

# 研究員報告書

第 9 号

(1988.3)

岡 山 理 科 大 学

岡山理科大学情報処理センター

岡山市理大町 1-1

Tel (0862)52-3012

# 目 次

(昭和62年度)

1. 金属錯体のX線結晶解析

化 学 科 柴 原 隆 志 ..... 1

2. 二成分系結晶における表面散乱の計算機シミュレーション

教 養 部 竹 内 涉 ..... 7

3. \*\* Depth profiling and Stoichiometric Changes due to  
High - Flux Ion Bombardments \*\*

応用物理学科 中 川 幸 子 ..... 11

4. 多重辞書類似度法の辞書作成のためのカテゴリ内クラスタリングに  
関する研究

電子工学科教授 塩 野 充 ..... 17

大学院システム科学専攻 大 倉 充

5. Lennard - Jones 流体の動径分布関数

応用化学科 宮 野 善 盛 ..... 19

6. X線トポグラフィにおける回折条件の設定用プログラム

小 林 浩 ..... 23

浦 上 澤 之

# 金属錯体の X 線結晶解析

化学科 柴原隆志

以下の報告は本学大学院修士課程化学専攻の竹内篤君が修士論文の一部として発表し, “Inorganica Chimica Acta, 143, 147 (1988)” に掲載されたものである。

## Sulfur-capped Triangular Tungsten (IV) Aqua Ion, $W_3O_3S^{4+}$ and X-ray Structure of $K_2[W_3O_3S(N(CH_2CO_2H)(CH_2CO_2)_2)_3] \cdot 9H_2O$

Much attention has been paid to the incomplete cubane-type Mo(IV) aqua ion with an oxygen bridge,  $Mo_3O_4^{4+}[1]$ . Recently, a series of aqua ion<sup>+</sup> with sulphur bridge(s),  $Mo_3O_{4-n}S_n^{4+}$  ( $n = 1-4$ ), have been obtained and characterized [2-12], and the core structures have been elucidated by X-ray structure analyses of compounds derived from them. Corresponding tungsten(IV) aqua ions,  $W_3O_{4-n}S_n^{4+}$  ( $n = 0, 2, 3, 4$ ), have also been prepared and characterized [13-17]. However, the aqua ion,  $W_3O_3S^{4+}$ , has not yet been characterized, though the preparation and structure of  $[W_3O_3S(NCS)_9]^{5-}$  having a sulfur-capped  $W_3O_3S$  core have been reported [18].

A new triangular tungsten(IV) aqua ion,  $W_3O_3S^{4+}$  (1), has been prepared by the reaction of  $(NH_4)_2WS_4$  [19] with  $K_3[W_2Cl_9]$  [20] in 3 M HCl. After the reaction mixture was heated, Sephadex G-15 column chromatography (1 M HCl) was applied to the solution. The orange-red solution ( $\lambda_{max} = 465$  nm in 2 M HCl) was purified by use of a Dowex 50 W-X4 cation exchanger (2 M HPTS: *p*-toluenesulfonic acid). The aqua ion is stable towards air oxidation. A derivative complex,  $K_2[W_3O_3S(Hnta)_3] \cdot 9H_2O$  (2) was prepared from the aqua ion ( $H_3nta$ : nitrilotriacetic acid). *Anal.* Found (Calc.): K, 5.21 (5.43); N, 2.86 (2.91); C, 14.80 (15.02); H, 1.88 (2.73)%. Thiocyanato complex  $[W_3O_3S(NCS)_9]^{5-}$  can also be easily prepared by the reaction of 1 with  $SCN^{1-}$ .

X-ray crystal structure analysis<sup>#</sup> of 2 revealed the existence of a sulfur-capped trinuclear tungsten core,  $W_3(\mu_2-O)_3(\mu_3-S)$ . A perspective view of the complex anion is shown in Fig. 1 together with the selected bond distances, the symmetry of  $C_3$  being imposed. The core

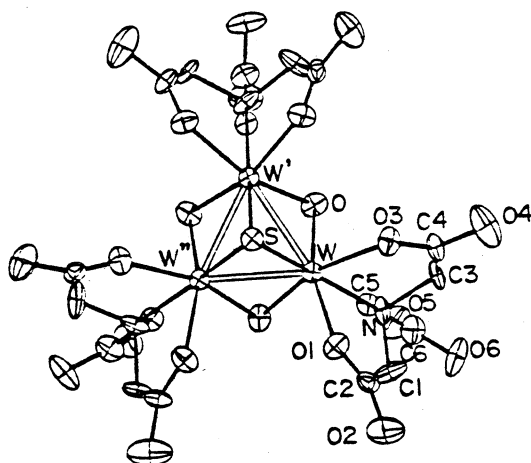


Fig. 1. Perspective view of  $[\text{W}_3\text{O}_3\text{S}(\text{Hnta})_3]^{2-}$  with selected bond distances (Å): W-W', 2.596(2); W-S, 2.380(8); W-O, 1.947(16); W'-O, 1.951(16); W-O1, 2.073(17); W-O3, 2.118(17); W-N, 2.236(20).

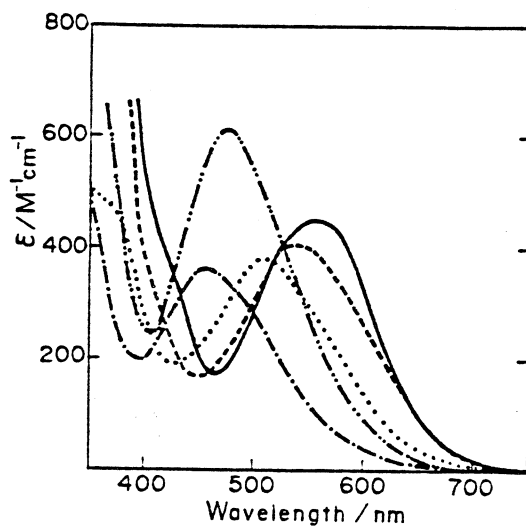


Fig. 2. Electronic spectra of tungsten(IV) aqua ions,  $\text{W}_3\text{O}_{4-n}\text{S}_n^{4+}$  ( $n=1-4$ ), in 2 M HPTS and  $[\text{W}_3\text{O}_3\text{S}(\text{Hnta})_3]^{2-}$  in water. ---,  $\text{W}_3\text{O}_3\text{S}^{4+}$ ; ·····,  $\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_2^{4+}$ ; - - - - ,  $\text{W}_3\text{OS}_3^{4+}$ ; —,  $\text{W}_3\text{S}_4^{4+}$ ; - · · · -,  $[\text{W}_3\text{O}_3\text{S}(\text{Hnta})_3]^{2-}$ .

dimensions are not so different from those of  $[\text{W}_3\text{O}_3\text{S}(\text{NCS})_9]^{5-}$  (W-W, 2.612(6); W-S, 2.34(2); W-O, 1.98(2) Å)[18] and from those of the corresponding molybdenum complex,  $[\text{Mo}_3\text{O}_3\text{S}(\text{Hnta})_3]^{2-}$  (Mo-Mo, 2.589(6); Mo-S, 2.360(7); Mo-O, 1.917(9) Å)[2].

Electronic spectra of tungsten(IV) aqua ions,  $\text{W}_3\text{O}_{4-n}\text{S}_n^{4+}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ) and 2 are shown in Fig. 2. Peak positions of the absorption spectra of tungsten aqua ions are listed in Table I together with those of the corresponding molybdenum aqua ions\*\*.

