

2011年6月24日作成

2012年1月4日更新

新粉末構造解析法サポートプログラム

idaizumi20111227.pxp

マニュアル

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

井田隆

概要：

RIETAN-FP ver. 2.x と組み合わせて、最尤推定法による粉末構造解析を実現する。このプログラムは、リートベルト法の結果から統計誤差を推定する機能を持つ。RIETAN-FP ver. 2.x の Igor Pro 用出力 .itx ファイルを入力データとして用いて、RIETAN-FP 用の強度 .int ファイルを作成する。

必要な操作はすべて“PSAnalysis”メニューのいずれかの項目を選択することで実行できる。

1. 基本機能

1-1 データの読み込み

“PSAnalysis” → “Load itx [INDREF = 1] file ...”

データを読み込み、最尤推定計算のための一時データを作成する。

1-2 測定モードの選択

“PSAnalysis” → “Select mode”

異なるモードで測定されたデータの解析を始める場合に用いる。測定モードを変更しない場合にはこの操作は不要である。

1-3 吸収係数の再計算

“PSAnalysis” → “Calculate Absorption Factor ...”

キャピラリ透過法で測定されたデータについて μR 値を変更する必要がある場合に用いる。 μR 値を変更しない場合にはこの操作は不要である。

1-4 初期シンプレックスの作成

“PSAnalysis” → “Initialize Vertices”

シンプレックスの頂点座標を初期化する。二次元の最適化の場合 $P_0(0.001, 0.001)$, $P_1(0.1, 0.001)$, $P_2(0.001, 0.1)$ の3点、三次元の最適化の場合 $P_0(0.001, 0.001, 0.001)$, $P_1(0.1, 0.001,$

0.001), $P_2(0.001, 0.1, 0.001)$, $P_3(0.001, 0.001, 0.1)$ の4点が初期シンプレックス頂点として選ばれる。さらに高次元の場合も同様である。

1-5 滑降シンプレックス法の開始, 継続

“PSAnalysis” → “Start Downhill Simplex”

現在のシンプレックスを初期値として, 滑降シンプレックス法を開始する。すべての頂点位置での尤度関数 (likelihood function) の値が相対偏差 10^{-9} 以内で一致した時点でログに “Reached tolerance” を表示して終了する。尤度評価関数が累計 100 回評価された場合には, ログに “NMAX exceeded” を表示して強制的に終了する。強制終了後, 現在のシンプレックスを初期値として最適化計算を続ける場合には, もう一度この項目を選択すれば良い。

1-6 シンプレックスの拡大

“PSAnalysis” → “Expand Simplex ...”

現在のシンプレックスの重心位置を維持したまま, 有限の大きさにシンプレックスの形状を設定し直す。全方向への拡大と, 特定の方向への延伸を選択できる。

1-7 シンプレックスの移動

“PSAnalysis” → “Shift Simplex ...”

現在のシンプレックスの形状を維持したまま, 重心を移動する。係数と方向を選択する。

1-8 統計誤差の計算

“PSAnalysis” → “Calculate Statistical Errors”

現在のシンプレックスの最良点の座標を用いて, 推定される統計誤差を計算する。

1-9 データの出力

“PSAnalysis” → “Save as NINT = 11 [3data] ...”

推定された誤差データを附属した強度データを, RIETAN-FP 用の入力ファイルの形式 (NINT = 11) で出力する。ファイル名を指定してデータを保存する。

2. グラフと表の表示

2-1 等高線図表示/更新とグラフ表示

“PSAnalysis” → “Show Graphs” → “Show Contour Map”

尤度関数 (likelihood function) の等高線図を表示する。

“PSAnalysis” → “Show Graphs” → “Update Contour Map”

等高線図更新

“PSAnalysis” → “Show Graphs” → “Show Simplex on Contour Map”

等高線図中にシンプレックス図形を表示する。

“PSAnalysis” → “Show Graphs” → “Show Sigmas”
誤差プロファイルを表示する。

2-2 表の表示

“PSAnalysis” → “Show Tables” → “Show Vertices”
頂点座標 $wVertex$ と尤度関数値 wZ を表示する。

3. オプション機能

3-1 Antoniadis らの最尤推定法

Antoniadis らの最尤推定法 (1990) は反射ごとの強度プロファイルを使用しなくても実現できる。反射ごとの強度プロファイルを出力しないオプションが指定されて出力されたデータ (ins ファイルで $INDREF = 0$) を読み込む場合には "PSAnalysis" メニューから "Optional functions" サブメニュー → "Load itx [$INDREF = 0$] file ..." を選択する。"PSAnalysis" メニューから "Optional functions" サブメニュー → "Calculate errors as $yobs^{(1/2)}$ " を選択すれば通常の Rietveld 法, また "Calculate errors as $ycal^{(1/2)}$ " を選択すれば Antoniadis の最尤推定法のための誤差データが計算される。

3-2 有効粒子数／反射多重度データの作成

"PSAnalysis" メニューから "Optional functions" サブメニュー → "Calculate Neff divided by m" を選択すれば各相ごとに, 「回折に寄与する粒子数を反射多重度で割った値」が計算される。

3-3 原子散乱因子計算パネルの表示

"PSAnalysis" メニューから "Optional functions" サブメニュー → "Panel for Atomic Scattering Factor ..." を選択すれば Cromers-Liberman の方法で原子散乱因子を計算するためのパネルが表示される。この機能は Jan Ilavsky が公開したマクロによるものである。

3-4 「リートベルト法の尤もらしくなさ」指標の計算

"PSAnalysis" メニューから "Optional functions" サブメニュー → "Panel for Atomic Scattering Factor ..." を選択すれば, 観測強度の平方根を誤差と同一視するリートベルト法を適用した場合の尤度関数値 (wZ) 値を表示する。

[3] 参考文献:

A. Antoniadis, J. Berruyer & A. Filhol, "Maximum-likelihood methods in powder diffraction refinements", Acta Cryst. A46, 692-711 (1990).