

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 17 号

(1996.3)

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. AHP による毛筆書写の評価支援システムの開発	
情報処理センター 宮 地 功	1
2. インパルス入力による構造的に安定な有限時間整定系の設計	
情報処理センター 前 田 勝 彦	13
3. 非凸非線型整数計画問題の近似解法	
情報処理センター 岩 崎 彰 典	23
4. 部分境界データを用いた対数ポテンシャル逆問題の解法についての一考案	
情報処理センター 大 江 貴 司	31
5. モリブデン錯体の DV-X α 計算におけるパラメーターの効果	
理学部・化学科 坂 根 弦 太	35
6. DV-X α による硫黄架橋モリブデンクラスター錯体の特異性の考察	
理学部・化学科 柴 原 隆 志	39
7. グラファイト表面上の液晶単分子層の構造と相転移	
理学部・化学科 森 重 国 光	45
8. 層状カルコゲナイドにおけるインターカレーション金属原子の分布	
理学部・化学科 吉 澤 孝 和	
林 宏 哉	49
9. Energy-loss and straggling of molecular ions moving in solids	
理学部・応用物理学科 Toshiaki Kaneko	53
10. 180° 低速イオン散乱の計算機シミュレーションを用いた Ni(110) 表面構造解析	
理学部・応用物理学科 竹 内 渉	61
11. 結晶中に注入されたイオンの空間分布	
理学部・応用物理学科 中 川 幸 子	75
12. Σ -核子 threshold 近傍でのハイペロン-核子相互作用	
理学部・応用物理学科 宮 川 和 也	83
13. 自動並列化に関する研究	
工学研究科・システム科学専攻 忠 政 慎 也	87
14. 発表した学術論文および学会等発表論文	93

AHPによる毛筆書写の 評価支援システムの開発

The Support System for Learning the Evaluation Method of Brush-Written Works
Using the Analytic Hierarchy Process

情報処理センター 宮 地 功
Information processing Center MIYAJI, Isao

これまでに毛筆書写, 児童画などについて AHP を応用した評価法を提案した。これに基づいて, パソコン上に毛筆書写の評価法の練習を支援するシステムを実現した。これは, 小学校教師志望者あるいは若い教師を対象にしたシステムである。

キーワード: AHP, ファジィ理論, 毛筆書写教育, CAI, データベース

1. はじめに

教師は授業中あるいはその後に, その学習内容について学習者の理解の状態を発問やテストなどを通して評価を行う。授業をした後に, その学習内容についての評価結果に基づいて次の学習に進むか, もう一度説明するか, 演習するかなどの指導計画を決める。このように, その後の授業の設計とか意思決定に役立てるために評価を行う。評価は授業の指導計画に大きく影響するものである。授業において, 授業計画, 実践, 評価, 改善という一連の意思決定過程の中の1つの段階としてとらえられる。

数学, 理科などのように知識を基礎から積み上げて, 系統的に学習する必要がある科目は, 途中で定着テストを幾度か行うことによって, 学習状態を確認することができる。実技を伴う教科, 特に芸術関係の教科は定量的な評価がしにくいために定量的な目標を定めるのが困難である。これらの作品を評価する場合, 教師の主観によって到達度が評価される。そのため, このような作品を教師が評価する能力が重要となる。小学校の場合, ほとんどすべての科目を担当教師が教えている。1992年度から小学校の指導要領が改訂され, 絶対評価を実施することになった。小学校教師は書写や絵画などの評価法を十分に学習しないで評価に当たらなければならない。このような事情から, 芸術作品について自信を持って評価できる方策を立てる必要に迫られている。

意思決定の方法として問題の構造を明確化し, 意思決定者の価値判断を入れながら問題解決を図る AHP (Analytic Hierarchy Process, 階層化意思決定法) が1971年に T.L.Satty によって提唱された⁽²⁰⁾。AHP はわかりやすいこと, 人間の判断に矛盾を許容することが大きな特徴で, 最近では, オペレーションズ・リサーチやシステム工学を初めとする多くの関連分野において応用されている。これまでも交通, マーケティング, 予算配分, 環境といった広い分野で応用されている⁽²⁴⁾。AHP は従来の意思決定と比べて, その手続きが簡単で分かりやすく,

ものごとや問題の決定を数値として定量的に判断することができない, 本来定量化のむずかしい問題にも応用できる。

毛筆書写や絵画の作品をより良く評価し, 授業の指導計画を決定するための科学的な方法が必要である。その1つとして, 毛筆書写について教師の主観による評価を AHP を応用して定量化し, 指導を適切にすることを提案した^(9,11)。児童画についても AHP を応用して定量化し, 指導を適切にできることを示した⁽¹²⁾。ファジィ理論を応用して定量化することも提案した⁽¹³⁾。また, これらの方法によって教師の評価法を分析した結果も報告した⁽¹⁰⁾。

山崎らは児童が書写を練習するシステムをいくつか開発している^(27,28,29,30)。その他にも書道を練習するシステムが開発されている。^(2,31)。しかし, 毛筆書写について評価法を支援するシステムは開発されていない。提案した方法⁽⁹⁾を基にして, パソコン上に毛筆書写の評価法を支援するシステムを実現した。本論文では, 教員志望者や若手の教師のために毛筆書写の評価能力を向上させるためのシステムについて報告する。

本システムで毛筆書写作品の評価が練習できる。毛筆書写作品の評価は, 評価項目の一対比較を行い, 評価項目の重みを求める。一対比較では整合度の判定を行い, 不整合箇所があれば, 指摘して訂正することで整合性のある重みを決定できる。続いて各評価項目について毛筆書写作品の10段階評価を行う。重みと10段階評価の積和から総合評価を求める⁽⁹⁾。学習者とエキスパートの重みと評価を比較して, 適切に評価できていない項目を診断する。どのような点について注意して評価すればよいかを説明する。

システム化にともない, イメージスキャナを用いて小学校書写の手本から手本画像データベースと児童の作品から作品画像データベースを構築し, 画面に表示するようにした。学習者が評価した値を入力する際の間違いをなくすために, 入力した値を確認し, 訂正できるようにした。

以下では, 2 節で評価項目の階層化を, 3 節で AHP による毛筆書写作品の評価法を, 4 節でシステムの内容について説明する。最後に 5 節でこれらについて考察する。

2. 評価項目の階層化

毛筆書写教育を評価する項目は, 態度と能力の2つに分けることができる⁽³⁾。能力には, 技能, 鑑賞, 知識理解などがある。態度として, 準備や片付けなどの様子を見たり, 書いているところを見ることは大切なことである。実際に教室で教える場合, 全員の書いているところを細かに観察することは難しい。書かれた毛筆書写の作品を見て評価することが多い。ここでは, イメージスキャナーから作品を取り込んだ作品画像を画面に表示して, パソコンを用いて評価することを考える。したがって, 態度, 鑑賞, 知識理解を評価項目から除き, 技能について評価することにする。

技能を評価する内容について, 毛筆書写の指導書^(7,21,26)や解説書^(1,5)を調査し検討して, 評価項

目を整理した。技能は、執筆法、用筆法、および造形法に分けられる。執筆法は姿勢、指法、および腕法に分けられる。用筆法は、用筆法と運筆法に分けられる。造形法は、一字の造形と全体の構成に分けられる。用筆法は始筆、送筆、終筆に分けられる。運筆法は執筆角度、送筆角度、筆圧、筆脈に分けられる。一字の造形は点画の形成、画組み、文字の組立、概形に分けられる。全体の構成は配列と調和に分けられる。現在教科書として使用されている小学書写⁽¹⁹⁾の指導内容を整理した。その一部を表 1 に示す。

これらを整理統合して、児童の毛筆書写作品を評価する場合に重要な項目として、筆使い、文字の形、文字の配列の 3 項目を取り上げる。これらを大項目とする。筆使いは、始筆、送筆、終筆の中項目に分ける。文字の形は、点画の長短、点画の間隔、点画の方向、点画の交わり方、点画の接し方、文字の中心、文字の組立て方の中項目に分ける。文字の配列は調和、字配り、行配りの中項目に分ける。これらの中項目は、13 項目である。これら中項目をいくつかの小項目に分けて、49 項目とする。最終的に、AHP を利用して毛筆書写作品を評価するための評価項目を図 1 のように 4 レベルの階層に構造化した。

表 1 3 年生の指導内容

	指 導 内 容	教材文字	関連文字
1	用具とその使い方		
2	横画 始筆、送筆、終筆	一	工元牛午半寺
	横画の長さと同隔	二	
3	縦画 始筆、送筆、終筆	三	
4	はらい 左右のはらい	川	用角太友方丸毛秋
	横画、縦画、左右のはらい	人	
	画の接し方、交わり方	木	
5	おれ 縦画の方向	日	自里
6	漢字の組み立て方、左右や上下		
	かたかなのはらいと曲がり	メモ	
	交わる位置		
7	ひらがなの曲がりとはらい	つり	やけ
8	ひらがなの形と点	にし	たも
9	はねとおれ	小山	
	文字の中心		
10	ひらがなの曲がり	ゆめ	
11	おれとはね	力	
12	画の長さと同隔	赤白	青山
	左はらいの方向と長さ		
	文字の中心		
	画と画の間隔	赤	店冬言万 直世家星
13	三年生のまとめ	白	
	点画の始め筆、送筆、終筆、長短、方向	水玉	
	筆順と文字の形		

3. 毛筆書写作品の評価法

AHP は、決定に関連した要素を階層構造によって把握する。そのときどんな対立する概念も取り入れることができ、また尺度の違う要素も比較することができる。これまで計量不可能とされていたフィーリングや好みといったものまで計量できる。階層化と統合化という 2 つの

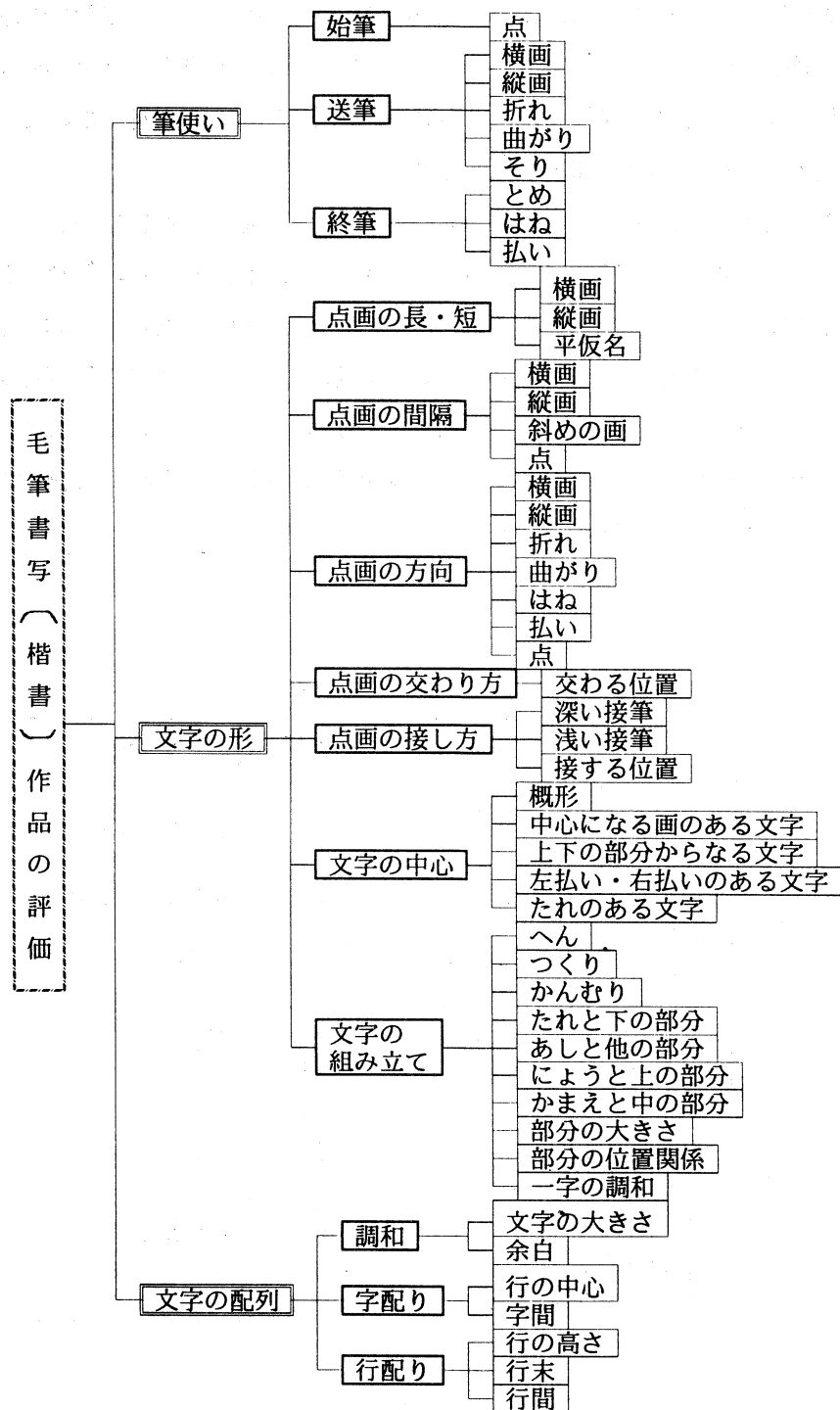


図 1 毛筆書写 (楷書) 作品の評価項目の階層構造図

プロセスが AHP において重要な役割を果たす。AHP は評価項目の重みの比を問題にしている。このような方式を比率尺度による評価という。AHP は一対比較をもとに、全体の項目間の比率尺度を決定する方法である⁽²⁰⁾。一対比較値は表 2 のような値をとる。

表 2 一対比較の内容と値

一対比較の内容	値
両方の評価項目が同程度に重要	1
左の評価項目が右の評価項目よりやや重要	3
左の評価項目が右の評価項目よりかなり重要	5
左の評価項目が右の評価項目より非常に重要	7
左の評価項目が右の評価項目より極めて重要	9
上の比較の中間	2, 4, 6, 8
右の評価項目から左の評価項目を見た場合	上の数値の逆数

すでに提案した AHP による評価法⁽⁹⁾に基づくと、毛筆書写の評価項目が 4 階層になっているので、AHP による毛筆書写作品の評価の過程は次の 18 ステップになる。

- (1) 毛筆書写作品を評価するために評価項目を列挙し、階層化する。
- (2) 階層構造に基づいて、図 3 のようにして評価大項目間の一対比較を行う。
- (3) 評価大項目の一対比較から表 3 のような一対比較行列を作成する。
- (4) 一対比較行列から固有ベクトルと最大固有値を求める。固有ベクトルの要素が評価大項目の重みとなる。
- (5) 最大固有値から整合度 C.I. を求める。
- (6) $C.I. \geq 0.15$ の場合、(2) の一対比較からやり直す。
- (7) すべての一対比較行列について (3) ~ (6) を繰り返す。
- (8) 階層構造に基づいて評価中項目間の一対比較を行う。
- (9) 評価中項目の一対比較から一対比較行列を作成する。
- (10) 一対比較行列から固有ベクトルと最大固有値を求める。固有ベクトルの要素が評価中項目重みとなる。
- (11) 最大固有値から整合度 C.I. と整合比 C.R. を求める。
- (12) $C.I. \geq 0.15$ の場合、(8) の一対比較からやり直す。
- (13) 階層構造に基づいて評価小項目間の一対比較を行う。
- (14) 評価小項目の一対比較から一対比較行列を作成する。
- (15) 一対比較行列から固有ベクトルと最大固有値を求める。固有ベクトルの要素が評価小項目の重みとなる。
- (16) 最大固有値から整合度 C.I. と整合比 C.R. を求める。
- (17) $C.I. \geq 0.15$ の場合、(13) の一対比較からやり直す。
- (18) 評価小項目ごとに作品を 10 段階評価する。
- (19) 評価項目の重みと評価小項目ごとの 10 段階評価の積を合成し、毛筆書写作品の総合評価として AHP 評価を求める。

表 3 評価大項目についての一対比較行列の例

評価大項目	筆使い	文字の形	文字の配列	重み
筆使い	1	3	5	0.637
文字の形	1/3	1	3	0.258
文字の配列	1/5	1/3	1	0.105

4. システムの内容

小学校の毛筆書写作品の評価法を練習するために、AHP 評価法⁽⁹⁾を利用して学習教材の漢字について指導し、評価できるシステムを開発した。データベースとして、手本画像データベース、作品画像データベース、指導内容データベース、漢字データベースを備える。手本画像として、小学書写⁽⁶⁾の教材文字134文字、漢字82字、平仮名41字、片仮名11字の手本を記憶する。作品画像として、漢字ごとに複数の児童の書いた作品を記憶する。指導内容として図1に示すような評価項目⁽¹⁴⁾が練習できる漢字を記憶する。各漢字には筆順、部首、構成要素、概形、指導内容などの情報^(4,21,25)を与える。これらはいろいろな角度から情報検索し、指導する際に必要な注意点などの情報を提供するために用いる。

システムの概略流れ図を図2に示す。まず、初期画面が表示される。学年メニューで練習する学年を選ぶ。指導内容メニューでその内容を選択する。教材文字メニューを表示して、練習したい文字を選択する。その後、指導内容の重みの決定、児童の作品の評価、終了のいずれかを選ぶ。この後の実行の流れは、指導内容の重みを決定する部分と児童の作品を評価する部分に大きく2つに分けられる。

指導内容の重みを決定する部分の流れは AHP 評価法で提案しているように以下の通りである。図3のように一対比較をする評価項目を表示し、一対比較値を入力し、一対比較行列から各評価項目の重み（重要度、重視度）と整合度を計算する。これらの処理をまず、3つの大項目について一対比較を行う。ついで、各大項目の下の中項目について一対比較を行う。最後に、各中項目の下の小項目について一対比較を行う。合わせると、15個の一対比較行列について計算することになる。

作品を評価する部分の処理の流れは以下の通りである。選択した文字の手本を表示する。作品のメニューを表示して、練習する作品を選択する。図4のようにその作品について指導内容を評価項目ごとに10段階で評価する。評価項目の重み、作品について評価小項目ごとの10段階評価、AHP 評価をグラフに表示する。10段階評価と AHP 評価においては、図5のように手本と作品を並べて表示し、各評価項目ごとにエキスパートの評価と比較し、評価の適切さを診断し提示する。図6のように適切でなかった評価項目について、書き方を説明する。最後に、診

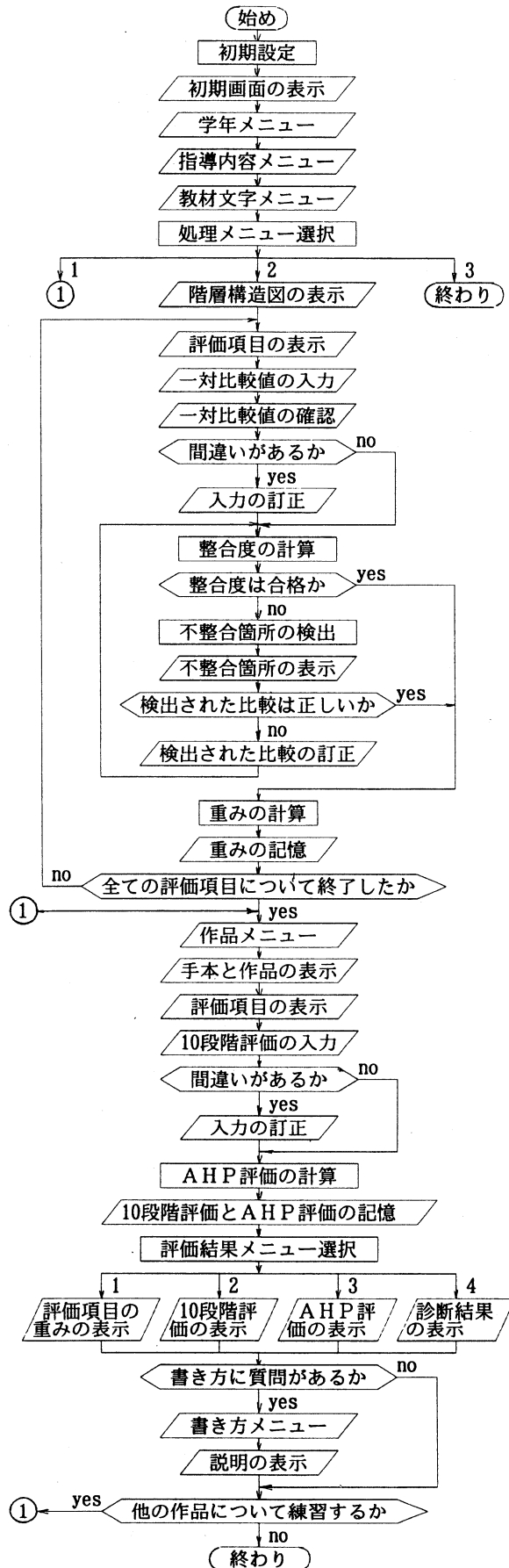


図 2 毛筆書写作品の評価支援システムの概略流れ図

評価大項目の一対比較									
「筆使い」と「文字の形」を比較してください。 重要と思われる位置にカーソルを移動し、該当する位置で リターンキーを押してください。									
極めて重要	非常に重要	かなり重要	やや重要	同程度重要	やや重要	かなり重要	非常に重要	極めて重要	
筆使い								文字の形	
文字の形								文字の形	
9	7	5	3	1	1/3	1/5	1/7	1/9	

図3 評価大項目の一対比較

終筆についての評価			
左の作品を次の項目について10段階で評価してください。 項目ごとに評価値を入力し、それぞれリターンキーを押してください。			
手本	作品	評価小項目	10段階評価
出	出	とめ	
発	発	はね	
		はらい	

図4 作品の評価値の入力画面

断内容を一覧にして表示する。また、総合評価についての比較から評価基準の構造を表示する。これら全体について、ファジィ推論⁽¹³⁾によって、学習者の評価法に対して診断を提示する⁽¹⁵⁾。

5. 考察

小学校の毛筆書写作品の評価法の学習を支援するシステムを開発した。重みを計算する部分では、一対比較行列を構成する評価項目を1画面で構成するようにした。1画面の一対比較が終了すると、次の画面で一対比較行列を表示するようにした。この画面で、確認し、訂正できるようにした。

毛筆書写作品の評価では、評価項目の重み、評価小項目の作品の10段階評価と AHP 評価をグラフに表示する。それぞれのグラフには現職教師のものが同時に表示され、比較できるようになっている。

一対比較の整合性は $C.I. \geq 0.15$ の場合に合格としている。一対比較に矛盾があり、不整合であった場合、不整合箇所である可能性の高い比較の評価項目が表示される。不整合箇所の検出はハーカー法^(8,22)を用いて行い、初めに不整合箇所が1箇所であると仮定し不整合箇所を検出し、その一対比較値を表示する。表示した一対比較値について間違いがなければ、不整合箇所が2箇所であると仮定し不整合箇所を検出し、2つの一対比較値を表示する。表示した一対比較値に間違いがなければ不整合箇所の一対比較の値を0として、重みが求められる。表示された一対比較値に間違いがあれば、その一対比較をもう一度やり直すことができるようにし、整合性のある一対比較が得られるようにした。

毛筆書写作品を表示する場合、手本も表示して見比べて評価できるようにした。評価を入力し、リターンキーを押すと次の評価項目にカーソルが移動するようにした。全ての評価小項目について10段階評価を入力した後、10段階評価を一覧表にして確認し、入力した値を訂正できるようにした。

評価項目の重み、10段階評価、AHP 評価、診断結果の表示を選択するようにした。選択した表示を確認した後は評価結果表示メニュー画面に戻り、何度も繰り返し表示を確認することが

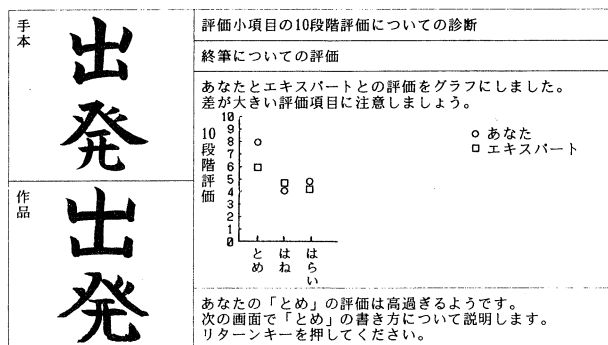


図5 評価小項目の10段階評価についての診断画面

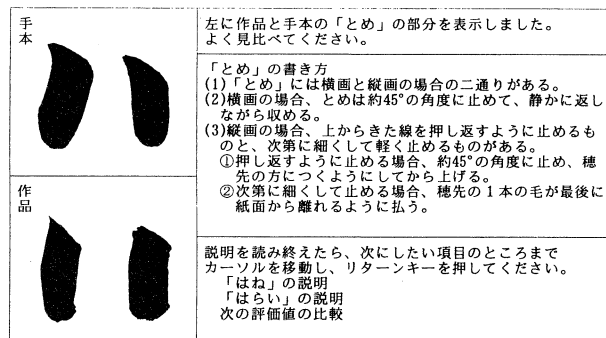


図6 書き方の説明画面

できる。毛筆書写の作品と手本を同じ画面に表示するようにし、毛筆書写作品を見ながら評価を確認できるようにした。診断結果の説明画面において、画面のスペースが不足する場合、説明部分をスクロールして順次説明が読めるようにした。

一昨年より毛筆書写の作品を収集している。現在のシステムでは、専門家に評価してもらっていない作品については、評価の診断ができない。小学校で学習する漢字は1006字である。これらすべてについて、評価をすることは多くの時間と労力が必要である。評価項目の内容に従って、手本と作品のドットパターンの差から定量的に評価して、小学校で学習する1006字すべての漢字について練習ができるシステムにしたい。その定量的評価法として、既に評価できている作品を使って、10段階評価の評定値の範囲を決めて、その評定値の確からしさをメンバーシップ関数に表す。1文字に同じ評価項目に該当する点画が複数ある場合、総合評価を求める場合に、ファジィ評価法⁽¹³⁾を用いて評価値を決定する。現在、その適切な範囲とメンバーシップ関数を決める実験をしているところである。近いうちにパソコンによっていずれの作品でも適切な評価ができるように実現したい。また、診断と治療を更に適切にする⁽⁴⁾ために、文字の書き方についての知識ベース⁽¹⁹⁾を構築する計画である。

6. むすび

文献⁽¹⁴⁾で示した基本設計に基づいて、毛筆書写作品の評価法を練習するシステムを開発した。今後、本システムを実際に学生に利用してもらって、学習履歴をとり、利用後の感想のアンケートを実施し、分析したい。これらの結果を基にして、考察で述べたような改良も加えて実用的なシステムにしていく計画である。

最後に、2年間で実用システムを完成できるように、文部省科学研究費一般研究(C)から本研究に対して補助を頂いたことに感謝します。毛筆書写の評価法の項評価項目についてご覧頂き、ご教示頂きました岡山市立吉備小学校校長大澤達海先生に感謝します。また、児童の作品をご提供頂いた岡山市内および総社市内の小学校の先生方に感謝します。

参考文献

- (1)阿部惣一：毛筆書写ワンポイント・アドバイス (1994) 明治図書.
- (2)陳和明, 他：計算機を用いた書道練習システムの試作, 電子情報通信学会論文誌, Vol.J71-A, No.9 (1988) 1742-1749.
- (3)藤原宏, 他：書写指導事典 (1971) 第一法規.
- (4)細谷俊夫, 續木敏郎：小学校図説指導事典 (1972) 教育出版.
- (5)片岸年雄：書写一指導理論と実践－ (1986) 教育出版.
- (6)北垣郁男：評価のあいまいさとファジィ評価の教育への適用, (繫枅算男編), 情報教育の分析 (1994) 155-169, 第一法規出版.
- (7)近藤弘文, 宮崎葵光, 山口操風：小学校・実践書写指導 (1990) 東京書籍.
- (8)増田達也：AHP の感度解析, BASIC 数学, Vol.25, No.2 (1992) 52-57.
- (9)宮地功, 他：階層化意思決定法による書写の評価法, CAI 学会誌, Vol.8, No.4 (1991) 163-170.
- (10)宮地功, 他：書道作品の定量的評価による教師の評価構造の分析, CAI 学会誌, Vol.9, No.2 (1992) 63-70.
- (11)宮地功, 他：書道作品についての標語の得点化の試み, 教育情報研究, Vol.8, No.1 (1992) 11-19.
- (12)宮地功, 他：AHP による児童画の評価についての定量的分析, 教育情報研究, Vol.8, No.2 (1992) 3-17.
- (13)宮地功：メンバーシップ関数による教師の評価基準の構造の推定－書道作品の講評について－, 日本ファジィ学会誌, Vol.6, No.1 (1994) 211-220.
- (14)宮地功：書道作品の評価法を練習するシステムの設計, 日本教育工学会第11回大会論文集 (1995) 351-352.
- (15)宮地功：AHP とファジィ推論を用いた毛筆書写の評価法を学習する知的システムの構成, 日本科学教育学会研究会報告, Vol.10, No.5 (1996) pp.17-22.
- (16)文部省：小学校国語指導資料指導計画の作成と書写の指導 (1992).
- (17)中島信之：AHP の整合性の尺度をめぐるいくつかの話題, BASIC 数学, Vol.25, No.2 (1992) 47-51.
- (18)岡本敏雄, 溝口理一郎監訳 (Etienne Wenger)：知的 CAI システム (1990) オーム社.
- (19)大館允雄, 他：小学書写 (1995) 大阪書籍.
- (20)Saaty, T.L.：“The Analytic Hierachy Process” (1980) McGraw-Hill.
- (21)小学書写指導書編集委員会：小学書写教師用指導書 (1995) 大阪書籍.
- (22)竹田英二：AHP 入門, BASIC 数学, Vol.25, No.2 (1992) pp.42-46.

- (23)刀根薫：ゲーム感覚意思決定法（1986）日科技連.
- (24)刀根薫，眞鍋龍太郎：AHP 事例集（1990）日科技連.
- (25)續木湖山：新版毛筆書写事典（1991）教育出版.
- (26)續木湖山：新訂書写指導のポイント（1993）教育出版.
- (27)山本雅弘，山崎敏範，井口征士：書写技能知識を組み込んだ CAI システム，電子情報通信学会論文誌，Vol.J72-D II，No.9（1989）1493-1500.
- (28)山崎敏範，井口征士，桜井良文：オンライン文字認識手法を用いた書写学習システム，電子通信学会論文誌，Vol.J65-D，No.10（1982）1211-1218.
- (29)山崎敏範，井口征士，桜井良文：文字の微細構造に着目した書写学習システム，電子通信学会論文誌，Vol.J67-D，No.4（1984）442-449.
- (30)山崎敏範，山本雅弘，井口征士：筆記速度分析を導入した書写 CAI システム，電子通信学会論文誌，Vol.J70-D，No.11（1987）2071-2076.
- (31)曾建超，他：書家添削モデルを用いた毛筆漢字添削システム，電子情報通信学会論文誌，Vol. J73-D II，No.2（1990）183-190.

