

# 研究員報告書

第 11 号

(1990.3)

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(直)

# 目 次

(平成元年度)

1. 軽い核およびハドロンによる三体反応  
教養部 宮川和也 ..... 1
2. 3原子散乱モデルによる $180^\circ$ 表面イオン散乱  
教養部 竹内 涉 ..... 9
3. 金属錯体のX線結晶解析  
理学部・化学科 柴原隆志 ..... 17
4. X線回折による吸着構造解析  
理学部・化学科 森重国光 ..... 21
5. 時間に依存する分子軌道法計算  
理学部・応用物理学科 中川幸子 ..... 25
6. MONTE CARLO CALCULATION OF THERMODYNAMIC  
PROPERTIES OF LENNARD - JONES FLUIDS  
工学部・応用化学科 宮野善盛 ..... 29
7. 大規模な線形計画問題に対して有効な解法アルゴリズム  
工学部・電子工学科 成久洋之 ..... 33  
大学院電子理学専攻 中山貴史
8. 手書き漢字認識に関する研究  
工学部・電子工学科 塩野 充 ..... 45  
大学院電子理学専攻 武中裕司
9. 部分線形パラメータをもつ放物形偏微分方程式の数値解  
工学部・電子工学科 塚本幸雄 ..... 51
10. 混合金属錯体の構造解析  
大学院材質理学専攻 赤司治夫 ..... 55

## 軽い核およびハドロンによる三体反応

教養部 宮川和也

1. はじめに——量子力学的3体問題と数値計算
2. 3体Faddeev方程式
3. 数値解法とその諸問題
  - 3.1 特異点の処理
  - 3.2 メモリーサイズの問題
4. 結果と考察

### 1. はじめに——量子力学的3体問題と数値計算

原子核や“素粒子”の構造を調べるには、通常、粒子同士を衝突させその散乱や反応のし方をみる。従って、散乱理論は量子力学成立時よりその重要な一部分として発展してきた。なかでも、核反応の理論は粒子間相互作用が短距離の場合の量子力学的散乱理論として豊富な内容を持つに至っており、最近ではハドロン<sup>\*1)</sup>の構造への関心の高まりとともに、やや低いエネルギーでのハドロン反応へも盛んに適用されている。

ところが、これらの理論が最近の粒子加速器から次々に出てくる実験データに対応しきれていないとは言い難い。その理由の一つは3個の粒子への分裂過程<sup>\*2)</sup>を記述する反応論がいくつかの特定の反応<sup>\*3)</sup>をのぞけば、未だによく発展させられていないからである。3体問題が多粒子相関を評価する基礎であることを考えると、このような基本的な問題の解決は核およびハドロンの反応論、構造論全体に係わる一つの重要な課題と言えるであろう。

さて、よく発展させられていないといっても、基礎方程式としてはFaddeev方程式<sup>1)</sup>がある。この方程式は3粒子への分裂過程を正しく表現するFredholmタイプの積分方程式であり、物理的にみても自然で直観的に理解しやすい形式になっている。にもかかわらず、3体系のおもしろさは裏腹なのであるが、克服すべき数値計算上の問題を少なからず含んでおり、さらには3個の粒子の中に複合粒子があった場合、その複合性をうまく取り扱う方法が長い間みつけれなかった。

しかし、最近我々はこれらの難点をほぼ解決する、Faddeev方程式を基礎にしたflexibleな反応モデルを創ることに成功した<sup>2)~5)</sup>。物理のおもしろさは文献2~5を参照していただくことにして、このレポートでは現在解析中である重陽子と<sup>12</sup>C原子核の散乱を例にとり、主に数値

\*1) 核子や4粒子等の重粒子および各種の中間子

\*2) “3個の粒子がバラバラでいる”状態

\*3) 例えば、3核子系の反応、パイ中間子+核子+核子系の反応

計算上の問題について述べ、今年度得られた結果を示すことにする。

## 2. 3体 Faddeev 方程式

ここでは次節以降の話の準備として、重陽子と $^{12}\text{C}$ 原子核との散乱に対する Faddeev 方程式の説明をしよう。重陽子は質量数 2 の原子核にもかかわらず 4 フェルミ程度にも広がっているため、これを質点とする近似は悪い。従って、この散乱は中性子+陽子+ $^{12}\text{C}$  の典型的な 3 体問題と考えられる。まずこれらの粒子に 1, 2, 3 と番号をつけ、3 体空間全体を張るために図 1 のような 3 つの座標— particle channel と呼ぶ— を用意しておく<sup>\*4)</sup>。2 粒子間の相互作用に分離型のもの (separable interaction) を選ぶと Faddeev 方程式は次のような一変数の積分方程式に帰着する<sup>6)</sup>。

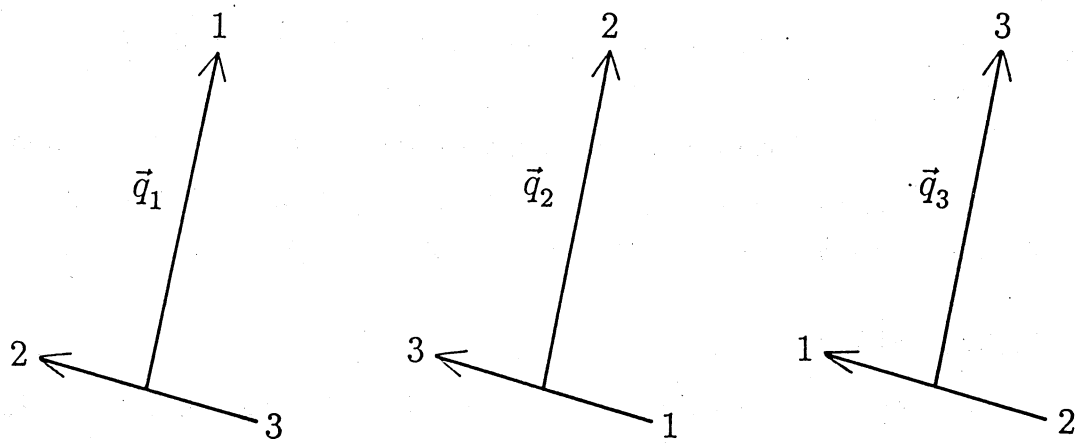
$$\begin{aligned}
 X_{\alpha N_{\alpha}, \beta N_{\beta}}^J(q_{\alpha}, q_{\beta}) &= Z_{\alpha N_{\alpha}, \beta N_{\beta}}^J(q_{\alpha}, q_{\beta}) \\
 + \sum_{\gamma \neq \alpha} \int_0^{\infty} q_{\gamma}^2 dq_{\gamma} & Z_{\alpha N_{\alpha}, \gamma N_{\gamma}}^J(q_{\alpha}, q_{\gamma}) \tau_{\gamma N_{\gamma}}(q_{\gamma}) X_{\gamma N_{\gamma}, \beta N_{\beta}}^J(q_{\gamma}, q_{\beta}) \\
 & (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3)
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

直観的理解のために、この式に対応するダイアグラム図 2 を見ていただきたい。 $X_{\alpha N_{\alpha}, \beta N_{\beta}}^J$  は particle channel  $\beta$  での  $N_{\beta}$  で指定される量子状態から入射して、particle channel  $\alpha$  の量子状態  $N_{\alpha}$  へ抜け出る散乱振幅である。 $J$  は保存量である全角運動量を指定し、運動量  $\vec{q}_{\alpha}, \vec{q}_{\beta}$  等の定義は図 1 にある。 $Z_{\alpha N_{\alpha}, \beta N_{\beta}}^J$  は Born 項<sup>\*5)</sup> で図 2 の右辺第一項のように particle channel  $\beta$  から particle channel  $\alpha$  へ、1 回の粒子の組替えを行って移行する。なお、particle channel 1 では粒子 2 と 3 との間のみ相互作用が存在し粒子 1 は常に自由な状態にあるように設定されている。(particle channel 2, 3 に対してはこれに cyclic とする。)  $\tau_{\gamma N_{\gamma}}$  は particle channel  $\gamma$  において相互作用する 2 粒子の散乱過程に対応すると考えていただきたい。図 2 では斜線部によって表されている。

性急な説明を補うために直観的な議論をすると、後述の式(2)のように方程式(1)を逐次反復 (iteration) したものが、いわゆる多重散乱展開であり、その級数の各項によって 3 粒子による散乱過程のすべてがつくされることになる。

\* 4) 以下での議論はすべて運動量表示による

\* 5) 一回散乱に対応する項



Particle channel 1      Particle channel 2      Particle channel 3

図1 3つの Particle channel。図中の番号 1, 2 および 3 は、それぞれ<sup>12</sup>C原子核、中性子、陽子を表す。

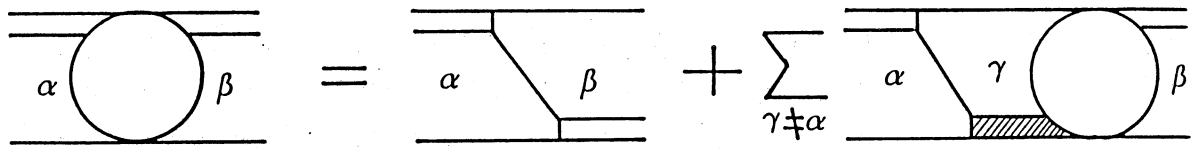


図2 積分方程式(1)に対応するダイアグラム。垂直方向に空間軸，水平方向に時間軸をとっている。直線は粒子を表し，時間は右から左へ進むとしている。

### 3. 数値解法とその諸問題

物理の説明は以上で終わり数値計算上の問題に移ろう。方程式(1)への入力 $Z$ および $\tau$ で $X$ について解くのが目標である\*6)。2粒子間の相互作用が与えられれば、 $Z, \tau$ は上述したような量であるから計算できる、そこでまず積分 $\int_0^\infty dq_\gamma$ を適当な求積法（例えば、Gauss - Legendre

法で和 $\sum_{i=1}^{N_q}$ に変える。次に、この方程式を逐次反復（iteration）とすると

$$X = Z + Z\tau Z + Z\tau Z\tau Z + \dots \quad (2)$$

の形のNeumann級数となるが、この級数が収束半径の内部にあるか、または外にあってもそれを大きく越えていないかぎり適当な方法\*7)で $X$ の値を見積ることができる。もし、級数(2)の発

\* 6) 散乱振幅 $X$ が求まれば、すべての観測量は導出できる  
 \* 7) 例えば、Pade 近似法

散が急な場合は  $X, Z$  をその添え字, および積分変数についての行列とみなし (積分は既に離散化されている), 方程式(1)を反転法 (matrix inversion) を使って  $X = (1 - Z\tau)^{-1}Z$  と変形して  $X$  を求める。

さて, このように書くと簡単に解けるようであるが問題は二つある。一つは式(1)の被積分関数  $Z_{\alpha N_\alpha, \gamma N_\gamma} (q_\alpha, q_\gamma)$  および  $\tau_{\gamma N_\gamma} (q_\gamma)$  に特異点が存在することであり, 他の一つは数値計算実行時にこの被積分関数が占有するメモリーのサイズの問題である。

### 3.1 特異点の処理

不必要な添え字は省いて  $Z$  の表式を少し詳しく書くことにする。2節で述べたように  $Z_{\alpha, \gamma}$  が particle channel  $r$  から  $\alpha$  への一回の粒子の組替えに対応することを念頭において見ていただきたい。

$$Z_{N_\alpha, N_\gamma} (q_\alpha, q_\gamma) = \sum_{\ell} \Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell} (q_\alpha, q_\gamma) A_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell} \quad (3)$$

$$\Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell} (q_\alpha, q_\gamma) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-1}^1 dx P_{\ell}(x) \frac{D_{N_\alpha, N_\gamma} (q_\alpha, q_\gamma, x)}{E + i\epsilon - q_\alpha^2 - q_\gamma^2 - q_\alpha q_\gamma x} \quad (4)$$

$A_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell}$  は角運動量の組替えに関する係数で, これについては後述する。 $\Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell} (q_\alpha, q_\gamma)$  が力学的な部分である。(4)式の  $P_{\ell}(x)$  は Legendre 関数で  $E$  は 3 体系の全エネルギーである。 $Z$  が粒子の一回の組替え過程に対応することを考えると(4)式の被積分関数の分母が 3 粒子が free な状態の Green 関数 (図 2 では下から上へ斜めに走る線と上下 2 本の線とで構成される。) の, いわゆるエネルギー分母に対応することがおわかりいただけると思う。

さて問題は,  $q_\alpha, q_\gamma$  が  $E - q_\alpha^2 - q_\gamma^2 \pm q_\alpha q_\gamma = 0$  を満たすとき<sup>\*8)</sup>  $\Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell} (q_\alpha, q_\gamma)$  が対数特異点をもつことにある。特異点の位置が積分変数  $q_\gamma$  だけに依存すれば, 発散のしかたは分かっているので適当な方法で処理できる<sup>\*9)</sup>。 $\tau_{\gamma N_\gamma} (q_\gamma)$  の場合はこれにあたり問題はない。ところがこの  $\Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell} (q_\alpha, q_\gamma)$  の場合,  $q_\alpha$  にも依存しているため積分方程式(1)を解く立場からみれば, きわめてやっかいな問題である。これは Hetherington と Sick によって提案され, その後多くの人々によって発展させられた Contour rotation method<sup>6)</sup> によって解決された。すなわち, そもそも運動量の大きさで実数の量である  $q_\alpha, q_\gamma$  を複素数へ拡張し, 積分方程式(1)をこの複素平面上へ解析接続する。そして, Cauchy の定理を用いて特異点を避けるように積分路を変更し, 安定的に積分を実行するのである。さて第 1 節で述べたように, 3 個の粒子があった場合, その複合性をいかに取り扱うかが重要な問題なのであるが, 我々は 2 粒子間に複素ポテンシャルもしくは many-channel 相互作用を使うことを提案している<sup>2)~5)</sup>。そして, その場合でもこの Contour rotation が可能であることを既に明らかにしている<sup>7)</sup>。

\* 8) これは(4)式において  $x = \mp 1$  で被積分関数の分母が 0 となる条件にあたる。詳しくは第 2 種 Legendre 関数の積分表示を参照されたい。式(4)の  $\Gamma_{N_\alpha, N_\gamma}^{\ell}$  はこれに関係づけられる。

\* 9) 例えば, subtraction 法

最後に、この特異点の問題および Contour rotation は、実際上かなりこみ入っているので解りにくいと悪評である。しかし、上述の特異点が現れる条件は 3 体系のエネルギー  $E$  が 3 粒子への分裂状態のしきい値に等しくなる条件であり、まさしく 3 体系固有の現象である<sup>\*10)</sup>。従って、決して理論的な難点と受けとめるようなものではなく、逆に現象の豊富さを物語っているものであることを強調しておきたい。

### 3.2 メモリーサイズの問題

さてもう一つの実際上重要な問題は、3 節の始めて述べた行列の反転法 (matrix inversion) を使って積分方程式(1)を解く場合、その積分核  $Z_{N_\alpha, N_\gamma}(q_\alpha, q_\gamma) \tau_{N_\gamma}(q_\gamma)$  の値をメモリーとして一度に確保せざるをえないことにある。ところが、そのメモリーサイズが大きいのである。まず、 $N_\alpha$  および  $N_\gamma$  は 2 節でのべたが、量子状態、なかでも主に角運動量状態を指定するもので、(3)式の  $A_{N_\alpha, N_\gamma}^L$  を通して  $Z_{N_\alpha, N_\gamma}$  に関与している。いま考えている中性子+陽子+<sup>12</sup>C 系の場合、

- ・中性子と陽子<sup>\*11)</sup>との間の軌道角運動量が 0 と 2,
- ・中性子 (または陽子) と <sup>12</sup>C 原子核<sup>\*12)</sup>との間の軌道角運動量が 0 から 6

の値をとるとして試してみても 3 粒子系全体の量子状態  $N_\alpha, N_\gamma$  の個数の最大値は約 100 (チャンネル) にも及ぶ。これは通常の (2 体の) 散乱問題の常識からすればきわめて大きい。このことは、物理的には、一口に 3 体問題と言ってもその空間は 2 体問題のそれに比べて飛躍的に広がっていることを示しており、この種の数値計算が素粒子、原子核の分野の中でもとりわけ大型の部類に属することの理由となっている。

さらに、積分核  $Z_{N_\alpha, N_\gamma}(q_\alpha, q_\gamma) \tau_{N_\gamma}(q_\gamma)$  における  $q_\alpha, q_\gamma$  については、3 節冒頭で述べた  $N_q$  個の積分のメッシュポイントに対して準備されていなければならない。従って結局この積分核の、正方行列としての次数は  $(100 \times N_q)^2$  となる。仮にいま  $N_q = 20$  としても、この行列を確保するのに必要なメモリーは  $2000^2 = 4 \times 10^6$  complex words, すなわち 32 メガバイトとなり、これは現在 FACOM-M 380 の個々のジョブに通常開放されているメインメモリーの最大値に等しい。 $N_q = 20$  はこの積分の収束にとって必ずしも十分な値ではなく、これまでその収束を判定するには苦しい状況であった。1990 年 3 月より N1 ネットワークを通して、より大容量の計算機に研究室から直接アクセスできるようになったことは、この点において研究の効率化を大いに進めてくれるものと期待している。

