



Title	核磁気共鳴における炭素核の緩和時間解析用プログラム : T1ANSOCの開発
Author(s)	藤原, 英明; 箕, 永忠; 高木, 達也
Citation	大阪大学大型計算機センターニュース. 1990, 79, p. 17-28
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/65898
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

核磁気共鳴における炭素核の緩和時間 解析用プログラム T 1 A N S O C の開発

(研究開発課題：有機化合物の C-13 緩和時間解析用プログラムの開発)

大阪大学薬学部

藤原英明、宜 永忠、高木達也

1. はじめに

核磁気共鳴（以下 NMR と略）における緩和時間は、分子の運動状態に関する情報を含む点で特徴的である。しかし、化学の分野で実際に緩和時間を研究対象（手段）として取り上げるとなると、実験により得られた緩和時間データの解釈には繁雑な計算が多く、コンピューターの利用が不可欠となる。ここで開発したプログラム T 1 A N S O C は、有機化合物の ^{13}C T₁ データを解析するものである。

分子の動的性質を論議する場合、まず最初に問題となるのは分子全体の回転運動（再配向運動）の様子である。従来より、溶液中では溶媒和あるいは溶質と溶媒間の弱い相互作用により、等方的でない形の分子でも実質的には等方的な再配向運動をするとして簡略化されることが多かった。これは、異方運動を考慮する時の煩わしさを避け、溶液中の運動のイメージを早く分かり易く把握しようとするものであった。しかし、データの精度が向上するにつれ、等方運動モデルでは不十分なことが分かり、異方運動モデルが妥当と認められつつあるのが現状である。¹⁾

本プログラムは、異方モデルとして対称こま型の再配向運動に沿った計算を行なっている。この特殊例として、もちろん、等方モデルも含まれる。なお、メチル基の内部回転以外の内部運動は、ここでは考慮されていないので注意が必要である。

2. プログラム T 1 A N S O C の概要

核磁気緩和の基礎理論はアブラガムの成書²⁾に詳しく述べられており、NMR の発展の早い時期に確立されていたが、実際の系への応用は、測定精度の粗さとデータ解析の繁雑さなどのため遅れていた。パルス FT 法の発展とコンピューターの普及は、これらの困難を克服させ、今後の応用面を広げるものと思われる。

緩和時間に関する機構はいくつか知られるが、最も重要なのは双極子-双極子相互作用であり、二つのスピノの空間を通しての直接の磁気的相互作用に基づく。この機構による緩和時間 (T_1^{DD}) は、分子の運動状態を表わすスペクトル密度に関与し、結局は相関時間に依ることとなる。種々の分子運動について、この基本式が導かれており^{3) 4)} 分かり易い総説も出ている。⁵⁾

プログラム T 1 A N S O C は、T₁を異方運動モデルに基づき解析するソフトであり、炭素核のデータを対象とする。ここで取り上げた運動モデルは、対称こま (symmetric top) 又は軸対称

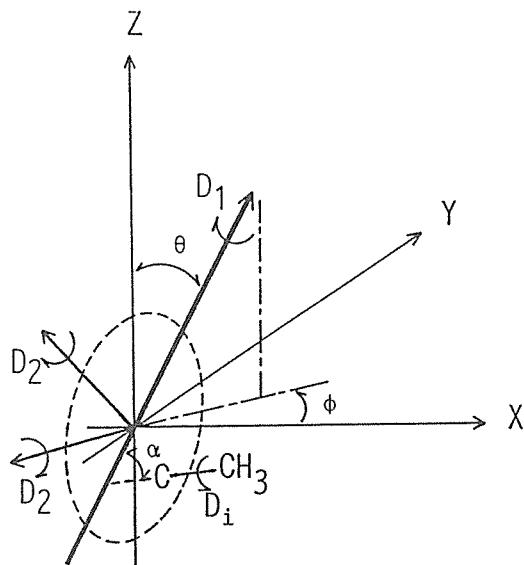


図1. X Y Z軸上の対称こま型分子（点線で囲んだ部分）とその回転拡散軸
およびメチル基の内部回転。

(axially symmetric) と呼ばれる楕円体モデルであり、図1のように、分子の回転拡散定数Dを二種類考えるものである (D_1 と D_2 又は D_{\parallel} と D_{\perp} と表わされる)。分子が球状の時は $D_1 = D_2$ となり、いわゆる球状（又は等方）モデルと呼ばれる。

