

RaspWin の使い方

目 次

I. 概要.....	3
I-1. はじめに.....	3
I-2. 基本操作.....	5
II. ファイル.....	8
II-1. 開く.....	8
II-2. 保存.....	9
II-3. 一括保存.....	11
II-4. 閉じる.....	11
II-5. 全て閉じる.....	11
II-6. 測定.....	12
II-7. 図の作成・印刷・保存.....	18
II-8. 画面印刷.....	20
II-9. 最近使ったファイル.....	20
II-10. 最近使ったフォルダー.....	20
II-11. 終了.....	20
III. 表示.....	21
III-1. 並べ表示.....	21
III-2. 3D表示.....	21
III-3. ピークマーク表示.....	22
III-4. ピーク波数(波長)表示.....	22
III-5. 横軸反転表示.....	22
III-6. 強度 0 の位置にも横軸表示.....	22
III-7. 縦軸に目盛りを表示.....	22
III-8. 線と点のスタイル設定.....	22
III-9. 表示詳細の設定.....	23
IV. 横軸.....	25
IV-1. ピークをマーク.....	25
IV-2. 波数(波長)校正.....	25
IV-3. つなぎ合わせ.....	28
IV-3. つなぎ合わせ.....	29
IV-4. 切り取り.....	29
V. 縦軸.....	30
V-1. 平滑化.....	30
V-1-1. 多項式近似.....	30
V-1-2. Spline曲線近似.....	30
V-1-3. Fourier変換.....	30
V-1-4. 適応化平均.....	31
V-2. ベースライン補正.....	31
V-2-1. 多項式曲線.....	31
V-2-2. Spline曲線.....	32
V-2-3. Fourier変換.....	32

V-2-4. ベキ乗曲線	32
V-2-5. 指数関数曲線	33
V-3. スパイク除去	33
V-3-1. 単純 Robust Sum 法	33
V-3-2. 拡張 Robust Sum 法	33
V-3-3. 内挿法	34
V-3-4. 多項式近似	35
V-3-5. 手動	35
V-4. 積分・ピーク強度	36
V-5. 強度数値	37
V-6. 強度の拡張と加減	37
V-7. 強度標準の設定	37
V-8. 強度0の設定	38
V-9. 強度単位の変換と濃度・セル長の設定	38
VI. 演算	40
VI-1. 差(和)スペクトル	40
VI-2. 一括加減算	40
VI-3. 総和	41
VI-4. 加減演算	42
VI-5. 割り算	42
VI-6. バンド分解	43
VI-7. Self-Deconvolution	44
VI-8. 微分	45
VI-9. 積分	45
VI-10. 線形結合近似	46
VI-11. 特異値分解	46
VI-12. 化学平衡・反応解析	48
VI-13. 成分分析	52
VI-14. 二次構造の推定	53
VII. ツール	55
VII-1. スペクトルセットの分解	55
VII-2. データの属性変更	55
VII-3. プロットデータの作成・編集	56
VII-4. プロットデータの解析・曲線近似	58
VII-5. Raspファイルの内容一覧と名前の短縮	63
VII-6. RaspWinファイルをテキストファイル (.txt, .dx) に一括変換	63
VII-7. 化学種存在量の計算	64
VII-8. 数式電卓	65
VII-9. メモ帳	66
VIII. オプション	67

I. 概要

I-1. はじめに

RaspWinは、本来、ラマンスペクトルのデータ処理用に作成されたソフトウェアですが、赤外スペクトル、吸収スペクトル、CDスペクトル、蛍光スペクトルの処理も行えるように機能拡張されているばかりでなく、グラフなどのデータをプロットする機能も追加されています。なお、RaspWinでは、横軸値が規則的に(二次関数で近似出来るように)変化しているデータを「スペクトル」と呼び、また、横軸値が不規則なデータを「プロットデータ」と呼びます。

RaspWinのインストールするためには、**RaspWin_Install.exe** をダブルクリックしてください。インストールするフォルダー(通常、C:\Program Files\RaspWin)を指定し、インストールボタンをクリックすれば、インストールされます。

アンインストールする場合は、コントロールパネルの「プログラムと機能(または、アプリケーションの追加と削除)」で行なって下さい。

インストールしたフォルダーには、少なくとも以下のファイルがあるはずです。

RaspWin.exe

RaspWinの実行ファイル(本体)

RaspLib.dll

RaspWin用のダイナミックリンクライブラリー

ReadMe.txt

RaspWinの概要説明

RaspWin_Help.pdf

RaspWinの使い方に関するヘルプファイル(現在ご覧になっているファイル)

Wn-Calib.dat

ラマンスペクトルの波数校正用データファイル

SelCon3.exe, CDSStr.exe, ContinLL.exe

CDProパッケージの二次構造解析プログラム

(出典: <http://lamar.colostate.edu/~sreeram/CDPro/main.html>)

CDData.xx, SSData.xx (xx = 37, 42, 43, 48, 50, 56)

CDProパッケージの二次構造解析プログラムで使用する標準データ

(出典: <http://lamar.colostate.edu/~sreeram/CDPro/main.html>)

RaspFile.exe

RASPデータファイルの概要(試料や測定条件など)をリストアップし、同時にファイル名を64文字以下に変換するためのプログラム

単独でも実行可

RaspConv.exe

RaspWinデータファイルをテキスト形式(.txt, .dx)に一括変換するためのプログラム

単独でも実行可

ChemEqui.exe

化学平衡における各成分の存在量などを計算するプログラム

単独でも実行可

LongPrm.inf, LongPrm_x86.dll, LongPrm_x64.dll

長い名前のファイルや多数のファイルを「送る」ができないというWindows (2000、xp、vista) の制限を解除するためのプログラム

(出典: <http://homepage1.nifty.com/emk/>)

7za.exel

RaspWinのデータをJCAMP-DX形式で作成し、それをZip圧縮した後に、拡張子を本来のRaspファイルのものに変えて保存または解凍して読み込むために必要なプログラム

(出典: <http://www.7-zip.org/>)

RaspMsr.ini, example.txt

RaspWinでラマンスペクトルを測定する場合に必要な装置条件設定ファイル RaspMsr.ini の例

Finish.wav, Silence.wav

ラマンスペクトル測定の終了を通知するためにサウンドファイル

平衡・反応解析.pdf, 成分分析.pdf, DNAへの薬物の結合.pdf, VoigtFunction.pdf

平衡・反応解析、成分分析、プロットデータの解析例 (DNAへの薬物の結合)、Voigt(ホークト)関数の解説

SampleData_Raman.rsp, SampleData_CD.csp, SampleData_LineGraph.rpd, SampleData_BarGraph.rpd

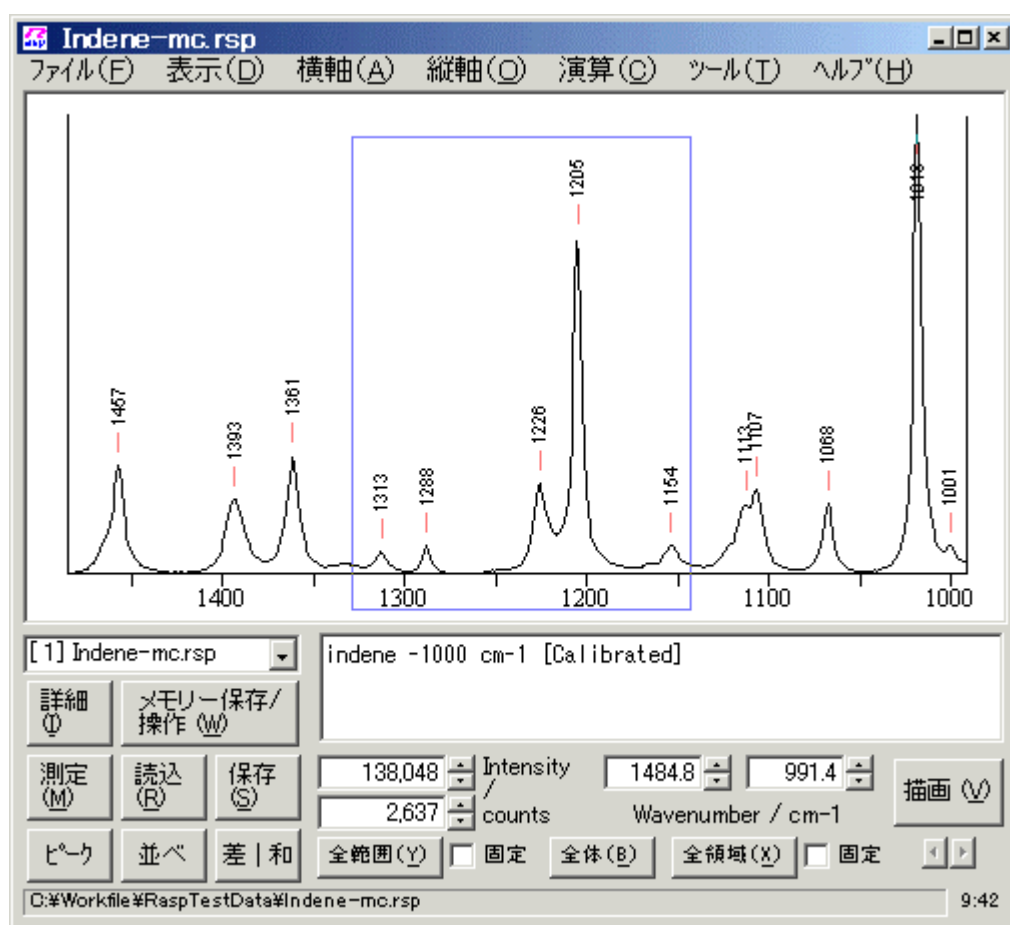
ラマンおよびCDスペクトル、並びに、線グラフ、棒グラフのサンプルデータファイル

St5unst.log

RaspWinのアンインストールに必要なファイル。絶対に削除、編集しないでください。

Visuabl Basic 5.0 で作成したプログラムを実行するためには、実行時ライブラリー MSVBVM50.DLL などがが必要です。セットアッププログラムを実行すると、必要なファイルを適切なフォルダーに自動的に書き込みます。

I-2. 基本操作



上の図は、RaspWinを起動して、スペクトルデータを読み込んだ後の典型的な状態を表しています。スペクトルが表示されている領域の下にあるコマンドボタン等に関して、左上から順に説明します。

[1] Indene-mc.rsp と表示されている選択ボックスは、何番目のメモリーのデータを表示するかを選択するためのものです。現在は Indene-mc という名のファイルから読み込んだ1番目のメモリーのデータを表示していることを示しています。表示するメモリーの番号を変えるためには、欄右側の矢印をクリックして下さい。また、この欄を編集 (EnterまたはCRキーで確定) することにより、スペクトルの名前 (ファイル名に対応) を変えることができます。

indene -1000cm-1 [Calibrated]と表示されている大きなボックスは、スペクトルに関するメモを表示するためのものです。メモを書き換える場合には、このボックスの上でクリックし、あとはキー入力して下さい。

Wavenumber / cm-1 ラベル の下には、二つのボックスがあります。左側は、表示する波数領域の高波数限界を、右側は低波数限界を入力するためのものです。これらのボックスに、直接数値を入力し、右側にある**描画**ボタンをクリックすると指定した範囲での表示を行ないます。個々のボックスの右側にある**up-down**ボタンをクリックして、表示波数領域を変更することもできます。Shiftキー、Ctrlキー、Shift+Ctrlキー、Shift+Altキーなどを押しながら**up-down**をクリックすると、変化量が大きくなります。(このことは、他の**up-down**ボタンについても同様です。)

全領域ボタンは、スペクトルを全波数領域で表示するためのものです。

固定チェックボックスは、表示波数範囲を固定するためのものです。複数のスペクトルを縦に並べて表

示する場合に、予めチェックしておく、指定された範囲内だけで並べ表示します。

Intensity / counts ラベル の隣にある上下2つのボックスは、各々、表示強度範囲の最大値と最小値を入力するためのものです。この場合も、波数領域の場合と同様に、**up-down**ボタンで、表示する強度範囲を変更することができます。

全範囲ボタンは、スペクトルを全強度範囲で表示するためのものです。

固定チェックボックスは、表示強度範囲を固定するためのものです。

全体ボタンは、スペクトルを全波数領域、全強度範囲で表示し、全体像を見るためのものです。

表示する横軸領域や縦軸範囲を変更するためには、以下の方法も使えます。

1. **Alt**キー + **X**キーで、全横軸領域を表示します。
2. **Alt**キー + **Y**キーで、全縦軸範囲を表示します。
3. **Alt**キー + **A**キーで、全体を表示します。
4. **Alt**キー + **Shift**キー + **矢印**キーで、横軸領域または縦軸範囲の最大値を変更できます。
5. **Alt**キー + **Ctrl**キー + **矢印**キーで、横軸領域または縦軸範囲の最小値を変更できます。
6. **Alt**キー + **矢印**キーで、表示領域範囲を移動させることができます。
7. **Alt**キーを押しながら、**マウス左ボタン**でドラッグすると、スペクトルがその方向に移動します。
8. 表示されているスペクトルの左または右欄外をダブルクリックしても表示範囲を変更できます。**マウス左ボタン**でのダブルクリックでは表示範囲が拡大し、**右ボタン**でのダブルクリックでは縮小します。
9. 上の図で例示しているように、**キーを何も押さないで、マウス左ボタンでドラッグ**すると、表示範囲を指定することができます。範囲指定後、**描画ボタン**をクリックすると、指定された範囲が拡大表示されます。
10. **描画ボタン**の下**の三角矢印ボタン**は、以前の表示範囲に戻るためのものです。詳しく見たいところを範囲指定で拡大し、その後元の画面に戻る場合などに便利です。

波数や強度に関して、より正確に知りたい場合は、**マウス右ボタン**を押して下さい。**マウス右ボタン**を押すと、**十字カーソル**が現れると同時に、マウスポインター位置(十字の中心点)での波数と強度(括弧内)が表示されます。マウスポインターがピークマークの位置にある場合は、ピークの波数(小数第一位まで)と強度を表示し、表示枠の背景色が緑色になります。また、範囲指定をしている状態で、**マウス右ボタン**を押すと、指定した範囲の波数幅と強度幅を黄色の背景の上に表示します。後者の方法は、バンドの幅やピーク強度を読み取る時に便利です。

詳細情報ボタンは、データに関して、より詳しい情報を表示するためのものです。

データの詳細

種類: ラマンスペクトル 経歴表示

ファイル名: C:\Indene-hc.rsp

メモ: indene, -1200 cm⁻¹ [Calibrated]

日時: 1991-05-15 09:33:20

励起波長: 488.0 nm (50.0 mW)

波数領域: 1690.5 to 1207.2 cm⁻¹

データ点数: 505 x 0.99 cm⁻¹ (Slit: 3.79 cm⁻¹)

積算: 10 x 10.00 sec (Smooth: 0 points)

ピーク位置と強度: 1609.7 (82,283)
1588.4 (20,971)
1552.4 (97,709)

成分番号	データ点No.	横軸値	縦軸値
0	1	1207.20	66,814

[1] Indene-hc.rsp 閉じる

メモリーに保存ボタンは、現在表示されているスペクトルを他のメモリーにコピーするためのものです。メモリー番号は 1～99 の中から選んでください。

メモリーに保存

メモリーを選択して下さい コピー 貼付け 整列

- ☐ 1 Indene-hc.rsp
- ☒ 2 <null>
- ☐ 3 <null>
- ☐ 4 <null>
- ☐ 5 <null>
- ☐ 6 <null>
- ☐ 7 <null>
- ☐ 8 <null>
- ☐ 9 <null>
- ☐ 10 <null>

↑
↓ スペクトル名: Indene-hc.rsp

全消去 消去 詳細情報 保存 キャンセル

II. ファイル

II-1. 開く

以下の形式のデータを読み込むことができます。

1. RaspWinプログラムを使用して測定したラマンスペクトルデータ（ファイル拡張子 .rsp）

2. 吸収スペクトルデータ

- ・日立220A型分光光度計で測定したデータ(ファイル拡張子 .a22)
- ・日立U-3300, 3310型分光光度計で測定したデータ(ファイル拡張子 .uds)
- ・上記測定データをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存したファイル (拡張子は .asp)

3. CDスペクトルデータ

- ・日本分光J-720型円二色性分光光度計で測定したデータ(ファイル拡張子 .jsp)
- ・日本分光J-820型円二色性分光光度計で測定したデータ(ファイル拡張子 .jws)
- ・上記測定データをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存したファイル (拡張子は .csp)

4. 赤外スペクトルデータ

- ・BOMEMのFT-IRで測定したデータ(ファイル拡張子 .spc)
- ・上記測定データをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存したファイル (拡張子は .isp)

5. 蛍光スペクトルデータ

- ・日本分光FP-6300型蛍光分光光度計で測定したデータ(ファイル拡張子 .jws)
- ・上記測定データをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存したファイル (拡張子は .fsp)

6. 連続データ

- ・横軸値が規則的に変化するデータ（例えば、HPLCの溶出曲線）をRaspWin形式で保存したファイル (拡張子は .usp)

7. プロットデータ

- ・横軸の値が不規則な(二次関数で近似できない)データ(拡張子は .rpd)
- ・テキストファイルから読み込んだり、または、「プロットデータの作成」で作成したデータRaspWinで保存したファイル

8. 横軸の値、縦軸の値を対にして並べたテキスト形式データ

- ・横軸の値と縦軸の値は、「,」、空白またはTABで区切る。
- ・「横軸の値、縦軸の値1、縦軸の値2、・・・」の形式のファイル(Excelなどで、.txtまたは.csv形式で保存したファイルなど)から複数のスペクトルをスペクトルセットとして同時に読み込むこともできます。
- ・ラマンスペクトルのデータでなくても、形式が合っていれば読込可
- ・ファイル拡張子は .txt、.dat または .csv

9. JCAMP-DX形式

- ・主に赤外スペクトルデータを異なるソフトウェア間で共有するために提唱されているデータ形式で作成されたファイル(拡張子 .dx)
- ・日立U-3300,3310型分光光度計、BOMEMのFT-IR、日本分光J-820型円二色性分光光度計、日本分

光FP-6300型蛍光分光光度計では、この形式でのデータ保存も可

スペクトルデータを読み込んだら、メモリー1～99のいずれかに保存します。

複数のファイルを同時に読み込むためには、Ctrlキーを押しながらファイル名をクリックして個々に指定するか、またはShiftキーを押しながら最初と最後のファイル名をクリックしてその範囲にある全てのファイルを選択してください。

「オプション」の「ファイルの関連付け」で、各拡張子をRaspWinに関連付けておくと、ファイル名をダブルクリックするだけで、RaspWinが自動的に起動し、そのデータファイルを読み込みます。

エクスプローラで目的のファイルを右クリックし、**送る**メニューで、RaspWinに送ると、そのデータファイルを読み込みます。

II-2. 保存

現在表示されているデータを以下のいずれかの形式でディスクに保存します。

1. ラマンスペクトル(RaspWin形式、拡張子 .rsp)

- ・ラマンスペクトルは、通常、こちらの形式で保存して下さい。
- ・DOS用プログラムRASPでも、1スペクトルしか含まないデータ(付属スペクトルの無いデータ)は読み込むことができます。

2. 吸収スペクトル(RaspWin形式、拡張子 .asp)

- ・日立220A型分光光度計や日立U-3300, 3310型分光光度計で測定したデータを、RaspWinで読込、処理後、ディスクに保存する場合の形式
- ・データの内部構造は .rspファイルと同じ形式ですが、識別のため、拡張子を.aspに変えて保存します。

3. CDスペクトル(RaspWin形式、拡張子 .csp)

- ・日本分光J-720, 820型円二色性分光光度計で測定したデータをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存する場合の形式
- ・データの内部構造は .rspファイルと同じ形式ですが、識別のため、拡張子を.cspに変えて保存します。

4. 赤外スペクトル(RaspWin形式、拡張子 .isp)

日本分光FTIR-7000型フーリエ変換赤外分光光度計で測定したデータをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存する場合の形式

データの内部構造は .rspファイルと同じ形式ですが、識別のため、拡張子を.ispに変えて保存します。

5. 蛍光スペクトル(RaspWin形式、拡張子 .fsp)

- ・日本分光FP-6300型蛍光分光光度計で測定したデータをRaspWinで読込、処理後、ディスクに保存する場合の形式
- ・データの内部構造は .rspファイルと同じ形式ですが、識別のため、拡張子を.fspに変えて保存します。

6. 連続データ(RaspWin形式、拡張子 .usp)

- ・横軸値が規則的に変化するデータを保存する場合の形式
- ・データの内部構造は .rspファイルと同じ形式ですが、識別のため、拡張子を.uspに変えて保存します。

7. プロットデータ(拡張子 .rpd)

- ・プロットデータ(不規則な横軸値に対する縦軸値のリスト)を保存する場合の形式

8. 波数(波長)、強度を対にしたテキスト形式(拡張子 .txt)

・Excelなどの表計算プログラムやSma4Winなどのグラフプロット用プログラムでスペクトル表示を行ないたい場合に便利です。この形式の保存では、マークしたピーク位置の波数(波長)や強度データは保存されません。

9. JCAMP-DX形式(拡張子 .dx)

- ・主に赤外スペクトルデータを異なるソフトウェア間で共有するために提唱されているデータ形式ですが、RaspWinでは、全てのデータをこの形式でも保存できるようにしてあります。

ファイル名を入力する前に「ファイルの種類」で、RaspWin形式、テキスト形式のうちのいずれかを選んで下さい。拡張子は自動的に付加されます。

テキスト形式で保存する場合は、以下の問合せ画面が出ます。

また、JCAMP-DX形式で保存する場合は、以下の問合せ画面が出ます。

テキスト形式、JCAMP-DX形式のいずれの場合も、保存するデータの範囲、順番、データポイント間隔、

コメント行に関する設定を選択してから、**保存**ボタンを押して下さい。Excelなどでスペクトルをグラフとして表示するような場合は、データポイントの間隔を等間隔にしておいた方が後処理が簡単です。

