

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 18 号

(1997.3)

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. 代理制約法の非凸計画問題への適用           |         |    |
| 情報処理センター                      | 岩 崎 彰 典 | 1  |
| 2. Java によるマンデルブロ集合の表示システムの作成 |         |    |
| 情報処理センター                      | 大 江 貴 司 |    |
| 工学部機械工学科                      | 相 澤 知 幸 |    |
| 工学部機械工学科                      | 佐々木 匡 史 | 7  |
| 3. 金属クラスター錯体の遷移エネルギーと振動子強度の計算 |         |    |
| 理学部・化学科                       | 坂 根 弦 太 | 11 |
| 4. 相対論効果を取り込まれた錯体の分子軌道計算      |         |    |
| 理学部・化学科                       | 柴 原 隆 志 | 17 |
| 5. 混合遷移金属カルコゲ層内に於ける異種金属の分布    |         |    |
| 理学部・化学科                       | 林 宏 哉   |    |
|                               | 前 田 信 裕 |    |
|                               | 吉 澤 孝 和 | 23 |
| 6. 毛細管凝縮相の構造と相変化              |         |    |
| 理学部・化学科                       | 森 重 国 光 | 25 |
| 7. 軽い核およびハドロンの構造と反応           |         |    |
| 理学部・応用物理学科                    | 宮 川 和 也 | 33 |
| 8. 計算幾何学に於ける大量分類問題            |         |    |
| 工学部・情報工学科                     | 宮 垣 嘉 也 |    |
|                               | 島 田 英 之 |    |
|                               | 佐 藤 吉 将 |    |
|                               | 岡 倫 弘   | 39 |
| 9. 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 | 45 |
| 10. センター研究用機器利用状況             |         | 51 |

## 代理制約法の非凸計画問題への適用

情報処理センター 岩 崎 彰 典

### 1. まえがき

代理制約 (surrogate constraints) という考え方は, Glover [1] により, 初めて数理計画法の分野に取り入れられた。代理制約法は, 代理乗数 (surrogate multiplier) を用いて与えられた問題 (原問題) を代理問題 (surrogate problem) と呼ぶ 1 次元問題に書き直す。この代理問題の厳密解は原問題の目的関数の上限値を与える。代理双対問題 (surrogate dual problem) は, この上限値を最小にするような代理乗数の最適化問題として定式化される。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れば, 代理双対問題の解は原問題の最適解と一致することを示した。

我々は, 代理制約法を組合せ最適化問題である多次元非線形ナップザック問題へ適用することを試みる。代理制約法を組合せ最適化問題へ適用すると多くの場合代理ギャップが存在する。このとき代理双対問題の解は実行可能解とならない。そこで, 我々は代理双対問題の解が実行可能解とならない場合, 最適化された代理乗数をもつ代理問題の実行可能領域を実行可能解が見つかるまで順次縮小する方法により, 実行可能な近似解を得るヒューリスティック解法を考察した [7] [8], 本方法により, 品質の良い上限値と, 品質の良い下限値を与える近似解を得ることができる。

1 制約の非線形計画問題は, 変数の定義域を離散化し非線形ナップザック問題へ変換することにより, 非線形計画問題の目的関数が非凸で微分不可能であっても, 非線形ナップザック問題を厳密に解くことにより離散化に伴う誤差内で大域的最適解を求めることができることが報告されている [6]。複数の制約をもつ非線形計画問題を離散化して変換された多次元非線形ナップザック問題を厳密に解くことはかなり難しいが, その代理双対問題の解, もしくはヒューリスティックに求めた実行可能な近似解のいずれかは, 原問題の大域的最適解の近傍に存在すると考えられる。いずれかの解の近傍に探索領域を縮小すれば, 解の精度を上げることが可能である。

本手法により, 原問題が非凸な非線形計画問題でも, 大域的最適解の近傍を探索できることを, 計算機実験によって確かめる。

### 2. 非線形計画問題とその代理双対問題

変数分離可能な非線形計画問題 [NLP] は次のように定式化される。

[NLP]

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

$$\text{subject to } g_m(x) = \sum_{n \in \mathcal{N}} g_{mn}(x_n) \leq b_m \quad (m = 1, 2, \dots, M), \quad (2)$$

$$x_n \in \mathcal{A}_n, \quad (3)$$

ここで  $\mathcal{N} = \{1, 2, \dots, n, \dots, N\}$  は変数  $x$  の添字集合,  $\mathcal{A}_n \subset \mathbf{R}$ ,  $m$  は制約式の番号,  $b_m$  は各制約式に対する制約許容量である。

問題 [NLP] に対する代理双対問題 [SD] は次式で定式化される。

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

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

但し,  $\text{opt}[P']$  は問題  $[P']$  の最適値,

$$u = (u_1, u_2, \dots, u_{M-1})^T \in \mathbf{R}^{M-1}, \quad (6)$$

$$U = \{u \in \mathbf{R}^{M-1} : \sum_{m=1}^{M-1} u_m \leq 1, u \geq 0\}, \quad (7)$$

とする。ここで導入された  $u$  は代理乗数と呼ばれ, また  $[S(u)]$  は代理問題と呼ばれて次式で与えられる。  $[S(u)]$

$$\text{maximize } f(x), \quad (8)$$

$$\text{subject to } \varphi(u, x) \leq \beta(u), \quad (9)$$

$$x \in \mathcal{A}, \quad (10)$$

但し,

$$\varphi(u, x) = \sum_{m=1}^{M-1} u_m \{g_m(x) - g_M(x)\} + g_M(x), \quad (11)$$

$$\beta(u) = \sum_{m=1}^{M-1} u_m (b_m - b_M) + b_M, \quad (12)$$

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 \times \mathcal{A}_2 \times \dots \times \mathcal{A}_N, \quad (13)$$

とする。

Luenberger [2] は, 問題 [NLP] が準凸問題であれば,  $u$  を最適化することにより, 代理双対問題の最適解が問題 [NLP] の最適解に一致することを示した。問題 [K] が準凸問題でなく代理双対問題の解が問題 [NLP] の解に一致しないとき, 代理ギャップが存在するという。ここで, 集合  $\mathcal{A}_n$  を  $\mathcal{A}_n = \{a_{n1}, a_{n2}, \dots, a_{nk}, \dots, a_{nK_n}\}$  のように離散化された問題は, 多次元非線形ナップザック問題 [K] と呼ばれ, 複数制約を持つ多重選択ナップザック問題と等価な問題となる。

### 3. 代理制約法の多次元非線形ナップザック問題への適用

多次元非線形ナップザック問題 [K] のような離散最適化問題に代理制約法を適用した場合, 代理ギャップが存在して代理双対問題 [SD] の解が問題 [K] の実行可能解となるとは限らない。しかし, 問題 [K] の実行可能解の集合を  $\mathcal{X}^K$ , 代理問題  $[S(u)]$  の実行可能解の集合を  $\mathcal{X}^S(u)$  とすれば,

$$\mathcal{X}^K \subseteq \mathcal{X}^S(u) \quad (14)$$



が成立するので, 代理問題  $[S(u)]$  の厳密解  $x^S \in \mathcal{X}^S(u)$  は問題  $[K]$  の上限値  $f(x^S)$  を与える。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, C O P (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  $u$  を最適化する。問題規模が小さい場合にこの手法に適用すれば, かなりの頻度で上限値と最適値が一致することが示されている[7]。しかし, その解は実行可能であるとは限らないので, 以下の方法で代理問題の実行可能領域を縮小し, 実行可能解を探索する。

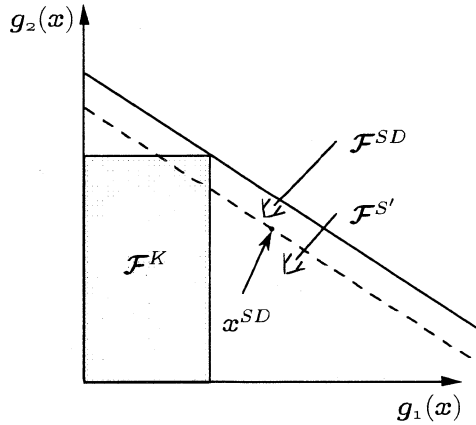


図1 問題  $[K]$  の実行可能領域  $\mathcal{F}^K$

代理問題  $[S(u^{SD})]$  の実行可能領域  $\mathcal{F}^{SD}$

及び縮小された代理問題の実行可能領域  $\mathcal{F}^{S'}$

2 制約の場合, 図1に示すように, 原問題  $[K]$  の実行可能領域を  $\mathcal{F}^K$ , 最適な  $u$  を  $u^{SD}$ ,  $u^{SD}$  から作成される代理問題  $[S(u^{SD})]$  の実行可能領域を  $\mathcal{F}^{SD}$ , その厳密解を  $x^{SD}$  とする。もし,  $x^{SD}$  が原問題で実行不可能ならば次式が成立する。

$$x^{SD} \notin \mathcal{F}^K \text{ and } x^{SD} \in \mathcal{F}^{SD} \quad (15)$$

そこで,

$$\beta' = \sum_{m=1}^{M-1} u_m^{SD} \left\{ \sum_{n \in \mathcal{N}} g_{nm}(x_n^{SD}) - \sum_{n \in \mathcal{N}} g_{nM}(x_n^{SD}) \right\} + \sum_{n \in \mathcal{N}} g_{nM}(x_n^{SD}), \quad (16)$$

とすれば,  $\beta' \leq \beta(u^{SD})$  となるので, 縮小された実行可能領域をもつ代理問題  $[S'(u^{SD})]$  を生成することができる。

$$[S'(u^{SD})]$$

$$\text{maximize } f(x) \quad (17)$$

$$\varphi(u^{SD}, x) < \beta', \quad x \in \mathcal{A}. \quad (18)$$

(17)式の厳密解を  $x'$  とすれば, (18)式は制約式に等号を含んでいないので  $x' \neq x^{SD}$  が必ず成立し,  $x'$  の与える目的関数値は  $x^{SD}$  の与える目的関数値に等しいか小さくなる。そこで, (16)式の  $x^{SD}$  を  $x'$  で置き直して実行可能領域を順次縮小する操作を, 実行可能解が得られるまで繰り返すことにより実行可能な近似解を得ることができる。この手法は,  $x'$  と縮小された代理問題の実行可

能領域の境界との間に問題の離散性によるギャップが存在し、このギャップを刻み幅として実行可能領域を縮小していくため、かなり高速に良い近似解（および近似解の与える下限値）を得ることが期待できる。我々は、計算機実験によって代理双対問題を解いて得られる上限値と近似解の与える下限値との差を評価し、本手法によって品質の良い近似解が得られることを報告している [8]。

#### 4. 離散化された非凸非線形計画問題への適用

準凸な非線形計画問題を離散化して変換された多次元非線形ナップザック問題は、その代理双対問題の解が実行可能となり、離散幅の範囲内で非線形計画問題の大域的最適解に一致する。

非凸な非線形計画問題を離散化して変換された多次元非線形ナップザック問題に代理制約法を適用した場合、一般に代理ギャップが存在し、代理双対問題の解は実行可能とならないことが多い。しかしながら、本ヒューリスティック解法を行うことにより実行可能な近似解が得られる。多くの場合、代理双対問題を解いて得られた解とヒューリスティック解のいずれかは非線形計画問題の大域的最適解の近傍に存在する。離散化の幅以内で鋭いピークを持つ大域的最適解が本ヒューリスティック解法で探索されない領域に存在して、実行可能領域内に局所的な目的関数のピークを持つ場合は原問題の大域的最適解を得ないケースが考えられるが、そのようなケースは実際には極めてまれであると思われる。必要に応じ代理双対問題を解いて得られた解とヒューリスティック解の近傍に探索領域を縮小すれば、非線形計画問題の大域的最適解の精度を上げることができる。

#### 5. 計算機実験

はじめに、準凸な非線形計画問題の例として Rosen-Suzuki の問題を離散化し、代理制約法によって解いた。この場合、問題が準凸であるので代理双対問題の解は実行可能となり、離散化の幅の範囲で原問題の最適解に一致することを確認した。

非凸な非線形計画問題として次の問題を考える。

$$\text{maximize } f(x) = 2x_1 \sin^2 x_1 + x_2 \sin^2 x_2, \quad (19)$$

$$\text{subject to } g_m(x) = \frac{x_1^2}{a} + \frac{x_2^2}{b} \leq 1, \quad (20)$$

$$0 \leq x_n \leq 10. \quad (21)$$

問題の定義域を100分割、すなわち離散化の幅を0.1とした。制約式(20)において、 $a, b$ を変えて実行可能領域を変化させて次の3つ場合について実験を行った。

- A) 代理ギャップが存在しない場合
- B) 最適解が実行可能領域の内側にある場合
- C) 最適解が実行可能領域の境界上にある場合

A) の場合、Rosen-Suzuki の問題と同様に代理双対問題の解が原問題の大域的最適解の近傍に存在する。B) C) の場合について解いた結果をそれぞれ図 2, 図 3 に示す。ここで、色の濃



さは図中に示す目的関数値を表し,  $x^{SD}$ ,  $x^*$  はそれぞれ代理双対問題の解, ヒューリスティックな解を表す。また, B), C) どちらのケースになっているかは制約許容量をどのくらい使い果たしているかで判断することができる。C) の場合について,  $x^*$  の近傍に変数の定義域を縮小し, 同様に100分割して解いた結果を図4に示す。この場合, 代理ギャップが存在せず, 代理双対問題の解が実行可能な精度の良い解になっている。

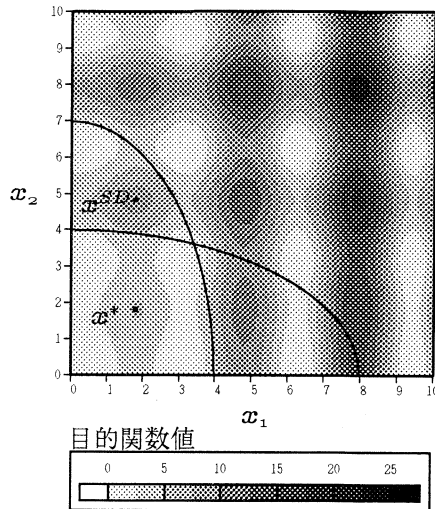


図2 最適解が実行可能領域の内部にある場合

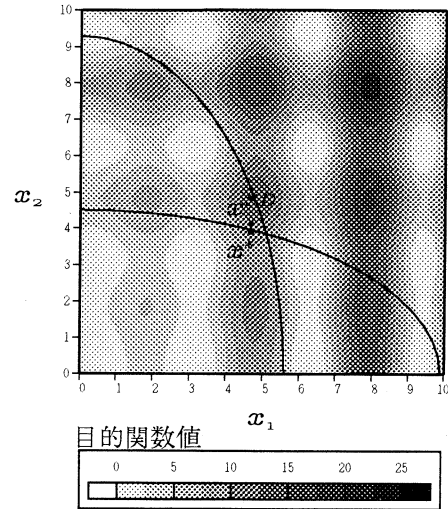


図3 最適解が実行可能領域の境界にある場合

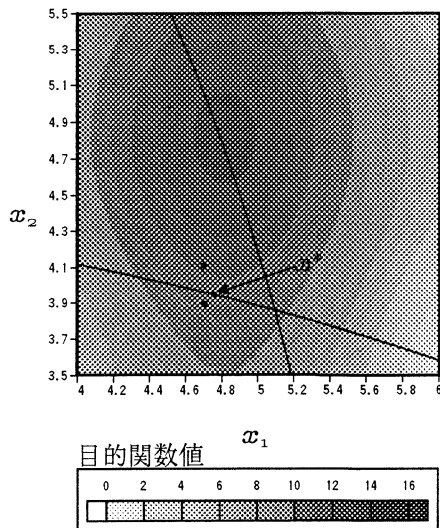


図4 図3の変数定義域を  $x^*$  の近傍に縮小した場合

## 6. むすび

非線形計画問題を離散化して変換される非線形ナップザック問題と, 通常非線形ナップザック問題とを比較すると, 前者では「解の近傍」という概念が存在し大域的最適解の近傍に変数の定義域を縮小できるが, 後者では解の近傍という概念が存在しないところが大きな違いで

ある。

非線形計画問題を離散化し、離散最適化問題として解けば原問題の凸性や微分可能性の仮定は心要ないので、本手法は従来困難であった非凸計画問題の大域的最適解の近傍の探索に有効であると考えられる。

## 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, 疋田光伯, 鎌田弘 : “代理双対問題を解くためのアルゴリズム”, 信学論(A) **J67-A**, 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, 疋田光伯, 岩崎彰典 : “多重選択ナップザック問題の高速厳密解法”, 信学論(A) **J75-A**, No.11, pp.1752-1754 (1992).
- [6] 疋田光伯, 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] 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).
- [8] 岩崎彰典, 太田垣博一, 白髪利晴, 仲川勇二, 成久洋之 : “多次元非線形ナップザック問題のヒューリスティック解法”, 日本経営工学会 平成 7 年度秋季研究大会予稿集, pp. 204-205 (1995).