本プログラムではメチル基の内部回転も計算に組み込まれている。この時、メチル基は主軸（図1, D_1 の軸）に対して α の角だけ傾いた結合軸回りに D_i の回転拡散定数で内部回転するされる。詳細には、この内部回転のモードが何種類か考えられる。⁶⁾

プログラムの概略は次の通りである。¹³C T₁のデータが実験値と計算値とで最も良く一致するように次の二乗偏差 F

$$F = \sum_i \left(\frac{1}{T_{1, \text{calcd}}} - \frac{1}{T_{1, \text{exp}}^{\text{dd}}} \right)^2 \quad (1)$$

が最小となるように可変パラメーターを調節する。ここで、Tの代わりに $1/T$ を用いたのは、計算式が緩和速度の形で与えられるからである。 $T_{1, \text{calcd}}$ としては、 T_1^{DD} (双極子-双極子緩和時間) のみを計算した。このために、いわゆる四級炭素の T_1 データは最小二乗処理用データから省いた方が良い。⁶⁾

(1) 式の $T_{1, \text{calcd}}$ は

$$\frac{1}{T_{1, \text{calcd}}} = \sum \gamma_c^2 \gamma_H^2 (h/2\pi)^2 \frac{1}{r_{\text{CH}_3}^6} \left\{ \frac{A_{11}}{6D_2} + \frac{B_{11}}{D_1 + 5D_2} + \frac{C_{11}}{4D_1 + 2D_2} \right\} \quad (2)$$

と表される。⁶⁾ ただし、

$$\begin{aligned}
 A_{ji} &= (3 \cos^2 \Delta_{ji} - 1)^2 / 4 \\
 B_{ji} &= 3 \sin^2 (2\Delta_{ji}) / 4 \\
 C_{ji} &= 3 \sin^4 (\Delta_{ji}) / 4
 \end{aligned} \tag{3}$$

である。ここで、 γ_c 、 γ_h は C と H の磁気回転比、h はプランク定数、 $r_{c_j h_i}$ は j 番目の C と i 番目の H の距離、 Δ_{ji} は回転拡散の主軸 (D_1 の軸) と $C_j \cdots H_i$ を結ぶ直線とのなす角である。

図 1 のように、 D_1 の軸方向は θ と ϕ の二つの角度で表わされるので(2), (3)式を計算する際の未知数は、 D_1 , D_2 の回転拡散定数の他に、 θ と ϕ の合計 4 個となる。これらの値が与えられると、分子中の各原子の座標が X 線や電子線などの回折データ又は標準的分子構造パラメーターから求められるとして、(2), (3)式が計算可能となる。これら 4 個のパラメーターを(1)式に従い最小二乗法で決めるには、本プログラムでは、阪大計算センターライブライアリに登録済の D A F L E P や S I M P L X を用いている。¹⁷⁾ 得られた可変パラメーターの誤差範囲を評価するためには、同じくセンターライブライアリの X E R R O R を用いた。ここでは、各可変パラメーター間の独立性を仮定して、95% 信頼区間として標準偏差の二乗を 1.96 倍だけ大きくする範囲を取っている。この範囲は、あくまでも目安であるので、繰り返し実験のデータを処理するなどにより実際に確かめることも必要である。

内部回転を含むメチル基の緩和時間についても(2)式と類似の式が誘導されている。⁶⁾ この詳細はここでは省略するが、(2)式と比べて新たに内部回転拡散定数 D_1 が可変パラメーターとして入ってくる。上の(2)式を用いた計算で D_1 , D_2 , θ , ϕ を求めた後、各々のメチル基について、実測の T_1 を正確に再現するように D_1 を決めれば良いことが分かる。この解は解析的には求められないで、試行錯誤法に依ることとなるが本プログラムでは上の計算と同様にライブライアリープログラム D A F L E P を引用している。即ち、与えられた初期値から出発し、実測の T_1 が正確に計算されるように D_1 が求められる。

