

I S S N 1341—6839

情報処理センター
研 究 報 告

The Bulletin of the Information Processing Center

第 16 号

(1995. 3)

岡山理科大学

Okayama University of Science

岡山市理大町 1 — 1

Tel (086) 252—3012 (直)

目 次

1. 客観テスト形式ドリル型 CAI の開発と利用		
情報処理センター	宮 地 功	1
2. 代理制約法を用いた多次元非線形ナップザック問題の解法		
情報処理センター	岩 崎 彰 典	11
3. A Note on Number Identification of Point Masses in an Inverse Logarithmic Potential Problem		
情報処理センター	大 江 貴 司	19
4. ナノスケール結晶の X 線回析シミュレーション		
理学部・化学科	林 宏 哉	25
	池 内 敏 眞	
	嶋 川 守	
5. 硫黄および酸素の架橋をもつ混合金属キューバン型インジウム・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	31
6. 固気および固液界面における吸着層の構造解析		
理学部・化学科	森 重 国 光	35
7. クラスターイオンと固体との相互作用		
理学部・応用物理学科	山 村 泰 道	39
8. 有限温度プラズマのイオンに対する阻止能		
理学部・応用物理学科	金 子 敏 明	51
9. 原子衝突シミュレーション		
—化合物結晶中での range straggling と energy straggling—		
理学部・応用物理学科	中 川 幸 子	57
10. 高圧気液平衡の計算機シミュレーション		
工学部・応用化学科	宮 野 善 盛	59
11. ハイパートリトンの性質とハイペロン—核子相互作用		
理学部・共通講座	宮 川 和 也	63
12. 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) 表面の多層緩和の評価の可能性		
理学部・共通講座	竹 内 渉	67

13. 硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$) の電子状態	
理学研究科・材質理学専攻	坂 根 弦 太 -----79
14. 重イオンクラスター衝撃核融合の可能性	
理学研究科・材質理学専攻	村 本 哲 也 -----87
15. 専任教員の発表した学術論文および学会発表論文	-----99
16. 平成6年度 計算機稼動報告書	-----101

客観テスト形式ドリル型 CAI の開発と利用

情報処理センター 宮 地 功

ワープロを利用して CAI 教材を作成して、その教材を提示するドリル型 CAI システムを開発した。ワープロが使えれば、このシステム用の CAI 教材はだれにでも手軽に短時間に作成できる。いくつかの CAI 教材を作成し、これを実際に授業の中で利用し学習効果を調べた。CAI 学習と定期試験の得点を比較すると、平均正答率の上昇は約20%であり、平均学習伸び率は約33%であった。実施後に学生に回答してもらったアンケート結果は、本 CAI に対して良好な評価を示した。

キーワード: ワープロ, ドリル型 CAI システム, 客観テスト, 学習効果, BASIC, FORTRAN, 初等力学

1. はじめに

多くの CAI 教材作成システムが開発され、市販もされている。しかし、従来の CAI 教材作成システムでは、CAI 教材が作成できるようになるまでに相当の時間がかかる。実際の教材を作成するのに相当長時間が必要である。更に、教材のミスや不具合を修正するのは大変困難が、作成するときと同様に時間が長くなる。そのような点を考慮して、だれにでも手軽に短時間で CAI 教材を作成できるシステムとして、ワープロを利用して CAI 教材を作成して、その教材を提示する CAI システムを開発した。既にテキストファイルで蓄積された教材データベースがあれば、CAI 教材の作成に利用することが可能である。

最近5年間にいくつかの CAI システムとその教材を開発し、利用してきた^(5,6,10,11,13)。開発した様式はドリル型、チュートリアル型、情報検索型などである。ドリル型としては問題が客観テスト形式と記述テスト形式の両システムを開発している。これらを客観テスト形式ドリル型 CAI システムと記述テスト形式ドリル型 CAI システム⁽²⁰⁾と呼ぶ。その CAI 教材として、BASIC 編^(2,3,4)、FORTRAN 編⁽¹⁾、初等力学編を作成している。その一部を情報処理センターのプログラム相談室に置いて自由に使ってもらってきた。また、ドリル型 CAI の BASIC 編と FORTRAN 編は授業の中で利用している^(7,9)。BASIC 編については学習履歴を分析し、その学習効果について報告した^(8,12,13,14,15,16,17)。

通常講義は集団教育がなされる。その集団教育に個別教育を適切に取り入れて展開すれば、学習効果が向上すると思われる。個別学習を取り入れることによって、各学習者に適切な教育ができるようになる。個別学習を講義の中に取り入れることによって、上位と下位の者の進度を調節したり、理解が余り進まない者に理解を深めたりできる。このような授業形態では個別

学習に配分できる時間は90分授業の中の10~20分程度となる。このような目的に適した教材としては、ドリルをしてわからなければ、説明するようなCAI教材が適当であると思われる。

以下では、開発した客観テスト形式ドリル型CAIシステムと教材の作成法を述べる。実践した例の学習効果について報告する。

2. 客観テスト形式ドリル型CAIシステム

ここでは、開発したCAIの中の客観テスト形式ドリル型について説明する。これは知識や学力を定着させるために反復練習できるCAIシステムである。CAI教材は教科書の章あるいは節に相当するいくつかの分野に分けて^(1,2,3,4)、各分野ごとに学習できるようにしている。ただし、このドリル型CAIにおいて教材とは問題と解説教材を意味している。

いくつか作成した教材の中で、最も良く利用しているBASIC編に基づいて説明する。システムの実行の流れを図1に示す。この図に従って流れを説明する。まず、教材名ファイルから教材名を読んで、初期画面の上中央に「BASIC言語のための客観テスト形式ドリル型CAIシステム」と表示し、最下行に「リターンキーを押して下さい」と表示する。リターンキーを押すと「初めて学習するのですか(y/n)」と尋ねてくる。yかnを入力すると、「名前を入力して下さい」と表示する。yの場合、新しく学習履歴ファイルを作り、nの場合、既存の学習履歴ファイルをオープンする。学習者が名前を入力すると、学習履歴ファイルを開く。分野メニューファイルから分野名を読んで、図2のような「分野メニュー」を表示する。学習者が実施したい分野の番号を入力する。次に「問題数メニュー」を表示し、3種類の実施したい問題数のいずれか

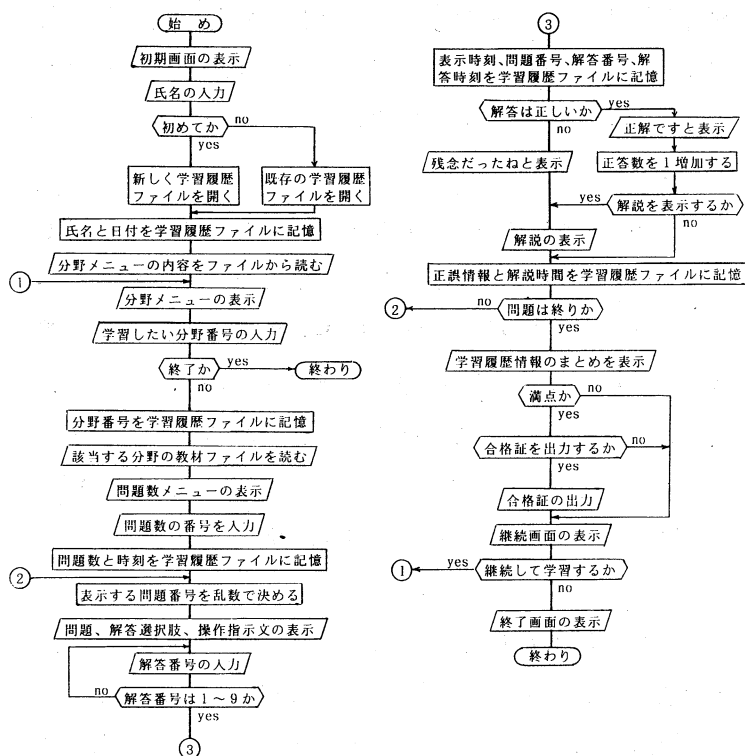


図1 CAIシステムの処理の流れ

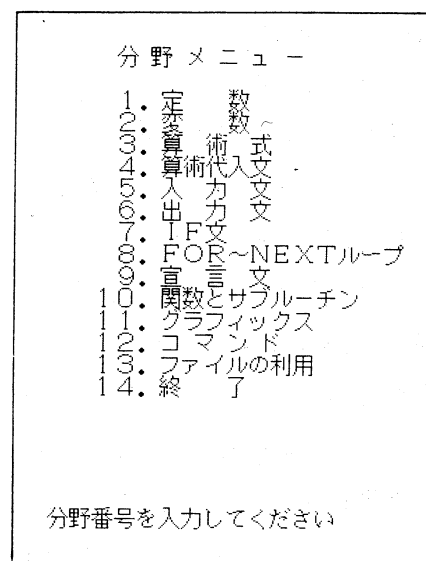


図2 分野メニュー

を選択する。

図3のような画面が表示される。上から順に提示番号(緑色), 問題文(黄色), 解答選択肢(空色), および操作指示文(赤色)が表示される。これらの文字はかっこ内に示した色にして区分されやすいように表示した。問題文と選択肢の間は1行空けて表示する。操作指示文は最下行に表示される。解答を入力すると正誤判定をする。正答の場合, 「正解です」(白色)と画面の最下行に表示し, 得点を加算し, 「解説を読みますか(y/n)」と表示する。誤っていた場合, 「残念だったね」(紫色)と画面の最下行に表示した後, 解説文(白色)が選択肢の次の行から操作指示文の上の行までに図4のように表示される。解説文が長くて画面の残りの行だけでは表示できない場合, 「リターンキーを押して下さい。1行ずつスクロールします。」と表示する。

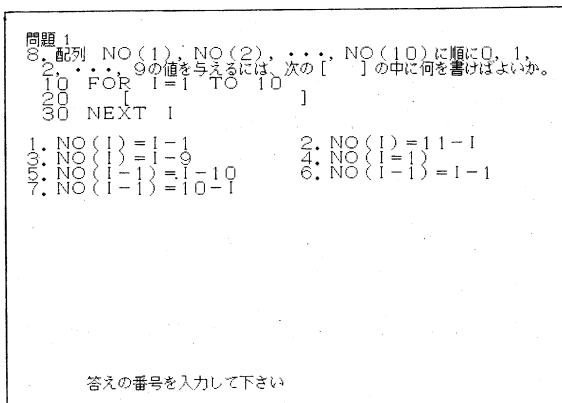


図3 画面構成の例

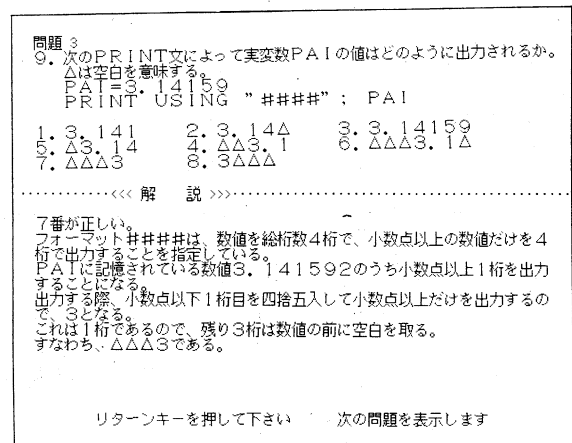


図4 解説を表示した画面の例

最下行に「リターンキーを押して下さい。次の問題を表示します。」と表示する。リターンキーを押すと次の問題提示に移る。設定した問題数をすべて提示し, 学習が終了すると, 学習履歴情報のまとめとして名前, 実施日, 分野, 問題数, 正解数, 正解率, 開始時刻, 終了時刻, および所要時間を表示する。その後, すべてに正解した場合, 「合格証を出力しますか(y/n)」と尋ねてくる。yまたはnと入力する。次に「継続して学習しますか(y/n)」と表示する。yと入力すると子供の顔を表示し⁽²⁾, 最下行に「リターンキーを押して下さい」と表示する継続画面になる。続いてリターンキーを押すと分野メニュー画面に変わる。ここで, nと入力すると終了画面になる。終了画面は20個の星を点滅させて, 「今日の学習は終わりました。お疲れさまでした。また, 学習しましょう。」とメッセージを表示する。

学習者の名前, 実施日, 分野番号, 実施する問題数, 問題を表示した時刻, 解答を入力した時刻, 選択した解答番号, 正誤判定などの情報は学習履歴ファイルに記憶する。実施する時刻を乱数列の種にすることによって, 学習するたびに学習者ごとに出現される問の順番が変化するように工夫してある。教育関係者がよく利用している, グラフィック機能が簡単に利用できる, 処理速度は余り速くなくてもよい, 他の学校でも利用できるなどの条件を考慮して, MS-

DOS上でN88BASICを用いてCAIシステムを開発した。

3. 作成した学習教材

教材ファイルはMS-DOSテキストファイルとして作成する。MS-DOSのテキストファイルが作成できれば、どのワープロを利用しても構わない。教材ファイルは分野ごとに別々のファイル名で登録する。その1つの問題の内容は68桁×37行からなる。この桁数は実際に教材をワープロで作成する場合の都合、表示した場合の見やすさなどから決定した。また、行数は必要最低限にし、問題教材の最大行数から次のような構成にした。かっこの中に行数を示す。問題文(1~7行)、解答選択肢(1~8行)、正解選択肢番号(1行)、平均正答率(1行)、弁別指数(1行)、実質選択肢数(1行)、問題番号(1行)、解説文(1~17行)から構成される。上に示した最大行数より少ない場合、それぞれの最大行数まで改行しておく。平均正答率、弁別指数、および実質選択肢数はこのまま教材データベースになるようにするためにこれまでにCAI教材によって学習した履歴を分析した結果を入力してある。具体的なデータがない場合、0.5、0.0、4.0などの適当な値を入力しておけばよい。将来、問題の蓄積が進み、学習者の学力に合う問題が出題できるようになったときに利用する予定があるために入れてあり、現在のシステムではまだ利用していない。

作成した学習教材は、表1に示すBASIC入門用、表2に示すFORTRAN入門用、表3に示す初等力学用であり、それぞれの内容の理解を確実に向上させるためのドリル型CAI教材である。これらの教材は、客観テスト形式の問題を解くことによって、それぞれの内容が学習できる。解説文は平均約9.6行であり⁽¹⁷⁾、図4に示すように豊富に繰り返し入れたので、復習、自習、小テストなどに利用できる。各分野は基礎的な問類について10問ずつで構成されている。

表1 BASIC入門用CAI教材の内容

No.	分野名	内 容	記憶容量 (byte)
1	定数	整数, 実数, 倍精度, 文字型	8319
2	変数	整数, 実数, 倍精度, 文字型	11926
3	算術式, 文字式	演算子, 演算順序, 式の表現	6703
4	代入文	算術代入文, 文字代入文	7043
5	入力文	READ, DATA, INPUT	7918
6	出力文	PRINT, PRINT USING	9427
7	判断と飛び越しループ	関係式, IF~THEN, GOTO	8186
8	FOR~NEXTループ	FOR, NEXT, 制御変数	9443
9	宣言文	DIM, DEFINT, DEFSGN, DEFDBL	8526
10	関数とサブルーチン	DEF FN, GOSUB, RETURN	8501
11	グラフィックス	LINE, LOCATE, CIRCLE, PAINT, PSET, CLS	9258
12	コマンド	LIST, LOAD, RUN, SAVE, FILES, RENUM, AUTO	11611
13	ファイルの利用	OPEN, CLOSE, PRINT#, INPUT#, FIELD, GET#	12286

表2 FORTRAN入門用CAI教材の内容

No.	分野名	内容
1	電子計算機の概要	歴史, 装置の構成, 言語, 情報の表現, 演算の仕組み
2	プログラミングの基礎	処理手順, 流れ図, コーディング, プログラミング, 制御構造
3	定数	定数の整数型, 実数型, 文字型
4	変数	変数の整数型, 実数型, 文字型
5	算術式	演算子, 演算順序, 式の表現
6	算術代入文	算術代入文
7	編集記述子	E形, F形, I形, A形, X形編集記述子
8	READ文	READ文, FORMAT文, 入力並び
9	WRITE文	WRITE文, FORMAT文, 出力並び
10	関係式	関係演算子
11	IF文	IF文, GO TO文
12	ブロックIF文	ブロックIF文, ELSE IF文, ELSE文, END IF文
13	DO文	制御変数, 初期, 終値, 増分パラメータ
14	DOループ	DO文, CONTINUE文
15	DO型並びWRITE文	DO型並びWRITE文
16	組込み関数	SIN, COS, SQRT, EXP, ALOG, MOD
17	文関数	文関数定義文, 関数名, 仮引数
18	関数副プログラム	FUNCTION文, RETURN文
19	サブルーチン	SUBROUTINE文, RETURN文, CALL文
20	宣言文	DIMENSION, COMMON, CHARACTER, INTEGER, DATA文
21	総合問題	総合問題

表3 初等力学用CAI教材の内容

No.	分野名	内容
1	等速直線運動	速さ, 変位, x-t線の傾き, v-t線の面積
2	等加速度運動	平均の速さ, 加速度, x-t線の傾き, v-t線の面積
3	ベクトルとスカラー	ベクトル量, スカラー量, 合成, 分解
4	落下運動	重力加速度, 投げ上げ, 投げ下げ
5	放物運動	初速度の分解, 最高点到達時刻, 水平到達距離
6	運動の法則	慣性法則, 力質量加速度の法則, 作用反作用の法則
7	力の釣り合い	作用点, 作用線, 力の合成, 力の分解, 分力
8	摩擦力	静止摩擦係数, 運動摩擦係数, 摩擦角
9	円運動と万有引力	角速度, 周期, 向心力, ケプラーの法則, 万有引力
10	単振動	単振動, フックの法則, 単振り子, 周期
11	弾性力	圧力歪, 弾性塑性, 伸び弾性, ずれ弾性, 体積弾性
12	慣性力	慣性力, 水平運動の慣性力, 鉛直運動の慣性力
13	運動量と力積	運動量, 力積, 運動量保存法則, 衝突係数
14	剛体に働く力	質点, 剛体, 平行力, 力のモーメント, 偶力, 合力
15	静止流体	パスカル原理, 密度, アルキメデス原理, ボイル法則
16	流体の運動	連続の法則, ベルヌーイ定理, トリチェリーの定理
17	仕事と仕事率	仕事, 仕事率
18	仕事と力学的エネルギー	位置エネルギー, 運動エネルギー
19	力学的エネルギーの保存則	力学的エネルギー保存法則
20	単位と次元	単位, 単位系, 次元, 単位の換算

4. 学習効果

これまでに授業でCAI教材「BASIC 入門用」を利用した学習者数は1991年28人, 1992年79人, 1993年92人, 1994年85人であり, 合計284人である。情報処理センター内で自由に利用した学習者数は1991~1994年の間に約200人である。他の教材も同程度に利用されている。

情報処理言語教育において実施している授業の流れは, 講義として問題解析, アルゴリズム, 文法事項, プログラムを説明する。CAI学習した後, 演習として例題を参考にして各自異なるプログラムを作成する。そのような位置付けで利用したCAI教材「BASIC 編」は授業の中で1週間に1分野ずつ利用した。授業で利用した結果を説明する。13分野について平均得点を図5に○印で示す。1分野当たりの平均は6.17点であった。その範囲は4.5~7.5点である。

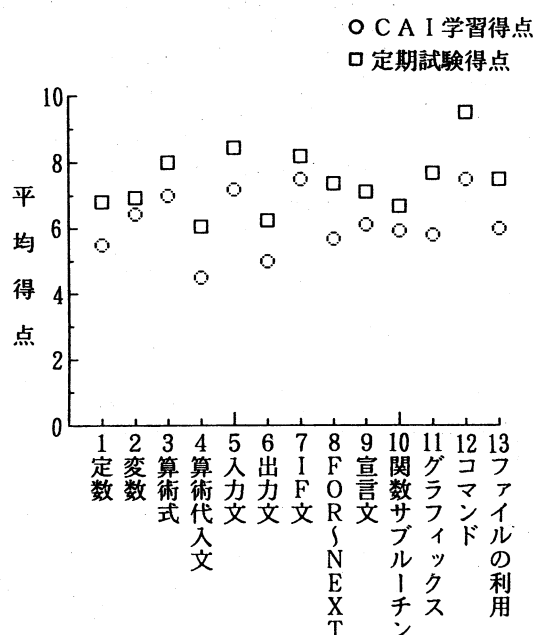


図5 各分野の平均得点と平均試験得点

問題を読んで解答するまでの時間(解答時間)を図6に示す。1分野当たりの平均は390.5秒である。その範囲は245.6~655.2秒である。「関数とサブルーチン」の解答時間は飛び抜けて長い。これはプログラムが他の分野に比べて長く, それを追跡した後でないと解答できないためである。「算術代入文」も数行のプログラムについて答える間があるので, 2番目に多くなっている。

解答して間違った場合, 解説が表示されるが, それを読む時間(解説時間)を図7に示す。1分野当たりの平均は113.3秒である。その範囲は40.2~216.0秒である。CAI学習の最初であったために専門用語がよくわからずゆっくり読んでいる「定数」と「変数」の解説時間は長いようである。また, 「ファイルの利用」の時間が長いのも理解しにくいためにゆっくり読んでい

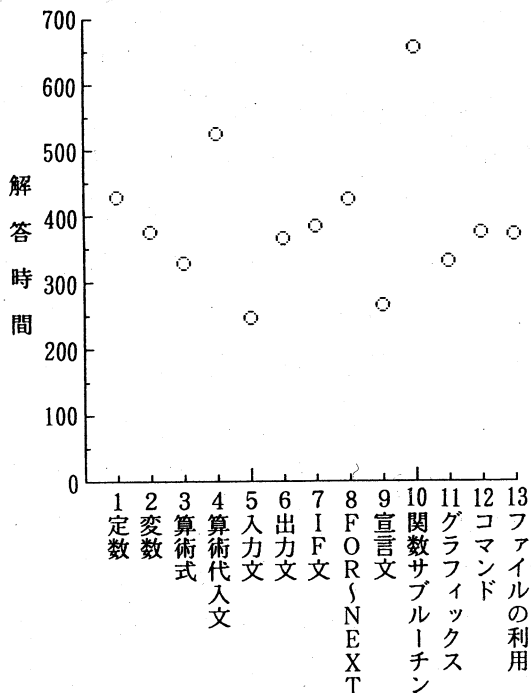


図6 各分野の平均解答時間

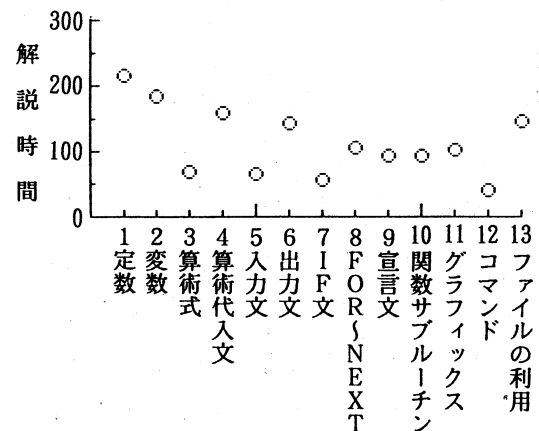


図7 各分野の平均解説時間

るためであると思われる。

解答時間と解説時間を合わせると1分野当たり平均503.8秒である。解答時間と解説時間を合わせた時間を所要時間という。解答時間が解説時間の3倍ほどであるために、所要時間の順位はほぼ解答時間に依存している。1分野当たりの平均所要時間は8.4分程度である。所要時間の点からも本ドリル型CAI教材は講義の中の個別学習として位置づけて使えることがわかる。

定期試験で本CAI教材の問題と同じ問を130問出題して学習効果を調べた。定期試験の平均得点を図5に□印で示す。いずれの分野も試験得点の方がかなり高いことが分かる。1分野当たりの平均点は7.43点である。その範囲は6.05~9.49点である。CAI教材で学習した際と比べて、上昇した平均得点は1.26点である。CAI学習と試験の得点について、平均値の差の検定をした結果、 $u_0=3.42 > u(0.001)=3.29$ であって、両者には有意水準0.1%で有意差があると言える。また、学習伸び率⁽¹⁹⁾は32.8%であった。

5. 考 察

通常の授業では授業全体をCAI教材で行うことは少なく、講義とCAI教材を組み合わせで行う形態が多いと推測される。そのような場面に利用できるCAI教材が短時間に作成できるCAIシステムを開発した。CAIが普及するためにはCAI教材は現場の教師がだれでも短時間に作成できる必要があると常々思っている。ワープロはかなりの教師が使用できるようになってきている。ワープロの使い方だけを知って教材が作成できれば、作成者は増加すると思われ

る。今回開発したシステムは、これらの条件をほぼ満足したものである。

市販されたオーサリングシステムを利用してドリル型 CAI 教材を作成した経験がある。この場合、問題文や解説文を適当なところで1行ごとに切って入力し、表示する位置も1行ごとに決める心算があり、フレームを提示する順序を入力する必要がある、解答を別のフレームに入力しておく必要がある、修正も容易ではなく簡単に短時間には作成できない。一方、提案したシステムでは教材作成者が3節で説明したようにファイルを作成しておけば問題文と選択肢の間を自動的に1行空けて提示するようになっている。通常最初に考えて作った教材が完全であるとは限らない。作成する途中や実施しているときに誤りが見つかることがある。そのために何回か訂正する必要がある。ワープロで作成あるいは修正する場合、複写や転写の機能が利用でき、文字の挿入や削除を行うと自動的に文がずれてくれる。しかし、オーサリングシステムではそのような機能がないので初めから位置を決めて入力し直さなければいけない。この作業は考えている以上に時間が掛かる。提案したシステムを利用すれば、1ページを68桁×37行に設定して1ページに1問の問題文、選択肢、解説文などを指定された行数以内に入力するだけで、問題文などの位置を決める必要もなく、ワープロの機能を十分に利用して簡単に短時間にドリル型教材を作成できる。経験によればその作成時間は市販されているオーサリングシステムの約1/10以下である。

一度作成した教材は気が付く度に修正していく必要がある。最も良く利用している BASIC 編はシステムと教材をあわせて、この4年間で27回の訂正をしている。説明の足りない部分、誤っている部分などについて、学習者の指摘および実際に学習しているのを机間巡視して気が付いて訂正している。

教師は小テストや試験をして、問題についての情報を多く持っている。蓄積されているこれらのデータがテキストファイルになっていれば今回開発した CAI システムではそのまま利用できる。ペーパー情報として蓄積されている場合、ワープロで問題文などを入力すれば、半年や1年間の CAI 教材が短時間に作成できる。

本論文で報告したドリル型 CAI システムの教材は、MS-DOS ファイルになっており、ワープロで問題を作成するので、作成だけでなく修正も容易である。1つの問をワープロの1ページ分にし、パーツとして適宜入れ換えて使うことが容易である。今後、問題教材を蓄積して、学習者の学力に合わせ出題する問を変えられることができるシステムも開発したい⁽¹⁸⁾。

開発したシステムを用いて13分野から構成された「BASIC 入門」の教材を授業の中で実際に使用してみた結果、1分野当たりの平均所要時間は約8.4分であった。実施時点と定期試験の平均得点の差から、上昇した平均正答率は約20.4%であった。学習伸び率は個人によってかなり異なるが、平均学習伸び率は約32.8%であった。誤答した場合、詳しくわかりやすい解説を表示するようにしたので、10分弱の短い時間を割いて学習することによって、このようにかなり高い学習効果が得られることが分かった。

分野メニューの内容も1つのファイルとして記憶している。これによって、開発した実行シス

テムを修正することなく他の教科向きの教材が提示できる汎用システムになっている。初等力学用のシステムは画像を取り込んで、図や写真等を含んだ問題を出題できるようになっている。

開発したドリル型 CAI システムの記憶容量は14551byte である。「BASIC 編」CAI 教材の1分野当たり平均記憶容量は表1に示すように9174byte であり、その範囲は6703~12286byte である。図4に示したような1問分の記憶容量は平均917.4byte である。学習履歴情報の平均記憶容量は学習者1人当たり平均437.2byte であり、13分野全部で約5684byte である。記憶される内容が名前しか異ならないために学習履歴情報の記憶容量は学習者による差が余りない。学習履歴情報のファイルの記憶容量は13分野を全て学習するために約5.7kbyte 必要である。その容量は小さいので、教材の記憶されているディスクに作られるようにしている。

CAI 学習後に受講した学生に24項目のアンケートを実施した。その結果はかなり良い印象であった^(10,11)。また、CAI に対するイメージも実施後に良くなっている。これらの結果は本 CAI 教材に対する印象が良好であることを示している。

6. む す び

ワープロを利用して CAI 教材を作成して、その教材を提示する客観テスト形式ドリル型 CAI システムを開発したことを説明した、開発したシステムは、そのまま多くの教科向きのシステムになる。MS-DOS ファイルが作成できるワープロであればどのようなワープロでも教材が作成できる。ワープロを用いて教材を開発できるので、従来の市販されている教材作成支援システムに比較して、教材の入力や修正などが非常に簡単で、短時間に CAI 教材が作成可能である。できあがった教材を修正することも容易である。教材は状況によって少し修正して利用するという発想が重要である。そのような意味でも本システムは有効である。

講義の中で本論文で説明したドリル型 CAI 教材を10分程度学習することによって、正答率と学習伸び率の両方から学習効果はかなり高いことが実際に利用してわかった。システムや教材の記憶容量がかなり小さいので、半年~1年間のドリル教材を1枚の2 HD フロッピーディスクに記憶することができる。

今後、他の教科の CAI 教材の学習効果を報告したい。また、既に開発している情報検索型、チュートリアル型なども利用して、学習効果を報告したい。

参考文献

- (1)宮地功：情報処理入門—コンピュータと FORTRAN77— (1987) 森北出版。
- (2)宮地功：BASIC による実習・数値計算と統計図表 (1988) 森北出版。
- (3)宮地功：実習パソコン BASIC 入門 (1989) 共立出版。
- (4)宮地功：パソコンによる CAI・CMI 入門 (1989) 朝倉書店。
- (5)宮地功：コンピュータを演習問題の個別化と解答照合に用いた工学演習の有効性, 日本教育工学雑誌, Vol.14, No.1 (1990) pp.13-27.

- (6)宮地功: BASIC 入門用 CAI の開発, 平成2年度電気関係学会連合中国支部大会講演論文集 (1990) pp.257-257.
- (7)宮地功: BASIC 入門教育における学習者の変容について, CAI 学会誌, Vol.8, No.2 (1991) pp.90-98.
- (8)宮地功: CAI 学習過程の推定, 日本科学教育学会第15回年会論文集 (1991) pp.447-448.
- (9)宮地功: 算術代入文用 CAI による学習の変容, 第3回教育工学関連学協会連合大会講演論文集 (1991) pp.173-174.
- (10)宮地功: ワープロによる BASIC 入門用ドリル型 CAI 教材の開発, 日本教育工学会研究報告集, Vol.92, No.1 (1992) pp.49-54.
- (11)宮地功: ワープロによって教材が作成できるドリル型 CAI システムの開発—BASIC 入門用について—, CAI 学会誌, Vol.9, No.2 (1992) pp.77-85.
- (12)宮地功: ワープロによって教材が作成できるドリル型 CAI による学習効果—BASIC 入門用教材—, 日本科学教育学会第16回年会論文集 (1992) F231.
- (13)宮地功: 算術代入文用 CAI による学習経験が及ぼす影響—正答率と所要時間における変容—, 科学教育研究, Vol.16, No.4 (1992) pp.178-184.
- (14)宮地功: 算術代入文についての CAI による学習効果, 日本科学教育学会第17回年会論文集 (1993) pp.299-300.
- (15)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 (1993) pp.352-353.
- (16)宮地功: 算術代入文用 CAI による繰り返し学習の効果—実変数と整変数の内部記憶の理解について—, 教育情報研究, Vol.10, No.1 (1994) pp.39-47.
- (17)宮地功: 2つの学習形態によるドリル型 CAI の利用—客観テスト形式の BASIC 入門教材—, (投稿中).
- (18)I. Miyaji, Y. Nakagawa, K. Ohno: Decision support system for the composition of the examination problem, European Journal of Operational Research, Vol.80 (1995) pp.130-138.
- (19)渡邊茂, 坂元昂監修: CAI ハンドブック (1989) pp.525-529, フジ・テクノシステム.
- (20)宮地功: 記述テスト形式 CAI システム—BASIC 入門用—, 教育システム情報学会第20回全国大会講演論文集 (1995).

