

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 21 号

(2000.3)

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. 細孔内凝縮相の相転移

理学部・化学科 森 重 國 光 ..... 1

## 2. 結晶へ注入されたイオンの横拡がり分布の入射面依存性

理学研究科・材質理学専攻 波田恭宏・中川幸子 ..... 5

## 3. 分子軌道法による置換シクロブテンカチオンラジカルの開環反応に関する考察

理学部・化学科 若 松 寛 ..... 11

## 4. 非同期通信による並列処理の高速化の検討

工学研究科・電子工学専攻 越野僚太・太田寛志・橋本禮治 ..... 15

# 細孔内凝縮相の相転移

化学科 森重 國光

To study the freezing/melting behavior of a confined  $\text{CH}_3\text{OH}$ , we performed x-ray diffraction measurements of  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined inside the cylindrical pores of seven kinds of regular mesoporous adsorbents (MCM-41 and SBA-15) with different pore radii ( $r=1.2, 2.1, 2.5, 3.9, 4.5, 5.3,$  and  $7.0$  nm) as a function of temperature. The freezing/melting behavior depends markedly upon the pore size. Within the pores of  $r \leq 3.9$  nm, the confined  $\text{CH}_3\text{OH}$  vitrifies on freezing. On the other hand, cooling of the  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined to the pores of  $r \geq 4.5$  nm results in crystallization of the liquid. Within the pores of  $r=5.3$  nm, the crystallization proceeds in two steps: prefreezing first occurs and then it transforms into a crystalline solid with the same structure as that of the bulk  $\alpha$  phase. The prefreezing temperature seems to lower steeply with decreasing pore-size and to approach the freezing temperature for the pores of  $r=4.5$  nm. Cooling of the  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined to the pores of  $r=7.0$  nm results in formation of a crystalline solid with the same structure as that of the bulk  $\beta$  phase and it does not transform into the low temperature  $\alpha$  phase on further cooling down to 30 K. A large hysteresis effect between freezing and melting is observed. A mechanism of the vitrification is discussed.

## 1. INTRODUCTION

Recently, the liquid-solid phase transitions of a confined phase within the mesopores of porous silicas have been extensively investigated[1], in order to elucidate the long-standing problems of these phase transitions such as the place of nucleation inside pores, the mechanism of phase-transition-temperature lowering, the nature of the phase transition (first order vs continuous), the origin of hysteresis between freezing and melting, and the effects of finite size and surface interactions on the structure of a confined solid and so on. It is well known that its freezing and melting temperature is always depressed compared to the bulk and a large hysteresis effect is often observed between freezing and melting. The structure of the frozen solid phase within pores is sometimes different from that of the bulk and ultimately become amorphous in smaller pores.

In this report, we examine the freezing/melting behavior of methanol confined to the cylindrical mesopores of MCM-41 and SBA-15 mesoporous adsorbents by means of x-ray diffraction, in order to address some of the above-mentioned problems. The pores of both adsorbents are of cylindrical-like nature and arranged parallel in a honeycomb-type lattice. The absence of pore channel intersections in MCM-41 and SBA-15 guarantees that pore-networking effects are negligibly small.

## 2. EXPERIMENT

Three kinds of siliceous MCM-41 materials were prepared according to a synthesis procedure similar to those reported by Beck et al.[2]. Four kinds of siliceous SBA-15 (hexagonal phase) materials were prepared using mesitylene as a solubilizing agent and  $\text{C}_{16}\text{EO}_{10}$  or Pluronic P123 surfactant, according to the synthesis procedure of Zhao et al.[3]. Template organics of as-synthesized materials were removed by calcination at 813 K (MCM-41) or 773 K (SBA-15) for 8 h in flowing air.

All the adsorption isotherms of  $\text{N}_2$  on MCM-41 and SBA-15 at a liquid nitrogen temperature exhibited distinct steps due to capillary condensation, which suggests uniformity of pore size in each adsorbent. The BET surface area,  $S_{\text{BET}}$ , was calculated by taking the cross-sectional area of a nitrogen molecule as  $0.162 \text{ nm}^2$ . The total mesoporous volume,  $V_p$ , was obtained by assuming that complete pore

filling by the liquid condensate had occurred at  $p/p_0=0.95$ . For ideal cylindrical pores the pore radius,  $r$ , is related to the pore volume and the surface area by  $r=2V_p/S_{\text{BET}}$ . The characterization data of MCM-41 and SBA-15 are summarized in Table 1.

**Table 1.** Characterization of MCM-41 and SBA-15 adsorbents

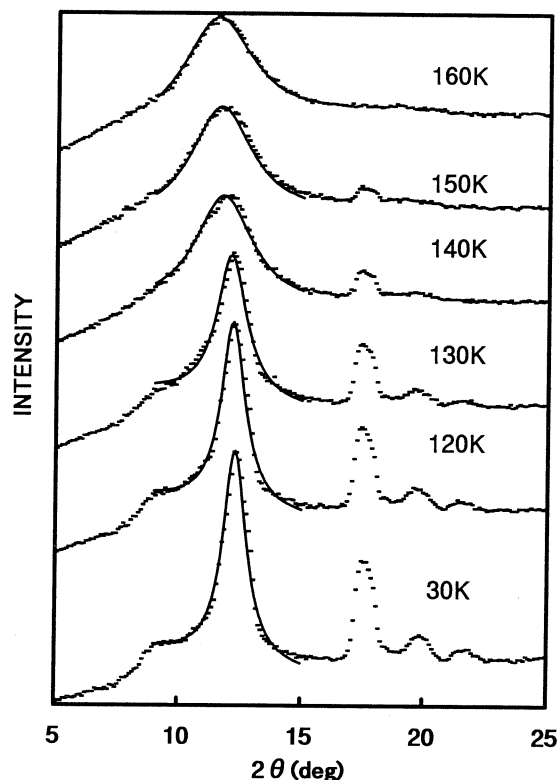
	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	$V_p(\text{ml}/\text{g})$	$r(\text{nm})$
MCM-41	985	0.599	1.22
MCM-41	865	0.896	2.07
MCM-41	834	1.05	2.52
SBA-15	554	1.07	3.87
SBA-15	577	1.28	4.45
SBA-15	393	1.03	5.26
SBA-15	305	1.07	6.99

The experimental apparatus of x-ray diffraction for freezing/melting measurements has been described in detail elsewhere[4]. The measurements were carried out with  $\text{MoK}_\alpha$  radiation in a symmetrical transmission geometry. A MCM-41 or SBA-15 self-supporting disk ( $\sim 0.02$  g) of 12-mm diameter was attached to a cold head of a He closed-cycle refrigerator. After prolonged evacuation at room temperature, the substrate was cooled and then the background spectra were measured. Adsorption isotherms of methanol on the substrates inside the x-ray cryostat were measured at 240 K. All the isotherms showed clear steps due to capillary condensation. In x-ray measurements, the adsorbed amounts were kept slightly below the saturation to avoid contamination in diffraction pattern from the bulk phase formed outside the mesopores. The substrate was then cooled to a desired temperature, and the spectrum was remeasured. After correction for attenuation due to substrate and adsorbed gas, the diffraction pattern of a confined phase was obtained by subtraction of data for charged and empty substrates.

