

Parameter-Korrelation und Überbestimmung bei der Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate

VON C. SCHERINGER

Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule Aachen, Deutschland

(Eingegangen am 25. November 1963 und wiedereingereicht am 16. November 1964)

The 'condition of a least-squares problem' depends on the condition of the structural degrees of freedom, on the volume of the data in reciprocal space, and on the agreement between observed and calculated data. The condition of the degrees of freedom and the volume of the data determine the condition of the matrix of the normal equations. Its condition, however, also depends on the specific set of parameters chosen to describe the structure. Thus for judging the condition of the problem, condition numbers of the matrix can only be used on a relative scale. The condition of the matrix, being defined in terms of its eigenvalues, is often determined by correlation between parameters and may then be discussed by using the elements of the correlation matrix. It is shown that in the case of ill-conditioned least-squares problems unreasonably high parameter shifts stop the course of the refinement. One category of overdetermined structures may reasonably be determined by applying other methods; another category remains indeterminate. Some examples of high correlation and overdetermination are discussed.

Einleitung

Im Jahre 1961 beschrieb Geller einige Strukturen, die sich mit dem LS-Verfahren* nicht eindeutig verfeinern liessen. Er stellte bei diesen Strukturen hohe Korrelation zwischen einigen Parametern fest und sah sie als Ursache für das Versagen der Verfeinerung an. Bei der Verfeinerung von Rotationsparametern von Atomgruppen (Scheringer, 1965) ergab sich jedoch, dass Gellers Annahme nicht allgemeingültig ist, dass also auch Strukturen mit hoher Korrelation gut zu verfeinern sind. Diese Unstimmigkeit gab den Anstoss zu der vorliegenden Untersuchung. Es zeigte sich, dass nicht die Korrelation der entscheidende Gesichtspunkt für die Beurteilung der Frage ist, wann die Verfeinerung versagt und wann nicht, sondern die Kondition des LS-Problems. (Schlecht konditionierte LS-Probleme sind 'überbestimmt'.) Die Kondition des LS-Problems ist daher der Hauptgegenstand dieser Arbeit. Ihr Zusammenhang mit hoher Korrelation wird dargelegt und ihr Einfluss auf die Konvergenz der Verfeinerung untersucht. Ferner wird die Frage behandelt, ob es in den Fällen, in denen das LS-Verfahren versagt, grundsätzlich andere Möglichkeiten gibt, die Struktur noch relativ genau zu bestimmen. Zum Schluss werden Fälle von Korrelation und Überbestimmung besprochen und einige Hinweise zur Beurteilung überbestimmter Probleme gegeben.

Die Kondition des LS-Problems

In der Praxis der LS-Verfeinerung beobachtet man immer wieder, dass plötzlich für einige Parameter sehr

grosse Änderungen berechnet werden, die im Hinblick auf das Ziel der Verfeinerung, die Parameter möglichst scharf örtlich zu begrenzen, sinnlos sind; d.h., die Parameter 'springen'. Ein Versagen des LS-Verfahrens liegt auch schon vor, wenn die Parameter nicht 'springen', die berechneten Standardabweichungen aber so gross werden, dass die Endwerte der Parameter nicht genau genug angegeben werden können. (Mit dem Versagen der Verfeinerung ist also nicht gemeint, dass sie in einem falschen Minimum stehen bleibt.) Diese Erscheinungen sind Ausdruck einer schlechten 'Kondition des LS-Problems' in dem interessierenden Parameterbereich. Die Frage, ob man Strukturen mit dem LS-Verfahren verfeinern kann oder nicht, wird also durch die Untersuchung der Kondition des LS-Problems beantwortet. Drei Faktoren bestimmen die Kondition des LS-Problems:

- (1) Die 'Kondition der strukturellen Freiheitsgrade'.
- (2) Der Umfang des Datensatzes.
- (3) Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturparametern.

Die strukturellen Freiheitsgrade sind physikalisch zu verstehen; sie hängen z.B. ab von der Grösse der Atome und der Metrik der Zelle. Der Ausdruck 'Kondition der Freiheitsgrade' wird gebraucht, weil die Freiheitsgrade eines Strukturproblems verschieden gut ausgeprägt sein können [siehe unten, Beispiel (*f*)].

Die Faktoren (1) und (2) beeinflussen die Kondition der Matrix des Normalgleichungssystems. Zu einer mathematischen Formulierung für die Kondition des LS-Problems, die weiter unten gegeben werden soll, kommt man nur mit Hilfe dieser Matrix. Die Kondition der Matrix wird aber von einem weiteren Faktor bestimmt, der physikalisch und damit für die Kondition des LS-Problems bedeutungslos ist: von dem zur Beschreibung der Struktur gewählten Parametersatz. Dieser Um-

* In dieser Arbeit wird statt 'Methode der kleinsten Quadrate' die Abkürzung 'LS' (least squares) verwendet.

