

MEM のよる核密度表示

2010/11/22 H.M.

MEM を使えば、構造モデルに依存せずに非調和な原子振動や無秩序状態が見える、などのメリットがあるという。X 線回折では結合電子が見えるなどの利点がある一方で、原子位置（核）は電子の雲に包まれて見えにくい。実際、O-H 距離は X 線では中性子線より 0.1 Å 程度短めになることがある。

粉末解析法は近年著しく進歩しているが、非調和な原子振動などの微妙な問題では単結晶法がまだ優位であろう。我々は単結晶中性子回折法で原子核密度を見てきている。その際、MEM がうまく収束しないという困難に突き当たった。

☆中性子回折実験 FONDER(T2-2)@JRR3-M ガイドホール

回折データ処理法

- 1) ω スキャン強度を Profile_Check で処理して Fobs と sigF を得る
- 2) DABEX で吸収補正をし、粒子線パス長を計算する
- 3) 上記データを RADIEL で処理し、消衰補正した Fobs を得る。
- 4) DABEX のデータと付き合わせて、hkl,Fobs,sigF の表を作る。
- 5) MEM を実行する。

以下の具体例では、3 mm 角の KH_2AsO_4 の単結晶を室温で測定した。水素は負の散乱長を有す。室温構造は KDP と同形の正方晶である。

通常 of 最小二乗法による構造の精緻化は何の問題もない。R=0.032 で収束する。

☆MEM (PRIMA Ver2.5~3.7)

以下の例では、PRIMA Ver.3.5.6 だが、どのバージョンでも同じ結果。

Numbers of reflections used in MEM analysis: NREF1(F) = 226

Space group: I -4 2 d

Number of pixels in the unit cell = 245760 (64 X 64 X 60)

Sum of positive coherent-scattering lengths for atoms in the unit cell: 133.8480

Sum of negative coherent-scattering lengths for atoms in the unit cell: -29.91200

Prior density distribution is uniform.

0th order single-pixel approximation

Analyzed by using the F-constraint (no G-constraint).

Initial lambda = 0.010000 (from the MEM data set text file)

Coefficient, t, to adjust lambda = 0.001

不具合な結果

◆サイクル数上限 5000 でも収斂しない

Number of cycles = 4882

CONSTR = 0.2794558E+02 RF = 0.105911

CONF = 0.6539266E+04 wRF = 0.094170

CONG = 0.0000000E+00

しかも結果を PRIMA で図示する (図 1)。ゴーストが著しい。constraint は 27.9、Rf=0.106 で、下がらない。

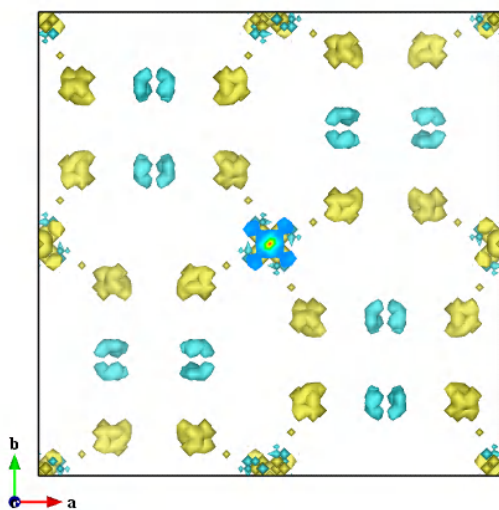


図1 PeakCheck の sigF を使って解析。水色の H は期待通りに2つに disorder した分布であるが、一般に不規則な外形となっている。特に P は粉々に砕けた分布。

こうしたゴツゴツの核密度やゴーストを避ける一つの方法は MEM のサイクル数上限を少なく設定して、constraint の条件を満たさない前に計算を打ち切ることであろう。しかし、それは、R 因子が悪い結果である。

もう一つは、PeakCheck が推定した sigF を手作業で数倍して、MEM を実行することである。ちなみに、2倍してやると、217 サイクルで収斂し Rf=0.0386。核密度は図2のようになる。