代理制約法を用いた多次元非線形ナップザック問題の解法

情報処理センター 岩 崎 彰 典

多次元非線形ナップザック問題の上限値と下限値を代理制約法を用いて求める方法を提案する。代理制約法は、代理乗数を用いて与えられた問題（原問題）を代理問題と呼ぶ一次元問題に書き直す。この代理問題の厳密解は原問題の一つの上限値を与え、代理双対問題は、この上限を最少にするような代理乗数の最適化問題として定式化される。従って、代理双対問題を解いて得られた解は、原問題のかなり良い上限値を与えることが期待できる。しかしながら、多次元非線形ナップザック問題から変換された代理双対問題を解いた場合、原問題の離散性により代理ギャップが存在し、この解は原問題の実行可能とはならないことが多い（もし、実行可能解となればその解は原問題の最適解である）。そこで、代理双対問題の解が実行不可能な場合、ヒューリスティックな方法で原問題の実行可能な近似解を求める方法を提案する。この報告では、計算機実験を行い、代理問題を解くことにより得られる上限値と、ヒューリスティックな解法によって得られる下限値を比較して、本解法によって品質のよい上限値と下限値が得られることを示す。

1. まえがき

複数の制約条件式を持つ離散最適化問題は多次元問題といわれ、いくつかの解法が提案されている[1][2][3]。これらの中で、代理制約法 (surrogate method) は Glover[4]によって初めて導入された。代理制約法は、与えられた問題において複数の制約条件式を代理乗数 (surrogate multiplier) を用いて単一の制約条件式の問題（代理問題, surrogate problem）に変換する。Luenberger[5]は非線形計画問題において問題が準凸であれば、代理乗数を正しく決定することによって代理問題の解が原問題の最適解を与えることを示した。その後、Dyer[6]、仲川ら[7]により代理乗数を正しく決定するためのアルゴリズムが開発され、その有効性が計算機実験によって示された。

この代理制約法を離散最適化問題へ適用した場合、問題の連続性、準凸性は保証されず代理ギャップ (surrogate gap) が存在することが多く、代理乗数を正しく決定したとしても代理問題の解は原問題の実行可能解となるとは限らない。しかしながら、代理問題の実行可能領域は、代理乗数をどのように選んでも原問題の実行可能領域を含んでいるため、代理問題の解は原問題の上限値を与える。この上限値を最小にするように代理乗数を最適化する問題は代理双対問題 (surrogate dual problem) と呼ばれ、代理双対問題の解は原問題のかなりよい上限値を与

えることが期待できる。

我々は離散最適化問題の一つとして多次元非線形ナップザック問題を取り扱う。多重選択ナップザック問題, 0/1ナップザック問題等は多次元ナップザック問題の特殊な場合として取り扱うことができる[8]。多次元非線形ナップザック問題から変換された代理双対問題を解くためには2つの解法が必要である。一つは代理問題を厳密に解く解法であり, もう一つは代理乗数を最適化するための解法である。多次元非線形ナップザック問題に代理乗数を導入して変換された代理問題は一次元非線形ナップザック問題である。この一次元非線形ナップザック問題の解法として, 我々はモジュラアプローチ(MA)[9][10]を用いた。代理乗数の導入によって, 原問題が整数計画問題であっても, 代理問題(一次元非線形ナップザック問題)は実数係数を持つ。モジュラアプローチは実数係数を持つ大規模な一次元離散最適化問題を効率よく解くことができる。代理乗数を最適化するための解法として, 我々はCOPアルゴリズム(COP)[7]を用いた。COPアルゴリズムは非線形計画問題の解法として提案され, その有効性が示されている。

しかし, まえに述べたように, このようにして得られた解は良い上限値を与えるが, 実行可能であるとは限らない。そこで, この解からヒューリスティックな方法で実行可能な近似解を求める方法を提案する。計算機実験により, 本方法によってかなり良い上限値, 下限値が得られることを示す。

2. 代理制約法の多次元非線形ナップザック問題への適用

多次元非線形ナップザック問題は次のように定式化される。

[K]

$$\text{maximize} \quad f(x) = \sum_{n \in N} f_n(x_n), \quad (1)$$

$$\text{subject to} \quad g_m(x) = \sum_{n \in N} g_{mn}(x_n) \leq b_m, \quad (2)$$

$$x_n \in A_n, \quad (3)$$

ここで, $N = \{1, 2, \dots, n, \dots, N\}$ は変数番号の集合, $m \in \{1, 2, \dots, m, \dots, M\}$ は制約式の番号, $A_n = \{a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nk}, \dots, a_{nK_n}\}$ は各変数に対して選択の対象となる要素の集合, b_m は各制約式の制約許容量である。

この問題を分枝限定法(B&B)や動的計画法(DP)を適用して厳密解を求めることはかなり困難である。そこで, [K]に代理制約法を適用し, 次のような代理双対問題[SD]を考える。

[SD]

$$\text{minimize} \quad \text{opt}[S(u)] \quad (4)$$

$$u \in U, \quad (5)$$

ただし, $\text{opt}[P']$ は問題 P' の最適な目的関数値,

$$u = (u_1, u_2, \dots, u_{M-1})^T \in R^{M-1},$$

$$U = \{u \in R^{M-1} : \sum_{m=1}^{M-1} u_m \leq 1, u > 0\},$$

である。ここで u は代理乗数と呼ばれ、また $S(u)$ は代理問題と呼ばれて次式で与えられる。

$$S(u)$$

$$\text{maximize } f(x), \quad (6)$$

$$\text{subject to } \varphi(u, x) \leq \beta(u), \quad (7)$$

$$x \in A, \quad (8)$$

ただし

$$\varphi(u, x) = \sum_{m=1}^{M-1} u_m \{g_m(x) - g_M(x)\} + g_M(x),$$

$$\beta(u) = \sum_{m=1}^{M-1} u_m (b_m - b_M) + b_M,$$

$$A = A_1 \times A_2 \times \dots \times A_N,$$

である。代理問題 $S(u)$ は一次元非線形ナップザック問題であり、MA を使い厳密に解くことができる。このとき、原問題 [K] の実行可能解の集合を χ^F 、代理問題 $S(u)$ の実行可能解の集合を $\chi^S(u)$ とすれば、

$$\chi^F \subseteq \chi^S(u) \quad (9)$$

が成立するので、代理問題 $S(u)$ の厳密解 $x^S \in \chi^S(u)$ は原問題 [K] のある上限値 $f(x^S)$ を与える。

この上限値 $f(x^S)$ を最小にするような代理乗数 u を求めるために、我々は COP を用いた。COP は、まず多面体 U を代理乗数 u の形成する初期多面体 U^1 とし、その重心として与えられる代理乗数 u^1 から出発する。代理問題 $S(u^1)$ を MA によって厳密に解き、解 x^1 を得る。次に、 x^1 を解にする代理乗数を含まないように多面体 U^1 を切断し、縮小された多面体 U^2 を得る。以下同様に多面体 U が空集合になるまで上記操作を繰り返す。

このようにして得られた解 x^{SD} は原問題 [K] のかなり良い上限値 $f(x^{SD})$ を与え、そのときの代理乗数 u^{SD} は (4) 式の意味で最適化されているといえる。

3. 多次元非線形ナップザック問題のヒューリスティック解法

以上述べたように、代理双対問題は MA と COP を繰り返し用いることによって厳密に解くことができ、その解は原問題の品質の良い上限を与える。しかし、その解は前に述べたように実行可能とはならないことが多い。そこで、以下の手順によりヒューリスティックな方法で実行可能な近似解を求める方法を提案する。

問題 [K] の実行可能領域を $\mathcal{F}^K$ 、最適な u を u^{SD} 、 u^{SD} から作成される代理双対問題 [SD] の実行可能領域を $\mathcal{F}^{SD}$ 、その代理双対問題 [SD] の厳密解を x^{SD} とする。もし、 x^{SD} が原問題で

実行不可能ならば次式が成立する。

$$x^{ID} \ni \mathfrak{F}^K \text{ and } x^{SD} \in \mathfrak{F}^{SD} \quad (10)$$

そこで,

$$\begin{aligned} \beta' = & \sum_{m=1}^{M-1} u_m^{SD} \left\{ \sum_{n \in N} g_{nm}(x_n^{SD}) - \sum_{n \in N} g_{nM}(x_n^{SD}) \right\} \\ & + \sum_{n \in N} g_{nM}(x_n^{SD}), \end{aligned} \quad (11)$$

とすれば, $\beta' \leq \beta$ となるので, 次の縮小された実行可能領域を持つ代理問題を生成することができる。

$$S'(u^{SD}) : \max\{f(x) : \varphi(u^{SD}, x) < \beta', x \in \mathfrak{A}\}, \quad (12)$$

(12)式の解を x' とすれば, (12)式は制約式に等号を含んでいないので必ず, $x' \neq x^{SD}$ が成立し, x' の与える目的関数値は x^{ID} の与える目的関数値に等しいか小さくなる。そこで, x^{SD} を x' で置き直し上記操作を繰り返せば実行可能領域は順次縮小され, この操作を実行可能解が得られるまで繰り返す。

この手法は, 原問題の実行可能領域の一部は縮小された実行可能領域に含まれなくなるため, 厳密解法とはならず, ヒューリスティック解法となる。しかし, 最適化された代理乗数のもとで実行可能領域を縮小していくため, かなり高速に良い近似解(および近似解の与える下限値)を得ることが期待できる。

4. 計算機実験

本研究で考察した方法の有効性を確かめるため, 制約条件式の数が3および5の場合について, 目的関数値, 制約関数値が整数値をとる問題に対して計算機実験を行った。制約条件式の数が3の場合を表1に, 制約条件式の数が5の場合を表2に示す。解の組み合わせ数が 10^{1000} 個の場合でも, 実用的な時間で解くことができた。また, 問題の規模が大きくなるに従い上限値と下限値の差は若干大きくなっているが, 目的関数値も問題規模に従い大きくなるので, 相対誤差として評価すれば問題規模が大きくなると相対誤差はむしろ小さくなっている。

代理相対問題を解いて得られる上限値と, 下限値を比較した結果, 問題の規模に依存せず品質の良い近似値が得られることが分った。

5. むすび

本研究では, 多次元非線形ナップザック問題に代理制約法を適用し, 上限値, 下限値を求めた。計算機実験の結果は, 解の品質において本手法の有効性を裏付けている。

表 1 上限値計算, 下限値計算に要した時間と, 上限値と下限値との差

(制約数 $M=3$, 10問を解いた平均)

$K_n =$	10	20	50	100	200	500	1000
$N = 10$	<1s <1s <1s 0.5	<1s <1s <1s 1	2s 1s <1s 1.7	3s 2s 1s 1.7	38s 11s <1s 2.2	18m42s 3m37s 10s 3.8	30m02s 8m31s 15s 3.2
$N = 20$	<1s <1s <1s 0.7	1s <1s <1s 1	3s 2s 1s 1.6	11s 6s 1s 1.9	1m28s 37s 7s 2.8	16m49s 6m21s 1m21s 3.2	31m25s 12m22s <1s 3.2
$N = 50$	2s 1s <1s 1.2	6s 3s 2s 1.9	18s 11s 4s 2.5	1m45s 51s 24s 2.4	12m06s 4m01s 1m30s 3	32m30s 16m49s 10m31s 3.9	3h41m58s 53m29s 6m49s 3.9
$N = 100$	9s 5s 3s 4.1	20s 14s 10s 3.7	2m16s 1m08s 30s 6.2	5m49s 3m16s 57s 4	17m44s 10m37s 6m09s 3.8	1h06m17s 44m09s 16m42s 3.9	7h04m03s 1h51m52s 25m09s 3.9
$N = 200$	34s 26s 14s 5.9	1m23s 59s 35s 4.1	5m26s 3m41s 1m25s 10.6	17m25s 10m56s 4m58s 14.7	50m10s 40m13s 24m38s 12.8	10h29m04s 3h10m44s 22m14s 12.8	
$N = 500$	5m41s 4m07s 1m06s 14	20m03s 9m41s 5m49s 11.3	1h05m08s 36m41s 11m59s 17.3	9h27m51s 3h19m19s 7m20s 17.3			
$N = 1000$	35m00s 29m35s 24m29s 25.2	6h27m36s 3h19m05s 58m57s 25.2		上限値計算に要した最大時間 上限値計算に要した時間の平均 上限値計算に要した最小時間 上限値と下限値の差の平均	下限値計算に要した最大時間 下限値計算に要した時間の平均 下限値計算に要した最小時間 上限値と下限値の差の平均		

表 2 上限値計算, 下限値計算に要した時間と, 上限値と下限値との差
(制約数 $M=5$, 10問を解いた平均)

$K_n =$	10	20	50	100	200	500	1000
$N = 10$	<1s <1s <1s	<1s <1s <1s	7s 3s <1s	12s 6s 1s	1m39s 38s 6s	25m54s 9m47s 23s	39m30s 25m13s 2m29s
	0.8	1.5	<1s	2.2	3.8	3.8	6.1
$N = 20$	1s <1s <1s	2s 1s <1s	10s 7s 2s	45s 23s 6s	8m26s 2m07s 34s	44m32s 25m23s 7m45s	1h12m56s 31m46s 9m16s
	1.2	1.7	2.4	3.8	4.8	4.6	
$N = 50$	4s 2s 1s	13s 7s 5s	1m24s 41s 10s	4m17s 2m20s 1m15s	15m19s 7m16s 3m22s	1h45m15s 51m47s 14m33s	7h04m04s 2h32m18s 11m36s
	2.5	2.8	4.6	3.1	6.8	18.2	
$N = 100$	12s 10s 7s	1m37s 43s 13s	3m41s 2m17s 1m12s	15m50s 7m36s 57s	37m08s 23m45s 5m06s	4h08m08s 2h13m33s 58m39s	18h19m42s 7h34m33s 1h38m50s
	4.9	5	5	10.9	9	12	
$N = 200$	55s 38s 21s	2m43s 2m05s 1m38s	15m33s 9m23s 4m06s	37m22s 24m49s 11m38s	1h45m42s 1h19m32s 45m30s		
	4.5	6.9	5.9	11.2	9.4		
$N = 500$	11m04s 6m53s 4m48s	18m59s 14m28s 11m33s	1h28m20s 1h07m55s 36m15s	10h24m27s 3h27m00s 20m07s			
	6.8	> 6.6	17.1				
$N = 1000$	53m23s 43m44s 27m09s	2h08m42s 1h19m55s 17m09s		上限値計算に要した最大時間 上限値計算に要した時間の平均 上限値計算に要した最小時間	下限値計算に要した最大時間 下限値計算に要した時間の平均 下限値計算に要した最小時間	上限値と下限値の差の平均	
	9.7						

参考文献

- [1] A. V. Gobot: "An enumeration algorithm for knapsack problems",
Oper. Res. **18**, pp.306-311 (1970).
- [2] F. A. Tillman, C. L. Hwang and W. Kuo: "Determining component reliability and
redundancy for optimum system reliability",
IEEE Trans. Reliab. **R-26**, pp.162-165 (1977).
- [3] 仲川勇二, 木下悟, 疋田光伯: "多次元ナップザック問題の解法",
信学論(A) **J65-A**, pp.529-534 (1982).
- [4] F. Glover: "Surrogate constraints",
Oper. Res. **16**, pp.741-749 (1968).
- [5] D. G. Luenberger: "Quasi-convex programming",
SIAM J. of Applied Mathemaotics, **16**, pp.1090-1095 (1968).
- [6] M. E. Dyer: "Calculating surrogate constratdnts",
Mathematical Programming **19**, pp.255-278 (1980).
- [7] 仲川勇二, 疋田光伯, 鎌田弘: "代理双対問題を解くためのアルゴリズム",
信学論(A) **J67-A**, pp.53-59 (1984).
- [8] T. L. Morin, R. E. Marsten: "An Algorithm for Nonlinear Knapsack Problems",
Manage. Sci. **22**, pp.1147-1158 (1976).
- [9] 仲川勇二: "離散最適化問題のための新解法",
信学論(A) **J73-A**, pp.550-556 (1990).
- [10] 仲川勇二, 疋田光伯, 岩崎彰典: "多重選択ナップザック問題の高速厳密解法",
信学論(A) **J75-A**, pp.1752-1754 (1992).

A Note on Number Identification of Point Masses in an Inverse Logarithmic Potential Problem

Takashi Ohe (Information Processing Center)

Number identification problem in an inverse logarithmic potential problem for a point mass model is considered. For this problem, a uniqueness theorem for the solution is obtained, and a numerical identification method is proposed. The effectiveness of the proposed method is shown by a numerical experiment.

Keywords : Inverse problem, logarithmic potential, point mass model, numerical method.

1. Introduction.

Inverse logarithmic potential problem is an essential problem in inverse source problems of the two-dimensional Poisson equation [1]. Point mass model is considered as an important source model because of its simplicity and applicability [2-6]. In inverse logarithmic potential problems for point mass models, identification of numbers of point masses is important because it defines the degree of freedom of the problem.

In this report let us consider a number identification problem for a point mass model in an inverse logarithmic potential problem. For this problem, we obtain the uniqueness theorem based on the Fourier expansion of the boundary values of the logarithmic potential. Also a numerical method is proposed to consider practical cases. The effectiveness of the proposed method is shown by a numerical example.

2. Problem Formulation and Theoretical Result.

Let us consider a point mass model that is written as

$$f(x, y) = Q \sum_{j=1}^N \delta(x - x_j, y - y_j) \quad (1)$$

where $\Omega = \{(x, y) | x^2 + y^2 < 1\}$, $(x_j, y_j) \in \Omega$, and $\delta(\cdot, \cdot)$ denotes the two-dimensional Dirac's delta distribution. Parameters N , Q , and (x_j, y_j) , $j=1, 2, \dots, N$ denote the number, magnitude, and locations of point masses, respectively. For this model, we assume that all parameters are unknown, however, only total magnitude $Q_T \equiv QN$ is known. We consider the problem to identify all parameters under the condition that the logarithmic

potential of f defined by

$$u_L(x, y) = -\frac{1}{2\pi} \iint_{\Omega} f(x', y') \ln \sqrt{(x-x')^2 + (y-y')^2} dx' dy', \quad (2)$$

is given on the boundary of Ω . Note that the degree of freedom of the problem is unknown under our assumption.

For this problem, we obtain the following uniqueness theorem [3, 7].

Theorem.

Let $f_1(x, y)$ and $f_2(x, y)$ be point mass models written as

$$f_k(x, y) = Q_k \sum_{j=1}^{N_k} \delta(x - x_{k,j}, y - y_{k,j}), \quad k=1, 2, \quad (3)$$

and let $u_{L,k}$, $k=1, 2$ be the logarithmic potentials of f_k , $k=1, 2$. For point mass models f_k , $k=1, 2$, we assume that $Q_1 N_1 = Q_2 N_2$, $N_1, N_2 \leq [L/2]$ for some fixed positive integer L , and $(x_{k,i}, y_{k,i}) \neq (x_{k,j}, y_{k,j})$, $i \neq j$, $k=1, 2$. Then $u_{L,1}(x, y) = u_{L,2}(x, y)$ is satisfied for all $(x, y) \in \partial\Omega$, if and only if two point mass models coincide each other, that is,

$$N_1 = N_2 \text{ and } \{(x_{1,j}, y_{1,j}), j=1, 2, \dots, N_1\} = \{(x_{2,j}, y_{2,j}), j=1, 2, \dots, N_2\} \quad (4)$$

Details of the proof of this theorem are omitted. However, in the proof of this theorem, the following algebraic relations between Fourier coefficients of the logarithmic potential and parameters of the point mass model are used as essential properties:

$$\frac{Q}{2k} \sum_{j=1}^N z_j^k = \gamma_k, \quad k=1, 2, \dots, \quad (5)$$

where $z_j = x_j + iy_j$, and γ_k , $k=1, 2, \dots$, are complex Fourier coefficients of the logarithmic potential defined by

$$\gamma_k = \int_0^{2\pi} u_L(\cos \theta, \sin \theta) \exp(ik\theta) d\theta \quad (6)$$

Using algebraic relations (5), the number of point masses can be identified as the minimum zero point of the criterion function

$$J(M) = \frac{1}{L-M} \sum_{k=M+1}^L \left| \frac{2k}{Q} \gamma_k - S_{k,M} \right|, \quad M=1, 2, \dots, [L/2], \quad (7)$$

where $S_{k,M}$, $k \geq M+1$ are computed from Newton's identities:

$$S_{k,M} = \sum_{j=1}^{k-1} (-1)^{j+1} S_{j,M} S_{k-j,M}, \quad k \geq M+1, \quad (8)$$

$$S_{k,M} = \frac{2kM}{Q} \gamma_k, \quad k=1, 2, \dots, M,$$

$$S_{k,M} = \frac{(-1)^{k+1}}{k} S_{k,M} + \sum_{j=1}^{k-1} (-1)^j S_{j,M} S_{k-j,M}, \quad k=1, 2, \dots, M.$$

We note that number of point masses can be identified independent of other parameters, and locations of point masses can be determined from the equation (5) using identified number N of point masses [8].

3. Numerical Method.

In practical problems, data of the logarithmic potential can be observed at only discrete points on the boundary. In these cases we have to approximate Fourier coefficients γ_k , $k=1, 2, \dots$, and the criterion function $J(\cdot)$. For Fourier coefficients, it is convenient to apply discrete Fourier transform for the approximation, and we denote them $\tilde{\gamma}_k$, $k=1, 2, \dots$. To approximate the criterion function $J(\cdot)$, we use $\tilde{\gamma}_k$ instead of γ_k , and denote the approximated value $\tilde{J}(\cdot)$. Unfortunately, it is not warranted that $\tilde{J}(\cdot)$ has zero points. However, since both functions $J(\cdot)$ and $\tilde{J}(\cdot)$ are non-negative functions, we identify the number of point masses by the number that gives the minimum value of $\tilde{J}(M)$, and denote it N_e .

For approximated function $\tilde{J}(\cdot)$, and identified number N_e , the following conditions are considerable to guarantee that N_e gives the actual number:

$$\begin{aligned} \tilde{J}(N_e) - \Delta J(N_e) &< 0 \\ \tilde{J}(N_e) + \Delta J(N_e) &< \tilde{J}(M) - \Delta J(M), \quad M \neq N_e \end{aligned} \tag{9}$$

where $\Delta J(\cdot)$ denotes an upper bound for error of $\tilde{J}(\cdot)$. The first condition guarantees that N_e may give a zero point of $\tilde{J}(\cdot)$, and the second one guarantees that $\tilde{J}(\cdot)$ has a minimal value at N_e .

4. Numerical Example.

We give a numerical example to illustrate the effectiveness of our method. Let us consider the case that five point masses are located in the domain Ω as shown in Figure 1. We set the parameters in Figure 1 as $r_M=0.6$, $r_s=0.2$, and the total magnitude of point masses as $QN=1.5 \times 2\pi$. The fixed number L in Theorem is chosen as $L=18$. Observation point for the logarithmic potential are located with equivalent intervals, and the number is set as 38 at first, and added by 2 until the conditions (9) are satisfied.

Figure 2 shows the distribution of $\tilde{J}(M)$ for the cases that numbers of observation points are 38 and 58. We note that the conditions (9) are satisfied when the number of

observation points is 58. From Figure 2, the number of point masses can be identified using the criterion function $\tilde{J}(\cdot)$, and the conditions (9). Also from Figure 2, the valley of the shape of the distribution becomes sharp when the conditions (9) are satisfied. It illustrates the effectiveness of the conditions in the identification of number of point masses.

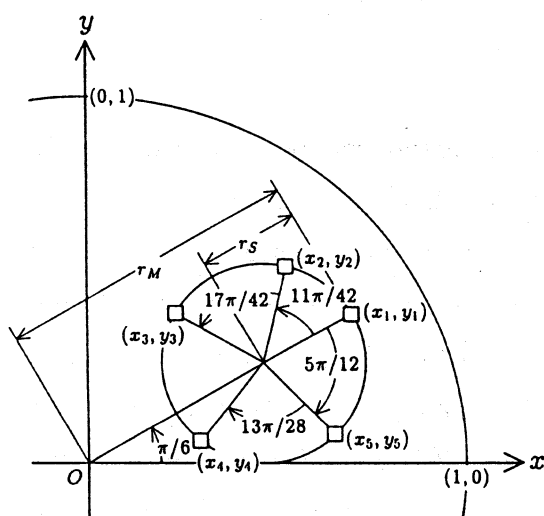


Figure 1. The arrangement of location of point masses.

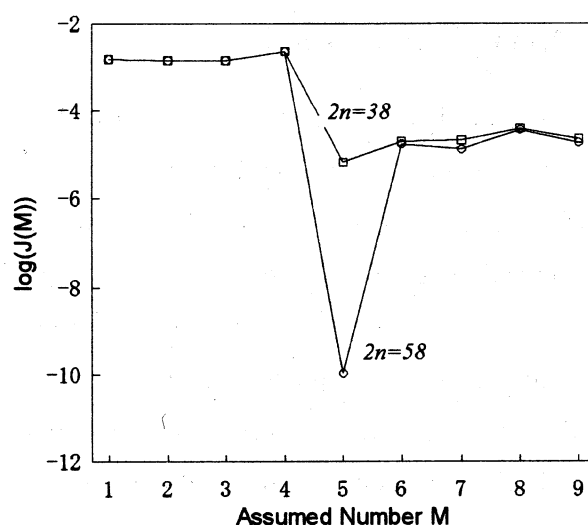


Figure 2. The behavior of the function $\tilde{J}(M)$.

5. Conclusions.

In this report, number identification problem in an inverse logarithmic potential problem for a point mass model is considered. For this problem we give a uniqueness theorem for the solution, and propose a numerical identification method using discrete Fourier transform. The effectiveness of the proposed method is shown by a numerical experiment.

Further discussion is needed for number identification problems in the case where each point mass has different magnitude, or observations of the logarithmic potential are allowed on subintervals on the boundary.

Acknowledgment.

This study is a joint work with Professor K. Ohnaka at Osaka University. The author wish to thank Professor K. Ohnaka for his support.

References.

- [1] G. Anger, *Inverse Problems in Differential Equations* (Plenum, New York, 1990).
- [2] H. Singer, H. Steinbigler and P. Weiss, A charge simulation method for the calculation of high voltage fields, *IEEE Trans. Power Apparatus and Systems*. **93** (1974) 1660-1668.
- [3] D. Stromeier and L. Ballani, Uniqueness of the inverse gravimetric problem for point mass models, *Manuscripta Geodaetica* **9** (1984) 125-136.
- [4] S. Kubo, K. Ohnaka and K. Ohji, Identification of heat-source and force using boundary integrals, *J. Japan. Soc. Mech. Engng.* **54**-503, A (1988) 1329-1334 (in Japanese).
- [5] D. Zidarov, *Inverse Gravimetric Problem in Geoprospecting and Geodesy* (Elsevier, Amsterdam, 1990).
- [6] K. Yamatani and K. Ohnaka, Identification of locations of point sources for Poisson equation using harmonic functions, *Trans. Japan Soc. Indust. Appl. Math.*, **5** (1995) 87-99 (in Japanese).
- [7] T. Ohe and K. Ohnaka, An estimation method for the number of point masses in an inverse logarithmic potential problem using discrete Fourier transform, *Appl. Math. Modelling* (in press).
- [8] T. Ohe and K. Ohnaka, Determination of locations of point-like masses in an inverse source problem of the Poisson equation, *J. Comput. Appl. Math.* **54** (1994) 251-261.

ナノスケール結晶の X 線回折シミュレーション

理学部・化学科 池内 敏 眞, 嶋 川 守, 林 宏 哉

I・緒言

現在, 化学の研究はマクロからミクロの研究に移り変わってきている。しかしこのような目にみえないものを目でみる方法にシミュレーションという方法が多く用いられている。一般に用いられている粉末 X 線構造解析のシミュレーションプログラムは泉富士男氏によって開発された Rietveld 法を用いたプログラムが多くの研究者の間で広く用いられている。しかし Rietveld 法はガウス関数を固定して計算を行なっているために a 軸, b 軸, c 軸方向に無限に大きな結晶であるという仮定が用いられている。したがってこの関数を用いたプログラムでは微結晶, 薄膜結晶のような結晶のシミュレーションは厳密に計算することができない。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なうのが一般的ではあるが, そのサイズが原子の大きさに近くなるともはやシェラー等の式は用いることができない。そこでそれに変わる方法として動径分布法が Frindt のグループの Chien により用いられてきた。しかし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をするよりほかに方法がない。そこで我々は Laue の回折条件式を用いてシミュレーションプログラム(SISTAL)を作成した。

II・解析手順

X 線回折シミュレーションプログラムは結晶に関する基本 X 線回折理論に基づいて作成された。

$$I(K) = I_e |F(K)|^2 L(K) \quad (1)$$

で表され

$$F(K) = \sum_j f_j e^{ik \cdot r_j} \quad (2)$$

ここで $F(K)$ は単位格子内すべての原子による散乱振幅で, 単位格子の構造と密接に関係しているのが構造因子(structure factor)と呼ばれている。

$$L(K) = \frac{\sin^2(N_1 K \cdot a/2)}{\sin^2(K \cdot a/2)} \frac{\sin^2(N_2 K \cdot b/2)}{\sin^2(K \cdot b/2)} \frac{\sin^2(N_3 K \cdot c/2)}{\sin^2(K \cdot c/2)} \quad (3)$$

ここで関数 $L(K)$ はラウエ(Laue)の回折関数と呼ばれている。

$$|K|=2|k_0|\sin\theta=4\pi\sin\theta/\lambda \quad (4)$$

ここで N_1, N_2, N_3 はそれぞれ a 軸方向, b 軸方向, c 軸方向に沿った結晶の大きさである。つまり結晶には $N_1N_2N_3=N$ 個の単位格子が含まれている。この時 a, b, c は単位格子の軸ベクトルである。 f_j は j 原子の原子散乱因子である。 r_j は単位格子内の j 原子の原子位置ベクトルである。 K は散乱ベクトルである。散乱ベクトルは散乱角が大きい程大きな値を持つ。 K の次元は逆格子ベクトルと同じで長さの逆数である。一般に大きな結晶に関して, K ベクトルは不連続位置 $K=ha^*+kb^*+lc^*$ でジャンプする。しかし現在の方法では, K ベクトルは K 空間をほぼ連続的に移動するので $K=0$ をとるとき (3) 式は値をもたなくなる。そこで, 実用的には K ベクトルはコンピュータを使用するに当たり便宜上ずらしてある。しかし, このずれはとても小さいために無視することができる。

III・結晶データ

表 1 Crystal Data for MoS_2

space group	P 6 ₃ / mmc (194) - hexagonal			
unit cell	a=314.71	b=314.71	c=1227.99 (pm)	
	$\alpha=90.0^\circ$	$\beta=90.0^\circ$	$\gamma=120.0^\circ$	
atomic positions	Mo : 2c	0.33333	0.66667	0.25000
	S : 4f	0.33333	0.66667	0.62900

IV・結果と考察

現在の方法によって MoS_2 で計算した X 線回折シミュレーションパターンを図 1 に示す。計算に用いた結晶形はヘキサゴナルである。結晶形は単位寸法 $N_1 \times N_2 \times N_3$ で割り当てる。計算で用いた結晶データは表 1 に示してある。100×100×100 結晶のシミュレーションパターンは図 1 (f) の破線で示した RIETAN で計算した無限に大きな結晶のシミュレーションパターンと比較してある。50×50×50, 20×20×20, 10×10×10 結晶は結晶サイズが減少するにつれてピークが広がっている過程を示している。図 1 (f) ピークの広がりは一調ではなく, 散乱ピークのほとんどが重なってできている。そのために全領域パターンフィティングは従来型のピーク広がり法よりも異方性結晶の結晶サイズを推測するのに有望である。1×1×N パターンは 00 l ピークの裾の広がりを示している。そしてそのピークは層の厚さの N 値が増加するにつれてシャープになっている。図 1 (a) 6×6×N パターンは散乱と複雑なパターンを示している。そして 00 l ピークは層の厚さの N 値が増加するにつれてシャープになっている。図 1 (e) N×

$N \times 2$ パターンは散乱パターンを示している。そして $hk0$ は 00ℓ と $h0\ell$ 同様に c 軸板領域増加に伴いシャープになる。我々が作成したシミュレーションパターンを Chien たちによって Debye 散乱式の基礎に基づいて計算されたシミュレーションパターンと比較を行なった。図 2 にそれぞれのシミュレーション結果 ($6 \times 6 \times N$ パターン) を示してある。これらの結果を比較して我々のプログラムの有効性は検証された。なお比較したシミュレーションパターンの高角ピークが Chien たちのシミュレーションパターンのものよりわずかに強くなっている。この相違点は我々のシミュレーションと Chien たちのシミュレーションで用いている温度因子の相違によって説明できる。以上のことにより、ナノスケール結晶の X 線回折シミュレーションは、多くのピークが重なってできている。そのためにこれらのピークプロファイルは複雑であり、ピーク分離が不可能である。そのために、単ピークパターンフィッティングによって結晶サイズを決定することは有効ではないが、このプログラムを用いることによって全領域ピークパターンフィッティングで微結晶と異方性結晶の結晶サイズを決定することはかなり有効であるといえる。なお、この計算は、Acta Cryst, A に投稿中であるので、その結果を待って、プログラムの詳細は公開する予定である。

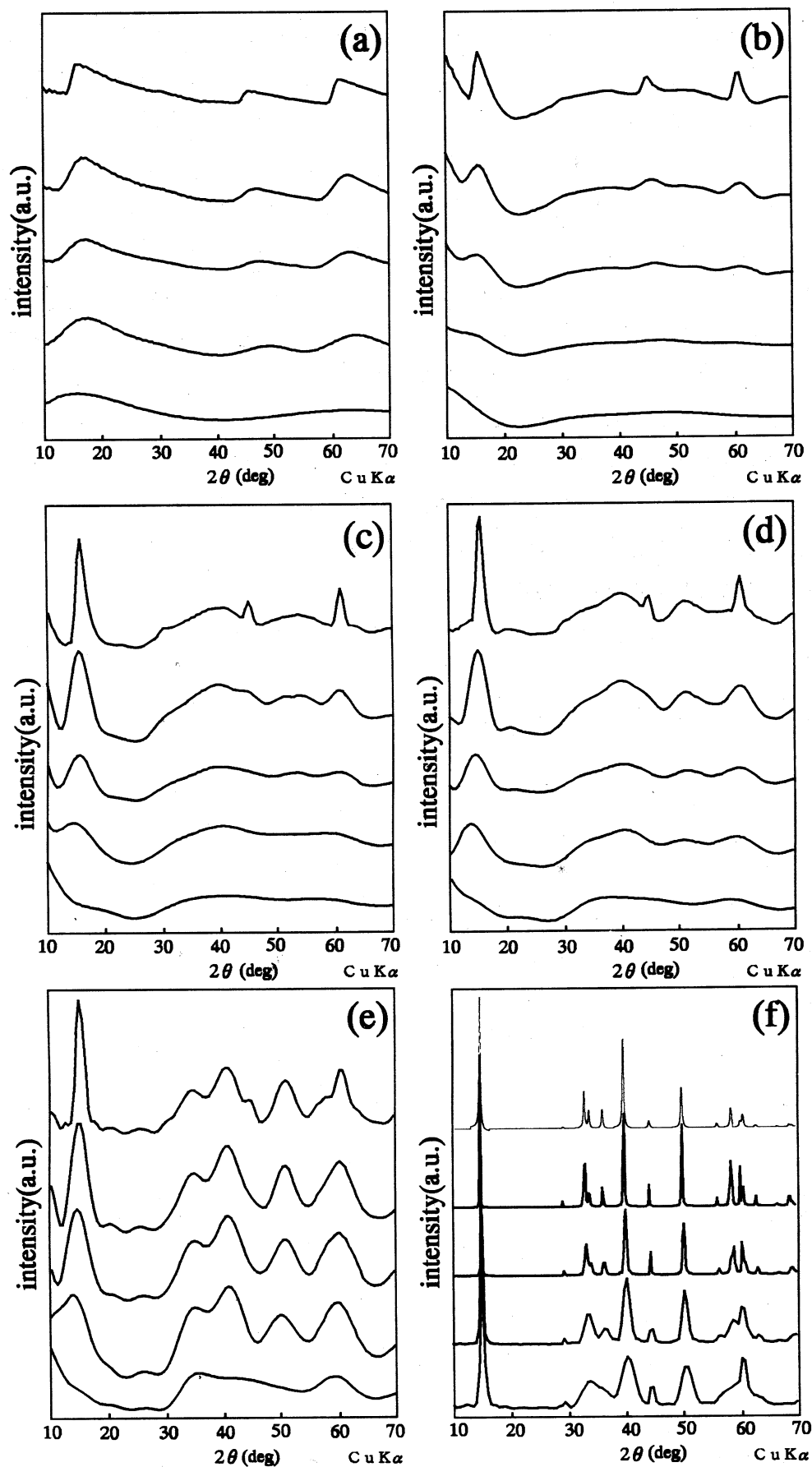


図1. 基本 X 線回折理論に基づいて計算した微結晶の XRD シミュレーションパターン。
結晶サイズは単位格子寸法 $N_1 \times N_2 \times N_3$ で計算した。

