

# MEM (PRIMA03) のサイクル数・ $\sigma_F$ と総密度、ピーク密度について

2010/4/2 H.M.

NaNO<sub>2</sub> 8.5K のデータを使用。但し、 $1.414 \cdot \sigma_F$  を仮定

127 反射を使い、80\*120\*128 ピクセル分割で

Nonlinear single-pixel approximation with the Newton-Raphson method

を使って計算すると、下記のように、もう少しのところで収束せずに終わる。

しかも、総密度は 49.192 という想定値を越え (BG の部分「海」に一様な密度が残っている)、原子位置での積算値はやや小さめ。

```
PRIMA Ver. 2.0.5
A Fortran 90 Program to Determine Electron/Nuclear Densities from X-Ray and Neutron Diffraction Data
-----
Copyright (C) 2003 Ruben A. Dilanian and Fujio Izumi
***** Data and settings for MEM analysis *****
(a) X-ray diffraction data or (b) neutron diffraction data of a compound
containing no element with a negative coherent-scattering length.

MEM data set file : G:mem07-128¥NaNO2_8L2.mem
Standard output file : G:mem07-128¥NaNO2_8L2.out
3D densities data file : G:mem07-128¥NaNO2_8L2.den
Title: NaNO2 at 8.5K by FONDER Dec. 2007
Lattice parameters:
  a = 3.50070 b = 5.38030 c = 5.51700
  alpha = 90.00000 beta = 90.00000 gamma = 90.00000
  V = 103.912
Space group: I m m 2 Space group number: 44 Setting number: 1
International Tables for Crystallography, Vol. A
Numbers of reflections used in MEM analysis:
  NREF1(F) = 127
  NREF2(G) = 0
  NREF3(E) = 0
Number of pixels in the asymmetric unit = 160064
Number of pixels in the unit cell = 1228800 ( 80 X 120 X 128)
Number of electrons in the unit cell (X-ray diffraction)
or the sum of coherent-scattering lengths for all the atoms
in the unit cell (neutron diffraction): 49.19200
Prior density distribution is uniform.
Nonlinear single-pixel approximation with the Newton-Raphson method
Analyzed by using the F-constraint (no G-constraint).
Initial lambda = 0.156101 (calculated by PRIMA)
Coefficient, t, to adjust lambda = 0.010
CONSTR = 0.1213841E+05 RF = 1.000000
CONF = 0.1541578E+07 wRF = 1.000000
CONG = 0.0000000E+00
***** End of MEM analysis *****
lambda = 0.006244
Number of cycles = 729
CONSTR = 0.1087795E+01 RF = 0.008778
CONF = 0.1381500E+03 wRF = 0.009467
CONG = 0.0000000E+00
-----
Constraints have not been satisfied.
-----
```

なお、PRIMA03 では「Nonlinear single-pixel approximation」で順調に収斂するが、PRIMA05 以降では収束どころか、初期サイクルも回らない。代わりに「0-th order ... method」で計算は出来るが、収束は極めて悪く、さらにグチャグチャのゴーストだらけの密度分布となる！

4月2日の検証事項

## 1) サイクル数依存性

### 10 サイクルと設定

```
Number of cycles = 5
CONSTR = 0.4700574E+03 RF = 0.180755
CONF = 0.5969729E+05 wRF = 0.196787
input file= 8L2c10.rho
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128
Total density=686756.125
sum of atom, pixcel den= 58.074535 0.5588835
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
difference of pixcel den= 8.5481524e-02
```

総密度は 18.06%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 41.12, 1611.14, 213.89

### 25 サイクルと設定

```
Number of cycles = 18
CONSTR = 0.1500164E+02 RF = 0.031275
CONF = 0.1905208E+04 wRF = 0.035155
input file= 8L2c25.rho
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128
Total density=655497.125
sum of atom, pixcel den= 55.431164 0.5334449
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
difference of pixcel den= 6.0042918e-02
```

総密度は 12.7%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 322.18, 1723.78, 562.23