# Java によるマンデルブロ集合の表示システムの作成

|          |         |
|----------|---------|
| 情報処理センター | 大 江 貴 司 |
| 工学部機械工学科 | 相 澤 知 幸 |
| 工学部機械工学科 | 佐々木 匡 史 |

## 1. はじめに

最近ではインターネットについてさまざまな形での利用の要求が高まっており、それに答えるさまざまな試みが行われている[1]。なかでももっとも利用度の高いインターネットの利用形態である WWW (World Wide Web) については、利用者がただ眺めることしかできない Web ページではなく、さまざまな操作をおこなうことができ、さらにそれに応答するようなインタラクティブな Web ページが注目されている。このような Web ページの要求される場所としては、マスメディアや教育などがあげられる。特に教育の場においては、さまざまな教材を配付する必要があり、WWW を用いる方法は配付の方法の一つとして効果があると考えられている。このようなインタラクティブな処理を WWW 上でおこなう方法としては、現在のところ CGI による方法および Java 言語を用いる方法がある。

本稿ではインタラクティブな Web ページの一例として、マンデルブロ集合の表示をおこなうシステムの作成を試みた。マンデルブロ集合はフラクタルの例として知られ、その性質を調べるためには、生成関数のパラメータを変化させたり、集合の部分的な拡大を行うことが重要となる。したがって、Web ページにおいては一つのパラメータや図のみでなく、ユーザーがさまざまなパラメータを変化させ、その結果を見ることができるよう必要がある。そのような要求に対処するため、本稿では Java 言語を用いてシステムを作成した。また、WWW 上での利用を図るため、実行形態としてはアプレットを用いた。

## 2. アプレットの構成

マンデルブロ集合の表示システムにはいくつかのものが知られているが、ここではそのサンプルとして文献[4]の表示システムを用いた。このシステムで変更することができるパラメータおよび要素を表 1 に示す。今回のシステムではこれらのうち、表 1 の右側の丸印の操作をおこなうことができるものを作成することにした。中でも部分拡大については、マウスでその範囲を指定するだけで拡大ができるようにすることを目標とした。

作成したアプレットは次のクラスから構成されている。



表1 文献<sup>[4]</sup>のマンデルブロ集合表示システムで変更できる要素と  
今回作成したシステムで変更できる要素。

| 変更できる内容     | 文献 <sup>[4]</sup> のシステム | 今回作成したシステム |
|-------------|-------------------------|------------|
| マンデルブロ集合の表示 | ○                       | ○          |
| ジュリア集合の表示   | ○                       | ×          |
| 生成関数のパラメータ  | ○                       | ○          |
| 反復の最大値      | ○                       | ○          |
| 部分拡大・縮小     | ○                       | ○          |
| 表示のアルゴリズム   | ○                       | ×          |
| 色づけのパレット    | ○                       | ×          |

- MandelDisp.class…メインプログラム
- Coloring.class…マンデルブロ集合の色付けのパレットの定義
- ColorPoint.class…位置と色の状態を持った点の定義
- complex.class…複素数とその演算の定義
- drawCanvas.class…バックグラウンド生成した画面を表示するためのスレッド
- MandelDraw.class…マンデルブロ集合の描画のスレッド（バックグラウンドで描画）
- Mandel\_Map.class…マンデルブロ集合の生成関数の計算
- Scaling.class…部分拡大・縮小のためのスケーリングの定義

以上のクラスのソースプログラムおよび使用法については省略する。

### 3. アプレットの利用法

図1に今回作成したアプレットを Microsoft Internet Explorer version3.0 で表示した結果を示す。

アプレットの右側は操作画面になっており、生成関数のパラメータ、反復回数、表示領域を入力することができる。左側の表示領域については、画面上でマウスの左ボタンをクリックすると、クリックした点の座標が表示される仕組みになっている。部分拡大については、拡大したい領域をマウスでドラッグし、右側の「Apply」ボタンをクリックすることでおこなうことができるようになっている。最初の状態に戻すためには「Set Default」ボタンをクリックし「Apply」ボタンをクリックすればよい。

### 4. おわりに

インタラクティブな Web ページの一例として, Java 言語を用いたマンデルブロ集合の表示シ

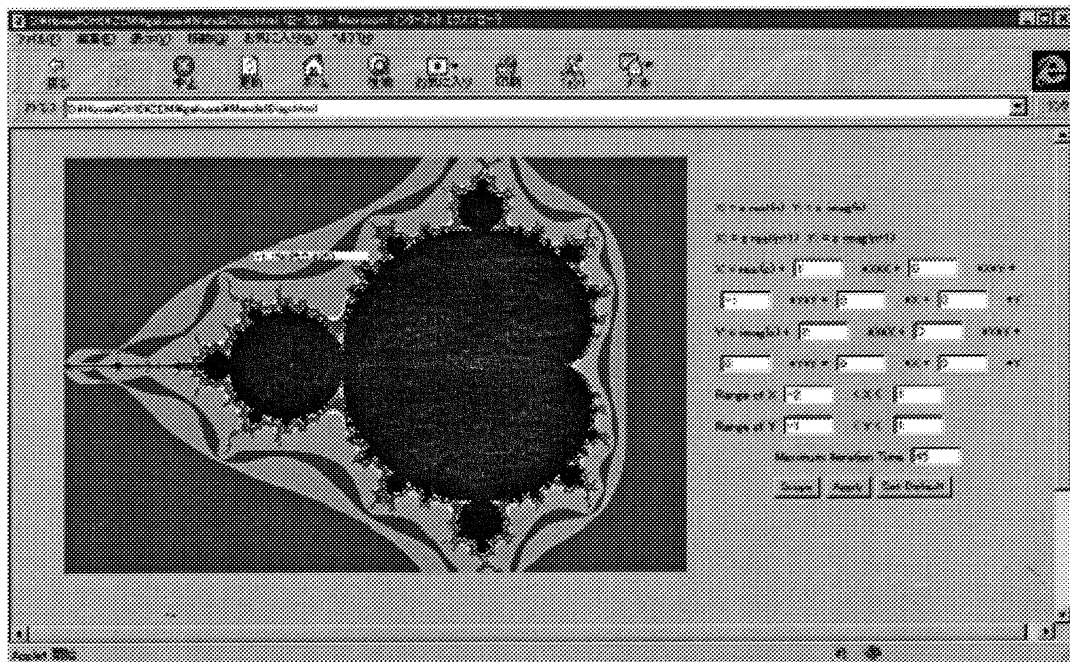


図 1. 今回作成したシステムの実行例

システムを作成した。今回のシステムでは、まだ色付けのパターンの変化やアルゴリズムの効率化、また Julia 集合の表示の部分は作成していない。今後その部分について追加する予定である。また、今回作成したアプレットは URL <http://www.sp.ous.ac.jp/~ohe/zemi/Mande/Disp.htm/> において、またソースコードについても <http://www.sp.ous.ac.jp/~ohe/zemi/> において公開する予定である。

## 参考文献

- [1] E.Krol, (村井純監訳)：インターネットユーザズガイド改訂版 (1995) インターナショナル・トムソン・パブリッシング・ジャパン.
- [2] 日本サン・マイクロシステムズ：JAVA プログラミング講座 (1996) アスキー出版局.
- [3] D.Flanagan：Java in a Nutshell (1996) O'Reilly and Associates.
- [4] H.J. Korch, and H.-J. Jodl：Chaos, A Program Collection for the PC (1994) Springer-Verlag.



## DV- $X\alpha$ 法による X 線光電子スペクトル計算

理学部・化学科 坂 根 弦 太

### 1. はじめに

軟 X 線を光源に用いる光電子分光法 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) では, 軟 X 線 (例えば特性 X 線である  $MgK\alpha=1253.6\text{eV}$  など) が物質内の内殻電子をイオン化するのに十分なエネルギーをもっているため, 飛び出した光電子のエネルギーを分析することにより物質の内殻電子の結合エネルギーを知ることができる。Siegbahn らが開発[1]したこの分析法は, 内殻電子の結合エネルギーの化学シフト (注目する原子核の周囲の電子状態によるエネルギーのずれ) から, 化学結合のようすが検討できるため, ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) とも呼ばれている[2]。

実際に本学総合機器センターに設置してある島津 ESCA850で化合物(固体試料)に  $MgK\alpha$  の軟 X 線を照射して光電子スペクトルを測定すると, 化合物中の内殻電子の結合エネルギーを知ることができる。もし同じ試料中に異なる状態 (酸化状態, 分子の環境, 格子の位置など) を有する同一元素が存在していた場合, それぞれ異なる位置にピークは現れてくる。このような内殻準位のピークは, 同じ元素を含む多くの化合物を測定して積み重ねた経験から化学シフトを論じることができるが, 複数のピークが混ざっているような複雑なスペクトルの場合, その波形を正しく理解するためには理論的な解決が不可欠となってくる。

一般に価電子帯付近の X 線光電子スペクトルは, 簡単な波形分離では原子軌道に帰属できない複雑な形を呈する。これは価電子帯の電子構造 (分子軌道) を反映しているのもであって, 物質の化学的な性質を司っている価電子の状態を実験的に測定していることに他ならない。

価電子帯 (valence band) の光電子スペクトルの解析を目指して初期の分子軌道計算には CNDO 法が使われた。この方法は計算に多くの近似を含んでいるために非常に短い時間で計算を行うことができるが, ごく簡単な有機分子以外にはあまり良い結果を示さなかった。これに対して *ab-initio* 法は原理的に近似なしで計算されているためにその結果は比較的良いが, 金属を含む物質では計算時間が非常に長くて実用的ではない。これらに対して *ab-initio* 法と同じく非経験的な方法であるが, 時間のかかる交換ポテンシャル式の計算を物理的な意味を失うことなく簡略化するアイデア (電子密度の  $1/3$  乗に比例した簡単な形で近似する) が Slater によって提唱され,  $X\alpha$  法と呼ばれている。中でも Discrete Variational(DV)- $X\alpha$  法と呼ばれる方法[3]がよく利用されており, 適当な計算時間で得られるエネルギー値は実験と良い一致を示している。



DV- $X\alpha$  法では、永年方程式における重なり積分やハミルトニアン行列要素を計算するのに従来のような解析的な方法によらないで、空間内にランダムにばらまいたサンプル点における値にその点の重みをかけたものの和として求めており、基底関数として自由に最適な数値関数を使うことができる。この基底関数としては、電荷移行が考慮されたセルフコンシステントなポテンシャルを各原子の周りに球対称に発生させて、それに対して解かれた原子軌道を用いるので、各原子軌道に対して1つずつの関数を与えるだけで非常に質の良い波動関数を作ることができる。計算に必要な情報は基本的には計算する化合物の原子座標のみであり[4]、重原子をいくつも含む計算でも現在のパソコンなら十分計算が可能である。

今回は本学情報処理センターのワークステーション IBM59H を用い、DV- $X\alpha$  法でいくつかの金属クラスター錯体の価電子帯 X 線光電子スペクトルを計算した結果を実験値と比較検討したので報告する。

## 2. 硫黄架橋三核モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

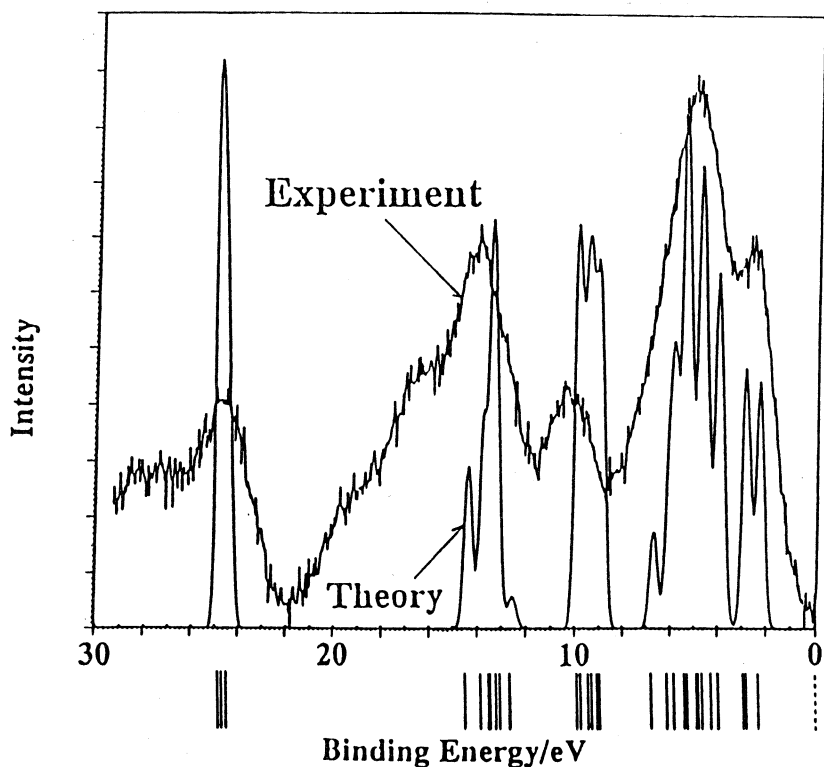
### 2.1 実験

硫黄架橋不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を合成し、本学総合機器センターの島津 ESCA850 (MgK $\alpha$ ) で C1s=285.0eV を基準に価電子帯付近0~30eV の X 線光電子スペクトルを測定した。測定は100回繰り返して行い、その結果を積算した。

### 2.2 計算

X 線構造解析により求めた硫黄架橋不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  の原子間距離・角度から錯陽イオン部分  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の対象を  $C_{3v}$  に仮定して座標を求めた。DV- $X\alpha$  計算でサンプル点は20000点を用い、出発の電荷と Mulliken Population Analysis[5]により得られた電荷との差が0.003電子以下になるまで計算を繰り返した。得られた基底状態の分子軌道に、光イオン化断面積[6]を考慮し、適当な半値幅 (0.5eV) をもたせて Gaussian 曲線を描いた。分子軌道計算は錯陽イオン  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  の形で計算したので、実験値と一致するように13eV 低エネルギー側へシフトさせて図を重ねた (Fig.1)。

Fig.1を見ると実験値と計算値は比較的良く一致していることがわかる。実験値で18eV と28 eV 付近のショルダーピークが計算で再現されていないが、これらのピークは対イオンである  $p$ -トルエンスルホン酸陰イオン  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  のピークであり、計算では錯陽イオン部分のみの計算であるから、計算で現れないのは当然である。24eV と25eV の間のピークは酸素の2s 軌道と水素の1s 軌道、12eV と15eV の間のピークは硫黄の3p 軌道と水素の1s 軌道にそれぞれ帰属できる。また0eV と10eV の間のピークはモリブデンの4d、硫黄の3p、酸素の2p 軌道に帰属される[7]。



**Fig. 1.** Valence band X-ray photoelectron spectrum of  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : (a) Experiment, measured after dehydration, (b) Theory, calculated with 0.5eV as half-width for a single level, excluding contributions from the anion  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  and water of crystallization (shifted linearly by 13eV to lower energies to fit the calculated trace to the experimental one). Under the abscissa calculated values without half-width are shown.