インパルス入力による構造的に安定な有限時間整定系の設計

情報処理センター 前田 勝彦

有限時間で、目標値に制御対象の出力を、速やかに一致させる様な制御系を設計する事が、有限時間整定問題である。目標値と出力が完全に一致する為には、目標値と出力との状態ベクトルとが一致しなくてはならない。その場合、制御系に零次ホールド要素を使わずに、ディラックのデルタ関数を作用させて、オープンループで目標値に出力を一致させる場合と、オープンループのまま出力を目標値に近付けてから、零次ホールド要素を加えて、制御対象の入力を区分的に一定な階段状関数にしてから従来の有限時間整定応答の閉ループを構成する場合と或はディラックのデルタ関数列を入力とする、フィードバック応答に依る有限時間整定応答を実行する 3 つの場合が、考えられる。

第三の場合では、制御装置の出力をそのまま、補償装置付き制御対象に入れても、補償要素付き制御対象の荷重行列との合成積即ち出力は零となるが、ディラックのデルタ関数列を入力すると出力は連続となり、零でなくなる。

1. 始めに

サンプル値制御系に於て、有限時間整定応答には、状態変数法に依るものと、伝達関数法に依るものがある。

制御系に零次ホールド要素を付けた両方法は前に述べた。前田 (1989) それに依ると零次ホールド要素に補償要素を加えた制御対象のパルス伝達関数の既約行列商表現 $H_G(z) = N_T(z) D_T^{-1}(z)$ に対して、制御装置の既約行列商表現 $C(z) = D_C^{-1}(z) N_T(z)$ をベズーの等式

$$D_C(z) D_T(z) + z^{-1} N_C(z) N_T(z) = I$$

と

$$D_C(1) = 0$$

とが成り立つ様に制御装置 $C(z)$ を設定すれば良い。ここで I は単位行列、 z^{-1} は無駄時間である。

例題 1 に上の設計法による結果を図 1 にして示す。

例題 1 2 入力 2 出力の多変数系である。

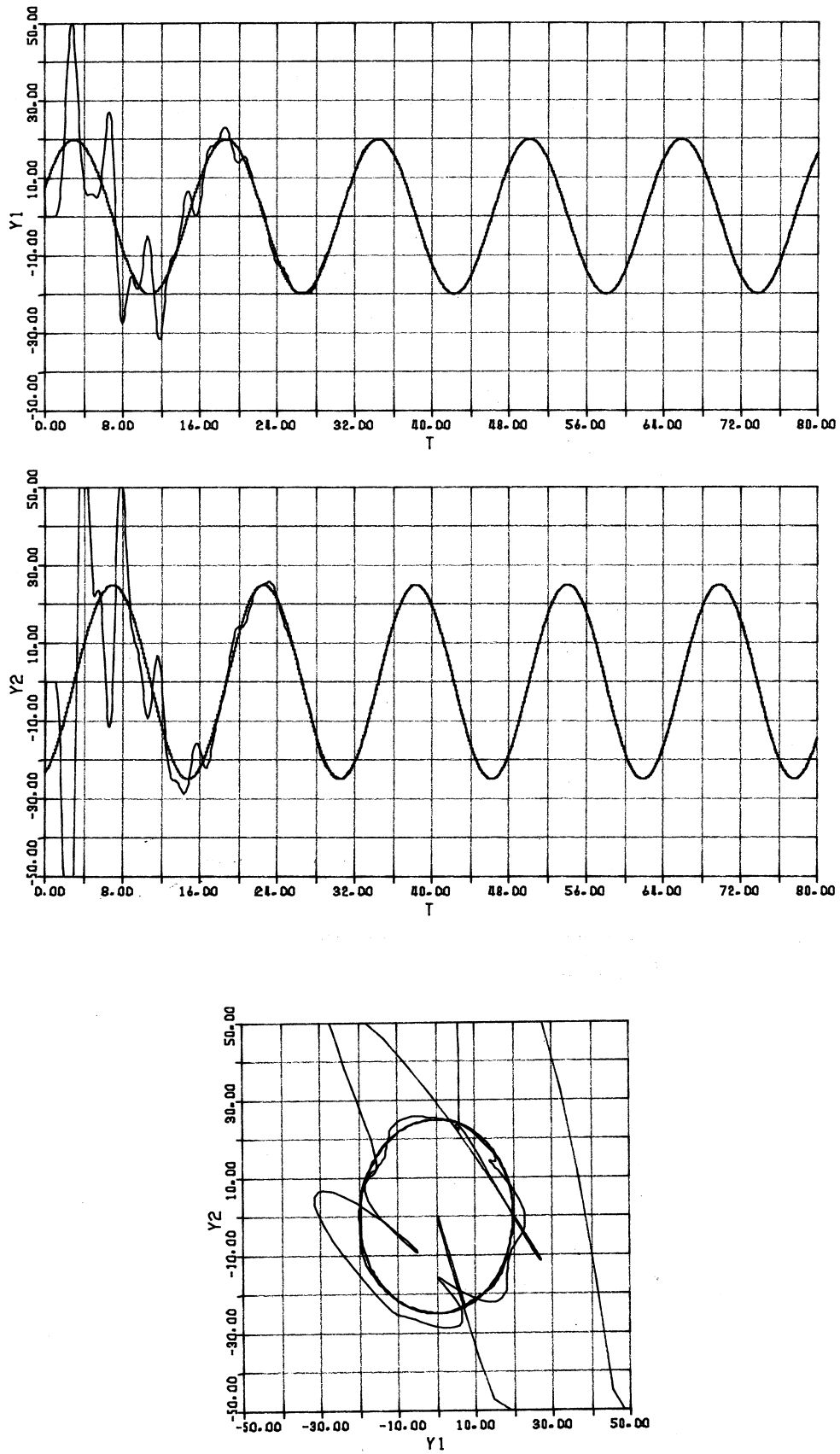


図1 零次ホールド要素付き有限時間整定応答

目標値

$$r_1(t) = 20.0 \cos(0.4 \times (t - 3.0))$$

$$r_2(t) = 25.0 \sin(0.4 \times (t - 3.0))$$

制御対象

$$G(s) = \begin{pmatrix} \frac{10.0}{s+5.0} & \frac{25.0}{s+4.0} \\ \frac{20.0}{s+2.0} & \frac{15.0}{s+2.0} \end{pmatrix}$$

$G(s)$ のオフライン同定値

$$G^1(s) = \begin{pmatrix} \frac{10.5}{s+5.2} & \frac{25.5}{s+4.2} \\ \frac{20.5}{s+3.2} & \frac{15.5}{s+2.2} \end{pmatrix}$$

サンプル時間間隔 $T = 1$

補償装置は $0.4^2 / (s^2 + 0.4^2) \cdot I$ I は単位行列

次にインパルス入力による設計法について考える。

まず入力 1 つ, 出力 1 つの一変数系について述べる。

制御系

$$\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x} + \mathbf{b}u$$

$$y = \mathbf{c}\mathbf{x}$$

を考え, システムの入力 $u(t)$ に対して解くと

$$\mathbf{x}(t) = e^{At}\mathbf{x}(0) + \int_0^t e^{A(t-\tau)}\mathbf{b}u(\tau)d\tau$$

入力 $u(t)$ が, ディラックのデルタ関数

$u(t) = \delta(t)$ の場合を考えると

$$y(t) = \mathbf{c}\mathbf{x}(t)$$

$$= \mathbf{c}e^{At}\mathbf{x}(0) + \mathbf{c}e^{At}\mathbf{b}$$

$$= \mathbf{c}e^{At}\mathbf{x}^1(0)$$

ここに $\mathbf{x}^1(0) = \mathbf{x}(0) + \mathbf{b}$

入力 $u(t) = \delta(t)$ の場合には, 状態量は跳躍させる事ができるが, 自由な任意の大きさには増分できない。之が初期時刻から目標値に, 一致させる事が出来ない理由である。

1 回では 2 つの状態量を一致させる事が出来ないから, 何回かサンプル時点毎に, デルタ関数の入力を発生させ, 両者が一致する様にする。

之を状態変数法によるオープンループの場合とフィードバックループに依る伝達関数法による場合に分けて, 例を示して考える。

2. 状態変数法に依る設計

補償要素 $C_0(s)$ 付き制御対象 $G(s)$ は既約な真の有理式, 之への入力 $u(t)$ はインパルス関数, としてサンプル時間間隔 T は一定である。

ここで 出力を $y(t)$, 目標値を $r(t)$ とすると $u(t) = \sum_{k=0}^l \delta(t-kT) \gamma_k$ とするとき

$$y(t) = r(t) \quad (t \geq lT, \quad l \text{ は整数}) \quad (1)$$

となる様に γ_k を決めたい。

$$\begin{aligned} \text{上の 2 つのラプラス変換} \quad U(s) &= \sum_{k=0}^l \gamma_k e^{-kTs} \\ Y(s) &= G(s) U(s) \end{aligned}$$

より

$$y(t) = \sum_{k=0}^l \gamma_k g(t-kT) \quad (2)$$

$$\text{但し } g(t) = L^{-1}(G(s))$$

と表わせる。それで

$$\sum_{k=0}^l \gamma_k g(t-kT) = r(t) \quad (t \geq lT) \quad (3)$$

となる様に γ_k を求めれば良い。

$G(s)$ の最小実現を (A, b, c) とすると, 荷重関数 $g(t)$ は

$$g(t) = ce^{At}b \quad (4)$$

と表わせ, (2) (4) 式より, 出力は

$$y(t) = \sum_{i=0}^l ce^{A(t-iT)} b \gamma_i \quad (5)$$

と与えられる。

一方

$$\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x} + \mathbf{b}u, \quad y = \mathbf{c}\mathbf{x}$$

で, 初期時刻 $t = t_0$ として解いてみると

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= e^{A(t-t_0)} \mathbf{x}(t_0) + \int_{t_0}^t e^{A(t-\tau)} \mathbf{b}u(\tau) d\tau \\ u_t &= \sum_{k=0}^l \gamma_k \delta(t-kT) \end{aligned}$$

より

$$\begin{cases} \mathbf{x}_i^+ = \mathbf{x}_i^- + \mathbf{b}\gamma_i \\ \mathbf{x}_{i+1}^- = e^{AT} \mathbf{x}_i^+ \\ y_i = \mathbf{c}\mathbf{x}_i^+ \end{cases}$$

サンプリング区間 (t_i^+, t_{i+1}^-) では, 入力为零である。

従って, インパルス状態差分方程式が導けて,

$$\begin{cases} \mathbf{x}_{i+1}^+ = \mathbf{x}_{i+1}^- + \mathbf{b}\gamma_{i+1} \\ \quad = \mathbf{e}^{AT} \mathbf{x}_i^+ + \mathbf{b}\gamma_{i+1} \\ y_i = \mathbf{c}\mathbf{x}_i^+ \\ \mathbf{x}_0 = 0 \quad u_i = 0 \quad (i < 0) \end{cases}$$

を使って, 逐次解くと

$$\mathbf{x}_l^+ = \sum_{i=0}^l \mathbf{e}^{A(l-i)T} \mathbf{b} \gamma_i \quad (6)$$

と状態ベクトル $\mathbf{x}_l^+$ が求まる。

故に(5) (6)式より

$$y(t) = \mathbf{c} \mathbf{e}^{A(t-lT)} \mathbf{x}_l^+$$

とも書ける。

次に $y(t) = r(t)$ が, 成立する為には

$$r(t) \in \mathbf{c} \mathbf{e}^{At}$$

となる事が必要である。

ここで $t = lT$ に於ける状態ベクトルを $\mathbf{r}_l$ とすれば

$$r(t) = \mathbf{c} \mathbf{e}^{A(t-lT)} \mathbf{r}_l$$

$t = lT$ で 2 つの状態ベクトル $\mathbf{x}_l = \mathbf{r}_l$ が成り立つ様に

$$\mathbf{x}_l = \sum_{i=0}^l \mathbf{e}^{A(l-i)T} \mathbf{b} \gamma_i = \mathbf{r}_l \quad (7)$$

依り γ_i を定めれば良いがその為には

$$y = r, \quad \dot{y} = \dot{r}, \quad \dots$$

に依り, 状態ベクトル $\mathbf{x}_l$ が定められるので(7)式より γ_i を求めれば良い。

連立方程式が特異でない条件は, (7)式依り $(\mathbf{e}^{AT}, \mathbf{b})$ が 可制御対になる事である。

3. 例題 2

インパルス入力の大きさを決めるには, 連立方程式 (7) を解かなくてはならない為, どうしても丸め誤差がでる。そして lT だけ経過して, 両者の状態ベクトルが一致したら, 操作量を零にして, 例題 1 で使った例で数値実験したら定常誤差が出た。図 2 参照。

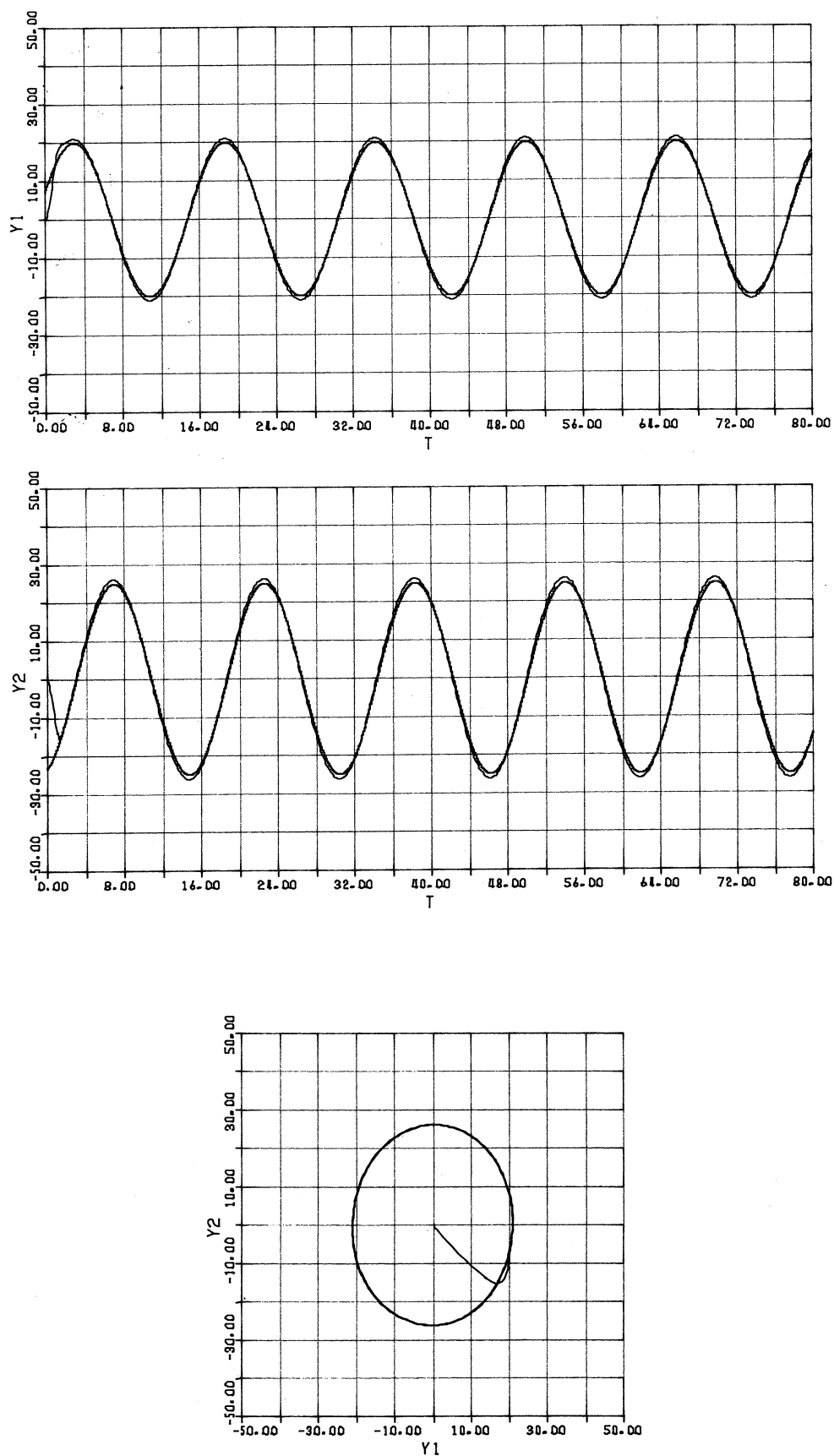


図2 インパルス入力によるオープンループの応答

そこで両者がほぼ一致してから, 零次ホールド要素付きの有限整定装置を使ったら, 定常誤差は無くなり収束した。 図 3 参照

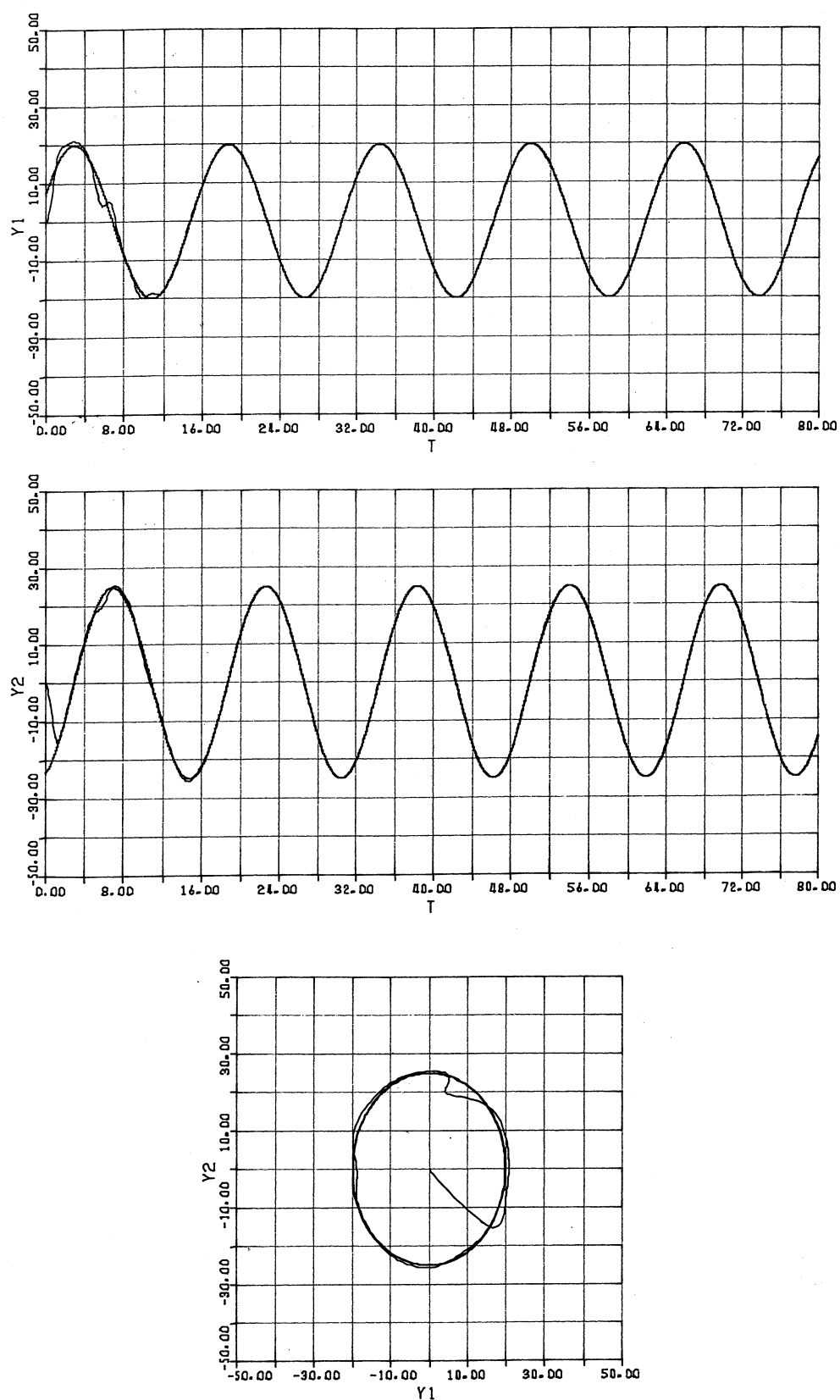


図 3 インパルス応答+零次ホールド要素付き有限時間整定応答

上に述べた過度状態はオープンループであるので $G(s) U(s) \cong R(s)$ が成立するが、ここで $R(s)$ は目標値のラプラス変換で $G(s)$ が不安定な極を持つと、同定誤差, 丸め誤差等の為に, $G(s)$ の極と $U(s)$ の零点が完全に, 打ち消す事ができなくて, 発散する。即ち構造的に安定できなくなる。

そこで最初からフィードバック回路を組んで, 構造的に安定となる様な設計法について, 次説で述べる。

4. 伝達関数法に依る設計

次の零次ホールド要素を除いて, 制御対象と補償要素をそのままパルス伝達関数として使い, ディラックのデルタ関数列を発生させる。 $L(\delta(t))=1$ であるので, 今度は

$$HG(z)=Z(G(s) \cdot 1)$$

に対して, 前と同様にベズーの等式を成立させる様に, 制御装置 $C(z)$ を設計する。

この時, 参考文献 1 の付録に証明してあるのと同様にすれば, 過度状態が終れば, 出力は目標値に, サンプル時点のみならず, サンプル時点間でも収束する。影の振動は起きない。

制御装置の出力例 $\sum \gamma_k z^{-k}$ を, 補償装置への入力 $\sum \gamma_k \delta(t-kT)$ にし, デジタル信号からアナログ信号に変える。この場合も状態変数は跳躍するので, ディラックのデルタ関数の代りに, 補償装置の状態量を変化させる事ができれば, $\delta(t)$ を発生させなくても良い。

例題 3

例題 1 と同じデータを使って数値実験した結果を図 4 に示す。

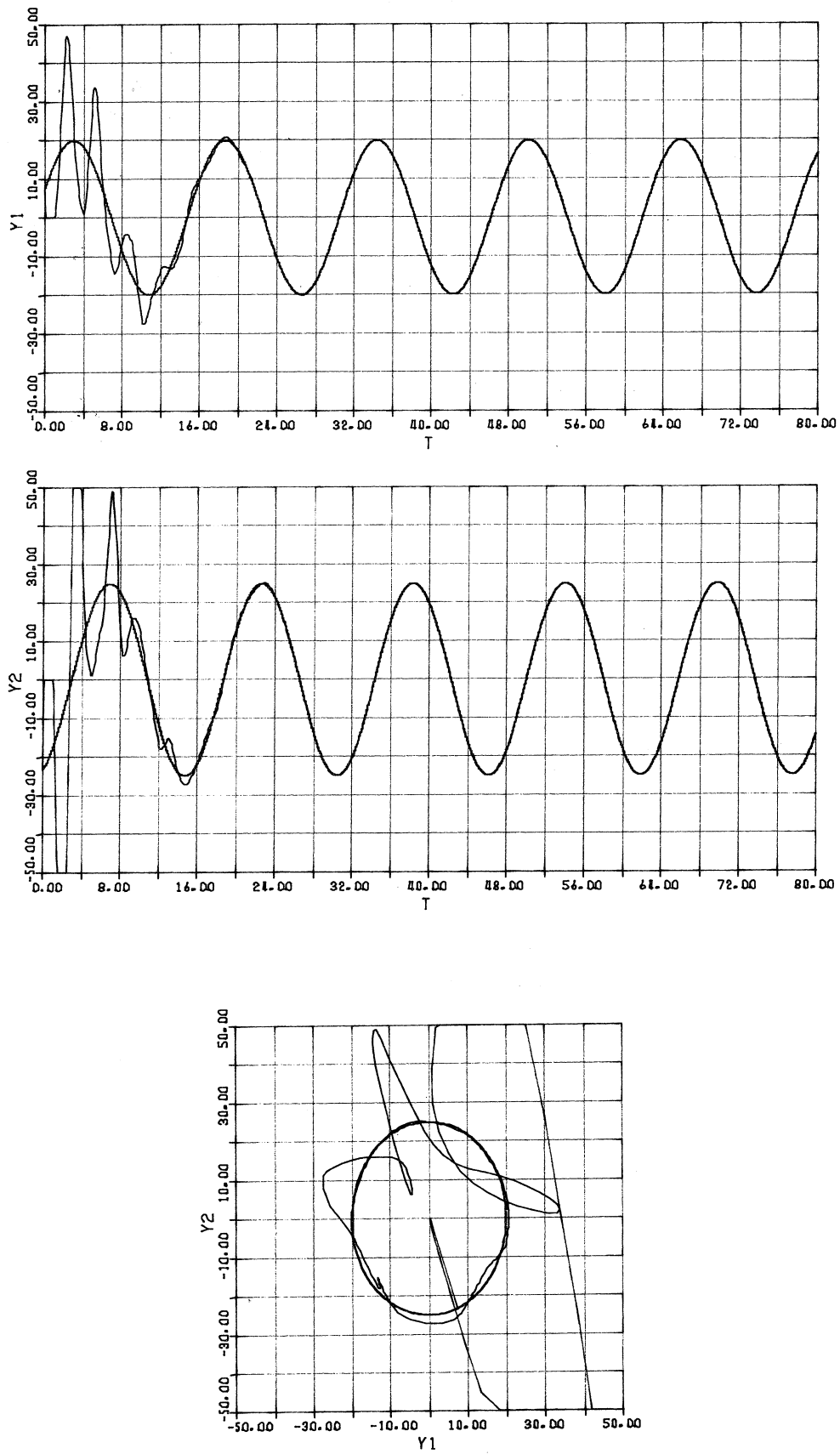


図4 インパルス入力フィードバック有限整定時間応答

5. 結び

目標値と出力の状態量が完全に一致すれば、両者はその時刻以降一致する。

所が状態量の増分として、全く自由に跳躍できない。そこで幾サンプリングかかけて、両者を一致させる。所が両者は、同定誤差、丸め誤差の為完全に一致できず、定常状態でどうしても定常誤差が生じる。そこで次に、オープンループで両者をほぼ一致させた後、零次ホールド要素付きの有限整定装置を使うと、上に述べた定常誤差は無くなる。しかし之等は全部、或は一部オープンループである為、誤差が存在すると極零相殺がうまくいかず、制御対象が不安定であると、出力は発散してしまう。そこでフィードバックループを組んで、制御装置の出力列 $U(z)=\sum \gamma_k z^{-k}$ に対して、単なる大きさ γ_k の離散信号列でなく、 $U(s)=\sum \gamma_k e^{-ksT}$ に対してディラックのデルタ関数列 $u(t)=\sum \gamma_k \delta(t-kT)$ を作って、補償要素つき制御対象 $G(s) C_o(s)$ に入力する。この場合は構造的に安定となる。ディラックのデルタ関数列を補償装置に入力する代りに、補償装置の状態量にサンプル時点毎に増分を加えても、同じ結果となる。

参考文献

- (1) 前田勝彦：構造的に安定で、確定外乱を除去し、制御入力への無駄時間を含む、多変数有限整定時間系の設計 岡山理科大学紀要, 第25号 A pp.249-272(1989).

非凸非線形整数計画問題の近似解法

情報処理センター 岩 崎 彰 典

非線形整数計画問題は従来、解析的アプローチによって多く研究されてきたが、その多くは問題の凸性や微分可能性を必要とする。一方、非線形整数計画問題は多次元非線形ナップザック問題と等価であり、組み合わせ最適化問題の手法で解くこともできる。その場合は問題の凸性や微分可能性は必要ない。しかしながら、組み合わせ最適化問題の手法は制約条件を複数に拡張することは困難であり、また適用しても処理効率は極端に低下する。そこで我々は代理制約法を応用して、多次元非線形ナップザック問題の近似解を求める方法を提案する。本論文では、計算機実験により、本手法が非凸非線形整数計画問題へ適用可能であることを示す。

1. まえがき

従来、解空間上で距離が定義できるような最適化問題では、問題の凸性や微分可能性を利用した解析的アプローチがとられてきた。しかし最近になって非凸性を含む問題に対して大域的最適化法の研究が発展してきている[10,11,12]。一方、組み合わせ最適化問題では解空間上での距離は定義できず、凸性という概念もない。従って離散化した非線形計画問題や非線形整数計画問題を組み合わせ最適化の手法で解けば、問題の凸性や微分可能性を必要としない [6]。ところが、組み合わせ最適化法の主な厳密解法であるダイナミックプログラミングや分枝限定法は、制約条件の数が1つの場合は実用的な規模で解くことができるが、制約条件の数が2つ以上になると解くことが急激に困難となる。従って、複数の制約条件を持ち非凸性を含む離散最適化問題を実用的な規模で厳密に解くことは殆ど不可能であり、近似解法の開発が重要となってくる [7]。

そこで、我々は変数分離可能な多次元非線形ナップザック問題を定式化し、組み合わせ最適化の手法による近似解法を提案する。多次元非線形ナップザック問題は変数の集合の種類によって変数分離可能な非線形計画問題、変数分離可能な非線形整数計画問題、複数制約を持つ多重選択ナップザック問題となる。我々は多次元非線形ナップザック問題の近似解法の手法として代理制約法 [1] を用いた。代理制約法を用いる利点は、代理制約法によって生成される代理双対問題の解が上限値を与え、近似解法による解の与える下限値と比較することにより解の品質を評価できることである。更に、我々の提案する近似解法は、問題が特殊なケースを除き多くの場合で大域的最適解の近傍の解を求めることができる。解空間上に距離を定義できる問題の場合は大域的最適解の近傍の解を基に局所探索を試みる事が可能となる。

本稿では、凸および非凸な非線形整数計画問題の例題を解き、本手法の有効性を調べる。

2. 多次元非線形ナップザック問題

多次元非線形ナップザック問題 [K] は次のように定式化される。

[K]

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

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

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

ここで、 $M = \{1, 2, \dots, M\}$, $N = \{1, 2, \dots, N\}$, b_m は各制約式に対する制約許容量である。集合 A_n が $A_n \subset \mathbf{R}^n$ のとき変数分離可能な非線形計画問題となり、 $A_n \subset \mathbf{Z}_+^n$ のとき変数分離可能な非線形整数計画問題、 $A_n = \{a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nk}, \dots, a_{nk_n}\}$ のとき多次元非線形ナップザック問題となる。

1 制約の非線形ナップザック問題は多重選択ナップザック問題と等価であり、仲川 [4,5] らによって厳密解法であるモジュラアプローチが提案されている。また、1 制約の非線形整数計画問題は Bretthauer [8] らによって連続緩和問題を解析的に解き、分枝限定法を用いる方法が提案されている。これら組み合わせ最適化の厳密解手法を、複数の制約条件を持つ問題へ直接適用することは難しい。そのため、複数の制約を持つ非線形整数計画問題は Vassilev [7] らによって近似解法が提案されているが大規模な問題は解かれていない。

我々は、代理制約法を用いた多次元非線形ナップザック問題の近似解法を提案している [9]。この近似解法は組み合わせ最適化手法を用いているため非凸な非線形整数計画問題へ適用することができる。代理制約法は代理乗数を導入することによって原問題を代理双対問題に変換して解く手法である。Luenberger [2] は、原問題が準凸な非線形計画問題であれば、代理乗数を最適化することにより、代理双対問題の解が原問題の解に一致することを示した。問題が準凸でなく代理双対問題の解が原問題の解に一致しないとき代理ギャップが存在するという。離散最適化問題の場合に代理制約法を適用した場合は、問題の離散性のため殆どの場合代理ギャップが存在し、代理双対問題 [SD] の解が原問題 [K] の実行可能解となるとは限らない。我々は、モジュラアプローチ (MA) [4,5] によって代理問題を厳密に解き、COP (Cutting-Off polyhedron) アルゴリズム [3] によってその解が与える上限値を最少にするように代理乗数を最適化する。このとき得られた解は代理双対問題の解である。もし、この解が実行可能でなければ代理問題の実行可能領域を縮小しながら実行可能な解を探索する。

3. 計算機実験

我々は、本手法を非凸 2 次形式ナップザック問題、生産計画問題、非凸非線形整数計画問題へ適用し計算機実験を行った。本実験に用いた計算機は NEWS-5000V1 (CPU R4000SC) である。

3.1 非凸 2 次形式ナップザック問題への適用

凸 2 次計画問題は重要な問題であり従来広く研究され、近年、非凸な問題へと拡張されている [11]。我々は変数分離かつ離散問題の例として Bretthauer [8] らの解いた 2 次形式ナップザック問題 [QP] を取り扱う。本実験では Bretthauer [8] らの問題を複数制約条件および非凸な問題に拡張して本手法を適用した。2 次形式ナップザック問題 [QP] は次のように定式化される。

[QP]

$$\begin{aligned} & \text{maximize} && -\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{2} d_i x_i^2 - a_i x_i \right) \\ & \text{subject to} && \sum_{i=1}^n b_i x_i \leq b \\ & && l_i \leq x_i \leq u_i, \quad i=1, \dots, n, \\ & && x_i \text{ integer}, \quad i=1, \dots, n, \end{aligned}$$

ここで $b_i \geq 0$ とする。係数 d_i が正定値ならば目的関数は凸となり、そうでなければ非凸となる。

Bretthauer らと同様に係数を乱数で発生させ、 $d_i \in [2, 28]$, $a_i \in [30, 80]$, $b_i \in [1, 13]$, l_i and $u_i \in [4, 15]$, $i=1, \dots, n$ とし、制約条件の数を 2 として計算機実験を行った。変数の数を 100, 200, 500, 1000 として 20 問を解いたところ、すべて最適解は実行可能領域の内部にあり代理ギャップが存在せず、代理双対問題の解がすべて最適解となった。