シミュレーションパターンは下から

- (a) $1 \times 1 \times 1$, 11×2 , $1 \times 1 \times 3$, $1 \times 1 \times 4$, $1 \times 1 \times 12$,
- (b) $2 \times 2 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 3$, $2 \times 2 \times 4$, $2 \times 2 \times 12$,
- (c) $3 \times 3 \times 1$, $3 \times 3 \times 2$, $3 \times 3 \times 3$, $3 \times 3 \times 4$, $3 \times 3 \times 12$,
- (d) $4 \times 4 \times 1$, $4 \times 4 \times 2$, $4 \times 4 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$, $4 \times 4 \times 12$,
- (e) $6 \times 6 \times 1$, $6 \times 6 \times 2$, $6 \times 6 \times 3$, $6 \times 6 \times 4$, $6 \times 6 \times 12$,
- (f) $10 \times 10 \times 10$, $20 \times 20 \times 20$, $50 \times 50 \times 50$, $100 \times 100 \times 100$, $\infty \times \infty \times \infty$ (RIETAN)

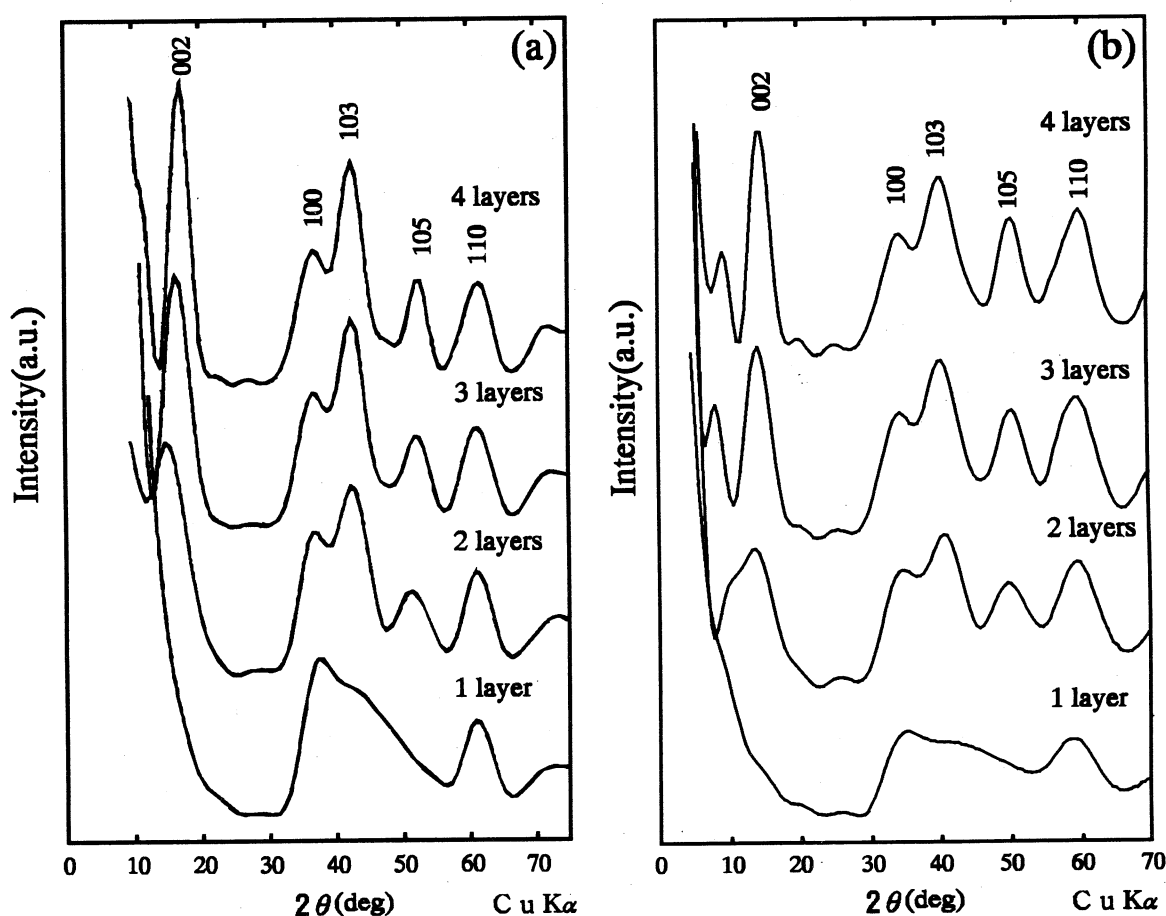


図2(a). Chien らによる Debye 法に基づいて計算した微結晶の XRD シミュレーションパターン。

(b). 基本 X 線回折理論に基づいて計算した微結晶の XRD シミュレーションパターン。結晶サイズは単位格子法 $N_1 \times N_2 \times N_3$ で計算した。

シミュレーションパターンは下から

- (a) $6 \times 6 \times 1$, $6 \times 6 \times 2$, $6 \times 6 \times 3$, $6 \times 6 \times 4$.
- (b) $6 \times 6 \times 1$, $6 \times 6 \times 2$, $6 \times 6 \times 3$, $6 \times 6 \times 4$.

硫黄および酸素の架橋をもつ混合金属キューバン型 インジウム・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

1. はじめに

硫黄および（または）酸素の架橋をもつ一連の不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{O}_n\text{S}_{4-n}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($n=0,1,2,3,4$) のうち, $n=0$ の $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ がいろいろな金属 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Hg}, \dots$) と反応して混合金属キューバン型 Mo_3MS_4 骨格をもつ錯体となることはすでに報告している。今回は $n=1$ の $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ がインジウムと反応して Mo_3InOS_3 骨格をもつ錯体 $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_3\text{OInOS}_3\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_8 \cdot 30\text{H}_2\text{O}(\underline{\text{A}})$ となることを見だし, 本学情報処理センターの FACOM M-380 により X 線構造解析の計算処理を行ってその構造を決定したので報告する。¹⁾

2. $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_3\text{OInOS}_3\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_8 \cdot 30\text{H}_2\text{O}(\underline{\text{A}})$ の X 線構造解析

$[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_3\text{OInOS}_3\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_8 \cdot 30\text{H}_2\text{O}(\underline{\text{A}})$ の結晶学的データおよび測定条件を Table-1 に示す。結晶はガラスキャピラリー中に母液とともに封入してデータの採取を行った。回折データの測定中, 150 反射毎に標準回折の強度測定を行ったが, 大きな変化は見られなかった。解析は直接法 (SHELXS-86) により主な原子の位置を決めたのち, フルマトリックス最小二乗法と D 合成を繰り返し, 水素を除くすべての原子位置を決定, 最終的に D 合成を行ったが, 化学的に意味のあるピークは見つからなかった。A の錯陽イオン部分 $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_3\text{OInOS}_3\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{8+}$ の ORTEP 図を Fig.1 に示す。

Table 1. Summary of Crystal Data, Intensity Collections, and Structure Refinement Parameters for
 $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_3\text{OInOS}_3\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3)_8\cdot 30\text{H}_2\text{O}$

formula	$\text{In}_1\text{O}_6\text{S}_{14}\text{O}_{74}\text{C}_{56}\text{H}_{152}$
mol wt	3149.2
crystal system	triclinic
space group	$\overline{\text{P}}1$
a, Å	17.964(2)
b, Å	19.147(3)
c, Å	10.070(1)
α , deg	95.15(1)
β , deg	100.44(4)
γ , deg	111.68(1)
V, Å ³	3118.6(8)
Z	1
d_{calcd} , g/cm ³	1.677
cryst size, mm	0.32x0.23x0.14
radiation (Mo K α , Å)	0.71073 ^a
abs coeff (μ , cm ⁻¹)	10.68
data coll instrument	Mac Science MXC18
scan method	ω
scan speed, deg/min	8
scan range, deg	0.60 + 0.5tan θ
bkgd measurement, s	5
data collected	$\pm h, -k, \pm l (2 \leq 2\theta \leq 45^\circ)$
total no. of reflections	8184
no. of unique data	5194 ^b
no. of variables	687
$R(R_w)$, %	5.80(7.01) ^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) $w = 1 / [\sigma^2(|F_o|) + g|F_o|^2]$; $g = 0.001$.

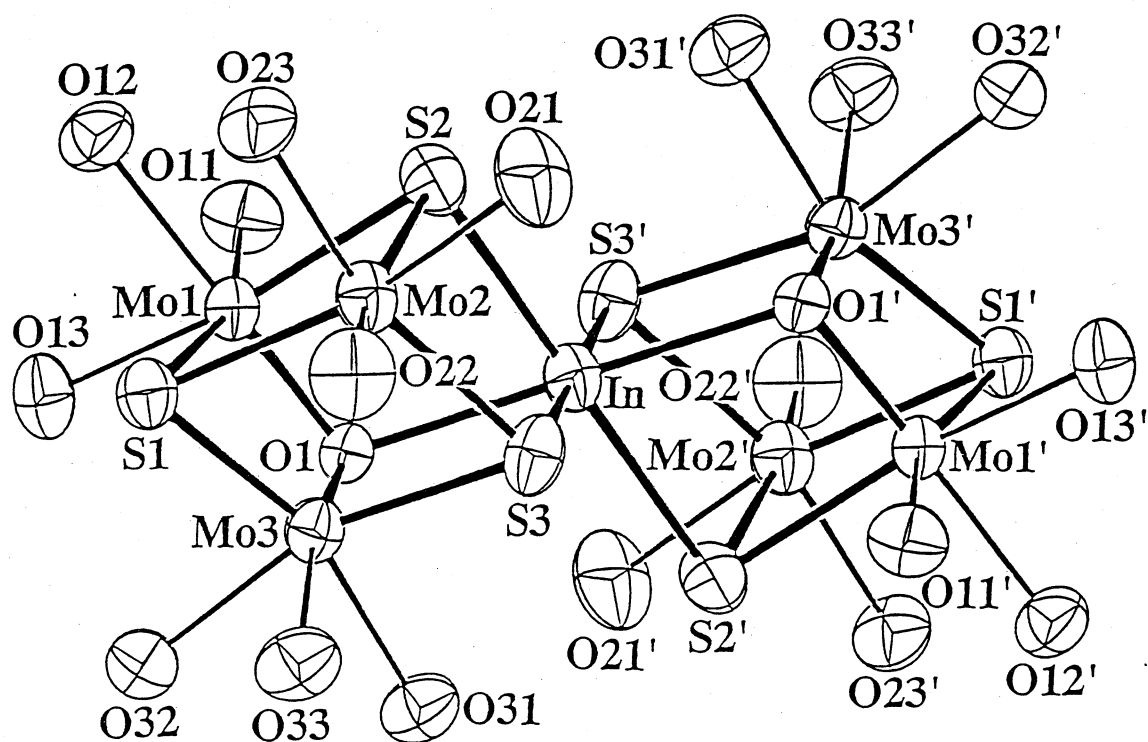


Figure 1. ORTEP drawing of the cation of **A**. Selected atomic distances (Å): Mo1-Mo2, 2.653(1); Mo1-Mo3, 2.572(1); Mo2-Mo3, 2.659(1); Mo1-In, 3.488(1); Mo2-In, 3.811(1); Mo3-In, 3.449(1); Mok-Sk' (k, k' = 1-3), 2.346[15]; Mok-O1 (k = 1, 3; mean), 1.985[4]; In-Sk(k = 2, 3; mean), 2.67[3]; In-O1, 2.298(4); Mo-O(H₂O), 2.21[2].

(The primed atoms are related to the unprimed ones by a center of symmetry.)

3. おわりに

本報告の $[(\text{H}_2\text{O})_9\text{Mo}_3\text{S}_3\text{OInOS}_3\text{Mo}_3(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_8 \cdot 30\text{H}_2\text{O}(\text{A})$ は $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の金属取り込み反応による生成物で初めて構造解析に至った錯体である。 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の金属取り組み反応との比較検討が今後の研究課題である。

文 献

- 1) G. Sakane, Y. Yao, and T. Shibahara, *Inorg. Chim. Acta*, **216**, 13(1994).

固気および固液界面における吸着層の構造解析

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は、ぬれ・接着・結晶成長・潤滑などの界面現象において重要な役割をはたすと考えられている。吸着層の性質はその構造と深く係わっており、吸着層構造解析の手法を確立することは上記の界面現象の理解に必要不可欠である。この報告の目的は、X線回折による吸着層構造決定の手法を紹介するとともに、グラファイト表面のアルコール吸着層への適用結果を述べることにある。

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ミュレーションを行い、実測のX線回折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なった。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. 液相吸着したアルカンジオール ドイツのマックス・プランク研究所のグループは、走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察からグラファイト表面に吸着したアルカンジオールの構造がメチレン基の偶数・奇数により異なるということを報告した。彼らの依頼により、同じ系のX線回折測定を行なったところ、炭素鎖の長さによらずブロードな単一の回折ピークしか得られなかった。このような結果が溶媒の存在に基づいている可能性もあるので、現在さらにアルカンジオールのような低蒸気圧気体の気相吸着層の回折パターンが測定できるセルを製作して、測定を行なっている。

B. 気相吸着した n-ブタノールと n-ペンタノールの構造 図1に3.06分子/nm², 200Kで測定されたn-ブタノール単分子層の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。

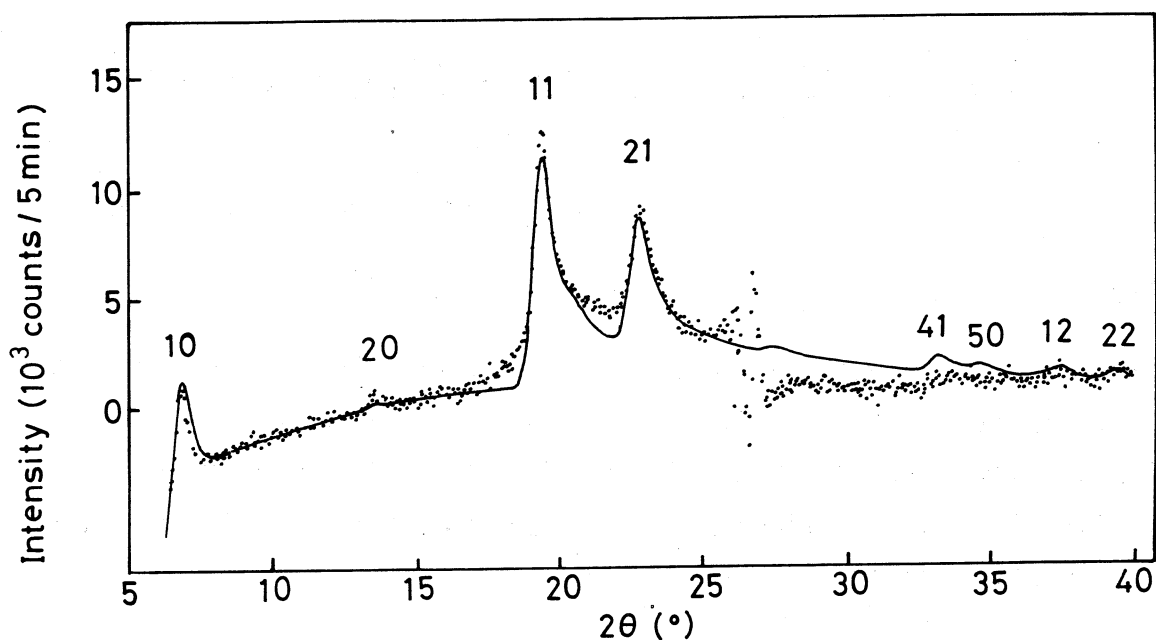


図1. 3.06分子/nm²および200Kでグラファイト上に吸着されたn-ブタノールのx線回折パターン

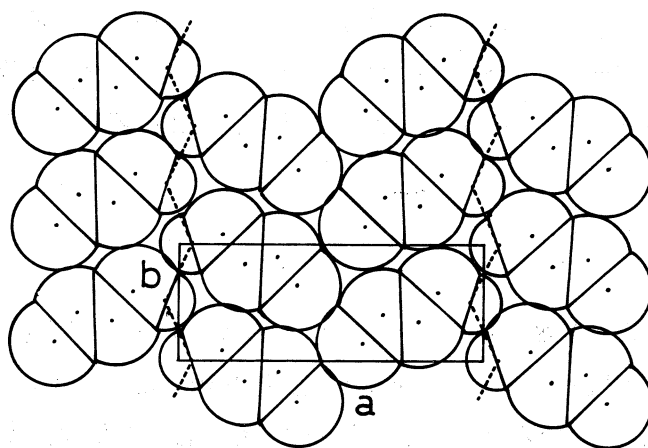


図2. グラファイト上に吸着されたn-ブタノール単分子層の構造

図2は回折パターンの解析により決められたn-ブタノールの構造を示している。分子は飽和炭化水素のn-ブタンやn-ヘキサンと同じヘリンボン配列をとって吸着しており、炭素鎖の短いメタノール・エタノール・n-プロパノールと同様にジグザグ状の水素結合鎖が単分子層内に形成されている。

図3は1.74分子/nm², 200Kで測定されたn-ペンタノール単分子層の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。n-ペンタノールはn-ブタノールと同様なヘリンボン構造を生じ、同じくジグザグ状の水素結合鎖も単分子層内に形成されている。

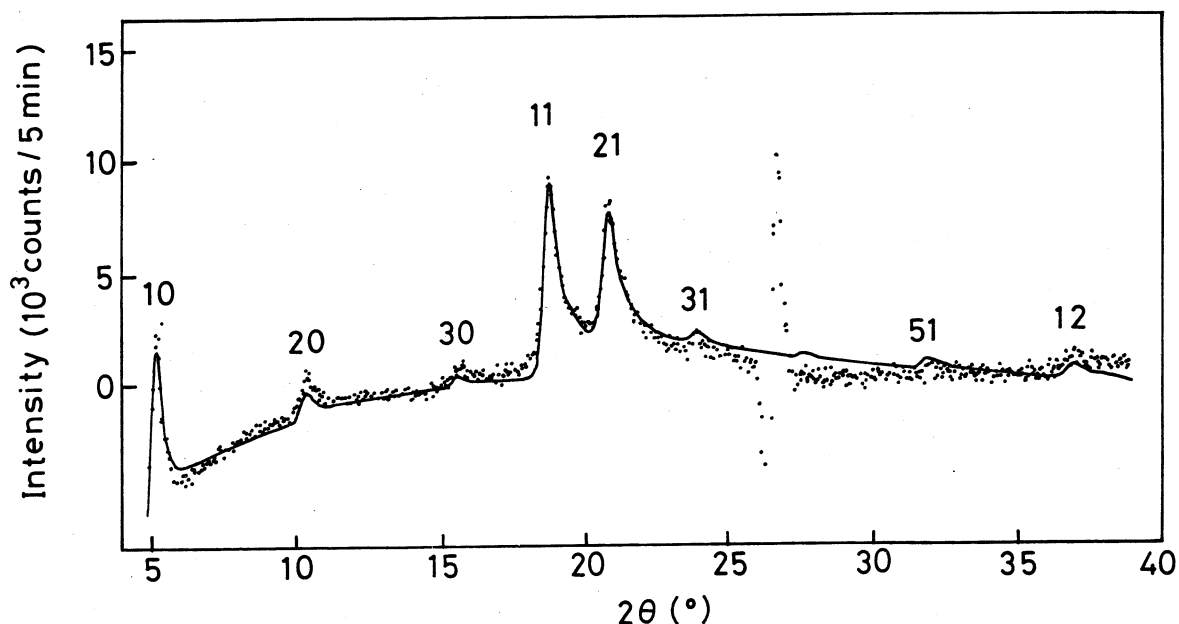


図3. 1.74分子/nm²および200K でグラファイト上に吸着されたn-ペンタノールのx線回折パターン

n-ブタノールの単位格子は $a=1.306\text{nm}$, $b=0.492\text{nm}$ であり, n-ペンタノールは $a=1.717\text{nm}$, $b=0.494\text{nm}$ であった。ともに平面群 pg に属し, $z=2$ である。ヘリンボン配列をとる n-ブタノール・n-ペンタノールの吸着構造は炭素鎖の短い n-プロパノールの吸着構造と異なっている。さらに炭素鎖の長い直鎖アルコール単分子層の構造がどのようなになるか興味深い。

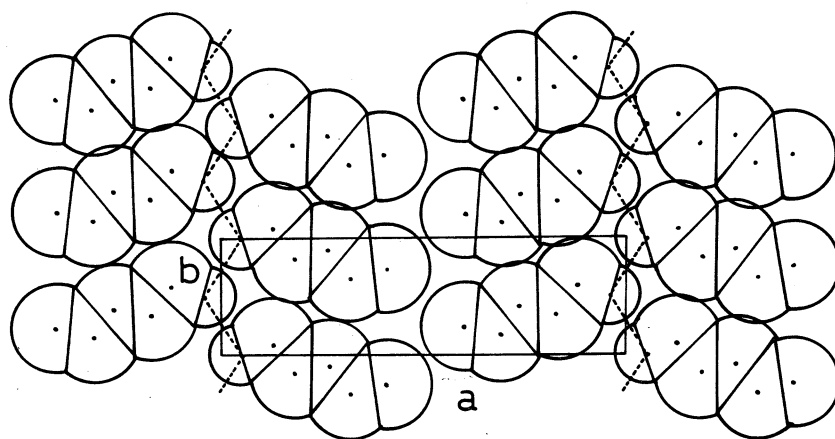


図4. グラファイト上に吸着されたn-ペンタノール単分子層の構造

参考文献

中川徹・小柳義夫「最小二乗法による実験データ解析」東京大学出版会 (1982)。

クラスターイオンと固体との相互作用

理学部・応用物理学科

山 村 泰 道

1. はじめに

クラスターイオンと固体との相互作用の研究は大きく分けて2つの流れがある。ひとつは1972年 T. Takagi, I. Yamada 等 (京大工) 始まる比較的低エネルギーの低い (数 eV/原子) クラスターイオンを固体に照射する, 所謂, クラスターイオン蒸着の研究^(1,2,3,4)と, いまひとつは1984年 Friedman 等 (BNL) による比較的高エネルギーの高い (数 keV/原子) クラスターイオンを用いる流れである^(5,6,7,8)。

クラスターイオン (Ionized Cluster Beam) 蒸着に関してはその後多くの研究がなされ, 最近では超伝導薄膜も作られるように成った。しかしながら, 加速電圧が表面移動エネルギーに転換される機構は Yamamura 等の計算機シミュレーションにより明らかになったのは最近のことである^(9,10)。

1989年 BNL の Beuhler, Friedlander, Friedmann (BFF) 等は25個から1200個の D_2O 分子クラスターを200keV から325keV に加速し TiD 固体に照射することにより, 異常に大きな d+d 核融合率を観測した⁽¹¹⁾。また, $(C_2D_4)_n$, TiD, $ZrD_{1.65}$ 固体に対しても同様の大きな d+d 核融合率を報告した⁽¹²⁾。しかしながら, 1990年フランスのリヨンのグループは200個から300個の D クラスターを TiD 固体に照射しても d+d 核融合は観測されなかったと報告しクラスター衝撃核融合に対して否定的な見解を示した⁽¹³⁾。

一方, クラスター衝撃核融合にたいする理論としては1990年 Echenique, Manson, Ritchie 等はエネルギー分布のゆらぎ, すなわち, 分布の高エネルギー部分が Maxwell-Boltzmann 分布を仮定すれば BFF の実験が説明できることを示した⁽¹⁴⁾。しかし, Shapiro, Tombrello 等は Molecular Dynamics を用いて計算したところクラスター衝撃核融合はありえないという結論に達した⁽¹⁵⁾。その他 Crawford 等多くの理論計算はクラスター衝撃核融合に対して否定的な結論を示した⁽¹⁶⁾。

本報告では岡山理科大学で開発された時間的にカスケードを追跡する DYACAT コードを用いて⁽¹⁷⁾Molecular Dynamics ではできない大きなクラスターと固体との相互作用のシミュレーション結果を報告する。

2. 計算機シミュレーション・コード

固体内原子衝突あるいは荷電粒子と固体との相互作用をシミュレーションするコードは, 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

との相互作用をシミュレーションするコードを分類することは難しいがその一例を第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）と拡散過程とに分かれ、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^(15,18,19)。固体が結晶系か、非結晶もしくは多結晶系かによって、シミュレーション・コードは大きく異なってくる。例えば、有名な TRIM コード⁽²⁰⁾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⁽²¹⁾は本質的には TRIM 的ではあるが結晶系に対するコードである。

第1表 荷電粒子と固体との相互作用をシミュレーション・コードの分類

減速過程				拡散過程	
空間發展的		時間發展的			
2体間衝突近似			分子動力学		
非晶系	結晶系	非晶系	結晶系	GRAPE(GGMV) Harrison Guinan & Kinney Averback Baskes King & Benedek	
TRIM ACAT Betz Shimizu ----- EVOLVE TRIDYN	MARLOWE ACOCCT Shulga Hautala	DYACAT	DYACOCCT		
				ACAT-DIFFUSE	

表において白抜きの文字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⁽²²⁾とACOCCTコード⁽²³⁾はTRIMやMARLOWEコードに対応し、DYACAT⁽²⁴⁾とDYACOCCTコード⁽⁹⁾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。DYACATコードはACATコードを時間発展的にしたものであり、DYACOCCTはACOCCTコードを時間発展的にしたものである。

多元系物質のスパッタリングは単元素系に比較して解析は格段に難しくなる。すなわち、照

射と共に表面近傍の濃度比等の物理量に変化することを評価しなければならない。第1表における TRIDYN⁽²⁵⁾や EVOLVE⁽²⁶⁾は衝突によって照射と共に表面濃度に変化する効果が含まれている。しかし、より重照射の場合とか高温の場合には照射誘起拡散や照射誘起偏析を考える必要がある。表の ACAT-DIFFUSE コード⁽²⁷⁾は減速過程と拡散過程を繰り返し計算することにより照射誘起拡散や照射誘起偏析をも評価できるようにしたコードである。

ACAT コードや DYACAT コードは他のモンテカルロ・コードと異なって平均自由行程の概念を用いてなく、図1のように固体を一辺 R_0 (R_0 : 平均の格子定数) の単純立方格子に分け、その中に標的原子が三次元的に乱雑に分布していると仮定している。本来、平均自由行程を定義しにくい表面近傍のスパッタリング等の現象のシミュレーションに適していると期待できる。

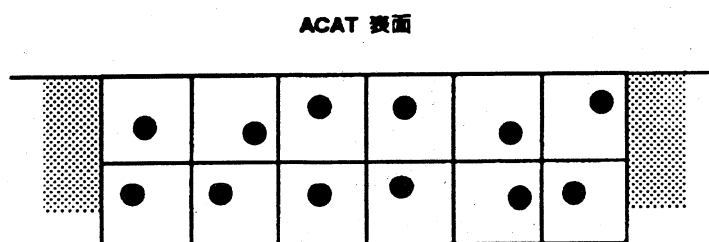


図1 ACAT コードにおける疑似結晶

時間発展的シミュレーション・コード DYACAT と DYACOCT コードと他の分子動力学 (MD) や空間発展的に追跡する従来のコードとの比較を表2に示した。

表2 分子動力学と2体間衝突近似にもとづくコードの特徴

	MD	DYACAT DYACOCT	TRIM ACAT MARLOWE ACOC T
カスケード発展	時間的	時間的	空間的
衝突事象	○	○	×
M+M	○	○	×
M+I	○	○	×
M+V	○	○	○
M+T	○	○	○
多体効果	○	△	×
入射粒子の種類			
単体イオン	○	○	○
分子イオン	○	○	×
クラスターイオン	○	○	×
計算時間	膨大	多	少

M: 運動している粒子
I: 格子間原子
V: 格子欠陥
T: 標的原子

表2においてM+Mは運動している粒子間の衝突を意味しており、M+Vは空孔との散乱、すなわち、衝突せずに直進することを意味している。本報告では主としてDYACATコードをクラスターイオンと固体との相互作用の解析に応用した数例を示す。

3. シミュレーションの結果と議論

ここでは、比較的エネルギーの低い(数eV/原子)クラスターイオンを固体に照射する場合、所謂、クラスターイオン蒸着に適用した結果と、比較的エネルギーの高い(数keV/原子)クラスターイオンを固体に照射した場合について議論する。

3.1 クラスターイオン蒸着

500個の銀原子を含む銀(Ag)クラスターを原子当り6eVで加速して多結晶カーボン表面へ照射した場合の蒸着の様子を計算機シミュレーションで時間的に追跡した図を図2に示した。

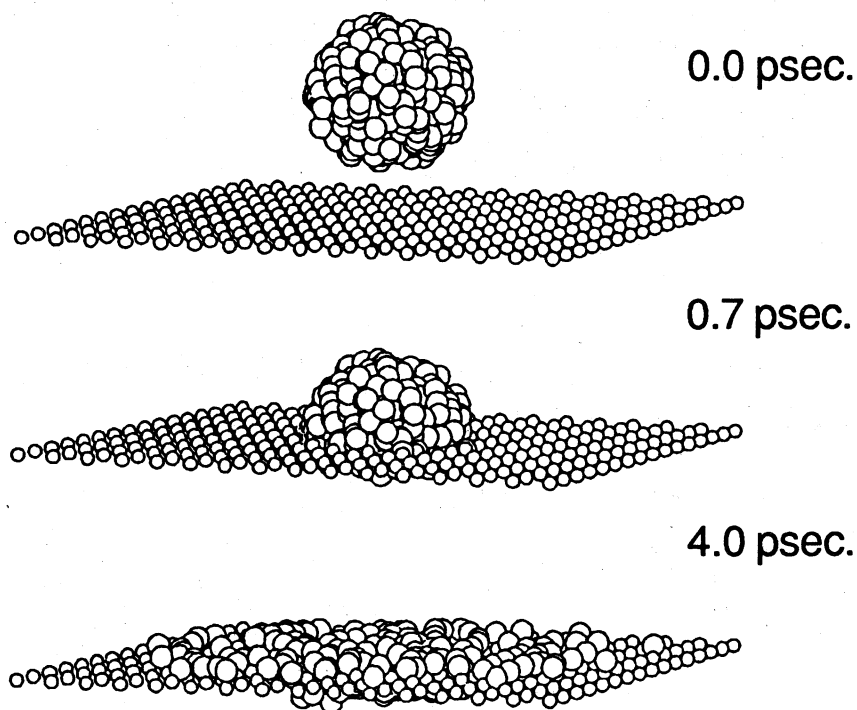


図2 6eV/atomで加速された(Ag)₅₀₀クラスターの蒸着

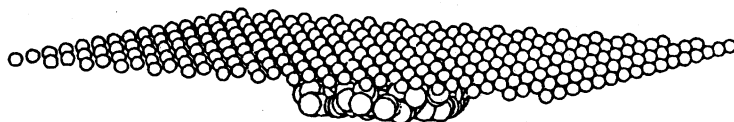


図3 6eV/atomで加速された(Ag)₅₀₀クラスターの蒸着、ただし、多体効果を無視した。

一方, 図3はDYACATコードにおいて多体効果を見逃した場合のシミュレーションの結果である。図2と図3の比較から分かるように, 低エネルギー(数eV/atom)のクラスターの照射では多体効果が重要な役割をしている。種々のクラスターイオンと基板の組み合わせについて計算した結果, 蒸着の機構は, ほぼ三つのステップに分けて理解できることが解かった。まず, クラスターの下部分の原子による高密度形成過程, 次に中部分の原子の高密度層による反射の過程, 最後に上部分の原子と反射されてきた原子との衝突過程, これらの一連の過程を通して加速電圧が効率良く表面移動エネルギーに変換されることが解かった。

3.2 高エネルギー (keV/atom) クラスターイオン衝撃

高エネルギークラスターイオン衝撃と単原子イオンの照射と根本的に異なる点はクラスターを構成する原子同志の衝突や一部の原子の標的原子との衝突に起因する相乗効果である。現在, 二つの効果が指摘されている。露払い効果と加速効果である。前者の効果は構成原子の質量(M_1)が標的原子の質量(M_2)より重い場合に顕著であり, 後者の効果はその逆の場合に顕著である。

$M_1 > M_2$ の例として, 1keV/atom (Ag)₅₀₀を炭素に照射した場合のAg原子のエネルギー分布と角度分布を時間の関数として計算した。図4に計算例を示した。図は $t=0$ のピークの値を1に規格化してある。