### 3. 硫黄架橋四核モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

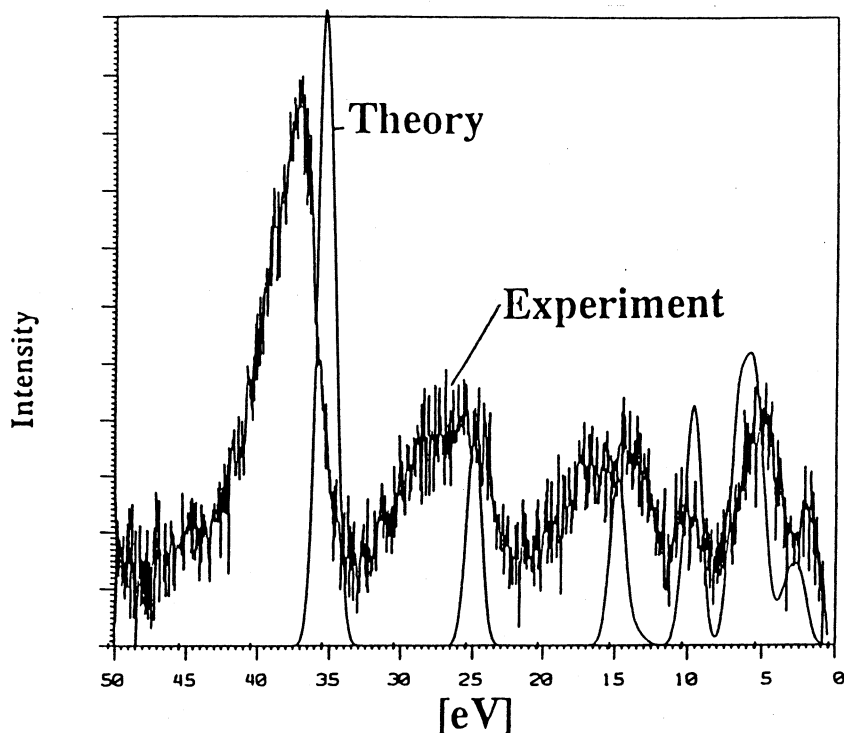
#### 3. 1 実験

硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ を合成し、本学総合機器センターの島津 ESCA850 (MgK $\alpha$ ) で Cls=285.0eV を基準に価電子帯付近0~50eV の X 線光電子スペクトルを測定した。測定は100回繰り返して行い、その結果を積算した。

#### 3. 2 計算

X 線構造解析により求めた硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  の原子間距離・角度からの錯陽イオン部分  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{5+}$  の対称を Td に仮定して座標を求めた。DV-X $\alpha$  計算でサンプル点は20000点を用い、出発の電荷と Mulliken Population Analysis[5]により得られた電荷との差が0.003電子位下になるまで計算を繰り返した。得られた基底状態の分子軌道に、光イオン化断面積[6]を考慮し、適当な半値幅

(0.5eV) をもたせて Gaussian 曲線を描いた。分子軌道計算は錯陽イオンの形で計算したので、実験値と一致するように適当にシフトさせて図を重ねた (Fig.2)。



**Fig. 2.** Valence band X-ray photoelectron spectrum of  $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_5 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ : (a) Experiment, measured after dehydration, (b) Theory, calculated with 0.5eV as half-width for a single level, excluding contributions from the anion  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  and water of crystallization.

Fig.2を見ると実験値と計算値は比較的良く一致していることがわかる。実験値で18eV と28 eV 付近のショルダーピークが計算で再現されていないが、これらのピークは対イオンである *p*-トルエンスルホン酸陰イオン  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$  のピークであることを  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$  の XPS 測定から確認している[8]。

#### 4. 単核モリブデン錯体 $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$

##### 4. 1 実験

ジフェルニジチオレンを配位子とする単核モリブデン錯体  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$  を合成し、本学総合機器センターの島津 ESCA850 (MgK $\alpha$ ) で Cls=285.0eV を基準に価電子帯付近 0~50eV の X 線光電子スペクトルを測定した。測定は100回繰り返して行い、その結果を積算した。

##### 4. 2 計算

X 線構造解析により求めた単核錯体  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$  の原子間距離・角度から錯体の対

称を  $D_{3h}$  に仮定して座標を求め DV- $X\alpha$  計算を行い, 実験値と比較した (Fig.3)。

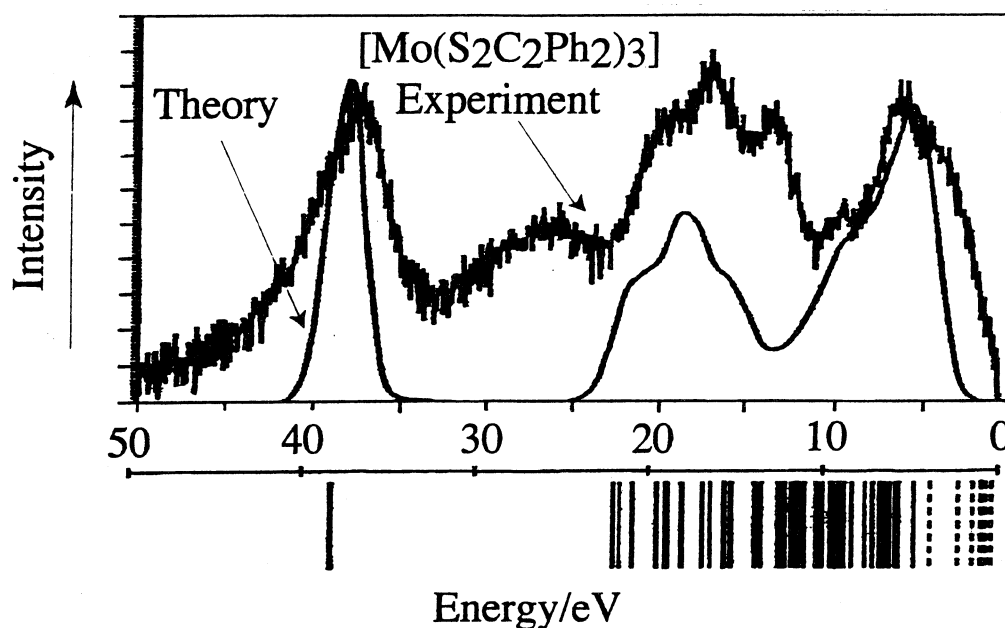


Fig. 3. Valence band X-ray photoelectron spectrum of  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3]$ . Theory, calculated with 0.5eV as half-width for a single level. Under the abscissa calculated values without half-width are shown.

Fig.3で30eV 付近の実験値に見られるピークは, 測定の際の試料台および両面テープによるものと考えており, その他の箇所は比較的よく一致している[9]。

この他, 鉄-モリブデン混合金属クラスター錯体で XPS 測定値と DV- $X\alpha$  法の計算結果を比較検討した例[10]もある。化合物の電子状態を知るうえで, 価電子帯の X 線の光電子スペクトルは多くの貴重な情報を含んでいる。最近の XPS 測定装置は軟 X 線単色化の課程でモノクロメーターを用いてより小さい線幅を達成しており, 分解能も向上している。実験で得られた光電子スペクトルの理論計算による帰属, 理解は益々重要となることが予想される。

## 参考文献

- [1] K. Siegbahn, C. Nordling, A. FAhlman, R. Norderg, K. Hamrinn, J. Hedman, G. Kohansson, T. Bergmark, S. E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsal., Ser IV*, **20**(1967).
- [2] 林宏哉, 岡山理科大学分析センターだより, **2**,(1992),pp2-5.
- [3] 例えば岩沢美佐子, 足立裕彦, “DV- $X\alpha$  法による電子状態計算”, 三共出版(1996).
- [4] 坂根弦太, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **17**,(1996),pp.35-38.
- [5] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**,(1955),pp.1841.

- [ 6 ] J. H. Scofield, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **8**, 129-137(1976).
- [ 7 ] G. Sakane, T. Shibahara, and H. Adachi : “Discrete Variational(DV)- $X\alpha$  Calculations of Incomplete Cubane-Type Molybdenum Clusters  $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (X=O, S)”, *J. Cluster Sci.*, **6**,(1995),pp.503-521.
- [ 8 ] 坂根弦太, 岡山理科大学情報処理センター研究報告, **16**,(1995),pp.79-85.
- [ 9 ] 坂根弦太, 阿部千史, 赤熊隆志, 柴原隆志, 足立裕彦, *DV- $X\alpha$  研究協会会報*, **9**,(1996).
- [10] T. Shibahara, G. Sakane, Y. Naruse, K. Taya, H. Akashi, A. Ichimura, and H. Adachi : “Syntheses and Characterization of Cubane-Type Clusters with Molybdenum-Iron-Sulfur ( $\text{Mo}_3\text{FeS}_4$ ) or Molybdenum-Nickel-Sulfur ( $\text{Mo}_3\text{NiS}_4$ ) Cores. X-ray Structures of  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_9]\text{Cl}_4$ , and Discrete Variational (DV)- $X\alpha$  Calculation of the Electronic Structures of  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ,  $[\text{Mo}_3\text{FeS}_4(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_9]^{4+}$ , and  $[\text{Mo}_3\text{NiS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ ”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, (1995), pp.2769-2782.



# ジフェニルジチオレンを配位子とする モリブデン錯体の電子状態 (Electronic Structures of Molybdenum Complexes with Ethylene-1,2-dithiolato)

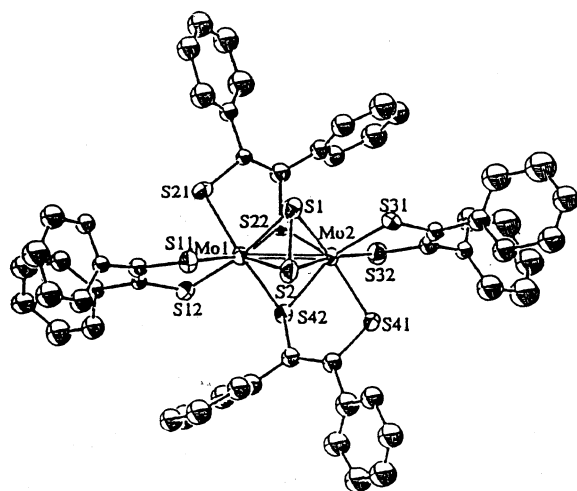
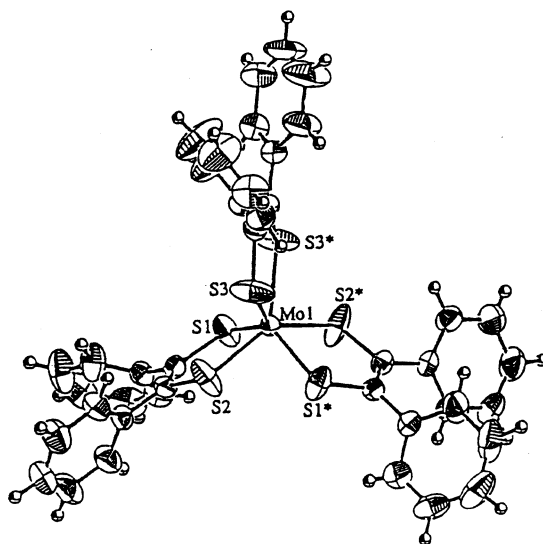
理学部・化学科 柴原 隆 志

A photosensitive character was found out of a dinuclear molybdenum complex  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)\{\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2](\mathbf{A})$  prepared either from ammonium paramolybdate, benzoin, and diphosphorus pentasulfide, or from the reaction of incomplete cubane-type molybdenum cluster  $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3] \cdot 3\text{THF}$  with diphenylacetylene ( $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ). Both starting materials also gave a non photosensitive compound  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\mathbf{B})$ . The compound  $\mathbf{A}$  has  $\mu\text{-S}_2$ ,  $\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , and terminal  $\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ligands, while the compound  $\mathbf{B}$  has only terminal  $\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ligands. On exposure to sunlight or halogen-lamp light, solution of  $\mathbf{A}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  changes from red-purple (peak positions : 770sh, 650sh, 545, 460sh nm) to gray (peak positions : 972, 767, 562, 410sh nm). In the dark the color returns to red-purple : in a few minutes in room temperature, and in much slower in an ice bath.

Electronic structures of two molybdenum complexes with ethylene-1,2-dithiolato  $\mathbf{A}$  and  $\mathbf{B}$  have been calculated by the discrete-variational (DV)- $X\alpha$  method. The calculation of  $\mathbf{A}$  explains the experimental results of valence-band X-ray photoelectron spectra, and electronic spectra.

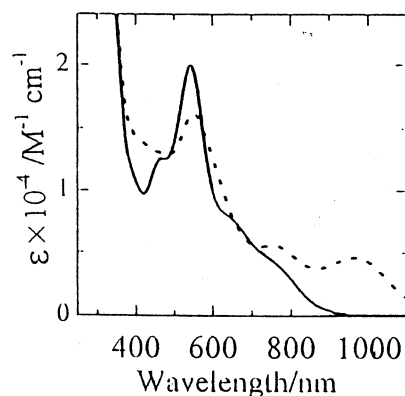
## 1. 序論

太陽光やハロゲンランプの光を照射すると色が変わるモリブデン複核錯体  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)\{\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2](\mathbf{A}; \text{Fig.1})$ , およびそのような光化学反応を示さないモリブデン単核錯体  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\mathbf{B}; \text{Fig.2})$ , それぞれの錯体の合成法, X線構造などについて, 我々は最近報告している [1,2]。  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)\{\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2](\mathbf{A})$  および  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\mathbf{B})$  は, ジクロロメタン中の  $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3]$  にジフェニルアセチレンを反応させるか [1], あるいはベンゾイン中の五硫化二リンにモリブデン酸アンモニウムを反応させる [3] と得られるが,  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ , それぞれの単結晶の X線構造解析の結果によると,  $\mathbf{A}$  は部分構造として  $\mu\text{-S}_2$  と  $\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , さらにターミナルの  $\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  を持っているが,  $\mathbf{B}$  はターミナルの  $\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  のみを持っている点が異なる。またそれぞれのモリブデンの形式的酸化数は,  $\mathbf{A}$  は 5 価なのに対し,  $\mathbf{B}$  は 6 価である。

Fig.1. Perspective view of *A*.Fig.2. Perspective view of *B*.

## 2. *A* の光化学反応

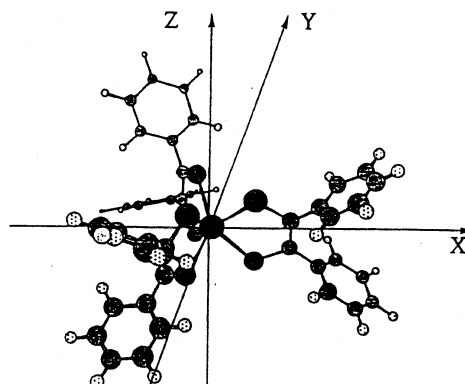
ジクロロメタン  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中の *A* に、太陽光またはハロゲンランプの光を照射すると、すぐに溶液の色は赤紫色から灰色へと変化する (Fig.3)。数分後、溶液の色は元の赤紫色へ戻る。光照射後に元の色へ戻る反応は、室温では数分で進行するが、溶液の温度を  $0^\circ\text{C}$  にすると約30分間を要する。一方 *B* に対して同様の実験を試みたが、光化学反応 *A* in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  before sunlight exposure は確認できなかった。

Fig.3. Electronic spectra of *A*.

---- *A* in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  after sunlight exposure

## 3. *A*, *B* の分子軌道計算

原子座標は、X線構造解析 [1] より求めた原子間距離・角度をもとに、それぞれ *A*:  $C_2$ , *B*:  $D_{3h}$  対称を仮定した (例えば Fig.4(*B*)). 使用した原子軌道は、Mo,  $1s\sim 5p$ ; S,  $1s\sim 3d$ ; C,  $1s\sim 2p$ ; H,  $1s$  である。Self consistent な計算において、

Fig.4. Molecular geometry of *B*.

計算前後の Mulliken Population Analysis による電荷の差が0.003電子以下になるまで計算を繰り返した。*A* の HOMO 近傍エネルギー準位図を Fig.5 に、*B* の HOMO 近傍エネルギー準位図を Fig.6 に、それぞれ示す。

HOMO-LUMO 近傍はいずれもモリブデンの  $4d$  軌道、硫黄の  $3p$  軌道、炭素の  $2p$  軌道、水素の  $1s$  軌道より成っているが、*A* では  $C_2$  と対称が低いこともあって、解釈を困難にしている。

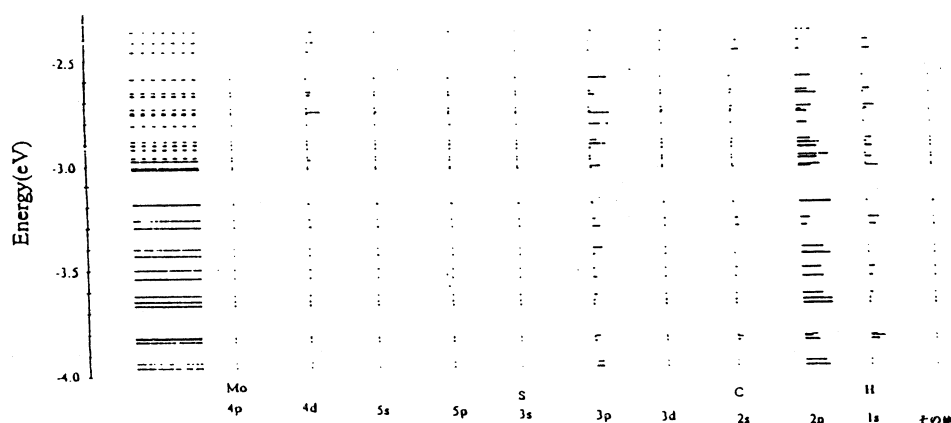


Fig.5. Energy levels for  $[\text{Mo}_2(\mu\text{-S}_2)\{\mu\text{-S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2](A)$ .

