

情報処理センター  
研 究 報 告

The Bulletin of the Information Processing Center

第 40 号

(2019.3)

岡山理科大学

Okayama University of Science

岡山市北区理大町 1-1

Tel(086) 256-8485 (直)

# 目 次

1. 小標本に対する正規性の検定.....	1
総合情報学部	中川 重和
2. 教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (10) .....	11
理学部 化学科	坂根 弦太
岡山理科大学 非常勤講師	森 義裕
3. Love dynamical model with delay.....	31
Department of Information Science	Yoshihiro Hamaya
Global Education Development Center	Shiho Takagi
4. 各種試料および測定データの簡易統合管理システム II .....	45
情報処理センター	畠山 唯達



# 小標本に対する正規性の検定

中川重和

岡山理科大学 総合情報学部

## 1 はじめに

統計科学において、正規性の検定は古典的かつ基本的な研究テーマである。しかしながら、まとまった記述のある教科書は、洋書では [4]、和書では [5], [6], [7] くらいであり、大変少ない。そして、いずれの教科書においても小標本に対する正規性の検定の記述はほとんど見当たらない。

本報告において、小標本の場合に関して検出力の観点からの考察を行う。コンピュータシミュレーションにより次の 4 つの検定統計量、つまり、標本歪度、標本尖度、Jarque–Bera 統計量、Shapiro–Wilk 統計量の検出力を計算し、その比較を行う。なお、統計解析システムとして R を用いる。

## 2 コンピュータシミュレーション概要

### 2.1 正規性の検定の定式化

有意水準が  $\alpha$  のときの正規性の検定とは、正規分布の分布関数を  $\Phi(x)$ 、与えられた大きさ  $n$  の標本が従う分布の分布関数を  $F(x)$  とするとき、

$$H_0: \quad \exists \mu, \sigma \in \mathbb{R} : F(x) = \Phi\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right) \quad (\forall x \in \mathbb{R})$$

$$H_1: \quad \forall \mu, \sigma \in \mathbb{R}, \exists x \in \mathbb{R} : F(x) \neq \Phi\left(\frac{x - \mu}{\sigma}\right)$$

である。ここで、帰無仮説  $H_0$  のもとでの検定統計量  $T = T(X_1, X_2, \dots, X_n)$  の棄却域を  $R_\alpha$  とすると、第 2 種の過誤確率  $\beta$  と検出力  $1 - \beta$  は

$$\beta = \Pr\{T \notin R_\alpha \mid H_1\}, \quad 1 - \beta = \Pr\{T \in R_\alpha \mid H_1\}$$

である。なお、検定統計量  $T$  として標本歪度、標本尖度、Jarque–Bera 統計量、Shapiro–Wilk 統計量を考えるが、これらの定義は 2.2 節で与える。

対立仮説  $H_1$  の分布関数  $F(x)$  に関しては、2.3 節で述べる分布を考える。たとえば、 $H_1$  の  $F(x)$  が具体的に与えられたとしても、そのもとでの  $T$  の分布に対する解析的表現が得られることは稀であり、正確な  $\beta, 1 - \beta$  の値を求めることにしばしば困難が伴う。このような場合に便利な手法がモンテカルロ法による数値近似である。



## 2.2 考察対象の検定統計量

大きさ  $n$  の標本  $(X_1, X_2, \dots, X_n)$  に対し、次式によって、 $r$  次標本モーメント

$$m_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^r \quad (r \geq 2) \quad (1)$$

を定義する。ただし、 $\bar{X}$  は標本平均  $\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$  である。さらに、標本歪度、標本尖度をそれぞれ 3 次、4 次標本モーメントの基準化として、

$$\sqrt{b_1} = \frac{m_3}{m_2^{3/2}}, \quad b_2 = \frac{m_4}{m_2^2} \quad (2)$$

で定義する。なお、 $H_0$  のもとで  $\sqrt{b_1}$  は漸近的に  $N(0, 6/n)$  に従い、 $b_2$  は漸近的に  $N(3, 24/n)$  に従う。さらに、正規近似の精度を改良したのが<sup>3</sup>、 $\sqrt{b_1}$  に対する D'Agostino の結果 [2] で ( $Z_1$  で表す) あり、 $b_2$  に対する Anscombe–Glynn の結果 [1] で ( $Z_2$  で表す) ある。Jarque–Bera 統計量は

$$J = n \left\{ \frac{(\sqrt{b_1})^2}{6} + \frac{(b_2 - 3)^2}{24} \right\} \quad (3)$$

で定義される統計量である。なお、この統計量は Pearson システムのもとの Lagrange 乗数検定統計量<sup>4</sup>として導出された統計量であり、 $H_0$  のもとで漸近的に  $\chi_2^2$  に従う。

Shapiro–Wilk 統計量 [3] の検定統計量  $W$  は、

$$W = \frac{\left( \sum_{i=1}^n b_{ni} X_{(i)} \right)^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (4)$$

である。ここで、 $X_{(1)} \leq X_{(2)} \leq \dots \leq X_{(n)}$  は順序統計量であり、定数  $b_{ni}$  については [4] を参照のこと。

## 2.3 対立仮説の分布

対立仮説  $H_1$  の分布として、一様分布  $U(0, 1)$ 、ベータ分布  $\text{Beta}(2, 2)$ 、 $\text{Beta}(2, 4)$ 、ロジスティック分布  $\text{Logis}(0, 1)$ 、ラプラス分布  $\text{Laplace}(0, 1)$ 、ガンマ分布  $G(2, 2)$ 、スチューデントの  $t$  分布  $t_5$  の 7 通りの場合を考える。なお、これらは尖度と歪度により表 1 のように場合分けされる。

## 2.4 R について

用いる検定統計量のすべてが R のパッケージとして提供されている。以下にそれらの対応を示す。なお、コマンド名の後ろの括弧内はパッケージ名を表す。

表 1: 対立仮説を表す分布の歪度と尖度による場合分け

ケース	歪度と尖度の値	対立仮説の分布
A	$\sqrt{\beta_1} = 0, \beta_2 < 3$	Beta(2, 2), $U(0, 1)$
B	$\sqrt{\beta_1} = 0, \beta_2 > 3$	Logis(0, 1), Laplace(0, 1), $t_5$
C	$\sqrt{\beta_1} \neq 0, \beta_2 < 3$	Beta(2, 4)
D	$\sqrt{\beta_1} \neq 0, \beta_2 > 3$	$G(2, 2)$

標本歪度 $\sqrt{b_1}$	(2)	... skewness (moments)
標本尖度 $b_2$	(2)	... kurtosis (moments)
D'Agostino の正規近似	$Z_1$	... agostino.test (moments)
Anscombe–Glynn の正規近似	$Z_2$	... anscombe.test (moments)
Jarque–Bera 検定 $J$	(3)	... jarque.test (moments)
Shapiro–Wilk 検定 $W$	(4)	... shapiro.test

### 3 シミュレーション結果

シミュレーションを実行するためのパラメータは次の通りである。有意水準は  $\alpha = 0.05$ 、標本の大きさは  $n = 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30$ 、繰り返し回数は  $N = 10^4$  である。

検出力の計算結果を表 2 に示す。例えば、 $H_1 : N(0, 1), n = 8$  のときの  $W$  の欄が 5 であるとは、 $W$  の検出力が  $5 \times 10^{-2}$  であることを示す。対立仮説を固定したとき、 $n$  の値による検出力の変化を示したのが図 2 から図 8 である。

表 2 の  $N(0, 1)$  の行は第 1 種の過誤確率の計算結果である。また、 $n$  を横軸、 $\alpha$  を縦軸としたグラフが図 1 である。すべての検定統計量において  $\alpha = 0.05$  を概ね達成している。

対象にした検定統計量のすべてにおいて、検出力はそんなに高くない。このことは予想通りであり、やはり標本の大きさが小さすぎるのが原因である。しかしながら、ケース D はその他のケースに比較して顕著に検出力が高い ( $Z_2$  は除く) ことは特筆すべきである。

ケース A では、 $Z_2, W$  の順に検出力が高い。ケース B では、どれも検出力は低いが、 $J, W$  の順に比較的ましな方である。ケース C では、 $W$  以外は検出力は全く低い。ケース D では、 $W, J, Z_1$  の順に比較的高い。

全体の結果を総合すると、やはりもう少し大きな標本を用いたい。しかしながら、例えば、母集団の非対称性 ( $\sqrt{\beta_1} \neq 0$ ) が明らかかな場合には、たとえ小標本でも、 $W, J, Z_1$  などの検定を実行する限り、検出力の観点からは大きな問題にならない。

表 2: 検出力 ( $\times 10^{-2}$ )

$H_1$	$n$	$W$	$Z_1$	$Z_2$	$J$	$n$	$W$	$Z_1$	$Z_2$	$J$
$N(0, 1)$	8	5	6	4	5	20	5	6	5	5
$U(0, 1)$		7	4	4	2		20	3	20	0
Beta(2, 2)		4	4	4	3		5	4	7	0
Logis(0, 1)		7	8	5	9		12	11	9	15
Laplace(0, 1)		13	12	9	15		26	21	19	30
$t_5$		10	9	7	11		18	17	14	23
Gamma(2, 2)		18	13	9	16		52	36	18	40
Beta(2, 4)		6	5	4	5		12	5	6	6
$N(0, 1)$	9	5	5	4	5	25	5	5	5	5
$U(0, 1)$		7	4	4	2		29	4	33	0
Beta(2, 2)		5	4	3	2		6	4	10	0
Logis(0, 1)		8	8	6	9		13	12	10	17
Laplace(0, 1)		14	13	10	16		31	23	22	35
$t_5$		10	10	8	12		22	19	18	27
Gamma(2, 2)		22	16	11	19		66	47	23	50
Beta(2, 4)		6	5	4	5		16	6	7	7
$N(0, 1)$	10	5	5	4	5	30	5	5	4	5
$U(0, 1)$		8	4	4	2		38	4	46	0
Beta(2, 2)		4	4	4	2		8	3	13	0
Logis(0, 1)		8	8	6	10		15	13	12	20
Laplace(0, 1)		15	13	11	18		35	24	25	39
$t_5$		11	11	9	13		25	21	21	30
Gamma(2, 2)		24	17	11	21		75	56	24	58
Beta(2, 4)		7	5	4	5		19	7	7	7
$N(0, 1)$	15	6	5	5	5					
$U(0, 1)$		13	4	10	1					
Beta(2, 2)		5	4	5	1					
Logis(0, 1)		10	10	8	13					
Laplace(0, 1)		21	18	15	24					
$t_5$		16	15	12	19					
Gamma(2, 2)		39	27	15	31					
Beta(2, 4)		9	5	5	6					

## 参考文献

- [1] Anscombe, F. J. and Glynn, W. J. (1983). Distribution of the kurtosis statistic  $b_2$  for normal samples, *Biometrika*, **70**, 227–234.
- [2] D’Agostino, R. B. (1970). Transformation to normality of the null distribution of  $g_1$ , *Biometrika*, **57** (3), 679–681.
- [3] Shapiro, S. S. and Wilk, M. B. (1965). An analysis of variance test for normality (complete samples), *Biometrika*, **52**, 591–611.
- [4] Thode, H. C. (2002). *Testing for normality (Statistics, a Series of Textbooks and Monographs)*, Marcel Dekker, New York.
- [5] 柴田義貞 (1981). 正規分布 – 特性と応用 –, 東京大学出版会.
- [6] 竹内啓 (1974). 正規性の検定について, 東京大学経済学論集, **39** (4), 2–28.
- [7] 中川重和 (2019). 正規性の検定, 共立出版.

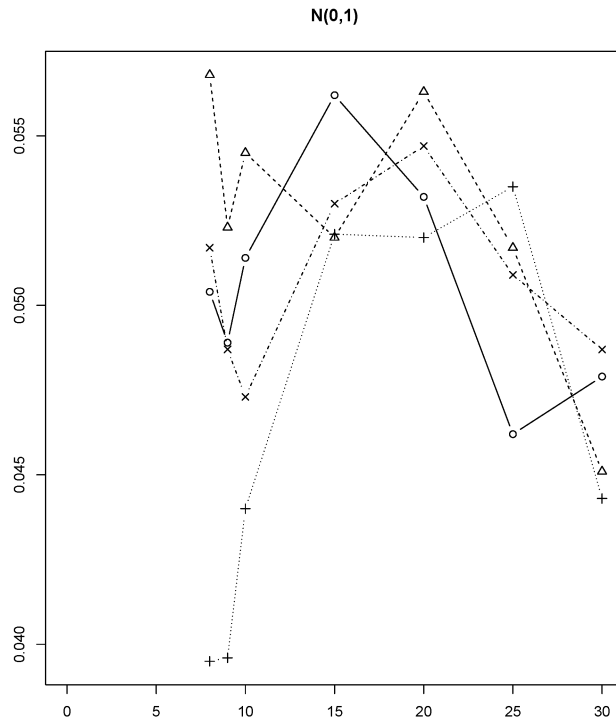


図 1: 第一種の過誤の確率  $N(0, 1)$

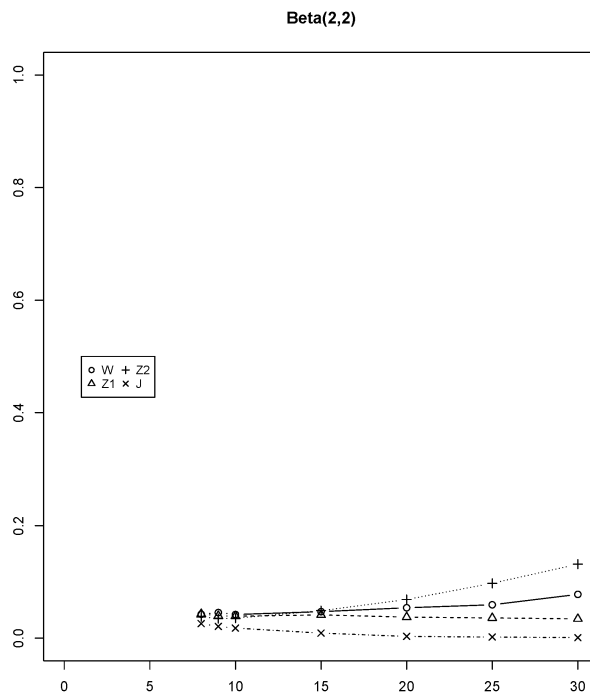


図 2: 検出力比較：対立仮説が  $\beta(2, 2)$  の場合

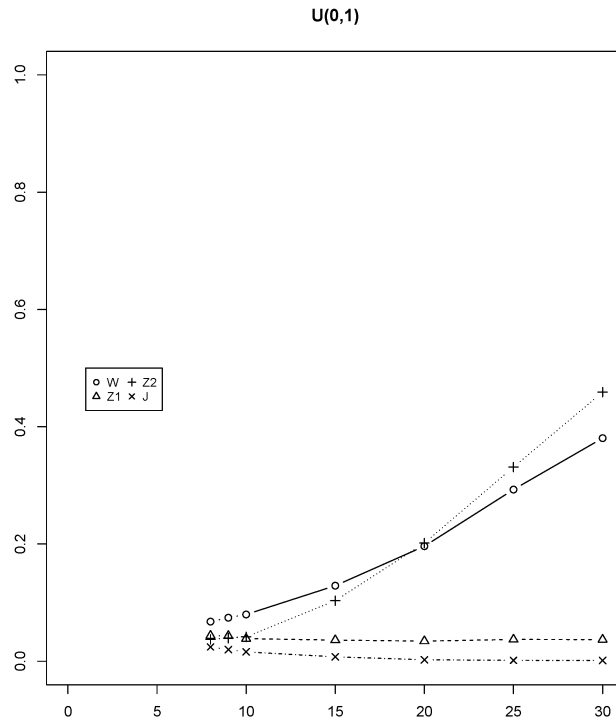


図 3: 検出力比較 : 対立仮説が  $U(0, 1)$  の場合

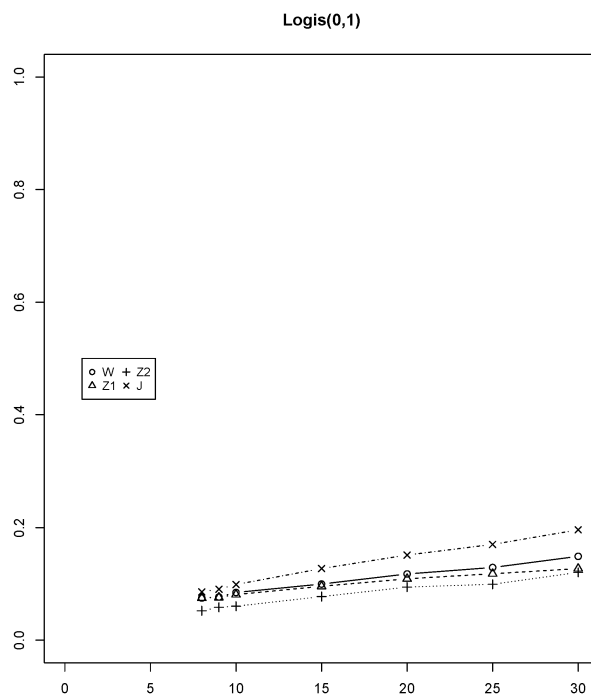


図 4: 検出力比較 : 対立仮説が  $Logis(0, 1)$  の場合

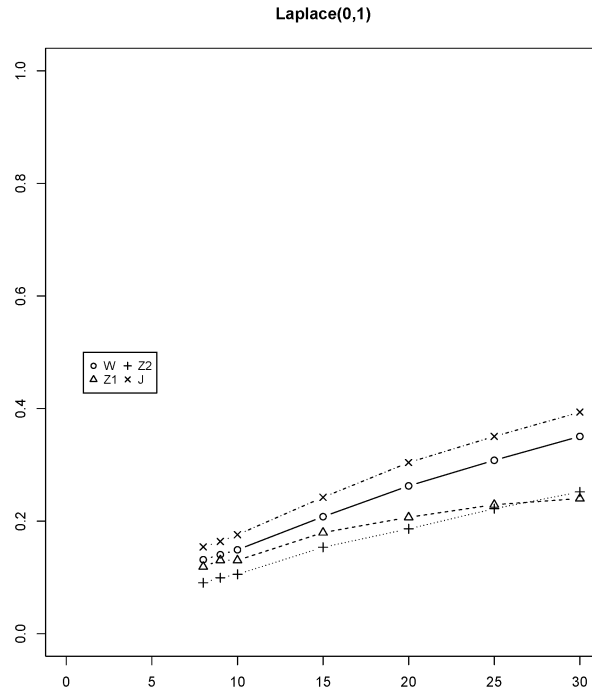


図 5: 検出力比較 : 対立仮説が Laplace(0, 1) の場合

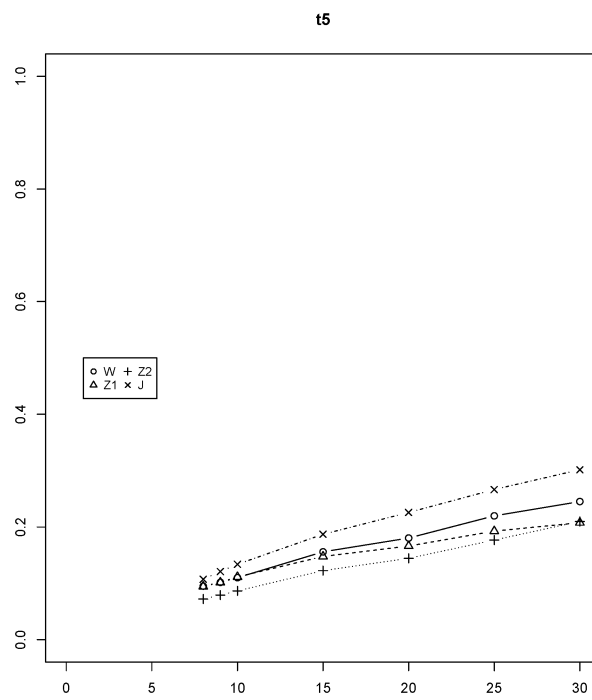


図 6: 検出力比較 : 対立仮説が  $t_5$  の場合

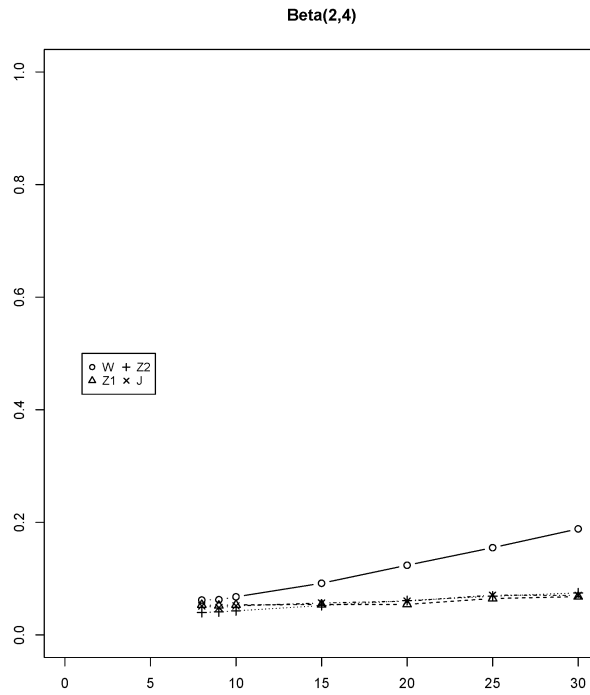


図 7: 検出力比較 : 対立仮説が  $Beta(2, 4)$  の場合

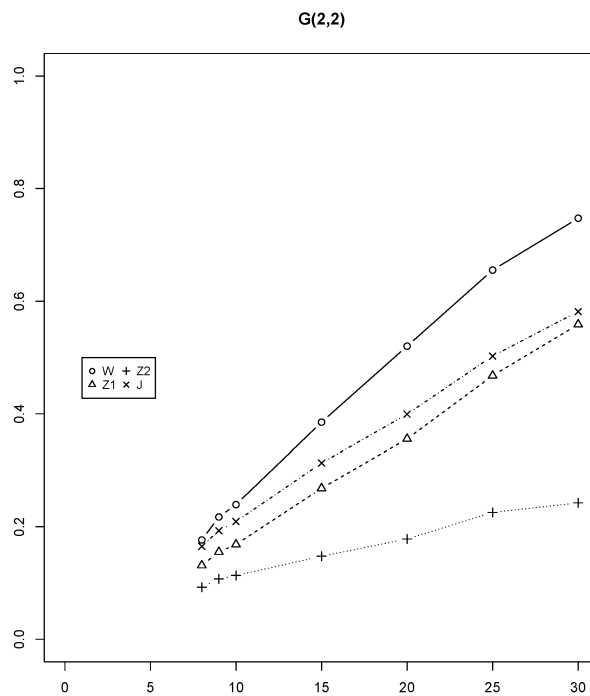


図 8: 検出力比較 : 対立仮説が  $G(2, 2)$  の場合





# 教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (10)

坂根 弦太\* (岡山理科大学 理学部 化学科)

森 義裕 (岡山理科大学 非常勤講師)

## 1. はじめに

教育用分子軌道計算システム eduDV を開発[1], 整備し[2], GUI での動作を実現[3, 4], さらに開発を続け[5-13], 最新版のプログラム一式[14], マニュアル[15], 論文[16], 書籍[17, 18]を公開している.

eduDV, および結晶構造, 電子・核密度等の三次元データ可視化プログラム VESTA を含んだ“DV- $X\alpha$ 法のための統合支援環境”[4, 17, 18]は, eduDV[1-18], DV- $X\alpha$ 法[17-32], 秀丸エディタ[33], DV- $X\alpha$ 法計算支援環境[34], VESTA[35, 36]から構成されており, 教育・研究目的では無償で(秀丸エディタのみシェアウェア, ただし金銭的に難儀している学生の方(学校内設置のパソコンで学生の方が使用する場合も OK)には秀丸エディタフリー制度(アカデミックフリー個人・アカデミックフリー団体)がある)すべての環境を構築することができる. 岡山理科大学情報処理センターの学生実習用パソコンのすべてに eduDV, DV- $X\alpha$ 法, 秀丸エディタ, DV- $X\alpha$ 法計算支援環境, VESTA がインストールされており, 基礎化学, 物理化学, 無機化学, 有機化学, 量子化学などの講義・実習で活用できる.

