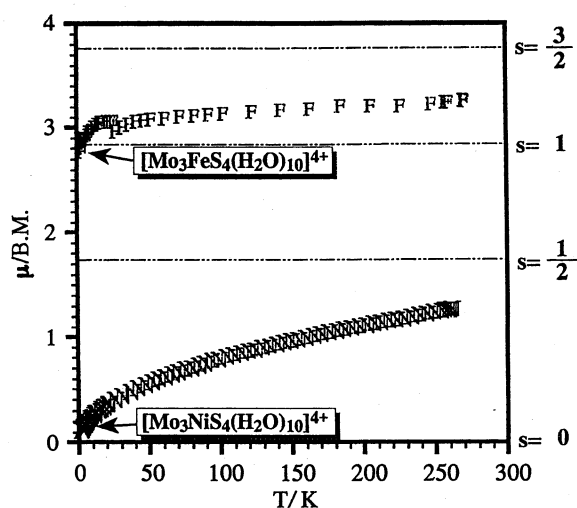
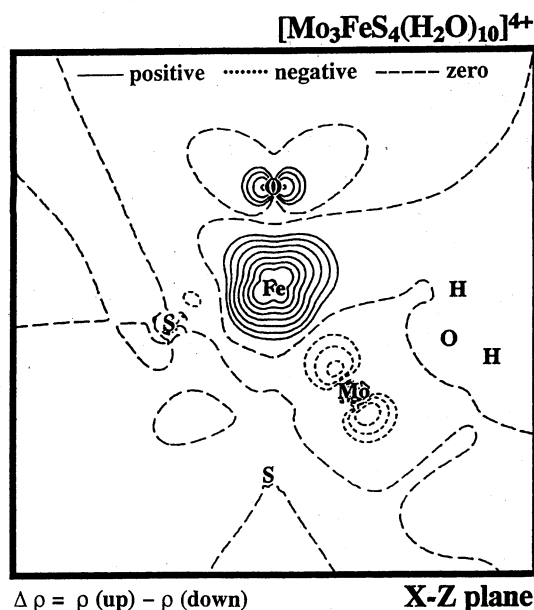


図5 DのHOMO近傍エネルギー準位図

図6 CおよびDの磁化率 (実験値)