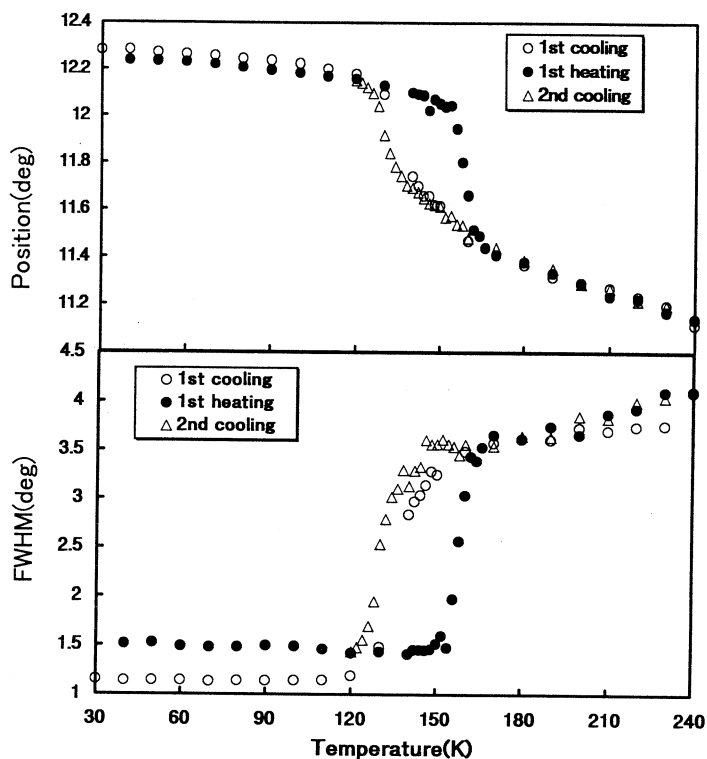
### 3. RESULTS

All the adsorption isotherms of methanol on MCM-41 and SBA-15 were of type IV. The step due to capillary condensation shifted into higher pressure with increasing pore-radius. Figure 1 shows some of the diffraction patterns from the methanol confined to the cylindrical pores of SBA-15 with radius of 5.3 nm when the temperature was successively lowered. On cooling, one obtains still pure liquid scattering at 160 K, well below the bulk melting point of 175.4 K[5]. Freezing proceeds in two steps. Prefreezing begins at 158 K, as indicated by the appearance of two peaks at  $2\theta=12.2$  and  $17.5^\circ$  in the diffraction pattern. On further cooling below 140 K, the main peak at  $2\theta=12.2^\circ$ , as well as the subpeaks at  $2\theta=17.5$ ,  $20.0$ , and  $21.7^\circ$ , grow rapidly. The transformation was almost completed around 120 K. The asymmetrical shape of the main peak during the prefreezing clearly indicates that a liquid and a solid coexist and thus the phase transition is first order. When the substrate was warmed, a profound hysteresis in freezing and melting temperatures was observed. At 158 K, the diffraction pattern still preserves the solid form. The melting proceeds in one step from the solid into the liquid.

To obtain accurate peak parameters, the observed peak profile was fitted to a Lorentzian line shape with a linearly changing background in a limited  $2\theta$  range. The solid lines in Figure 1 are fits to a Lorentzian line shape. Figure 2 shows the peak positions and widths (full width at half-maximum (fwhm)) obtained from Lorentzian fits to the main peaks as a function of temperature for the  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined to the mesopores of radius 5.3 nm. The variation of the peak width and position as a function of temperature shows that the prefreezing ( $T_{\text{pf}}$ ) and freezing temperature ( $T_f$ ) are  $\sim 155$  and  $\sim 135$  K, respectively. The melting point is  $\sim 158$  K. When the substrate was cooled, the peak position shifted steeply into a higher scattering angle, which suggests a rapid increase in density of the  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined



**Figure 1.** Change of x-ray diffraction pattern of CH<sub>3</sub>OH confined to the pores of  $r=5.3$  nm upon cooling. Solid lines are Lorentzian fits to the data.



**Figure 2.** Peak position and width (fwhm) as a function of temperature for CH<sub>3</sub>OH confined to the pores of  $r=5.3$  nm. Open and closed symbols denote cooling and warming processes, respectively.

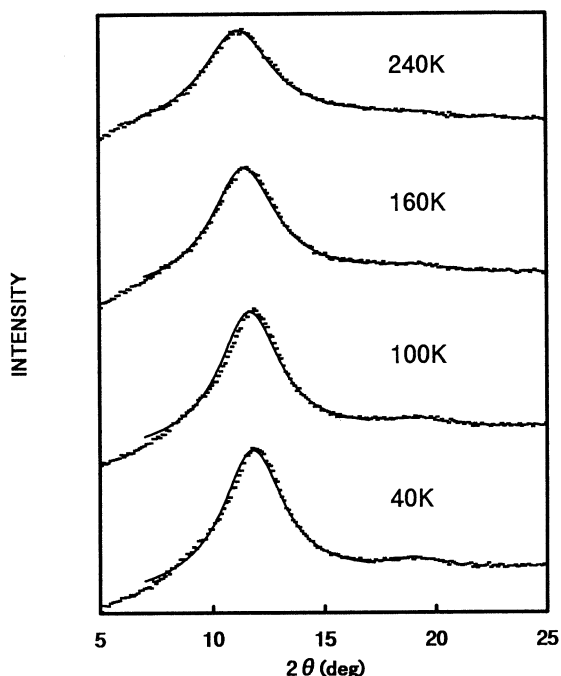
to the mesopores. The freezing of the CH<sub>3</sub>OH results in the rapid increase in peak position, which corresponds to the formation of a crystalline solid.

The prefreezing temperature lowers steeply with decreasing pore-size and approaches the freezing temperature for the pores of  $r=4.5$  nm. On the other hand, cooling of the CH<sub>3</sub>OH confined to the pores of  $r=7.0$  nm results in formation of a different solid phase.

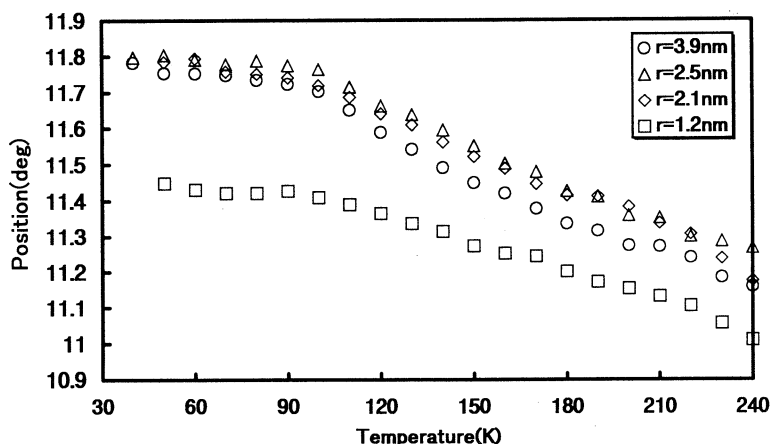
Figure 3 shows some of the diffraction patterns from the CH<sub>3</sub>OH confined to the cylindrical pores of SBA-15 with radius of 3.9 nm when the temperature was successively lowered. A slight reduction of pore radius from 4.5 to 3.9 nm led to the appearance of a glassy phase. The diffraction pattern remains to be amorphous even when the temperature was lowered up to 40 K, although on cooling the diffraction peak becomes slightly sharp and shifts into a higher scattering angle. Change of the diffraction pattern during the processes of cooling and warming was completely reversible. The diffraction patterns from the CH<sub>3</sub>OH confined to the cylindrical pores of other MCM-41 and SBA-15 adsorbents with radius  $\leq 3.9$  nm showed similar temperature-dependence. Figure 4 shows the peak positions obtained from Lorentzian fits to the main peaks as a function of temperature for the CH<sub>3</sub>OH confined to the mesopores of radii 3.9, 2.5, 2.1, and 1.2 nm. For all the CH<sub>3</sub>OH confined to the mesopores of radius  $\leq 3.9$  nm, the temperature dependence of the peak position changes around 100 K, regardless of the processes of cooling and warming. This strongly suggests that the glass-transition temperatures of the CH<sub>3</sub>OH confined to the mesopores of radius  $\leq 3.9$  nm are  $\sim 100$  K, close to the bulk value of 102 K.

#### 4. DISCUSSION

Methanol is the simplest alcohol and has two crystalline phases[5]. The  $\alpha$  phase is stable below 156 K, and the  $\beta$  phase exists between 159 K and the melting point at 175.4 K. On rapid cooling of the liquid below 100 K, methanol freezes into a glass. The glass transition temperature of methanol is 102 K.



**Figure 3.** Change of x-ray diffraction pattern of  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined to the pores of  $r=3.9$  nm upon cooling. Solid lines are Lorentzian fits to the data.



**Figure 4.** Peak position as a function of temperature for  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined to the pores of  $r=1.2, 2.1, 2.5,$  and  $3.9$  nm. In order to improve clarity, only the data upon cooling are given.

We investigated the crystal structure of the confined solid  $\text{CH}_3\text{OH}$  by comparing the observed diffraction pattern with that simulated using the Debye formula appropriate to the calculation of the powder diffraction pattern of small particles. The bulk crystal structure of  $\beta$  phase belongs to the space group  $\text{Cmc}2_1$ . Four molecules are present in the orthorhombic unit cell of dimensions  $a=6.40, b=7.20,$  and  $c=4.65$  Å at 168 K. The crystal structure of  $\alpha$  phase is orthorhombic with cell dimensions  $a=4.90, b=4.64,$  and  $c=8.94$  Å at 60 K and belongs to the space group  $\text{P}2_12_12_1$ . The unit cell contains four molecules related to one another by twofold screw axes. Both structures consist of infinite hydrogen-bonded zig-zag chains. Comparisons between the observed and calculated patterns show that the  $\text{CH}_3\text{OH}$  confined to the pores of  $r=4.5$  and  $5.3$  nm solidifies directly into the  $\alpha$  phase without via the high temperature  $\beta$  phase. On the other hand, within the pores of  $r=7.0$  nm, the confined  $\text{CH}_3\text{OH}$  solidifies into the  $\beta$  phase and it does not transform into the  $\alpha$  phase on further cooling down to 30 K.