次に $d_i \in [-28, 28]$ とし非凸な目的関数を持つ問題を生成した。この場合、かなりのケースで代理ギャップが存在し、その場合は近似解法によって実行可能な近似解および下限値を求めた。500 変数規模の問題 20 問を解いたときの上限値と下限値、およびその差を表 1 に示す。下限値が空欄の問題は代理双対問題の解が実行可能解となり、最適解が求まった問題である。近似解法を必要とする場合でも上限値と下限値の差は小さく品質の良い近似解を得ていることがわかる。

表 1 非凸 2 次形式ナップザック問題
(変数の数 500, 制約条件の数 2)

問題番号	1	2	3	4	5
上限値	406676	407893	384048	403684	430769
下限値	406665		384047	403642	430741
上限値と下限値の差	11	0	1	42	28
	6	7	8	9	10
	377311	399229	394478	400707	408262
	377305			400703	408260
	6	0	0	4	2
	11	12	13	14	15
	386671	416205	420574	390040	349886
		416162	420562	390033	349885
	0	43	12	7	1
	16	17	18	19	20
	409902	383790	376500	381881	381673
		383783	376494	381865	381668
	0	7	6	16	5

3.2 生産計画問題への適用

Bretthauer [8] らの解いた生産計画問題へ本手法を適用した。生産計画問題 [PIM] は次のように定式化される。

[PIM]

$$\text{maximize} \quad -\sum_{i=1}^n (c_i + d_i x_i + e_i / x_i)$$

$$\text{subject to} \quad \sum_{i=1}^n b_i x_i \leq b$$

$$l_i \leq x_i \leq u_i, \quad i=1, \dots, n,$$

$$x_i \text{ integer}, i=1, \dots, n,$$

ここで、問題の係数は乱数を用い、 $b_i \in [5, 10]$, $c_i \in [50, 200]$, $d_i \in [0.5, 1.0]$, $e_i \in [50, 400]$, l_i and $u_i \in [8, 25]$, $i=1, \dots, n$ とし、制約条件の数を 2 として計算機実験を行った。変数の数が 500 の場合について、上限値と下限値、およびその差を表 2 に示す。下限値が空欄の問題は代理双対問題の解が実行可能解となり、最適解が求まった問題である。この問題では、近似解法を必要とする場合でも上限値と下限値が一致し、近似解が最適解になっていることがわかる。

表 2 生産計画問題
(変数の数 5 (制約条件の数 2))

問題番号	1	3	4	5
上限値	-75665.8	-764774180.5	-76021.9	-75167.4
下限値				-75167.4
上限値と下限値の差	0	0	0	0
	6	8	9	10
	-74913.2	-7554 -74798	-74430.2	-75588.9
	-74913.4			
	0.2	0	0	0
	11	13	14	15
	-75416.1	-752973712.6	-75440.7	-75660.8
	0	0	0	0
	16	18	19	20
	-74637	-7576143.6	-76826.3	-74833.3
				-74833.3
	0	0	0	0

3.3 非凸非線形整数計画問題への適用

複数の非線形制約条件をもつ問題として Vassilev [7] らの例題：

$$\begin{aligned}
 &\text{maximize } f(x) = -x_1^2 + 6x_1 + x_2 - 11 \\
 &\text{subject to } g_1(x) = x_1^2 + x_2^2 - 4x_1 - 4x_2 + 4 \leq 0, \\
 &\quad g_2(x) = x_1^2 + x_2^2 - 6x_1 - 6x_2 + 14 \leq 0, \\
 &\quad 0 \leq x_1 \leq 10, \\
 &\quad 0 \leq x_2 \leq 10, \\
 &\quad x_1 \text{ and } x_2 \text{ integers,}
 \end{aligned}$$

に本手法を適用した。この問題では代理ギャップは存在せず、代理双対問題の解が最適解になる。

次に代理ギャップが存在するように、非凸な問題を作成した。

$$\begin{aligned}
 &\text{maximize } f(x) = -\frac{1}{8}(x_1 - 6)^3 + x_2, \\
 &\text{subject to } g_1(x) = (x_1 - 4)^2 + (x_2 - 4)^2 - 16 \leq 0, \\
 &\quad g_2(x) = (x_1 - 8)^2 + (x_2 - 5)^2 - 16 \leq 0, \\
 &\quad 0 \leq x_1 \leq 15, \\
 &\quad 0 \leq x_2 \leq 15, \\
 &\quad x_1 \text{ and } x_2 \text{ integers.}
 \end{aligned}$$

この問題は代理ギャップが存在し、代理双対問題の解 $x_1 = 6, x_2 = 8$ は実行不可能であるが、近似解法によって最適解 $x_1 = 5, x_2 = 7$ を得ることができた。

4. むすび

解空間上で距離が定義できるような最適化問題は従来より解析的なアプローチがとられていたが、その場合問題の凸性や微分可能性の性質が重要であった。近年大域的最適化として問題が非凸な場合への拡張が試みられている。一方、解空間上で距離が定義できない組み合わせ最適化では複数制約条件への拡張が困難であった。我々は、組み合わせ最適化の手法に代理制約法を適用し、複数の制約条件を持つ離散最適化問題の近似解法を提案した。計算機実験により離散最適化問題の一部は本手法により最適解を得ることができ、そうでない場合も品質の良い近似解を得ることができることを確認した。さらに、代理双対問題の解および近似解の情報を基にすれば、局所探索を行うことができると考えられ、今後の研究課題である。

参考文献

- [1] F. Glover : “Surrogate constraints”, Oper. Res. 16, pp. 741-749 (1968).
- [2] D. G. Luenberger : “Quasi-convex programming”, SIAM J. of Applied Mathematics, 16, No. 5, pp. 1090-1095 (1968).
- [3] 仲川勇二, 正田光伯, 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, No. 1, pp. 53-59 (1984).
- [4] 仲川勇二 : “離散最適化問題のための新解法”, 信学論 (A) J73-A, No. 3, pp. 550-556 (1990).
- [5] 仲川勇二, 正田光伯, 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, No. 11, pp. 1752-1754 (1992).
- [6] 正田光伯, 岩崎彰典, 仲川勇二 : “モジュラ法の非線形計画問題への適用”, 信学論 (A) J76-A, No. 1, pp. 64-67 (1993).
- [7] V. Vassilev and k. Genova : “An approximate algorithm for nonlinear integer programming”, European Journal of Operational Research, 74 pp. 170-178 (1994).
- [8] K. M. Bretthauer and B. Shetty : “The Nonlinear Resource Allocation Problem”, Operations Research, Computing Vol. 43, No. 4, pp. 670-683 (1995).
- [9] 岩崎彰典, 太田垣博一, 仲川勇二, 宮下文彬, 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”, 信学論 (A) J78-A, No. 8, pp. 1065-1068 (1995).
- [10] R. Horst and P. Pardalos (eds.) : “Hand book of Global Optimization”, Kluwer Academic Publishers (1995).
- [11] R. Horst, P. Pardalos and N. Thoai (eds.) : “Introduction to Global Optimization”, Kluwer Academic Publishers (1995).
- [12] 今野浩 : “大域的最適化法の現状”, 情報処理 Vol. 36, No. 11, pp. 1062-1069 (1995).

- [13] 岩崎彰典, 白髪利晴, 太田垣博一, 仲川勇二, 成久洋之, 代理制約法を応用した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, 岡山理科大学紀要, 第31号A, pp. 261-268 (1995).

部分境界データを用いた対数ポテンシャル逆問題の 解法についての一考察

情報処理センター 大江 貴 司

An inverse logarithmic potential problem is considered under the condition that the observation is restricted on portions of the boundary. We apply a weighted Fourier transform for the problem, and a numerical algorithm is considered. Simple numerical examples show the applicability of the considered method.

1. はじめに

偏微分方程式の逆問題は多くの理学的, 工学的問題の数学モデルとしてあらわれ, 現在の重要な研究課題の一つとなっている^[1]. なかでも対数ポテンシャル逆問題は, 基本的な偏微分方程式である 2 次元 Poisson 方程式のソース逆問題^[2]において本質的役割を持つ問題として知られ, その研究は古くから行われてきた^[3,4]. しかしその多くは対数ポテンシャルに関するデータを対象領域の外部領域全体, あるいは境界全体で与えられるものとして考えてきた. 一方, 理学, 工学の分野であられる多くの問題において, データが対象領域の境界の一部分でしか与えられない場合が多く見受けられる. 本稿ではその様な場合に対する解法について考察する.

2. 問題

以下では, 領域 Ω を原点を中心とする半径 1 の円領域とし, その M 個の部分からなる部分境界

$$\Gamma_{obs} = \bigcap_{m=0}^{M-1} \Gamma_m \equiv \bigcap_{m=0}^{M-1} \left\{ \theta \mid \frac{2\pi}{M} m - T < \theta < \frac{2\pi}{M} m + T \right\} \quad (1)$$

において対数ポテンシャルが与えられているものとする. 対数ポテンシャルを生成するソース項のモデルとしては, 強度一定の点ソースモデル

$$f(x, y) = Q \sum_{j=1}^N \delta(x - x_j, y - y_j) \quad (2)$$

を考える^[5]. ここでパラメータについて個数 N , 強度 Q は既知とし, 位置 (x_j, y_j) , $j=1, 2, \dots, N$ のみを未知とする. この条件のもとで, 位置パラメータ (x_j, y_j) をすべて推定する問題を考え

る。

3. 理論的考察と解法

点ソースモデル(2)に対する対数ポテンシャルは極座標を用いて

$$\begin{aligned} u_L(r, \theta) &= -\frac{1}{2\pi} \iint_{\Omega} f(r', \theta') \ln \sqrt{r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\theta - \theta')} r' dr' d\theta' \\ &= -\frac{Q}{2\pi} \sum_{j=1}^N \ln \sqrt{r^2 + r_j^2 - 2rr_j \cos(\theta - \theta_j)} \end{aligned} \quad (3)$$

で表される。ただし (r_j, θ_j) は (x_j, y_j) の極座標表現である。関数 u_L を領域 Ω の境界 Γ 上に制限した関数を $u_L(\theta)$ とおくと, $u_L(\theta)$ は解析的であることから Fourier 展開可能である。関数 $u_L(\theta)$ の複素 Fourier 係数 γ_k について次式の関係が得られる^[6]。

$$\frac{Q}{2k} \sum_{j=1}^N z_j^k = \gamma_k, \quad k=1, 2, \dots, \quad (4)$$

すなわち, 対数ポテンシャル $u_L(\theta)$ の 1 次から N 次までの複素 Fourier 係数により点ソースモデルの位置パラメータを一意的に決定することができる。しかし, 本稿で考える問題の場合, データが部分境界でしか与えられていないことから, 直接的に関数 $u_L(\theta)$ の複素 Fourier 係数を求めることは不可能である。そこで部分境界を台とする関数

$$w_{T,M,k}(\theta) = \begin{cases} \frac{2\pi}{2MT} \exp(ik\theta), & \theta \in \Gamma_m \\ 0, & \theta \notin \Gamma_m \end{cases} \quad (5)$$

を重みとした積分

$$g_{T,M,k} = \int_0^{2\pi} u_L(\theta) w_{T,M,k}(\theta) d\theta, \quad k=1, 2, \dots \quad (6)$$

を考える。このとき γ_k と $g_{T,M,k}$ について

$$g_{T,M,k} = \sum_{l=1}^{\infty} (\rho_{T,M,k-l} \gamma_l + \rho_{T,M,k+l} \overline{\gamma_l}), \quad k=1, 2, \dots \quad (7)$$

なる関係が成立する。ここで

$$\begin{aligned} \rho_{T,M,m} &= \nu(m, M) \cdot \eta(m, T) \\ \nu(m, M) &= \begin{cases} 0, & m \neq 0 \pmod{M} \\ 1, & m = 0 \pmod{M} \end{cases} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\eta(m, T) = \begin{cases} \frac{\sin mT}{mT}, & m \neq 0 \\ 1, & m = 0 \end{cases}$$

である。式(8)を $k=1, 2, \dots, N$ について考え,

$$\begin{aligned} g &= (g_{T,M,1}, g_{T,M,2}, \dots, g_{T,M,N})^t \\ \gamma &= (\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_N)^t \\ A^\pm &= (\rho_{T,M,k \pm l})_{k,l=1,2,\dots,N} \\ \varepsilon &= \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_N \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \sum_{l=N+1}^{\infty} (\rho_{T,M,1-l} \gamma_l + \rho_{T,M,1+l} \overline{\gamma_l}) \\ \sum_{l=N+1}^{\infty} (\rho_{T,M,2-l} \gamma_l + \rho_{T,M,2+l} \overline{\gamma_l}) \\ \vdots \\ \sum_{l=N+1}^{\infty} (\rho_{T,M,N-l} \gamma_l + \rho_{T,M,N+l} \overline{\gamma_l}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (9)$$

とおくと, γ に関する方程式

$$g = A^- \gamma + A^+ \overline{\gamma} + \varepsilon \quad (10)$$

を得る。これを γ について解けば対数ポテンシャル $u_L(\theta)$ の Fourier 係数を求めることができ, 位置パラメータ (x_j, y_j) を推定することができる。ここでは次に示す反復法により γ を求めることを試みる。

[アルゴリズム 1]

Step 1. $n=0$, $\varepsilon^{(0)}=0$ とおく。

Step 2. $\gamma^{(n+1)} = (A^- + A^+) \operatorname{Re}(g - \varepsilon^{(n)}) + i(A^- - A^+) \operatorname{Im}(g - \varepsilon^{(n)})$ で γ の近似値を求める。

Step 3. 方程式 $\sum_{j=1}^N (z_j^{(n+1)})^k = \frac{2k}{Q} \gamma_k^{(n+1)}$, $k=1, 2, \dots, N$ を $z_j^{(n+1)}$ について解く。

Step 4. $\gamma^{(n+1)}$ あるいは $z_j^{(n+1)}$, $j=1, 2, \dots, N$ が収束していれば終了する。

Step 5. $\varepsilon_k^{(n+1)} = \sum_{l=N+1}^{\infty} (\rho_{T,M,k-l} \gamma_l + \rho_{T,M,k+l} \overline{\gamma_l})$ とし, $n \leftarrow n+1$ として Step 2 へ戻る。

4. 数値実験例

図 1 に示す点ソースの配置について部分区間の個数 M を 1 から 3 まで変化させ, 推定を試みた。点ソースの強度については $0.3 \times 2\pi$ とした。また部分区間上に分割数に応じて観測点を取り, 式(6)の積分を中点則により計算した。収束判定は $z_j^{(n)}$, $j=1, 2, \dots, N$ の変化が 10^{-6} 以下となったところでおこなった。表 1 にアルゴリズム 1 が収束した部分区間の最小値の値を示し, 同時にそのときの推定誤差を示す。結果より観測部分区間の個数が増加すると推定に要する部分区間の幅が小さくなることがわかる。これは, 観測部分区間の個数が大きくなることにより配置のバランスがよくなるためと考えられる。

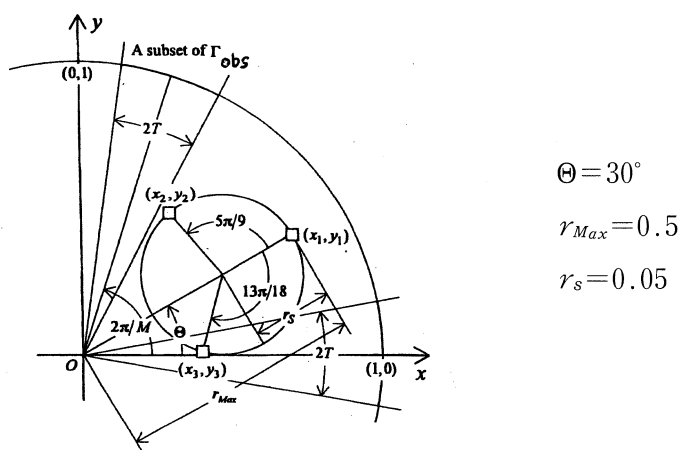


図1. 点ソースの配置

表1. アルゴリズム1が収束した最小の角度とそのときの推定誤差

部分区間の個数	1		2		3	
	角度	推定誤差	角度	推定誤差	角度	推定誤差
	260	1.36E-4	230	1.22E-5	110	3.16E-5

5. おわりに

本稿では対数ポテンシャル逆問題を領域の部分境界のみで観測が許される場合について考え、簡単な場合に対する数値解法を示した。また数値実験をおこない、実際に問題を数値的に解くことが可能であることを示した。

付記

本研究は大阪大学工学部大中幸三郎助教授との共同研究成果の一部である。

参考文献

- [1] 久保司郎, 逆問題, (1992), 培風館
- [2] V. Isakov, *Inverse Source Problems*, (1990), American Mathematical Society.
- [3] P.S. Novikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 18, (1938), pp.165-168.
- [4] D. Zidarov, *Inverse Gravimetric Problem in Geoprospecting and Geodesy*, (1990), Elsevier.
- [5] D. Stromeier and L. Ballani, *Manuscripta Geodaetica*, 9, (1984), pp.125-136.
- [6] T. Ohe and K. Ohnaka, *J. Comput. Appl. Math.*, 54, (1994), pp.251-261.

モリブデン錯体の DV-X α 計算におけるパラメーターの効果

理学部・化学科 坂 根 弦 太

色の変化の美しさに魅せられて化学を志した人は多く、特に錯体化学では錯体の電子状態の変化でめまぐるしく色が変わるので、大きな関心をもたれている。私たちの研究室では、錯体の合成に役立つ（物性の理解、反応の予測など）分子軌道計算をめざし、色（またはその傾向）が再現できる程度の精度をもった錯体の電子状態の計算を志している。しかし可視光線（380nm~780nm）は、わずか1.67eV（1.59eV~3.26eV）の範囲に紫~青~緑~黄~赤といった色がひしめきあっており、理論計算で色を再現するには、高い計算精度が必要である。有機化学で非経験的分子軌道法としてすっかり定着した感のある ab-initio 分子軌道は、いくつも遷移金属を含んだクラスター錯体となると、計算時間からほとんど実行不可能であるし、基底関数の選択自身が一種のパラメーターとなって精度はそれに依存している。その点 DV-X α では、遷移金属をいくつも含んだクラスター錯体の計算でも十分可能であるし、基底関数も SCC(Self Consistent Charge) 近似による繰り返し計算により最適化されているから ab-initio のように選択する必要もない。DV-X α は遷移金属錯体の分子軌道計算には最適であり、私たちもすでに実験値とよく一致した計算結果を得てきている。¹⁻⁵⁾しかし実際の計算にあたっては、本質的にそれほど大きく結果に影響は与えないが、少々気になる（無視し辛い）程度の影響があるパラメーターがいくつか存在するので、⁶⁾実際に私たちが錯体の計算を行っている順序に従って、それらを以下に紹介する。

1. 入力データの作成

錯体の DV-X α 計算に必要な入力ファイルは、一般入力（装置番号05）と対称軌道（装置番号25）の2つであり、私たちはそれぞれ、一般入力データは足立先生の'DVDATA'、対称軌道は井本先生の'Sym Wave'⁷⁾というプログラムを用いて作成している。そのとき必要な情報は、座標、仮定する対称を何にするか、のみである。DV-X α では構造の最適化は行われないので、座標だけは自分で組み立てる必要がある。私たちはX線構造解析による求めた原子間距離・角度を用いて対称を仮定し、Z行列により座標を求めている。計算するのは錯イオン部分のみで、対イオンは計算に含めていない。実際に私たちの錯体の固体反射スペクトルと溶液中の吸収スペクトルとを測定してみると、両者はよく似ていることから、溶液中でも錯イオン部分は、結晶中とほぼ同様の構造を保っているものと考えており、錯イオン部分のみの計算で

さまざまな実験結果とよく一致した結果を得ている。

2. 入力データの修正

計算を始める前に、一般入力ファイルの以下のパラメーターを必要に応じて修正している。

a. サンプル点 一般に多ければ多いほど精度は上がるが、計算時間、作業ファイル容量もほぼそれに比例して大きくなるので、適当な数で妥協が必要である。比較的原子番号の小さい原子では1原子あたり200~300のサンプル点をとれば、価電子領域で0.1eV 以内の誤差で軌道エネルギーを求めることができるといわれているが、⁸⁾ 遷移金属をいくつも含む錯体ではもう少し多めにとる必要があり、サンプル点を少しずつ増やしていったときに、 $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ (O_h , 原子数7, 原子種数2, 軌道数25) で5000点, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (C_{3v} , 原子数34, 原子種数9, 軌道数33) で20000点, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ (C_{3v} , 原子数34, 原子種数9, 軌道数34) で30000点程度でほぼ収束している。

b. SCFS or SCCS 基底関数を作る条件として、ポテンシャル作成の際に周りの原子を感じる SCFS と、孤立原子として周りの原子を無視する SCCS とがある。その原理から SCFS の方が現実の電子状態をよりよく再現すると考えられるが、後述する Ro が基底関数の形に大きく影響し、基底関数の形に注意していないとおかしな計算が行われている危険性がある。また計算終了後の Mulliken Population Analysis にも Ro が大きく効いてくる。その点 SCCS であれば、Ro が基底関数の形には効いてこないので安心して計算ができ、計算終了後の Mulliken Population Analysis にも Ro はそれほど大きく効いてこない。

c. Ro サンプル点分布関数、および原子球半径としての役割があり、後者は SCFC の時に効いてくる。Ro の値は、核間距離の2/3程度、核間距離程度、あるいは核間距離の1.1倍を原子番号の重みで分ける、などいろいろな意見があるが、クラスター錯体の場合、核間距離といっても複数存在するので（たとえば $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ のモリブデンでは、Mo-Mo, Mo- μ -S, Mo- μ_3 -S, Mo-O の4種類の核間距離がある）一概に決めることは難しい。Ro は計算結果（特に Mulliken Population Analysis）に大きく効いてくるが、一連の錯体を計算して比較するのに答えが合うように Ro を選ぶことはしたくないので、値は固定する（または値を決める方法を固定する）べきである。Mulliken Population Analysis の結果を Ro の入力値に反映させて繰り返し計算を行い、Ro と Mulliken Population Analysis を収束させるセルフコンシステントな方法が開発できないかと考えているが、現在のところは Slater の原子半径の値を固定して用いている。⁹⁾

なお、デフォルトでは、水素~フッ素が1.0 a.u.=0.53 Å, ネオン~銅が2.0 a.u.=1.06 Å, 亜鉛~インジウムが2.5 a.u.=1.32 Å, スズ~が3.0 a.u.=1.59 Åとなっている。

d. 原子軌道数 計算に用いる原子において、原子軌道をどこまで使うか、たとえば硫黄で1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d の6種類がデフォルトであるが、これに4s, 4p を加えるかどうかである。一般

に基底状態の計算を行うのに、デフォルトの軌道数でも十分な精度の分子軌道が組み立てられるが、励起状態などの計算を行う際にはもっと外殻軌道まで加えた方がよい。¹⁰⁾ ただ外殻軌道を加えた場合、軌道の形に注意しないとおかしい計算をしていることがあり、後述の WELL との関与も重要になってくる。また、Mulliken Population Analysis では、加えた外殻軌道に電子が入ってくることから、外殻軌道を増やせば原子の Net Charge が負に傾くことがあり、一連の計算で Net Charge を比較検討する際には注意が必要である。

e. WELL (井戸形ポテンシャル) RIDO, VIDO, IDOA の 3 種類のパラメーターより指定される。電子密度に基づいて (SCC 近似により) 各電子のポテンシャルが作られるとき、原子の感ずるポテンシャルに、原子核中心位置からある距離 (RIDO) で、ある深さ (VIDO) だけ、つなぎ目の形をまっすぐ (IDOA =0), 曲線 (IDOA =1), あるいは斜め (IDOA =2) で, WELL が加えられる。WELL により、不必要に遠方での基底関数の振幅は消される。基底状態の計算では、ポテンシャルや基底関数の形をプロットして、遠方で基底関数が振幅が減退していったゼロになっているのを確認さえすれば、WELL の値はそれほど計算結果に影響を与えない。実際には $[\text{MoCl}_6]^{3-} (\text{O}_h)$ で RIDO =3~10, VIDO =0.5~1.5, IDOA =0,1,2 をすべて計算した結果、あまり計算結果に変動がなかった値を参考に、⁶⁾ RIDO = R_0 , VIDO = -1.0, IDOA = 1 を使用している。

f. ALF, TICK, VECBAS これらはサンプル点の分布に関するパラメーターであるが、十分なサンプル点数をとっていればそれほど大きくは計算結果に聞いてこない。しかし値を変えれば Mulliken Population Analysis の結果もわずかに変化するので、デフォルトの値で固定して用いている。VECBAS についてはデフォルトの $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{5}$ が最適かどうか疑問があり、たとえば $\sqrt{5}$, $\sqrt{27}$, $\sqrt{33}$ を使用することも検討している。⁶⁾

3. 計算

繰り返しごとの Orbital Population が出力されたファイル (装置番号36) を読み込んで、各原子軌道における電子数の初期値と終値の差を表にして出力するプログラムを自作して利用している。初期値と終値の差は0.003電子以下で計算終了と判断しているが、値が収束しないことも多く、そのときはミキシングパラメーターを0.1→0.05→0.01と小さくしてみるが、それでも収束しないときは基底関数の形をチェックしたり、揺れている 2 つの状態を詳細に検討して、必要に応じて前述のいろいろなパラメーターを少し変えてみたりしている。

4. 計算結果の検討

XPS, 電子スペクトル, 磁性, などは実験値と比較的よく一致した結果を得ていることから,¹⁻⁵⁾ 計算結果はかなり実際の電子状態を再現できているものと考えている。しかし, Mulliken Population Analysis に関する出力の解釈については, これまでの実験化学者の概念 (形式的酸化数の傾向など) と合わないことがあり, おかしな感じがすることがある。Mulliken Population Analysis に基づく Net Charge は, 基本的に Pauling の電気的中性原理¹¹⁾ に従ってゼロに近く, 錯イオン全体の荷電を各原子で分け合った, 絶対値としてはかなり小さな値であるのは当然であるが, 値はわずかであってもその大小関係は, 形式的酸化数の傾向 (たとえば一連の計算をするとき, 金属が酸化された, 還元された, という定性的傾向) と一致して欲しいという気持ちがある。しかし遷移金属をいくつも含む複雑なクラスター錯体では, 形式的酸化数という概念にどこまで実験的根拠があるのかも怪しく, また計算においては R_o によって Mulliken Population Analysis の結果はかなり変化するので, 現在のところ議論は困難である。一つの試みとして, 前述のように Mulliken Population Analysis の結果と入力する各原子の R_o を連動させ, セルフコンシステントな繰り返し計算により Mulliken Population Analysis の結果を収束させられないものだろうかと考えている。複数の元素との結合をもつ遷移金属をいくつも含んだクラスター錯体でも, 十分な精度をもった Mulliken Population Analysis が DV-X α で計算できれば, これまでの形式的酸化数の概念に頼ってきた議論が, 新しい立場からできるに違いない。

参考文献

- 1) G.Sakane, T. Shibahara, and H.Adachi, *J. Cluster Sci.*, **6**, 503(1995).
- 2) 坂根, 柴原, 足立, 分子構造総合討論会講演要旨集, 2A18(1992).
- 3) 坂根, 柴原, 足立, 第42回錯体化学討論会講演要旨集, 2B11(1992).
- 4) 成瀬, 坂根, 柴原, 足立, DV-X α 研究協会会報, **6**, 135(1993).
- 5) 坂根, 北川, 成瀬, 柴原, 足立, 第43回錯体化学討論会講演要旨集, 2P21(1993).
- 6) 坂根, 柴原, 足立, DV-X α 研究協会会報, **4**, 9(1991).
- 7) 井本, DV-X α 研究協会会報, **3**, 21(1990).
- 8) 足立, “量子材料化学入門”, 三共出版(1991), P.30.
- 9) J.Slater, “Symmetry and Energy Bands in Crystals”, Dover Publications, Inc., New York(1972), P.55.
- 10) たとえば, 中松, DV-X α 研究協会会報, **3**, 9(1990).
- 11) L. Pauling, *J. Chem. Soc.*, 1461(1948).

DV-X α による硫黄架橋モリブデン クラスター錯体の特異性の考察

理学部・化学科 柴原隆志

Electronic structures of two incomplete cubane-type molybdenum clusters $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$), four mixed-metal cubane-type clusters $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$) and $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=5, 6$), and three cubane-type sulfur-bridged molybdenum clusters $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$) have been calculated by the discrete-variational X α method. The calculations explain successfully the experimental results of valence-band X-ray photoelectron spectra, electronic spectra, magnetic measurements, and reactivity difference toward organic small molecules.

近年錯体化学では、遷移金属をいくつも含んだ多核クラスター錯体の合成や反応の研究が活発化している。多核クラスター錯体はその組み合わせが無限に考えられ、特異な物性の発現が期待できる。中でもモリブデンは形式的酸化数でいう各種の酸化状態が取りやすいことに加えて、その立体化学が多様性に富んでおり、その化学は遷移元素の中でも最も複雑なものの一つである。実験により解明されたモリブデンを含むクラスター錯体の特異性を、量子力学により求められたそれらの電子状態により理解していく必要がある。

有機化学物では *ab-initio* 法により比較的精度の高い定量的な計算が成功しているが、遷移金属をいくつも含んだ多核クラスター錯体では、取り込むべき電子の数が多く、また構造最適化すべき自由度が桁違いに多いため、計算機が高速化している今日でも、有機化合物のような *ab-initio* 法による計算は非常に困難である。また *ab-initio* (*from the beginning*) と言っても、用いる基底関数の種類に計算精度が依存しており、クラスター錯体の厳密な計算は現実的ではない。

しかしながら、DV-X α 法を用い、単結晶 X 線構造解析により求めた構造で計算すれば、遷移金属をいくつも含んだ多核クラスター錯体の電子状態を比較的短時間に精度良く求めることができ、その計算結果は実験結果をよく再現している。DV-X α 法を用いれば、理論が専門でない合成の研究室でも、クラスター錯体の電子状態をルーティン化して求めることができる。今回は硫黄架橋モリブデンクラスター錯体での実例を紹介する。

1. 不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{S}$)

硫黄および（または）酸素で架橋した一連の不完全キューバン型モリブデンアクアクラスター

錯体 $[\text{Mo}_3\text{O}_{4-n}\text{S}_n(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($n=0-4$) のうち, $n=4$ の $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ および $n=3$ の $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ は金属 M ($n=4$, M=Fe, Co, Ni, Cu, Ga, In, Sn, Sb, Hg, ... ; $n=3$, M=Ni, In, ...) を取り込んで Mo_3MXS_3 ($X=\text{O}, \text{S}$) 骨格をもつ錯体となったり (Fig. 1)¹⁾, アルキン類 ($\text{HC}\equiv\text{CR}$: R=H, COOH, ...) を取り込んで $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-X})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{HR})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($X=\text{O}, \text{S}$) となるなどの (Fig.2)²⁾興味深い性質を示すが, さらに架橋硫黄が酸素に置き変わった $n=2$ の $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $n=1$ の $[\text{Mo}_3\text{O}_3\text{S}(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $n=0$ の $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ は, 金属やアルキン類と反応した報告はない。一連の $[\text{Mo}_3\text{O}_{4-n}\text{S}_n(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($n=0-4$) の構造はよく似ているのに, なぜ架橋原子が酸素よりも硫黄である方が金属やアルキン類との反応性が高いのか, $n=4$ の $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ および $n=0$ の $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の電子状態を DV- $X\alpha$ 法で求めることにより考察した。³⁾

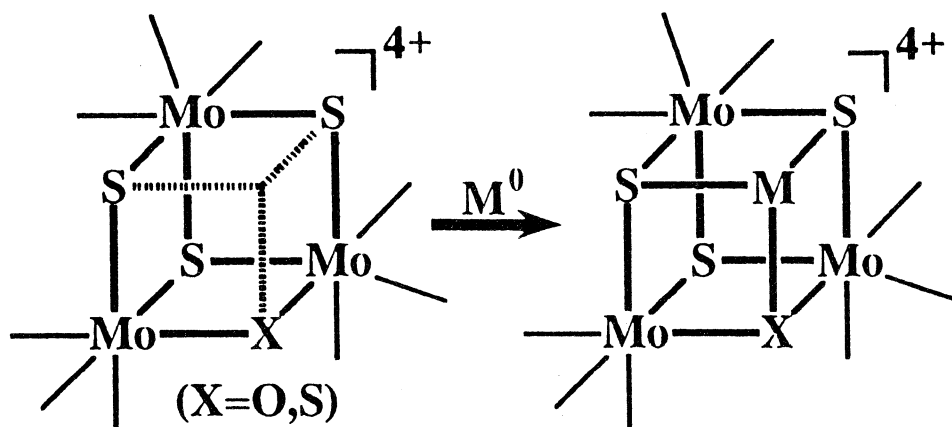


Fig.1. Metal insertion reaction of incomplete cubane-type molybdenum clusters.