TABLE I. Absorption Maxima<sup>a</sup> and Values<sup>b</sup> of Aqua Ions,  
 $M_3O_{4-n}S_n^{4+}$  (M=Mo or W;  $n = 0-4$ ), in HPTS in the  
 Visible Region<sup>c</sup>

		$M_3O_4$	$M_3O_3S$	$M_3O_2S_2$	$M_3OS_3$	$M_3S_4$
M=Mo	$\lambda_{\max}$	505	512	572	588	602
		189	153	202	263	351
	Reference	1a	2	3	4	5
M=W	$\lambda_{\max}$	455	457	506	535	557
		375	361	380	407	446
	Reference	13b	this work	14	15	16d

<sup>a</sup> nm. <sup>b</sup>  $M^{-1}cm^{-1}$  per trimer. <sup>c</sup> All the sulphur-bridging clusters have  $\mu_3-S$ . <sup>d</sup> Peak positions and values have been revised.

Substitution of  $\mu_3-S$  (for  $\mu_3-O$ ) induces little change in the peak positions for both series, while the introduction of  $\mu_2-S$  produces a rather large red shift.

\* Author to whom correspondence should be addressed.

† The term 'aqua ion' is used here for species in which bridging sulfur and oxygen atom(s) exist and other ligands are only water.

# Crystal data: hexagonal system, space group  $R\bar{3}$ ,  $a = 17.347(9)$ ,  $c = 23.532(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 6130(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 6$ ,  $D_m = 2.35$ ,  $D_c = 2.34 \text{ g cm}^{-3}$ . Intensity data were collected on an automated four-circle diffractometer by use of graphite monochromated Mo  $K\alpha$  radiation on the  $2\theta \ll 50^\circ$  range. The coordinate of W was determined by means of MULTAN, and the remaining non-hydrogen atoms were located from difference maps. The current  $R$  value is 0.058 for 1622 reflections ( $F_o \gg 6\sigma(F_o)$ ).

\*\* Table I includes the only clusters whose core structures have been determined by X-ray structure analyses; cf. ref. 8.

## Supplementary Material

Tables of atomic coordinates, thermal parameters, and bond distances and angles are available from the author (T. S.) on request.

## Acknowledgement

This work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research (No. 62470043) from the Ministry of Education, Science and Culture.

## References

- 1 (a) P. Kathirgamanathan, A. B. Soares, D. T. Richens and A. G. Sykes, *Inorg. Chem.*, 24, 2950 (1985); (b) S. F. Gheller, T. W. Hambley, R. T. C. Brownlee, M. J. O'Conner, M. R. Snow and A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1527 (1983); (c) M. T. Paffet and F. C. Anson, *Inorg. Chem.*, 22, 1347 (1983).
- 2 T. Shibahara, H. Hattori and H. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2710 (1984).
- 3 T. Shibahara, T. Yamada, H. Kuroya, E. F. Hills, P. Kathirgamanathan and A. G. Sykes, *Inorg. Chem. Acta*, 113, L19 (1986).
- 4 T. Shibahara, H. Miyake, K. Kobayashi and H. Kuroya, *Chem. Lett.*, 139 (1986).
- 5 T. Shibahara and H. Kuroya, *5th International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum*, Newcastle upon Tyne, July 1985, Abstract of Papers, p. 59; T. Shibahara and H. Kuraya, *Polyhedron*, 5, 357 (1986).
- 6 F. A. Cotton, Z. Dori, R. Llusar and W. Schwotzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 6734 (1985).
- 7 P. Kathirgamanathan, M. Martinez and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 953 (1985).
- 8 P. Kathirgamanathan, M. Martinez and A. G. Sykes, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1437 (1985).
- 9 A. Muller, R. Jostes, W. Eltzner, C. Nie, E. Dieman, H. Bogge, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogel, S. Che and S. J. Cyvin, *Inorg. Chem.*, 24, 2872 (1985)
- 10 H. Brunner, H. Kauermann and J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 265, 189

- (1984).
- 11 N. C. Howlader, G. P. Haight, Jr., T. W. Hambley, G. A. Lawrance, K. M. Rahomoller and M. R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 36, 377 (1983).
  - 12 A. Muller and U. Reinsch, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19, 72 (1980).
  - 13 (a) P. Chaudhuri, K. Wieghardt, W. Gebert, I. Jibril and G. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 521, 23 (1985); (b) M. Segawa and Y. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 5565 (1985); (c) R. Mattes and K. Mennemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 437, 175 (1977).
  - 14 T. Shibahara, A. Takeuchi, T. Kunimoto and H. Kuroya, *Chem. Lett.*, 867 (1987).
  - 15 T. Shibahara, A. Takeuchi and H. Kuroya, *Inorg. Chim. Acta*, 127, L 39 (1987).
  - 16 T. Shibahara, K. Kohda, A. Ohtsuji, K. Yasuda and K. Kuroya, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 2757 (1986).
  - 17 T. Shibahara, A. Takeuchi, A. Ohtsuji, K. Kohda and H. Kuroya, *Inorg. Chim. Acta*, 127, L 45 (1987).
  - 18 Z. Dori, F. A. Cotton, R. Llusar and W. Schwotzer, *Polyhedron*, 5, 907 (1986).
  - 19 J. M. McDonald, G. D. Frisen, L. D. Rosenheim and W. E. Newton, *Inorg. Chim. Acta*, 72, 205 (1983).
  - 20 E. A. Heintz, *Inorg. Synth.*, 7, 142 (1963).





# 二成分系結晶における表面散乱の計算機シミュレーション

教養部 竹内 渉

## 1. はじめに

一成分系結晶における原子衝突をシミュレートできるACOCTコード〔1〕を、今回、二成分系結晶にも利用できるように拡張したので報告する。

## 2. ACOCTコードのモデル

ACOCTコードの詳細はすでに前年度に報告済〔1〕である為に、ここでは、原子衝突をシミュレートできる結晶構造のみを列挙する。

結晶は空間格子と basis とからできているという性質を利用して、原子衝突をシミュレートする為に利用できる結晶構造は一成分系結晶として

- (1) simple cubic
- (2) FCC (faced - centered cubic)
- (3) BCC (body - centered cubic)
- (4) diamond
- (5) HCP (hexagonal close - packed)

である。一方、二成分系結晶として利用できる構造は

- (6) rocksalt (NaCl)
- (7) CsCl
- (8) zinc blende
- (9) fluorite

の結晶である。

## 3. シミュレーション結果

二成分系結晶として、rocksalt structure である SnTe 結晶を取り扱う。700 keV He<sup>+</sup> イオンを SnTe(001) 面の〔210〕方向に入射角  $\theta_i = 4.9$  mrad で入射させた場合、散乱した He<sup>+</sup> イオンのエネルギー分布の実験結果を Fig. 1 に示した〔2〕。エネルギー分布において幾つかのピークが現れており、高エネルギー側から第1番目のピークは第1層、第2番目のピークは第2層の原子により散乱された He<sup>+</sup> イオンによるピークである。Fig. 2 に ACOCTコードによるシミュレーション結果のエネルギー分布を示した。Fig. 2 の ACOCTコードの結果では第1層による2つのピークが見られる。これらのピークは、第1層原子列のポテンシャルの dip 内をイオンがチャンネルする surface hyperchannelling によるピークである。実験では detector