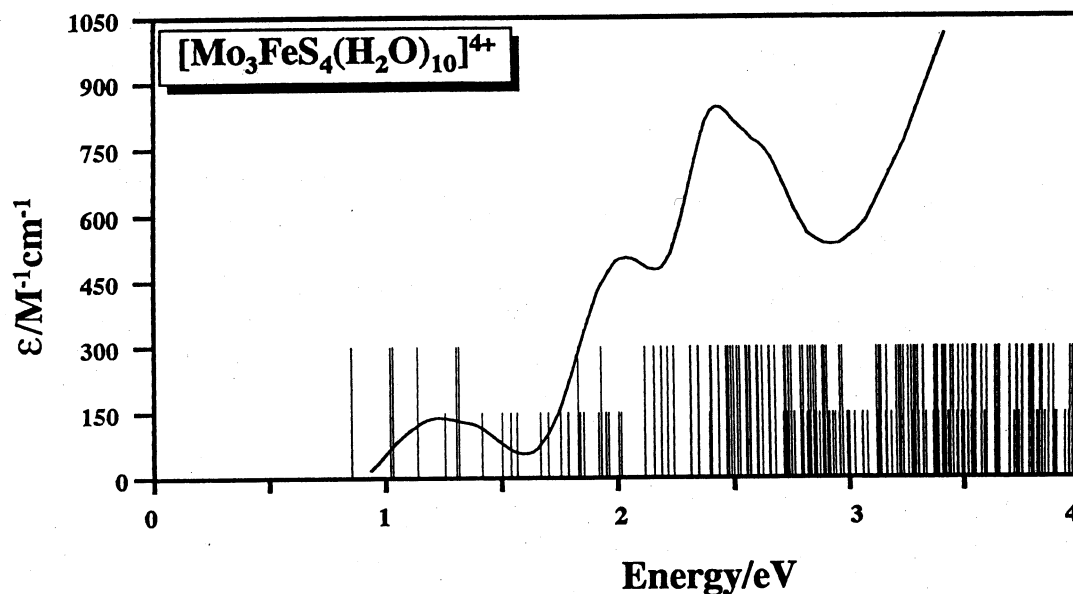
Contour map of charge density

図7 Cの有効スピン密度

電子スペクトル

占有軌道から空軌道間までのエネルギー差から遷移エネルギーを求め、電子スペクトルの実測値との比較を行った。C(図8)およびD(図9)の、計算結果(基底状態における遷移エネルギー)と実測値との比較を示す。なお今回は、遷移確率(振動子強度)の計算はまだ終了していないので、線の長さ(縦軸)は一定に、遷移エネルギー(横軸)に対してプロットしてある。なお、Cはスピン分極しているため、同じスピンへの遷移(スピン許容: 長い線)、違うスピンへの遷移(スピン禁制: 短い線)それぞれをプロットした。

CとDの計算結果を比較してみると、CはDよりも低エネルギー側に遷移がみられ、実測値と一致した傾向が見られる。HOMO および LUMO 軌道成分の原子軌道をみると、HOMO から LUMO への電子遷移に関しては、Cの場合には Mo から Fe への電荷移動が、Dの場合には Ni から Mo への電荷移動がみられ、CとDでは電荷の移動の方向が異なることがわかる。



spin allowed spin forbidden

図8 Cの電子スペクトル

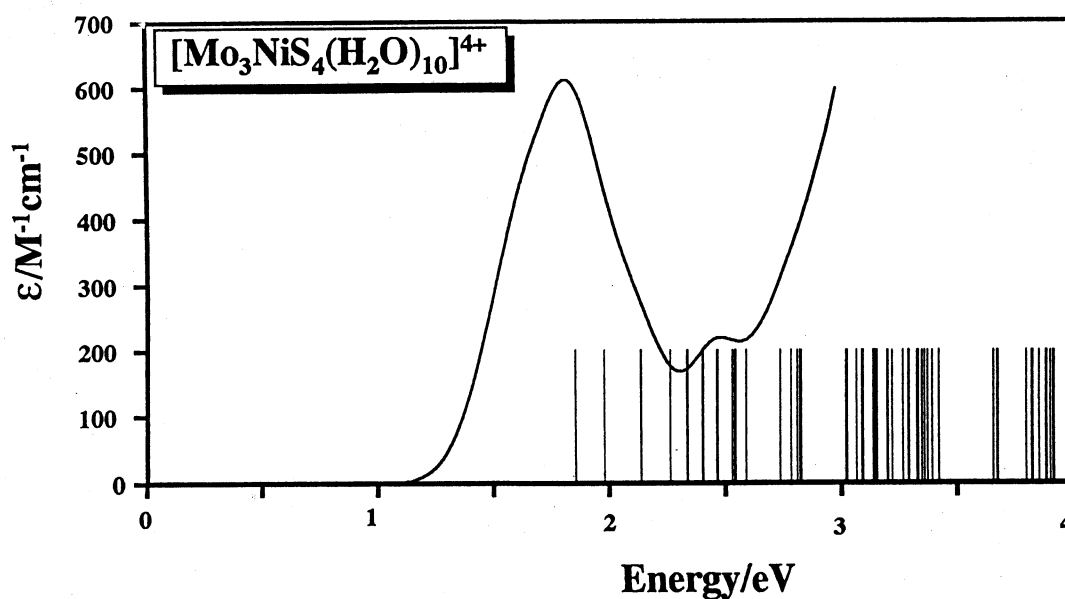


図9 Dの電子スペクトル

X線光電子スペクトル

CおよびDを、p-トルエンスルホン酸を対イオンとしてそれぞれ結晶化した、 $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (C'), $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}] (\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (D')を用いて、XPSの測定を行った。その結果得られた価電子付近のスペクトルと、計算の結果得られた価電子付近のエネルギー準位に光イオン化断面積¹⁹⁾を考慮して Gaussian 関数で描いた曲