stand macht eine Beurteilung des LS-Problems auf der Basis absoluter Konditionswerte der Matrix unmöglich. Häufig lässt sich zwar eine Struktur überhaupt nur mit einem Parametersatz beschreiben. Es kann aber zum gleichen physikalischen Sachverhalt mehrere Parametersätze geben, diese lassen sich dann durch eine im ganzen Definitionsbereich konstante lineare Transformation ineinander überführen. Solche Parametersätze konvergieren in der gleichen Weise, realisieren das gleiche Strukturminimum, und ihre Standardabweichungen lassen sich vermittels der konstanten Transformation und des Fehlerfortpflanzungsgesetzes ineinander überführen. Welchen Parametersatz man für die Verfeinerung benutzt, ist also belanglos. Die Konditionswerte der Matrizen sind jedoch je nach dem gewählten Parametersatz verschieden; die Matrizen sind kongruent, aber nicht ähnlich [siehe unten, Beispiel (a)]. Die Konditionswerte stellen deshalb keinen absoluten Masstab zur Beurteilung des LS-Problems dar, vielmehr hat jeder Parametersatz sein eigenes 'Niveau'. Dieses kann man aus einer Matrix mit vollständigem Datensatz bestimmen. Deren Konditionswert stellt die optimale Konditionierung in der gewählten Beschreibung dar. Der Grund für die Wahl eines Parametersatzes mit schlechterer Kondition (niedrigerem 'Niveau') der Matrix ist gewöhnlich, dass sich ein Strukturproblem mit ihm mathematisch am einfachsten formulieren lässt. (Man kann jeden Parametersatz mit einer im ganzen Definitionsbereich konstanten linearen Transformation so transformieren, dass seine Matrizen gut konditioniert sind. Die transformierten Parameter sind aber in der Regel nicht mehr physikalisch sinnvoll zu deuten und daher für die Beschreibung der Struktur unbrauchbar.) Berücksichtigt man, dass es verschieden umfangreiche Datensätze und verschiedene Beschreibungen des gleichen Strukturproblems geben kann, so gilt: Die Kondition der Matrix ist immer schlechter als die Kondition der Freiheitsgrade oder höchstens gleich gut. Wird die Matrix singulär, so verschwindet bei vollständigem Datensatz auch immer ein Freiheitsgrad (oder mehrere), weil es zu gut konditionierten Freiheitsgraden keine 'singuläre Beschreibung' geben kann. Andererseits kann die Matrix bei normaler Beschreibung (nahezu) singulär werden, weil der Datensatz unvollständig ist.

Hat man mit der Wahl eines speziellen Parametersatzes das 'Niveau' der Konditionswerte der Matrix festgelegt, so hängt die Kondition des LS-Problems ab von der Kondition der Matrix und dem Grad der Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. (Die Übereinstimmung kann schlecht sein, weil die Messgenauigkeit nicht gross ist oder weil die Trial-Struktur schlecht ist oder weil beides zugleich der Fall ist.) Das kann man folgendermassen zeigen: Beim LS-Verfahren werden die Strukturfaktoren an dem Punkt, den eine gegebene Trial-Struktur im Parameterraum markiert, in den Parameter-Änderungen nur bis zum linearen Gliede einer Taylor-Reihe entwickelt. Die Änderungen der Struk-

turparameter sind die Parameter des LS-Problems. Bei einem Satz unabhängiger und normal verteilter Messwerte ist dann auch der nach dem LS-Verfahren geschätzte Parametervektor $\mathbf{X}(x_1, \dots, x_p)$ um seinen Erwartungswert $\bar{\mathbf{X}}$ normal verteilt, und seine gemeinsame Verteilungsdichte ist

$$f(x_1, \dots, x_p) = (2\pi)^{-p/2} D^{1/2} \sigma^{-p} \times \exp \left[-\frac{1}{2\sigma^2} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{A} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \right] \quad (1)$$

(siehe z.B. Linnik, 1961; p = Zahl der Parameter, \mathbf{A} = Matrix des Normalgleichungssystems, D = Determinante von \mathbf{A} , σ = fester Parameter > 0 , der Index T bezeichnet die transponierte Matrix). Die Verteilungsfunktion f gilt auch, wenn zwischen den Messwerten statistische Abhängigkeit besteht und sich dadurch die Zahl unabhängiger Messwerte von hinreichendem Gewicht verringert, solange sie nur grösser als die Zahl der Parameter ist. Wenn die Messwerte nicht mehr normal verteilt sind, gilt – nach dem zentralen Grenzwertsatz – trotzdem, dass die nach dem LS-Verfahren geschätzten Parameterwerte annähernd normal verteilt sind. (Die geschätzten Parameter sind Linearformen der Messwerte, Linnik, 1961.) Die Gewichte w_h der einzelnen Messwerte werden optimal nach $w_h = \sigma^2 / \sigma_h^2$ angesetzt, σ_h ist die Standardabweichung des h ten Messwertes. Eine unverzerrte Schätzung von σ^2 ist dann