0.7 MeV HE  $\rightarrow$  [210] IN SNTE(001)

$\theta_1 = 4.9 \text{ mrad}$

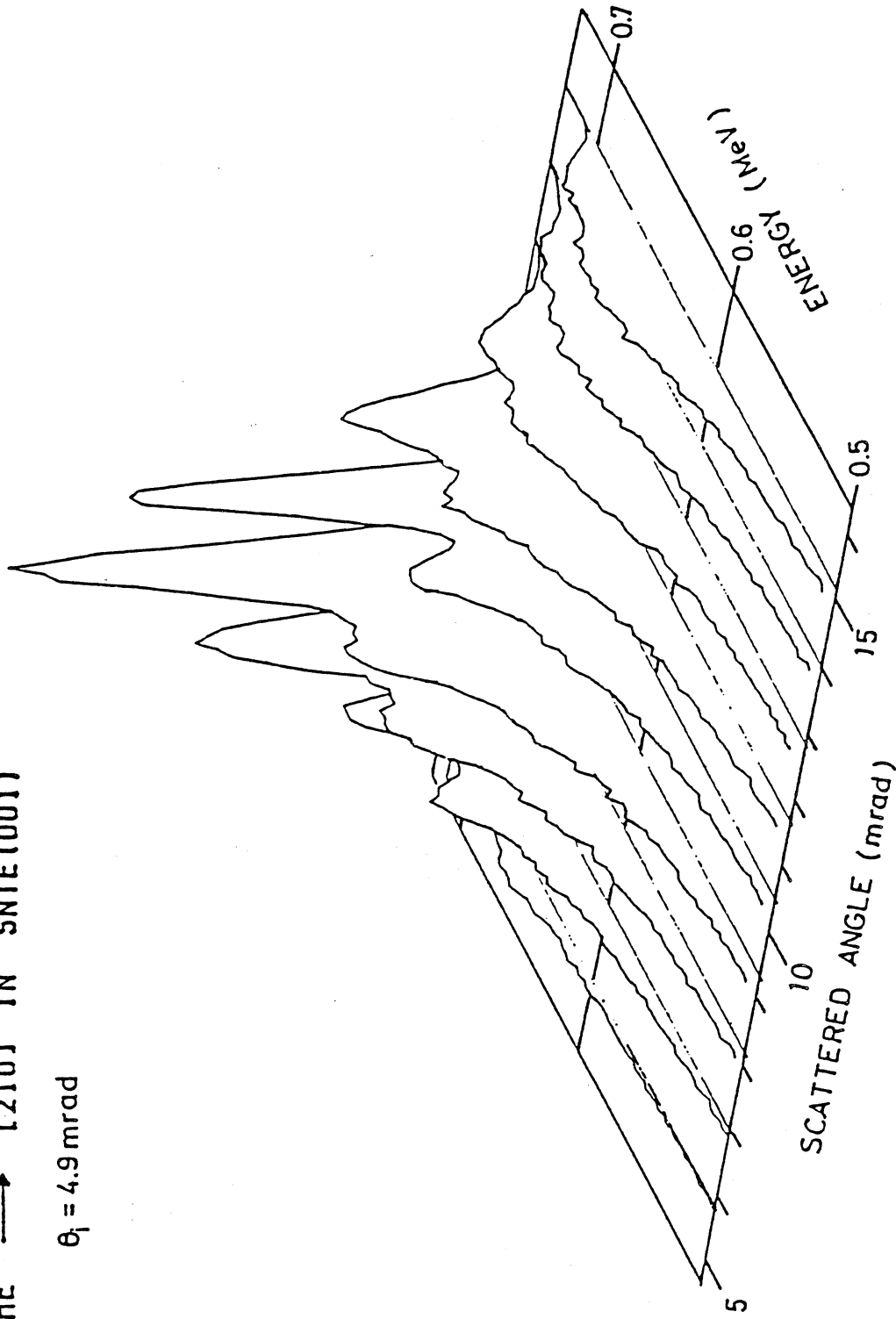


Fig. 1 Dependence of experimental energy spectra of the [210] direction on scattered angle [2].

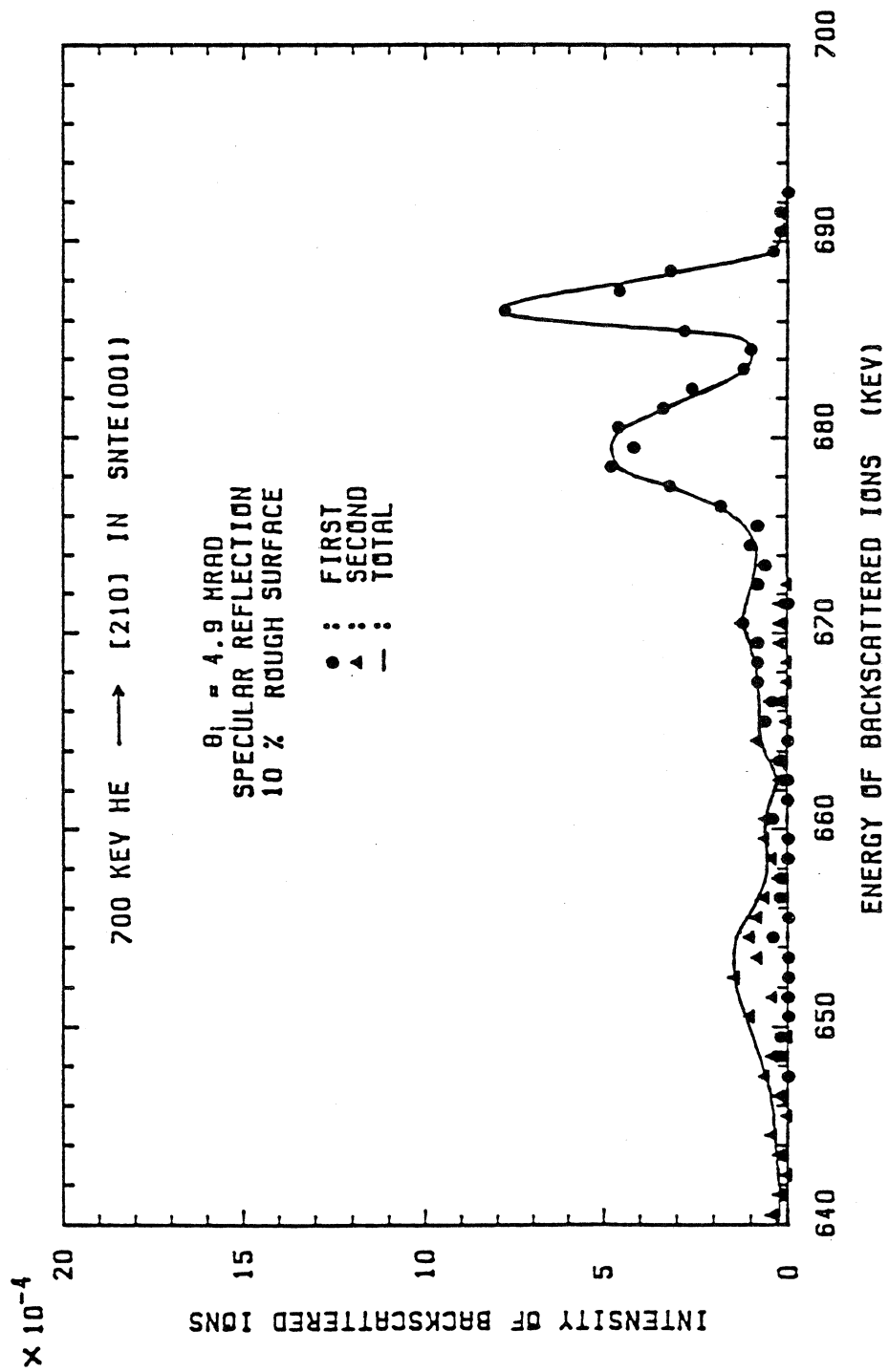


Fig. 2 Calculated energy spectra of the [210] direction, where a 10% lattice defect surface is employed in the ACOCT code.

のエネルギー分解能が14 keV (2%) である為に2つのピークが重なり合っていると思われる。また、Fig. 2のシミュレーション結果においても第2層によるピークが現れている。このように、〔210〕方向に入射させた場合、ACOCTコードの結果は実験結果と一応一致した結果を示した。尚、これらの詳細な内容は参考文献3で報告されている。

#### 4. ま と め

二成分系結晶にも利用できるように開発されたACOCTコードは実験結果と比較して一応満足な結果を与えることが判明した。

#### 参 考 文 献

- [1] 竹内 渉, 岡山理科大学情報処理センター研究員報告書8 (1987) 13.
- [2] 万波通彦, 私信 (1986); K. Kimura, M. Hasegawa and M. Mannami, Phys. Rev. B36 (1987) 7.
- [3] W. Takeuchi and Y. Yamamura, Nucl. Instr. and Methods B (in press).