線を比較してみたところ(C, C': 図10, D, D': 図11), 実験値(実線)と計算値(1点鎖線および横軸の下のエネギー準位図)は良く一致した。また, 計算では再現されていないピーク(17, 28ev付近)が実測値では存在しているが, これらのピークは, C', D'中の対イオンであるp-トルエンスルホン酸陰イオン(pts^-)のピークであることを, Lipts の XPS 測定結果より確認している。

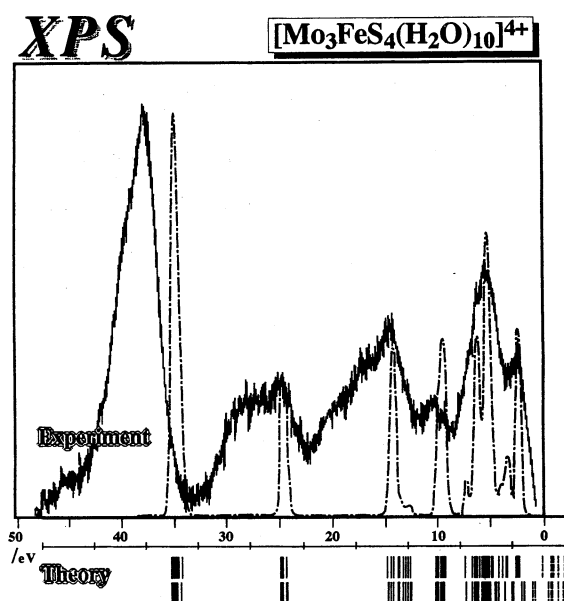


図10 Cの価電子近傍 XPS

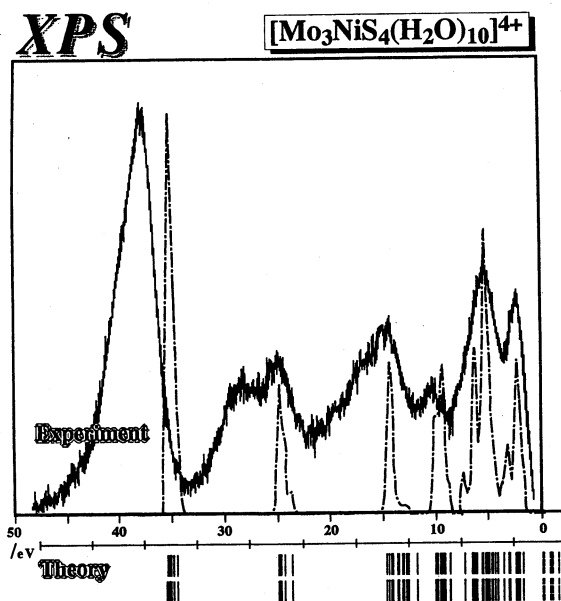


図11 Dの価電子近傍 XPS

最高被占軌道(HOMO)の電子状態

C (図12)およびD (図13)の HOMO の波動関数等高線図を示す。これらを見ると, HOMO において金属—金属間に結合性が見られる。Dでは Ni 原子と配位水のO原子との間に反結合性が見られ, 結合力を弱めていることがわかる。一方, Cでは Fe 原子とO原子との間に σ 結合は見られないが, Fe 原子のZ軸方向に垂直の平面上に広がっている電子雲がO原子の方まで張り出しており, Fe-O間に結合性が認められる。結合次数を見ると(図14), 金属—金属間(Mo-Mo, Mo-Fe, Mo-Ni)に波動関数の重なりが認められるが, その大きさは, 金属—硫黄間の結合の約1/4から1/3ほどの大きさであり, あまり強い結合ではないことがわかる。HOMO においては上記のように, 金属(Fe, Ni)と配位水との間の電子状態が異なっているが, Fe-O および Ni-O の結合次数を比較してみると(図14), 双方に大差はなくさらに検討が必要である。

