

～ 2004 年度卒論 ～

電子スピン共鳴装置でのコンピュータへの
データ取り込みについて

01312027
クォーク核物理研究室4年
新田 裕貴

目次

< 1.目的 > . . . 3p

< 2.電子スピン共鳴について >

2-1.ESR の概要 . . . 3p

2-2.ESR と不対電子 . . . 4p

2-3.ESR の原理 . . . 4p

2-4.観測方法 . . . 6p

< 3.ESR 観測装置について >

3-1.ESR 観測装置 . . . 7p

3-2.アナログとデジタル . . . 10p

< 4.今まで使用していたプログラム >

4-1.プログラム EE . . . 14p

4-2.プログラム EE のシステム . . . 19p

4-3.システムの問題点 . . . 21p

< 5.作成したプログラム >

5-1.プログラム NEW-TIMER . . . 23p

< 6.プログラムを用いて得たデータ >

6-1.プログラム NEW-TIMER を用いて得たデータ . . . 27p

6-2.加工されたデータ . . . 28p

< 7.考察・まとめ >

7-1.考察 . . . 29p

7-2.まとめ . . . 29p

謝辞 . . . 30p

参考文献 . . . 30p

< 1.目的 >

クォーク核物性研究室では、物質中に含まれる不対電子の密度を研究上調べている。それは電子スピン共鳴 (ESR) の測定データより知ることができる。測定データは電子スピン共鳴装置からコンピュータ(PC)に取り込むことで便利に解析ができる。したがって、ESR の測定データを ESR PC へと取り込み保存するシステムが必要になる。名古屋大学の ESR 観測装置をそのまま移植したため一連のシステムは存在するが、我々が使用するのには分からないことがあり、システムを存分に活用できていない問題点がある。具体的には、コンピュータで ESR 装置を外部制御することが可能なのにできない、得られるデータが解析しにくい、などである。そこで、このシステムを使いやすいものにするため、測定装置の調査や測定プログラムのカスタマイズをする。

< 2.電子スピン共鳴について >

2-1.ESR(Electron Spin Resonance)の概要

電子は原子核のまわりを回っており、さらに電子自身も自転に対応するスピンを持っている。この自転運動のスピンにより電子は1つの小磁石として考えることができる。電子のスピンによってできた磁石に外部から磁場をかけることで、電子は特定の周波数のマイクロ波を吸収するようになる。この共鳴吸収の現象が電子スピン共鳴である。

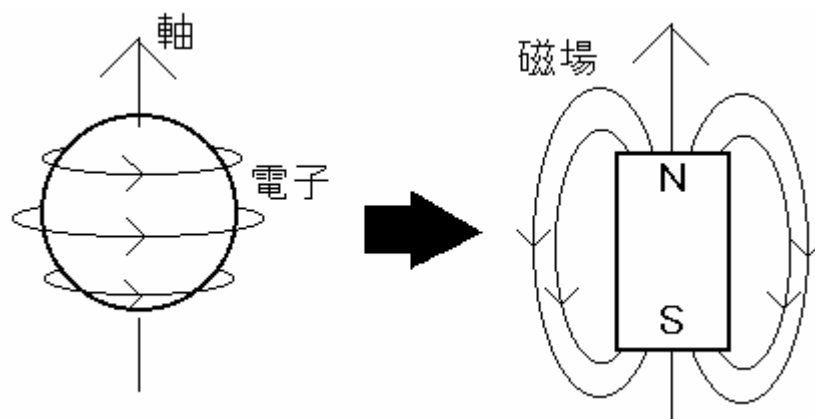


図1：荷電粒子（電子）と磁場

電子スピン共鳴装置はこの共鳴吸収を電気信号のデータとして計測する装置である。以上のことから ESR では物質の電子における様々なデータを得ることができる。クォーク核物性研究室では、物質中の不対電子の密度について計測している。

2-2.ESR と不対電子

ESR の測定の対象物質は不対電子を持つ物質（この様な不対電子を持つ物質の総称を“フリーラジカル”と呼ぶ）に限られる。分子や結晶の中では一般的に、電子はお互いにスピンによる磁場を打ち消しあうように2個ずつ対をつくる形で存在している。それに対し、この対の形で存在しない電子を“不対電子”と呼ぶ。不対電子として存在する電子だけを小さな磁石として考えることができる。このため、対をなす電子は ESR 装置による外部磁場や共鳴吸収に反応せず、不対電子のみが ESR に反応する電子である。

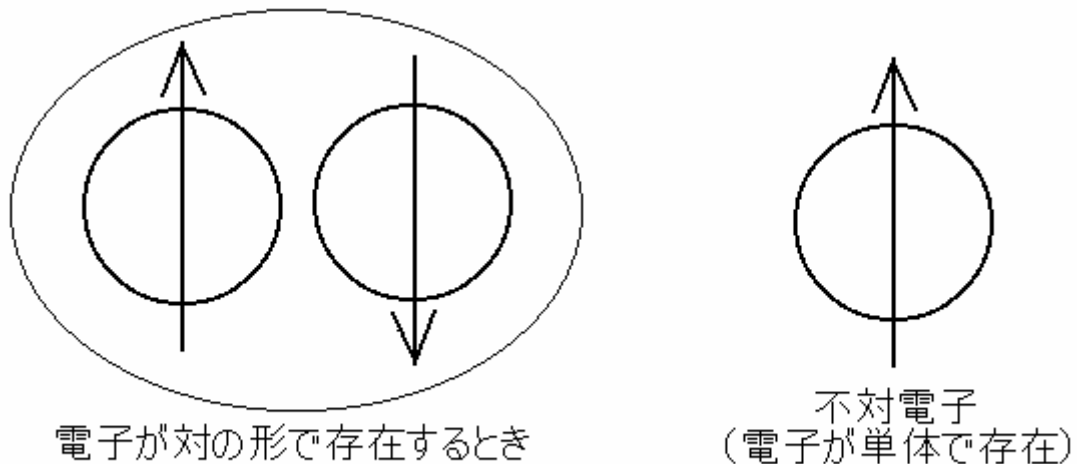


図 2：不対電子について

2-3.ESR の原理

自転している電子は、スピン角運動量と磁気モーメントを持っている。このスピン量子数 m_s と磁気モーメント μ との関係は、ディラックの相対論的電子論より

$$\mu = -g\mu_B m_s \dots (1) \text{式}$$

で表される。ここで、 g は g 値と呼ばれる定数であり、フリーラジカルにより固有の値を持つ。また、 μ_B はボーア磁子とよばれ、電子の電荷の絶対値を e 、質量を m とするとその大きさは、

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 0.9273 \times 10^{-23} \text{ [J/T]} \dots (2) \text{式}$$

で与えられる。したがって、電子に外部から z 方向に磁場（磁束密度 \vec{B} ）が加わると、電子は磁気エネルギー E

$$E = -\mu B = g\mu_B m_s B \dots (3) \text{式}$$

を持つことになる。ここで電子がとりうるエネルギー準位は2つ分かれる。このことをゼーマン分離（図3）という。このときのスピン磁気量子数 $m_s = \pm 1/2$ をとる。つまり、2つのエネルギー

一準位は

$$E_a = \frac{g\mu_B B}{2} \quad \text{および} \quad E_b = -\frac{g\mu_B B}{2} \quad \dots (4) \text{式}$$

となる。

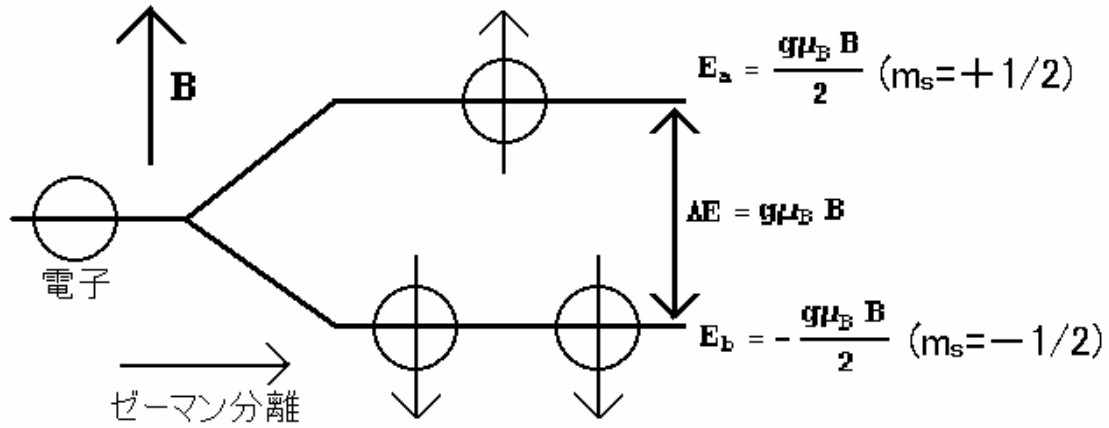


図3：ゼーマン分離

よって、このエネルギー準位の差 E は

$$\Delta E = E_a - E_b = g\mu_B B \quad \dots (5) \text{式}$$

ゼーマン分離によってできたエネルギー差 E とマイクロ波のエネルギー $h\nu$ が等しいときに2つの準位の間で共鳴吸収(図4)が起こる。これを電子スピン共鳴という。