\* 10) ただし座標表示で解く場合には特異点は現れない。その代わり漸近領域での境界条件が問題となる。

\* 11) 粒子固有のスピンはいずれも 1/2

\* 12) 基底状態のスピンは 0

#### 4. 結果と考察

最後に、重陽子と $^{12}\text{C}$ 原子核との弾性散乱の現段階での解析結果<sup>8)</sup>を示そう。第2節でも述べたように、広がり大きい重陽子は中性子と陽子との複合系と見なさなければならない。その意味において、この散乱は3体的である。しかし、標的粒子である $^{12}\text{C}$ 原子核の基底状態は必ずしも安定ではなく、この効果をどう取り扱うかがこれからの課題である。我々は、このような広い意味での三体問題に対応できるシンプルな反応モデルの一つとして、中性子（または陽子）と $^{12}\text{C}$ との間に複素数の相互作用を導入することを提案し、既にその一つの具体的な形を示している<sup>5)</sup>。この相互作用は従来2粒子の散乱で使われてきた複素ポテンシャル<sup>\*13)</sup>とは違って、正負を含む全エネルギー領域で定義されている。正エネルギーではその虚数部が非弾性的な状態とcoupleした散乱を表現するが、一方負エネルギーでは実数となり束縛状態をつくる。また、この相互作用がFaddeev方程式への入力として使われたとき、そのエネルギー依存性によって弾性散乱、組替え反応および3粒子への分裂反応を統一的に記述することができる。詳しくは文献5を参照されたい。

さて図3および4に、このような2粒子間相互作用を用いたときのFaddeev方程式による計算結果（実線および点線）を示している。重陽子の入射エネルギーが56 MeVの弾性散乱に対する結果であるが、Faddeev方程式を基礎にしながら $^{12}\text{C}$ の非弾性的効果をも考慮した解析としては初めてのものである。2つの観測量——微分断面積（図3）およびベクトル分解能<sup>\*14)</sup> $A_y$ （図4）——について実験結果と比較している。実線はCoulomb力をRutherford散乱振幅というかたちで近似的に含んでおり、点線は含んでいない。

まず、図3の断面積における実験結果との全体的な一致の状況を見ると、adjustable parameterを含まない理論計算としては最も進んだ段階にあると言ってよい。特に前方角度において実験データをよく再現していることは、我々のようなアプローチが非常に有望であることを示している。さて一方 $A_y$ での実験との一致はよくない。我々は、この不一致は上に述べた中性子（または陽子）と $^{12}\text{C}$ との相互作用が不十分なためであると考えている。実は、このような計算は初めての試みであるから、その相互作用を作るとき、散乱領域での性質はWatsonらによるstandardな光学ポテンシャル<sup>9)</sup>のそれをsimulateするように決定した。ところが、その後我々はWatsonらのポテンシャルの虚数部のふるまいが物理的にみて必ずしも正しくないことを見出ししている。従って非常に興味深いことには、上述した実験との不一致を検討することにより、2粒子間相互作用の虚数部のふるまいが、いかに3粒子散乱に影響するかということについて、具体的な知見が得られる可能性が出てきた。そこで現在この相互作用の散乱領域での性質を変えて、3体散乱の観測量への影響を調べつつある。

\* 13) いわゆる光学ポテンシャル

\* 14) 分解能とは入射粒子のスピンを偏極させたときの断面積の偏りに対応し、通常断面積より詳細な情報を反映する。



最後に、このような反応モデルは3粒子分裂反応 (breakup reaction) においてその真価を発揮すると考えられる。もしそれが可能となれば核およびハドロン反応の研究に新しい可能性を切りひらくことになる。この研究は弾性散乱の計算から始められたが、本来その方向をめざしつつ発展させられていることを述べておきたい。

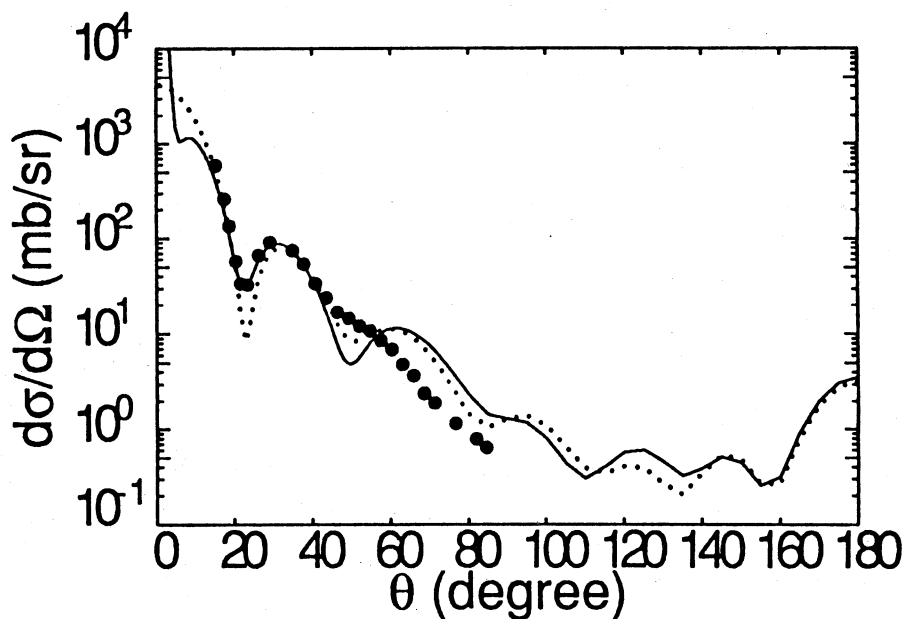


図3 重陽子の $^{12}\text{C}$ 原子核による弾性散乱の微分断面積。横軸は重心系での散乱角で、重陽子の入射エネルギーは56MeV。実線および点線は理論曲線を表し、実験点 $\bullet$ はK. Hatana et al., Nucl. Phys. A 419 (1984), 530による。

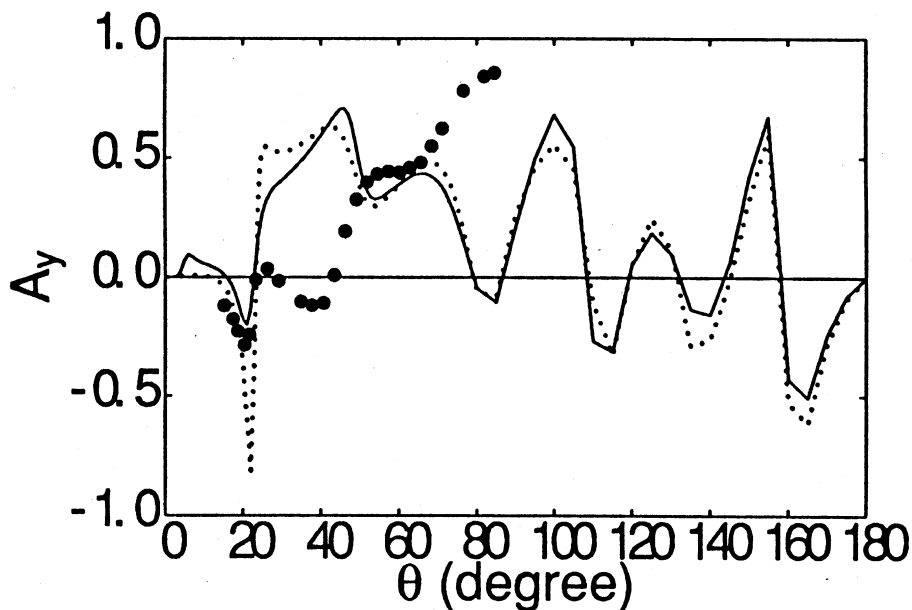


図4 重陽子の $^{12}\text{C}$ 原子核による弾性散乱のベクトル分解能。他は図3の説明に同じ。

## 参考文献

- 1) L.D.Faddeev, Soviet Physics JEPT **19** (1961), 1014 ; *Mathematical Aspects of the Three - body Problem in Quantum Scattering Theory* (Davey, New York, 1965).
- 2) K.Miyagawa, Y.Koike, T.Ueda, T.Sawada and S.Takagi, Progress of Theoretical Physics **74** (1985), 1264.
- 3) K.Miyagawa, T.Ueda, T.Sawada and S.Takagi, Nuclear Physics **A 459** (1986), 93; Nuclear Physics **A 463** (1987), 411c.
- 4) 宮川和也, 基礎物理学研究所研究会報告「1990年代にむけての核物理の展望」, 1988年4月, P51。
- 5) K.Miyagawa and Y.Koike, Progress of Theoretical Physics **82** (1989), 329.
- 6) See, for example, *Modern Three -Hadron Physics*, ed.A.W. Thomas (Springer - Verlag, Berlin, 1977), and the references therein.
- 7) K.Miyagawa, Ph.D. thesis, Osaka University, 1987 (unpublished).
- 8) K.Miyagawa and Y.Koike, Submitted to the 7th International Conference on Polarization Phenomena in Nuclear Physics, Paris, July 1990.
- 9) B. A. Watson, P. P. Singh and R. E. Segel, Phys. Rev. **182** (1969), 977.

3 原子散乱モデルによる  $180^\circ$  表面イオン散乱

教養部 竹内 渉

## 概 要

2 原子散乱モデルを拡張して 3 原子散乱モデルに基づいた数値計算により, Pt(111) 表面の  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  方向に 2 keV  $\text{Ne}^+$  イオンを入射させた場合の  $180^\circ$  Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度を求めて, 実験結果と比較した。

## 1. 諸 言

結晶表面構造解析の 1 つとして, keV 領域の低エネルギーイオン散乱 (low energy ion scattering; LEIS) [1] を利用して行う方法がある。散乱角  $\theta_L$  を  $180^\circ$  に限定した LEIS の特殊化である直衝突イオン散乱分光法 (impact collision ion scattering spectroscopy; ICISS) [2, 3] を用いると入射角の臨界角が求められ, その結果, シャドーコーンの大きさを定量的に決定でき, 最終的に結晶表面構造解析を可能にする。

しかしながら, 前述の ICISS では散乱角  $\theta_L$  が  $180^\circ$  でない (例えば  $\theta_L = 157^\circ \sim 166^\circ$  である) 為に, 結晶における第 2 層以下の原子の位置は表面第 1 層原子のブロッキング効果によって正確に決定されないという可能性がある。それゆえ,  $\theta_L = 180^\circ$  でのイオン散乱の研究が重要になる。最近, 青野等 [4] や Niehus [5] によって  $\theta_L = 180^\circ$  における実験が行われている。

Niehus [5] は, Pt(111) 表面の  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$  方向に 2 keV  $\text{Ne}^+$  イオンを入射させた場合, 表面からの入射角に対する  $180^\circ$  Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度を観測した (図 1 参照)。図 1 での 6 つのピークはそれぞれ図 2 で概略的に示されている Ne 軌道のシャドーコーンのフォーカシング効果によって説明される。但し, 図 2 における軌道の数字は図 1 でのピークの数字に対応する。Niehus による  $180^\circ$  Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度の実験結果を, 前回, 2 原子散乱モデルを用いて解析した [6]。図 3 は 2 原子散乱モデルの計算結果を示す。但し, CA は Molière ポテンシャルでの Firsov 遮蔽半径に対するスケーリング・ファクターである。また,  $u_x$  と  $u_z$  は表面に対してそれぞれ平行, 垂直方向の rms 熱振動変位である。図 1 の実験結果と図 3 の 2 原子散乱モデルの計算結果とを比較すると, ピーク 3 とピーク 4 との大小関係が逆転している。また, CA=0.8 の場合, ピーク 3 のピーク位置  $\alpha_m$  は表 1 で表されているように計算結果と実験結果とで大きく異なっている。この相違点は, 表面第 2 層以下の原子からの  $180^\circ$  散乱において, かならずしも 2 原子だけでなく 3 原子或いは 4 原子が入射粒子との衝突に関与していることによると考えられる。それゆえ, 今回, 2 原子散乱モデルを拡張した 3 原子散乱モデルを用いて,  $180^\circ$  Ne 中性原子後方散乱強度の実験結果を解析した。

## 2. 3原子散乱モデル

固体表面における $180^\circ$ 後方散乱強度は、図4で表されている3原子散乱モデルを用いて計算できる。3原子散乱モデルでは、入射イオンは3個の原子と相互作用する、即ち、原子Aは入射イオンを小さな角度で散乱し、原子Cは大角散乱を生じる。その後、さらに出射過程で原子AとBはイオンを小さな角度で散乱する。強度 $I_0$ のイオン・ビームが表面から測った入射角 $\alpha$ で標的表面に入射するとする。また、いまの問題は、入射イオン・ビームと3個の原子を含む平面内における2次元問題として取り扱われることができると仮定する。

後方散乱原子の角度分布 $I(\theta)$ は

$$\frac{I(\theta)}{I_0} \propto \left| \frac{d\theta_L}{dp_1} \right|^{-1} \quad (1)$$

によって与えられる。但し、 $\theta_L$ は全散乱角、 $p_1$ は入射イオンと原子A間との衝突係数である。

入射イオンと後方散乱原子との deflection angle  $\Delta\theta$ は

$$\Delta\theta = \pi \cos\phi - \theta_L \quad (2)$$

で与えられる。但し、

$$\theta_L = \theta_1(p_1) + \theta_2(p_2) \cos\phi - \theta_3(p_3) + \theta_4(p_4) \quad (3)$$

である。また、方位角 $\phi$ は、いまの2次元問題において0か或いは $\pi$ である。

ここで、衝突時間と標的原子の熱振動周期との差に注目すると、Pt(111)表面の $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向に2keV  $\text{Ne}^+$ イオンを照射させた場合、Neが図4のように原子A→C→A→B間を通過する為に $10^{-15}$ secオーダーの時間がかかる。一方、固体における原子の熱振動周期は $10^{-13}$ secオーダーである。だから、入射粒子の入射過程と出射過程の間で、原子AとBは位置を変えないと仮定することは正当である。従って、

$$p_2 = p_1 \cos\theta_1 + (a_x - c_x) \sin(\alpha - \theta_1) + (a_z - c_z) \cos(\alpha - \theta_1) \quad (4)$$

$$p_3 = -p_2 \cos\theta_2 + (a_x - c_x) \sin(\alpha - \theta_1 - \theta_2) + (a_z - c_z) \cos(\alpha - \theta_1 - \theta_2) \quad (5)$$

$$p_4 = p_3 \cos\theta_3 + (b_x - a_x) \sin(\alpha - \theta_1 - \theta_2 + \theta_3) + (b_z - a_z) \cos(\alpha - \theta_1 - \theta_2 + \theta_3) \quad (6)$$

を得る。但し、 $a_x$ ,  $b_x$ ,  $c_x$ はそれぞれ原子A, B, Cの熱振動の変位を含んだ表面に対して平行な座標成分を指す。一方、 $a_z$ ,  $b_z$ ,  $c_z$ はそれぞれ原子A, B, Cの熱振動の変位を含んだ表面に対して垂直な座標成分を表す。ところで、熱振動や散乱角の計算方法は2原子散乱モデルの場合と同様である〔6〕。

### 3. 計算結果

3原子散乱モデルに基づいて求められた $180^\circ$ 後方散乱強度が図5で表されている。3原子散乱モデルによる計算結果を図3で示されている2原子散乱モデルによる計算結果〔6〕と比較すると、ピーク3と4の大小関係は同様な結果を示している。しかしながら、3原子散乱モデルによる計算結果では、ピークの裾での肩がなくなり実験結果〔5〕(図1参照)に似た傾向を示す。この原因は、図4の出射過程において散乱イオンが原子Bで散乱されることにより、 $\theta_L = 180^\circ$ の方向に散乱されにくくなる為である。さらに、2原子散乱モデルと3原子散乱モデルとの計算結果を比較する為に、3原子散乱モデルにより求められたピーク強度(図5参照)に対応する入射角(ピーク位置) $\alpha_m$ の値が表2に与えられている。尚、表2において、ピーク1と6の $\alpha_m$ は表面第1層の2原子によるピーク位置である為に、2原子散乱モデルの計算値 $\alpha_m$ を採用している。CA=0.8の場合、2原子散乱モデルと同様に3原子散乱モデルによるピーク位置 $\alpha_m$ はピーク3を除いて実験結果と比較的近い値である。従って、第3層原子までを考慮して求めた $180^\circ$ 散乱強度において、フォーカシング効果によるピーク強度の解析は3原子散乱モデルを用いなくても、より簡単な2原子散乱モデルで十分説明できる。

しかしながら、計算結果と実験結果とを比較して、ピーク3と4の大小関係が一致しないことやピーク3の $\alpha_m$ が異なることは、Pt(111)面の第4層以下の原子が関与している可能性があると考えられる(図2参照)。それゆえ、今後、第4層以下の原子をも考慮した計算シミュレーションにより、 $180^\circ$ 散乱強度をより詳細に調べ、その結果、3原子或いは4原子等の多原子散乱モデルを適用して、実験結果をさらに定量的に解析することが必要である。

### 4. 結論

2原子散乱モデルを拡張した3原子散乱モデルに基づいて、Pt(111)表面における $180^\circ$  Ne中性原子散乱強度を計算して実験結果とした。その結果、3原子散乱モデルを用いた計算結果は実験結果に近い傾向を示すが、入射イオンのフォーカシング効果によるピーク強度は2原子散乱モデルと3原子散乱モデルとの計算結果間では、ほとんど相違はなかった。 $180^\circ$ 散乱強度の実験結果をさらに詳細に解析する為には、Pt(111)表面での第4層以下の原子による散乱をも考慮して3原子或いは4原子散乱モデルに基づいて計算しなければならないであろう。

### 参考文献

- 〔1〕 D. R. Mullins and S. H. Overbury, *Surface Sci.* 193 (1988) 455.
- 〔2〕 M. Aono, C. Oshima, S. Zaima, S. Otani and Y. Ishizawa, *Japan. J. Appl. Phys.* 20 (1981) L829.
- 〔3〕 M. Aono, *Nucl. Instr. and Meth.* B2 (1984) 374.
- 〔4〕 M. Katayama, E. Nomura, E. Kanekawa, H. Soejima and M. Aono,

Nucl. Instr. and Meth. B 33 (1988) 857.