3. 入力方法と入力例

プログラム T 1 A N S O C の入力例を図 2 に示す。以下、この例について解説する。

1) 第 1 行. MC, MH, MM, NAME,

MC : 炭素の数、MH : 水素の数、MM : メチル基の数、NAME : コメント文、60 文字以内、MC, MH は後で座標を入力する炭素および水素の数と一致する。MC の数だけの T_1 データを第 2 行で入力するが、 T_1 データの得られてないものについては $T_1 = 0.0$ を入力すれば良い。メチル基の炭素は内部回転の問題があるので MC ではなく MM に含める。MH は ^{13}C の T_1 に影響する水素の数であり、通常は一分子中の水素の数である。メチル基の H も MH に含

```

5 5 1    2-METHYLBENZOFURAN. TEST FOR T1ANSOC   1989.7.21.
8.0 8.7 5.7 5.7 8.3
0.3633 0.0 2.6337 0.0 0.0 0.0 0.7303 0.0 -1.1929 2.1509
0.0 -1.1941 2.8877 0.0 -0.0045
-0.6393 0.0 3.0548 -1.0874 0.0 -0.0125 0.2859 0.0 -2.1456 2.6744
0.0 -2.1472 3.9751 0.0 -0.0091
7.7
1.5617 0.0 3.3228 1.8562 0.0 4.7912
1.09 109.467 1.5 1.0
50.0
1.0 5.0 1.0 0.0
1 1 1 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0
0 0 0 0 0 0 0

```

図2. 入力例 (2-メチルベンゾフランについて)。

これに対する出力リストは本文の末尾を見よ。

めた方が良いが、内部回転による座標の変化は考慮していないので、回転を固定した位置の座標を入れる。MMは¹³CのT₁データを入力し、内部回転の速度定数D₁を求めたいメチル基の数である。このメチル基全てについて、後で、Cの座標とCH₃の付け根の原子（炭素でなくても良い）の座標を入力する（これらを結ぶ軸の回りにメチル基が回転する）。

FORMAT (3 I 2,15A 4)

2) 第2行. (T 1 C (I), I = 1, MC)

MC個のT₁データを秒単位で、後で掲げる座標の入力順と同じ順番で入れる。ここで、T₁=0とすると最小二乗法のデータからは省かれるが、他のT₁データから予測されたパラメーターを用いて計算される予想値を書き出してくれる。これは四級炭素のT₁を評価するのに効果的である。⁸⁾

FORMAT (V)

3) 第3~4行. (X C (I), Y C (I), Z C (I), I = 1, MC)

MC個のCの座標を各々についてX, Y, Z座標の順に入れる。入力するCの順番は上のT₁データと同じ順番でなければならない。

FORMAT (V)

4) 第5~6行. (X H (I), Y H (I), Z H (I), I = 1, MH)

MH個のHの座標を、各々についてX, Y, Z座標の順に入れる。入力するHの順番は計算結果に影響しない。

FORMAT (V)

5) 第7行 (T 1 M (I), I = 1, MM) MM個のメチル基の¹³C T₁データを入れる。MM=0の時は、この行は不用である。

FORMART (V)

6) 第8行 (XCC (I), YCC (I), ZCC (I), XCM (I), YCM (I), ZCM (I), I = 1, MM)

MM個のメチル基について、その付け根の原子のX, Y, Z座標、および、メチル基の炭素のX, Y, Z座標を入れる。メチル基の順番は、上のT₁データの入力順と一致させる。MM = 0の時、この行は不用である。

FORMART (V)

7) 第9行、RCH, ACCHD, STA, STM

メチル基の構造パラメーターとして、C-H距離 (Å), CCHの角度 (°) を入れ、内部回転モデルのパラメーターとして、三回対称ジャンプモデルの時はSTA=1.5, STM=1.0を、また六回対称ジャンプモデルの時はSTA=3.0, STM=1.0を入力し、その他、推計過程 (stochastic process) モデルではSTA=1.0, STM=4.0とする。⁵⁾

MM = 0 の時はこの行は不用である。

FORMART (V)

8) 第10行(DINT (I), I = 1, MM)