並べ表示の状態でも、データを保存することができます。この場合、複数のスペクトルをセットとして、一つのファイルに保存します。論文用のFigureなど、複数のスペクトルを並べた図を作成する際、どのスペクトルとどのスペクトルを組み合わせたかなどを記録しておく必要がありますが、「**セットで保存**」を利用すると、そのような面倒が無くなります。

「**セットで保存**」したデータでは、基本となるスペクトルとそれに付属するスペクトルという形式になっています。**基本スペクトル**および**付属スペクトル**を個々のスペクトルとして抜き出すためには、ツールメニューの**スペクトルセットの分解**を使用して下さい。

II-3. 一括保存

メモリー上の一連のデータを一括保存します。ファイル形式は、RaspWinの標準形式、テキスト形式、またはJCAMP-DX形式のいずれかを選択してください。「未保存のデータのみ」、「同名のファイルがある場合は上書きしない」などのオプションも選択できます。

II-4. 閉じる

現在表示中のデータをメモリーから消去します。

II-5. 全て閉じる

メモリー上の全てのデータを消去し、RaspWinを初期状態に戻します。

II-6. 測定

[測定を行えるようにするための準備]

- 1) ラマンスペクトルの測定を行うためには、RaspWin.exeと同じフォルダーに RaspMsr.iniファイルがあることが必要です。(Windows2000以降では、Documents and Settings (またはUsers)¥ユーザー名 ¥Application Data¥Raspwin¥の中にRaspMsr.iniファイルを置いてください。) RaspMsr.iniファイルでは、レーザー光源、分光器、検出器および測定条件に関する設定を行います。分光系ごとに異なりますので、RaspMsr.ini_example.txt を参考に、適宜パラメーターを設定して下さい。
- 2) 本プログラムでサポートしている検出システムは、Princeton Instruments社のCCD検出器と、National Instruments社のGP-IBインターフェースの組み合わせだけです。測定が行えるようにするためには、CCD検出器とパソコンをGP-IBインターフェース (GP-IBボード+ケーブル、またはGP-IB-USB変換ケーブル) で接続し、パソコンにNational Instruments社のGP-IB用ソフトウェア NI-488.x (GP-IBボードまたはGP-IB-USB変換ケーブルに付属) をインストールする必要があります。

[測定]

測定に当たっては、まず、ラマン分光計の設定を行います。

通常の測定では、**励起波長**、**レーザー強度**、**低波数限界**、**スリット幅**を入力し、**測定範囲**と**分光器波数/波長**を確認してください。また、必要に応じて、**ビニングの設定**(検知器の縦方向利用範囲の設定)を行って下さい。回折格子の選択は、分光器内の回折格子を切り替えた場合にだけ行って下さい。通常は、不必要です。

分光器の設定を終えた後に、**設定・測定**ボタンをおすと、以下の測定用画面が出てきます。

データ記録法としては、以下の4つがあります。最適な方法を選んでください。

1. モニター

スペクトルを同じメモリ上に上書き

試料位置のアラインメントのときなどに利用

2. 同一メモリ上で単純加算

スペクトルを同じメモリ上で積算

測定ごとにスペクトルを確認しながら測定する場合

3. 同一メモリ上でスパイク除去加算

スペクトルを同じメモリ上でスパイク除去しながら積算

スパイクノイズが少なく、試料の状態が安定している(光分解がない)試料で有効

4. 一連のメモリに順次記録

一連のメモリに一定回積算したスペクトルを自動的に記録

測定後にスパイクノイズを除去し、精度の高いスペクトルを得たい場合

スペクトルを保存するためのメモリ番号、露光時間、積算回数などを設定し、測定開始ボタンを押すと、測定が始まります。一回の測定に要する時間は、露光時間 X 積算時間 X スペクトル数（上記に記録法の内、4以外は、スペクトル数=1）です。

ラマン分光計の設定をし直す場合は、ラマン分光計の設定ボタンを、また、Offset, Dark, Sensitivityなどの補正を行ったり、その他の細かな設定を行う場合は、各種補正等の設定ボタンを押してください。

各種補正等の設定ボタンを押すと、以下の画面が現われます。

[オフセット補正]

検知器からデータを取り込む際のベースラインの不均一性(オフセット値、各チャンネルごとに異なる)を、データを取り込む度に引き算し、データの系統的な凸凹を減少させます。シグナルが極端に弱い時は、この補正が必要になります。なお、RaspWinでは、0.1秒の測定を25回繰り返し、その平均値をとることにより、オフセット値を算出しています。

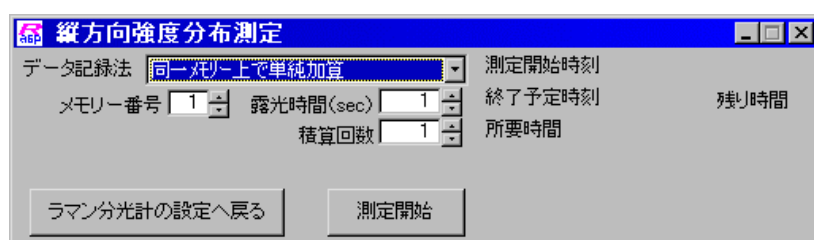
[ダーク補正]

光が当たっていないときにも生じる熱雑音を差し引くための補正です。分光器に光が入っていない状態で、露光時間を長くし(実際の試料で測定する場合の4倍以上の時間)、積算回数を1回にして測定したデータをダーク補正用データとしてください。ダーク時のシグナルも、各チャンネルごとに異なりますから、長時間の露光が必要な弱いスペクトルを測定する場合には、このような補正を行うと、ノイズを低減させることができます。

[感度補正]

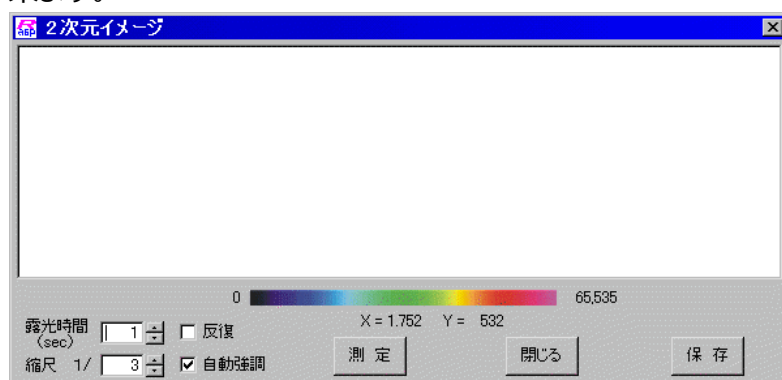
光に対する感度も各チャンネルごとに異なります。強い蛍光のバックグラウンドの上にラマンスペクトルが乗っているような場合には、感度補正が必要になります。電球などの白色光源を分光器のスリット付近に置き、感度補正用の連続スペクトルを測定してください。このようにして測定したスペクトルが、3次関数で近似できると仮定して、各チャンネルの感度補正値を算出します。紫外領域では、なだらかな連続スペクトルを発する光源は無いため、このような補正は行えません。

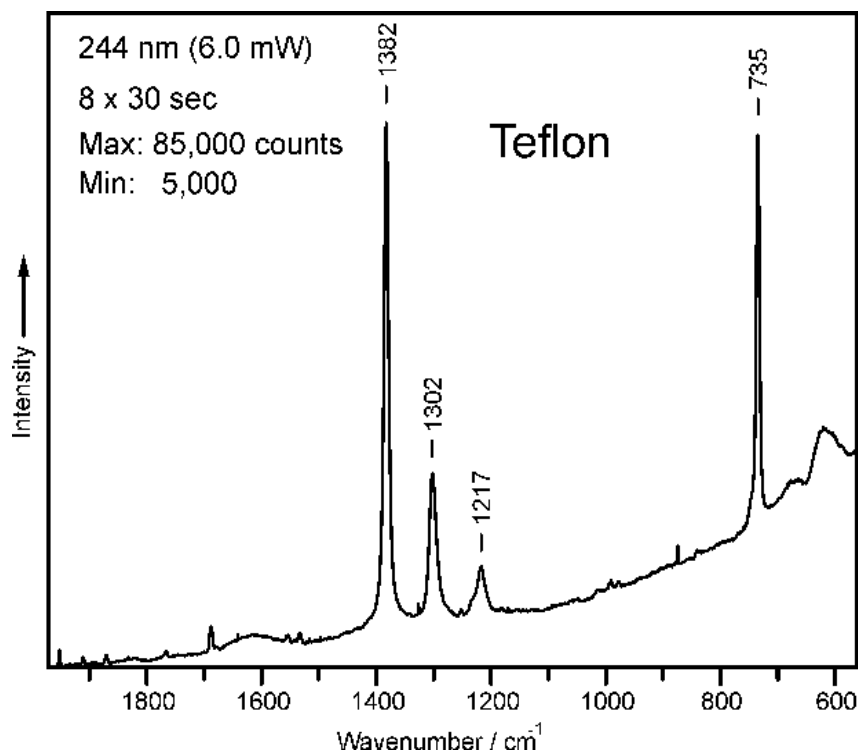
上記の3種の補正データは、検知器のビニング領域を変更する毎に、測定し直す必要があります。また、分光器設定の画面で、ビニング設定用の**縦方向強度分布測定**ボタンを押すと以下の画面が現われます。



測定開始ボタンを押すと、縦方向の強度分布を90度回転した図が表示されますの、カーソルを動かして、上端と下端の位置をマークし、**ラマン分光計の設定へ戻る**ボタンを押してください。マークした位置が、ビニングの範囲として設定されているはずです。

さらに、**2次元イメージ測定**ボタンを押すと、検知器にどのように光が当たっているかを直接見ることが出来ます。



光路調整用に使用するテフロン[®]の244nm励起ラマンスペクトル

RaspMsr.ini ファイルの内容を装置構成に合わせて、設定してください。

RaspMsr.ini ファイルの設定例（＊印の項は必須）

```

[Measurement_Conditions]      ' 励起波長など、RaspWin上で変更できる測定条件
Monochromator_Index=1         ' ＊使用する分光器の番号(通常 1)
Grating_Index= 1              ' ＊使用する回折格子の番号(通常 1)
Grating_Order= 1              ' ＊回折格子の次数(通常 1 または 2)
Detector_Index=1              ' ＊使用する検出器の番号(通常 1)
Excitation_Wavelength= 229.0  ' 励起波長(nm)
Monochromator_Wavelength= 236.89462428  ' 分光器の現中心波長
Wavenumber_Calibration= 1     ' 波数校正済みの場合 1
Spectrum_Start_Wavenumber= 613.192      ' 測定領域の低波数限界
Spectrum_End_Wavenumber= 2024.929      ' 測定領域の高波数限界
Spectrum_Wavenumber_Interval= 1.2887374  ' 1ピクセル当たりの波数
Spectrum_Wavenumber_Nonlinearity= -5.31652060E-05      ' 波数の非線形性
Detector_Connected=1          ' ＊検知器からデータを実際に読み込む場合 1 (0の場合、RaspWinが模擬データを生成)

[Data_Files]      ' RaspWin.exe の在るフォルダーより下位のパスを指定
Offset_Data="CrctData¥OffsetData.rsp"      ' ＊ Offsetデータ用ファイルの保存場所
Dark_Data="CrctData¥DarkData.rsp"          ' ＊ Dark Count 補正用ファイルの保存場所
Sensitivity_Data="CrctData¥SenseData.rsp"   ' ＊ 感度補正用ファイルの保存場所
  
```

[Laser_Wavelength] 'レーザーの波長に関する情報(通常は以下の通り、追加変更可)

Laser1=632.8 (He-Ne)

Laser2=514.5 (Ar+)

Laser3=488.0 (Ar+)

Laser4=476.5 (Ar+)

Laser5=457.9 (Ar+)

Laser6=431.1 (Diode, SHG)

Laser7=257.3 (FReD, 514.53/2)

Laser8=250.9 (FReD, 501.72/2)

Laser9=248.3 (FReD, 496.51/2)

Laser10=244.0 (FReD, 487.99/2)

Laser11=238.2 (FReD, 476.49/2)

Laser12=229.0 (FReD, 457.94/2)

Laser13=532.0 (YAG 2nd)

Laser14=435.7 (YAG 2nd & H2-shift -1)

Laser15=368.9 (YAG 2nd & H2-shift -2)

Laser16=319.9 (YAG 2nd & H2-shift -3)

Laser17=282.3 (YAG 2nd & H2-shift -4)

Laser18=252.7 (YAG 2nd & H2-shift -5)

Laser19=228.7 (YAG 2nd & H2-shift -6)

Laser20=354.7 (YAG 3rd)

Laser21=309.1 (YAG 3rd & H2-shift -1)

Laser22=273.9 (YAG 3rd & H2-shift -2)

Laser23=245.9 (YAG 3rd & H2-shift -3)

Laser24=223.1 (YAG 3rd & H2-shift -4)

Laser25=204.2 (YAG 3rd & H2-shift -5)

Laser26=266.0 (YAG 4th)

Laser27=239.5 (YAG 4th & H2-shift -1)

Laser28=217.8 (YAG 4th & H2-shift -2)

Laser29=199.8 (YAG 4th & H2-shift -3)

Laser30=212.8 (YAG 5th)

Laser31=248.6 (NeCu 248)

[Monochromator] '分光器に関する情報

MON1_Name=TR-600UV ' * 分光器1の名前(任意)

MON1_Focal_Length=575.0 ' * 焦点距離(mm)

MON1_Dispersion=1 ' * 分散の段数(シングル分光器の場合 1)

MON1_Dispersion_Angle=6.5 ' * 分散の角度(度単位)

MON1_Dispersion_Correction_Factor=1.0 ' * 分散の補正係数(通常 1)

MON1_Wavelength_Shift=0.0 ' * 波長ずれ補正值(通常 0)

MON1_Gratings=2 ' * 搭載可能な回折格子の数(通常 1-3)

MON1_Grating1_Grooves=4320 ' * 回折格子1の溝数

MON1_Grating1_Min_Wavelength=170.0 ' * 回折格子1で使用可能な短波長限界

MON1_Grating1_Displacement_Factor=1 ' * 波長を表示する際の係数(通常 1)

MON1_Grating2_Grooves=2400 ' 回折格子2の溝数

MON1_Grating2_Min_Wavelength=350.0 '回折格子2で使用可能な短波長限界

MON1_Grating2_Displacement_Factor=0.5 ' * 波長を表示する際の係数 (2次回折を標準とする回折格子では、表示波長を半分にする)

[Detector] ' 検知器に関する情報

DTC1_Name=LN/CCD-1152 ' * 検知器1の名前 (任意)

DTC1_Channel_No=1152 ' * チャンネル数

DTC1_Channel_Direction=1 ' * チャンネルと波数の増加方向が同じ向きの場合 1、逆向きの場合 -1

DTC1_Channel_Width=22.5 ' * 1チャンネルの幅 (マイクロメートル単位)

DTC1_Stripe_No=298 ' * ストライプ数 (縦方向のチャンネル数)

DTC1_Margin_Left=0 ' * データ読み込みの際無視する左側チャンネル数 (通常 0)

DTC1_Margin_Right=1 ' * データ読み込みの際無視する右側チャンネル数 (通常 0、上記検知器では、最右側1チャンネルが不感?)

DTC1_Margin_Top=0 ' * データを読み込む際無視する上側ストライプ数 (通常 0)

DTC1_Margin_Bottom=0 ' * データを読み込む際無視する下側ストライプ数 (通常 0)

DTC1_Initialization=CP;CL1;OMrt;OMns;OMlb;CS1;RTb;SRon;LDu,0,1152,1152; ' * 初期化コマンド (検知器の制御マニュアル参照、チャンネルがCCDのLine方向になっている場合)

DTC1_Binning=SDb,1,10,b,0,275,b,1,13; ' * Binning設定コマンド (Binning範囲はRaspWin上で変更可)

DTC1_Start=ST ' * 検出開始コマンド

DTC1_Gain=0 ' 検出器の増幅度 (ICCD検出器の場合)

DTC1_Read_Noise=1.4 ' 読み出しノイズ (測定時にRobust Sumを行う場合使用)

DTC2_Name=LN/CCD-1752 ' 検知器2の名前 (任意)

DTC2_Channel_No=1752 ' チャンネル数

DTC2_Channel_Direction=1 ' チャンネルと波数の増加方向が同じ向きの場合 1、逆向きの場合 -1

DTC2_Channel_Width=15 ' チャンネルの幅 (マイクロメートル単位)

DTC2_Stripe_No=532 ' ストライプ数 (縦方向のチャンネル数)

DTC2_Margin_Left=1 ' データ読み込みの際無視する左側チャンネル数 (通常 0)

DTC2_Margin_Right=1 ' データ読み込みの際無視する右側チャンネル数 (通常 0)

DTC2_Margin_Top=2 ' データを読み込む際無視する上側ストライプ数 (通常 0)

DTC2_Margin_Bottom=1 ' データを読み込む際無視する下側ストライプ数 (通常 0)

DTC2_Initialization=CP;CL1;OMrt;OMns;OMlb;CS1;RTb;SRon;SDu,0,1752,1752; ' 初期化コマンド (検知器の制御マニュアル参照、チャンネルがCCDのStripe方向になっている場合)

DTC2_Binning=LDb,1,14,b,0,508,b,1,10; ' * Binning設定コマンド (Binning範囲はRaspWin上で変更可)

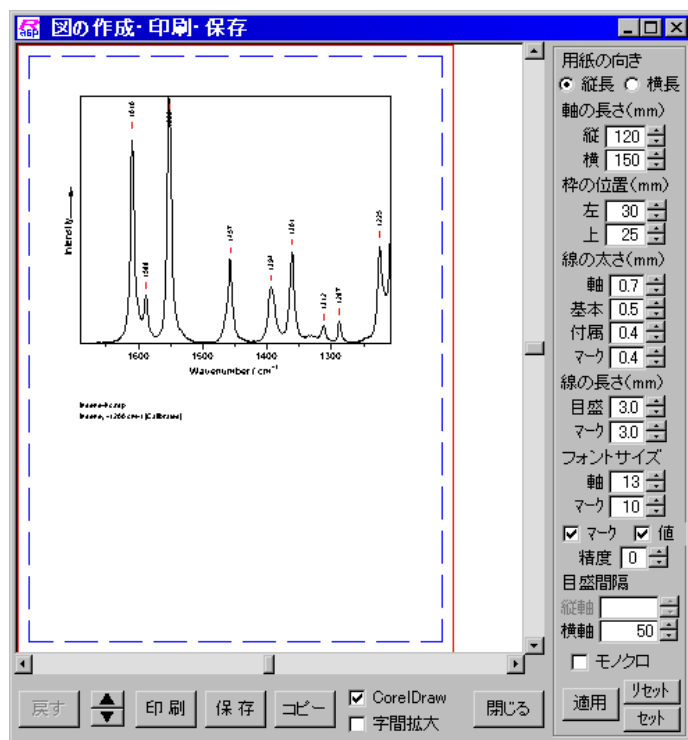
DTC2_Start=ST ' 検出開始コマンド

DTC2_Gain=0 ' 検出器の増幅度 (ICCD検出器の場合)

DTC2_Read_Noise=1.4 ' 読み出しノイズ (測定時にRobust Sumを行う場合使用)

II-7. 図の作成・印刷・保存

画面に表示しているスペクトルをプリンターで印刷またはファイルやクリップボードに保存します。並べ表示状態でも、図の印刷・保存はできます。予め幾つかのスペクトルを上下に並べておくと、そのままの状態ですべて印刷したり、一つのファイルに保存できます。複数のスペクトルを並べた図を作成する場合に便利です。



プレビュー・編集画面で、軸ラベルの編集やテキスト・直線の追加・編集をすることができます。編集した結果をデータと共に一つのファイルとして保存することもできます。

コピーボタンを押すと、クリップボードに図をコピーできます。クリップボードにコピーされた図は、CorelDrawなどのグラフィックソフト、OpenOfficeの図形描画モード、Wordなどのワープロソフトに貼り付けたり、貼り付け後に編集したりできます。「コピー」が他のソフトウェアに図を取り込むための最も簡単な方法です。

CorelDraw (Ver.11まで) にクリップボード経由で貼り付ける場合は、以下ように行なってください。
(Ver.13以降は正常であり下記の対策は不要)

1. CorelDrawチェックボックスをチェックしてから、コピー
2. CorelDrawを開いて、[編集]-[形式を選択して貼り付け]で、「エンハンスド メタファイル」を選択
3. [編集]-[すべて選択]-[テキスト]で、文字列を選択
4. [編集]-[検索/置換]-[文字列の置換]で、検索文字列として「半角空白1文字」、置換後文字列として「なし」(Deleteで削除)を指定し、すべて置換 (CorelDrawのバグのために文字間に挿入された不要な空白を取り除く)
5. 続けて、「」を「半角空白1文字」にすべて置換 (不要な空白と区別するため、本来の空白を「」として描画してある)

CorelDraw (Ver. 10,11) では、CorelDrawを英語モードにした状態で貼り付けてください。一旦ファイルに保存してから読み込む場合は、拡張メタファイル形式(.emf)で保存してください。なお、英語モード

にするには、「マイコンピュータ」-「コントロールパネル」-「キーボード」-「言語」で、「英語」を追加しておき、「Alt+Shift」などで切り替えます。日本語モードのまま貼り付けると、フォントは全て日本語フォント (MS 明朝) に変換されてしまいます。そのような場合には、テキストを選択し、「テキスト」-「修辞ツール」-「言語」でそのテキストの言語属性を英語に変えれば、欧文フォントを設定することが可能になります。

CorelDrawの初期設定では、アートテキストの文字間隔が広め (20%) になっているため、空白を挟んだ文字列が一部重なってしまう場合があります。RaspWinで文字間隔を広げるためには、**字間拡大**チェックボックスをチェックしてください。CorelDrawで、文字間隔の値を、「テキスト」-「テキストのフォーマット」-「段落」-「間隔、文字」で 0% に 変更する方法でも、文字列の重なりなどを解消することができます。