The relative freezing-point-depressions and the hysteresis between freezing and melting are surprisingly large. This proves that the freezing behavior of the confined  $\text{CH}_3\text{OH}$  is dominated by the dynamical supercooling. Furthermore, a large pore-size dependence of the freezing and prefreezing points strongly suggests that a kinetic barrier to crystallization increases rapidly with decreasing pore-size. Evidently, vitrification of the confined  $\text{CH}_3\text{OH}$  results from a large freezing-point-depression due to the dynamical supercooling rather than the thermodynamical supercooling.

## References

- [1] L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwinski-Bartkowiak, Reports on Progress in Physics, **62**, 1 (1999).
- [2] J.S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc., **114**, 10834 (1992).
- [3] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. **120**, 6024 (1998).
- [4] K. Morishige, K. Inoue, K. Imai, Langmuir, **12**, 4889 (1996).
- [5] P. Robyr, B.H. Meier, P. Fischer, R.R. Ernst, J. Am. Chem. Soc. **116**, 5315 (1994).

# 結晶へ注入されたイオンの横拡がり分布の入射面依存性

波田恭宏、中川幸子

Yasuhiro HADA, Sachiko T. NAKAGAWA

岡山理科大学大学院 理学研究科 材質理学専攻

Graduate School of Science, Okayama University of Science

Abstract これまで、我々は結晶中に打ち込まれたイオンの分布の横分散( $\Delta R_L$ )について研究を行ってきた。その結果、イオン分布の分散比( $\Delta R_L / \Delta R_p$ )に現われる入射イオンの速度( $v$ )・衝突系の質量比( $\mu = m_2 / m_1$ ;  $m_2$ : ターゲット原子の質量、 $m_1$ : 入射イオンの質量)依存性に注目して関数化を試み、(100)面への入射の場合において  $\Delta R_L / \Delta R_p$  を 1 つの試行関数として得ることが出来ている。本報告は、(110)面の入射へと計算を拡張した結果と、前回報告の (100)面のデータの解析のその後についての報告である。(110)面への入射の場合、 $\Delta R_L / \Delta R_p$  を(100)面で得られた関数形におさめることが出来なかったが、一方ランダム入射の条件で、(100)面へ入射した場合、 $\Delta R_L$  の関数表現を得ることが出来た。これにより、結晶ターゲットの場合に、様々な衝突系における  $\Delta R_L$  の値を見積もることが可能となった。

## 1. はじめに

普通、3次元のイオン分布は分布の拡がりを与える 2種の 2次モーメントで調べられる。つまり、縦方向( $\Delta R_p$ )と横方向( $\Delta R_L$ )のレンジパラメータである。縦方向のレンジパラメータ(分散)の決定は信頼できる手法がすでに確定している[1-3]。しかし、横方向のレンジパラメータの概算にいたっては、わずかしき測定を行ったものがない[4,5]。半導体”結晶”については誰も研究対象としてこなかった。しかし、最近の電子デバイス技術の焦点は、より浅い接合の作製にあり、結晶ターゲットに打ち込まれたイオンの横拡がりのより正確な概算が望まれている。そこで、まず、我々は、結晶ターゲットに注入されたイオン分布の分散比( $\Delta R_L / \Delta R_p$ )について研究を行った。

まずは、少なくともアモルファスタargetの場合に分散比に相関関係があるかが疑問となる。それについては Fink ら[6]や石原ら[7,8]が研究を行っている。石原らによる LSS 理論をもとにした数値解析によると、軽いイオン ( $\mu > 1$  e.g.  $m_2 \gg m_1$ ) の場合、イオン分布は横に長い分布 ( $\Delta R_L / \Delta R_p > 1$ ) を持ち、重いイオン ( $\mu < 1$  e.g.  $m_2 \ll m_1$ ) の場合は縦に長い分布 ( $\Delta R_L / \Delta R_p < 1$ ) を持つという結果を得ている。Fink らと違いは、石原らの結果には  $\Delta R_L / \Delta R_p$  の質量比依存性が更に明確に現れていることである。ここで、注目すべき点は、両者とも、 $\mu > 1$ ,  $\mu < 1$  で  $\Delta R_L / \Delta R_p > 1$ ,  $\Delta R_L / \Delta R_p < 1$  が決定している点である。PRAL[9]を参考にもっと広いエネルギーもしくは速度領域でどうなっている調べた。PRAL の予測では、 $\Delta R_L / \Delta R_p$  はエネルギー領域もしくは速度領域を分割することによって、3つのパターンに分かれる[10]。つまり、領域をI, II, III と区分して、 $\Delta R_L / \Delta R_p$  を議論することによって、以後、速度スケールによって、この領域 II の  $\Delta R_L / \Delta R_p$  を議論していくことにする。領域 II において核的

阻止能は最大値から最小値へと向かって減少していき、電子の阻止能は最小値から最大値へと増加していく。

イオンが入射する結晶表面の違いは、注入時における衝突径数の分布の違いであり、それは、結果として異なった電子の阻止能を与える。つまり、異なった表面から注入されたイオンの進入の度合いがちがう。したがって、レンジパラメーターの値は異なった値を示す。

## 2. シミュレーション条件

シミュレーションでは、ターゲットはダイヤモンド構造で、C(ダイヤモンド), Si と Ge を用い。それらの (100), (110)面へのイオン注入である。本研究では、応用的観点よりランダム入射(我々は (100)面入射において、 $\phi=23.5^\circ$ ,  $\theta=7^\circ$  をランダム条件と考えている[11]。 $\phi$  は結晶表面からの法線ベクトル回りの角で、 $\theta$  は法線ベクトルからの傾きの角である。)の場合のみとした。ここでは、(110)面の場合もランダム条件を同様と仮定している。入射イオンは  $\mu$  が 0.1~10 になるように選んだ。ここで、イオンビームの angular divergence は  $0.01^\circ$  とし、ターゲットの温度は室温であると仮定している。シミュレーションの詳細は別に述べた[12,13]。

## 3. 結晶へランダム入射したときの $\Delta R_L / \Delta R_p$

### 3-1. 結晶ターゲットによる(100)面への注入

我々は、結晶ターゲットの場合における  $\Delta R_L / \Delta R_p$  の一般的な表現を得た。実際に、ダイヤモンド構造を持つターゲットの(100)面への入射とし、入射イオンは  $\mu$  が 0.1~10 の様々な物質を用いシミュレーションを行った結果、 $\Delta R_L / \Delta R_p$  を  $v$  のべき関数に纏めることが出来た。その係数は  $\mu$  の関数として表現できる[12]。

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R_L}{\Delta R_p} &= A(\mu)v^{s(\mu)}, \\ A(\mu) &= 1.39\mu^{0.201}, \\ s(\mu) &= 0.275\mu^{-0.339}. \end{aligned} \quad (1)$$

### 3-2. $\Delta R_L / \Delta R_p$ の (100)面と (110)面の違い

(110)面のシミュレーションの際に、ランダム入射の条件は、(100)面の入射のときと同じと仮定した。しかし、 $R_p$  に現われる  $Z_1$  振動の可能性を考慮に入れ速度領域を  $0.2 < v < 3$  とした。図1. を見ると 2 つのことに気が付く。1). (100)面に比べ(110)面のほうが、 $\Delta R_L / \Delta R_p$  の絶対値が小さいこと、2). とくに、(110)面で軽イオンのとき、(100)面で得られたような単なるべき関数ではなく、ボーア速度付近で上に凸の折れ曲がりが見られることである。つまり、(110)面の場合、(100)面のように、 $\Delta R_L$  は  $\Delta R_p$  でスケール出来ないことがわかった。1). については、チャンネル成分の混ざり具合で説明することができる。例えば、Mo(100keV) を Si 結晶に入射したときの平均飛程、 $R_p$  は (100)面の場合 532Å に対し (110)面の場合 1170Å である。これは、阻止能の値が 2-3 倍違うことを意味し、チャンネルングが起っていることを示



している。つまり、(110)面のほうが(100)面の場合より、チャネリングが起りやすいために[14]、 $R_p$ が大きくなり結果として $\Delta R_p$ も大きくなるので、(110)面の場合、 $\Delta R_L/\Delta R_p$ の値が小さいと考えられる。実際、図2. に見るように、入射面が(100)から(110)に変わっても $\Delta R_L$ はほとんど変わらないのに $\Delta R_p$ の値は約2倍大きくなっている。2). 原因は $\Delta R_L$ と $\Delta R_p$ それぞれの $v$ -依存性をみることでもっと端的に説明ができる。図2. に示すように、入射面が違ってても、 $\Delta R_L$ の $v$ -依存性は同じであるが、 $\Delta R_p$ の $v$ -依存性には変化がみられる。特に、 $v > 1$ で軽イオンほど顕著に現われる。この入射する面に対しての $\Delta R_p$ の $v$ -依存性の違いが、(110)面の場合において $\Delta R_L/\Delta R_p$ の値が頭落ちを示す原因である。つまり、 $\Delta R_L/\Delta R_p(100)$ と $\Delta R_L/\Delta R_p(110)$ の違いは、チャネリング成分の混成度の違いからくる $\Delta R_p$ の $v$ -依存性の違いが原因である。