これまで eduDV で計算できる分子は, 対称性を有し, 分子軌道計算時に対称性軌道を使用するもののみであったが, 昨年度, 対称性のない分子を eduDV に登録する方法, すなわち文献やデータベースより得た分子の原子間距離・角度等の情報から Z 行列[37]を作成し, Open Babel[38]により gzmat 書式を xyz 書式に変換, xyz2f01 により xyz 書式を f01 書式に変換し, f01 ファイルを eduDV に登録する方法を開拓した[13]. 今年度はこの方法により, 改訂 5 版 化学便覧 基礎編 II [39]の表 16.2 「単体および無機分子の構造定数」に掲載されている化合物のうち, 対称性のない分子を eduDV に組み込んだので報告する.

## 2. 開発環境

Windows ノートパソコン (hp ENVY, CPU: Intel Core i7-4510U, 2.60 GHz, RAM: 16.0 GB, OS: Windows 10, 64-bit) に Open Watcom Fortran77 compiler (V2)[40]をインストールした環境を用いた.

## 3. 化学便覧 基礎編 II 表 16.2

改訂 5 版 化学便覧 基礎編 II [39]の表 16.2 「単体および無機分子の構造定数」に掲載されている化合物は 223 種類である. これら 223 種類の化合物を, その分子の属する点群で整理した. その分子が eduDV のデータ自動入力機能「Auto-eduDV」[8]に, すでに登録済みであるか否かも示した. なお, 「対称なし」に分類した分子の中には,  $C_s$ 点群に属する分子が含まれている.

1. $D_{\infty h}$	BO <sub>2</sub> 【未登録】	CO <sub>2</sub> 【登録済】	CS <sub>2</sub> 【登録済】	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> 【未登録】
	CaBr <sub>2</sub> 【未登録】	CaCl <sub>2</sub> 【未登録】	CdBr <sub>2</sub> 【未登録】	CdCl <sub>2</sub> 【未登録】
	CdI <sub>2</sub> 【未登録】	HgCl <sub>2</sub> 【登録済】	Cgl <sub>2</sub> 【未登録】	KrF <sub>2</sub> 【登録済】
	N <sub>3</sub> 【未登録】	XeF <sub>2</sub> 【登録済】	ZnBr <sub>2</sub> 【未登録】	ZnCl <sub>2</sub> 【未登録】

\*Corresponding author: 岡山市 北区 理大町 1-1, gsakane@chem.ous.ac.jp

2. $C_{\infty v}$	BClO <b>【未登録】</b> BHO <b>【未登録】</b> CsOH <b>【未登録】</b> HCNO <b>【登録済】</b> N <sub>2</sub> O <b>【未登録】</b> SCSe <b>【未登録】</b>	BCIS <b>【未登録】</b> BHS <b>【未登録】</b> FCN <b>【登録済】</b> ICN <b>【未登録】</b> OCS <b>【未登録】</b> SCTe <b>【未登録】</b>	BFH <sup>+</sup> <b>【未登録】</b> BrCN <b>【登録済】</b> HCN <b>【登録済】</b> KOH <b>【未登録】</b> OCSe <b>【未登録】</b>	BFO <b>【未登録】</b> ClCN <b>【登録済】</b> HNC <b>【未登録】</b> N <sub>2</sub> H <sup>+</sup> <b>【未登録】</b> RbOH <b>【未登録】</b>
3. $C_2$	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> O <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <b>【未登録】</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <b>【未登録】</b> S <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> <b>【未登録】</b>	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> S <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>【未登録】</b>	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <b>【未登録】</b>
4. $C_{2v}$	BF <sub>2</sub> H <b>【未登録】</b> COF <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> GeCl <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> H <sub>2</sub> S <b>【登録済】</b> NO <sub>2</sub> Cl <b>【未登録】</b> PF <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> SCL <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> SiF <sub>2</sub> <b>【登録済】</b>	BrF <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> ClF <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> GeF <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> NF <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> NO <sub>2</sub> F <b>【未登録】</b> PH <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> SF <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> Si <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <b>【未登録】</b>	COBr <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> ClO <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> H <sub>2</sub> O <b>【登録済】</b> NH <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> OF <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> PO <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> SOF <sub>4</sub> <b>【未登録】</b> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <b>【未登録】</b>	COCl <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> Cl <sub>2</sub> O <b>【登録済】</b> H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> <b>【未登録】</b> NO <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> O <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> PbCl <sub>2</sub> <b>【未登録】</b> SO <sub>2</sub> <b>【登録済】</b> SeO <sub>2</sub> <b>【登録済】</b>
5. $C_{3v}$	AsBr <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> AsI <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> CClF <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> GeBrH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> LuCl <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> PBr <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> POCl <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> SbCl <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> SiClH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> SiH <sub>3</sub> I <b>【未登録】</b>	AsCl <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> BH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> CCl <sub>3</sub> F <b>【未登録】</b> GeClH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> NCl <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> PCl <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> POF <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> SbH <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> SiFH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> VCl <sub>3</sub> O <b>【未登録】</b>	AsF <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> BiBr <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> CF <sub>3</sub> I <b>【未登録】</b> GeFH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> NF <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> PF <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> PrI <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> SiBF <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> SiF <sub>3</sub> H <b>【未登録】</b>	AsH <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> BiCl <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> GdI <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> <b>【未登録】</b> NH <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> PH <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> ReClO <sub>3</sub> <b>【登録済】</b> SiBH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b> SiH <sub>3</sub> <b>【未登録】</b>
6. $C_{4v}$	BrF <sub>5</sub> <b>【未登録】</b> WF <sub>4</sub> O <b>【未登録】</b>	IF <sub>5</sub> <b>【未登録】</b>	MoCl <sub>4</sub> O <b>【未登録】</b>	WClF <sub>5</sub> <b>【未登録】</b>
7. $D_{2h}$	Al <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <b>【未登録】</b>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <b>【未登録】</b>	Li <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <b>【未登録】</b>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <b>【登録済】</b>
8. $D_{3d}$	Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <b>【未登録】</b> Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <b>【未登録】</b>	Se <sub>6</sub> <b>【未登録】</b>	Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> <b>【未登録】</b>	Si <sub>2</sub> F <sub>6</sub> <b>【未登録】</b>

9. D <sub>4d</sub>	S <sub>8</sub> 【未登録】			
10. D <sub>3h</sub>	BBr <sub>3</sub> 【登録済】	BCl <sub>3</sub> 【登録済】	BF <sub>3</sub> 【登録済】	BI <sub>3</sub> 【登録済】
	B <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> 【未登録】	B <sub>3</sub> H <sub>6</sub> B <sub>3</sub> 【未登録】	Fe(CO) <sub>5</sub> 【未登録】	GaF <sub>3</sub> 【未登録】
	Gal <sub>3</sub> 【未登録】	H <sub>3</sub> <sup>+</sup> 【未登録】	NbCl <sub>5</sub> 【未登録】	PCl <sub>5</sub> 【未登録】
	PF <sub>5</sub> 【未登録】	SO <sub>3</sub> 【未登録】	SeO <sub>3</sub> 【未登録】	VF <sub>5</sub> 【未登録】
11. D <sub>4h</sub>	XeF <sub>4</sub> 【未登録】			
12. T <sub>d</sub>	CBr <sub>4</sub> 【登録済】	CCl <sub>4</sub> 【登録済】	CF <sub>4</sub> 【登録済】	GeBr <sub>4</sub> 【登録済】
	GeCl <sub>4</sub> 【登録済】	GeH <sub>4</sub> 【登録済】	HfCl <sub>4</sub> 【登録済】	Ni(CO) <sub>4</sub> 【登録済】
	OsO <sub>4</sub> 【登録済】	P <sub>4</sub> 【未登録】	P <sub>4</sub> O <sub>6</sub> 【未登録】	RuF <sub>4</sub> 【登録済】
	SiCl <sub>4</sub> 【登録済】	SiF <sub>4</sub> 【登録済】	SiH <sub>4</sub> 【登録済】	SnCl <sub>4</sub> 【登録済】
	SnH <sub>4</sub> 【登録済】	ThCl <sub>4</sub> 【登録済】	ThF <sub>4</sub> 【登録済】	TiBr <sub>4</sub> 【登録済】
	TiCl <sub>4</sub> 【登録済】	VCl <sub>4</sub> 【登録済】	XeO <sub>4</sub> 【登録済】	ZrCl <sub>4</sub> 【登録済】
	ZrF <sub>4</sub> 【登録済】			
13. O <sub>h</sub>	Cr(CO) <sub>6</sub> 【登録済】	IrF <sub>6</sub> 【登録済】	Mo(CO) <sub>6</sub> 【登録済】	MoF <sub>6</sub> 【登録済】
	NpF <sub>6</sub> 【登録済】	OsF <sub>6</sub> 【登録済】	PuF <sub>6</sub> 【登録済】	ReF <sub>6</sub> 【登録済】
	SF <sub>6</sub> 【登録済】	SeF <sub>6</sub> 【登録済】	UF <sub>6</sub> 【登録済】	V(CO) <sub>6</sub> 【登録済】
	W(CO) <sub>6</sub> 【登録済】	WF <sub>6</sub> 【登録済】	XeF <sub>6</sub> 【未登録】	
14. 属する点群なし (C <sub>s</sub> を含む)	BF <sub>2</sub> OH 【未登録】	COCIF 【未登録】	ClOH 【未登録】	
	FOH 【未登録】	FO <sub>2</sub> 【未登録】	FSO 【未登録】	HNCO 【未登録】
	HNCS 【未登録】	HNO 【未登録】	HNO <sub>2</sub> 【未登録】	HNO <sub>3</sub> 【未登録】
	HNSO 【未登録】	HN <sub>3</sub> 【未登録】	HO <sub>2</sub> 【未登録】	HSO 【未登録】
	NClH <sub>2</sub> 【未登録】	NF <sub>2</sub> CN 【未登録】	NH <sub>2</sub> CN 【未登録】	NH <sub>2</sub> F 【未登録】
	NH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> 【未登録】	NH <sub>2</sub> OH 【未登録】	NOCl 【未登録】	NOF 【未登録】
	NsCl 【未登録】	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 【未登録】	O(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 【未登録】	P <sub>2</sub> F <sub>4</sub> 【未登録】
	S(SiH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 【未登録】	S <sub>2</sub> O 【未登録】	SOCl <sub>2</sub> 【未登録】	SOF <sub>2</sub> 【未登録】
	SeOF <sub>2</sub> 【未登録】			

対称性のない分子 (C<sub>s</sub>点群に属する分子を含む) は 32 種類であった. 今回はこのうち, (1)イソシアノン酸(isocyanic acid, HNCO, CAS[75-18-3]), (2)イソチオシアノン酸(isothiocyanic acid, HNCS, CAS[3129-60-6]), (3)ニトロキシル(nitroxyl, HNO, CAS[14332-28-6]), (4)亜硝酸(nitrous acid, HNO<sub>2</sub>, CAS[7782-77-6]), (5)硝酸(nitric acid, HNO<sub>3</sub>, CAS[7697-37-2]), (6)アジ化水素(hydrogen azide, HN<sub>3</sub>, CAS[7782-79-8]), (7)ヒドロペルオキシラジカル(hydroperoxyl radical, HO<sub>2</sub>, CAS[3170-83-0]), (8)モノクロラミン(monochloramine, NClH<sub>2</sub>, CAS[10599-90-3]), (9)ヒドロキシルアミン(hydroxylamine, NH<sub>2</sub>OH, CAS[7803-49-8]), (10)塩化ニトロシル

(nitrosyl chloride, NOCl, CAS[2696-92-6]), (11)フッ化ニトロシル(nitrosyl fluoride, NOF, CAS[7789-25-5]), (12)三酸化二窒素(dinitrogen trioxide, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CAS[10544-73-7]), (13)一酸化二硫黄(disulfur monoxide, S<sub>2</sub>O, CAS[20901-21-7])を eduDV に登録する. これら 13 種類の分子はいずれも C<sub>s</sub> 点群に属しているが, 今回は対称性軌道を使用せずに eduDV で分子軌道計算を行うこととする.

#### 4. f01 の作成

化学便覧[39]に掲載されている分子の構造定数 (原子間距離・角度の情報) から Z 行列[37]を作成した. その後, Open Babel[38]で gzmat 書式を xyz 書式に変換, xyz2f01 で xyz 書式を f01 書式に変換した.

##### 4-1. イソシアン酸(isocyanic acid, HNCO, CAS[75-18-3])

イソシアン酸 (図 1) の構造定数は, 表 1 に示す通りである.

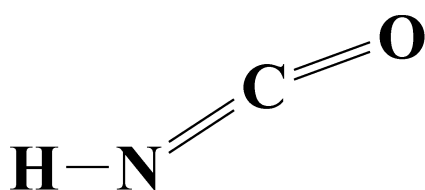


図 1. イソシアン酸  
(O は H に対してトランス)

表 1. イソシアン酸の構造定数

N—H	0.995 Å
N—C	1.214 Å
C—O	1.166 Å
∠HNC	124 °
∠NCO	173 °

イソシアン酸の Z 行列を図 2 に, xyz ファイルを図 3 に, f01 ファイルを図 4 に, VESTA 画像を図 5 に示す.

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 isocyanic acid #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 O 1 ↓
6 N ↓
7 C 1 r1 ↓
8 O 2 r2 1 a1 ↓
9 H 1 r3 2 a2 3 a3 ↓
10 Variables: ↓
11 r1= 1.214 ↓
12 r2= 1.166 ↓
13 r3= 0.995 ↓
14 a1= 173 ↓
15 a2= 124 ↓
16 a3= 180 ↓
17 ↓
    
```

図 2. イソシアン酸の Z 行列

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	6	2	1.21400	0.00000	0.00000	↓
4	8	3	2.37131	0.00000	0.14210	↓
5	1	4	-0.55640	0.00000	-0.82489	↓
6	↓					
7	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1
8	↓					
9	0	Unit	(0: Angstrom 1: Atomic)	↓		
10	0	Spin	(0: Non-spin 1: Spin )	↓		
11	0	M.P.	(0: No 1: Yes )	↓		
12	10000	Sample point	(<100000, = 0 Autoset)	↓		

図 4. イソシアン酸の f01 ファイル

```

1 4 ↓
2 isocyanic acid #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
3 N 0.00000 0.00000 0.00000 ↓
4 C 1.21400 0.00000 0.00000 ↓
5 O 2.37131 0.00000 0.14210 ↓
6 H -0.55640 0.00000 -0.82489 ↓
    
```

図 3. イソシアン酸の xyz ファイル

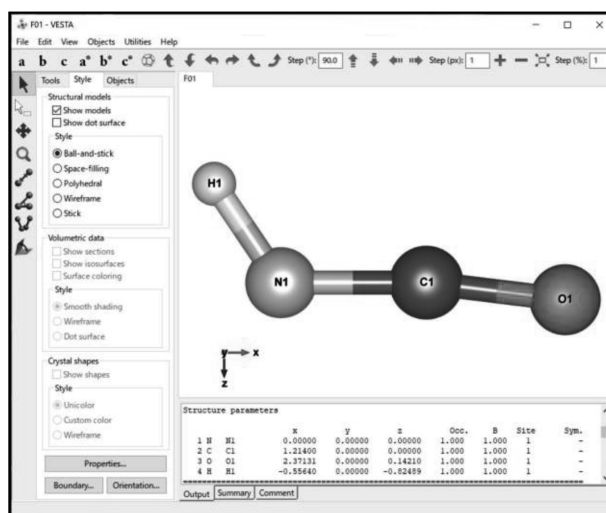


図 5. イソシアン酸の VESTA 画像

### 4-2. イソチオシアン酸(isothiocyanic acid, HNCS, CAS[3129-60-6])

イソチオシアン酸 (図6) の構造定数は、表2に示す通りである。

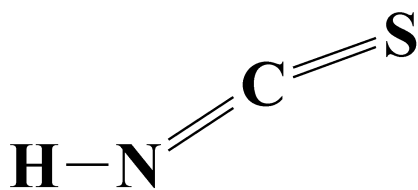


図6. イソチオシアン酸  
(SはHに対してトランス)

表2. イソチオシアン酸の構造定数

N—H	0.993 Å
N—C	1.207 Å
C—S	1.567 Å
∠HNC	132 °
∠NCS	174 °

イソチオシアン酸のZ行列を図7に、xyzファイルを図8に、f01 ファイルを図9に、VESTA 画像を図10に示す。

```

1 #GSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 isothiocyanic acid #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 0 1 ↓
6 N ↓
7 C 1 r1 ↓
8 S 2 r2 1 a1 ↓
9 H 1 r3 2 a2 3 a3 ↓
10 Variables: ↓
11 r1= 1.207 ↓
12 r2= 1.567 ↓
13 r3= 0.993 ↓
14 a1= 174 ↓
15 a2= 132 ↓
16 a3= 180 ↓
17 ↓
    
```

図7. イソチオシアン酸のZ行列

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	6	2	1.20700	0.00000	0.00000	↓
4	16	3	2.76542	0.00000	0.16380	↓
5	1	4	-0.66445	0.00000	-0.73794	↓
6	↓					
7	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1
8	↓					
9	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
10	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin)	↓	
11	0	M.P.	(0: No	1: Yes)	↓	
12	10000	Sample point	(<100000,	= 0 Autose)	↓	

図9. イソチオシアン酸のf01 ファイル

```

1 4 ↓
2 isothiocyanic acid #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
3 N 0.00000 0.00000 0.00000 ↓
4 C 1.20700 0.00000 0.00000 ↓
5 S 2.76542 0.00000 0.16380 ↓
6 H -0.66445 0.00000 -0.73794 ↓
    