Coordinated H_2O is omitted for clarity.

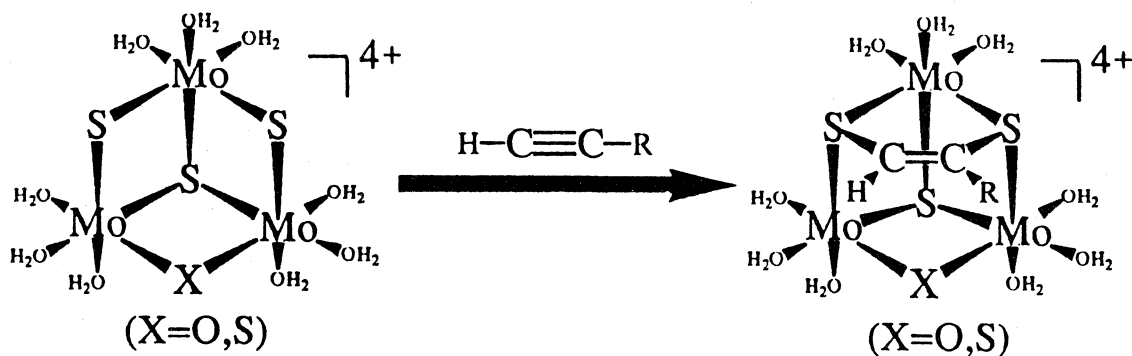


Fig.2. Carbon-sulfur bond formation. Reaction of $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-X})(\mu\text{-S})_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ ($X=\text{O}, \text{S}$) with acetylene and acetylene derivatives.

Fig.3 に $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ および $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ の HOMO の波動関数等高線図を示す。これを見ると、硫黄架橋錯体では不完全キューバン型骨格の空いた一隅に向かって波動関数が広がっているのに対し、酸素架橋錯体では骨格の外側に向かって広がっていることがわかる。この違いが両者の反応性の違いの一因と考えられる。また両者は、硫黄架橋錯体が緑色、酸素架橋錯体が赤色と色が違うが、計算で求めた遷移エネルギーは、可視紫外部の電子スペクトルと比較的よく一致しており、今回の計算が正しいことを裏付けている。

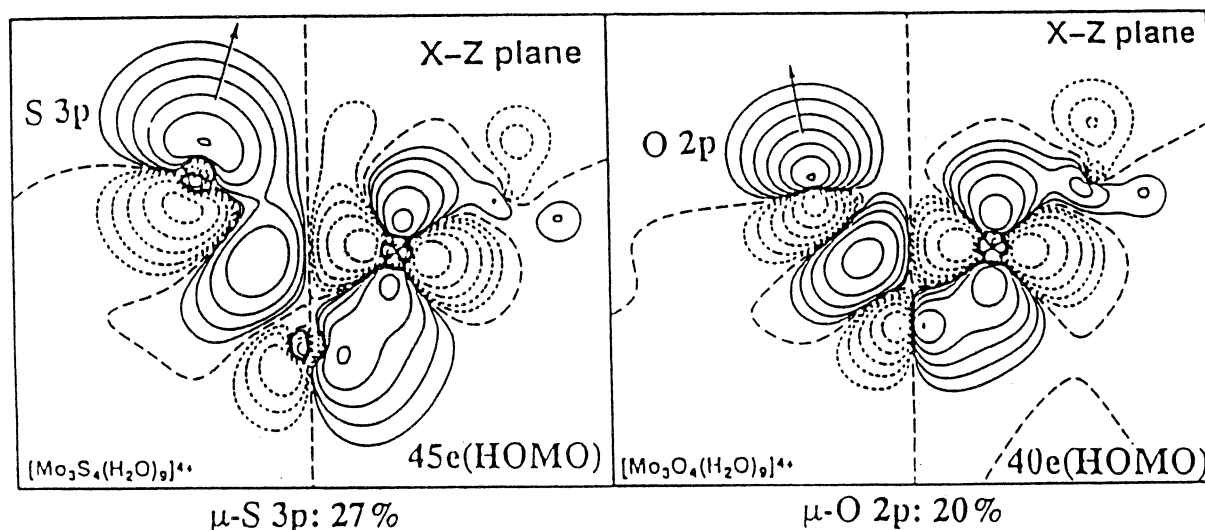


Fig.3. Contour maps of HOMO 45e for $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, x-z plane, and of HOMO 40e for $[\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, x-z plane.

2. 混合金属キューバン型クラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$)

ニッケルを含む硫黄架橋混合金属キューバン型錯体 $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ は、一酸化炭素を取り込んで $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ となったり、⁴⁾ エチレンを取り込んで $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ となるなど、さまざまな有機小分子(一酸化炭素, アルケン類, アルキン類)と反応する (Fig.4)。一方、鉄を含んだ $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ は、X線構造 $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ がニッケル錯体と同形であるのに、有機小分子(一酸化炭素, アルケン類, アルキン類)とは反応しない。DV-X α 法で両者 $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}$) の電子状態を求めて、その理由を考察した。⁵⁾

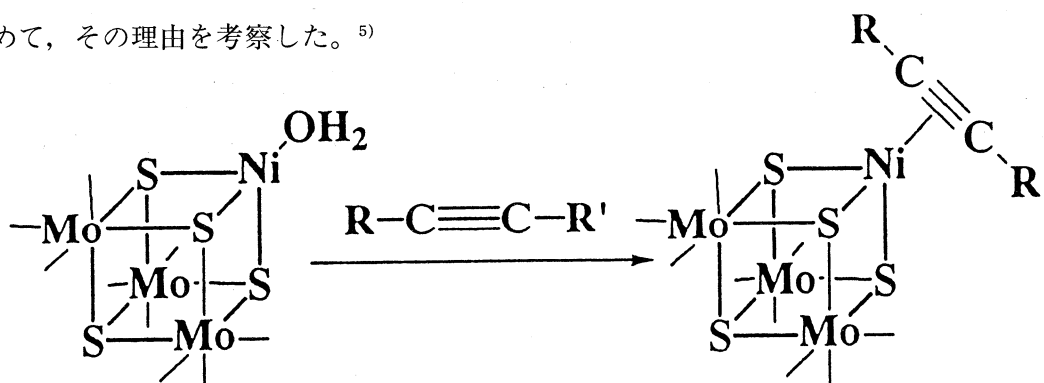


Fig.4. Reactions of $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ with alkynes.

Fig.5 に $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ および $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ の HOMO の波動関数等高線図を示す。また, Fig.6 に EHMO 法で計算した一酸化炭素, エチレン, アセチレンの LUMO を示す。これらを見ると, ニッケル錯体の HOMO はニッケル部位がニッケルの $3d_{xz}$ 軌道から成っており有機小分子の LUMO と軌道の位相が一致するのに対して, 鉄錯体では鉄部位が鉄の $3d_{z^2}$ 軌道から成っており有機小分子の LUMO と軌道の位相が一致しないことがわかる。この違いは両者の有機小分子に対する反応性の違いの一因と考えられる。

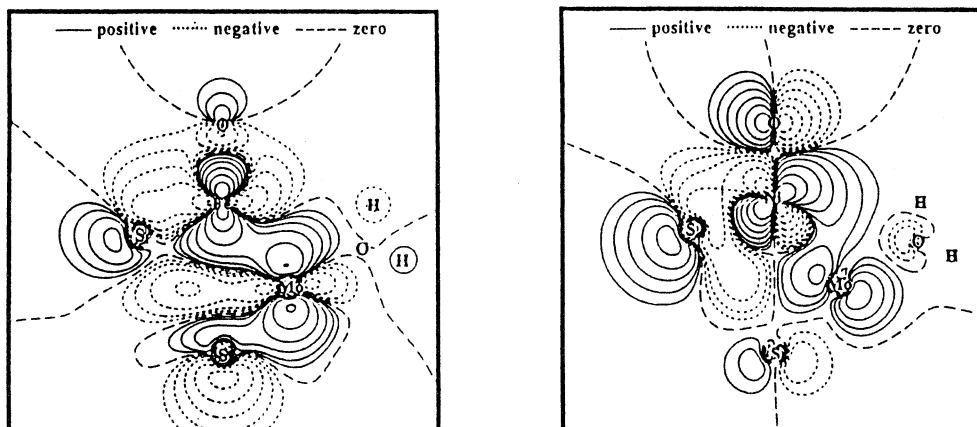


Fig.5. Contour maps of HOMO(93a' ↓) for $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, x-z plane, and of HOMO 94a' for $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$, x-z plane. In this figures solid, dotted and dashed lines indicate positive, negative, and zero contour lines, respectively.

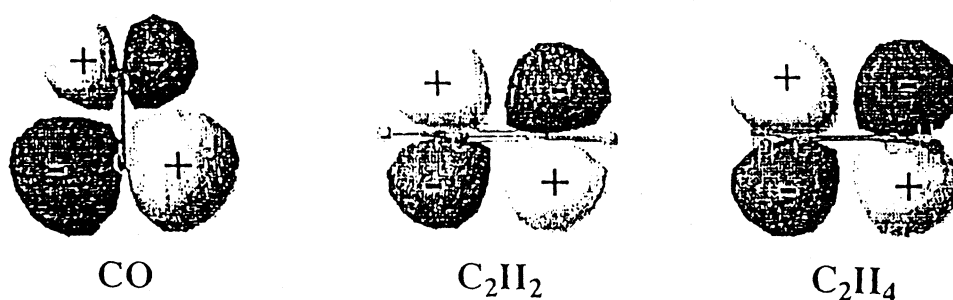


Fig.6. LUMO's for CO, C_2H_2 , and C_2H_4 .

また両者は, ニッケル錯体が緑色, 鉄錯体が赤色と色が違うが, 計算で求めた遷移エネルギーは, 可視紫外部の電子スペクトルと比較的よく一致した。また, XPS や磁性の実験結果とも計算結果は一致しており, 今回の計算が正しいことを裏付けている。

3. 混合金属キューバン型クラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=5, 6$)

ガリウムを含んだ硫黄架橋混合金属キューバン型クラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ および $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ (Fig.7) は⁶⁾可視紫外部の電子スペクトルがよく似ている。そこで両者の電子状態を DV- $X\alpha$ 法により求めて考察した。

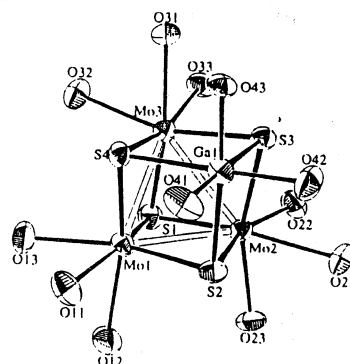


Fig.7. Perspective view of $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$.

Fig.8 にそれぞれのエネルギー順位図を示す。これを見ると HOMO-LUMO 近傍の分子軌道のエネルギー間隔が、あまり変化していないことがわかる。実験値との対応について、詳細は現在検討中である。

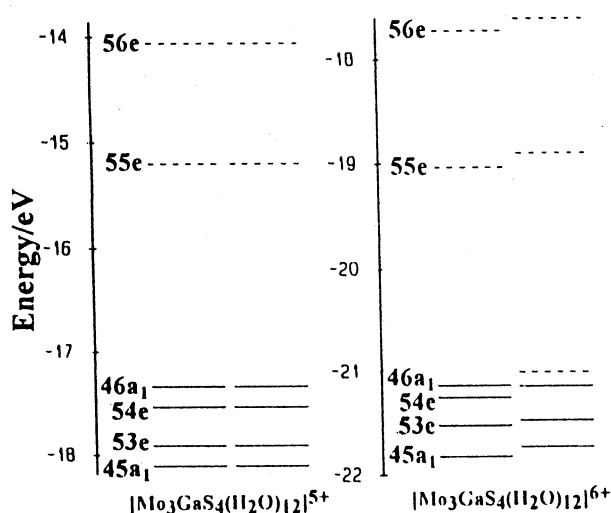


Fig.8. Energy levels for $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ and $[\text{Mo}_3\text{GaS}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$

4. 硫黄架橋キューバン型モリブデン錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$)

配位子は異なるが $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$) とおなじ骨格をもつ一連の edta 錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{edta})_2]^{n-}$ ($n=2, 3, 4$) の磁化率の測定から推測して, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ および $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ は反磁性, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ は常磁性であると考えている。DV- $X\alpha$ 法で $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$) のそれぞれの電子状態を求めたところ, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{4+}$ および $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ ではスピン分極が起こらず, $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$ ではスピン分極が起こり, 実験値と一致した (Fig.9)。

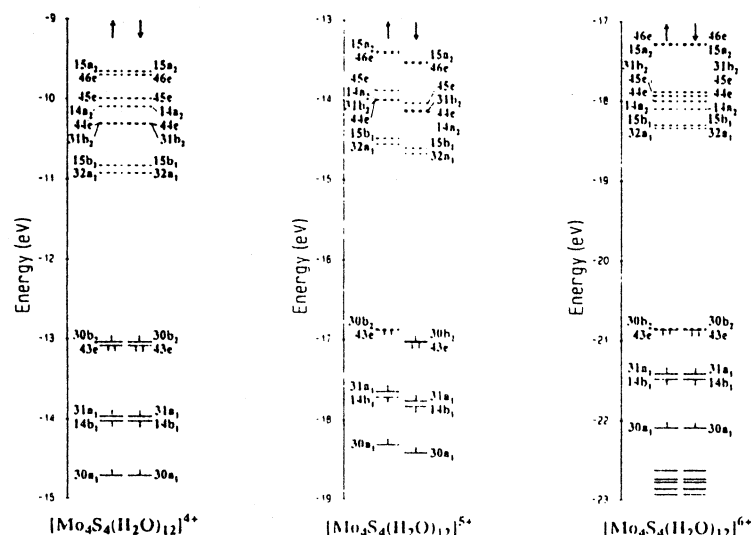


Fig.9. Energy levels for $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$).

参考文献

- 1) For example: G. Sakane and T. Shibahara, *Inorg. Chem.* **32**, 777 (1993).
- 2) T. Shibahara, G. Sakane, and S. Mochida, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10408 (1993).
- 3) G. Sakane, T. Shibahara, and H. Adachi, *J. Cluster Sci.*, **6**, 503 (1995).
- 4) T. Shibahara, S. Mochida, and G. Sakane, *Chem. Lett.*, 89 (1993).
- 5) T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, and H. Adachi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 2769 (1995).
- 6) 小林, 坂根, 柴原, 第45回錯体化学討論会講演要旨集, 1Aα07 (1995).
- 7) 坂根, 山本, 柴原, 足立, 第44回錯体化学討論会講演要旨集, 2P73 (1994).

グラファイト表面上の液晶単分子層の構造と相転移

理学部・化学科 森 重 国 光

飽和炭化水素鎖の両末端に水酸基をもつ直鎖化合物であるアルカンジオールの吸着単分子層の構造をX線回折により調べた。単分子層の構造はジオール分子の炭素原子数の偶奇により異なった。奇数個の炭素原子から成るジオールの末端水酸基は全トランス配座の炭素骨格に対してひとつはトランス配座をとり、もうひとつはゴーシュ配座をとる。一方、偶数個の炭素原子から成るジオールの両末端の水酸基はいずれもトランス配座をとる。末端水酸基間で水素結合が働く結果、奇数個の炭素数の分子は平行配列構造をグラファイト上でとり、偶数個の炭素数の分子はヘリンボン配列をとる。

1. はじめに

直鎖飽和炭化水素の末端に水酸基をもつアルコールの吸着単分子層は水酸基間にジグザグ状の水素結合鎖が形成されることによって層状構造をとる。この単分子層を加熱すると、層状構造を保持したままで、層内の秩序が失われた液晶状態、すなわち2次元スメクチック相を生じる。そこで、単分子層液晶の出現に対する水素結合の役割を調べるために、飽和炭化水素鎖の両末端に水酸基をもつジオール分子の吸着構造を調べた。

2. 結果と考察

図1にグラファイト表面に気相吸着したノナンジオール ($\text{HO}(\text{CH}_2)_9\text{OH}$)、デカンジオール ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$)、ウンデカンジオール ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$) およびドデカンジオール ($\text{HO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$) の単分子層のX線回折パターンを示す。ノナンジオールとウンデカンジオールは $Q=1.4\text{ \AA}^{-1}$ 付近にただ一本の回折ピークを示し、一方デカンジオールとドデカンジオールは $Q=1.2-1.5\text{ \AA}^{-1}$ の領域で2本あるいは3本の回折ピークを示している。このことは、表面上における分子の配列が炭素原子数の偶奇によって異なることを示唆している。バルク結晶のノナンジオールとデカンジオールのX線結晶構造解析から、バルク結晶の構造について炭素原子数による偶奇効果が見られることがごく最近報告されたばかりである。デカンジオール分子は全トランス立体配座をとり、ノナンジオールは片側でトランス配座の水酸基をもち、もうひとつの水酸基はゴーシュ配座をとっている。また、これとほぼ同時期に液相吸着したジオールの走

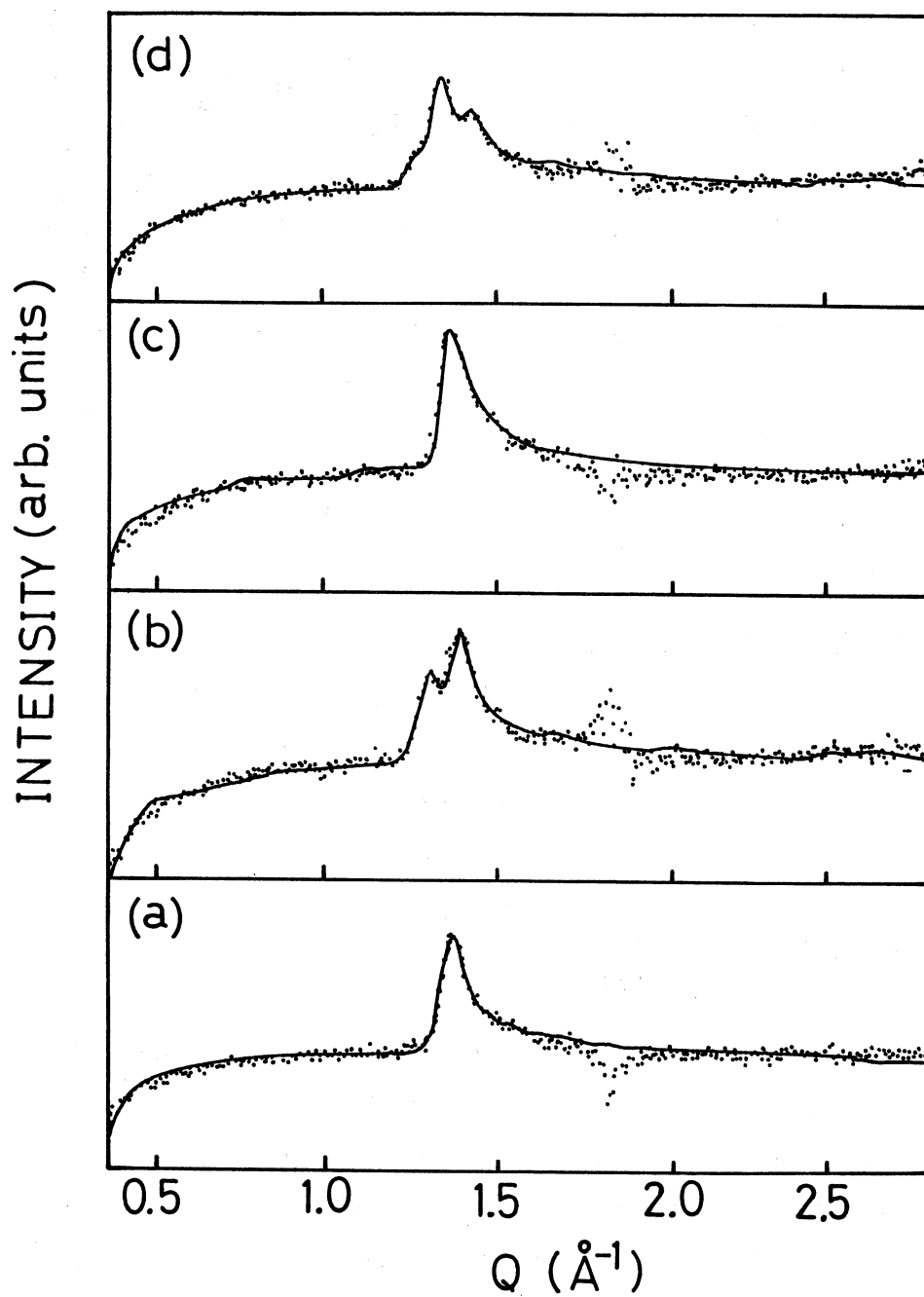


図1. グラファイト上のアルカンジオール単分子層のX線回折パターン。(a)ノナンジオール, (b)デカンジオール, (c)ウンデカンジオール, (d)ドデカンジオール

査トンネル顕微鏡 (STM) 観察が報告された。それによると, グラファイト上で奇数個の炭素原子をもつジオールは平行配列構造を示し, 偶数個の炭素原子をもつジオールはヘリンボン配列を示す。しかし, 末端水酸基間の水素結合の詳細や偶奇効果が現れる理由は明らかではない。

グラファイト表面上においてもジオール分子はバルク結晶中と同じ立体配座をとると仮定して, STM 分子像を基にシュミレーションを繰り返し行って, 図 2 と図 3 の吸着構造を決めることができた。回折パターンの計算は 2 次元構造に適合する粉末平均化されたガウス型線形に基づいて行った。計算には C と O 原子のみを考慮した。分子モデルはバルク結晶の結果を用いた。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。偶数個の炭素原子をもつジオールの場合, ヘリンボン配列において全トランス配座をとっている分子の両末端の水酸基間で水素結合の形成が無理なく生じる。しかし, 奇数個の炭素原子をもつジオールが全トランス配座をとり, ヘリンボン配列で表面上に並ぶと, 片側の水酸基間では水素結合が無理なく生じるが, もう一方では水素結合の方向性に無理が生じる。両末端において水素結合の方向性を保持するには, 片側の水酸基がトランス配座でもう一方の水酸基はゴーシュ配座をとり, 別の分子との間でトランス-ゴーシュ間の水素結合を形成する必要がある。

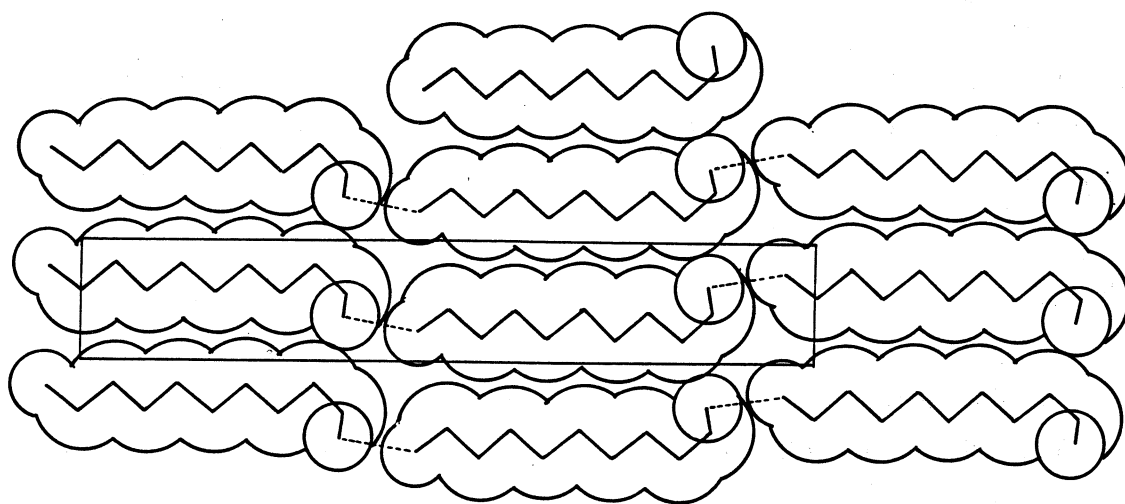


図 2. グラファイト上のノナンジオール単分子層の構造

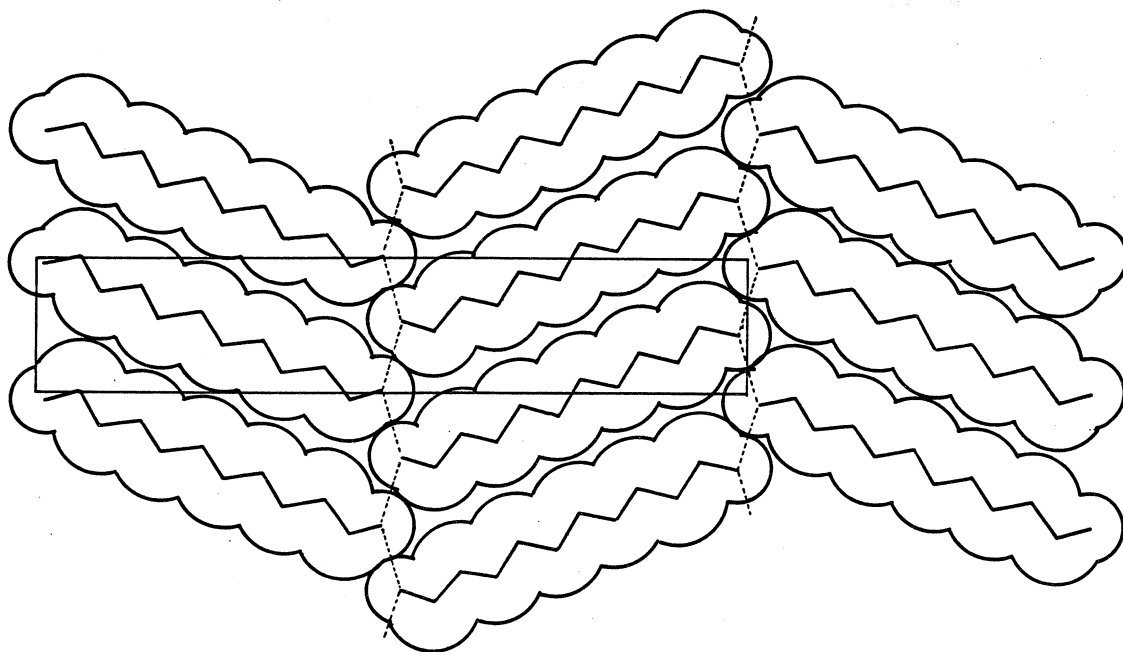


図 3. グラファイト上のデカンジオール単分子層の構造

3. むすび

ジオールにおいてもアルコールと同様に 2 次元スメクチック液晶状態が出現するかどうかを調べる必要がある。また、吸着層の構造に溶媒分子の存在がどう影響するかについても調べることは興味深い。

参考文献

- 1) K.Morishige,Kawai, and M.Shimizu,Phys.Rev.Lett.70(1993)3904.
- 2) J-L.Wang,F.Leveiller,D.Jacquemain,K.Kjaer,J.Als-Nielsen,M.Lahav, and L.Leiserowitz, J.Am.Chem.Soc.116(1994)1192.
- 3) J.Rabe,R.Heinz, and A.Stabel, private communications.
- 4) 小柳義夫・中川徹「SALS 入門」東京大学出版会 (1990).