### 50 サイクルと設定

```
Number of cycles = 40
CONSTR = 0.5536383E+01 RF = 0.018979
CONF = 0.7031207E+03 wRF = 0.021357
input file= 8L2c50.rho
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128
Total density=677283.375
sum of atom, pixcel den= 57.273483 0.5511746
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
difference of pixcel den= 7.7772558e-02
```

総密度は 16.4%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 407.89, 1716.58, 626.62

### 100 サイクルと設定

```
Number of cycles = 83
CONSTR = 0.3235373E+01 RF = 0.014963
CONF = 0.4108923E+03 wRF = 0.016326
input file= 8L2c100.rho
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128
Total density=688666.313
sum of atom, pixcel den= 58.236061 0.5604380
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
difference of pixcel den= 8.7036014e-02
```

総密度は 18.4%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 499.04, 1695.25, 693.7

### 200 サイクルと設定

```
Number of cycles = 166
CONSTR = 0.2199823E+01 RF = 0.012388
CONF = 0.2793776E+03 wRF = 0.013462
input file= 8L2c200.rho
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128
Total density=698712.063
sum of atom, pixcel den= 59.085564 0.5686133
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
```

difference of pixel den= 9.5211267e-02

総密度は 20.1%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 603.50, 1687.29, 763.95

#### 400サイクルと設定

Number of cycles = 320  
CONSTR = 0.1540122E+01 RF = 0.010403  
CONF = 0.1955955E+03 wRF = 0.011264  
input file= 8L2c400.rho  
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128  
Total density=708853.562  
sum of atom, pixel den= 59.943176 0.5768666  
presumed atom, pixel den= 49.192001 0.4734020  
difference of pixel den= 1.0346454e-01

総密度は 21.9%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 711.35, 1687.33, 833.25

#### 800サイクルと設定

Number of cycles = 599  
CONSTR = 0.1153239E+01 RF = 0.009034  
CONF = 0.1464613E+03 wRF = 0.009747  
input file= 8L2c800.rho  
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128  
Total density=716666.750  
sum of atom, pixel den= 60.603886 0.5832249  
presumed atom, pixel den= 49.192001 0.4734020  
difference of pixel den= 1.0982287e-01

総密度は 23.2%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 834.12, 1692.41, 908.26

#### 1600サイクルと設定と収束する

Number of cycles = 882  
CONSTR = 0.9993418E+00 RF = 0.008423  
CONF = 0.1269164E+03 wRF = 0.009074  
input file= 8L2c1600.rho  
parameters= 80 1 1 80 1 1 120 1 1 128  
Total density=720466.250  
sum of atom, pixel den= 60.925179 0.5863169  
presumed atom, pixel den= 49.192001 0.4734020  
difference of pixel den= 1.1291492e-01

総密度は 23.9%の水増しで、Na, N, O のピーク値は 923.17, 1697.68, 960.24

すなわち、PRIMA03 では、散乱振幅が大きい（目立つ）Nにまず密度を集め、徐々に目立たない原子についても「海」に密度を補充しながら密度を集めるので、総密度は徐々に過剰となる。しかし、「海」は一様なバックグラウンドであり、Fには関係ない。

