

PRIMA Ver.3.5.6 における σ_F の値について

2010-4-7 H.M.

最大エントロピー法 (MEM) のフリーソフト、PRIMA (©Izumi ほか) を使って、原子密度を直接に推定するにあたり、測定データが極低温における単結晶からの回折データ (具体的には FONDER@JRR3-M) である場合、次のような困難が起こる場合が知られている。

- ・サイクル数が数百回になっても Constraints は 1 以上で、なかなか収束しない。
- ・サイクル数を重ねた結果を見ると、ゴーストピークが現れたり、原子像がいびつとなっている。
- ・サイクル数を百回程度以内で打ち切ると、ゴーストピークは Surface level 1 以下で、また原子像も一見したところ異常はないが、ピークの強度と拡がり unnatural (最小二乗法で得られた温度因子 $U_{xx}=\langle x^2 \rangle$ の数値などと整合しない)。

MEM は F_{obs} だけでなく σ_F の値が統計学的に妥当なものとして測定から与えられていることを前提とする。したがって、測定データに系統的な誤差が含まれる場合、MEM で推定した原子密度には想定外のものが現れても仕方がない。問題なのは、最小二乗法で極めてうまく収束するデータに対して、上記のような困難が生ずることがあるということである。

その要因としては

- ・極低温の中性子単結晶解析データの場合、バックグラウンドが極めて低いので、回折線のバックグラウンドから推定する σ_F の値が小さすぎる
- ・MEM のアルゴリズムは、室温の粉末回折データに最適化するように開発されていることが推定される。これはあくまでも観念的な推論に過ぎないことを断っておく。

この仮説に立ち、かつ、中性子データ処理や MEM のプログラムをそのまま使うとすれば、 σ_F の値を人為的に変えたり、MEM の計算打ち切りサイクルを限定してみることが、対症療法であろう。その試みの例 (トライ・アンド・エラーの記録) は、別にまとめてあるので、そちらを参照のこと：

- ・ [NaNO₂ における \$\sigma\(F\)\$ の影響の例](#) 2010/3/18 by H.M.
- ・ [NaNO₂ におけるサイクル数の原子密度への影響の例](#) 2010/4/2 by H.M.
- ・ [PRIMA ver3.5.6 による \$\sigma_F\$ の原子密度への影響例](#) 2010/4/7 by H.M.

ここでは、人為的に σ_F に一定の実数をかけて、PRIMA Ver.3.5.6 を実行する流れについて記す。

1) 最小二乗法を経て、スケールされた F_{obs} と σ_F のデータから、PRIMA 用の *.mem ファイルをつくる。

この際、中心対称の無い構造では、最小二乗法で設定した原点を基準に F の実部と虚部が計算されたものを使うことになる。MEM で得られる原子像の原点の位置をずらしたいときは、最小二乗法での計算に際して、適当に原点を設定すること。MEM では原点移動はしない。

2) PRIMA を実行し、計算の収束状況やゴーストの現れ方をみる。

3) 右の実行例に示すように、memsgc.exe を実行して、 σ_F を何倍かした、

```
C:\¥usr¥work>memsgc.exe
Change sigmaF in PRIMA 2003 format, 2010/4/06
Input original MEM file name=
NaNO2_50L.mem
1:## DATA for PRIMA 2003 format
Input new MEM file name=
50Ls6.mem
Input sigmaF scale factor=
6.0
C:\¥Documents and Settings¥ My Documents¥study>
```

PRIMA 用の*.mem ファイルをつくる。

・ [memsgc のソースプログラムと Windows 用実行形式](#) (zip 形式)

4) PRIMA を実行して、原子像の形状やゴーストピークの程度を調べ、不具合があれば、3) を繰り返す。

これはあくまでも便法と言わざるを得ない。結果を見ながら σ_F を操作するというのは、カミノテに似た行為と言われるかも知れない。しかし、経験的には、

- ・ σ_F を大きくしていくと少ないサイクルで PRIMA は収束し、原子像の形状やゴーストピークの不具合は押さえられるが、反面、Rf 因子は悪くなる。
- ・ Rf 因子が最小二乗法の結果と同じ程度であり、かつ、そのときの σ_F の値付近で多少振っても、ピーク強度や形状に大きな差は出ず、かつ、最小二乗法の温度因子の値とも矛盾しなければ、「結果オーライ」と納得しよう。

せっかく MEM を実行するからには、最小二乗法では見過ごされている点を明らかにしたいのは人情である。(最小二乗法では球対称な原子像を仮定し、通常のデバイー・ワラー因子では熱振動の正規分布(回転楕円体)に合うようにパラメータを最適化する)。しかし、 σ_F をいじって無理矢理に MEM を収束させた結果から、最小二乗法の答え以上を引き出すには危険が伴うことも認識すべきである。原子像の裾野の形状を云々するのは、特に注意を要するであろう。

なお、MEM ではなく、フーリエ合成なら σ_F に依存しない結果が得られると期待するであろう。その通りであるが、有限の反射数を使ってフーリエ合成すると、「フーリエ級数の打ち切り誤差」の影響をもろに受ける。そのため、ウイングの波打ち(原子密度が負になる領域は避けられない)に加えて、原子の中心位置での密度のピーク値に不足を生ずる。そのため、原子像から温度因子を評価すると最小二乗法の結果よりも大きめとなる。

MEM ではフーリエ打ち切りの2つの問題点は回避される。しかし、いろいろと試行した結果では、 σ_F により、ウイングの形状やゴーストピークの難点に加え、ピーク強度(従って U) も σ_F やサイクル数に依存することを、重ねて注意しておこう。