保存ボタンを押すと、以下のいずれかの形式でディスクに保存します。保存するファイルの形式は、ファイル名を入力する際の拡張子で選択して下さい。グラフィックデータの読込機能は、ソフトウェア毎に異なっています (バグの存在も含めて)。自分が使用するグラフィックソフトで最も正確に読み込めるファイル形式を選んでください。

1. 拡張メタファイル (拡張子 .emf) またはメタファイル形式 (拡張子 .wmf)

拡張メタファイルまたはメタファイル形式で図を保存します。

CorelDrawでは、両方の形式のメタファイルを読み込むことができます。emf と wmf のどちらが適しているかは、WindowsやCorelDrawのバージョンに依存します。

2. Encapsulated PostScript形式 (拡張子 .eps)

Encapsulated PostScript (.eps)形式で図を保存します。文字はスケーラブルフォントで保存されます。

CorelDrawで読み込む場合は、**PostScript Interpreted** (Encapsulated Postscriptではなく) フィルターを使って下さい。

3. PostScript形式 (拡張子 .ps)

PostScript (.ps)形式で図を保存します。文字はスケーラブルフォントで保存されます。EPSとの違いは、図を取り囲む境界が設定されていないだけです。

CorelDrawで読み込む場合は、PostScript Interpretedフィルターを使って下さい。

4. HPGL形式 (拡張子 .plt)

Hewlette-Packard社のGraphic Language (HP-GL)形式で図を保存します。文字は等幅フォントで保存されます。

CorelDrawなどの描画ソフトやWordPerfectなどのワープロソフトで読み込むことができます。

5. ラスター形式 (拡張子 .bmp、.gif、.tif、.jpg)

ファイルの形式は、ファイル名入力の際に選択して下さい。

グラフィックビューアなどで見ることはできますが、その後の編集はできません。

印刷ボタンを押すと、プリンターで印刷します。

II-8. 画面印刷

画面に表示しているスペクトルをそのままプリントし、測定条件やマーク位置の波数(波長)と強度、さらに、バンド分解の結果得られる面積強度なども印刷します。

II-9. 最近使ったファイル

最近使ったファイルのリストが表示されます。希望のファイルをクリックすれば、読み込まれます。

II-10. 最近使ったフォルダー

最近使ったフォルダーのリストが表示されます。希望のフォルダーをクリックすれば、開かれます。

II-11. 終了

RaspWinを終了します。Ctrlキーを押しながらこのメニューを選択すると、レジストリーに記録したさまざまなオプション設定も消去して終了します。RaspWinをアンインストールする前にレジストリーをクリーンアップするのに役立ちます。

III. 表示

III-1. 並べ表示

幾つかのスペクトルを縦に並べて表示します。

並べ表示モードでは、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



並べて表示するスペクトルを**選択**し、強度調節因子および上下移動量の各欄に値を入れて調整してください。メモリー上の全てのスペクトルを並べ表示するためには、**全選択**ボタンを押して下さい。また、並べ表示したスペクトルを削除するためには、**除外**ボタンを押して下さい。

3次元表示を行うためには、**3D**チェックボックスをチェックしてください。縦方向へのシフト量が、3D表示の場合のZ軸値とみなされます。Z軸の向きや傾きは、「表示」-「表示詳細の設定」で設定して下さい。

並べ表示を止める場合は、**キャンセル**ボタンを押して下さい。

並べ表示の状態では、**他のメモリーに保存**ボタンを押したり、**データの保存**を行なうと、現在表示されている複数のスペクトルを1セットとして保存するか否かを尋ねてきます。「はい」を選択すると、現在の表示範囲をそのまま、一つのメモリーまたはファイルに保存します（表示範囲外は保存されません）。セットにして保存されたスペクトルを個々のスペクトルに分解するためには、メニューの**スペクトルセットの分解**を使用して下さい。また、並べ表示状態で、**図の保存**や**印刷**を選択すると、画面表示されているそのままの図が保存や印刷されます。この機能は、複数のスペクトルを縦に並べた図を作成する場合に便利です。

III-2. 3D表示

幾つかのスペクトルを並べて表示する場合やスペクトルセットを表示する場合、3次元的に描画します。

3D表示では、並べ表示の場合の縦方向へのシフト量がZ軸値とみなされます。複数のスペクトルを並べ表示した状態でセットとして保存すると、Z軸値も一緒に保存され、以後、三次元表示が可能になります。

但し、このようにして作成したスペクトルセットに更に別のスペクトルを並べ表示する場合は、そのスペクトルセット内のスペクトルは、3次元ではなく2次元（上下移動）で表示されます。既に作成した3次元スペクトルセットに別のスペクトルを追加する場合は、一旦そのスペクトルセットを分解し、再度、並べ表示でセットを作成しなおしてください。

3D表示は、系統的な変化を視覚的に表現する場合に有効です。

3D表示の場合のZ軸の向きや傾きは、「表示」-「表示詳細の設定」で設定して下さい。

III-3. ピークマーク表示

この項目がチェックされているとピークマークを表示します。表示させないためには、クリックして、チェックをはずして下さい。

III-4. ピーク波数(波長)表示

この項目がチェックされているとマーク位置に波数(または波長)を表示します。表示させないためには、クリックして、チェックをはずして下さい。

III-5. 横軸反転表示

吸収スペクトルやCDスペクトルのように、右方向へ行くほど横軸の数値が大きくなるように表示します。吸収スペクトルやCDスペクトルを表示する場合は、この項目が自動的にチェックされます。

III-6. 強度0の位置にも横軸表示

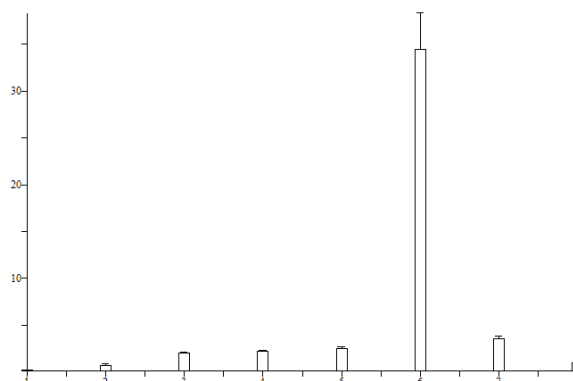
CDスペクトルの場合、通常、強度0の位置に横軸を表示します。CDスペクトルを表示する場合は、この項目が自動的にチェックされます。

III-7. 縦軸に目盛りを表示

吸収スペクトル、CDスペクトル、赤外スペクトルの場合、通常、縦軸に目盛りを付けます。これらのスペクトルを表示する場合は、この項目が自動的にチェックされます。

III-8. 線と点のスタイル設定

データを表示する線や点の色や形状をスペクトル(データ)毎に設定します。

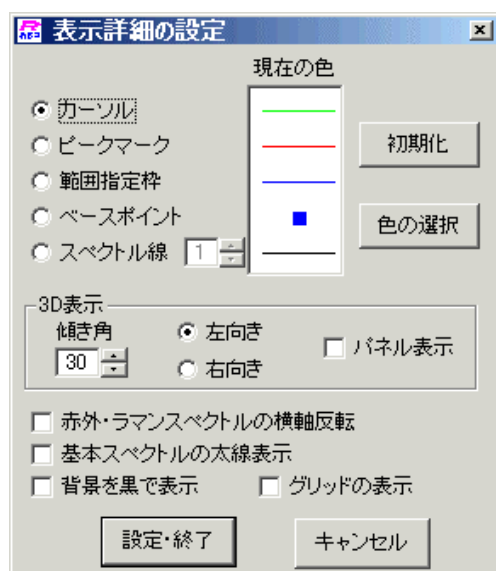


標準スタイルをチェックすると、実線を用い、描画順で決まる色（「表示詳細の設定」で変更可）で描画します。また、データ点は表示されません。チェックを外すと、線種、データ点のサイズと形状、色を設定することができます。折れ線グラフや棒グラフとして表示することもできます。

スペクトル（データ）セットの場合は、成分番号ごとに（1 が基本スペクトル（データ））、上記設定を行うことができます。

III-9. 表示詳細の設定

このメニューをクリックすると、以下の画面が表示されます。



カーソル、ピークマーク、範囲指定枠、ベースポイント、およびスペクトル線の色を、最も見やすいように、色の選択などを用いて設定してください（見やすさは、ディスプレイの種類や画面のプロパティ設定によって違ってきます）。設定した色や線種は、保存されます。

スペクトル線の色は、スペクトル番号ではなく、一つの画面に描画する順番（1～10およびその繰り返し）

に従って変えるようにしてあります。若い番号のスペクトル線は頻繁に使いますので、できるだけ見やすい色に設定してください。

3D表示

「傾き角」や「向き」は、3D表示の場合のZ軸の傾き(度単位)と方向を設定するために使用します。また、「パネル表示」は、各スペクトルを板状に表示して背後にあるスペクトルを隠し、立体感を出す場合にチェックします。

赤外・ラマンスペクトルの横軸反転

ラマンスペクトルを、右側が高波数側になるように表示する場合にチェックします。

基本スペクトルの太線表示

複数のスペクトルを並べ表示する際、基本スペクトルを識別しやすいように太線で表示したい場合にチェックします。

背景を黒で表示

画面の背景色を黒にする場合にチェックします。スペクトルなどの線の色は、白と黒の背景色ごとに、別々に設定できます。

グリッドの表示

画面の縦、横を各々40等分し、グリッドを描きます。グリッド線の色は、ベースポイントの色と同じとなります。

IV. 横軸

IV-1. ピークをマーク

ピーク位置などにマークを付けます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

1. スペクトル上でマウスを移動するかまたは左右方向の矢印キーを押すと、**縦カーソル**もそれにつれて移動し、カーソル位置の波数(波長)とスペクトル強度が、波数(波長)、強度欄に表示されます。矢印キーでカーソルを移動させる場合、同時にShiftキーを押すと速く、Ctrlキーを押すと遅く移動します。
2. カーソル位置にマークを付す場合は、Mキーを押すか、または、マウス左ボタンでクリックして下さい。
3. カーソル位置近くのピークを検出するためには、Pキーを押すか、または、マウス左ボタンでダブルクリックして下さい。
4. 下向きのピークをマークするためには、**下向**を選ぶか、または、Ctrlキーを押しながら、クリックまたはMキーでピークを指定して下さい。
5. マークを消去するためには、DキーまたはDELキーを押して下さい。カーソルがマークされている位置にある場合は、左下の**ピークマークリスト**の該当する項目が緑反転表示になります。また、ピークマークリストでピークを選択し、DキーまたはDELキーを押しても削除できます。
6. ピークマークモードを終了するためには、EキーまたはESCキーを押して下さい。**終了**ボタンをクリックしても終了できます。
7. **自動検出**ボタンを押すと、自動的にピーク位置を検出します。検出感度は、検出ボタンの左側にある**検出感度**ボタンで調節して下さい。この時、検出するピークの向きを**上向**、**下向**、**両方**の中から選んで下さい。

2次微分チェックボックスをチェックすると、ピーク検出の際に、1次微分でなく2次微分で検出します。2次微分検出は、大きく傾いているバックグラウンド上のピークの検出に適しています。

多項式チェックボックスをチェックすると、表示範囲を n 次 ($n < 21$) 多項式で近似して、ピークを一箇所検出します。

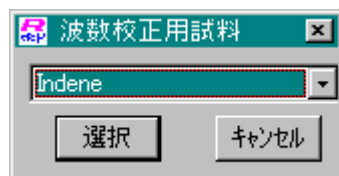
8. 全てのマークを消去する場合は、**消去**ボタンをクリックして下さい。
9. **自動検出**、**消去**のボタンをクリックする前に、マウス**左ボタン**で**ドラッグ**して範囲指定をしておくと、その範囲内だけで検出や消去が行われます。

IV-2. 波数(波長)校正

波数(波長)校正を以下の手順で行ないます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

1. 波数校正用試料のラマンスペクトルを表示している場合は、**自動検出**ボタンをクリックして下さい。校正用試料を以下のように尋ねてきます。



波数校正用試料を選択すると、自動的にピークを検出し、真の波数と対応させます。結果は左下の欄

波数読み値, 真値, 差		
1457.1	1457.1	0.0
1393.4	1393.7	0.3
1361.4	1361.0	-0.4
1287.9	1287.5	-0.4
1225.7	1226.4	0.7
1205.1	1205.2	0.1

にリストされます。波数の読み値と真値が大きく離れている場合は、自動検出がうまく行かないことがあります。そのような場合は、以下の方法で先ず2個のピークをマークして、真の値を入力(またはリストから選択)し、大まかな波数校正を行なった後、再度自動検出を行なうと、うまく行くはずです。なお、自動検出の時は、検出するピークの向きを上向、下向、両方の中から選んで下さい。

2. 必要に応じて、マークの追加、消去を波数マークの場合と同様に行ないます。追加を行なうと、その位置の正確な波数を尋ねてきますから、リストの中から選ぶか、または、入力して下さい。



3. 校正用ピークを全てマークしたら、**実行**ボタンをクリックして下さい。

4. 校正の結果が表示されます。

Obsd.		Calcd.		True
1457.1	(0.0)	1457.1	(0.0)	1457.1
1393.4	(0.0)	1393.4	(-0.3)	1393.7
1361.4	(0.0)	1361.4	(0.4)	1361.0
1287.9	(0.0)	1287.9	(0.4)	1287.5
1225.7	(0.0)	1225.7	(-0.7)	1226.4
1205.1	(0.0)	1205.1	(-0.1)	1205.2
1107.2	(0.0)	1107.2	(0.5)	1106.7
1067.6	(0.0)	1067.6	(0.0)	1067.6
1018.5	(0.0)	1018.5	(-0.1)	1018.6

計算値と真値の差が全てのピークについて、1cm-1以下になっているようであれば、正確な校正ができていると判断できます。満足いく結果であれば、**校正**ボタンをクリックして下さい。正確さが低いようであれば、**キャンセル**ボタンを押して、再度2に戻って、校正を試みます。

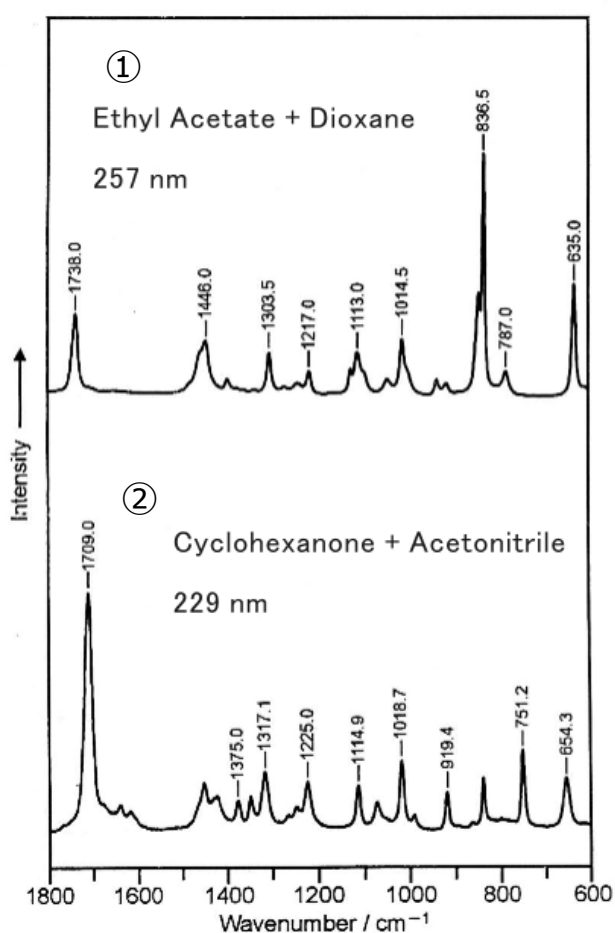
波数(波長)校正を行なったスペクトルと同じ条件で測定されたスペクトルが他のメモリーに存在すれば、同じ校正をそれらのスペクトルにも適用するか否かを問い合わせてきます。すなわち、校正したい試料の

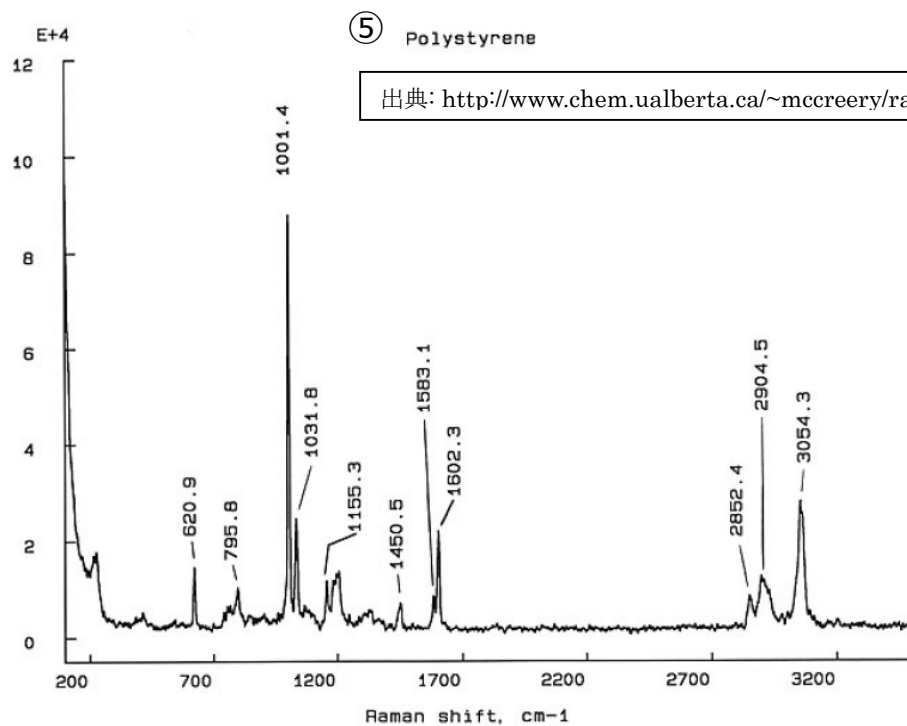
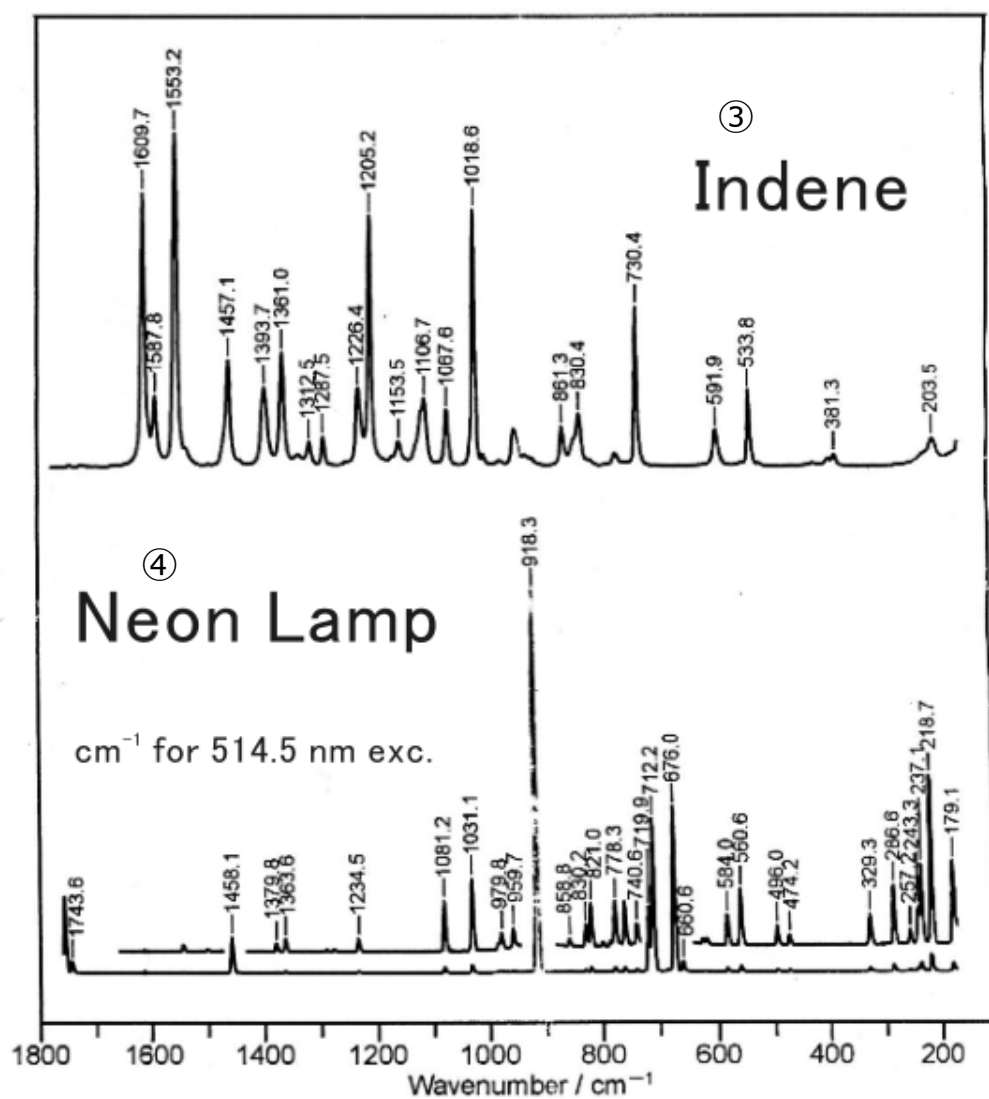
スペクトルを校正用試料（例えばインデン）のスペクトルと共にメモリーに入れておき、校正用試料のスペクトルに波数校正を行なうと、校正したいスペクトルの波数校正も行われます。

現在表示しているスペクトルに、メモリー上にある他のスペクトルの波数校正をそのまま適用したい場合は、**借用**ボタンをクリックして下さい。コピー元になるスペクトルを、メモリー上のスペクトルから選択する画面が出てきます。