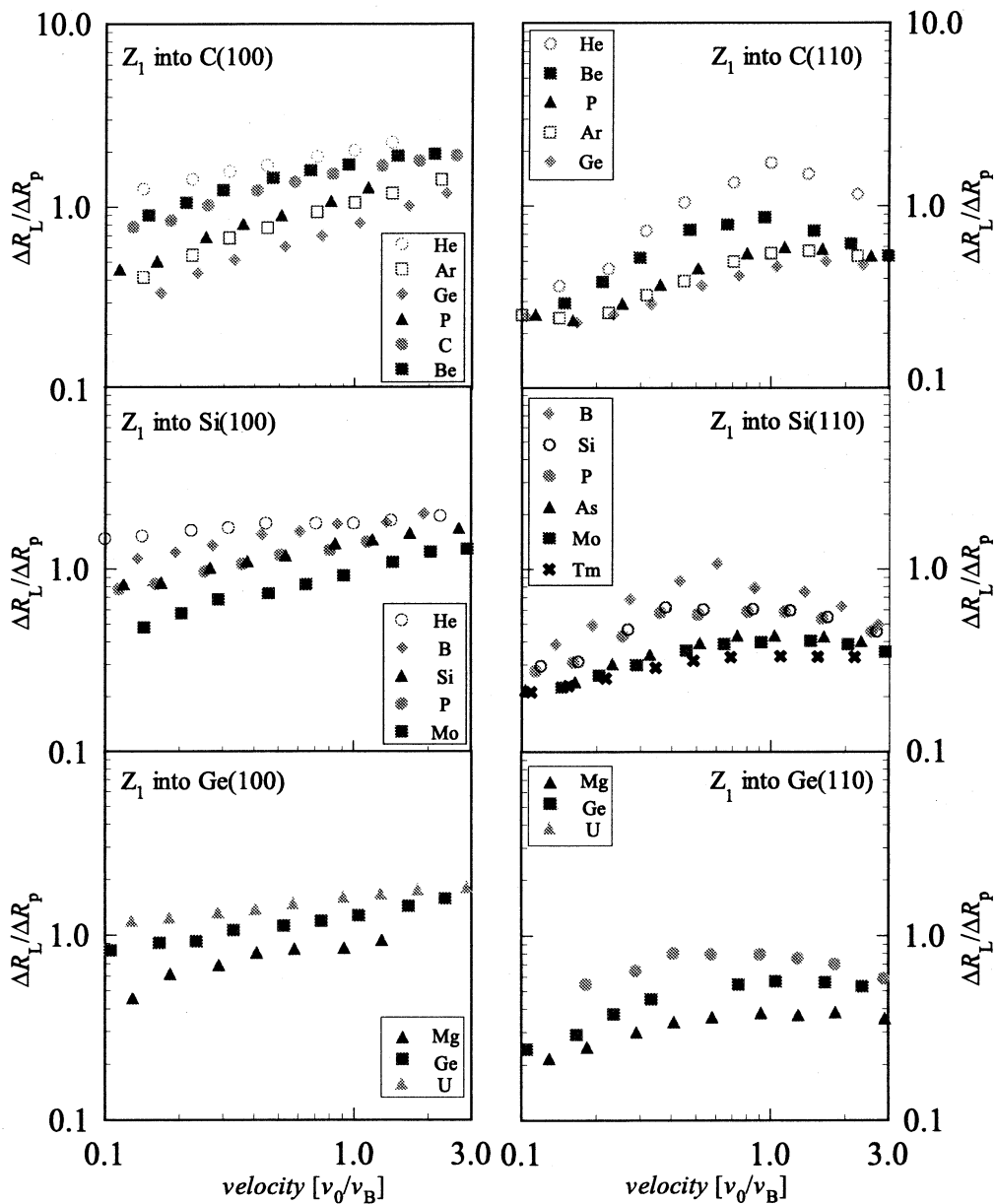


Fig.1 入射面による  $\Delta R_L/\Delta R_p$  の違い (ランダム入射)

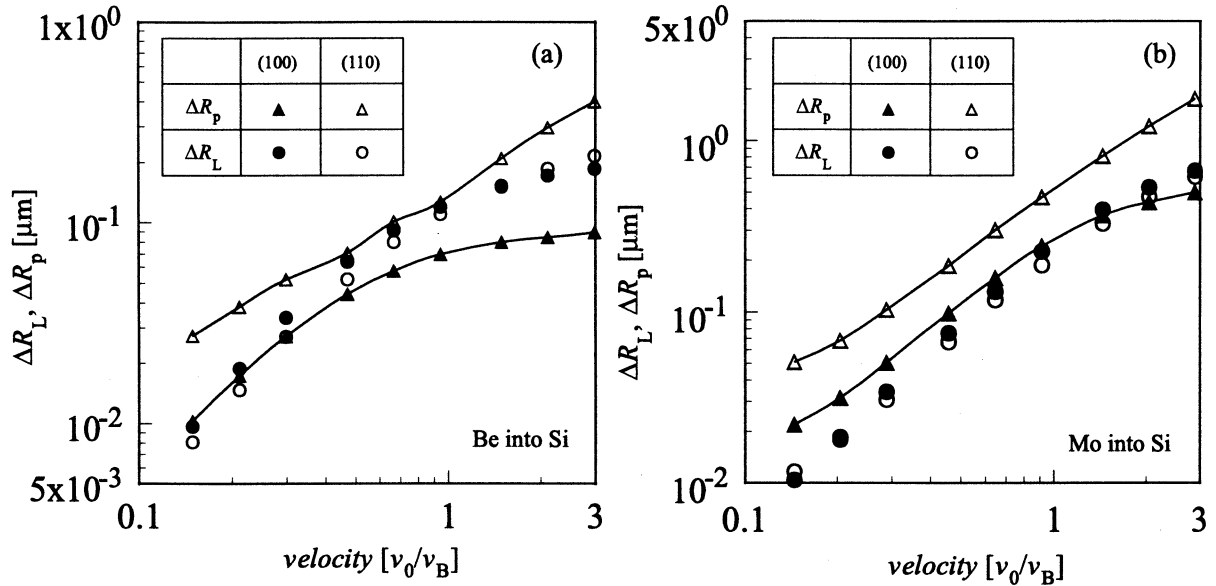


Fig.2  $\Delta R_L$  と  $\Delta R_p$  の速度依存性の違い

#### 4. $\Delta R_L$ の関数表現

$\Delta R_L / \Delta R_p$  は次元なしの量であり、実際の分散値のサイズを与えるものではない。つまり、 $\Delta R_L$  と  $\Delta R_p$  の相対的大きさしか与えない。そこで、 $\Delta R_L$  の関数化をしようとした。(100)面のときにランダム入射されたときの  $\Delta R_L$  は  $\Delta R_L / \Delta R_p$  同様に  $v$  によってスケール出来た。

$\epsilon < 0.1$  ( $\epsilon$ : 換算エネルギー[1])では、 $R_p$  によく知られた  $Z_T$ -振動が起こって、衝突系の個々の特徴が顕わに現われるため、イオン速度のみでスケールすることには無理が生じてしまう[13]。 $\Delta R_L / \Delta R_p$  でなく  $\Delta R_L$  の表現をするために、このことを考慮にいれなければならない。 $Z_T$ -振動を除外するために、適切なイオン速度の最下限は  $v=0.2$  であった。そのために  $0.1 < v < 0.2$  のケースのデータを除外することにした。我々は、(100)面のランダム条件下での  $\Delta R_L$  を( $\mu\text{m}$ )の単位で次のように表現することにした[15]。

$$\Delta R_L = \alpha(\mu) \log(1 + v^{\beta(\mu)}). \quad (2)$$

ここで、 $\alpha(\mu)$ 、 $\beta(\mu)$ は $\mu$ の関数である。

$$\alpha(\mu) = 0.6204\mu^{0.07563},$$

$$\beta(\mu) = 1.606\mu^{-0.1003}.$$

## 5. 結論

結晶に“ランダム方向”から注入されたイオンの横拡がりを予測するために、我々は、レンジの分散値について研究をしてきた。速度領域は中間領域を選んだ。ここでは、電子的阻止能は増加し始め、核的阻止能は減少していく。ターゲットは、ダイヤモンド構造のC(ダイヤモンド)、Si と Ge であり、その (100)、(110)面への入射についてである。入射イオンは  $\mu$  が 0.1~10 になるように選んだ。(100)面については、 $\Delta R_L / \Delta R_p$  を速度に関してのべき関数に表すことが出来た[12]。べき関数の係数は  $\mu$  の関数で表すことができる。(110)面の場合、(100)面のように、 $\Delta R_L$  は  $\Delta R_p$  でスケール出来ないことがわかった。これは、同じ入射角条件で (110)面へ注入したとき、チャンネルフラクションが大きいことが、 $\Delta R_p$  の値に大きく反映すると思われる。