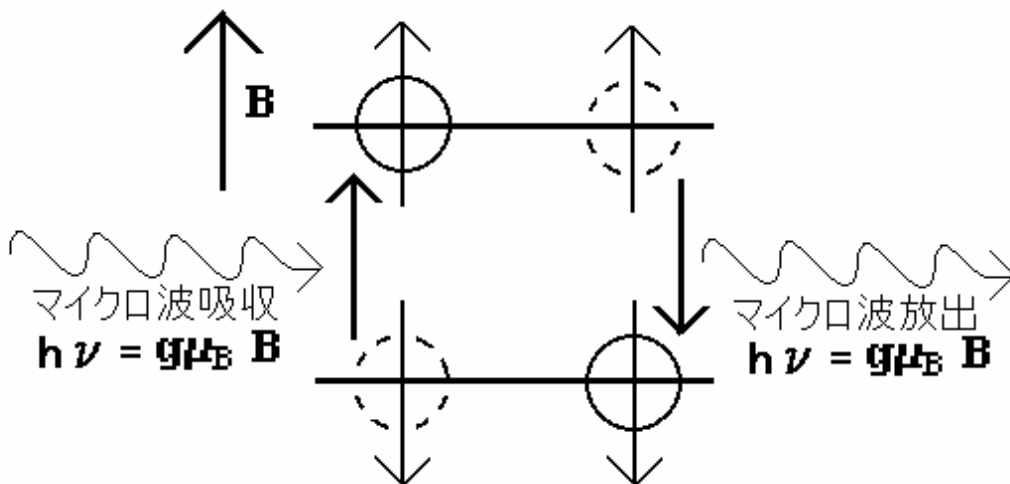


図4：共鳴吸収

2-4. 観測方法

ESR では、ターゲットの物質にあてるマイクロ波の周波数を一定にし、磁場 B をある範囲内で変化させて（磁場変調型）そのマイクロ波の共鳴吸収の量 $I(B)$ を調べている。しかし、測定器の性質上、マイクロ波の吸収量 $I(B)$ がそのものではなく、マイクロ波の吸収量 $I(B)$ の磁場微分 $I'(B)$ の形で表される。つまり測定データは、縦軸がマイクロ波の吸収量 $I'(B)$ 、横軸が磁場 B になる。（図5）

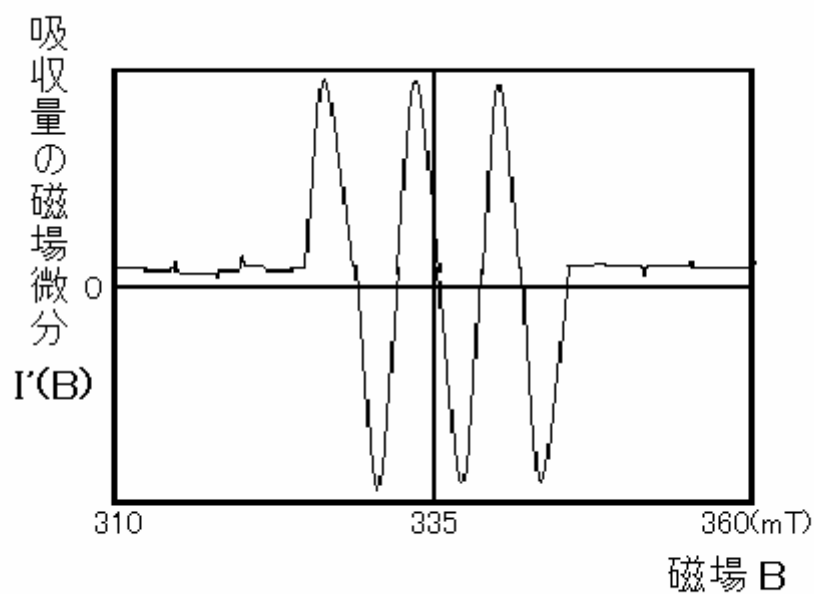


図5：ESR 装置で観測される吸収曲線

< 3.ESR観測装置について >

3-1.ESR観測装置

ESR観測装置を簡略化した図6を次に示す。

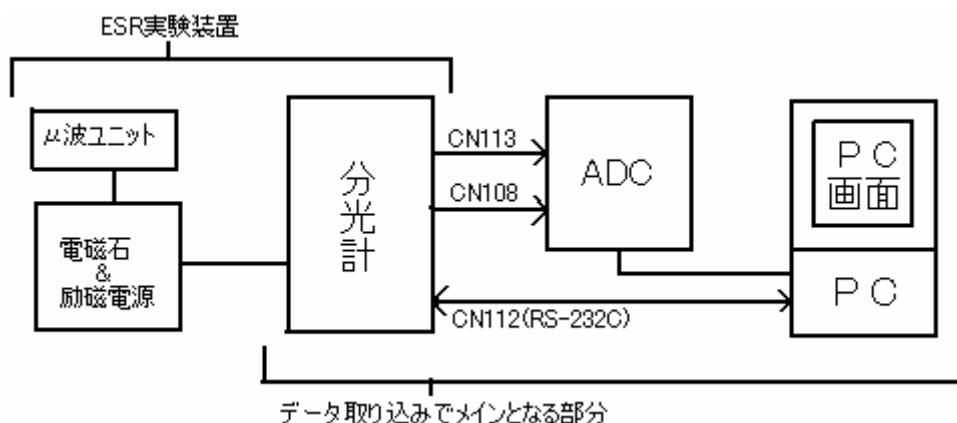


図6：ESR観測装置

『測定装置概要』

電磁石でターゲットに加える外部磁場を作ることができ、電磁石の中央にターゲットとなる試料をセッティングする。μ波ユニットからは吸収共鳴のためのμ波を発生させる。この外部磁場とμ波によりESR現象が起きる。分光計では磁場や sweep time などのパラメータ設定を行う。オシロスコープと信号を紙に記録するレコーダも付いており、分光器から信号が測定できる。よって、電磁石、μ波ユニット、分光計があればESRのデータを観測できる。

しかし、データを解析しやすくするにはコンピュータ(PC)に取り込む必要がある。そのため、分光計には外部制御機能やESRのデータを外部に送るコネクタがついている。PCではプログラムを実行することでこれらの外部制御やデータ取り込みを管理している。

装置やコネクタの説明

1.電磁石 & 励磁電源 (JES-RE1X / 日本電子)

電磁石により強い磁場を発生させることができ、磁場可変範囲の最大値は650mTまでである。中央の空洞共振器の部分にターゲットの入った試料管を挿入できる。

2. μ波ユニット (JES-RE1X / 日本電子)

吸収共鳴のためのμ波を発生させる。μ波の周波数の範囲は8.8～9.6GHzである。ESR測定データはμ波の吸収量と磁場の関数である。μ波の吸収量は発振による入射波とESR現象が平衡状態になったときに吸収されなかった反射波の2つから検知できる。

3.分光計 (JES-RE1X / 日本電子)

磁場や sweep time などのパラメータ設定を行う。オシロスコープと信号を紙に記録するレコーダが付いている。また、分光計後面のコネクタを外部装置（PC）とつなぐことができ、コネクタCN112では分光計のパラメータ設定などの制御（通信）を外部と行うことができる。

4.CN113

RS-232Cでは追いつかないほど高速のデジタルパルスのやりとりを行うコネクタ（RS-232C補助コネクタ）。CN113のコネクタには9ピン付いており、そのうちの8ピンに役割がある。現在、ADCと接続されているのはdigital puls出力とアースの2ピンだけである。データを送るとき、発信側から送るタイミングを受信者へ知らせた後にデータを送ることを「同期」をとるといふ。もし、タイミングが合わずにデータの途中から受信側が読み取ると理解しにくいデータになる。digital puls出力では分光計とPCの間でESR測定データの同期をとるもので、Slow Sweep Startという外部制御コマンドのときに使われる。

5.CN108

ESRの測定データを外部へ電気信号で出力するためのコネクタ。同軸ケーブル状になっている。よって、CN108を介して分光計から出力されるのはアナログ信号である。

6.CN112(RS-232C)

ESR測定のためのパラメータを外部(PC)へ取り出したり、外部から設定したりするためのコネクタ。つまり、ESR装置と外部(PC)の通信・制御を行うためのコネクタ。

7.コンピュータ（PC）

コンピュータではプログラムの実行により分光計の制御・通信やESR信号をデータとして保存している。現在、分光計制御のためのプログラムはBASIC言語を使用している。

○使用しているPCの詳細

本体：PC-9801BX2（32bit CPU） / NEC社製、OS：MS-DOS

8.ADC (Analogue/Digital Converter)

