

PRIMA (V.3.5.6) の特性(σ_F 依存性)

2010/4/7 H.M.

先週、2003年版のPRIMA Ver.2 について記した。FONDER で得た極低温での NaNO_2 のデータに対して、non-linear method を使って核密度を推定すると、散乱振幅の一番大きい N にまず密度が集積し、次いで、徐々に O と Na の密度が集積していくことが分かった。その際、 σ_F が小さいデータセットで解析すると、constraint を下げるためにむやみに推論が進んでいく結果、ゴーストピークが現れるようになる。何よりも「困ったこと」には、全ての原子とも、核密度分布がシャープになりすぎて、Debye-Waller 因子にすると、最小二乗法の U_{jj} の半分程度となってしまう。

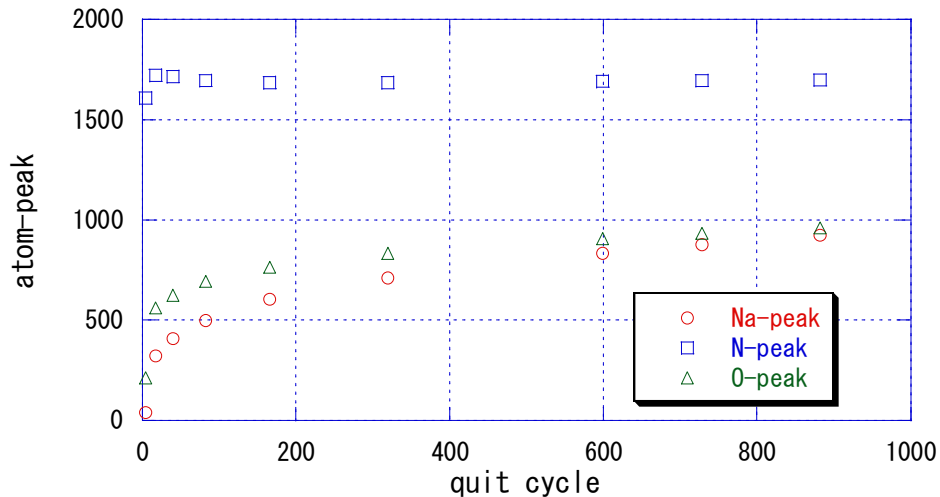


Fig. 1 PRIMA V.2 での NaNO_2 の各原子の密度の集積過程。

ところで、2004年以降、PRIMA は Ver.3 であり、推定サイクルに入る前処理が付加している。また、Ver.2 では走らなかった 0th-order approximation が使える。そこで、以下、Ver.3.5.6 で計算を行った場合の核密度収束について、その特性を NaNO_2 ; 8.5K の FONDER データの解析例で記す。