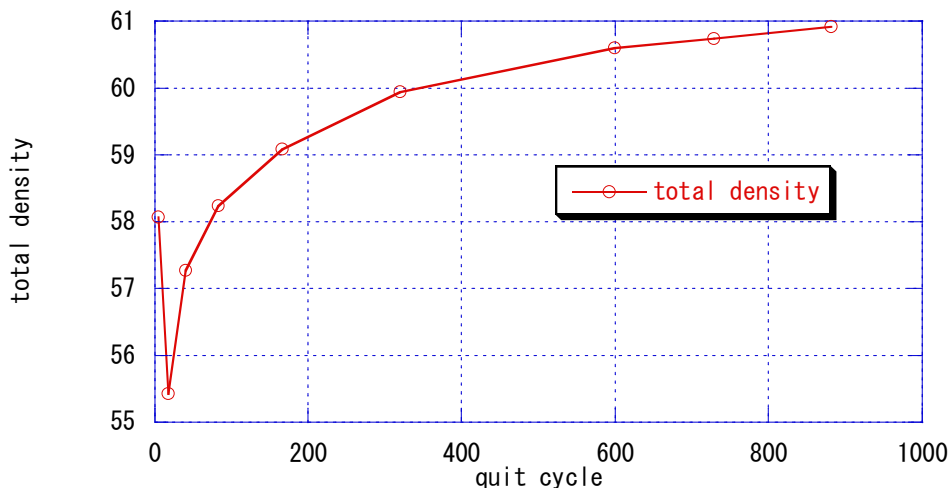


図1 Total density の cycle 依存性。原子が局在しておれば 49.192 であるが、計算の初期に大

きな値から出発し、20サイクル程度で極小をとった後、緩やかに増加している。

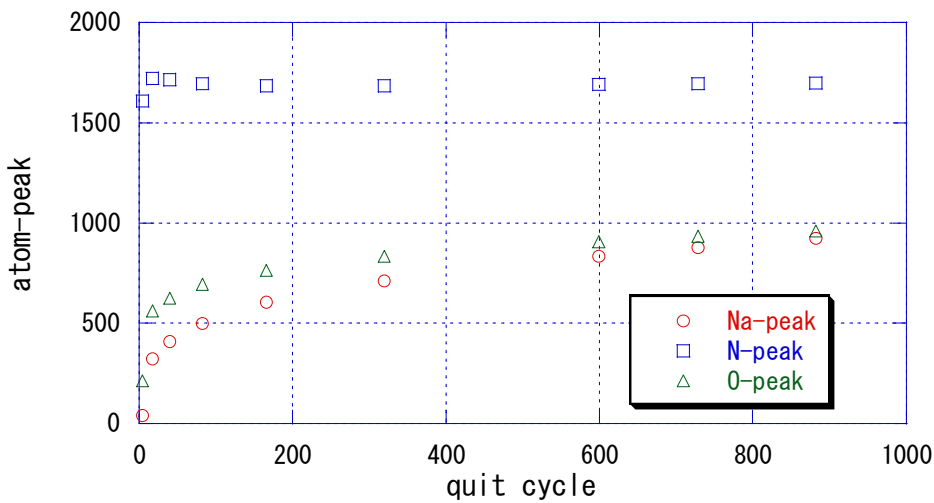


図2 各原子のピーク density。N=9.36, O=5.803, Na=3.63 が核散乱能であり、これが大きい原子から density の局在化がなされる。103.91 の cell volume を 80\*120\*128 分割であるので、原子が 4\*4\*4=64pixels に局在化しておれば、ピーク強度はそれぞれ 1729.5, 1072.3, 670.7 である。NaN02 の 8.5K では N と O は概ね、この程度。Na は 10%程度狭い半径で分布しているといえる。