分光計からのESR信号は電圧の形（アナログ量）で出力される。しかし、コンピュータ上でデータとして扱う場合はデジタル量（2進数など）で処理される。このため、ADCが必要となる。使用しているADCはPCの拡張スロットに取り付けるタイプである。

使用しているADCの詳細

インターフェース社製、型番：AZI-202、分解能：12bit、AD変換時間：60 μ s

オシロスコープとCN108の信号

分光計にはオシロスコープがついている。オシロスコープ上で観測される波形は輝点の軌道として現れる。スクリーンの縦軸に信号波（CN108の電気信号と同じ）により上下する輝点を取り、一定の周期（Sweep Time）で水平方向に振らせる。よって、輝点の動きがESR測定データの曲線を描いているように見える。輝点がスクリーンを一回完全に横切ることを掃引（sweep）と呼ぶ。毎回掃引の終わりには輝点が素早く出発点にもどる。この輝点に戻ることをFly backと呼ぶ。Fly back後に再びsweepが始まるので、スクリーン上には観測データの波形が繰り返す

現れる。

例えば、輝点スクリーン上にある曲線を描くとする。測定をはじめてからの時間を t (s)、Sweep Timeを10(s)としたときの、輝点の動きは図7ようになる。

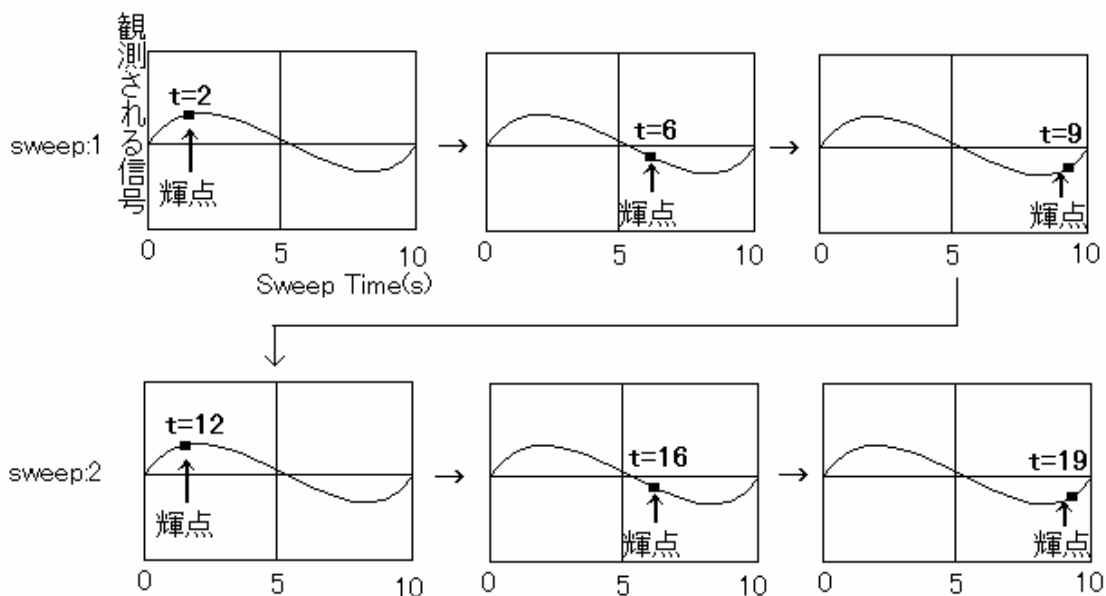
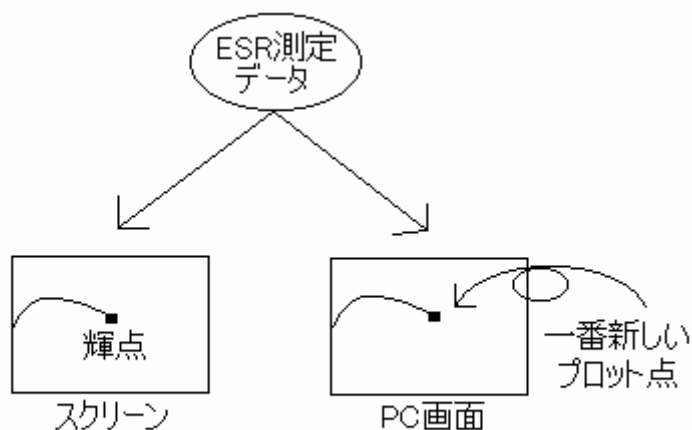


図7：オシロスコープの輝点

オシロスコープの信号波とCN108の電気信号はもとが同じであるので、オシロスコープのスクリーン上とPCの画面上には、ほぼ同時に同じデータが表示される（図：8）。



同時に同じデータを表示する

図8：表示されるデータ

また、CN108の電気信号は、一定の周期を持った波形を現す電圧が途切れずに繰り返し送られている（図：9）。

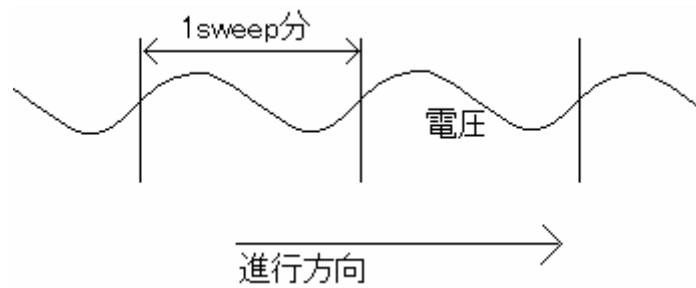


図9：CN108の電気信号イメージ

3-2. デジタルとアナログ

・ AD/DA Converter (Analog to Digital/Digital to Analog 変換器)

アナログ量とは連続的に変化する物理量で表される量であり、デジタル量とは数字の並びによる飛び飛びの値で表される量である。(アナログとデジタルの違いは、アナログ時計とデジタル時計の違いを例にするとよい。)

電圧・音・光などはアナログ量であるが、コンピュータではデジタル量しか処理することができない。そのため、ADC: Analog to Digital Converter (アナログからデジタルへの変換を行う装置) や、DAC: Digital to Analog Converter (デジタルからアナログへの変換を行う装置) が必要となる。現在使用しているESRの分光計から出力されるESR信号は電圧(アナログ量)であり、ADCでは電圧をデジタルデータに変換する作業を行っている。

・ ADCの仕組み

これからADCの仕組みを説明するのに簡単な例を使って説明する。ESRのグラフを使って説明するわけではないので、だいたいのイメージでとらえると良い。

() アナログデータ

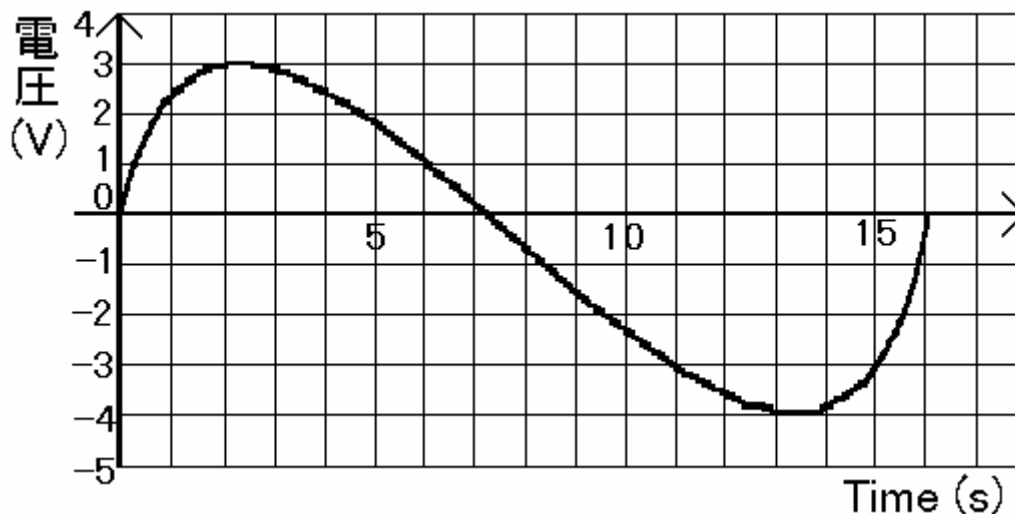


図 10 : 電圧の時間変化を表したアナログデータ

() サンプルング

時間を区切ってその瞬間ごとの値をとる(サンプルング, 図 11)。つまり、アナログデータの横軸を細かく区切る。このとき、どれだけ細かく時間を区切れるかはサンプルング周波数(単位: Hz)による。