$$\sigma^2 = \left(\sum_{h=1}^n w_h \Delta_h^2 \right) / (n-p) . \quad (2)$$

($\Delta_h = |F_{\text{beob}}| - |F_{\text{ber}}|$ für den h ten Messwert, F = Strukturfaktor, n = Zahl der unabhängigen Messwerte. Eine Schätzung von σ^2 nach dem Maximum-Likelihood-Prinzip, aus dem sich das LS-Verfahren herleiten lässt, ist nur asymptotisch unverzerrt, sie liefert $\sigma^2 = (\sum w \Delta^2) / n$, siehe z.B. Linnik, 1961.) Bei absoluter Gewichtsetzung ist $\sigma^2 = 1$, und eine grosse Messgenauigkeit bedeutet entsprechend grosse Werte für die Gewichte w_h . Weil die Gewichte linear in die Elemente a_{hk} von \mathbf{A} eingehen, werden diese bei grosser Messgenauigkeit und absoluter Gewichtsetzung im Betrage gross. In der Praxis benutzt man im allgemeinen relative Gewichte, $\sigma^2 \neq 1$, und setzt ihnen eine obere Schranke. Mit Erhöhung der Messgenauigkeit und beschränkten Gewichten bleibt \mathbf{A} beschränkt, und σ^2 wird klein. Bei beschränkter und normierter Matrix \mathbf{A} kann man im Strukturminimum also die Schätzung von σ^2 nach (2) als ein Mass für die Messgenauigkeit ansehen; im allgemeinen drückt sie den Grad der Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Strukturfaktoren aus, d.h. die Messgenauigkeit und die Qualität des Strukturvorschlags. Wenn \mathbf{A} schlecht konditioniert ist, wird D klein, und f hat einen flachen Verlauf. Dies wird noch verstärkt, wenn σ gross ist. Wird jedoch σ klein, so wird (vermöge σ^2 im Exponenten) das Maximum von f schärfer. Für $\sigma = 0$ entartet f zu einer Delta-Funktion, f ist also überall Null, ausser an der Stelle $\mathbf{X} = \bar{\mathbf{X}}$. Dort

ist das Integral über f gleich eins, $\mathbf{X} = \bar{\mathbf{X}}$ wird also mit Sicherheit angenommen, selbst wenn die Matrix an einem Punkt singulär ist, $D=0$. Gilt $D=0$ in einem grösseren Bereich, so sind zwei (oder mehrere) LS-Parameter linear abhängig, und das Problem reduziert sich entsprechend. Der Verlauf der Verteilungsfunktion f , der die Kondition des LS-Problems (für den gewählten Parametersatz an einer gegebenen Stelle im Parameterraum) charakterisiert, hängt also (bei beschränkter Matrix \mathbf{A}) vom Zusammenwirken von D und σ ab. Einer schlechten Kondition von \mathbf{A} (D klein) kann man daher durch eine grosse Messgenauigkeit (σ klein) begegnen. Bei absoluten Gewichten, $\sigma^2=1$, wird das Maximum der Verteilungsfunktion mit zunehmender Grösse der Elemente a_{ik} schärfer, und die Kondition des LS-Problems ergibt sich für den gewählten Parametersatz aus der Kondition von \mathbf{A} – dem Verhältnis der Eigenwerte – und aus der absoluten Grösse der Elemente von \mathbf{A} – der Summe der Eigenwerte.

Die Matrix \mathbf{A} der Normalgleichungen ist symmetrisch und hat Gramsche Hauptdeterminanten, die Eigenwerte λ_i von \mathbf{A} sind alle positiv. Als Mass für die Kondition einer solchen Matrix gibt man das Verhältnis der extremalen Eigenwerte $\lambda_{\min}/\lambda_{\max}$ (oder den Kehrwert) an. \mathbf{A}^{-1} hat dieselbe Kondition wie \mathbf{A} . (Diese Definition ergibt sich aus der Definition der Kondition einer beliebigen Matrix vermittle ihrer singulären Werte, siehe z.B. Zurmühl, 1964.) Die Kondition von \mathbf{A} bestimmen, hiesse also ihre Eigenwerte ermitteln. Dies ist bei LS-Matrizen immer möglich, aber sehr zeitraubend und auch nicht unbedingt erforderlich, weil es andere Verfahren gibt, die sich aus der Natur der kristallographischen Probleme ergeben. Diese Verfahren sind einfacher, allerdings nicht so umfassend wie eine Eigenwertbestimmung, reichen aber für die kristallographische Praxis aus. In vielen Fällen wird die Kondition von \mathbf{A} schlecht, weil einige der LS-Parameter gekoppelt sind, d.h. 'hohe Korrelation' aufweisen. Korrelation bedeutet – im Sinne der Statistik – dass der geschätzte Wert eines Parameters vom geschätzten Wert eines anderen abhängt, oder – was dasselbe ist – dass die gemeinsame Wahrscheinlichkeitsdichte für die geschätzten Parameter sich nicht mehr als einfaches Produkt der Wahrscheinlichkeitsdichten der einzelnen Parameter darstellt. Dieser Umstand kann in den Elementen c_{ik} der Korrelationsmatrix mit $|c_{ik}| > 0$ zum Ausdruck gebracht werden. Die Korrelationselemente sind durch die Elemente der Kovarianzmatrix eines Viel-Parameter-Problems definiert (siehe z.B. Cruickshank, 1959a) und haben in der Theorie des LS-Verfahrens die Form