波数校正用の標準スペクトルを以下に示します。

- ① 255 nmよりも長波長の紫外光励起用：酢酸エチル+ジオキサン(2:1、v/v)
- ② 255 nmよりも短波長の紫外光励起用：シクロヘキサノン+アセトニトリル(1:1、v/v)
- ③ 可視光励起用：インデン（真空蒸留し、キャピラリーに封入したもの）
- ④ 可視ラマン分光器用：ネオンランプ（図中では、各輝線の波数を、514.5nmで励起した場合のラマンシフトで表示）
- ⑤可視光励起用：ポリスチレン（赤外吸収の波数校正にも利用されるフィルム）





IV-3. つなぎ合わせ

現在表示されているスペクトルに別のスペクトルをつなぎ合わせます。
このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



現在表示されているスペクトルにつなげるスペクトルを選択し、重なる波数(波長)領域を下図のように、範囲指定します(範囲指定の強度方向は任意)。

実行ボタンを押せば、相関係数が表示され、つなぎ合わせた結果のスペクトルが赤色で表示されます。相関係数が、0.98以上になれば、適切なつなぎ合わせといえます。

つなぎ合わせた結果を現在のメモリーに上書き保存する場合には、**上書保存**ボタンを、他のメモリーにコピーする場合は**他のメモリーに保存**ボタンを押します。

IV-4. 切り取り

範囲指定している場合はその横軸領域、範囲指定していない場合は現在の表示領域を切り取って、メモリーに保存します。切り取ったスペクトルを元のスペクトルと並べて表示すると、縦軸を部分的に拡大・縮小したスペクトルを重ねて描くことができます。

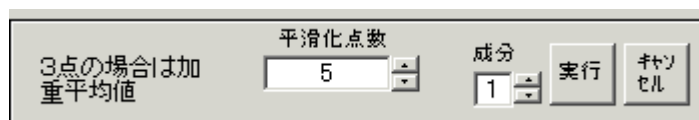
V. 縦軸

V-1. 平滑化

スペクトルを以下のいずれかの方法で、滑らかにします。

V-1-1. 多項式近似

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

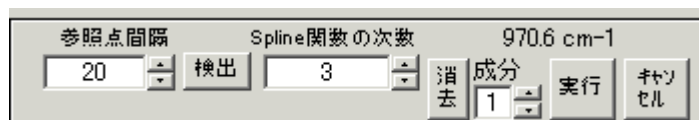


スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

指定された平滑化点数を2次、3次曲線にあてはめ、滑らかにします。平滑化点数が大きいほど滑らかになりますが、スペクトルの変形も大きくなります。平滑化点数が3の場合は、両脇の点の重みを中心点の重みの1/2とする3点加重平均を行います。

V-1-2. Spline 曲線近似

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

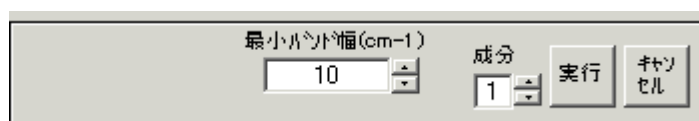


スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

参照点の検出ボタンをクリックすると、指定された横軸区間内の平均点を参照点とします。参照点の追加、削除の方法は、ベースライン補正の場合と同じです。すなわち、**Shiftキー**を押しながら**マウス左クリック**すると、その点に参照点が追加され、**Ctrlキー**を押しながら**既存の参照点を左クリック**すると、その参照点が削除されます。指定された参照点を、Spline関数にあてはめ、滑らかな曲線で結びます。次数が高くなるほど、複雑に変化する曲線になります。次数が1の場合は、折れ線になります。

V-1-3. Fourier 変換

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

フーリエ変換により、激しく変化する成分をスペクトルから除去します。最小バンド幅を大きくすればするほど、スペクトルは滑らかになります。

V-1-4. 適応化平均

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

強度が大きく変化するピーク付近では、ほとんど平均化を行わず、ピークの無いところでは平均化点数で指定された平均化を行います。平均化点数を大きくすればするほど滑らかに、また、検出感度を大きくすればするほど、ピークの形状が保存されます。

V-2. ベースライン補正

ベースラインを以下のいずれか曲線で推定し、差し引きます。なお、ベースラインの位置は、**下**、**上**、**中心**の中から選ぶことができます。

V-2-1. 多項式曲線

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

まず、ベースラインを求めるための参照点を入力します。参照点は、波数区間を指定して自動検出するか、または手で入力します。例えば、参照点波数間隔を20cm⁻¹にして**検出**ボタンを押すと、20cm⁻¹毎に区切った区間の中で、最も強度の低い点を参照点とします。**Shift**キーを押しながらマウス左クリックすると、クリックしたその位置に参照点が追加され、また、**Shift+Alt**キーを押しながらマウス左クリックすると、その波数(波長)位置でのスペクトル線上に参照点が追加されます。参照点を削除するためには、**Ctrl**キーを押しながら、参照点をクリックしてください。参照点を決めたら、次に多項式の次数を入力し、**実行**ボタンを押します。

参照点をもとに、指定された次数の多項式で近似し、その近似曲線よりも強度の大きい参照点は除去し、更に残された参照点をもとに、再度近似計算を行なうプロセスを何回か繰り返して、最も適当と思われる

近似曲線を得ます。

V-2-2. Spline 曲線

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

参照点の設定の仕方は、1の場合と同様です。指定された参照点を、Spline関数にあてはめ、滑らかな曲線で結びます。次数が高くなるほど、複雑に変化する曲線になります。次数が1の場合は、折れ線になります。

V-2-3. Fourier 変換

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

フーリエ変換で、スペクトルの中のゆっくりと変化する成分をベースラインとします。

V-2-4. ベキ乗曲線

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

参照点の設定の仕方は、1の場合と同様です。指定された参照点を、ベキ乗曲線 $y = a \cdot (x - b)^c + d$ にあてはめます。その近似曲線よりも強度の大きい参照点は除去し、更に残された参照点をもとに、再度近似計算を行なうプロセスを何回か繰り返して、最も適当と思われる近似曲線を得ます。吸収スペクトルの散乱補正などに利用できます。**bの値を0に固定**をチェックすると、bは0に固定されます。

V-2-5. 指数関数曲線

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

参照点の設定の仕方は、1の場合と同様です。指定された参照点を、指数関数曲線 $y = a * \text{Exp}[b * (x - c)] + d$ にあてはめます。その近似曲線よりも強度の大きい参照点は除去し、更に残された参照点をもとに、再度近似計算を行なうプロセスを何回か繰り返して、最も適当と思われる近似曲線を得ます。吸収スペクトルの散乱補正などに利用できます。**cの値を0に固定**をチェックすると、cは0に固定されます。

いずれの方法でも、**上書保存**ボタンを押すと、ベースラインを差し引いたスペクトルが、現在のメモリーに上書きされます。他のメモリーに保存したい場合は、**他のメモリーに保存**ボタンを押して下さい。

V-3. スパイク除去

スペクトル中のスパイクを以下のいずれか方法で除去します。

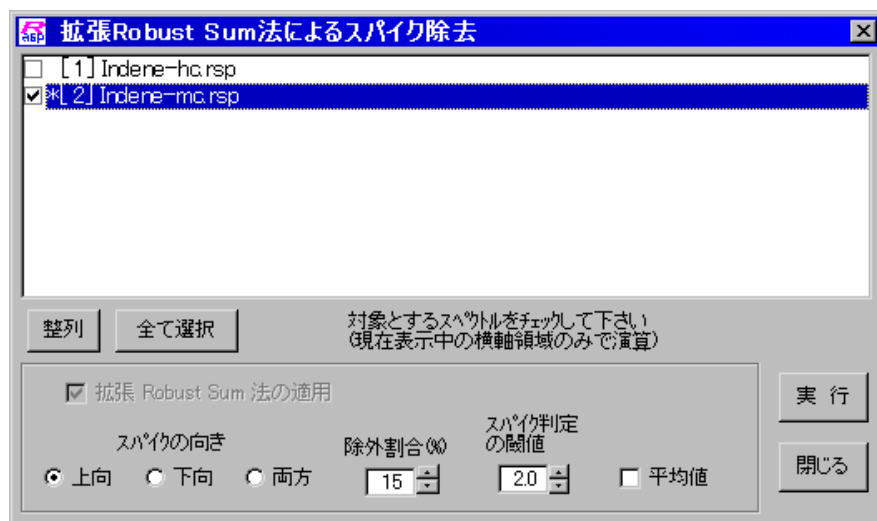
V-3-1. 単純 Robust Sum 法

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

単純 Robust Sum 法 (H. Takeuchi et al., Appl. Spectrosc. 47, 129, 1993) では、同じ条件で測定された2つのスペクトルを比較し、スパイクを検出します。すなわち、2つのスペクトルの各点でのデータ間に、検出器固有の**ノイズのRMS(根二乗平均値)** + データ値の平方根 以上の差があった場合は、スパイクノイズと判断し、小さい方(スパイクの向きが**上向**の場合)または大きい方(**下向**の場合)の値をスパイク点での値として採用します。まず、現在表示されているスペクトルと**比較加算するスペクトル**を選択し、次に、検出器の**ノイズのRMS(根二乗平均値)**を設定します。また、検出するスパイクの向き、**上向**、**下向**のどちらかを選んで下さい。**実行**ボタンを押すと、スパイクを除去した後の和スペクトルを表示します。この和スペクトルを現在のメモリーに上書き保存する場合には、**上書保存**ボタンを、他のメモリーにコピーする場合は**他のメモリーに保存**ボタンを押します。

V-3-2. 拡張 Robust Sum 法

このメニューを選択すると、次の画面が現われます。



まず、加算するスペクトル名の前にあるチェックボックスをチェックして下さい。

拡張 Robust Sum 法では、複数(通常3個以上)のスペクトルを同時に比較し、各データ点で値を大きさの順に並べ、大きい方から**除外割合**分の数のデータおよび小さい方からその半分の数のデータ(下向きスパイクの場合は、その逆)を除き、中間的な値のデータだけを使って平均値と標準誤差を計算します。次に、各スペクトルの値が、平均値から標準誤差の**スパイク判定の閾値**倍以上外れていないかを検定し、外れていればスパイクノイズと判断します。スパイクノイズで無いデータだけを用いて、改めて平均値を計算し、スパイクを含むデータの値をこの平均値で置換します。この方法は、加算するスペクトルの数が多くなる程、良好な結果を与えます。

実行ボタンを押すと、スパイクを除去した後の和スペクトルを表示します。この和スペクトルを保存する場合は、**閉じる**ボタンを押してください。他のメモリーにコピーするための画面が出てきます。保存せず、再度計算する場合は、設定値を変え、**実行**ボタンを押してください。

V-3-3. 内挿法

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

指定したスパイク幅(データのポイント数で)以内の範囲で、強度の急激な変化があった場合、その変化をスパイクによるものとみなし、スパイク幅の中の真の強度を、その両外側のデータから推測します。検出感度を上げれば、小さな変化もスパイクと看做すようになりますが、鋭い真のバンドの頂点付近も消されてしまう可能性が高まります。スペクトルが一つしかなく、Robust Sum 法を適用できない場合には、有力な方法です。スパイク除去の結果を現在のメモリーに上書き保存する場合には、**上書き保存**ボタンを、他のメモリーにコピーする場合は**他のメモリーに保存**ボタンを押します。なお、検出するスパイクの向きは、**上向**、**下向**、**両方**の中から選んで下さい。

V-3-4. 多項式近似

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

先ず多項式近似で平滑化したスペクトルを計算し、次に、この平滑化スペクトルと実際のスペクトルを比較します。両者間での相違が、検出感度で設定した値よりも大きい場合は、該当する点にはスパイクがあると判断し、スパイクがない両側の点から補間した値で置換します。スペクトルが一つしかなく、Robust Sum 法を適用できない場合には、役立つ方法の一つです。検出感度を上げれば、小さな変化もスパイクとみなすようになりますが、鋭い真のバンドの頂点付近も消されてしまう場合があります。スパイク除去の結果を現在のメモリーに上書き保存する場合には、**上書保存**ボタンを、他のメモリーにコピーする場合は**他のメモリーに保存**ボタンを押します。

V-3-5. 手動

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

スペクトルセットを表示している場合は、対象とする**成分**を番号で指定してください。スペクトルセットでない場合は、成分の選択部分は表示されません。

他の方法では、どうしても消すことのできないスパイクを消す時に、最後の手段としてこの方法を用います。スパイクと思われるデータポイントにカーソルを合わせ A, H, L, または Z キーを押します (拡大表示しておいた方が分かりやすい)。

A キー (Average) 隣接する2点の平均強度をその点の強度とします。

H キー (High) その点および隣接する2点の強度のうち最も大きい値をその点の強度とします。

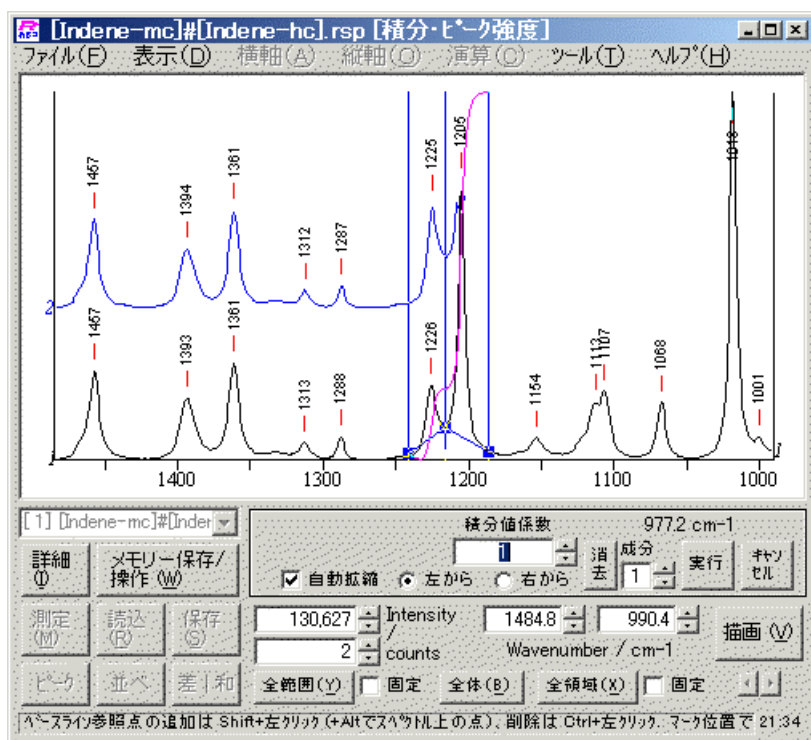
L キー (Low) その点および隣接する2点の強度のうち最も小さい値をその点の強度とします。

Z キー (Zero) その点の強度を0にします。

一つ前の状態に戻したい場合は、U キー (Undo) を押してください。スパイク除去の結果を同じメモリーに上書きするためには、**上書保存**ボタンを、他のメモリーにコピーする場合は**他のメモリーに保存**ボタンを押します。保存しないで終了するためには、**キャンセル**ボタンを押して下さい。この方法で行なったデータの修正は元に戻すことはできません。**データの改竄にならないように、十分注意して使用して下さい。**

V-4. 積分・ピーク強度

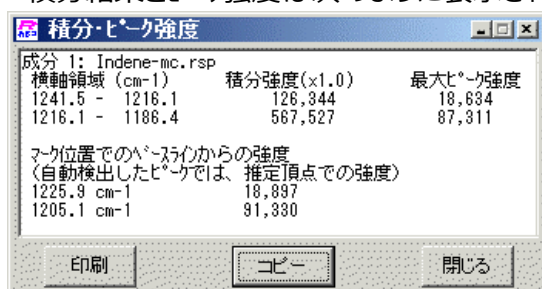
現在表示されているスペクトルの積分強度とピーク強度を求めます。



まず、積分する範囲を表示します。次に、**ベースライン参照点**(2点以上)を指定します。参照点の追加は、Shift+左クリック、削除は、Ctrl+左クリックでできます。**実行**ボタンを押すと、上の例のように、ベースライン参照点を結ぶ折れ線よりも上の積分強度を積分曲線として表示します。ベースライン参照点が指定されていない場合は、強度0の点を通る水平線を、1点指定されている場合は、その点を通る水平線をベースラインとみなします。**積分の方向**は、左または右からのどちらかを指定できます。都合の良い方を選んで下さい。**積分値係数**は、積分値に掛ける係数です。積分値は、元のスペクトルの強度よりも大きくなるため、**ファクター**を掛けて小さくしておいた方が見やすくなります。**自動拡張**をチェックしておくと、計算結果がスペクトル画面全体に表示されるように、拡大・縮小されます。積分強度の結果と共に、積分範囲内の最大の強度(ベースラインから計った高さ)も表示します。また、予めピーク位置をマークしておくと、積分範囲内にあるマーク位置でのピーク強度(ベースラインから計った値)も表示します。

上書保存ボタン、または**他のメモリーに保存**ボタンを押すと、積分曲線を元のスペクトルの**付属スペクトル**として保存するか否かを問い合わせてきます。「いいえ」と答えると、積分曲線だけが保存されることに注意して下さい。

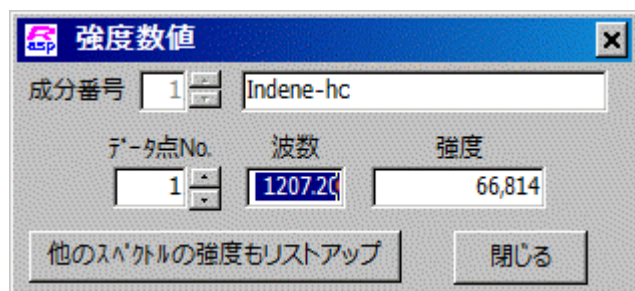
積分結果とピーク強度は次のように表示されます。



クリップボードにコピーしたり、印刷することもできます。

V-5. 強度数値

現在表示されているスペクトルの指定した波数(波長)での強度を表示します。メモリー上の同種のスペクトルデータについても、対応する強度の値をリストアップすることもできます。



成分番号は、複数のスペクトルを一つのデータにまとめてあるスペクトルセットの場合に、縦軸値を表示する成分を選択する際に指定します。

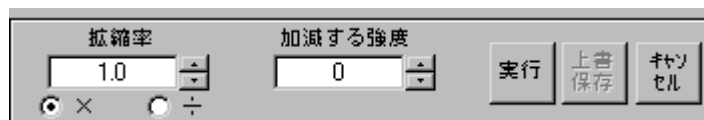
縦軸値を求めたいデータ点の番号または波数(波長)を入力して下さい。

他のスペクトルの強度もリストアップボタンを押すと、メモリー上の同種のスペクトルデータについて、対応する波数(波長)に対する強度の値をリストアップします。結果はメモ帳で表示され、また、クリップボードにコピーされます。

V-6. 強度の拡張と加減

現在表示されているスペクトルの強度を変更します。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



拡張率欄には、スペクトルに掛ける、または、スペクトルを割るファクターを、**加減する強度**欄には、拡大・縮小を行った後に加減する強度を入力します。拡張率に負の値を入れると、強度は反転します。**実行**ボタンを押すと、計算が実行されます。

V-7. 強度標準の設定

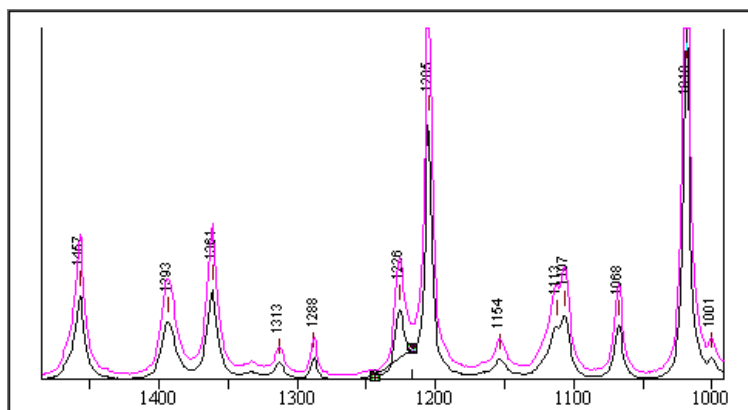
強度標準とするバンドを選び、そのバンドのピーク強度が指定した値になるように、スペクトル全体の強度を調節します。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



先ず、下図のように、強度標準とするバンドを、2個のベースライン参照点で挟みます。ベースライン参

照点の追加は、Shift+左クリック、削除は、Ctrl+左クリックです。Shift+Alt+左クリックでは、参照点はスペクトルの線上ではなく、クリックしたそのままの位置に設定されます。



次に、設定するピーク強度の欄に、強度標準バンドに設定したいピーク強度を入力します。

実行ボタンを押すと、ベースライン参照点を結ぶ直線をベースラインと仮定し、強度標準バンドのピーク強度が設定した値になるように、スペクトルの強度を調節します。結果を現在のメモリーに上書き保存する場合には、**上書保存ボタン**を、他のメモリーにコピーする場合は**他のメモリーに保存ボタン**を押します。

V-8. 強度0の設定

スペクトルの強度0の位置を調整します。

予め横軸を範囲指定しておく、その範囲の強度の平均値が0になるように、スペクトルを上下にシフトします。

範囲指定されていない場合は、現在表示している強度範囲の下限を強度0に設定します。

V-9. 強度単位の変換と濃度・セル長の設定

吸収スペクトルで、透過率 (%T)、吸光度 (Abs)、モル吸光係数 (ϵ / $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) 間の単位変換を行ないます。

CDスペクトルで、楕円角 (θ / mdeg.)、モル楕円率 ($[\theta]$ / $\text{deg. cm}^2 \text{dmol}^{-1}$)、モル円二色性 ($\Delta \epsilon$)

/ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) 間の単位変換を行ないます。

赤外スペクトルで、透過率 (%T)、吸光度 (Abs)、モル吸光係数 (ϵ / $\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) 間の単位変換を行ないます。