層状カルコゲナイドにおけるインターカレーション金属原子の分布

理学部 化学科 吉澤 孝和, 林 宏哉

1. 緒言

多くの層状遷移金属カルコゲナイドにおいてインターカレーション化合物の存在が知られており、その一部は、電池の電極材料としての研究もなされている。しかし、インターカレーション金属原子分布に関する詳細な研究は少ない。ここで我々は、原子座標発生プログラム(IAPAGE)を作成し、インターカレーション金属原子の二次元分布について粉末X線回折シミュレーション法を用いて研究したのでそれを報告する。

2. 解析手順

粉末X線回折のシミュレーションは、今回開発した原子座標発生プログラム(IAPAGE)で様々な分布状態にある原子座標を発生させ、次に凝集させる計算を実行した後、RIETANで粉末X線回折パターンをシミュレーションした。

二次元の分布状態の計算は、 a 軸、 b 軸方向ともに50個の格子を取り、まず、ランダムな原子分布を発生させ、次にその原子を凝集させた。原子の凝集は、すべての原子について原子間距離を計算させ、その最小のものを選択し近づけるという方法を採用した。この凝集方法を簡単に説明すると、図1のように1番の原子に最も近い原子は、4番の原子であるので1番の原子は1'の位置に移動させる。次に2番の原子に最も近い原子は、3番の原子であり2番の原子は、2'の位置に移動させる。これらをすべての原子について行い1サイクルとした。また、図2に示す4種類のクラスターについても計算を行った。

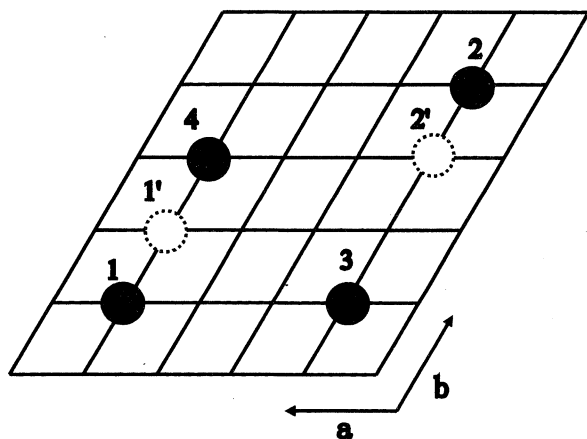


図1 原子凝集プロセスの説明図

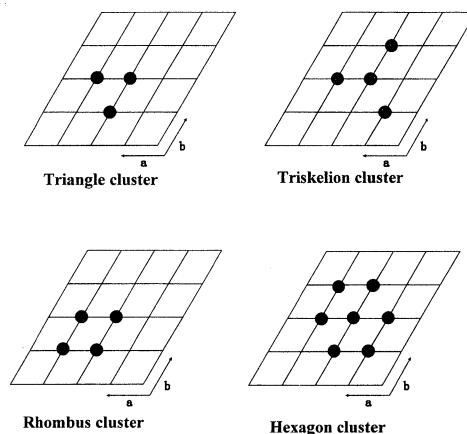


図2 本研究で考慮したクラスターの種類

3. 結果と考察

上の方法によって計算されたインターカレーション金属原子の分布状態を図3に示す。なお、右下の数字は、最近接原子数を示している。20サイクル以降は、平衡状態となっている。次にこれらの分布状態による仮想的な $\text{Ta}_{0.4}\text{TiS}_2$ における粉末X線回折シミュレーションパターンと最近接原子数を図4に示す。図4において特に001回折線の高角側のバックグラウンドが低角側のバックグラウンドよりも高くなっていることに気付く。また、ランダム原子の分布では、00 l 回折線のテールの形は、直線的であるが原子の凝集とともにバックグラウンドが00 l 回折位置に集中してくることがわかった。

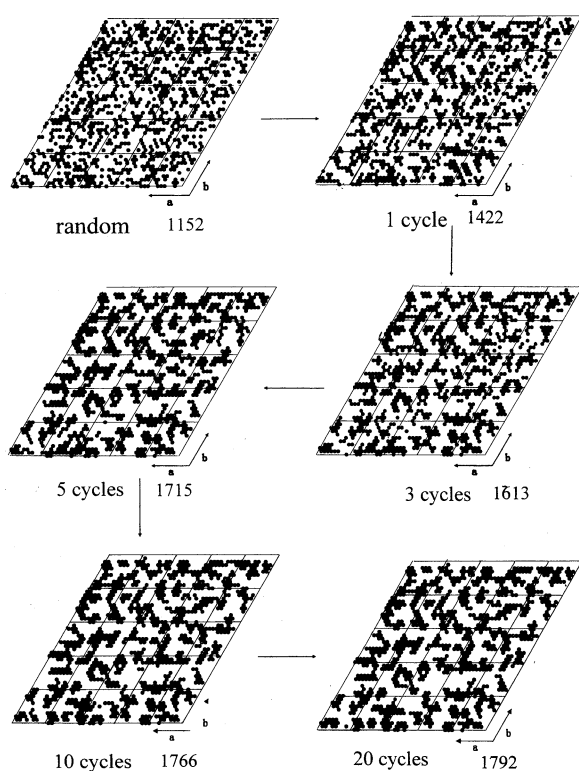


図3 1原子凝集サイクルにおける原子の分布状態

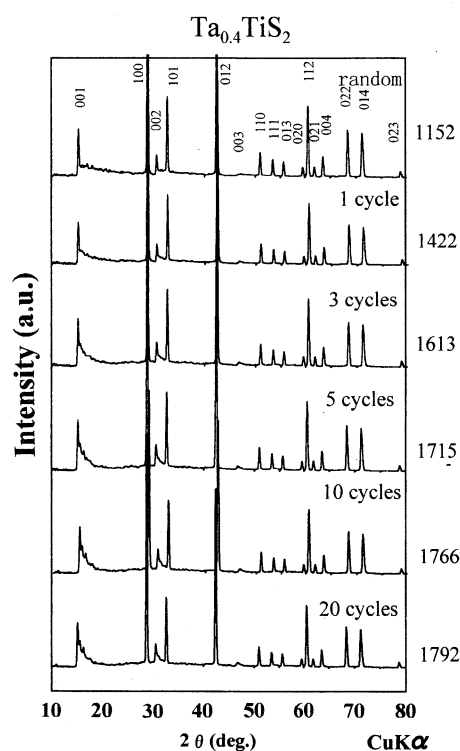


図4 1原子凝集サイクルにおける粉末X線回折パターン

クラスターを形成する原子を二次元上にランダムに配置すると図5に示したようになる。これらの図5の原子分布における仮想的な $\text{Ta}_{0.4}\text{TiS}_2$ の粉末X線回折シミュレーションパターンを図6に示す。また、図7に001回折線のテールの形状を拡大した。クラスターの種類によって高角側のバックグラウンドが変化することがわかった。

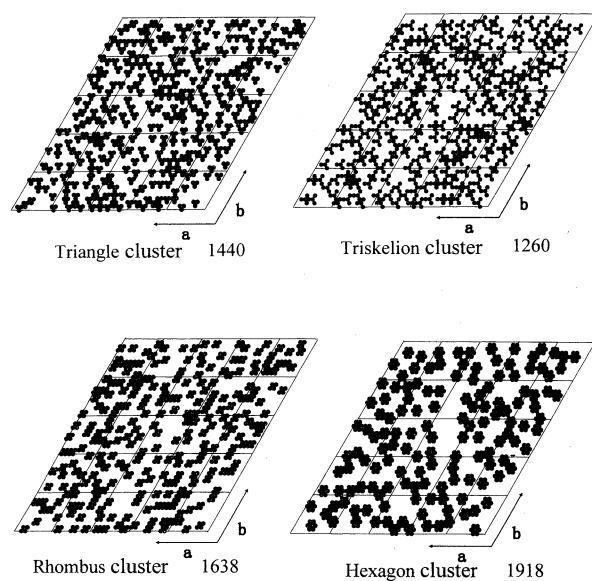


図5 ランダムに配置された各クラスターの分布状態
数値は最近接原子数を表わす。

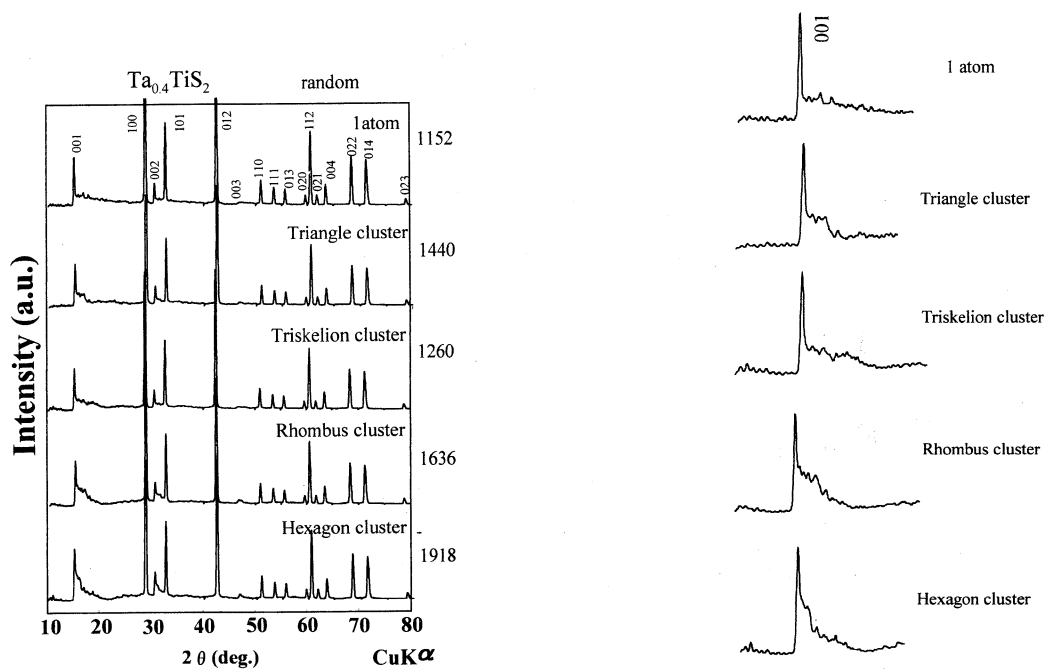


図6 ランダム分布したクラスター種の粉末
X線回折パターン

図7 図6における001回折線近傍の拡大図

以上これらのX線パターンに示された分布で実側のX線パターンと比較検討すると $\text{Ti}_{1.1}\text{Se}_2$ および $\text{V}_{1.1}\text{Se}_2$ などのインターカレーション化合物でインターカレーション金属原子の分布が推定できることがわかった。これらを図8に示す。 $\text{Ti}_{1.1}\text{Se}_2$ は、図8(b)に示されるような2サイクル原子を凝集させたモデルとよい一致を示し、原子の分布状態は、図8(c)に示されるように原子がやや凝集していると思われる。 $\text{V}_{1.1}\text{Se}_2$ においても図8(e)のような1サイクル原子を凝集させたパターンとよい一致を示し、図8(f)の状態に近いと思われる。

以上のようにインターカレートした原子濃度が小さいものではインターカレーション原子はほとんどランダムに配置しているということがわかる。一方、 $\text{Ti}_{1.3}\text{Se}_2$ および $\text{V}_{1.1}\text{Se}_2$ では、インターカレーション金属原子のランダム配置から発生する原子分布によるX線回折シミュレーションパターンとは全く異なるパターンを示すことから、インターカレーション金属原子の濃度が高くなるとランダム分布とは異なる原子分布の形態を取っていることが推定された。

なお、ここで使用したインターカレーション原子座標発生プログラム、IAPAGEの詳細については著者に相談されたい。

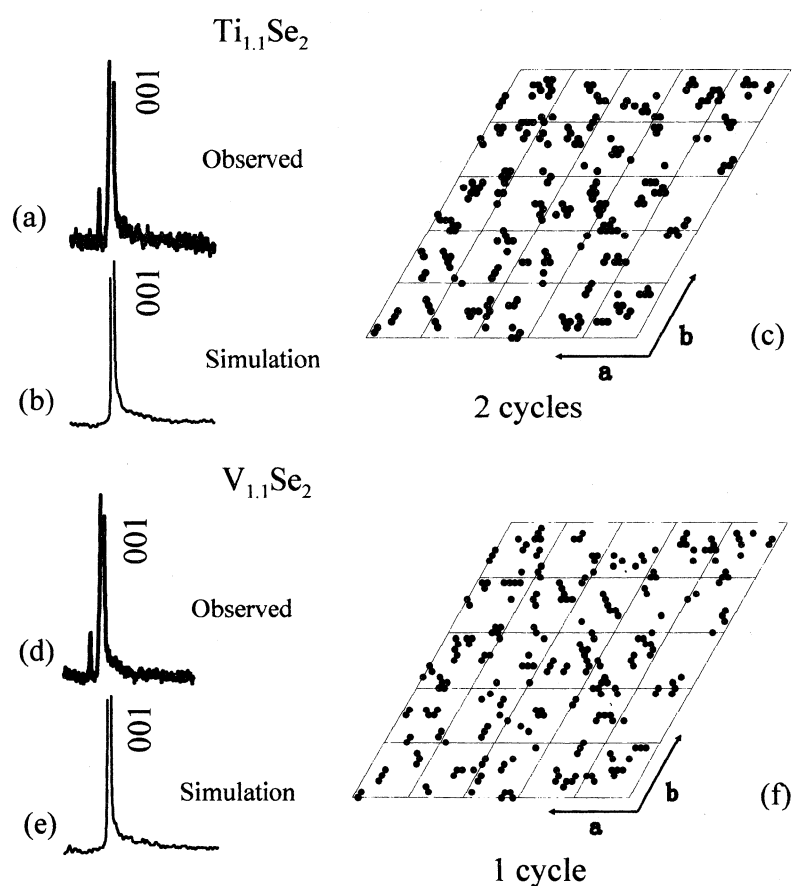


図8 $\text{Ti}_{1.1}\text{Se}_2$ および $\text{V}_{1.1}\text{Se}_2$ における実測およびシミュレーション粉末X線パターンと推定された原子分布

ENERGY-LOSS AND STRAGGLING OF MOLECULAR IONS MOVING IN SOLIDS

DEPARTMENT OF APPLIED PHYSICS
TOSHIAKI KANEKO

On the basis of the wavepacket model, the electronic stopping power and the straggling were investigated for H_2^+ , H_3^+ , $2H^+$, and $3H^+$ ions penetrating C and Ag foils with energy ranging from 1 keV/amu to 10 MeV/amu. Here the molecular-orientations and the bound electron distribution are taken into account. The calculated results are summarized in terms of the effective charge.

1. INTRODUCTION

Interaction of molecular ions with solids has been investigated intensively, in particular, since about twenty years ago¹⁻³⁾. Regarding the inelastic energy loss, Brandt et al.⁴⁾ first reported that the energy losses of hydrogen molecules are different from the single-atom ions. In the limit of the internuclear distance R being vanishing, the ion cluster acts as a unified single ion. On the other hand, in the limit of R being infinite, individual constituent ions in the cluster behave independently. Thus, the values of R play an important role in the inelastic energy loss. From the theoretical viewpoints, the energy-loss analyses based on the electron gas model have been carried out for bare point-charge clusters⁴⁻⁷⁾. So far, interest has been focused on the dissociation process that after the electron stripping on entrance the constituent ions separate with each other on account of a repulsive Coulomb force. Gemmell et al. obtained the so-called ring pattern, and deduced the initial value of the internuclear separation⁸⁻¹¹⁾.

Cue et al. measured the transmitted fraction of the 0.4-1.2 MeV/amu H_2^+ ions¹²⁾ and concluded that there are two mechanisms: one is the original transmission in super-thin foils and the other is the recombined process after dissociation occurred in thicker foils. Eckardt et al.¹³⁾ first observed that the energy-loss per nucleon of 12.5-130 keV/amu H_2^+ on carbon and aluminum is less than that of H^+ with the same specific energy. They interpreted this reduction as the alignment effect of a diproton. Levi-Setti et al.¹⁴⁾ reported that the relative per-nucleon stopping power of carbon foils for the 12.5 and 25 keV/amu H_2^+ ions is greater than unity for the dissociation process, while less than

unity for the recombination process. These works imply that the orientation effect and the charge-state condition are to be taken into account.

Recently, with the use of high resolution spectrometer, it became possible to directly measure the energy losses of the partially stripped ions, i.e., He^+ , $\text{C}^{4,5+}$, O^{5-7+} under the condition of the frozen charge state¹⁵⁻¹⁷. Those data are in good agreement with the analytical formula¹⁸. Quite recently, the orientation effect on the energy loss of the *originally transmitted* molecular ions was reported¹⁹. This paper is an extension of the energy loss calculation to other solid targets, and newly shows the straggling values for the above ion-solid combinations. Hereafter we adopt atomic units ($e=m=\hbar=1$) unless otherwise is stated.

2. CALCULATION

Here we treat bare ions, i.e., H^+ , 2H^+ , and 3H^+ , and dressed ions, i.e., H_2^+ and H_3^+ . The electron distributions on H_2^+ and H_3^+ ions are described by the gaussian-base molecular orbitals. The ground-state one-electron wave functions for H_2^+ and H_3^+ ions are assumed, respectively, to be $\Psi_2(\mathbf{r})=N_2[\varphi(\mathbf{r}_1)+\varphi(\mathbf{r}_2)]$, and $\Psi_3(\mathbf{r})=N_3[\varphi(\mathbf{r}_1)+\varphi(\mathbf{r}_2)+\varphi(\mathbf{r}_3)]$, where $\varphi(\mathbf{r})=(2\alpha/\pi)^{3/4}\exp(-\alpha r^2)$ is the base function, and the normalization factors are given by $N_2=[2\{1+\exp(-\alpha R^2/2)\}]^{-1/2}$ and $N_3=[3\{1+2\exp(-\alpha R^2/2)\}]^{-1/2}$. Here α is the orbital parameter and R the internuclear separation. The position vectors $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, $\mathbf{r}_3$ are measured from the center of mass of the ion. Using these wavefunctions, we calculate the total energy E_{tot} of the system as a function of two parameters, α and R . By numerical method, we have the minimum value $E_{\text{tot}}=-0.531(\text{a.u.})$ for a H_2^+ at $\alpha=0.430(\text{a.u.})$ and $R=2.05(\text{a.u.})=1.084(\text{\AA})$, and $E_{\text{tot}}=-1.099(\text{a.u.})$ for a H_3^+ at $\alpha=0.475(\text{a.u.})$ and $R=1.695(\text{a.u.})=0.897(\text{\AA})$. The former value is bit a bit greater than the result of $R=1.06(\text{\AA})$ for the lowest vibrational state, and lower than the vibrationally averaged distance $R=1.29(\text{\AA})$ ⁴⁾. The latter value of R is very close to the result of Ab initio calculation, $R=0.91396(\text{\AA})$, by Carney and Porter²⁰. They also have got a triangle structure with high accuracy ($\theta=60.0012^\circ$), consistent with the present assumption. Judging from these situations, the obtained values of R and α are reasonable though a simpler method.

we consider for H_2^+ and 2H^+ ions three types of correlation of the molecular axis with the direction of motion: (i) the molecular axis is fixed to be parallel to the direction of motion (referred as PARA), (ii) the axis is fixed to be perpendicular to the direction of motion (referred as PERP), and (iii) the axis is randomly oriented (referred

as SPHER). Regarding H_3^+ and $3H^+$ ions, the randomly oriented (SPHER) case is only considered.

The inelastic energy loss and the straggling are estimated in shellwise manner. According to the wave packet model, the velocity- and the Z_2 (target atomic number)-dependence of the proton-stopping power were shown to agree with the experimental data²¹⁾. In both treatments, the external ion charge expressed in the Fourier space, $\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}, \mathbf{R})$, plays an essential role. Now we treat the case where the charge state or the bound-electron distribution is frozen during the passage. The stopping power S and the straggling $\Omega^2/\Delta x$ can be expressed within the linear response as

$$S = 1/(\pi^2 v) \int d^3 \mathbf{k} (1/k^2) \int_0^\infty d\omega \omega \text{Im}\{-1/\epsilon(\mathbf{k}, \omega)\} [\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}, \mathbf{R})]^2 \delta(\omega - \mathbf{k}v). \quad (1)$$

$$\Omega^2/\Delta x = 1/(\pi^2 v) \int d^3 \mathbf{k} (1/k^2) \int_0^\infty d\omega \omega^2 \text{Im}\{-1/\epsilon(\mathbf{k}, \omega)\} [\rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}, \mathbf{R})]^2 \delta(\omega - \mathbf{k}v). \quad (2)$$

In the wave-packet treatment, the above quantities are estimated by the sum of the conduction-electron and the core-electron contributions, where the dielectric function $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ is characterized by the Lindhard function²²⁾ and the wave-packet dielectric function¹⁸⁾, respectively.

The calculated stopping power and straggling are summarized in the effective charges, $Z_{\text{eff},s}$, and $Z_{\text{eff,st}}$, respectively, as follows:

$$Z_{\text{eff},s} = \{S/S_p\}^{1/2}, \quad Z_{\text{eff,st}} = \{\Omega^2/\Omega_p^2\}^{1/2}. \quad (3)$$

In the above, S_p and Ω_p^2 denote the corresponding quantities for a proton with the equivalent velocity.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this section, using the wave packet model, we show the calculated results of the electronic stopping power and the straggling for H_2^+ , H_3^+ , $2H^+$, $3H^+$ ions penetrating solids(C and Ag). The incident energy of those ions ranges from 1 keV/amu to 10 MeV/amu. We assume that the number of conduction electrons per atom and the r_s value are (4, 1.526) for C, and (1, 3.02) for Ag, respectively. The parameter values of inner shells on the target are tabulated in other paper²³⁾.

Figures 1-2 show the effective charges $Z_{\text{eff},s}$ of H_2^+ and $2H^+$ ions in three orientations, and of H_3^+ and $3H^+$ ions in the spherical orientation, respectively. In these figures, the solid line, the dashed line, and the dot-dashed line stand for the SPHER, the PARA, the PERP orientations for a H_2^+ or $2H^+$ ion. The solid square stands for the

$Z_{\text{eff},s}$ data for the 9.6 MeV/amu SPHER H_2^+ ion²⁴⁾. The dot-dot-dashed line indicates the spherical orientation for a H_3^+ or 3H^+ ion. The solid circle is the experimental $Z_{\text{eff},s}$ data for the SPHER H_3^+ with the kinetic energy of 9.6 MeV/amu²⁵⁾. Both data are in good agreement with the calculated ones. From figs. 1-2, the following characters can be found: (i) A strong molecular-orientation dependence of $Z_{\text{eff},s}$ of H_2^+ is found especially at the specific energy less than 100 keV/amu. It tends to vanish at high energies. (ii) In the PERP and SPHER H_2^+ cases, $Z_{\text{eff},s}$ depends very weakly on the velocity, and its variation between 1 keV/amu and 10 MeV/amu is less than 0.15. On the contrary, the variation of $Z_{\text{eff},s}$ of the PARA H_2^+ amounts to 0.4 for C, and 0.3 for Ag. (iii) The variation of $Z_{\text{eff},s}$ of the SPHER H_3^+ is about 0.2 for two targets. (iv) For Ag targets, $Z_{\text{eff},s}$ of the PAPA H_2^+ is almost greater than unity even at low energies, as is a remarkable contrast to C target. (v) Regarding 2H^+ , the above comment (i) is also valid, and the orientation dependence is a bit enhanced than for H_2^+ . The energy dependence of $Z_{\text{eff},s}$ of 3H^+ is not so strong.

Figures 3-4 show the effective charge $Z_{\text{eff,st}}$ of H_2^+ and 2H^+ ions in three orientations, and H_3^+ and 3H^+ ions in the spherical orientation for C and Ag target, respectively. Here the internuclear distances of a 2H^+ and a 3H^+ are fixed to be 1.084(Å) and 0.897(Å), respectively, so that the coulomb explosion is not taken into account. The orientation dependence of $Z_{\text{eff,st}}$ is also found especially in the energy range of $E < 100$ keV/amu. Remarkable features are: (vi) For H_2^+ and H_3^+ ions, $Z_{\text{eff,st}}$ is greater than $Z_{\text{eff},s}$ in almost all cases, while for 2H^+ and 3H^+ , $Z_{\text{eff,st}}$ is smaller than $Z_{\text{eff},s}$. $Z_{\text{eff,st}}$ in this energy range changes more than $Z_{\text{eff},s}$. (vii) At high energies, $Z_{\text{eff,st}}$ converges to 1.41 for 2H^+ and H_2^+ ions, and 1.73 for 3H^+ and H_3^+ ions.

Finally, we comment on the molecular effect in the stopping and the straggling. If we set the proton incidence as a scale, we can say that the molecular effect appears only when the effective charge is greater than $(2)^{1/2}=1.414$ for 2H^+ incidence, and $(3)^{1/2}=1.732$ for 3H^+ incidence. As for the stopping, the molecular effect exists in the cases of the SPHER and PERP 2H^+ , and the SPHER 3H^+ moving in C and Ag targets over the whole energy range. In the PARA 2H^+ case, whether this effect will be or not depends on the velocity. As for the straggling, the molecular effect will be limited to the PERP and SPHER 2H^+ with $E < 100$ keV/amu, and the SPHER 3H^+ .

The paper presented the strong orientation effect in the inelastic energy loss and the straggling of H_2^+ and H_3^+ ions *in a frozen charge state* and of 2H^+ and 3H^+ ions, especially at low energies. The role of bound electrons was very important especially for low-velocity hydrogen molecules and even at high velocities they can diminish the

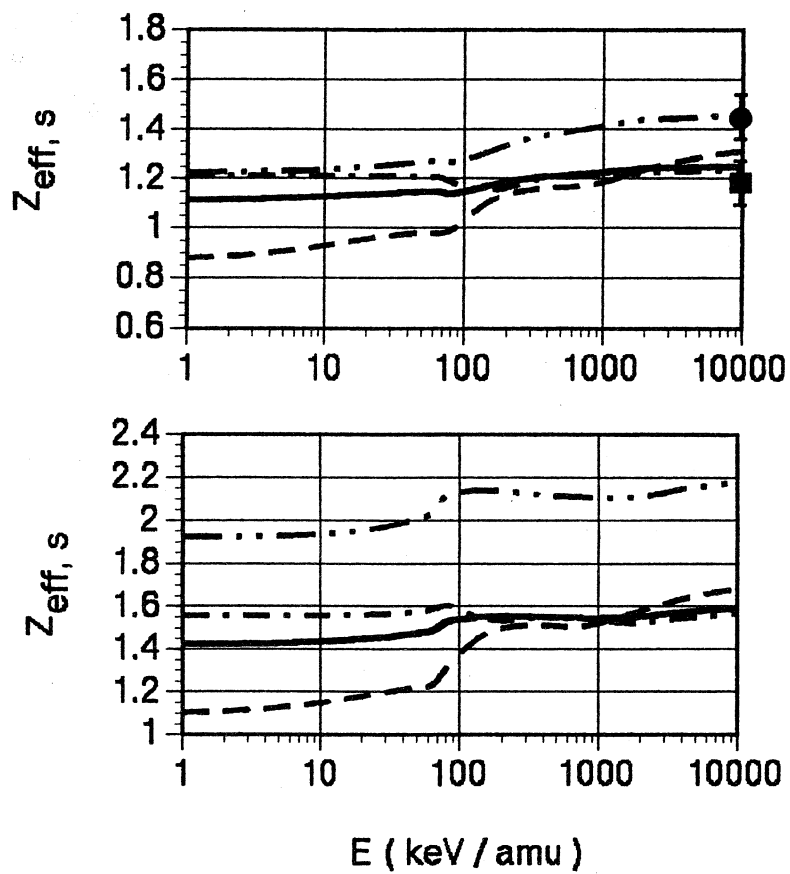


Fig. 1 by Toshiaki Kaneko

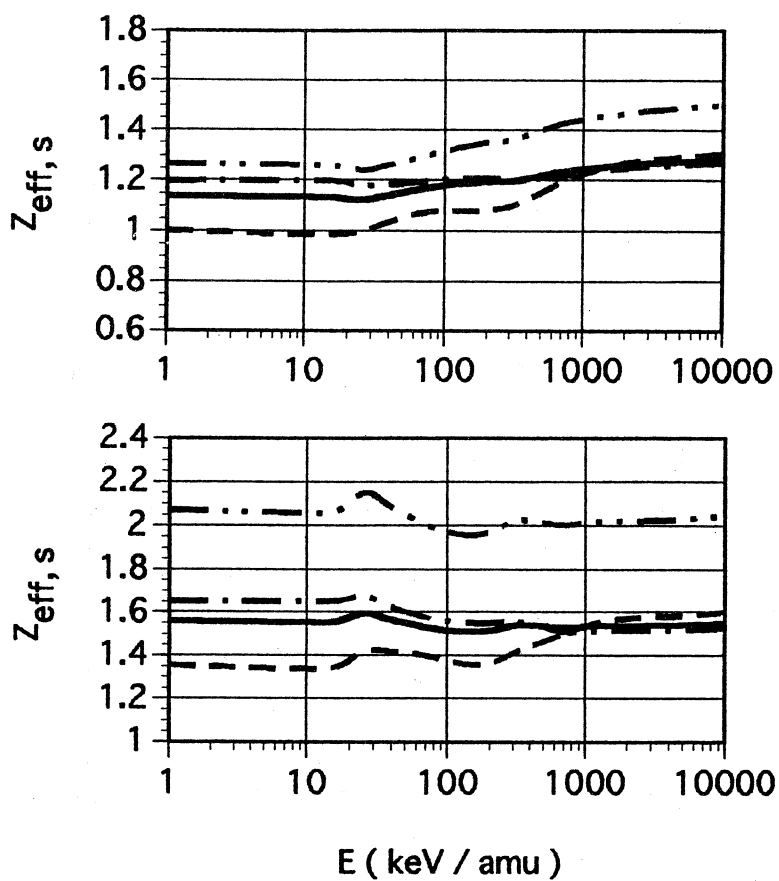


Fig. 2 by Toshiaki Kaneko

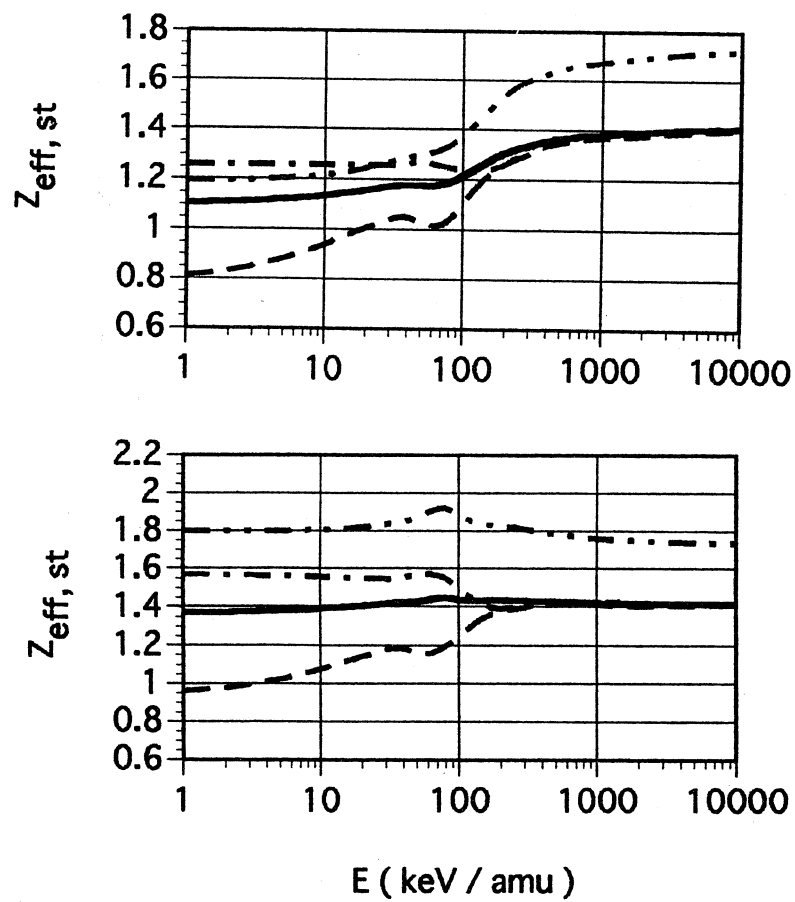


Fig. 3 by Toshiaki Kaneko

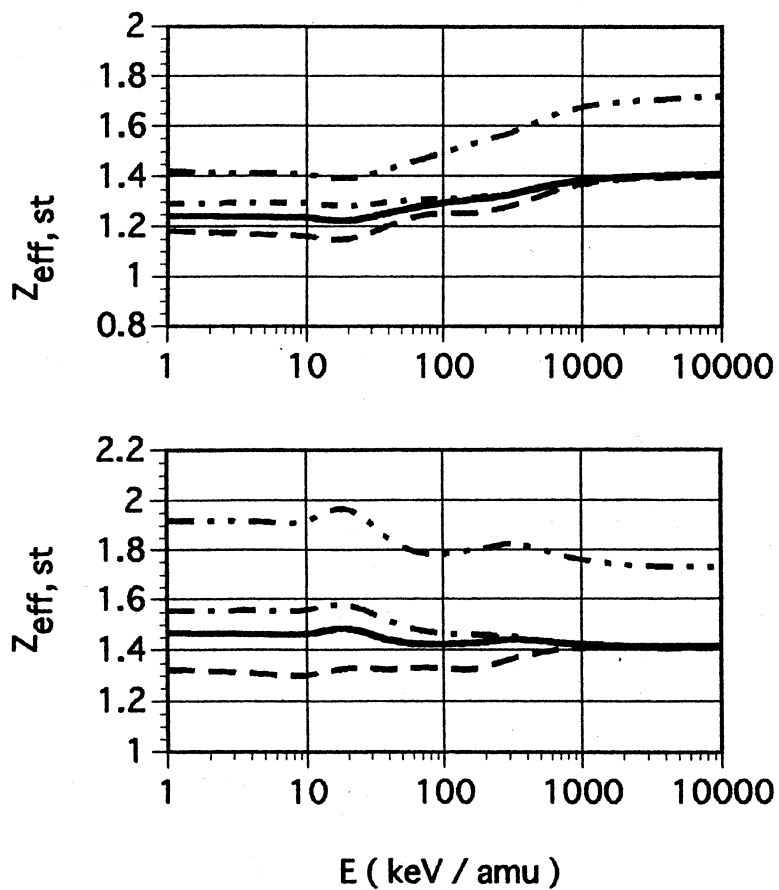


Fig. 4 by Toshiaki Kaneko

effective charge by 0.3-0.4 per electron. We would like to expect that by combining the measurement of charge-state fraction, researches on the stopping of molecular and cluster ions give information on the alignment effects and on the screening charge.

ACKNOWLEDGMENT

The author would sincerely like to appreciate a grant from Electric Technology Research Foundation of Chugoku.

REFERENCES

- 1) M.J.Gaillard. et al., Phys.Rhys.Rev.A16,2323(1977).
- 2) M.J.Gaillard, J.C.Poizat, and J.Remillieux, Phys.Rev.Lett.41,159(1978).
- 3) N.Cue et al., Phys.Rev.Lett 42,959(1979).
- 4) W.Brandt, A.Ratkowski, and R.H.Ritchie, Phys.Rev.Lett.33,1325(1974).
- 5) Z.Vager and D.S.Gemmell, Phys.Rev.Lett.37,1352(1976).
- 6) E.P.Kanter et al., Phys.Rev.A 20,834(1979).
- 7) D.S.Gemmell, Nucl.Instr.Meth.194,255(1982),Chem.Phys.80,301(1980).
- 8) D.S.Gemmell et al., Phys.Rev.Lett.34,1420(1975).
- 9) N.R.Arista, Phys.Rev.B 18,(1978).
- 10) N.R.Arista and A.Gras-Marti, J.Phys:Cond.Matter 3,7931(1991).
- 11) G.Basbas and R.H.Ritchie, Phys.Rev.A 25,1943(1982).
- 12) N.Cue et al., Phys.Rev.Lett.45,613(1980).
- 13) J.C.Eckardt et al., J.Phys.C 11,L851(1978).
- 14) R.Levi-Setti, K.Lam and T.R.Fox, Nucl.Instr.Meth.194,281(1982).
- 15) H.Ogawa et al., Phys.Rev.B43,11370(1991).
- 16) H.Ogawa et al., Phys.Lett.A167,487(1992).
- 17) H.Ogawa et al., Nucl.Instr.Meth.in Phys.Res.B82,80(1993).
- 18) Toshiaki Kaneko, Phys.Rev.A43,4780(1991), Phys.Rev.A49,2681(1994).
- 19) T. Kaneko, Phys.Rev.A51,535(1995).
- 20) G.D.Carney and R.N.Porter, J.Chem.Phys.65,3547(1976).
- 21) J.Lindhard, and A.Winther, K.Dan.Vidensk.Selsk.Mat.Fys.Medd.34(no.4),1(1964).
- 22) Toshiaki Kaneko, Phys.Rev.A40,2188(1989);Phys.Status Solidi B 156,49(1989).
- 23) Toshiaki Kaneko, At.Dat.Nucl.Dat.Tab.53,271(1993).
- 24) Y.Suzuki et al., Phys.Rev.A50,3533(1994).
- 25) Y.Suzuki et al., Phys.Rev.A51,3868(1995).