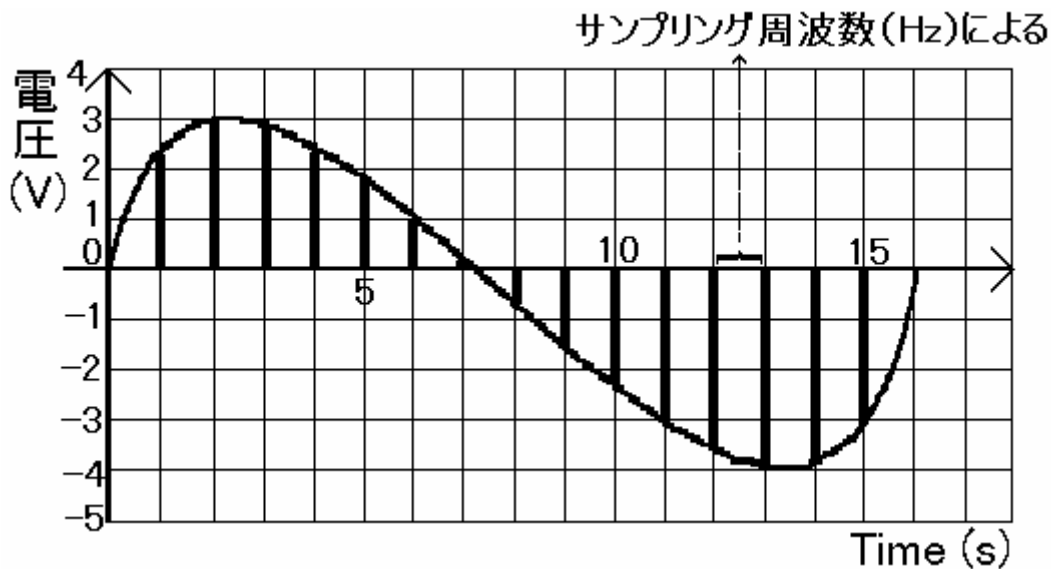


図 11 : サンプルング

() 量子化

サンプルングにより区切られた瞬間ごとの値を一定の大きさで刻む(量子化, 図 12)。つまり、サンプルングされたデータの縦軸を細かく区切る。どれだけ細かくアナログに近い正確な情報に変換できるかは分解能(単位: bit)による。

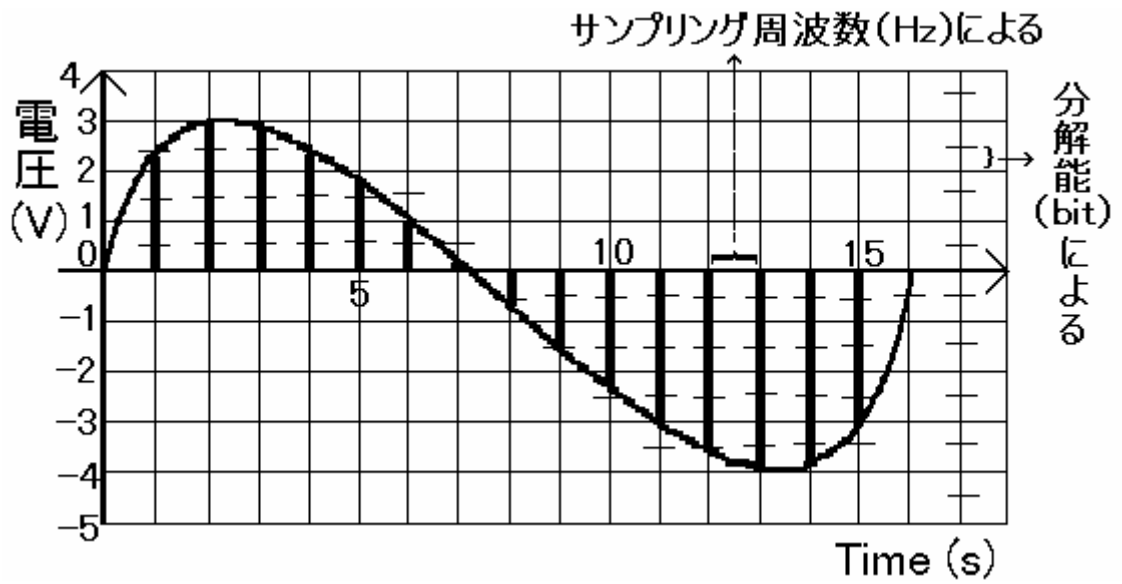


図12：量子化

() 符号化

サンプリング&量子化細かく区切られたデータを二進数の情報にする(符号化, 図13)

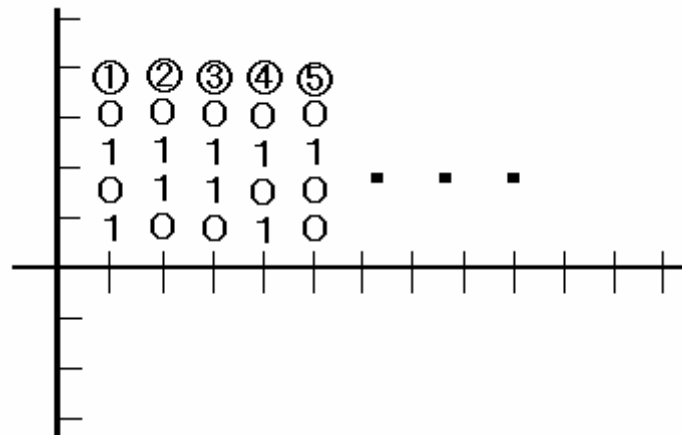


図13：符号化

() デジタルデータ

これでアナログデータからデジタルデータ(図14)への変換が終了。

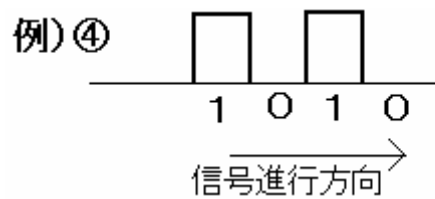


図14：bit列

デジタルデータをグラフとしてプロットすると図：15のようになる。

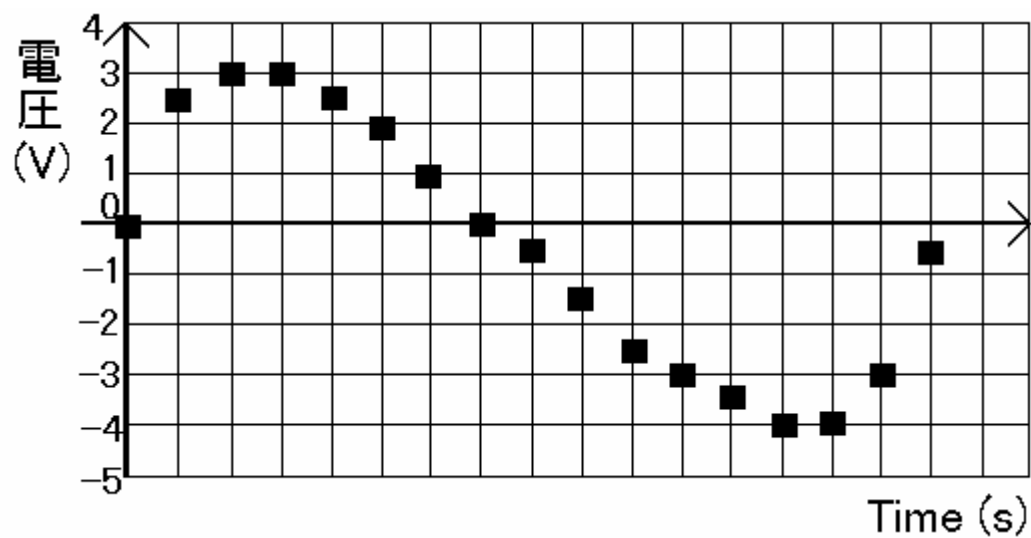


図15：データプロット

実際行うAD変換の方がサンプリング周波数と分解能の性能が高い。そのため、説明のAD変換より実際行うAD変換の方が、よりアナログデータに忠実なデジタルデータになる。上の説明で出てきたサンプリング周波数と分解能はADCの性能による。

< 4.今まで使用していたプログラム >

4-1.プログラム EE について

ESR 測定装置は名古屋大学から持ってきたために、ほぼ名古屋大学で使用されていた状態まま現在も使用している。その中の一つに ESR 測定を実行しデータをコンピュータに取り込むプログラムがある。プログラムは名前が「EE」といい、BASIC 言語で 1990 年頃に書かれたものである。これからプログラム EE の内容について説明する。