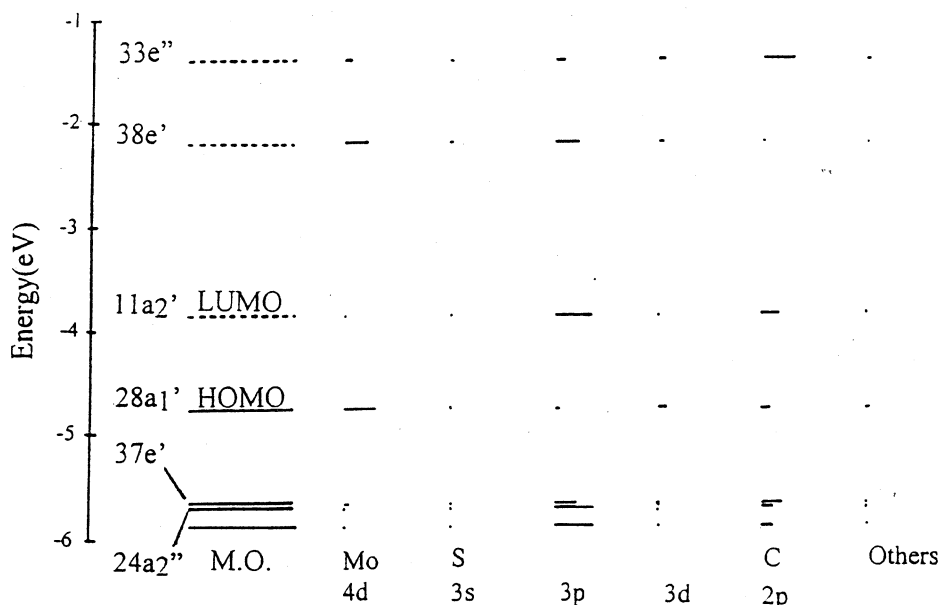
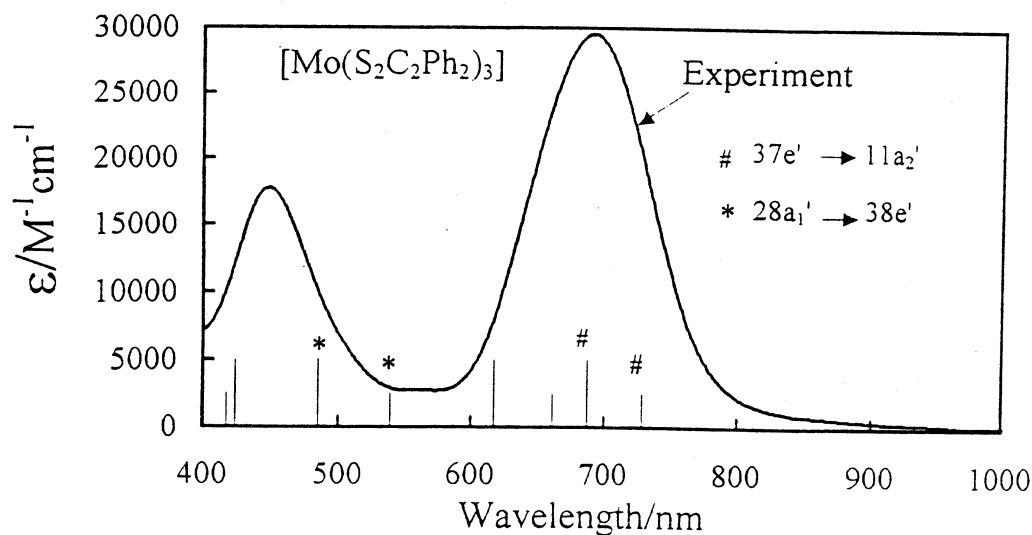


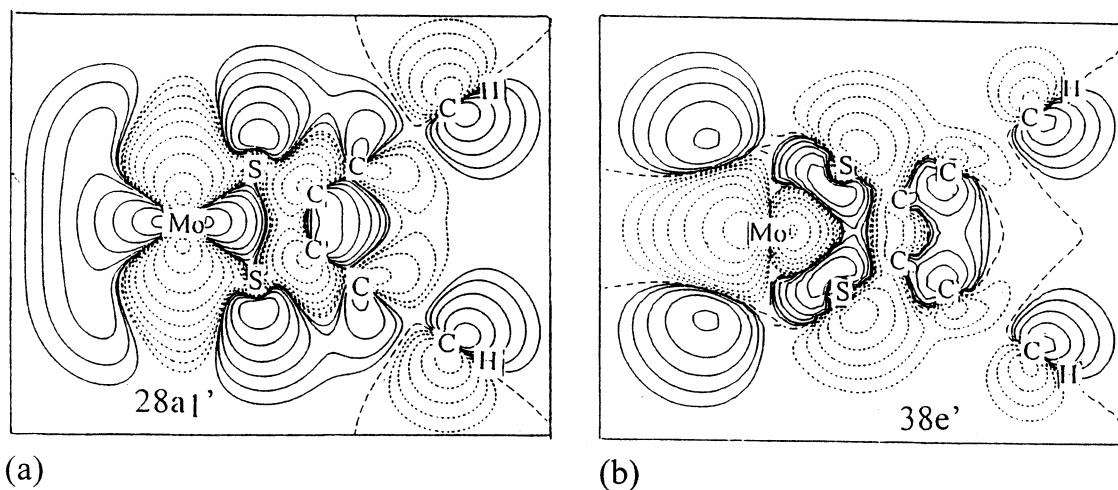
Fig.6. Energy levels for  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](B)$ .

A の電子スペクトルの実験値との対応は、振動子強度計算も含めて、現在検討中である。Fig. 7 に B の Slater Transition State による遷移エネルギーと、電子スペクトルの実験値との対応を示す。遷移元と遷移先の組み合わせのうち、 $37e' \rightarrow 11a_2'$ 、 $28a_1' \rightarrow 38e'$ の遷移は、Charge Transfer の傾向が強い。Fig.8 に  $28a_1'$  および  $38e'$  の波動関数等高線図を示す。Fig.7 では遷移確率の計算は行っていないため線の長さは固定して示してある（長い線はスピン許容な遷移、短い線はスピン禁制な遷移）が、遷移エネルギーは実験値と比較的よく一致しているものと考えている。

Fig.9 に B の価電子付近の X 線光電子スペクトルの実験値と計算値を比較して示す。30eV 付近の実験値に見られるピークは、測定の際の試料台および両面テープによるものと考えており、その他の箇所は比較的よく一致している。



**Fig.7.** Electronic spectrum of  $[Mo\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](B)$ . The long and short lines inside indicate spin allowed and spin forbidden transition, respectively



**Fig.8.** Contour maps for  $[Mo\{S_2C_2(C_6H_5)_2\}_3](B)$ . (a) HOMO ( $28a_1'$ ), x-z plane, and (b) next to LUMO ( $38e'$ ), x-z plane. In this figure solid, dotted, and dashed lines indicate positive, negative, and zero contour lines, respectively.

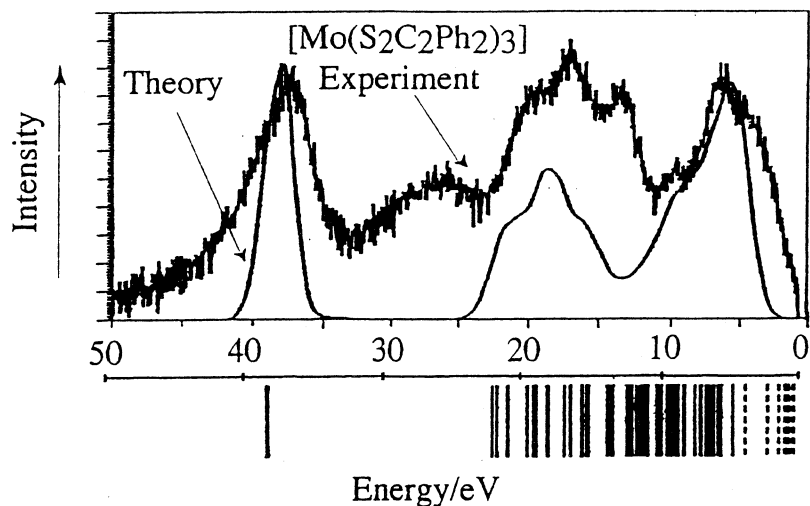


Fig.9. Valence band X-ray photoelectron spectrum of  $[\text{Mo}\{\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_3](\mathbf{B})$ .

Theory, calculated with 0.5eV as half-width for a single level.

Under the abscissa calculated values without half-width are shown.

## 参考文献

- [1] 坂根弦太, 佐々木眞利, 岩井信明, 須原美香, 山崎幹緒, 柴原隆志: “硫黄架橋不完全キューバン型錯体 $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PPh}_3)_3]$ のジフェニルアセチレンとの反応”, 錯体化学討論会講演要旨集, **45**, 1Aα05(1995), pp.5-5.
- [2] 岩井信明, 坂根弦太, 柴原隆志: “硫黄架橋複核モリブデン錯体の光化学”, 錯体化学討論会講演要旨集, **46**, 1A119(1996), pp.13-13.
- [3] D. C. Bravard, W. E. Newton, J. T. Huneke, K. Yamanouchi, and John H. Enemark: “ $\text{Mo}_2(\text{S}_2)[\text{S}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_4$ : A Novel Quadruply Bridged Binuclear Molybdenum Compound Containing a Disulfur Ligand”, *Inorg. Chem.*, **21**, 10(1982), pp.3795-3798.





## 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, 前田 信裕, 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の分布に関する詳細な研究は少ない。前回, 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 2 次元分布について粉末 X 線回折シミュレーションプログラム RIETAN を用いて研究を行った (情報処理センター研究報告 17 号, 49~52 (1996))。今回は, より厳密な研究を行う為に, 当研究室で開発された粉末 X 線回折シミュレーションプログラム SISTAL を用いることとした。これは, X 線回折の基礎式である Laue の回折条件式を用いて作成されており, 格子の数を a 軸, b 軸, c 軸, それぞれの方向に対して任意に指定して結晶をシミュレートすることができる。しかしながら, SISTAL を用いてインターカレーション金属原子の 2 次元分布のような莫大な計算を行うと, 莫大な計算時間とコストを必要とする。この問題を解決する為に, SISTAL を超並列スーパーコンピューター PARAGON へ移植することとした。SISTAL は FORTRAN でコーディングされており, メイン計算ルーチンは 5 重の DO ループで構成されている。その外側のループを分割し, 各ノードに計算時間が等分になるように振り分けることによって並列化を行った。以降, 並列化 SISTAL を SISPARA と呼称する。

### 2. 解析手順

粉末 X 線回折のシミュレートは, 原子座標発生プログラム (IAPAGE) を用いランダムな分布状態にある原子座標を発生させ, 次に凝集させる処理を実行した後, 様々な格子数を設定し, SISPARA による粉末 X 線回折シミュレーションを行った。

ランダムな分布状態は, a 軸, b 軸方向ともに任意数の格子を取り発生させた。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の原子間距離を計算させ, その最小のものを 1 格子分接近させる方法を採用した。このようにして得られた原子座標を用いて, SISPARA によるシミュレートを行った。

### 3. SISTAL と RIETAN の比較

当研究室で利用されている粉末 X 線回折シミュレーションプログラムには RIETAN と SISTAL がある。RIETAN は、泉富士男氏によって開発された Rietveld 法を使用した X 線構造解析プログラムで、一般に広く用いられている。Rietveld 法は、ピークプロファイルに対してガウス関数を用いて計算を行っている。それに対して SISTAL は当研究室で開発されたシミュレーションプログラムであり、これは、X 線回折の基礎式である Laue の回折条件式を用いて作成されている。図 1 に示すように、Rietveld 法では a 軸、b 軸、及び c 軸それぞれに、無限に大きな結晶であるという仮定が用いられており、ピークの幅を広げることによって結晶子の大きさを計算に組み込むようにしている為、微結晶、薄膜結晶のような結晶のシミュレーションは厳密に計算することができない。しかし、SISTAL では、結晶において薄層から多層までの層の数を指定してシミュレーションすることができる。このことから、我々が用いる粉末微結晶試料の X 線回折に関しては、SISTAL のシミュレーションの方が現実に応じた計算を行うことになる。

図 2 に  $\text{Ta}_{0.4}\text{TiS}_2$  の RIETAN 及び並列化 SISTAL (SISPARA) のシミュレーションパターンを示す。SISPARA の a, b 軸 50 格子, c 軸 1 格子のシミュレーション結果において、001 面がすべてブロードとなっており、c 軸方向に薄層となったパターンが表れている。また、a, b 軸 100 格子, c 軸 61 格子と層の数を多くすることにより、RIETAN によるシミュレーションの結果と類似してくる。このテストの結果は、薄層、微結晶に対する X 回折パターンの変化の傾向をよく再現して SISPARA が実用的に使用できることを示す。

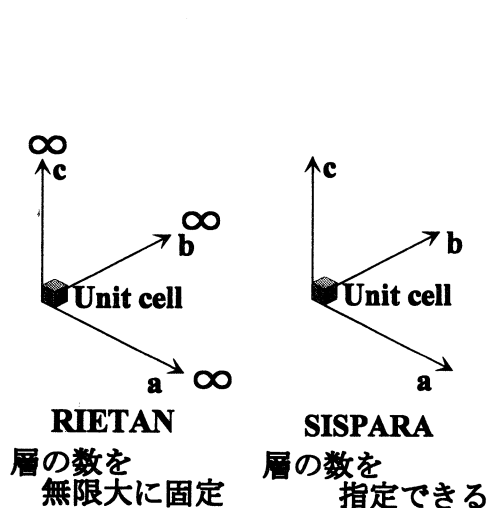


図 1 RIETAN と SISPARA の比較

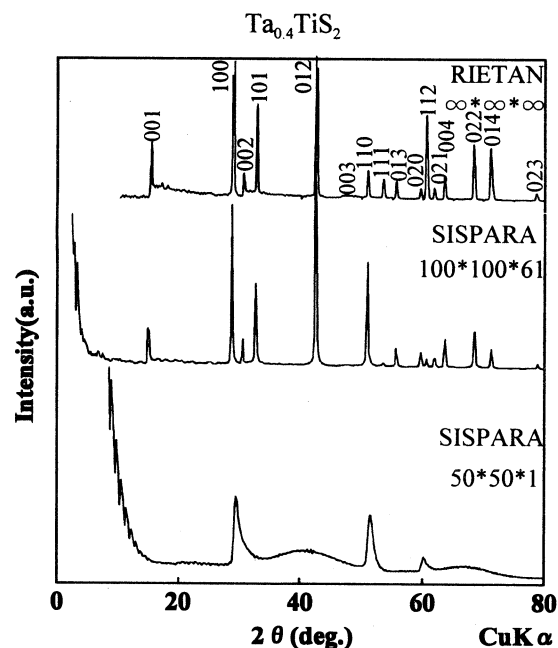


図 2 シミュレーションパターン

結果として、この X 線回折シミュレーションプログラムは、2 次元的な格子不整をもつ微結晶の構造および結晶サイズを推定するために有効であろうと思われる。

## 毛細管凝縮相の構造と相転移

化学科 森 重 国 光

Freezing and melting of water confined in MCM-41 mesoporous adsorbents have been examined by x-ray diffraction and the diffraction profiles obtained have been analyzed by nonlinear least-squares method. Contrary to conventional mesoporous adsorbents like silica gel and porous Vycor glass, the difference between freezing and melting temperatures is very small or negligible, although considerable freezing-point depression is observed. When the temperature is lowered, water confined in the cylindrical pores of 4.2 nm diameter freezes abruptly around 230 K while freezing of water in the pores of 2.4 nm diameter occurs gradually in the temperature range of 210-180 K. The density of cubic ice formed by freezing is smaller in the cylindrical pores of 4.2 nm diameter than in those of 2.4 nm diameter.