# \*\* Depth profiling and Stoichiometric Changes due to High - Flux Ion Bombardments \*\*

応用物理学科 中 川 幸 子

## 概 要

2元系合金への低エネルギーイオン照射においては、選択的スパッタリング（表面で動いている原子の中で、その運動量とエネルギーによっては表面から飛び出すものがあり、表面脱出に要するエネルギーのしきい値の小さい方の原子が優先的に放出される）が見られる<sup>(1, 2)</sup>。さらに、高濃度イオン照射によって、2元系合金の内部に構成原子の一方の原子が選択的に高濃度になったリッチ層を生じる現象（Stoichiometric change）<sup>(3, 4)</sup>がある。

後者の現象の最も重要な triggerとなるのが固体表面における選択的スパッタリングである。しかし、この現象はスパッタリングと入射イオンの標的物質中の衝突連鎖（カスケード）という減速過程<sup>(5)</sup>のみでは説明できず、カスケード内での原子拡散の問題（Radiation induced diffusion）が重要であるとされている<sup>(6)</sup>。

Radiation induced diffusionは、融点より十分低い温度でも問題となりうる、なぜならイオン照射による多数の空孔と格子間原子の生成によってカスケード内の原子密度が局所的に正常値からずれる時、低い時は自由体積modelにより、又高い時はWang modelにより、拡散を説明できるからである。またこの原子拡散には、必然的に再結合もしくは再配置の問題がつきまとう。というのも、2個の格子間原子が、安定もしくは準安定状態を探して移動し、ほぼ同時に或る空孔の近傍に達したとすると、系の全エネルギーが低くなるようにいずれか一方の原子が優先的にその空孔と再結合するであろうから。

ここでは Stoichiometric change を解析するにあたって、“個々の原子の衝突+原子の拡散”という2ステップの素過程を仮定し、通常の減速過程に、Radiation induced diffusion を具体的に扱うものとして再配置と拡散という2つのファクターを考慮した。その結果低エネルギーのイオン照射による合金 target での Stoichiometric change には3つの機構；スパッタリング、拡散、再配置が重要であることを示した<sup>(7)</sup>。なおここで取り上げたケースは、Ni : Mo = 4 : 1 の合金を標的物質をとし、入射粒子は、エネルギーが数 kv の Ar イオンである。

## モ デ ル

(ACAT-DIFFUSE Program)

カスケード内での固体内入射イオンの弾性衝突による減速過程は、入射粒子の flux が高密度でない時、個々の2体原子衝突という素過程でのエネルギー損失を単に積分したものになる。つまり、

一つの衝突について起こるつぎの衝突は、先行する過程とは独立なものとして加え合わされる。この減速過程は、通常のACATコード<sup>(8)</sup>でシュミレーションすることができる。

しかしイオンの照射量が増えると、先行する入射イオンによって accumulate された、多数の空孔や、格子間原子の存在を当然のこととして考慮しなければならない。空孔や格子間原子は、それが元のを放たれる時受け取ったエネルギーと運動量に応じて、安定もしくは準安定な場所を探して移動、拡散をする。従って入射粒子の flux が高密度になると、各ステップとしての素過程もより多く起こることになるので、原子の移動拡散の結果、標的物質中の原子分布は照射前と比べて大きく異なる。減速過程の全体を通じて、原子の移動や拡散を記述するのがDIFFUSEコード<sup>(9)</sup>である。このACATコードとDIFFUSEコードを結合させたACAT-DIFFUSEコード<sup>(10)</sup>により、高密度で照射された際の入射粒子の分布及び標的物質中の構成原子の組成変化を調べることができる。

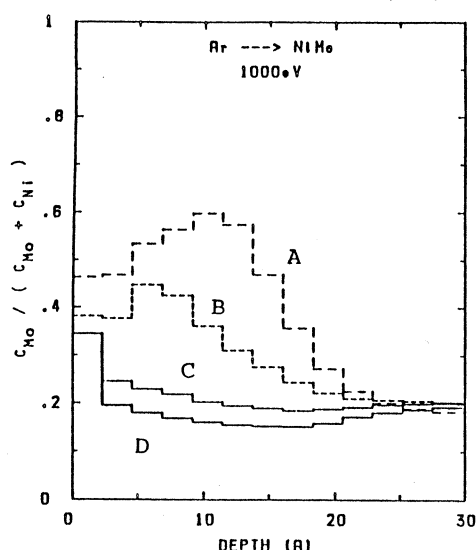
## 結 果

### 1) 高密度イオン照射に於ける合金の組成変化の機構

観測される Stoichiometric Change の機構に關与するファクターとして、拡散と原子再配置の2つをとりあげた。これらの2つを考慮するかしないかによって、計4個のケースに分類してシュミレーションし、2つのファクターの重要性を調べたのが、図1である。ケースAは室温300 Kで、格子間原子の浅いトラップからの拡散とそれにもなう原子の再配置を十分考慮することを意味し、ケースDは100 Kの低温で、格子間原子の浅いトラップからの拡散も、それにもなう再配置をも考慮しないことを意味する。

Cases

		<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td style="text-align: center;">拡</td> <td style="text-align: center;">散</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">有</td> <td style="text-align: center;">無</td> </tr> </table>		拡	散	有	無
拡	散						
有	無						
再 配 置	有	A	C				
	無	B	D				



Ni 0.798 Mo 0.202の合金を $1.0 \times 10^{17}$  Ar/cm<sup>2</sup>で照射した時のtarget中におけるMoの組成比の深さ依存性。A-Dは表のケースを意味する。入射エネルギーは1 KeV

Fig 1

図1は照射後のNiMo合金中のモリブデンの depth profiling を示している。典型的な Stoichiometric Change (4) はまさにケースAの結果と同じパターンをしており、その機構においては、拡散と再配置が相乗的に働いていることがわかる。またこれは定量的にも十分満足できる結果であった。なお2体原子衝突を記述する原子間ポテンシャルとしては、統計モデルに基づくAMLJポテンシャル(11)を用いた。

## 2) 高密度イオン照射に於ける入射 flux の線量依存性

先に、イオンの高密度照射において拡散や再配置の問題が重要であることを指摘したが、図1のケースAで見られた典型的な Stoichiometric Change が低密度照射ではどうなるかを示したのが図2と3である。図2は、モリブデンの組成を相対値で、図3は一方のニッケルの組成を絶対値でそれぞれ深さの関数としてケースAについて示したものである。Stoichiometric Change は明らかに高密度照射に特徴的な現象であることがわかる。