〔5〕 H. Niehus, Nucl. Instr. and Meth. B 33 (1988) 876.

〔6〕 竹内 渉, 岡山理科大学情報処理センター研究員報告書, 第10号 (1989) 1.

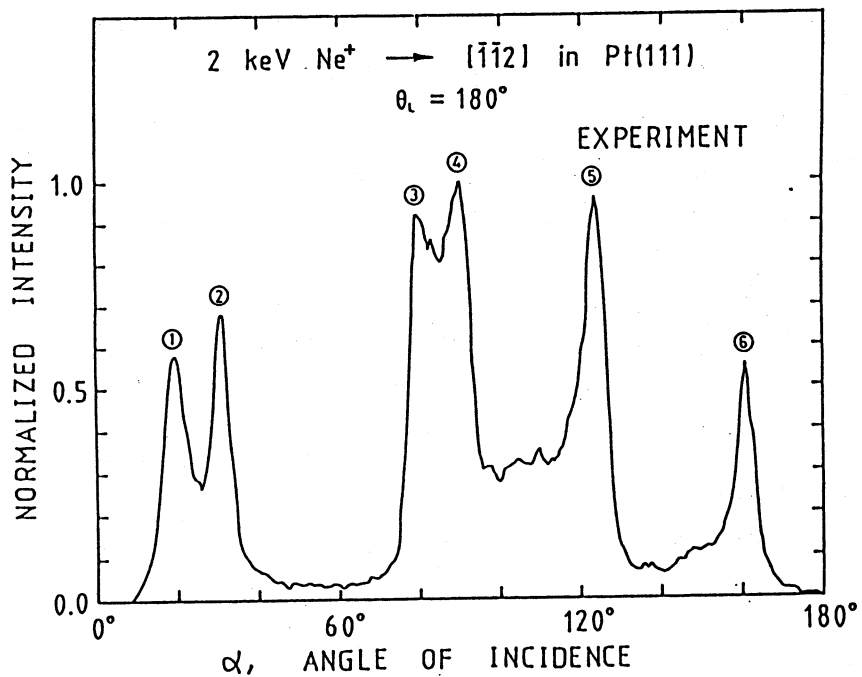


図1 Pt(111)表面における $180^\circ$  Ne中性原子散乱(NICISS)強度の実験結果〔5〕。但し,  $\alpha$ はPt(111)表面の $[112]$ 方向から測られており,  $\theta_L$ は全散乱角を示す。

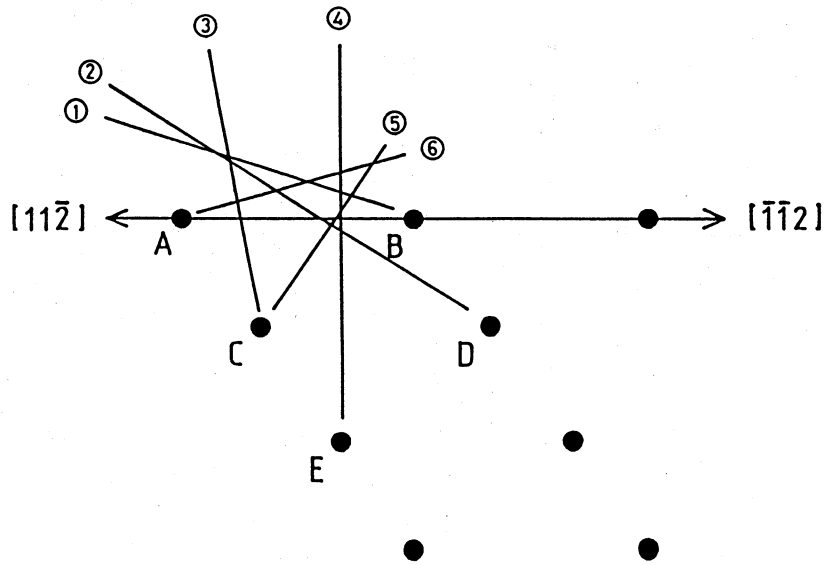


図2 Pt(111) 表面から後方散乱される  $180^\circ$  Ne 原子の概略的な軌道。但し、軌道の数字は図1でのピークの数字に対応する。

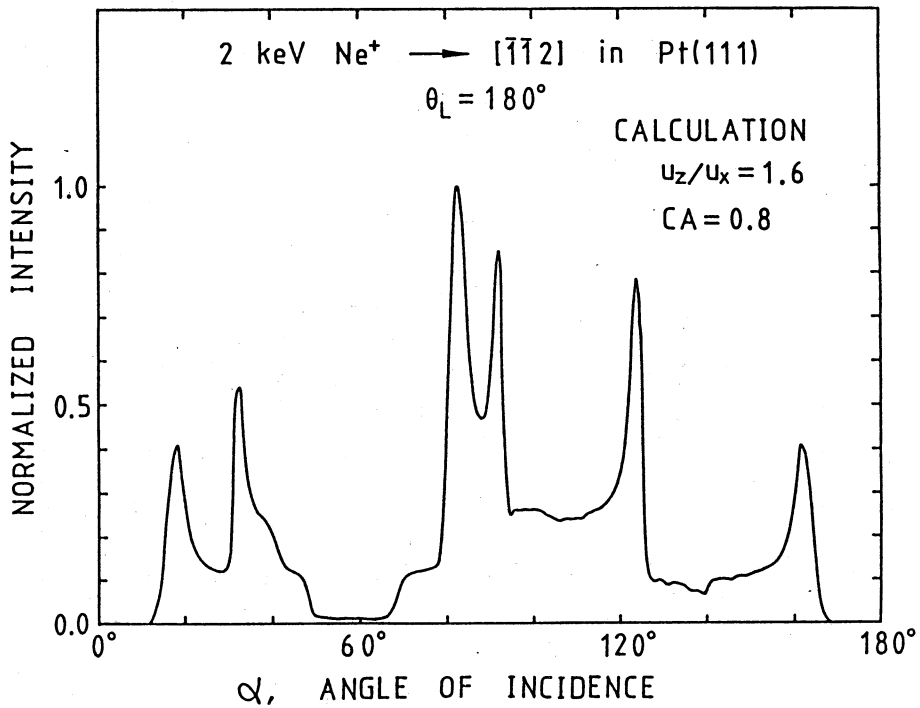


図3 2原子散乱モデルによる  $180^\circ$  Ne 中性原子散乱 (NICISS) 強度の計算結果〔6〕。但し、 $CA=0.8$ 、 $u_z/u_x=1.6$ である。

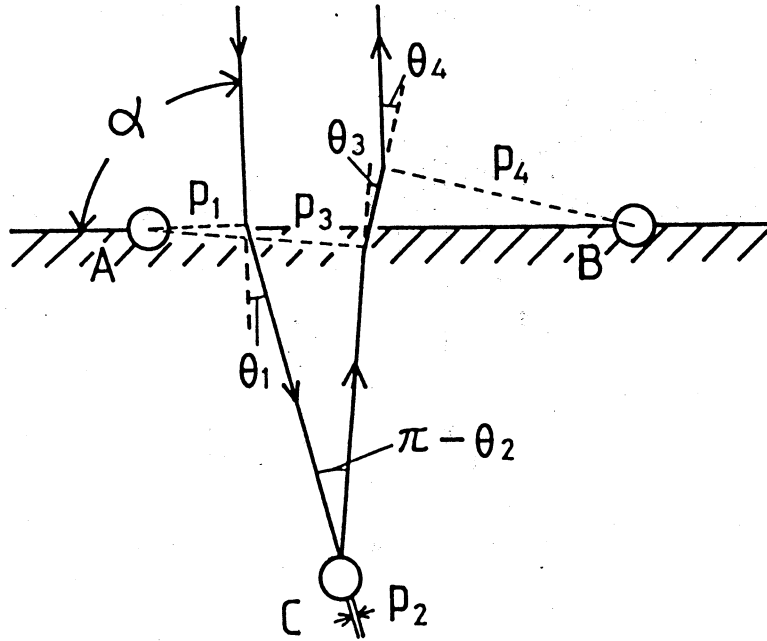


図4 3原子散乱モデル。但し、 $p_1, p_2, p_3, p_4$  は衝突係数であり、 $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$  はそれぞれ  $p_1, p_2, p_3, p_4$  に付随した実験系での散乱角である。

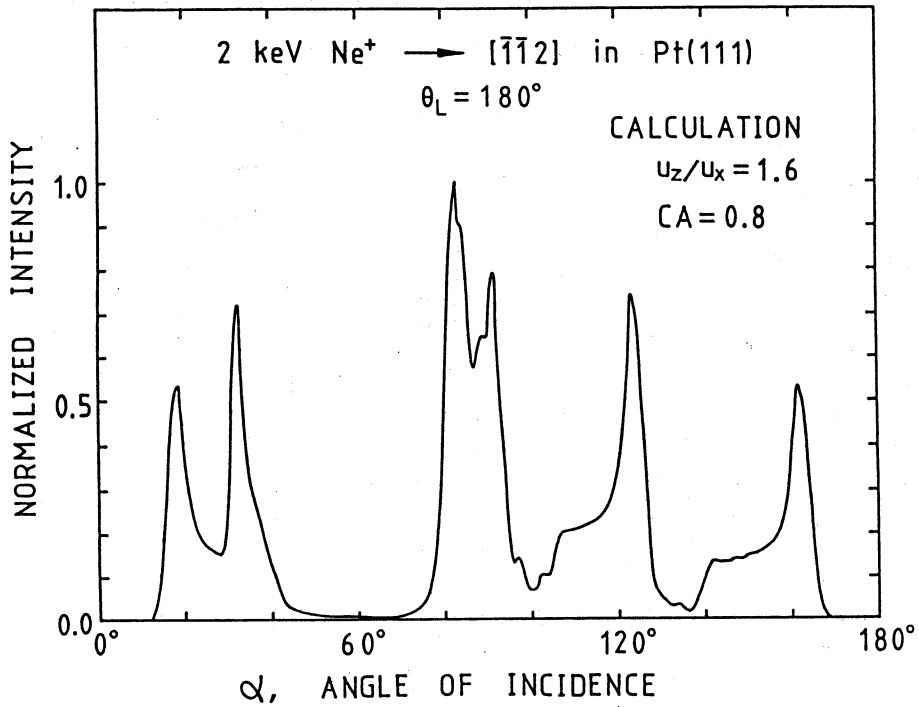


図5 3原子散乱モデルによる  $180^\circ$  Ne 中性原子散乱強度の計算結果。但し、 $CA=0.8, u_z/u_x=1.6$  である。



表1 2原子散乱モデルによるピーク強度に対応する入射角のピーク位置  $\alpha_m$ 〔6〕。但し、ピークの数字は図1でのピークの数字に対応する。

CA	$u_z/u_x$	peaks					
		1	2	3	4	5	6
0.7	1.0	16.3°	31.0°	80.2°	93.7°	126.0°	163.7°
0.7	1.6	16.9°	31.2°	80.5°	93.6°	125.6°	163.1°
0.7	1.9	17.2°	31.9°	80.5°	93.5°	125.4°	162.8°
0.8	1.0	17.5°	32.3°	82.8°	92.1°	124.1°	162.5°
0.8	1.6	18.5°	32.8°	82.8°	92.1°	123.7°	161.5°
0.8	1.9	18.8°	33.0°	83.1°	92.0°	123.5°	161.2°
0.9	1.0	19.0°	33.3°	85.1°	90.6°	122.4°	161.0°
0.9	1.6	19.8°	33.8°	85.2°	90.6°	122.1°	160.2°
0.9	1.9	20.3°	34.1°	85.4°	90.5°	121.7°	159.7°
1.0	1.0	20.4°	34.4°	87.4°	89.4°	120.6°	159.6°
1.0	1.6	21.2°	34.7°	87.6°	89.2°	120.6°	158.8°
1.0	1.9	21.7°	35.1°	87.8°	89.2°	120.1°	158.3°
Experiment		19.5°	31.2°	79.8°	90.3°	123.7°	160.9°

表2 3原子散乱モデルによるピーク位置  $\alpha_m$ 。但し、ピークの数字は図1でのピークの数字に対応する。

CA	$u_z/u_x$	peaks					
		1	2	3	4	5	6
0.7	1.0	16.3°	31.2°	80.1°	93.0°	125.3°	163.7°
0.7	1.6	16.9°	31.2°	80.3°	93.0°	125.1°	163.1°
0.7	1.9	17.2°	31.4°	80.3°	93.0°	124.9°	162.8°
0.8	1.0	17.5°	32.3°	82.7°	91.8°	123.5°	162.5°
0.8	1.6	18.5°	32.4°	82.8°	91.8°	123.2°	161.5°
0.8	1.9	18.8°	32.5°	82.8°	91.8°	123.1°	161.2°
0.9	1.0	19.0°	33.4°	85.2°	90.6°	121.8°	161.0°
0.9	1.6	19.8°	33.4°	85.2°	90.5°	121.8°	160.2°
0.9	1.9	20.3°	33.6°	85.2°	90.5°	121.5°	159.7°
1.0	1.0	20.4°	33.6°	87.5°	88.5°	120.7°	159.6°
1.0	1.6	21.2°	33.9°	87.6°	88.5°	120.3°	158.8°
1.0	1.9	21.7°	34.1°	87.6°	88.5°	119.8°	158.3°
Experiment		19.5°	31.2°	79.8°	90.3°	123.7°	160.9°



## 金属錯体のX線結晶解析

化学科 柴原隆志

### 1. はじめに

新しい化合物を合成したときそれを証明する最も信頼できる手段がX線結晶構造解析である。ここで報告するX線結晶構造解析は本学大学院修士課程化学専攻の山崎幹緒君が修士論文作製のために行なったものである。通常の方法と異なる計算方法を用い二つの化合物の構造解析に成功した。

モリブデンとタングステンを1つの分子中に含む不完全キューバン型混合金属錯体  $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (A) および  $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (B) の合成を試みたところ、これに成功したので、 $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (A') および  $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (B') として取り出し、X線結晶構造解析を行なった。モリブデンまたはタングステンのみを含む硫黄架橋不完全キューバン型骨格をもつ錯体、 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  および  $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の構造についても我々は検討している。<sup>1,2</sup>

### 2. $[\text{MoW}_2\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A') および $[\text{Mo}_2\text{WS}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (B') のX線構造解析

低角の回析 ( $5^\circ < 2\theta \leq 9^\circ$ ) 25個より格子定数を決め、さらに高角の回析 ( $20^\circ < 2\theta \leq 30^\circ$ ) 25個をもちいて最小二乗法によって格子定数の精密化を行なった。A' および B' はキャピラリー中に封入して、データの採取を行った。回析強度データの測定中、150反射毎に標準回析の強度測定を行ったが、測定中に大きな変化はなかった。

結晶構造回析は、重原子法 (SHELXS-86) によりおもな原子の位置を決めた後、ブロック近似最小二乗法とD合成を繰り返し、水素以外全ての原子の位置を決定した。プログラムはUNICSを採用した。A', B' の結晶学的データを表1に示す。解析過程において、A', B' のモリブデンおよびタングステンが統計的にディスオーダーしていることが見いだされた。A' に対してはモリブデンの原子散乱因子 (atomic scattering factor) 1つとタングステンの原子散乱因子2つの平均値を使用し、異常分散もその平均値を使用したところ良い結果を得た。B' についてもモリブデンの原子散乱因子2つとタングステンの原子散乱因子1つの平均値を使用し、また異常分散も同様にした。

A', B' の錯陽イオン部分のORTEP図を図1に示す。A' および B' 骨格は近似的な  $C_{3v}$  の対称をもっている。原子間距離および角度を表2に示す。表2には  $\text{Mo}_3\text{S}_4$  および  $\text{W}_3\text{S}_4$  骨格を持つ化合物のデータも示してある。全体としてみるとこれら4つの化合物の間には大きな違いはみられないが、金属間距離についてみると、モリブデンのみを含む化合物はタングステンのみの