$$c_{ik} = b_{ik} / \sqrt{b_{ii} b_{kk}} \quad (3)$$

(siehe z.B. Geller, 1961) mit b_{ik} als den Elementen der zu \mathbf{A} inversen Matrix \mathbf{B} . ($\mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1}$.) Es gilt $-1 < c_{ik} < +1$. $|c_{ik}| > 0.80$ bezeichnet man gewöhnlich als hohe Korrelation. Für $|c_{ik}| = 1$ ist sowohl \mathbf{B} wie \mathbf{A} singulär, zwei LS-Parameter sind dann linear abhängig und üben dieselbe Funktion aus. Hohe Korrelation ist eine mög-

liche Anzeige für eine schlechte Kondition der Matrix. Es sei aber noch einmal betont, dass Konditionswerte und Korrelationselemente kein absolutes Mass für die Kondition des LS-Problems darstellen, sondern auch von der Wahl des Parametersatzes abhängen. Der Zusammenhang zwischen den Eigenwerten von \mathbf{A} und den Korrelationselementen wird weiter unten in einem eigenen Abschnitt beschrieben.

Eine sehr schlechte Kondition des LS-Problems bedeutet, dass es 'überbestimmt' ist, d.h., dass strukturelle Freiheitsgrade schrumpfen oder durch die Messwerte (Umfang oder Genauigkeit) nicht ausreichend gedeckt werden. Dabei kann entweder ein Parameter langsam ganz entfallen oder zwei (oder mehrere) annähernd dieselbe Funktion übernehmen (im Hinblick auf das gegebene Datenmaterial). Im zweiten Fall gilt dann für das betreffende Parameterpaar $|c_{ik}| \rightarrow 1$, d.h., die Überbestimmung wird durch ein für den gewählten Parametersatz sehr grosses Korrelationselement angezeigt. Eine mehr quantitative Fassung der Überbestimmung ergibt sich aus der Grösse der nach dem LS-Verfahren geschätzten Standardabweichungen, wenn die Verfeinerung wirklich im Strukturminimum geendet hat. Als Standardabweichung für den i ten Parameter gilt

$$\sigma_i = \sqrt{b_{ii}} \sigma \quad (4)$$

(siehe z.B. Linnik, 1961). Wenn die (im Strukturminimum) berechneten Werte $6\sigma_i$ ebenso gross oder grösser sind als der Definitionsbereich g der Parameter, ist das LS-Problem sicher überbestimmt. (Bekanntlich ist bei hinreichend vielen Daten ($n \gg p$) die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Parameter innerhalb eines Bereiches g liegen, gleich 0.997, wenn $6\sigma_i \leq g$.) Gewöhnlich sieht man ein Problem schon eher als überbestimmt an; dann nämlich, wenn der $6\sigma_i$ -Bereich so gross ist, dass er im Hinblick auf die schon vor der Verfeinerung bekannten Züge der Struktur nicht mehr interessant ist (z.B. 2 Å für Lageparameter einer normalen Struktur). Für die Frage der Verfeinerbarkeit einer Struktur ist also entscheidend, ob Überbestimmung vorliegt oder nicht.

In der Praxis der Strukturverfeinerung tritt Überbestimmung relativ häufig auf, weil man die Kondition des LS-Problems in einem grösseren Parameterbereich häufig nicht gut genug kennt. Ein Grund dafür ist, dass sich die Kovarianzmatrix $\sigma^2 \mathbf{B}$ mit jedem Zyklus ändert und so während der Verfeinerung nahezu singulär werden kann. Andererseits mag die Zahl der verwendeten Parameter nach Gesichtspunkten, die sich aus dem Strukturproblem ergeben, zwar richtig sein, aber die Messwerte reichen aus irgendeinem Grunde nicht aus, einen (oder mehrere) Parameter (im ganzen Definitionsbereich oder nur an einigen Stellen) richtig festzulegen. (Der völlig singuläre Fall hingegen ist mathematisch trivial und physikalisch gewöhnlich leicht zu übersehen: Es sind ein oder mehrere Parameter zu viel zur Beschreibung des Strukturproblems eingeführt worden.)

Korrelationselemente und Eigenwerte

In diesem Abschnitt wird die Frage untersucht, wie weit die Korrelationselemente eine schlechte Kondition der Matrix anzeigen können, in welchem Zusammenhang sie also mit den Eigenwerten λ_i ($i=1 \dots p$) der LS-Matrix **A** stehen (alle $\lambda_i > 0$ im nichtsingulären Fall). Da die Korrelationselemente nach (3) aus **B** berechnet werden, wird der Zusammenhang mit den Eigenwerten μ_i von **B** beschrieben ($\mu_i = \lambda_i^{-1}$). (Die Kondition von **B** ist gleich der Kondition von **A**.) Der einfachste Fall ist das 2-Parameter-Problem, es sei daher zuerst untersucht.