### 1. はじめに

細孔内の液体の性質が通常の液体と違うということは古くからよく知られている。例えば、数多くの熱測定や NMR 測定の研究から、水の凝固点が細孔径の減少とともに低下することが明らかにされている。しかし、このような凝固点の低下が微小サイズ効果によるものか、あるいは細孔壁との相互作用によるものかは未だに明らかではない。原因の解明が遅れている理由の一つとして、これらの研究に使われてきた多孔体が複雑な細孔構造をもっていることが挙げられる。それら多孔体の細孔は、形が複雑で大きな細孔径分布を持つうえに、さらに互いに複雑に連結しているため、どこまでが細孔径の違いによる変化なのか、またどこまでが細孔連結効果によるものかなど、測定結果の解釈をさらに複雑化している。このような問題解明に対する大きな障害があるにもかかわらず、細孔内での液体の凝固現象は、動植物細胞の細胞液の凝固やコンクリート中の水の凍結によるひび割れなどの諸問題とも深く関係しており、その解明は重要である。

ごく最近、モービル社の研究者たちは新規なメソ多孔体 MCM-41 を界面活性剤のミセル形成によるテンプレート機構によって合成することに成功した。細孔はシリンダー状で、ハチの単状に互いに平行に並び、大きさは 2-10nm の範囲で調節できる。細孔が互いに独立しているため、細孔連結の効果は無視できる。また、細孔径を X 線回折によって見積もることができる。このようなことから、MCM-41 は吸着研究に対するモデル多孔体と考えられている。本研究で

は、炭素数の異なる 2 種類の界面活性剤を使用して細孔直径 2.4nm と 4.2nm の 2 種類の純シリカ系 MCM-41 を合成し、これらの細孔内に凝縮した水の液固相転移を X 線回折により調べた。また、細孔直径 4.2nm のシリカ・アルミナ系の MCM-41 も合成して、細孔内液体の凝固に及ぼす細孔壁の化学組成変化の影響も検討した。

## 2. 実験

3 種類のメソ多孔体の合成は Beck らの方法によって行った。X 線回折測定により求められた細孔直径 ( $D$ ) を窒素の吸着等温線測定から求められた比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ )、細孔容積 ( $V_P$ ) および細孔直径 ( $d$ ) とともに下表に示す。試料 1 と 2 は純シリカ系多孔体であり、

|      | $D(\text{nm})$ | $S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$ | $V_P(\text{ml}/\text{g})$ | $d(\text{nm})$ |
|------|----------------|---------------------------------------|---------------------------|----------------|
| 試料 1 | 4.2            | 864.8                                 | 0.896                     | 4.14           |
| 試料 2 | 2.4            | 985.3                                 | 0.599                     | 2.43           |
| 試料 3 | 4.2            | 903.0                                 | 0.902                     | 4.00           |

試料 3 はシリカ・アルミナ系多孔体である。

メソ多孔体 MCM-41 を直径 1 mm の Au リングを厚さ 0.1mm の Be 板 2 枚で挟んで生じる隙間に充填し、銅製の試料ホルダーに取り付けた。これをさらに閉鎖循環型の冷凍機のコールドヘッドの取り付け、Be 窓をもつ真空セルで密封した。セル内の排気およびガスの導入はコールドヘッドに付けられた細い管を通して行った。X 線回折測定は、モリブデン回転対陰極の X 線発生源と半導体検出器を備えた 2 軸自動回折計 (理学, RINT2500L) を使用し、透過法により測定した (Mo-K $\alpha$  線, 50kV, 200mA)。冷却はクライオミニ冷凍機 (イワタニプランテック社) により行った。

## 3. データ処理

MCM-41 と凝縮相による X 線透過率に対する吸収補正を行った後に、吸着前後の X 線回折パターンの差スペクトルをとり、凝縮相の X 線回折パターンとした。回折プロファイルにローレンツ曲線を非線形最小 2 乗法により当てはめ、回折ピーク位置、幅および高さを求めた。非線形最小 2 乗法プログラムは栗屋のプログラムに手を加えて作成した。計算には情報処理センターのワークステーション (IBM 59H) を使用した。

## 4. 結果と考察

細孔直径 4.2nm の純シリカ系 MCM-41 の試料 1 に吸着した水の X 線回折 (XRD) パターンを

図 1 に示す。水はちょうどメソ孔に飽和するように吸着させた。260K では、 $2\theta=12^\circ$  付近にブロードな回折ピークを与え、細孔内の水が過冷却状態にあることを示している。冷却していくと、このブロードな回折ピークは少しずつ低角側にシフトしていき、過冷却水の膨張が観測された。温度が230K 付近に達すると、回折パターンが急激に変化して $2\theta=11^\circ$ と $18.2^\circ$ の2本の比較的シャープな回折ピークを与える立方晶の水 ( $I_c$ ) が生成した。さらに冷却しても、220K と40K の間で回折ピークの僅かな増大が見られるのみで、位置および幅ともにほとんど変化しなかった。

図 2 は、試料 2 の細孔内に凝縮した水の XRD パターンを示している。冷却により、回折ピーク位置の低角側へのシフトとピーク幅の減少がゆっくりと生じ、その変化は約180K まで続いた。さらに冷却しても、180-40K の間でほとんど回折パターンは変化しなかった。測定した回折プロファイルにローレンツ曲線を非線形最小 2 乗法によって当てはめ、正確なピーク位置、幅、高さを求めた。図中の実線が当てはめの結果を示している。

図 3 は $2\theta=11-12^\circ$ に生じる主ピークについて、温度に対するピーク位置と幅の変化を示している。ピーク位置と幅の温度変化から、 $D=4.2\text{nm}$  の細孔内の水は230K 付近で水 ( $I_c$ ) に急激に変化するのに対して、 $D=2.4\text{nm}$  の細孔内の水の凝固はゆっくりと生じて約180K で完了することがわかる。試料 3 に対する結果は試料 1 に対するものと基本的に同じであり、細孔壁が純シリカからシリカ・アルミナに変わっても細孔内の水の凝固の挙動に違いのないことがわかった。また、いずれの試料に対しても凝固温度と融解温度の間に最大でも 2 K 以上の差が見られなく、通常多孔体で観測される大きなヒステリシスは細孔径分布の存在や細孔連結効果に基づくことが示唆される。

ごく最近、Schmidt らは MCM-41 内の凝縮水の低温での NMR 測定を行い、細孔内部の中心部の水が凍った後に、氷と細孔壁との間に不凍水が生じることを示した。細孔中心部の水が230K 付近で急速に凍るのに対して、この細孔壁界面の水はさらに低温側で冷却により徐々に凍っていく。細孔壁の不凍水は細孔内に凝縮した水の半分以上にも達する。本研究の結果を NMR 測定結果を合わせて考えると、次のようなことが結論できる。第一に、細孔中心部の水は通常の氷（六方晶）とは構造の異なる立方晶の氷に結晶化する。第二に、細孔壁界面の水は液体あるいは固体状態のいずれにおいても明瞭な回折ピークを与えない。すなわち、細孔壁界面の水は通常の水がもつような短距離秩序さえもたない無秩序状態の水である。第三に、固体状態における回折ピーク位置の比較から、 $D=2.4\text{nm}$  の細孔内の水 ( $I_c$ ) の密度は  $D=4.2\text{nm}$  の細孔内の氷の密度より高いことがわかる。正 4 面体方向に形成される水分子のネットワークの秩序性がより小さな細孔内の方が低いため、それだけ密度の高い氷が細孔内で形成されるものと思われる。

## 参考文献

- (1) C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, and J.S.Beck, Nature,359(1992) pp.

710-712.

(2)栗屋 隆：データ解析，学会出版センター，東京(1994)

(3) R.Schmidt, E.W.Hansen, M.Stocker, D.Akporiaye, and O.Ellestand, J.Am.Chem.Soc.,  
117(1995)pp.4049-4056.

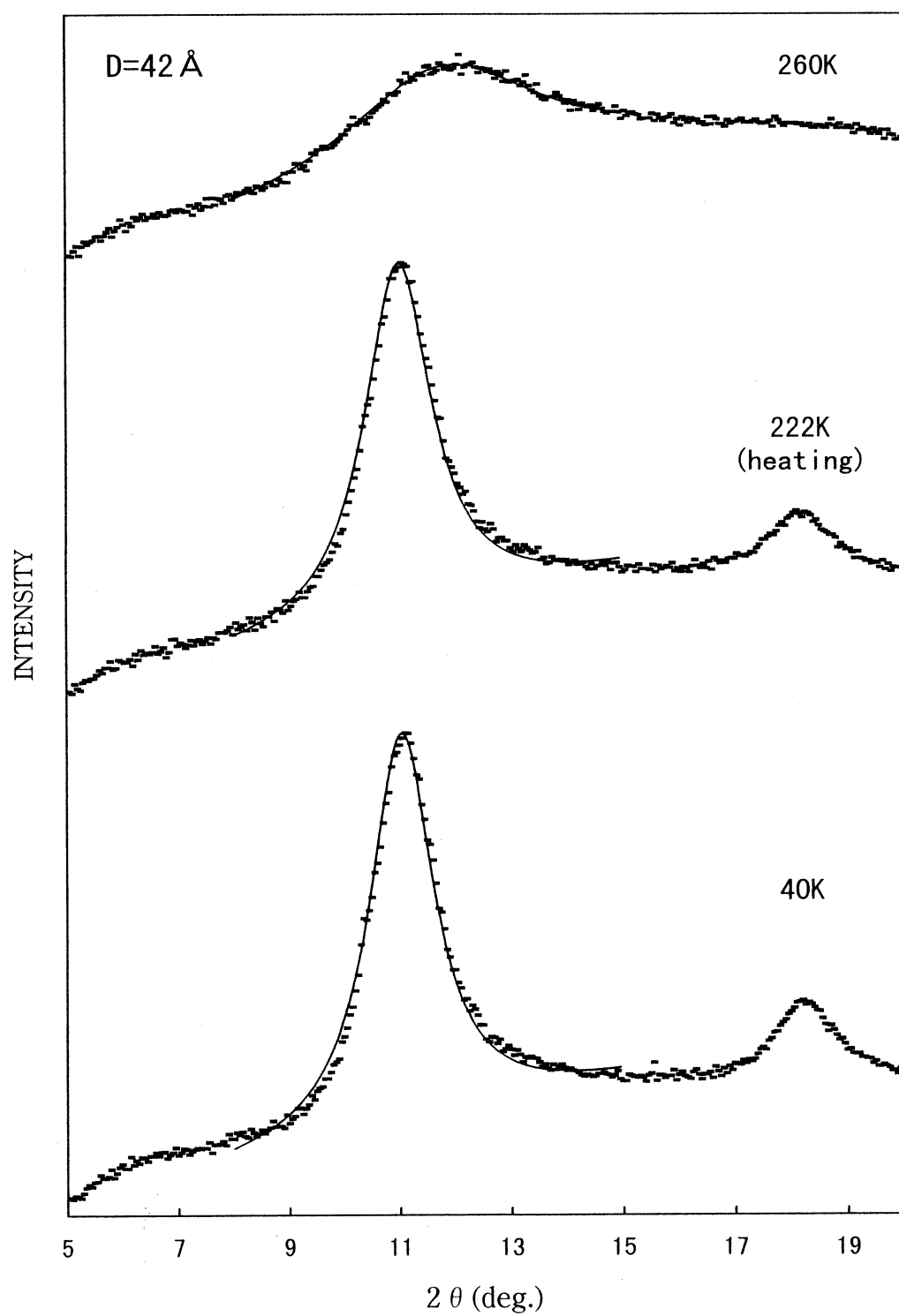


Figure 1. H<sub>2</sub>O XRD Pattern (sample1)

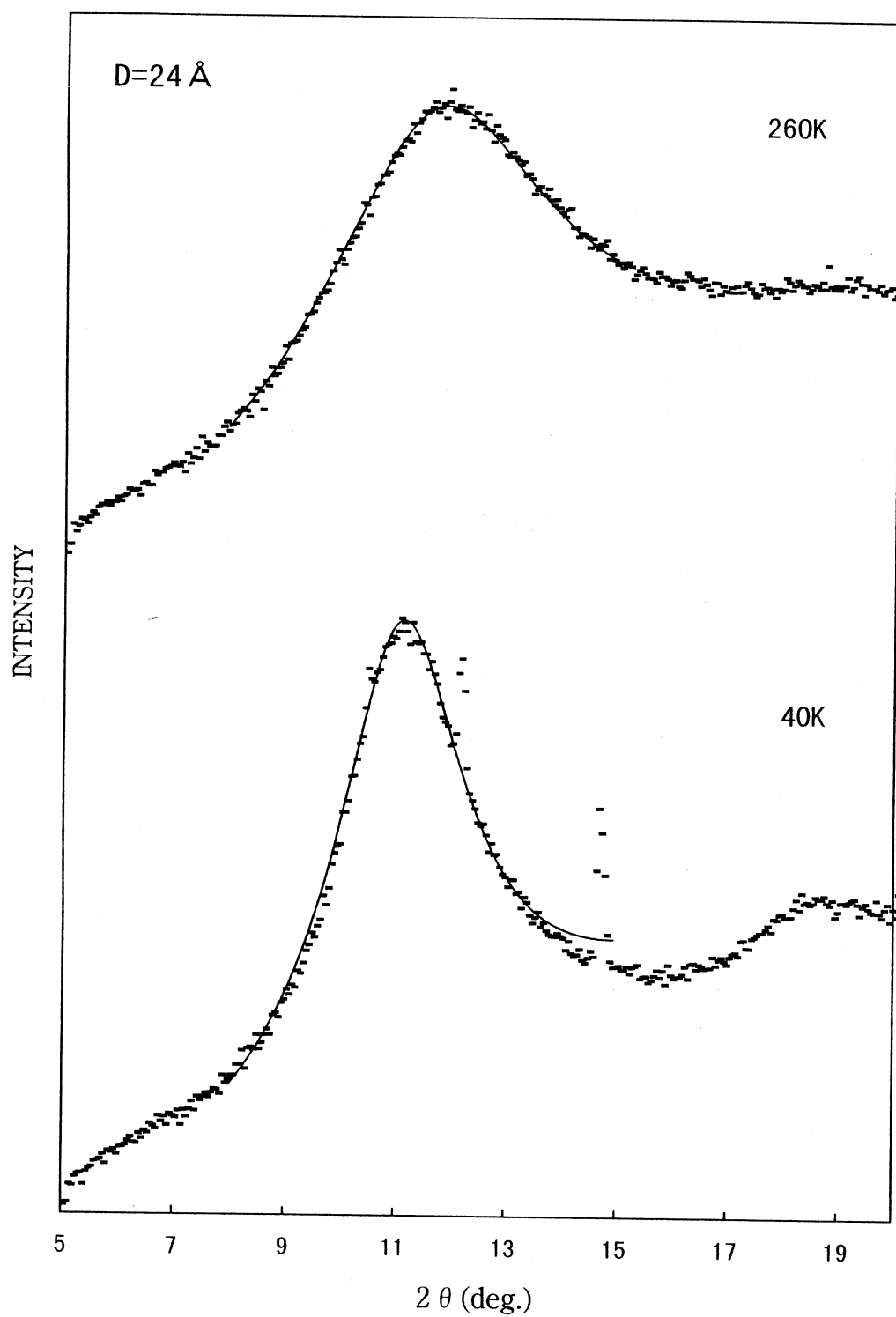


Figure 2. H<sub>2</sub>O XRD Pattern (sample2)