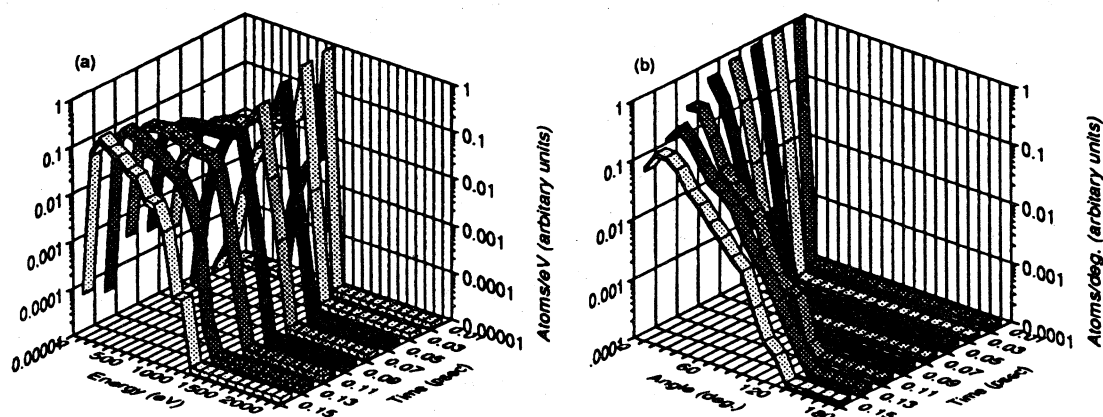


図4 1keV/atom(Ag)₅₀₀を炭素に照射した場合のAg原子のエネルギー分布と角度分布

図4においてAgのエネルギー分布の中は約0.09psecで最大を取り, その後減少していく。また, 角度分布について言えばAg原子はほとんど方向を変えずに進むが時間が経つと低エネルギー成分が出てくるため多体効果によりかなりの大角散乱が見られる。エネルギー分布の中が最大になる $t=0.09$ psecにおけるAgのエネルギー分布と反跳原子Cのエネルギー分布を図5に示した。1keV以上のエネルギーをもつAg原子は多少は見られるがそれほど多くない。一方, 反跳原子Cがもらう最大のエネルギーが361eVであることを考えれば, 反跳原子Cの加速効果はAg原子に較べて格段に勝っていることが分かる。これらの相違の大きな原因の一つはAg原子とC原子の角度分布の相違に起因する。Ag原子はC原子に較べて質量が十分大きいので初期段階($t < 0.1$ psec)では殆ど内方向を向いており, Ag原子同志の大角散乱はありえな

い。反跳 C 原子は Ag 原子に較べて質量が十分小さいので Ag 原子との衝突で反跳 C 原子の角度分布は十分乱雑になっており, Ag 原子や反跳 C 原子と正面衝突に近い激しい衝突が起こりえるので C 原子の加速効果はよい。

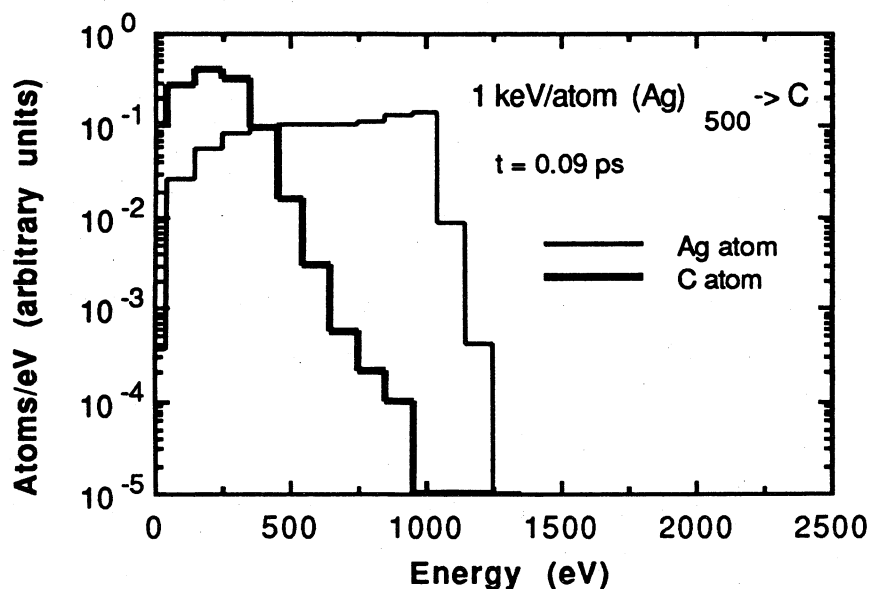


図5 1keV/atom(Ag)₅₀₀による $t = 0.09$ psec における Ag 原子と C 原子のエネルギー分布

Ag クラスターの露払い効果を検証するためにいろいろなモデルのもとに1keV/atom (Ag)₅₀₀をカーボンに照射した場合の飛程を計算した。その結果は表3にまとめてある。ただし, 値は $t = 0.15$ psec の時の数値である。表において Model A は線形シミュレーションで Model B は通常の DYACAT 計算である。すなわち, Model A 計算においては Ag 原子は常に止まっている標的原子とのみ散乱し減速する。 E_{c1} と E_{c2} はそれぞれ入射粒子および標的原子にたいする cutoff エネルギーであり, E_B はバンクの結合エネルギーである。

表3 原子あたり1keV (Ag)₅₀₀のクラスターをカーボンに照射した場合の飛程

Model	E_{c1} (eV)	E_{c2} (eV)	E_B (eV)	R_p (Å)
A	10.0	10.0	1.0	20.0
B	10.0	1000.0	1.0	14.7
	10.0	10.0	1.0	21.0
	10.0	2.0	1.0	28.0

Model A 計算においては当然 E_{c2} 依存性はないが, Model B においては小さい E_{c2} は先行する下部の原子が標的原子をはじき飛ばし後から来る原子に道を作る。その結果飛程がのびる。こ

れを露払い効果と言っている。ただし、原子あたりのエネルギーが低いと前節のように先行する原子は高密度領域を作りその多体効果により飛程にたいして逆の寄与をする。そのことを顕著に見るため表3において $E_{c2}=1000\text{eV}$ の場合の計算結果を示した。飛程は Model A よりも小さくなる。

一方、 $M_1 < M_2$ の例として、種々の入射エネルギーもった種々のサイズの Al クラスターを金に照射した場合について計算した。図6は 1keV/atom (Al)₅₀₀ クラスターを金に照射した場合の Al 原子のエネルギー分布と角度分布を時間関数としてプロットしたものである。図において図4と同様 $t=0$ のピークの値を1に規格化してある。

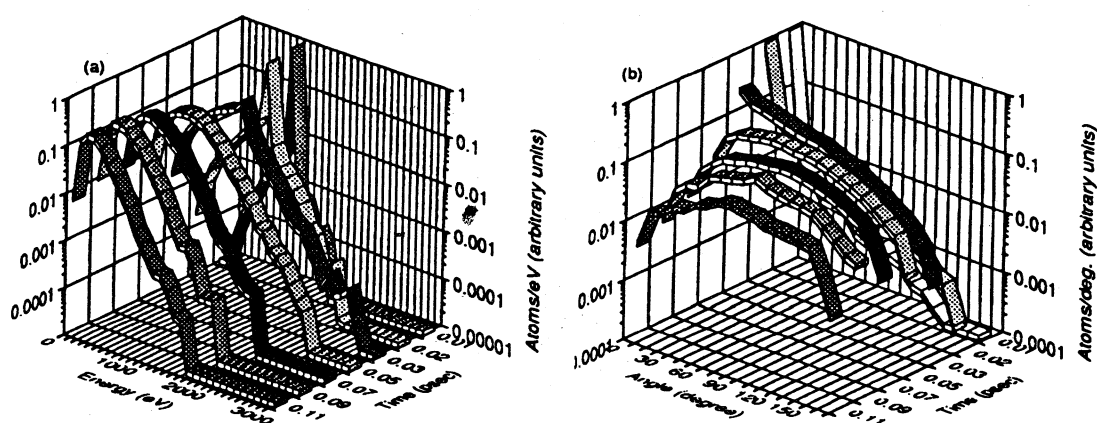


図6 1keV/atom (Al)₅₀₀ を金に照射した場合の Al 原子のエネルギー分布と角度分布

まず、図4と比較した場合クラスター構成原子の角度分布に大きな差異があることが顕著である。Al クラスターの場合は初期の段階ですでに乱雑になっている。Al 原子は Au 原子に較べて十分小さいので Al 原子が標的原子の Au と衝突した場合殆どエネルギー損失なしにその方向を変えることができ、Al 原子の角度分布は乱雑になる。その結果 Al 原子同志の正面衝突に近い激しい衝突が頻繁に起こり、エネルギーを分け合う。もし、クラスター衝撃により形成されたカスケード領域が衝突の平均自由行程より十分大きければその領域は準平衡状態が達成されているであろう。図7は図6でエネルギー分布の中が最大になる時 ($t=0.05\text{psec}$) の Al のエネルギー分布と反跳原子 Au のエネルギー分布である。図から分かるように分布の高エネルギー部分は Maxwell-Boltzmann 分布でよく記述されクラスター衝撃により形成されたカスケード領域が準平衡状態になっていることを示唆している。すなわち、このシミュレーションの結果は最近 Echenique, Manson, Ritchie 等のクラスター衝撃核融合の理論において用いられた仮説を完全に支持している。

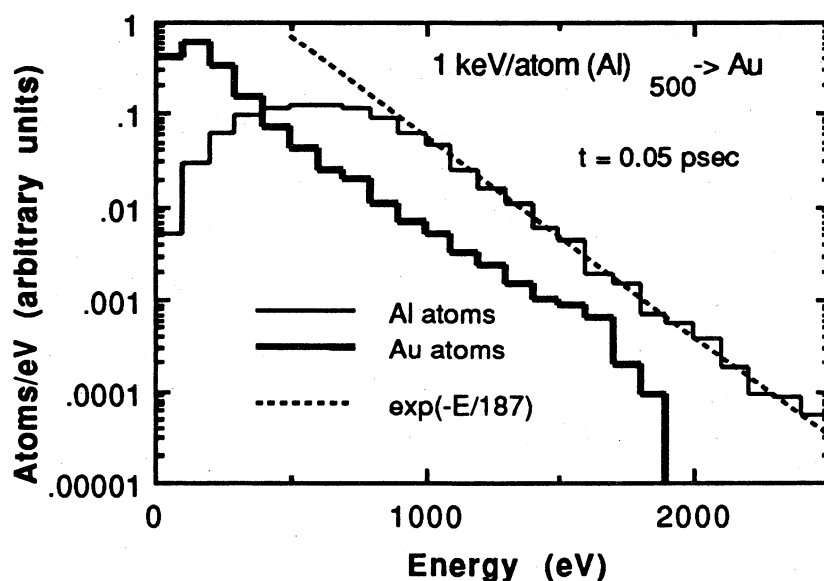


図7 1keV/atom(Al)₅₀₀による t=0.05psecにおける Al 原子と Au 原子のエネルギー分布

図7における破線は $\exp(-E/187)$ に対応している。すなはち、分布の温度 E_0 が187eVである。Au もやはり Maxwell-Boltzmann 分布に近い形をしている。Au の高エネルギー部分が急激に落ちているのは計算に際して用いたヒストリーが少ないということも考えられる。

Echenique, Manson, Ritchie 等のクラスター衝撃核融合の理論におけるもうひとつの仮説は温度 E_0 が入射エネルギーに比例するということである。図8は種々のエネルギーをもった (Al)₅₀₀ クラスターを Au に照射した場合のエネルギー分布の中が最大に成った時刻におけるエネルギー分布を Maxwell-Boltzmann 分布でフィットした場合の温度を入射エネルギーに対してプロットしたものである。

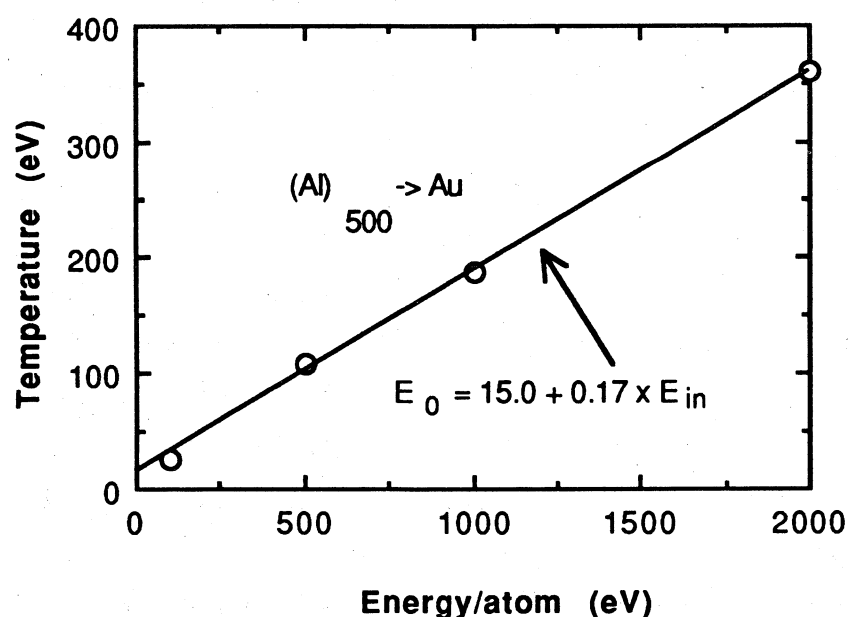


図8 (Al)₅₀₀ クラスターを Au に照射した場合のエネルギー分布の温度を入射エネルギー

図8はDYACATによるシミュレーションの結果はまた大きいクラスター衝撃による構成原子のエネルギー分布における Echenique, Manson, Ritchie 等⁽¹⁴⁾のクラスター衝撃核融合の理論において用いられた温度がエネルギーに比例するという仮説を支持している。

大きいクラスター衝撃による構成原子のエネルギー分布の高エネルギー部分が Maxwell-Boltzmann 分布で近似できる最大の原因はクラスター衝撃により形成されたカスケード領域が衝突の平均自由行程より十分大きければその領域は準平衡状態が達成されることによる。図9に入射エネルギーを1keVに固定してクラスターのサイズを変えたときの最大巾のエネルギー分布をもつ時刻におけるエネルギー分布をプロットした。

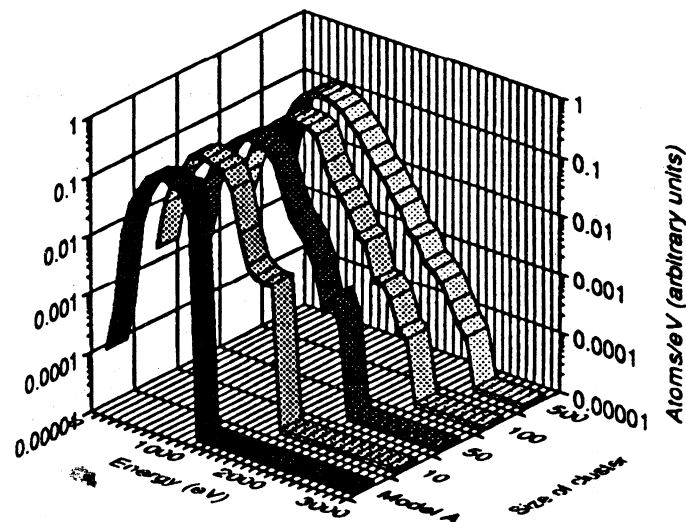


図9 1keV/atom(Al)_nクラスターの最大巾をもつエネルギー分布のクラスターサイズ依存性

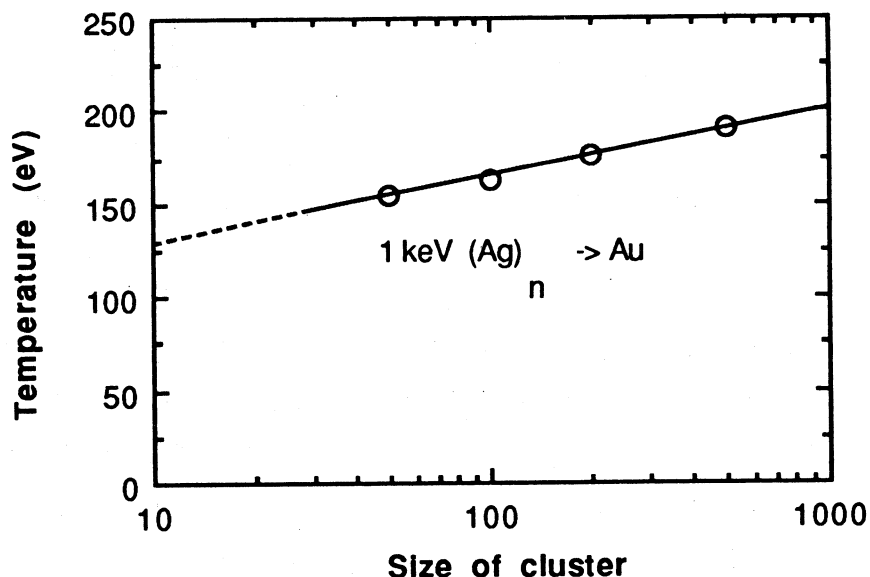


図10 1keV/atom(Al)_nクラスターのエネルギー分布の温度のクラスターサイズ依存性

図9において ModelA は既に述べたように線形シミュレーションの結果である。サイズが10すなわち $(\text{Al})_{10}$ のクラスターのエネルギー分布の高エネルギー部分を Maxwell-Boltzmann 分布で近似することは困難である。図10に原子あたり1keV のエネルギーをもった $(\text{Al})_n$ クラスターを Au に照射した場合, エネルギー分布の中が最大に成った時刻における Maxwell-Boltzmann 分布でフィットした場合の温度をクラスターサイズ n に対してプロットしたものである。

クラスター衝撃核融合に関連して重要なパラメーターはこの準平衡状態がどれ位持続するかということである。図11に1keV/atom $(\text{Al})_{500}$ のクラスターを Au に照射した時のエネルギー分布の高エネルギー部分を Maxwell-Boltzmann 分布でフィットした場合の温度を時間の関数としてプロットした。

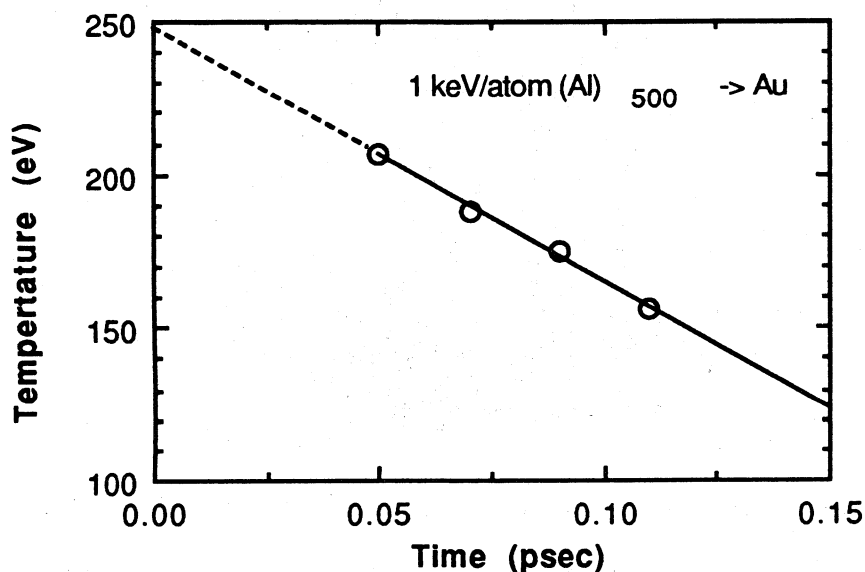


図11 1keV/atom $(\text{Al})_{500}$ クラスターのエネルギー分布の温度の時間変化

当然のこととして温度は時間とともに低くはなるがかなり持続することが分かる。

4. むすび

最近, 多くの分野で話題になっているクラスターイオンと固体との相互作用に関して, 低エネルギー (数 eV/atom) と比較的能量の高い (数 keV/atom) に分けて DYACAT コードを用いたシミュレーションの結果をもとに話題をまとめた。特に, 比較的能量の高い場合のエネルギー分布の高エネルギー成分が Maxwell-Boltzmann 分布に従う, すなわち, クラスター衝撃により形成されたカスケード領域が準平衡状態になっていることはサイズのクラスターだけをシミュレーションしてきた分子動力学では得られなかった結果である。

クラスターイオンと固体の相互作用の研究は, 今や, 荷電粒子と固体との相互作用に関する分野において重要な地位をしめつつある。そして, その応用もクラスターイオン蒸着, クラス

ターイオン注入, クラスター衝撃核融合, クラスターイオンによる新物質の合成等多岐にわたっている。

参考文献

- (1) T. Takagi, I. Yamada, M. Kunori and S. Kobayashi, Proc. 2nd Int. Conf. Ion Sources, Vienna (Vienna, 1972) p.790.
- (2) I. Yamada, H. Usui and T. Takagi, Nucl. Instr. Meth. **B33** 108 (1988).
- (3) I. Yamada, H. Inokawa, and T. Takagi, J. Appl. Phys. **56** 2746 (1984).
- (4) I. Yamada, H. Inokawa, and T. Takagi, Thin Solid Films **124** 179 (1985).
- (5) L. Friedman and G. H. Vineyard, Commens At. Mol. Phys. **15** 251 (1984).
- (6) R. J. Beuhler and L. Friedman, Chem. Rev. **86** (1986) 521.
- (7) M. W. Matthew, R. J. Beuhler, M. Ledbetter and L. Friedman, Nucl. Instr. Meth. **B14** 448. (1986)
- (8) M. W. Matthew, R. J. Beuhler, M. Ledbetter and L. Friedman, J. Phys. Chem. **90** 3152 (1986).
- (9) Y. Yamamura, I. Yamada, and T. Takagi, Nucl. Instr. Meth. **B37/38** 902 (1989).
- (10) Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth. **B45** 707 (1990).
- (11) R. J. Beuhler, G. Friedlander and L. Friedman, Phys. Rev. Lett. **63** 1292 (1989).
- (12) R. J. Beuhler, Y. Y. Chu, G. Friedlander, L. Friedman, and W. Kunmann, J. Phys. Chem. **94**, 7665 (1990).
- (13) M. Fallavier, J. Kemmler, R. Kirsch, J. C. Poizat, J. Remeiieux, and J. P. Thomas, Phys. Rev. Lett. **65** 621 (1990).
- (14) P. M. Echenique, J. R. Manson, and R. H. Ritchie, Phys. Rev. Lett. **64** 1413 (1990).
- (15) M. H. Shapiro and T. A. Tombrello, Phys. Rev. Lett. **65** 92 (1990).
- (16) O. H. Crawford, Proc. the 13th Werner-Brandt Workshop on the Interaction of Charged Particles with Matter (Nara, Japan, 1990).
- (17) Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth. **194** 515 (1982).
- (18) V. I. Shulga and P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth., **B47** 236 (1990).
- (19) Z. Pan and P. Sigmund, Nucl. Instr. Meth., **B51** 344(1990).
- (20) W. Eckstein and J. P. Biersack, Appl. Phys., **A37** 95 (1985)
- (21) M. T. Robinson and I. M. Torrens, Phys. Rev. **9** 5008 (1974).
- (22) Y. Yamamura and Y. Mizuno, IPPJ-AM-40. Inst. Plasma Physics. Nagoya University (1985).
- (23) Y. Yamamura and W. Takeuchi, Nucl. Instr. Meth., **B29** 461 (1987).
- (24) Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth., **B33** 493 (1988)

- (25) W. Moller and W. Eckstein, Nucl. Instr. Meth., **B2** 799 (1984).
- (26) M. L. Roush, T. S. Andreadis and O. F. Goktepe, Radiat. Eff, **55** 119 (1981).
- (27) Y. Yamamura, Nucl. Instr. Meth. **B28** 17 (1987).

有限温度プラズマのイオンに対する阻止能

理学部・応用物理学科 金子敏明

1. 緒言

イオンビームによるプラズマ加熱に関する理論的研究を行うため、荷電粒子がプラズマに付与されるエネルギーをプラズマパラメーター r_s の関数として調べた。入射粒子としては、 H^0 , H^+ , He^+ の3種類を考えた。これは、電氣的に中性なイオンと一価の正イオンとの違い、同じ一価のイオンでも束縛電子の分布がどれくらい影響するか、を調べるためである。

2. 理論モデル

基礎となるのは、 $T=0$ での電子ガスの励起を考え、ジェリウムモデルを採用する。プラズマパラメーター r_s は、電子一個あたりの占める空間を球で近似したとき、その半径をボーア半径 a_0 ($=2.19 \times 10^8 \text{cm}$) を基準として測ったものであり、電子密度 n_0 と

$$r_s = (3n_0/4\pi a_0^3)^{1/3} \quad (1)$$

の関係にある。このパラメーターを用いると、フェルミ波数 k_F , フェルミエネルギー E_F , プラズマ振動数 ω_p は、それぞれ、 $k_F = (9\pi/4)^{1/3}/(r_s a_0)$, $E_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$, $\omega_p = (3e^2/m r_s^3 a_0^3)^{1/2}$ となる。

この系の外部電荷に対する線形応答は、誘電関数

$$\begin{aligned} \epsilon(\vec{x}, \omega) = & 1 + 4\pi e^2 / \hbar k^2 V \sum_{\vec{p}, \sigma} (1 - n_{\vec{p}+\vec{k}, \sigma}) n_{\vec{p}, \sigma} \\ & \times \left[1 / \left\{ \omega + \omega(\vec{p} + \vec{k}, \vec{p}) + i\eta \right\} - 1 / \left\{ \omega - \omega(\vec{p} + \vec{k}, \vec{p}) + i\eta \right\} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

で決定される。ここで、 $\hbar k$, $\hbar \omega$ は外部電荷から電子ガス系へ移送された運動量、エネルギーをあらわす。また、

$$\omega(n_{\vec{p}, \sigma} + \vec{k}, \vec{p}) = \hbar (\vec{p} + \vec{k})^2 / 2m - \hbar k^2 / 2m \quad (3)$$

であり、 $n_{\vec{p}, \sigma}$ はフェルミ・ディラックの分布関数である。誘電関数の具体的な表現は、リントハルト (Lindhard) によって次のように得られた。[1]:

$$\epsilon(\vec{x}, \omega) = \epsilon_R(\vec{x}, \omega) + i\epsilon_I(\vec{x}, \omega) \quad (4a)$$

$$\begin{aligned} \epsilon_R(\vec{x}, \omega) = & 1 + k_{TF}^2 / k^2 \left[1/2 + k_F/4k \times \{1 - (\omega - \hbar k^2/2m)/k^2 \nu_F^2\} \right. \\ & \times \ln \left| (\omega k \nu_F - \hbar k^2/2m) / (\omega + k \nu_F - \hbar k^2/2m) \right| \\ & \left. + k_F/4k \times \{1 - (\omega + \hbar k^2/2m)^2 / k^2 \nu_F^2\} \right. \\ & \left. \times \ln \left| (\omega + k \nu_F + \hbar k^2/2m) / (\omega - k \nu_F + \hbar k^2/2m) \right| \right] \end{aligned} \quad (4b)$$

$$\epsilon_1(x, \omega) = \begin{cases} \pi\omega/2k\nu_F \cdot k_{TF}^2/k^2 & (\omega \leq |k\nu_F - \hbar k^2/2m| \text{ のとき}) \\ \pi k_F/4k \cdot k_{TF}^2/k^2 [1 - (\omega - \hbar k^2/2m)^2/k^2 \nu_F^2] & (|k\nu_F - \hbar k^2/2m| < \omega \leq k\nu_F + \hbar k^2/2m \text{ のとき}) \\ 0 & (\omega > k\nu_F + \hbar k^2/2m \text{ のとき}) \end{cases} \quad (4c)$$

上記の誘電関数を用いると、イオンが単位長さ進む間に電子プラズマへ付与されるエネルギーは、一般に、

$$S = -(1/2\pi^2\nu) \int d\vec{k} (1/k^2) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \omega \text{Im}\{1/\epsilon(\vec{k}, \omega)\} \times [\rho_{ext}(\vec{k})]^2 \delta(\omega - \vec{k} \cdot \vec{v}) \quad (5)$$

と表現できる。ここで、 $\rho_{ext}(\vec{k})$ は、フーリエ空間での外部電荷の大きさである。核電荷 Z_1 のイオンが 1s 状態に束縛電子をもつときには、

$$\rho_{ext}(\vec{k}) = z_1 - \rho_{1s}(\vec{k}), \quad \rho_{1s}(\vec{k}) = [1 + (ka_0/2z_e)^2]^{-2} \quad (6)$$

となる。 H^0 に対しては $Ze=1$, He^+ に対しては $Ze=2$ ととる。この論理公式には、2つの励起モードが含まれている。1つは、電子の個別励起であり、もう1つは、バルクプラズモン励起としても呼ばれている集団励起である。

3. 数値計算の結果

(5)式を数値積分することにより、以下の結果を得た。図1~3は、1核子あたり $1 \text{ keV/amu} \sim 10 \text{ MeV/amu}$ の運動エネルギーをもつ H^0 , H^+ , He^+ の各イオンに対する電子プラズマのエネルギー吸収率を示している。図中の各曲線は、プラズマパラメーター $r_s = 2, 3, 4, 5, 6$ に対応する。図2と図3のグラフの形は、絶対値を別にすれば、よく以ている。いずれのグラフも、そのピーク付近からバルクプラズモン励起が寄与しはじめる。プラズモンは、イオン・電子プラズマの遠隔衝突によって生成されるため、正味の電荷が効いてくる。したがって、 H^+ と He^+ では大差ない。一方、個別励起では、両者に差があるため、結果として、 He^+ の方が H^+ よりも大きな値を与える[2]。それを、より明確に表すため、図4に、 He^+ のエネルギー吸収率と H^+ のそれとの比の値を示した。 r_s 値が大きくなるにつれて、この比はだんだん小さな値となることがわかる。イオンの運動エネルギーが小さいときには、この比が1に近い。これは、プラズマ中の電子はイオンの遠方でしか散乱されないためである。イオンの速度が増すにつれて、この電子は、イオンの原子核の近くで散乱され、核電荷をより強く感じるため比の値がだんだん増加していく。それとは対照的に、 H^0 は電氣的に中性のため、遠隔衝突によるプラズモン励起はほとんど起こらず、個別励起による寄与が大部分である[3-5]。以上、電子プラズマ中を通過する H^0 , H^+ , He^+ のエネルギー付与率における束縛電子の遮蔽の役割をプラズマパラメーターの値を変えて調べた。

最後に、この研究を遂行するにあたり、岡山理科大学情報処理センターのサポートに感謝いたします。また、本研究の計算を実行してくれた応用物理学科（現在、応用物理学専攻修士課程1年）の江頭幸一君に感謝いたします。

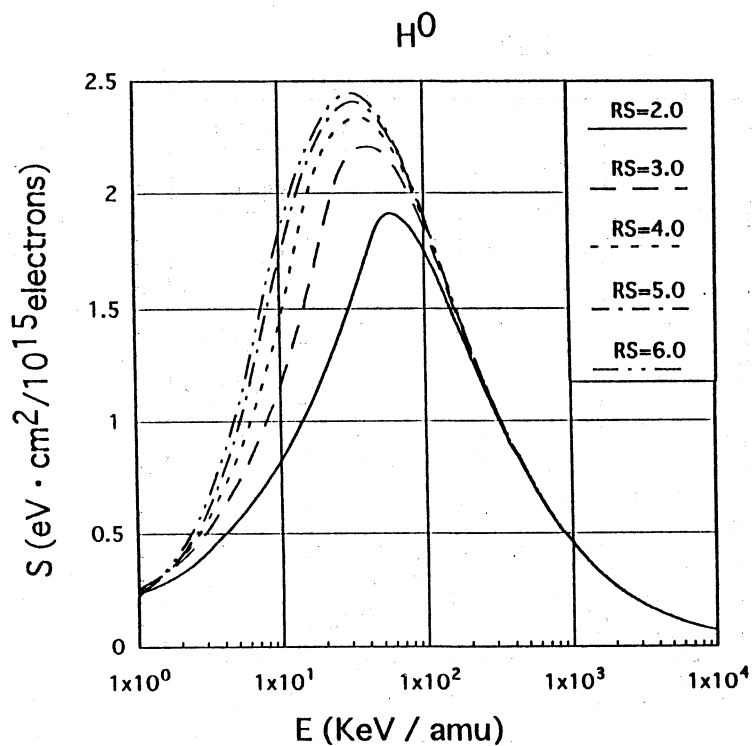


図1 H^0 入射による電子プラズマ ($r_s = 2, 3, 4, 5, 6$) 中でのエネルギー付与率。

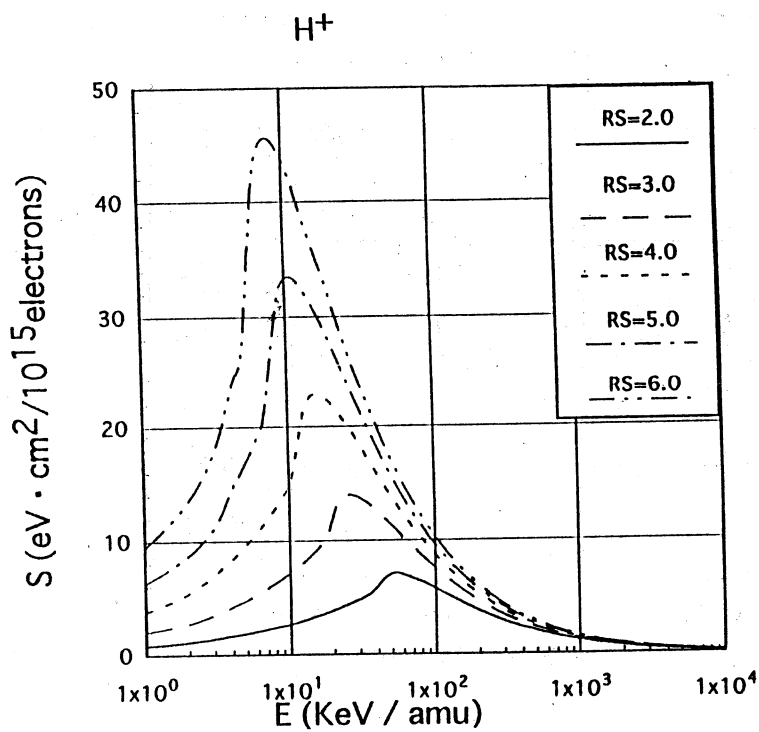


図2 H^+ 入射による電子プラズマ ($r_s = 2, 3, 4, 5, 6$) 中でのエネルギー付与率。

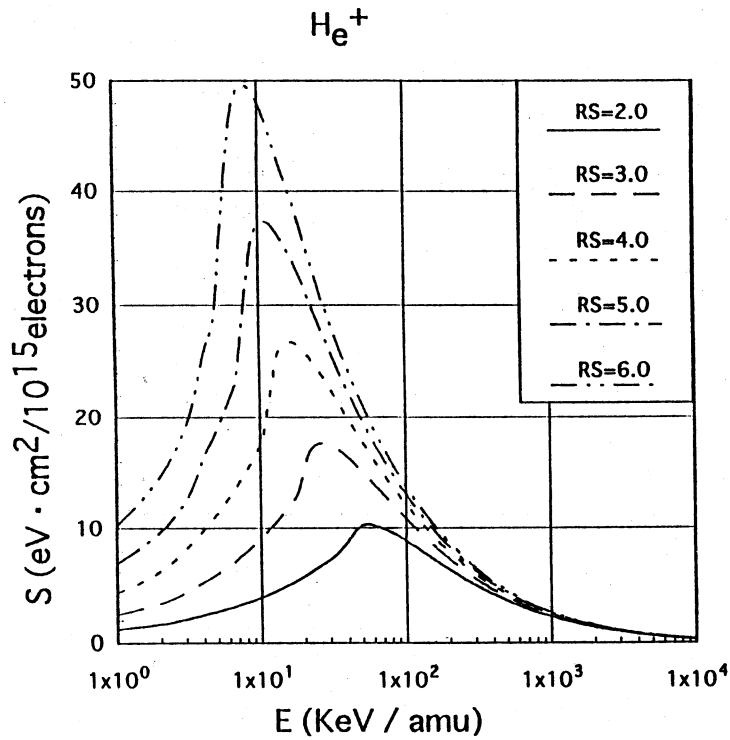


図3 He^+ 入射による電子プラズマ ($r_s = 2, 3, 4, 5, 6$) 中でのエネルギー付与率。

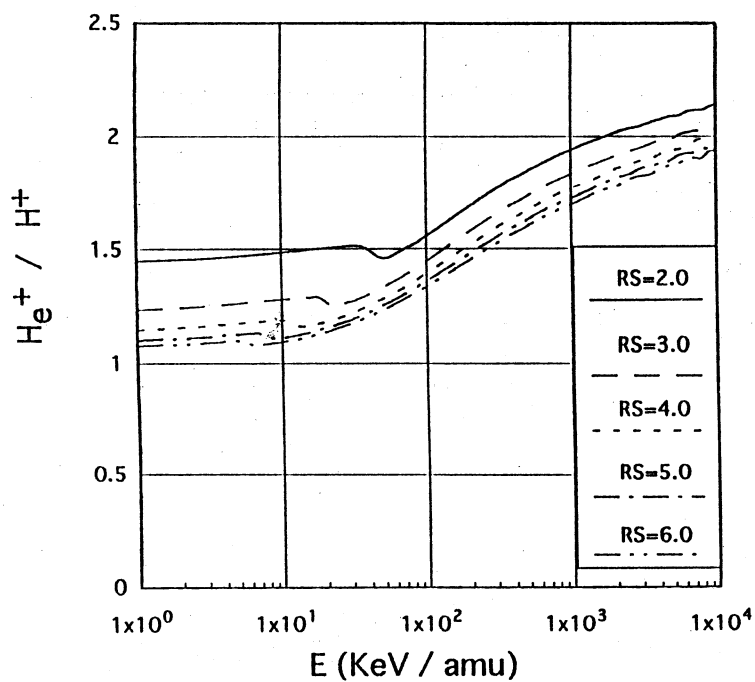


図4 He^+ 入射と H^+ 入射による電子プラズマ ($r_s = 2, 3, 4, 5, 6$) 中でのエネルギー付与率の比。

参考文献

- [1] J. Lindhard and A. Winther, K.Dan.Vidensk.Selsk.Mat.Fys.Medd. 34,no.4 (1964).
- [2] Toshiaki Kaneko, Phys.Rev. A 51(1995) 535-547.
- [3] Toshiaki Kaneko, Phys.Rev. A 49(1994) 2681-2689.
- [4] T. Kaneko and H. Tsuchida, J.Phys. B : At.Mol.Opt.Phys. 27(1994)97-109.
- [5] Toshiaki Kaneko, Phys.Rev. A 43(1991) 4780-4783.