~ EE (BASIC 言語) ~

```
10 '  
20 '  
30 '  
40 CLS 3:SCREEN 3:CONSOLE ,,1  
50 DIM VOLT(10000)  
60 COM ON  
70 OPEN "COM:O71NN" AS #1  
80 'DIVX 設定  
90 M=0  
100 LOCATE 0,0:PRINT "SWEEP TIME ( MIN )"  
110 LOCATE 5,1:PRINT "1/2      1      2      4      8      "  
120 COLOR @ (5+6*M,1)-(11+6*M,1),4  
130 IS=INKEYS  
140 IF IS="" THEN 130  
150 IF IS=CHR$(29) AND M>0 THEN M1=M:M=M-1:GOTO 190  
160 IF IS=CHR$(28) AND M<4 THEN M1=M:M=M+1:GOTO 190  
170 IF IS=CHR$(13) THEN GOTO 220  
180 GOTO 130  
190 COLOR @ (5+6*M1,1)-(11+6*M1,1),7  
200 COLOR @ (5+6*M,1)-(11+6*M,1),4  
210 GOTO 130  
220   DIVX=7*2^M  
225   PRINT DIVX  
230   L=14  
240   OUS="31"
```

```

250  DAT$=HEX$(DIVX)
255  IF LEN(DAT$)=1 THEN DAT$="0"+DAT$
260  GOSUB *CATOUT
270 'DIVY 設定
280  L=14
290  OU$="33"
300  DAT$="04"
310  GOSUB *CATOUT
320 'DIVZ1 設定
330  L=14
340  OU$="35"
350  DAT$="FF"
360  GOSUB *CATOUT
370 'DIVZ2 設定
380  L=14
390  OU$="37"
400  DAT$="1F"
410  GOSUB *CATOUT
420 'SLOW SWEEP START
430  L=14
440  OU$="3F"
450  DAT$="01"
460  GOSUB *CATOUT
470 'ADC
480  ADR=&HD4
490  FOR I=0 TO 10000
500      OUT ADR,0
510      D=INP(ADR+1)
520      IF(D AND &H80)=0 THEN 510
530      DL=INP(ADR)
540      DH=INP(ADR+1) AND &HF
550      DHL=(DH*256+DL)
560      VOLT(I)=(1/4096)*(DH*256+DL)-.5
565      LOCATE 0,0:PRINT I;
570 '  LOCATE 69,23:PRINT VOLT(I);
575      PSET(I*.064,-VOLT(I)*200+200),5

```

```

590 NEXT I
600 'SLOW SWEEP STOP
610 L=14
620 OU$="3F"
630 DAT$="02"
640 GOSUB *CATOUT
645 GOSUB *DATASAVE
650 CLOSE #1
660 END
670 *CATOUT
680 RFLAG=0:LENGTH=0:STTSS=""
690 PRINT #1,CHR$(17);:PRINT #1,OU$;:PRINT #1,DAT$;:PRINT #1,CHR$(19);
700 PRINT CHR$(17);OU$;DAT$;CHR$(19)
710 *LOOP
720 ON COM GOSUB *CATIN
730 IF RFLAG=1 THEN PRINT STTSS:RETURN
740 GOTO *LOOP
750 *CATIN
760 IF LOC(1)=0 THEN RETURN
770 LL=LOC(1):RECS=INPUT$(LL,#1):LENGTH=LENGTH+LL
780 IF LENGTH=L THEN RFLAG=1
790 STTSS=STTSS+RECS
800 RETURN
900 *DATASAVE
910 F$=MID$(DATE$,4,2)+MID$(DATE$,7,2)+MID$(TIME$,1,2)+MID$(TIME$,4,2)
920 PRINT F$
930 OPEN "C:\¥USERS¥WANG¥DATA¥"+F$+".DAT" FOR OUTPUT AS #2
940 FOR I=0 TO 10000
950 PRINT #2,I;VOLT(I)
960 NEXT I
970 CLOSE #2
980 RETURN

```

上記が BASIC で書かれたプログラムである。このままではプログラムの内容がなにをしているかわかりにくいので、日本語に直して簡単に説明する。BASIC 言語では文の頭に行番号をつけて、その番号順に実行していく。よって、行番号に対応させて日本語に翻訳する。

説明の方法の例

~ BASIC 言語 ~

行番号 BASIC 文法

```
10 X=65
20 Y=35
30 Z=20
40 PRINT (X+Y+Z)/3
```

~ 日本語訳 ~

< 10 ~ 30 > 対応する行番号

X, Y, Z の値はそれぞれ 65, 35, 20 とし代入。

< 40 >

(X+Y+Z) を 3 で割った数を計算して画面に表示する。

よって、答えの 40 が表示される。

~ EE (日本語訳) ~

< 10 ~ 30 >

空欄

< 40 ~ 70 >

画面モードの設定や RS-232C 回線を使用準備、これから使う文字の添え字の最大値の決定。

< 80 ~ 260 (DIV X 設定) >

DIV X (分光計のオシロスコープ上の Sweep Time) の設定。

- ・ 90 ~ 225 Sweep Time の選択
- ・ 230 ~ 255 決定した DIV X の Sweep Time をコマンドにして分光計に送る。
- ・ 260 CATOUT に飛ぶ。

< 270 ~ 310 (DIV Y 設定) >

DIV Y (分光計のオシロスコープ上の Sweep Time) の設定。

- ・ 280 ~ 300 DIV Y の Sweep Time をコマンドにして分光計に送る。
- ・ 310 CATOUT に飛ぶ。

< 320 ~ 360 (DIV Z1 設定) >

DIV Z1 (分光計のレコーダ上の Sweep 幅) の設定。

- ・ 330 ~ 350 DIV Z1 の Sweep 幅をコマンドにして分光計に送る。
- ・ 360 CATOUT に飛ぶ。

< 3 7 0 ~ 4 1 0 (DIV Z2 設定) >

DIV Z2 (分光計のレコーダ上の Sweep 幅) の設定。

- ・ 3 8 0 ~ 3 5 0 DIV Z2 の Sweep 幅をコマンドにして分光計に送る。
- ・ 4 1 0 CATOUT に飛ぶ。

< 4 2 0 ~ 4 6 0 (SLOW SWEEP START) >

Sweep を開始する。

- ・ 4 3 0 ~ 4 5 0 Sweep Start のコマンドを分光計に送る。
- ・ 4 1 0 CATOUT に飛ぶ。

< 4 7 0 ~ 5 9 0 (ADC) >

分光計から送られてきてアナログ/デジタル変換 (ADC) された ESR 信号を処理する。それをコンピュータの画面上に表示する。このとき、全ての信号をそのまま処理・プロット表示するのではなく、プロットされる一つの点に対し一回ずつ処理・プロット表示しており、これを 10001 回繰り返すようになっている。

< 6 0 0 ~ 6 4 0 (SLOW SWEEP STOP) >

Sweep を停止する。

- ・ 6 1 0 ~ 6 3 0 Sweep Start のコマンドを分光計に送る。
- ・ 6 4 0 CATOUT に飛ぶ。

< 6 4 5 >

DATASAVE に飛ぶ。

< 6 5 0 ~ 6 6 0 >

プログラムの終了

1 0 ~ 6 6 0 までがメインプログラムとなる。これ以降の 6 7 0 ~ 9 8 0 はメインプログラムの補助 (サブルーチン) である。

< 6 7 0 ~ 7 0 0 (CATOUT) >

送信コマンド (& ステータス) をコンピュータの画面上に表示する。

< 7 1 0 ~ 8 0 0 (LOOP&CATIN) >

6 7 0 ~ 7 0 0 (送信) の処理が終了したらここにきて、分光計からの受信データを受け取りコンピュータの画面上に表示する。

- ・ 7 1 0 ~ 7 4 0 受信データが来るまで待機する。分光計から反応があったら次に進む。
- ・ 7 5 0 ~ 8 0 0 受信データ読み取る。

< 9 0 0 ~ 9 8 0 (DATASAVE) >

ESR 信号をコンピュータに保存する。

以上が簡単なプログラム EE の内容である。

4-2. プログラムEEのシステム

プログラムEEの内容を簡単にまとめると次のようになる。

(順番) : (内容)

- 1 : 分光計とコミュニケーションをとり、パラメータなどの設定を行う。(コマンド送信)
- 2 : 分光計からの反応を受けて、そのstatusを表示してから次に進む。(ステータス受信)
- 3 : ADCからESR信号(デジタル)を読み取りデータとして処理。また、そのデータを画面上にプロット表示。
- 4 : データの保存

では、プログラム EE の内容をシミュレーション形式で説明する。

1. PCからプログラムによりパラメータの設定などの制御する。(コマンド送信, 図16)

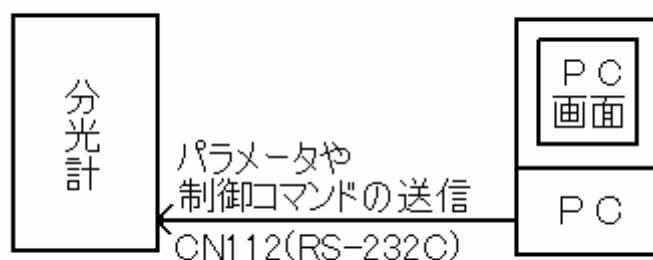


図16 : PCから分光計への送信

2. 分光計からのstatusをPCが受け取り表示。(ステータス受信, 図17)