Die Eigenwerte μ_1 und μ_2 der inversen Matrix **B** berechnen sich aus deren charakteristischer Gleichung nach

$$\mu_{1,2} = \frac{S}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{S^2 - 4b_{11}b_{22}(1 - c_{12}^2)} \quad (5)$$

mit S als Spur von **B**. Man kann leicht zeigen, dass die Korrelation maximal wird, d.h., dass $|c_{12}|$ seinen grösstmöglichen Wert annimmt, wenn $b_{11} = b_{22} = S/2$. Dann vereinfacht sich (5) zu

$$\mu_{1,2} = \frac{S}{2} (1 \pm |c_{12}|_{\max}), \quad (6a)$$

oder mit $\mu_1 > \mu_2$

$$|c_{12}|_{\max} = \frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1 + \mu_2}, \quad (6b)$$

und

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{1 - |c_{12}|_{\max}}{1 + |c_{12}|_{\max}}. \quad (6c)$$

Im Falle gleicher Diagonalelemente erhält man also nach (6c) aus dem Wert für $|c_{ik}|$ direkt die Kondition von **B** und **A**. Im Falle $b_{11} \neq b_{22}$ ist $|c_{12}|$ immer kleiner als grundsätzlich möglich, und die Eigenwerte müssen nach (5) berechnet werden.

Beim Mehr-Parameter-Problem kann Korrelation zwischen zwei Parametern nicht nur direkt zwischen den beiden Parametern auftreten, sondern auch den Umweg über andere Parameter nehmen. Diesem Umstand ist in der Formel (3) schon Rechnung getragen (die Korrelation wird aus den Elementen der inversen Matrix berechnet). Die zum Korrelationselement c_{ik} gehörige 2×2 -Untermatrix von **B** kann man nun formal nach dem Schema des 2-Parameter-Problems untersuchen. Jedoch liefert die dem 2-Parameter-Problem entsprechende Auswertung der Gleichungen (5) oder (6a) hier im allgemeinen keine Eigenwerte von **B** (nur dann, wenn das Gesamtproblem zufällig entsprechend zerfällt). Trotzdem kann man die nach den Gleichungen (5) oder (6a) erhaltenen Werte – sie seien μ'_i und μ'_k genannt – sinnvoll im Hinblick auf die Kondition von **B** interpretieren. Dazu muss man einen algebraischen Satz heranziehen, der sich aus der Hurwitzschen Behandlung des Sturmschen Problems ergibt. (Siehe z.B. Weber, 1912). Wenn man die Wurzeln der charakteristischen Gleichung von **B** vom Grade p (d.h. die p

Eigenwerte von **B**) der Grösse nach aufreihet, so liegen die Wurzeln der charakteristischen Gleichung jeder Hauptuntermatrix von **B** vom Grade $p-1$ – ebenfalls der Grösse nach aufgereiht – gerade zwischen den Wurzeln der charakteristischen Gleichung vom Grade p , wobei auch das Gleichheitszeichen gelten kann. (Die wesentliche Voraussetzung ist, dass alle Wurzeln positiv sind.) Daraus folgt, dass die Eigenwerte jeder Hauptuntermatrix von **B** beliebigen Grades niemals stärker spreizen können als die Eigenwerte von **B**. **B** ist also auf keinen Fall besser konditioniert als jede 2×2 -Hauptuntermatrix. Mit μ_{\max} und μ_{\min} als den extremen Eigenwerten von **B** ist μ_{\min}/μ_{\max} andererseits die Grenze für die schlechte Kondition jeder 2×2 -Hauptuntermatrix. Der grösstmögliche Wert $|c_{ik}|$ einer gegebenen Matrix **B** berechnet sich also nach (6b) mit $\mu_{\max} = \mu_1$ und $\mu_{\min} = \mu_2$.^{*} Man hat also mit μ'_i/μ'_k und mit $|c_{ik}|_{\max}$ nach (6c) eine Mindestaussage für die Kondition von **B** und damit auch von **A**. (Sind die Korrelationselemente gross und b_{ii} und b_{kk} sehr verschieden, so muss man Gleichung (5) heranziehen).

Was dieses Ergebnis im Hinblick auf die Strukturparameter bedeutet, sieht man am besten, wenn man es mit Hilfe der Matrix **A** diskutiert, welche die Ableitungen nach den Strukturparametern enthält. Dies lässt sich mit der Anwendung eines Theorems von Sylvester (siehe z.B. Kowalewski, 1909) machen, das als Spezialfall enthält

$$A_{ii}A_{kk} - A_{ik}^2 = DR \quad (7)$$

(A_{ik} = Unterdeterminante von **D**, R = zweiter Hauptminor zu **D**, der die Reihen und Spalten i und k nicht mehr enthält). Mit $b_{ik} = A_{ki}/D$ und $A_{ik} = A_{ki}$ erhält man mit (7) für die Determinante d der 2×2 -Untermatrix von **B**

$$d = R/D. \quad (8)$$

Andererseits sind μ'_i und μ'_k die Eigenwerte der 2×2 -Untermatrix, d.h.

$$d = \mu'_i \mu'_k, \quad (9)$$

und mit $\lambda'_i = 1/\mu'_i$, $\lambda'_k = 1/\mu'_k$ gilt nach (8) und (9)

$$D = \lambda'_i \lambda'_k R. \quad (10)$$

Der Restminor R ist das Produkt der Eigenwerte des Restproblems in der gegebenen Darstellung (Untermatrix von **A**). D erscheint nach (10) also im Typus einer Eigenwertdarstellung, allerdings nicht in den wahren Eigenwerten von **A**, sondern in den Eigenwerten der Darstellung des Restproblems und den Werten λ'_i und λ'_k . R , λ'_i , λ'_k (und c_{ik}) sind zwar keine Invarianten des LS-Systems, aber charakteristisch für den Parametersatz einer gegebenen Trial-Struktur, mit $i, k = 1 \dots p$, für einen gegebenen Datensatz. Man hat also mit λ'_k/λ'_i bzw. $|c_{ik}|_{\max}$ eine Angabe, wie die Strukturparameter i und k an einer gegebenen Stelle im Parameterraum im Rahmen aller verwendeten Para-

