

周知の通り、MEM では電荷密度 (あるいは核密度、以下では原子密度という) を、一様分布から出発して総数保存の条件下で局在させていく推定方法を取り、次式で定義される constraint

$$C = \frac{1}{N} \sum_k \frac{|F_{cal}(k) - F_{obs}(k)|^2}{\sigma(k)^2}$$

が 1 以下となれば、得られた反射強度の標準偏差 $\sigma = \text{sigma}(F)$ の元での原子密度が推定できたとみなされる。従って、回折強度の測定により F_{obs} だけでなく $\text{sigma}(F)$ も合理的に得られている必要がある。

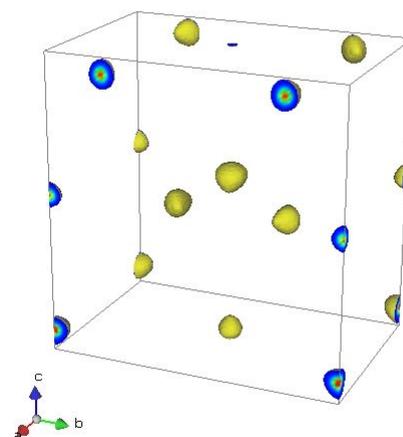
ところで、2007 年度の FONDER による NaNO_2 の低温の測定データをもとに MEM を行ったところ、いくつかの困難点が生じた。

(1) 8.5K および 50K の回折データを Miyoshi が注意深くプロフィールチェック及び消衰補正を行い、最小二乗法 (8.5K) では $R=0.0286$, $S=0.7567$ かつ温度因子も reasonable な結果となったが、PRIMA (2003) は

```

Constraints have not been satisfied.
***** End of MEM analysis *****
      lambda = 0.003122
Number of cycles = 730
CONSTR = 0.2185223E+01   RF = 0.008797
CONF   = 0.2775233E+03   wRF = 0.009488
CONG   = 0.0000000E+00
  
```

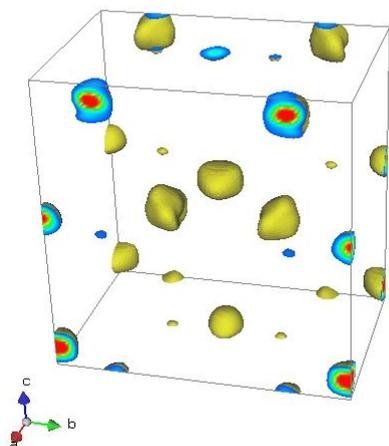
となったが、Isosurface level=5 の原子密度は右図のように良好な結果であった。



(2) 室温のスキャンスピードが 3 倍という粗っぽい測定データを同様に処理すると、最小二乗法は $R=0.0451$, $S=0.7237$ で温度因子は概ね良好だが、Na の $U_{11} \approx U_{22} > U_{33}$ で U_{22} がやや

大きすぎる結果となった。そして MEM

は 85 サイクルで $\text{constr}=0.988$, $\text{RF}=0.01409$ となって収斂。しかし、原子密度は左図のように、N が xy 面内で扁平でゴーストピークも現れる (Isosurface=1 だと、N と 0 を結ぶ線に残留原子密度がある。サイクル数が少ないので、十分に局在化出来ていない)。



以上の困難点を検討するため、 $\sigma(F)$ を一律に変えてみた。

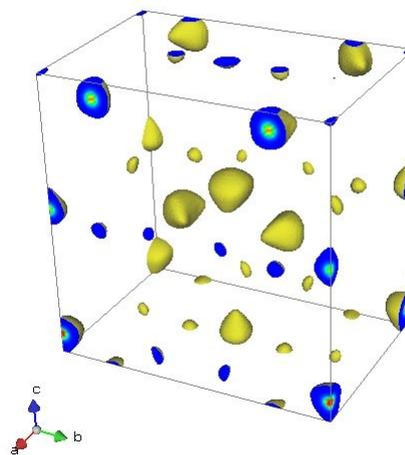
1) 8.5Kの場合、サイクル数を重ねても CONSTR が下がらないことを鑑み、 $\sigma(F)$ を1.414倍した場合と、2倍した場合についてMEMを実行した。