```

図8. イソチオシアン酸のxyz ファイル

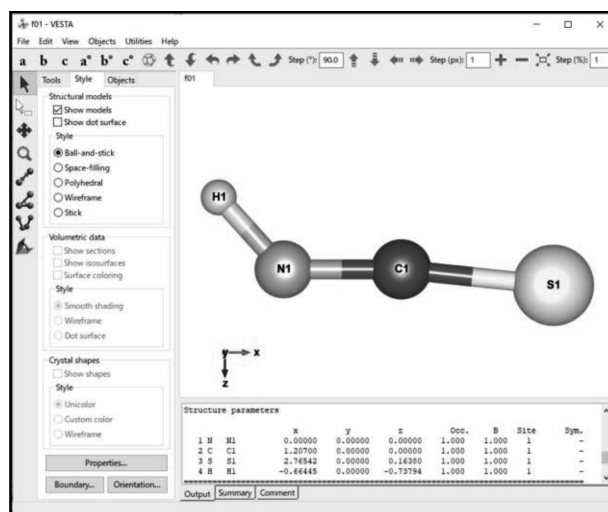


図10. イソチオシアン酸のVESTA 画像

### 4-3. ニトロキシル(nitroxyl, HNO, CAS[14332-28-6])

ニトロキシル (図11) の構造定数は、表3に示す通りである。

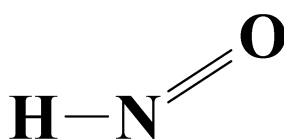


図11. ニトロキシル

表3. ニトロキシルの構造定数

N—H	1.063 Å
N—O	1.212 Å
∠HNO	108.6 °

ニトロキシルの Z 行列を図 1 2 に, xyz ファイルを図 1 3 に, f01 ファイルを図 1 4 に, VESTA 画像を図 1 5 に示す。

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 nitroxyl #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 O 1 ↓
6 H ↓
7 N 1 r1 ↓
8 O 2 r2 1 a1 ↓
9 Variables: ↓
10 r1= 1.063 ↓
11 r2= 1.212 ↓
12 a1= 108.6 ↓
13 ↓
    
```

図 1 2. ニトロキシルの Z 行列

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓
2	1	1	0.0000	0.0000	0.0000	↓
3	7	2	1.06300	0.0000	0.0000	↓
4	8	3	1.44958	0.0000	1.14870	↓
5	↓					
6	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	↓
7	↓					
8	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
9	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin)	↓	
10	0	M.P.	(0: No	1: Yes)	↓	
11	7500	Sample point	(<100000,	= 0 Autoset)	↓	

図 1 4. ニトロキシルの f01 ファイル

```

1 3 ↓
2 nitroxyl #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
3 H 0.0000 0.0000 0.0000 ↓
4 N 1.06300 0.0000 0.0000 ↓
5 O 1.44958 0.0000 1.14870 ↓
    
```

図 1 3. ニトロキシルの xyz ファイル

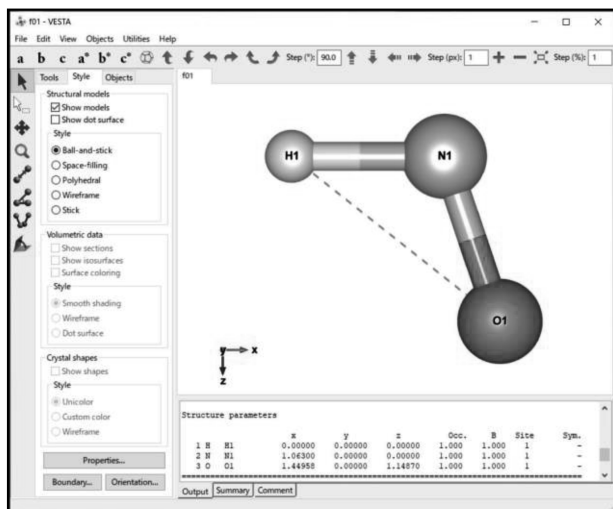


図 1 5. ニトロキシルの VESTA 画像

#### 4-4. 亜硝酸(nitrous acid, HNO<sub>2</sub>, CAS[7782-77-6])

亜硝酸は s-トランス形, s-シス形の二種類がある (図 1 6). それらの構造定数は, 表 4 に示す通りである。

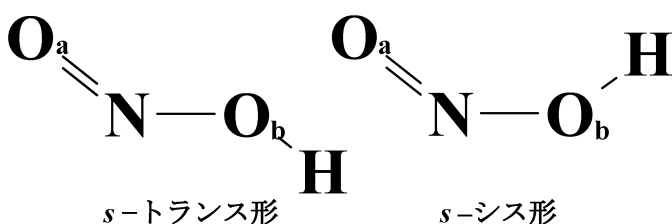


図 1 6. 亜硝酸

表 4. 亜硝酸の構造定数

	s-トランス形	s-シス形
O <sub>b</sub> -H	0.947 Å	0.975 Å
N-O <sub>b</sub>	1.441 Å	1.397 Å
N-O <sub>a</sub>	1.173 Å	1.190 Å
∠O <sub>a</sub> NO <sub>b</sub>	110.5 °	113.5 °
∠NO <sub>b</sub> H	102.1 °	104.4 °

s-トランス形の亜硝酸の Z 行列を図 1 7 に, s-シス形の亜硝酸の Z 行列を図 1 8 に示す。

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 nitrous acid(s-trans) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 O 1 ↓
6 N ↓
7 O 1 r1 ↓
8 H 2 r2 1 a1 ↓
9 O 1 r3 2 a2 3 a3 ↓
10 Variables: ↓
11 r1= 1.441 ↓
12 r2= 0.947 ↓
13 r3= 1.173 ↓
14 a1= 102.1 ↓
15 a2= 110.5 ↓
16 a3= 180 ↓
17 ↓
    
```

図 1 7. s-トランス形の亜硝酸の Z 行列

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 nitrous acid(s-cis) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 O 1 ↓
6 N ↓
7 O 1 r1 ↓
8 H 2 r2 1 a1 ↓
9 O 1 r3 2 a2 3 a3 ↓
10 Variables: ↓
11 r1= 1.397 ↓
12 r2= 0.975 ↓
13 r3= 1.190 ↓
14 a1= 104.4 ↓
15 a2= 113.5 ↓
16 a3= 0 ↓
17 ↓
    
```

図 1 8. s-シス形の亜硝酸の Z 行列



s-トランス形の亜硝酸の xyz ファイルを図 19 に, s-シス形の亜硝酸の xyz ファイルを図 20 に示す。

```

1 4↓
2 nitrous acid(s-trans) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 N      0.00000      0.00000      0.00000↓
4 O      1.44100      0.00000      0.00000↓
5 H      1.63951      0.00000      0.92596↓
6 O      -0.41079      0.00000     -1.09872↓
    
```

図 19. s-トランス形の亜硝酸の xyz ファイル

```

1 4↓
2 nitrous acid(s-cis) #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 N      0.00000      0.00000      0.00000↓
4 O      1.39700      0.00000      0.00000↓
5 H      1.63947      0.00000      0.94437↓
6 O      -0.47451      0.00000      1.09130↓
    
```

図 20. s-シス形の亜硝酸の xyz ファイル

s-トランス形の亜硝酸の f01 ファイルを図 21 に, s-シス形の亜硝酸の f01 ファイルを図 22 に示す。

```

1 | Z ||NEQ|| X || Y || Z |↓
2 | 7 | 1 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000↓
3 | 8 | 2 | 1.44100 | 0.00000 | 0.00000↓
4 | 1 | 3 | 1.63951 | 0.00000 | 0.92596↓
5 | 8 | 4 | -0.41079 | 0.00000 | -1.09872↓
6 |-----|↓
7 |NEQ|| CHG ||U/D|| RD || VD | 1↓
8 |-----|↓
9 | 0 | Unit | (0: Angstrom 1: Atomic)↓
10| 0 | Spin | (0: Non-spin 1: Spin )↓
11| 0 | M.P. | (0: No 1: Yes )↓
12|10000 | Sample point (<100000, = 0 Autoset)↓
    
```

図 21. s-トランス形の亜硝酸の f01 ファイル

```

1 | Z ||NEQ|| X || Y || Z |↓
2 | 7 | 1 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000↓
3 | 8 | 2 | 1.39700 | 0.00000 | 0.00000↓
4 | 1 | 3 | 1.63947 | 0.00000 | 0.94437↓
5 | 8 | 4 | -0.47451 | 0.00000 | 1.09130↓
6 |-----|↓
7 |NEQ|| CHG ||U/D|| RD || VD | 1↓
8 |-----|↓
9 | 0 | Unit | (0: Angstrom 1: Atomic)↓
10| 0 | Spin | (0: Non-spin 1: Spin )↓
11| 0 | M.P. | (0: No 1: Yes )↓
12|10000 | Sample point (<100000, = 0 Autoset)↓
    
```

図 22. s-シス形の亜硝酸の f01 ファイル

s-トランス形の亜硝酸の VESTA 画像を図 23 に, s-シス形の亜硝酸の VESTA 画像を図 24 に示す。

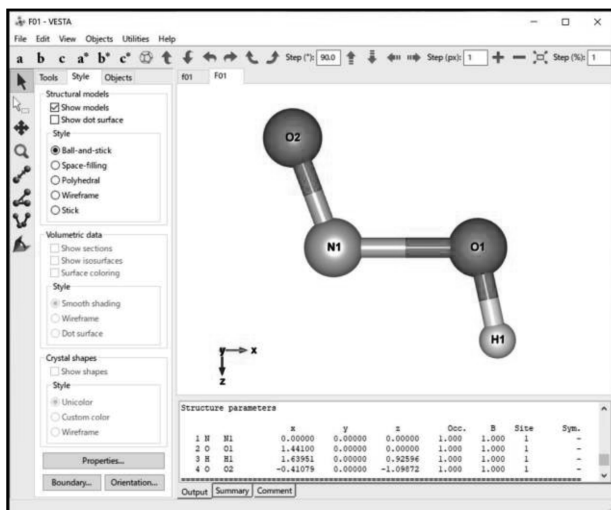


図 23. s-トランス形の亜硝酸の VESTA 画像

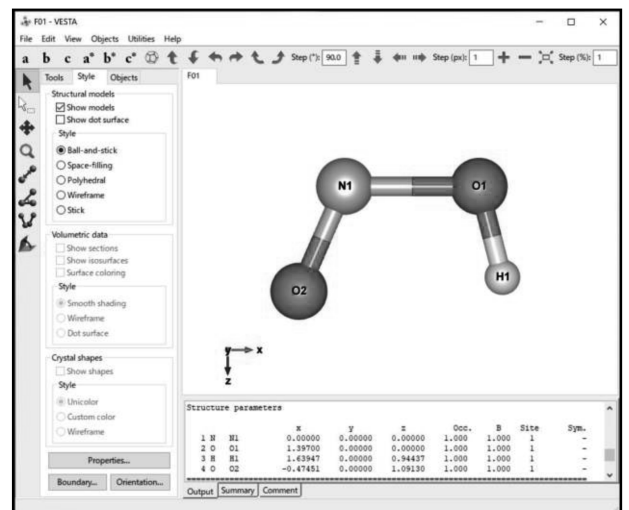


図 24. s-シス形の亜硝酸の VESTA 画像

#### 4-5. 硝酸(nitric acid, HNO<sub>3</sub>, CAS[7697-37-2])

硝酸 (図 25) の構造定数は, 表 5 に示す通りである。

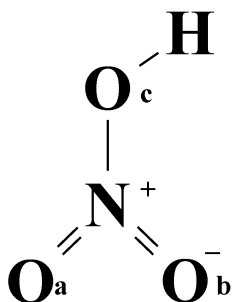


図 25. 硝酸 (平面形)

表 5. 硝酸の構造定数

O <sub>c</sub> —H	0.941 Å
N—O <sub>c</sub>	1.410 Å
N—O <sub>a</sub>	1.198 Å
N—O <sub>b</sub>	1.213 Å
∠HO <sub>c</sub> N	102.6 °
∠O <sub>c</sub> NO <sub>a</sub>	114.1 °
∠O <sub>c</sub> NO <sub>b</sub>	115.7 °



```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004.↓
2 ↓
3 nitric acid #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4 ↓
5 0 1↓
6 N↓
7 0 1 r1↓
8 H 2 r2 1 a1↓
9 0 1 r3 2 a2 3 a3↓
10 0 1 r4 2 a4 3 a5↓
11 Variables:↓
12 r1= 1.410↓
13 r2= 0.941↓
14 r3= 1.198↓
15 r4= 1.213↓
16 a1= 102.6↓
17 a2= 114.1↓
18 a3= 180↓
19 a4= 115.7↓
20 a5= 0↓
21 ↓
    
```

図 2 6. 硝酸の Z 行列

1	Z	NEQ	X	Y	Z
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000↓
3	8	2	1.41000	0.00000	0.00000↓
4	1	3	1.61527	0.00000	0.91834↓
5	8	4	-0.48918	0.00000	-1.09358↓
6	8	5	-0.52603	0.00000	1.09301↓
7					
8	NEQ	CHG	U/D	RD	VD
9	1	1.00000↓			
10	5	-1.00000↓			
11					
12	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓
13	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin )	↓
14	0	M.P.	(0: No	1: Yes )	↓
15	12500	Sample point	(<100000,	= 0 Autoset)	↓

図 2 8. 硝酸の f01 ファイル

硝酸の Z 行列を図 2 6 に, xyz ファイルを図 2 7 に, f01 ファイルを図 2 8 に, VESTA 画像を図 2 9 に示す。

```

1 5↓
2 nitric acid #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 N 0 0.00000 0.00000 0.00000↓
4 O 1 1.41000 0.00000 0.00000↓
5 H 1 1.61527 0.00000 0.91834↓
6 O 2 -0.48918 0.00000 -1.09358↓
7 O 3 -0.52603 0.00000 1.09301↓
    
```

図 2 7. 硝酸の xyz ファイル

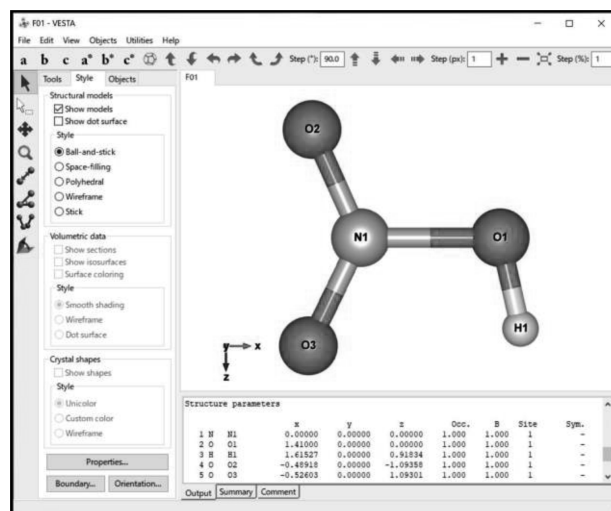


図 2 9. 硝酸の VESTA 画像

4-6. アジ化水素(hydrogen azide, HN<sub>3</sub>, CAS[7782-79-8])

アジ化水素 (図 3 0) の構造定数を表 6 に示す。Z 行列を図 3 1 に, xyz ファイルを図 3 2 に示す。

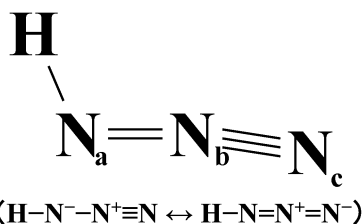


図 3 0. アジ化水素 (トランス形)

表 6. アジ化水素の構造定数

H—N <sub>a</sub>	1.02 Å
N <sub>a</sub> —N <sub>b</sub>	1.243 Å
N <sub>b</sub> —N <sub>c</sub>	1.134 Å
∠HN <sub>a</sub> N <sub>b</sub>	109 °
∠N <sub>a</sub> N <sub>b</sub> N <sub>c</sub>	171 °

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004.↓
2 ↓
3 hydrogen azide #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4 ↓
5 0 1↓
6 N↓
7 N 1 r1↓
8 N 2 r2 1 a1↓
9 H 1 r3 2 a2 3 a3↓
10 Variables:↓
11 r1= 1.243↓
12 r2= 1.134↓
13 r3= 1.02↓
14 a1= 171↓
15 a2= 109↓
16 a3= 180↓
17 ↓
    
```

図 3 1. アジ化水素の Z 行列

```

1 4↓
2 hydrogen azide #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 N 0 0.00000 0.00000 0.00000↓
4 N 1 1.24300 0.00000 0.00000↓
5 N 2 2.36304 0.00000 0.17740↓
6 H 1 -0.33208 0.00000 -0.96443↓
    
```

図 3 2. アジ化水素の xyz ファイル

アジ化水素の f01 ファイルを図 3 3 に、VESTA 画像を図 3 4 に示す。

1	Z	NEQ	X	Y	Z	
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	7	2	1.24300	0.00000	0.00000	↓
4	7	3	2.36304	0.00000	0.17740	↓
5	1	4	-0.33208	0.00000	-0.96443	↓
6	↓					
7	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1
8	↓					
9	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
10	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin )	↓	
11	0	M.P.	(0: No	1: Yes )	↓	
12	10000	Sample point	(<100000, = 0 Autoset)↓			

図 3 3. アジ化水素の f01 ファイル

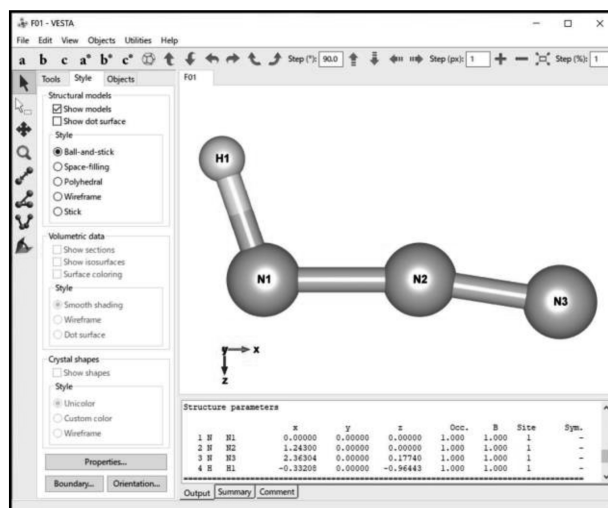


図 3 4. アジ化水素の VESTA 画像

4-7. ヒドロペルオキシラジカル(hydroperoxyl radical, HO<sub>2</sub>, CAS[3170-83-0])

ヒドロペルオキシラジカル (図 3 5) の構造定数は、表 7 に示す通りである。

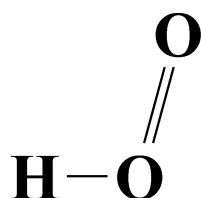


図 3 5. ヒドロペルオキシラジカル

表 7. ヒドロペルオキシラジカルの構造定数

O—H	0.971 Å
O—O	1.3305 Å
∠HOO	104.3 °

ヒドロペルオキシラジカルの Z 行列を図 3 6 に、xyz ファイルを図 3 7 に、f01 ファイルを図 3 8 に、VESTA 画像を図 3 9 に示す。

1	#CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004.↓
2	↓
3	hydroperoxyl radical #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4	↓
5	0 1↓
6	H↓
7	0 1 r1↓
8	0 2 r2 1 a1↓
9	Variables:↓
10	r1= 0.971↓
11	r2= 1.3305↓
12	a1= 104.3↓
13	↓

図 3 6. ヒドロペルオキシラジカルの Z 行列

1	3↓
2	hydroperoxyl radical #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3	H 0.00000 0.00000 0.00000↓
4	O 0.97100 0.00000 0.00000↓
5	O 1.29963 0.00000 1.28928↓

図 3 7. ヒドロペルオキシラジカルの xyz ファイル

1	Z	NEQ	X	Y	Z	
2	1	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	8	2	0.97100	0.00000	0.00000	↓
4	8	3	1.29963	0.00000	1.28928	↓
5	↓					
6	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1
7	↓					
8	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
9	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin )	↓	
10	0	M.P.	(0: No	1: Yes )	↓	
11	7500	Sample point	(<100000, = 0 Autoset)↓			

図 3 8. ヒドロペルオキシラジカルの f01 ファイル

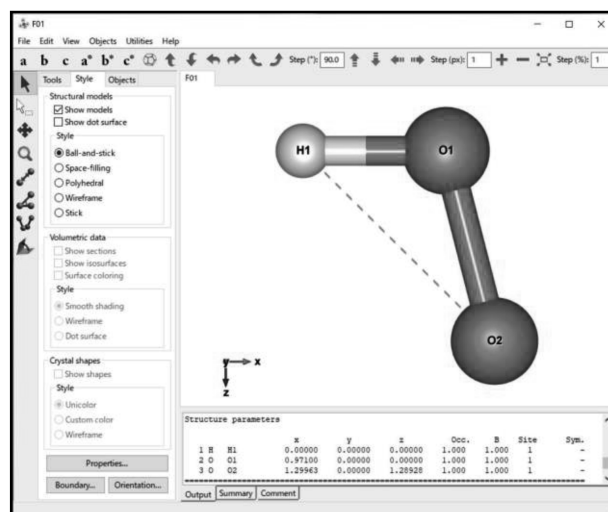


図 3 9. ヒドロペルオキシラジカルの VESTA 画像

4-8. モノクロラミン(monochloramine, NClH<sub>2</sub>, CAS[10599-90-3])

モノクロラミン (図 4 0) の構造定数を表 8 に示す.

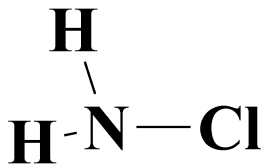


図 4 0. モノクロラミン

表 8. モノクロラミンの構造定数

N-H	1.017 Å
N-Cl	1.748 Å
∠HNCl	103.7 °
∠HNH	107 °

2つの平面, ΔH-N-Cl のなす角度 (二面角) は,

$$2 \left( 90 - \cos^{-1} \left( \frac{1.017 \sin \left( \frac{107}{2} \right)}{1.017 \cos \left( 90 - (180 - 103.7) \right)} \right) \right) = 111.6645433$$

と算出した.

モノクロラミンの Z 行列を図 4 1 に, xyz ファイルを図 4 2 に, f01 ファイルを図 4 3 に, VESTA 画像を図 4 4 に示す.

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 monochloramine #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 0 1 ↓
6 N ↓
7 Cl 1 r1 ↓
8 H 1 r2 2 a1 ↓
9 H 1 r2 2 a1 3 a2 ↓
10 Variables: ↓
11 r1= 1.748 ↓
12 r2= 1.017 ↓
13 a1= 103.7 ↓
14 a2= 111.6645433 ↓
    
```

図 4 1. モノクロラミンの Z 行列

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	17	2	1.74800	0.00000	0.00000	↓
4	1	3	-0.24086	0.00000	-0.98807	↓
5	1	4	-0.24086	-0.91827	0.36477	↓
6	↓					
7	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1 ↓
8	↓					
9	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
10	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin)	↓	
11	0	M.P.	(0: No	1: Yes)	↓	
12	10000	Sample point	(<100000, = 0 Autoset) ↓			

図 4 3. モノクロラミンの f01 ファイル

```

1 4 ↓
2 monochloramine #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
3 N 0.00000 0.00000 0.00000 ↓
4 Cl 1.74800 0.00000 0.00000 ↓
5 H -0.24086 0.00000 -0.98807 ↓
6 H -0.24086 -0.91827 0.36477 ↓
    
```

図 4 2. モノクロラミンの xyz ファイル

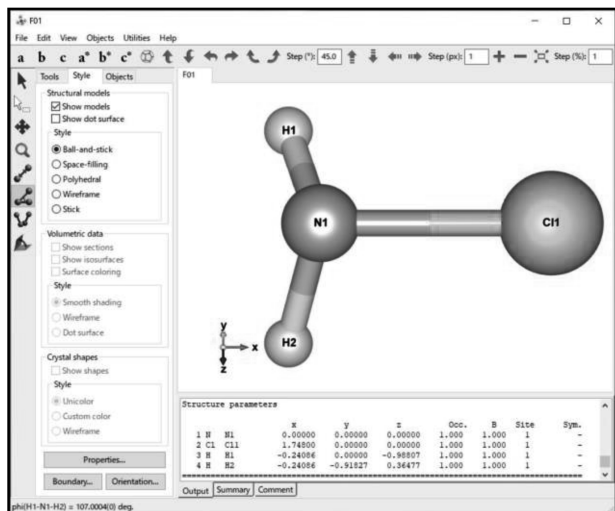


図 4 4. モノクロラミンの VESTA 画像

4-9. ヒドロキシルアミン(hydroxylamine, NH<sub>2</sub>OH, CAS[7803-49-8])

ヒドロキシルアミン (図 4 5) の構造定数を表 9 に示す.