ここでは、(100)面へのランダム入射で得た  $\Delta R_L$  を速度についての対数の関数形で纏めた[15]。それらの係数は、 $\mu$  に依存している。これで、結晶ターゲットにおける様々な衝突系について  $\Delta R_L$  の値を予測することができる。

## 6. 参考文献

- [1] J. Lindhard, M. Scharff and H.E. Schiøtt,  
Kgl. Danske. Videnskab. Selskab. Mat-Fys.Medd. **33**, no.14 (1963).
- [2] M.T. Robinson and I.M. Torrens, Phys. Rev. **B9**, 5008-5024 (1974).
- [3] J.P. Biersack and L.G. Haggmark, Nucl. Instr. Meth. **174**, 257-269 (1980).
- [4] M. Takai, Y. Katayama, A. Kinomura, T. Lohner, S. Namba and H. Ryssel,  
Nucl.Instr.Meth. **B64**, 277-281 (1992).
- [5] E. Rimini,  
" Adv.Mat '93, IV, Laser and Ion Beam Modification of Materials ",  
I.Yamada et al. eds., pp. 41- 46.(Elsevier, Amsterdam, 1994).
- [6] D. Fink and M. Müller, Surface and Coating Technology **51**, (1992), 352-357.
- [7] 石原宏、古川静二郎、応用物理**44**, (1975), 700-712.
- [8] S. Furukawa, H. Matsumura and H. Ishiwara, Jap. J. Appl. Phys. **11**, 134 (1972).
- [9] J. Biersack, Z. Phys. **A305**, 95-101 (1982).
- [10] S.T. Nakagawa, Y. Hada and L. Thomé,  
"1998 International Conference on Ion Implantation Technology Proceedings",  
J. Matsuo, G. Takaoka and I. Yamada eds., pp.767-770, (IEEE, Piscataway, 1999).
- [11] S.T. Nakagawa, L. Thomé, H. Saito and C.Clerc,  
Nucl. Inst. Meth. **B121**, 36-39 (1997).
- [12] S.T. Nakagawa, Nucl. Instr. Meth. **B153**, 466 (1999).
- [13] S.T. Nakagawa, "Effect of Disorder and Defects in Ion-Implanted Semiconductors",  
Chaper 3 (Academic Press, Boston, 1997).

[14] D.S. Gemmel, Rev. Mod. Phys. **46**, 127 (1974).

[15] S.T. Nakagawa, Y. Hada and L. Thomé, Rad. Eff. & Def. in Sol., in press (2000).

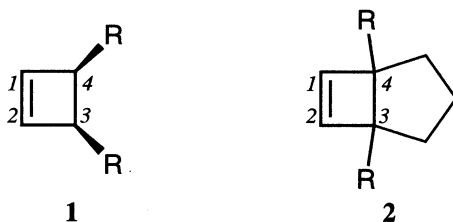
# 分子軌道法による置換シクロブテンカチオンラジカルの開環反応に関する考察

化学科 若松 寛

The structural optimizations of neutral molecules and cation radicals of cyclobutene, bicyclo[3.2.0]hept-6-ene, and their phenyl-substituted derivatives were performed by using hybrid DFT method (B3LYP/6-31G\*). In the case of the cation radicals, the phenyl groups substituted on the C-C  $\sigma$ -bond, which is cleaved in the course of the cycloreversion to the corresponding 1,3-diene, elongate the C-C bond significantly, and decrease the energy barrier for the cycloreversion.

## 1. はじめに

シクロブテン (CB) – ブタジエン (BD) 系の電子環状反応は Woodward-Hoffmann 則が適用される典型的な例として古くから研究がなされている。このカチオンラジカル種に関する実験面、理論面の両方から検討がなされているが、反応が協奏的か非協奏的か、あるいは開環の立体選択性の有無などについては不明な点が多い。近年、計算化学の進歩によってカチオンラジカル種の高精度計算が可能となり、Bally らは DFT 法や CI 法の計算結果から、CB<sup>+</sup> は cyclopropylcarbinyl-type のエネルギー的に平らな「遷移状態」を経て *s-trans* 型の BD<sup>+</sup> に至ると結論づけている [1]。しかし、*s-cis* 型の BD<sup>+</sup> に至るルートもほとんど「遷移状態」のエネルギーは等しいため議論の余地があり、Wiest はこちらのルートが妥当であると述べている [2]。一方、実験的には *cis*-3,4-ジフェニルシクロブテン (**1b**) [3] や 1,5-ジフェニルビシクロ[3.2.0]ヘプト-6-エン (**2b**) [4] の TCNE との電荷移動 (CT) 錯体光励起反応が検討されている。CT 励起ではごく短寿命 (1 ns 以下) のイオンラジカル対が生成するが、そのような短寿命カチオンラジカルを経由するのにもかかわらず、いずれも効率良い開環反応が観測された。本稿では、シクロブテン (**1**) やビシクロ[3.2.0]ヘプト-6-エン (**2**) のカチオンラジカルの反応性を hybrid DFT 法 (B3LYP/6-31G\*) を用いて検討した結果について述べる [5]。特に **2** では *s-cis* 型しか取り得ないため、そのカチオンラジカルの反応性には興味を持たれる。



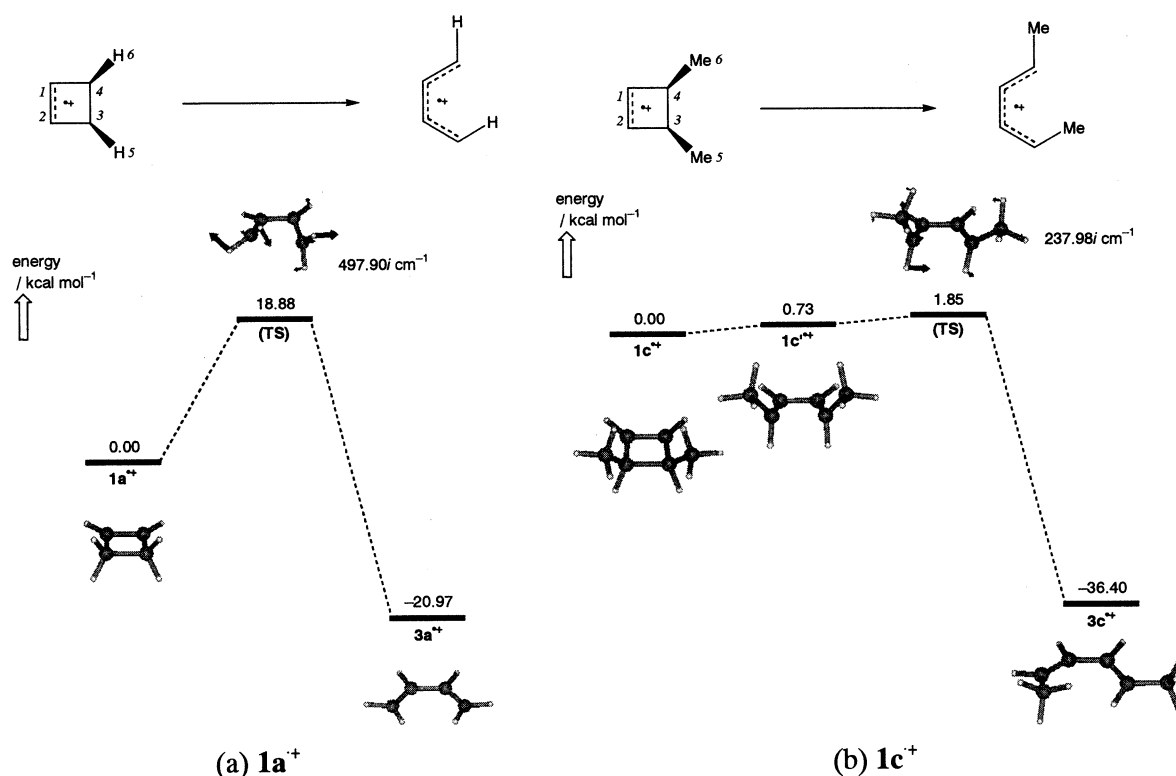
a: R = H; b: R = Ph; c: R = Me

## 2. 計算

今回の計算では IBM 59H 上の Gaussian 94 および Windows PC 上の Gaussian 98 プログラム [6] を使用し、hybrid DFT 法 (B3LYP/6-31G\*) により構造最適化、振動解析および IRC 計算を行った。