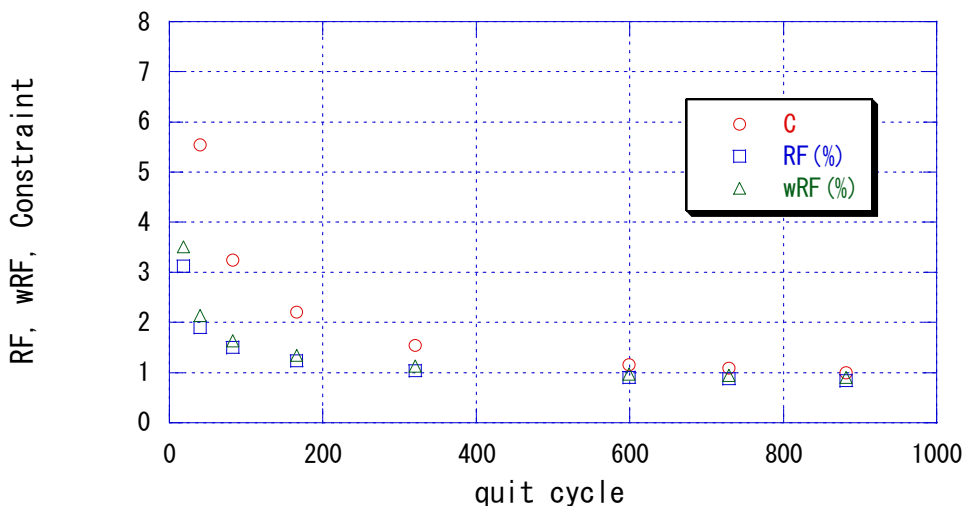


図3 Constraint および R 因子は徐々に下がっている。Constraint が 1 以下となるのが MEM の収束条件であるが、それは推定で使用されている sigmaF に依存する (sigmaF が大きければ、収束は速いが、密度の局在化は不完全となろう。逆に sigmaF がむやみに小さすぎると、ghost peak の元である。

まとめ： PRIMA03 では、計算サイクルが進むにつれ、総密度が過剰に供給される傾向がある（ごく初期サイクルには多めの総密度が減少するが）。初期のサイクルで「強い」原子の密度がまず集められ、その後、「弱い」原子の密度が徐々にそのピーク値を増やしていく。

MEM の収束は sigmaF に強く依存する。sigmaF を大きく設定すると、少ないサイクルで Constraints has been satisfied. を迎える。が、上述のように、密度の集積は不十分の可能性もある。逆に小さすぎる sigmaF だと、何時までも収束しないので、過剰に密度の集積が進む可能性がある。

概して、maximum cycle の設定値の八割程度のサイクルで、Constraints have not been satisfied. となって、計算は terminate する。

## 2) ピクセル分割依存性

まず、ピクセル分割を 20\*30\*32 とする。PRIMA03 の結果は

```
Number of cycles = 712
CONSTR = 0.1429489E+01  RF = 0.010030
CONF = 0.1815451E+03  wRF = 0.010852
```

であり、CONMEMで変換してDENMOMで総密度を出すと

```
input file= 8L2p32.rho
parameters= 20 1 1 20 1 1 30 1 1 32
Total density= 11287.919
sum of atom, pixcel den= 61.090977 0.5879125
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
difference of pixcel den= 1.1451048e-01
```

と、24%の水増し総密度。Na, N, O のピーク値は 432.34, 858.06, 537.29  
ピクセルが粗いので、ジャストピークヒットとはいかないが・・・

次に、ピクセル分割を 40\*60\*64 とする。

```
Number of cycles = 728
CONSTR = 0.1089524E+01  RF = 0.008782
CONF = 0.1383695E+03  wRF = 0.009474
```

であり、CONMEMで変換してDENMOMで総密度を出すと

```
input file= 8L2p64.rho
parameters= 40 1 1 40 1 1 60 1 1 64
Total density= 89812.609
sum of atom, pixcel den= 60.758976 0.5847175
presumed atom, pixcel den= 49.192001 0.4734020
difference of pixcel den= 1.1131543e-01
```

と、23.5%の水増し総密度。Na, N, O のピーク値は 878.21, 1434.88, 767.15

ちなみに、ピクセル分割 80\*120\*128 では 1000 サイクル設定で 729 サイクルで終わり C=1.0878, RF=0.008778, wRF=0.009467、総密度は 23.5%の水増しで、ピーク値は 878.62, 1694.93, 934.45 であった。

光学的分解能は

$$\frac{0.6\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} = \frac{0.3 \times 1.2396}{\sin 78} = \frac{0.37188}{0.97815} = 0.3802$$

である。これは  $\sim a/10$ 、 $b/14$ 、 $c/15$  であるので、これの  $1/4$  に相当する  $40*60*64$  を採用すれば、ほぼ飽和している、ということであろう。

### 3) 通常のフーリエとの差違

MEMではピークがシャープすぎないか？少なくとも、最小二乗法よりも温度因子が小さめ？  
 これを確かめるには 8.5K のデータで SYFR を実行。

ピーク強度は N, O, Na はそれぞれ 110.9, 66.7, 44.3 であり、  
 核散乱長の 9.36, 5.503, 3.63 の 11.85, 12.12, 12.20 倍と、ほぼ比例関係にあり、  
 一見すると、もっともらしくは見える。