任意スペクトルやプロットデータの場合、横軸および縦軸のラベルと単位を設定することができます。変換を行なう場合は、必要に応じて、セル長と濃度の正確な値を入力してから、**変換実行**ボタンを押して下さい。

単位は変更せず、セル長と濃度の値だけを変更する場合は、**セル長、濃度の変更**ボタンを押して下さい。**電卓**ボタンを押すと、Windowsに付属の電卓を起動します。濃度計算などに利用できます。

VI. 演算

VI-1. 差(和)スペクトル

現在表示されているスペクトルから、別のスペクトルを差し引きます。係数に負の値を入力すると、和スペクトルの計算もできます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



係数に負の値を入力すると、差 <=> 和 の切り替えができます。

差スペクトルを計算する場合は、**自動係数**をチェックして、基準となるバンドの横軸領域をマウスドラッグで範囲指定しておく、指定された横軸範囲が平らになるように、引き算のファクターが自動的に計算されます。この方法を用いると、波数シフト量を調整するだけで、比較的簡単に差スペクトルを得ることができます。

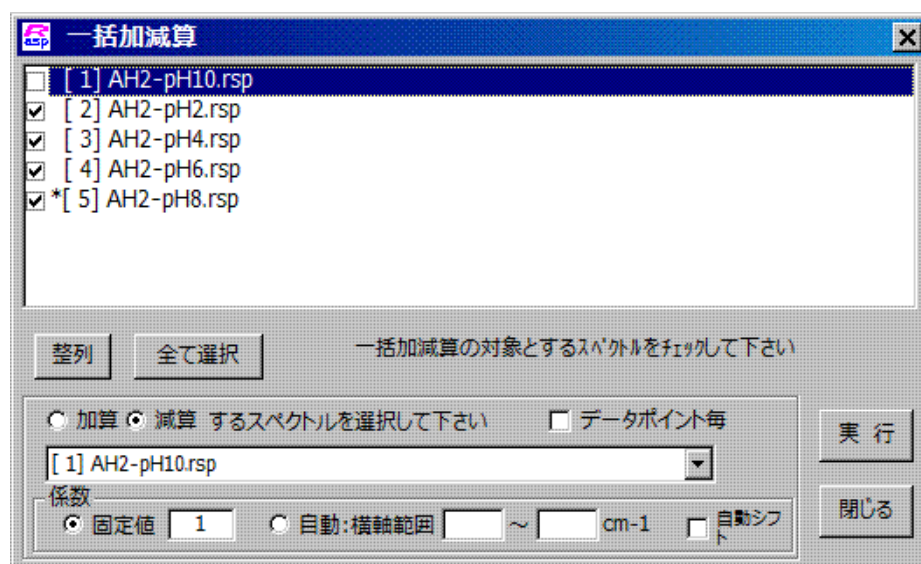
自動拡張をチェックしておく、計算結果がスペクトル画面全体に表示されるように、拡大・縮小されます。

波数シフト欄には、差し引く(または加える)スペクトルに予め設定する波数(波長)シフトの量をcm-1(またはnm)単位で入力します。

VI-2. 一括加減算

メモリー上にある複数のスペクトルから、特定のスペクトルを一括して加減します。一連の吸収スペクトルからセルによる吸収を差し引く場合などに利用できます。

このメニューを選択すると、メモリー上にあるスペクトルのリストが以下のように表示されます。*印のついているスペクトルは、現在表示中のスペクトルであり、一括減算の対象から除外できません。



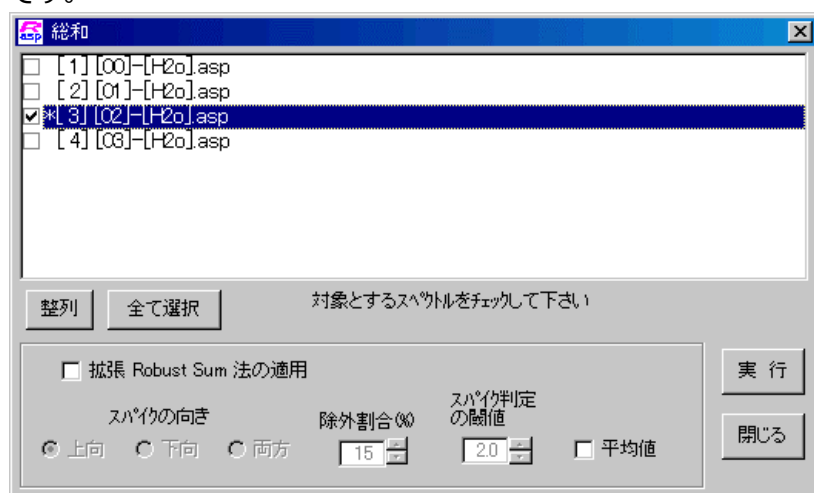
1. 加減算の対象とするスペクトル名の前にあるチェックボックスをチェックして下さい。
2. 加算、減算のどちらかを選んで下さい
減算においては、上のリストにあるスペクトルから、下で指定するスペクトルを引きます。
3. **データポイント毎**をチェックすると、横軸値ではなく、データポイント毎に加減算を行います。ラマンスペクトルの測定後、データ処理段階でダークカウントなどを引き算する場合に使います。
4. 引くスペクトルをリストボックスから選択して下さい。
5. 係数を決める方法を、固定(加算、減算)または自動(減算の場合のみ)のどちらかから選んで下さい。
自動の場合は、減算の係数を計算するための横軸領域を指定してください。強度標準を入れた複数の試料のスペクトルから特定のスペクトルを、強度標準のバンドが消える(その部分ができるだけ直線になる)ように、自動的に引き算を行う場合に利用できます。また、**自動シフト**チェックボックスをチェックすると、引く方のスペクトルを横軸方向にシフトさせ、基準ピークができるだけきれいに消えるようにします。

実行ボタンを押すと、現在表示中のスペクトルから引き算した結果が表示されます。一連のスペクトルから減算した結果を保存する場合は、**保存**ボタンを押してください。保存しない場合は、**戻る**ボタンを押してください。

VI-3. 総和

メモリー上にある複数のスペクトルの総和を計算します。

このメニューを選択すると、メモリー上にあるスペクトルのリストが以下のように表示されます。*印のついているスペクトルは、現在表示中のスペクトルであり、総和計算の基準になる(除外できない)スペクトルです。



加算するスペクトル名の前にあるチェックボックスをチェックして下さい。

スパイクノイズを除去しながら加算する場合は、**拡張 Robust Sum 法の適用**をチェックしてください。拡張 Robust Sum 法では、複数(通常3個以上)のスペクトルを同時に比較し、各データ点で値を大きさの順に並べ、大きい方から除外割合分の数のデータおよび小さい方からその半分の数のデータ(下向きスパイクの場合は、その逆)を除き、中間的な値のデータだけを使って平均値と標準誤差を計算します。次

に、各スペクトルの値が、平均値から標準誤差の**スパイク判定の閾値倍以上**外れていないかを検定し、外れていればスパイクノイズと判断します。スパイクノイズで無いデータだけを用いて、改めて平均値を計算し、スパイクを含むデータの値をこの平均値で置き換えます。この方法は、加算するスペクトルの数が多くなる程、良好な結果を与えます。

平均値をチェックしておく、加算後のスペクトルを加算したスペクトルの数で割り、平均スペクトルを計算します。

実行ボタンを押すと、スパイクを除去した後の和スペクトルを表示します。この和スペクトルを保存する場合は、**閉じるボタン**を押してください。他のメモリーにコピーするための画面が出てきます。保存せず、再度計算する場合は、設定値を変え、**実行ボタン**を押してください。

VI-4. 加減演算

複数のスペクトルに係数を掛けて、加減演算します。



スペクトルを選択し、係数を設定した後、計算実行ボタンを押して下さい。計算結果のスペクトルが表示されます。必要であれば、メモリーやファイルに保存します。

VI-5. 割り算

現在表示されているスペクトルを別のスペクトルで割ります。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



自動拡張をチェックしておくと、計算結果がスペクトル画面全体に表示されるように、拡大・縮小されます。

強度シフト欄には、0で割るようなことが生じないように、分母となるスペクトルに予め加える強度を設定します。

VI-6. バンド分解

複数のバンドが重なっていると思われるバンドを、成分バンドの和に分解します。各成分バンドは、**Voigt関数**(Lorentz関数をGauss関数でConvoluteした関数)、または **Gauss関数とLorentz関数の重ね合わせ**で表されると仮定します。なお、Voigt関数の近似計算方法については、RaspWinのフォルダー(通常、C:\Program Files\RaspWin)内にある「**VoigtFunction.pdf**」を参照してください)

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

バンド分解を行なうためには、先ず、分解する波数領域を表示します。次に、波数マークの設定の方法に従って、予想される成分バンドのピーク初期位置をマークします。マーク終了後、**次へ**のボタンを押すと、ベースラインの選択モードに変わります。

ピーク位置を自動検出する場合は、**下向**または**両方**を選べば、下向きのピークも検出できます。

手でピーク位置をマークする場合は、Ctrlキーを押しながら、クリックまたはMキーでピークを指定すれば、下向きのピークを設定することができます。

下向きピークを適切に設定すれば、差スペクトル中の微分カーブをバンド分解することもできます。

ベースライン(直線)の設定方法を、

位置,傾き可変	傾き、切片ともに変化させる
可動水平線	水平線とし、上下方向だけを変化させる
両端を結ぶ直線	スペクトルが左右の強度軸と交わる点を結ぶ直線に固定
下(上、0)横軸に固定	現在表示されている横軸(下または上)や強度0の軸に固定

の中から選び、仮定するバンド形状を

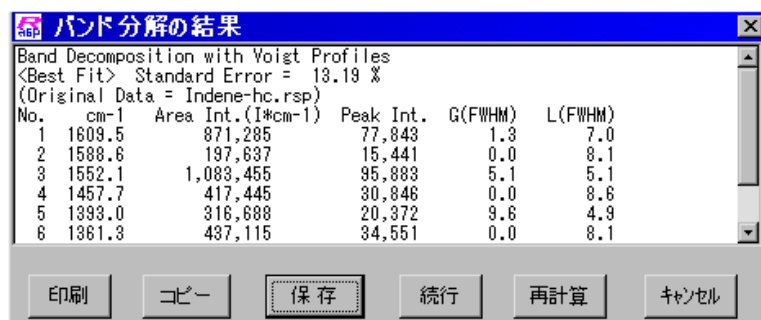
Voigt	Lorentz関数をGauss関数でConvoluteした関数
G + L	Gauss関数とLorentz関数の和

の中から選んで、**実行**ボタンを押します。ベースラインの選び方が、分解の結果を左右する場合があります。一般的には、ベースラインを引いた後に、**位置,傾き可変**か**両端を結ぶ直線**を選択すると、良い結果が得られます。

位置固定をチェックすると、ピーク位置を初期値に固定します。

差表示をチェックすると、実測値から計算値を引いた差も表示します。

最小二乗法による計算が行なわれ、計算が集束するかまたは終了ボタンが押されると、それまで行っていた計算の中、最も良く合う結果を以下のように表示します。



Band Decomposition with Voigt Profiles
 <Best Fit> Standard Error = 13.19 %
 (Original Data = Indene-hc.rsp)

No.	cm-1	Area	Int.(I*cm-1)	Peak Int.	G(FWHM)	L(FWHM)
1	1609.5	871,285	77,843	1.3	7.0	
2	1588.6	197,637	15,441	0.0	8.1	
3	1552.1	1,083,455	95,883	5.1	5.1	
4	1457.7	417,445	30,846	0.0	8.6	
5	1393.0	316,688	20,372	9.6	4.9	
6	1361.3	437,115	34,551	0.0	8.1	

印刷 コピー **保存** 続行 再計算 キャンセル

ここで、cm-1の欄は各成分バンドのピーク波数、Area I は面積強度です。

Voigt関数でのフィットを選択した場合は、Peak Int. はピーク強度、G(FWHM)はGauss関数成分の半値全幅、L(FWHM)はLorentz関数成分の半値全幅を表します。

Gauss+Lorentz関数を選択した場合は、G(Peak I)はGauss関数成分のピーク強度、G(FWHM)はGauss関数成分の半値全幅、L(Peak I)はLorentz関数成分のピーク強度、L(FWHM)はLorentz関数成分の半値全幅を表します。

バンド分解の数値結果を印刷する場合は印刷、クリップボードにコピーする場合はコピーボタンをクリックしてください。

分解結果のスペクトルをメモリーに保存するためには、保存ボタンを押して下さい。元のスペクトルの付属スペクトルとして保存するか否かを問い合わせてきます。「いいえ」と答えると、バンド分解の結果だけが保存されます。

計算を更に続ける場合は、続行ボタンを押します。

ベースラインの設定や初期ピーク位置の設定を変えて再計算を行なう場合は、再計算ボタンを押します。

複数のスペクトルから成るスペクトルセットをバンド分解することも可能です。この場合、ベースラインと成分バンドの位置は全てのスペクトルで同じであり、各成分の強度だけがスペクトル毎に異なると仮定します。従って、複数のスペクトルを同時にバンド分解するためには、先ず、ベースラインを揃え、次に並べ表示にして(この際、上下にシフトしても構いません)、1セットのスペクトルとしてメモリーに保存してください。その後、そのメモリーのスペクトルセットにバンド分解を適用します。

VI-7. Self-Deconvolution

スペクトルの分解能を向上させます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

真のバンド幅を小さくすると分解能が向上し、ノイズ低減率を上げるとノイズが減ると共に、分解能も低下します。

自動拡張をチェックしておく、計算結果がスペクトル画面全体に表示されるように、拡大・縮小されます。

VI-8. 微分

一次、二次、三次、または四次微分スペクトルを計算します。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

平滑化ポイント数は、微分する際、二次、3次多項式に当てはめるデータポイントの数を示します。この数が多いほど、微分カーブは滑らかになります。

自動拡張をチェックしておく、計算結果がスペクトル画面全体に表示されるように、拡大・縮小されます。

微分スペクトルは、ピーク位置がはっきりしない肩バンドのピーク位置を調べる時に役立ちます。

VI-9. 積分

スペクトルを積分します。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

平滑化ポイント数は、積分する際、二次、3次多項式に当てはめるデータポイントの数を示します。この数が多いほど、積分カーブは滑らかになります。

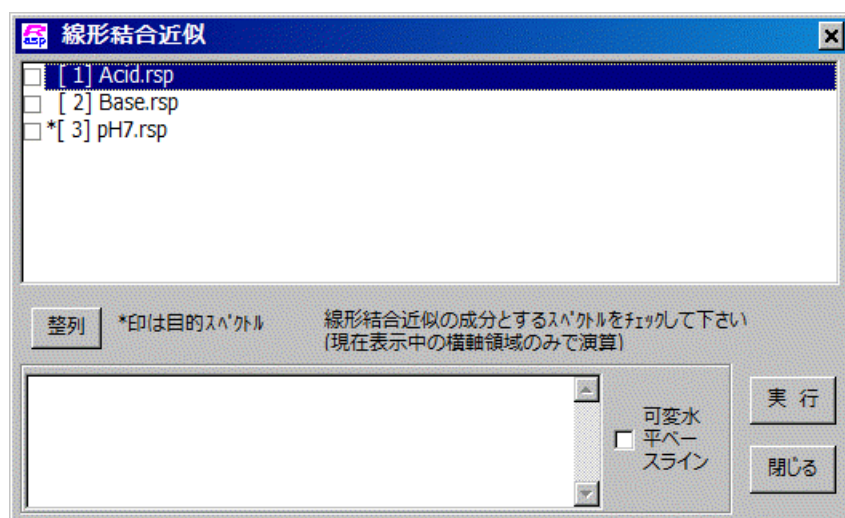
積分値は大きな値になりますので、**積分値係数**を掛けて、全体的に積分値を小さくします。

自動拡張をチェックしておく、計算結果がスペクトル画面全体に表示されるように、拡大・縮小されます。

す。

VI-10. 線形結合近似

現在表示中のスペクトル(下のイメージで*印のあるスペクトル)を、成分スペクトルの線形結合で近似した場合の係数を求めます。この計算は、現在表示されている横軸領域内に限定して行われます。従って、このメニューを選択する前に、近似したい目的スペクトルの一つを選び、計算する横軸領域を予め表示しておく必要があります。

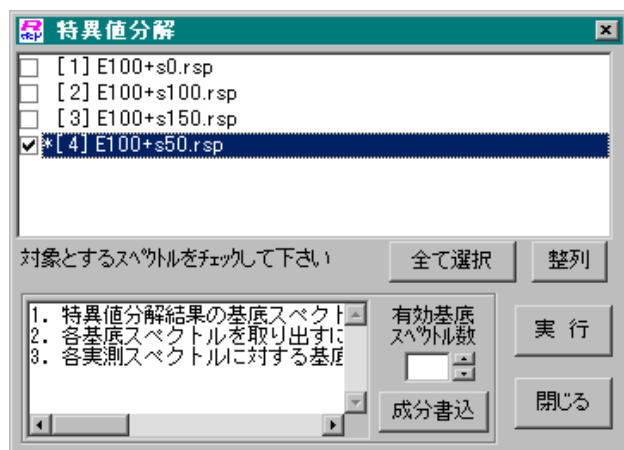


成分スペクトルとして用いるスペクトル名の前にあるチェックボックスをチェックして下さい。近似したい目的スペクトルのベースライン(水平)も自動的に調整したい場合は、**可変水平ベースライン**をチェックしてください。

実行ボタンを押すと、成分の和で近似した結果(各成分の係数とその標準偏差)が表示されます。

VI-11. 特異値分解

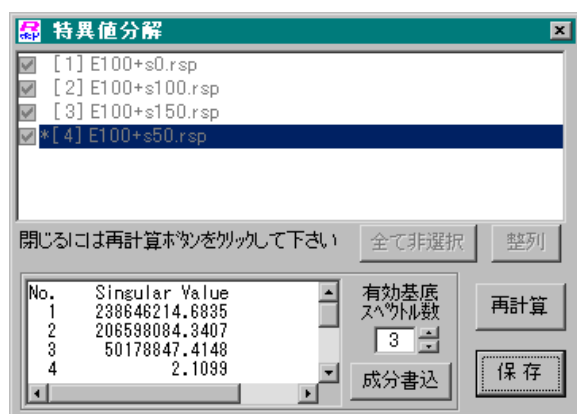
選択した一群のスペクトルを対象に、特異値分解を行います。このメニューを選択すると、メモリー上にあるスペクトルのリストが以下のように表示されます。*印のついているスペクトルは、現在表示中のスペクトルであり、特異値分解の基準になる(除外できない)スペクトルです。また、特異値分解は、現在表示されている横軸領域内に限定して行われます。従って、このメニューを選択する前に、対象とするスペクトルの一つを選び、解析したい横軸領域を予め表示しておく必要があります。



対象とするスペクトル名の前にあるチェックボックスをチェックして下さい。

特異値分解では、対象とする一群のスペクトルを合成するために必要な基底スペクトル (Basis Spectra) とその特異値 (Singular Values)、および元のスペクトルを再現するための係数 (含量、Compositions) を計算します。特異値が相対的に小さい基底スペクトルはノイズに対応し、特異値の大きい基底スペクトルが、実際のスペクトルを再合成する際に重要となります。すなわち、大きな特異値の数が、対象とした一群のスペクトルを説明するために必要な最小成分数となります。例えば、異なるpHで測定した一連のスペクトルを対象に特異値分解を行った場合、最初の2個の特異値が他のものより圧倒的に大きければ、pH変化は2成分系として説明できることになります。また、酸性型および塩基性型に固有なスペクトルは、上記含量のpH依存性を平衡式と組み合わせることにより、求めることができます。なお、「化学平衡・反応解析」のメニューでは、pH依存性と平衡式を組み合わせた解析などが行えます。

実行ボタンを押すと、特異値分解の結果 (基底スペクトルと特異値) が表示されます。



特異値を見て、**有効基底スペクトル数**を調整してください。ここに入力した数以外の成分 (特異値の小さい方) は、ノイズとして、以後の取り扱いでは無視されます。

基底スペクトルを保存する場合は、**保存**ボタンを押してください。他のメモリーにコピーするための画面が出てきます。基底スペクトルは、スペクトルセットとして保存されますので、各基底スペクトルを取り出すには、「ツール」-「スペクトルセットの分解」を行ってください。

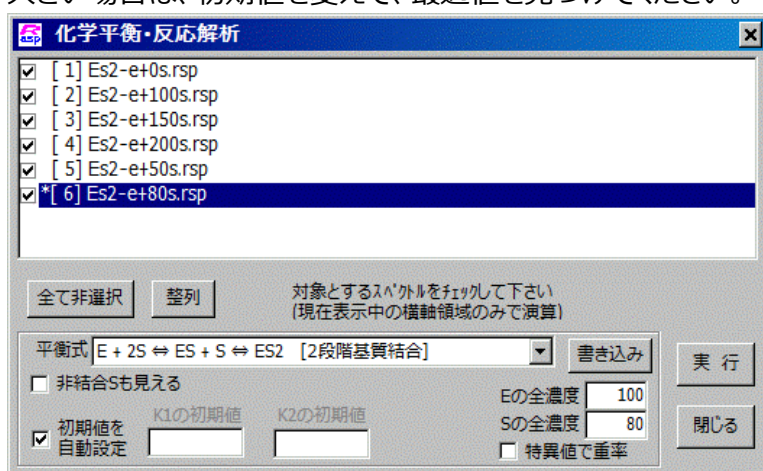
成分書込ボタンをクリックすると、元データの各スペクトルに対する有効基底スペクトルの寄与 (含量) を元データのメモに記録し、また、有効基底スペクトルをその寄与に応じて加えあわせた合成スペクトルをスペクトルセットの一部として追加します。合成スペクトルと実測スペクトルの差が無視できるくらい小さければ、指定した有効基底スペクトルの数は適切であるといえます。

<参考文献>

S. D. Frans and J. M. Harris, "Least squares singular value decomposition for the resolution of pK's and spectra from organic acid/base mixtures", Anal. Chem. 1985, 57, 1718-1721.