**Table 1.** Calculated atomic distances in **1** and **2** by B3LYP/6-31G\*

	cation radical ( <b>1</b> <sup>+</sup> , <b>2</b> <sup>+</sup> )		neutral ( <b>1</b> , <b>2</b> )	
	C1=C2	C3-C4	C1=C2	C3-C4
<b>1a</b>	1.4277	1.5730	1.3403	1.5729
<b>1b</b>	1.3337	2.5840	1.3382	1.6212
<b>1c</b>	1.4182	1.6059	1.3392	1.5907
<b>1c'</b>	1.3559	1.9759	—	—
<b>2a</b>	1.4073	1.5987	1.3398	1.5878
<b>2a'</b>	1.3457	2.1725	—	—
<b>2b</b>	1.3334	2.5883	1.3351	1.6497



**Figure 1.** Relative energies of the species, which appear during the cycloreversion.

### 3. 結果と考察

無置換、中性のシクロブテン **1a** の開環反応は基底状態の対称性が保存されるため協奏的に進行し、その活性化エネルギーは B3LYP/6-31G\*レベルで 35.59 kcal/mol と計算された。一方、**1a** のカチオンラジカル (**1a**<sup>+</sup>) から *s-cis* 型ブタジエンカチオンラジカル **3a**<sup>+</sup> に至る過程では状態の対称性が保存されないため非協奏的機構の可能性も示唆されるが、B3LYP/6-31G\*レベルの計算では **1a**<sup>+</sup> より 18.88 kcal/mol だけ高い遷移状態 (TS) を経て協奏的に共旋開環することが明らかになっている[1,2]。今回、追試してみたが、やはり同様の結果となった (Figure 1a)。

**1a**<sup>+</sup> の SOMO は中性の **1a** の HOMO と同じく C1=C2 の結合性π軌道である。その結果、**1a**<sup>+</sup> では **1a** に比べ C1=C2 の結合性が低下し C1=C2 結合距離が増大している (Table 1)。C3, C4 にメチル基が置換した **1c**<sup>+</sup> でもやはり最安定構造は C1=C2π軌道からイオン化した構造

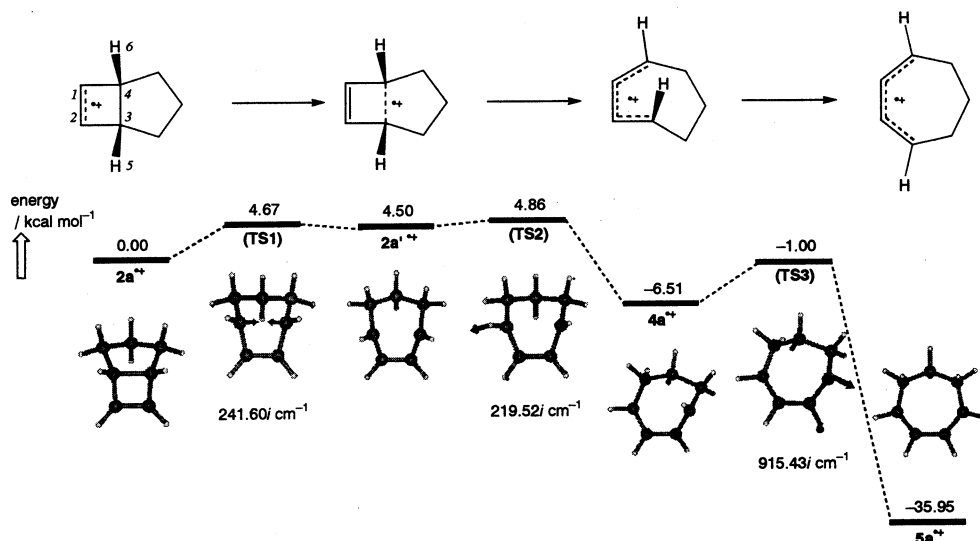


Figure 2. Plausible pathway of the cycloreversion of  $2a^+$ .

である。しかし、それよりわずか  $0.73 \text{ kcal/mol}$  だけ高い位置に C3-C4 結合距離が増大した準安定構造 ( $1c'^+$ ) が見出された (Figure 1b, Table 1)。 $1c'^+$ では C3-C4  $\sigma$ 軌道が SOMO となり、メチル基の電子供与性のため C3-C4  $\sigma$ 軌道のエネルギー準位が上がった結果、C1=C2  $\pi$ 軌道と C3-C4  $\sigma$ 軌道のそれぞれからのイオン化構造にエネルギー差がなくなったと考えられる。この  $1c'^+$ 構造では C3-C4 の結合性が低下しているために、開環の活性化エネルギーはわずか  $1.12 \text{ kcal/mol}$  でほとんど断熱的である。また、この場合も開環は共旋的に起こるのが有利である (Figure 1b)。

次に、二環性のビシクロ[3.2.0]ヘプト-6-エン (**2**) について検討した。中性の **2a** の場合、Woodward-Hoffmann 則に従って生成するのは非常にひずみの大きい (*E,Z*)-1,3-シクロヘプタジエン (**4a**) であり、これは **2a** より  $22.66 \text{ kcal/mol}$  も不安定であるため、通常協奏的開環は起こらない。一方、カチオンラジカルでは Figure 2 に示すように、逆に **4a**<sup>+</sup>は **2a**<sup>+</sup>より  $6.51 \text{ kcal/mol}$  だけ安定である。そして、単環の  $1c^+$ 同様に C3-C4 結合が伸びた構造 (**2a'**<sup>+</sup>) が準安定構造として  $4.50 \text{ kcal/mol}$  だけ高いエネルギーを有し、**2a'**<sup>+</sup>からの共旋開環の活性化エネルギーは  $0.36 \text{ kcal/mol}$  と求められた。*(E,Z)*体 **4a**<sup>+</sup>から *(Z,Z)*体 **5a**<sup>+</sup>への *cis-trans* 異性化の活性化エネルギーも  $5.51 \text{ kcal/mol}$  と十分小さく、カチオンラジカル状態で **2a**<sup>+</sup>は極めて速やかに **5a**<sup>+</sup>の安定構造まで達することがわかる。

C3, C4 にフェニル基を置換した **1b**<sup>+</sup>, **2b**<sup>+</sup>になると C=C 二重結合の長さは中性分子とほと

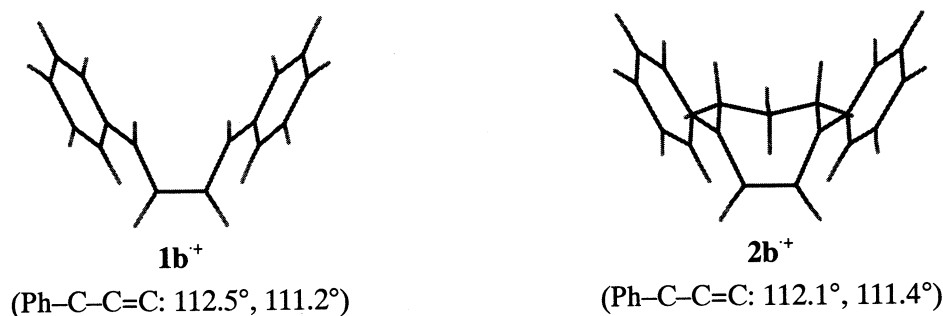


Figure 3. Optimized structures of the phenyl-substituted cyclobutene cation radicals.

んど変わらなくなる一方、結合開裂する C3-C4 距離は著しく増大する (Table 1)。ただし、完全開環後のジエンのように平面構造をとっているわけではない (Figure 3)。メチル基の場合と同様に C3-C4  $\sigma$  軌道のエネルギー準位の上昇が C3-C4 距離の増大を招いたと考えられるが、フェニル基の  $\pi$  軌道と C3-C4  $\sigma$  軌道の through-bond 相互作用がより効果的であるため、C3-C4  $\sigma$  軌道からのイオン化の寄与が圧倒的になったと思われる。実験的に観測された **1b**<sup>+</sup>、**2b**<sup>+</sup> の効率の良い開環は、C3-C4 距離が増大したこれらの状態から起きていると考えられる。

#### 参考文献

- [1] G. N. Sastry, T. Bally, V. Hrouda, and P. Cársky, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9323 (1998).
- [2] O. Wiest, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5713 (1997).
- [3] T. Miyashi, K. Wakamatsu, T. Akiya, K. Kikuchi, and T. Mukai, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5270 (1987).
- [4] 若松 寛, 高橋康丈, 飯田理恵子, 宮仕 勉, 1994 年光化学討論会, 大阪・豊中, B1062.
- [5] 若松 寛, 1999 年光化学討論会, 岡山, B120.
- [6] *Gaussian 98* (Revision A.3), M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998; URL <http://www.gaussian.com/>.



