

## Short Communications

*Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.*

*Acta Cryst.* (1968). B24, 880

### Refinement of the crystal and molecular structure of *meso*- $\alpha,\alpha'$ -dimethylglutaric acid: Corrigenda.

By EZIO MARTUSCELLI, ETTORE BENEDETTI, PAOLO GANIS and CARLO PEDONE, *Sez. VII, Centro Nazionale di Chimica delle Macromolecole, Istituto Chimico, Università di Napoli, Via Mezzocannone 4, Napoli, Italy*

(Received 14 February 1968)

Corrections to *Acta Cryst.* (1967), 23, 747.

The following corrections should be made in the paper with the above title (Martuscelli, Benedetti & Pedone, 1967). In Table 1, column three, the  $y/b$  coordinate of atom C(1) should read 0.2965 instead of 0.2695, and the coordinates of the O(3) and the O(4) atoms should be interchanged.

In Table 4 the intramolecular distance C(2)–O(1) should read C(1)–O(1).

#### Reference

MARTUSCELLI, E., BENEDETTI, E., GANIS, P. & PEDONE, C. (1967). *Acta Cryst.* 23, 747.

*Acta Cryst.* (1968). B24, 880

### Konvergenz-Kriterien beim 'Least-squares'-Verfahren. Von HAJO ONKEN, *Lehrstuhl für Kristallographie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken 15, Deutschland*

(Eingegangen am 31. Oktober 1967 und wiedereingereicht am 19. Januar 1968)

During least-squares refinement it is useful to leave the decision for termination of iteration to the computer. From a number of usable criteria selected two (the weighted  $R_2$  and the vector of parameter shifts  $e$ ) should indicate this properly as a consequence of the least-squares procedure. The diagnosis based hereon is unequivocal, only if the significance of  $e$  is tested with the standard deviation vector  $s$ . Data on refinement of coefficients of the scattering factor curve of  $K^+$  are given as an example.

Das Ende einer Strukturverfeinerung nach der Methode der 'Kleinsten Quadrate' wird gewöhnlich daran erkannt, dass keine oder nur geringe Änderungen in aufeinander folgenden Zyklen an den Parametern und dem  $R$ -Faktor erkennbar sind. Es wird dabei auch hier nach 'trial and error' in der Weise vorgegangen, indem man der Maschine ein oder mehrere Zyklen zu rechnen aufgibt und am Ergebnis schliesslich den eben oder schon früher aufgetretenen Fall der Konvergenz diagnostiziert. Vorteilhaft ist es jedoch, die Diagnose des Endpunktes der Verfeinerung der Maschine zu überlassen, die, nach geeigneten Kriterien urteilend, den Lauf durch Initiierung eines neuen Zyklus fortführt oder terminiert. In Tabelle 1 sind die Kriterien aufgeführt, die auf ihre Eignung für die Steuerung einer Iterationsserie untersucht wurden.

Am Ende der Verfeinerung sollte Kriterium  $R_2$  (häufig wird auch nur der Zähler von  $R_2$ ,  $\sum w\Delta^2$  betrachtet) in aufeinander folgenden Zyklen keine Änderung mehr aufweisen, während der Vektor  $e$  den Wert null ergeben sollte (Konvergenz-Bedingungen). Die Kriterien  $R$ ,  $\Delta'$  und  $V$  sind vom Verfahren unabhängig; sie werden aber häufig zur statistischen Bewertung einer Ausgleichsrechnung herangezogen.

Tabelle 1. *Konvergenz-Kriterien.*

(1) $R = \frac{h}{\sum}  \Delta  / \sum  F_o $	Konventioneller $R$ -Faktor
(2) $R_2 = \frac{h}{\sum} w\Delta^2 / \sum F_o^2$	Gewichteter $R_2$ -Faktor
(3) $\Delta' = \text{MAX}_{i=1}^h ( \Delta_i )$	Maximalwert der Fehler
(4) $V = (1/h \sum \Delta^2)^{1/2}$	Varianz
(5) $ e  = (\sum_{j=1}^n \epsilon_j^2)^{1/2}$	Lösungsvektor
(6) $ s  = (\sum_{j=1}^n \sigma_j^2)^{1/2}$	Vektor der Standardabweichungen

$h$  = Zahl der Beobachtungen  
 $n$  = Zahl der Parameter  
 $\Delta = |F_o| - |F_c|$   
 $w$  = Gewicht der Beobachtungsgleichung  
 $\epsilon_j$  = Parameteränderung  
 $\sigma_j$  = Standardabweichung des Parameters

Ein Beispiel, das typisch ist für eine grosse Anzahl ähnlicher Verfeinerungen (Onken & Fischer, 1968) sei hier

Tabelle 2. Verhalten der Konvergenz-Kriterien (Beispiel: Koeffizienten der Formfaktorkurve von  $K^+$ ).