メチル基の内部の拡散定数D_iの初期値を入れる。ただし、後で入力するD₂に対する比率D₁/D₂として与える。

MM = 0 の時はこの行は不用である。

FORMART (V)

9) 第11行(XINT (I), I = 1, 4) 四個の可変パラメーターの初期値を入力する。

XINT (1) : D₂の値を 10¹⁰sec⁻¹の単位で入力

XINT (2) : D₁の値を D₁/D₂の比として入力。

XINT (3) : θの値を °の単位で入力。

XINT (4) : φの値を °の単位で入力。

FORMART (V)

10) 第12行 (IXINT (I), I = 1, 4), NSIMPL

IXINT (I) は、上で与えた4つのパラメータXINT (I) を初期値に固定したままとするか (この時は0を指定する)、又は可変として計算したT₁が実験値に良く合うように調節するか (この時は1を指定する) を示す。NSIMPLは、最小二乗法によるT₁データの“あてはめ”において、SIMPLEX法のアルゴリズムを引用するか (この時は1を入力する)、引用しないでDALEP法のみによるか (この時は0を入力する) を指定する。詳しくはセンタライブラリー説明書を参照されたい。通常はDALEP法のみで良い値に収束するが、初期値の予想が困難な時、あるいは、T₁データの質が悪い時などは、SIMPLEX法を

併用すると良い時がある。

FORMART (V)

11) 第13,14行

XINT (I) の4つの初期値を変えて、同じデータで計算したい場合には、上の11,12と同様に、この2行に別の初期値を入力する。計算を終了したい時は、これら2行に0を入力すれば良い。

4. 出力例

本文の最後に上の入力例に対する出力リストを掲げる。①から②までは、ライブラリープログラム D A F L E P の出力であり、計算の途中で、初期値として入力した値がどのように変わっていくかを示している。この出力リストをもっと簡単にしたい場合は IPRINT を 4 にすればよい。⁷⁾ 本プログラムでは収束の条件をかなり厳しく設定しているが、こうすることにより、収束値の初期値依存性は小さくなる。D₂, D₁/D₂, θ, φ のどれを可変パラメータにするかは IXINT (I) で指定するが、この可変パラメータの数が③に出力される。この例では3パラメータの計算となっている。④には入力した四個のパラメータの初期値が出力される。⑤はこれらの収束値であるが、初期値に固定されたものは F I X E D と出力される。

⑥はT₁値の実験値と計算値の比較を示す。なお、COSINEの列は、C-H結合と回転拡散の主軸であるD₁軸とのなす角の余弦値を示す。この時、CとHの座標入力と同じ順番のもの同志がC-Hペアと見なされるので、Hの座標入力の順番は、これに合うようにしなければならない。このCOSINE値は-1から+1まで、ばらついた方が計算の信頼性は通常高い。例えば、全てのC-H結合が主軸のD₁軸に平行となる場合を(仮想的に)考えれば、D₁の値はT₁の計算値に無関係となるため、T₁の実験値よりD₁を決めるることは不可能となる。⑦はT₁の実測値と計算値の標準偏差であり、二乗偏差の総和 ÷ (データ数 - 可変パラメータ数) の平方根を取ってある。従って、可変パラメータの数が増えると、この偏差は大きくなる場合もあり得る。

⑧から⑫は誤差解析の結果である。⑨に三個の可変パラメータの収束値があり、⑩には土の誤差範囲がある。⑪は収束の状態であり、30以下なら正常終了と言える。⁷⁾ ただし、⑩の誤差範囲は目安であり、正確には、何回かの実験データを基に再現性を試験した方が良い。

⑬から⑭まではメチル基のT₁値の再現におけるD₁の変化の様子を示す(D A F L E P の出力、IPRINT = 4 では省略される)。⑮はメチル基の構造パラメータとして入力した値を示す。⑯はメチル基のT₁の計算結果を示す。通常はメチル基のT₁はobsdとcalcdとは一致するはずである。もし一致が良くない時は、一度収束したD₁を初期値として再計算すればよい。

⑰はCとHの座標(入力値)であり、⑱はメチル基の座標データ(入力値)である。⑲には、回転拡散主軸(D₁軸、図1)の方向余弦が、X, Y, Z軸に対して、それぞれ、D A, D B, D C と