# 非同期通信による並列処理の高速化の検討

岡山理科大学大学院工学研究科電子工学専攻  
越野僚太, 太田寛志, 橋本禮治

## あらまし

近年, ニューラルネットワークや画像処理などの分野では, 大容量のデータ処理が必要であり, 演算処理の高速化が求められている。その解決方法の1つとして並列処理が挙げられる。並列処理システムの一形態である分散メモリ型並列処理システムは, 一般的に演算処理を分割して処理させるため, データ量の細分化や計算処理部分の並列化による高速化が可能である [1]。このような並列処理システムにおいて, 他ノードのデータを必要とするときに, データ通信が発生する。データ通信をおこなうとデータを送信(受信)するまで各ノードのCPUに待ち時間が発生し処理能力低下の原因となる。本研究では, 並列処理において通信により生じる各ノードの待ち時間を省き, 並列処理をより効率的におこなえる手法を検討する。

## 1 はじめに

分散メモリ型並列処理システムは共有メモリ型並列処理システムと比較して, 必要なノード間でのみデータ通信をおこなうため, 通信データを待たされるノードが少なくなり実行ノード数に対する速度向上率がよく, 大規模数値計算には適している。しかし他のノードのデータが必要な場合, データを送受信するルーチンが必要となりプログラムが複雑になる。よって, 一般的にデータ集計部分やブロードキャスト部分などはグループ通信により全ノードが同期した後データの送受信のみをおこなうため, 各ノードのCPUに無駄な待ち時間が生じる。

一般的に分散メモリ型並列処理システムでの, 並列化による性能向上のために留意すべき点として, 以下の点が挙げられる [2]。

- 逐次処理部分のオーバーヘッドを小さくする: アルゴリズムやライブラリレベルで, 並列部分の割合が大きくなるようにアルゴリズムを工夫する。
- 負荷のばらつきを考えデータを分割する: 各ノードに処理を均等に割り当てる。
- 通信のオーバーヘッドを小さくする: 極力通信をおこなわないようアルゴリズムを工夫する。例えば, 通信と演算のオーバーラップ処理をおこなう。

以上3点の中で, 本研究では特に3つ目の通信と“演算のオーバーラップ”処理に着目し検討をおこなっている。並列処理において通信をおこなう際, 一般にグループ通信に頼る傾向があるため通信オーバーヘッドが並列処理の処理能力低下の主な原因と考えられる。そこで, グループ通信と同様の処理を通信と演算のオーバーラップにより処理することができれば, 並列処理の処理能力低下の原因である“通信のオーバーヘッド”を克服し, その計算機のピーク性能に近い値を出すことができる。

本研究では, 3次元化FFTを使用し, 通信と演算のオーバーラップによる処理能力の向上をはかる。なお, 本研究をおこなうにあたり本学に導入されているintel社の分散メモリ型並列計算機Paragon XP/Sを使用した。

## 2 通信と演算のオーバーラップ

分散メモリ型並列システムにおいて通信をおこなう際、グループ通信に頼る傾向がある。グループ通信は、通信サブルーチンの中でも最もよく使用されているグループ通信サブルーチンを使用した通信方法である。1回のサブルーチンコールで複数のノードがメッセージ交換を一齐におこなうことができ、またプログラミングも簡単なためよく使われている。しかし、グループ通信はプロセス間の同期をとろうとする。つまり、グループ通信は全てのノードが通信可能な状態になるまで待ち、足並みをそろえて通信をおこなうものである。これは、例えば図1のように3つのノードでグループ通信をおこなったとき、ノード0, 1は処理1を終え、通信可能な状態となりグループ通信サブルーチンの呼び出しを行なっているのに対し、ノード2では、まだ処理1をおこなっており、早く処理1を終えたノード0やノード1が、待ち状態になるということの意味する[3]。

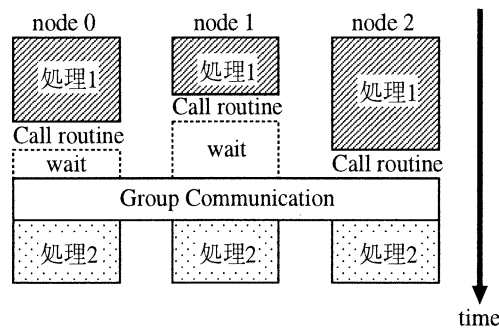


図 1: グループ通信

このように、各ノードが待ち状態になれば、処理能力の低下は明らかである。これを防ぐ手段として、1対1非同期通信による通信処理に注目する。

非同期通信は、1対1通信の1つで、ノード間通信をおこなっている間も演算処理を続行することが可能である。例えば、ノード0からノード1にデータを送信する場合、ノード0が先に演算処理を終えたとしても、同期をとらず、ノード0はデータ通信処理と次の演算処理を続行できる。したがって、通信処理と演算処理のオーバーラップをはかることで、グループ通信で生じていた待ち時間を無くすることができる。

そこで、グループ通信と同様の処理を、非同期通信を用いてプログラミングすることができれば、並列処理の処理能力低下の原因である“通信のオーバーヘッド”を克服し、効率のよい並列処理をおこなうことが期待できる。

## 3 3次元化 FFT

研究題材として、3次元化 FFT を用いる。高速フーリエ変換 (Fast Fourier Transform: FFT) は、時間とともに到着する信号を独立した異なる周波数成分合成として、また、空間的に波の場を波長の異なる波の重ねあわせとみなして各周波数の成分あるいは波長の成分ごとの振幅を与えられた入力信号や波の量から求めるときに使われる [4]。今回はこの1次元 FFT を、並列処理をおこなう上でより効率のよい3次元に変換し研究をおこなった。

1次元 FFT の3次元化について説明する。1次元 FFT の定義式は、

$$g_k = \sum_{n=0}^{N-1} x_n w_N^{nk} \quad (1)$$

で与えられるとする。ただし,

$$w_N^{nk} = e^{-\frac{2\pi jnk}{N}}, \quad j^2 = -1 \quad (2)$$

である。

まずデータ数  $N$  を  $N = N_1 N_2 N_3$  に因数分解し, インデックス変数  $n$  と  $k$  を線形変換すると,

$$n = n_1 N_2 N_3 + n_2 N_3 + n_3, \quad (3)$$

$$k = k_1 + k_2 N_1 + k_3 N_1 N_2 \quad (4)$$

で与えられ, このインデックス変数を定義式に代入し整理すると,

$$g_{k_1 k_2 k_3} = \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_1=0}^{N_1-1} x_{n_1 n_2 n_3} w_{N_1}^{n_1 k_1} w_{N_1 N_2}^{n_2 k_1} w_{N_2}^{n_2 k_2} w_N^{n_3 k_1} w_{N_2 N_3}^{n_3 k_2} w_{N_3}^{n_3 k_3} \quad (5)$$

で与えられる。これは, 1次元DFTと重み関数の乗算を3回おこなうことを表す。入力データ  $x$  は3次元行列であらわすことができ, 図2のようになる。

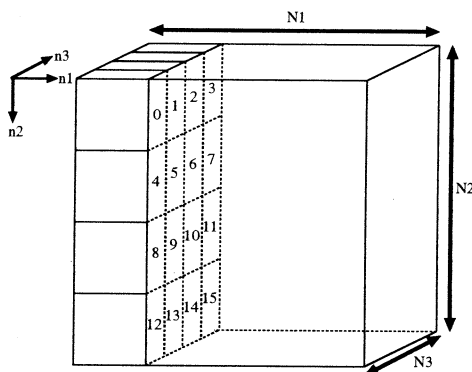


図2: 入力データの配列

3次元化FFTは, 以下のように  $x$  軸方向,  $y$  軸方向,  $z$  軸方向それぞれにおいて, FFTを実行する。

$$XFFT \quad X_{k_1 n_2 n_3} = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} x_{n_1 n_2 n_3} w_{N_1}^{n_1 k_1} w_{N_1 N_2}^{n_2 k_1} \quad (6)$$

$$YFFT \quad Y_{k_1 k_2 n_3} = \sum_{n_2=0}^{N_2-1} X_{k_1 n_2 n_3} w_N^{n_3 k_1} w_{N_2 N_3}^{n_3 k_2} \quad (7)$$

$$ZFFT \quad Z_{k_1 k_2 k_3} = \sum_{n_3=0}^{N_3-1} Y_{k_1 k_2 n_3} w_{N_3}^{n_3 k_3} \quad (8)$$

つまり, XFFTの出力はYFFTの入力, YFFTの出力はZFFTの入力となる。またZFFTの出力は, 前述した出力データの配列で  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸の順で出力される。図3を用いて, 3次元化FFTの流れについて示す。