Zyklus	R	$R_2$	$A'$	V	$ e $	$ s $
1	1,78	2,01	16,16	12,36	17,87	28,7
2	0,58	0,61	7,05	4,29	27,39	6,85
3	0,13	0,13	2,17	1,109	1,39	— *
4	0,02	0,01	0,42	0,171	2,61	1,60
5	0,0115	0,008	0,667	0,129	1,600	1,80
6	0,0125	0,00783	0,814	0,156	0,2940	1,72
7	0,0128	0,00782	0,845	0,163	0,1085	1,79
8	0,0129	0,00782	0,854	0,164	0,0206	1,72
9	0,0129	0,00782	0,855	0,165	0,0062	1,74
10	0,0129	0,00782	0,856	0,165	0,0019	1,89
11	0,0129	0,00782	0,856	0,165	0,00010	1,84
12	0,0129	0,00782	0,856	0,165	0,00003	1,69
13	0,0129	0,00782	0,856	0,165	0,00010	1,64
14	0,0129	0,00782	0,856	0,165	0,00010	1,75
15	0,0129	0,00782	0,856	0,165	0,00010	1,74

\*  $\sum_{j=1}^n \epsilon_j \cdot v_j > \sum_{i=1}^h w_i \Delta_i^2$  für diesen Zyklus, daher s nicht reell.

dargestellt. Verfeinert wurden aus den Angaben der *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) die Koeffizienten der Formfaktor-Kurve für das  $K^+$  Ion. Die Kurve wird repräsentiert durch

$$f(x) = \exp\left(\sum_{j=0}^6 a_j x^j\right), \quad x = \sin \theta/\lambda. \quad (1)$$

Tabelle 2 zeigt die Werte der Kriterien für eine Folge von Zyklen. In den Spalten zeigen kursiv gedruckte Zahlenwerte an, dass hier ein Minimum zum ersten Mal erreicht wurde.

Das Resultat der Tabelle 2 zeigt, dass die beiden heranzuziehenden Kriterien verschieden schnell ( $R_2$  im 7. Zyklus,  $|e|$  im 12.) das Minimum erreichen. Die bei  $|e|$  auftretenden Oszillationen sind wohl der limitierten Stellengenauigkeit des Rechners zuzuschreiben.

Dass  $R_2$  ein Minimum erreicht, ist klar eine Folge der Forderung des Verfahrens, denn der Zähler von  $R_2$  wird minimiert. Der Vektor  $e$ , dessen Komponenten die Parameteränderungen sind, wird über den Zyklus hinaus, in dem  $R_2$  ein Minimum erreicht, noch kleiner. Jedoch ist seine Grösse in Bezug auf die Grösse des Vektors der Standardabweichungen ( $s$ ) von einem bestimmten Zyklus

an unsignifikant. Die Diskrepanz der Konvergenz-Diagnose durch beide Kriterien löst sich auf, wenn man zugibt, dass eine Änderung neben einer mehr als 10 mal grösseren Standardabweichung sicher unsignifikant ist.

Die Verwendung von  $e$  führt zur 'Über-Verfeinerung' (ab Zyklus 7 in diesem Beispiel), während der die Zyklen nicht mehr signifikant zur Verbesserung des Ergebnisses beitragen. Lediglich im Vergleich mit  $|s|$  kann  $|e|$  zur Steuerung der Iterationsterminierung herangezogen werden. Der so diagnostizierte Konvergenzpunkt fällt in der Regel mit dem durch  $R_2$  diagnostizierten zusammen.

Die Berechnungen wurden mit einer IBM 7094 des Deutschen Rechenzentrums, Darmstadt, ausgeführt. Herrn Prof. Dr K. Fischer danke ich für die Diskussion der Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

#### Literatur

- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p.202 ff. Birmingham: Kynoch Press.  
ONKEN, H. & FISCHER, K. (1968). *Z. Kristallogr.* Im Druck.

*Acta Cryst.* (1968). B24, 881

### The use of neutron anomalous scattering in crystal structure analysis. I. Non-centrosymmetric structures.

**Erratum.** By A. K. SINGH and S. RAMASESHAN, *National Aeronautical Laboratory, Bangalore-17, India*

(Received 13 March 1968)

The first term on the right hand side of equation (23) (Singh & Ramaseshan, 1968) is indeterminate for  $b_1(r) = b_2(r)$  and therefore  $\cos \theta$ , cannot be determined in this case. Equation (24), which gives the value of  $\cos \theta$  for the case  $b_1(r) = b_2(r)$ , is incorrect. Thus for the case  $b_1(r) = b_2(r)$  and  $b_1(i) \neq b_2(i)$ , the contribution due to the anomalous scatterer can be determined unambiguously but the twofold

ambiguity in the determination of the phases remains unresolved. This error, however, does not affect the rest of the discussion.

#### Reference

- SINGH, A. K. & RAMASESHAN, S. (1968). *Acta Cryst.* B24, 35.