ものに比べてわずかに長くなっており、A' およびB' はその中間にある。

表 1. 結晶学的データ

	A'	B'
F. W.	1600.92	1513.01
結晶系	triclinic	triclinic
空間群	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a (Å)	15.361(5)	15.317(4)
b (Å)	16.721(4)	16.693(4)
c (Å)	12.062(4)	12.055(5)
$\alpha$ (°)	95.57(2)	95.48(3)
$\beta$ (°)	108.93(2)	108.94(3)
$\gamma$ (°)	102.35(3)	102.44(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2816.0(15)	2801.0(17)
Z	2	2
R (%)	6.39	5.82
Dc (g/cm <sup>3</sup> )	1.888	1.794
Dm (g/cm <sup>3</sup> )	1.89	1.79

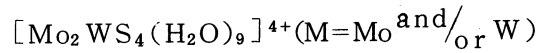
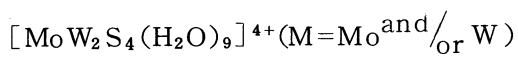
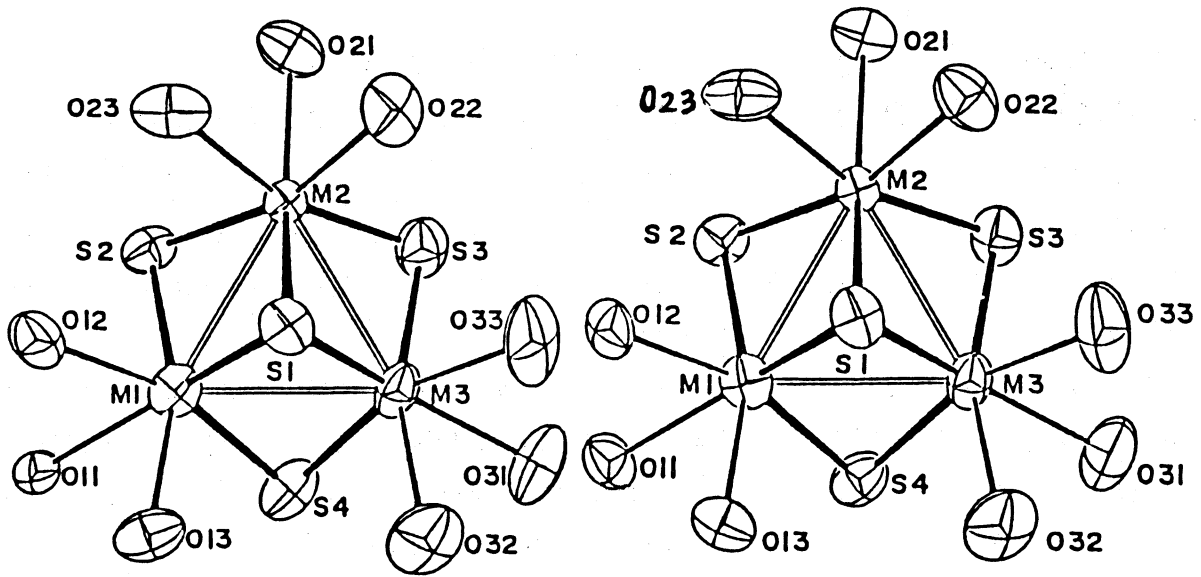


図 7 A' および B' の ORTEP 図

表2 原子間距離/Å および角度/deg

	Mo <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	Mo <sub>2</sub> WS <sub>4</sub>	MoW <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	W <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
M-M	2.735 [8]	2.728 [6]	2.723 [7]	2.723 [15]
M-μ <sub>3</sub> -S	2.337 [5]	2.335 [8]	2.338 [4]	2.351 [2]
M-μ-S	2.283 [4]	2.281 [7]	2.283 [11]	2.283 [5]
M-O(H <sub>2</sub> O)	2.18 [1]	2.17 [1]	2.18 [3]	2.18 [2]
M-μ <sub>3</sub> -S-M	71.6 [3]	71.5 [3]	71.2 [2]	70.8 [4]
M-μ-S-M	73.6 [3]	73.5 [3]	73.3 [1]	73.2 [3]

— 文 献 —

- 1) T. Shibara, A. Takeuchi, A. Ohtsuji, K. Kohda, H. Kuroya, Inorg. Chim. Acta, 127, L 45 (1987)
- 2) H. Akashi, T. Shibahra, and H. Kuroya, Polyhedron (印刷中).

1.

2.

## X線回折による吸着構造解析

化学科 森重国光

### 1. 緒 言

微細結晶表面に吸着した気体分子の粉末X線回折パターンから吸着構造を決めるためのデータ解析の手法およびプログラムを開発するとともに、グラファイト表面上のメタノールの吸着単分子層膜の構造を決めた。

### 2. データ解析

図1の流れ図に従って構造解析が行なえるように各種プログラムの整備および開発を行なった。最初に、プロファイルフィッティングにより回折パターン中の各回折ピークの正確な位置と積分強度を求める。今回、回折プロファイル関数として使用される Gaussian と Lorentzian に対して、より使いやすい形の表現をプログラム中に取り入れた。<sup>(1)</sup> 次に、回折ピーク位置から単位格子を推定する。これには図的方法による指数付けの図を作成するとともに、指数付けのためのプログラムの開発も行なった。通常、この段階では可能な単位格子が幾通りも考えられる。そこで、可能な単位格子のそれぞれについて、消滅則から推定された空間群の対称性に従い原子座標を動かしながら計算強度と実測強度との一致の程度を調べる。この操作によって最もよく合う単位格子および原子座標の近似値を得ることができる。そのためのプログラムも開発した。最後に、構造の精密化を実測パターン全体の計算パターンとの最小二乗法による当てはめにより行なう。これは酸化物高温超伝導体の構造解析に威力を発揮したリートベルト法に相当する部分である。「最小二乗法標準プログラム SALS」<sup>(2)</sup> を利用してプログラムを作成した。

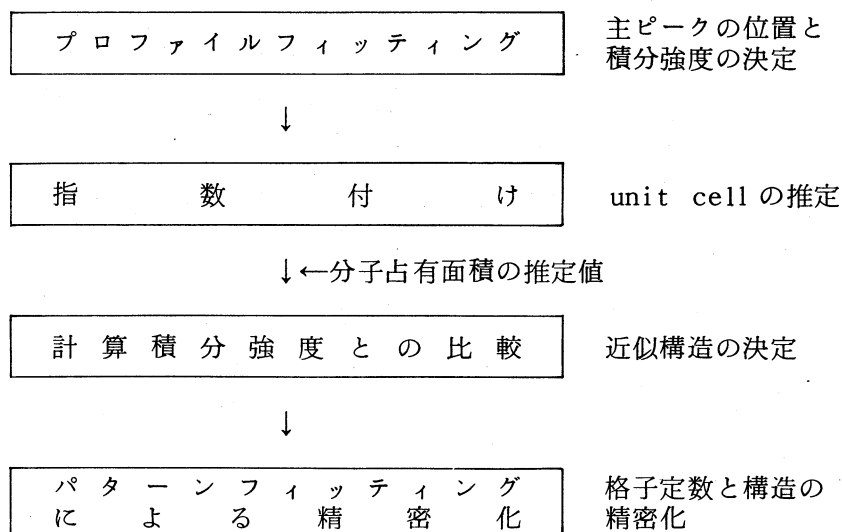


fig. 1 Procedure of data analysis

### 3. 結果と考察

グラファイト表面に吸着したメタノール単分子層結晶はCu K $\alpha$ 線に対して $2\theta = 12.2, 22.5, 23.2$ および $38.5^\circ$ に4本の明瞭な回折ピークを生じた。まず、プロファイルフィッティングにより各ピークの正確な位置と強度を求めた。指数付けの図的方法を適用した結果、この回折パターンは2次元oblique格子で指数付けされなければならないことが判明した。最も低角度のピーク位置は約 $7.3\text{ \AA}$ の面間隔に相当し、メタノールのような小さな分子に対しては十分に長いので、このピークは(10)反射に対応すると考えられる。この仮定の下でコンピュータにより指数付けを行なったところ、計9種の単位格子が得られた。空間群P2の対称性に従い、各単位格子に対して実測強度と計算強度との間の一致を調べたところ、ただ1つの単位格子のみが妥当な一致を示した。この段階はプロファイルフィッティングにより得られた積分強度を使い、単位格子内のメッシュ状に区切った各点に原子を動かしながら一致の様子を見た。最後に、この近似構造を基にして実測パターン全体の当てはめを行ない、構造の精密化を行なった。実測パターンと計算パターンとの間の一致の様子を図2に示す。 $2\theta = 27^\circ$ 付近の散乱はグラファイト自体の強い(002)反射の不完全な差し引きから生じたものである。表は当てはめから得られた構造パラメータを、そして図3は吸着構造モデルを示す。位置のパラメータと格子パラメータとを同時に精密化すると当てはめの収束性が非常に悪くなるので、精密化の最後の段階では格子パラメータを固定した。この時の格子定数は $a = 7.50, b = 4.69\text{ \AA}$ そして $\beta = 92.3^\circ$ である。計算にはCとO原子のみを考慮し、また両原子に対して同一の熱振動パラメータを仮定した。この単位格子は測定領域内に13個の反射を有するが、それらのほとんどは微弱な強度を示す。

表面上に投影されたC-O結合距離は $1.50 \pm 0.03\text{ \AA}$ であり、気相における値( $1.42\text{ \AA}$ )<sup>(3)</sup>より少し長い。この差は吸着相においてC-O結合が伸びているというよりもむしろ、精密化された原子座標にいくらかの系統誤差が存在することを表わしていると思われる。いずれにしても、分子は表面にC-O結合を平行にして横たわっている。最も興味深い点は、表面に投影されたO...O距離が2種類あるということである。短い方は $2.58 \pm 0.02\text{ \AA}$ 、一方長い方は $2.97 \pm 0.02\text{ \AA}$ である。現在の解析結果の系統誤差に少し不確かさがあるけれども、グラファイト表面に吸着したメタノールの単分子層結晶はジグザグ状の水素結合鎖を有することは明らかであり、そしておそらく2種類の水素結合、すなわち強い水素結合と非常に弱い水素結合とがその構造内に形成されているであろう。言葉を変えて言えば、水素結合によって形成されたメタノール分子の二量体が強い水素結合と弱い水素結合とが交互に並んだジグザグ状の鎖を与えるように表面上に配列されているとも考えられる。



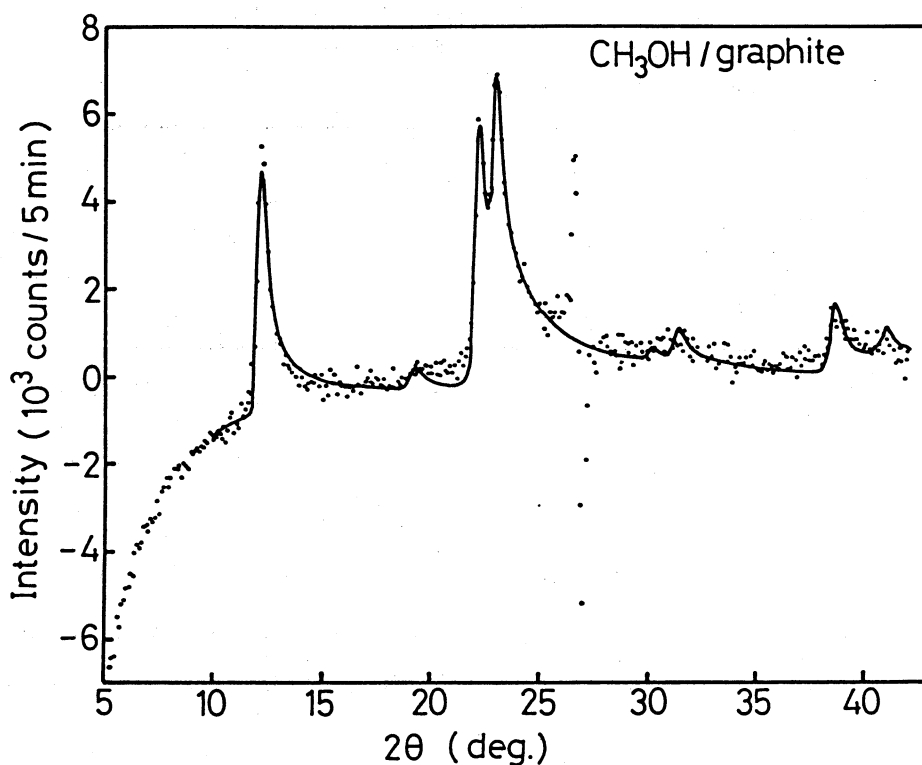


fig. 2 X-ray diffraction pattern of the monolayer crystalline film of  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbed on graphite at a coverage of  $0.0717 \text{ molecule } \text{Å}^{-2}$  and 32 K. The solid line is fit to the data as described in the text. To improve clarity not every data point is shown in the diffraction pattern

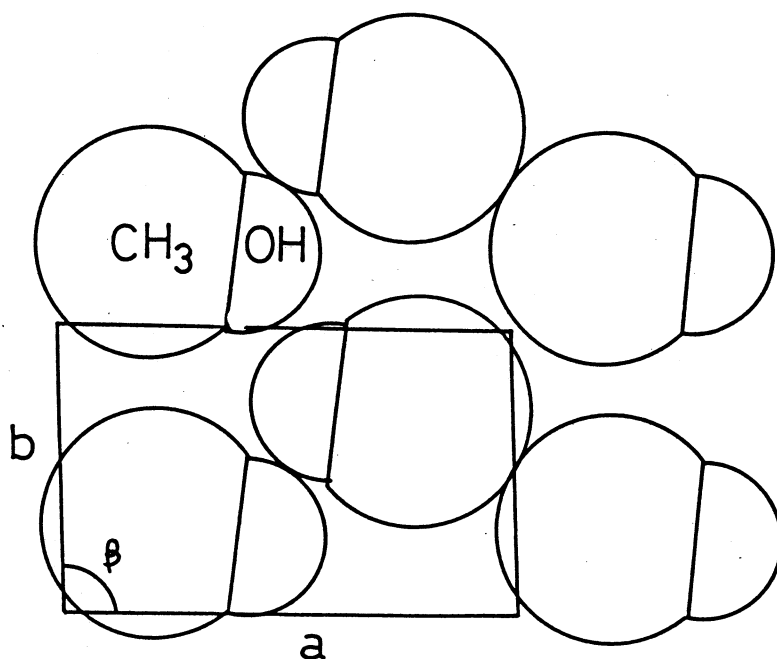


fig. 3 Structure of the crystalline monolayer of  $\text{CH}_3\text{OH}$  adsorbed on graphite.

1.5,  
こよ  
マ一  
一ク  
で,  
掛け  
こ対  
数を  
均の  
を基  
準パ  
22)  
を,  
する  
た。  
を考  
均に

り少  
こ原  
分子  
…O  
る。  
ノ一  
2種  
るで  
水素  
ると

Fractional coordinates and thermal parameters of a methanol molecule in the unit cell.

	x	y	B(A <sup>2</sup> )
C	0.203 (2)	0.298 (3)	4.8 (4)
O	0.402 (1)	0.268 (1)	4.8 (4)

### 参考文献

- 1) H. P. Schildberg and H. J. Lauter, Surf. Sci. 208, 507 (1989).
- 2) T. Nakagawa and Y. Oyanagi, in Recent Development in Statistical Inference and Data Analysis, edited by K. Matsusita (North Holland, New York, 1980), P. 221.
- 3) R. M. Lees and J. G. Baker, J. Chem. Phys. 48, 5299 (1968).