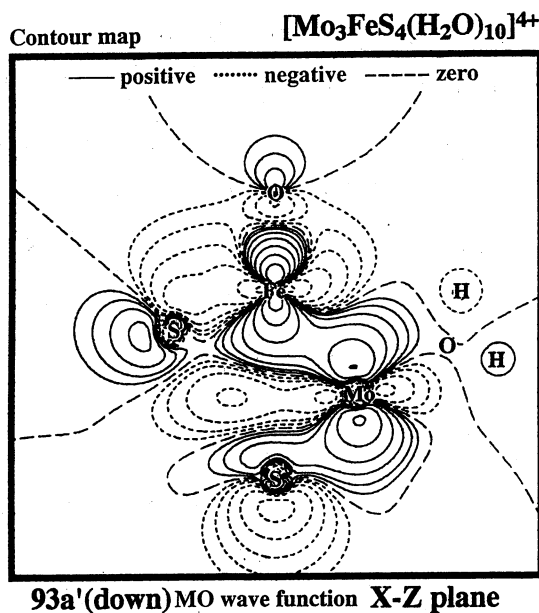


図12 Cの HOMO 波動関数等高線図

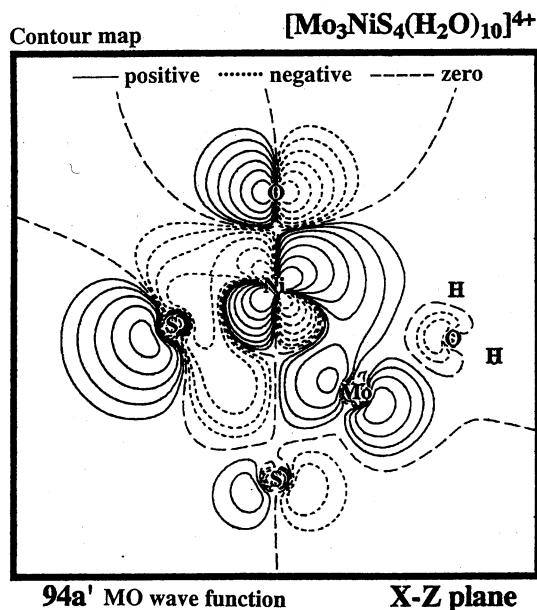


図13 Dの HOMO 波動関数等高線図

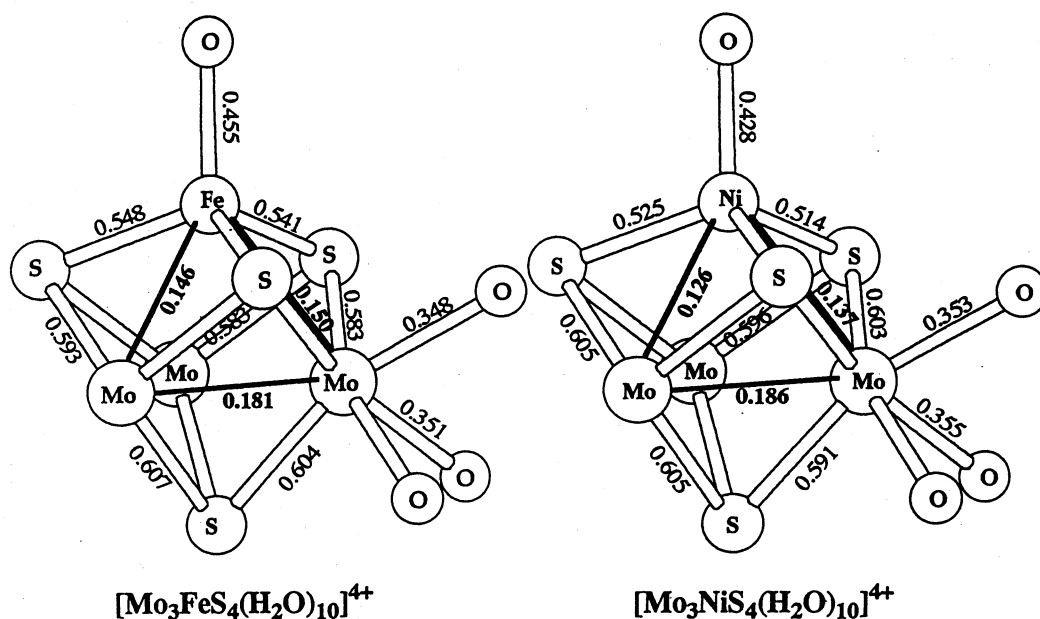


図14 CおよびDの結合次数

小分子との反応性

C, Dは構造的には非常に良く似ているが, 小分子に対する反応性は大きく異なっている。このことを HOMO の軌道の原子軌道成分から考察することにする。一般に, CO, C₂H₄ といった小分子が金属に配位する場合, 小分子から金属への供与と同時に, 金属から小分子への逆供与が起こり, 結合軌道を形成すると考えられている。そのため, クラスターの HOMO における電子状態を調べることは小分子との反応性を考える上で重要である。Cの場合, Mo-4d (占有率; 48.4%), Fe-3d (占有率; 27.2%) が主な原子軌道成分であり, 占有率は4つの金属原子

に分散している。Fe 原子に注目してみると, $3d_z^2$ が主な軌道成分であり, HOMO における占有率も27%と小さい(図15)。それに対して D の場合, HOMO の成分は Ni- $3d$ (占有率; 58.5%) 軌道に集中しており, その中でも Ni- d_{xz} 軌道の占有率が46%と大きな比率を占めている(図16)。