図17 : 分光計からPCへの受信

3. ESR測定データが電気信号としてADCに送られる。ADCでは電気信号がデジタルデータに変換される。そのデジタルデータをプログラムにより1プロット分ずつ読み取り、処理して表示（図18）。これを10001回繰り返す。

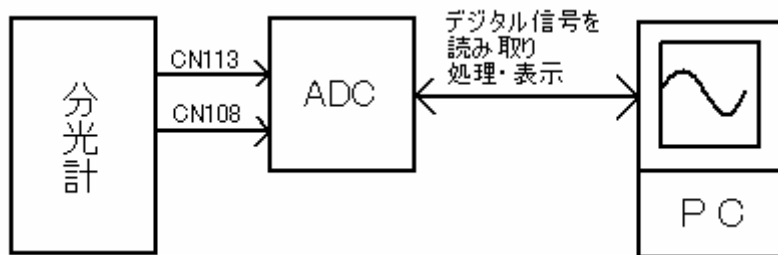


図18：デジタル信号読み取り

4. 3での処理したデータを保存。このデータを解析用に使う。

計測する試料をESRにかけて、ある範囲内の磁場（今、310～360mTとする）のもとでsweepさせる。このとき、プログラムEEを実行して得られるESR測定データは図19のようになる。図は実際に得られる信号ではなくイメージ図である。

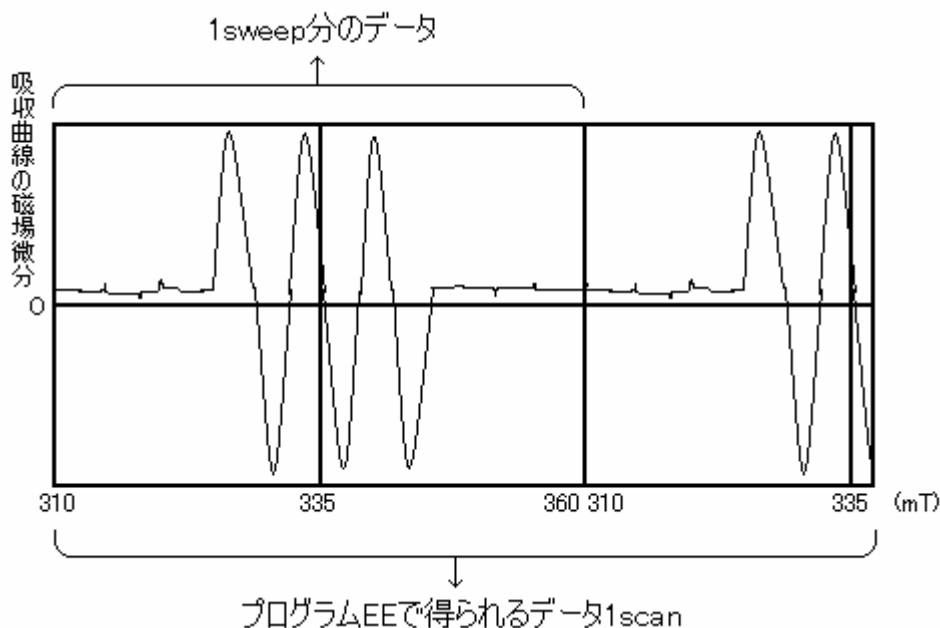


図19：保存されたときのESR信号

プログラムを実行して得られる測定データ一回分を1scanと呼ぶ。図19はプログラムEEを実行して得られるESR測定データ1scan分である。プログラムEEにより得られる測定データでは、1scanの中に約1.55sweep分のデータが取り込まれている。解析用にはこのデータから1sweep分切り取ったものを使用している。

4-3.EEの問題点

プログラムEEを実行しESRデータを取り込むにあたって次の二つのことが上手くいかない。

() 保存されるデータのscanの長さ

() 外部制御コマンドが利かない

この()・()を詳しく説明する。

() 保存されるデータのscanの長さ

前の節で説明したように、プログラムEEで得られるデータは1scanの中に約1.55sweep分のデータが取り込まれている。sweepよりscanの方が長いため解析用にはこのデータから手動で1sweep分切り取ったものを使用している。AD変換後の正確な1sweep分が分からないため、ここで誤差が出てしまう。取り込んだデータの長さが1scan=1sweepでなければせっかくの取り込んだデータ活かすことが出来ない。

() 外部制御コマンドが利かない

分光計には三種類のCONTROL MODEがついており、分光計のパネルのボタンを操作してこれらを切り替える。

・ Record Mode (レコーダへの記録モード)

レコーダのパネルにより設定されたパラメータのもとでsweepを行う。ESR測定データを紙に記録するときに設定する。データをPCに取り込む際には基本的に使用しない。

・ Internal Mode (内部設定モード)

分光計のパネルにより設定されたパラメータのもとでsweepを行う。Sweepのタイミングは分光計内部で同期をとり決定される。Internal ModeでもCN108からESR測定データが外部へ電気信号で出力されている。よって、Internal ModeでもAD変換を行うことが出来るため、PCへESR測定データを取り込むことが出来る。

・ External Mode (外部設定モード)

外部装置(PC)より送られる制御コマンドsweepを行う。コマンドで制御出来ることの例としては、sweep timeや中心磁場のパラメータ設定、sweepの開始・終了などである。SweepのタイミングはSlow Sweep Startという外部制御コマンドなどで管理することができる。通常、分光計からPCへESR測定データを取り込むときはExternal Modeを使用する。

我々はPCへESR測定データの取り込みをしたいので、上記のことからExternal Mode(外部設定モード)で測定装置を操作するべきである。しかしなぜか、External Modeにすると外部制御コマンドが無効の状態になり、上手くいかずESR信号をとることができない。そのため現在のデータ取り込みはInternal Mode(内部設定モード)の下で行っている。Internal Mode

でもプログラム上外部制御コマンドの送受信しているが、外部制御コマンドは無効である。また、Internal ModeもとでADCをとると不具合が起こる。SweepのタイミングをとってAD変換することが出来ないのである。つまり、Sweep Start Pointに同期してデータを取り込めないのである。SweepのStartの同期が取れていないデータは図20のようになる。

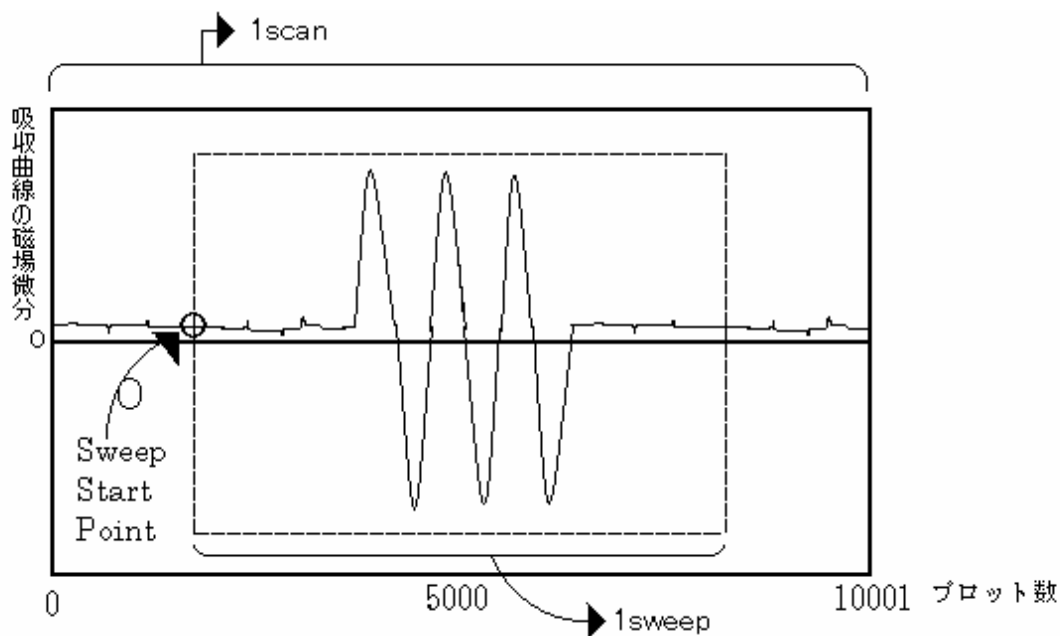


図20 : SweepのStartが取れていないデータ

同期が取れているデータとはSweep Start Pointがフレームの左端にくるデータである。同期が取れているデータは解析しやすい。もし、外部制御コマンドで分光計を管理できれば、この不具合は解消する。

< 5.自作プログラム >

5-1.プログラム NEW-TIMER

プログラム EE では1回の実行に対して1回の測定しかできなかった。しかし、プログラムを1回実行して複数回測定することができたなら便利である。そのため、複数の指定時間にデータ取り込みを開始するプログラムをつくり「NEW-TIMER」と名前をつけた。プログラム NEW-TIMER はプログラム EE の ADC&DATASAVE をベースとして、そこに BASIC 言語での時間制御機能をつけた。しかし、指定時間によってプログラムを書き換えする必要があるのが難点である。