VI-12. 化学平衡・反応解析

選択した一群のスペクトルを対象に、化学平衡または化学反応の解析を行います。このメニューを選択すると、メモリー上にあるスペクトルのリストが以下のように表示されます。*印のついているスペクトルは、現在表示中のスペクトルであり、解析の基準になる(除外できない)スペクトルです。また、解析は、現在表示されている横軸領域内に限定して行われます。従って、このメニューを選択する前に、対象とするスペクトルの一つを選び、解析したい横軸領域を予め表示しておく必要があります。初期値を自動設定のチェックを外すと、KやpKの初期値を自由に設定することができます。誤差(Root Mean Square Deviation)が大きい場合は、初期値を変えて、最適値を見つけてください。

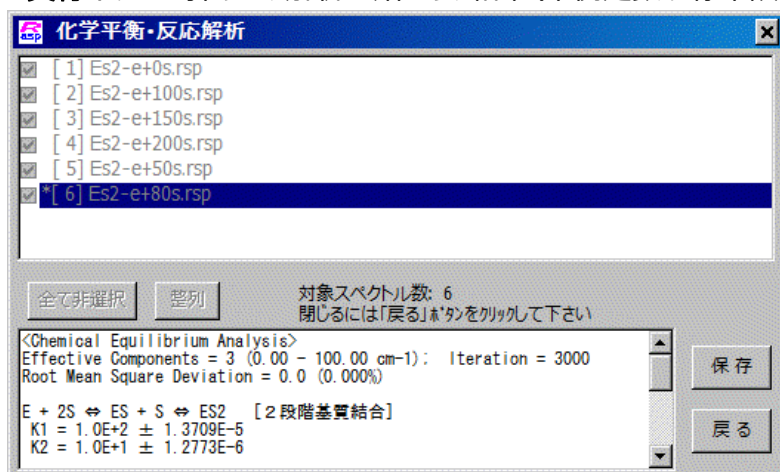


対象とするスペクトル名の前にあるチェックボックスをチェックして下さい。

上記の平衡式に必要な入力データは、EとSの全濃度です。これらの値を入力し、書き込みボタンを押すと、各スペクトルのメモに、%%E=100%, %%S=50% などと書き込まれます。逆に、これらの値をメモに予め書き込んであれば、自動的に読み取られます。濃度の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用しても構いません。平衡定数 K の単位は、その濃度単位になります。

「特異値で重率」をチェックすると、特異値が大きい成分ほど重視するようにしますが、特に理論的根拠はありません。

実行ボタンを押すと、解析が始まり、結果(平衡定数や標準誤差など)が表示されます。



各成分のスペクトルを保存する場合は、保存ボタンを押してください。他のメモリーにコピーするための

画面が出てきます。各成分のスペクトルは、スペクトルセットとして保存されます。

成分スペクトルを分離して取り出すには、「ツール」－「スペクトルセットの分解」を行ってください。

求まった平衡定数を用いて各成分の存在量を計算する場合は、「ツール」－「化学種存在量の計算」を利用して下さい。

以下の原理で解析を行ないます。

- 1) 対象としている一群のスペクトルに特異値分解を行ないます。
- 2) 特異値の大きい基底スペクトル(数は指定可能)を有効基底スペクトルとし、実測スペクトルを有効基底スペクトルの線型結合(係数 $c(i,j)$)に分解します。
- 3) 平衡式または反応式に現われる各成分のスペクトル(単位濃度あたり)も有効基底スペクトルの線型結合(この係数を $f(k,j)$ とします)で表わされるはずですが、一方、実測スペクトルは各成分のスペクトルに平衡式などで決まる係数を掛けて表されるはずですから、係数 $c(i,j)$ は 平衡式などで決まる係数を用いて $f(k,j)$ の線形結合で表されることになります。すなわち、 $c(i,j)$ の実測値(上記2で求めた値)と、平衡式などで決まる係数と $f(k,j)$ から求めた計算値との間の残差二乗和を最小にするように、平衡定数などや $f(k,j)$ の値を決定すれば良いことになります。
- 4) 各成分のスペクトルは $f(k,j)$ を用いて、基底スペクトルの線形結合をとることにより求められます。

<参考>

計算方法の詳細については、RaspWinのフォルダー(通常、C:\Program Files\RaspWin)内にある「平衡・反応解析.pdf」を参照してください。

R. W. Hendler and R. I. Shrager, "Deconvolutions based on singular value decomposition and the pseudoinverse: a guide for beginners", J. Biochem. Biophys. Methods, 1994, 28, 1-33.

現バージョンでは、以下の平衡式または反応式が利用できます。

1. $AH_n \rightleftharpoons A^{n-} + nH^+$ [酸塩基平衡]

$$pK = -\log([A^{n-}][H^+]^n / [AH_n])$$

($n=1$ に固定すれば、通常の解離平衡、 n を可変とすれば、Hillの式に対応)

$$[AH_n]/([AH_n] + [A^{n-}]) = 1 / \{1 + 10^{(n \text{ pH} - pK)}\}$$

$pK_a = pK / n$ と定義すると

$$[AH_n]/([AH_n] + [A^{n-}]) = 1 / \{1 + 10^{[n (\text{pH} - pK_a)]}\}$$

$$[AH_n] = a / \{1 + 10^{[n (\text{pH} - pK_a)]}\}$$

$$[A^{n-}] = a \cdot 10^{[n (\text{pH} - pK_a)]} / \{1 + 10^{[n (\text{pH} - pK_a)]}\}$$

$a = A$ の全濃度

pHを変えて測定した一連のスペクトルを解析し、 pK_a (および n) と各成分(AHとA)のスペクトルを求めます。入力データは、Aの全濃度とpHの値です。これらの値は、各スペクトルのメモ

に、%%A=100%%, %%pH=7.4%% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。濃度の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。

2. $AH_2 \rightleftharpoons AH^- + H^+ \rightleftharpoons A_2^{2-} + 2H^+$ [2段階解離平衡]

$$pK_1 = -\log([AH^-][H^+] / [AH_2])$$

$$pK_2 = -\log([A_2^{2-}][H^+] / [AH^-])$$

Aの全濃度を a とすると

$$[AH_2] = a \times \text{但し } x = 1 / \{1 + 10^{(\text{pH} - pK_1)} + 10^{(2 \text{ pH} - pK_1 - pK_2)}\}$$

$$[AH^-] = a \times 10^{(\text{pH} - pK_1)}$$

$$[A_2^{2-}] = a \times 10^{(2 \text{ pH} - pK_1 - pK_2)}$$

pHを変えて測定した一連のスペクトルを解析し、 pK_{a1} , pK_{a2} および各成分(AH₂, AH⁻, A²⁻)のスペクトルを求めます。入力データは、Aの全濃度とpHの値です。これらの値は、各スペクトルのメモに、%%A=100%, %%pH=7.4% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。濃度の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。

3. $2A \rightleftharpoons A^2$ [2分子会合]

$$K = [A_2] / [A]^2$$

$$[A] = \{-1 + \sqrt{1 + 8aK}\} / 4K$$

$$[A_2] = \{1 + 4a \cdot K - \sqrt{1 + 8aK}\} / 8K$$

a = Aの全濃度

Aの全濃度を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、K と各成分(AとA₂)のスペクトルを求めます。入力データは、Aの全濃度です。これらの値は、各スペクトルのメモに、%%A=100% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。濃度の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。平衡定数 Kの単位は、その濃度単位の数値の逆数になります。

4. $E + nS \rightleftharpoons ES_n$ [Hillの式、n個が同時に結合]

$$K = [ES_n] / [E][S]^n$$

E, Sの全濃度を各々e, sとすると

方程式 $K[S]^n (n \cdot e - s + [S]) + [S] - s = 0$ を数値的に解いて[S]を求めれば、

$$[E] = e - (s - [S]) / n$$

$$[ES_n] = (s - [S]) / n$$

Sの全濃度を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、Hill係数 n、平衡定数 K および各成分(EとES_n)のスペクトルを求めます。入力データは、EとSの全濃度です。これらの値は、各スペクトルのメモに、%%E=100%, %%S=50% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。濃度の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。平衡定数 Kの単位は、その濃度単位の数値の逆数になります。結合していない S の寄与もスペクトルに現われる場合は、**非結合Sも見える** をチェックしてください。この場合は、Sのスペクトルも求めます。また、E のスペクトルが、解析する横軸範囲内に現われていない場合は、**非結合Eは見えない**をチェックしてください。求まったKやnの誤差が大きい場合は、n の初期値を変えて、最適値を見つけてください。nの値を固定すれば、 $E + 2S \rightleftharpoons ES_2$ のような平衡式を適用することもできます。

5. $E + 2S \rightleftharpoons ES + S \rightleftharpoons ES_2$ [2段階基質結合]

$$K_1 = [ES] / [E][S]$$

$$K_2 = [ES_2] / [ES][S]$$

E, Sの全濃度を各々e, sとすると、3次方程式

$$(K_1 \cdot K_2)[S]^3 + K_1\{K_2(2e - s) + 1\}[S]^2 + \{K_1(e - s) + 1\}[S] - s = 0$$

を解けば、[S]の値が求まる。

$$[E] = 1 / (1 + K_1[S] + K_1 \cdot K_2[S]^2) = (2e - s + [S]) / e (K_1[S] + 2)$$

$$[ES] = K_1[E][S]$$

$$[ES_2] = K_2[ES][S]$$

Sの全濃度を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、平衡定数 K₁, K₂ と各成分(E, ES, ES₂)のスペクトルを求めます。入力データは、EとSの全濃度です。これらの値は、各スペクトルのメモに、%%E=100%, %%S=50% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。濃度の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。平衡定数の単位は、その濃度単位の数値の逆数になります。結合していない S の寄与もスペクトルに現われる場合は、**非結合Sも見える** をチェックしてください。この場合は、Sのスペクトルも求めます。また、E のスペクトルが、解析する横軸範囲内に現われていない場合は、

非結合Eは見えないをチェックしてください。求まったKやnの誤差が大きい場合は、n の初期値を変えて、最適値を見つけてください。

6. A <=> B [2成分平衡の温度変化]

$$K = [B] / [A] = \text{Exp}(-\Delta G^\circ / RT)$$

R = 気体定数 (1.9862 cal/mol·K = 8.3145 J/mol·K), T = 絶対温度とすると、平衡状態では、

$$K = [B] / [A] = \text{Exp}(-\Delta G^\circ / RT) = \text{Exp}(-[\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ] / RT) = \text{Exp}(-\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R)$$

ただし、 ΔH° と ΔS° の温度依存性は無視できると仮定(通常は良い近似)。

$$[A]/([A] + [B]) = 1 / \{1 + \text{Exp}(-\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R)\}$$

$$[B]/([A] + [B]) = \text{Exp}(-\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R) / \{1 + \text{Exp}(-\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R)\}$$

ここで、 $[A] = [B]$ となる温度を転移温度 T_m (絶対温度)とすると、 $T_m = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ であるから、

$$[A]/([A] + [B]) = 1 / \{1 + \text{Exp}[-(\Delta H^\circ / R)(1/T - 1/T_m)]\}$$

$$[B]/([A] + [B]) = 1 - [A]/([A] + [B]) = \text{Exp}[-(\Delta H^\circ / R)(1/T - 1/T_m)] / \{1 + \text{Exp}[-(\Delta H^\circ / R)(1/T - 1/T_m)]\}$$

温度を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、 ΔH° と T_m およびA、Bのスペクトルを求めます。入力データは、各スペクトルの測定温度(°C単位)です。測定温度の値は、各スペクトルのメモに、%%T=30%%などと書き込んでおけば、自動的に読み取られ、絶対温度に変換(+273.15)されます。AまたはBのモル分率は、 ΔH° が大きいときはシグモイド型で変化し、 ΔH° が小さいと、直線的に変化します。 ΔH° 、 T_m の初期値を自動設定にした場合、 $\Delta H^\circ = 15$ kcal/mol、 T_m = 測定温度範囲の midpoint と仮定します。 ΔS° は計算結果の ΔH° 、 T_m を用いて、 $\Delta S^\circ = \Delta H^\circ / T_m$ の式で算出します。

7. A <=> B <=> C [3成分平衡の温度変化]

$$K_1 = [B] / [A] = \text{Exp}(-\Delta G_1^\circ / RT)$$

$$K_2 = [C] / [B] = \text{Exp}(-\Delta G_2^\circ / RT)$$

R = 気体定数 (1.9862 cal/mol·K = 8.3145 J/mol·K), T = 絶対温度とすると、平衡状態では、

$$K_1 = [B] / [A] = \text{Exp}(-\Delta G_1^\circ / RT) = \text{Exp}(-[\Delta H_1^\circ - T\Delta S_1^\circ] / RT) = \text{Exp}(-\Delta H_1^\circ / RT + \Delta S_1^\circ / R)$$

$$K_2 = [C] / [B] = \text{Exp}(-\Delta G_2^\circ / RT) = \text{Exp}(-[\Delta H_2^\circ - T\Delta S_2^\circ] / RT) = \text{Exp}(-\Delta H_2^\circ / RT + \Delta S_2^\circ / R)$$

ただし、 ΔH° と ΔS° の温度依存性は無視できると仮定(通常は良い近似)。

$$[A]/([A] + [B] + [C]) = 1 / \{1 + \text{Exp}(-\Delta H_1^\circ / RT + \Delta S_1^\circ / R) + \text{Exp}(-\Delta H_1^\circ / RT + \Delta S_1^\circ / R) \text{Exp}(-\Delta H_2^\circ / RT + \Delta S_2^\circ / R)\}$$

$$[B]/([A] + [B] + [C]) = \text{Exp}(-\Delta H_1^\circ / RT + \Delta S_1^\circ / R) [A]/([A] + [B] + [C])$$

$$[C]/([A] + [B] + [C]) = 1 - [A]/([A] + [B] + [C]) - [B]/([A] + [B] + [C])$$

ここで、 $[A] = [B]$ となる温度を転移温度 T_{m1} (絶対温度)とすると、 $T_{m1} = \Delta H_1^\circ / \Delta S_1^\circ$ 、また、 $[B] = [C]$ となる温度を転移温度 T_{m2} (絶対温度)とすると、 $T_{m2} = \Delta H_2^\circ / \Delta S_2^\circ$ であるから、

$$[A]/([A] + [B] + [C]) = 1 / \{1 + \text{Exp}[-(\Delta H_1^\circ / R)(1/T - 1/T_{m1})] + \text{Exp}[-(\Delta H_1^\circ / R)(1/T - 1/T_{m1})] \text{Exp}[-(\Delta H_2^\circ / R)(1/T - 1/T_{m2})]\}$$

$$[B]/([A] + [B] + [C]) = \text{Exp}[-(\Delta H_1^\circ / R)(1/T - 1/T_{m1})] [A]/([A] + [B] + [C])$$

$$[C]/([A] + [B] + [C]) = 1 - [A]/([A] + [B] + [C]) - [B]/([A] + [B] + [C])$$

温度を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、 ΔH_1° 、 T_{m1} 、 ΔH_2° 、 T_{m2} およびA、B、Cのスペクトルを求めます。入力データは、各スペクトルの測定温度(°C単位)です。温度の値は、各スペクトルのメモに、%%T=30%%などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。各成分のモル分率は、 ΔH° が大きいとシグモイド型で変化し、 ΔH° が小さいと、直線的に変化します。 ΔH_1° 、 T_{m1} 、 ΔH_2° 、 T_{m2} の初期値を自動設定にした場合、 $\Delta H_1^\circ = 10$ kcal/mol、 T_{m1} = 測定温度範囲の低温側1/4の点、 $\Delta H_2^\circ = 20$ kcal/mol、 T_{m2} = 測定温度範囲の高温側1/4の点と仮定します。 ΔS_1° 、 ΔS_2° は計算結果の ΔH_1° 、 T_{m1} 、 ΔH_2° 、 T_{m2} を用いて、各々、 $\Delta S_1^\circ = \Delta H_1^\circ / T_{m1}$ 、 $\Delta S_2^\circ = \Delta H_2^\circ / T_{m2}$ の式で算出します。

8. A → B [1次反応]

$\exp(-k \cdot t)$

Aの初期濃度(反応前の濃度)をaとすると

$$[A] = a \{g \exp(-k \cdot t) + 1 - g\} = a \{g \exp[-k (t_i + t_0)] + 1 - g\}$$

上記1次反応の反応開始後の時間を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、速度定数 k 、不感時間 t_0 、反応する成分の分率 g と各成分(AとB)のスペクトルを求めます。入力データは測定時間です。この値は、各スペクトルのメモに、%%t=10%% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。時間の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。速度定数はその時間単位で表わされます。

9. $A \rightarrow B \rightarrow C$ [逐次一次反応(2段階)]

Aの初期濃度(反応前の濃度)をaとすると、

$$[A] = a \exp(-k_1 \cdot t),$$

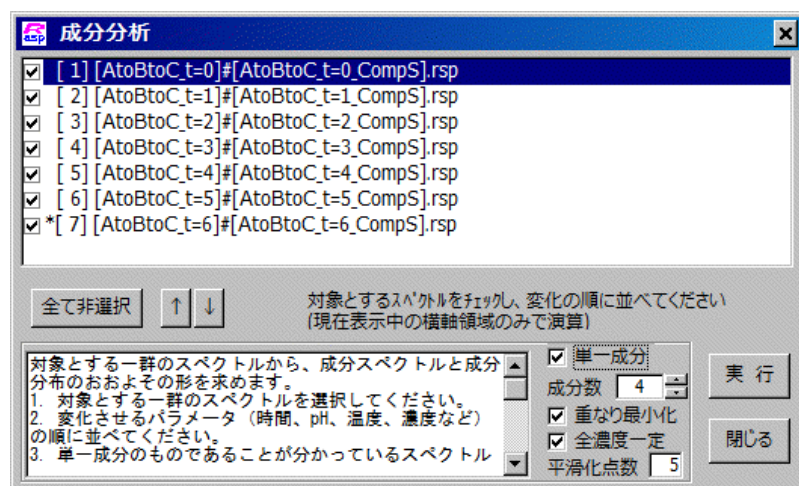
$$[B] = a \frac{k_1}{(k_2 - k_1)} \exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)$$

$$[C] = a (1 - x - y)$$

上記1次反応の反応開始後の時間を変えて測定した一連のスペクトルを解析し、速度定数 k_1 , k_2 と各成分(A, B, C)のスペクトルを求めます。入力データは、測定時間です。この値は、各スペクトルのメモに、%%t=10%% などと書き込んでおけば、自動的に読み取られます。時間の単位は、統一さえしておけば、任意のものを使用して構いません。速度定数はその時間単位で表わされます。

VI-13. 成分分析

選択した一群のスペクトルを対象に、成分分析を行います。このメニューを選択すると、メモリー上にあるスペクトルのリストが以下のように表示されます。*印のついているスペクトルは、現在表示中のスペクトルであり、成分分析の基準になる(除外できない)スペクトルです。また、成分分析は、現在表示されている横軸領域内に限定して行われます。従って、このメニューを選択する前に、対象とするスペクトルの一つを選び、解析したい横軸領域を予め表示しておく必要があります。



成分分析では、対象とする一群の実測スペクトルを再現するために必要な成分スペクトルとその成分の濃度を計算します。成分の数は、予め、特異値分解を行って決定しておいてください。実測スペクトルは、成分スペクトルと濃度の多数の組み合わせによって再現することができますので、この分析の解は非常にたくさんあります。それらの解のうちで、実際に有りそうな成分スペクトルと濃度を求めますが、この解は最良の解とは限りません(他に、より適切な解があるかも知れません)。

(計算の手順)

1. 対象とする一群のスペクトルを選択してください。
2. 変化させるパラメータ(時間、pH、温度、濃度など)の順に並べてください。
3. 単一成分のものであることが分かっているスペクトルについては、クリック後「単一成分」をチェックしてください。
4. 成分数を入力してください(予め特異値分解で確認しておいてください)。
5. 成分スペクトル同士の重なりをできるだけ小さくしたい場合は、「重なり最小化」をチェックしてください。
6. 各成分の濃度の和が一定であることが分かっている場合は、「全濃度一定」をチェックしてください。
7. 濃度がなだらかに変化するように、平滑化点数を設定してください(3未満で平滑化なし)。
8. 上記設定を終えたら、「実行」してください。
9. 成分スペクトルの初期値を変えながら百万回まで計算しますので、尤もらしい成分スペクトルが得られた段階で「中止」してください。

「実行」、「中止」、「戻る」、「実行」を何回か繰り返し、できるだけ尤もらしい解を求めてください。

計算方法の詳細については、RaspWinのフォルダー(通常、C:\Program Files\RaspWin)内にある「成分分析.pdf」を参照してください)

VI-14. 二次構造の推定

ペプチド・蛋白質のCDスペクトル(モル楕円率またはモル円二色性表示)から、二次構造を推定します。画面に表示している波長範囲が解析対象となります。

CDPro パッケージ

CDProは標準CDスペクトルデータのセットを共通に用い、異なる3個の解析プログラム(SelCon3、CDSStr、ContinLL)で実測スペクトルを解析するソフトウェアのパッケージです。このメニューを選択するとメモ表示ボックスが以下のように変わります。用いる解析プログラムと標準CDスペクトルデータセットを選択してから、**実行**ボタンをクリックしてください。

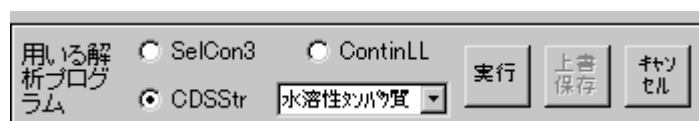
標準CDスペクトルデータセットは、

水溶性タンパク質(水溶性タンパク質のCDスペクトルセット、解析最短波長が185nm以下の場合は37個[IBasis=3]、それより長波長の場合は43個[IBasis=4]のスペクトル)

水溶性+変性タンパク質(水溶性タンパク質のセットに5個の変性タンパク質のデータを加えたセット[IBasis=6 or 7])

水溶性+膜タンパク質(水溶性タンパク質のセットに13個の膜タンパク質のデータを加えたセット[IBasis=9 or 10])

の中から選んでください。



SelCon3は、自己無撞着法による解析であり、比較的高速です。

CDSStrは、標準CDスペクトルデータ中のあらゆる組み合わせの8スペクトルと実測スペクトルを用い、自

己無撞着法で二次構造推定値の最適値を見出そうとするものです。計算時間はかかりますが(数分間程度)、広い波長領域で比較的良好な結果を与えます。

ContinLLは、リッジ(稜線)回帰法によるものであり、最小二乗適合法を改良したものです。計算に要する時間は、SelCon3と同程度です。

何れの解析法においても、実測CDスペクトルは、190-240 nmの範囲よりも広い波長範囲で測定されている必要があります。

RaspWinでは、これらの解析用プログラムが出力するファイルのうち、二次構造の分率(fraction)に関するファイルだけを取り出して表示します。より詳しい計算結果が必要な場合は、CDProの解析画面を閉じる前に、テンポラリーホルダー(ログイン名¥Local Settings¥Temp など)の中のCDProTempホルダーの中を見てください二次構造は、通常の α -Helix [H(r)]、変形した α -Helix [H(d)]、通常の β -Sheet [S(r)]、変形した β -Sheet [S(d)]、 β -Turn [Tm]、不規則 [Unrd] の6種に分類されます。赤で表示される計算スペクトルが実測スペクトルから大きく外れている場合は、標準スペクトルの選択が適切でないと思われます。SelCon3、CDSSTR、ContinLLの3方法で同様な結果が得られれば、解析結果の信頼性は高いと判断できます。

[CDProに関する参考文献]

Sreerama, N. and Woody, R. W. (2000) Anal. Biochem. 287, 252-260.