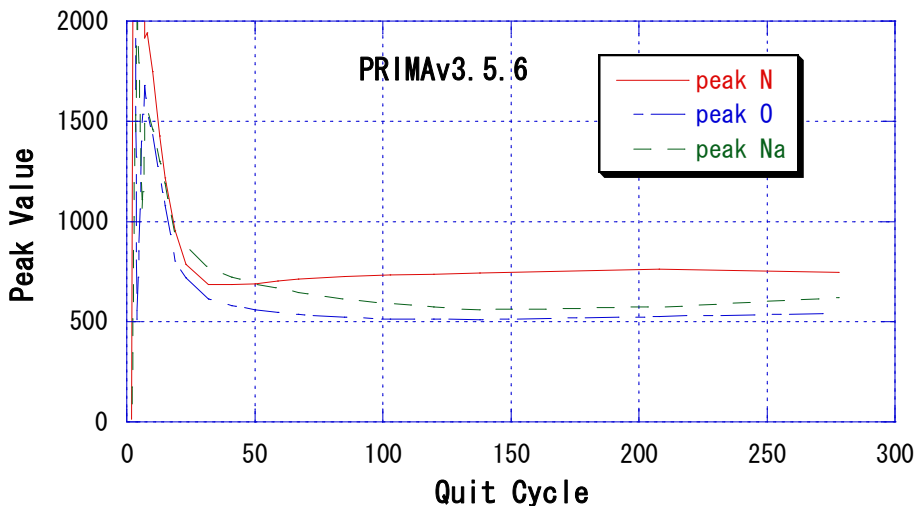


Fig. 2 PRIMA V.3 での NaNO_2 の各原子の密度の集積過程。

Figure 2 に示すのは、単結晶構造解析で推定された σ_F の 1.414 倍の値を採用して、PRIMA Version 3.5.6 で計算サイクルを限定して核密度を計算したものである。いずれも、Constraint は 1 以上であり、MEM の収束条件は満たしておらず、最大サイクル数を指定することで中断した結果である。

表1 PRIMA V.3 で 1.414 倍した σ_F を採用して計算サイクルを打ち切ったときの NaNO_2 の各原子のピーク強度から算定した温度因子

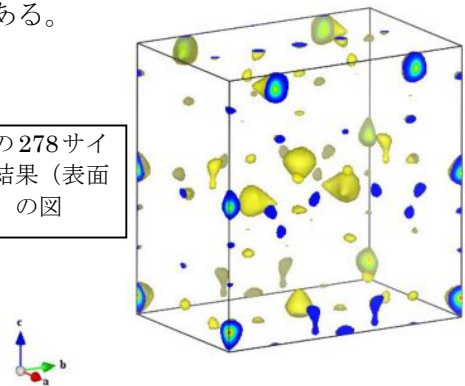
cycle	Rf	N	O	Na
2	0.687273	0.113149	0.001434	1.20953
4	0.54357	0.002262	0.007753	0.002323
6	0.249037	0.0032	0.00383	0.003652
7	0.105535	0.004581	0.003516	0.002817
8	0.099339	0.004543	0.003704	0.002797
10	0.092882	0.00487	0.003902	0.002919
13	0.079578	0.005571	0.004339	0.003156
15	0.068621	0.006201	0.004717	0.003352
19	0.047171	0.007284	0.005743	0.003926
23	0.034492	0.008299	0.006178	0.004102
32	0.030961	0.009097	0.006867	0.004486
41	0.029652	0.009096	0.007139	0.004667
50	0.029662	0.009043	0.007314	0.004808
59	0.029111	0.008945	0.007431	0.004919
67	0.028826	0.008868	0.007523	0.005022
85	0.028497	0.008764	0.007648	0.005198
103	0.028201	0.008694	0.007727	0.005346
120	0.028371	0.008677	0.007751	0.005453
138	0.02748	0.008607	0.007765	0.005526
208	0.025418	0.008471	0.007609	0.005445
278	0.024684	0.008602	0.00748	0.005168
最小二乗	0.02862	0.007953	0.007848	0.006949

PRIMA Ver.3ではVer.2と異なり前処理プロセスが付加しており、前処理の直後では O のみに大きな密度があらわれ、その後の数サイクルで O の密度の減少と N と Na の立ち上がりがみられ、オーバーシュート後、50 サイクル以上では漸近的な挙動をとる。

ピーク強度を Version 2 と比較すると、おおむね半分程度であり、そのため、温度因子に換算すると、左のテーブルのようになる。Rf が 5%以下となれば、Na を除いて、温度因子の最小二乗法との差違は大きくはない。

ところで、cycle 数が 120 を越えると、原子密度の球対称からのずれや、ghost peak の出現が顕著となる。得られた密度分布からは、最小二乗法の R 程度となるあたりが、ゴーストも少なく良さそうである。そのような 67 サイクルの結果をみると、O の温度因子はよいが、N は大きすぎ、Na は小さすぎの傾向がある。

表2の278サイクル結果(表面は1)の図



以上、同一の F, σ_F のデータセットを使い、サイクル数の上限設定のみを変えて試行した。しかし、河村幸彦氏によると、 σ_F の値自身を適当にスケールする方がベターな結果であるという。

そこで、PRIMA の入力ファイルに書かれた σ_F の値をスケールするプログラム

memsgc.exe (MEMシグマチェンジ)