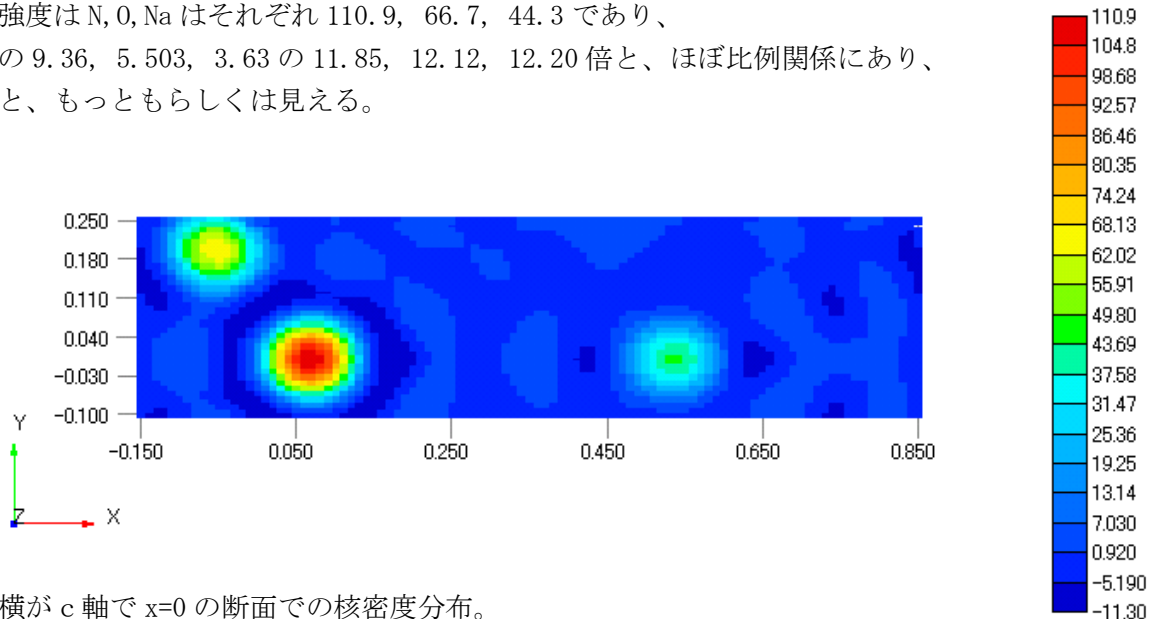


図4 横が c 軸で x=0 の断面での核密度分布。

さて、核の存在確率を  $p(r)$  とし、散乱長を  $b$  とすると、核密度は

$$\rho(r) = bp(r)$$

そして、規格化した存在確率を正規分布で与えると

$$p(r) = \frac{1}{(\sqrt{2\pi})^3 \sqrt{U_{xx} U_{yy} U_{zz}}} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left[ \frac{x^2}{U_{xx}} + \frac{y^2}{U_{yy}} + \frac{z^2}{U_{zz}} \right]\right\}$$

である。ここで、DW 因子は  $\text{\AA}^2$  の単位で与えられるので、座標  $x, y, z$  は相対座標ではなく、 $\text{\AA}$  単位の座標である。式より、ピーク値と温度因子の間には

$$\rho_{peak} = \frac{b}{2\pi \sqrt{2\pi U_{xx} U_{yy} U_{zz}}}$$

の関係があり、温度因子が原子により差がなければ、ピーク値は核散乱長  $b$  に比例する。

例えば温度因子  $U_{zz}$  は、密度分布の 1 次元プロットを

$$\rho(0,0,z) = \rho_{peak} \exp\left\{-\frac{1}{2} \frac{z^2}{U_{zz}}\right\}$$

にフィットすることで得られる。

具体的に、上述のフーリエ強度分布から、原子のピーク密度と DW 因子を見積もると、

	N	O	Na
ピーク値	113.8	68.7	45.9
$U_{xx} = \langle x^2 \rangle$			
$U_{yy} = \langle y^2 \rangle$	0.051358	0.056704	0.050153
$U_{zz} = \langle z^2 \rangle$	0.041624	0.042716	0.039517