原子衝突シミュレーション —化合物結晶中での range straggling と energy straggling—

理学部・応用物理学科 中 川 幸 子

ABSTRACT

Making use of the ACOCT code, the energy dependence of the range straggling, ΔR_p , and that of stopping powers were studied. Here ^1H and ^2H are implanted into GaAs(100) into random direction at ion energies less than 200keV. The computer simulation overestimated slightly the experiments by SIMS performed by R. G. Wilson in U.S.A and ERDA by L. Thom   and C. Clerc in France. Nevertheless, taking advantage of a couple of isotopes of ^1H and ^2H impinging upon Ga or As, the electronic energy loss straggling, Q_e , can be determined by means of the energy dependence of ΔR_p .

本研究に関連する今年度の報告

研究論文

1. S. T. Nakagawa, "Inelastic energy loss for channeled ions in compound semiconductor", 905-908. in **Adv. Mat. '93, III., B Composites, Grain boundaries and nanophase materials**, Elsevier 1994 Amsterdam).
2. S. T. Nakagawa, "Channeling implantation into chemical compounds", Nucl. Instr. Meth. B96 (1995) 173-178.
3. S. T. Nakagawa, R. G. Wilson, H. Saito, L. Thom  , and C. Clerc, "Range straggling of ^1H and ^2H in crystalline matrices", submitted to Nucl. Instr. Meth. B. (Feb. '95)
4. 岩村光雄, 大塚誠, 中川幸子, R. G. Wilson, 斎藤博, L. Thome, and C. Clerc, "化合物結晶中での Range straggling", 205p., in **Proc. of the 5th Symp. on BEAMS, Ionics**. 1994 Tokyo).

国際会議での発表

1. S. T. Nakagawa, (IIT94 Catania in Italy, June. 1994)
2. S. T. Nakagawa, R. G. Wilson, H. Saito, L. Thom  , and C. Clerc, (IBMM95 Canberra in Australia, February 1995)

講演を含むその他の発表 5 件

高圧気液平衡の計算機シミュレーション

工学部・応用化学科 宮野善盛

【緒論】

計算機の高速化に伴い、化学プロセス等の設計に必要な流体の熱力学物性を計算機シミュレーションにより予測することも試みられるようになってきた。計算機シミュレーションは、マクロ的な性質のみならずミクロ的な溶液構造等も予測できるため、複雑な溶液構造をとるであろう混合系に対しては有力な推算法と期待できる。しかしながら近年注目されている超臨界ガス抽出操作に必要な臨界点近傍では、化学ポテンシャルのわずかな変化で状態が大きく変化するため、計算機シミュレーションでは安定な相平衡関係を見い出すことは一般に困難であろう。

一方、状態式による推算では、種々の近似を含み、また溶液構造等の予測もできないが、臨界点近傍であってもスムーズな平衡関係が得られるという長所がある。これらのことより相平衡関係の予測については、計算機シミュレーションと状態式による推算の両者の長所をうまく使うことは、一法と思われる。本研究では、異種分子間のポテンシャルパラメータの値がLB則から大きくずれる Lennard-Jones (LJ) 2 成分系混合物について表題の計算を行い、混合物についての状態式の精度を検討したので報告する。

【混合則】混合物を構成する各純粋物質についての状態式から混合物の状態式を導出する方法を混合則と呼ぶ。良く知られた混合則として van der Waals 1 流体モデル (vdW 1) があるが、本研究では、このモデルを含めて4つの異なる混合則について検討した。ここでは PAPPU 混合則¹⁾について紹介する。

純粋物質の状態式²⁾より LJ 流体の Helmholtz 自由エネルギーは一般に次のようになる。

$$\frac{A}{N\kappa T} = f(T^*, \rho^*), \quad T^* = \kappa T / \varepsilon_0, \quad \rho^* = \rho \sigma_0^3$$

ここで ε_0 , σ_0 は純粋流体のポテンシャルパラメータであり、 T , ρ は温度、密度である。PAPPU 混合則を使って混合物に拡張すると次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{A_{mix}}{N\kappa T} = & \frac{A_{mix}^{hs}(\eta, d_{11}, d_{22}, \dots, x_1, x_2, \dots)}{N\kappa T} \\ & + \frac{2\pi\rho}{\kappa T} \sum_i \sum_j x_i x_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij} \times \left\{ \alpha(\eta, c_{ij}, T_{ij}^*) + \lambda_{ij} \left[\alpha(\eta, c_{ij}, T_{ij}^*) - \frac{\lim_{\rho \rightarrow 0} \alpha(\eta, c_{ij}, T_{ij}^*)}{1 - (\pi/\sigma)\eta} \right] \right\} \\ T_{ij}^* = & \kappa T / \varepsilon_{ij}, \quad c_{ij} = d_{ij} / \sigma_{ij}, \quad \eta = \rho \sum_m x_m d_m^3 \end{aligned}$$

$$\lambda_{ij} = \left(1 - 1.1 \frac{\pi}{6} \eta\right) \ln \left[\sqrt{d_{ii} d_{jj}} \frac{\sum_m x_m d_{mm}^2}{\sum_m x_m d_{mm}^3} \right]$$

$$\alpha(\eta, c_{ij}, T_{ij}^*) = T_{ij}^* \frac{f(T_{ij}^*, \eta c_{ij}^{-3}) - A_{pure}^{hs}(\eta)}{2\pi\eta c_{ij}^{-3}} / N\kappa T$$

hs, d , x は剛体球, 剛体球直径, モル分率を表す。異種分子間のポテンシャルパラメータの値は次のように与えた。

$$\epsilon_{12} = k_{12} \sqrt{\epsilon_{11} \epsilon_{12}} \quad k_{12} = 0.5, 1.0, 2.0$$

$$\sigma_{12} = l_{12}(\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \quad l_{12} = 0.9, 1.0, 1.1$$

【結果と考察】

図1, 2に圧縮係数, 気液平衡のシミュレーション結果と状態式, WCA 摂動法による計算結果との比較の一例を示す。結果をまとめると, vdW 1 と平均密度近似は, すべての混合系についてシミュレーション結果からの偏倚が大きかった。PAPPU, 改良vdW 1 と WCA は, $l_{12}=1.0$ の混合系について良い結果を与えた。 $l_{12}=0.9$ の混合系については, 改良 vdW 1 は圧縮係数について, WCA は内部エネルギーについてシミュレーション結果からの偏倚が大きくなり, PAPPU のみ良好な結果を与えた。 $l_{12}=1.1$ の混合系についてはどの方法も偏倚が大きくなった。

【引用文献】 1) Miyano, Fluid Phase Equilibria, 66, 125-141(1991) 2) Miyano, Fluid Phase Equilibria, 85, 71-80(1993)

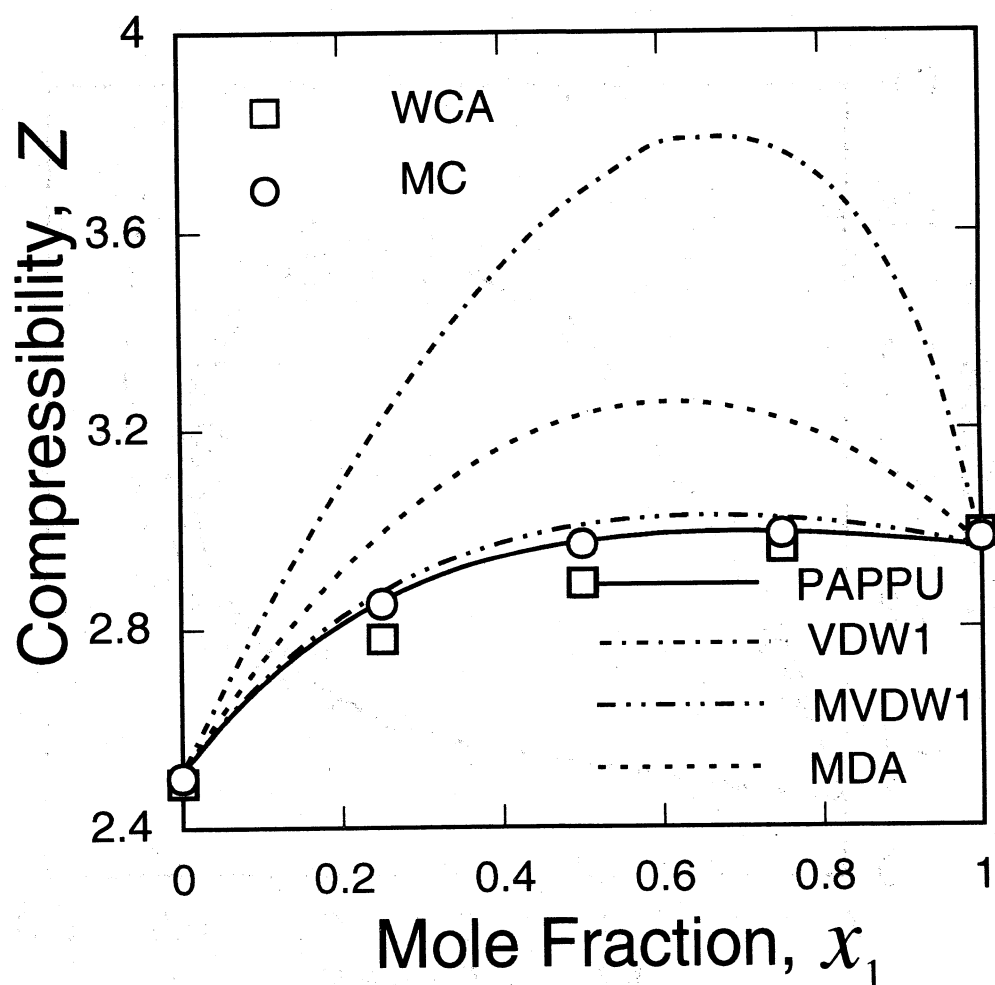


Fig.1 Comparisons for compressibility factors for the Lennard-Jones binary mixtures with $\epsilon_{22}/\epsilon_{11}=20$, $\sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3=1$, $k_{12}=2$, $l_{12}=1$ at $\kappa T/\epsilon_{22}=1.4$ and $\rho^*=0.8$.

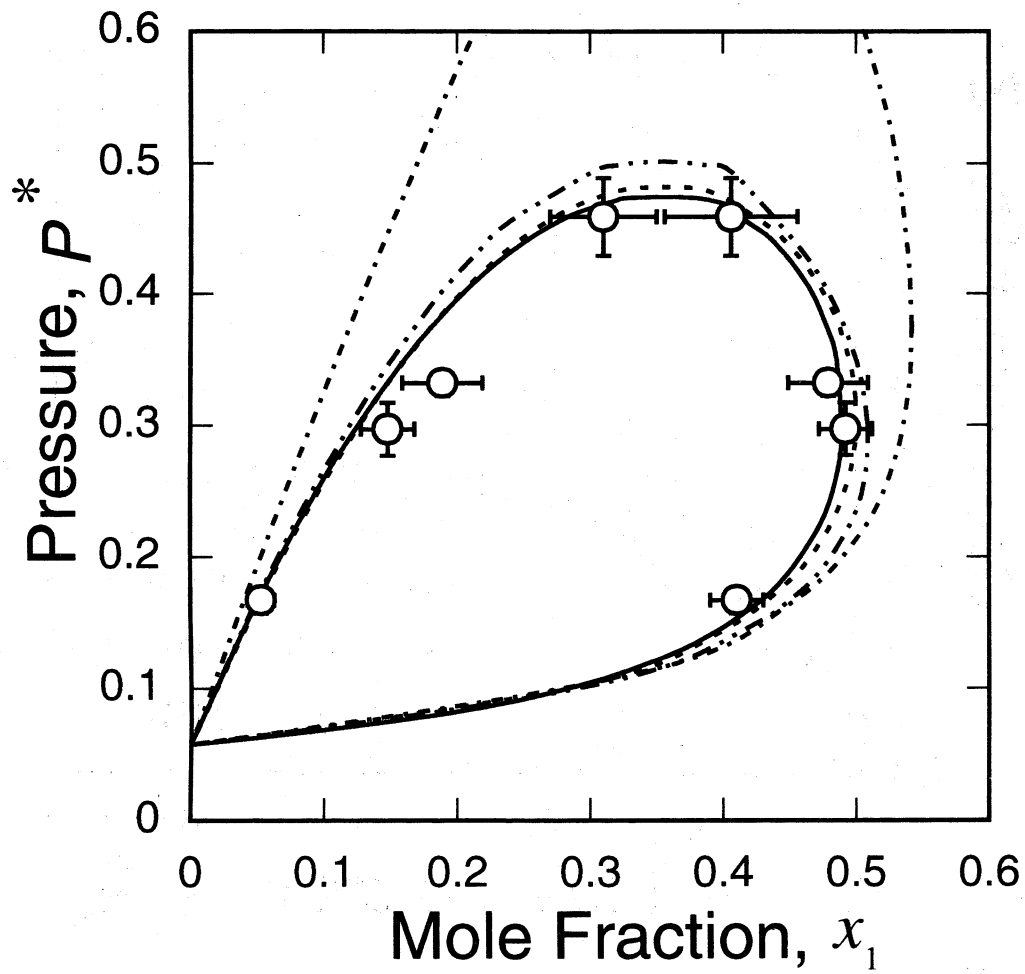


Fig.2 Vapor-liquid equilibria for the Lennard-Jones binary mixtures with $\epsilon_{22}/\epsilon_{11}=20$, $\sigma_{22}^3/\sigma_{11}^3=1$, $k_{12}=2$, $l_{12}=1$ at $\kappa T/\epsilon_{22}=1.15$. Lines and symbols as in figure 1.

ハイパートリトンの性質とハイペロン—核子相互作用

理学部共通講座 宮 川 和 也

1. はじめに

核子, Δ 粒子, Λ 粒子, Σ 粒子 などの重粒子のうち Λ 粒子, Σ 粒子はハイペロンと呼ばれ, strangeness という量子数によって核子 (Nucleon) から区別される。ハイペロンは安定な粒子ではなく, 短時間で崩壊して核子となる。最近, ハイペロン—核子間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見て, きわめて大きな意義をもっている。

さて, ハイペロンを含む最も質量の小さな重粒子系はハイパートリトン (ΛNN — ΣNN の結合した束縛状態) であり, 通常の核物質の研究における重陽子と同様, strangeness をもつ粒子系の研究に大きな役割をはたすことが期待される。ここでは, 最近我々が行ったハイパートリトンの解析¹⁾の結果を報告する。ハイペロン—核子相互作用には, 現在最も信頼できる, 中間子交換を基礎にした Nijmegen グループ²⁾ および Jülich グループ³⁾ のものを使った。

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 (N は核子を表す)。 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 —重陽子 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

$$(\underline{H}_0 + \underline{V}_{12} + \underline{V}_{13} + \underline{V}_{23}) \underline{\psi} = E \underline{\psi} \quad (2)$$

は

$$\underline{\psi}^{(ij)} = \frac{1}{E - \underline{H}_0} \underline{t}_{ij} \sum_{kl \neq ij} \underline{\psi}^{(kl)} \quad (3)$$

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

$$t_{ij} = V_{ij} + V_{ij} \frac{1}{E - H_0} t_{ij} \quad (4)$$

に従う。ここで 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、 V_{13} , 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。

$$V_{i3} = \begin{pmatrix} V_{N_i A, N_i A} & V_{N_i A, N_i \Sigma} \\ V_{N_i \Sigma, N_i A} & V_{N_i \Sigma, N_i \Sigma} \end{pmatrix} \quad i=1,2 \quad (5)$$

3. 期待値

束縛の様子を調べるために、求めた波動関数を用いて Potential energy および kinetic energy の期待値の計算を行なった。各期待値は以下のように分解されている。

$$\begin{aligned} \langle V \rangle &= \langle V_{NN} \rangle + \langle V_{YN} \rangle, \\ \langle V_{NN} \rangle &= \langle V_{NN} \rangle_A + \langle V_{NN} \rangle_\Sigma, \\ \langle V_{YN} \rangle &= \langle V_{AN, AN} \rangle + \langle V_{AN, \Sigma N} \rangle + \langle V_{\Sigma N, AN} \rangle + \langle V_{\Sigma N, \Sigma N} \rangle, \\ \langle T \rangle &= \langle T_{NN} \rangle + \langle T_{Y-NN} \rangle, \\ \langle T_{NN} \rangle &= \langle T_{NN} \rangle_A + \langle T_{NN} \rangle_\Sigma, \\ \langle T_{Y-NN} \rangle &= \langle T_{A-NN} \rangle + \langle T_{\Sigma-NN} \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

ここで、 Y は Λ および Σ の総称である。 $\langle V_{YN} \rangle$ には、もちろん2つの核子 N_1 , N_2 からの寄与が含まれている。

4. 結果

まず、束縛エネルギーであるが、既に発表しているように⁴⁾、Jülich potential に対しては束縛状態ができない。Nijmegen potential では、ほぼ実験値 (Λ -重陽子 threshold の下 $0.13 \pm 0.05 \text{ MeV}$ 。 ΛNN threshold からは 2.355 MeV 。) に近いエネルギーで束縛する。Jülich 相互作用には欠陥があることがわかる。さて、Table 1 (Nijmegen potential の場合)、Table 2 (Jülich potential) が期待値の計算結果である。Jülich potential の場合には、束縛させるために人為的に potential 全体に 1.04 をかけ、より引力的にしてある。まず、Table 1 の $\langle V_{NN} \rangle + \langle T_{YN} \rangle$ は -1.77 MeV となる。これは重陽子の束縛エネルギー -2.225 MeV に非常に近い。残りの -0.57 MeV がハイペロンからの寄与である (Λ -重陽子 threshold からのこの束縛状態の全エネルギーは -2.34 MeV である)。これは、ハイパートリトンの構造が (重陽子 + Λ 粒子) に近いことを示している。また、Table 1 と Table 2 とでは、ハイペロン-核子結合相互作用 $\langle V_{AN, AN} \rangle$, $\langle V_{AN, \Sigma N} \rangle$, $\langle V_{\Sigma N, AN} \rangle$, $\langle V_{\Sigma N, \Sigma N} \rangle$ の値が極めて異なっている。Modern な2つの相互作用にはまだ大きな違いがあることがわかる。詳しくは文献 [1] を参照されたい。

Table 1. Various kinetic and potential energy contributions of Eqs. (6) and (7) in the hypertriton. The Nijmegen YN and Nijmegen93 NN interactions are used. All numbers are in units of MeV.

partial wave	$\langle V_{\Lambda N, \Lambda N} \rangle$	$\langle V_{\Lambda N, \Sigma N} \rangle$	$\langle V_{\Sigma N, \Sigma N} \rangle$	$\langle V_{\Sigma N, \Sigma N} \rangle$	$\langle V_{YN} \rangle$
1S_0	-1.60	-0.19	-0.19	0.02	-1.95
$^3S_1 - ^3D_1$	0.02	-0.77	-0.77	-0.06	-1.57
all	-1.58	-0.97	-0.97	-0.02	-3.54
	$\langle V_{NN} \rangle_\Lambda$	$\langle V_{NN} \rangle_\Sigma$			$\langle V_{NN} \rangle$
all	-22.22	-0.03			-22.25
	$\langle T_{NN} \rangle_\Lambda$	$\langle T_{NN} \rangle_\Sigma$			$\langle T_{NN} \rangle$
all	20.25	0.23			20.48
	$\langle T_{\Lambda-NN} \rangle$	$\langle T_{\Sigma-NN} \rangle$			$\langle T_{Y-NN} \rangle$
all	2.18	0.79			2.97

Table 2. The Jülich YN and the Bonn B NN interactions are used. The Jülich interaction is multiplied by a factor 1.04 to get the correct binding energy.

partial wave	$\langle V_{\Lambda N, \Lambda N} \rangle$	$\langle V_{\Lambda N, \Sigma N} \rangle$	$\langle V_{\Sigma N, \Sigma N} \rangle$	$\langle V_{\Sigma N, \Sigma N} \rangle$	$\langle V_{YN} \rangle$
1S_0	2.66	-4.24	-4.24	-5.63	-11.46
$^3S_1 - ^3D_1$	-0.67	-0.33	-0.33	-0.07	-1.41
all	1.99	-4.58	-4.58	-5.76	-12.93
	$\langle V_{NN} \rangle_\Lambda$	$\langle V_{NN} \rangle_\Sigma$			$\langle V_{NN} \rangle$
all	-17.38	-0.21			-17.59
	$\langle T_{NN} \rangle_\Lambda$	$\langle T_{NN} \rangle_\Sigma$			$\langle T_{NN} \rangle$
all	15.51	2.20			17.71
	$\langle T_{\Lambda-NN} \rangle$	$\langle T_{\Sigma-NN} \rangle$			$\langle T_{Y-NN} \rangle$
all	2.21	8.25			10.46

参考文献

1. K. Miyagawa, H. Kamada and W. Glöckle, Phys. Rev. C, in print.
2. P. M. M. Maessen, Th. A. Rijken and J. J. de Swart, Phys. Rev. C40, 2226 (1989).
3. A. G. Reuber, K. Holinde and J. Speth, Czech. J. Phys. 42, 1115 (1992).
4. K. Miyagawa and W. Glöckle, Phys. Rev. C48, 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) 表面における多層緩和の評価の可能性

理学部共通講座 竹 内 渉

概要

第1層が Ni 原子である NiAl(111) 表面における多層緩和の評価の可能性が180° 中性粒子散乱分光 (NICISS) の強度をシミュレートすることにより調べられた。2 体間衝突近似 (BCA) に基づいた ACOCT コードを用いた計算機シミュレーションは 2 keV Li^+ イオンを NiAl(111) 表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向入射の場合に対して行われた。180° Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果において, Ni 原子のみばかりでなく Al 原子からの強度のピーク位置も第1と第2層間距離の緩和値に依存することが判明した。これらの ACOCT 結果から, 180° Li NICISS データを用いて第1層が Ni 原子である NiAl(111) 表面での多層緩和を求めることは可能であると予想される。

1. 序論

結晶表面構造解析, たとえば表面緩和, あるいは表面再構成等の解析は低速イオン散乱(low energy ion scattering; LEIS) [1]を用いて行うことができる。LEIS による表面構造解析の原理は, 表面における弾性散乱のシャドーイング効果とブロッキング効果に基づいている。両者の共存, すなわち多重散乱の場合, 表面構造を定量的に解析することは困難である。なぜなら, 表面から測った入射角 α に対する後方散乱強度の減少はシャドーイング効果によるのか, あるいはブロッキング効果によるのかを決定することは容易ではない。

アナライザーが標的原子と正面衝突する 180° 後方散乱イオン強度を検出するようにセットされるならば, ブロッキング効果なしでシャドーイング効果のみが起きると考えられる。なぜなら, 散乱角 $\theta_L = 180^\circ$ では, 入射と出射軌道はほぼ同じであるからである。結晶表面における複数層の構造を定量的に解析するため, 散乱角 θ_L を180° に選ぶ特殊な LEIS, すなわち直衝突イオン散乱分光 (impact-collision ion scattering spectroscopy; ICISS) [2,3]とその変形, すなわち CAICISS (coaxial ICISS) [4,5], ALICISS (alkali-ion ICISS) [6-8] および NICISS (neutral ICISS) [7-11] が考案されている。原子のシャドーコーンの周端が隣接原子の中心を通る場合の入射角では, 180° 後方散乱強度におけるシャープな増大がシャドーコーンの周端での入射軌道のフォーカシングとブロッキングコーンの周端での出射軌道のフォーカシングにより観測される。

NiAl は規則 2 成分合金であり, 耐熱性や高延性において優れているが, NiAl(111) 表面の構

造はまだなお論争的である。NiAlはCsCl構造であるので、そのバルク(111)面はすべてNi原子、あるいはすべてAl原子である層から交互に積層されており、(111)表面の第1層はNi層、あるいはAl層によって構成されている。なお、NiAl(111)面のバルク層間距離は0.83Åである。

NiAlを1400 Kでアニール後、Niehus等[12]はTOF法を用いた180°He NICISSデータからNiAl(111)清浄表面を調べた。その結果、彼等はNiAl(111)清浄表面は第1層としてNi原子を持ち、それ以下ではNi原子とAl原子とで交互に積層されていることを指摘した。第1層がNi原子であるNiAl(111)表面の第1層間距離はバルクの層間距離に比べて、LEED解析[13,14]により50%、LEIS解析[15]により大きな誤差を含んで $38 \pm 15\%$ 縮んでいると報告されているが、両者にはかなりの相違がある。それゆえ、筆者等[16]は2体間衝突近似(BCA)に基づいたACOCTコード[17,18]を用いて、Niehus等により測定された180°He NICISSデータを解析し、NiAl(111)表面の第1層間距離はバルク層間距離よりも40%収縮していることを得た。ACOCT結果により決定された40%収縮値は、LEEDやLEIS解析で得られた緩和値と一致している。

ところで、NoonanとDavis[13,14]はLEED解析により第1層がNi原子であるNiAl(111)表面において、第1層間距離はバルク層間距離よりも50%縮んでいるが、第2層間距離は15%伸びている、すなわち多層緩和していることを報告している。Niehus等[12]により測定された180°He NICISSデータから、NiAl(111)表面における多層緩和を求めることは容易ではない。なぜならAl原子からの180°He NICISS強度はNi原子からのそれよりもかなり小さく、かつ入射角 α に強く依存していないためである。Al原子からの180°He NICISS強度の増大が促進され、その α 依存性が強くなるという条件下で180°NICISSデータが得られるならば、第1層がNi原子であるNiAl(111)表面における多層緩和を評価することができる。

NiAl(111)表面における多層緩和をより明らかに示すために、LEED以外の測定手法を用いて、その表面での多層緩和を解析することが望まれる。したがって、本報告書では第1層がNi原子であるNiAl(111)表面における多層緩和の評価がACOCTコードを用いて180°NICISS強度のデータを解析することにより可能であることを調べてみた。Al原子からの180°NICISS強度が増大するために、いまのACOCTコードにおいて入射粒子として Li^+ イオンを選ぶ。なぜなら、 $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}$ に対する散乱断面積は $\text{He}^+ \rightarrow \text{Al}$ に対するそれよりも大きいからである。ACOCTコードを用いた180°NICISSの計算機シミュレーションはNiAl(111)表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に沿って2 keV Li^+ を入射させる場合に対して行われた。

2. ACOCT プログラムコード

ACOCTプログラムコードは、BCAに基づいて結晶標的における原子衝突を3次元的にシミュレートできるように開発されている。ACOCTコードの詳細な内容は他で記述されている

[17,18]。ここでは、ACOCT コードの主要な性質のみを説明する。原子からなる単位構造が各格子点に配置されるとき、結晶構造が形成されるという結晶の性質を ACOCT コードで用いている。

いまの計算で採用されているイオン - 原子間ポテンシャルは Firsov 遮蔽距離 [19] を導入した Thomas-Fermi 型の Molière 近似 [20] である。熱振動は標的における原子は互いに自由に運動するという Einstein モデルを用いて 3 次元的に考慮されている。熱振動変位の確率分布関数は Gauss 分布であるとみなされている。1 次元熱振動振幅は固体の Debye モデル [21] を使用して計算されている。Niehus 等 [12] による 180° He NICISS の測定では、サンプルは温度 $T = 150$ K に保持された。それは、 α に対する 180° NICISS 強度におけるピークの傾きの鋭さを減少する表面熱振動の影響を最小にするためである。だから、いまの ACOCT コードにおいて、 $T = 150$ K の NiAl(111) 表面では原子の等方振動のみを取り扱う。

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。2 keV Li^+ イオンを NiAl(111) 表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 方向に入射させる場合、入射イオンは 180° 後方散乱軌道のフォーカシング効果に参与する 2 原子間を通過するために 10^{-15} s オーダーの時間を要する。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。それゆえ、入射粒子の入射と出射過程の間、原子の位置は変化しないと仮定する [16,22-25]。この仮定は、いまの ACOCT コードに導入されている。

さらに、 180° 後方散乱強度の統計誤差を最小にするため、いまの ACOCT コードは入射粒子が NiAl(111) 表面の $[\bar{1}2\bar{1}]$ 軸上のみに入射するシミュレーションプログラムコードとしてみなされている。なぜなら、標的原子と正面衝突する 180° 後方散乱粒子強度は、前方散乱、あるいは $\theta_L < 180^\circ$ の後方散乱のそれよりも極端に小さいためである。入射粒子として 2 keV Li^+ アルカリイオンを採用した 180° ICISS は散乱過程で高い中性化を経験しないため、また今日では 180° NICISS の測定 [7-12] を行うことができるため、中性化効果はいまの ACOCT コードでは組み込まれていない。

3. ACOCT 結果

標的表面における第 1 層、あるいは第 2 層原子のみばかりでなく表面下複数層原子の 180° (N)ICISS 強度への寄与がある [5,25,26]。NiAl(111) 表面はかなりのオープン構造である。それゆえ、第 1 層から第 13 層までの 180° 後方散乱への影響がいまの ACOCT コードで考慮されている。計算機シミュレーションは検出器の受けの半角 $\angle$ を 3.0° であるとみなして行われている。さらに、ここでの ACOCT コードにおいて、NiAl(111) 表面の第 1 層をすべて Ni 原子であるとみなしている。なぜなら、 180° NICISS データを用いて第 1 層が Ni 原子である NiAl(111) 表面における多層緩和の評価の可能性を調べているからである。