次に, 小分子 (C_2H_4 , C_2H_2 , CO) の LUMO における電子雲の広がりをもてみる(図17) と, C における Fe の d_z^2 軌道では互いに軌道の重なりを作ることが出来ず, 結合軌道が形成されないことがわかる。逆に, D における Ni の d_{xz} は軌道の小分子の LUMO との軌道の重なりを作りやすく, 逆供与による結合軌道を形成しやすいと考えられる。なお, 小分子の分子軌道は CAChe²⁰⁾ プログラム内の EHMO 法によって求めた。

また, クラスタ中のニッケル部位での小分子との反応性は, モリブデン・ニッケルクラスター錯体 D よりも, ^{21,22)} モリブデンの一部または全部がタングステンに置き換わった(モリブデン・) タングステン・ニッケルクラスター錯体の方がより活性であるという報告がある。^{23,24,25,26)} 一連のニッケル・アクアクラスター錯体 $Mo_{3-n}W_nNiS_4^{4+}(aq)$ ($n=0\sim3$) の XPS による Ni- $2p_{3/2}$ の結合エネルギーを見てみると, タングステンの数が増えるにつれて結合エネルギーが小さくなっているのがわかる(図18)。このことから, タングステンが増えるに従ってニッケルの電子密度が高くなっていくことが予想され, 逆供与によるニッケルと小分子との結合力が強くなっていくと考えられる。