1.414* $\sigma(F)$ では729サイクル目で **Constraints have not been satisfied.** となって計算は終わるが、**CONSTR = 0.1087795E+01 RF = 0.008778** であり、ほとんど収斂している。

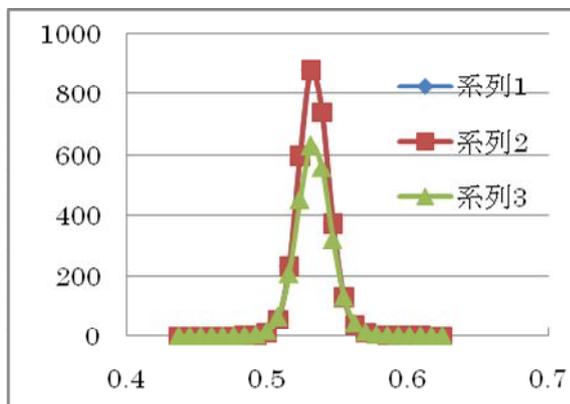
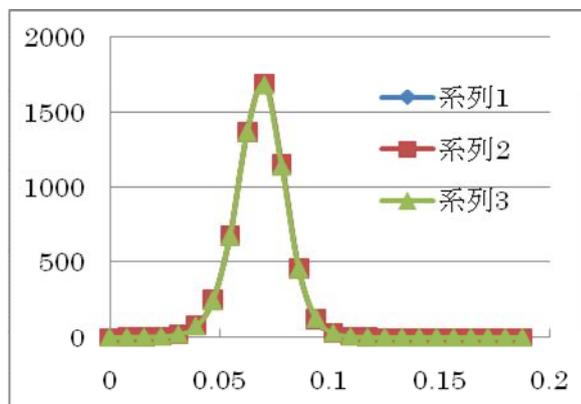
2.0* $\sigma(F)$ では197サイクル目でMEM計算は収斂し、

CONSTR = 0.9973590E+00 RF = 0.011807

であった。サイクル数が少ない分だけR因子の上がりは弱い。得られた原子密度は Isosurface level=5 では元の $\sigma(F)$ を使った場合との差は分からないが、level=1 では右図のようになり、ゴーストピークはやや少なめな反面、Na の中心密度が低めである。



そこで、(0, 0, z)での原子密度の違いを見てやる。下左図がNの、下右図がNaの原子密度である。系列1, 2, 3は $\sigma(F)$ を1倍、1.414倍、2倍したもので、Nについては差はないが、Naについては系列1と2の差はないが、系列3で $\sigma(F)$ を2倍ほど大きくしたものは、MEMを少ないサイクルで収斂した反面、Rが悪だけでなく、Naの原子密度が不十分にしか集積していないことが分かる。



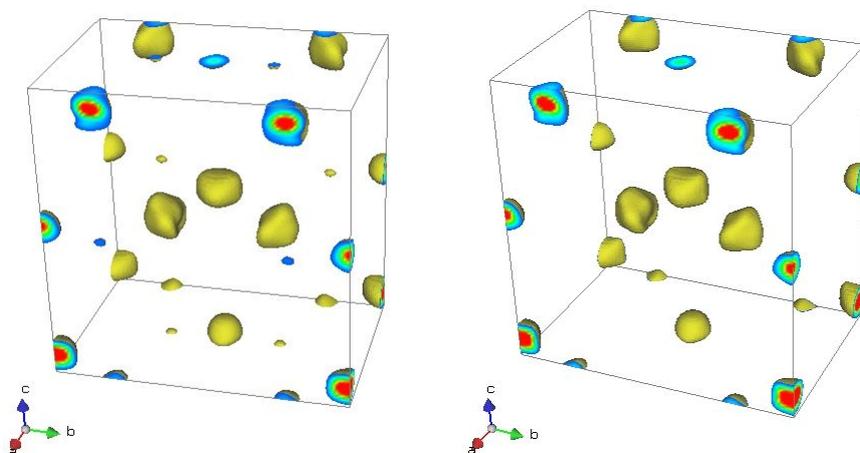
従って、 $\sigma(F)$ は1.5倍程度の値が適当なものであった可能性がある。が、回折データの処理過程を詳細に検討しないと、 $\sigma(F)$ が小さすぎたと軽々に結論は出来ないだろう。