"Estimation of protein secondary structure from circular dichroism spectra: Comparison of CONTIN, SELCON, and CDSSTR methods with an expanded reference set"

<http://lamar.colostate.edu/~sreeram/CDPro/main.html>

[タンパク質のCDスペクトルと二次構造に関する基礎的な文献]

1) Brahms, S. and Brahms, J. (1980) J. Mol. Biol. 138, 149-178.

"Determination of protein secondary structure in solution by vacuum ultraViolet circular dichroism."

2) Johnson, W. C., Jr. (1988) Ann. Rev. Biophys. Chem. 17, 145-166.

"Secondary structure of proteins through circular dichroism spectroscopy."

3) Greenfield, N. J. (1996) Anal. Biochem. 235, 1-10.

"Methods to estimate the conformation of proteins and polypeptides from circular dichroism data."

4) Brahms, S. and Brahms, J. (1980) J. Mol. Biol. 138, 149-178.

"Determination of protein secondary structure in solution by vacuum ultraviolet circular dichroism."

5) Johnson, W. C., Jr. (1988) Ann. Rev. Biophys. Chem. 17, 145-166.

"Secondary structure of proteins through circular dichroism spectroscopy."

6) Greenfield, N. J. (1996) Anal. Biochem. 235, 1-10.

"Methods to estimate the conformation of proteins and polypeptides from circular dichroism data."

VII. ツール

VII-1. スペクトルセットの分解

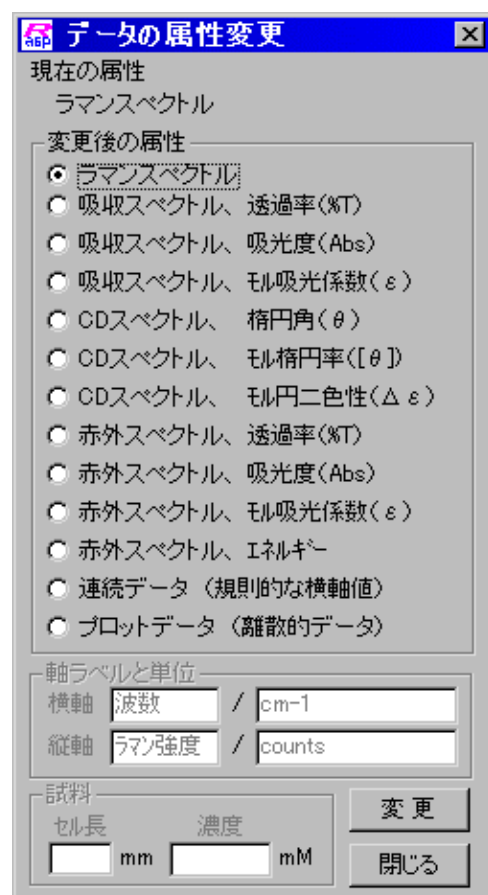
基本スペクトルおよび付属スペクトルとして、一つのファイルやメモリー保存されている複数のスペクトルを、個々のスペクトルに分解します。並べ表示で複数のスペクトルを並べた図を作成した後、個々のスペクトルのピークマーク位置の変更、強度や縦位置などの修正を行なう場合には、この機能を使用して、個々のスペクトルに分解してから行なって下さい。

分解結果のスペクトルを並べ表示しない場合は、現在メモリー上にある全てのスペクトルセット(データセット)を個々のスペクトル(データ)に分解し、メモリーに保存することができます。ただし、使用するメモリーの数が上限(99)を超えると、その段階で分解は停止します。

VII-2. データの属性変更

テキスト形式のデータを読み込むと、連続データとして表示されます。しかし、読み込んだテキストデータが実際は吸収スペクトルであるような場合、データの属性を吸収スペクトルに変換しなければ、正しく表示されません。そのような場合、この機能を使用します。また、連続データやプロットデータのように、データの形式が一義的に決まっていないデータについて、その横軸と縦軸のラベルと単位を設定する時にも、この機能が使用できます。

データの属性変更では、以下の属性間で変換を行ないます。



連続データは、例えばHPLCの溶出曲線など、スペクトルではないが、横軸値が規則的に変化するデータの事です。

プロットデータは、折線グラフ表示用のデータ形式であり、データ点の横軸値が等間隔から大きく外れているようなデータを扱うためのものです。スペクトルデータからプロットデータに変換すると、情報の一部が失われます。プロットデータに対しては、横軸・縦軸に関する操作や加減・微分などの演算は行えません。

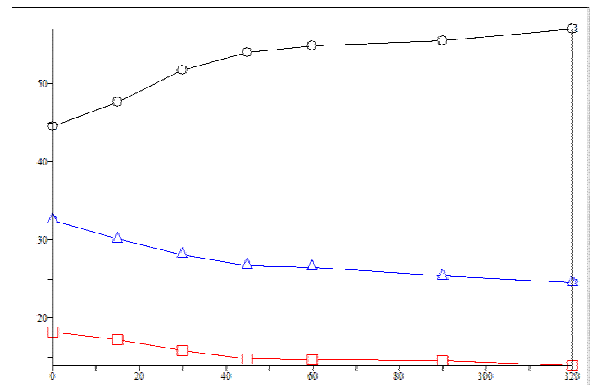
VII-3. プロットデータの作成・編集

プロット図を作成するためのデータの作成と編集を行います。

The screenshot shows the 'Plot Data Edit' window with a table of data and a graph. The table has columns: No., Time, 不規則(%), シート(%), ターン(%), and 縦軸値(y4). The graph shows three data series: a black line with circles, a blue line with triangles, and a red line with squares. The x-axis is labeled 'Time' and the y-axis is labeled 'Content'.

No.	Time	不規則(%)	シート(%)	ターン(%)	縦軸値(y4)
1	0.	44.5	32.5	18.2	
2	15.	47.7	30.1	17.2	
3	30.	51.7	28.1	15.8	
4	45.	54.	26.7	14.8	
5	60.	54.8	26.5	14.6	
6	90.	55.5	25.4	14.5	
7	120.	57.	24.5	13.9	
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					

Buttons: 整列, 新規作成, 元に戻す, 保存して描画, 閉じる. Labels: Y誤差, X誤差, 軸ラベル / 単位, 横軸: Time, 縦軸: Content.



一連の横軸値に対する縦軸値を入力し、**保存して描画** ボタンをクリックすると、一旦メモリーへの保存画面が出てきますが、ここで「保存」を選ぶと、折線グラフを描画します。また、**整列** ボタンをクリックすると、横軸値の小さい方からデータ行を並べ替えます。**軸ラベルと単位**の欄で、横軸および縦軸のラベルと単位を設定してください。**メモ**ボックスには、データに付けるメモを記してください。

プロットデータとして編集できるデータは、新規に作成するデータのほかに、横軸値、縦軸値が並んでいるテキストファイルから読み込んだデータやスペクトルを「属性変更」でプロットデータに変更した後のデータです。テキストファイルやExcelのファイルからクリップボード経由でデータをコピーしたり、逆に、データを他のファイルにコピーしたりすることも出来ます。行や列単位のコピーを行うためのメニューを表示させるためには、行名(列名)の部分をクリックして行(列)を選択した後、選択範囲内で右クリックしてください。

Y誤差をチェックすると、縦軸値の列の次の列は、エラーバーを表わすデータとみなされます。また、**X誤差**をチェックすると、横軸値の列の次の列(第2列)は、X軸値のエラーバーを表わすデータとみなされます。

データ点の形状とサイズは、「表示」-「線と点のスタイル設定」メニューで設定して下さい。

横軸値を規則的な値に設定する場合は、「横軸値」の列名の部分を左クリックして列全体を選択し、続けて右クリックするとメニューが表示されますので、**横軸値自動設定** を選択してください。

縦軸値に一連の関数値を入力する場合は、「縦軸値」の列名の部分を左クリックして列全体を選択し、続けて右クリックするとメニューが表示されますので、**関数値設定** を選択してください。以下の演算子と組込み関数を使って、横軸値を変数 x とする任意の関数 (例えば、 $1 + 5 \cdot \cos(2 \cdot x + 1)$ など) を入力してください。各行の横軸値に対応する関数値が計算されます。

演算子

+	足し算
-	引き算
*	掛け算
/	割り算
¥	整数割り算
^	べき乗
%	剰余

定数

pi	円周率 (3.14159265358979)
----	------------------------

組込み関数

abs(x) [絶対値]、**exp(x)** [指数関数]、**fix(x)** [整数部分]、**int(x)** [超えない整数]、
log(x) / **ln(x)** [自然対数]、**log10(x)** [常用対数]、**log2(x)** [2を底とする対数]、
deg(x) [ラジアンから度への変換]、**rad(x)** [度からラジアンへの変換]、
rnd [乱数、引数なし]、**sgn(x)** [符号]、**sqr(x)** / **sqrt(x)** [平方根]、
min(x, y) [2数のうちの小さい方]、**max(x, y)** [2数のうちの大きい方]、
cos(x)、**sin(x)**、**tan(x)**、**atn(x)** / **arctan(x)**、
sec(x)、**cosec(x)**、**cotan(x)**、**arcsin(x)**、**arccos(x)**、**arcsec(x)**、**arccosec(x)**、**arccotan(x)**、
sinh(x)、**cosh(x)**、**tanh(x)**、**sech(x)**、**cosech(x)**、**cotanh(x)**、
arcsinh(x)、**arccosh(x)**、**arctanh(x)**、**arcsech(x)**、**arccosech(x)**、**arccotanh(x)**、
fGauss(x, w) / **fG(x,w)** [中心が $x=0$ 、半値半幅 w 、面積 = 1のガウス関数]
fLorentz(x, w) / **fL(x,w)** [中心が $x=0$ 、半値半幅 w 、面積 = 1のローレンツ関数]
fVoigt(x, wG, wL) / **fV(x,w)** [中心が $x=0$ 、ガウス半値半幅 wG 、ローレンツ半値半幅 wL 、面積 = 1の

ホーケ関数]

fLmbW(x) / **fW(x)** [$W(x) \exp(W(x)) = x$ を満たす $W(x)$ (ランバートの W 関数)の値のうち、-1よりも大きい成分、但し、 x は $-1/e$ 以上でなければならない]

fLmbWL(x) / **fWL(x)** [$W(x) \exp(W(x)) = x$ を満たす $W(x)$ (ランバートの W 関数)の値のうち、-1よりも小さい成分、但し、 x は $-1/e$ 以上、0 以下でなければならない]

HillEq(s0, e0, K, n) / **HE(s0, e0, K, n)** [Hillの式 $E + nS \rightleftharpoons ES_n$ において、結合していないSの濃度 $[S]$ を返す関数。 K は結合定数、 $e0$, $s0$ は E , S の全濃度]

If(p, a, b, c) [p が正、0、負のとき、各々、 a 、 b 、 c の値を返す関数]

CubicEq1(a, b, c, d, r) / **CE1(a, b, c, d, e, r)** [3次方程式 $a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d = 0$ の実数解のうち、0～ r (正または負)の範囲の最小解。 $r = 0$ または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

CubicEq2(a, b, c, d, r) / **CE2(a, b, c, d, e, r)** [3次方程式 $a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d = 0$ の実数解のうち、0～ r (正または負)の範囲の第二最小解。 $r = 0$ または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

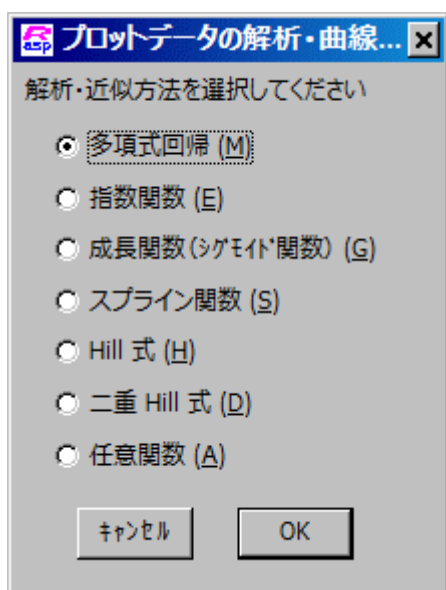
し]

CubicEq3(a, b, c, d, r) / CE3(a, b, c, d, e, r) [3次方程式 $a \cdot x^3 + b \cdot x^2 + c \cdot x + d = 0$ の実数解のうち、0～r（正または負）の範囲の最大解. $r = 0$ または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

なお、大文字、小文字の区別は行いません。

VII-4. プロットデータの解析・曲線近似

プロットデータを解析したり、曲線近似するための方法を選択します。



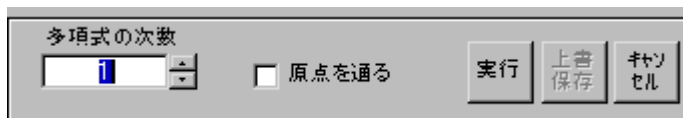
プロットデータ以外のデータを解析するためには、「スペクトル属性の変更」で、予めプロットデータに変換しておく必要があります。

表示範囲内のデータのみが解析の対象となります。

1. 多項式回帰分析

プロットデータに、多項式 ($y = a + b x + c x^2 + \dots$) を最小二乗法を用いて当てはめ、係数値とその標準誤差を求めます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



多項式の次数の欄に、次数を設定します。また、原点を通る（定数項=0）という条件をつける場合は、**原点を通る**のチェックボックスをチェックしてください。

X軸値の誤差も考慮する場合は、一次の多項式 ($y = a + b x$) にしか、当てはめられません。（より高次の式に当てはめるための厳密な方法は見つかっていません。）

[参考]

- 1) J. A. Williamson, Can. J. Phys. 46 (1968) 1845-1847.
- 2) P. J. Ogren & J.R. Norton, J. Chem. Edu. 69 (1992) A130-A131

2. 指数関数近似

プロットデータを、指数関数 ($y = a + b * \text{Exp}[c * x]$) に、最小二乗法を用いて当てはめ、係数値 (a, b, c) とそれらの標準誤差を求めます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



$y = a + b * \text{Exp}[c * x]$
☐ a = 0 に固定

実行 上書保存 キャンセル

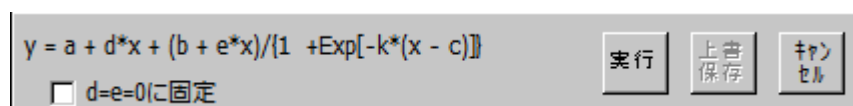
定数項 a の値を0に固定する場合は、**a = 0 に固定**のチェックボックスをチェックしてください。

X軸値の誤差も考慮する場合は、指数関数で近似することはできません。

3. 成長関数(シグモイド関数)近似

プロットデータを、成長関数 ($y = a + d*x + (b + e*x)/(1 + \text{Exp}[-k*(x - c)])$) に、最小二乗法を用いて当てはめ、係数値 (a, b, c, d, e, k) とその標準誤差を求めます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。



$y = a + d*x + (b + e*x)/(1 + \text{Exp}[-k*(x - c)])$
☐ d=e=0 に固定

実行 上書保存 キャンセル

定数項 d, e の値を0に固定する(**シグモイド関数**で近似する)場合は、**d=e=0に固定**のチェックボックスをチェックしてください。

なお、成長関数については、 "A Three-Stage Kinetic Model of Amyloid Fibrillation" by C-C. Lee, A. Nayak, A. Sethuraman, G. Belfort, and G. J. McRae, Biophys. J. 92 (2007) 3448-3458 およびこの論文の Supplement を参照してください。

関連する部分は以下のようになっています (Supplementの中の記述)

In many previous experimental studies regarding fibrillation, the sigmoidal responses were fitted with an empirical expression of the form

$$Y = y_i + m_i * t + (y_f + m_f * t) / (1 + \text{Exp}[-(t - t_0) / \tau])$$

where the coefficients (y_i , m_i , y_f , m_f , t_0 , τ) were adjusted to fit the time response. When $m_i = m_f = 0$, $1/\tau$ is the apparent growth rate constant. t_0 is the inflection point where the second order derivative of Y equal to zero. The delay time can be calculated as $t_0 - 2 * \tau$.

X軸値の誤差も考慮する場合は、成長曲線で近似することはできません。

4. Spline関数近似

プロットデータを Spline 関数で近似します。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

滑らかさの値を増すほど、実際のデータ点から離れて滑らかになり、次数を増すほど、細かな変化も再現するようになります。

X軸やY軸の誤差を考慮に入れることはできません。

5. Hill式近似

プロットデータを、Hillの式 ($y = a / \{1 + 10^{[h * (x - pK)]}\} + b$) に、最小二乗法を用いて当てはめ、pK値 (中点のpH) とHill係数 (h) の値、ならびにそれらの標準誤差を求めます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

h = 1 に固定のチェックボックスをチェックすると、通常の滴定式になります。

誤差範囲付データの場合は、**重率**のチェックボックスが表示されます。このチェックボックスをチェックすると、各測定点の標準誤差の逆数の二乗を重み (重率) として最小二乗計算を行います。この場合、結果の表に示される「カイ二乗/自由度」(Reduced Chi-square) の値が小さい程、良い一致が得られているといえます。

X軸値の誤差も考慮する場合は、Hill式で近似することはできません。

6. 二重Hill式近似

プロットデータを、pK値を二つ (pK_1, pK_2) 持つHillの式 ($y = a1 / \{1 + 10^{[h1 * (x - pK1)]}\} + a2 / \{1 + 10^{[h2 * (x - pK2)]}\} + b$) に、最小二乗法を用いて当てはめ、pK値 (中点のpH) とHill係数 (h) の値、ならびにそれらの標準誤差を求めます。

このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

h = 1 に固定のチェックボックスをチェックすると、通常の滴定式になります。

誤差範囲付データの場合は、**重率**のチェックボックスが表示されます。このチェックボックスをチェックすると、各測定点の標準誤差の逆数の二乗を重み (重率) として最小二乗計算を行います。この場合、結果の表に示される「カイ二乗/自由度」(Reduced Chi-square) の値が小さい程、良い一致が得られているといえます。

X軸値の誤差も考慮する場合は、二重Hill式で近似することはできません。

7. 任意関数近似

プロットデータを、任意の関数に最小二乗法を用いて当てはめ、パラメタの値と標準誤差を求めます。
このメニューを選択すると、メモ表示ボックスが以下のように変わります。

上記の図では、Hillの式にあてはめる場合の例が示されています。 $y =$ のテキストボックスに任意の関数を、また、初期値のテキストボックスには、各パラメタの初期値を、 $a=1$, $b=2$ のようにカンマで区切って記入してください。初期値が正の場合は、パラメタも正の範囲で、また負の場合は負の範囲で変化させます。初期値が0の場合は、パラメタの符号に制限を課しません。初期値を変化させない場合は、 $k=3$ のように、等号2個を用いて、値を設定してください。例として、DNAへの薬物の結合を解析する場合の式を、RaspWinのフォルダー（通常、C:\Program Files\RaspWin）内にある「DNAへの薬物の結合.pdf」に記してある。

表示ボタンをクリックすると、初期値を用いた場合の関数値が表示されます。最適な近似を得るためには、適切な初期値を設定することが必要です。「表示」機能は、各パラメタの適切な初期値を探す場合に役立ちます。適切な初期値が分からない場合は0にして（分母になる場合以外）実行してください。

実行ボタンをクリックすると、近似計算を開始します。

誤差範囲付データの場合は、重率のチェックボックスが表示されます。このチェックボックスをチェックすると、各測定点の標準誤差の逆数の二乗を重み（重率）として最小二乗計算を行います。この場合、結果の表に示される「カイ二乗/自由度」（Reduced Chi-square）の値が小さい程、良い一致が得られているといえます。但し、この値が1よりも極端に小さい場合は、多数のパラメータを含むモデル式で無理やり当てはめている可能性もありますので、注意が必要です。