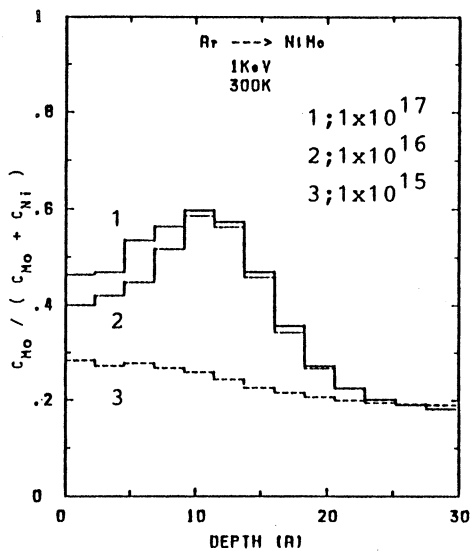


図1のケースAにおけるMo組成比の線量依存性

Fig 2

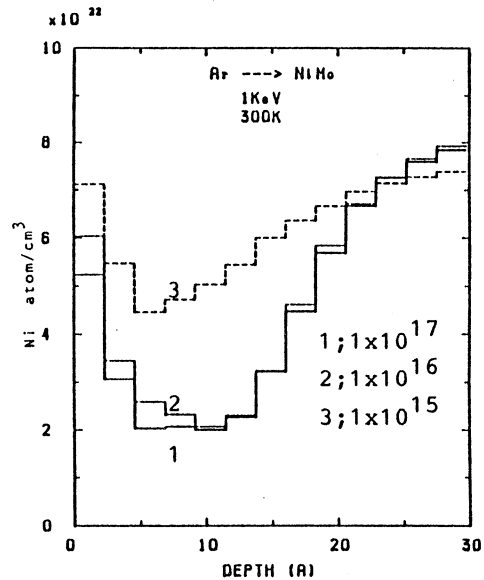


図1のケースAにおけるNiの原子数分布の線量依存性

Fig 3

## 3) Stoichiometric Change のエネルギー依存性

入射イオンから標的物質へのエネルギー付与の深さ分布、空間分布をきめる重要な因子には両者の原子種の外に、その入射エネルギーがある。入射エネルギー付与が主に弾性衝突に因る場合、エネルギーが低くなればなるほどエネルギー付与が極大となる層は総じて浅くなる(現在の問題は、その範疇にある)。そしてこのことは、標的原子との衝突につぐ拡散が起こるホットな領域が、入射イオンのエネルギーが低くなると表層の数層に限られることを意味する。その際、スパッタリングは Stoichiometric Change にとって単に trigger というより、メインのファクターとなるので、それに応じて Stoichiometric Change のパターンは異なる筈である。先のケースでは入射エネルギーは1 keVだったが、図4に50 eVの場合を示した。この図はその予測が妥

当であることを良く示している。このエネルギーでも、観測される Stoichiometric Change のパターンに最も近いのは、ケース A であった。

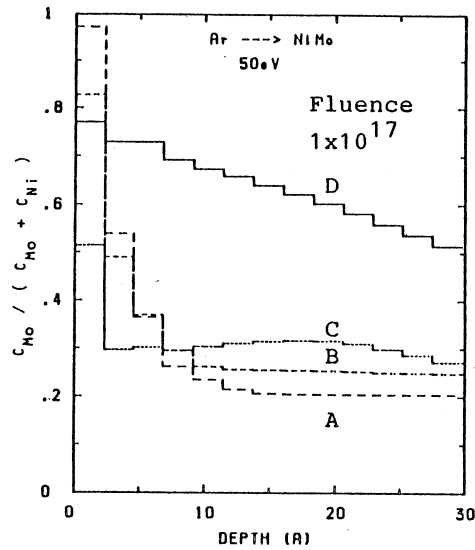


図1と同じ。但し入射エネルギーは50eV。

Fig 4

#### 4) 照射による標的物質の密度変化

入射エネルギーが低い時、動きうる格子間原子のもつ運動エネルギーは全体的に低く、表面脱出のバリアに満たない原子はすべて物質内部に accumulate されるので、拡散や再配置の助けがなければ、原子密度は照射を受けない場合に比べて高くなることが起こり得る。

図5は標的物質の原子密度が、拡散と再配置とを考慮するか (Case A) しないか (Case D) によってどう変わるかを、入射エネルギーが50 eV と1 keV の場合について比較したものである。図4と図5のCase D を比べると、入射エネルギーが低い時、媒質が低温で拡散や再配置が抑えられると、物質中に入射粒子 Ar の accumulation が起こっていることが判る。と同時に、全粒子数密度 (total) が広い範囲にわたって約2の値をもっていることから、低温での高密度イオン照射では標的物質が expansion していることを示唆している。同じ図5のCase A の結果と比べると、Stoichiometric Change に及ぼす拡散と再配置の影響の大きさは歴然として重要であると言える。

以上のことから、合金 target における高密度照射に伴う Stoichiometric Change の機構としては、室温程度でさえ表面でのスパッタリングに加えて、固体中での原子の拡散と再配置が重要であることがわかった (7)。



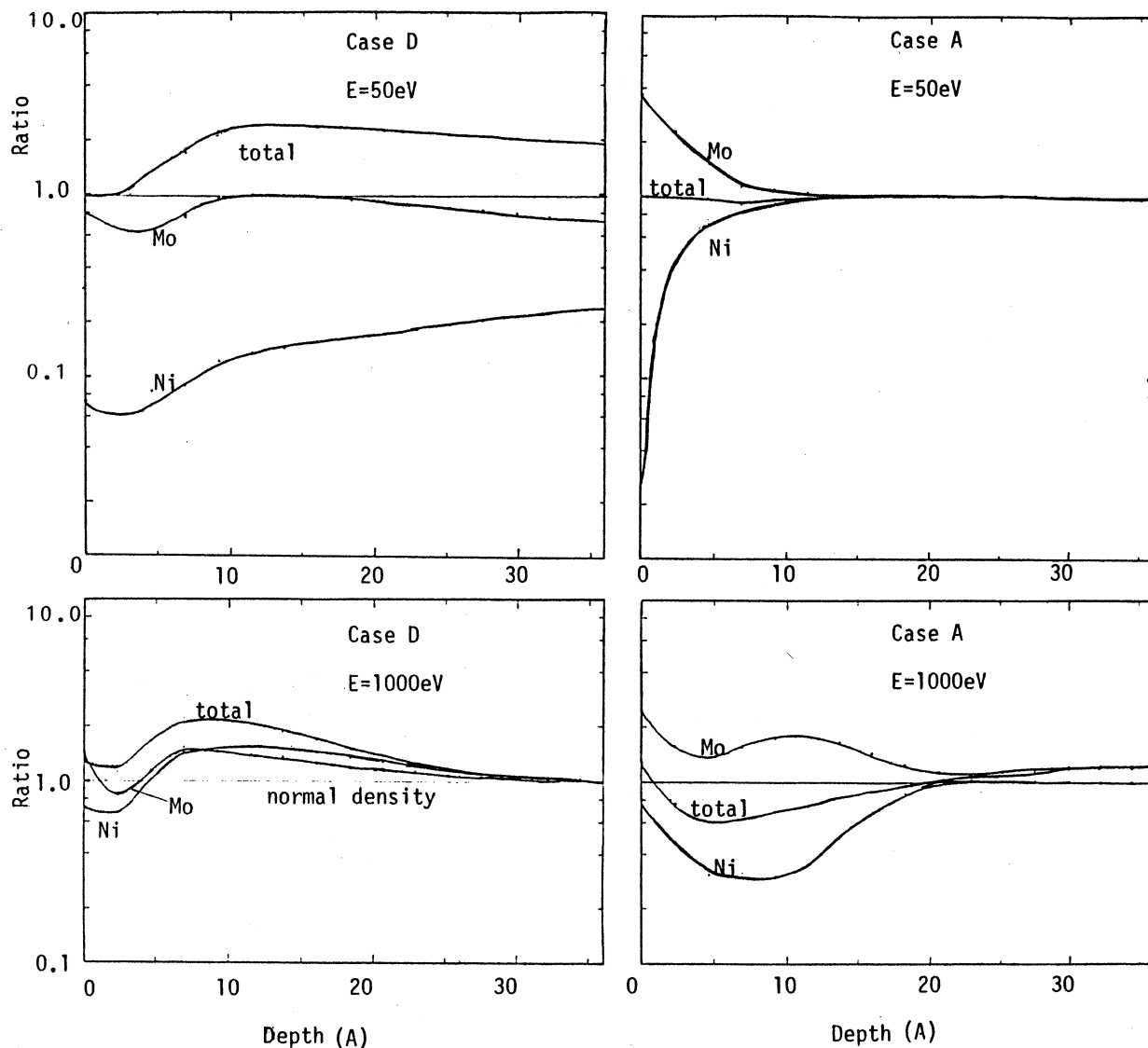


図5  $1.0 \times 10^{17} \text{ Ar/cm}^2$  のイオン照射による合金  $\text{Ni}_{0.798} \text{ Mo}_{0.202}$  中の原子数密度変化。Ni, Mo はNi, Moそれぞれの原子種のみに対して, totalはArイオンまで含めた全原子に対してとった値を意味する。

Fig 5

### Reference

- 1) G. K. Whener, in : Methods of Surface Analysis, ed. A. W. Czanderna (Elsevier, New York, 1975).
- 2) G. Betz, Surf. Sci. 92 (1980) 283.
- 3) T. Okutani, M. Shikata, and R. Shimizu, Surf. Sci. 99 (1980) L 410.
- 4) J. Bartella and H. Oechsner, Surf. Sci. 126 (1983) 581.