多原  
らば電  
る。複  
として  
“軌道  
この  
格子振

1. 糸

フ

無

ブス

おけ

従

的な

に決

を,

本

統計

は仕

厨

俣

結果

た。

を建

2. 糸

複

序と

## 時間に依存する分子軌道法計算

応用物理学科 中川幸子

多原子の関わる原子間相互作用の評価をするには、少数電子系ならば分子軌道法、多数電子系ならば電子数の多いことをメリットとして扱う密度汎関数法の一つとしての統計モデル、が有用である。複数の原子から成る系に対して統計モデルを適用するとき、個々の原子は基本的には孤立原子として扱い、電子系に就いては自由電子ガス近似を基本とする。一方分子軌道法ではこのような“軌道電子の孤立原子への帰属”が意味を持たない。

この報告では、核間距離が変わると原子間の相互作用がどう変わって行くのかという問いに対して、格子振動と原子衝突という二つの問題を通じ、その研究の経緯を三つの段階に分けて報告する。

### 1. 統計モデルに従う基本路線（孤立原子集団としての多原子系）

#### フォノン系に対する統計モデルの適用

無数の多電子原子が集まって作る系に対して統計モデルを応用したものとしては、例えばペロブスカイトの構造層転移の問題がある。ここにおいて統計モデルは、Lattice-Dynamicsにおける良いポテンシャルを与えるものとして、有用であることが指摘されている<sup>(1)</sup>

従来、固体中の格子振動をみていくのに必要な原子間の相互作用ポテンシャルとしては、経験的な原子間ポテンシャルを採用するのが常道であり、そのパラメーター探しはトライアンドエラーに決められていた。それに対してここでは、立方晶系を持つ任意の固体中での原子間相互作用を、統計モデルを用い第一原理から求めようとするところにその主眼がある。

本年度の一つのテーマとして、ABC<sub>3</sub>型の結晶系の構造安定性を格子振動から評価する為に統計モデルを用いる研究を行っており、Lattice-Dynamicsに従う計算プログラムの大要は出来た。

#### 原子衝突に対する統計モデルの適用

低エネルギーのイオンビームと固体との相互作用はイオンと固体内原子との2体衝突の積算の結果とみることができ、そこでの原子間相互作用を、これまでは統計モデルに従って検討してきた。その結果、実用的な範囲でみる限り、イオンビームの照射効果の予測に於て十分有用な結果を導く原子間ポテンシャルを与えることが出来た。<sup>(2,3)</sup>

### 2. 多原子系における準分子効果

複数原子から成る系に於て電子雲の重なり部分が有れば、フェルミ統計の制約から、新し健秩序として準分子状態における電荷分布が生じる。このことは、Lattice-Dynamicsの原子間

ポテンシャルや低エネルギーの原子衝突における原子間ポテンシャルの評価に於て問題となるはずである。しかし1.において述べた枠組みの中では、結晶内の安定位置にある孤立原子の電荷密度はそのまま保存され、衝突に於ても終始相手の原子の持つ静電場による摂動は受けないものと仮定してきた。これは、互いの原子核が接近し衝突する際に形成される準分子の電荷密度をセルフコンシステントに求めたものに対して、0次近似のそれと呼ぶ。この0次近似に対し、一次の摂動まで考慮した電荷密度を持って評価する、“transition-state-model”と呼ばれるものがある。これに就いては、理論的にも重なり積分との高い相関が指摘されて、実際その考えに従った分子の結合エネルギーの評価も成されている。<sup>(4)</sup>

こうした分子効果の評価が意味を持つてくるのは、核間距離 $R$ についてみると、特に化学結合が議論される平衡核間距離 $R_e$ の近傍に於てである。しかも希薄な電荷密度を持つ外殻、即ち価電子ゾーンでの相互作用が主となる様な $R$ の領域の問題に、そもそも統計平均を持ち込むこと自体議論をより不確実にする恐れはある。従って、互いに $R_e$ 隔てて三次元的に分布する格子系のLattice-Dynamicsや、最接近距離が $R \geq R_e$ であるような低エネルギーでの原子衝突の場合に対しては、原子間ポテンシャルの評価にあたって、分子軌道計算をすることが要求される。

この分子効果に関連していると思われる事例としては、低エネルギーの原子衝突がある。実験結果に依れば、低エネルギーの場合ほど原子の殻効果が強く表れる。ところが個々の原子の殻効果を十分考慮したはずの電荷分布を用いても、統計モデルから得られた原子間ポテンシャルを用いては、観測される現象を十分には説明できない。<sup>(2)</sup> この事例に於て、経験的な分子軌道法を用いて分子効果の寄与を評価してみると、シリコンへのイオン飛程に於てみられる $Z_1$ -range-oscillationに、その寄与があることが判明した。<sup>(5)</sup> しかしこれはセルフコンシステントな結果ではないので、定量的に詰める必要がある。これに就いては非経験的な計算を続行中である。

### 3. 原子間相互作用に於ける時間依存性の問題

1.に挙げた二つのアプローチは、実は時間依存性を含まないものである。その理由としては、原子衝突の問題に就いては時間に依存しない中心力場における衝突を仮定するので、角運動量保存則が成立し時間依存性を消去することが出来る。またLattice-Dynamicsの場合に就いては、解かれるべき格子中の原子の運動方程式の変位を決める際の原子間ポテンシャルを座標だけの関数と仮定するために、時間依存性が陽に表れてこない。Molecular-Dynamicsとの違いはこの点にある。

しかしながら現象の実体を考えてみると、ここで指摘した時間依存性は特に原子衝突の問題に関しては無視できない。相互作用を決める座標が単に時間の関数として時々刻々変化すると言うのではなく、衝突の運動エネルギーが内部エネルギーに転化することによって、電子状態が非断熱的に変化しうるからである。分子軌道を含む場合の過程に就いては、目下研究を続行中である。

一方Lattice-Dynamicsに対しては、近い将来Molecular-Dynamicsに発展させる予定である。

るは  
荷密  
もの  
をセ  
一次  
れる  
考え

## 参考文献

1. L. L. Boer, Phys. Rev. Lett., 45, 1858 (1980).
2. 中川幸子：大阪市立大学工学部学位論文（1989）。
3. S. T. Nakagawa, Rad. Eff. Def. Sol., 投稿中。
4. T. F. Ziegler, Theo. Chim. Acta (Bel.)
5. S. T. Nakagawa, Rad. Eff. Def. Sol., 112, 1 (1990)

結合  
ち価  
と自  
系の  
の場  
る。  
実験  
殻効  
を用  
を用  
;e-  
結果  
。

は、  
量保  
いて  
だけ  
違い  
題に  
言う  
断熱  
る。  
せる

MO

PR

Yc

De

onal

conc

$T^* \leq$

Jone

poir

appl

1.

stuc

mode

gas

a c

tiga

pera

subs

resp

renc

dens

res

pera

$\rho^* =$

# MONTE CARLO CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LENNARD-JONES FLUIDS

Yoshimori Miyano

Department of Applied Chemistry

Monte Carlo calculations of compressibility factor and configurational internal energy of a Lennard-Jones fluid are reported for 40 state conditions in the density range  $0.2 \leq \rho^* \leq 1.1$  and temperature range  $0.45 \leq T^* \leq 0.7$  (where  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ,  $T^* = \kappa T/\epsilon$ ). At these low temperatures, the Lennard-Jones solid is the stable phase at high density; some of the state points give the properties of the subcooled liquid.

These Monte Carlo data may be useful to make an equation of state applicable to low temperatures.

## 1. INTRODUCTION

Recently, the Lennard-Jones (LJ) 12-6 potential fluid has been widely studied by many investigators<sup>1-8)</sup>. Although the LJ potential is not accurate model to express the actual intermolecular interactions even for simple inert gas molecules, it is sufficiently close to reality that the LJ fluid provides a convenient model for testing solution theory, mixing rules and for investigating such phenomena as vapor-liquid equilibria, Pressure-Volume-Temperature relationships, etc. Also the LJ fluid is useful as a reference substance in perturbation theories for molecular fluids<sup>1, 2, 7, 8)</sup>, and in corresponding states theories.

In using such perturbation or corresponding states theories, the reference fluid properties may be needed at unusually wide temperature and density regions. The LJ data, however, are inadequate at low temperatures.

In this paper the Monte Carlo simulation was performed at low temperatures ( $0.45 \leq T^* \leq 0.7$ ) and wide range of densities ( $0.2 \leq \rho^* \leq 1.1$ ) (where  $\rho^* = \rho\sigma^3$ ,  $T^* \leq \kappa T/\epsilon$ ).

## 2. SIMULATION METHOD AND RESULTS

Calculations were performed by the standard Monte Carlo (MC) method<sup>3-6)</sup> for a system of 256 LJ atoms with the potential truncated at the half of a box-length. In each run the averaging was carried out over  $1.5 \times 10^6$  equilibrium steps, following an initial equilibration ( $5 \times 10^5$  steps).

Most MC data were obtained in duplicate or triplicate, yielding reproducible values. The maximum % deviations of the reduced configurational internal energies ( $U/NkT$ ) and compressibility factors were about 2.5% and 5%, respectively.

Some of the state points lie at densities and temperatures at which the LJ solid is the stable phase<sup>3)</sup>; these points give the properties of subcooled liquid. Such subcooled states were studied by the following method<sup>4)</sup>.

When a simulation is started at high temperature, the initial structure melts. At the end of a high temperature simulation ( $5 \times 10^5$  steps in this work), the temperature is scaled down to the system temperature of a subcooled liquid. The simulation can be continued, with no evidence of solidification, long enough to obtain estimates of the properties of the subcooled liquid<sup>4, 7)</sup>.

Figures 1-4 show the MC results obtained in this work. For comparative purposes the calculated results by using the equation of state for the LJ fluid proposed by Nicolas et al<sup>7)</sup> are also shown by dashed lines. The equation of state gives poor results, especially at the lowest temperature.

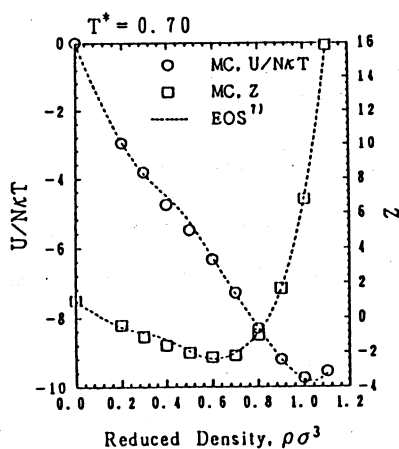


Fig. 1 Internal energy and compressibility factor of the LJ fluid at  $T^* = 0.70$ .

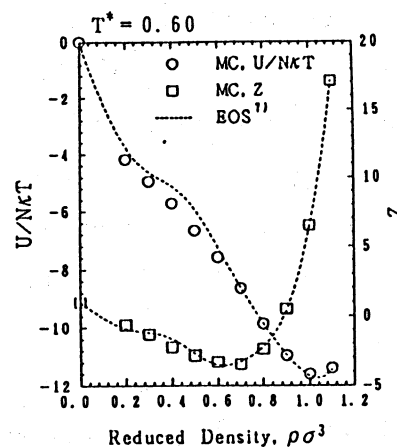


Fig. 2 Internal energy and compressibility factor of the LJ fluid at  $T^* = 0.60$ .



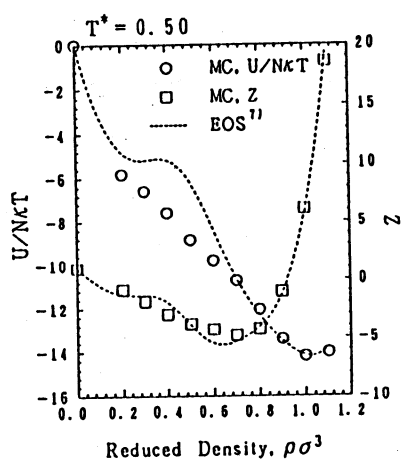


Fig. 3 Internal energy and compressibility factor of the LJ fluid at  $T^* = 0.50$

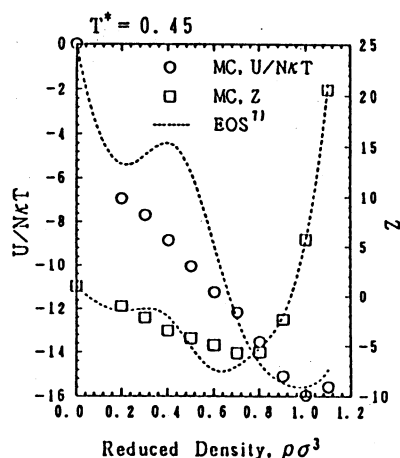


Fig. 4 Internal energy and compressibility factor of the LJ fluid at  $T^* = 0.45$

#### Acknowledgements

I thank for a generous allocation of computing time from the Computer Center, Okayama University of Science, Okayama, Japan.

#### Nomenclature

$N$  = number of molecules

$T$  = temperature

$U$  = configurational internal energy

$Z$  = compressibility factor

$\epsilon$  = LJ potential parameter, well-depth parameter

$\kappa$  = Boltzmann constant

$\rho$  = number density

#### LITERATURE CITED

- 1) Barker, J. A. and D. Henderson: Rev. Mod. Phys., 48, 587 (1976)
- 2) Gubbins, K. E. and C. H. Twu: Chem. Eng. Sci., 33, 863 (1978)
- 3) Hansen, J. P. and L. Verlet: Phys. Rev., 184, No. 1, 151 (1969)
- 4) Mandell, M. J., J. P. McTague and A. Rahman: J. Chem. Phys., 64, 3699 (1975)
- 5) Metropolis, N., A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth and A. H. Teller: J. Chem. Phys., 21, 1087 (1953)
- 6) Miyano, Y.: J. Chem. Eng. Japan, 22, 706 (1989)

- 7) Nicolas, J.J., K. E. Gubbins, W. B. Streett and D. J. Tildesley:  
 Mole. Phys., 37, 1429 (1979)
- 8) Streett, W. B. and K. E. Gubbins: An. Rev. Phys. Chem., 28, 373 (1977)

1.

最  
業  
御  
る  
の  
題  
解  
し  
能  
案  
そ  
め

2.

2

# 大規模な線形計画問題に対して 有効な解法アルゴリズム

工学部電子工学科 成久 洋之  
大学院理学研究科修士課程  
電子理学専攻 中山 貴史

## 1. まえがき

線形計画法 (Linear Programming) とは、線形の不等式で与えられた制約条件のもとで、最大または最小にする解を求めるものである。線形計画法の適用範囲は幅広く、工業、商業、農業、軍事などに及び、経営科学などの分野において著しい成果を挙げている。

線形計画法は一般に比較的簡単なモデルについてさえも条件式や変数の数が多くなるという特徴がある。そして処理されるデータ量や計算量はコンピュータを以ってしても驚異的に大きくなる。現実には、近年の科学技術の向上にともなって製品の高品質化や事業の拡大などによって、その適用対象の規模は巨大化してきているので、条件式や変数の数が数千、数万といった大きな問題もでてきておりそれらを解く解法が要求されている。

線形計画法として単体法が現在まで幅広い分野にわたって適用されてきている。しかし、この解法は大規模な問題においては必ずしも有効であるとはいえない。単体法の改訂アルゴリズムとして改訂単体法があるが、これも有効性が現れる範囲が限られている。

そこで我々は、線形計画問題において最適解は全条件式によって与えられるのではなく実行可能領域を形成する一部の条件式によって決められるということに着目したRPPアルゴリズムを提案する。まず、最適解の求解に対して有効な条件式のみを抽出し補助問題を作成する。そして、その補助問題を解き、必要に応じて適当な条件式を付加していくことにより最終的に最適解を求めようとするものである。

## 2. RPPアルゴリズム

### 2-1 概要

これまで線形計画法の中心的存在であった単体法は問題の規模が大きくなるにしたがって掃き出し要素が増え、著しく処理時間が増加するという欠点がある。この問題を解決するため改訂単体法が開発されたが、これは変数の数が条件式数に比べて多い場合にのみ有効であり、その他の場合においては必ずしも有効であるとはいえない。

そこで、線形計画問題における最適解は全条件式に関与しているのではなく、全条件式の15～20%程度の条件式しか最適解に関与していないという点に着目した。線形計画問題を解こうとするとき、与えられた全条件式について解いていくのではなく、有効な条件式のみを抽出し、

初期補助問題を作成して単体法で解き、必要に応じてさらに有効な条件式に付加していくことにより最適解を求めようとするものである。この解法により、単体法に比べて処理時間の大幅な短縮が期待できる。補助問題に付加する有効な条件式の選択は2点間の線分上の点において検索される。1つは全条件式が満たす実行可能領域の任意の実行可能解、もう1つは補助問題における主解の2点間上で有効な条件式を検索する。そして、この有効な条件式を補助問題に付加して問題を更新して再び解いていく。この操作を繰り返すことにより最終的に原問題に対する部分問題において最適解を求めていこうとするものである。

## 2-2 RPPアルゴリズム

次のような線形計画問題が与えられているものとする。

$$\text{目的関数 } Z = \sum_{j=1}^m c_j x_j \longrightarrow \max$$

$$\text{制約条件式 } \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \leq b_i \quad (II)$$

$$x_j \geq 0, \quad i \in I, \quad j \in J$$

条件式の添字集合： $I = \{1, 2, 3, \dots, m\}$

変数の添字集合： $J = \{1, 2, 3, \dots, n\}$

ここで、この問題(II)に便宜上  $(m+1)$  番目の式として次式を付加する。これは問題(II)において解の上限を与えるものであり、最適解に関与しないような非常に大きな値とする。

$$\sum_{j=1}^m x_j \leq M$$

この添え字集合をKとする。

$$K = \{m+1\}$$

このように与えられた原問題(II)に対し、添字集合Iの中から最適解の求解に対し有効な条件式を抽出する。

初期において最適解を含み実行可能領域を形成する条件式は次式で選び出される。

$$K = \bigcup_{j \in J} \{i \mid d_{ij} = \min_h b_h / a_{hj}, \text{ where } i, j \in J, a_{hj} > 0\} \cup K.$$