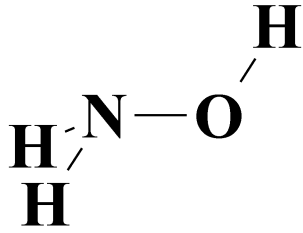


図 4 5. ヒドロキシルアミン  
(H-N-H の二等分線と O-H は  
トランスの位置にある)

表 9. ヒドロキシルアミンの構造定数

N-H	1.02 Å
N-O	1.453 Å
O-H	0.962 Å
∠HNH	107 °
∠HNO	103.3 °
∠NOH	101.4 °

2つの平面, ΔH-N-O のなす角度 (二面角) は,

$$2 \left( 90 - \cos^{-1} \left( \frac{1.02 \sin \left( \frac{107}{2} \right)}{1.02 \cos \left( 90 - (180 - 103.3) \right)} \right) \right) = 111.3823359$$

と算出した.

ヒドロキシルアミンの Z 行列を図 4 6 に, xyz ファイルを図 4 7 に, f01 ファイルを図 4 8 に, VESTA 画像を図 4 9 に示す.

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 hydroxylamine #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 ↓
5 0 1 ↓
6 N ↓
7 O 1 r1 ↓
8 H 1 r2 2 a1 ↓
9 H 1 r2 2 a1 3 a2 ↓
10 X 1 r3 3 a3 4 a4 ↓
11 H 2 r4 1 a5 5 a6 ↓
12 Variables: ↓
13 r1= 1.453 ↓
14 r2= 1.02 ↓
15 r3= 1 ↓
16 r4= 0.962 ↓
17 a1= 103.3 ↓
18 a2= 111.3823359 ↓
19 a3= 53.5 ↓
20 a4= 0 ↓
21 a5= 101.4 ↓
22 a6= 180 ↓
23 ↓
    
```

図 4 6. ヒドロキシルアミンの Z 行列

```

1 5 ↓
2 hydroxylamine #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
3 N 0.00000 0.00000 0.00000 ↓
4 O 1.45300 0.00000 0.00000 ↓
5 H -0.23465 0.00000 -0.99264 ↓
6 H -0.23465 -0.92432 0.36191 ↓
7 H 1.64315 0.77895 0.53154 ↓
    
```

図 4 7. ヒドロキシルアミンの xyz ファイル

```

1 | Z || NEQ || X || Y || Z || ↓
2 | 7 | 1 | 0.00000 | 0.00000 | 0.00000 ↓
3 | 8 | 2 | 1.45300 | 0.00000 | 0.00000 ↓
4 | 1 | 3 | -0.23465 | 0.00000 | -0.99264 ↓
5 | 1 | 4 | -0.23465 | -0.92432 | 0.36191 ↓
6 | 1 | 5 | 1.64315 | 0.77895 | 0.53154 ↓
7 | ↓
8 | NEQ || CHG || U/D || RD || VD || 1 ↓
9 | ↓
10 | 0 | Unit | (0: Angstrom 1: Atomic) ↓
11 | 0 | Spin | (0: Non-spin 1: Spin ) ↓
12 | 0 | M.P. | (0: No 1: Yes ) ↓
13 | 12500 | Sample point (<100000, = 0 Autose) ↓
    
```

図 4 8. ヒドロキシルアミンの f01 ファイル

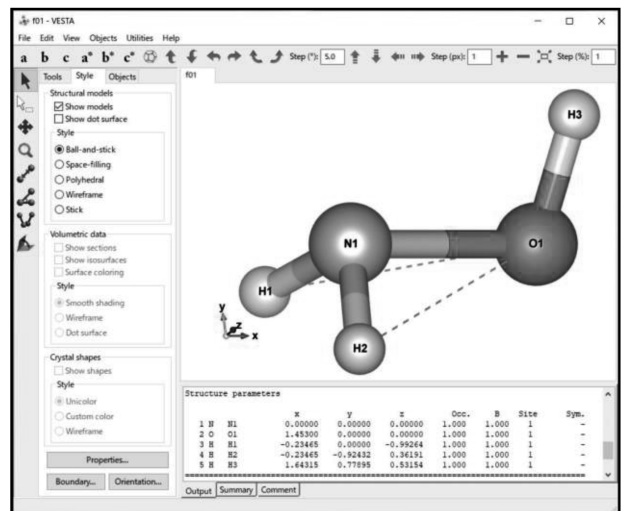


図 4 9. ヒドロキシルアミンの VESTA 画像

4-10. 塩化ニトロシル(nitrosyl chloride, NOCl, CAS[2696-92-6])

塩化ニトロシル (図 5 0) の構造定数は, 表 1 0 に示す通りである.

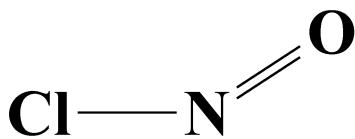


図 5 0. 塩化ニトロシル

塩化ニトロシルの Z 行列を図 5 1 に, xyz ファイルを図 5 2 に, f01 ファイルを図 5 3 に, VESTA 画像を図 5 4 に示す.

```

1 | #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 | ↓
3 | nitrosyl chloride #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
4 | ↓
5 | 0 1 ↓
6 | Cl ↓
7 | N 1 r1 ↓
8 | 0 2 r2 1 a1 ↓
9 | Variables: ↓
10 | r1= 1.9745 ↓
11 | r2= 1.1336 ↓
12 | a1= 113.32 ↓
13 | ↓
    
```

図 5 1. 塩化ニトロシルの Z 行列

1	Z	NEQ	X	Y	Z
2	17	1	0.00000	0.00000	0.00000
3	7	2	1.97450	0.00000	0.00000
4	8	3	2.42325	0.00000	1.04099
5	↓				
6	NEQ	CHG	U/D	RD	VD
7	↓				
8	0	Unit	(0: Angstrom 1: Atomic)	↓	
9	0	Spin	(0: Non-spin 1: Spin)	↓	
10	0	M.P.	(0: No 1: Yes)	↓	
11	7500	Sample point	(<100000, = 0 Autoset)	↓	

図 5 3. 塩化ニトロシルの f01 ファイル

```

1 | 3 ↓
2 | nitrosyl chloride #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.) ↓
3 | Cl 0.00000 0.00000 0.00000 ↓
4 | N 1.97450 0.00000 0.00000 ↓
5 | O 2.42325 0.00000 1.04099 ↓
    
```

図 5 2. 塩化ニトロシルの xyz ファイル

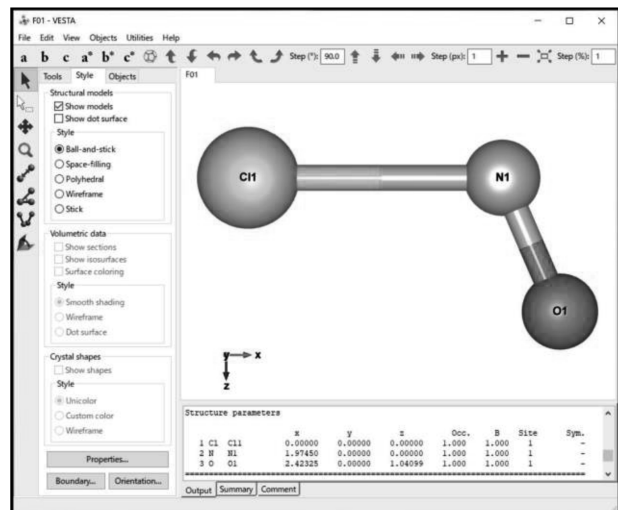


図 5 4. 塩化ニトロシルの VESTA 画像

4-11. フッ化ニトロシル(nitrosyl fluoride, NOF, CAS[7789-25-5])

フッ化ニトロシル (図 5 5) の構造定数は, 表 1 1 に示す通りである.

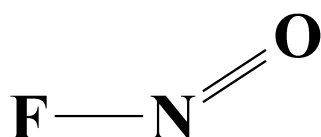


図 5 5. フッ化ニトロシル

フッ化ニトロシルの Z 行列を図 5 6 に, xyz ファイルを図 5 7 に, f01 ファイルを図 5 8 に, VESTA 画像を図 5 9 に示す.

表 1 1. フッ化ニトロシルの構造定数

O—N	1.1315 Å
N—F	1.5167 Å
∠FNO	109.92 °

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004.↓
2 ↓
3 nitrosyl fluoride #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4 ↓
5 0 1↓
6 F↓
7 N 1 r1↓
8 0 2 r2 1 a1↓
9 Variables:↓
10 r1= 1.5167↓
11 r2= 1.1315↓
12 a1= 109.92↓
13 ↓
    
```

図 5 6. フッ化ニトロシルの Z 行列

```

1 | Z | |NEQ| | X | | Y | | Z | ↓
2 | 9 | 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 ↓
3 | 7 | 2 | 1.51670 | 0.0000 | 0.0000 ↓
4 | 8 | 3 | 1.90221 | 0.0000 | 1.06380 ↓
5 | | | | | | | ↓
6 |NEQ| | CHG | |U/D| | RD | | VD | 1 ↓
7 | | | | | | | ↓
8 | 0 | Unit | (0: Angstrom 1: Atomic) ↓
9 | 0 | Spin | (0: Non-spin 1: Spin ) ↓
10 | 0 | M.P. | (0: No 1: Yes ) ↓
11 | 7500 | Sample point (<100000, = 0 Autoset) ↓
    
```

図 5 8. フッ化ニトロシルの f01 ファイル

```

1 3↓
2 nitrosyl fluoride #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 F 0.00000 0.00000 0.00000↓
4 N 1.51670 0.00000 0.00000↓
5 O 1.90221 0.00000 1.06380↓
    
```

図 5 7. フッ化ニトロシルの xyz ファイル

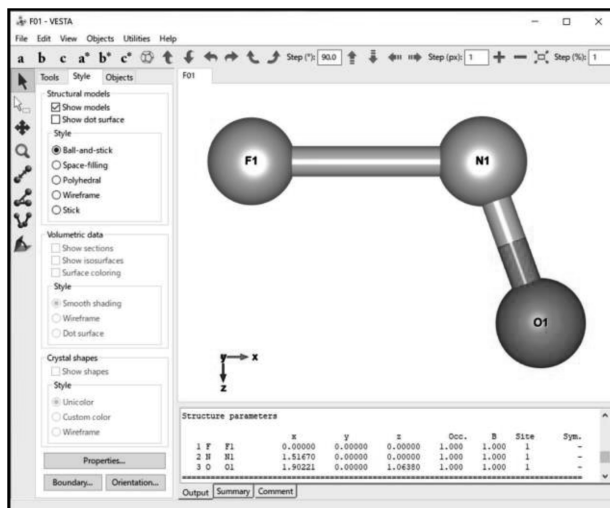


図 5 9. フッ化ニトロシルの VESTA 画像

4-12. 三酸化二窒素(dinitrogen trioxide, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CAS[10544-73-7])

三酸化二窒素 (図 6 0) の構造定数は、表 1 2 に示す通りである。

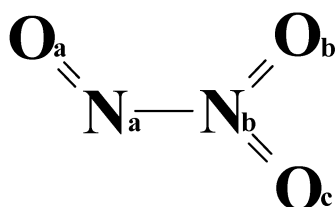


図 6 0. 三酸化二窒素

表 1 2. 三酸化二窒素の構造定数

$N_a - N_b$	1.864 Å
$N_a - O_a$	1.142 Å
$N_b - O_b$	1.202 Å
$N_b - O_c$	1.217 Å
$\angle O_a N_a N_b$	105.1 °
$\angle N_a N_b O_b$	112.7 °
$\angle N_a N_b O_c$	117.5 °

三酸化二窒素の Z 行列を図 6 1 に、xyz ファイルを図 6 2 に示す。

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004.↓
2 ↓
3 dinitrogen trioxide #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4 ↓
5 0 1↓
6 N↓
7 N 1 r1↓
8 0 2 r2 1 a1↓
9 0 1 r3 2 a2 3 a3↓
10 0 2 r4 1 a4 4 a5↓
11 Variables:↓
12 r1= 1.864↓
13 r2= 1.202↓
14 r3= 1.142↓
15 r4= 1.217↓
16 a1= 112.7↓
17 a2= 105.1↓
18 a3= 0↓
19 a4= 117.5↓
20 a5= 180↓
21 ↓
    
```

図 6 1. 三酸化二窒素の Z 行列

```

1 5↓
2 dinitrogen trioxide #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 N 0.00000 0.00000 0.00000↓
4 N 1.86400 0.00000 0.00000↓
5 O 2.32786 0.00000 1.10889↓
6 O -0.29750 0.00000 1.10257↓
7 O 2.42595 -0.00000 -1.07949↓
    
```

図 6 2. 三酸化二窒素の xyz ファイル



三酸化二窒素の f01 ファイルを図 6 3 に、VESTA 画像を図 6 4 に示す。

```

1 | Z ||NEQ|| X || Y || Z ||↓
2 | 7 | 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000↓
3 | 7 | 2 | 1.86400 | 0.0000 | 0.0000↓
4 | 8 | 3 | 2.32786 | 0.0000 | 1.10889↓
5 | 8 | 4 | -0.29750 | 0.0000 | 1.10257↓
6 | 8 | 5 | 2.42595 | 0.0000 | -1.07949↓
7 |-----|-----|-----|-----|-----|-----|
8 |NEQ|| CHG ||U/D|| RD || VD | 1↓
9 |-----|-----|-----|-----|-----|-----|
10 | 0 | Unit | (0: Angstrom 1: Atomic)↓
11 | 0 | Spin | (0: Non-spin 1: Spin )↓
12 | 0 | M.P. | (0: No 1: Yes )↓
13 |12500 | Sample point (<100000, = 0 Autoset)↓
    
```

図 6 3. 三酸化二窒素の f01 ファイル

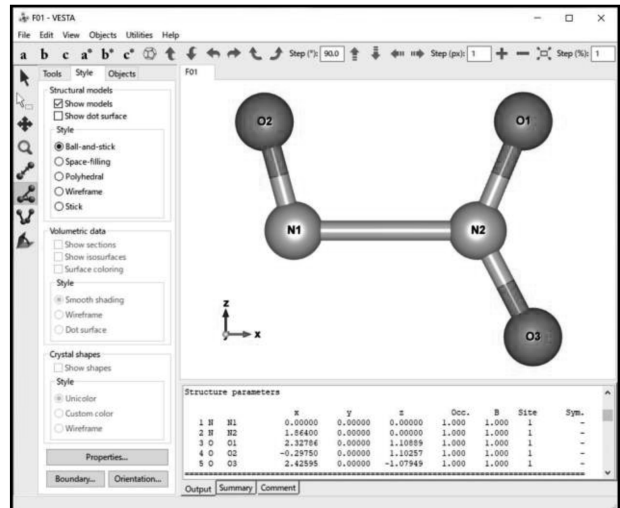


図 6 4. 三酸化二窒素の VESTA 画像

#### 4-13. 一酸化二硫黄(disulfur monoxide, S<sub>2</sub>O, CAS[20901-21-7])

一酸化二硫黄 (図 6 5) の構造定数は、表 1 3 に示す通りである。

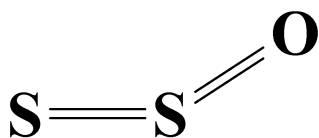


図 6 5. 一酸化二硫黄

表 1 3. 一酸化二硫黄の構造定数

S—S	1.8842 Å
S—O	1.4562 Å
∠SSO	117.88 °

一酸化二硫黄の Z 行列を図 6 6 に、xyz ファイルを図 6 7 に、f01 ファイルを図 6 8 に、VESTA 画像を図 6 9 に示す。

```

1 #CSJ, Handbook of Chemistry: Pure Chemistry, 5th ed. maruzen 2004. ↓
2 ↓
3 disulfur monoxide #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
4 ↓
5 0 1↓
6 S↓
7 S 1 r1↓
8 0 2 r2 1 a1↓
9 Variables:↓
10 r1= 1.8842↓
11 r2= 1.4562↓
12 a1= 117.88↓
13 ↓
    
```

図 6 6. 一酸化二硫黄の Z 行列

```

1 3↓
2 disulfur monoxide #eduDV(Genta Sakane, Okayama Univ. Sci.)↓
3 S 0.0000 0.0000 0.0000↓
4 S 1.88420 0.00000 0.00000↓
5 O 2.56515 0.00000 1.28718↓
    
```

図 6 7. 一酸化二硫黄の xyz ファイル

```

1 | Z ||NEQ|| X || Y || Z ||↓
2 | 16 | 1 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000↓
3 | 16 | 2 | 1.88420 | 0.0000 | 0.0000↓
4 | 8 | 3 | 2.56515 | 0.0000 | 1.28718↓
5 |-----|-----|-----|-----|-----|
6 |NEQ|| CHG ||U/D|| RD || VD | 1↓
7 |-----|-----|-----|-----|-----|
8 | 0 | Unit | (0: Angstrom 1: Atomic)↓
9 | 0 | Spin | (0: Non-spin 1: Spin )↓
10 | 0 | M.P. | (0: No 1: Yes )↓
11 | 7500 | Sample point (<100000, = 0 Autoset)↓
    
```

図 6 8. 一酸化二硫黄の f01 ファイル

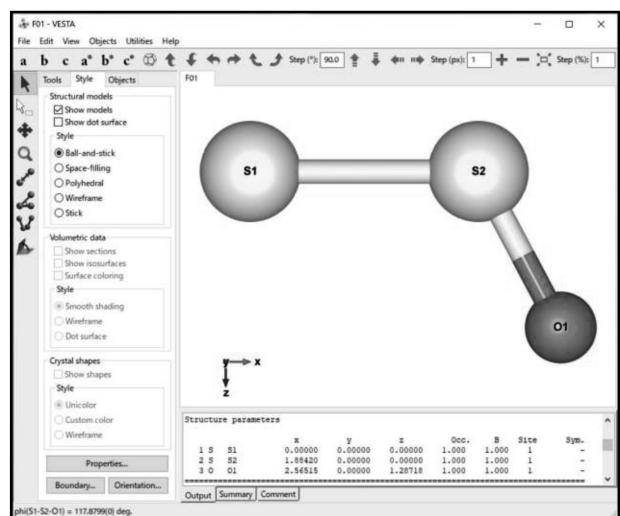


図 6 9. 一酸化二硫黄の VESTA 画像

## 5. eduDV メニューの改変

対称性軌道を使わない分子軌道計算を eduDV[1-18]に組み込むため、以下のファイルを改変、もしくは新規作成した。

### 5-1. eduDV.mac