- 5) J. Lindhard, V. Nielsen, M. Scharff, and P. V. Thomsen, Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 33 (1963) No. 10.
- 6) R. Webb and G. Carter, Rad. Effects, 39 (1978) 129.
- 7) S. T. Nakagawa and Y. Yamamura, Nucl. Instrum. Methods, in press.
- 8) Y. Yamamura and y. Mizuno, IPPJ-AM-40 Nagoya University (1985).
- 9) K. L. Wilson and M. I. Baskes, J. Nucl. Mater. 76/77 (1978) 291.
- 10) Y. Yamamura, Nucl. Instrum. Methods B28 (1987) 17.
- 11) S. T. Nakagawa and Y. Yamamura, Radiation Effects, 105 (1988) 239 - 256 .

# 多重辞書類似度法の辞書作成のための カテゴリ内クラスタリングに関する研究

電子工学科教授 塩 野 充  
大学院システム科学専攻 大 倉 充

近年、文字認識の最も基本的な手法である重ね合わせ的手法の手書き漢字認識への適用が活発化している。その手法の一つとして、手書きによる著しい変形にも対処出来るように各カテゴリに複数個のパターン（多重辞書パターンと呼ぶ）を用意する方法が提案されている。しかし、多重辞書パターンの最適な作成方法は明確化されていない。本研究では、最適な多重辞書パターンを作成するために種々のクラスタリング手法を用いてカテゴリ内クラスタリングを行い、分散比を用いてその性能評価を行った。その結果得られた最も適したクラスタリング手法を採用して多重辞書パターンを作成し、多重辞書類似度法による手書き漢字認識実験を行った(1)(2)(3)。多重辞書類似法とは、各カテゴリに対して多重辞書パターンを用意し、入力サンプルとの間で類似度を計算し、最大の類似度を与える辞書パターンの所属するカテゴリを決定カテゴリとする方法である。本実験では、各クラスタを近い物同志から逐次集めてゆく過程で、クラスタ間でサンプルの入れ換えが生じず、常に同じ結果の得られる階層的な手法を用いた。それらの手法とは、

- (1) 最長距離法
- (2) 群平均法
- (3) Ward法

の3つの方法である。これらを用いてクラスタリングを行い、分散比（＝クラスタ間分散の2乗 / クラスタ内分散の2乗）で評価を行った結果、Ward法が最も優れている事が明らかになった。Ward法を用いて実際に多重辞書パターンを作成し、多重辞書類似度法で、電総研手書き漢字データベースETL9（B2）を用いて手書き漢字認識実験を行った。認識実験に用いたカテゴリはETL9の先頭の100カテゴリで、サンプル数は1カテゴリ200サンプル、合計20,000サンプルである。各カテゴリの200サンプルのうち、前半の100サンプルを学習サンプル、後半の100サンプルを未知サンプルとして用いた。認識実験の結果、学習サンプルに対して99.31%、未知サンプルに対して88.19%の認識率を得た。認識時間はFACOM/M380を用いたFORTRAN77プログラムで、2.79（秒 / 文字）である。今後はカテゴリ数や学習サンプルを増加させた場合の認識率の変化の調査をしたいと考える。

## 参考文献

- (1) 塩野 充：“多重辞書類似度法による手書き漢字識別の基礎実験”，情報処理学会論文誌，27，9，pp. 853～859，1986－09．
- (2) 大倉，塩野：“手書き漢字データベースE T L－9を用いたカテゴリ内クラスタリングの実験”，電子情報通信学会技術研究報告P R U 87－91，1988－01。
- (3) 大倉，藤戸，塩野：“多重辞書類似度法の辞書作成のためのカテゴリ内クラスタリングについて”，情報処理学会第36回全国大会，7 V－5，1988－03。

# Lennard - Jones 流体の動径分布関数

応用化学科 宮野善盛

## 緒言

一般に高圧平衡物性は状態式を使って推算されている。混合流体については混合物の状態式が必要となるが、それは、混合物を構成する各純物質の状態式を何らかの方法（混合則）で混合物に拡張することにより得られる。従って本質的には、純物質についての状態式の精度が良くなければならないことは言うまでもなく、高精度の状態式を使えば混合物の平衡物性（混合物性）の推算精度も良くなるのが既に報告されている<sup>1)</sup>。しかしながら混合物性の推算精度は、混合則にも大きく影響されるはずである。そこで本研究では、先ず Percus-Vevick (PV) 積分方程式から得られる動径分布関数 (RDF) を使って Lennard - Jones (LJ) 純流体及び 2 成分系混合流体〔 $1(0.2) < \epsilon_2 / \epsilon_1 < 20$ ,  $1 < \sigma_2 / \sigma_1 < 2.5$ ,  $0 < y < 0.35$  ( $y = \pi \rho \sum x_i \sigma_i^3 / 6$ ),  $\kappa T / \epsilon_2$  (or  $\kappa T / \epsilon_1) = 2$ 〕の内部エネルギーを求め、次にそれらを真値と仮定して LJ 混合流体の内部エネルギーを良好に表すような混合則を導出することを試みた（純流体については真値を使用）。また純物質の状態式の精度が良ければ、混合則に関係なく精度良く混合物性を推算できるのはどのような混合物か？ 混合則の欠点を 2 成分系相互作用定数 (adjusting parameter) で補うことは可能か？ という点についても若干の考察を加える。

## 内部エネルギーの表式

分子の配置に基づく内部エネルギーは次式で表される。

$$U^c = U - U^{\text{ideal}} = \frac{2\pi}{V} \sum \sum N_i N_j \int_0^\infty u_{ij}(r) g_{ij}(r) r^2 dr \quad (1)$$

ここでは  $V$  は体積、 $N_i$  は  $i$  成分の分子数、 $r$  は分子間距離で、 $u_{ij}(r)$  は分子間ポテンシャルであり、本研究では次の LJ 流体について検討した。

$$u_{ij}(r) = 4 \epsilon_{ij} \left[ \left( \sigma_{ij} / r \right)^{12} - \left( \sigma_{ij} / r \right)^6 \right] \quad (2)$$

$g_{ij}(r)$  は  $i$ - $j$  ペアの RDF であり、温度・密度及び  $u_{ij}(r)$  が既知であれば求められるが、本研究では Throop ら<sup>2)</sup> の方法を使って PV 積分方程式を数値的に解いて求めた。

前報<sup>3)</sup> では剛体球 (HS) 混合流体の RDF についての近似法を提案したが、LJ 流体の分子配置に及ぼす分子サイズの影響は HS 流体の場合と同程度と仮定すると次式で近似される。

$$g_{ij}(r) = g_{ij}(r) + \delta_{ij} \left[ g_{ij}(r) - \frac{g_{ij}(r)}{1-y} \right] \quad (3)$$

$$\delta_{ij} = (1 - cy) \ln \left[ \sqrt{\sigma_i \sigma_j} \eta / y \right]$$

$$c = 1.1, \quad \eta = \pi \rho \sum x_i \sigma_i^2 / 6$$

(3)式の右辺第2項は分子サイズの影響を表す項であり、分子サイズの等しい系では次式となる。

$$g_{ij}(r) = g_{ij}^{\text{Pure}}(r) \quad (4)$$

次に  $\epsilon_2 / \epsilon_1$  の分子配置に及ぼす影響を見積る必要があるが、本研究では最も簡単に、混合物中の  $i - j$  ペアのRDFは純  $i$  成分のRDFで近似できるとした。従って(3)式中の  $g_{ij}(r)$  は平均密度  $y$ 、無次元温度  $\kappa T / \epsilon_{ij}$  における仮想純流体のRDFで近似される。

$$g_{ij}^{\text{Pure}}(r) = g_{ij}^{\text{Pure}}(\kappa T / \epsilon_{ij}, y, r) \quad (5)$$