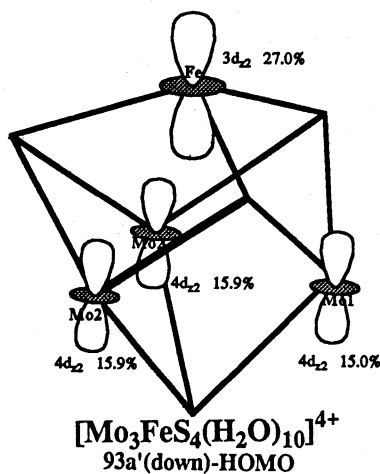


図15 C の HOMO の構成原子軌道の占有率と形状

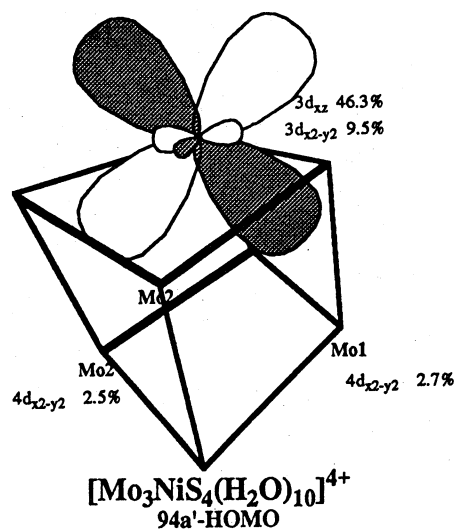


図16 D の HOMO の構成原子軌道の占有率と形状

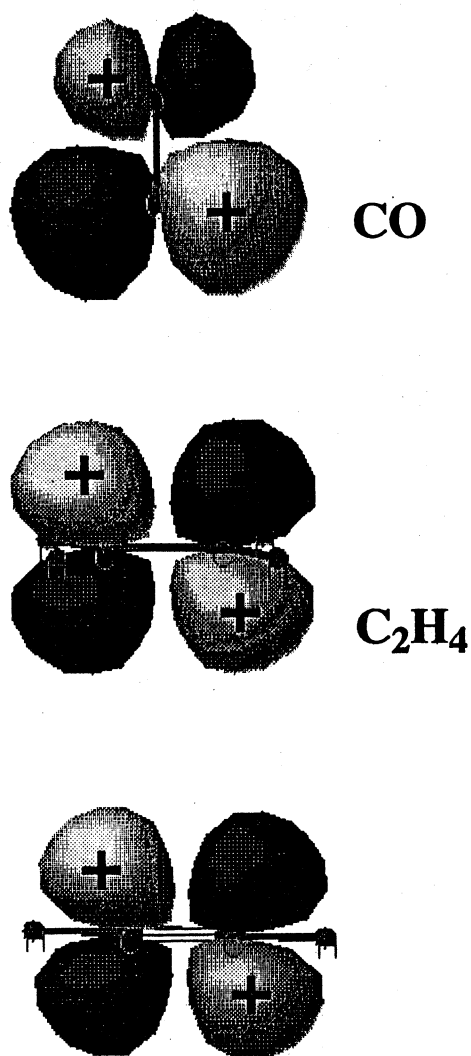


図17 EHMO 法による CO, C₂H₄, C₂H₂ の最低非占有軌道 (LUMO) の電子雲の広がり

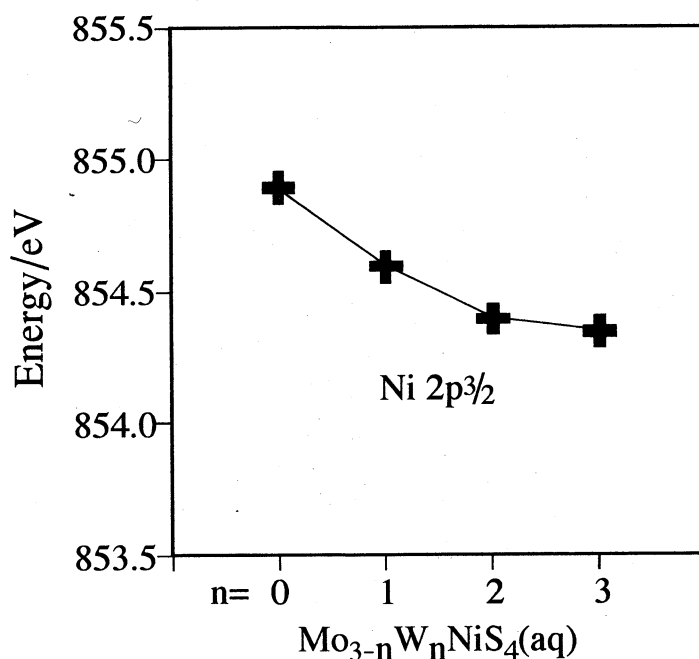


図18 XPS による Mo_{3-n}W_nNiS₄⁴⁺(aq) (n=0~3) のNi- 2 p_{3/2}の結合エネルギー

4. 文献

- 1) T. Shibahara, H. Akashi, and H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1342(1986).
- 2) T. Shibahara, H. Akashi, M. Yamasaki, and K. Hashimoto, *Chem. Lett.*, 689(1991).
- 3) T. Shibahara, M. Yamasaki, H. Akashi, and T. Katayama, *Inorg. Chem.*, **30**, 2693(1990).
- 4) T. Shibahara, H. Akashi, and H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3313(1988).
- 5) 坂根弦太, 成瀬義幸, 辻 直樹, 筒井雅文, 柴原隆志, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, 1 A10(1992).
- 6) 赤司治夫, 宇喜田修, 磯辺 清, 柴原隆志, 第43回錯体化学討論会講演要旨集, 1 P69(1993).

- 7) T. Murata, H. Gao, Y. Mizobe, F. Nakano, S. Motomura, T. Tanase, S. Yano, and M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 8287(1992).
- 8) G. Sakane, and T. Shibahara, *Inorg. Chem.*, 32, 777(1993).
- 9) H. Akashi, and T. Shibahara, *Inorg. Chem.*, 28, 2906(1989).
- 10) T. Shibahara, K. Hashimoto, and G. Sakane, *5 th Int. Conf. on Bioinorg. Chem. Abstr.*, D047(1991), Oxford, UK.