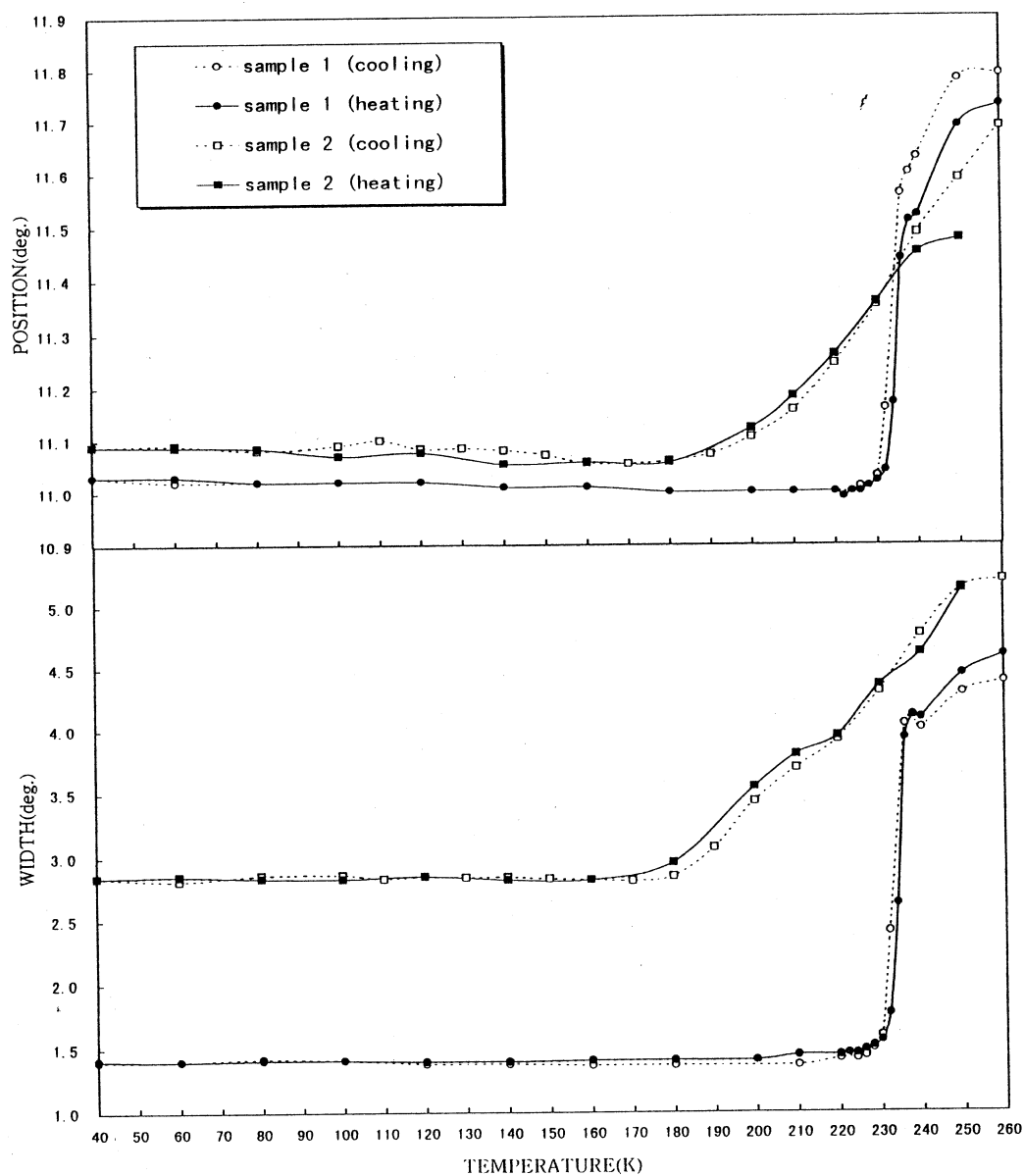


Figure 3. Peak Position and Width  
vs. temperature ( $H_2O$ )



# THE NONMESONIC WEAK DECAY OF THE HYPERTRITON

DEPARTMENT OF APPLIED PHYSICS

K. MIYAGAWA

The nonmesonic decay of the hypertriton is calculated based on a hypertriton wavefunction and 3N scattering states, which are rigorous solutions of 3-body Faddeev equations using realistic NN and hyperon-nucleon interactions. The pion-exchange together with heavier meson exchanges for the  $\Lambda N \rightarrow NN$  transition is considered. The total nonmesonic decay rate is found to be 0.5% of the free  $\Lambda$  decay rate. Integrated as well as differential decay rates are given. The p- and n- induced decays are discussed thoroughly and it is shown that the corresponding total rates cannot be measured individually.

The hypertriton decays dominantly through emission of pions, but there are also two rare nonmesonic decay modes  ${}^3_1\text{H} \rightarrow d + n$  and  ${}^3_1\text{H} \rightarrow n + n + p$ , where virtual mesons from the decay  $\Lambda \rightarrow \text{meson} + N$  are reabsorbed on a second nucleon bound in the hypernucleus. This process  $\Lambda N \rightarrow NN$  is based on weak and strong meson-baryon vertices, where the first ones include parity-conserving and parity-violating parts.

The hypertriton decay amplitudes into the two decay channels are of the form  $\langle \Psi_f^{(-)} | \hat{O} | \Psi_{3\text{H}} \rangle$  where  $\Psi_{3\text{H}}$  is the hypertriton state,  $\Psi_f^{(-)}$  the 3N scattering state with the appropriate asymptotic quantum numbers  $f$  and  $\hat{O}$  the two-body mesonic-exchange operator. Using a Faddeev decomposition of the scattering state related to the full breakup channel one can achieve the form

$$\langle \Psi_f^{(-)} | \hat{O} | \Psi_{3\text{H}} \rangle = \langle \phi_0 | (1+P) \hat{O} | \Psi_{3\text{H}} \rangle + \langle \phi_0 | (1+P) | U \rangle \quad (1)$$

Here  $\phi_0$  is a free 3N state,  $P$  suitable permutation operators and  $|U\rangle$  obeys the Faddeev equation

$$|U\rangle = tG_0(1+P)\hat{O}|\Psi_{3\text{H}}\rangle + tG_0P|U\rangle \quad (2)$$

The first term in (1) is free of any final state interaction and will be called PWIAS in the following, and the second term includes rescattering in the NN t-operator to all orders. The nuclear matrix element for nd breakup allows for a similar decomposition based on the same  $|U\rangle$ .

In addition to the pion we allow for exchange of the  $\eta$  and the isodoublet kaon, the vector meson  $\rho$ , the isoscalar  $\omega$  and isodoublet  $K^{*1}$ . The overall meson exchange

operator has the form

$$V(\vec{r}) = \sum_i \left[ V_c^{(i)}(r) I_c^{(i)} + V_{ss}^{(i)}(r) \vec{\sigma}_1 \cdot \vec{\sigma}_2 I_{ss}^{(i)} + V_T^{(i)}(r) S_{12}(\hat{r}) I_T^{(i)} \right. \\ \left. + (n^i \vec{\sigma}_2 \cdot \hat{r} + (1-n^i) [\vec{\sigma}_1 \times \vec{\sigma}_2] \cdot \hat{r}) V_{PV}^{(i)}(r) I_{PV}^{(i)} \right] \quad (3)$$

where  $i=1, \dots, 6$  numbers the different mesons. Particle 1 refers to the  $\Lambda$  and  $n^i=1(0)$  for pseudoscalar (vector) mesons. The  $I$ 's are appropriate isospin factors. There is interesting interplay among the various meson exchanges, which is displayed in a forthcoming article<sup>2</sup> together with the technicalities to solve the Faddeev equation for the hypertriton<sup>3</sup> and the 3N continuum.

Our results are based on the Nijmegen NN potential<sup>4</sup> and the Nijmegen YN interaction<sup>5</sup> which includes  $\Lambda - \Sigma$  transition.

We find the total nonmesonic decay rate  $\Gamma=0.21 \cdot 10^8(1/s)$ , which is 0.55% of the free  $\Lambda$  decay rate  $\Gamma_\Lambda=3.8 \cdot 10^9(1/s)$ . Table 1 shows the individual contributions of the six mesons and partial sums thereof. The final result is close to the value with pion exchange only. The partial decay rates for the nd and nnp decays, the PWIAS approximations and the parity conserving and parity violating contributions are listed in Table 2. We see the importance of the final state interaction (FSI) and the dominance of the parity conserving part if all mesons are included.

The 3N decay rate has the form

$$d\Gamma^{n+n+p} = \frac{1}{2} \sum_{m m_1 m_2 m_3} |\langle \Psi_{\vec{p} \vec{q} m_1 m_2 m_3}^{(-)} | \hat{O} | \Psi_{\text{3H}} \rangle|^2 2\pi d\hat{k}_1 d\hat{k}_2 dS \\ \frac{M_N^2 k_1^2 k_2^2}{\sqrt{k_1^2(2k_2 + \vec{k}_1 \cdot \hat{k}_2)^2 + k_2^2(2k_1 + \vec{k}_2 \cdot \hat{k}_1)^2}} \quad (4)$$

where  $\vec{p}$  and  $\vec{q}$  are standard Jacobi momenta related to the individual final lab momenta  $k_i, i=1,2,3$ . The quantity  $S$  is the arclength along the kinematically allowed locus in the  $E_1$ - $E_2$  energy plane for the two detected nucleons, see Fig 1. For the spin averaged decay  $d\Gamma$  depends only on the angle  $\Theta_{12}$  between the two nucleon detectors. We show in Fig 2 the differential decay rates for selected  $\Theta_{12}$ 's and for pion exchange only.

There PWIAS is compared to the full calculation which includes the FSI. Moreover we distinguish whether the two detected nucleons are a proton-neutron pair or two neutrons.

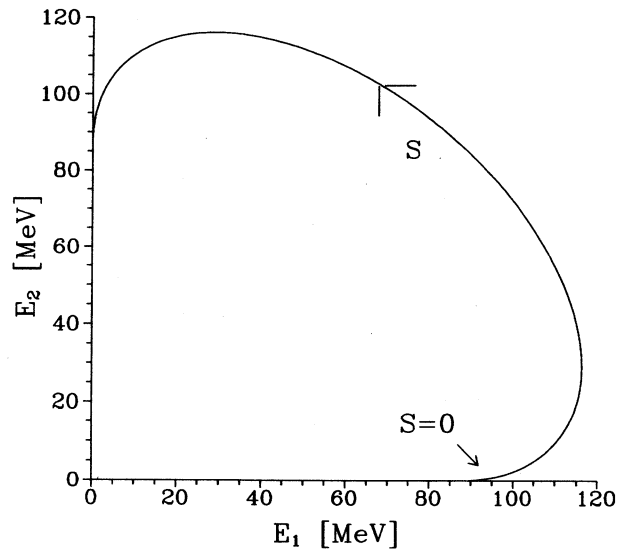
For  $\Theta_{12}=180^\circ$  we see a strong enhancement for  $S=110\text{MeV}$ . In PWIAS this is caused by the fact that there the  ${}^3_\Lambda\text{H}$  wavefunction enters at  $\vec{q}=0$  and thus one final

**Table 1 :** Decay rates in units of  $s^{-1}$  for  $\pi$ -exchange and for exchange of all mesons.

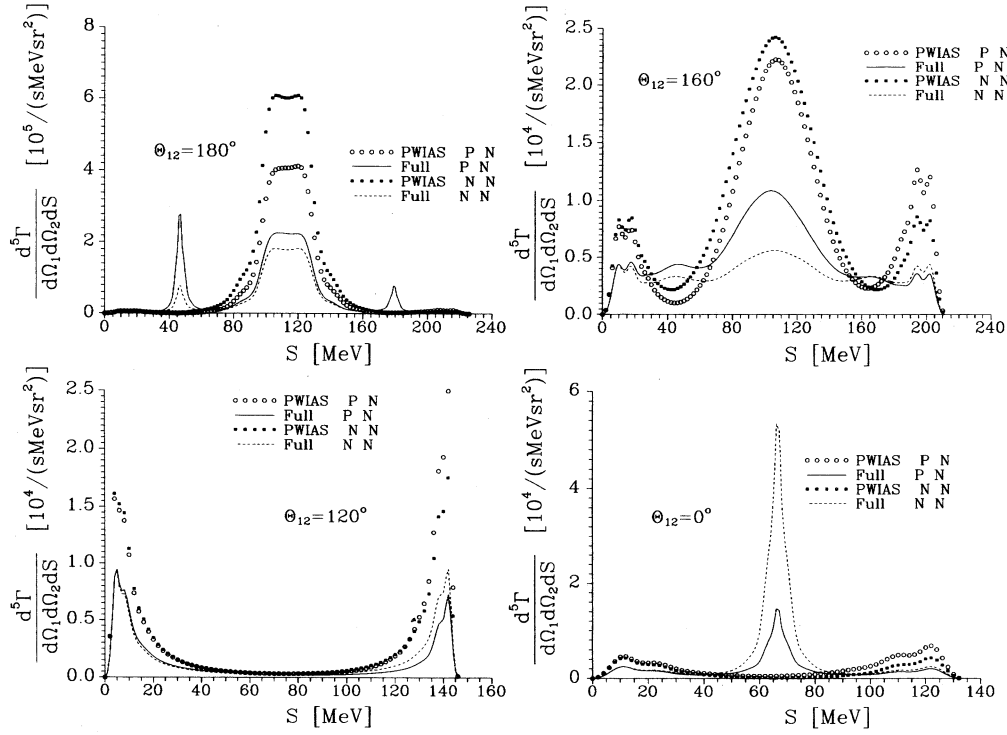
|                          | $\pi$ -exchange only | Exchange of all mesons |
|--------------------------|----------------------|------------------------|
| $\Gamma_{PWIAS}^{n+d}$   | $0.59 \times 10^7$   | $0.47 \times 10^7$     |
| $\Gamma^{n+d}$           | $0.15 \times 10^7$   | $0.22 \times 10^7$     |
| $\Gamma_{PWIAS}^{n+n+p}$ | $0.46 \times 10^8$   | $0.36 \times 10^8$     |
| $\Gamma^{n+n+p}$         | $0.23 \times 10^8$   | $0.19 \times 10^8$     |
| $\Gamma_{PC}^{n+d}$      | $0.88 \times 10^6$   | $0.22 \times 10^7$     |
| $\Gamma_{PV}^{n+d}$      | $0.59 \times 10^6$   | $0.22 \times 10^5$     |
| $\Gamma_{PC}^{n+p+p}$    | $0.13 \times 10^8$   | $0.12 \times 10^8$     |
| $\Gamma_{PV}^{n+p+p}$    | $0.92 \times 10^7$   | $0.73 \times 10^7$     |

**Table 2 :** Decay rates in units of  $s^{-1}$  for individual meson exchanges and for partially summed up exchanges.

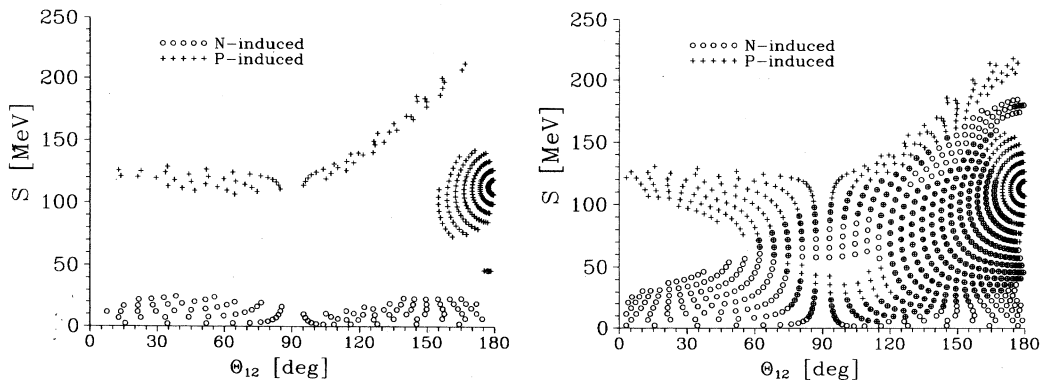
| $\Gamma_{\text{meson}}$ |                      | $\Gamma_{\text{partially summed}}$     |                      |
|-------------------------|----------------------|----------------------------------------|----------------------|
| $\pi$                   | $0.2412 \times 10^8$ | $\pi$                                  | $0.2412 \times 10^8$ |
| $\eta$                  | $0.4826 \times 10^6$ | $\pi + \eta$                           | $0.2299 \times 10^8$ |
| $K$                     | $0.5422 \times 10^7$ | $\pi + \eta + K$                       | $0.9267 \times 10^7$ |
| $\rho$                  | $0.7647 \times 10^6$ | $\pi + \eta + K + \rho$                | $0.7502 \times 10^8$ |
| $\omega$                | $0.4372 \times 10^7$ | $\pi + \eta + K + \rho + \omega$       | $0.1752 \times 10^8$ |
| $K^*$                   | $0.5569 \times 10^7$ | $\pi + \eta + K + \rho + \omega + K^*$ | $0.2126 \times 10^8$ |



**Figure 1 :** Locus for kinematically allowed events in the  $E_1$ - $E_2$  plane and  $\Theta_{12}=180^\circ$  together with our definition of the choice for the arclength  $S=0$ . From that point on  $S$  is evaluated for each point on the locus in the counterclockwise sense.



**Figure 2 :** The differential decay rate  $d\Gamma^{n+n+p}/d\Theta_{12}dS$  for various angles  $\Theta_{12}$  and  $\pi$ -exchange only. The two detected nucleons are either a p(particle 1)n(particle 2) pair or two neutrons. PWIAS is compared to the treatment including the full final state interaction.