この式によって選び出された条件式は幾何学的には各座標軸上で原点にもっとも近い切片を持つ条件式である。

ここでKに属する残りの条件式の添字集合を $\bar{K}$ とする。

$$\bar{K} = I \setminus K$$

こと  
大幅  
いて  
問題  
題に  
対

これらの添字集合をもとに初期補助問題 ( $II^S$ ) を定義する。

$$\text{目的関数 } Z = \sum_{j=1}^m c_j x_j \longrightarrow \max$$

$$\text{制約条件式 } \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \leq b_i \quad (II^1)$$

$$x_j \geq 0, \quad i \in K, \quad j \in J$$

もし原問題( $II$ )が解を持つならば、初期補助問題 ( $II^1$ ) が便宜上の条件式を含んでいることから解を持つ。そこで、この初期補助問題 ( $II^1$ ) を単体法で解く。そして、その解が最適解であるかどうか調べ、最適解でない場合、添字集合  $\bar{K}$  に属する条件式の中から有効な条件式を数個補助問題に付加し、新たな補助問題として解いていく。新たに補助問題に付加する条件式は以下のように探索する。

凸集合において、それに属する任意の2点を取り出し、その2点間を結ぶ線分上は必ずその凸集合に属する。また最適解は、凸多面体の端点に存在することから、補助問題 ( $II^1$ ) の実行可能基底解と原問題( $II$ )の実行可能解との2点間の線分上に添字集合  $\bar{K}$  に属する条件式が存在するならば、補助問題 ( $II^S$ ) の目的関数値は、原問題( $II$ )の最適解に達していないのでこの条件式を補助問題に付加する。付加する条件式が複数個あれば、原問題( $II$ )の実行可能解にもっとも近い交点を持つ条件式を付加する。その式は以下の式によって導き出される。

$$x = (1 - \lambda) x^P + \lambda x^D, \quad \lambda \in [0, 1]$$

$$a_h x = (1 - \lambda_h) a_h x^P + \lambda_h x^D, \quad h \in \bar{K}$$

これを  $\lambda_h$  について解くと、

$$\lambda_h = (b_h - a_h x^P) / (a_h x^D - a_h x^P)$$

上式より、 $a_h x > b_h$  のとき、すなわち、 $h$  条件式を満足した場合、 $\lambda_h$  は  $[0, 1]$  間に存在する。原問題( $II$ )の実行可能領域を形成する条件式を選択するには、原問題( $II$ )の実行可能解  $x^P$  にもっとも近い交点を求めればよいので最小な  $\lambda_h$  を決定する。

$$\lambda_i = \min \lambda_i \quad (i, h \in H)$$

$$H = \{ h \in \bar{K}, \quad a_h x > b_h \}$$

これより求められた有効条件式を新たに補助問題に導入する。

条件式  $i$  の交点  $x$  は

$$x = (1 - \lambda_i) x^P + \lambda_i x^D$$

より求められる。ここで、複数個の条件式が最小値  $\lambda_h$  を持つならば、その条件式全部を補助問題に導入する。

また、目的関数の最大係数を指標として、さらに最適解の求解に対して有効な条件式を抽出する。目的関数の係数が大きいほど、言い換えれば目的関数の単位あたりのコスト係数が大き

いほど変数が1単位増えたとき目的関数値の増加分が大きく、最適解に近づいていくには有効である。この係数に注目して大きい値から順に任意の個数を選び出し、それに対応する条件式を補助問題に導入する。このような操作を繰り返し、 $\lambda_i$ が $[0, 1]$ をとらないとき有効条件式が存在しないことになり、その時点における補助問題の解が原問題(II)の最適解となる。

[アルゴリズム]

次のような線形計画問題が与えられているものとする。

$$\text{目的関数 } Z = \sum_{j=1}^m c_j x_j \longrightarrow \max$$

$$\text{制約条件式 } \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \leq b_i \quad (II)$$

$$x_j \geq 0, \quad i \in I, \quad j \in J$$

条件式の添字集合： $I = \{1, 2, 3, \dots, m\}$

変数の添字集合： $J = \{1, 2, 3, \dots, n\}$

この問題(II)に便宜上 $(m+1)$ 番目の式として次式を付加する。

$$\sum_{j=1}^m x_j \leq M$$

ただし $M$ は非常に大きな値とする。

この添え字集合を $K$ とする。

$$K_0 = \{m+1\}$$

$$K = \bigcup_{j \in J} \{i \mid d_{ij} = \min_h b_h / a_{hj}, \text{ where } i, h \in I, j \in J, a_{hj} > 0\} \cup K_0$$

$$\bar{K} = I \setminus K$$

$$a_h = (a_{h1}, a_{h2}, \dots, a_{hn})$$

(I) 初期値を $N=1$ とする。

添字集合 $K$ より補助問題を作成する。

$$\text{目的関数 } Z = \sum_{j=1}^m c_j x_j \longrightarrow \max$$

$$\text{制約条件式 } \sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \leq b_i \quad (\pi^1)$$

$$x_j \geq 0, \quad i \in K, \quad j \in J$$

3.

3

有効  
条件  
条件

この問題を単体法で解きその解を  $X(N)$  とする。

(II) 原点と  $X(N)$  を結ぶ直線と

$$\sum_{j=1}^m a_{ij} x_j \leq b_i, \quad i \in K$$

が交点を持つか調べる。もし持たないならば  $X(N)$  が最適解となり終了する。交点を持つならば次に進む。

(III) もし交点  $W$  が存在するとき

$$a_h W = \lambda_h a_h X(N)$$

を満たすことにより

$$\lambda_h = b_h / a_h X(N)$$

となる  $\lambda_h$  が存在する。

$$E_N = \{ i \mid \lambda_i = \min_h \lambda_h, \quad \lambda_i \in [0, 1], \quad h \in \bar{K}_N \}$$

(IV) ある整数  $P$  を選ぶ。

$$L_q = \{ j \mid c_j = \max_{K \in J \setminus L_k} c_k, \quad K \in J \setminus L_k \}$$

$$q = 1, 2, 3, \dots, p$$

目的関数の係数の大きい順に  $P$  個の実行可能領域を形成する条件式を選び出す。

$$Y_N(i) = (1 - \lambda_i) Y_{N-1}(i) + \lambda_i X(N)$$

ただし,

$$Y_0(j) = \{ 0, \dots, 0, d_{ij}, 0, \dots, 0 \}$$

$$d_{ij} = \min_h b_h / a_{hj}, \quad h \in K_i, \quad j_1 \in \bigcup_{q=1}^P L_q$$

$$F_N = \bigcup_S \{ i \mid \min_h (b_h - a_h Y_{N-1}(s)) / (a_h X(N) - a_h Y_{N-1}(s)),$$

$$\lambda_i \in [0, 1], \quad h \in K_N \}, \quad s \in L_q$$

$$K_{N+1} = K_N \cup (E_N \cup F_N)$$

$N = N + 1$  として(I)へ戻る。

### 3. 結果と考察

#### 3-1 単体法に対する有効性

いままで述べてきたRPPアルゴリズムをもとに、実際に様々な問題を解きRPPアルゴリズムと単体法を比較検討し、その有効性について述べる。

本研究で用いたLP問題は、一様乱数によるシミュレーション問題であり、目的関数の係数要

素に含まれる零の割合は、全要素に対して20%、60%、90%とした。また、負の要素は残りの非零要素に対して10%とした。なお、計算実験に使用したコンピュータは、富士通M380である。

実験結果を表1から表3に示す。これらはRPPアルゴリズムと単体法による問題の平均実行処理時間の比較である。ここでPROBLEM SIZEとは条件式数及び変数の数を表している。

表1 各種問題の処理時間 ZERO 20%

PROBLEM SIZE	50	100	200	300	500	800	1000	1300	1500
RPP CPU-TIME (SEC)	0.18	0.32	1.72	5.01	33.56	139.76	328.67	532.11	1010.24
SIMPLEX CPU-TIME (SEC)	0.57	1.57	15.33	87.35	536.70	3338.6	7544.78	18622.74	—
RATIO (RPP/SIM)	0.32	0.20	0.11	0.057	0.063	0.042	0.043	0.028	—

表2 各種問題の処理時間 ZERO 60%

PROBLEM SIZE	50	100	200	300	500	800	1000	1300	1500
RPP CPU-TIME (SEC)	0.22	0.70	3.74	10.75	79.80	392.30	743.12	1606.81	2687.72
SIMPLEX CPU-TIME (SEC)	0.32	1.59	22.11	136.91	982.72	5750.6	15365.01	—	—
RATIO (RPP/SIM)	0.69	0.44	0.17	0.079	0.081	0.068	0.048	—	—

表3 各種問題の処理時間 ZERO 90%

PROBLEM SIZE	50	100	200	300	500	800	1000	1300	1500
RPP CPU-TIME (SEC)	0.19	0.98	13.45	63.93	450.18	2120.3	4152.53	11261.57	18272.01
SIMPLEX CPU-TIME (SEC)	0.24	1.43	44.28	340.02	2448.4	14598	—	—	—
RATIO (RPP/SIM)	0.79	0.69	0.30	0.19	0.18	0.15	—	—	—

また、ZEROは係数要素の0の割合である。PROBLEM SIZEが小さいときRPPアルゴリズムは単体法に対してそれほど有効性を示していないが大きくなればなるほど有効性が現れてくる。表1をグラフにすると図1になる。このグラフから問題の大規模化にともなってRPPアルゴリズムは単体法に対して有効であることがわかる。これは、問題の大規模化にしたがって最適解を拘束する条件式数の全条件式数に対する割合が小さくなっていくため、補助問題の条件式数が減少していくからであると思われる。最適解に達するときの条件式数の割合を見ると、問題の規模が50の時には0.31であるが1300規模の問題になると0.095となった。このことから、単体法が全条件式の各要素に対して掃き出しを行うのに対し、RPPアルゴリズムは補助問

CPU-TIME (sec)

RPP  
SIM  
RA



の  
あ

題を作成して解いていくので掃き出し要素数が問題の大規模化にともない減ってきて効率が上がってくる。

長行  
の。

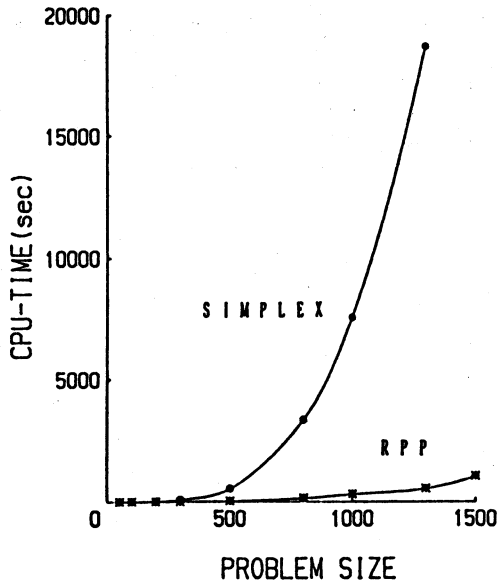


図1 問題の規模に対する平均実行時間の変化(20%)

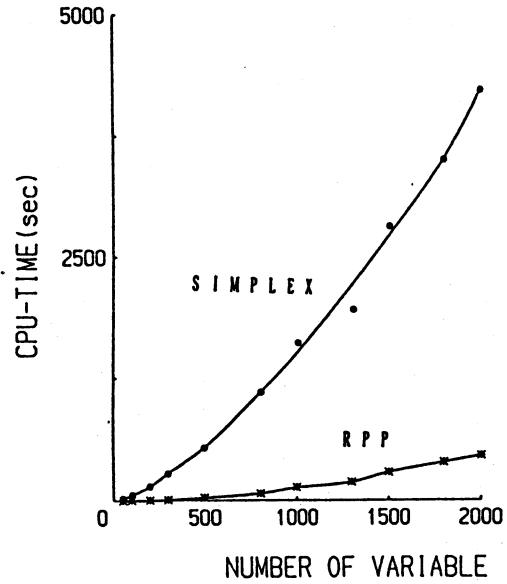


図2 変数の数に対する平均実行時間の変化(20%)

表4 各種問題の処理時間 ZERO 20%

NUMBER OF VARIABLE	50	100	200	300	500	800	1000	1300	1500	1800	2000
RPP CPU-TIME (SEC)	0.92	1.88	5.42	9.36	32.38	73.34	133.37	186.33	287.38	387.73	456.98
SIMPLEX CPU-TIME (SEC)	21.4	54.1	142.42	276.15	536.70	1103.2	1608.80	1949.30	2810.21	3494.07	4205.38
RATIO (RPP/SIM)	0.04	0.03	0.038	0.034	0.059	0.066	0.082	0.095	0.10	0.11	0.11

ルゴ  
見れ  
PP  
ばっ  
題の  
見る  
とか  
か問

次に、条件式数を一定にしたときの変数の数に対する平均実行処理時間の比較を行った。その結果を表4示す。ここで径数要素の零の割合は20%とした。これを図2に示す。この図から変数の数が多くなれば有効性はしだいに小さくなることがわかる。しかしながら、変数の数が1500の時ですえも単体法のわずか10%の処理時間で最適解に達することができることからある程度の問題までであれば有効であることがいえる。

次に、変数の数を一定にしたときの条件式数に対する平均実行処理時間の比較を行った。その結果を表5に示す。ここで係数要素の零の割合は20%である。これを図3に示す。条件式の数50の時RPPアルゴリズムは単体法に比べて0.54倍の処理時間を要している。しかし、条件式の増加にともなってRPPアルゴリズムは単体法に対して有効性が現れてきている。とくに、条件式の数1500の問題においてRPPアルゴリズムは単体法のわずか1.2%の処理時間で最適解

に達している。

表5 各種問題の処理時間 ZERO 20%

NUMBER OF CONSTRAINT	50	100	200	300	500	800	1000	1300	1500	1800	2000
RPP CPU-TIME (SEC)	2.81	4.79	11.85	16.23	32.38	50.53	73.59	85.61	116.34	141.24	131.05
SIMPLEX CPU-TIME (SEC)	5.16	18.9	81.91	181.83	536.70	1743.9	3353.49	5297.75	9310.09	—	—
RATIO (RPP/SIM)	0.54	0.25	0.14	0.089	0.059	0.029	0.022	0.016	0.12	—	—

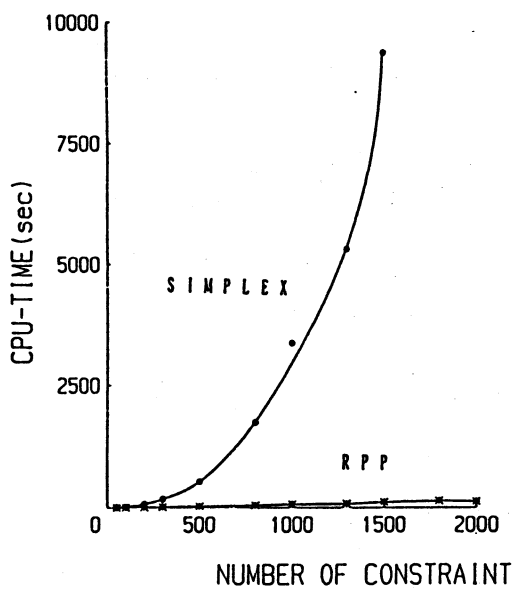


図3 条件式数に対する平均実行時間の変化(20%)

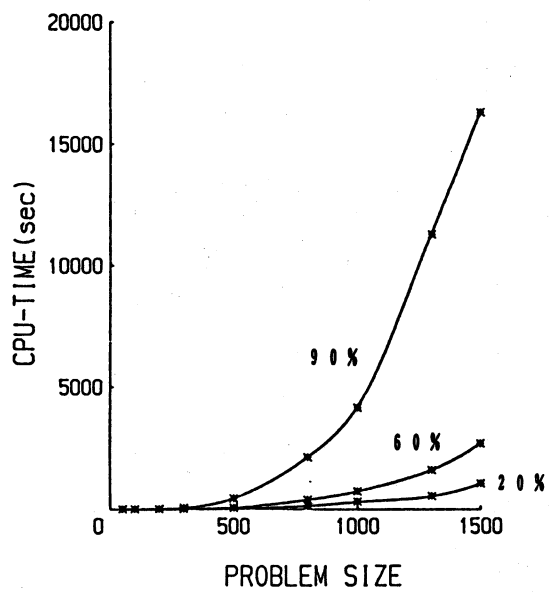


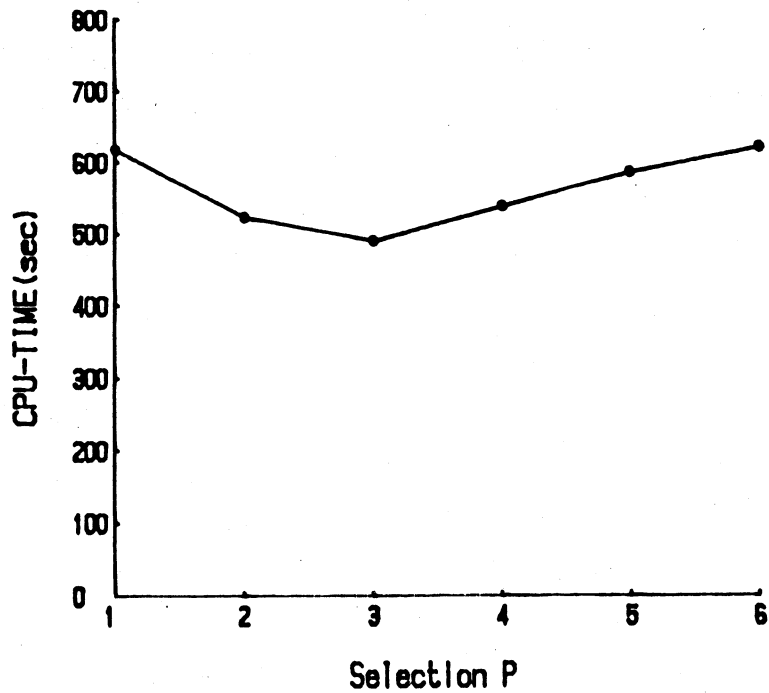
図4 問題規模に対する平均実行時間の変化(RPP)