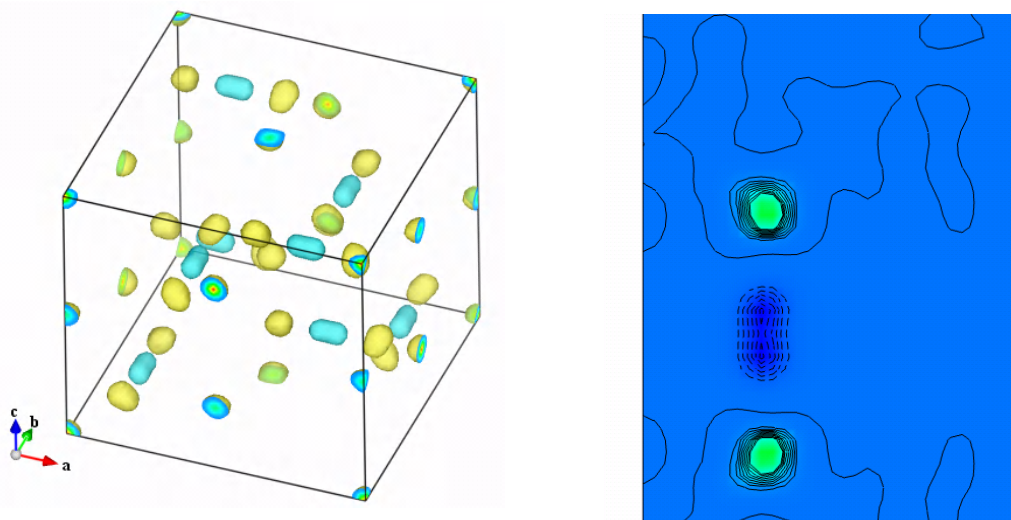


図2 Rf=0.0386 の核密度。左は鳥瞰図で水素は disorder を反映してヒョウタン形。他の原子は概ね球に近い。右は $z=1/8$ の断面図で、H は負のダブルピーク、O は正の等高線のピークをもつ。等高線は-50~50 を 5 刻みに表示している。

さらに大きくし $4 \cdot \text{sigF}$ を採用すると、120 サイクルで収斂するが Rf=0.0687 はやや大きい。sigF を大きくすることで原子はさらに丸みを帯びて来る点は良いが、図3に示すように、H の disorder の様子も曖昧となって、単なる楕円体となってしまう。

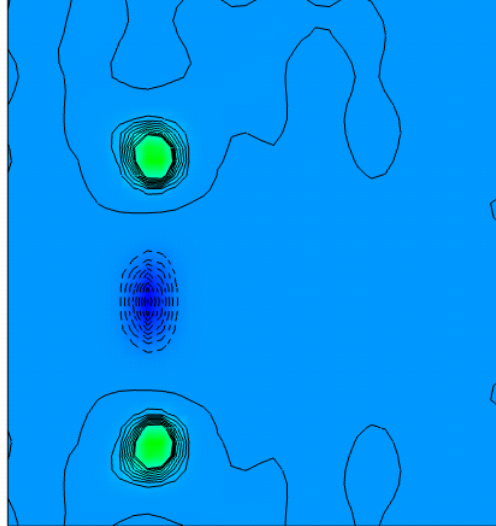


図3 sigF を単純に4倍として MEM を実行した場合の、H のまわりの原子密度の2次元断面表示。水素はシングルピークとなっている。

このように、sigF を適当な大きさとする、MEM の原子密度推定はうまく行く。ところで、FONDER のデータを処理している PeakCheck のプログラムで出力される sigF は何なのだろうか。

まず、通常の実験室 X 線装置では、

- 1) 反射点を横切るスキャンを行い、カウント数を T_p 時間、積算する $\dots I_p$
- 2) スキャン位置の両端でそれぞれ T_b 時間、バックグラウンドを計数する $\dots B_1, B_2$
- 3) B_1 と B_2 の計数時間が 1) の計数時間に相当するように、 I_p から差し引いて、正味の
カウント数を得る

$$I_{net} = I_p - (B_1 + B_2) \cdot T_p / (2T_b)$$

- 4) 計数値の平方根の誤差があるという Counting Statistics より、1) と 2) の計数は独立
事象として、正味のカウント数に対する誤差を見積もる

$$\sigma(I) = \{I_p + (B_1 + B_2) \cdot (T_p / (2T_b))\}^{1/2}$$

- 5) I_{net} にローレンツ補正 L、分極補正 P、アテネータ補正 A、を施し、 F_{obs} を出力する

$$F_{obs} = \{I_{net} \cdot A / LP\}^{1/2}$$

- 6) 標準偏差は

$$\sigma(F) = \text{sig}F = F_{obs} \cdot \sigma(I) / (2I_{net}) \quad (*)$$

なぜならば
$$\sqrt{I_{net} \pm \sigma(I)} \cong \sqrt{I_{net}} \left(1 \pm \frac{\sigma(I)}{2I_{net}} \right) \propto F_{obs} \left(1 \pm \frac{\sigma(F)}{F_{obs}} \right)$$

としている。

ところが、FONDER では中性子線源、従って、回折強度が弱いことを中性子散乱のバックグラウンドが低いことでカバーする考え方をとっている。すなわち、弱いバックグラウンドを時間をかけて計数する代わりに、ステップスキャンの両端のいくつかのカウント数を平均化

してバックグラウンドとして差し引く。この作業はプロファイルを見ながら行う（上記の実例ではプロファイルチェックのプログラム (Profile_Check) のデフォルト値で計算したので、スキャン幅が適切であったかどうかのチェック以外は、目で見ても判断は入っていない）。