最大強度が観測される入射角 α_m は大角後方散乱条件において、イオン - 原子間ポテンシャ

ルに非常に敏感である。Overbury グループ [15,27] は $\text{Li}^+ \rightarrow \text{NiAl}$ の LEIS 解析で $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ni}$ に対して $C_A = 0.70$, $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}$ に対して $C_A = 0.71$ を用いている。ここで, C_A は Molière ポテンシャルにおける Firsov 遮蔽距離との比を表すスケーリングファクターである。したがって, いまの ACOCT コードでは, 2 keV $\text{Li}^+ \rightarrow \text{NiAl}(111)$ の場合, $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Ni}$ と $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}$ の両方に対して $C_A = 0.70$ を採用した。

図1は緩和していない $\text{NiAl}(111)$ 表面における Ni 原子からの 180°Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果を示している。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層と第2層原子との間の第1層間距離 d_{12} の緩和値 (%), $\Delta d_{23}/d_B$ は $\Delta d_{23}/d_B = (d_{23} - d_B)/d_B$ として定義されている第2層と第3層原子との間の第2層間距離 d_{23} の緩和値 (%), d_B はバルク層間距離であり, α は $\text{NiAl}(111)$ 表面の $[1\bar{2}1]$ 方向から測られている。第1番目のピークはピーク位置 $\alpha_m = 11^\circ$ のシングルピーク Ni_1 であるのに対して, 第2番目のピークは $\alpha_m = 36^\circ$ と $\alpha_m = 41^\circ$ のダブルピーク Ni_{12} と $\text{Ni}_{12'}$ に分かれている。図1での 180°Li NICISS 強度に対する各 Ni 原子層の影響が図2で示されている。強度ピーク Ni_1 は第1層 Ni 原子から隣接する第1層 Ni 原子へのフォーカシング効果による。ダブルピーク Ni_{12} と $\text{Ni}_{12'}$ は主に第1層 Ni 原子より第5層と第7層 Ni 原子へのフォーカシング効果から生じている。したがって, 第1層間距離の緩和は第5層と第7層 Ni 原子からの 180° 後方散乱によるダブルピーク Ni_{12} と $\text{Ni}_{12'}$ のプロフィールに影響すると予想される。

図3は $\text{NiAl}(111)$ 表面における Al 原子からの 180°Li NICISS 強度の ACOCT 結果を示している。Al 原子からの 180°Li NICISS 強度は Ni 原子からのそれに比べて小さいが, α に強く依存している。各 Al 原子層の 180°Li NICISS 強度への寄与が図4に表されている。強度ピーク Al_1 は主に第2層, 第4層および第6層 Al 原子より生じている。この内, 第2層と第6層 Al 原子からの強度は第1層 Ni 原子によるフォーカシング効果から発生している。だから, 第1層間距離の緩和は第2層と第6層 Al 原子からの強度に関与すると推測される。

ここで, Ni 原子と Al 原子からの 180° 後方散乱強度の ACOCT 結果は $\alpha = 30^\circ - 50^\circ$ に対して α に強く依存することに注目する。筆者等 [16] は 180°He NICISS 強度の実験データをシミュレートし, 第1層が Ni 原子である $\text{NiAl}(111)$ 表面における第1層間距離はバルク層間距離よりも 40% 収縮していることを得た。図5はさまざまな $\Delta d_{12}/d_B$ の収縮値に対して Ni 原子からの 180°Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果を表している。主に第4層 Al 原子から第5層 Ni 原子へのフォーカシング効果によるピーク Ni_{12} のピーク位置 α_m は第1層間距離の緩和に影響されていない。第1層間距離の収縮値が大きくなるに連れて, ピーク $\text{Ni}_{12'}$ のピーク位置 α_m は小さくなる。40% 収縮値において, ピーク Ni_{12} とピーク $\text{Ni}_{12'}$ の重ね合わせが $\alpha_m = 38^\circ$ であるシングルピーク Ni_{12} を生じている。図6は幾つかの $\Delta d_{12}/d_B$ の収縮値に対して Al 原子からの 180°Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果を示している。 $\Delta d_{12}/d_B$ の収縮による α_m の移動が見られる。 $\Delta d_{12}/d_B$ の関数としたピーク位置 α_m が図7に示されている。Ni 原子ばかりでなく Al 原子からの 180°Li NICISS 強度のピーク位置 α_m も強く $\Delta d_{12}/d_B$ に

依存している。

以下では、第1層がNi原子であるNiAl(111)表面の第1と第2層間距離の多層緩和がいまのACOCTコードで考慮されている。第1層間距離の緩和値として 180° He NICISS強度のACOCT結果より決定された $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ を採用している。図8はさまざまな緩和値 $\Delta d_{23}/d_B$ に対してNi原子による 180° Li NICISS強度の入射角依存のACOCT結果を表している。第2層間距離の収縮値が大きくなると共に、 Ni_2 のピーク位置 α_m は小さくなる。幾つかの緩和値 $\Delta d_{23}/d_B$ に対してAl原子による 180° Li NICISS強度の入射角依存のACOCT結果が図9に示されている。緩和値 $\Delta d_{23}/d_B$ の伸びが大きくなると共に、 Al_1 のピーク位置 α_m は大きくなる。また、 $\Delta d_{23}/d_B$ の収縮値が増加するに連れてピーク Al_1 の α_m は小さくなる。図10はACOCTコードを用いて $\Delta d_{23}/d_B$ の関数としてNi原子とAl原子からの 180° Li NICISS強度の α_m のシミュレーション結果を示している。なお、 $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ である。Ni原子のみばかりでなくAl原子によるピーク位置 α_m も $\Delta d_{23}/d_B$ に依存している。このことより、第1層がNi原子であるNiAl(111)表面における多層緩和の評価の可能性がある。

4. 結論

LEED解析によりNiAl(111)表面における多層緩和が評価されているが、この表面の構造をより確定するため、LEED以外の測定手法を用いて多層緩和を解析することが望まれる。したがって、BCAに基づいたACOCTコードを用いて 180° NICISSデータから第1層がNi原子であるNiAl(111)表面における多層緩和の評価の可能性を調べた。その結果、入射粒子として Li^+ イオンを用いた 180° Li NICISS強度において、Ni原子ばかりでなくAl原子からのピーク位置も第1と第2層間距離に依存することが判明した。このことは、 180° Li NICISSデータを解析することによりNiAl(111)表面における多層緩和を評価できることを示唆している。

参考文献

- [1] H. Niehus, W. Heiland and E. Taglauer, Surf. Sci. Rep. **17** (1993) 213.
- [2] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981) L829.
- [3] M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. **B2** (1984) 374.
- [4] M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima and M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. **B33** (1988) 857.
- [5] M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chassé, D. Choi and M. Kato, Nucl. Instr. and Meth. **B37/38** (1989) 264.
- [6] H. Niehus and G. Comsa, Surf. Sci. **152/153** (1985) 93.

- [7] H. Niehus and G. Comsa, Nucl. Instr. and Meth. **B15** (1986) 122.
- [8] H. Niehus, J. Vac. Sci. Technol. **A5** (1987) 751.
- [9] H. Niehus, Surf. Sci. **166** (1986) L107.
- [10] H. Niehus, Nucl. Instr. and Meth. **B33** (1988) 876.
- [11] R. Spitzl, H. Niehus and G. Comsa, Rev. Sci. Instr. **61** (1990) 760.
- [12] H. Niehus, W. Raunau, K. Besocke, R. Spitzl and G. Comsa, Surf. Sci. Lett. **225** (1990) L8.
- [13] J.R. Noonan and H.L. Davis, Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 1714.
- [14] J.R. Noonan and H.L. Davis, J. Vac. Sci. Technol. **A6** (1988) 722.
- [15] S.H. Overbury, D.R. Mullins and J.F. Wendelken, Surf. Sci. **236** (1990) 122.
- [16] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. **B84** (1994) 443.
- [17] Y. Yamamura and W. Takeuchi, Nucl. Instr. and Meth. **B29** (1987) 461.
- [18] Y. Yamamura and W. Takeuchi, Research Report IPPJ-848, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan (1987).
- [19] O.B. Fisov, Sov. Phys. JETP **6** (1958) 534.
- [20] G. Molière, Z. Naturforsch. **2a** (1947) 133.
- [21] D.S. Gemmell, Rev. Mod. Phys. **46** (1974) 129.
- [22] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. **B2** (1984) 336.
- [23] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Surf. Sci. **169** (1986) 365.
- [24] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Surf. Sci. **277** (1992) 351.
- [25] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. **B72** (1992) 363.
- [26] Y. Wang, M. Shi and J.W. Rabalais, Nucl. Instr. and Meth. **B62** (1992) 505.
- [27] D.R. Mullins and S.H. Overbury, Surf. Sci. **199** (1988) 141.

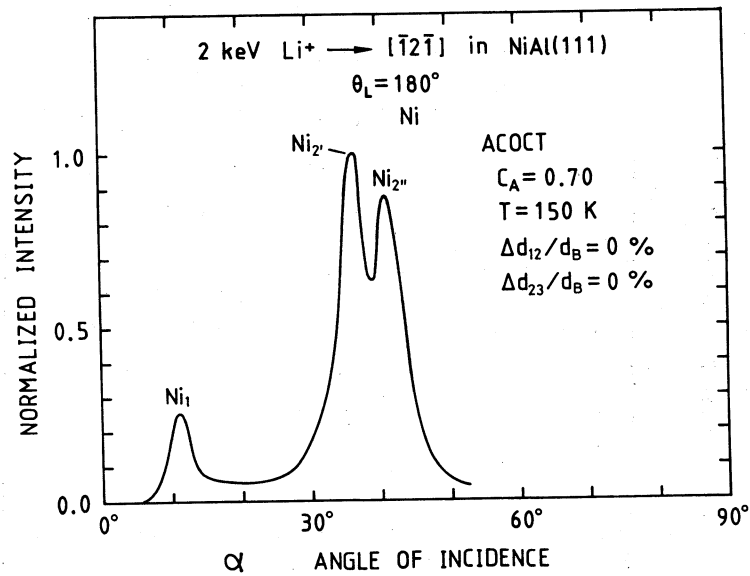


図1 緩和がない場合, NiAl(111) 表面における Ni 原子からの 180° Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果。ここで, C_A は Molière ポテンシャルにおける Firsov 遮蔽距離との比を表すスケールリングファクターである。

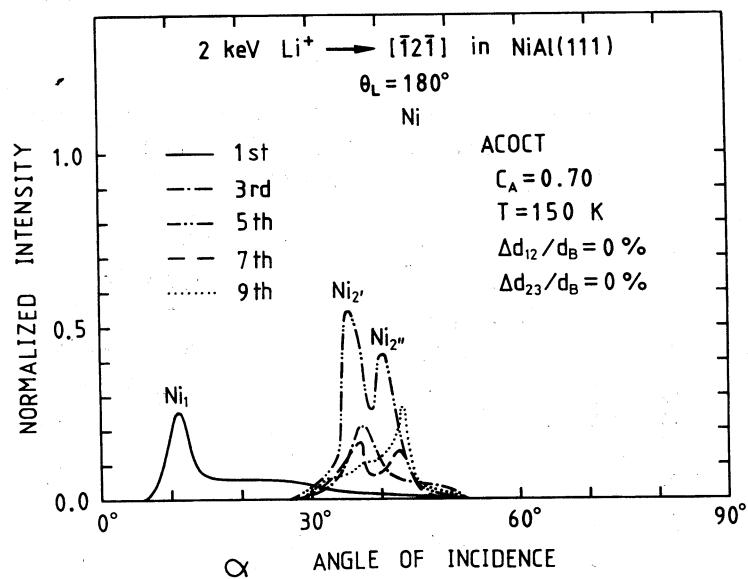


図2 ACOCT コードを用いた NiAl(111) 表面の各 Ni 原子層による 180° Li NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果。ここで, ピークの記号 Ni_1 , Ni_2 および Ni_2' は図1におけるそれらに対応する。

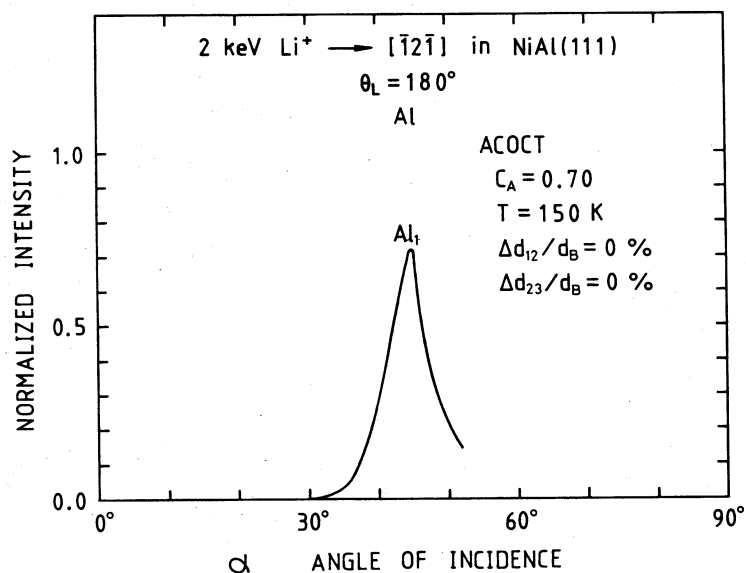


図3 緩和がない場合, α の関数とした NiAl(111) 表面における Al 原子からの 180° Li NICISS 強度の ACOCT 結果。

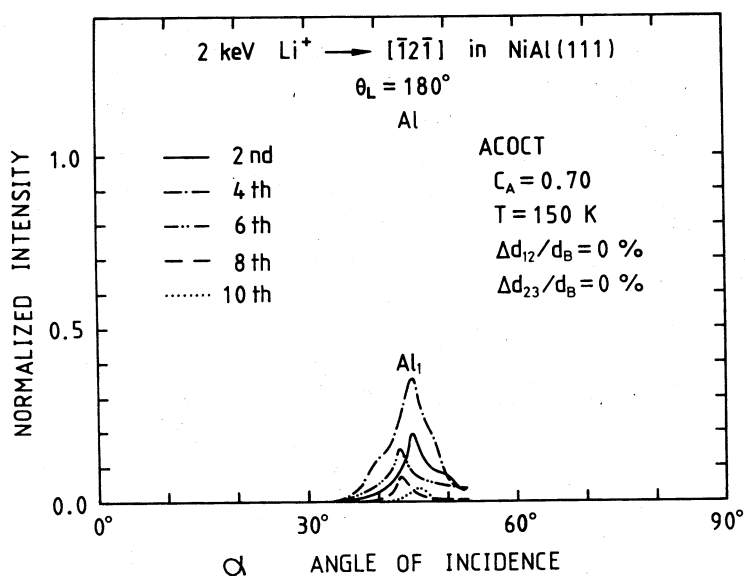


図4 ACOCT コードを用いた NiAl(111) 表面の各 Al 原子層による 180° Li NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果。ここで, 記号 Al₁ は図3におけるそれに相当する。

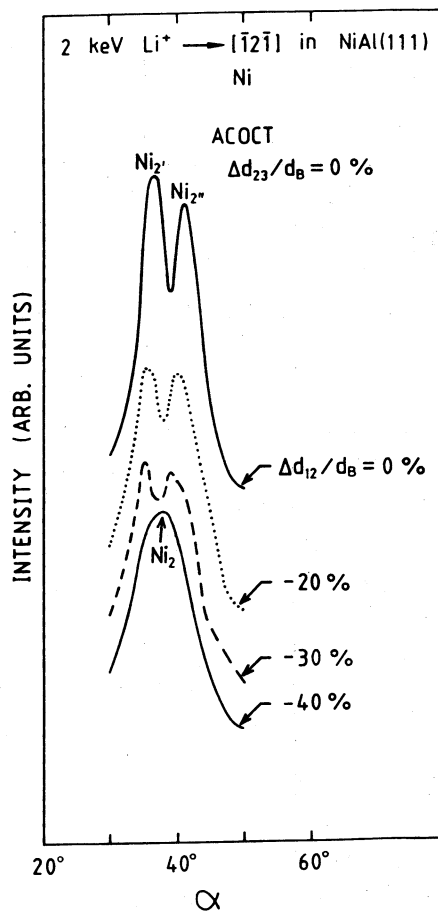


図5 NiAl(111) 表面におけるさまざまな $\Delta d_{12}/d_B$ の収縮値に対する Ni 原子からの 180° Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果。ここで、ピークの記号 Ni_{12} および $Ni_{12'}$ は図 1 におけるそれらに対応する。

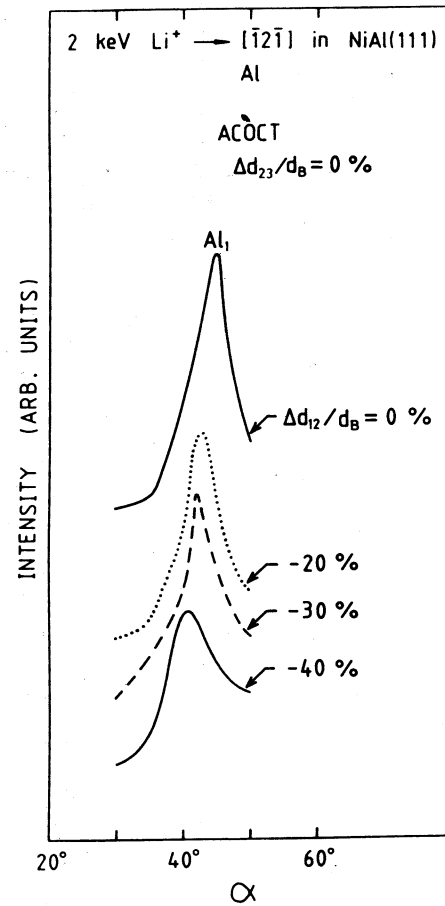


図6 ACOCT コードを用いた NiAl(111) 表面における種々の $\Delta d_{12}/d_B$ の収縮値に対応する Al 原子からの 180° Li NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果。ここで、ピークの記号 Al_1 は図 3 におけるそれに相当する。

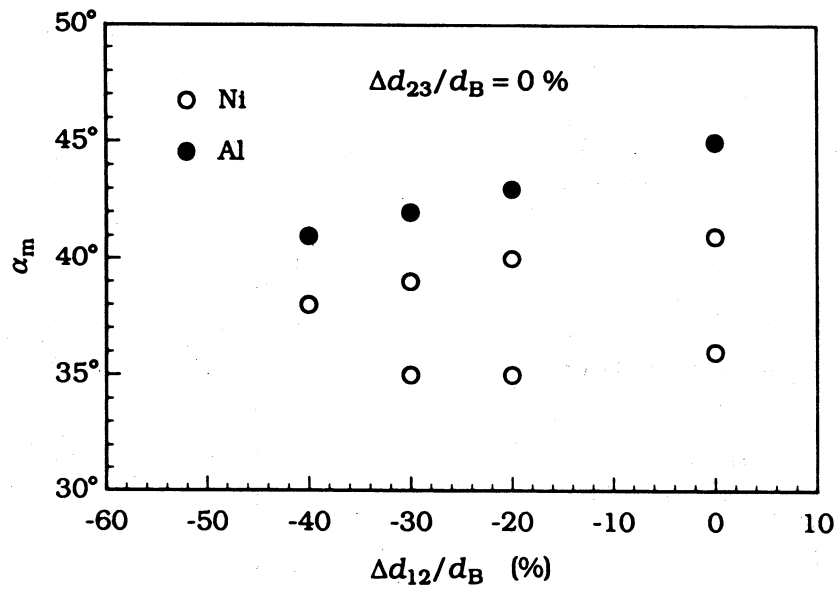


図7 $\Delta d_{12}/d_B$ に対する NiAl(111) 表面における Ni 原子および Al 原子からの 180° Li NICISS 強度のピーク位置 α_m の ACOCT 結果。

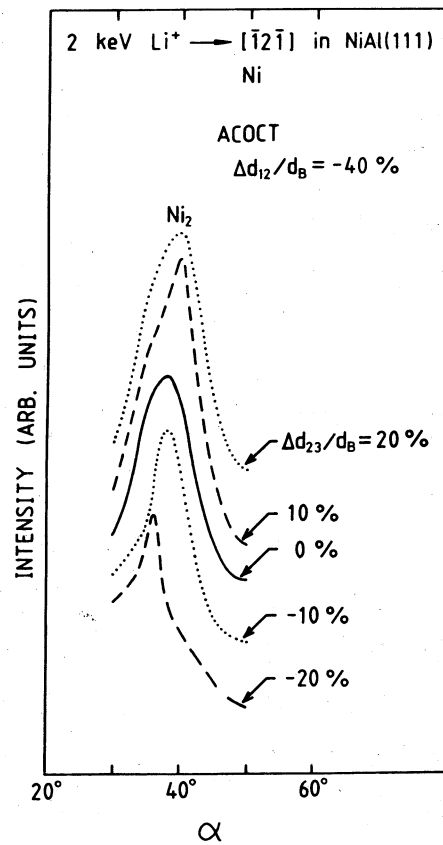


図8 NiAl(111) 表面におけるさまざまな緩和値 $\Delta d_{23}/d_B$ に対する Ni 原子からの 180° Li NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果。

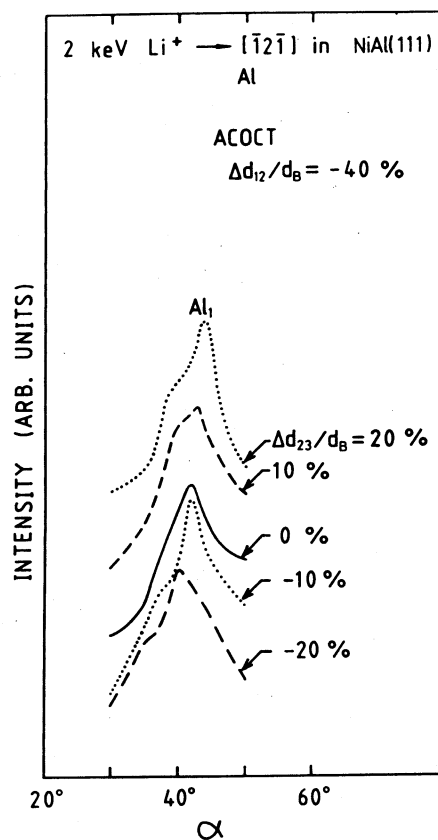


図9 ACOCTコードを用いてNiAl(111)表面における種々の緩和値 $\Delta d_{23}/d_B$ に対するAl原子からの 180° Li NICISS強度の入射角依存のシミュレーション結果。

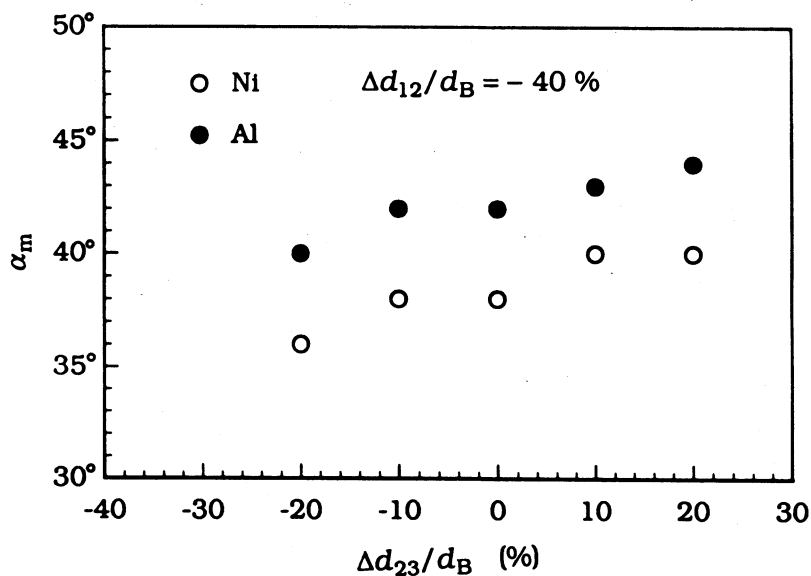


図10 ACOCTコードにおいて $\Delta d_{12}/d_B = -40\%$ と仮定した場合、 $\Delta d_{23}/d_B$ の関数としたNiAl(111)表面におけるNi原子およびAl原子からの 180° Li NICISS強度のピーク位置 α_m 。

硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体

$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$) の電子状態

理学研究科・材質理学専攻 坂根 弦太

Electronic structures of three cubane-type sulfur-bridged molybdenum clusters $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ (1A), $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ (1B), and $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ (1C) have been calculated by the spin-polarized discrete-variational $X\alpha$ method. Magnetic measurements of $\text{Mg}_2[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (2A'), $\text{Ca}_{1.5}[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2B'), and $\text{Na}_2[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2C') indicate that $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{4-}$ (2A) and $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{2-}$ (2C) are essentially diamagnetic, and $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{3-}$ (2B) is paramagnetic with $S=1/2$. Although the ligands are different in the two groups 1A–1C and 2A–2C, electronic spectra of 1A and 2A, 1B and 2B, and 1C and 2C are similar to each other, and 1A and 1C are expected to be diamagnetic, and 1B paramagnetic. Both T_d and D_{2d} symmetries were applied to the calculation of the clusters. In T_d symmetry, all the HOMOs of 1A, 1B, and 1C are t_2 orbitals, which indicates that 1B and 1C are paramagnetic and 1A is diamagnetic: discrepancy occurs between the observation and the calculation in the case of 1C.

Then D_{2d} symmetry was adopted to 1A, 1B and 1C (t_2 orbital in T_d symmetry splits into b_2 and e orbitals in D_{2d} symmetry), where spin polarization occurred in the case of 1B only. The HOMOs of 1A, 1B and 1C are e (occupied), e up(occupied), and b_2 (occupied), respectively, which agrees with the experimental results. The calculations explain successfully the experimental results of valence-band X-ray photoelectron spectra, and magnetic measurements.

電子伝達機能をもつ非ヘム鉄タンパク質のフェレドキシンにおける中心金属骨格の Fe_4S_4 や、窒素固定作用をもつニトロゲナーゼにおけるモデル化合物 Fe_3MoS_4 , あるいは緑色植物の光合成におけるマンガン含有酵素のモデル化合物 Mn_4O_4 など, M_4X_4 型構造, いわゆるキューバン型骨格 (Fig. 1) をもつ錯体は数多く, その興味深さにより, 活発に研究されている。合成はもとより, それらの電子状態を解明していくことも, 大変興味深いことと思われる。私たちはこれまで Mo_3FeS_4 ,¹⁾ Mo_3NiS_4 ,²⁾ W_3NiS_4 ,³⁾ など, 私たちの研究室で合成したキューバン型クラスター錯体について, DV- $X\alpha$ 法によりその電子状態を計算し, 実験値と比較的よく一致した結果を得てきた。今回は, 酸化体, 還元体を含めて三種類の状態が存在する硫黄架橋キューバン型

モリブデンアクア錯体, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ (1A), $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ (1B), $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ (1C) についてそれらの電子状態を計算し, 磁化率, XPS の実験値と比較したところ, 比較的よい結果が得られたので報告する。

配位子は1A-1Cと異なるが, 同様の Mo_4S_4 骨格をもつ, 酸化体, 還元体を含めた一連の錯体が X 線構造解析により構造決定されている。⁴⁾ $\text{Mg}_2[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ (2A'), $\text{Ca}_{1.5}[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (2B'), $\text{Na}_2[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2C'), の三種類である (Fig. 2)。この一連の錯体の磁化率の測定によると, 2A'と2C'は反磁性であり, 2B'は常磁性である。⁵⁾ 1A-1Cの電子スペクトル (Fig. 3) と 2A-2Cの電子スペクトル (Fig. 4) を比べてみると, 1Aと2A, 1Bと2B, 1Cと2C, はそれぞれよく似ていることか

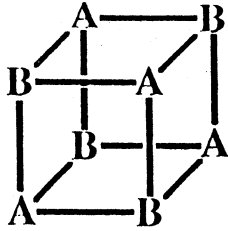
	
A (and appended groups)	B (and appended groups)
$\text{Mn}(\text{CO})_3$	SeI
$\text{Os}(\text{CO})_3$	O
PtMe_3 or PtEt_3	Cl, Br, I, OH
CH_3Zn	OCH_3
Tl	OCH_3
$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$	S
Me_3AsCu	I
PhAl	NPh
$\text{Co}(\text{CO})_3$	Sb
FeSR	S
$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_3$	S

Fig. 1. Cubane-type clusters

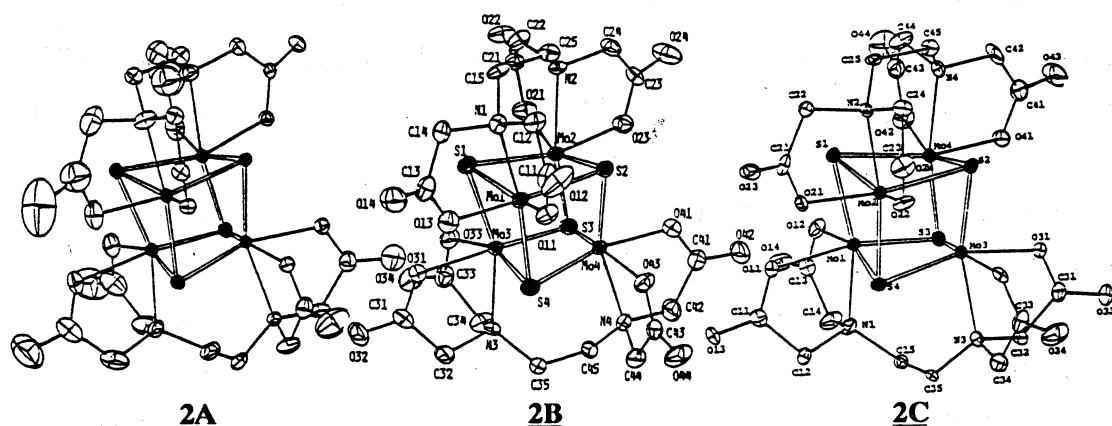
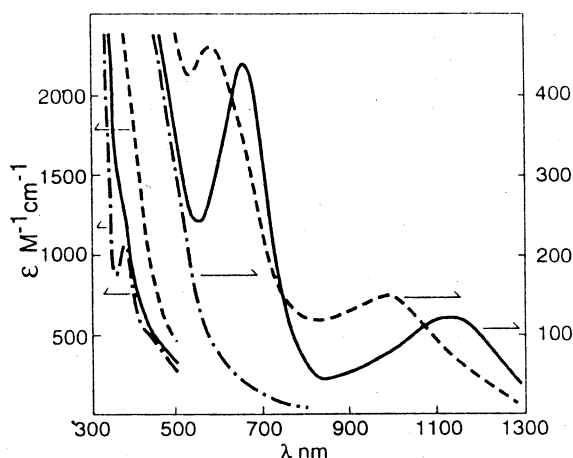


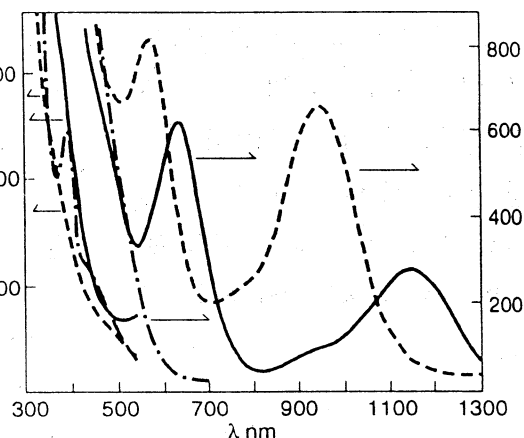
Fig. 2. $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{4-}$ (2A), $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{3-}$ (2B), $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{2-}$ (2C)

ら, 配位子による電子状態の違いは少ないと考えることができる。そのことより, 磁気的性質についても1Aと1Cは反磁性であり, 1Bは常磁性であると推測できる。

X 線構造解析により, 1Bは構造が決定しているが (Fig. 5), 1A, 1Cについては溶液中の存在が確認されているのみである (1B' = $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$)⁴⁾。そこで, 1Bの原子間距離・角度をもとに T_d 対称を仮定して座標を求め, 1A, 1B, 1Cの座標としてそれぞれ用いた。計算に使用した原子軌道は次のとおりである: 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。得られた1A, 1B, 1Cの HOMO 近傍のエネルギー準位図 (Fig. 6) によると, いずれも HOMO は t_2 軌道であり, 1B, 1C

Fig. 3. Electronic spectra of **1A-1C**

(ε values are per tetramer):

----- $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ (**1A**),———— $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ (**1B**),..... $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ (**1C**),in 2 M HCl. λ_{max} (nm)(ε (M⁻¹ cm⁻¹)):**1A**, 375(1120); **1B**, 647(444), 1116(120);**1C**, 575(460), 990(150).Fig. 4. Electronic spectra of **2A-2C**

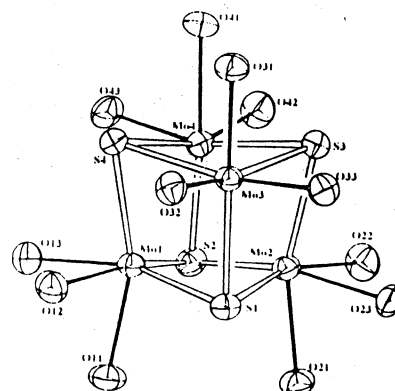
(ε values are per tetramer):

----- $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{4-}$ (**2A**),———— $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{3-}$ (**2B**),..... $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{2-}$ (**2C**),in water. λ_{max} (nm)(ε (M⁻¹ cm⁻¹)):**2A**, 391(2450); **2B**, 636(630), 1150(260);**2C**, 572(816), 945(666).

