

PRIMA の Version および Approximation による結果の相違

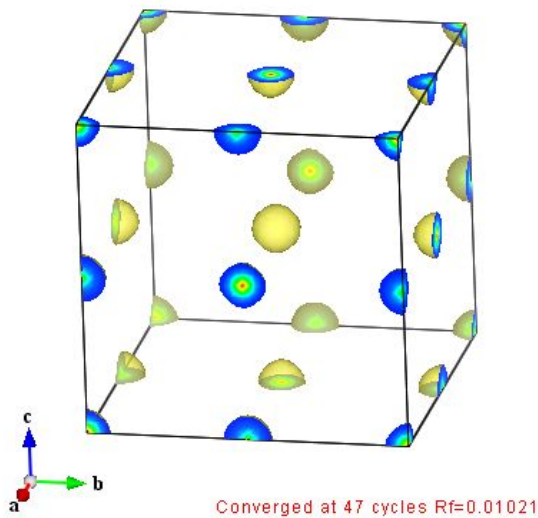
2010-4-11 H.M.

Version 2.0.5

- 0th order single-pixel approximation プログラムが走らない
- Nonlinear single-pixel approximation with the Newton-Raphson method
対称心の有無 (NaNO₂ の常誘電相、強誘電相) にかかわらず、収束する。

NaCl 100K by PRIMA205 with nonlinear approx.

NaCl 100K by PRIMA ver=2.0.5
peaks: 319.66 at (0 0 0), 212.98 at (0.5 0 0)

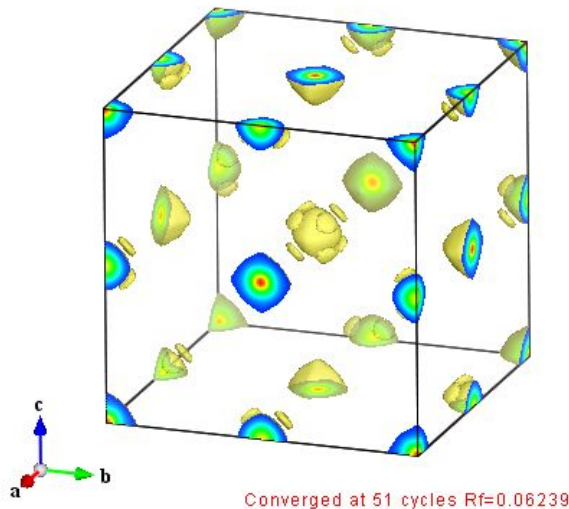


AFC5R で測定した X 線強度データは良質であり、最小二乗法では Na と Cl の温度因子のみが fitting param. であるが R=0.04169 で収束している。なお、U(Na)=0.007551, U(Cl)=0.00655。

MEM は 47 サイクルで収束し、R も良好。

KCl RT by PRIMA205 with nonlinear approx.

KCl RT by PRIMA ver=2.0.5
peaks: 110.51 at (0 0 0), 80.88 at (0.5 0 0)



X 線強度データは室温で AFC5R で測定された。最小二乗法では R=0.06015 で、温度因子は U(K)=0.023142, U(Cl)=0.027079。

MEM は 51 サイクルで収束するが、R は悪く、かつ左図のように、中心密度の低い原子の周辺に 8 個のゴーストピークがでる。sigmaF が相当大きい。

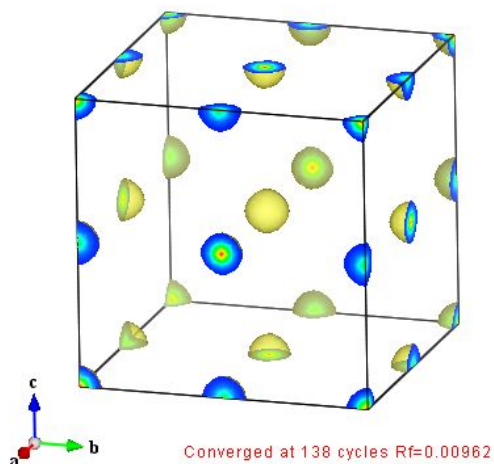
Version 3.5.6

対称心の有無によらず、0th order single-pixel approximation でも、Nonlinear single-pixel approximation with the Newton-Raphson method でも計算はできる。