Ueq=0.05~0.04 で見積もった b	20.0~14.3	12.1~8.66	8.08~5.78
---------------------------	-----------	-----------	-----------

一方、最小二乗法による温度因子は、8.5K では

	N	O	Na
Uxx	0.00936	0.00942	0.00670
Uyy	0.00802	0.00613	0.00675
Uzz	0.00670	0.00837	0.00742
Ueff	0.007953	0.007848	0.006949

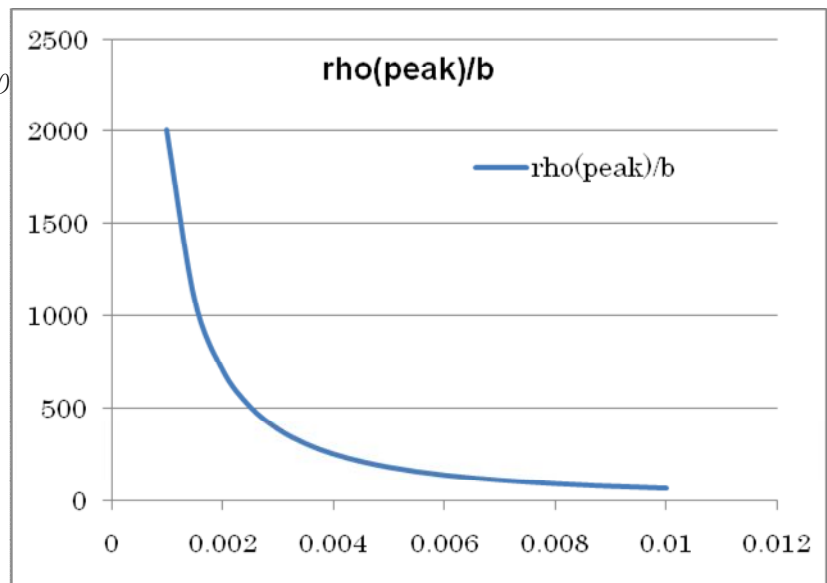
となり、通常のフーリエ合成では打ち切り誤差があつて、シャープな分布を表すことが出来ない！

ここで、 $U_{eff} = (U_{xx}U_{yy}U_{zz})^{1/3}$  より

平均 DW 因子を定義すると、これと  
原子密度のピーク値の関係は

$$\rho_{peak}/b = \frac{1}{(\sqrt{2\pi}U_{eff})^3} \quad \text{となる。}$$

グラフで表すと右図。



この関係式から、前述の 1600  
サイクル設定で収束したピーク値  
と各原子の散乱長を使って DW 因子  
を求めると、右の表のようになる。

この MEM で推定した Ueff に一律、0.003 ほ  
ど加算したものが、最小二乗法で得られた  
Ueff になっている。

この一律のゲタは偶然か必然か？

	N	O	Na
b	9.36	5.503	3.63
rho(peak)	1697.68	960.24	923.15
rho/b	181.3761	174.4939	254.3113
Ueff	0.004967	0.005097	0.003965

#### 4) sigmaF 依存性

NaN<sub>2</sub> の FONDER データ 8.5K において、sigmaF を一律 2 倍して、PRIMA03 を実行する。197 サイクル目で計算は収束する。このとき、Na の原子ピーク値は小さめであり、U<sub>eff</sub> を推定すると下表の通り。

Na の DW が異常に小さくなる困難は回避された。こちらのほうがもっともらしい。

	N	O	Na
b	9.36	5.503	3.63
rho(peak)	1686.65	781.55	630.44
rho/b	180.1976	142.0225	173.6749
U <sub>eff</sub>	0.004989	0.005847	0.005113

いずれにせよ。MEM は sigmaF に収束までの計算サイクルが依存し、その結果、ピークの広がり (DW) も依存する。

**結論として、フーリエ合成はDWの推定にはよろしくないことははっきりしているが、MEMは sigmaF 依存性が無視できず、DW に関しては定量的にはよろしいのか悪いのか、よく分らん！！？**