~ NEW-TIMER (BASIC 言語) ~

```
100 CLS 3:SCREEN 3:CONSOLE ,,1
110 DIM VOLT(13000)
120 DIM ST$(x)
130 ST$(1)="HH:MM:SS"
140 ST$(2)="HH:MM:SS"
    .
    .
    .
aaa ST$(x)="HH:MM:SS"
370 FLG=0
380 COM ON
390 OPEN "COM:O71NN" AS #1
400 *TIME
410 PRINT "ESR TIMER"
420 FOR T=1 TO x
425 CLS 3
430 LOCATE 0,2:PRINT "次のセット時刻は ";ST$(T)
440 ON TIMES$=ST$(T) GOSUB *ADC
450 TIMES$ ON
460 LOCATE 0,20:PRINT "現在の時刻は ";TIMES$
470 IF FLG=T-1 THEN 460
480 NEXT T
490 END
```

```

500 *ADC
510   ADR=&HD4
520   FOR I=0 TO 13000
530     OUT ADR,0
540     D=INP(ADR+1)
550     IF(D AND &H80)=0 THEN 280
560     DL=INP(ADR)
570     DH=INP(ADR+1) AND &HF
580     DHL=(DH*256+DL)
590     VOLT(I)=(1/4096)*(DH*256+DL)*.5
600     LOCATE 0,0:PRINT I;
610   '   LOCATE 69,23:PRINT VOLT(I);
620     PSET(I*.049,-VOLT(I)*200+200),5
630   NEXT I
640 GOSUB *DATASAVE
650 CLOSE #1
660 FLG=T
670 RETURN
680 *DATASAVE
690 FS=MID$(DATE$,4,2)+MID$(DATE$,7,2)+MID$(TIME$,1,2)+MID$(TIME$,4,2)
700 PRINT FS
710 OPEN "C:¥USERS¥WANG¥DATA¥"+FS+".DAT" FOR OUTPUT AS #2
720   FOR I=0 TO 13000
730     PRINT #2,I;VOLT(I)
740   NEXT I
750 CLOSE #2
760 RETURN

```

~ NEW-TIMER (日本語訳) ~

< 1 0 0 ~ 1 1 0 >

画面モードの設定や ADC で使う添え字の最大値の決定

< 1 2 0 > 書き換え必要!

DIM ST\$(x)の x がプログラムを一回実行して何回測定するかを表す。したがって、x (添え字) にプログラム中の全測定回数 (最大値) を入力する。

< 1 3 0 ~ aaa > 書き換え必要!

ST\$(x)="HH:MM:SS"の HH:MM:SS に指定時間を入力、x にデータをとる指定時間の順番を

入力。HH:MM:SS は時:分:秒で 24 時制。例えば、同じ時刻の 22:35:30 を二回指定したとしても x の値が小さい方から実行される。aaa には基本的に 1 3 0 ~ 3 6 9 の番号を入力するのがベター。ここでは指定時間(HH:MM:SS)と添え字の順番(x)により実行の時間が決まり、その宣言をしている。よって、aaa (行番号) は HH:MM:SS や x とは独立で入力して良い。
 < 3 7 0 ~ 3 9 0 >

時間制御や分光計と通信するための準備。

< 4 0 0 ~ 4 8 0 (TIME) > 書き換え必要!

4 2 0 の FOR T=1 TO x の x に 1 2 0 で決定した添え字の最大値を入力。プログラムは指定時間と現在時刻を画面に表示して、指定時刻になるまで待機。指定時刻になったら ADC (データの取り込み) に飛ぶ。これを ST\$(1)~ST\$(x)まで添え字の順番順に繰り返す。

< 4 2 0 >

メインプログラムはここで終了。

< 5 0 0 ~ 6 7 0 (ADC), 6 8 0 ~ 7 6 0 (DATASAVE) >

ADC と DATASAVE のサブルーチン。プログラム EE の ADC & DATASAVE とほぼ同じ内容。ESR 信号を読み取り、そのデータを保存する。

プログラム NEW-TIMER では行番号 50,490,575,940 行目のプロットする点の数をプログラム EE の 1.3 倍にしたため、得られる 1scan 分のデータが約 2.02sweep 分取り込める。これをプログラム EE のとき(図 2 1)、プログラム NEW-TIMER のとき(図 2 2)と二つの得られるデータを比較してみると次の様になる。

プログラム EE のとき

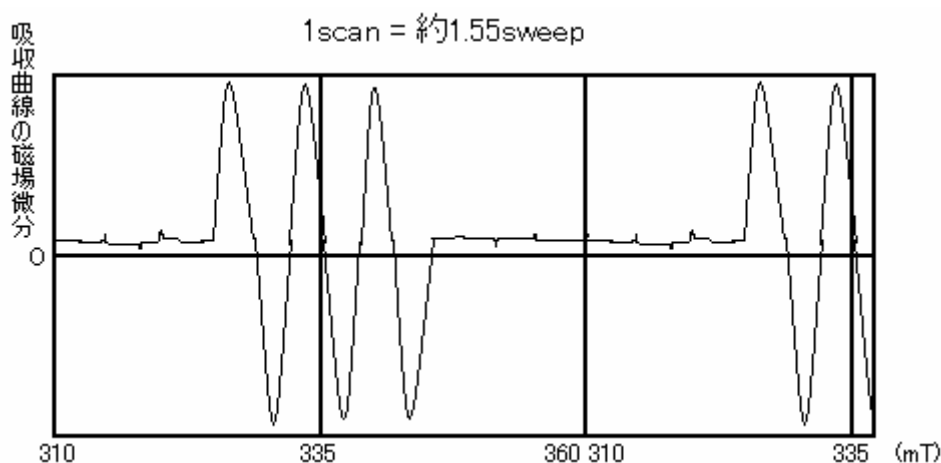


図 2 1 : プログラム EE で得られる ESR データ

プログラム NEW-TIMER のとき

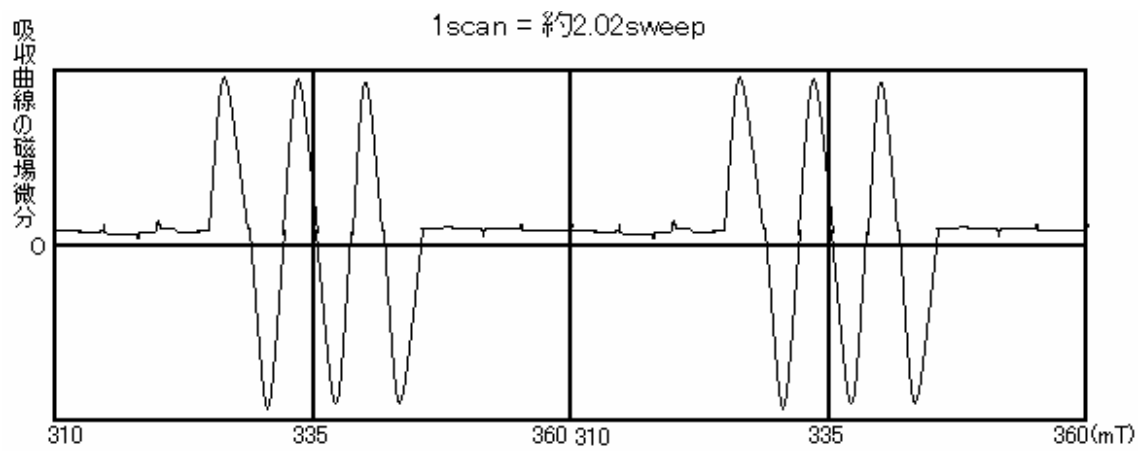


図 2 2 : プログラム NEW-TIMER で得られる ESR データ

< 6. プログラムを用いて得たデータ >

6-1. プログラム NEW-TIMER を用いて得たデータ

今までは ESR データをイメージ図だけで説明してきたが、プログラム NEW-TIMER を用いて測定したときの実際に得られる ESR データは図 2 3 のようになる。データは 1 回目の測定開始後の経過時間 $T=0, 160, 280(\text{min})$ の時刻の 3 つである。それぞれ得られる信号が微妙に違うことがわかる。図 2 3 はプログラムを実行して PC に保存されたデータを ADC の際に入るノイズを取り除いて、座標となるフレームを付けたものである。