ではスピン分極が見られることから常磁性, **1A** ではスピン分極が見られないことから反磁性となる。しかし前述のように**2A**, **2B**, **2C** の磁気的性質から類推して, **1B** は常磁性, **1A**, **1C** は反磁性であり, **1C** について, 実験と計算とで結果が違う。そこで次に座標はそのまま対称軌道を T_d から D_{2d} に変更して計算してみたところ T_d 対称での t_2 軌道が, D_{2d} 対称で b_2 軌道と e 軌道とに分裂したが, **1B**, **1C** が常磁性, **1A** が反磁性となり, やはり**1C** について, 実験と一致しなかった (Fig. 7)。

1A, **1C** の X 線構造は未決定なので, 前頁の計算では**1B'** の X 線構造より求めた座標を固定して用いた。しかし, **2A'-2C'** (Fig. 2) の X 線構造によると, 特に Mo-Mo 原子間距離に違いが見られる (Table 1)。

そこで今度は, **1A**, **1C** の座標を求めるときに, **1B'** の Mo-Mo 原子間距離に **2A/2B**, **2C/2B** という重みをそれぞれ掛けて求め, 全体の座標を決定した。分子軌道計算結果を見ると, T_d 対称ではいずれも HOMO は t_2 軌道であり, **1B**, **1C** ではスピン分極が見られることから常磁性, **1A** ではスピン分極が見られないことから反磁性となり (Fig. 8), **1C** について, 磁気的性質が実験と一致しておらず, **1A**, **1C** の原子間距離に **2A**, **2C** の X 線構造を考慮した効果は見られなかった。そこで次に対称軌道を T_d から D_{2d} にしたところ, T_d 対称での t_2 軌道が, D_{2d} 対称で b_2 軌道と e 軌道とに分裂して, それぞれの HOMO が **1A**= $30b_2$, **1B**= $43e(\uparrow)$, **1C**= $43e$ となり

Fig. 5. $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$

(Fig. 9), 1B が常磁性, 1A, 1C が反磁性となった。この計算結果は2A-2Cの実験から類推した1A-1Cの磁気的性質と一致する。

2A-2Cの座標を考慮して D_{2d} 対称で計算した結果について, 磁性以外の実験結果と比較検討してみる。

X線光電子スペクトル 1B'のXPSの測定を行った(Mg $K\alpha$)。

その結果得られた価電子付近のスペクトルと, DV-X α の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を考慮して Gaussian 関数で描いた曲線を比較してみたところ (Fig. 10), よく一致した結果が得られた。また, 計算では再現されていないピーク (17, 28eV 付近) が実験値では存在しているが, これらのピークは, 1B'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, Lips の XPS 測定結果より確認している。

Table 1をみれば明らかなよう

Table 1. Bond distances (Å) of $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{n-}$ (n=2, 3, 4).

	$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{4-}$ (2A)	$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{3-}$ (2B)	$[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{2-}$ (2C)
Mo-Mo	2.779[13]	2.808[47]	2.826[54]
Mo-S	2.355[5]	2.358[6]	2.355[23]
Mo-N	2.291[10]	2.289[7]	2.272[11]
Mo-O	2.189[13]	2.139[12]	2.095[10]

に, 一連の2A-2Cにおいて錯体は, 1電子還元されるごとに Mo-Mo 原子間距離が短くなっている (2C → 2B → 2A)。それに比べて, 他の原子間距離は還元されてもそれほど変わっていない。つまり還元されることによって増えた電子は, 主に Mo-Mo 結合に使われているものと考え

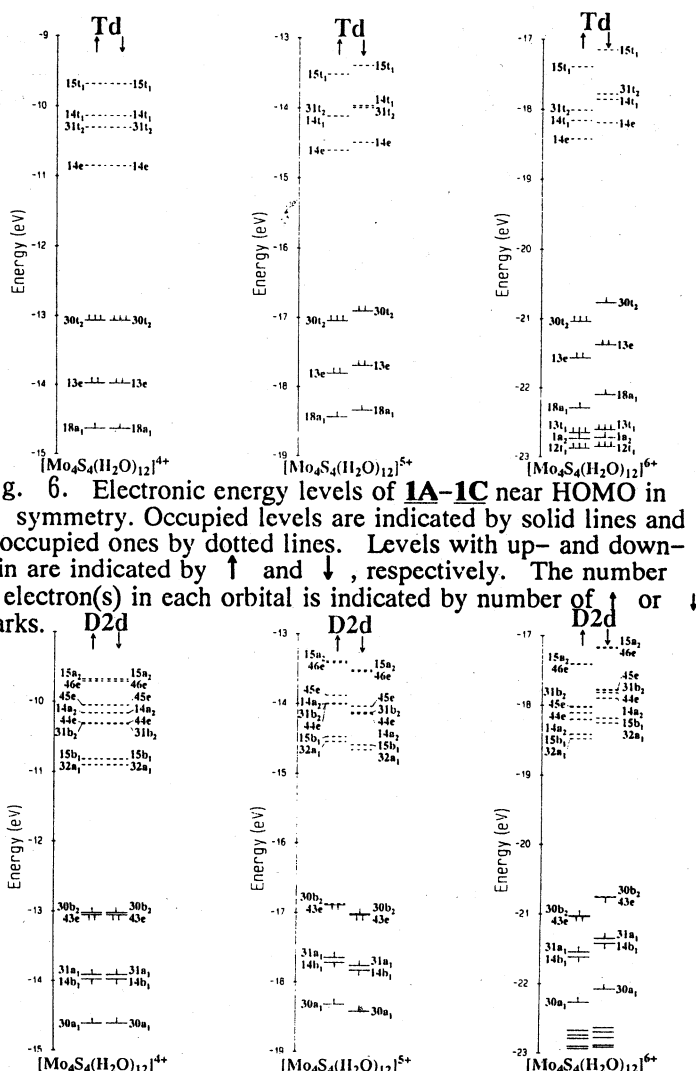


Fig. 6. Electronic energy levels of 1A-1C near HOMO in T_d symmetry. Occupied levels are indicated by solid lines and unoccupied ones by dotted lines. Levels with up- and down-spin are indicated by $\uparrow$ and $\downarrow$, respectively. The number of electron(s) in each orbital is indicated by number of $\uparrow$ or $\downarrow$ marks.

Fig. 7. Electronic energy levels of 1A-1C near HOMO in D_{2d} symmetry. Occupied levels are indicated by solid lines and unoccupied ones by dotted lines. Levels with up- and down-spin are indicated by $\uparrow$ and $\downarrow$, respectively. The number of electron(s) in each orbital is indicated by number of $\uparrow$ or $\downarrow$ marks.

ことができる。そこで一連の DV-X α 計算結果 (1C $\rightarrow$ 1B $\rightarrow$ 1A) における電子密度の変化の様子を図に表現した。1A から 1B の電子密度を引いた差電子密度等高線図を Fig. 11 に, 1B から 1C の電子密度を引いた差電子密度等高線図を Fig. 12 に示す。還元されることによって増えた電子が, 主に Mo-Mo 結合に使われている様子がよく分かる。

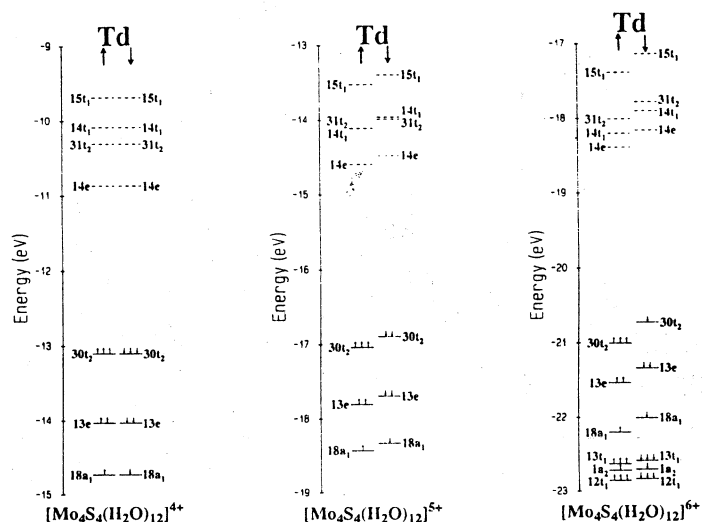


Fig. 8. Electronic energy levels of 1A-1C near HOMO in T_d symmetry. Occupied levels are indicated by solid lines and unoccupied ones by dotted lines. Levels with up- and down-spin are indicated by $\uparrow$ and $\downarrow$, respectively. The number of electron(s) in each orbital is indicated by number of $\uparrow$ or $\downarrow$ marks.

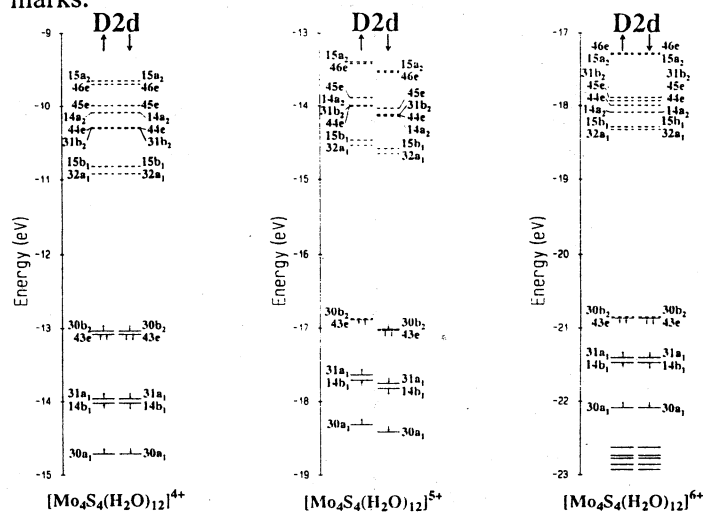


Fig. 9. Electronic energy levels of 1A-1C near HOMO in D_{2d} symmetry. Occupied levels are indicated by solid lines and unoccupied ones by dotted lines. Levels with up- and down-spin are indicated by $\uparrow$ and $\downarrow$, respectively. The number of electron(s) in each orbital is indicated by number of $\uparrow$ or $\downarrow$ marks.

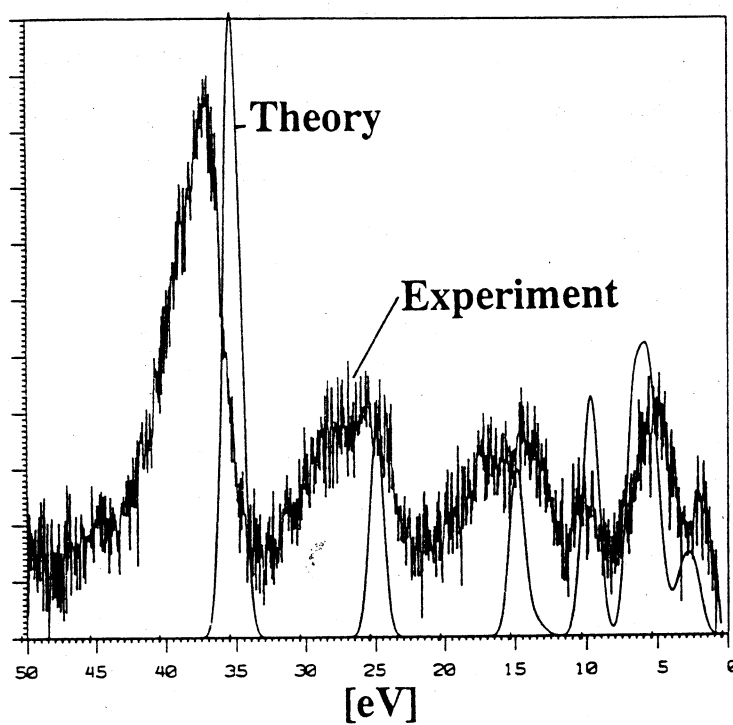


Fig. 10. XPS.

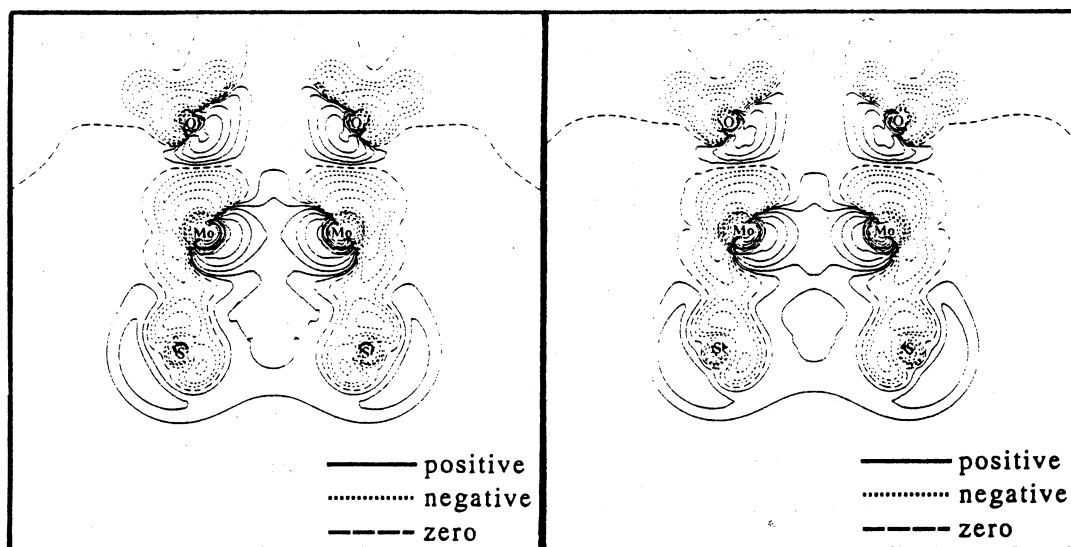


Fig. 11. Contour map of charge density
 $\Delta \rho = \rho(\mathbf{1A}) - \rho(\mathbf{1B})$.

Fig. 12. Contour map of charge density.
 $\Delta \rho = \rho(\mathbf{1B}) - \rho(\mathbf{1C})$

文献

- 1) 成瀬, 坂根, 柴原, 足立, DV-X α 研究協会会報, **6**, 135(1993).

- 2) 坂根, 柴原, 足立, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, **1992**, 2BP11.
- 3) 山本, 坂根, 柴原, 足立, 第44回錯体化学討論会講演要旨集, **1994**, 2P74.
- 4) T. Shibahara, H. Kuroya, H. Akashi, K. Matsumoto, and S. Ooi, *Inorg. Chim. Acta*, **212**, 251(1993).
- 5) T. Sugano, T. Shibahara, H. Kobayashi, N. Uryu, and M. Kinoshita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1785(1988).

重イオンクラスター衝撃核融合の可能性

大学院理学研究科博士課程材質理学専攻 村 本 哲 也

理学部・応用物理学科 山 村 泰 道

要旨

TiD₂ 標的上への重イオンクラスター衝撃による核融合の可能性を調べるため, 時間発展型モンテカルロ・コード DYACAT によるシミュレーションを実行した。重イオンクラスターとして, (Al)_N, (Ti)_N, (Ag)_N を考慮した。計算の結果, これら三種のクラスター衝撃により長寿命の準熱平衡状態を作り出せる事と, Al クラスターが三種の内で最も効果的に標的重水素原子へクラスターエネルギーを渡せる事が分かった。(Al)_N 衝撃に対して, 衝撃領域内の標的重水素原子の温度は $kT = kT_0 \exp(-t/\tau)$ で表され, 初期値は $kT_0 = E_0^{1.13}/79.6[\text{eV}]$, 冷却の時定数は $\tau = 2.1 \times 10^2 N^{0.10}/E_0^{0.12}[\text{fs}]$ で与えられる事が判明した。ただし E_0 は原子当たりのクラスターエネルギー [eV] である。D(d,p)T 反応によるクラスター衝撃当たり核融合収量は, 50keV/原子の (Al)₂₀₀ 衝撃に対して 10^{-11} のオーダーである。

1. 序論

本論文でのクラスターとは, 数十から数千個の原子で構成される, 巨大な塊状原子集団の事である。固体表面上へのクラスター衝撃は, 極く狭い衝撃領域内に粒子とエネルギーの高密度状態を作り出すので, 単原子イオンビーム照射では見られない特有の非線形現象の発生が期待されている。

高エネルギーのクラスター衝撃実験として, 1989年に, Beuhler 達が 300keV に加速した25から1300分子の重水クラスターイオンを TiD 固体に打ち込んで, $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 程度の異常に高い核融合収量を報告した¹⁾。1991年までに Bea 達や Beuhler 達によって報告された実験収量も同様の結果を示した²⁻⁴⁾。理論的研究の結果は実験結果に対して否定的だった⁵⁻¹⁰⁾。例えば, Carraro 達が報告した理論値は実験値の 10^{-10} 程度である⁵⁾。これは加速器内で重水クラスターが壊れて発生した高エネルギー重水素原子による直接反応が原因であると, 1992年に Beuhler 達が報告している¹¹⁾。

最近, 我々は TiD 標的上への高エネルギー重水クラスター衝撃核融合において, クラスターに含まれていた重水素原子よりも標的を構成していた重水素原子の方が重要な役割を果す事を理論的に示した¹⁰⁾。即ち, クラスターに重水素が含まれている必要は無い。重イオンクラスターを用いるならば, 直接反応の寄与を取り除いてクラスター効果を調べる事ができる。

本研究の目的は重イオンクラスター衝撃核融合収量を理論的に評価し, クラスター効果を予

測する事である。本論文では、非晶系内での原子衝突を二体衝突近似に基づき時間発展的に追跡するモンテカルロ・コード DYACAT によるシミュレーションで TiD_2 標的上への重イオンクラスター衝撃による衝撃領域のエネルギー特性、例えばエネルギースペクトル、標的重水素原子温度、冷却の時定数を調べ、熱核融合モデルにより核融合収量を評価した。

2. シミュレーション・モデル

計算機シミュレーションはクラスター衝撃現象を研究するための最も強力な手段の一つである。クラスター衝撃現象をシミュレートするには運動する粒子間の衝突、標的の時間的な変化を取り扱う必要があり、現在、計算法が二つある。一つは分子動力学法^{8,9,12,13)}で、もう一つは Yamamura によって開発された時間発展型二体衝突近似コード DYACAT^{10,14)}である。DYACAT コードは非晶系内での原子衝突を二体衝突近似に基づき時間発展的に追跡する動力学シミュレーションのために開発された。DYACAT コードの詳細な説明は文献14)に記されているが、本節ではシミュレーション・モデルを概説する。

DYACAT コードにおいてクラスター原子と反跳原子は時間発展的な減速過程の間中、それらの運動エネルギーが既定のカットオフエネルギー E_c 以下になるまで追跡される。変位しきい値エネルギーは減速が終わるまでの間は 0 とされる。しかし、もしも $U - E_B \geq E_c$ ならば静止した標的原子はカスケードに加わる。ここで U は衝突後に標的原子へ移る運動エネルギーで、 E_B はバルク結合エネルギーである。現在の計算において E_B は全ての場合で 1.0eV と定められている。Moliere ポテンシャルが弾性散乱の原子間ポテンシャルとして用いられている。固体内での電子的エネルギー損失は Oen-Robinson の局在モデル¹⁵⁾を用いて評価される。その電子的阻止能公式に含まれる係数は、重イオンに対しては Lindhard の式¹⁶⁾から、重水素原子に対しては Ziegler の表¹⁷⁾から計算される。

クラスターの形は重イオンクラスターに対して球体と仮定される。構成原子間の結合エネルギーは無視される。なぜならば、現在注目しているエネルギーはクラスター原子の結合エネルギーよりもはるかに大きいからである。平均の格子定数はバルクの格子定数と等しく定められる。 TiD_x 標的の組成は通常 $x < 2$ である。しかし最近、筑波のグループが TiD_2 が得られるようになったと報告している¹⁸⁾。 TiD_x の密度は次式で計算される。

$$\rho_{\text{TiD}_x} = (1 - \Delta) \frac{M_{\text{Ti}} + x M_{\text{D}}}{M_{\text{Ti}}} \rho_{\text{Ti}} \quad (1)$$

ここで M_{Ti} と M_{D} はそれぞれ Ti 原子と重水素原子の質量、 ρ_{Ti} は単体 Ti の密度、 Δ は Ti 格子が TiD_x 生成の間に経た膨張係数で、我々は $\Delta = 0.05$ を用いた。即ち、 TiD_2 の重水素原子数密度を $\rho_d = 1.077 \times 10^{23} \text{cm}^{-3}$ とした。

今回の研究目標は標的重水素原子温度、即ちエネルギースペクトルの高エネルギー部分なので、重水素原子の E_c は原子当たりクラスターエネルギーの 0.02 倍と定めた。

3. シミュレーション結果と考察

先ず, TiD_2 標的に対する原子当たりクラスターエネルギー 10keV での重イオンクラスター衝撃シミュレーションを実行して, 衝撃領域のエネルギー特性を調べた。重イオンクラスターとして, $(\text{Al})_{200}$, $(\text{Ti})_{200}$, $(\text{Ag})_{200}$ を考慮した。図 1, 2, 3 はクラスター衝撃後の時間 $t = 0 \sim 10\text{fs}$, $20 \sim 30\text{fs}$, $90 \sim 100\text{fs}$ でのクラスター原子, 標的 Ti 原子, 標的重水素原子の規格化されたエネルギースペクトルで, それぞれ Al, Ti, Ag クラスター衝撃に対応する。規格化とは入射原子当りのスペクトルに換算する事である。入射させたクラスターは100個である。標的重水素原子と標的 Ti 原子のエネルギースペクトルは, $t = 20\text{fs}$ 以降, 衝撃領域が準熱平衡状態に達する事を示す。そして, 重イオンの重水素原子に対する弾性衝突によるエネルギー移行係数 γ が, Al, Ti, Ag 原子に対してそれぞれ 0.259, 0.155, 0.073 なので, Al クラスター衝撃が最も高エネルギーの反跳重水素原子を作り出す。ただし最大反跳エネルギーと一次反跳エネルギー最大値との比, 即ち加速率は, 標的重水素原子においてそれぞれ 1.3, 1.7, 2.2 で, Ag クラスター衝撃が最大の加速効果をもたらす。加速効果とはクラスター効果の一つで, 単原子イオン衝撃では見られない高エネルギー原子がクラスター衝撃領域に現われる現象であり, 運動する原子間の衝突によって引き起こされる。Ag クラスター衝撃が最大の加速効果をもたらす理由は, Ag 原子の方が Al, Ti 原子より重水素原子に対する散乱断面積が大きく運動する重イオン-重水素原子間の衝突が起き易い事と, Ag 原子による反跳重水素原子の方が低速なので散乱断面積が大きく運動する重水素原子間の衝突が起き易い事である。

片対数プロットしたエネルギースペクトルの傾きから温度が定義される。図 4 は先に示した三種の重イオンクラスター衝撃による標的重水素原子の温度を時間の関数として示す。実線はフィッティングによって得られ, 次式で記述される。

$$kT = kT_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

初期値 kT_0 は Al, Ti, Ag クラスター衝撃に対してそれぞれ 406eV, 254eV, 167eV で, Al クラスター衝撃が最大である。また, 標的原子の冷却は主に標的に依存するので, 冷却の時定数 τ は重イオンの種類に依存せず, $1.2 \times 10^2\text{fs}$ となった。

重水素温度が高い方が核融合収量が大きくなるので, 次に Al クラスター衝撃による衝撃領域のエネルギー特性について, クラスターエネルギー依存性とサイズ依存性を調べた。原子当たりのクラスターエネルギー E_0 として 10keV, 20keV, 50keV を用い, クラスターサイズ N として 50, 100, 200 原子クラスターを考慮した。シミュレーションにおいて打ち込むクラスターの数は入射原子数が 20000 になるように選ばれた。

図 5 は $E_0 = 10\text{keV}$, $t = 20 \sim 30\text{fs}$ での標的重水素原子のエネルギースペクトルを示す。太い実線, 細い実線, 点線はそれぞれ $N = 50, 100, 200$ の場合に対応する。エネルギースペクトルに対する N 依存性は弱く, 高エネルギー部分にだけ見られた。今の場合, 衝撃領域の体積は N に殆ど依存しないが衝撃領域内で運動する標的原子数は N に大体比例する。よって, サイズの大

きい方が運動する原子の密度が高く, 運動する原子同志の衝突が起き易いので, N の大きい方が少し大きな加速効果を受ける。4keV 以上に見られるイベントの少ない例外は, $N=50$ なのでシミュレーションにおいて打ち込むクラスターの数400個と最も多いため現れたと推測される。

図6は $N=200$, $t=20\sim 30\text{fs}$ での標的重水素原子のエネルギースペクトルである。太い実線, 細い実線, 点線はそれぞれ $E_0=10\text{keV}$, 20keV , 50keV の場合に対応する。一次反跳による加速が最も起き易く, 一次反跳エネルギーの最大値は E_0 に比例するので, E_0 がエネルギースペクトルに大きな影響を与える事が示された。図7は図6の横軸を一次反跳エネルギーの最大値でスケールした図で, クラスターエネルギーの増加に伴い加速効果が少し弱くなる事を示す。この理由は, 高エネルギーでは衝突の断面積が小さいため, 運動する原子同志の衝突が起き難いからである。

核融合収量の評価において最も重要なパラメーターである標的重水素原子温度の E_0 依存性と N 依存性を調べる。図8は9種の Al クラスター衝撃による標的重水素原子の温度を時間の関数として示す。図4と同様に式(2)でフィッティングして, 表1に示す初期値 kT_0 と冷却の時定数 τ の最適値を得た。最適値の N 依存性と E_0 依存性を解析して, TiD_2 標的上への $(\text{Al})_N$ 衝撃に対する以下の温度公式を導いた。

$$kT_0 = E_0^{1.13} / 79.6 [\text{eV}] \quad (3)$$

$$\tau = 2.1 \times 10^2 N^{0.10} / E_0^{0.12} [\text{fs}] \quad (4)$$

図5, 7で加速効果の N 依存性, E_0 依存性を示したが, 加速効果が大きいとより多くの重水素原子が高いエネルギーに達し, エネルギースペクトルの高エネルギー部分の寿命が伸びる。即ち, τ の弱い N 依存性, E_0 依存性は加速効果のわずかな変化の影響だと推測される。

4. 核融合収量の評価と考察

温度公式(3), (4)を用いて, D(d,p)T 反応によるクラスター衝撃当り核融合収量を熱核融合モデル, 即ち次式で評価した。

$$Y = \int_{t_0}^{\infty} dt N_d(t) R(kT(t)) \quad (5)$$

ここで, t_0 は衝撃領域が準熱平衡状態に達する時間であり, 10fs とした。 R は重水素原子当り核融合率, N_d は衝撃領域内の重水素原子数で, 次式によって与える。

$$N_d(t) = V_{\text{hot}}(t) \rho_d \quad (6)$$

V_{hot} は衝撃領域の体積で, シミュレーションにおいて反跳原子の空間分布から決定される。今の場合, V_{hot} は時間と共に増大し一定値に近づき, N に殆ど依存しない。高エネルギーでは飛程が伸びるので V_{hot} , N_d は大きくなる。例えば $N_d(100\text{fs})$ は, $E_0=10\text{keV}$ の場合約 2×10^5 , $E_0=50\text{keV}$ の場合約 3×10^6 である。

R の一般式は $R = \rho_d \langle v_r \sigma \rangle / 2$, ここで v_r は重水素原子対の相対速度, σ は核融合断面積であ

る。 N_d の内, 温度 kT で分布する動的重水素原子数 $N_d^{(a)}$ と, 室温で分布する静的重水素原子数 $N_d^{(s)}$ を考慮すると R は次式で表現できる。

$$R \cong \frac{1}{2} \rho_d \left\{ \frac{N_d^{(a)2}}{N_d^2} \langle v_r \sigma \rangle_{aa} + \frac{N_d^{(a)} N_d^{(s)}}{N_d^2} \langle v_r \sigma \rangle_{as} + \frac{N_d^{(a)} N_d^{(s)}}{N_d^2} \langle v_r \sigma \rangle_{sa} + \frac{N_d^{(s)2}}{N_d^2} \langle v_r \sigma \rangle_{ss} \right\} \\ \cong \frac{1}{2} \rho_d \left\{ \frac{N_d^{(a)2}}{N_d^2} \langle v_r \sigma \rangle_{aa} + \frac{2 N_d^{(a)} N_d^{(s)}}{N_d^2} \langle v_r \sigma \rangle_{sa} \right\} \quad (7)$$

ここで, $N_d = N_d^{(s)} + N_d^{(a)}$ である。 $N_d^{(a)}$ はシミュレーションにおいて運動中と見做された重水素原子の数 N_{sim} から, 次式によって与えられる。

$$N_d^{(a)} = N_{sim} \exp(E_c/kT) \quad (8)$$

今の場合, $N_d^{(a)}$ は時間と共に増大し N にほぼ比例する。 $N_d^{(a)}/N_d$ は, $E_0 = 10 \text{ keV}$, $N = 200$ の場合 $0.8 \sim 10^{-3}$, $E_0 = 50 \text{ keV}$, $N = 00$ の場合 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ で, 高エネルギーの方が衝突の断面積が小さいため少ない。動的重水素原子間の相対速度分布は Maxwell-Boltzmann 分布関数で次のように与えられる。

$$F(v_r; kT) d^3 v_r = \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{E_r}{kT} \right] d^3 v_r \quad (9)$$

ここで E_r は重水素原子対の相対運動エネルギー, μ は換算質量である。動的-静的重水素原子間の相対速度分布は $F(v_r; kT/2)$ で与えられる。重水素ガス標的に対する実験的核融合断面積は次式で表される¹⁹⁾。

$$\sigma_r(E_r) = \frac{S}{E_r} \exp \left[-\frac{A}{\sqrt{E_r}} \right] \quad (10)$$

ここで $S(E_r) \cong 5.4 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ keV}$, $A = 31.39 \text{ keV}^{1/2}$ である。本論文では式(10)に, TiD_2 固体内での遮蔽の有無による Gamow 因子²⁰⁾ の比 $f(E_r)$ を乗じた断面積 σ を用いる。

以上の式を用いて R は次式で得られる。

$$R(kT) \cong \left(\frac{N_d^{(a)}}{N_d} \right)^2 R_0(kT) + 2 \frac{N_d^{(a)}}{N_d} R_0(kT/2) \quad (11)$$

ここで,

$$R_0(kT) = \frac{S \rho_d}{kT^{3/2}} \sqrt{\frac{2}{\pi \mu}} \int_0^\infty dE_r f(E_r) \exp \left[-\frac{E_r}{kT} - \frac{A}{\sqrt{E_r}} \right] \quad (12)$$

であり, kT が比較的大きいとき $R_0(kT) > R_0(kT/2)$, kT が比較的小さいとき $R_0(kT) \gg R_0(kT/2)$ である。式(11)の右辺第一項は動的重水素原子間の反応からの寄与で, 第二項は動的-静的重水素原子間の反応からの寄与である。

計算の結果, 表 2 に示す核融合収量が得られた。 $N = 200$ の場合を $N = 100$ の場合と比較すると, $E_0 = 50 \text{ keV}$ で約 2 倍, $E_0 = 10 \text{ keV}$ で約 4 倍である。即ち, 高エネルギーでは $R_0(kT) > R_0(kT/2)$ で $N_d^{(a)} \ll N_d$ なので式(11)の第二項が支配的で収量はサイズに比例し, 低エネルギーでは $R_0(kT) \gg R_0(kT/2)$ で $N_d^{(a)} < N_d$ なので第一項が支配的で収量はサイズの自乗に比例すると推測される。

図 9 は収量を入射原子あたりに換算して E_0 の関数として示す。比較のため, D_2O 固体上への

(H₂O)_NH⁺ 衝撃(N<10)による最近の Bea 達による実験値²¹⁾を N=6 の場合について O 原子当たりクラスターエネルギーの関数として示した。我々の計算値は実験値と定性的に一致する。実験値の方が大きいのは、O 原子の方が、Al 原子よりも重水素原子に対する γ が大きい事に起因すると推測される。さらに、Carraro 達の Knock-on モデル⁵⁾を Al クラスター照射に適用して計算した収量を太い実線で示した。反跳重水素原子当たり核融合収量は Thick-target モデル⁵⁾によって次式のように記述される。

$$Y_{TT}(U) = \rho_d \int_0^U dE \left(\frac{dE}{dx} \right)_D^{-1} f(E/2) \sigma_f(E/2) \quad (13)$$

式(13)を用いて、Knock-on 収量 Y_{KO} は次式で評価できる。

$$Y_{KO} = N \rho_d \int_0^{E_0} dE \left(\frac{dE}{dx} \right)_{Al}^{-1} \int_0^{U_{max}(E)} dU Y_{TT}(U) \frac{d\sigma_{col}(U, E)}{dU} \quad (14)$$

ここで $d\sigma_{col}(U, E)/dU$ はエネルギー E の Al 原子が静止した標的重水素原子をエネルギー U に反跳する微分散乱断面積, $(dE/dx)_D$, $(dE/dx)_{Al}$ は TiD₂ 固体内での重水素, Al 原子の全阻止能である。数値計算によって得られた Y_{KO} は次式で近似できる。

$$Y_{KO} \cong 1.98 \times 10^{-9} N E_0^{1/4} \exp \left[-\frac{88.3}{\sqrt{E_0}} \right] \quad (15)$$

Y_{KO} は単原子イオン照射の重ね合わせで、クラスター効果が入らない。高エネルギーで収量の E_0 依存性が Y_{KO} と同じなのは動的重水素原子と静的重水素原子の間の反応が支配的だからである。低エネルギーでは加速効果と動的重水素原子間の反応のため、 Y_{KO} と比べて E_0 依存性が大きく異なる。

5. まとめ

TiD₂ 標的上への重イオンクラスター衝撃による核融合の可能性を調べるため、時間発展型モンテカルロ・コード DYACAT によるシミュレーションを実行した。計算の結果、原子当たりクラスターエネルギー $E_0=10\text{keV}$ 、クラスターサイズ $N=200$ での Al, Ti, Ag クラスター衝撃では、衝撃後 20fs までに衝撃領域が準熱平衡状態に達する事と、Al クラスター衝撃が衝撃領域内重水素原子の温度を最も高くし、冷却の時定数は重イオンの種類に依存しない事が分かった。(Al)_N 衝撃に対して、衝撃領域内の標的重水素原子の温度は $kT = kT_0 \exp(-t/\tau)$ によって表され、初期値は $kT_0 = E_0^{1.13}/79.6[\text{eV}]$ 、冷却の時定数は $\tau = 2.1 \times 10^2 N^{0.10}/E_0^{0.12}[\text{fs}]$ で与えられる事が判明した。熱核融合モデルによる計算の結果、D(d,p)T 反応によるクラスター衝撃当り核融合収量は、 $E_0=50\text{keV}$ 、 $N=200$ の Al クラスター衝撃に対して 10^{-11} のオーダーであり、クラスター効果は $E_0 < 20\text{keV}$ の低エネルギーで現れる事が分かった。