異種分子ペアのポテンシャルパラメータについては次式を仮定した。

$$\begin{aligned} \sigma_{12} &= (\sigma_1 + \sigma_2) / 2 \\ \epsilon_{12} &= \epsilon_1^{2-\alpha} \epsilon_2^{\alpha-1} \\ &= \epsilon_1 \quad (\alpha = 1) = \epsilon_2 \quad (\alpha = 2) = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (\alpha = 1.5) \end{aligned}$$

## 結果と考察

図に内部エネルギーの混合量（過剰量）と組成の関係を示す。

$$\frac{\Delta U}{N \kappa T} = \frac{U^\circ}{N \kappa T} - \frac{\sum x_i U_i^c}{N \kappa T} \quad (= \frac{U^{\text{Excess}}}{N \kappa T})$$

Fig. 1 より分子サイズの等しい場合には  $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 20$  であっても平均密度近似（MDA）法でうまく表せることが分かる。

Fig. 2 には  $\sigma_2 / \sigma_1 = 2.5$ ,  $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 20$  の場合について示すが、 $y = 0.25$  の高密度では何れの方法でも良好な結果が得られる。このような系では純物質の状態式の精度が良ければ混合物性は何れの混合則でも良好に表される。

Fig. 3, 4 には  $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 1$ ,  $\sigma_2 / \sigma_1 = 2.5$  及び  $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0.2$ ,  $\sigma_2 / \sigma_1 = 2$  の場合について示すが、このような系では混合則に大きく依存することが分かる。

Fig. 5 には  $\partial(U^\circ / N \kappa T) / \partial N_k$  の図を示すが、この図より2成分系相互作用定数を導入しても全組成域で fitting することはできないことが分かる。

Fig. 6 には、PY 式より求めた動径分布関数の一例を示す。

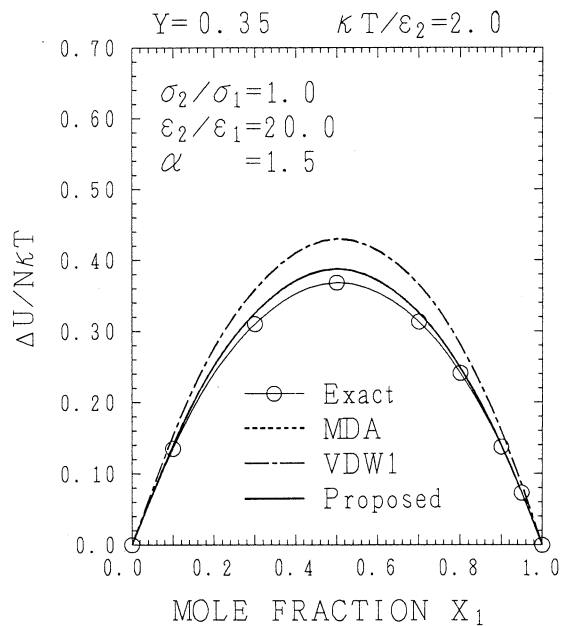


Fig.1 Internal energy of mixing for equal-sized mixtures.

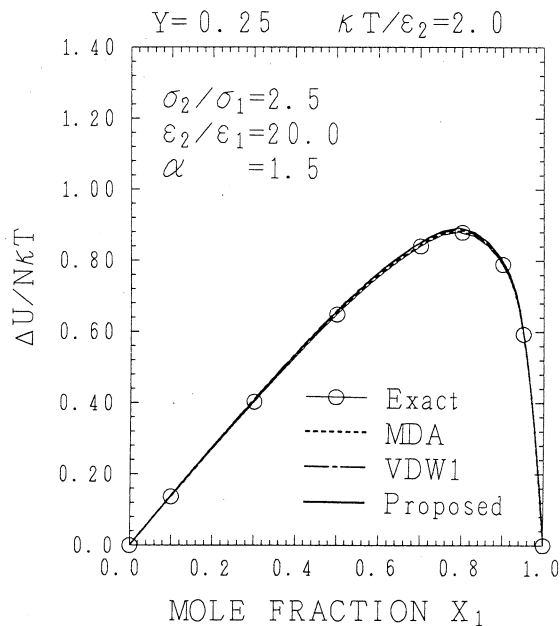


Fig.2 Internal energy of mixing for mixtures of different sizes and potential wells.

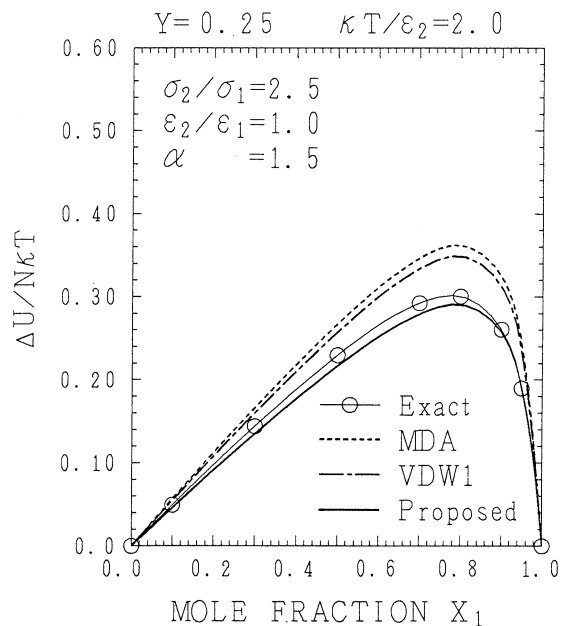


Fig.3 Internal energy of mixing for different sized mixtures.

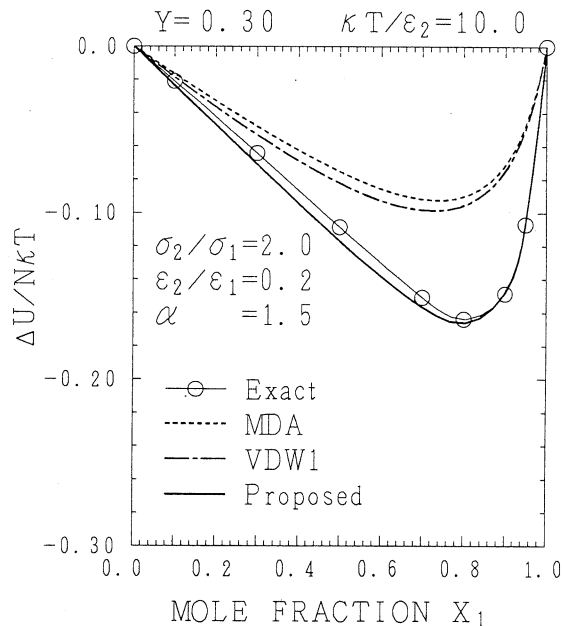


Fig.4 Internal energy of mixing for mixtures of different sizes and potential wells.