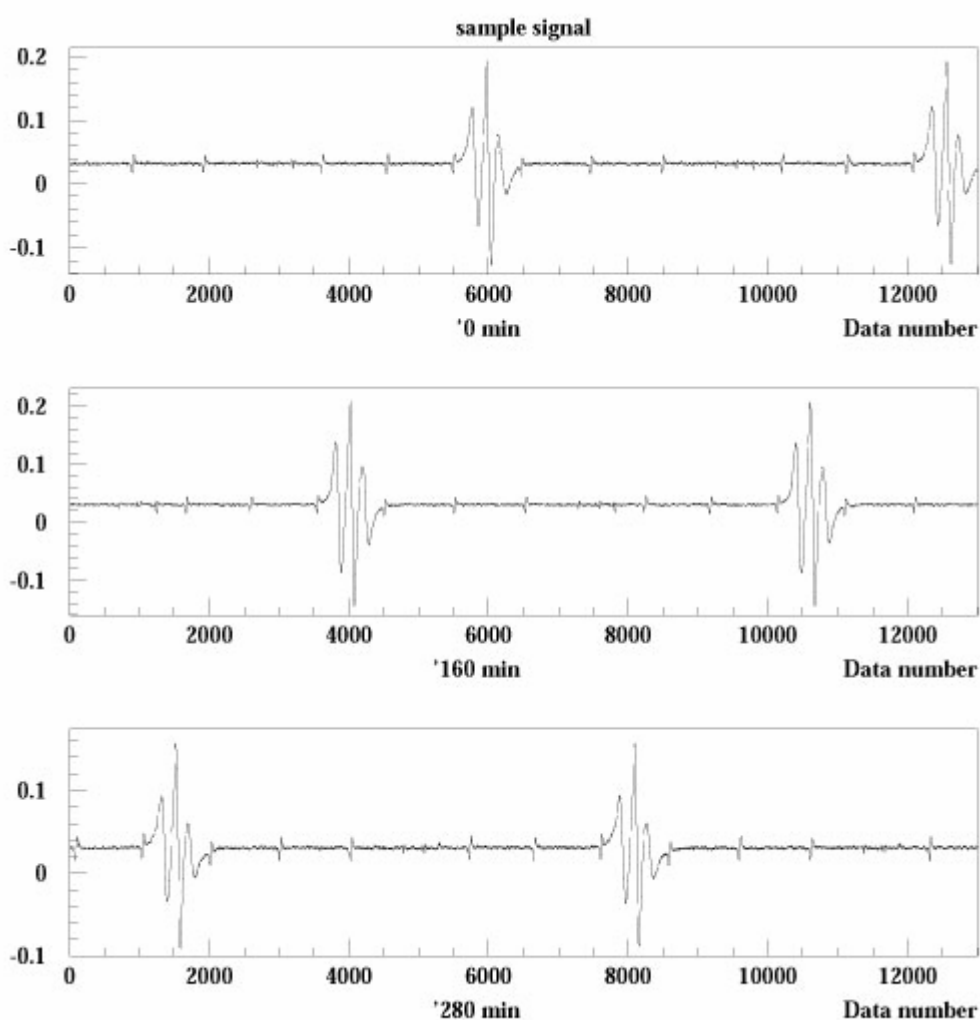


図 2 3 : プログラム NEW-TIMER を用いて得たデータ

6-2.加工されたデータ

図 2 4 はプログラムを実行して PC に保存されたデータから ADC の際に入るノイズを取り除いて 1sweep 分を切り取り、座標となるフレームを付けたものである。

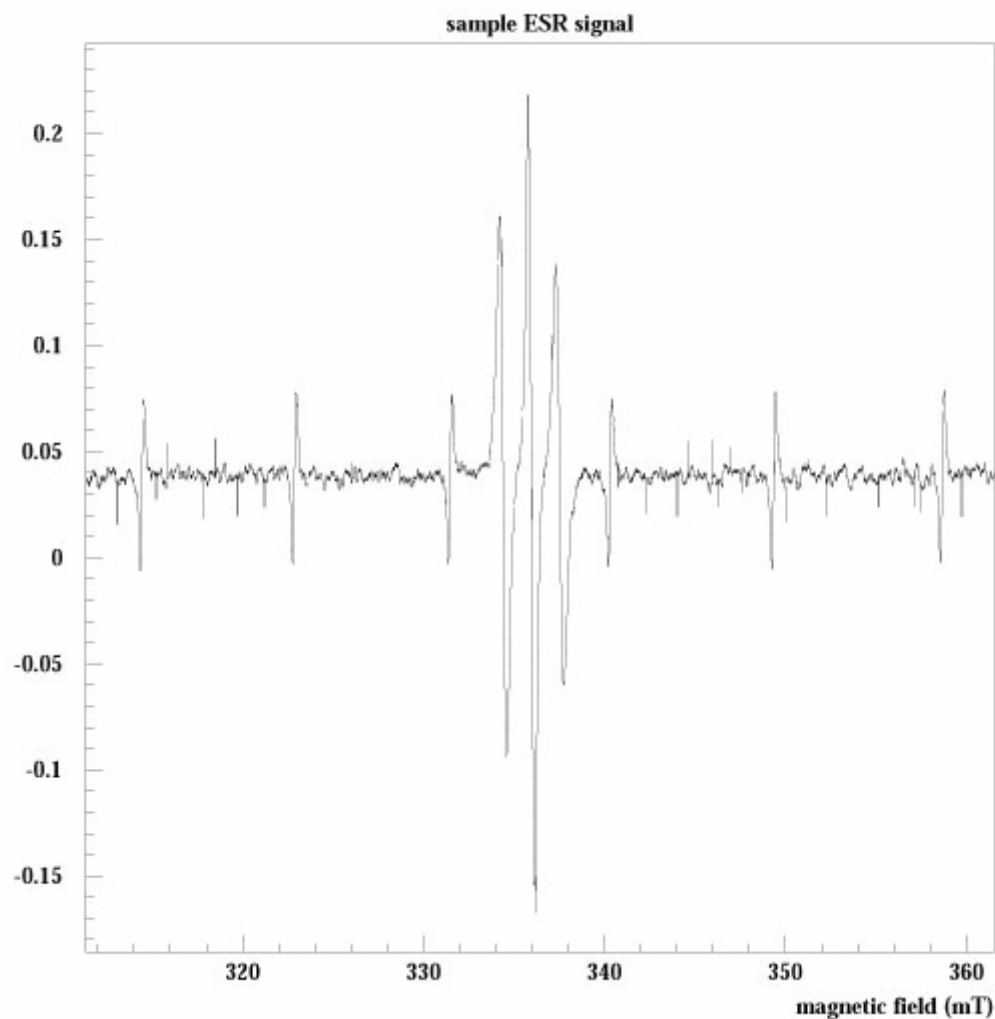


図 2 4 : プログラム EE を用いて得たデータ

これらのノイズの除去、1sweep 分切り取り、座標となるフレームを付け、などのデータの解析作業は ESR データの PC への取り込みとは別の工程であり、自分が担当したものではありません。しかし、実際に得られるデータの参考として紹介しておきました。

< 7.考察・まとめ >

7-1.考察

ADC のサンプリング周波数が正確に分かっているのなら ESR データのプロット数を変えることで、1scan=1sweep となる ESR 測定データを得ることが出来る。ADC のサンプリング&量子化された情報と ESR データのプロットする点は対応している。よって

$$\text{測定時の Sweep Time(s)} \times \text{サンプリング周波数(Hz)} = \text{1 スキャン分のプロット数} \dots (6) \text{式}$$

が成り立つ。正確な 1 sweep 分の測定データ 1scan を得る方法は、現段階においてこれ以外見当たらない。

最近の AD 変換は BAISC ではなく、Windows 上で操作できるソフトで行うことができ、サンプリング周波数もそこで制御して測定できる。前の説明で「サンプリング周波数と分解能は ADC の性能による」と書いたが、ADC やソフトなどシステム全体で決めることができる。しかし、我々が使用しているものは装置が古いため正確なサンプリング周波数を知ることができない。もし、サンプリング周波数を把握できたなら、得られるデータはより正確なものになるだろう。

7-2.まとめ

このシステム改善の本題は 1 sweep ジャストのデータ 1scan を取り込めるようにすることと External Mode で外部制御を行えるようにすることであった。しかし、実際出来たことは測定システムの調査と自作プログラムである。したがって、仕事として見ればこれはまだ解決していない問題がたくさんある。また、現在 PC の OS は MS-DOS であるが、これを Windows で処理できるかなども試みたが、本題が解決しないと Windows で行う利点がフルに発揮されないため断念した。今回の最大の難点は「通信」であった。そのため、外部制御コマンドを含まない BASIC プログラム（今回説明した自作プログラム）については成功した。ESR 分光計と PC の通信の関係がもっと理解できたなら解決出来た問題もあっただろう。全体的な流れで考えると上手くいかないことが多かったが、その中で自作プログラムの完成など着実に出来たことも大きい。

謝辞

この仕事を行うにあたり、多くの方々からたくさん御協力を頂きました。

岩田高広先生には仕事全体に対する多くの御指導・助言を頂きました。田島靖久先生にはプログラムの基礎から ESR 分光計の外部制御の通信まで、コンピュータに関する御指導・助言を頂きました。

また、同じ研究室で4年生の岩切浩世さん、上野寛海君、宍戸智浩君、野村卓美君には色々な所で支えて頂きお世話になりました。そして、同じ研究室で M1 の道上琢磨さんには ESR 測定装置を操作するときお世話になったり、ESR に関する様々な知識を頂いたり、助けて頂き心から感謝します。

この場を借りて皆様方に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- ・「丸善 実験物理学講座 7 磁気測定 共鳴型磁気測定 p.27~54」 “第2章電子スピン共鳴”
著者：永田一清 編集者：安岡弘志，本河光博（平成12年発行）
- ・「電子スピン共鳴入門」 著者：栗田雄喜生 講談社（昭和50年 第1刷 発行）