NaCl の実行例

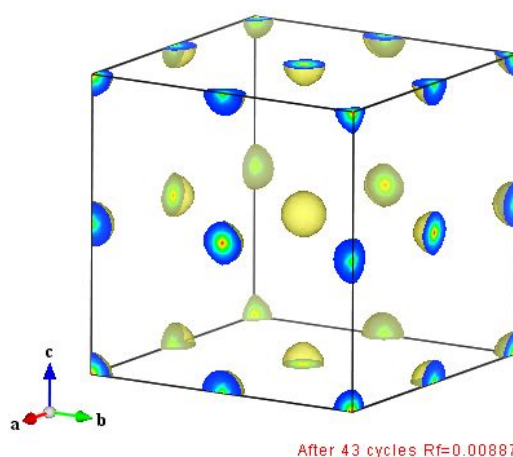
0th order approximation

NaCl 100K by PRIMA ver= 3.5.6
peaks: 288.22 at (0 0 0), 137.09 at (0.5 0 0)



nonlinear approximation

NaCl 100K by PRIMA ver=3.5.6
peaks: 312.57 (0 0 0), 240.08 (0.5 0 0)

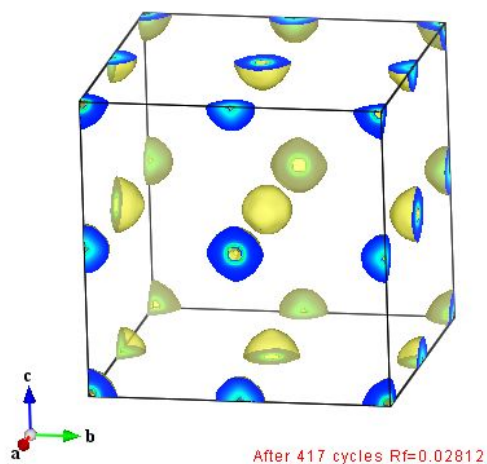


収束は nonlinear approximation が速い。どちらの近似でも surface level=1 の像は似通っているが、原子の中心部の密度には、両近似間で差が見られる。

KCl の実行例

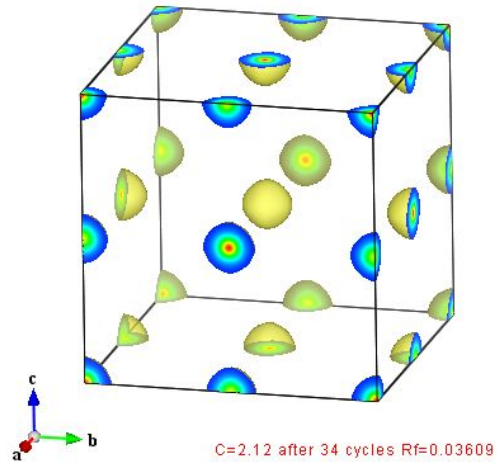
0th order approximation

KCl RT by PRIMA ver=3.5.6
peaks: 0.129 at (0.22 0.22 0)????



nonlinear approximation

KCl RT by PRIMA ver=3.5.6
peaks: 124.322 (0 0 0), 90.498 (0.5 0 0)



いずれの近似でも Constr は 1 に達せず、計算は中断される。その際、0th order approximation では原子の中央部が中空になるという、非現実的推論となる。

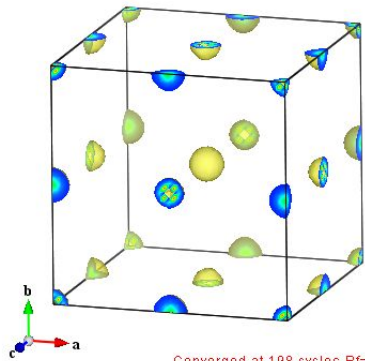
Version 3.7

nonlinear approximation では NAN 表示が出て、計算できない。

0th order approximation では

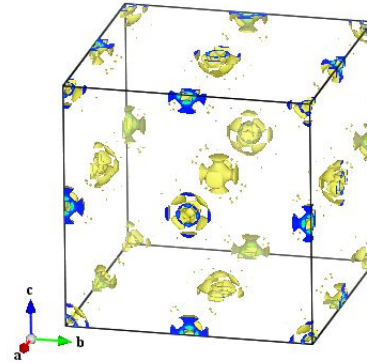
NaCl

NaCl 100K by PRIMA ver=3.7
peaks: 0.47 at (0.18 0.18 0.18)???,
149.00 at (0.5 0 0)



KCl

KCl RT by PRIMA ver=3.7
peaks: 91.969 at (0.04 0 0), 385.93 at (0.47 0 0)



NaCl では 198 サイクルで収束するが、Cl 原子の中心部に 6 個の中空部が生ずる。

KCl では 1000 サイクルの上限でも収束せず、図のように原子像は崩れ、また多数のゴーストピークを生ずる。

以上の結果より、

- **Version 3.7 (2009-11-5)**は使用に耐えない。
- **Version 3.5.6(2006-3-23)**が現状では最善である。

しかし、

- 近似方法で原子密度の極大値に差がある
- データの質（特に σ_F の評価）によるかもしれないが、0th order approximation よりも Nonlinear approximation の方が、信頼度が高いようだ。