```

1 $s = searchbuffer:↓
2 #f = searchoption:↓
3 ↓
4 menu↓
5 "01. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (二原子分子) ...",↓
6 "02. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (単体および無機分子) ...",↓
7 "03. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (有機化合物) ...",↓
8 "04. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (錯体) ...",↓
9 "05. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (有機金属化合物) ...",↓
10 "06. 点群で分子を選択 (構造定数自動入力) ...",↓
11 "07. 点群で分子を選択 (構造定数会話式手入力) ...",↓
12 "08. 孤立原子 (情報自動入力) ...",↓
13 "09. 孤立原子 (情報会話式手入力) ...",↓
14 "10. 孤立イオン (情報自動入力) ...",↓
15 "11. 孤立イオン (情報会話式手入力) ...",↓
16 :↓
17 if(result=1)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥01menu.mac":↓
18 else if(result=2)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02menu.mac":↓
19 else if(result=3)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥03menu.mac":↓
20 else if(result=4)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥04menu.mac":↓
21 else if(result=5)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥05menu.mac":↓
22 else if(result=6)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥06menu.mac":↓
23 else if(result=7)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥07menu.mac":↓
24 else if(result=8)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥08menu.mac":↓
25 else if(result=9)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥09menu.mac":↓
26 else if(result=10)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥10menu.mac":↓
27 else if(result=11)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥11menu.mac":↓
28 setsearch $s, #f:↓
29 :↓

```

図 70. eduDV.mac (秀丸エディタマクロ)

昨年度の報告[13]で計画したとおり、eduDV のトップメニューを改変した。eduDV.mac を図 70 に、秀丸エディタ[33]で eduDV.mac を実行した画面を図 71 に示す。

01. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (二原子分子) ...
02. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (単体および無機分子) ...
03. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (有機化合物) ...
04. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (錯体) ...
05. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (有機金属化合物) ...
06. 点群で分子を選択 (構造定数自動入力) ...
07. 点群で分子を選択 (構造定数会話式手入力) ...
08. 孤立原子 (情報自動入力) ...
09. 孤立原子 (情報会話式手入力) ...
10. 孤立イオン (情報自動入力) ...
11. 孤立イオン (情報会話式手入力) ...

図 71. eduDV のトップメニュー

### 5-2. 02menu.mac

```

1 $s = searchbuffer:↓
2 #f = searchoption:↓
3 ↓
4 menu↓
5 "02-001. イソシアン酸(isocyanic acid, HNCO, CAS[75-18-3])",↓
6 "02-002. イソチオシアン酸(isothiocyanic acid, HNCS, CAS[3129-60-6])",↓
7 "02-003. ニトロキシル(nitroxyl, HNO, CAS[14332-28-6])",↓
8 "02-004. 亜硝酸(nitrous acid, HNO2, CAS[7782-77-6])",↓
9 "02-005. 硝酸(nitric acid, HNO3, CAS[7697-37-2])",↓
10 "02-006. アジ化水素(hydrogen azide, HN3, CAS[7782-79-8])",↓
11 "02-007. ヒドロペルオキシラジカル(hydroperoxyl radical, HO2, CAS[3170-83-0])",↓
12 "02-008. モノクロラミン(monochloramine, NClH2, CAS[10599-90-3])",↓
13 "02-009. ヒドロキシルアミン(hydroxylamine, NH2OH, CAS[7803-49-8])",↓
14 "02-010. 塩化ニトロシル(nitrosyl chloride, NOCl, CAS[2696-92-6])",↓
15 "02-011. フッ化ニトロシル(nitrosyl fluoride, NOF, CAS[7789-25-5])",↓
16 "02-012. 三酸化二窒素(dinitrogen trioxide, N2O3, CAS[10544-73-7])",↓
17 "02-013. 一酸化二硫黄(disulfur monoxide, S2O, CAS[20901-21-7])",↓
18 "【次の頁へ】",↓
19 :↓
20 if(result=1)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-001.mac":↓
21 else if(result=2)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-002.mac":↓
22 else if(result=3)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-003.mac":↓
23 else if(result=4)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-004.mac":↓
24 else if(result=5)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-005.mac":↓
25 else if(result=6)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-006.mac":↓
26 else if(result=7)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-007.mac":↓
27 else if(result=8)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-008.mac":↓
28 else if(result=9)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-009.mac":↓
29 else if(result=10)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-010.mac":↓
30 else if(result=11)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-011.mac":↓
31 else if(result=12)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-012.mac":↓
32 else if(result=13)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02-013.mac":↓
33 else if(result=14)execmacro macrodir + "¥¥eduDV¥¥02menu-2.mac":↓
34 setsearch $s, #f:↓
35 endmacro:↓

```

図 72. 02menu.mac (秀丸エディタマクロ)

図 71 のトップメニューの「02. 化合物名 (化学式) で分子を選択 (単体および無機分子) ...」をクリックすると、02menu.mac が実行される。02menu.mac を図 72 に、実行画面を図 73 に示す。

- 02-001. イソシアン酸(isocyanic acid, HNCO, CAS[75-18-3])
- 02-002. イソチオシアン酸(isothiocyanic acid, HNCS, CAS[3129-60-6])
- 02-003. ニトロキシル(nitroxyl, HNO, CAS[14332-28-6])
- 02-004. 亜硝酸(nitrous acid, HNO2, CAS[7782-77-6])
- 02-005. 硝酸(nitric acid, HNO3, CAS[7697-37-2])
- 02-006. アジ化水素(hydrogen azide, HN3, CAS[7782-79-8])
- 02-007. ヒドロペルオキシラジカル(hydroperoxyl radical, HO2, CAS[3170-83-0])
- 02-008. モノクロラミン(monochloramine, NClH2, CAS[10599-90-3])
- 02-009. ヒドロキシルアミン(hydroxylamine, NH2OH, CAS[7803-49-8])
- 02-010. 塩化ニトロシル(nitrosyl chloride, NOCl, CAS[2696-92-6])
- 02-011. フッ化ニトロシル(nitrosyl fluoride, NOF, CAS[7789-25-5])
- 02-012. 三酸化二窒素(dinitrogen trioxide, N2O3, CAS[10544-73-7])
- 02-013. 一酸化二硫黄(disulfur monoxide, S2O, CAS[20901-21-7])
- 【次の頁へ】

図 73. 02menu.mac 実行画面

### 5-3. 02-009.mac

図 73 の画面で「02-009. ヒドロキシルアミン(hydroxylamine, NH<sub>2</sub>OH, CAS[7803-49-8])」をクリックすると、02-009.mac が実行される。02-009.mac を図 74 に、実行画面を図 75 に示す。



```

1 $s = searchbuffer:↓
2 #f = searchoption:↓
3 ↓
4 menu↓
5 "ノンスピン(Nonspin)版 (通常はこちら)",↓
6 "スピン(Spin Polarization)版 (スピン分極を考慮に入れた計算)",↓
7 ↓
8 if(result=1)execmacro macrodir + "%YeduDV%02-009-n.mac":↓
9 else if(result=2)execmacro macrodir + "%YeduDV%02-009-s.mac":↓
10 setsearch $s, #f:↓
11 endmacro:↓

```

図 7 4. 02-009.mac (秀丸エディタマクロ)

## 5-4. 02-009-n.mac

```

1 $s = searchbuffer:↓
2 #f = searchoption:↓
3 ↓
4 loaddll hidemacdir + "%YDengakuDLL.dll": // 田楽DLLのロード↓
5 if (!result) ↓
6 message "DengakuDLL.dllをロードできませんでした。":↓
7 endmacro:↓
8 ↓
9 $path_dvdir = getenv("dvdir"):↓
10 $dirname = "02-001_" + year + month + day + hour + minute + second:↓
11 if (!dllfunc("MKDIR", "/p" + $path_dvdir + "%YCALC%" + $dirname)) ↓
12 message "新規フォルダの作成に失敗しました。":↓
13 endmacro:↓
14 ↓
15 if (!dllfunc("SETCURDIR", $path_dvdir + "%YCALC%" + $dirname)) ↓
16 message "新規フォルダに移動できませんでした。":↓
17 endmacro:↓
18 ↓
19 //シェルオブジェクトの作成↓
20 #n = createobject("WScript.Shell"):↓
21 if(#n == 0) ↓
22 message "オブジェクトの作成に失敗しました。":↓
23 endmacro:↓
24 ↓
25 //カレントフォルダの変更↓
26 setpropstr #n, "CurrentDirectory", $path_dvdir + "%YCALC%" + $dirname:↓
27 if(!result) ↓
28 message "カレントディレクトリの変更に失敗しました。":↓
29 ↓
30 runsync2 $path_dvdir + "%YEXEC%MENU-N.BAT 02 009": // menu-n 02 009 の実行↓
31 readonlyopenfile "02-009_time.txt":↓
32 openfile "f06z":↓
33 openfile "f26":↓
34 readonlyopenfile "bllist.out":↓
35 readonlyopenfile "f08e":↓
36 readonlyopenfile "F08E.hlgap":↓
37 readonlyopenfile "F08E.hlgaps":↓
38 readonlyopenfile "f08p":↓
39 readonlyopenfile "F08P_S":↓
40 readonlyopenfile "i08":↓
41 readonlyopenfile "bn8":↓
42 openfile "f01":↓
43 setsearch $s, #f:↓
44 endmacro:↓

```

図 7 6. 02-009-n.mac (秀丸エディタマクロ)

## 5-5. menu-n.bat, menu-s.bat

図 7 6 の 02-009-n.mac の 30 行目で、menu-n.bat が実行される。この時、二つの引数が menu-n.bat に渡される。

## menu-n.bat 02 009

一つ目の引数は図 7 1 のトップメニューのメニュー番号、二つ目の引数は図 7 3 のメニューにおけるメニュー番号である。それぞれの引数は menu-n.bat の中で、%1, %2 として記述して使用できる。

図 7 5 のメニューで「スピン(Spin Polarization)版 (スピン分極を考慮に入れた計算)」をクリックした場合は 02-009-s.mac (本論文に内容は掲載していない) が実行されるが、その 30 行目

runsync2 \$path\_dvdir + "%YEXEC%MENU-S.BAT 02 009"; // menu-s 02 009 の実行では menu-s.bat が実行される。この時も menu-n.bat と同様、二つの引数が渡される。

## menu-s.bat 02 009

図 7 8 に menu-n.bat を示す。

ノンスピン(Nonspin)版 (通常はこちら)  
スピン(Spin Polarization)版 (スピン分極を考慮に入れた計算)

図 7 5. 02-009.mac 実行画面

図 7 5 の画面で「ノンスピン(Nonspin)版 (通常はこちら)」をクリックすると、02-009-n.mac が実行される。02-009-n.mac を図 7 6 に、実行後の秀丸エディタ画面を図 7 7 に示す。

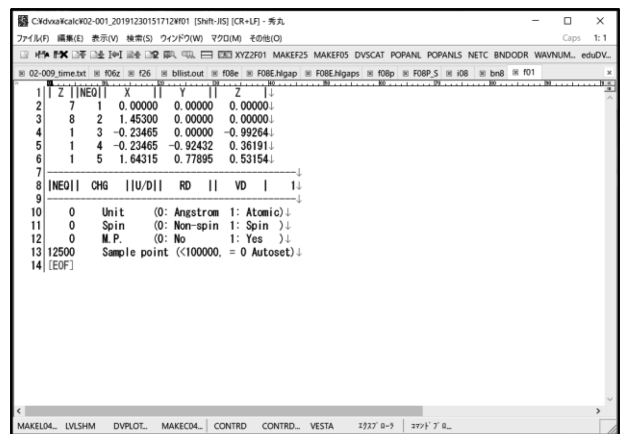


図 7 7. 02-009-n.mac 実行後の秀丸エディタ画面

```

001 @echo off
002 if exist f01 goto err1
003 if exist f25 goto err2
004 copy %dvdир%Ydata%1-%2-n.txt f01
005 call %dvdир%Yexec%makef05scfs
006 call %dvdир%Yexec%Vexistf05
007 if exist F05exist.txt goto fexist
008 goto err3
009 :fexist
010 del F05exist.txt
011 echo *****
012 echo          d          DDDD  v  v
013 echo          d          D  D  v  v
014 echo          eee        ddd  u  u  D  D  v  v
015 echo          e  e  d  d  u  u  D  D  v  v
016 echo          eeee       d  d  u  u  D  D  v  v
017 echo          e  d  d  u  u  D  D  v  v
018 echo          eeee       ddd  uuu  DDDD  V  V
019 echo *****
020 echo NN  N  ooo  nnnn  S  S  pppp  i  nnnn
021 echo NN  N  o  o  n  n  S  s  p  p  i  i  n  n
022 echo NN  N  o  o  n  n  S  s  p  p  i  i  n  n
023 echo NN  N  o  o  n  n  S  s  p  p  i  i  n  n
024 echo NN  N  o  o  n  n  S  s  p  p  i  i  n  n
025 echo NN  N  o  o  n  n  S  s  p  p  i  i  n  n
026 echo N  N  ooo  n  n  SSS  p  iii  n  n
027 echo *****
028 echo SSS  CCC  A  TTTTT
029 echo S  S  C  C  A  A  T  sss  t  aaaa  r  rr  t
030 echo S  C  A  A  T  s  s  ttttt  a  rr  r  ttttt
031 echo S  C  A  A  T  s  t  aaaa  r  t
032 echo S  C  C  A  A  T  s  t  a  a  r  t
033 echo S  S  C  C  A  A  T  s  s  t  t  a  a  r  t  t
034 echo SSS  CCC  A  A  T  sss  t  aa  a  r  t
035 echo *****
036 echo [%1-%2-Nonspin DV-Xalpha(SCAT) start] > %1-%2_time.txt
037 time < %dvdир%Ydata%return.key | find " " >> %1-%2_time.txt
038 goto scatrun
039 :scatrun
040 call %dvdир%Yexec%Vdvsat
041 if exist converge.bat goto del1
042 goto cont1
043 :del1
044 del converge.bat
045 goto cont1
046 :cont1
047 if exist convd.txt goto del2
048 goto cont2
049 :del2
050 del convd.txt
051 goto cont2
052 :cont2
053 if exist notconv.txt goto del3
054 goto cont3
055 :del3
056 del notconv.txt
057 goto cont3
058 :cont3
059 call %dvdир%Yexec%Vcnvchk150
060 call converge.bat
061 if exist convd.txt goto cont4
062 if exist notconv.txt goto cont4
063 del converge.bat
064 goto scatrun
065 :cont4
066 echo [%1-%2-Nonspin DV-Xalpha(SCAT) end] >> %1-%2_time.txt
067 time < %dvdир%Ydata%return.key | find " " >> %1-%2_time.txt
068 echo *****
069 echo SSS  CCC  A  TTTTT
070 echo S  S  C  C  A  A  T  nnnn  d
071 echo S  C  A  A  T  eee  n  n  dddd
072 echo S  C  A  A  T  e  e  n  n  d  d
073 echo S  C  C  A  A  T  eeee  n  n  d  d
074 echo S  S  C  C  A  A  T  e  n  n  d  d
075 echo SSS  CCC  A  A  T  eeee  n  n  dddd
076 echo *****
077 del converge.bat
078 echo *****
079 echo CCC  OOO  NN  N  TTTTT  RRRR  DDDD  A  L  L
080 echo C  C  O  O  NN  N  T  R  R  D  D  A  A  L  L
081 echo C  O  O  NN  N  T  R  R  D  D  A  A  L  L
082 echo C  O  O  NN  N  T  RRRR  D  D  A  A  L  L
083 echo C  C  O  O  NN  N  T  R  R  D  D  A  A  L  L
084 echo C  C  O  O  NN  N  T  R  R  D  D  A  A  L  L
085 echo CCC  OOO  N  N  T  R  R  DDDD  A  A  LLLLL  LLLLL
086 echo *****
087 call %dvdир%Yexec%Vcontrdall
088 dir/w *.sca
089 echo *****
090 echo NN  N  EEEEE  TTTTT  CCC
091 echo NN  N  E  T  C  C
092 echo N  N  E  T  C  C
093 echo N  N  EEEE  T  C  C
094 echo N  NN  E  T  C  C
095 echo N  NN  E  T  C  C
096 echo N  N  EEEEE  T  CCC
097 echo *****
098 call %dvdир%Yexec%Vnetc
099 echo *****
100 echo BBBB  NN  N  DDDD  OOO  DDDD  RRRR
101 echo B  B  NN  N  D  D  O  O  D  D  R  R
102 echo B  B  NN  N  D  D  O  O  D  D  R  R
103 echo BBBB  N  N  D  D  O  O  D  D  R  R
104 echo B  B  NN  N  D  D  O  O  D  D  R  R
105 echo B  B  NN  N  D  D  O  O  D  D  R  R
106 echo BBBB  N  N  DDDD  OOO  DDDD  R  R
107 echo *****
108 call %dvdир%Yexec%Vbndodr
109 echo *****
110 echo PPPP  OOO  PPPP  A  NN  N  L  SSS
111 echo P  P  O  O  P  P  A  A  NN  N  L  S  S
112 echo P  P  O  O  P  P  A  A  NN  N  L  S
113 echo PPPP  O  O  PPPP  A  A  NN  N  L  S
114 echo P  O  O  P  AAAAA  NN  N  L  S
115 echo P  O  O  P  A  A  NN  L  S  S
116 echo P  OOO  P  A  A  NN  LLLLL  SSS
117 echo *****
118 call %dvdир%Yexec%Vpopanls

```

図 7 8. menu-n.bat

5-6. 02-009-n.txt, 02-009-s.txt

図 7 8 の menu-n.bat の 4 行目が実行されると、02-009-n.txt が f01 にコピーされる。