さらに、RPPアルゴリズムの係数要素の零の割合を変えて図を作ると図4になる。ここで問題の規模は500とした。零の割合が大きくなるにつれて実行処理時間は大きくなるのがわかる。

### 3-2 Pの選択

RPPアルゴリズムは、補助問題が最適解に達していなければ、その補助問題に新たに $P+1$ 個の条件式を付加する。その有効な条件式を幾つ付加するか、つまり $P$ の値を幾つにするかによって処理時間は違ってくる。この $P$ に対する処理時間の実験結果を図5に示す。問題の規模は500とし、零の要素を60%、負の要素を40%、 $P$ の値は1から6とした。図5を見ると、 $P$ が1から増えるにしたがい処理時間は減少して行くがある値になると今度は増加傾向を示す。これは $P$ が増加すると補助問題への導入回数が減りSTEP数の軽減となるからである。しかし $P$ がある値より大きくなると今度は有効条件式を選択するためのオーバーヘッド時間が効いて

くる。また、最適解を拘束しない有効条件式も増えるためPが大きくなるにしたがって処理時間も増加する。よって各種問題に対する処理時間を最小にするPの値は1から3が有効であると予想される。



### 3-3 MPS/Xに対する有効性

FACOM OS N/F4MPSオペレーティングシステムのもとで動作するMPS/Xという総合的線形計画用アプリケーションプログラムとの比較を行った。問題の規模は500, 1500とし、零の割合は20, 60, 90%, 負の割合は20%とした。その実験結果を表6に示す。

表6 500×500規模における処理時間

ZERO%	RPP (sec)	MPS (sec)	RPP/MPS
20	19.54	52.07	0.375
60	47.31	51.41	0.920
90	417.91	93.43	4.473

この結果から規模が500の問題においては、係数要素の零の割合が60%以下であればRPPアルゴリズムの方が速い。しかし、零の割合が90%を越える問題に対してはMPS/Xの方が速いと予想されるが、実際にはMPS/Xを実行する際、多くのファイルをし要するため入出力動作が

15

問  
か

1  
に  
模  
P

。し  
て

多く、実時間が処理時間に対して数倍及ぶ場合もある。よってRPPアルゴリズムはMPS/Xに対してもより有効性が高いといえる。

#### 4. む す び

本報告では、大規模な線形計画問題の新解法としてRPPアルゴリズムを提案した。RPPアルゴリズムとは、全条件式の中から最適解の求解に対して有効な条件式のみを抽出することにより原問題に対する部分問題を作成し最適解を求めていこうとするものである。RPPアルゴリズムがどの程度有効であるかどうかを調べるため、実際にシミュレーション問題を解き、単体法と比べた結果、問題の大規模化にともないその有効性が高くなることが確認された。とくに、1300規模の問題においては単体法の2.8%の処理時間で最適解に達している。また、アプリケーションプログラムMPS/Xと比較してもRPPアルゴリズムが現実的に有効であることが確認できた。

今後は、さらに最適解を拘束する条件式の抽出をいかにするかについて検討を行い、シミュレーション問題だけでなく、実際に企業などで解かれている問題についても適用させていく予定である。また、今回の実験では、係数要素の零の割合が大きくなるにしたがってその有効性は小さくなっていった。実際の問題においては、問題の規模が大きくなるにしたがって零の割合が大きくなると考えられるので、スパース行列の演算を取り入れていく予定である。さらにRPPアルゴリズムとは違った観点から最適解を求解しようとするKarmarkar法との比較検討も課題となる。

#### 文 献

- (1) G. B. Danzig: "Application of the Simplex Method to Transportation Problems", ACTIVITY ANALYSIS OF PRODUCTION AND ALLOCATION (editor: T. C. Koopmans) Cowies Commission Monograph, Vol. 13, chap. 19, John Wiley & Sons (1951).
- (2) G. B. Danzig and P. Wolfe: "The Decomposition Principle for Linear Programs", OPERATIONS RESEARCH, Vol. 8, No. 9, pp. 101-111 (1960)
- (3) A. P. Sethi and G. L. Thompson: "The pivot and probe algorithm for solving a linear program", MATHEMATICAL PROGRAMMING, Vol. 29, No. 15, pp. 219-233 (1984).
- (4) A. P. Sethi and G. L. Thompson: "The noncandidate constraint method for reducing the size of a linear program", REDUNDANCY IN MATHEMATICAL PROGRAMMING (M. N. Karwan, V. Lofti, J. telgen and S. zionts, eds), Springer (1983).
- (5) 成久, 植松, 百武: "大規模線形計画問題におけるRPPアルゴリズム有効性について", OR学会秋期研究発表会, 2-C-6, PP. 140-141, (1987).

z

- (6) Geoffrion, A. M.: "Elements of largescale Mathematical Programming part II: Synthesis of algorithms and bibliography", MANAGEMENT SCIENCE, Vol. 16, No. 11, pp. 676 - 691 (Jul. 1970)





また、微少な位置ずれやかすれを吸収するため2段階の画面次数縮小を行った(2×2画素→1画素: 4×4画素→3×3画素)。それぞれの段階における画素値は、式(1)に従って計算される。

$$P_k = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n f_k(i, j) - \frac{1}{2} \times \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n f_k(i, j) \quad (1)$$

- 但し、 $P_k$  : 画素値 (0以下は0)
- $f_k$  : 画面次数縮小を行う前の画素値
- $k$  : セグメントの方向に対応
- 第2項: 小数点以下切り捨て
- $m, n : m = n = 2$

### 3. ニューラルネットワーク

本実験に用いたニューラルネットを図2に示す。擬似ニューロンとして、線形しきい値ユニットを使用した。層内結合は全て抑制結合であり、競合作用を表わしている。

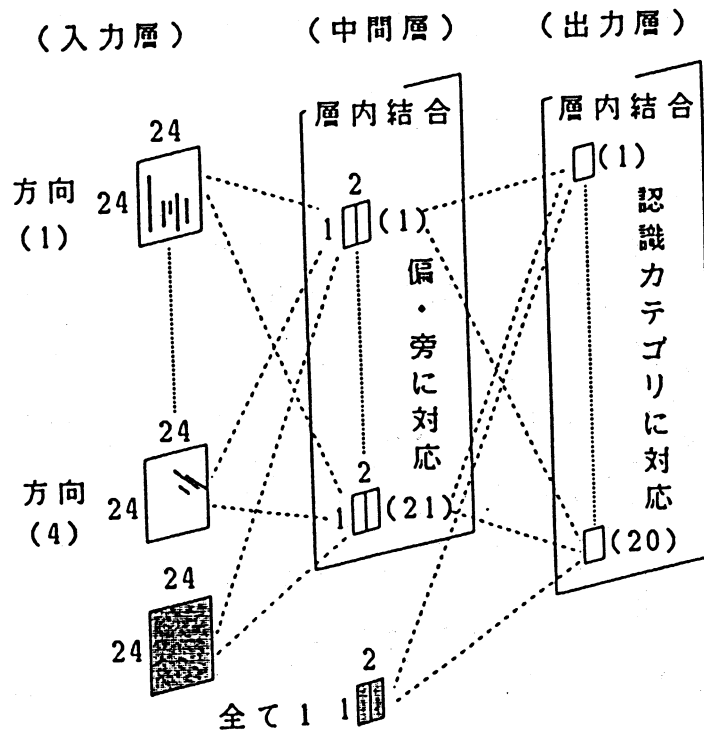


図2. 本方式におけるニューラルネットワーク



### (3-1) 学 習

ニューラルネットを用いた、文字認識についての種々の研究によって、ある条件下において中間層（内部表現）は入力特徴空間の偏（へん）あるいは旁（つくり）を学習しているということが報告されている<sup>2)</sup>。そこで、中間層に認識を行うカテゴリの偏、旁に対応する数だけのユニットを用意して、それぞれのユニットに何を学習すべきかを直接教える。学習は、前向きに行い、初期には興奮性の学習を中心に、徐々に抑制性の学習を強めることにした。学習（シナプス結合係数の変化）は、式(2)に従う。

$$W_{NEW} = \alpha \times W_{OLD} + \beta \times W' \pm 0.01 \times PIX \quad (2)$$

但し、 $W_{NEW}$  : 学習により変化した新しいシナプス結合係数（しきい値を含む）

$W_{OLD}$  : 学習前のシナプス結合係数（しきい値を含む）

$W'$  :  $W_{OLD}$ （ $W_{OLD}$ の0以下を0としたもの）  
 $\times PIX'$ （入力信号を2値化したもの）

$\alpha$  : 過去の重み（学習が進むにつれ大きくする）

$\beta$  : 学習速度（学習が進むにつれ小さくする）

$\pm$  : 興奮性学習のときは+  
抑制性学習のときは-

$PIX$  : 入力信号

第3項 : 荷重0からの脱出

学習は、教師信号との差が許容誤差内の値になるまで同じデータを使って繰り返し学習する。一定回数の繰り返しを過ぎても許容誤差内に収束しない時は、ノイズを発生させ状態の脱出を試みる。また、1つのデータにおける最大のループ回数を決めて、切り出し、正規化の失敗など変形の大きな文字による過度学習を避ける。

## 4. 認 識 実 験

### (4-1) 実 験 概 要

本実験に用いたデータは、電総研JIS第1水準手書漢字データベースETL-9(B2)であり、1カテゴリにつき200サンプルのデータが格納されている。前半の50個、あるいは100個のサンプル（学習サンプルとする）を使って学習を行い、後半100個のサンプル（未知サンプルとする）について認識実験を行う。実験は、表1に示す20カテゴリの類似漢字について行った<sup>3)</sup>。使用した計算機は本学FACOM/M380、言語はFORTRANである。

表1. 使用カテゴリ

維	轄	幹	騎	験	講	購	債	情	績
難	備	偏	編	愉	諭	輸	倫	輪	論

#### (4-2) 実験結果

表2に平均認識率を示す。また、比較のため手書き類似漢字の認識実験によく用いられる4カテゴリ(①諭, 輸, 輪, 論 ②詰, 結, 紹, 詔 ③渴, 掲, 湯, 揚)のみについて、それぞれ学習, 認識を行ったときの結果も表3に示しておく。

表2. 平均認識率(20カテゴリ)

学習サンプル数(個)		認識率(%)	
中間層	出力層	学習サンプル	未知サンプル
50	50	99.8	79.4
100	100	98.6	81.2

表3. 平均認識率(4カテゴリ)

学習サンプル数: 中間層, 出力層とも100個

認識対象カテゴリ		認識率(%)	
		学習サンプル	未知サンプル
①	諭 輸 輪 論	100.0	85.7
②	詰 結 紹 詔	100.0	94.2
③	渴 掲 湯 揚	100.0	95.7
平均		100.0	91.9

#### (4-3) 考察

表2において、学習サンプル数を100個に増やしたとき、未知サンプルにおける認識率は、わずかに向上したものの、1.8%に留まった。また、そのときのリジェクト(認識棄却: 出力層において出力1を出すユニットが存在しないとき、または2個以上のユニットが出力を出した場合)率は、1.6%減少しており、単に学習サンプル数を増やすというだけでは、誤読が減少したというより、リジェクトされていた文字が認識できるようになったという表現の方が正しいと言えるだろう。また、表3の結果から認識手法としてニューラルネットを用いる場合、抽出不完全な方向セグメントでも特徴量として利用できると考えられる。

## 5. むすび

層内結合を持つ階層的なニューラルネットワークを用い、手書き類似漢字の認識実験を行った。20カテゴリに対し平均81.2%、4カテゴリに対しては平均91.9%認識率を得た。まだまだ実用になる数字は得られなかったが、認識手法としてニューラルネットワークを用いる場合、抽出不完全な方向セグメントでも特徴量として利用できること、また中間層に学習すべき偏や旁を直接教える前向きの学習によっても正しい学習ができる（ある条件下において中間層は入力特徴空間の偏あるいは旁を学習している<sup>2)</sup>）ということが確認された。今後は、中間層と出力層における学習サンプル数の変化や平均パターンを使った学習による認識率の検討、改善に努めたいと考える。

### 【参考文献】

- 1) 麻生英樹：ニューラルネットワーク情報処理，産業図書，1988.
- 2) 森，横澤，梅田：“PDPモデルによる手書き漢字認識”，信学技報，MBE 87-156，Vol. 87，No. 428，pp 407-414，1988年3月.
- 3) 梅田三千雄：“文字認識と単語辞書”，信学技報PRU 88-17，pp 9-16，昭63-06.

1947

1. The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

2. The second part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

3. The third part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

4. The fourth part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

5. The fifth part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

6. The sixth part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

7. The seventh part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

8. The eighth part of the report deals with the results of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the work done in each of the various departments.

## 部分線形パラメータをもつ放物形 偏微分方程式の数値解

電子工学科 塚本幸雄

### 問題の提起

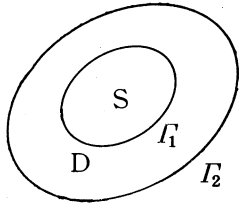


Fig. 1 定義域

Fig. 1において $D_1$ を $R^2$ での有界領域とし、 $S$ を与えられた目標領域とする。

このとき、 $D = D_1 - S$  領域での内部および外部の境界を $\Gamma_1, \Gamma_2$ とする。

問題は $D$ 内で

$$\frac{\partial P}{\partial t} + x_2 \frac{\partial P}{\partial x_1} - (\alpha x_1 + \beta x_2 + \theta) \frac{\partial P}{\partial x_2} + \frac{g_{11}^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x_1^2} + \frac{g_{22}^2}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial x_2^2} = 0 \quad (1)$$

なる偏微分方程式を

$$\left. \begin{aligned} \lim_{t \rightarrow T} P(x_1, x_2, t) &= 0 \\ P(x_1, x_2, t) &= \begin{cases} 1 & P(x_1, x_2, t) \in \Gamma_1 \\ 0 & P(x_1, x_2, t) \in \Gamma_2 \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

なる初期値、境界条件を満たす解 $P(x_1, x_2, t)$ を求めることにある。ただし、(1)式の $\theta(t)$ は部分的に線形なパラメータである。(1)式を  $L(P; x_1, x_2, t) = 0$  (3) と表示して(3)式の $\Omega(x_1, x_2, t)$ の連続空間を $x_1, x_2$ に対して $[x_{1L}, x_{1U}], [x_{2L}, x_{2U}]$ , 時間区間を $[0, T]$ と有限領域にとり、この領域を $x_{1k} = kh_1, x_{2m} = mh_2, t_\ell = \ell\tau$ と離散化し点 $(x_{1k}, x_{2m}, t_\ell)$ で立体網を形成する。この結果(1)式を

$$L_{h,\tau}(P_{k,m}^{(\ell)}) = \beta L(P; x_{1k}, x_{2m}, t_\ell) + (1-\beta) L(P; x_{1k}, x_{2m}, t_{\ell-1}) + O(\tau + h_1^2 + h_2^2) \quad (4)$$

と書ける。ここに $\beta$ は  $0 \leq \beta \leq 1$  なる領域の値で、これを計算領域 $\bar{\Omega}$ 内でマトリックス表示すれば

$$\begin{bmatrix} A_1 & B_1 & \dots & O \\ C_2 & A_2 & B_2 & \\ & & \dots & \\ & & C_{m-1} & A_{m-1} & B_{m-1} \\ O & \dots & C_m & A_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1^{(\ell)} \\ P_2^{(\ell)} \\ \vdots \\ P_{m-1}^{(\ell)} \\ P_m^{(\ell)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} R_1^{(\ell-1)} \\ R_2^{(\ell-1)} \\ \vdots \\ R_{m-1}^{(\ell-1)} \\ R_m^{(\ell-1)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_1^{(\ell-1)} \\ \epsilon_2^{(\ell-1)} \\ \vdots \\ \epsilon_{m-1}^{(\ell-1)} \\ \epsilon_m^{(\ell-1)} \end{bmatrix} \quad (5)$$