参考文献

- 1) R.J.Beuhler, G.Friedlander and L.Friedman, *Phys.Rev.Lett.* **63**, 1292(1989)
- 2) R.J.Beuhler, Y.Y.Chu, G.Friedlander, L.Friedman and W.Kunmann, *J.Phys.Chem.* **94**,

7665(1990)

- 3) Y.K.Bea, D.C.Lorents and S.E.Young, *Phys.Rev.***A44**, R4091(1991)
- 4) R.J.Beuhler, Y.Y.Chu, G.Friedlander, L.Friedman, J.G.Alessi, V.LoDestro and J.P. Thomas, *Phys.Rev.Lett.***67**, 473(1991)
- 5) C.Carraro, B.Q.Chen, S.Schramm and S.E.Koonin, *Phys.Rev.***A42**, 1379(1990)
- 6) M.Hautala, Z.Pan and P.Sigmund, *Phys.Rev.***A44**, 7428(1991)
- 7) O.H.Crawford, *Radiat.Eff.Defect.Solid.***117**, 43(1991)
- 8) S.Valkealahti, M.Manninen and E.Hammarén, *Z.Phys.***D22**, 547(1992)
- 9) M.I.Haftel, *Z.Phys.***D24**, 385(1992)
- 10) Y.Yamamura and T.Muramoto, *Nucl.Instr.Meth.***B93**, 26(1994)
- 11) R.J.Beuhler, G.Friedlander and L.Friedman, *Phys.Rev.Lett.***68**, 2108(1992)
- 12) M.H.Shapiro and T.A.Tombrello, *Phys.Rev.Lett.***65**, 92(1990)
- 13) V.I.Shulga and P.Sigmund, *Nucl.Instr.Meth.***B47**, 236(1990)
- 14) Y.Yamamura, *Nucl.Instr.Meth.***B62**, 181(1991)
- 15) O.S.Oen and M.T.Robinson, *Nucl.Instr.Meth.***132**, 647(1976)
- 16) J.Lindhard and M.Scharff, *Phys.Rev.***124**, 128(1961)
- 17) H.H.Andersen and J.F.Ziegler, *The Stopping and Ranges of Ions in Matter* **3**
(Pergamon, New York, 1977)
- 18) S.Lee and T.Mizota, private communication.
- 19) A.Krauss, H.W.Becker, H.P.Trautvetter, C.Rolfs and K.Brand, *Nucl.Phys.***A465**, 150(1987)
- 20) N.R.Arista, A.Gras-Matií and R.A.Batagiola, *Phys.Rev.***A40**, 6873(1989)
- 21) Y.K.Bea, R.J.Beuhler, Y.Y.Chu, G.Friedlander and L.Friedman, *Phys.Rev.***A48**, 4461(1993)

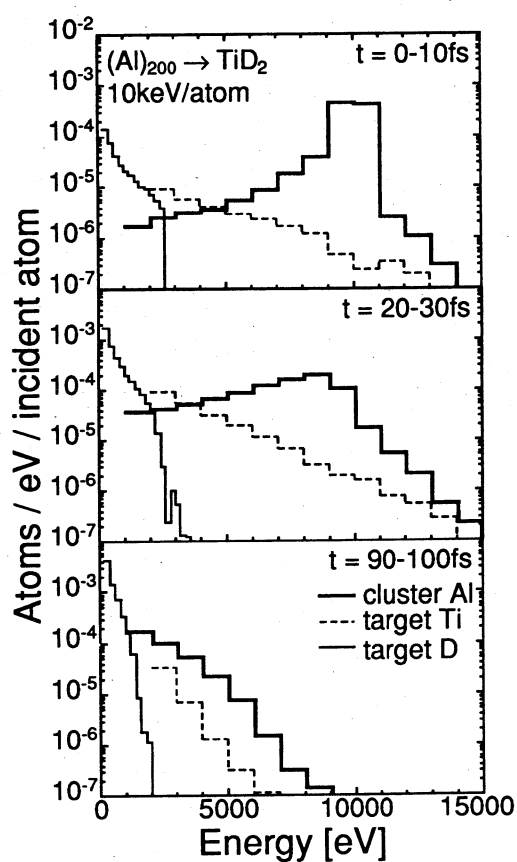


図1 TiD₂ 標的上への Al クラスター衝撃による衝撃領域内原子のエネルギースペクトル

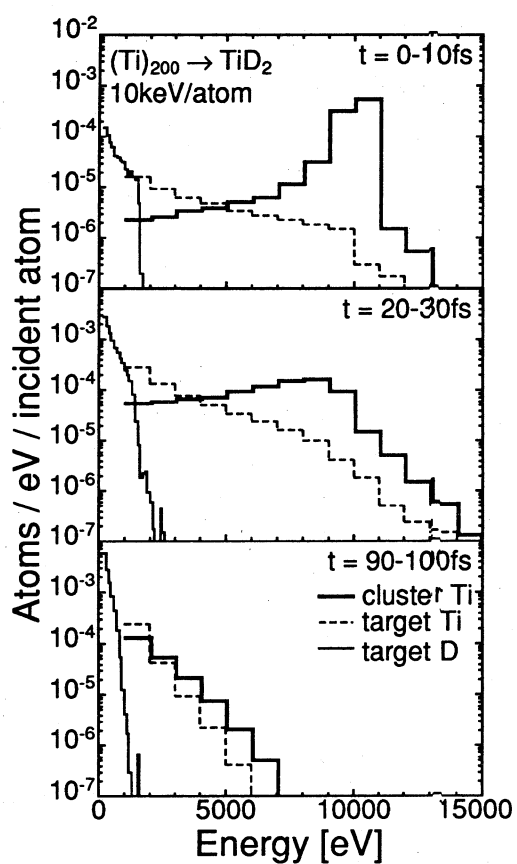


図2 TiD₂ 標的上への Ti クラスター衝撃による衝撃領域内原子のエネルギースペクトル

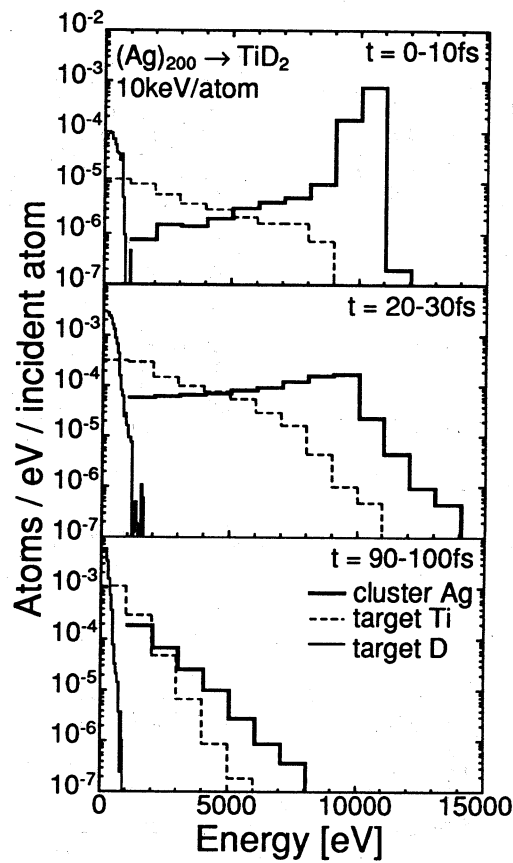


図3 TiD₂ 標的上への Ag クラスター衝撃による衝撃領域内原子のエネルギースペクトル

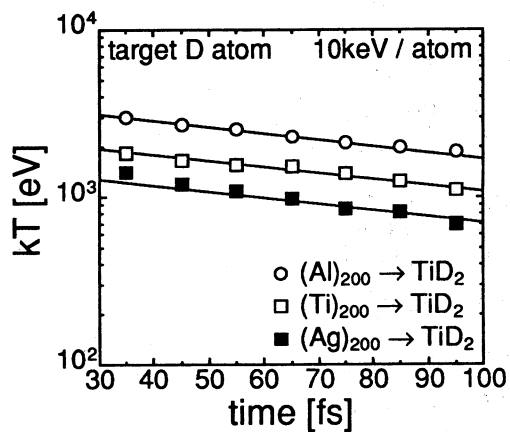


図4 標的重水素原子温度の時間依存性

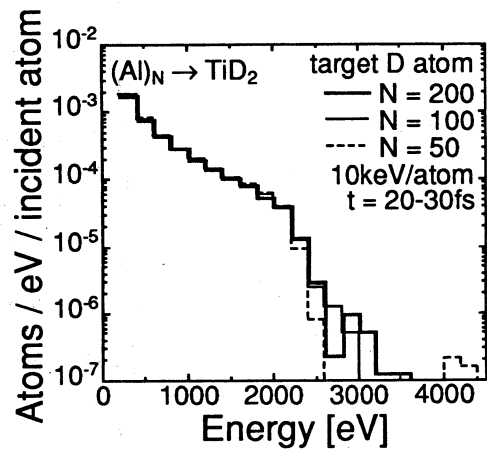


図5 標的重水素原子のエネルギースペクトルに対するクラスターサイズ効果

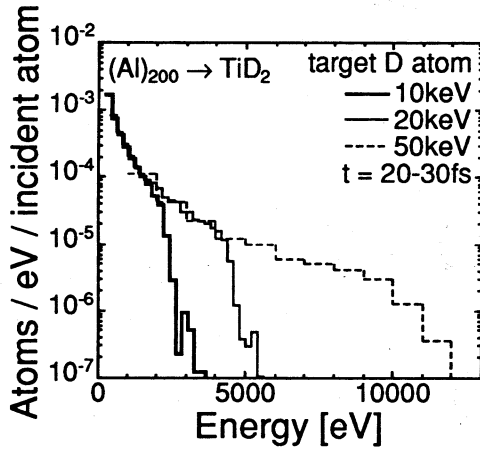


図6 標的重水素原子のエネルギースペクトルにおけるクラスターエネルギー依存性

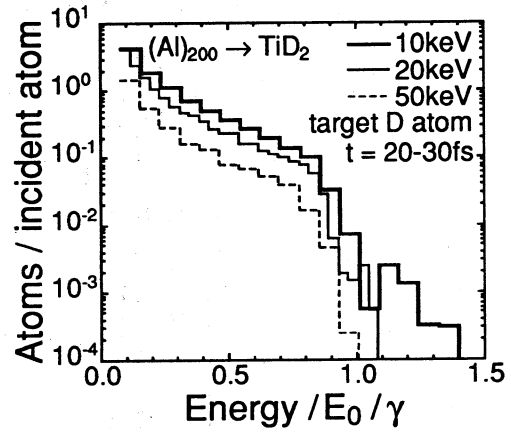


図7 標的重水素原子の加速効果におけるクラスターエネルギー依存性

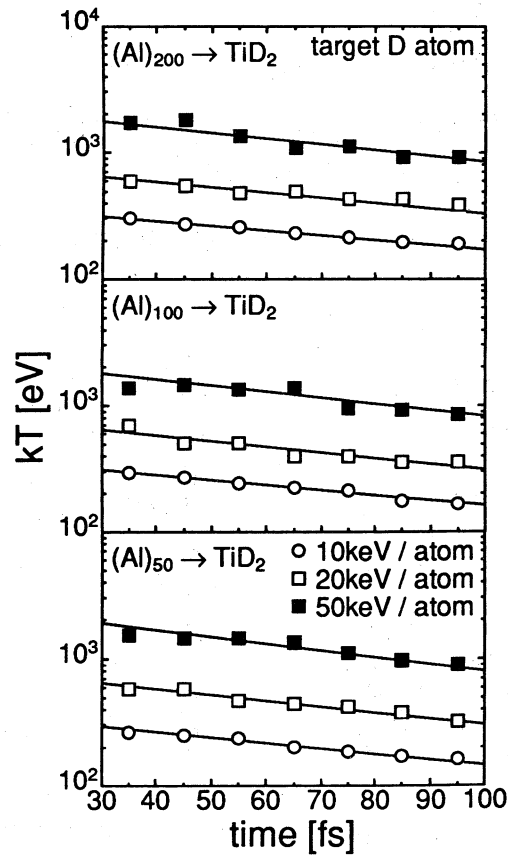
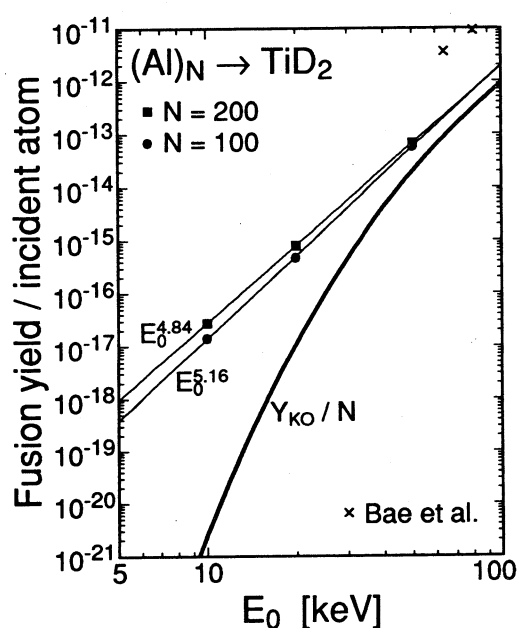


図8 TiD₂ 標的上への (Al)_N 衝撃に対する標的重水素原子温度の時間依存性

図9 TiD₂ 標的上への (Al)_N 衝撃に対する入射原子当たり核融合収量の E₀ 依存性

	E ₀	10keV	20keV	50keV
(Al) ₅₀	kT ₀	4.01×10 ²	8.87×10 ²	2.74×10 ³
	τ	1.0×10 ²	9.2×10 ¹	8.2×10 ¹
(Al) ₁₀₀	kT ₀	4.14×10 ²	8.62×10 ²	2.57×10 ³
	τ	1.1×10 ²	9.9×10 ¹	8.8×10 ¹
(Al) ₂₀₀	kT ₀	4.06×10 ²	8.57×10 ²	2.44×10 ³
	τ	1.2×10 ²	1.1×10 ²	9.4×10 ¹

表1 TiD₂ 標的上への (Al)_N 衝撃に対する重水素原子温度のフィッティングパラメーター kT₀[eV], τ[fs] の最適値

	10keV	20keV	50keV
(Al) ₁₀₀	1.4×10 ⁻¹⁵	4.8×10 ⁻¹⁴	5.8×10 ⁻¹²
(Al) ₂₀₀	5.6×10 ⁻¹⁵	1.6×10 ⁻¹³	1.4×10 ⁻¹¹

表2 TiD₂ 標的上への (Al)_N 衝撃に対するクラスター衝撃当たり核融合収量

発表した学術論文および学会発表論文

太字は専任教員を示す
(発表期間：1994年4月～1995年3月)

学術論文

梶浦文夫, 宮地功, 平松惇：パソコンによるプログラム実習支援システムの開発,

Reports of Research and Development Okayama University Computer Center,
Vol.3, No.5, pp.19-28 (1994).

梶浦文夫, 宮地功：C言語実習における初心者の文法エラーの分析, CAI学会誌, Vol.11, No.
2, pp.96-103 (1994).

宮地功：算術代入文用CAIによる繰り返し学習の効果—実変数と整変数の内部記憶の理解につ
いて—, 教育情報研究, Vol.10, No.1, pp.39-47 (1994).

I. Miyaji : Estimation of Teacher's Evaluation Structure by Membership Function —For
Criticism in Calligraphy Works—, Japanese Journal of Fuzzy Theory and
Systems, Vol.6, No.1, pp.125-138 (1994).

I. Miyaji, Y. Nakagawa, K. Ohno : Decision Support System for Composition of the
Examination Problem, European Journal of Operational Research, Vol.80, No.1,
pp.130-138 (1995).

前田勝彦：構造的に安定なバックラッシュを含む有限時間整定系の設計, 岡山理科大学紀要, 第
30号A, pp.207-214 (1995).

A. Iwasaki, M. Hikita, Y. Nakagawa, H. Narihisa : An application of Modular
approach to Separable Nonlinear Programming Problem, 数理解析研究所講究録
864, 「最適化理論と数理構造」, 京都大学数理解析研究所, pp.83-90 (1994. 4).

岩崎彰典, 亀高哲夫, 太田垣博一, 仲川勇二, 成久洋之：代理制約法の複数制約非線形ナップ
ザック問題への適用, 岡山理科大学紀要, 第30号A, pp.225-229 (1995. 3).

T. Ohe and K. Ohnaka : *Boundary element approach for an inverse source problem of
the Poisson equation with a one-point-mass-like source*, Applied Mathematical
Modelling, Vol.18, No.4 (1994) pp.216-223.

T. Ohe and K. Ohnaka : *Precise estimation method for locations in an inverse
logarithmic potential problem for point mass models*, Applied Mathematical
Modelling, Vol.18, No.8 (1994) pp.446-452.

T. Ohe and K. Ohnaka : *Determination of locations of point-like masses in an inverse
source problem of the Poisson equation*, Journal of Computational and Applied
Mathematics, Vol.54 (1994) pp.251-261.

- 24
宮地功：ソシオメトリックテストにおける間隔尺度法と列挙法の間の選好ファジイ関係，第10回ファジイシステムシンポジウム講演論文集，pp.593-596 (1994.6).
- 中川生一，宮地功，狩野勉，山本健治，他：インターネットの科学教育への活用，日本科学教育学会第18回年会論文集，pp.267-268 (1994.7).
- 宮地功：ソシオメトリーにおける時系列変化の視覚化，日本教育情報学会第10回年会研究発表論文集，pp.84-87 (1994.8).
- 宮地功：ソシオメトリックテストにおける間隔尺度法と列挙法との選択強さの比較，教育工学関連学協会連合第4回全国大会講演論文集，pp.67-68 (1994.10).
- 宮地功，岸誠一，三垣仁美：音楽の鑑賞教育における児童による音色の感じ方，教育工学関連学協会連合第4回全国大会講演論文集，pp.503-504 (1994.10).
- 宮地功：プログラミング教育の評価，平成6年度電気関連学会連合中国支部大会講演論文集，pp.9-9 (1994.10).
- 宮地功：友達調べにおける間隔尺度法の選好度が列挙法で現れるメンバーシップ関数，日本ファジイ学会第4回中国四国支部大会講演論文集，pp.7-8 (1994.11).
- 宮地功：間隔尺度法の友達調べにおける学級のまとまり度を表す図の作成法—FSM手法を用いて—，日本OR学会関西支部 確率とシステム研究部会 第4回研究集会講演論文集，pp.1-8 (1994.12).
- 岸誠一，三垣仁美，宮地功：音楽の創作活動におけるパソコンの活用，日本教育工学会研究報告集，Vol.95，No.1，pp.37-44 (1995.1).
- 宮地功：学習グループの構成問題，日本オペレーションズリサーチ学会春季研究発表会アブストラクト集，pp.20-21 (1995.3).
- 亀高哲夫，太田垣博一，岩崎彰典，仲川勇二，成久洋之：多次元非線形ナップザック問題に対するスマートグリーディ法の適用，電気・情報関連学会中国支部第45回連合大会講演論文集，pp.433 (1994.10).
- 亀高哲夫，太田垣博一，岩崎彰典，仲川勇二，成久洋之：多次元非線形ナップザック問題に対するスマートグリーディ法の適用，京都大学数理解析研究所「最適化理論と数理構造」，(1994.11).
- 亀高哲夫，岩崎彰典，太田垣博一，仲川勇二，成久洋之：代理制約法の多次元非線形ナップザック問題への適用，日本オペレーションズ・リサーチ学会春季研究発表会アブストラクト集，pp.172-173 (1995.3).
- 岩崎彰典，亀高哲夫，太田垣博一，仲川勇二，成久洋之：多次元非線形ナップザック問題のヒューリスティック解法，日本オペレーションズ・リサーチ学会春季研究発表会アブストラクト集，pp.174-175 (1995.3).
- T. Ohe and K. Ohnaka: A numerical method for an inverse logarithmic potential problem for point mass models from measurement on portions of the boundary, Japan-Russia joint workshop on inverse problems and ill-posed problems, (1994.9).

三

表

平成 6年度 計算機稼働報告書 (機種名: M-380)

月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	計	月平均
運転時間 (A)	720.0	744.0	720.0	744.0	440.2	720.0	744.0	720.0	657.3	615.0	672.0		7,496.5	681.5
稼働時間 (B)	712.0	738.2	714.6	742.1	395.6	695.9	741.7	716.8	654.7	611.5	669.4		7,392.5	672.0
学術研究用時間 (B1)	569.8	564.2	442.7	501.1	197.7	267.1	542.4	654.8	350.1	228.2	156.7		4,474.8	406.8
開発研究用時間 (B2)	9.4	4.9	4.2	6.2	6.6	4.3	4.2	8.3	5.6	3.0	8.0		64.7	5.9
教育用時間 (B3)	0.6	6.3	13.2	10.9	0.2	0.1	5.8	4.4	4.8	5.1	0.7		52.1	4.7
事務用時間 (B4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
講習用時間 (B5)	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0		0.6	0.1
※アイドルタイム (B6)	132.0	162.6	254.5	223.9	191.1	424.4	189.3	49.1	294.2	375.2	504.0		2,800.3	254.6
保守時間 (C)	8.0	5.8	5.4	1.9	8.0	9.8	2.3	3.2	2.6	3.5	2.6		53.1	4.8
故障時間 (D)	0.0	0.0	0.0	0.0	36.6	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		50.9	4.6
稼働率 (B/A)	98.0	99.0	99.0	99.0	89.0	96.0	99.0	99.0	99.0	99.0	99.0		—	98.0
運転日数 (E)	30	31	30	31	19	30	31	30	28	26	28		314	28
1日当り平均稼働時間 (B/E)	23.7	23.8	23.8	23.9	20.8	23.2	23.9	23.9	23.4	23.5	23.9		—	23.5

計算機システム型・名称

FACOM M380

※ OSの時間を含む

(単位: 時)

平成 6年度処理状況 (機種名: M-380)

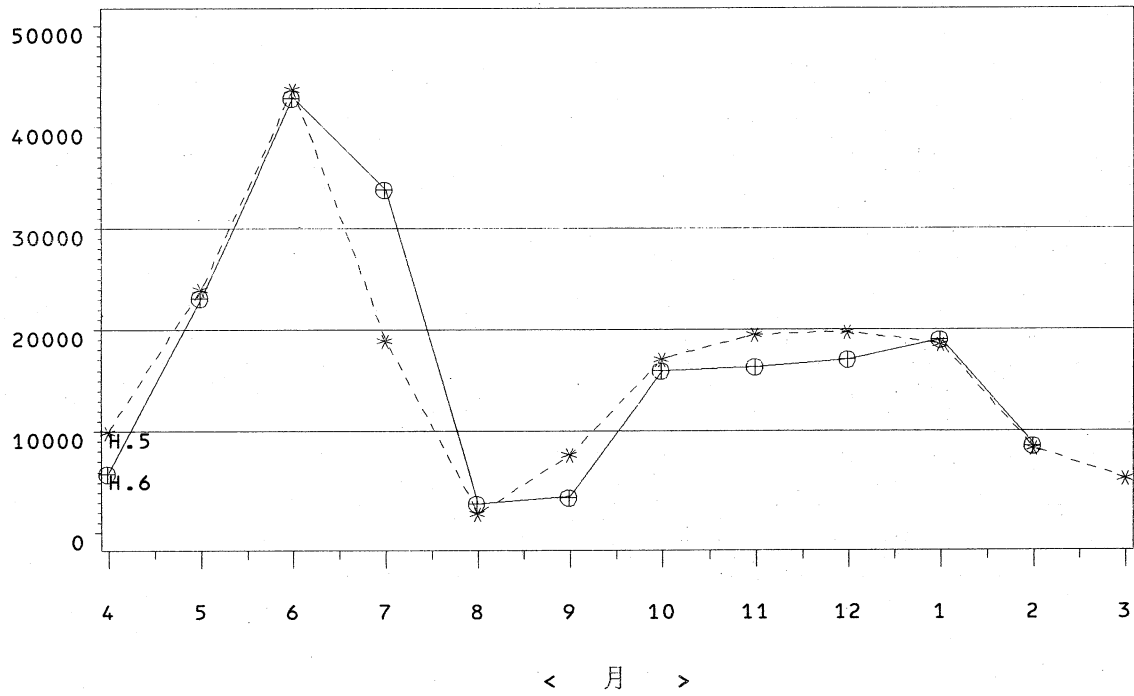
月	バッチ処理						TSS処理		合 計	
	ローカル バッチ		ターミナル バッチ		リモート バッチ					
	件数	時間	件数	時間	件数	時間	件数	時間	件 数	時 間
4	0	0.0	2,894	576.4	0	0.0	3,021	3.6	5,915	580.0
5	0	0.0	17,101	567.3	0	0.0	6,021	8.2	23,122	575.5
6	0	0.0	31,523	446.6	0	0.0	11,424	13.6	42,947	460.2
7	0	0.0	23,822	505.5	0	0.0	10,022	12.8	33,844	518.3
8	0	0.0	1,842	201.6	0	0.0	1,051	2.9	2,893	204.5
9	0	0.0	2,518	269.4	0	0.0	1,063	2.1	3,581	271.5
10	0	0.0	10,659	543.2	0	0.0	5,290	9.1	15,949	552.3
11	0	0.0	11,381	662.1	0	0.0	4,963	5.7	16,344	667.8
12	0	0.0	11,859	355.1	0	0.0	5,220	5.4	17,079	360.5
1	0	0.0	12,796	224.0	0	0.0	6,244	12.3	19,040	236.3
2	0	0.0	5,856	160.0	0	0.0	2,753	5.5	8,609	165.5
合 計	0	0.0	132,251	4,511.2	0	0.0	57,072	81.2	189,323	4,592.4

月平均	0	0.0	12,023	410.1	0	0.0	5,188	7.4	17,211	417.5
-----	---	-----	--------	-------	---	-----	-------	-----	--------	-------

(単位: 時)

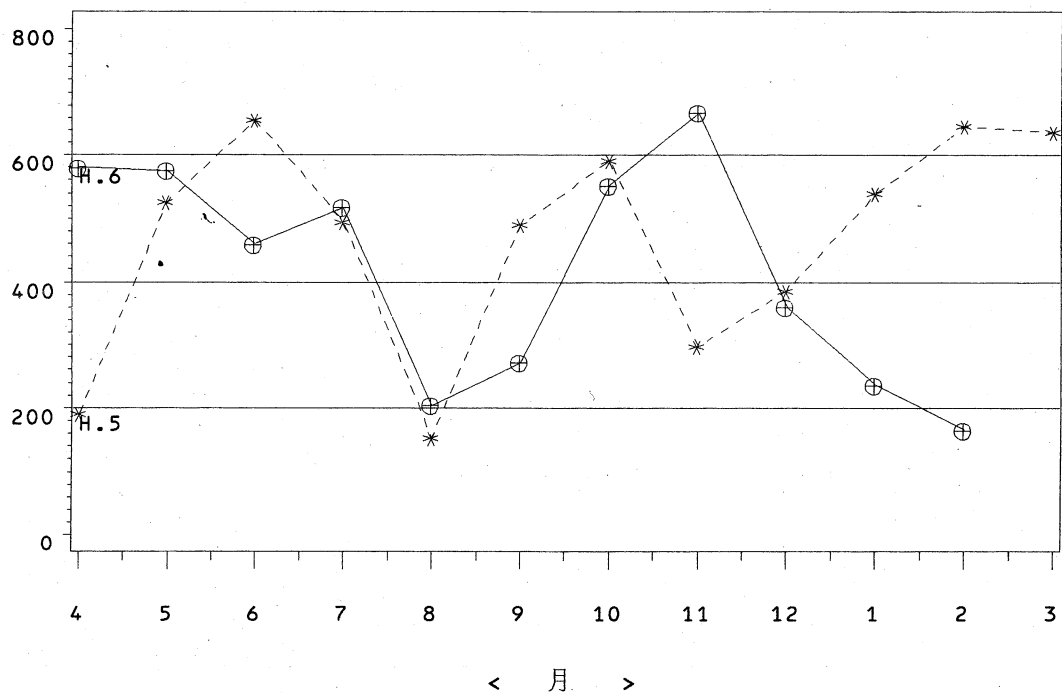
利用件数状況表

処理件数



利用時間状況表

処理時間 (H)



平成 6年度 計算機稼働報告書 (機種名: VP-30E)

月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	計	月平均
運転時間 (A)	332.0	21.0	34.7	51.6	91.5	11.9	7.2	2.9	14.6	92.1	98.5		758.0	68.9
稼働時間 (B)	324.0	21.0	34.7	29.4	91.5	11.9	7.2	2.9	14.6	92.1	98.5		727.8	66.2
学術研究用時間 (B1)	50.6	0.3	5.4	3.8	13.7	0.0	0.0	0.0	0.0	51.7	16.3		141.8	12.9
開発研究用時間 (B2)	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.2		1.3	0.1
教育用時間 (B3)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
事務用時間 (B4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
講習用時間 (B5)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
※アイドルタイム (B6)	273.0	20.6	29.2	25.5	77.6	11.9	7.2	2.9	14.6	40.2	82.0		584.7	53.2
保守時間 (C)	8.0	0.0	0.0	81.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		89.0	8.1
故障時間 (D)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0		0.0	0.0
稼働率 (B/A)	97.0	100.0	100.0	56.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		—	96.0
運転日数 (E)	19	5	3	4	7	2	1	1	2	11	14		69	6
1日当り平均稼働時間 (B/E)	17.1	4.2	11.6	7.4	13.1	6.0	7.2	2.9	7.3	8.4	7.0		—	10.5

計算機システム型・名称

FACOM VP30E

※ OSの時間を含む

(単位: 時)

平成 6年度処理状況 (機種名: VP-30E)

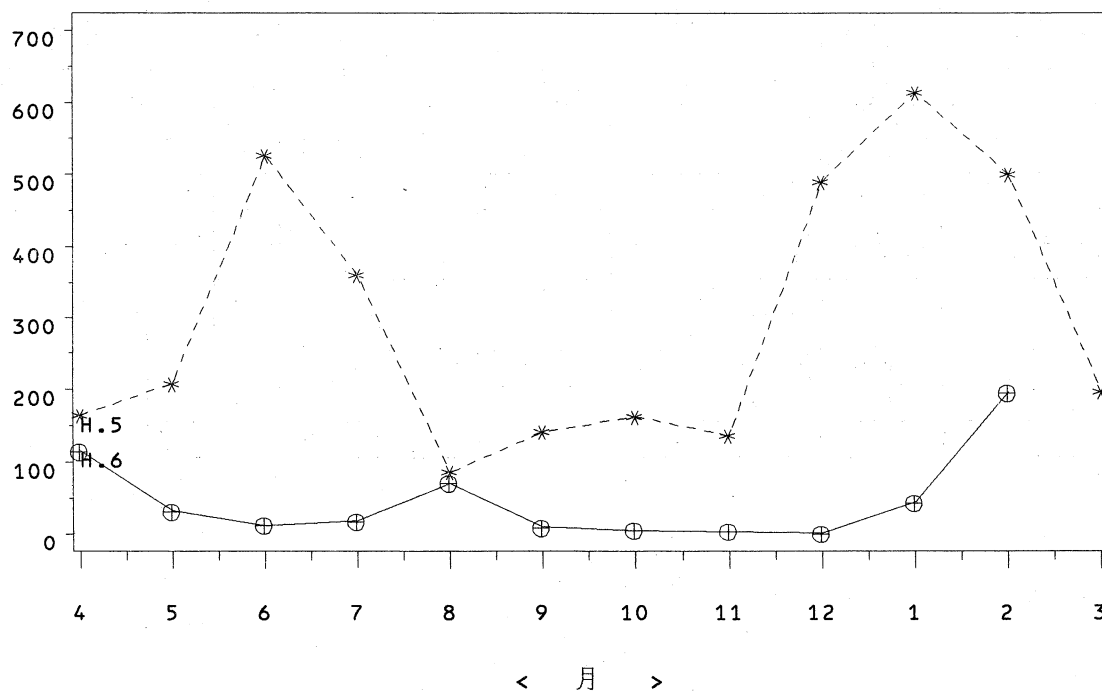
月	バッチ処理						TSS処理		合 計	
	ローカル バッチ		ターミナル バッチ		リモート バッチ					
	件数	時間	件数	時間	件数	時間	件数	時間	件 数	時 間
4	0	0.0	116	51.0	0	0.0	0	0.0	116	51.0
5	0	0.0	32	0.3	0	0.0	1	0.0	33	0.3
6	0	0.0	13	5.4	0	0.0	0	0.0	13	5.4
7	0	0.0	19	3.8	0	0.0	0	0.0	19	3.8
8	0	0.0	71	13.9	0	0.0	1	0.0	72	13.9
9	0	0.0	10	0.0	0	0.0	0	0.0	10	0.0
10	0	0.0	6	0.0	0	0.0	0	0.0	6	0.0
11	0	0.0	4	0.0	0	0.0	0	0.0	4	0.0
12	0	0.0	2	0.0	0	0.0	0	0.0	2	0.0
1	0	0.0	45	51.9	0	0.0	0	0.0	45	51.9
2	0	0.0	195	16.5	0	0.0	2	0.0	197	16.5
合 計	0	0.0	513	142.8	0	0.0	4	0.0	517	142.8

月平均	0	0.0	47	13.0	0	0.0	0	0.0	47	13.0
-----	---	-----	----	------	---	-----	---	-----	----	------

(単位: 時)

利用件数状況表

処理件数



利用時間状況表

処理時間 (H)