```
copy %dvdир%Ydata%1-%2-n.txt f01
```

ここで%1 は 02, %2 は 009 である。02-009-n.txt を図 7 9 に、02-009-s.txt を図 8 0 に示す。

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	8	2	1.45300	0.00000	0.00000	↓
4	1	3	-0.23465	0.00000	-0.99264	↓
5	1	4	-0.23465	-0.92432	0.36191	↓
6	1	5	1.64315	0.77895	0.53154	↓
7	↓					
8	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1↓
9	↓					
10	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
11	0	Spin	(0: Non-spin	1: Spin)	↓	
12	0	M.P.	(0: No	1: Yes)	↓	
13	12500	Sample point (<100000, = 0 Autoset)↓				

図 7 9. 02-009-n.txt

1	Z	NEQ	X	Y	Z	↓
2	7	1	0.00000	0.00000	0.00000	↓
3	8	2	1.45300	0.00000	0.00000	↓
4	1	3	-0.23465	0.00000	-0.99264	↓
5	1	4	-0.23465	-0.92432	0.36191	↓
6	1	5	1.64315	0.77895	0.53154	↓
7	↓					
8	NEQ	CHG	U/D	RD	VD	1↓
9	↓					
10	0	Unit	(0: Angstrom	1: Atomic)	↓	
11	1	Spin	(0: Non-spin	1: Spin)	↓	
12	0	M.P.	(0: No	1: Yes)	↓	
13	12500	Sample point (<100000, = 0 Autoset)↓				

図 8 0. 02-009-s.txt

02-009-n.txt (図 7 9) の 11 行目では Spin = 0 となっているのに対し, 02-009-s.txt (図 8 0) の 11 行目では Spin = 1 となっている。

## 6. おわりに

化学便覧[39]に掲載されている分子の構造定数より, 13 種類の無機分子の原子座標を計算し, eduDV[1-18]に組み込んだ。筆者らは本学理学部化学科, 理学部応用物理学科, 理学部生物化学科, 理学部臨床生命科学科, 理学部動物学科, 生物地球学部生物地球学科の「化学基礎実験」, および本学工学部電気電子システム学科, 工学部知能機械工学科, 工学部工学プロジェクトコースの「化学実験」を担当しているが, これらの実験科目の中で, 今回組み込んだ 13 種類の無機分子のうちのいくつかを, 学生が実際に取り扱っている[41]。

### (1) 実験テーマ: 金属と強酸, 強塩基との反応

実験内容: 亜鉛または銅が入った試験管に希硝酸または濃硝酸を加えると反応する。

eduDV 登録: 硝酸(nitric acid, HNO<sub>3</sub>, CAS[7697-37-2])

### (2) 実験テーマ: 第 3 属陽イオンの反応と系統的分離確認法 (陽イオンの系統分離)

実験内容: Fe<sup>3+</sup>を含む溶液にチオシアン酸アンモニウムを加えると, 色が血赤色になる。

eduDV 登録: イソチオシアン酸(isothiocyanic acid, HNCS, CAS[3129-60-6])

### (3) 実験テーマ: o-フェナントロリンを用いる鉄(II)イオン Fe<sup>2+</sup>の定量 (吸光光度法分析)

実験内容: Fe<sup>2+</sup>を含む溶液に, 塩酸ヒドロキシルアミン水溶液, o-フェナントロリン水溶液, 酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を加え, 分光光度計で λ = 510 nm の吸光度を測定し, 検量線により Fe<sup>2+</sup>の濃度を決定する。

eduDV 登録: ヒドロキシルアミン(hydroxylamine, NH<sub>2</sub>OH, CAS[7803-49-8])

将来的には「化学基礎実験」, 「化学実験」の実験テーマの一つとして「分子の量子化学計算」を取り上げること検討している。本学情報処理センターのパソコン実習室のすべてのパソコンには eduDV がインストールしてあり, 実験科目でも利用できる。実験科目で実際に取り扱った試薬の分子を, 学生自ら eduDV で電子状態計算することにより, 分子レベルで試薬の性質が理解できる可能性がある。

## 参考文献・URL

[1] 坂根弦太, “DV-Xα分子軌道計算プログラムと三次元可視化システム VENUS の大学基礎化学教育での活用”, 日本教育情報学会第 22 回年会 (岡山) 論文集, 2D3, 198-199 (2006).

[2] 坂根弦太, 小和田善之, “教育用 F01・F25 準備システム eduDV と錯体計算用 F05 準備システム

- MAKEF05SCFS”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational  $X\alpha$* , **20**(1&2), 247-251 (2007).
- [3] 門馬綱一, 泉富士夫, 坂根弦太, “3次元可視化システム VESTA と DV- $X\alpha$ 法計算支援環境の開発”, *Bulletin of the Society for Discrete Variational  $X\alpha$* , **20**(1&2), 252-253 (2007).
- [4] Genta Sakane, Koichi Momma, Fujio Izumi, “Building of an Integrated Assistance Environment for the DV- $X\alpha$  Method”, 7<sup>th</sup> Award for Distinguished Contributions, Memorial Award Lecture, *Bulletin of the Society for Discrete Variational  $X\alpha$* , **21**(1&2), 13-17 (2008).
- [5] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **31**, 9-17 (2010).
- [6] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (2)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **32**, 11-36 (2011).
- [7] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (3)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **33**, 1-31 (2012).
- [8] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (4)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **34**, 1-37 (2013).
- [9] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (5)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **35**, 1-32 (2014).
- [10] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (6)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **36**, 1-18 (2015).
- [11] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (7)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **37**, 1-16 (2016).
- [12] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (8)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **38**, 1-20 (2017).
- [13] 坂根弦太, “教育用分子軌道計算システム eduDV の開発 (9)”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **39**, 1-20 (2018).
- [14] 坂根弦太, “化学が大好きな高校生・大学生のみなさんへ, 分子軌道計算を今すぐ始めよう!, 教科書に出てくる原子, 分子, 錯体の楽しい電子状態計算~パソコンで簡単に始められる周期表の全元素を対象とした分子軌道計算~, <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/fun/index.html#edudv>”
- [15] 坂根弦太, “はじめての DV- $X\alpha$ 法分子軌道計算支援環境-タブエディタ (秀丸エディタ) 上で使う DV- $X\alpha$ 法計算支援環境利用の手引き-”, 1-176 (2018), <http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/HidemaruDV/HidemaruDV.pdf>
- [16] 坂根弦太, “人材育成のための授業紹介, 化学, 教育用分子軌道計算システム eduDV を利用した電子についての基礎化学教育”, *JUCE Journal (大学教育と情報)*, **18** (4), 15 (2010), [http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03\\_03.html](http://www.juce.jp/LINK/journal/1002/03_03.html)
- [17] 足立裕彦, 小笠原一禎, 小和田善之, 坂根弦太, 水野正隆, “新版 はじめての電子状態計算 -DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門-”, 三共出版 2017 年.
- [18] 아다치 히로히코, 오가사와라 카즈요시, 코와다 요시유키, 사카네 겐타, 미즈노 마사타카, 역자: 김양수, 김영민, 송호준, 조덕용, “신판 처음 배우는 전자상태 계산 (DV- $X\alpha$  분자궤도법 입문)”, 전북대학교출판문화원 (全北大学出版文化院), 2019 年.
- [19] Hirohiko Adachi, Masaru Tsukada, Chikatoshi Satoko, “Discrete variational  $X\alpha$  cluster calculations. I. Application to metal clusters”, *Journal of the Physical Society of Japan*, **45**(3), 875-883 (1978).

- [20] 足立裕彦, “量子材料化学入門—DV- $X\alpha$ 法からのアプローチ”, 三共出版 1991 年.
- [21] 早藤貴範, 今永俊治, 木村仁史編, 岩沢美佐子, 足立裕彦 共著, “DV- $X\alpha$ 法による電子状態計算—そのプログラムと解説—”, 三共出版 1996 年.
- [22] 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎, “金属材料の量子化学と量子合金設計”, 三共出版 1997 年.
- [23] 足立裕彦, 田中功, “量子材料学の初歩”, 三共出版 1998 年.
- [24] 足立裕彦監修, 小和田善之, 田中功, 中松博英, 水野正隆 共著, “はじめての電子状態計算—DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門—”, 三共出版 1998 年.
- [25] 足立裕彦, “量子材料化学の基礎”, 三共出版 2017 年.
- [26] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 法による不完全キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_3\text{X}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  (X = O, S) の電子状態”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **14**, 65-69 (1993).
- [27] 坂根弦太, “混合金属クラスター錯体の分子軌道計算—DV- $X\alpha$ 法による $[\text{Mo}_3\text{MS}_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$  (M = Fe, Ni) の電子状態の計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **15**, 51-60 (1994).
- [28] 坂根弦太, “硫黄架橋キューバン型モリブデンクラスター錯体 $[\text{Mo}_4\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{n+}$  (n = 4, 5, 6) の電子状態”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **16**, 79-85 (1995).
- [29] 坂根弦太, “モリブデン錯体の DV- $X\alpha$ 計算におけるパラメーターの効果”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **17**, 35-38 (1996).
- [30] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 法による X 線光電子スペクトル計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **18**, 11-16 (1997).
- [31] 坂根弦太, “DV- $X\alpha$ 法による $[\text{MoCl}_6]^{3-}$ の電子状態計算”, *岡山理科大学情報処理センター研究報告*, **19**, 27-37 (1998).
- [32] “新版 はじめての電子状態計算—DV- $X\alpha$ 分子軌道計算への入門—”,  
ダウンロード・ページ, GUI 版 dvscat プログラム(Windows 専用), Version 2.04,  
[http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/dvxa\\_assistance\\_environment\\_2.html](http://www.chem.ous.ac.jp/~gsakane/dvxa_assistance_environment_2.html)
- [33] 有限会社サイト一企画, “秀まるおのホームページ”, ソフトウェア, 秀丸エディタ,  
<http://hide.maruo.co.jp/software/hidemaru.html>
- [34] 泉富士夫, “泉 富士夫の粉末回折情報館”, 3D Visualization System VENUS,  
11.1.2 The assistance environment for the DV-X $\alpha$  method,  
[http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#assistance\\_environment](http://fujioizumi.verse.jp/visualization/VENUS.html#assistance_environment)
- [35] Koichi Momma, Fujio Izumi, “VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data”, *Journal of Applied Crystallography*, **44**(6), 1272-1276 (2011),  
<http://dx.doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [36] 門馬綱一, “JP-Mineral”, Software, VENUS system, VESTA(Visualization for Electronic and Structural Analysis), [http://www.geocities.jp/kmo\\_mma/crystal/jp/vesta.html](http://www.geocities.jp/kmo_mma/crystal/jp/vesta.html)
- [37] Tim Clark 著, 大澤映二, 田辺和俊, 水野正城, 杉江正昭 共訳, “計算化学ガイドブック—3 大分子計算プログラムの解説”, 丸善 1988 年.
- [38] Open Babel: The Open Source Chemistry Toolbox, [http://openbabel.org/wiki/Main\\_Page](http://openbabel.org/wiki/Main_Page)
- [39] 日本化学会編, “改定 5 版 化学便覧 基礎編 II”, 丸善 2004 年.
- [40] Open Watcom, version 2, <http://open-watcom.github.io/open-watcom/>
- [41] 佐藤幸子, 青木宏之, 高原周一, 坂根弦太, “岡山理科大学 理科教育センター 化学実験—手引きと演習— 第 10 版”, 岡山理科大学 理科教育センター 化学系 2018 年.



# Love dynamical model with delay

Yoshihiro Hamaya <sup>1)</sup> and Shiho Takagi <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Department of Information Science, Okayama University of Science  
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

E-mail: *hamaya@mis.ous.ac.jp*

<sup>2)</sup>Global Education Development Center, Okayama University of Science  
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

E-mail: *takagi@ped.ous.ac.jp*

## Abstract

A sufficient condition for the asymptotic stability of the equilibrium point of a system, which appear as a model for couple of the love affair with time delay, are obtained by applying the technique of linearization method, Hopf-bifurcation and Liapunov functionals.

## 1 Introduction

In a pioneering paper [19] and a famous book [20], Strogatz considered a simple pedagogical model describing a love affair. He treated harmonic oscillation phenomena using a topic that is already on the minds of many college students, which is the time evolution of a love affair between a couple. Later, Sprott [18] proposed more realistic nonlinear triangle models for love dynamics [cf. 5, 10]. Moreover, Rinaldi who is an authority in this area, has studied several types of models describing love affairs and published many papers [cf. 11-16]. On the other hand, we study the effect of time delay on the nonlinear dynamical model describing a love affair between two individuals.

In this paper, we consider the following delay differential equation

$$\begin{aligned} \frac{dR(t)}{dt} &= -d_R R(t) + f(J(t - \tau_2)) + \gamma_1 A_2, \\ \frac{dJ(t)}{dt} &= -d_J J(t) + r_J R(t - \tau_1) + \gamma_2 A_1 \quad t > 0, \end{aligned} \quad (1)$$

where we denote measures of the love of individuals  $R(t)$  and  $J(t)$  for the partner by  $J(t)$  and  $R(t)$  at time  $t$  (like a Romeo's love or hate if negative for Juliet at time  $t$  and like Juliet's love for Romeo). The parameter  $d_R$  and  $d_J$  are the respective decay rates in the forgetting coefficient. The  $r_J$  is the return rates for  $R(t)$  and it describes the direct effect of his love on

the partner  $J(t)$ .  $A_1, A_2$  are constant coefficients reflecting the appeal of Romeo and Juliet, respectively and  $\gamma_1$  is Romeo's reaction rate to Juliet's appeal and  $\gamma_2$  is reaction of Juliet to Romeo's appeal.  $\tau_1 \geq 0$  and  $\tau_2 \geq 0$  are nonnegative delay terms. Since  $R(t)$  and  $J(t)$  are each emotions at time  $t$ , naturally, it later seeks for the conditions that the solution  $(R(t), J(t))$  of equation (1) exists, whenever the initial date is given and all coefficients are positive numbers. To do this, we assume the monotone bounded and continuously differentiable function  $f(J)$ .

Equation (1) is an extending model of the without delay differential equation

$$\begin{aligned}\frac{dR(t)}{dt} &= -d_R R(t) + r_R J(t) + \gamma_1 A_2, \\ \frac{dJ(t)}{dt} &= -d_J J(t) + r_J R(t) + \gamma_2 A_1,\end{aligned}\tag{2}$$

which has been proposed by Rinaldi et al. [12] and [16] as a model for the linear system of love dynamics, where  $r_R$  describes the direct effect to her love on the partner  $R(t)$ . Next, we introduce another differential model of love with delay;

$$\begin{aligned}\frac{dR(t)}{dt} &= -d_R R(t) + H_1(J(t - \tau)) + \gamma_1 A_2, \\ \frac{dJ(t)}{dt} &= -d_J J(t) + H_2(R(t - \tau)) + \gamma_2 A_1,\end{aligned}\tag{3}$$

proposed by Liao and Ran [8] and Son and Park [17], where  $H_i(x)$ , ( $i = 1, 2$ ) are the functions with same delay  $\tau$ . To consider more reality love regime than ordinary differential system (2), they investigate that the stable equilibrium point is destabilized for a delay larger than a threshold value and then bifurcates to a limit cycle via a Hopf bifurcation when Romeo is secure and Juliet is non-secure. Our first goal is to investigate the asymptotic stability of equilibrium points of 2-dimensional dynamics of Romeo and Juliet in the multiple equilibrium case. The second case we take up concerns the romantic real style of Romeo and Juliet with time delays.

All result in this paper is based on our paper [7], which is included proofs of after Theorem 1-4.

We can show that the existence of solution  $(R(t), J(t))$  is guaranteed for equation (1) whenever the initial conditions are bounded continuous functions;

$$\begin{aligned}R(s) &= \phi_1(s) & \text{for} & & -\tau_1 \leq s \leq 0, \\ \text{and} & & & & \\ J(s) &= \phi_2(s) & \text{for} & & -\tau_2 \leq s \leq 0,\end{aligned}\tag{4}$$

where  $\phi_i(s) \in C([- \tau_i, 0], R)$  (in short,  $C$ ) and  $\phi_i(0) \geq 0$  for  $i = 1, 2$ . Here, Banach space  $C(I, R)$  is the set of all continuous functions mapping  $I$  into  $R$  with supremum norm defined by  $|\cdot|_C$  (in short,  $|\cdot|$ ), where  $|\phi| = \sup_{s \in [-r, 0]} |\phi(s)|$ ,  $\phi \in C$ .

## 2 Stability criteria of equilibrium points

In this section we study the stability of equilibrium points of equation (1). We have the equilibrium point  $E^* = E^*(R^*, J^*)$  of equation (1), where

$$\begin{aligned} R^* &= \frac{d_J J^* - \gamma_2 A_1}{r_J} \quad \text{and} \\ f(J^*) &= d_R R^* - \gamma_1 A_2 = \frac{d_R d_J J^* - d_R \gamma_2 A_1 - r_J \gamma_1 A_2}{r_J}. \end{aligned}$$

We investigate the stability of the equilibrium point  $E^* = E^*(R^*, J^*)$  by linearization. Let

$$\begin{aligned} R(t) &= R^* + x(t), \\ J(t) &= J^* + y(t), \end{aligned}$$

where  $x(t)$  and  $y(t)$  are small perturbations. Then, the linearized form of the equation (1) about the equilibrium point  $E^*$  is writing  $x(t), y(t)$  for  $\dot{x}(t)$  and  $\dot{y}(t)$ .

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= -d_R x(t) + f'(J^*) y(t - \tau_2), \\ \dot{y}(t) &= -d_J y(t) + r_J x(t - \tau_1). \end{aligned} \tag{5}$$