- 11) T. Shibahara, T. Asano, and G. Sakane, *Polyhedron*, 10, 2351(1991).
- 12) G. Sakane, T. Shibahara, and H. Adachi, to be published.
- 13) 坂根弦太, 柴原隆志, 足立裕彦, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, 2 BP11(1992).
- 14) 成瀬義幸, 坂根弦太, 柴原隆志, 足立裕彦, DV-X α 研究協会会報, 6, 135(1993).
- 15) 坂根弦太, 柴原隆志, 足立裕彦, DV-X α 研究協会会報, 6, 147(1993).
- 16) J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 81, 385(1951).
- 17) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 45, 875(1978).
- 18) 赤司治夫, 小林はな子, 瓜生典清, 柴原隆志, 第39回錯体化学討論会講演要旨集, 1 B05(1989).
- 19) J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc.*, 8, 129(1976).
- 20) "Computer Aided Chemistry", ソニーテクトロニクス社.
- 21) T. Shibahara, S. Mochida, and G. Sakane, *Chem. Lett.*, 89(1993).
- 22) 坂根弦太, 餅田新一, 兵藤行英, 柴原隆志, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, 3 C13(1992).
- 23) 渡瀬隆美, 山崎幹緒, 石垣よしみ, 本畠明美, 柴原隆志, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, 1 AP02(1992).
- 24) 山本武宏, 渡瀬隆美, 柴原隆志, 日本化学会第66秋期年会講演予稿集, 3 C217(1993).
- 25) 山本武宏, 川本淳子, 坂根弦太, 柴原隆志, 第43回錯体化学討論会講演要旨集, 1 P20(1993).
- 26) 渡瀬隆美, 山手 学, 坂根弦太, 柴原隆志, 第43回錯体化学討論会講演要旨集, 2 A07(1993).

学外発表学術論文及び学会発表論文

太字は専任教員を示す
(発表期間：1993年4月～1994年3月)