* Aus (6b) folgt dann auch, dass für $|c_{ik}|=1$ **B** und die Korrelationsmatrix singular sind.

meter zusammenwirken und die Matrix A (an dieser Stelle) für einen gegebenen Datensatz konditionieren und somit die Kondition des LS-Problems (an dieser Stelle) beeinflussen.

Wenn nun ein LS-Problem dadurch zur Überbestimmung neigt, dass extrem hohe Korrelation zwischen zwei Parametern auftritt, lässt sich die Kondition von A auf einfache Weise ausreichend bestimmen: Aus (3) und (7) folgt*

$$c_{ik}^2 = 1 - \frac{DR}{A_{ii}A_{kk}}. \quad (11)$$

Wenn die Ableitungen der Strukturfaktoren nach den Parametern i und k nahezu gleich werden, sind auch die Hauptminoren A_{ii} und A_{kk} nahezu gleich, und $|c_{ik}|$ nimmt nahezu seinen Maximalwert an. Aus (6c) ergibt sich dann direkt die Kondition der Hauptuntermatrix, und man kann annehmen, dass B und A nicht schlechter konditioniert sind als die Hauptuntermatrix, wenn das Problem nicht noch in anderen Parametern zur Überbestimmung neigt.

Das Versagen des LS-Verfahrens in der Nähe singulärer Stellen

In den beiden vorigen Abschnitten wurde die Kondition des LS-Problems für einen gegebenen Strukturvorschlag untersucht, d.h. an einem Punkt des Parameterraums, der die Matrix A festlegt. In diesem Abschnitt soll auf die Frage eingegangen werden, welchen Einfluss eine schlechte Kondition auf den Verlauf der Verfeinerung hat. Dabei wird der Fall untersucht, bei dem A an einem Punkt im Parameterraum singulär ist und sich die Verfeinerung auf diesen Punkt zubewegt, d.h., bei dem die richtige Struktur in der Nähe des singulären Punktes liegt, so dass der mit jedem Zyklus verbesserte Strukturvorschlag jeweils näher an den singulären Punkt zu liegen kommt.

Der Ansatz des LS-Verfahrens, dass $\Sigma w \Delta^2$ ein Minimum werden soll, führt bekanntlich zu der Forderung

$$s_k = \sum_h w_h \Delta_h \frac{\partial |F_h|}{\partial u_k} \rightarrow 0, \quad k=1 \dots p \quad (12)$$

(u_k = k ter Strukturparameter; die Summe läuft über alle Messwerte h). Die Forderung, dass die Parameter zu bestimmten Endwerten konvergieren sollen, kann durch

$$x_i = \frac{D_i}{D} \rightarrow 0, \quad i=1 \dots p, \quad (13)$$

ausgedrückt werden. x_i sind die in jedem Zyklus neu berechneten Änderungen der Parameter, und D_i die Determinanten der vollen Matrix, in der die i ten Spalten durch die s_k nach Gleichung (12) ersetzt worden sind (Cramersche Regel). Um das Verhalten von x_i zu beurteilen, muss man das Verhalten der Ableitungen

untersuchen, die in den Determinanten auftreten. In der Nähe eines singulären Punktes für den i ten Parameter verschwinden die Ableitungen $\partial |F| / \partial u_i$ von Lageparametern mit $\sin my$ (m = ganze Zahl) für $y \rightarrow 0$ bei einem Strukturfaktor-Extremum von der Art eines Cosinus-Maximums. Die s_k gehen bei experimentellen Daten, bei denen immer $|D| > 0$, langsamer gegen Null als die Ableitungen $\partial |F| / \partial u_i$. Weil nämlich auch die Ableitungen $\partial |F| / \partial u_k$ einzeln nicht Null sind, können die Summanden in s_k einzeln nicht Null werden; nur die Summe als ganze kann unter 'Zurechtrücken' der Summanden gegen Null konvergieren. Dieser Ausgleichsprozess verläuft aber sicher langsamer als der direkte Prozess nach linearem Gesetz, also nur mit $0 < t < 1$ nach y^t für $y \rightarrow 0$. D wird in der i ten Zeile und Spalte mit den Ableitungen $\partial |F| / \partial u_i$ (im Mittel über alle Reflexe) klein, D_i ebenfalls in der i ten Zeile, in der i ten Spalte aber nur mit den s_k , $k=1 \dots p$. Man erhält also für die Folge der x_i mit $t < 1$

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{D_i}{D} \sim \lim_{y \rightarrow 0} \frac{y^t}{\sin my} = \lim_{y \rightarrow 0} \frac{t}{y^{1-t} \cos my} = \infty, \quad (14)$$

d.h. ein divergentes Verhalten; der Parameter u_i wird von der singulären Stelle 'fortgestossen', er 'springt'. In der Nähe singulärer Stellen verhindert also die stärkere Konvergenz der Ableitungen die Konvergenz $s_k \rightarrow 0$, und somit kann das im LS-Verfahren angestrebte Minimum nicht mehr erreicht werden. (Dies geht also nicht darauf zurück, dass A numerisch nicht mehr richtig invertiert wird.) Die lineare Behandlung des nichtlinearen Strukturproblems führt also in der Nähe singulärer Stellen zu einem Versagen der Verfeinerung.