して与えられている。また、STA、STMはメチル基のジャンプモデルのパラメータ（入力値）である（上述）。

5. 計算の実行

データの入力ファイルは01となっているので、まず、データをファイルに入れておき（下の例ではDATAとしている）、以下の様に実行する。

```
SYSTEM? FRT7 N
```

```
*RUN T1ANSOC:OPT=3 L=LIB/CLIB7 F=DATA(01)
```

6. 諸注意事項

回転拡散モデルとして等方運動モデルを使いたい場合は、 $D_1/D_2 = 1$ とし、IXINT(2) = 0とすればよい。この時、θとφは無関係となるので、IXINT(3) = 0, IXINT(4) = 0とする。即ち、可変パラメータは D_2 のみとなる。

対称こま型の異方運動モデルでは、 $D_2, D_1/D_2, \theta, \phi$ の四個のパラメータが可変であるが、これらの初期値は最初から予想できないのが普通である。このため、四個のパラメータをいきなり可変とすると、とんでもない値に収束することがある。この時は、まず、 D_2 のみの1パラメータ計算をし、次いで D_2 と D_1/D_2 の2パラメータ計算を行ない、さらに順次θとφを含めた計算を行なうのが良い。

CやHの座標を求めるには、結合距離、角度、二面角のデータがあれば、ライブラリーに登録されているMNDCAにより簡単に求められる。結晶解析データでは、Hの位置は比較的精度良く決まらないので、データに依っては、C-Hの結合距離を標準値に取る方が良い場合もある。

7. あとがき

プログラムT1ANSOCは、上述のように¹³CのT₁データを対称こま型の剛体運動モデルにより解析し、分子の異方的な運動を知るために開発された。分子構造が固定されており、内部運動が無い場合には、この方法は溶液中の異方運動を知るには大変有効である。

対称こま型の運動モデルよりもさらに異方性を考慮した「完全異方モデル」(fully anisotropic model)がある。このモデルでは回転拡散定数として D_1, D_2, D_3 の三個が考えられる。このプログラムはLevyらにより作製されており、その移植も本研究課題でやらせていただいた。詳しくは、プログラムライブラリーMOLDYNの項を参照していただきたい。

8. 謝 辞

本研究開発課題は、大阪大学大型計算機センター研究開発計画の一環として行われた。

文 献

- 1) (a) A. Doelle and T. Bluhm, *Progr. NMR Spectry.*, 21, 175 (1989), (b) R. Uusuuori and M. Lounasmaa, *Magn. Reson. Chem.*, 24, 1048 (1986).
- 2) A. Abragam 著, 富田和久, 田中基之訳, 「核の磁性」上, 下, 吉岡書店 (1964).
- 3) H. Shimizu, *J. Chem. Phys.*, 37, 765 (1962).
- 4) D. E. Woessent, *J. Chem. Phys.*, 37, 647 (1962).
- 5) J. B. Lambert, R. J. Nienhuis, and V. W. Keepers, *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.*, 20, 487 (1981).
- 6) 実際には、¹Hで100MHz相当以下の電磁石や永久磁石について測定されたデータでは四級炭素のT₁は殆んどT₁^{DD}により支配されていることが分かっている。この点は最小二乗計算の後に得られる四級炭素のT₁の計算値と実測値を比較することにより確かめることができる。
- 7) 大阪大学大型計算機センター, 「センター・ライブラリー利用の手引」, DAFLEP, SIMPLX (1980).
- 8) H. Fujiwara, Y.-Z. Da, T. Takaji, and Y. Sasaki, *Chem. Pharm. Bull.*, 37 (11), 2887 (1989)..