**Figure 3 :** The separate regions in the  $\Theta_{12}$ - $S$  plane contributing to (a) 60% and (b) 90% of rates of n- and p-induced decays. Note the strong overlap of the different processes in phase space in case (b). (Particle 1 is a neutron and particle 2 is a proton.)

nucleon has zero momentum and the other two resulting from the meson exchange leave back to back. The FSI reduces that enhancement, but it is still pronounced. In addition we see two FSI peaks in the full calculation, where two nucleons leave with equal momenta. For  $\Theta_{12}=160^\circ$  that enhancement is reduced and two peaks emerge at the beginning and end of the S-curve. Since there either  $E_1$  or  $E_2$  are small we have again configurations, where one nucleon momentum is small and the other two nucleons leave back to back. At  $\Theta_{12}=120^\circ$  the enhancement in the middle of the S-curve has disappeared. That point on the enhancement in the middle of the S-curve has disappeared. That point on the S-curve corresponds exactly to the so called space-star configuration in a  $N+d \rightarrow N+N+N$  process<sup>6</sup>. All three nucleons receive the same energy and emerge completely symmetrically under  $120^\circ$  pairwise angles. Finally a new structure in the middle of the S-curve appears at small  $\Theta_{12}$ 's, which is shown for  $\Theta_{12}=0^\circ$ . This is again a FSI peak.

Finally we address the question whether the total n- and p-induced decay rates can be separated experimentally. For the nd decay channel we find that the individual theoretical rates do not sum up to the total physical rate. However in the 3N decay channel the total physical rate is very close to the sum of the individual rates for the n- and p-induced processes. Experimentally, however, they cannot be fully separated. We show in Fig 3 the values for S and  $\Theta_{12}$  under which the n- and p-induced decay events can be found. Those events are selected such that their sum corresponds to 60% and 90% of their respective total decay rates. Thereby the differential decay rates are summed up starting with the largest values downwards. The pictures refer to the detection of a neutron-proton pair. If one is satisfied to collect 60% of the n- and p-induced decay, the events occur in kinematically separated regions. For the 90% case however the two detectors receive events from both processes and it is not possible to separate them.

The nonmesonic decay in all its details will be a rich source of information on the various meson exchanges, which are driven by weak and strong vertices, on the hypertriton wavefunction and the reaction mechanism of the three outgoing nucleons.

## References

1. A. Parreño, A. Ramos, C. Bennhold, submitted to Phys. Rev. C.
2. J. Golak, K. Miyagawa, H. Kamada, H. Witala, W. Glöckle, A. Parreño, A. Ramos, C. Bennhold, submitted for publication.

3. K. Miyagawa, H. Kamada, W. Glöckle, V. G. J. Stoks, Phys. Rev. **C51** (1995) 2905.
4. V. G. J. Stoks, R. A. M. Klomp, C. P. F. Terhessen, J. J. de Swart, Phys. Rev. **C49** (1994) 2950.
5. P. M. M. Maessen, Th. A. Rijken, J. J. de Swart, Phys. Rev. **C40** (1989) 2226.
6. W. Glöckle, H. Witala, D. Hüber, H. Kamada, J. Golak, Physics Reports **274** (1996) 107.



# 計算幾何学における大量分類問題

宮垣 嘉也, 島田 英之, 佐藤 吉将, 岡 倫弘

## 1. 概要

有限な 2 次元正方格子上的三点形の合同類の数に関して誘導された上界式の近似度を調べるために, 計算機により真値を知る必要があるが, 通常の総当たり方式では  $40 \times 40$  の格子サイズが時間的限界であった。本研究では並列計算機 Paragon により並列化を行い, 合わせて, 通常的方式とは異なるアルゴリズムを使用することで  $200 \times 200$  の格子サイズまで計算することができた。

## 2. 予備知識

図 1 に示すような有限な 2 次元正方格子  $(m, n)$  ( $m \geq n \geq 1$ ) 上の拡張された三角形 (以下, 三点形と呼ぶ) を合同類別する。

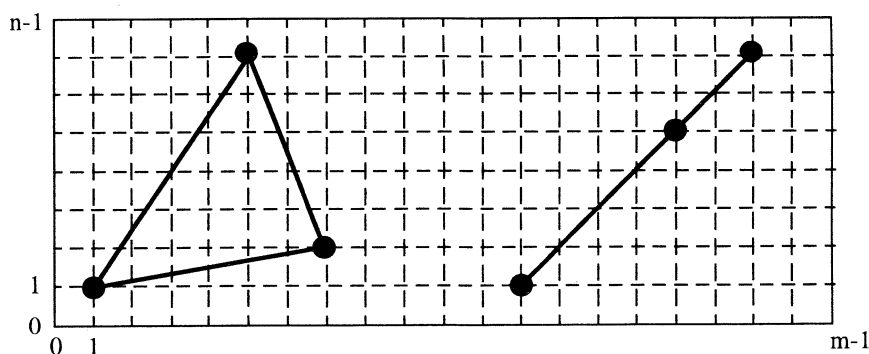


図 1 : 有限な 2 次元正方格子と三点形

すなわち, 2 点  $(x_1, y_1), (x_2, y_2)$  間の距離を,

$$(|x_1 - x_2|^p + |y_1 - y_2|^p)^{1/p} \quad (p=1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

で定義し, 対応する 3 辺の長さの相等によって合同を定義する時, 相異なる三点形が幾つあるかを考える。その数を  $N_t(m, n|p)$  とすると, これに対する  $p$  によらない理論的な上界値  $N(m, n)$  が誘導されている<sup>(1)</sup>。すなわち,

$$N_t(m, n|p) \leq N(m, n) \quad (2)$$

ここで,

$$F(m, n) \equiv \frac{3}{16}n^2(2m^2 - n^2) - \frac{3}{8}n(m^2 + mn - n^2) + \frac{1}{4}(m+n)^2 - (m+n) + 1 \quad (3)$$

とすると,  $m, n$  の偶数・奇数によって  $N(m, n)$  は次のようになる。

- (イ)  $m$  が奇数,  $n$  が奇数の場合  $N(m, n) = F(m, n) + \frac{3}{8}n - \frac{3}{16}$   
 (ロ)  $m$  が奇数,  $n$  が偶数の場合  $N(m, n) = F(m, n) + \frac{3}{8}m - \frac{1}{4}$   
 (ハ)  $m$  が偶数,  $n$  が奇数の場合  $N(m, n) = F(m, n) - \frac{3}{8}m - \frac{15}{8}n - \frac{1}{16}$   
 (ニ)  $m$  が偶数,  $n$  が偶数の場合  $N(m, n) = F(m, n)$

### 3. 研究内容

先の上限式の近似度を調べるため, 真値を計算機を用いて計算することが本研究の目的である。しかし, 次に述べる総当たり的な手法では計算量, 必要メモリサイズともに膨大なものであったため, アルゴリズムを変更した。なお, 計算する格子は, 全て  $m=n$  の正方形格子とする。まず, 総当たり法について説明する。

#### 3.1 総当たり法

$(m, n)$  - 格子上のどの三点形も平行移動, 線対称移動の組み合わせにより必ず頂点の一つを原点  $O(0, 0)$  に移動できる。よって, 頂点の 1 つが原点にある三点形のみを類別すればよい。三点形の合同類別の判定を行う最も簡単な方法は以下の通りである。

1. 任意の格子点  $v_1(x_1, y_1)$  と  $v_2(x_2, y_2)$  (ただし  $v_1 \neq v_2$ ) を 2 次元格子内から選ぶ。
2. 3 点  $O, v_1, v_2$  により構成される三点形と合同な三点形が, 以前に出現したかどうかを辺の長さの比較により調べる。
3. もし, 以前にその三点形と合同なものがなければ, その時の三点形の各辺の長さを保存し, 三点形のカウント数を 1 つ増加する。

以上の 1 から 3 の過程を,  $v_1, v_2$  それぞれについて全ての格子点を探索すればよい。

まず, この考えをもとに並列化したアルゴリズムを作成し, 実行した。最外郭のループについて並列化を行い, 各ノードは計算結果を過去のデータと比較し, その後同一時点での他ノードとの比較を行い, 最終的に新しくできた三点形だけを数えていくというものである。

しかし, この方式では三点形の辺の長さ情報を記憶する必要がある, その数は非常に膨大になったため, 記憶領域が足りず, 別のアルゴリズムを開発する必要に迫られた。

#### 3.2 辺探索による合同類別アルゴリズム

先ほどとは別の方法として, 適当な長さを持つ 3 辺を作成し, それが格子系の中で三点形を構成できるかどうかを判定するというアルゴリズムに変更した。辺の長さは計算ステップごとによって変わっていくので, 合同な三点形を重複して選択することはない。よって, 格子系の中で三

点形を構成できれば、合同類別が行われたとしてカウントしていけばよい。そのアルゴリズム(以下、辺探索法と呼ぶ)を以下に示す。

1. まず、長さの 2 乗値  $L(=1,2,3,\dots)$  の辺が格子系の内部に存在できるか調べる。具体的には以下の式を満たすことのできる格子系の座標  $x, y$  があるかどうかを調べる。

$$L = x^2 + y^2 \quad (4)$$

例えば、 $L=1$  の時は  $(x,y) = (0,1), (1,0)$ 、また  $L=2$  の時は  $(x,y) = (1,1)$  となり、式(4)を満たすが、 $L=3$  のときは、式(4)を満たす  $(x,y)$  の組合せは存在しない。また  $L=25$  の時は、 $(x,y) = (0,5), (3,4), (4,3), (5,0)$  のように  $(x,y)$  の組み合わせが複数あるものも存在する。

式(4)を満たした時、 $L$  とそれを構成できる  $(x,y)$  の組み合わせを全て配列に保存する。

2.  $L$  の配列から辺を 3 つ取り出し、これを  $a, b, c$  とする。ただし、 $a \leq b \leq c$  とする。
3. 3 つの辺により三点形が構成できるかどうか調べる。具体的には 3 つの内 2 つの辺の座標より 2 点間の距離の 2 乗値を求め、それが残る 1 辺の長さの 2 乗値と等しければ、その 3 点は三点形を構成できると判断する。

幾つかの具体例を図 2 ~ 5 に示す。図 2 の場合では三点形は構成可能だが、図 3 の場合ではどのような 3 辺の組み合わせでも三点形を構成することはできない。また、図 4 と図 5 を見れば分かる通り、辺の長さの 2 乗値  $L$  が同じでも、座標の取り方によっては三点形が構成できる場合とできない場合があり、長さ情報に付随した座標情報により、三点形が存在できるか否かの判定を完全に行っている。

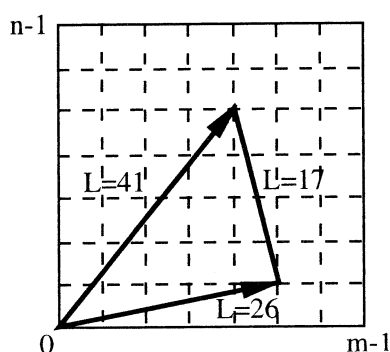


図 2 :  $L=17, 26, 41$  の場合

$$\left( \begin{array}{l} L=17 \ [(x,y) = (1,4), (4,1)] \\ L=26 \ [(x,y) = (1,5), (5,1)] \\ L=41 \ [(x,y) = (4,5), (5,4)] \end{array} \right)$$

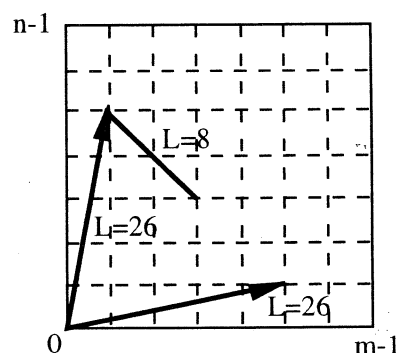
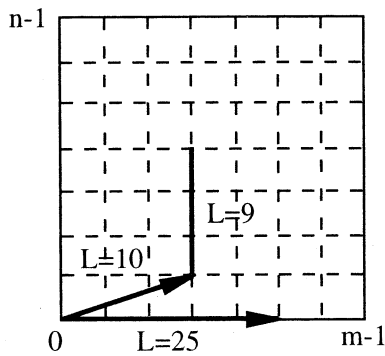
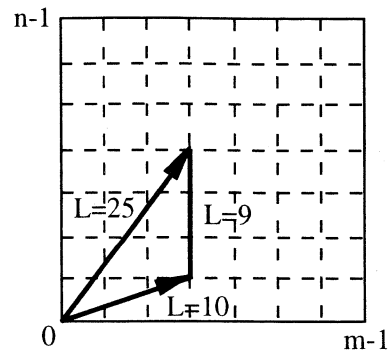


図 3 :  $L=8, 26, 26$  の場合

$$\left( \begin{array}{l} L=8 \ [(x,y) = (2,2)] \\ L=26 \ [(x,y) = (1,5), (5,1)] \\ L=26 \ [(x,y) = (1,5), (5,1)] \end{array} \right)$$

図 4 :  $L=9, 10, 25$  の場合

$$\left( \begin{array}{l} L=9 \quad [(x, y) = (0, 3), (3, 0)] \\ L=10 \quad [(x, y) = (1, 3), (3, 1)] \\ L=25 \quad [(x, y) = (0, 5), (5, 0)] \end{array} \right)$$

図 5 :  $L=9, 10, 25$  の場合

$$\left( \begin{array}{l} L=9 \quad [(x, y) = (0, 3), (3, 0)] \\ L=10 \quad [(x, y) = (1, 3), (3, 1)] \\ L=25 \quad [(x, y) = (3, 4), (4, 3)] \end{array} \right)$$

なお、辺の長さの 2 乗値を使う理由としては、通常の辺の長さでは長さが小数で表されるため誤差が生じる危険性があり、比較の際に誤った計算を行ってしまう可能性があるからである。そのため全ての計算を整数領域で実行しなければならないので、長さは全て 2 乗値で扱う必要がある。

#### 4. 実行結果

総当たり法と新たに考案した辺探索法それぞれの計算結果と計算時間を表 1 に示す。なお、総当たり法は計算機 1 台 (Pentium 166MHz) で、辺探索法は Paragon (ノード数 200) で実行したものである。

表 1 : 計算結果と各アルゴリズムの所要時間

| サイズ | $N_t(m, n p=2)$ | 計算時間       |         |
|-----|-----------------|------------|---------|
|     |                 | 総当たり法      | 辺探索法    |
| 10  | 1,544           | 0.462秒     | 4 秒66   |
| 20  | 26,439          | 2 分30秒     | 7 秒43   |
| 30  | 137,380         | 1 時間19分20秒 | 12秒59   |
| 40  | 440,285         | 14時間46分42秒 | 20秒42   |
| 50  | 1,084,444       | —          | 31秒81   |
| 100 | 17,666,719      | —          | 16分10   |
| 200 | 285,362,372     | —          | 9 時間29分 |

また、各格子サイズにおける  $N_t(m, n)$  と  $N(m, n)$ 、そしてその相対誤差  $\varepsilon$  を表 2 に示す。ここで、誤差  $\varepsilon$  は次式で計算されるものとする。

$$\varepsilon = \frac{N(m, n) - N_t(m, n|p=2)}{N_t(m, n|p)} \times 100 \quad (\%) \quad (5)$$

表 2：真値と上界値との誤差

| サイズ | $N_t(m, n p=2)$ | 上界値<br>$N(m, n)$ | $\varepsilon$ (%) |
|-----|-----------------|------------------|-------------------|
| 10  | 1,544           | 1,581            | 2.40              |
| 20  | 26,439          | 27,361           | 3.49              |
| 30  | 137,380         | 142,591          | 3.79              |
| 40  | 440,285         | 457,521          | 3.91              |
| 50  | 1,084,444       | 1,127,401        | 3.96              |
| 100 | 17,666,719      | 18,384,801       | 4.06              |
| 200 | 285,362,372     | 297,039,601      | 4.09              |

## 5. まとめ

上述の計算幾何の問題において、アルゴリズムを変更、並列化することによって、 $200 \times 200$  の格子サイズまで真値を求めることができた。

## 6. 課題

本来、真値が必要とされている格子サイズは $10000 \times 10000$ であり、本アルゴリズムを用いてもメモリ容量、速度の観点からまだ実現はできなそうにない。今後の課題としては、より高速であり、かつメモリ消費量の少ないアルゴリズムを考案する必要があると考えられる。

## 参考文献

- [1] 宮垣, 島田: “格子上の三点形の合同類別に関する一考察”, 岡山理科大学紀要, 32-A, pp.143-151(1997-03).