そして、Profile_Check からは $F_{\text{obs}} = \sqrt{I_{\text{net}}}$ と sigF が出力される。その際、sigF の計算過程は不明である。(*)式からは、バックグラウンドの部分を I_b と書いて

$$\frac{\sigma(F)}{F_{\text{obs}}} = \frac{\sigma(I)}{2I_{\text{net}}} = \frac{\sqrt{I_p + I_b}}{2(I_p - I_b)} > \frac{\sqrt{I_p}}{2I_{\text{net}}}$$

を満たさねばならないが、これより小さい値しか出力されていないことがあった。つまり、 I_p の counting statistics に起因する標準偏差が入っていないと推察される。

そこで、1 ページ目に記した FONDER 回折データ処理法の 4) を次のように修正する。DABEX 出力の標準偏差を sigF2 とし I_p の counting statistics に起因する標準偏差を

$$\text{sigF1} = F_{\text{obs}} \frac{\sqrt{I_p}}{2I_{\text{net}}} \cong \sqrt{I_{\text{net}}} \frac{\sqrt{I_{\text{net}}}}{2I_{\text{net}}} = 0.5$$

と考え、両者を独立事象の標準偏差として足しあわせる。

$$\text{sigF} = \sqrt{(y_1 \cdot \frac{1}{2})^2 + ((y_2 + 1) \cdot \text{sigF2})^2}$$

ただし、足しあわせ方を 2 つのパラメータ (y_1, y_2) で指定する。

(0, 0) . . . Profile_Check の sigF をそのまま使う。

(0, y_2) . . . Profile_Check の sigF を $(1 + y_2)$ 倍して使う。

(1, 0) . . . Profile_Check の sigF と、 I_{net} の counting statistics の標準偏差を加算したものをを使う。

このように、2 つの標準偏差をパラメータ (y_1, y_2) で何倍かしたもので hkl, F_{obs} , sigF の表を作り、MEM を実行することとする。

すでに示した図 1 ~ 3 はそれぞれ、パラメータが (0, 0)、(0, 1)、(0, 3) のものになっている。 y_1 を大きくすると、 y_2 を大きくすると同様に、原子像は丸みを帯びてくる。パラメータにより $F(004) = 16.439$ の sigF がどうなるのか、収束するサイクル数とその時の Rf の値を表 I に示す。

パラメータが (0, 0)、(0.5, 0) の場合はサイクル上限を 5000 の設定で、収束しない。Rf が 20 数%程度からなかなか下がらない。そして図 1 に示したように、敢えてサイクル数を回すと、原子像が壊れてくる。

パラメータが (0.9, 0) ~ (2, 0) の場合では sigF(400) = 0.5 ~ 0.7 であり、Rf が下がって収束し、かつ、図 2 に示したと同様に、水素のダブルピークを良く表している。これは H に対して split atom を適用した最小二乗法の結果、R = 0.032 と矛盾しない。H 以外の原子像を歪ませないためには sigF を小さくしすぎないことが必要である。

sigF(400) = 0.8 ~ では Rf は下がらず、H は単一ピークとなってきて、分解能が不十分のまま、MEM は constraint = 1 の収束条件を迎えていることが分かる。

現在までのところ、これがベストという y_1, y_2 のパラメータの組み合わせは知られていな

い。測定データがどのような誤差をはらんでいるかで異なると考えられるので、試行錯誤で決めるしかなさそうである。まあ、最小二乗法で得られている **R** と同程度で収束するような **sigF** が良さそうである。いずれにせよ、**sigF** は小さすぎても、大きすぎても、恣意的であってもいけないことは確かである。

表 I MEM の収束の **sigF** 依存性。表中の **sigF** は 004 反射の標準偏差を代表で示している。y1, y2 のパラメータで **sigF** は変わる。PRIMA を実行して収束したサイクル数とその時の Rf の値も示す。Nrd は反射個数であり、 $F > \text{sigF}$ の反射を使ったので、**sigF** が大きくなると除かれる反射が出てくる。なお、(0,0)と(0.5,0)の2例では収束しておらず、上限設定値 5000 の場合の計算打ち切りのサイクル数とその時の Rf を示している。

y1	y2	sigF	cycle	Rf	Nrd
0	0	0.406	4882	0.1059	234
0.5	0	0.440	4533	0.1963	234
0.9	0	0.509	2803	0.025946	234
1	0	0.530	1248	0.025564	234
1.5	0	0.652	448	0.029004	234
2	0	0.792	339	0.033075	234
0	1	0.812	217	0.038557	233
1	1	0.881	218	0.040432	233
2	1	1.060	164	0.045553	233
3	1	1.304	184	0.053334	233
0	3	1.625	120	0.068653	226
2	3	1.762	595	0.072711	226

このように、MEM は視覚的な解析結果を与えてくれるが、通常最小二乗法とは異なり、**sigF** 依存性があることは MEM 開発者によって当初から説明されている。以上の結果はそのことを如実に物語っている。