Bei einem ausreichenden Satz von theoretischen Messwerten sollte sich auch aus der Konvergenzbeobachtung ergeben, dass die Parameter auch bei einer schlecht konditionierten Matrix eindeutig bestimmbar sind. Denn in diesem Fall ist die Struktur eindeutig bestimmt ($\sigma=0$). In der Tat konvergiert die Folge der Änderungen x_i gegen Null, denn bei theoretischen Messwerten gehen die s_k – im Mittel über alle Reflexe – mit $1 - \cos my$ einzeln gegen Null, und es wird

$$\lim_{y \rightarrow 0} \frac{D_i}{D} \sim \lim_{y \rightarrow 0} \frac{1 - \cos my}{\sin my} = \lim_{y \rightarrow 0} \frac{\sin my}{\cos my} = 0. \quad (15)$$

(Grundsätzlich könnte man also das LS-Verfahren dazu benutzen, die numerischen Werte für die Parameter zu berechnen. In der Praxis jedoch ist das normalerweise nicht möglich, da bei schlecht konditionierten Matrizen ($D \rightarrow 0$) bei der Inversion zu grosse Abrundungsfehler entstehen.)

Der Fall, dass zwei Lageparameter gleiche Ableitungen besitzen, die einzeln nicht Null werden, lässt sich auf den schon beschriebenen Fall zurückführen: Die Determinanten behalten bekanntlich ihren Wert bei, wenn man die Elemente der i ten Zeile (Spalte) durch die Differenz der Elemente der i ten und k ten Zeile (Spalte) ersetzt. Die neuen Elemente der i ten Zeile und Spalte werden dann in derselben Weise klein wie bisher.

* Aus (11) ergibt sich direkt, dass für $|c_{ik}| = 1$ D verschwindet, d.h., dass A singulär ist.

Bisher wurde vorausgesetzt, dass die singuläre Stelle ein Extremum der Cosinusfunktion ist. Das gilt natürlich nicht allgemein, auch sind die vorgenommenen Mittelungen für die Elemente von D , D_i und D_i/D in (14) und (15) grob und nur qualitativ richtig. Die Diskussion des behandelten Falles vermittelt aber einen Einblick in das für alle singulären Stellen charakteristische Konvergenzverhalten. Insbesondere ist die Konvergenz $s_k \rightarrow 0$ in der Nähe singulärer Stellen wohl immer die langsamste. s_k ist im allgemeinen umso grösser, je grösser $|A|$ ist. Dadurch kommt es, dass die Verfeinerung bei schlechten Strukturvorschlägen versagen kann (in dem Sinn, dass die Parameter 'springen') und bei guten normal verläuft. Ebenso versagt die Verfeinerung bei geringer Messgenauigkeit eher als bei grosser. Dass $s_k \rightarrow 0$ mit grösseren $|A|$ im allgemeinen langsamer zu erreichen ist als mit kleinen, erklärt die Beobachtung, dass gut vermessene Strukturen in der Nähe des Strukturminimums rascher konvergieren als schlecht vermessene.

Wenn das LS-Problem gut konditioniert ist, die Parameterwahl aber eine schlechte Kondition der Matrix (nie jedoch eine Singularität) bewirkt, werden die zu diesen Parametern berechneten Änderungen entsprechend gross. Das bedeutet jedoch kein 'Springen'. Man kann die grossen Änderungen vermittlems einer konstanten Transformation immer in kleine Änderungen – des entsprechenden Parametersatzes – überführen.

Die lineare Behandlung des nichtlinearen Strukturproblems mittels des LS-Verfahrens führt in der Nähe singulärer Stellen auch bei der Fehlerabschätzung zu falschen Ergebnissen. Die Fehlerschätzungen σ_i werden nach (4) mit $b_{ii} = A_{ii}/D$ vorgenommen. Mit (3), (4) und (7) erhält man auch

$$\sigma_i^2 \sigma_k^2 = b_{ii} b_{kk} \sigma^4 = \frac{R \sigma^4}{D(1 - c_{ik}^2)}. \quad (16)$$