**Remark 1.** We consider  $f(J)$  are particular forms by taken as two cases: for some odd integer  $l \geq 1$ ,

$$\begin{aligned} (H_1) \quad f(J) &= \frac{r_R J^l}{K + J^l} \quad \text{for } J \geq 0, \\ f(J) &= \frac{r_R J^l}{K - J^l} \quad \text{for } J < 0, \end{aligned}$$

and

$$(H_2) \quad f(J) = r_R \tanh\left(\frac{J}{J_0}\right),$$

where  $K > 0$  is a real number and  $J_0$  is the concentration parameters related to the switching of the love individual by a Juliet's love function  $J(t)$ . For  $l = 1$ , the function  $f$  in  $(H_1)$  is considered by [11] and the function  $f$  of  $(H_2)$  is treated in [1]. It seems that  $(H_2)$  is a more adjust



condition than  $(H_1)$  as situation of love affairs. So, in this paper, we mainly employ the condition  $(H_2)$ .

In the case where  $(H_1)$  and  $(H_2)$ , respectively,  $J^*$  is given by the solution of the equation

$$(J^*)^{l+1} - \frac{r_R r_J}{d_R d_J} (J^*)^l + K J^* - \frac{K A}{d_R d_J} = 0$$

and

$$\tanh\left(\frac{J^*}{J_0}\right) - \frac{d_R d_J}{r_R r_J} J^* + \frac{A}{r_R r_J} = 0,$$

where  $A = d_R \gamma_2 A_1 + r_J \gamma_1 A_2$ . In equation (5), the case where each assumption  $(H_1)$  and  $(H_2)$ , we have

$$f'(J^*) = \frac{K l r_R (J^*)^{l-1}}{(K + (J^*)^l)^2}, \quad (\text{by } H_1)$$

and

$$f'(J^*) = \frac{(r_R/J_0)}{\cos^2 h(J^*/J_0)}, \quad (\text{by } H_2),$$

respectively.

We can show the next theorem by using Routh - Hurwitz theorem [cf. 9, 16 and 20] for the second-order differential equation.

The stability results in this article are the following.

**Theorem 1 (without delay case)** [cf. 16]. Suppose that

$$d_R + d_J > 0 \quad \text{and} \quad d_R d_J > r_J f'(J^*). \quad (6)$$

Then, the equilibrium point  $E^*$  of equation (1) with  $\tau_1 = \tau_2 = 0$  is asymptotically stable.

**Theorem 2 (with delay case).** The necessary and sufficient condition for the asymptotic stability of the equilibrium point  $E^*$  of equation (1) with delay  $\tau > 0$  is the condition (6). Moreover, suppose that

$$d_R > r_J \geq 0 \quad \text{and} \quad d_J > f'(J^*) \geq 0. \quad (7)$$

Then, the equilibrium point  $E^*$  of equation (1) is globally asymptotically stable for  $\tau > 0$ .

**Proof.** To prove the first statement of this theorem, we apply the approach of [Theorem 3.7.3 in 6]. When delays  $\tau_1, \tau_2 \neq 0$ , the characteristic equation associated with (5) can be written as

$$D(\lambda, \tau) = \lambda^2 + a\lambda + b + ce^{-\tau\lambda} = 0, \quad (8)$$

where

$$\begin{aligned} a &= d_R + d_J, \\ b &= d_R d_J \quad \text{and} \\ c &= -r_J f'(J^*), \end{aligned} \tag{9}$$

and  $\tau = \tau_1 + \tau_2$ . It is easy to verify the necessity of the condition (6). For instance, if (6) does not hold then the trivial solution of (5) is not asymptotically stable for  $\tau = 0$ , from the proof of Theorem 1. If a real number  $z$  and a  $\tau \geq 0$  exist such that  $D(iz, \tau) = 0$  then for such  $\tau$ , the characteristic equation (8) has a pair of pure imaginary roots and hence the trivial solution of (5) is not asymptotically stable.

Setting  $\lambda = \mu + i\nu$  in (8) and separating the real and imaginary parts, we get a system of transcendental equations;

$$\mu^2 - \nu^2 + a\mu + b + ce^{-\mu\tau} \cos \nu\tau = 0, \tag{10}$$

$$2\mu\nu + a\nu - ce^{-\mu\tau} \sin \nu\tau = 0. \tag{11}$$

One can write (8) in the form

$$\lambda^2 + a\lambda + w = 0,$$

where  $w = b + ce^{-\lambda\tau}$ . We note that the assumption (7) implies the condition (6) and the converse of this is not true. For any real  $z$ , and  $\tau \geq 0$ , we have

$$D(iz, \tau) = -z^2 + aiz + b + ce^{-iz\tau}.$$

Then, for  $z = 0$ ,  $D(iz, \tau) = b + c \neq 0$  by (6) and (9). For  $z \neq 0$ , let us suppose  $\tau$  varies on the interval  $[0, \frac{2\pi}{|z|}]$  implying that  $|z\tau|$  will vary in  $[0, 2\pi]$ . This means that  $e^{iz\tau}$  will vary over unit circle. Thus we can let for  $z \neq 0$ ,  $z\tau$  to be another independent variable  $\sigma$  (where  $\sigma = -z\tau$ ). We can write

$$\begin{aligned} H(z, \sigma) &= G(z, \sigma) + iK(z, \sigma) \\ &= (-z^2 + b + c \cos \sigma) + i(az + c \sin \sigma). \end{aligned}$$

Thus,

$$G(z, \sigma) = -z^2 + b + c \cos \sigma = 0, \tag{12}$$

$$K(z, \sigma) = az + c \sin \sigma = 0. \tag{13}$$

Here, eliminating  $\sigma$  from (12) and (13), we get

$$U(z) = z^4 + (a^2 - 2b)z^2 + (b^2 - c^2) = 0.$$

A necessary and sufficient condition for  $U(z) = 0$  not to have non-zero real root is  $b^2 - c^2 \geq 0$ , that is,  $b \geq c$  from (6). If  $U(z) = 0$  has non-zero real root, then  $b^2 - c^2 < 0$ . From (12) and (13), we have

$$\tan \sigma = \frac{-az}{z^2 - b}.$$

Then, we obtain the real values of  $\sigma$  which satisfy (12) and (13). Thus, a set of necessary and sufficient condition for the asymptotic stability of the interior equilibrium is  $c < b$ . This completes the proof of local stability of theorem.

Let us next consider the Liapunov functional  $V(t)$ , defined by

$$\begin{aligned} V(t) &= V(t)(x(t), y(t)) \\ &= |x(t)| + |y(t)| + b_2 \int_{t-\tau_1}^t |x(s)| ds + b_1 \int_{t-\tau_2}^t |y(s)| ds \geq 0, \end{aligned}$$

where  $a_1 = -d_R$ ,  $a_2 = -d_J$ ,  $b_1 = f'(J^*)$  and  $b_2 = r_J$ . Calculating the derivative  $\dot{V}(t)$  of  $V(t)$  along the solutions of equation (5), we have

$$\begin{aligned} \dot{V}(t) &= \dot{V}(t)(x(t), y(t)) \\ &= |\dot{x}(t)| + |\dot{y}(t)| - b_2|x(t - \tau_1)| - b_1|y(t - \tau_2)| \\ &\quad + b_2|x(t)| + b_1|y(t)| \\ &\leq (a_1 + b_2)|x(t)| + (a_2 + b_1)|y(t)|. \end{aligned} \tag{14}$$

It follows from (14) that

$$V(t) + (-(a_1 + b_2))|x(t)| + (-(a_2 + b_1))|y(t)| \leq V(0) < \infty.$$

By hypothesis (7),  $a_1 + b_2 < 0$ ,  $a_2 + b_1 < 0$ , and hence it follows from (14) that the functional  $V(t)$  is non increasing for all solutions  $(x(t), y(t))$  of equation (5) and so  $V(t)$  is convergent. Letting  $t \rightarrow \infty$  into (14), we obtain

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \dot{V}(t) = 0 \leq (a_1 + b_2) \lim_{t \rightarrow \infty} |x(t)| + (a_2 + b_3) \lim_{t \rightarrow \infty} |y(t)| \leq 0$$

which implies,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (|x(t)| + |y(t)|) = x^* + y^* = 0,$$

if (7) holds.

Then, this completes the proof of Theorem 2.

**Remark 2.** The above Theorem 1 and 2 hold for the both functions  $(H_1)$  and  $(H_2)$ . This talk is motivated by Das et al.[3], [4] and Hamaya [7], that

is "Study the stability and the existence of almost periodic solutions of the equation (3)", and we also regard Theorem 1, 2 and next Theorem 3, 4 as a partial answer in the affirmative for their research.

For the more complicated equation of (3), [2], [5], [15] and [16] have shown the asymptotic stability of the equilibrium point  $E^*$  under the more complicated conditions using a bifurcation technique and others.

### 3 Estimation for the length of delay to preserve stability and bifurcation results

In this section, we suppose that in the absence of delay  $E^*(R^*, J^*)$  is locally asymptotically stable. This is guaranteed if (6) holds. By continuity of solutions and for sufficiently small  $\tau = \tau_1 + \tau_2 > 0$ , all eigenvalues of (8) have negative real parts provided that no eigenvalue bifurcates from  $+\infty$ , which could happen since this is a retarded delay system. It is then possible to use a criterion of Nyquist which we describe below to estimate the range of  $\tau$  for which  $E^*$  remains asymptotically stable. Here we follow the approach by [3, 4, 6] for such estimation of  $\tau$ . We consider the system (5) and the space of real valued continuous functions defined on  $C[-\tau, \infty)$  satisfying the initial conditions (4).

**Theorem 3.** If

$$d_R + d_J > d_R d_J - r_J f'(J^*) \geq 0, \quad (15)$$

then there exists a  $\tau_+$  given by

$$\tau_+ = \frac{-c + \sqrt{c^2 + 2c\nu_+^2(a - b - c)}}{c\nu_+^2}, \quad \text{where } a - b - c > 0,$$

such that for all  $\tau < \tau_+$ , the equilibrium point  $E^*$  of (5) is locally asymptotically stable.

**Theorem 4.** If we set  $P_2 = (d_R d_J)^2 - [r_J f'(J^*)]^2 < 0$  and if  $E^*$  is unstable for  $\tau = 0$ , then it remains unstable for  $\tau > 0$ . Moreover, if  $P_2 < 0$  and if  $E^*$  is asymptotically stable for  $\tau = 0$ , then it is impossible that it remains stable for all  $\tau > 0$ .

Hence, there exists a  $\hat{\tau} > 0$  such that, for  $\tau < \hat{\tau}$ , the equilibrium point  $E^*$  is asymptotically stable and for  $\tau > \hat{\tau}$ , the equilibrium point  $E^*$  is unstable and moreover, as  $\tau$  increases through  $\hat{\tau}$ ,  $E^*$  bifurcates into small amplitude periodic solutions of Hopf type [5, 17]. The existence of unique  $\hat{\tau}$  is given by

$$\hat{\tau} = \frac{1}{\hat{\nu}} \tan^{-1}\left(\frac{a\hat{\nu}}{\hat{\nu}^2 - b}\right) + \frac{n\pi}{\hat{\nu}}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (16)$$

Our required  $\hat{\tau}$  is given by  $n = 0$  in (16) and hence the Hopf-bifurcation criteria are satisfied.

## 4 Oscillatory criteria

We study the oscillatory behavior of the linearized system (1) involving two distinct delays which are different. But, so far as the author's knowledge goes, there are very few studies on the analysis of oscillation of model with unequal delays. To make the study mathematically tractable, all the delays are assumed to be equal and equal to the 1/2 of the sum of all the delays. From physiological date, it's not psychology, today delay is nearly 28 – 30 hours in [4], from the numerical simulation of the linearized system, it is seen that the pulsated or oscillatory behavior is present, if the individual unequal delay exceed from 5 hours to two days. So, without much loss of generality, we assume that  $\tau_1 = \tau_2 = \tau$ , where  $\tau_i > 5 (i = 1, 2)$ . Then the system (1) can be written as

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= -d_R x(t) + f'(J^*)y(t - \tau), \\ \dot{y}(t) &= -d_J y(t) + r_J x(t - \tau),\end{aligned}\tag{17}$$

where  $d_R > 0, d_J > 0, \tau > 0, f'(J^*) > 0$  and  $r_J > 0$ . We will find a set of sufficient conditions for all bounded solutions of the linearized system (17) to be oscillatory when the system has equal multi delays (cf. [6]). Here we adopt the following definition.

**Definition 1.** A nontrivial vector  $u = \{x(t), y(t)\}^T$  defined on  $[0, \alpha)$ , some  $\alpha > 0$ , is said to be oscillatory, if and only if at least one component of  $x(t)$  has arbitrary large zeros on  $[0, \alpha)$ .

Let us define

$$\begin{aligned}\max\{f'(J^*), r_J, 1\} &= \gamma > 0, \quad \text{and} \\ \max\{-d_R, -d_J\} &= -\tilde{d} < 0.\end{aligned}$$

**Theorem 5.** We assume the following conditions:

$$\begin{aligned}(i) \quad &\gamma > \tilde{d}, \quad \text{and} \\ (ii) \quad &e^{\tau\tilde{d}} < \gamma\tau e.\end{aligned}\tag{18}$$

Then all the bounded solutions of (17) corresponding to continuous initial conditions on  $[-\tau, 0]$  are oscillatory on  $[0, \infty)$ .

**Proof.** Suppose that there exists a solution  $u = \{x(t), y(t)\}^T$  of (17), which is bounded and non oscillatory on  $[0, \infty)$ .

Then, it follows that there exists a  $t^* > 0$  such that no component of  $x(t)$  has a zero for  $t > t^* + \tau$ , and as a consequence, we have

$$\begin{aligned} |\dot{x}(t)| &\geq -d_R|x(t)| + f'(J^*)|y(t - \tau)|, \\ |\dot{y}(t)| &\geq -d_J|y(t)| + r_J|x(t - \tau)|, \quad \text{for } t > t^* + 2\tau. \end{aligned}$$

Let  $u(t) = |x(t)| + |y(t)| > 0$ , for  $t \geq t^* + \tau$ . Thus, we get  $\dot{u}(t) \geq -\tilde{d}u(t) + \gamma u(t - \tau)$  for  $t \geq t^* + 2\tau$ . Now, we consider the scalar delay differential equation

$$\begin{aligned} \dot{v}(t) &= -\tilde{d}v(t) + \gamma v(t - \tau), \quad \text{for } t \geq t^* + 2\tau, \quad \text{with} \\ v(s) &= u(s), \quad s \in [t^*, t^* + \tau]. \end{aligned} \quad (19)$$

Using the comparison theorem in [6], we have

$$u(t) \leq v(t), \quad \text{for } t \geq t^* + 2\tau. \quad (20)$$

We now claim that all bounded solutions of (19) are oscillatory on  $[t^* + 2\tau, \infty)$ . Suppose that this is not the case, then the characteristic equation associated with (19) is given by

$$\lambda = -\tilde{d} + \gamma e^{-\lambda\tau},$$

has a non positive root, we say,  $\lambda^* < 0$  and it follows from (i) of (18) that  $\lambda^* \neq 0$ , then  $\lambda^* < 0$ , and hence, we have

$$|\lambda^*| \geq -\tilde{d} + \gamma e^{|\lambda^*|\tau}.$$

Then,  $|\lambda^*| + \tilde{d} \geq \gamma e^{|\lambda^*|\tau}$ , and by the expansion into series of  $e^X$  for some  $X \in \mathbf{R}$ , it is clear that  $e^{(|\lambda^*| + \tilde{d})\tau - 1} \geq \tau(|\lambda^*| + \tilde{d})$ . Thus, we get

$$1 \geq \frac{\gamma e^{|\lambda^*|\tau}}{|\lambda^*| + \tilde{d}} \geq \gamma\tau e^{1 - \tilde{d}\tau}.$$

The local inequality contradicts (ii) of (18), and hence, our claim regarding the oscillatory nature of  $v$  on  $[0, \infty)$  is valid. Since  $v$  has arbitrarily large zeros by (20), which means that  $u(t) = |x(t)| + |y(t)|$  is oscillatory implying that  $\vec{x}(t)$  is oscillatory, but this is absurd. Since  $\vec{x}(t)$  is taken to be non oscillatory vector. So, there cannot exist a bounded non oscillatory solution of (17) when the conditions (i) and (ii) of (18) hold, and therefore, the proof is complete.

## 5 Examples

We consider concrete examples of the following linearized equation of equation (1)

$$\begin{aligned}\dot{x}(t) &= -ax(t) + by(t - \mu_2), \\ \dot{y}(t) &= cx(t - \mu_1) - dy(t), \quad t > 0,\end{aligned}\tag{21}$$

where, in equation (5),  $d_R = a$ ,  $d_J = d$ ,  $\tau_1 = \mu_1$ ,  $\tau_2 = \mu_2$ ,  $r_J = c$  and  $f'(J^*) = b$ .

(i) We set  $a = 1/2$ ,  $b = 1/3$ ,  $c = 1/3$ ,  $d = 1/2$  and  $\mu_1 = \mu_2 = 2$ . Then,  $d_R = a(= 1/2) > r_J = c(= 1/3) > 0$ , and  $d_J = d(= 1/2) > f'(J^*) = b(= 1/3) > 0$ . Thus, it clear satisfies assumption (7) and  $(H_1)$ . Moreover, we have