①

START DAFLEP MINIMIZATION
DIVIDON-FLETCHER-POWELL-FLETCHER METHOD

CONVERGENCE CONDITION--- VAR. OF F .LT. EPSF = 0.1000E-06
MAX. VAR. OF X .LT. EPSX = 0.1000E-04
OR ESTIMATED DISTANCE TO MINIMUM .LE. 0.1*EPSF = 0.1000E-07
OR FRACTIONAL CHANGE OF VARIANCE MATRIX .LT. VTST = 0.1000E-02
MAX. NO. OF CALLING FCNG (NCUT) = 400

INITIAL FMIN = 0.29242E-01

NO. (KAISU)	FMIN	(X(I), I=1,---, 3)
8001(1)	0.29242E-01	1.0000 5.0000 0.17453E-01
1(7)	0.29242E-01	1.0000 5.0000 0.17453E-01
2(19)	0.14660E-02	1.3045 8.1895 0.16399E-01
3(33)	0.12356E-02	1.4272 7.0074 -0.14636E-01
4(45)	0.50563E-03	1.5474 4.3415 -0.54580E-01
5(55)	0.47952E-03	1.5729 4.0248 -0.60667E-01
6(65)	0.30855E-03	1.7009 3.1965 -0.82577E-01
7(74)	0.21753E-03	1.7305 3.3068 -0.93500E-01
8(83)	0.19426E-03	1.7922 2.9759 -0.91311E-01
9(92)	0.17949E-03	1.7977 3.0479 -0.84001E-01
10(103)	0.61683E-04	1.8485 2.7459 -0.18636E-01
11(112)	0.41392E-04	1.7988 2.9723 -0.22426E-03
12(120)	0.39054E-04	1.7883 2.9861 -0.36718E-02
13(131)	0.39030E-04	1.7893 2.9829 -0.45715E-02
14(152)	0.39030E-04	1.7892 2.9835 -0.46068E-02

THE NEW FMIN (= 0.39030E-04) IS EQUAL TO THE OLD FMIN (= 0.39030E-04), SO RESTART

DAFLEP MIN. FAILS TO FIND IMPROVEMENT

CHECK THE RESULT, BECAUSE OF THIS STOP DUE TO G*V*G(SIGMA) = 0.5387E-12 .LT. 0.1*EPSF = 0.1000E-07
OR NO VARIATION OF FMIN

DAFLEP MINIMIZATION HAS CONVERGED

8001(166) 0.39030E-04 1.7892 2.9835 -0.46068E-02

COVARIANCE MATRIX

LAST FRACTIONAL CHANGE WAS 0.71146E-01

92.36		
-401.3	2098.	
1.517	-14.94	24.01

CORRELATION COEFFICIENTS

INT.	1	2
	2-0.9118	
	3 0.3221E-01	-0.6658E-01

GLOBAL CORRELATION COEFFICIENT

0.8322 0.8327 0.9246E-02

LAST FMIN = 0.39030E-04

②

***** DAFLEP METHOD ENDS *****

===== CALCULATION OF C-13 T1 UNDER ANISOTROPIC ROTATION(D1.NE.D2.EQ.D3).=====

XXXXXXXXXX 2-METHYLBENZOFURAN. TEST FOR T1ANSOC 1989.7.21.

③ NUMBER OF PARAMETERS = 3

④ INITIAL VALUES:

D2 = 0.10000E+01 (*1.0E10)

D1/D2 = 0.50000E+01

PRINCIPAL AXIS(ANGLES IN POLAR COORDINATE); THETA= 0.017RADIAN AND PHI = 0.000 RADIAN

⑤ SIMULATED VALUES;

D2 = 0.17892E+11

SIGMA(X) AND PRINCIPAL AXIS; THETA(Y) AND PHI(Z) IN RADIANS (1 RADIAN= 57.296 DEGREE):

X= 0.29835E+01 Y = -0.46068E-02 Z = FIXED(Z = 0.00000E+00)

===== T1 OF THE RIGID PART =====

STANDARD DEVIATION IN 1/T1 = 0.44176E-02

⑥ I T1(OBSD) T1((CALCD) DEVIATION; 1/T1(OBSD) 1/T1(CALCD) DEVIATION IN 1/T1COSINE

1	8.00000	8.23331	-0.23331	0.125000	0.121458	0.003542	-0.3915
2	8.70000	8.33590	0.36420	0.114943	0.119964	-0.005022	0.0069
3	5.70000	5.72410	-0.02410	0.175439	0.174700	0.000739	0.8738
4	5.70000	5.69042	0.00958	0.175439	0.175734	-0.000295	0.8787
5	8.30000	8.35509	-0.05509	0.120482	0.119687	0.000794	0.0088