180° 低速イオン散乱の 計算機シミュレーションを用いた Ni(110) 表面構造解析

理学部応用物理学科 竹 内 渉

Ni(110) 表面における緩和が 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) に基づいている ACOCT コードを用いた計算機シミュレーションが 1.5 keV の He⁺ イオンを Ni(110) 表面の $[1\bar{1}2]$ 方向に入射させた場合に行われた。180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果において, 第 1 と第 2 層間距離の 5 % の緩和値の変化に対し, 強度のピーク位置は 1° 程度変化することが判明した。

1. はじめに

結晶表面構造解析, たとえば表面緩和や表面再構成等の解析は, 入射エネルギーとして keV 領域の低速イオン散乱 (low energy ion scattering; LEIS) [1], 100 keV 領域の中速イオン散乱 (medium energy ion scattering; MEIS) [2], MeV 領域の高速イオン散乱 (high energy ion scattering; HEIS) [3] に分類されるイオン散乱分光法を用いて行うことができる。そのうちの 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。しかしながら, 両効果の共存, 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ためである。

散乱角 θ_L が 180° である LEIS の場合, 入射と出射軌道はほぼ同じであるから, 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。したがって, 結晶表面における複数原子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) [4,5] とその変形, すなわち CAICISS (coaxial ICISS) [6,7], ALICISS (alkali-ion ICISS) [8-10] および NICISS (neutral ICISS) [9-13] 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° 後方散乱強度において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効果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効果により生じる。

Ni(110) 表面における第 1 層 Ni 原子と第 2 層 Ni 原子との第 1 層間距離はバルク層間距離よ

りも MEIS [14,15] や HEIS [16] の解析では 4 % あるいは 5 %, LEED [17-19] 解析では 8 % から 10 % 収縮しており, 第 2 層 Ni 原子と第 3 層 Ni 原子との第 2 層間距離は MEIS[14,15] や HEIS [16] の解析ではほとんど緩和していなく, LEED [17-19] 解析では 3 % あるいは 4 % 伸びていると報告されている。このように Ni(110) 表面の緩和値は MEIS や HEIS のイオン散乱と LEED との測定手法の違いにより異なっている。

Niehus グループ [20] は, 1.5 keV の He^+ イオンを Ni (110) 表面の $[1\bar{1}2]$ 方向に入射させた場合 (図 1), 180° He NICISS 強度の入射角 α 依存を観測している。図 2 で示されている彼等の実験結果では, 3 つのピークが生じており, ピーク I, II および III の最大強度に相当する入射角, すなわちピーク位置 α_m は, それぞれ 14° , 49° および 71° である。また, 図 3 で表されている 180° 後方散乱強度の概略的軌道において, ピーク I は第 1 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が隣接第 1 層 Ni 原子の中央に来る軌道, ピーク II は第 1 層と第 2 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子がそれぞれ第 2 層と第 3 層 Ni 原子の中央に来る軌道, ピーク III は第 1 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が第 3 層 Ni 原子の中央に来る軌道により生じていると報告されている。前記されているように, 180° NICISS 強度の実験結果を解析すれば表面構造を定量的に評価できるため [21,22], 2 体間衝突近似 (BCA) に基づき原子衝突を 3 次元的に取り扱っている ACOCT コード [23,24] を用いて実験データを解析し, Ni(110) 表面構造を調べる。

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 [23, 24]。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 コードでは用いている。

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 [25] を導入した Thomas-Fermi 型の Molière 近似 [26] 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 [27] を使用して計算されている。いまの ACOCT コードでは, Ni(110) 表面における熱振動の非等方性は, 表面に対する垂直方向の表面 Debye 温度 225 K [28] と平行方向の表面 Debye 温度 325 K [16] を用いて考慮されている。

ここで, 衝突時間と標的原子の熱振動周期との差に注目しなければならない。1.5 keV の He^+ イオンを Ni(110) 表面の $[1\bar{1}2]$ 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関与する 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。したがって、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され [21,22,29-31], この仮定がいまの ACOCT コードに導入されている。

180° 後方散乱強度の統計誤差を小さくするため、いまの ACOCT コードは入射粒子が Ni(110) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 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。それは、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 $\theta < 180^\circ$ 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 1.5 keV の He⁺ 希ガスイオンを採用した 180° ICISS は散乱過程において高い中性化を経験するが、180° NICISS 強度の実験データを解析するため、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

結晶表面における第 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 [7,21,22,23]。それゆえ、第 1 層 Ni 原子から第 7 層 Ni 原子までの 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。Niehus グループ [20] の実験では、検出器の受けの半角 Δ は 0.75° にしてあるが、後方散乱強度の統計誤差を小さくするため、ACOCT コードでは Δ は 3.0° であるとしてシミュレートされている。

最大強度が観測される入射角、すなわちピーク位置 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。遮蔽距離 a として、Firsov 遮蔽距離 a_F を用いる Molière ポテンシャルはイオンと原子との相互作用を過大評価するため、 $a = C_A \times a_F$ と定義されている C_A を導入し、 C_A を 1 よりも減少させている。180° He NICISS 強度の入射角依存の実験結果 [20] (図 2) におけるピーク I は、第 1 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端が隣接第 1 層 Ni 原子に来る軌道により生じていると報告されていることから、ピーク I は緩和に影響されないと考えられる。したがって、イオン-原子間ポテンシャルを簡単に決定できる 2 原子散乱モデル (two-atom scattering model; TWASM) [29,31] を用いて、計算結果におけるピーク I のピーク位置 α_m が実験結果における $\alpha_m = 14^\circ$ に等しくなるように、 C_A を変化させて適切なポテンシャルを求めると、 $C_A = 0.70$ であることが判明した。Niehus グループ [20] は、簡単なシミュレーションにおいて $C_A = 0.60$ の値を用いているため、いまの ACOCT コードで採用される $C_A = 0.70$ は妥当な値であると思われる。

図 4 は緩和していない Ni(110) 表面における 180° He 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 Ni 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 Ni 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、 α は Ni(110) 表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向から測られている入射角である。実験結果 (図 1) と同様に ACOCT 結果においても、3 つのピークが生じている。しかしながら、ACOCT

結果のピーク II が $\alpha_m = 49^\circ$ と $\alpha_m = 53^\circ$ のダブルピークであることが実験結果と異なっている。ACOCT 結果のピーク III の α_m は実験結果のそれと同様に 71° である。ACOCT 結果のピーク II が、なぜダブルピークを生じているかを調べるために、各 Ni 原子層毎の 180° He NICISS 強度への寄与が図 5 で示されている。ピーク I は主に第 1 層 Ni 原子からの 180° 散乱によるが、第 2 層 Ni 原子からの 180° 散乱にもよることがわかる。ピーク II のダブルピークは主に第 4 層 Ni 原子からの 180° 散乱と第 2 層および第 3 層 Ni 原子からの 180° 散乱、ピーク III は主に第 4 層と第 5 層 Ni 原子からの 180° 散乱によることが判明する。これらの各 Ni 原子層からの 180° 散乱をより詳細に明らかにするため、 180° 散乱の概略的軌道が図 6 で表されている。ピーク I は第 1 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が隣接第 1 層と第 2 層 Ni 原子に来る軌道、ピーク II は第 1 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が第 2 層 Ni 原子に来る軌道、第 2 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が第 3 層 Ni 原子に来る軌道、および第 1 層と第 3 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた粒子 He が第 4 層原子に来る軌道により生じている。さらに、ピーク III は第 1 層と第 2 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が第 4 層 Ni 原子に来る軌道、および第 2 層と第 3 層 Ni 原子のシャドーコーンの周端でフォーカスされた He 粒子が第 5 層 Ni 原子に来る軌道により出現している。もし第 1 や第 2 層間距離が縮んだり、あるいは伸びたりすれば、すなわち第 1 層や第 2 層 Ni 原子の位置が変化すれば、ピーク II と III の強度プロフィールに影響するであろうと推測される。例えば、第 1 層間距離が伸びると第 2 層と第 4 層 Ni 原子からの 180° 散乱軌道によりピーク II の α_m は大きくなり、第 1 層間距離が縮むと第 2 層と第 4 層 Ni 原子からの 180° 散乱軌道によりピーク II の α_m は小さくなると考えられる。以下では、ピーク II と III を生じる入射角 $\alpha = 40^\circ$ から $\alpha = 80^\circ$ の間における 180° He NICISS 強度プロフィールに着目する。

最初に、第 2 層間距離は緩和していない、すなわち $\Delta d_{23}/d_B = 0\%$ と仮定し、第 1 層間距離の緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ のみを変化させて Ni(110) 表面における 180° He NICISS 強度の入射角依存をシミュレートする。図 7 は、第 1 層間距離の緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ が 5% 伸びた ($\Delta d_{12} = +0.06 \text{ \AA}$) の場合の ACOCT 結果を示している。第 1 層間距離が伸びたため、ピーク II の α_m は 50° となり、図 8 で示された $\Delta d_{12}/d_B = 0\%$ の α_m よりも 1° 大きくなっている。ピーク III の α_m は 71° である。図 9 は、第 1 層間距離の緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ が 5% 収縮した ($\Delta d_{12} = -0.06 \text{ \AA}$) 場合の ACOCT 結果を表している。ピーク II の α_m は 49° であり、表面緩和していない場合と一致しているが、ダブルピークは消滅し、図 10 の実験結果と同様に $\alpha = 52^\circ$ 近傍においてピークの肩が現れている。ピーク III の α_m は 71° である。この場合の ACOCT 結果は実験結果に比較的似かよった強度のプロフィールを示している。第 1 層間距離の緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ が 10% 収縮した ($\Delta d_{12} = -0.12 \text{ \AA}$) の場合の ACOCT 結果が図 11 に示されている。ピーク II の α_m は 48° となり、 $\Delta d_{12}/d_B = 0\%$ の α_m よりも 1° 小さくなっている。また、ピーク III の α_m は 71° である。第 1 層間距離がさらに大きく収縮した $\Delta d_{12}/d_B = -15\%$ ($\Delta d_{12} = -0.18 \text{ \AA}$) の場合の ACOCT 結果が図 12 で表

されている。ピーク II の α_m は 48° であり, $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ の α_m に等しい。ピーク III の α_m は 71° である。

上記で議論した表面緩和によるピーク II と III のピーク位置 α_m の変化をより明らかにするために, α_m が表 1 で数値化されて表されている。第 1 層間距離の緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ が伸びるとピーク II の α_m は大きくなっており, $\Delta d_{12}/d_B$ が収縮するとピーク II の α_m は小さくなっている。なぜなら, ピーク II における第 2 層と第 4 層 Ni 原子から 180° に散乱される軌道が第 1 層 Ni 原子の位置の変化により影響されるからである。ピーク III の α_m は $\Delta d_{12}/d_B$ の緩和値の変化には依存していない。それは, 図 6 からわかるように, ピーク III を生じる第 4 層や第 5 層 Ni 原子から 180° に散乱される軌道は第 2 層や第 3 層 Ni 原子にも影響されるので, 第 1 層 Ni 原子の位置の変化による影響が顕著に現れていなく, $\Delta d_{12}/d_B$ の緩和値の変化はピーク III の α_m に関与しないためである。

第 2 層間距離の緩和をも考慮した図 13 は, $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ ($\Delta d_{12} = -0.12\text{\AA}$) かつ $\Delta d_{23}/d_B = +5\%$ ($\Delta d_{23} = +0.06\text{\AA}$) の値を ACOCT コードに用いて 180° He NICISS 強度の入射角依存をシミュレートした結果を示している。この場合のピーク II の α_m は 49° であり, $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ かつ $\Delta d_{23}/d_B = 0\%$ の ACOCT 結果におけるピーク II の α_m よりも 1° 大きくなっている。なぜなら, 第 2 層間距離が伸びたことによる第 4 層 Ni 原子からの 180° 散乱のため, ピーク II の α_m は大きくなる。ピーク III の α_m は 71° である。この場合の ACOCT 結果も図 10 の実験結果に比較的似た強度プロファイルを示している。

ACOCT 結果における強度の統計誤差を度外視すれば, $\Delta d_{12}/d_B = -5\%$ かつ $\Delta d_{23}/d_B = 0\%$ の場合 (図 9) のピーク II と III の強度プロファイルは $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ かつ $\Delta d_{23}/d_B = +5\%$ (図 13) のそれらと比べてほとんど同じ傾向を示している。このことは, ピーク II と III を生じる主な寄与は第 3 層, 第 4 層および第 5 層 Ni 原子からの 180° 散乱であるために, 第 1 層と第 3 層 Ni 原子との層間距離 $\Delta d_{13}/d_B$ ($= \Delta d_{12}/d_B + \Delta d_{23}/d_B$) に着目すると, $\Delta d_{12}/d_B = -5\%$ かつ $\Delta d_{23}/d_B = 0\%$ である $\Delta d_{13}/d_B = -5\%$ は $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ かつ $\Delta d_{23}/d_B = +5\%$ である $\Delta d_{13}/d_B = -5\%$ に等しいからである。したがって, Ni(110) 表面における 180° He NICISS 強度の入射角依存の今回の ACOCT 結果を実験結果と比較して, 第 1 層間距離は 5% 収縮し, かつ第 2 層間距離は緩和していない場合と, 第 1 層間距離は 10% 収縮し, かつ第 2 層間距離は 5% 伸びている場合との両者を区別することはできない。すなわち, Ni(110) 表面における今回の ACOCT 結果による緩和値を MEIS や HEIS の解析結果あるいは LEED の解析結果のそれらと比較し, どの解析結果と一致しているかを検討することはできない。しかしながら, 第 1 層間距離と第 2 層間距離の緩和値を 5% 毎の変化でなく, さらに小さい, 例えば 1% 毎に変化させて 180° He NICISS 強度の入射角依存性をシミュレートすれば, より定量的に Ni(110) 表面構造を解析できるであろう。

4. むすび

Ni(110) 表面における第 1 層間距離はバルク層間距離よりも MEIS や HEIS の解析では 3 % あるいは 4 %, LEED 解析では 8 % から 10 % 収縮していると, 第 2 層間距離は MEIS や HEIS の解析ではほとんど緩和していなく, LEED 解析では 3 % あるいは 4 % 伸びていると報告されている。Ni(110) 表面の緩和値は, MEIS や HEIS の解析結果と LEED 解析結果間で異なっているために, 定量的な表面構造解析を提供する 180° NICISS 強度の入射角依存の実験結果を ACOCT コードを用いてシミュレートした。その結果, 第 1 層間距離と第 2 層間距離をバルク層間距離に対して 5 % 毎に変化させた場合, ピーク位置は 1° 程度変化するために, それらの層間距離をさらに僅かずつ, 例えば 1 % 毎に変化させると, Ni(110) 表面構造をより定量的に解析できる可能性がある。

参考文献

- [1] H. Niehus, W. Heiland and E. Taglauer, Surf. Sci. Rep. 17 (1993) 213.
- [2] R.M. Tromp, in : Practical Surface Analysis, 2nd ed. , vol. 2 : Ion and Neutral Spectroscopy, Eds. D. Briggs and M.P. Seah (John Wiley & Sons, Chichester, 1992) ch. 10.
- [3] G. Götz and K. Gärtner (Eds.), High Energy Ion Beam Analysis of Solids (Akademie-Verlag, Berlin, 1988).
- [4] M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) L829.
- [5] M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. B2 (1984) 374.
- [6] M. Katayama, E. Nomura, N. Kanekama, H. Soejima and M. Aono, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 857.
- [7] M. Aono, M. Katayama, E. Nomura, T. Chasse, D. Choi and M. Kato, Nucl. Instr. and Meth. B37/38 (1989) 264.
- [8] H. Niehus and G. Comsa, Surf. Sci. 152/153 (1985) 93.
- [9] H. Niehus and G. Comsa, Nucl. Instr. and Meth. B15 (1986) 122.
- [10] H. Niehus, J. Vac. Sci. Technol. A5 (1987) 751.
- [11] H. Niehus, Surf. Sci. 166 (1986) L107.
- [12] H. Niehus, Nucl. Instr. and Meth. B33 (1988) 876.
- [13] R. Spitzl, H. Niehus and G. Comsa, Rev. Sci. Instr. 61 (1990) 760.
- [14] J.F. van der Veen, R.M. Tromp, R.G. Smeenk and F.W. Saris, Surf. Sci. 82 (1979) 468.

- [15] E. Tornqvist, E.D. Adams, M. Copel, T. Gustafsson and W.R. Graham, J. Vac. Sci. Technol. A2 (1984) 939.
- [16] R. Feidenhans'l, J.E. Sorensen and I. Stensgaard, Surf. Sci. 134 (1983) 329.
- [17] Y. Gauthier, R. Baudoin, Y. Joly, C. Gaubert and J. Rundgren, J. Phys. C17 (1984) 4547.
- [18] D.L. Adams, L.E. Petersen and C.S. Sorensen, J. Phys. C18 (1985) 1753.
- [19] M.L. Xu and S.Y. Tong, Phys. Rev. B31 (1985) 6332.
- [20] M. Voetz, H. Niehus, J. O'Connor and G. Comsa, Surf. Sci. 292 (1993) 211.
- [21] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. B72 (1992) 363.
- [22] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. B84 (1994) 443.
- [23] Y. Yamamura and W. Takeuchi, Nucl. Instr. and Meth. B29 (1987) 461.
- [24] Y. Yamamura and W. Takeuchi, Research Report IPPJ-848, Institute of Plasma Physics, Nagoya University, Japan (1987).
- [25] O.B. Fisov, Sov. Phys. JETP 6 (1958) 534.
- [26] G. Molière, Z. Naturforsch. 2a(1947) 133.
- [27] D.S. Gemmell, Rev. Mod. Phys. 46 (1974) 129.
- [28] D.P. Jackson, Surf. Sci. 43 (1974) 431.
- [29] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Meth. B2 (1984) 336.
- [30] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Surf. Sci. 169 (1986) 365.
- [31] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Surf. Sci. 277 (1992) 351.
- [32] Y. Wang, M. Shi and J.W. Rabalais, Nucl. Instr. and Meth. B62 (1992) 505.

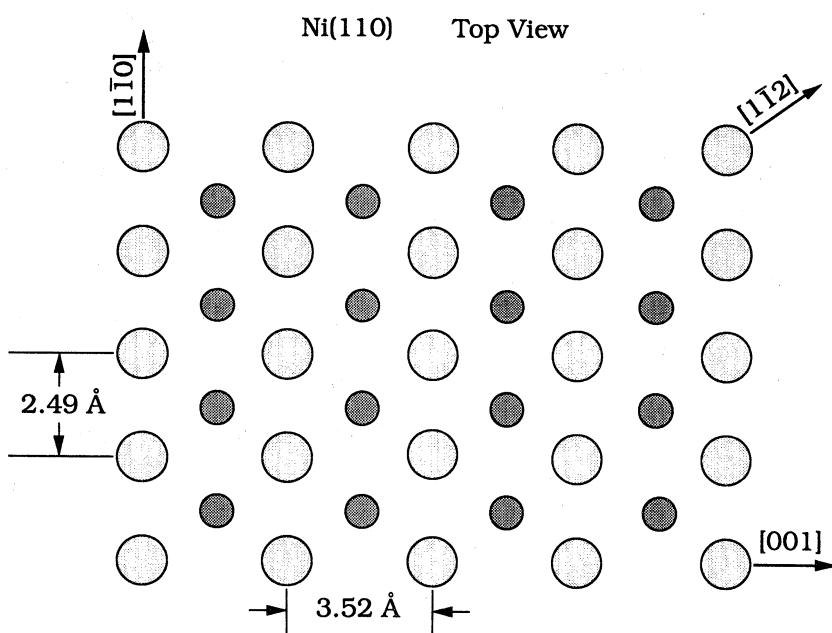


図1 Ni(110)表面の top view。大きな丸は第1層, 第3層, ...と奇数層 Ni 原子を, 小さな丸は第2層, 第4層, ...と偶数層 Ni 原子を表す。

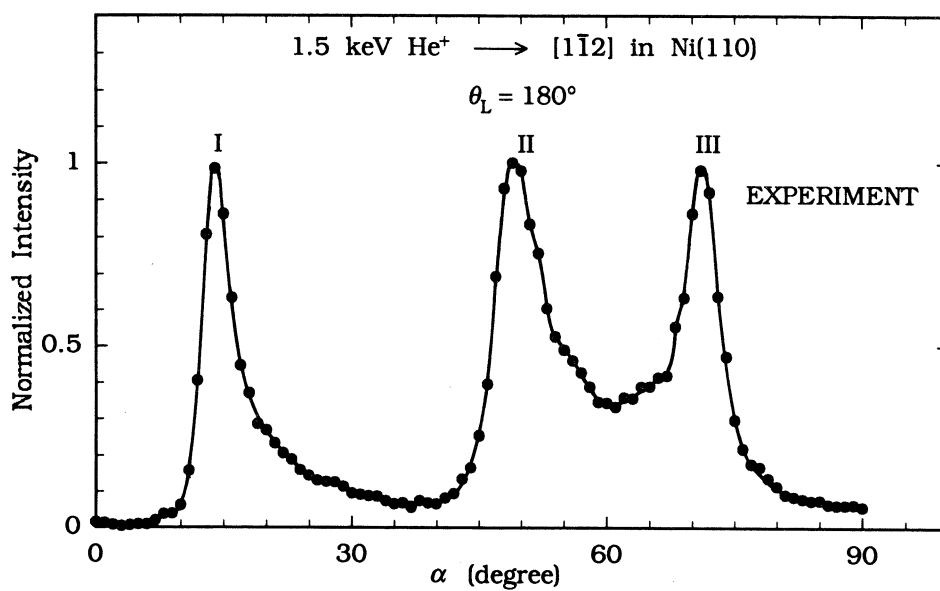


図2 Ni(110)表面における 180° He NICISS 強度の入射角依存の実験結果 [20]。

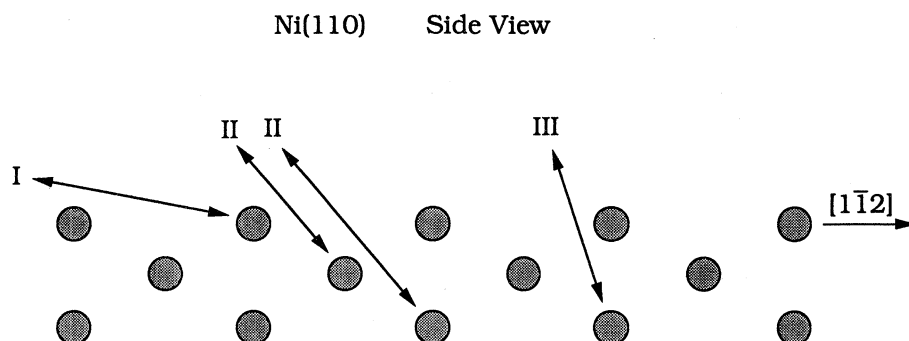


図 3 Niehus グループ [20] による Ni(110) 表面から 180° に後方散乱される He 粒子の概略的軌道。

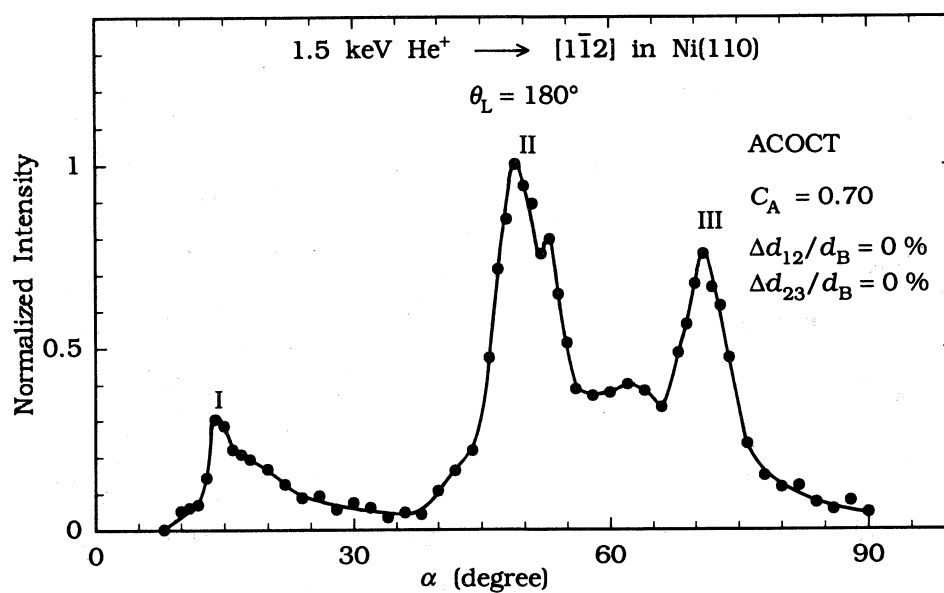


図 4 Ni(110) 表面における 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果。この場合, 表面緩和は考慮されていない。

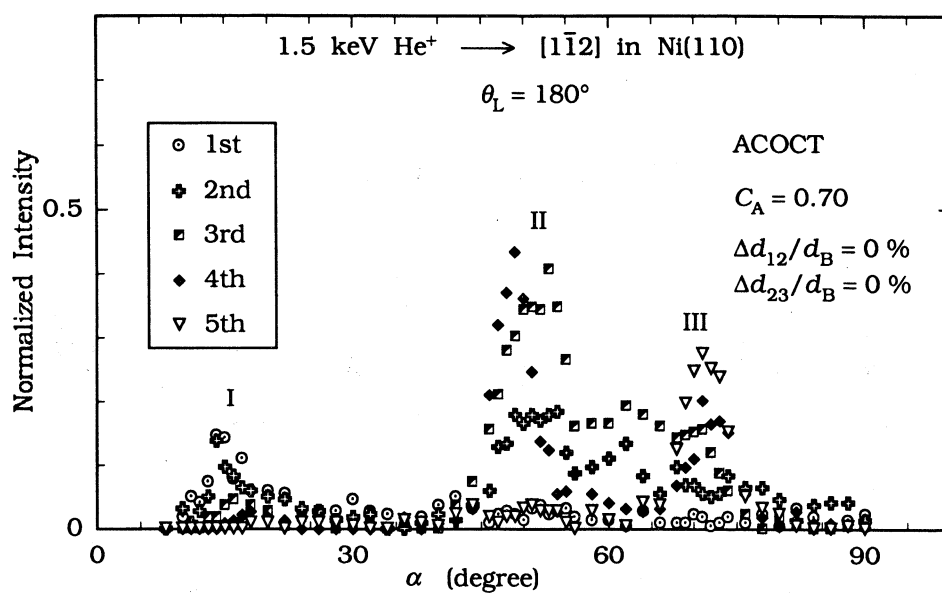


図5 ACOCT コードを用いた Ni(110) 表面における各 Ni 原子層からの 180° He NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果。

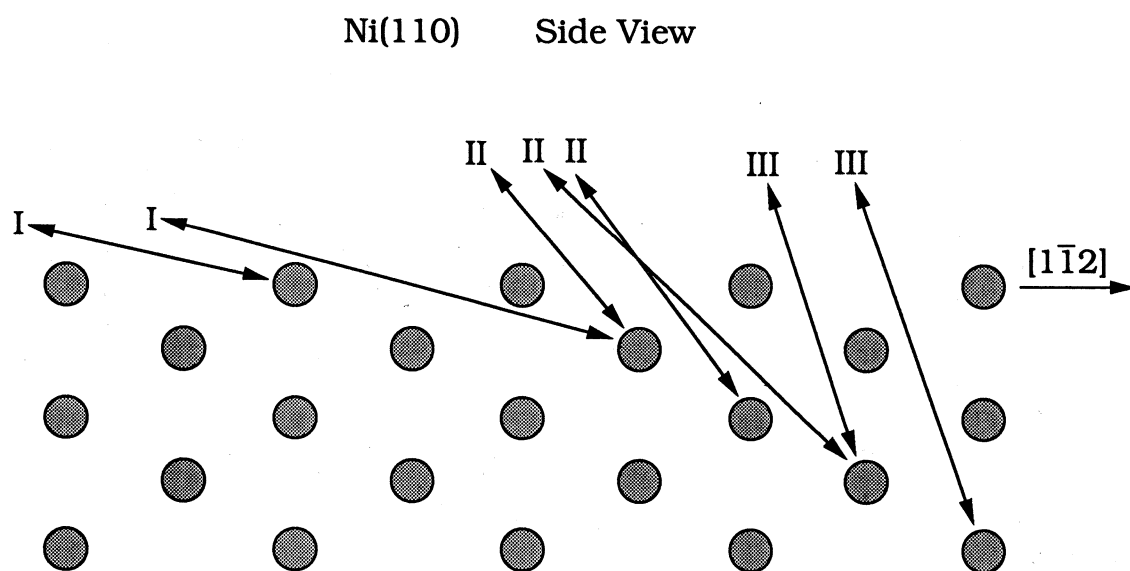


図6 ACOCT 結果による Ni(110) 表面から 180° に後方散乱される He 粒子の概略的軌道。

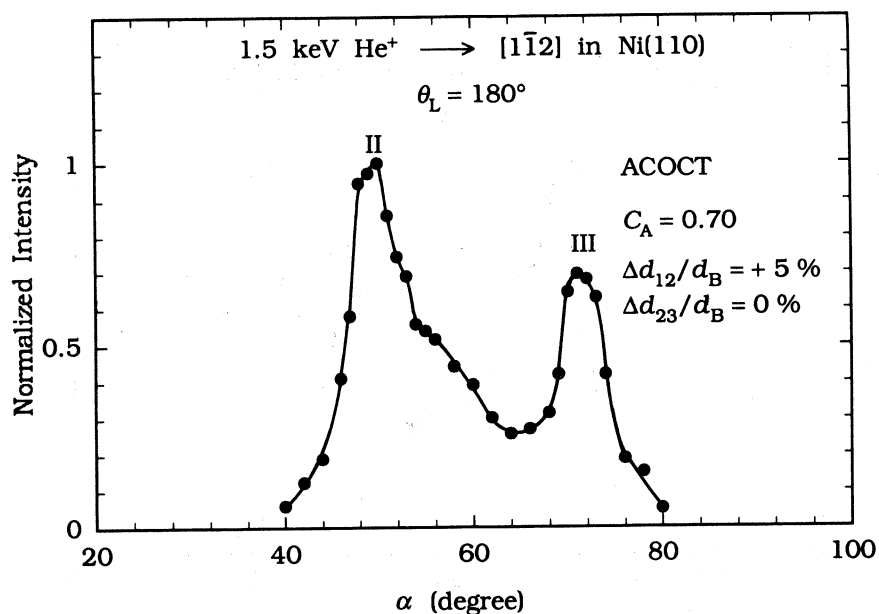


図7 ACOCT コードで Ni(110) 表面における第 1 層間距離の緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = +5\%$ を用いた場合, 入角射 α に対する 180° He NICISS 強度のシミュレーション結果。