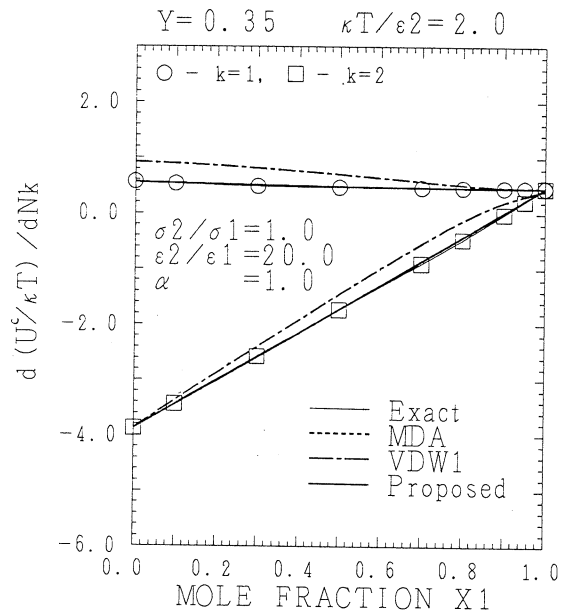


Fig.5 Differential coefficients of internal energy with respect to  $N_k$ .

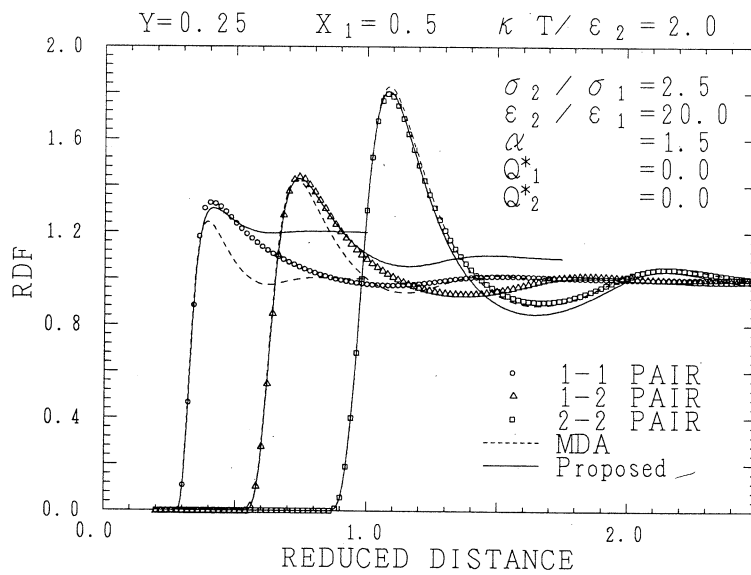


Fig.6 Radial distribution functions for LJ mixtures.  
 $\circ, \triangle, \square$  ; PY results.

### 引用文献

- 1) Fukuzato et al., J. Chem. Eng. Jpn., 15, 167 (1982)
- 2) Throop & Bearman, J. Chem. Phys., 44, 1423 (1966)
- 3) Miyano & Masuoka, J. Chem. Eng. Jpn., 18, 53 (1985)



# X線トポグラフィにおける 回折条件の設定用プログラム

小林 浩, 浦上 澤之

シンクロトロン放射光によるトポグラフィとの対比などのため金属原子から放出される特性X線のもつ自然幅の影響が注目されることがある。このため任意のターゲットについてブラッグ角とその角度幅の計算ができるプログラムをコーディングした。

トポグラフィには透過法(ラウエケース)と反射法(ブラッグケース)がある。X線の結晶内での多重反射によるペンデレーズンクフリンジズはエクステンクション・ディスタンスの周期をもつ。ラウエケースではこの従来からのエクステンクション・ディスタンスが実験条件を表す基本的な量である。ブラッグケースにおいては従来からのエクステンクション・ディスタンスが重要であることに変わりはないが、条件の表現に欠如を来すことがままある。そこで動力的回折論の基本式の考察から「横方向のエクステンクション・ディスタンス」を定義する。この新しい物理量の意味を考えながら、その一般的な算出プログラムを組む。

ブラッグ条件は立方晶系について

$$2 \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \theta_B = \lambda \quad (1)$$

である。ここでaは結晶の格子定数、hklはミラー指数、 $\theta_B$ はブラッグ角、 $\lambda$ はX線の波長である。従って

$$\theta_B = \sin^{-1} \frac{\lambda}{2 \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}}} \quad (2)$$

上式から波長に $\Delta\lambda$ の幅があるときのブラッグ角の幅

$$\Delta\theta_B = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \tan \theta_B \quad (3)$$

を得る。

エネルギーEと派長 $\lambda$ の関係からV電子ボルトのX線の波長は

$$\lambda = \frac{hc}{eV}$$

である。ここでhはプランク定数、cは光速、eは素電荷である。これから

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = -\frac{dV}{V}$$

となり、

$$\Delta\theta_B = -\frac{\Delta V}{V} \tan \theta_B \quad (4)$$

を得る。

X線トポグラフィの実験においてはカメラレンジス、電子線フォーカスの形状と寸法、スリット幅等によって条件を満足する角度幅が決まるが、今回の計算にはこれを含めていない。

X線の波長、格子定数、ミラー指数を与えて式(2)からブラッグ角を算出する。次に波長幅と波長の比  $\Delta\lambda/\lambda$  あるいはエネルギー幅とエネルギーの比  $\Delta V/V$  を与えて式(3)あるいは式(4)からブラッグ角の幅を求める。<sup>1)</sup> 結晶の名称も読み込めるようになっている。

横方向のエクステンクション・ディスタンスを考えると歪の影響を最初から考慮する必要はないので、完全結晶の場合について記述する。X線の透過波と回折波の波数ベクトルの方向に座標をとり  $s_0$ ,  $s_h$  とする。2波近似で波動関数を書き、その係数が位置ベクトルの関数であるとすると単位細胞内で境界条件を満足させることができる。透過波と回折波の振幅を  $\psi_0$ ,  $\psi_h$  とすると、マックスウエルの方程式から結晶内では

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \psi_0}{\partial s_0} &= \Gamma_{-h} \psi_h \\ \frac{\partial \psi_h}{\partial s_h} &= \Gamma_h \psi_0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

が得られる。<sup>2)</sup> この方程式の解は有限結晶においてベッセル関数で与えられる。<sup>3)</sup> この解からエクステンクション・ディスタンス  $t_h$  は

$$t_h = \frac{\pi \cos \theta_B}{\sqrt{-\Gamma_h \Gamma_{-h}}} \quad (6)$$

であることが分かる。ここで

$$\begin{aligned} \Gamma_h &= -i\pi K C \chi_h \\ \Gamma_{-h} &= -i\pi K C \chi_{-h} \end{aligned}$$

$K$ は入射波の真空中の波数ベクトル、 $C$ はポーラリゼーション・ファクタ、 $\chi_h$ ,  $\chi_{-h}$ は分極率のフーリエ成分である。式(5)を数値解法で解き古典論と比較すると運動学的理論の適用限界はブラッグケースについて定義される結晶の厚さ

$$t_c = \frac{1}{2} t_h \tan \theta_B \quad (7)$$

で与えられることが分かる。<sup>4)</sup> この臨界厚は全反射時の波動浸透厚

$$t_d = \frac{1}{2\pi} t_h \tan \theta_B \quad (8)$$

の $\pi$ 倍である。

これらのことから横方向のエクステンクション・ディスタンスは

$$\tau_h = t_h \tan \theta_B \quad (9)$$

と定義できる。

上述のことから、真空中の波数ベクトル，分極率のフーリエ成分を与えて式(7)から薄膜の臨界厚  $t_c$ ，式(8)から波動侵透厚  $t_d$ ，式(9)から横方向のエクステンクション・ディスタンス  $\tau_h$  を求められるようにする。<sup>5)</sup>

### 参 考 文 献

- 1) 安藤正海，日本結晶学会誌13 (1971) 364.
- 2) Satio Takagi, J. Phys. Soc. Jpn, 26 (1969) 1239.
- 3) Takuyuki S. Uragami, J. Phys. Soc. Jpn, 31 (1971) 1141.
- 4) Takuyuki S. Uragami, J. Phys. Soc. Jpn, 54 (1985) 835.
- 5) 小林浩，折井大弥，浦上澤之，日本結晶学会昭和63年度年会，1987.