X軸値の誤差も考慮する場合は、一次の多項式（ $y = a + bx$ ）にしか当てはめられませんので、多項式回帰分析を用いて下さい。

以下の演算子、定数、組込み関数が使用できます。

演算子

+	足し算
-	引き算
*	掛け算
/	割り算
¥	整数割り算
^	べき乗
%	剰余

定数

pi	円周率 (3.14159265358979)
----	------------------------

組込み関数

abs(x) [絶対値]、**exp(x)** [指数関数]、**fix(x)** [整数部分]、**int(x)** [超えない整数]、

$\log(x)$ / $\ln(x)$ [自然対数]、 $\log_{10}(x)$ [常用対数]、 $\log_2(x)$ [2を底とする対数]、
 $\deg(x)$ [ラジアンから度への変換]、 $\text{rad}(x)$ [度からラジアンへの変換]、
 rnd [乱数、引数なし]、 $\text{sgn}(x)$ [符号]、 $\text{sqr}(x)$ / $\text{sqrt}(x)$ [平方根]、
 $\min(x, y)$ [2数のうちの小さい方]、 $\max(x, y)$ [2数のうちの大きい方]、
 $\cos(x)$ 、 $\sin(x)$ 、 $\tan(x)$ 、 $\text{atn}(x)$ / $\text{arctan}(x)$ 、
 $\sec(x)$ 、 $\text{cosec}(x)$ 、 $\cotan(x)$ 、 $\arcsin(x)$ 、 $\arccos(x)$ 、 $\text{arcsec}(x)$ 、 $\text{arccosec}(x)$ 、 $\text{arccotan}(x)$ 、
 $\sinh(x)$ 、 $\cosh(x)$ 、 $\tanh(x)$ 、 $\text{sech}(x)$ 、 $\text{cosech}(x)$ 、 $\text{cotanh}(x)$ 、
 $\text{arcsinh}(x)$ 、 $\text{arccosh}(x)$ 、 $\text{arctanh}(x)$ 、 $\text{arcsech}(x)$ 、 $\text{arccosech}(x)$ 、 $\text{arccotanh}(x)$ 、
 $\text{fGauss}(x, w)$ / $\text{fG}(x, w)$ [中心が $x=0$ 、半値半幅 w 、面積 = 1のガウス関数]
 $\text{fLorentz}(x, w)$ / $\text{fL}(x, w)$ [中心が $x=0$ 、半値半幅 w 、面積 = 1のローレンツ関数]
 $\text{fVoigt}(x, wG, wL)$ / $\text{fV}(x, w)$ [中心が $x=0$ 、ガウス半値半幅 wG 、ローレンツ半値半幅 wL 、面積 = 1の

ホーケ関数]

$\text{fLmbW}(x)$ / $\text{fW}(x)$ [$W(x)\exp(W(x)) = x$ を満たす $W(x)$ (ランバートの W 関数)の値のうち、-1よりも大きい成分、但し、 x は $-1/e$ 以上でなければならない]

$\text{fLmbWL}(x)$ / $\text{fWL}(x)$ [$W(x)\exp(W(x)) = x$ を満たす $W(x)$ (ランバートの W 関数)の値のうち、-1よりも小さい成分、但し、 x は $-1/e$ 以上、0 以下でなければならない]

$\text{HillEq}(s_0, e_0, K, n)$ / $\text{HE}(s_0, e_0, K, n)$ [Hillの式 $E + nS \rightleftharpoons ES_n$ において、結合していないSの濃度 $[S]$ を返す関数。 K は結合定数、 e_0, s_0 は E, S の全濃度]

$\text{If}(p, a, b, c)$ [p が正、0、負のとき、各々、 a, b, c の値を返す関数]

$\text{CubicEq1}(a, b, c, d, r)$ / $\text{CE1}(a, b, c, d, e, r)$ [3次方程式 $a*x^3 + b*x^2 + c*x + d = 0$ の実数解のうち、0～ r (正または負)の範囲の最小解。 $r = 0$ または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

$\text{CubicEq2}(a, b, c, d, r)$ / $\text{CE2}(a, b, c, d, e, r)$ [3次方程式 $a*x^3 + b*x^2 + c*x + d = 0$ の実数解のうち、0～ r (正または負)の範囲の第二最小解。 $r = 0$ または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

$\text{CubicEq3}(a, b, c, d, r)$ / $\text{CE3}(a, b, c, d, e, r)$ [3次方程式 $a*x^3 + b*x^2 + c*x + d = 0$ の実数解のうち、0～ r (正または負)の範囲の最大解。 $r = 0$ または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

なお、上記以外の英字で始まる文字列は変数名とみなされます。また、大文字、小文字の区別は行いません。

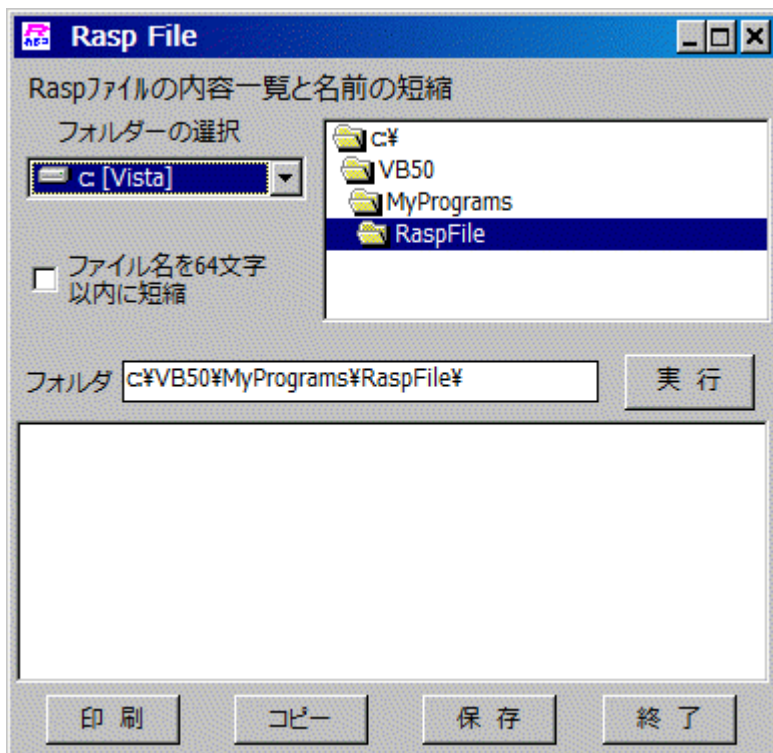
<関数の例>

2つのpK値を持つHill式

$$y = a_1 / (1 + 10^{(h_1 * (x - pK_1))}) + a_2 / (1 + 10^{(h_2 * (x - pK_2))}) + b$$

VII-5. Raspファイルの内容一覧と名前の短縮

このツール (RaspFile.exe) は、Raspファイルのデータ内容一覧 (メモや測定条件など) を表示すると共に、ファイル名を短縮したり、変換したりするためのものです。



CD-ROMにファイルを保存する際、ファイル名が 64 文字 (全角文字は2文字として計算) を超えると保存できない場合があります。このような支障が生じないようにファイル名を短縮する場合は、**ファイル名を64文字以内に短縮**をチェックしてください。

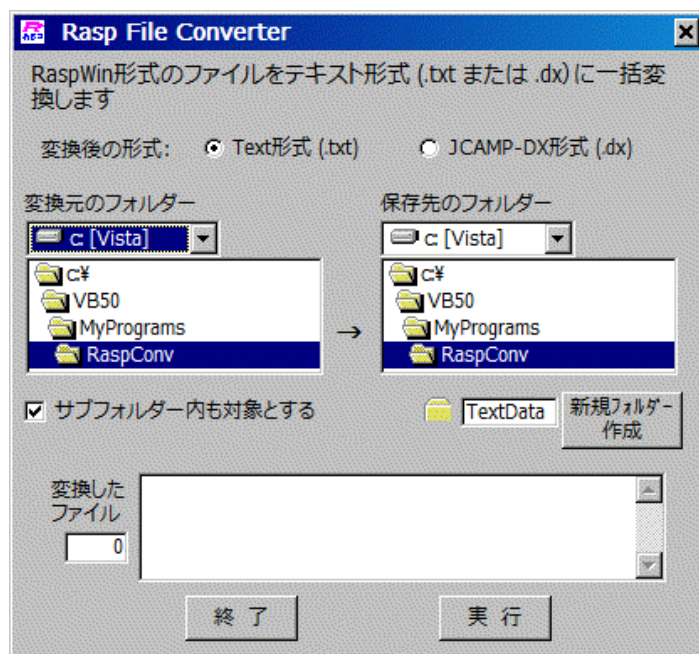
DOS版RASPでは、ファイル名に小文字や特殊文字を使えるようにするため、ファイル名に特殊な変換を加えてあります。Windowsの画面で、RASPデータファイル名を表示すると、小文字や特殊文字は、文字化けして見えます。**ファイル名をWindows標記に変換**をチェックすると、文字化けしないようにファイル名を元に戻します。

Raspファイルの存在するドライブやフォルダーを指定して、**実行ボタン**を押して下さい。データの内容一覧は、**ファイルに保存**したり、**印刷**したりできます。データ内容一覧は、データの整理に便利です。

VII-6. RaspWinファイルをテキストファイル (.txt, .dx) に一括変換

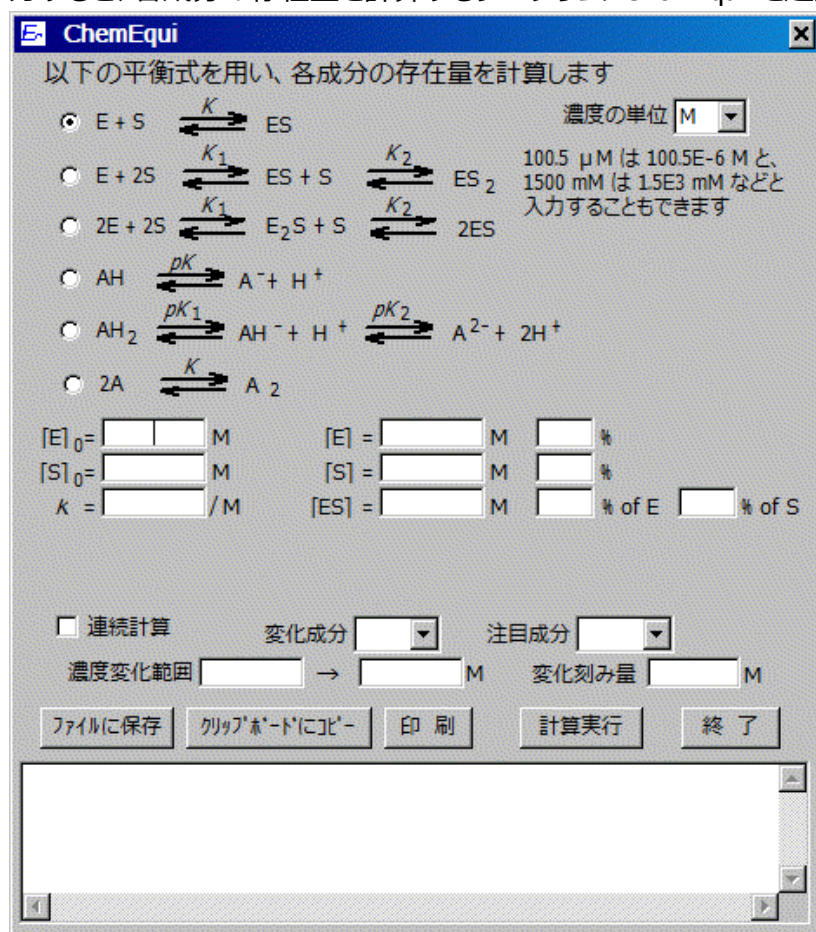
RaspWinのデータファイルは、RaspWinでしか読むことはできません。しかし、テキスト形式に変換して保存すれば、通常のテキストエディターでも読めるようになります。RaspWinのファイル形式からテキスト形式に変換するためには、個々のファイルをRaspWinで読み込んだ後、「ファイルの保存」で、Txt形式またはJCAMP-DX形式で保存すればよいのですが、多数のファイルをこのように個々に変換するには、手間がかかります。

このメニューは、指定した変換元のフォルダー (サブホルダーも含めることが可) に含まれるRaspWin形式のファイルを、一括して、Txt形式 (.txt) またはJCAMP-DX形式 (.dx) に変換して、指定した変換先フォルダーに保存するためのものです。



VII-7. 化学種存在量の計算

$E + S \rightleftharpoons ES$, $E + 2S \rightleftharpoons ES + S \rightleftharpoons ES_2$ などの平衡式に基づき、平衡定数、EおよびSの全濃度を入力すると、各成分の存在量を計算するプログラム ChemEqui を起動します。



VII-8. 数式電卓

パラメタを含む数式の値を計算します。



「数式」の欄に $1 + a \cdot \cos(x) + b \cdot \sin(y)$ のように数式を記入し、「パラメタの値」の欄に $a=2, b=3, x=1.25, y=3.8$ のようにパラメタの値を設定してください。

以下の演算子、定数、組込み関数が使用できます。

演算子

+	足し算
-	引き算
*	掛け算
/	割り算
¥	整数割り算
^	べき乗
%	剰余

定数

pi	円周率 (3.14159265358979)
----	------------------------

組込み関数

abs(x) [絶対値]、exp(x) [指数関数]、fix(x) [整数部分]、int(x) [超えない整数]、
 log(x) / ln(x) [自然対数]、log10(x) [常用対数]、log2(x) [2を底とする対数]、
 deg(x) [ラジアンから度への変換]、rad(x) [度からラジアンへの変換]、
 rnd [乱数、引数なし]、sgn(x) [符号]、sqr(x) / sqrt(x) [平方根]、
 min(x, y) [2数のうちの小さい方]、max(x, y) [2数のうちの大きい方]、
 cos(x)、sin(x)、tan(x)、atn(x) / arctan(x)、
 sec(x)、cosec(x)、cotan(x)、arcsin(x)、arccos(x)、arcsec(x)、arccosec(x)、arccotan(x)、
 sinh(x)、cosh(x)、tanh(x)、sech(x)、cosech(x)、cotanh(x)、
 arcsinh(x)、arccosh(x)、arctanh(x)、arcsech(x)、arccosech(x)、arccotanh(x)、
 fGauss(x, w) / fG(x, w) [中心が $x=0$ 、半値半幅 w 、面積 = 1のガウス関数]
 fLorentz(x, w) / fL(x, w) [中心が $x=0$ 、半値半幅 w 、面積 = 1のローレンツ関数]
 fVoigt(x, wG, wL) / fV(x, w) [中心が $x=0$ 、ガウス半値半幅 wG 、ローレンツ半値半幅 wL 、面積 = 1の

ホーケ関数]

fLmbW(x) / fW(x) [$W(x)\exp(W(x)) = x$ を満たす $W(x)$ (ランバートの W 関数)の値のうち、-1よりも大きい成分、但し、 x は $-1/e$ 以上でなければならない]

fLmbWL(x) / fWL(x) [$W(x)\exp(W(x)) = x$ を満たす $W(x)$ (ランバートの W 関数)の値のうち、-1よりも小さい成分、但し、 x は $-1/e$ 以上、0 以下でなければならない]

HillEq(s0, e0, K, n) / HE(s0, e0, K, n) [Hillの式 $E + nS \rightleftharpoons ES_n$ において、結合していないSの濃

度 [S] を返す関数. K は結合定数、e0, s0 は E, S の全濃度]

If(p, a, b, c) [p が正、0、負のとき、各々、a、b、c の値を返す関数]

CubicEq1(a, b, c, d, r) / CE1(a, b, c, d, e, r) [3次方程式 $a*x^3 + b*x^2 + c*x + d = 0$ の実数解のうち、0～r（正または負）の範囲の最小解. r = 0 または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

CubicEq2(a, b, c, d, r) / CE2(a, b, c, d, e, r) [3次方程式 $a*x^3 + b*x^2 + c*x + d = 0$ の実数解のうち、0～r（正または負）の範囲の第二最小解. r = 0 または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

CubicEq3(a, b, c, d, r) / CE3(a, b, c, d, e, r) [3次方程式 $a*x^3 + b*x^2 + c*x + d = 0$ の実数解のうち、0～r（正または負）の範囲の最大解. r = 0 または r が省略されている場合は、範囲制限なし]

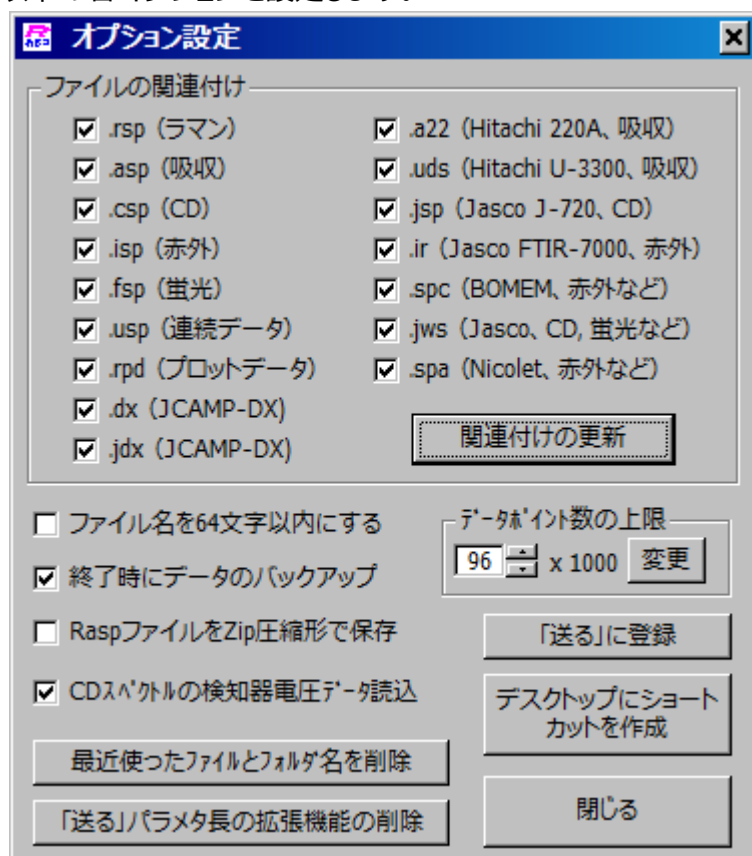
なお、上記以外の英字で始まる文字列はパラメタ名とみなされます。また、大文字、小文字の区別は行いません。

VII-9. メモ帳

Windowsに付属のメモ帳(テキストエディター)を起動します。

VIII. オプション

以下の各オプションを設定します。



関連付けの更新

チェックしてある拡張子のファイルを RaspWin に関連付け、ファイルをダブルクリックすると、RaspWin が起動するように設定します。Windows 2000, XP, Vista などでは、管理者アカウントでログオンした場合にしか、関連付けの更新を行うことはできません。

ファイル名の既定値を64文字以内にする

ファイル名の長さを半角文字で64文字以内(全角文字は半角文字2字分に換算)にする場合にチェックします。64文字を超える長いファイル名を使用すると、CD-ROMにファイルを保存する場合、支障が生じることがあります。

終了時にデータのバックアップ

RaspWinの終了時に、メモリー上にある全てのデータを、RaspWinがインストールしてあるフォルダーの中の \$PrevData フォルダに保存します。このデータは、次の終了時まで消滅しませんので、前回の終了時の状態に戻りたい場合や、重要なデータを未保存のまま、間違ってRaspWinを終了してしまい、後で、そのデータを回復したいときに利用できます。データを回復するためには、Ctrlキーを押しながら、RaspWinを起動してください。

RaspファイルをZip圧縮形で保存

一般に、テキスト形式のデータファイルはバイナリー形式のものよりファイルサイズが大幅に大きくなります。RaspWinでは、ファイルサイズを抑え、フロッピーディスクなどの小容量の保存媒体でも多くのデータファイルが保存できるように、Raspファイル(拡張子が rsp, cspなどのファイル)は、バイナリー形式で保存しています。しかし、バイナリー形式では、ファイルの中を覗いてもデータを見ることはできず、また、他のプ

プログラムではそのデータファイルを使用することができません。そこで、RaspWinのデータをJCAMP-DX形式で作成し、それをZip圧縮した後に、拡張子を本来のRaspファイルのものに変えて保存する方法を新たに導入しました。その結果、例えば、abc.rspファイルをZip解凍すれば、データの内容を汎用性の高いJCAMP-DX形式(abc.rsp.dx)に戻し、テキストエディターなどで見るできるようになります。このチェックボックスをチェックしておく、新しい方式でデータの保存を行ないます。ただし、新しい形式のデータは、古いバージョン(7.3.0以前)のRaspWinでは読めません。

CDスペクトルの検知器電圧データ読込

JSPとJWS形式のCDスペクトルファイルには、検知器にかけた電圧(光量が少ないほど高く、700V以上の場合はデータの信頼性が低い)のデータも含まれています。このチェックボックスをチェックしておく、JSP、JWS形式のファイルを読み込む時、CDスペクトルと共に電圧データも読み込むか否かを問い合わせます(チェックを外すと電圧データは読み込まれません)。問合せの画面で、Ctrlキーを押しながら「はい」または「いいえ」を選択すると、以後はその答えを自動的に適用します。電圧データは、本来のスペクトルの付属スペクトルとして読み込まれます。また、電圧の単位は、通常のCDスペクトルでは V または 10V、ストップフローのデータでは 100Vです。

「送る」パラメタ長の拡張機能の削除

長い名前のファイルや多数のファイルを「送る」ことができないというWindows(2000、xp、vista)の制限を外す拡張機能をインストールします。不具合が生じた場合には、この拡張機能を外して下さい。Windows 7では上記制限がなく、この拡張機能をインストールする必要はありません。

最近使ったファイルとフォルダー名を削除

最近使ったファイルとフォルダーのリストを消去します。

デスクトップにショートカットを作成

デスクトップに RaspWin のショートカットを作成します。

データポイント数の上限

一つのファイルに含まれる(一つの画面に表示する)データのポイント数の上限を設定します。多数のスペクトルを並べ表示して一つのデータセットとした場合、エラーが発生したら、この数値を増やして下さい。

「送る」に登録

「Send To」フォルダーに RaspWin のショートカットを作成し、ファイルを右クリックして、RaspWin で開けるようにします。