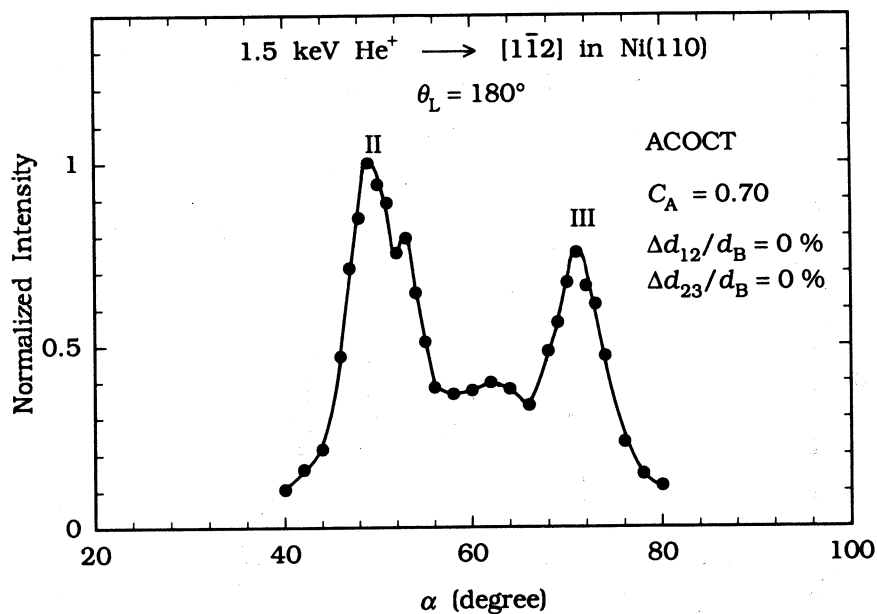


図8 Ni(110) 表面において表面緩和を考慮していない場合の 180° He NICISS 強度の入射角依存の ACOCT 結果。

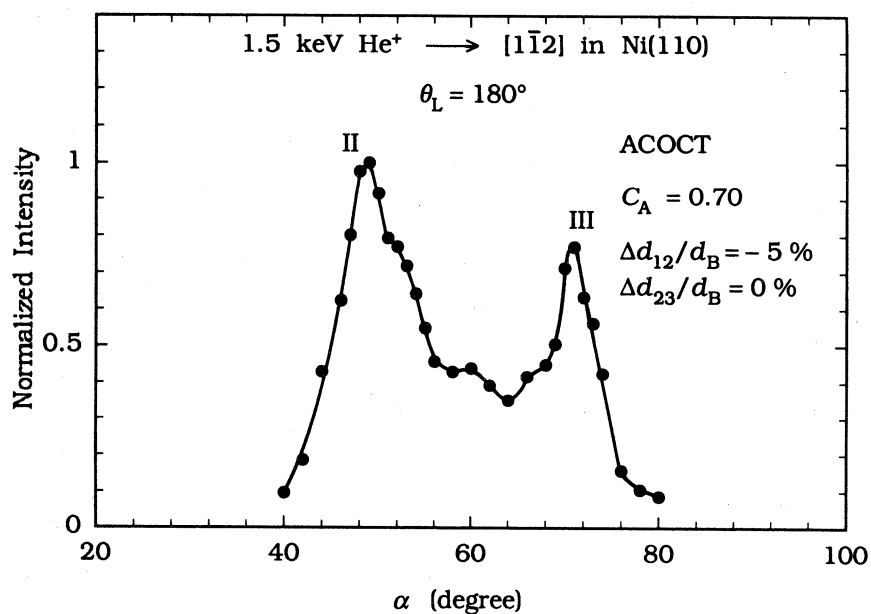


図9 Ni(110)表面における第1層間距離の緩和値が $\Delta d_{12}/d_B = -5\%$ である場合, ACOCTコードを用いて得た 180° He NICISS強度の入射角依存のシミュレーション結果。

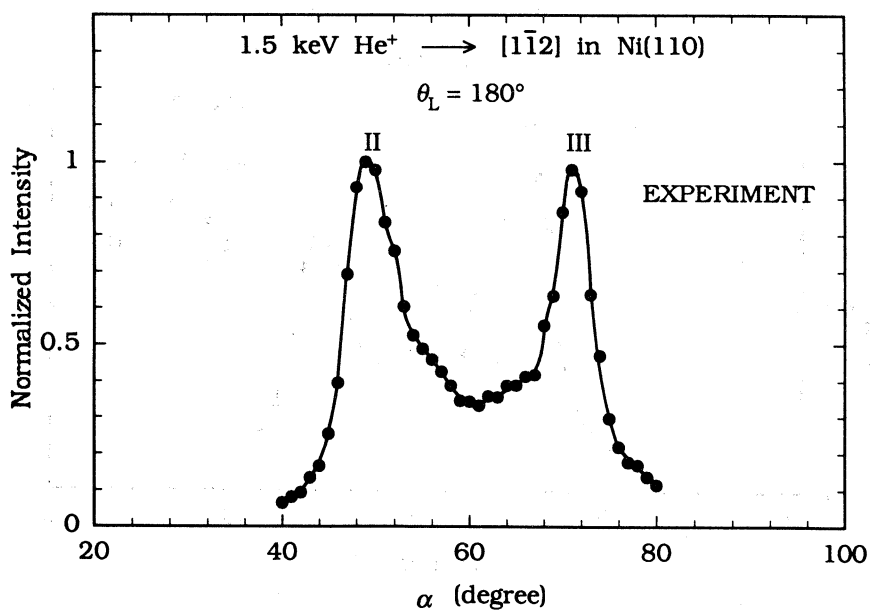


図10 入射角 $\alpha = 40^\circ$ から 80° までの範囲におけるNi(110)表面からの 180° He NICISS強度の入射角依存の実験結果 [20]。

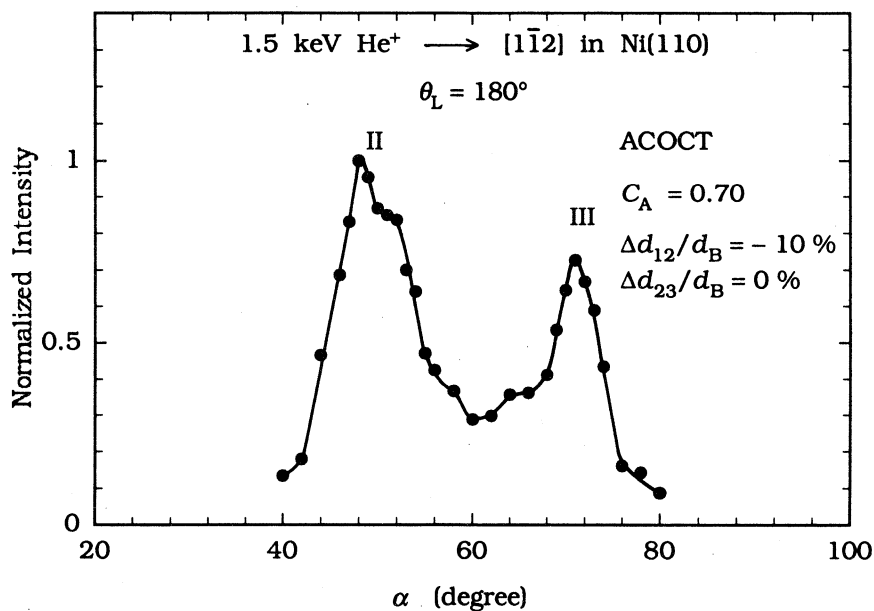


図 11 ACOCT コードで Ni(110) 表面における第 1 層間距離の緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ を用いた場合, 入射角 α に対する 180° He NICISS 強度のシミュレーション結果。

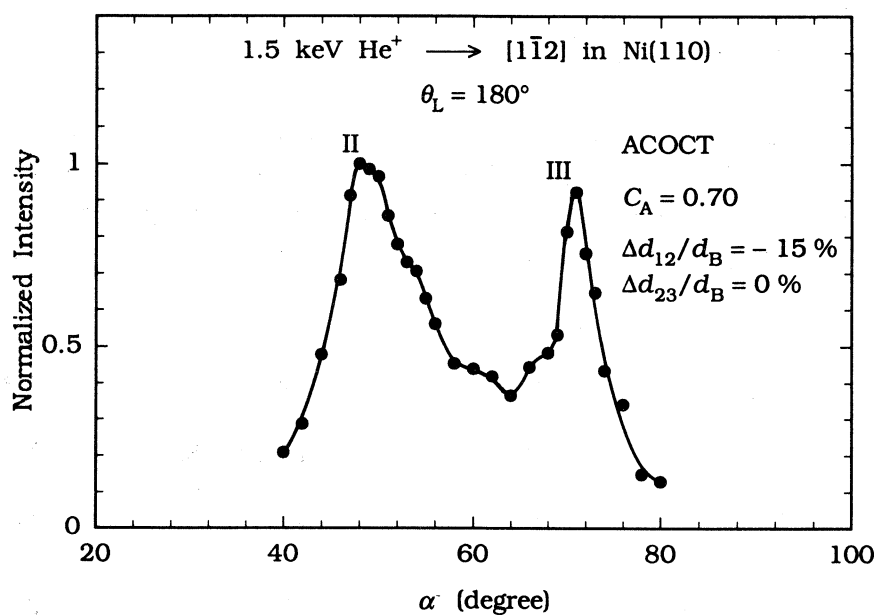


図 12 Ni(110) 表面における第 1 層間距離の緩和値が $\Delta d_{12}/d_B = -15\%$ である場合, ACOCT コードを用いて得た 180° He NICISS 強度の入射角依存のシミュレーション結果。

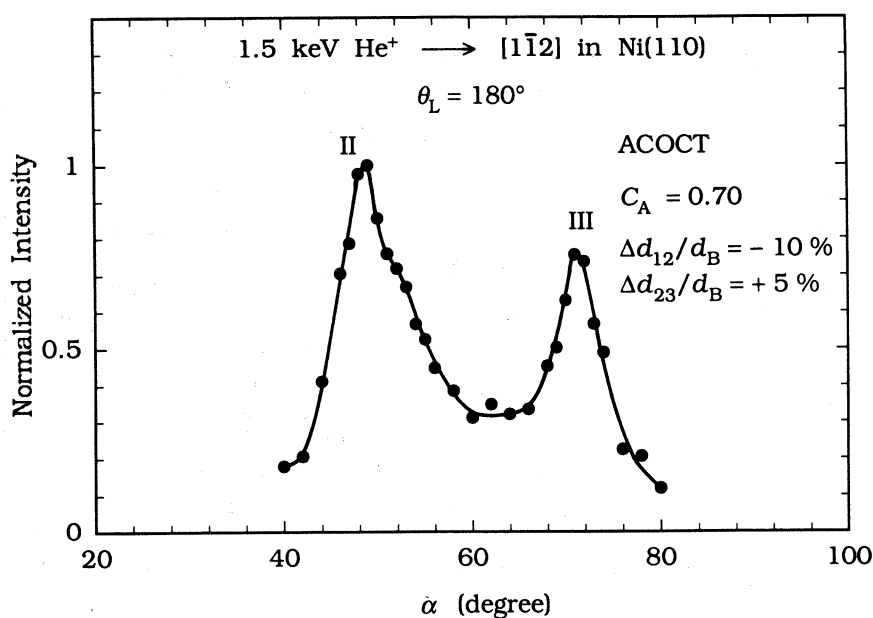


図 13 ACOCT コードで Ni(110) 表面における第 1 層間距離の緩和値として $\Delta d_{12}/d_B = -10\%$ かつ第 2 層間距離の緩和値として $\Delta d_{23}/d_B = +5\%$ を用いた場合, 入射角 α に対する 180° He NICISS 強度のシミュレーション結果。

表 1 第 1 層間距離の緩和値 $\Delta d_{12}/d_B$ による Ni(110) 表面からの 180° He NICISS 強度におけるピーク II と III のピーク位置 α_m の ACOCT 結果。

	$\Delta d_{12}/d_B$ (%)	peak II	peak III
ACOCT	-15	48°	71°
	-10	48°	71°
	-5	49°	71°
	0	49° and 53°	71°
	+5	50°	71°
Experiment		49°	71°

結晶中に注入されたイオンの空間分布

The 2-D profiling of ions implanted into crystal

理学部応用物理学科 中 川 幸 子
S.T.NAKAGAWA

Dept. Appl. Physics, Okayama Univ. of Science, 700 Okayama, Japan.

Abstract

The lateral-profiling of B ions into crystalline Si has been developed using various tomography technics: microbeam RBS¹⁾, SEM for the cross-section²⁾, and SRP³⁾. The best resolution power of the contour map of equi-concentration lines is about $0.3\ \mu\text{m}$ at present. On the other hand the computer simulations have aimed to derive empirical predictions for the lateral distribution. For example, Ryssel et al.⁴⁾ expressed the lateral distribution of ions implanted into amorphous targets semi-analytically, by means of the depth dependence of lateral range straggling. The present concern of our work is to derive a formula describing the lateral distribution of ions implanted into crystalline targets, with the aid of a Monte-Carlo simulation in the case of light ions implanted into (100) GaAs and (100)Si. We found a simple function expressing the lateral straggling as the function of depth. It has five parameters which depend on the incident angle and look to converge as the incident angle approaches to the so-called random condition.

1. シミュレーションの意義

結晶固体中への注入イオンは当然 3 次元 (3 D) 的な分布をする。しかし従来現実に測定可能であったのは、深さ分布という 1 D 分布であり、従って理論的な予測も深さ分布に主力が注がれた。しかし、半導体デバイスの微細化の要求に伴って、横方向 (2 D) 分布のより精緻な情報が必要とされるようになり、“tomography”と呼ばれる最新の測定技術が需要に呼応して発展しつつある¹⁻³⁾。2 D 分布にも、入射イオンビームに平行な縦分布と垂直な横分布の 2 種類があるが、測定対象は主として注入断面内でのイオン濃度の縦分布であり、理論的な解析の対象も縦分布の関数表現である。(横分布はおおむね 2 D 正規分布と考えられている。) 実験の分解能の限界を考えれば、微細化を目指して実際のデバイス設計を進めていく上で、関数化のための解析は非常に意義深い。

我々がここで縦分布の問題にシミュレーションを用いる理由は、結晶中へのイオン注入を考

図 1 の縦断面中の濃度分布の様相を定量的に記述するのにも、等濃度の地点を結ぶ曲線群 (equi-concentration lines) で表わすか、濃度に関する特定の定義に従った 1 本の曲線で代表させるか、の 2 通りの方法がある。幾何的に言い替えれば、spindle 中の同芯的な殻構造を記述するか、spindle 全体の概形を定めるかである。曲線群を使った前者の立場は、2 D 分布のシステマティックな関数表現よりも、むしろ実践的なシミュレーターの開発を目指すところから来ている。

我々は、次の量に注目し後者の立場で 2 D 分布の関数表現を求めようとした。

$$\Delta R_L(z_0)^2 = \frac{\int_{z_0}^{z_0+\delta z} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x^2 + y^2) C(x, y, z)}{\int_{z_0}^{z_0+\delta z} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx C(x, y, z)}, \quad (1)$$

これは深さ $z=z_0$ で厚さ δz のスラブ内での注入イオンの横分布の揺らぎ、すなわち microscopic lateral range straggling $\Delta R_L(z_0)$ である。ここで $C(x, y, z)$ の次元は (atoms/cm³) である。この量 $\Delta R_L(z_0)$ 自体は、先に Lorentz ら⁵⁾がアモルファス物質の場合に、縦分布を表現する一つの手段として導入したもので、彼等は半ば解析的な方法から、次のような深さ依存性を提案した。

$$\Delta R_L(z') = \begin{cases} \Delta R_L \sqrt{1 + a + bz' + cz'^2}, & z' = z - R_p < 0 \\ \Delta R_L \sqrt{\exp(p + qz' + rz'^2)}, & z' = z - R_p > 0 \end{cases}, \quad (2)$$

式中の ΔR_L は、macroscopic lateral range straggling と呼ばれて、各スラブでの横分布を、一つの horizontal slab: (x, y) 面内に射影したときの面内分布の揺らぎであり次の式で定義されて、図 1 の円筒の半径を与える。

$$\Delta R_L^2 = \frac{\int_0^{R_{max}} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x^2 + y^2) C(x, y, z)}{\int_0^{R_{max}} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx C(x, y, z)}, \quad (3)$$

このマクロな代表値は、これまでも実験とシミュレーションとの比較に用いられてきた^{6,7)}。もし射影面上でのイオン濃度の分布が、軸を中心に 2 D 正規分布をするならば、 ΔR_L は濃度が最大値の 22% にまで下落する半径を意味する。

式(2)の 6 つの各パラメータ ($a, b, \dots, r$) は、用いた関数形自身の連続性と、アモルファス target 中での入射イオンの挙動を、Boltzmann 方程式を解いて決めたモーメントから、確定する。すなわち $z'=0$ における $\Delta R_L(z)$ と $\Delta R_L(z)'$ の連続性、および 1 D 分布の $\langle z^3 \rangle$, $\langle z^4 \rangle$, 横分布の

$\langle xy^2 \rangle$, $\langle x^2y^2 \rangle$, という合計 4 つのモーメントが必要条件である。

3. 結晶中へのランダム入射の可能性

式(2)の導出に当たって Ryssel はアモルファス target を想定し、横分布は正規的すなわち誤差関数であることを前提としている。この成立要件を考慮して、式(2)が結晶 target に準用できるかどうかを判断するには、次の点を確認する必要がある。それは結晶中へのイオン注入においても、入射条件（特に角度）次第ではアモルファス target への入射の場合とほぼ同様の注入分布が実際実現できるかどうか、である。仮に結晶への入射角を増やすことによって“ランダム入射”がほぼ実現できれば、結晶に注入したイオンの microscopic lateral range straggling の深さ依存性は、極限において式(2)に接続するように表わせる可能性が高いからである。

我々は、“ランダム入射”の可能性を次のようなステップで調べた。まず、

- 1) 深さ分布全体を記述するマクロな量としての、平均飛程 R_p やその揺らぎ ΔR_p , および横分布の揺らぎ ΔR_L といったマクロな値が、イオンビームの入射角 (θ, φ) の値によってどう変化するか。近似的にでもランダム入射が可能としたら、
- 2) 2D 分布を定量するために、さまざまな入射条件 (θ, φ) に対して縦分布がどう変わるか、式(2)に類した関数表現を探す。その際、任意の深さでのイオンの面内分布の揺らぎ $\Delta R_L(z)$ を深さの関数としてどう合理的に決めるかを考える⁸⁾。加えて、
- 3) (θ, φ) の変化に対して横分布がどう変わるか、また軸対称性の良否を調べる。これらのうち、2D 分布の定量化に特に重要なのは 2) と 3) である。

4. aligned incidence から random incidence への路

実際のデバイス作成条件としてはチャネリング成分を避けるために、ビームの入射方向を結晶軸に対して傾斜角 (tilt angle θ) をつけて軸チャネリングを回避したり、回転角 (twist angle φ) を加えて面チャネリングを回避することで、ランダム入射に近付けようとする。経験的には、“結晶表面の法線に対して $\varphi \sim 23.5^\circ$, $\theta = 7^\circ \sim 9^\circ$ ”が結晶へのチャネリングを避けるランダム注入条件とされている。しかしこれを一般の場合に特定するのは難しい。実際に RBS で観ても結晶への注入においてランダム方向の特定は難作業である。どんな角度から入射しても、数学的には非常に狭い高指数の面／軸チャネルが常に存在しうる為に、ランダム媒質への入射と同じ縦方向分布が観測できるかどうか、議論の余地が残る。

range parameters (R_p , ΔR_p , ΔR_L) や 2D 分布の詳細は、ACOC¹⁰⁾を基としたモンテカルロシミュレーションコードで追跡する。特に、核的阻止能の記述には局所電荷密度法から演繹した AMLJ ポテンシャルを用い、固体内部でのイオンの受ける電子的阻止能には、化合物半導体内部の電荷分布の詳細を反映した“衝突係数依存性”を考慮したものが有用である¹¹⁾。ここで扱うイオン種とエネルギーの範囲では非弾性衝突が主であり、それを記述する電子的阻止能のモデルの良否の検討は不可欠である¹²⁾。

深さ分布だけに注目するのであれば, φ の影響は θ の其れに比べて圧倒的に小さいことは Tasch らも B イオンを Si に注入した場合に述べており⁹⁾, H を GaAs に入れた場合¹⁵⁾, B を Si に入れた場合¹⁶⁾について我々も確認した。しかし φ を変えると, 入射イオンの前にはさまざまな結晶面が現われ, 面チャネリングの確率が高い。実際 B を (100) Si に $\varphi=18^\circ$ で入射すると {310} の面チャネリングが, 縦分布, 横分布共に顕著に現われる⁸⁾。これは本質的に同じ結晶構造を持つ GaAs でも同じである。従って本来は $\varphi \neq 0$ と θ の組み合わせの影響を吟味するべきである⁶⁾。

表 1 は, $\langle 100 \rangle$ 軸を基準として twist 角 $\varphi=23.5^\circ$ に固定した場合の, 平均飛程 R_p や縦分布の揺らぎ ΔR_p , および横分布の揺らぎ ΔR_L への θ の明確な影響を, シミュレーションと実験¹³⁾との一致の度合と共に示す。 θ の選択の範囲は, 100keV H イオンの GaAs $\langle 100 \rangle$ チャネリングの臨界角は Lindhard の string potential を用いたとして $\theta_c=2.3^\circ$ ¹⁴⁾ であるから, $\theta=1^\circ$ と $\theta=3^\circ$ はそれをはさむように, また $\theta=9^\circ$ ($\theta=7^\circ$) は実際的な立場から, 共に “ランダム入射が期待できる” 角度に相当する意味で上限とした。

表 1 から次の 2 点が言える。一つは R_p , ΔR_p について: θ の増加につれ, R_p は減少し ΔR_p は増加する。これはディチャネル成分が増えることを想像すれば合理的である。 θ が θ_c を越えてから R_p はほぼ一定値になる。もう一つの特徴は ΔR_L と ΔR_p の θ 依存性がはっきり異なる点で, θ が θ_c を越えてからの ΔR_L の急増は一層顕著である。これらのことから, “ $\theta > \theta_c$ はランダムの必要条件で $\theta=7^\circ \sim 9^\circ$ でランダム入射がほぼ実現する” と言えそうである^{8,15)}。

	R_p (Å)	ΔR_p (Å)	ΔR_L (Å)
Calc. $\theta=0^\circ$	9865	1406	855
$\theta=1^\circ$	8125	1473	1716
$\theta=3^\circ$	7053	1493	2808
$\theta=7^\circ$	7026	1523	2853
$\theta=9^\circ$	7002	1536	2861
Expt. [13]	8100	1570 ($\theta=7\sim 8^\circ, \varphi=18^\circ$)	

Table 1

(100) implantation: The dependence of the tilt angle ($\theta > 0$) on range parameters of 100keV H ions into (100) GaAs with $\Phi=1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ and $\varphi=23.5^\circ$, in comparison with experimental condition of "random".

4-2. 2D (横) 分布

図2の contour map は、 z 軸に垂直な GaAs の横断面 (図1の円) 内での H イオンの濃度分布をプロットしたものである。上図 ($\theta = 3^\circ$) と下図 ($\theta = 7^\circ$) は、それぞれ図3の tomography が生じるときの $z = R_p$ での横分布である。図中の細い十字線は $x=0$ と $y=0$ を示し、その交点がビームの中心に当たる。 $\theta = 3^\circ$ を超えると、異方性はやや残るものの、ビームの中心で濃度分布は最大であり軸対称性はまず良い。分布の正規性も一応期待できる。この点は B を Si に入れた場合も同様である。

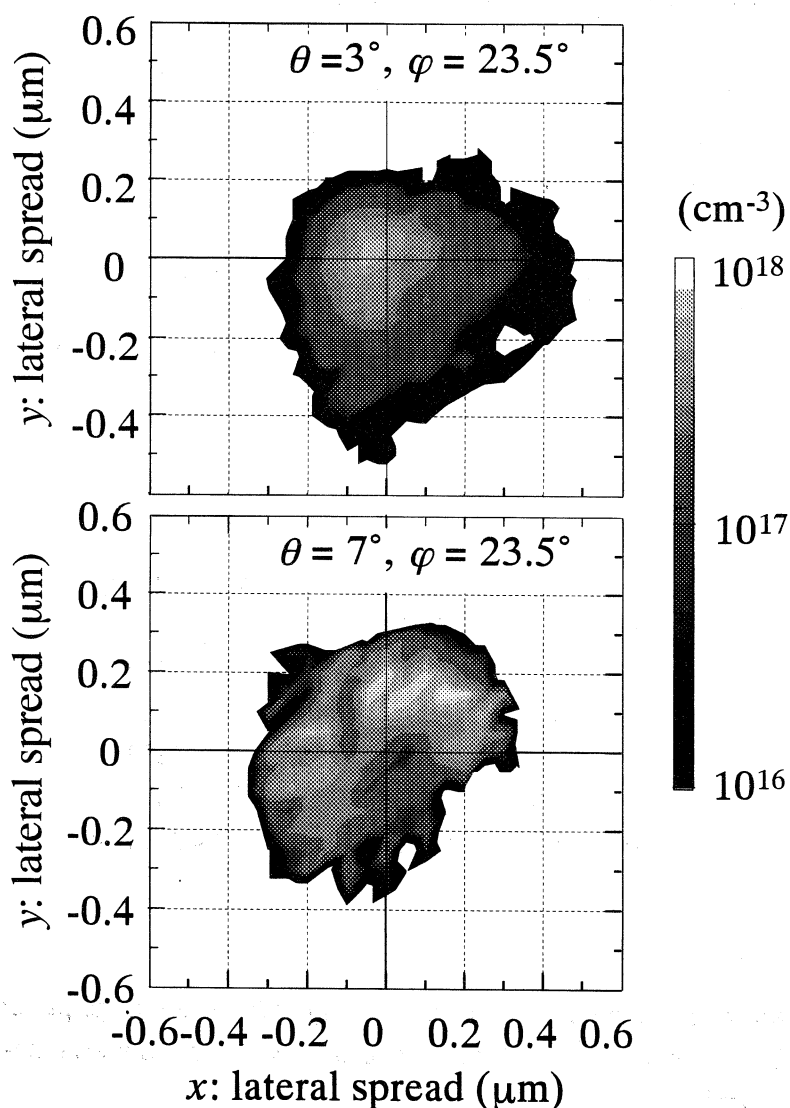


Fig.2

The lateral distributions of H ions in the horizontal slab at $z = R_p$, see Fig.1, which correspond to $z = 7053 \text{ \AA}$ for $\theta = 3^\circ$ (up) and $z = 7026 \text{ \AA}$ for $\theta = 7^\circ$ (down), respectively. The crossed points indicate the center of the beam.

4-3. 2D (縦) 分布

図3は, 100keV の H イオンを (100)GaAs に $\Phi = 1 \times 10^{15} \text{cm}^2$ で入射させたときの tomography で, 図1の vertical slab 内の H イオン分布を示し, 明るい場所が高密度に対応し, 鉛直下方向きの太い矢印は本来の結晶軸 (GaAs [001]) を示す。 $\theta = 3^\circ$ (上図) と $\theta = 7^\circ$ (下図) いずれの場合も, 本来の結晶軸に対する対称性の良い tomography のパターンが見られる。このとき式(1)の量を計算すると, $\Delta R_L(z)$ を深さ z の関数として表現できた⁸⁾。これは入射角 θ に依存した5つのパラメーターを持っている。入射イオンと target の組み合わせ, またエネルギー依存性については検討中である。

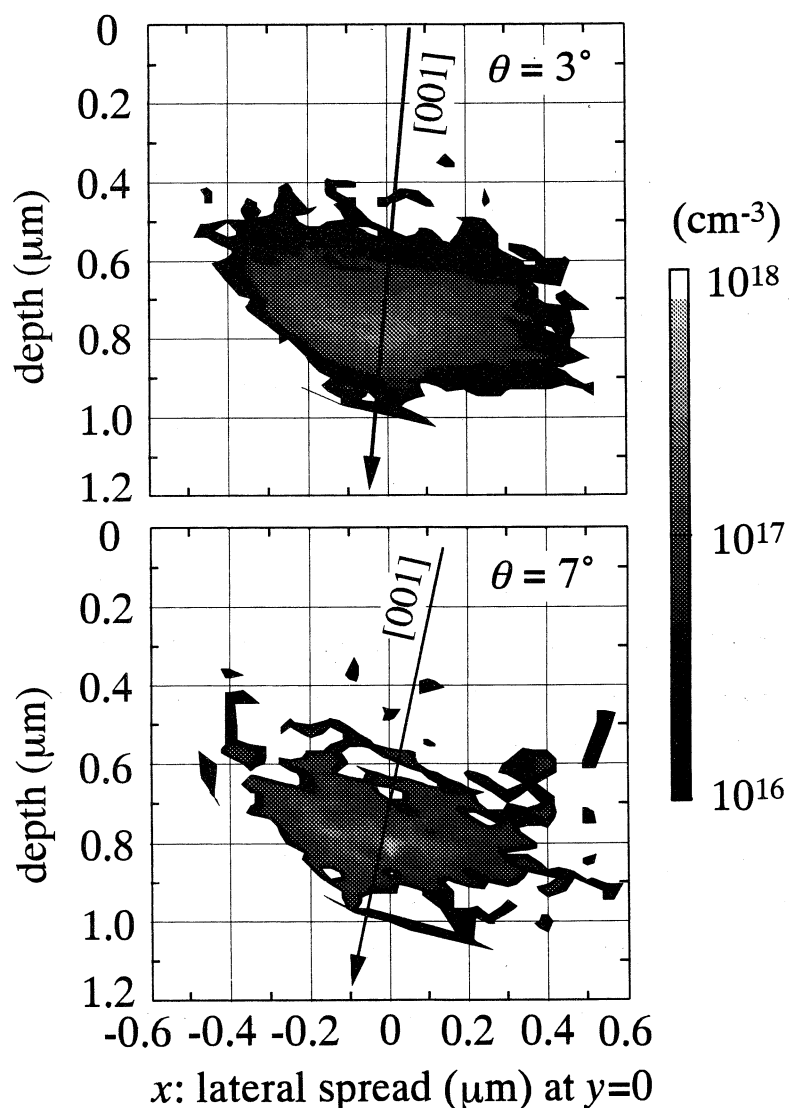


Fig.3

The tomography of 100keV H ions implanted into (100) GaAs with $\varphi = 23.5^\circ$, and $\theta = 3^\circ$ (up) and $\theta = 7^\circ$ (down), respectively. The arrow is the [001] direction.

5. 結論

結晶中に注入したイオンの縦断面での 2 次元濃度分布 (tomography) の関数表現を試みた。我々はイオンビームの入射角 (tilt angle) を変えることによって aligned incidence から random incidence へと移行する路筋を探し, 入射角依存性が入った, 2 D 分布の関数表現を導き出すことに成功した⁸⁾。

References

- 1) M.Takai et al., Nucl.Instr.Meth.**B64**, 277(1992).
- 2) L.Gong et al., Nucl.Instr.Meth.**B74**, 186(1993).
- 3) E.Rimini, "Adv.Mat.'93, IV, Laser and Ion Beam Modification of Materials," (I.Yamada et al.eds.)41, Elsevier, Amsterdam, (1994).
- 4) J.Lorentz, R.J.Wierzbicki, and H.Ryssel, Nucl.Instr.Meth, **B96**, 168(1995).
- 5) J.Lorentz, W.Krüger, and A.Barthel, "Proc. of 6th, NASECODE"ed.by J.J.H.Miller, 513(1989).
- 6) S.Furukawa, H.Matsumura, Appl.Phys. Lett.**22**, 97(1977).
- 7) V.Reineri, V.Privitera, and S.U.Campisano, Red, Eff. Def. Sol., **130/131**, 399(1994).
- 8) S.T.Nakagawa, L.Thomé, H.Saito, and C.Clerc, submitted to Nucl.Instr.Meth. B(1996).
- 9) A.F.Tasch, S.-H.Yang, and S.J.Morris, Nucl.Instr.Meth **B102**, 173(1995).
- 10) Y.Yamamura, and W. Takeuchi, Nucl.Instr. Meth.**B29**, 461(1987).
- 11) S.T.Nakagawa, "Effect of Disorder and Defects in Ion-Implanted Semiconductors, "Academic Press, Chapter 3, in press.
- 12) S.T.Nakagawa, Nucl.Instr.Meth.**B96**, 173(1995);
S.T.Nakagawa, L.Thomé, H.Saito, and C.Clerc, Nucl.Instr.Meth.B, in press.
- 13) R.G.Willson, J.Appl.Phys.**61**, 2826(1987).
- 14) D.S.Gemmel, Rev.Mod.Phys.**46**, No.1(1974).
- 15) S.T.Nakagawa, Proc.of Electro-Chemical Soc., 59-64(1996).