# 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、並列化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り、かなりの困難を要する。そこで本研究では、逐次プログラムから並列プログラムに自動的に変換する並列化トランスレータを作成し、自動並列化について検討している。本研究では、分散メモリ型並列計算機 Paragon を対象とした並列化トランスレータを作成し、このトランスレータにより行列の積を求めるプログラムを並列化変換させ、その評価を行なった。

## 1. はじめに

並列プログラミングは、並列化可能部分の認識や、通信関数の導入などにより、逐次プログラミングに比べてかなり困難である。そのため、さまざまな並列化支援の研究が行なわれており、その一つに従来のプログラムを自動的に並列化する自動並列化の研究がある [1]。

本研究でも、並列化トランスレータの作成し、自動並列化について検討している [2] [3]。対象言語は FORTRAN 言語、対象並列計算機は分散メモリ型並列計算機 Intel Paragon [4] である。

以下第 2 節では、Intel Paragon のような分散メモリ型並列計算機上で実行する並列プログラムの特徴、第 3 節では並列化トランスレータの現状での構成及び変換手法、第 4 節では行列の積を求めるプログラムを用いた並列化トランスレータの評価、第 5 節ではまとめを述べる。

## 2. 分散メモリ型並列計算機のプログラム

分散メモリ型並列計算機は、各プロセッサにローカルメモリを持っているため、共有メモリ型並列計算機と比べて、メモリへのアクセスが集中しにくくなり、並列処理効果を期待できる。しかし、他のプロセッサのデータを参照するには通信の記述が必要となり、プログラミングはかなり困難となる。

また、分散メモリ型並列計算機上でのプログラムの特徴として、データ分割配置を明示しなければならない。これはどのデータをどのプロセッサに割り当てるかを明示しておくことであり、他のプロセッサに割り当てられているデータが必要であれば通信にてデータ参照を行なう。そのことからデータ分割配置によって通信量が異なり、並列処理効果の良否が決定される。

上記をまとめて、分散メモリ型並列計算機は並列効果が期待できる計算機であるが、データ分割配置決定や、通信関数の導入などが必要であり、これらをユーザにより記述するのはかなり困難である。このことから自動並列化が分散メモリ型並列計算機にとって重要であると言える。

### 3. 並列化トランスレータ

作成した並列化トランスレータは、図3に示すように、FORTRAN プログラムと使用する並列計算機のプロセッサ数の入力より、Intel Paragon 上で実行できる並列プログラムに変換するものである。

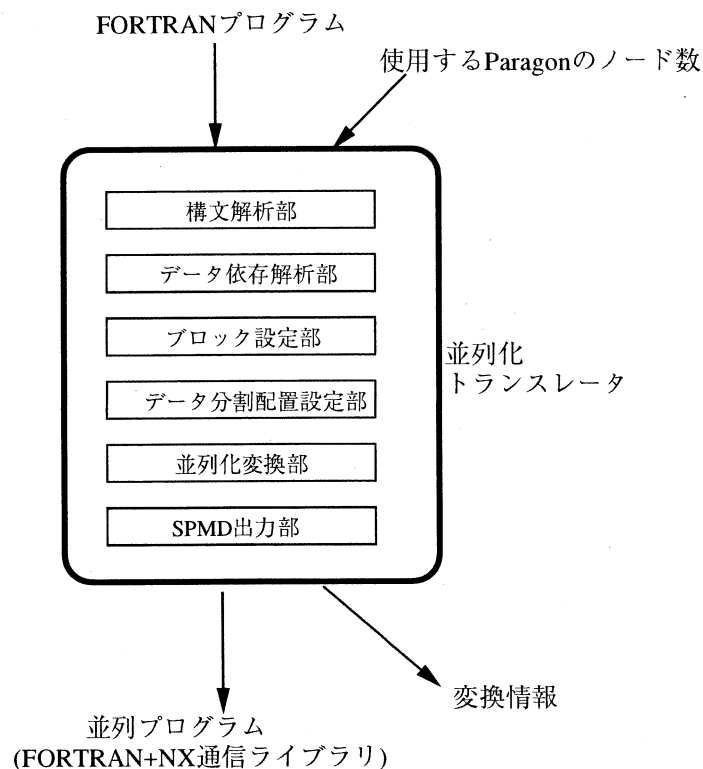


図1：並列化トランスレータ

本並列化トランスレータは、イタレーション間にデータ依存がなくイタレーション数が定数の DO ループを並列化変換する。以下に並列化トランスレータの構成と各部の処理について説明する。

#### 1. 構文解析部

入力した FORTRAN (逐次) プログラムをトークンに分割しその並びから型宣言文 (INTEGER 文, REAL 文), 入出力文 (READ 文, WRITE 文), DO 文, 演算式などに分ける。つまり、並列化トランスレータの内部表現に変換し、以後の処理を行ないや



すくする。

## 2. データ依存解析部

得られた内部表現から、データフロー、制御フローを調べ、並列化可能かを調べ、可能ならばどのように並列化すればよいかを得る。

## 3. ブロック設定部

データ分割配置を決定するための処理として、得られた内部表現をブロックに仕切る。ここで、1 ループ（ネストループも含む）のみ、または、ループ外にある演算式のみからなるプログラムの一部をブロックと呼ぶことにする。設定したブロックのイタレーション数、四則演算の数、代入の数より、ブロック内の演算数を求める。例えば、図 2 ならば、DO 文のイタレーションの数  $100 \times$  (代入の数  $1 +$  演算の数  $1$ ) より  $200$  と求められる。このように各ブロックごとに演算数を求め、最も大きい数字のブロックをメインブロックと呼ぶ。このブロックは最も計算時間がかかるであろうと予測できる。

```
DO 100 I=1,100
  A(I)=I*2
100 CONTINUE
```

図 2：ブロックの例

## 4. データ分割配置設定部

メインブロックの並列効果が最適になるように、データ分割配置を決定する。最適というのは、データ分割配置を設定する際、データは各プロセッサに均等に分配した方がメモリ使用を少なくでき、大規模な問題を扱いやすくなる。しかし、データを均等に分配したため、通信が多くなり並列効果を損なう可能性が大きくなる。このような場合に、並列効果を良くするか大規模な問題を扱うようにするか決定しなければならなく、本並列化トランスレータではメインブロックの処理は並列効果がよくなり、その効果を損なわずメモリ使用を少なくするようなデータ分割配置を設定する。メインブロック以外のブロックでは得られたデータの分割配置に従って並列化変換する。

## 5. 並列化変換処理部

データ分割配置設定部で得られた情報を用いて、内部表現を並列化変換する。並列化処理は各ステートメントで異なり、以下にその処理とその説明を示す。

### ●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し(ブロック分割)、2 次元では第 2 次元を分割するように処理する。

### ●入出力文 (READ 文, WRITE 文) の処理

画面への出力は表示するデータを受け持つプロセッサが行なうように処理する。入力, ファイルへの出力に関しては現在検討中である。

- DO ループ処理

DO 文のパラメータにより, イタレーション数を求め, プロセッサに均等にイタレーションを分配するように変換する。多重ループの場合は最外ループのみの分割を考える。

- 演算式の処理

DO ループを並列化変換した場合, パラメータの変更により配列の添字式を変更しなければならない。ここでは, そのような処理を行ない, プログラムのつじつまを合わせている。

#### 6. SPMD コード出力部

並列化変換した内部表現を Paragon 上で実行できる SPMD コードに変換し, 出力する。

## 4. 評価

行列の積を求めるプログラムの一部を図 3 に示す。このプログラムを実際に並列化トランスレータに入力し図 4 の並列プログラム (得られた結果の一部) を得た。

```
...  
INTEGER A(16,16),B(16,16)  
INTEGER C(16,16),S  
...  
DO 100 I=1,16  
    DO 200 J=1,16  
        S=0  
        DO 300 K=1,16  
            S=S+(A(I,K)*B(K,J))  
300        CONTINUE  
        C(I,J)=S  
200    CONTINUE  
100 CONTINUE  
...
```

図 3 : 行列の積を求めるプログラム

得られた並列プログラムから配列 A, B, C のうち A, C の 2 個が 1 ノード当たりの要素数が配列データのノード数で割った値の宣言に変換された。また, 得られた並列プログラムの有効性の評価として, 行列の大きさを  $256 \times 256$ ,  $512 \times 512$  に変えて Intel ParagonXP/S-5 上の実

行時間を計測した(行列の計算を行なう部分のみ)。その計測結果から表す速度向上率のグラフを図 5 に示す。

得られた並列プログラムから、データ通信が必要なく最外ループも均等に分割できるので理論上速度向上率は理想値となると予測できる。しかし、速度向上率が落ち込んでいる理由とし

```

...
INTEGER A(4,16),B(16,16)
INTEGER C(4,16),S
...
DO 100 I=1,4
    DO 200 J=1,16
        S=0
        DO 300 K=1,16
            S=S+(A(I,K)*B(K,J))
300        CONTINUE
            C(I,J)=S
200    CONTINUE
100 CONTINUE
...

```

図 4：変換結果

ては、計算時間に対しての時間計測のかかる時間が影響したためと考えられる。

また、並列化トランスレータでは配列 B は分割配置されなかったが、比較として配列 B を分割配置した場合の並列プログラムを記述した。このプログラムについて並列化トランスレータで得た並列プログラムと同様の評価を行なってみた。この場合、各ノードが他のノードに割り当てられている配列 B のデータを参照しなければならず、通信が必要となった。そのため、データを受けとるための配列が必要となるが、その配列の大きさは行列データの 1 列を確保できるように記述した。

その結果、並列化トランスレータで得られた並列プログラムの実行時間と比較して、大幅に実行時間が長くなった。このことは前述でも述べたように配列 B のデータ参照のためノード間で通信が起こるためである。このことから、配列 B を分割配置しない方が並列処理効果を上げるのに適していると言え、また、配列 B 以外の配列は分割配置されていることから、本並列化トランスレータは図 3 のようなプログラムを並列処理効果の良いプログラムに変換できた。

## 5. おわりに

逐次 FORTRAN プログラムを自動的に並列化変換する並列化トランスレータを作成した。また、データ分割配置の設定も自動的に設定できるように試みた。作成した並列化トランスレー

タの評価として、行列の積を求めるプログラムを並列化変換させ、Intel Paragon 上で実行した。この結果から、適したデータ分割配置の設定と理想に近い速度向上を得る並列プログラムに変換できたことがわかった。

今後の課題としては、メインブロックと呼ぶ最も実行時間がかかるであろうブロックの設定

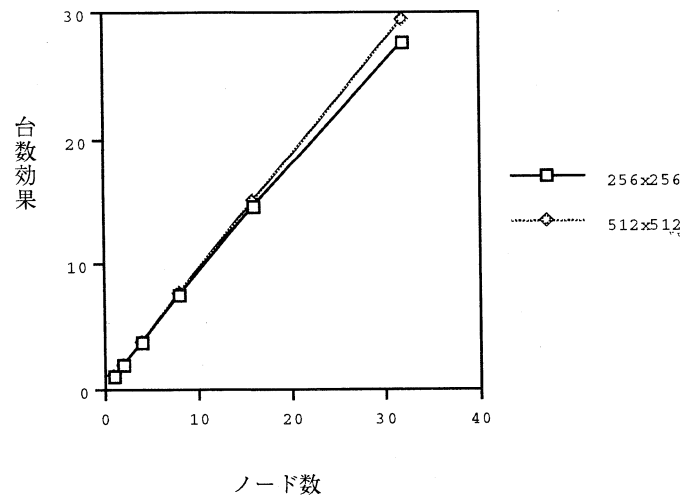


図 5：速度向上率

の検討、通信関数の導入ルーチンの作成、より複雑な並列化への対応などが挙げられる。

## 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] 忠政慎也：“自動並列化に関する研究”，岡山理科大学情報処理センター研究員報告17号（1996），pp.87-92
- [3] 忠政慎也，小畑正貴：分散メモリ型並列計算機を対象とする並列化トランスレータ，情報処理学会研究報告，96-PRO-10，Vol.96，No.107，（1996），pp.1-6
- [4] インテルジャパン：パラゴンプログラミングガイド（1995）

# センター研究用機器利用状況

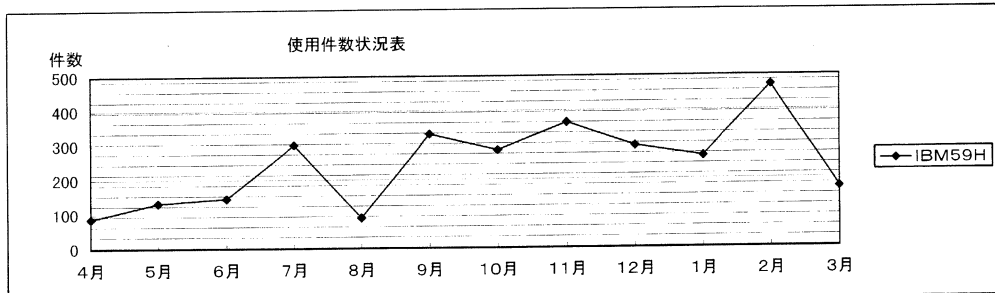
月別利用状況 (件数・時間)

Sheet1

(1) IBM59H

使用件数状況表

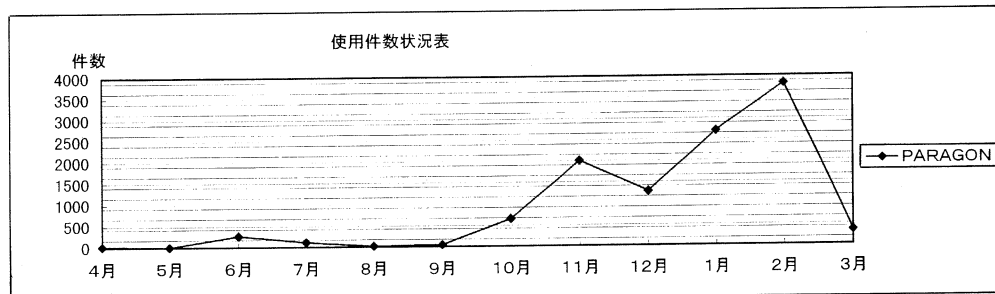
|        | 4月 | 5月  | 6月  | 7月  | 8月 | 9月  | 10月 | 11月 | 12月 | 1月  | 2月  | 3月  | 合計    |
|--------|----|-----|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| IBM59H | 87 | 133 | 146 | 302 | 90 | 332 | 285 | 365 | 297 | 266 | 472 | 174 | 2,949 |



(2) PARAGON

使用件数状況表

|         | 4月 | 5月 | 6月  | 7月  | 8月 | 9月 | 10月 | 11月   | 12月   | 1月    | 2月    | 3月  | 合計     |
|---------|----|----|-----|-----|----|----|-----|-------|-------|-------|-------|-----|--------|
| PARAGON | 23 | 6  | 263 | 115 | 16 | 45 | 649 | 2,008 | 1,280 | 2,702 | 3,818 | 344 | 11,269 |

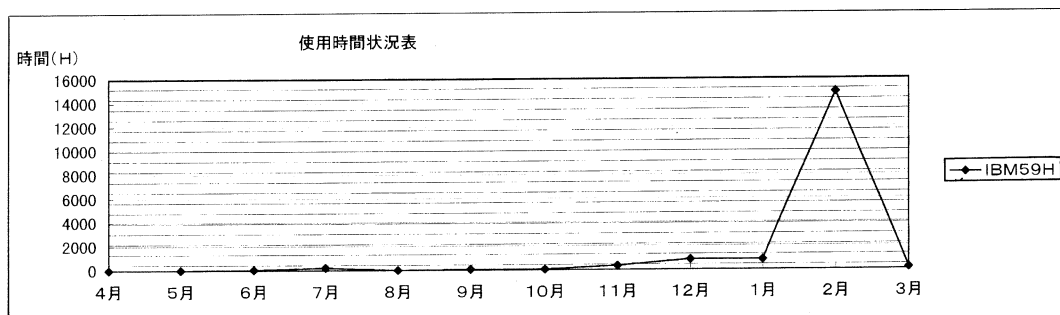


(3) IBM59H

使用時間状況表

Sheet1

|        | 4月   | 5月   | 6月   | 7月     | 8月  | 9月    | 10月   | 11月    | 12月    | 1月     | 2月     | 3月    | 合計       |
|--------|------|------|------|--------|-----|-------|-------|--------|--------|--------|--------|-------|----------|
| IBM59H | 0.13 | 6.62 | 51.8 | 219.55 | 6.9 | 67.97 | 40.32 | 340.85 | 849.53 | 831.12 | 14,891 | 139.8 | 17445.59 |



(4) PARAGON

使用時間状況表

|         | 4月   | 5月  | 6月    | 7月    | 8月 | 9月    | 10月   | 11月   | 12月   | 1月     | 2月     | 3月     | 合計       |
|---------|------|-----|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|----------|
| PARAGON | 83.7 | 0.2 | 5,644 | 2,726 | 43 | 8,383 | 3,308 | 3,249 | 6,633 | 24,417 | 47,029 | 2285.7 | 103801.9 |