⑦ STANDARD DEVIATION IN T1 = 0.30885

⑧

***** X(N) PARAMETERS AND THEIR ERRORS *****

TOTAL F-VAL.(TSQ) = 0.44176E-02 FMIN(=TSQ/M) = 0.44176E-02 NO. OF DATA(M) = 1
 VARIATION OF TSQ(V=VARF) = 0.40000
 VAR. OF TSQ(TSQ*V)= 0.17670E-02 FMIN * (1+V) = 0.41846E-02 NO. OF X (N) = 3
 TSQ / (M-N) = 0.00000E+00 D.F. (=M-N) = -2

NO.= 1. 2. 3.

⑨ X = 1.7892 2.9835 -0.46068E-02
 ⑩ ER+= 0.31998E-01 0.14799 0.23987E-01
 ⑪ ER-= -0.31660E-01-0.14757 -0.23981E-01
 REPEAT 21. 21. 21.

SQ+= 12.401 1.6074 0.12647E-03
 SQ-= 12.878 1.6535 0.16862E-03

⑫

***** LIST OF ERRORS ENDS *****

⑬

START DAFLEP MINIMIZATION
DIVIDON-FLETCHER-POWELL-FLETCHER METHOD

CONVERGENCE CONDITION-- VAR. OF F .LT. EPSF = 0.1000E-06
MAX. VAR. OF X .LT. EPSX = 0.1000E-06
OR ESTIMATED DISTANCE TO MINIMUM .LE. 0.1*EPSF = 0.1000E-07
OR FRACTIONAL CHANGE OF VARIANCE MATRIX .LT. VTST = 0.1000E-03
MAX. NO. OF CALLING FCNG (NCUT) = 100

INITIAL FMIN = 0.90326E-03

NO.(KAISU) FMIN (X(I),I=1,---, 1)
8001(1) 0.90326E-03 50.000

SECOND DERIVATIVE ALONG X(I 1) IS NEGATIVE
*(8) 0.31079E-03 NS= 3 NF= 1 I = 1 * 37.000 *
1(10) 0.31078E-03 37.000

DAFLEP MINIMIZATION HAS CONVERGED
8001(17) 0.28054E-08 24.947

COVARIANCE MATRIX INACCURATE
RECOMMED TO RESTART FROM THE SIMPLEX METHOD
BY USING THE FINAL VALUES OF X

COVARIANCE MATRIX

LAST FRACTIONAL CHANGE WAS 1.0000

0.1882E+07

LAST FMIN = 0.28054E-08

⑭

***** DAFLEP METHOD ENDS *****

⑮

===== T1 OF METHYL CARBON =====
NUMBER OF T1 OF METHYL GROUPS = 1
R(C,H) = 1.0900(ANGSTROM), AND ANGLE(C-C-H) =109.467(DEGREE).

⑯

T1(METHYL,OBSD) T1(METHYL,CALCD) DEVIATION(SEC) ANGLE(ALPHA,DEGREE) DI/D2(INITIAL) DI/D2(SIMULATED) DI
7.700 7.703 -0.003 168.394 50.000 24.947 0.4463E+12

⑰

COORDINATES OF CARBONS AND PROTONS USED

CARBON :

	X	Y	Z
1	0.36330	0.00000	2.63370
2	0.00000	0.00000	0.00000

3 0.73030 0.00000 -1.19290
4 2.15090 0.00000 -1.19410
5 2.89770 0.00000 -0.00450

PROTONS AFFECTING TO CARBON RELAXATION(ASSUMED)

1 -0.63930 0.00000 3.05480
2 -1.08740 0.00000 -0.01250
3 0.20590 0.00000 -2.14560
4 2.67440 0.00000 -2.14720
5 3.97510 0.00000 -0.00910

⑯ METHYL CARBON(ATTACHED AND METHYL CARBON)

I	X	Y	Z(ATTACHED CARBON), X	Y	Z(METHYL C)
1.56170	0.00000	3.32280	1.85620	0.00000	4.79120

⑰ DA DB DC STA STM
-0.00463 0.00000 0.99999 1.50000 1.00000