Σ -核子 threshold 近傍でのハイペロン-核子相互作用

理学部応用物理学科 宮 川 和 也

Λ -核子, Σ -核子結合相互作用において, Σ -核子 threshold 近傍での引力の強さの目安となる散乱振幅の特異点の位置を調べた。特異点は threshold に近く様々な物理量に大きな影響を与えることが解った。

1. はじめに

核子, Δ , Λ , Σ などの重粒子のうち Λ , 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: 以下 N と略す) 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-核子相互作用やハイパー核 (ハイペロンと核子からなる重粒子系) の研究が盛んに行われるようになってきた。これは, 高強度の陽子ビームによる反応からの K 中間子もしくは高エネルギーの γ 線を使って, ハイパー核を生成する実験技術が進展してきたためである。このような通常の核物質からはずれた部分の研究は, ハドロン (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, このような研究の中核をなすのはハイペロン-核子相互作用の理解である。しかし, 残念ながらハイペロン-核子散乱のカウンター実験は極めて困難であり, 相互作用の内容は未だによく解っていない。ここでは, Λ -N, Σ -N 結合相互作用の重要な性質の一つである, Σ N threshold 近傍での振舞いについて解析した結果を報告する。数値計算は, RS6000 59H および Paragon を用いて行った。

2. ハイペロン-核子相互作用とそのふるまい

重粒子および中間子はクォークから構成されているが, そのうち質量の小さなものは up, down, strange の 3 種類のクォークを基本表現とする特殊ユニタリー群 SU(3) の既約表現によく対応する。一方, 核子-核子相互作用は, 豊富な実験データの解析をもとに中間子交換力としてよく理解されてきた。従って, SU(3) 対称性を媒介にして核子-核子相互作用をハイペロン-核子相互作用に拡張しようとするのは自然な試みであり, 上述のような実験研究の現状では, 唯一の方向でもある。このような指針に基づいてつくられた Λ -N, Σ -N 結合相互作用 (Λ は N と相互作用して Σ に変わる) に Nijmegen¹⁾ および Jülich²⁾ グループのものがある。図 1 にわか

るようにこの二つの相互作用による Λ N elastic total cross section には, Σ N threshold の真上に cusp らしきものがある。この一種の cross section の enhancement は, 引力による効果と考えてよい。さらに, この引力がどの程度の強さかを知ることは, ハイペロン-核子相互作用の起源およびハイパー準束縛状態 (quasi-boundstate) の存在の可能性 (たとえば Λ NN , Σ NN 結合系の準束縛状態) に大きな影響を与える。従って, この cusp の原因となっている散乱振幅の特異点の位置 (運動量の複素平面での位置) を調べた。

3. 簡単なモデルによる fitting

運動量空間での相互作用を $V_{ij}(\vec{p}, \vec{p}')$ とすると散乱振幅 $t_{ij}(\vec{p}, \vec{p}')$ は次のような積分方程式で表される。

$$t_{ij}(\vec{p}, \vec{p}') = V_{ij}(\vec{p}, \vec{p}') + \sum_k \int d\vec{q} \quad V_{ik}(\vec{p}, \vec{q}) \frac{1}{E_k - \frac{q^2}{2\mu_k}} t_{kj}(\vec{q}, \vec{p}')$$

ここで, i, j, k は Λ - N または Σ - N 状態を示す。さて, 系の束縛状態, 共鳴状態などはすべてこの散乱振幅のエネルギー E_k または運動量 $q_k (E_k = \frac{q_k^2}{2\mu_k})$ についての複素平面での特異点に対応する。このレポートでは, Nijmegen および Jülich 相互作用を適当な運動量についての解析関数でシミュレートした後求めた特異点の位置を示して, その意味について議論する。相互作用 V についての解析関数は次のような形のものを選んだ。

$$V(p, p') = g(p) \lambda g(p')$$

$$g(p) = \begin{bmatrix} C_1 g_1(p) \\ C_2 g_2(p) \end{bmatrix}, \quad g(p') = \begin{bmatrix} C_1 g_1(p') & C_2 g_2(p') \end{bmatrix}$$

この場合, 散乱振幅はやはり簡単な解析関数でかけて,

$$t(E) = g(p) \tau(E) g(p')$$

$$\tau(E) = \left[\lambda^{-1} - C_1^2 \int_0^\infty dp \frac{g_1(p)^2 p^2}{E_1 - \frac{p^2}{2\mu_1}} - C_2^2 \int_0^\infty dp \frac{g_2(p)^2 p^2}{E_2 - \frac{p^2}{2\mu_2}} \right]^{-1}$$

となる。

4. 結果

特異点の位置を調べた結果, Nijmegen 相互作用に対しては, Σ と N の相対運動量の複素平

面で $(-0.65, 0.09) \text{ fm}^{-1}$ の位置に, また Jülich 相互作用に対しては $(-0.23, +0.06) \text{ fm}^{-1}$ に存在することが解った。特に, Jülich 相互作用に対しては, 特異点が現実の物理領域に非常に近く, ΛN - ΣN 相互作用に強いチャネル結合効果と引力をもたらしている。この結合効果と引力の強さは, 多体系の中に組み込まれた場合, 束縛状態をつくる可能性がある。(今の場合, Λ - N と Σ - N が結合 (couple) しているので準束縛状態である。) もし, このような束縛状態が存在すればハイペロン核子相互作用の解明に大きな手がかりを与えることになる。

参考文献

1. P.M.M.Maessen, Th.A.Rijken and J.J.de Swart, Phys. Rev. C40, 2226(1989).
2. A.G.Reuber, K.Holinde and J.Speth, Czech. J. Phys. 42, 1115(1992).

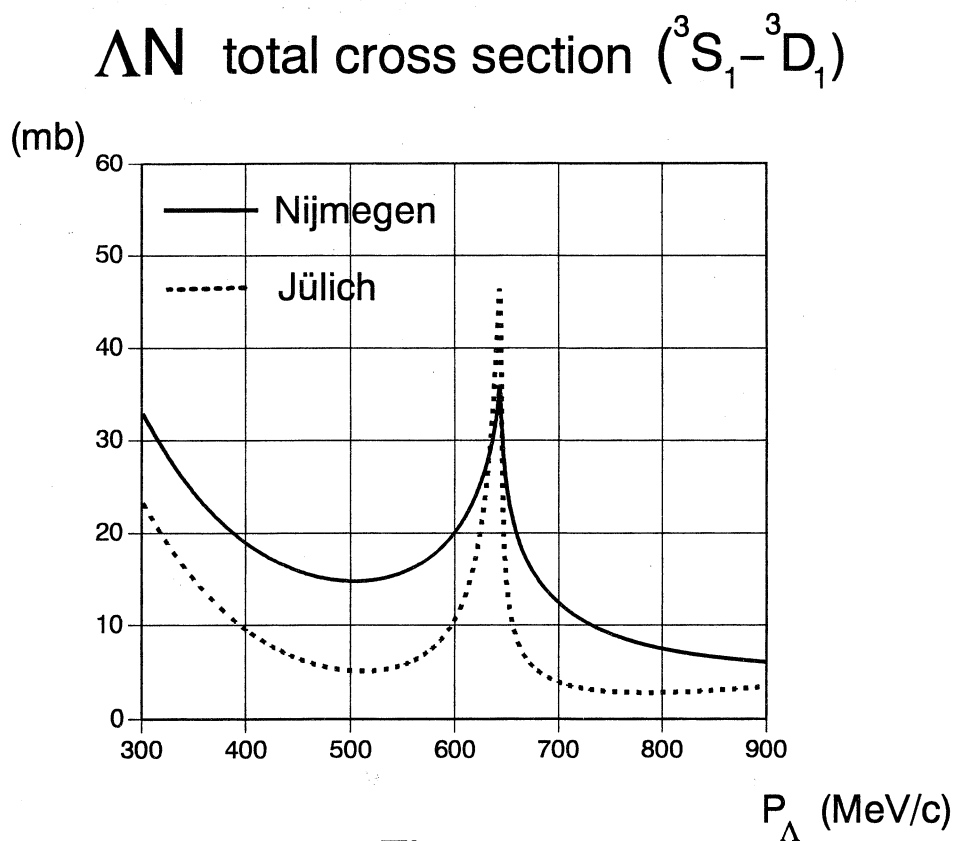


Fig. 1

自動並列化に関する研究

工学研究科・システム科学専攻 忠 政 慎 也

並列プログラミングは逐次プログラミングに比べて、並列可能な部分や通信関数の導入部分などの認識が必要であるため、かなり困難を要する。また、そのためにデバックの時間も長くなる。このことから自動並列化が期待されている。本研究では、逐次プログラムから並列プログラムを出力できるトランスレータの作成を行ない、自動並列化について検討している。本文では、トランスレータ作成の現状とその変換結果の有効性、また、その問題点について述べる。

1. はじめに

ワークステーションクラスタや並列コンピュータ Paragon など並列処理が身近になってきているが、並列プログラミングは並列可能部分の認識や通信関数の導入など困難なものであり、また、デバックにも逐次プログラムに比べて時間がかかるため、並列処理が扱いにくいのが現状である。

本研究では、並列処理を支援するものとして逐次プログラムから自動的に並列プログラムを出力するトランスレータを作成することを試みる。逐次プログラムは FORTRAN 言語で記述し、並列コンピュータ Paragon 上で実行できるようにする。

2. 並列プログラム

対象としている並列コンピュータ Paragon [2] は分散メモリ型の並列コンピュータである。分散メモリ型は各プロセッサにローカルなメモリを持っているため、共有メモリ型に比べて、メモリへアクセスが集中しにくくなるが、その分、他のプロセッサのメモリを参照するときには通信の記述が必要となり、プログラミングが困難になる。以下に分散メモリ型並列コンピュータにおけるプログラミングの特徴について述べる。[1]

- データの分割配置を明示しておく必要がある。
- プロセッサ間でのデータ通信を明示的に指示しておく必要がある。
- 共有メモリ型に比べて、プロセッサ間通信のためのコストが高く、データの分割配置にともなう通信オーバーヘッドが大きいため、データの分割配置方法の良否が並列処理の効果を決定する。
- 上記の最適化をユーザが行なうのは困難である。

3. トランスレータ作成の現状

作成するトランスレータは、データ分割し、受け持つデータに対して並列実行できるプログラムを出力するものである。現状では、特定の入力プログラムに対し、並列プログラムを出力できる。以下、現状で行なえるトランスレータの処理について述べる。

1. 構文解析

FORTRAN 言語で書かれた逐次プログラムを入力し、型宣言文、入出力文、DO 文、演算式の部分に分割し解析する。

2. 並列化を行なう処理

構文解析結果より、並列化プログラムに変換していく。主に以下の処理に分かれる。

●型宣言文の処理

宣言された配列から、分割領域の大きさ、各プロセッサが受け持つデータの指示を行なっている。各プロセッサが受け持つデータは連続させ(ブロック分割)、2次元ではI方向のみ分割させる。

●入出力文の処理

入出力はプロセッサ0で行なうようにし、そのための通信関数などを導入する。WRITE文では、プロセッサ0へ全プロセッサから受け持つデータを転送させる。

●DO ループ処理

主に DO 文のパラメータによる分割を行なう。DO ループ内に入出力のみがあらわれる場合、入出力文の処理をループ単位で行なうようにする。また、ループ内が演算式のみの場合は、依存解析の処理を行い、ループ分割可能かどうかをみきわめる。

●依存解析の処理

DO ループ内の演算式に対して行なう。現状では、DO ループ内の分割配列の添字が DO 変数のみから形成される場合に対してのみ依存がないとしている。

4. 結果

図1のプログラムをトランスレータに入力し、図2のような変換結果を得た。

作成したトランスレータの評価として実際にこの変換結果を Paragon 上で実行した。同様に配列要素数と DO 文パラメータを36000,72000に変更した場合も行ない、これらの実行時間を計測し速度向上率を求めた。この場合、WRITE 文による画面出力にかかる時間は含めないものとした。この実行時間を表1、速度向上率を表すグラフを図3に示す。また、WRITE 文のための転送を除いた場合(計算のみ)についても調べてみた。この場合の時間を表2、速度向上率のグラフを図4に示す。

```

INTEGER A(18000),B(18000),C(18000)
C
DO 100 I=1,18000
    A(I)=1
    B(I)=I
100 CONTINUE
C
DO 200 I=1,18000
    C(I)=A(I)*B(I)
200 CONTINUE
C
WRITE(6,3000)
3000 FORMAT(///' ',' *** Ci = Ai * Bi ***')
DO 300 I=1,18000
    WRITE(6,*)I,C(I)
300 CONTINUE
STOP
END

```

図 1 入力プログラム

```

include 'fnx.h'
integer nodes,iam
integer lstart,lend,lwidth
INTEGER A(18000),B(18000),C(18000)
C
iam=mynode()
nodes=numnodes()
lwidth=18000/nodes
lstart=iam*lwidth+1
lend=lstart+lwidth-1
DO 100 I=lstart,lend
    A(I)=1
    B(I)=I
100 CONTINUE
C
DO 200 I=lstart,lend
    C(I)=A(I)*B(I)
200 CONTINUE
C
if(iam.eq.0) then
    WRITE(6,3000)
endif
3000 FORMAT(///' ',' *** Ci = Ai * Bi ***')
if(iam.eq.0) then
    do 10000 i=1,nodes-1
        call crecv( 1, lwidth, 4 )
        call crecv( 2, lstart, 4 )
        call crecv( 3, C(lstart), lwidth*4 )
10000 continue
    else
        call csend( 1, lwidth, 4, 0, 0 )
        call csend( 2, lstart, 4, 0, 0 )
        call csend( 3, C(lstart), lwidth*4, 0, 0 )
    endif
if (iam.eq.0) then
    DO 300 I=1,18000
        WRITE(6,*)I,C(I)
300 CONTINUE
endif
STOP
END

```

図 2 入力プログラムの変換結果

表 1：実行時間 単位 [ms]

プロセッサ数	18000	36000	72000
1 台	15.22	30.38	60.61
2 台	8.75	17.21	34.03
3 台	6.66	12.83	25.17
4 台	5.73	10.95	21.29
5 台	5.22	9.80	18.75
6 台	4.90	9.17	17.25

表 2：計算のみの時間 単位 [ms]

プロセッサ数	18000	36000	72000
1 台	15.22	30.38	60.61
2 台	7.64	15.21	34.43
3 台	5.09	10.16	20.29
4 台	3.80	7.62	15.24
5 台	3.02	6.14	12.24
6 台	2.48	5.12	10.23

図 4 のグラフでは、ほぼ理想的に速度向上率が得られているが、図 3 のグラフではプロセッサ数の増加により速度向上率が落ち込んでいる。このことから、演算に対してほぼ分割され並列実行しているが、WRITE 文のための転送時間がプロセッサの増加とともに増え、この並列プログラムでは WRITE 文のための転送が大きく影響していることがわかった。WRITE 文をプロセッサ 0 のみで処理するようにしているために、この転送を必要としているが、プログラムによってはこの時間が大きく影響するため、今後さまざまな入力プログラムから WRITE 文の処理方法を検討しなければならない。

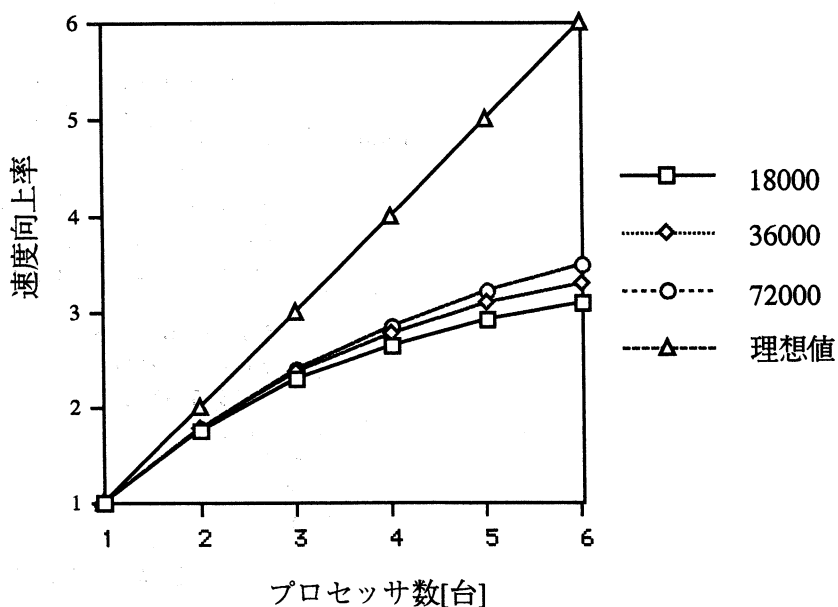


図 3 速度向上率

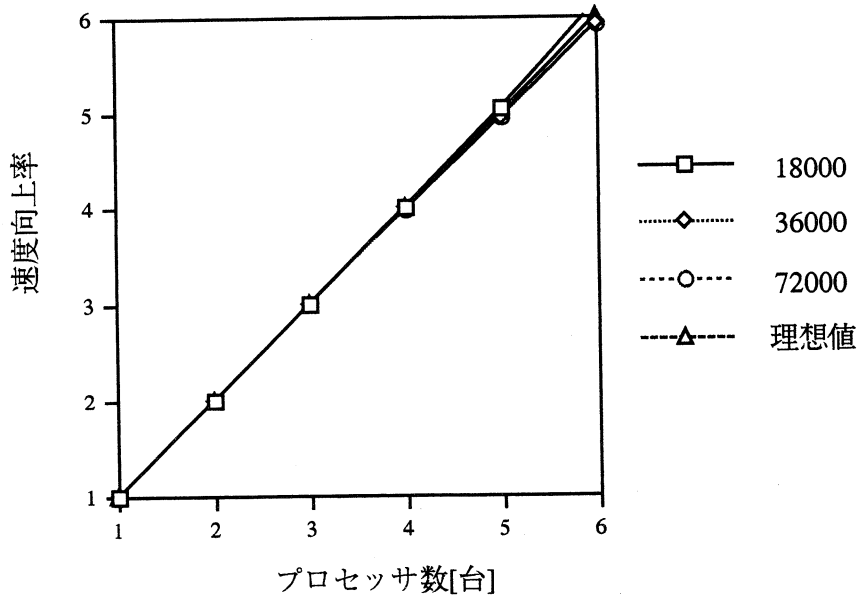


図 4 計算のみで求めた速度向上率

5. 問題点と今後の課題

- 配列宣言文から領域分割の大きさを得ているため、配列の要素全体を参照しないプログラムで並列効果が期待できないため、プログラムを大域的に検索するように変更する。
- データ分割した場合、プロセッサ当たりの記憶容量はすくなくすむ。しかし、このプログラムでは余分な配列要素まで領域確保しているため、記憶容量を最小限にすることを考える。
- ループ内に現われる演算式は特定なものだけしか扱えないため、よくプログラムに現われる $A(I+1)$ のような添字に対しての処理を考慮する。

主な問題点として以上のようなことがある。この他にも今回考慮しなかった IF 文などの処理、サブルーチンに対する処理について考慮する。

6. むすび

特定のなパターンのみだが、逐次プログラムから自動的に並列プログラムを出力するトランスレータを作成した。実際に Paragon 上で実行したところ、計算はほぼ分割され実行できたが、入出力の処理方法に課題が残された。今後の課題として、より複雑なプログラムに対して行なえるように問題点を考慮し、データ分割配置の最適化、通信の最適化についても検討していくことを考えている。

参考文献

- [1] 本多弘樹：自動並列化コンパイラ，情報処理，1993
- [2] インテルジャパン：パラゴンプログラミングガイド，1995

発表した学術論文および学会等発表論文

太字は専任教員を示す
(発表期間：1995年4月～1996年3月)

学術論文

- 宮地功**：客観テスト形式ドリル型 CAI の開発と利用，
情報処理センター研究報告，No.16，pp.1-10 (1995)．
- 宮地功**：ファジィ理論を応用した学級の友達関係伝播図とまとめり度の提案－友達調べを用いて，日本ファジィ学会誌，Vol.8，No.2，pp.271-283 (1996)．
- 宮地功**：間隔尺度法と列挙法による友達調べの選好関係の関連性，
教育情報研究，Vol.11，No.4，pp.21-32 (1996)．
- 前田勝彦**：構造的に安定なバックラッシュを含む適応有限時間整定系の設計，
岡山理科大学紀要，No.31A，pp.195-201 (1996)．
- 岩崎彰典**：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，
情報処理センター研究報告，No.16，pp.11-17 (1995)．
- 岩崎彰典**，太田垣博一，仲川勇二，宮下文彬，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，信学論 (A) J78-A，No.8，pp.1065-1068 (1995)．
- 岩崎彰典**，白髪利晴，太田垣博一，仲川勇二，成久洋之：代理制約法を応用した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，岡山理科大学紀要，第31号 A，pp.261-268 (1995)．
- 亀高哲夫**，**岩崎彰典**，太田垣博一，仲川勇二，成久洋之：複数制約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，岡山理科大学紀要，第31号 A，pp.269-274 (1995)．
- T. Ohe** and **K. Ohnaka**: An estimation method for the number of point masses in an inverse logarithmic potential problem using discrete Fourier transform, Applied Mathematical Modelling, 19, (1995), pp.429-436.
- 大江貴司**：A Note on Number Identification of Point Masses in an Inverse Logarithmic Potential Problem, 情報処理センター研究報告，No.16，pp.19-23 (1995)．

専門委員会，学会等への発表論文

宮地功：間隔尺度友達調べによる友達関係伝播図と学級のまとまり度，

第11回ファジィシステムシンポジウム講演論文集，pp.525-526 (1995.7)．

宮地功：記述式テスト形式ドリル型 CAI システムの開発，

教育システム情報学会第20回全国大会講演論文集，pp.207-208 (1995.8)．

宮地功：間隔尺度友達調べを用いた学習グループと座席配置による友達関係，

日本教育情報学会第11回年会研究発表論文集，pp.136-137 (1995.8)．

宮地功：5段階評定と AHP による音楽の感性の測定の試み，

日本 OR 学会秋季研究発表会アブストラク集，pp.100-101 (1995.10)．

宮地功：書道作品の評価法を練習するシステムの設計，

日本教育工学会第11回大会講演論文集，pp.351-352 (1995.11)．

宮地功：課題の難易度に対する感性の測定，

日本科学教育学会研究会研究報告，Vol.10，No.2，pp.45-50 (1995.12)．

宮地功：AHP による毛筆書写の評価支援システムの開発，

日本教育工学会研究会，(1996.3)．

岩崎彰典，太田垣博一，白髪利晴，仲川勇二，成久洋之：代理制約法を応用した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，平成7年度日本経営工学会秋季大会予稿集，pp.204-205 (1995)．

太田垣博一，岩崎彰典，亀高哲夫，仲川勇二，成久洋之：複数制約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，平成7年度日本経営工学会秋季大会予稿集，pp.206-207 (1995)．

大江貴司，大中幸三郎：部分境界データを用いた対数ポテンシャル逆問題の数値解法の試み，

日本機械学会逆問題の計算力学的手法に関する調査研究分科会成果報告書 (1996) pp.4-9．

大江貴司，大中幸三郎：複数個の点ソースに対する対数ポテンシャル逆問題，日本機械学会逆問題の計算力学的手法に関する調査研究分科会成果報告書 (1996) pp.79-84．

大江貴司，大中幸三郎：部分境界データに基づいた対数ポテンシャル逆問題の解法について，

日本応用数理学会平成7年度年会講演予稿集 (1995) pp.246-247．

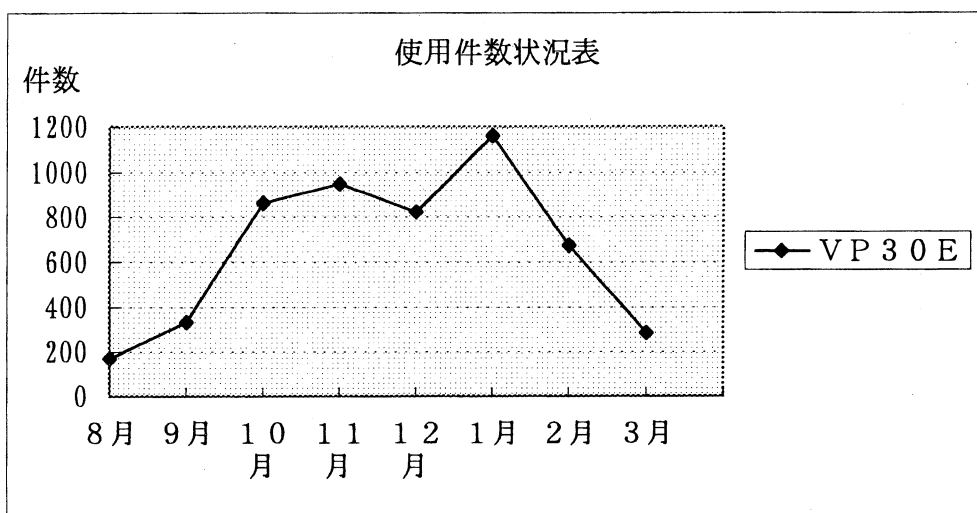
大江貴司：対数ポテンシャル逆問題の解法について，第2回先端技術における数理モデル解析講演論文集 (1995) pp.80-85．

センター研究用機器利用状況

(1) VO30E

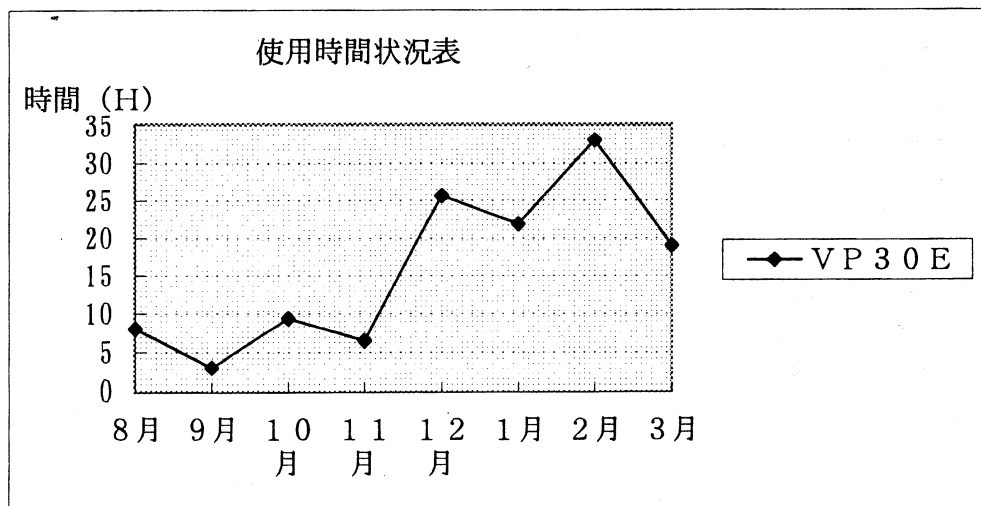
使用件数状況表

	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
VP30E	171	332	862	947	823	1159	674	283



使用時間状況表

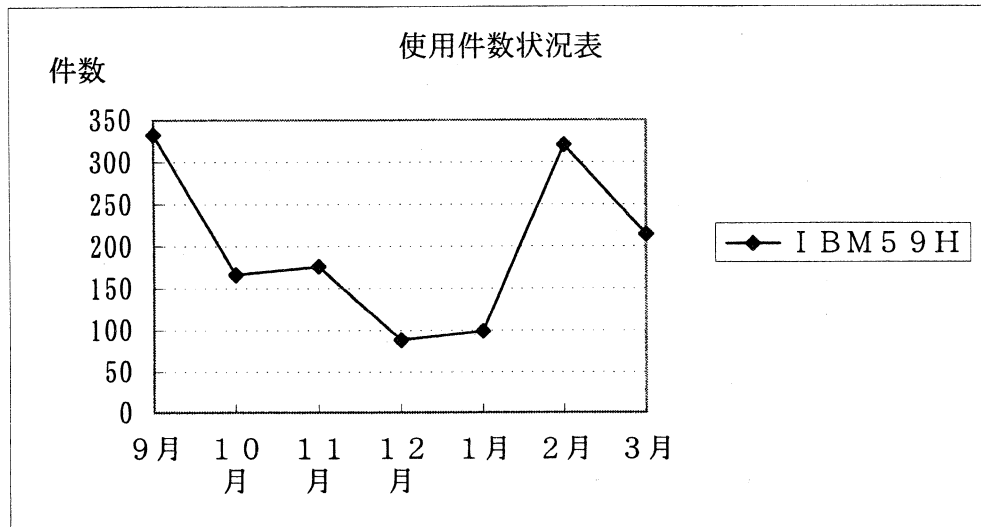
	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
VP30E	7.99	3.02	9.29	6.45	25.58	21.82	33.01	18.98



(2) I B M 5 9 H

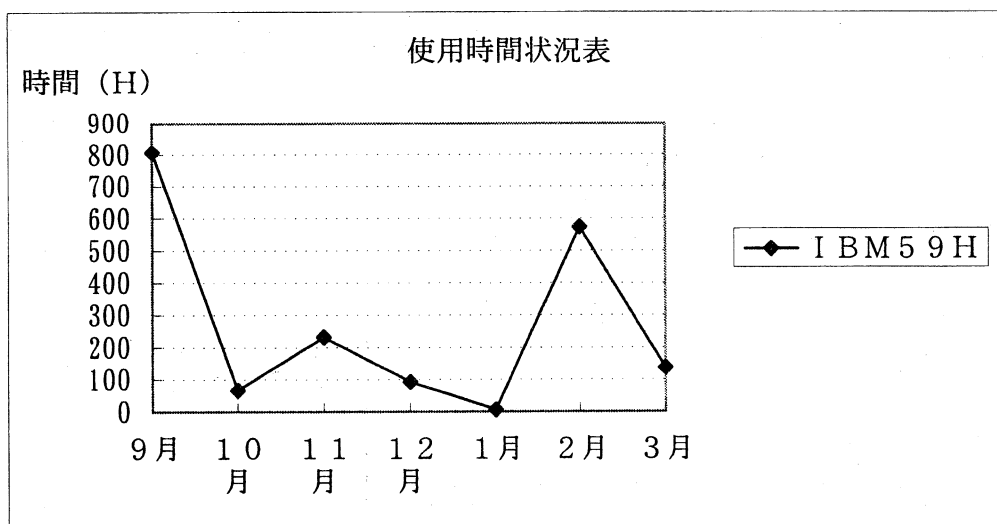
使用件数状況表

	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
I B M 5 9 H	332	166	176	88	99	320	214



使用時間状況表

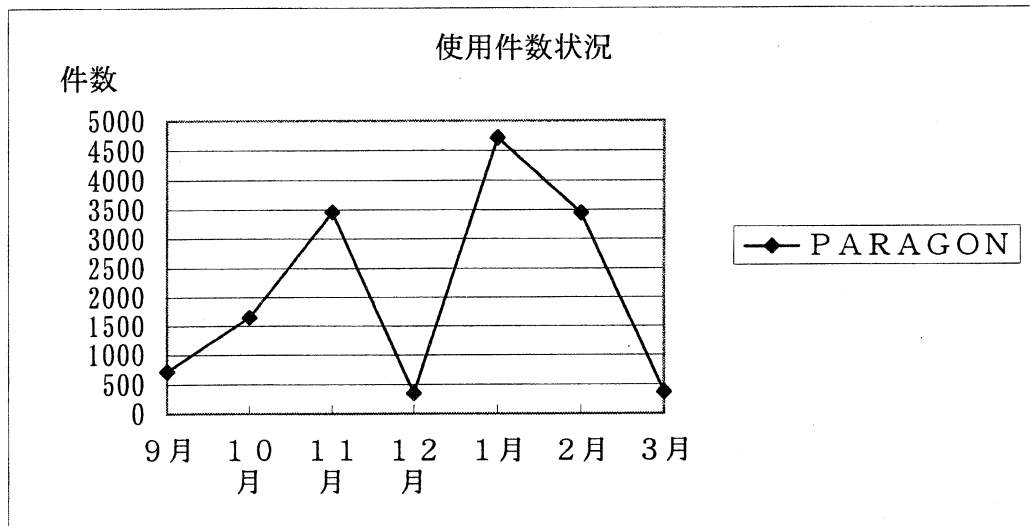
	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
I B M 5 9 H	806	67	231	92	6	572	136



(3) PARAGON

使用件数状況表

	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
PARAGON	716	1647	3456	346	4717	3445	367



使用時間状況表

	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
PARAGON	6217	1895	4996	43933	3526	6314	1083