を作成し、 σ_F を構造解析で推定された値を何倍かして、PRIMA 解析に投入した。4 倍以上の σ_F にすると、0th-order approximation では数百サイクル以内で Constraints が 1 以下となり、MEM 計算は収束して終了する。次の Figure 3 には、収束した時点でのサイクル数にたいして各原子のピーク強度をプロットしている。この場合、サイクル数が嵩むにつれて R f 因子は減少するが、同時にゴーストピークが出現したり、原子密度の形状がいびつになったりする。今の場合、 $5.5 \times \sigma_F$ まではゴーストピークは強度の最大値が 1.0 以下であるが、 $5.0 \times \sigma_F$ では 3.2 となる。(ここまでは原子のピーク値

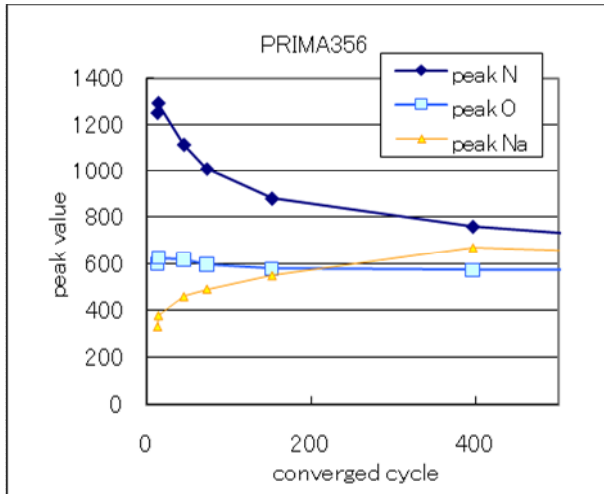


Figure 3

収束サイクル数と原子のピーク値
 σ_F に乗じた係数が 4.5~10 の場合をプロットしている。N と O は係数が 8 で極大をとり、係数を下げるとピーク値は下がるが、Na は単調に増加する。

の 1%以下だが、さらに R_f を下げないように計算を進めると、更に大きくなるとともに、O の原子形状が三角形（おむすび形）からバナナ形になる）

表 2 σ_F に乗じた係数と収束時の R_f 、サイクル数、およびピークから推定の実効的温度因子 U_{eff}

multiplier	R_f	cycle	$U_{eff}(N)$	$U_{eff}(O)$	$U_{eff}(Na)$
20	0.114441	26	0.006337	0.008161	0.012177
10	0.055116	13	0.006094	0.007239	0.007842
8	0.043334	14	0.005963	0.007029	0.007176
6	0.031606	45	0.00658	0.007088	0.006313
5.5	0.029598	73	0.007027	0.007254	0.006043
5	0.02721	152	0.007694	0.007411	0.005616
4.5	0.024481	396	0.008482	0.007452	0.004916
4	0.023027	989	0.009875	0.007483	0.005251

参考

最小二乗法では $R=0.02862$ であった。これ以下の R で収束した結果から、最小二乗法で得られる内容以上の原子像、どこまでがリアルでどこからがヴァーチャル？

まとめ

σ_F を 1.414 倍したものを使った Fig. 2 の結果（計算は収束前に打ち切る）では、Na のピークが O よりも大きくなりすぎることを回避できそうになかった。他方、 σ_F を 5~6 倍したものを使って、Constraint が 1 以下になるまで計算させるという Fig.3 の結果では、その困難が回避できるという意味で、ベターである。

しかし、 σ_F を一律に数倍するというのはあくまで便法であり、科学的根拠は弱い。最小二乗法の結果： $U(N)=0.007953$, $U(O)=0.007848$, $U(Na)=0.006949$ が正しいとすれば、それに近い結果を MEM で得るには、 σ_F を一律 5~6 倍すればよいという、結果が分かった上での原子密度表現方法に過ぎないと言えなくはない。

MEM の結果は F だけでなく σ_F に critical に依存することが、またしても示された。ピーク強度（従って、ガウス分布とみなしたときの温度因子）を問題としたり、あるいはピークの裾野の広がり方を問題とする時は、MEM の推定が何であるのかを慎重に考えなければならないだろう。