となる。ここに $A_i$ は3対角要素であり、 $B_i, C_i$ は直角座標のときは対角行列、極座標を用いたときは3対角要素をもつ行列となる。また、右辺の誤差ベクトルの各要素は

$$\epsilon_{k, m}^{(\ell-1)} = O(\tau + h_1^2 + h_2^2) \quad (6)$$

であり、収束条件は

$$\tau \leq h_1 h_2^2 \quad (7)$$

である。図2以降にこれらの数値計算結果を示している。

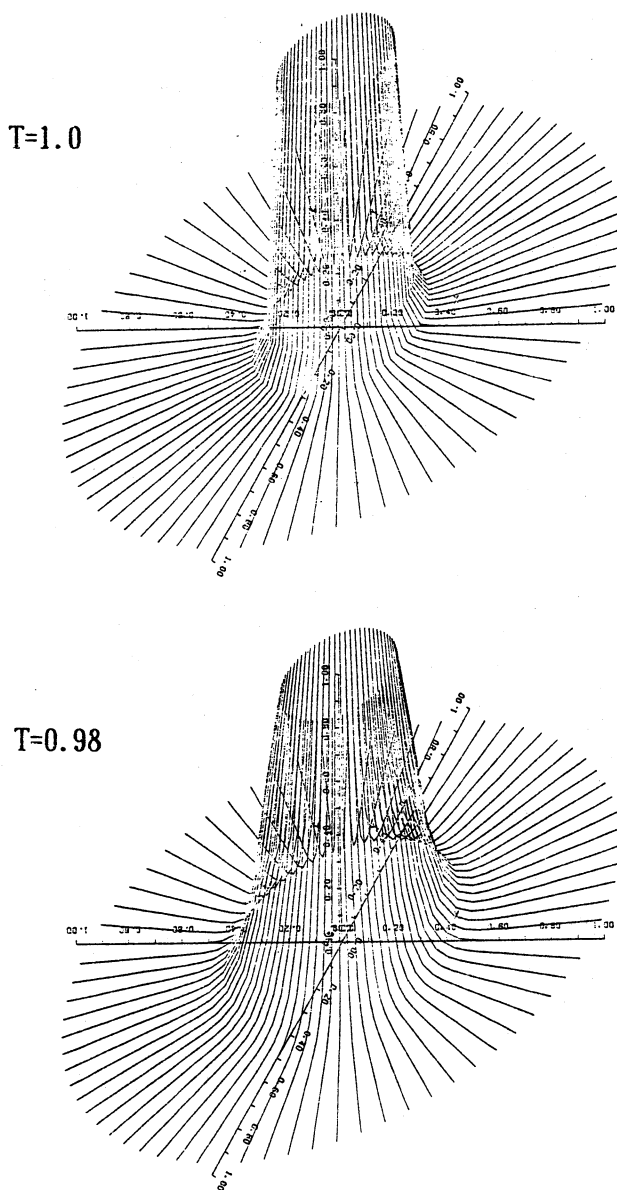
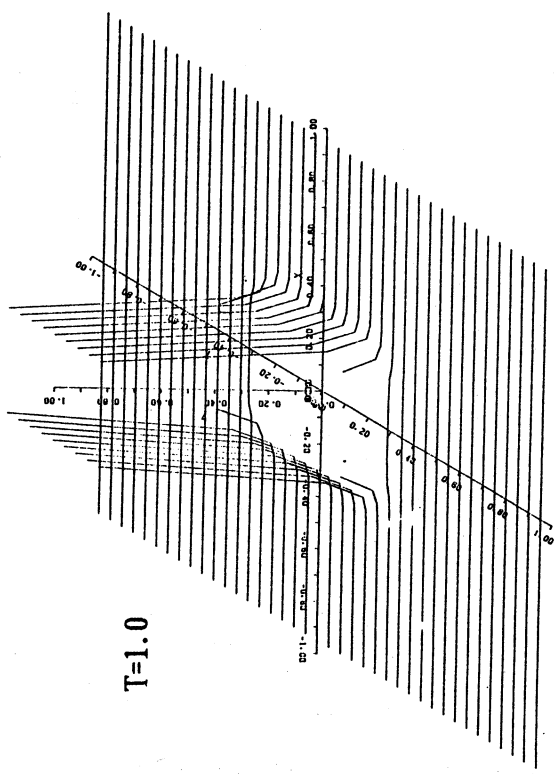
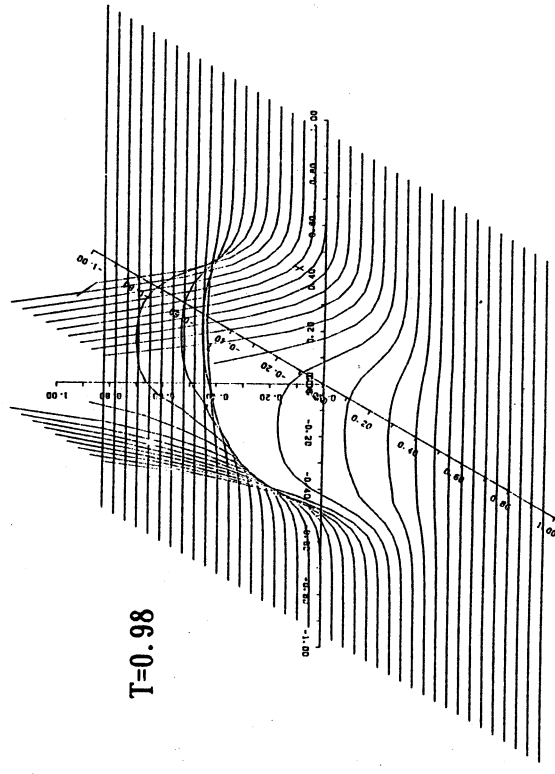


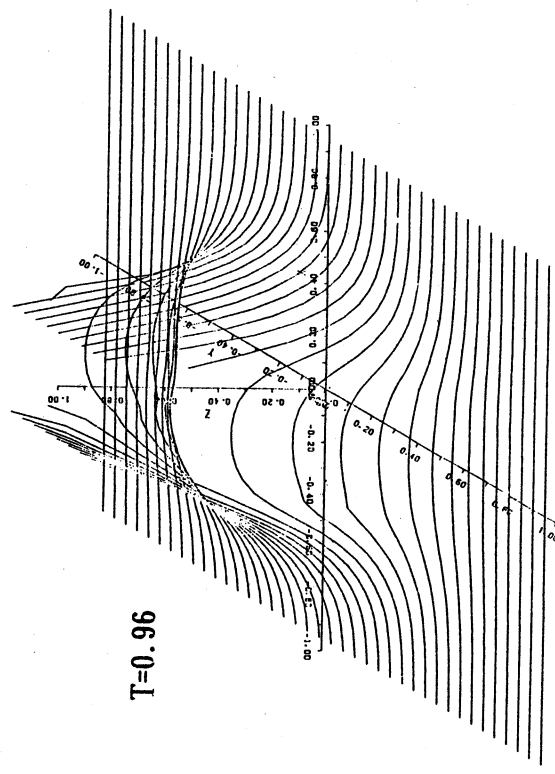
Fig.2 Numerical solutions for circular boundary



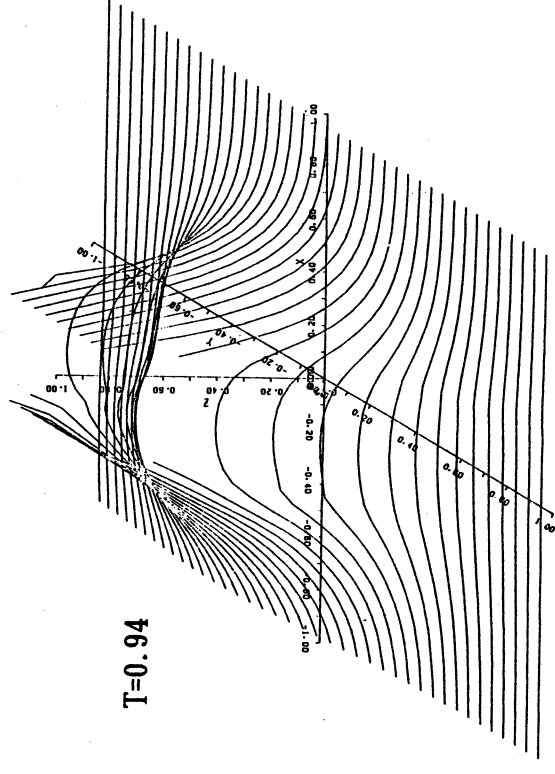
T=1.0



T=0.98



T=0.96



T=0.94

Fig.3 Numerical solutions for rectangle boundary

2004-01-15 10:00 AM





## 混合金属錯体の構造解析

理学研究科 材質理学専攻  
赤司治夫

### 1. はじめに

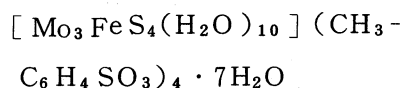
私の所属する研究室では、多核錯体の構造を決定する方法としてX線構造解析法を用いている。構造の解析に当たっては、直接法のプログラム”MULTAN”, および昨年当研究室で導入した”SHELXS”を用いている。

今回、モリブデンおよび鉄を骨格内に含むキュバン型混合金属アクア錯体を合成し、前出のプログラムを用いて、その結晶構造を明らかにした。この混合金属体は生体内に存在する化合物と類似の骨格構造を有しており、このため多くの化学者が合成を試みていたが、これまでにその成功例はなく、この報告が始めてのものであった。以下に構造解析結果の概要を示す。

### 2. $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の構造解析

図1に  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  の骨格構造と骨格内のおもな原子の結合距離を示す。モリブデン原子三つと鉄原子一つを硫黄原子が架橋しているのがみられる。また結晶学的データを表1に記しておく。なおこの解析結果の詳細は、本年3月に発表した学位論文の中に掲載されている。

#### Crystal data



fw = 1462.9

crystal system triclinic

space group  $P\bar{1}$

a = 17.935(8) Å

b = 19.539(8) Å

c = 9.070(4) Å

$\alpha = 103.15(4)^\circ$

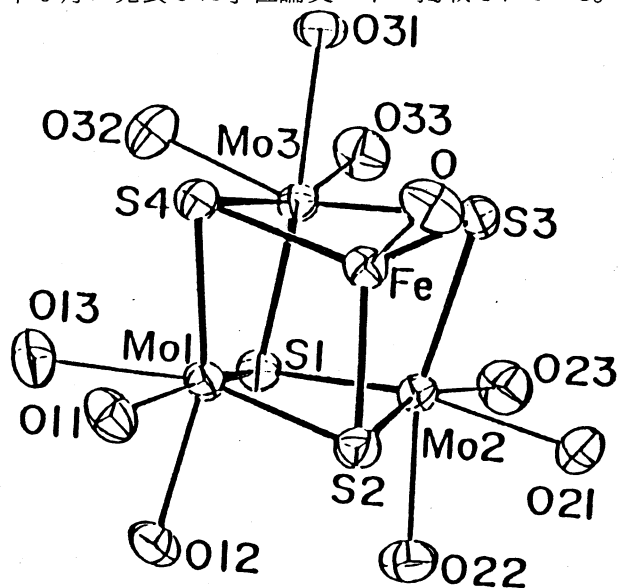
$\beta = 103.92(4)^\circ$

$\gamma = 62.45(3)^\circ$

V = 2710.2(22) Å<sup>3</sup>

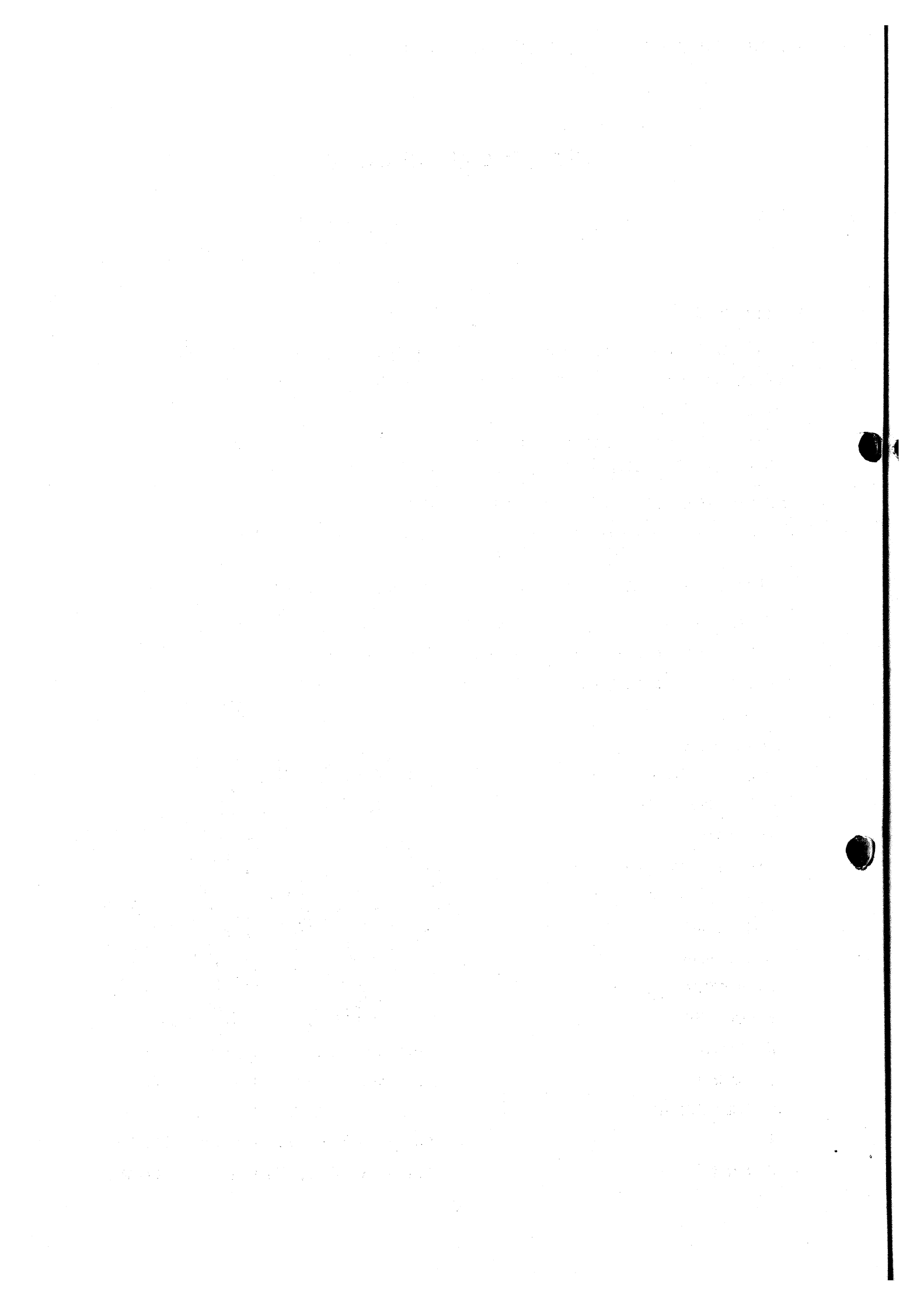
Z = 2

R = 4.37%



Mo1-Mo2	2.762(2)	Mo1-Mo3	2.772(2)
Mo2-Mo3	2.768(2)	Mo1-Fe	2.674(2)
Mo2-Fe	2.683(2)	Mo3-Fe	2.660(2)
Mo-S(av.)	2.349[4]	Fe-S(av.)	2.243[6]

〔図1〕  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  のX線構造



# 研究員規則

第1条 岡山理科大学情報処理センター（以下「センター」と呼ぶ）規程第4条および第7条にもとづく研究員の取扱いは、この規則によるものとする。

## （目的）

第2条 センターに設置された計算機システムを利用して行う学術研究および技術開発を促進するために研究員をおく。

## （資格）

第3条 本学教員は、個人または研究グループ単位で申請し、認可されると、研究員の資格を得ることができる。

2. 研究員の資格は、毎年5月1日から翌年3月15日までの期間有効とする。

## （活動）

第4条 研究員は、各テーマごとに認可された範囲内の計算機使用時間と消耗品量を無償で用いて、研究開発活動を行う。但、この範囲を超過する場合は、有償とする。

2. 研究員は、資格を有する期間内に、研究報告書を提出しなければならない。

3. 研究員が、前項の報告書以外に成果を公表する場合は、当センターを利用した旨、明記しなければならない。

4. 研究員は、作成したプログラムを公開し、他の教員が利用できるよう整備しなければならない。

## （手続）

第5条 申請は、毎年1月中に所定の申請書を用いて運営委員会へ提出するものとする。テーマの選択は、センターの計算機システムを用いて行う研究開発に関するものとする。

2. 運営委員会は、提出された申請書に基づき、毎年4月中に認可し予算確定後すみやかに無償で使用できる資源の配分を決定通知する。

3. 研究成果の提出は、運営委員会へ行うものとする。

4. センターは、前年度の研究報告をまとめて公表しなければならない。

5. 計算機システムの使用にあたっては、センターの運用規則に従って行うものとする。

## （その他）

第6条 その他必要な事項については、別途運営委員会で審議する。

付則1. この規則は、昭和54年3月14日から施行する。

付則2. この規則は、昭和55年4月16日から施行する。