1. 1次元入力データ  $n$  を  $n = n_1 N_2 N_3 + n_2 N_3 + n_3$  に並び変える。
2.  $y-z$  平面に対し,  $x$  軸方向に  $N_1$  の長さの1次元FFTを実行する。
3. 全データに対し,  $y$  軸方向に  $N_2$  の長さの1次元FFTを実行する。

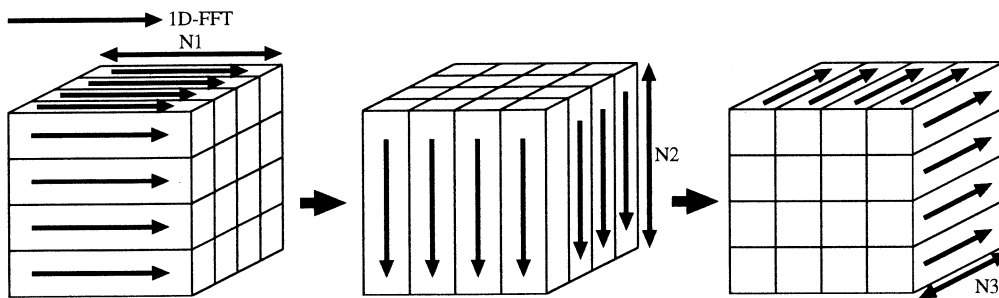


図 3: 3次元化 FFT の流れ

4.  $z-x$  平面に対し, 重み関数  $w_N^{n_3 k_1} w_{N_2 N_3}^{n_3 k_2}$  の乗算を実行する。
5.  $x-y$  平面に対し,  $z$  軸方向に  $N_3$  の長さの 1次元 FFT を実行する。

3次元化 FFT を並列処理で実行する上で, ノード間データ通信を必要とするのは, XFFT, YFFT のあとから, ZFFT を実行する間である。図 4 は, 入力データが  $4 \times 4 \times 4$  の 3次元化 FFT の流れである。まず各ノードにデータを分割する。各ノードは, 各々のデータに対し XFFT, YFFT を実行する。その後, 目的のノードとデータ通信をおこない, データ通信が終了したノードは ZFFT を実行する [5]。

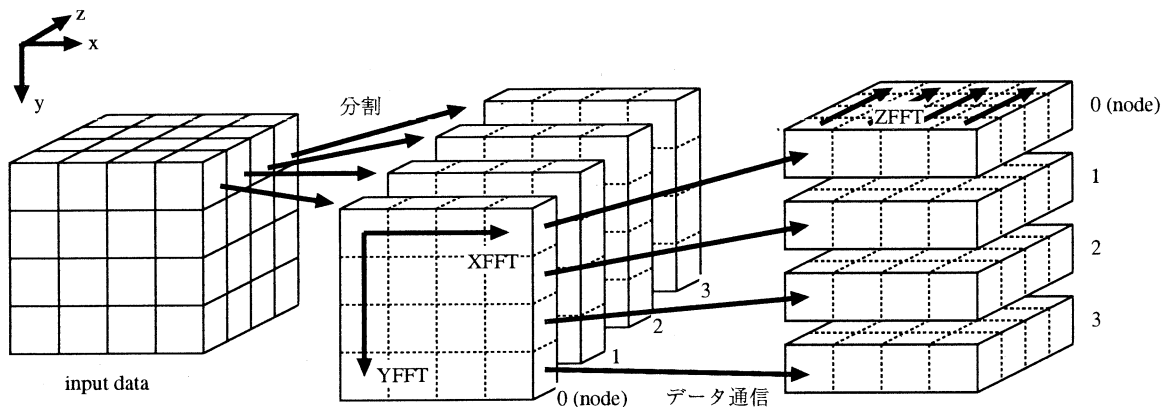


図 4: 並列処理における 3次元化 FFT の流れ

## 4 実験

上記の 3次元化 FFT の並列処理におけるノード間通信部分を, グループ通信を用いたものと, 非同期通信を用いたものの 2通りを作成した。そして, データ分割方法やノード数など通信方法以外の条件を同じにして, 処理時間を比較し, 非同期通信における高速性を検討する。なお, ノード数は 4, 8, 16, 32, 64, 128 に固定した。また, ノード数が  $n$  のときの入力データは,  $n \times n \times n$  の行列である。

演算結果が正解であるかどうか他の FFT プログラムと照らしあわせ正しいことを確認した。

## 5 結果

実験結果を表1にまとめる。また、3次元化 FFT を 1CPU でおこなった場合の処理時間を表2にまとめる。

表 1: 各ノード数での演算処理時間

データ数	ノード数	処理時間 (sec)	
		グループ通信	非同期通信
4x4x4	4	0.0182	0.0166
8x8x8	8	0.0283	0.0263
16x16x16	16	0.0419	0.0413
32x32x32	32	0.0987	0.0820
64x64x64	64	0.3900	0.2530
128x128x128	128	1.5851	1.0270

表 2: 1CPU での演算処理時間

データ数	処理時間 (sec)
4x4x4	0.0065
8x8x8	0.0208
16x16x16	0.1649
32x32x32	1.5064
64x64x64	18.2080
128x128x128	166.1000

ノード数と処理時間の関係を、グラフで表したものを図5に示す。

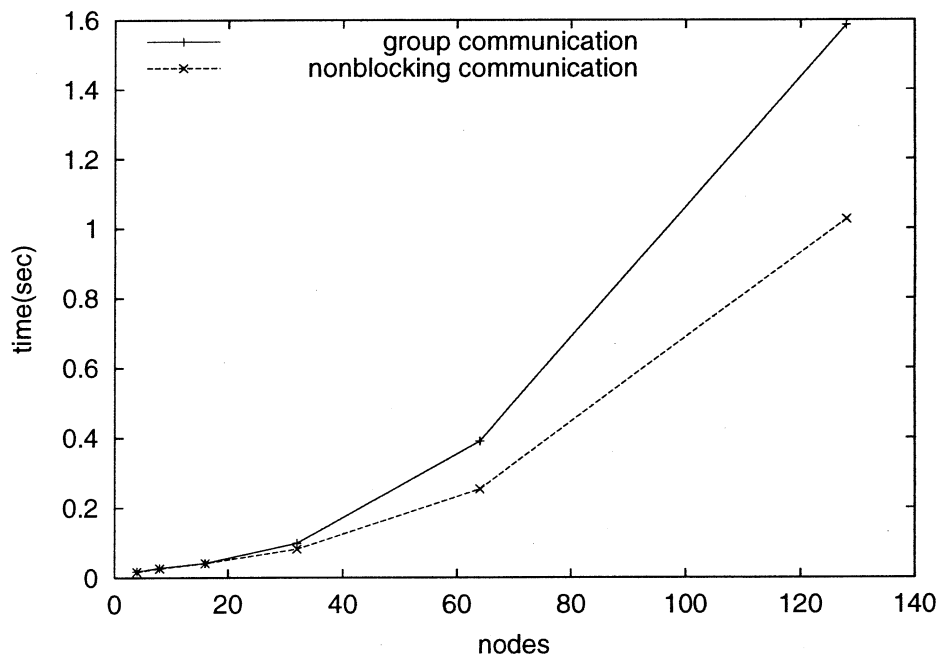


図 5: 各ノード数での演算処理時間の比較グラフ

## 6 考察

実験結果を見ると、ノード数が増えるに従ってグループ通信の方が非同期通信より処理時間が大きくなり、非同期通信を用いた並列3次元化 FFT の優位性が確認できた。

しかし、低ノードではグループ通信と非同期通信の演算処理時間の差がほとんど現れなかった。理由として、低ノードでは転送するデータ量が少なく、通信中に実行する演算処理も少なくなるため、通信と演算のオーバーラップをはかっても演算処理時間の差が大きくならなかったと考えられる。

## 7 おわりに

本研究では、並列処理における計算方法、及びノード間通信方法を、3次元化 FFT を用いて検討した。そして、比較対象としてグループ通信を用いて非同期通信の優位性を確認した。

現段階では、ノード数を  $n$  とした場合、入力データは  $n \times n \times n$  行列に固定されているため、入力データの拡張が必要である。また、低ノードでの非同期通信の優位性が確認できなかったため、低ノードにおける通信と演算のオーバーラップをどのようにおこなうかという問題についても今後検討していく必要がある。

## 参考文献

- [1] 笠原博徳：並列処理技術，株式会社コロナ社，1977.
- [2] 湯浅太一，安村通晃，中田登志之：はじめての並列プログラミング，共立出版株式会社，1988.
- [3] 青山幸也：並列プログラム虎の巻，日本 IBM，1996.
- [4] 中嶋正之：FFT の使い方，産報，1982.
- [5] 清水 尚彦，渡辺 岳彦：FFT の多次元化による並列処理の研究，東海大学 卒業論文，1997.