$$f(J) = (3/4) \tanh(J) \quad \text{and} \quad E^* = (R^*, J^*) \approx (1.2, 1.0),$$

where

$$f'(J^*) = \frac{(3/4)}{\{\cosh(J^*)\}^2}$$

for  $J_0 \equiv 1$  in  $H_2$ . The initial functions are defined by

$$R(\theta) = \phi_1(\theta) \equiv 1 > 0, \quad \text{and}$$

$$J(\theta) = \phi_2(\theta) \equiv 1 > 0,$$

belong to the  $\phi_i(\theta) \in C[-2, 0]$  for  $i = 1, 2$ .

From our Theorem 2, we can show that for time delay  $\mu_i = 2 > 0$ , the zero solution  $E_0$  of equation (5) is globally asymptotically stable, i. e. the equilibrium pint  $E^*$  of equation (1) is globally asymptotically stable by assumptions (7) and  $(H_2)$ .

(ii) We also set  $a = 1/2$ ,  $b = 1/3$ ,  $c = 1/3$ ,  $d = 1/2$  and  $\mu_1 = 1$   $\mu_2 = 5$ . Then,  $d_R = a(= 1/2) > r_J = c(= 1/3) > 0$ , and  $d_J = d(= 1/2) > f'(J^*) = b(= 1/3) > 0$ . Thus, it satisfies assumption (7) and  $(H_1)$ . We denote the initial functions by

$$R(\theta) = \phi_1(\theta) \equiv 1 > 0, \quad \text{and}$$

$$J(\theta) = \phi_2(\theta) \equiv 1 > 0,$$

belong to the  $\phi_1(\theta) \in C[-1, 0]$  and  $\phi_2(\theta) \in C[-5, 0]$ .

By our Theorem 2, we can show that for time delays  $\mu_1 = 1 > 0$  and  $\mu_2 = 5 > 0$ , the zero solution  $E_0$  of equation (5) is globally asymptotically

stable, i. e. the equilibrium point  $E^*$  of equation (1) is globally asymptotically stable by assumptions (7) and  $(H_2)$ .

Four figures of the final page denote the asymptotic stability of the zero solution of equation (21). Here, we denote measures of the love of individuals,  $x = x(t)$  and  $y = y(t)$  for the partner  $x(t)$  and  $y(t)$  at time  $t$ , and moreover the vertical line is time  $t$ .

The specs of our machine are that  
 System is the Intel(R) Core(TM) i7-6700HQ CPU @2.60Hz, 2.59GHz,  
 RAM is 8.00GB,  
 GPU is Intel (R) HD Graphics 530,  
 OS is the Windows 10, Home, and  
 Soft is Maple version 2017.

## References

- [1] M. Akio and F. Szidarovszky, *Love affairs dynamics with one delay in losing memory or gaining affection* Institute of Economic Research, Chuo University, Tokyo, 260, (2016), 1-23.
- [2] N. Bielczyk, M. Bondnar and U. Forys, *Delay can stabilize: Love affairs Dynamics*, Applied Math. and Computation 219, (2012), 3923-3937.
- [3] P. Das, A. B. Roy and A. Das, *Stability and oscillations of a negative feedback delay model for the control of testosterone secretion*, BioSystems 32, (1994), 61-69.
- [4] P. Das and A. B. Roy, *The role of four regulatory hormones in controlling testicular function in a delay model*, Math. Comput. Modelling 25, No.5 (1997), 101-116.
- [5] W. Deng, X. Liao, T. Dong and B. Zhou, *Hopf bifurcation in a love-triangle model with time delays*, Neurocomputing 260, (2017), 13-24.
- [6] K. Gopalsamy, *Stability and Oscillations in Delay Differential Equations of Population Dynamics*, Kluwer Academics Pub., 1992.
- [7] Y. Hamaya, S. Takagi and K. Saito, *On the love dynamical model with delay*, to appear.



- [8] X. Liao and J. Ran, *Hopf bifurcation in love dynamical models with nonlinear couples and time delays*, Chaos solutions and fractals, 31, (2007), 853-865.
- [9] J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Third Edition, Springer, 2002.
- [10] S. Naoyuki, I. Sinka and M. Taro, *Analysis of mathematical model for divorce*, Research Institute for Mathematical Sciences (RIMS) Koukyuroku, Kyoto University, 1887, (2014), 8-17, Japanese.
- [11] S. Rinaldi, *Laura and Petrarch: An intriguing case of cyclical love dynamics*, SIAM, Journal on Applied Mathematics, 58, (1998), 1205-1221
- [12] S. Rinaldi, *Love dynamics: The case of linear couples*, Applied Mathematics and Computation, 95, (1998), 181-192.
- [13] S. Rinaldi and A. Gragnani, *Love dynamics between secure individuals: A modeling approach*, Nonlinear Dynamics, Psychology and Life Science, 2, (1998), 283-301.
- [14] S. Rinaldi and F. D. Rossa and F. Dercole, *Love and appeal in standard couples*, Inter. J. Bifurcation and Chaos, 20, (2010), 2443-2451.
- [15] S. Rinaldi, F. D. Rossa, and P. Landi, *A mathematical model of "Gone with the Wind"*, Physica, A, 392, (2013), 3231-3239.
- [16] S. Rinaldi, F. D. Rossa, F. Dercole, A. Gragnani and P. Landi, *Modeling Love Dynamics*, World Scientific, World Scientific Series on Nonlinear Science, Series A, 89, 2016.
- [17] W-S Son and Y-J Park, *Time delay effect on the love dynamic model*, preprint arXiv:1108.5786v1, 30 Aug, (2011), 1-8.
- [18] J. Sprott, *Dynamical models of love*, Nonlinear Dynamics, Psychology and Life Science, 8, (2004), 303-314.
- [19] S. Strogatz, *Love affairs and differential equations*, Math. Magazine, 61, (1988), 35.
- [20] S. Strogatz, *Nonlinear Dynamics and Chaos*, MA. Addison-Wesley, (1994).

In the case of (i)

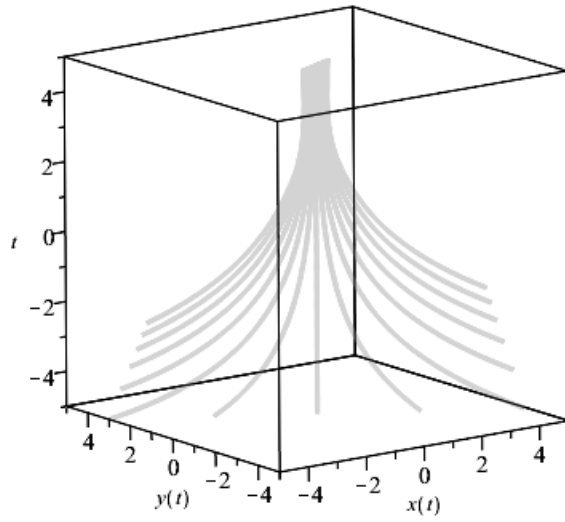


Figure (i-1)

The phase space of (i)

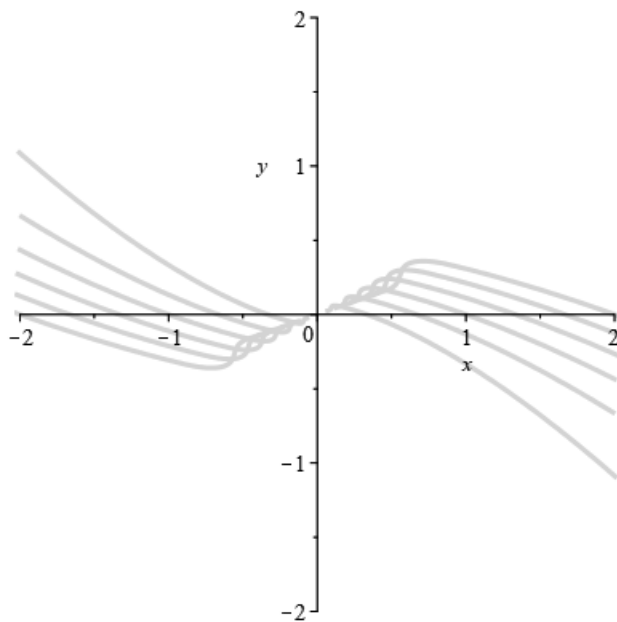


Figure (i-2)

In the case of (ii)

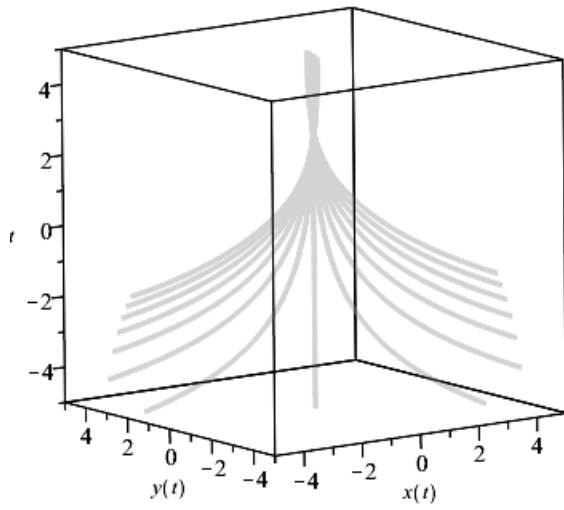


Figure (ii-1)

The phase space of (ii)

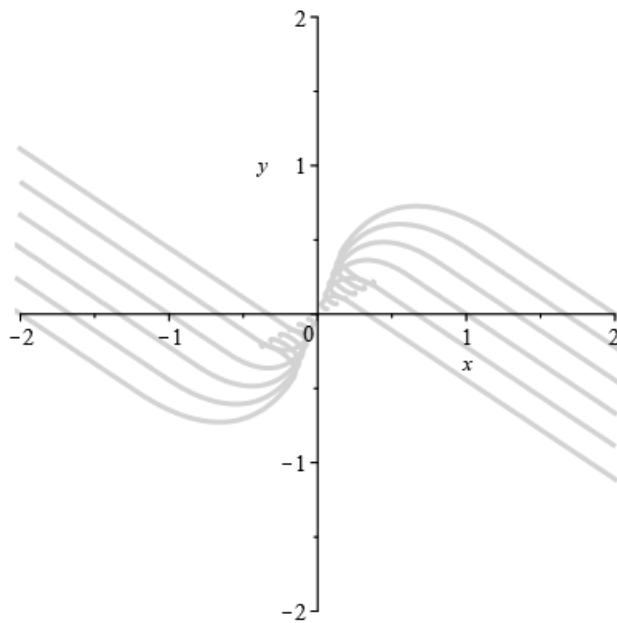


Figure (ii-2)

# 各種試料および測定データの簡易統合管理システム II

## Building a simple and low-cost integrated management system of sample storage and measurement data, II

畠山唯達\* (岡山理科大学 情報処理センター)

Tadahiro Hatakeyama (Information Processing Center, Okayama University of Science)

In this study, we discuss and introduce a concise system for the sample and data managements in a small laboratory. Following the last report, here we show an example of implementation of the system with open source softwares and Microsoft Excel.

### 1 はじめに

研究上のデータの捏造等が問題となったのを契機に、昨今の研究業界では測定で直接得られた生データのみならず、試料そのものについても長期の保存が求められるようになってきた<sup>[1]</sup>。保管スペース等実際の問題はさておき、研究中・研究後の様々な試料を再利用可能な状態で保管するためには研究室と保管庫の間で有機的に結びついた保管システムが求められる。しかし、多くの研究室では研究事後に割けるリソースの余裕が人的にも資金的にもなく、手が回っていないのが現状であろう。

このような現状に一石を投じるべく、昨年の本報告<sup>[2]</sup>において、大学等自然科学系の研究室で増え続ける試料（サンプル）とそれを用いて得られたデータ等を含めた統合管理システムを簡易的に作成する一手法について論じた。そこでは、地球科学のようなフィールドサイエンスを例にして、「サイト」ごとに採取された「試料（サンプル）」について、そこから測定用に作成・調整された「個別試料」と各種の測定によって得られた「データ」を紐づけて管理するための手法を考察した。結果として、①元となる試料管理ファイル、②試料保管庫内でサイトや試料の情報にアクセスするため web 上に構築するデータベース（ホームページ）、③保管試料・測定個別試料等に貼付し現場で視覚的に管理するラベル、に分割し、これらを用いて統合的に管理するのが簡便性と利便性、さらに構築の容易さを考えて適当であると述べた。その後、システムを構築するにあたってはなるべく簡単に、かつローコストでできるようオープンソースのものや手近なソフトウェア等を利用できないか模索し、具体的な実装の例を構築することができたので、今回はその報告と課題について論じる。

---

\*Corresponding author: 岡山市北区理大町, hatake@center.ous.ac.jp

## 2 プロジェクトの構成

このような計画を達成するため①～③の部分を以下のように実装した。いずれもオープンソースのソフトやプロプライエタリでも広く普及しているソフトのみを使用し、ネット上で公開され検索可能な情報を使って容易に構築することができた (図 1)。実際に使用するためには、ハード的には実際の試料のほか、データをまとめる・Web 上に置くための PC やサーバーやラベルを印刷するプリンタ等の計算機資源を用意する必要があるが、これらは通常使っているもので良いので、実質的にコストはほぼかからない。

### 2.1. 基本的なデータ管理部分

まず、試料と測定・観察のデータをまとめて管理するために管理用データシートを作成する。最低限必要な管理用データは各サイトに関する情報を記載したものである。ここにはサイトの基本情報 (サイト名、採取日時、試料数等) のほか、試料の写真や測定データなどもリスト化しておく。写真は別途用意し、画像ファイル名をシートに記述する。測定データについては、各種の測定値がたくさんある場合もあろうが、俯瞰的に見たいものだけを登録すればよいだろう。シートはサイトごとに分けて用意する (図 2)。今回の実装では、Microsoft Excel を使用して作成するが、他のツールでも構わない。後述するように、Excel には表から XML へエクスポートする機能があるため、設定が容易である。ここからホームページを作成するための XML ファイルやラベルを作成するための入力ファイルを作成する。ここに挙げたような管理用のファイルはすでに作成している研究室も多いので、そのまま使用できるか、わずかな体裁の調整で使用できることも多かろう。

### 2.2. データベースの Web 化に関する部分

各サイトの情報は、それぞれ独立なホームページにまとめて、実験室や保管庫などからいつでもアクセスできるようにしたい。ホームページは上述のシートから変換して作成できれば手間がかからない。最終的にブラウザで読めれば問題ないため Excel のファイル (XLSX) より HTML へ変換する種々の手法を取ることができる。Excel シートをそのまま HTML (やいわゆる "MHTML") 形式に変換してしまう方法もあるが、データを入力する段階でホームページ上で見られる形にしなくてはならない。また、XLSX ファイルから直接 HTML を作成するスクリプトを記述する手もあるが、ここでは XML ファイルを介して HTML へ変換する方法を採用した。変換へ必要となるスキーマを管理者が自分で定義する方が、研究室や研究内容の事情に対応して柔軟性が高いと考えられるためである。

手順として、まず XML の構造を記述したスキーマ (XSD ファイル) を用意する。次に、Excel の「XML ソースの対応付け」機能を使ってシートにあるデータとスキーマ中の構造を対応付ける<sup>[3,4]</sup>。この作業は 1 つのサイトについて行いシートごとコピーして他のサイトについて記述を増やしていけばよい。シートに記載された写真などの外部ファイルを要する情報については、写真のファイル (と各サイトページで一覧用に使うサムネイルなど)

も用意する。対応付けとデータ入力が終わったら、シートごとに XML ファイルへエクスポートする。

次に XML ファイルをブラウザで表示するためにスキーマと対応したスタイルシート (XSLT) ファイルを作成する<sup>[5]</sup>。エクスポートした XML ファイルの先頭部にスタイルシートを読み込む `xml-stylesheet` タグを付ければ、そのままブラウザ表示することができる。また、Python の `lxml` ライブラリ<sup>[6]</sup>のようなものを使えば、HTML ファイルを作成することもできる。いずれにせよ、もとのエクセルシート 1 枚分に対応した 1 サイトから 1 つのホームページを作成する (図 3)。できた HTML ファイルは画像などと一緒にして手持ちのウェブサーバーにアップロードする。後述するように、このページは研究室内端末のほかスマートフォンからのアクセスも考えているので、秘密保持のための IP アドレスによるアクセスが困難である。見られて困る場合はベーシック認証等<sup>[7]</sup>を導入し守秘する。

### 2.3. 試料の管理部分

次に、試料や保管トレイ・コンテナにおける管理をするため、上で作成したデータベース (ホームページ) への誘導を入れたラベルを作成する。ここでは、個別試料に貼るものと、試料ケースや保管庫内コンテナ等複数の個別試料を含む容器に貼るものの 2 種類のことを想定している。写真やデータ出力を紙で保管する場合はその用途のラベルを準備すればよいし、他の形態で保管・整理している分野もあるだろう。本システムでは、貼付ラベルは市販のラベルシール (通常のプリンタで使用できるもの) やラベルプリンタを用いて作成する。

ラベル印字用のデータは、上記エクセルシートを元とする。たとえば個別試料の場合は、貼付できる場所は限られているので、試料ごとに試料名とサイト URL を表したバーコードのようなものだけを印字すればよいし、保管庫内のコンテナや実験室内の複数の試料を入れたトレイ用には、サイトの情報と URL を記述したようなラベルを作成する (図 4)。

ラベルの作成にエクセルを用いる場合では、Microsoft Office 付属の「Microsoft Barcode Control」を用いてバーコードを作成し<sup>[8]</sup>、差し込み印刷用の表を作るマクロを作成するのが良かろう。しかし、ラベルと容器やコンテナの数が 1 対 1 対応しているとは限らないため、ラベルを作成するためにいったん元シートからラベル印字用の表を作成する方が現実的である。今回は、Python の ReportLab<sup>[9]</sup>と QR コードライブラリ<sup>[10]</sup>を用いて PDF を作成し、市販のインクジェットプリンタで印字した。今回は、個別試料には 20mm 径丸型のラベル (1 枚ははがきサイズで 20 ラベル印字)<sup>[11]</sup>を、コンテナ用には 86.4x50.8mm の角型ラベル (1 枚は A4 サイズで 10 ラベル印字)<sup>[12]</sup>を用いた。試料やコンテナ容器に貼付したラベルでは、スマートフォンやタブレットのカメラを用いて撮影しバーコード読み取りアプリからホームページを開くことで、サイトや試料、データの情報を見ることができる<sup>[13]</sup>。研究室の他者がかかわっている研究の試料や測定が終わってから時間が経った試料についても、その場で情報にアクセスできるようになる (図 4)

### 3. まとめと今後

長期的な資料保管を考え、保管庫と実験室およびデータ解析後を有機的に結びつけるための簡易システムを考案し、実装した。大規模な研究室で運用を可能にする市販レベルの製品もあるかもしれないが、本研究で紹介した程度であれば、比較的少人数の研究室でも簡単に構築でき、個々の研究室の事情に合わせたカスタマイズも容易であろう。実際、本システムを構築してかかった費用としては、他と兼用可能な計算機やプリンタの他、ラベルシール等の消耗品だけで、ローコストでの運用が期待できる。今後は、実際に運用し実情に合わせた改善をしながら、その効果を確かめていきたい。また、測定データのグラフ<sup>[14]</sup>や実験ログの記録などの他の機能を追加することも検討していく。

なお、本システムのソースコードや作成ドキュメントは、本研究室サイト (<http://mage-p.org/LISMS/>) にてオープンソースライセンスにて公開する予定である。今回は汎用性とコストダウンを両立させるため、それぞれのパーツを独立に作成するようにした。そのため、ひとつのパッケージとしての完成度は低い。1つのソフトとして作成することも考えたが、拡張性が低いため、形態をどこまでまとめるかも今後の検討課題としたい。

### 謝辞

本研究は科研費補助金 (16H01826, 17H02420) のサポートを受けて行われました。また、岡山理科大学総合機器センター設置の MPMS 装置および高知大学海洋コア総合研究センター共同利用機器 (採択番号 17A033, 17B033) をはじめ、多くの機器の成果を使用しております。これらの制度と組織に感謝いたします。

### References and Notes

- [1] 日本学術会議, 2015, "科学研究における健全性の向上について", <http://www.scj.go.jp/ja/info/kohyo/pdf/kohyo-23-k150306.pdf>
- [2] 畠山唯達, 2018, "各種試料および測定データの簡易統合システム", 岡山理科大学情報処理センター研究報告, 39, 21-26
- [3] @go\_astroyer, 2014, "Excel 2010 を使って XML ファイルを編集する", [https://qiita.com/go\\_astroyer/items/70dc67f6a4468d26794b](https://qiita.com/go_astroyer/items/70dc67f6a4468d26794b)
- [4] マイクロソフトサポート, 2007-, "XML 要素を XML マップのセルに対応付ける", <https://support.office.com/ja-jp/article/xml-%E8%A6%81%E7%B4%A0%E3%82%92-xml-%E3%83%9E%E3%83%83%E3%83%97%E3%81%AE%E3%82%BB%E3%83%AB%E3%81%AB%E5%AF%BE%E5%BF%9C%E4%BB%98%E3%81%91%E3%82%8B-ddb23edf-f5c5-4fbf-b736-b3bf977a0c53>, および, "XML スキーマ定義 (XSD) データ型のサポート", <https://support.office.com/ja-jp/article/xml-%E3%82%B9%E3%82%A>

D%E3%83%BC%E3%83%9E%E5%AE%9A%E7%BE%A9-xsd-%E3%83%87%E3%83%BC%E3%82%BF%E5%9E%8B%E3%81%AE%E3%82%B5%E3%83%9D%E3%83%BC%E3%83%88-7cd3c906-9b9e-4a64-ba77-1b23dc5c771c

- [5] XML 徹底入門【わかりやすい図解解説】 , 2015, "XSLT スタイルシートプログラミング(テンプレート)", <http://xml.prognavi.com/?p=80>
- [6] Behnel, S. et al., 2005-2019, "lxml - XML and HTML with Python", <https://lxml.de/>
- [7] てらこや.work, 2018, ".htaccess で Basic 認証の設定をする方法", <https://www.terakoya.work/htaccess-basic-auth-setting-how-to/>
- [8] 株式会社セルネッツ, 2018, "簡単!Excel で「QR コード」作成", <https://www.cellnets.co.jp/column/qrcode/>
- [9] ReportLab Europe Ltd., 2001-2018, "ReportLab", <https://www.reportlab.com/>
- [10] Loop, L., 2012-, "Pure python QR Code generator", <https://pypi.org/project/qrcode/>
- [11] エーワン「手書きもプリントもできるラベル (品番 26105)」, <https://www.a-one.co.jp/product/search/detail.php?id=26105>
- [12] エーワン「ポスト・イット<sup>(R)</sup> ラベルシール (品番 85210)」, <https://www.a-one.co.jp/product/search/detail.php?id=85210>
- [13] 最近の iOS や Android ではカメラの付加機能として標準でバーコードを読みリンクを開く機能があるようである。
- [14] Hatakeyama, T., 2018, "Online plotting applications for paleomagnetic and rock magnetic data", Earth, Planets and Space, 70, 139, および MagePlot サイト (<http://mage-p.org/mageplot>)



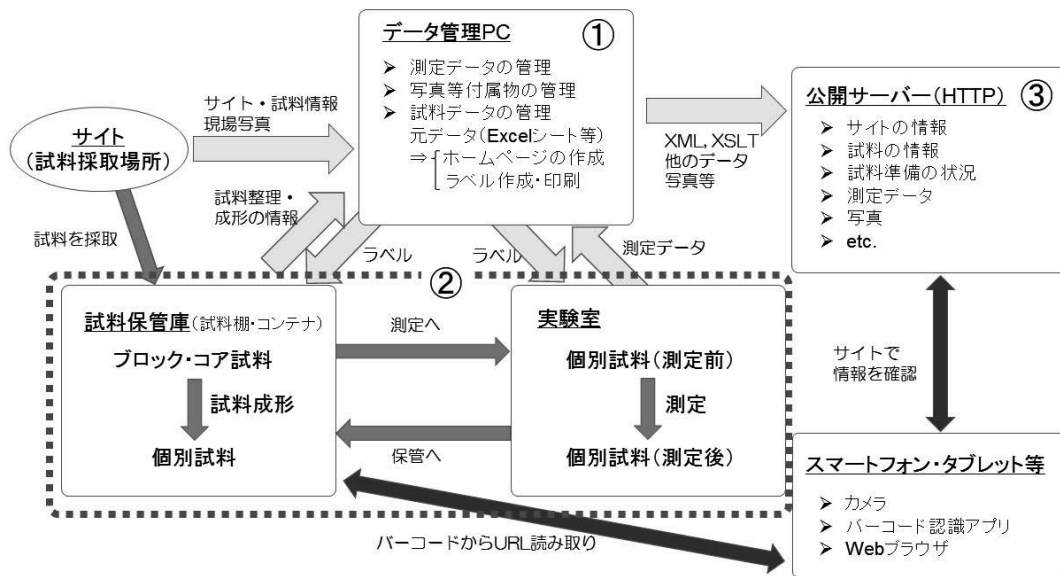


図1 本研究による試料とデータのフローチャート (昨年の報告図2を修正)。矢印は試料 (サンプル)・データ・確認する情報の流れに対応する。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
サイト	0000	BY	佐山東山窯(1次)	Sayama Higashiyama	134.18471	34.693771	岡山県	備前市	佐山	奈良後期																									
サンプル	sample num	sample pos	sample shape	dipdir	dip	sample prep	specimens	telemagmeas	rockmagmeas	sample mark																									
	BY-01	床面	ブロック(石膏面)		159.2	10.5	キューブまで完了	ABCDEFGH																											
	BY-02	床面	ブロック(石膏面)		159.9	10.1	キューブまで完了	ABCDE																											
	BY-03	床面	コア		159	10.7	未成形																												
	BY-16	左壁面	ブロック(石膏面)		159.3	10.6	キューブまで完了	ABCDEF																											
写真	photo file	thumbfile	phototitle																																
	DSC000349.JPG	DSC000349s.JPG	写真1																																
	DSC000350.JPG	DSC000350s.JPG	写真2																																
	DSC000351.JPG	DSC000351s.JPG	写真3																																
	DSC000352.JPG	DSC000352s.JPG	写真4																																
	DSC000353.JPG	DSC000353s.JPG	写真5																																
	DSC000354.JPG	DSC000354s.JPG	写真6																																
	DSC000355.JPG	DSC000355s.JPG	写真7																																
古地磁気方位	specname	demaglev	pdirc	pdirc	pdirc	pdirc	pdirc	pdirc	pdirc	pdirc																									
	BY01A	0-100	-12.7	50.8	0.298666667	0.9																													
	BY01B	0-100	-12.3	52.5	0.412740741	1																													
	BY02A	0-100	-6.7	50.5	0.442666667	1.1																													
	BY02D	0-100	-4.7	52.7	0.608296296	0.8																													
	BY03A	0-100	-13.8	53.2	0.78962963	0.7																													
	BY03D	0-100	-11.8	49.1	1.234666667	0.8																													
	BY04A	0-100	-12.4	49.7	0.866666667	0.6																													
	BY04C	0-100	-10.9	50.5	1.365925926	0.6																													

図2 サイトの情報を管理する Excel シートの例。これにスキーマ (XSD) の対応付けを施してから XML をエクスポートする。

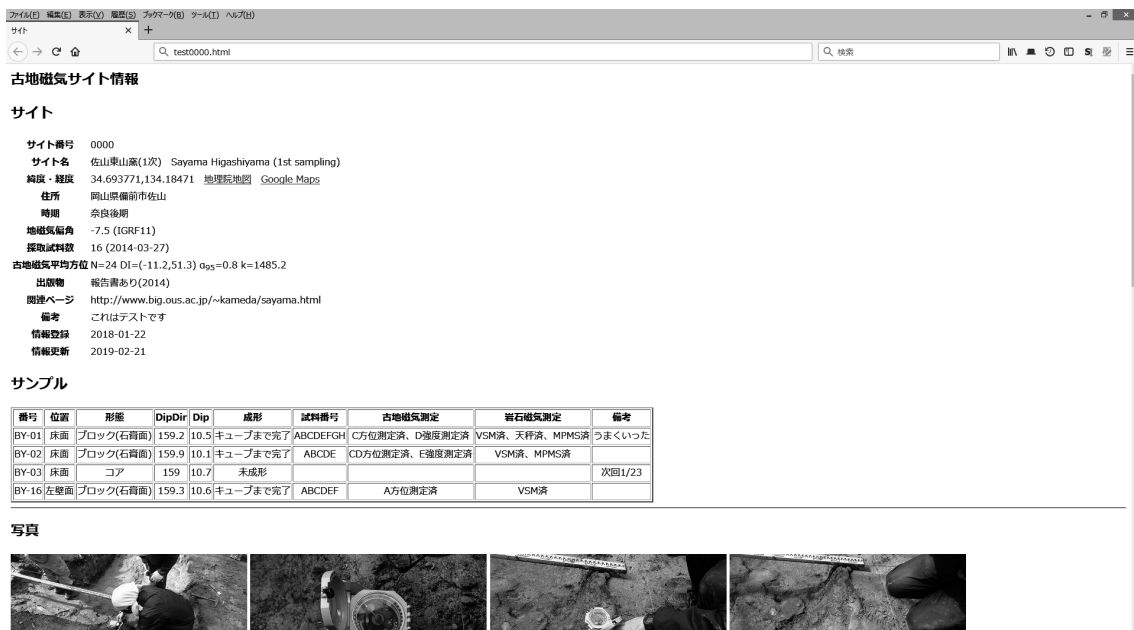


図3 作成したサイト情報ホームページの例。

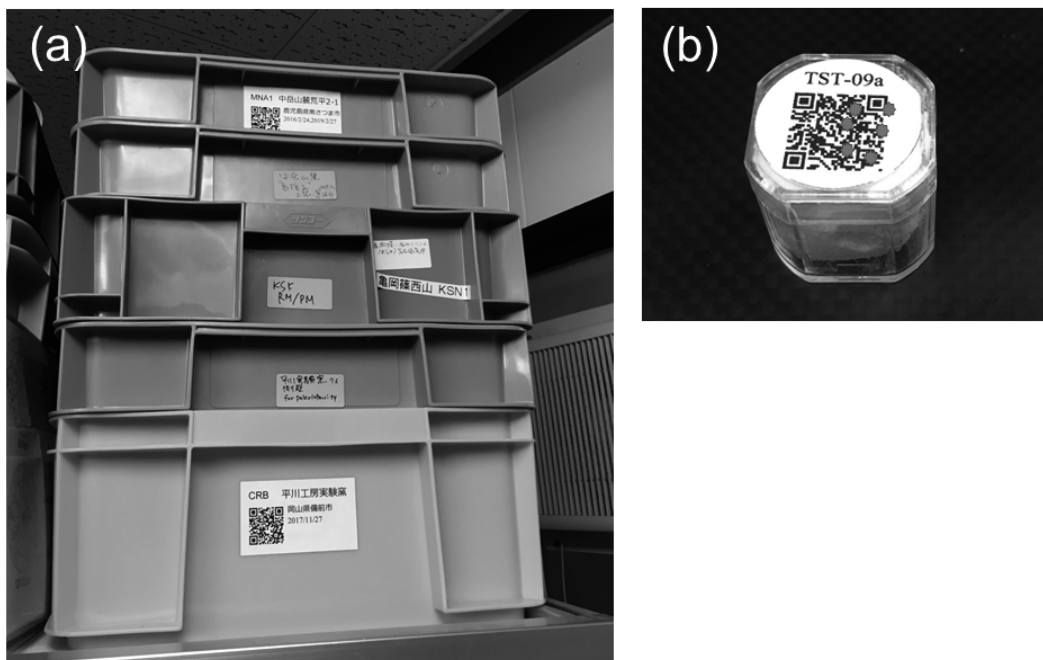


図4 作成したラベルを(a) 試料コンテナと(b) 個別試料に貼付した例。