2) 室温のデータでも $\sigma(F)$ を一律に何倍かしたものでMEMを実行した。系列1~5の5通りは順に0.25, 0.5, 0.707, 1.0, 2.0倍の係数を $\sigma(F)$ に掛けたものを使った。いずれもMEMは収斂し、 $\sigma(F)$ が小さいものは大きなサイクルで、小さいRFで収斂する。その値は順に

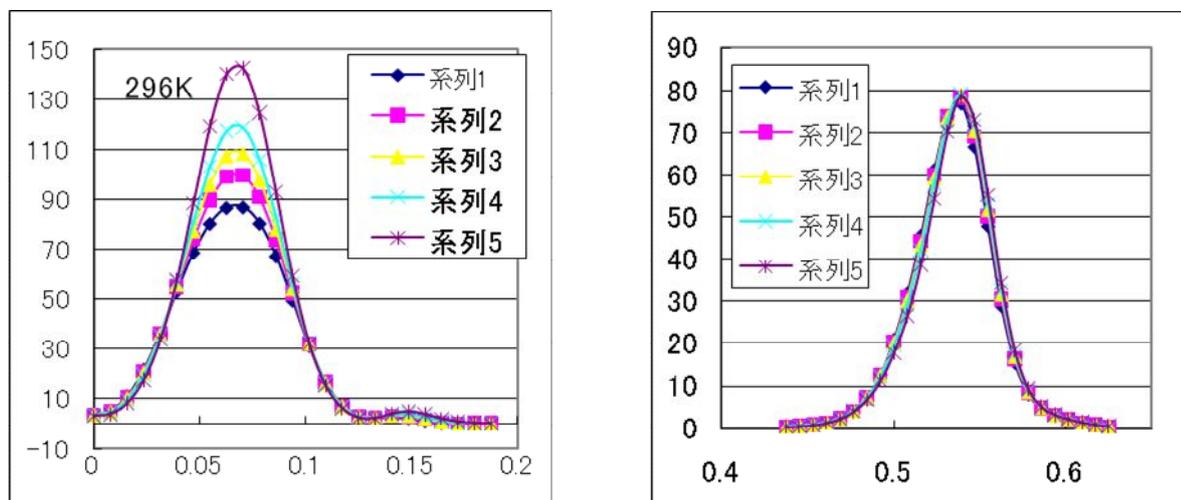
373(0.003654), 183(0.007195), 124(0.010145), 85(0.014092), 42(0.02617)

であった。Isosurface level=5での原子密度を下図に示す (level=1では原子が存在しないN-0の間にも残留原子密度が出現するほか、多数のゴーストピークが現れる)。左側はgenericな $\sigma(F)$ を使ったもので、小さいがゴーストピークが見える。 $\sigma(F)$ を1/4にした右側ではゴーストピークは消えてい

る ($0.5 \cdot \sigma(F)$ ではまだ残っていたが)。



次に、原子の中心部に注目して $(0, 0, z)$ 軸上の密度分布を描く。下の右図は $N a$ であり、 $\sigma(F)$ によらない結果が得られている。ところが、下の左図に示す N を見ると、中心部の原子密度が $\sigma(F)$ に大きく依存していることが分かる。 z 方向の広がりは変化がないので、 xy 面内に扁平度を増して行く分だけ中心密度が下がっているのだろう。 Na と N の核散乱能は 3.63 と 9.36 なので、 N の中心密度の減少は異常と言うしかない。これはおそらく、元の回折強度データの質に起因するであろう。



まとめ

MEMの推定は元の F_{obs} と $\sigma(F)$ が精度よい場合は reasonable であることが経験的に知られている。逆は真ならず。

現実の F_{obs} と $\sigma(F)$ を前に出来ることは、いろいろな処理をやっても変わらないものの中に本質があるんだろうという期待しかないのかな。