学術論文

- 宮地功：AHPによるコンピュータ実習の報告書の定量的評価と分析，教育情報研究，Vol.9，No.1，pp.15-22 (1993).
- 梶浦文夫，宮地功：MS-DOS用体験学習型CAIシステムの開発，CAI学会誌，Vol.10，No.4，pp.185-194 (1993).
- 宮地功，岸誠一，小孫康平：間隔尺度測定に基づいたソシオメトリックテストの提案と分析システムの開発，教育情報研究，Vol.9，No.2，pp.33-44 (1994).
- 宮地功：メンバーシップ関数による教師の評価基準の構造の推定—書道作品の講評について—，日本ファジィ学会誌，Vol.6，No.1，pp.211-220 (1994).
- Z. F. Mateo, **Y. Odaka**, Y. Tanaka : *Sensitivity analysis in factor analysis regression*, Journal of the Japanese Society of Computational Statistics, Vol.6, No.1. p. 11-24 (1993.12).
- Y. Odaka**, Z. F. Mateo, Y. Tanaka : *New functions in SAF/B version II-sensitivity analysis in factor analysis in basic*, Bulletin of the international statistical institute, contributed papers, Book 2, pp.247-248 (1993.8).
- Z. F. Mateo, **Y. Odaka**, Y. Tanaka : *Influence and variable selection in factor analysis regression*, Proceedings of the asian conference on statistical computing, pp. 160-163 (1993.10).
- Y. Tanaka, K. Inoue, S. Watadani, **Y. Odaka** : *Sensitivity analysis : Recent advance in methodologies and software*, Proceedings of the asian conference on statistical computing, pp.235-236 (1993.10).
- S. Watadani, **Y. Odaka**, K. Ioue, Y. Tanaka : *Sensitivity analysis in factor analysis : a comparison between two approaches to maximum likelihood factor analysis*, Proceedings of the asian conference on statistical computing, pp.252-255 (1993.10).
- Z. F. Mateo, **Y. Odaka**, Y. Tanaka : *Sensitivity analysis in alpha factor analysis*, Japanese Journal of Biometrics, Vol.14, pp.1-15 (1993.9).

学会発表論文

- 梶浦文夫, 宮地功: 自習用体験学習型 CAI システムの開発, 日本科学教育学会第17回年会論文集, pp.247-248 (1993).
- 宮地功: 算術代入文用 CAI による学習効果, 日本科学教育学会第17回年会論文集, pp.299-300 (1993).
- 宮地功: ドリル型 CAI を用いた自習による学習効果, 日本教育工学会第9回大会講演論文集, pp.352-353 (1993).
- 宮地功: FSM 手法によるソシオグラムの提案, 電子情報通信学会技術研究報告, Vol.93, No. 294, pp.29-36 (1993).
- 宮地功: 教育評価への AHP の適用, 日本オペレーションズリサーチ学会秋季研究発表会アブストラク集, pp.216-217 (1993).
- 宮地功, 岸誠一: 道徳授業の学習効果の測定, 日本科学教育学会研究会研究報告, Vol.8, No. 3, pp.57-62 (1993).
- 宮地功, 岸誠一: 児童の工作技能の実態についての分析, 日本教育工学会研究報告集, Vol.94, No.2, pp.129-132 (1994).
- 岸誠一, 三垣仁美, 宮地功: 音楽の鑑賞教育におけるパソコンの活用, 日本教育工学会研究報告集, Vol.94, No.2, pp.141-144 (1994).
- Z. F. Mateo, Y. Odaka, Y. Tanaka: Sensitivity analysis in factor analysis regression: A numerical study, 第7回日本計算機統計学会論文集, pp.67-70 (1993. 5).
- 岩崎彰典, 疋田光伯, 仲川勇二, 成久洋之: モジユラ法の非線形計画問題への適用, 京都大学数理解析研究所「最適化理論と数理解析」, (1993年12月).
- 大江貴司: 対数ポテンシャルの逆問題の解法について, 第2回先端技術における数理解析, (1993年8月).
- 大江貴司, 大中幸三郎: 複数個の点ソースに対する対数ポテンシャルの逆問題, 日本機械学会逆問題解析手法とその応用に関する研究調査分科会第9回委員会, (1993年10月).
- 大江貴司, 大中幸三郎: 対数ポテンシャル逆問題に対する離散フーリエ変換を用いた点ソースの個数推定法, 日本機械学会 平成5年度材料力学部門講演会, (1993年11月).
- 大江貴司, 大中幸三郎: 複数個の点ソースに対する対数ポテンシャルの逆問題の部分境界データに基づく数値解法, 第43回応用力学連合講演会, (1994年1月).