In der Nähe singulärer Stellen werden im Falle hoher Korrelation D und $1 - c_{ik}^2$ klein gegenüber R , wenn das Restproblem normal konditioniert ist (andernfalls gilt $D \rightarrow 0$, weil $R \rightarrow 0$). b_{ii} , b_{kk} und entsprechend σ_i , σ_k werden also sehr gross, alle übrigen Standardabweichungen bleiben normal. Wenn keine Korrelation vorliegt, werden mit D alle Hauptminoren ausser A_{ii} klein, so dass b_{ii} allein gross wird. In jedem Fall wächst b_{ii} in der Nähe singulärer Stellen stark an. b_{ii} hängt aber nicht von den Messwerten selbst ab, sondern vom Wert der Ableitungen an der singulären Stelle. Die nach (4) berechneten σ_i werden also wegen der in der Matrix enthaltenen linearen Extrapolation von der singulären Stelle auf deren Umgebung gross und können dadurch einen Bereich überdecken, der viel grösser ist als der Gültigkeitsbereich der linearen Extrapolation. Daher eignen sie sich nicht mehr zur Fehlerabschätzung. Benutzt man jedoch theoretische Messwerte, so kann man ähnlich wie bei der Grenzwertbetrachtung (15) zeigen, dass – wegen $|A| \rightarrow 0$ für jeden einzelnen Messwert – die Standardabweichungen σ_i nach (4) Null werden.

Die Berechnung von Konfidenzintervallen mit Hilfe der Studentischen t -Verteilung basiert ebenfalls auf der Berechnung von b_{ii} und wird daher in entsprechender Weise falsch.

Auch die Berechnung von Konfidenzellipsoiden mit Hilfe der Fisherschen F -Verteilung führt in der Nähe singulärer Stellen zu falschen Ergebnissen. Bei der Berechnung von Konfidenzellipsoiden wird der Lösungsvektor $\bar{\mathbf{X}}$ in seiner Gesamtheit mittels der positiv definiten quadratischen Form

$$Q = (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}})^T \mathbf{A} (\mathbf{X} - \bar{\mathbf{X}}) \quad (17)$$

(\mathbf{X} ist der laufende, $\bar{\mathbf{X}}$ der nach dem LS-Verfahren geschätzte Parametervektor) und der Ungleichung

$$Q \leq \gamma_0 \Sigma w A^2 \quad (18)$$

auf seinen Fehlerbereich hin untersucht (siehe z.B. Linnik, 1961). γ_0 ergibt sich aus der F -Verteilung $F_{p, n-p}(\gamma_0) = P_0$ mit P_0 als Wahrscheinlichkeitswert dafür, dass sich $\mathbf{X} = \bar{\mathbf{X}}$ und $\bar{\mathbf{X}}$ in dem durch (18) vorgegebenen Bereich von Q nicht signifikant unterscheiden. $\bar{\mathbf{X}}$ ist der wahre (unbekannte) Wert des Parametervektors. ($\gamma_0 = p\gamma'/(n-p)$, $\gamma' = \gamma'(p, n-p)$ ist für verschiedene Werte von P_0 tabelliert, siehe z.B. Linnik, 1961.) Zu einem signifikanten Unterschied zwischen $\mathbf{X} = \bar{\mathbf{X}}$ und $\bar{\mathbf{X}}$ gehört zu einem über γ_0 vorgegebenen, d. h. durch die Wahrscheinlichkeit P_0 ausgedrückten Signifikanzniveau $Q > \gamma_0 \Sigma w A^2$. Für den Fall, dass die Ableitungen eines Parameters – es sei ohne Beschränkung der Allgemeinheit der p te – nahezu verschwinden, lässt sich Q aufspalten in einen normalen Anteil

$$Q_0 = \sum_{i,k}^{p-1} a_{ik} (x_i - \bar{x}_i) (x_k - \bar{x}_k) \quad (19)$$

der restlichen Parameter und in eine Summe von Gliedern, die zum kritischen p ten Parameter gehören:

$$Q = Q_0 + a_{pp} (x_p - \bar{x}_p)^2 + 2 \sum_{i=1}^{p-1} a_{ip} (x_i - \bar{x}_i) (x_p - \bar{x}_p). \quad (20)$$

Hält man $Q = \gamma_0 \Sigma w A^2$ konstant, d. h., prüft man den Fehlervektor nach einem über γ_0 vorgegebenen Signifikanzniveau, so wächst nach (20) bei verschwindendem a_{ip} , $i = 1 \dots p$, die Abschätzung $x_p - \bar{x}_p$ über alle Grenzen. (Q_0 bleibt dabei normal gross und damit auch die Abschätzung $x_i - \bar{x}_i$ für $i = 1 \dots p-1$). Die Ungleichung (18) ist daher in diesem Fall zur Abschätzung des Fehlerintervalls des p ten Parameters ebenfalls nicht geeignet.

Damit ist gezeigt, dass in der Nähe singulärer Stellen die üblichen Methoden der Fehlerschätzung versagen, weil die zur Schätzung herangezogenen Matrizen nur in der unmittelbaren (der linearen Entwicklung entsprechenden) Umgebung des Punktes im Parameterraum gültig sind, für den sie aufgestellt wurden, das mit ihnen berechnete Fehlerintervall aber weit über diese Umgebung hinausgreifen kann. Im nächsten Abschnitt wird die Frage untersucht, ob mit dem Versagen des LS-Verfahrens eine Struktur grundsätzlich unbestimmbar bleibt.

Die Indeterminiertheit von Parametern

Die im letzten Abschnitt gestellte Frage lässt sich beantworten mit einer Untersuchung über die Existenz eines für alle Parameter eindeutigen Minimums von $R^* = \Sigma w \Delta^2$. Denn die Forderung, dass R^* ein Minimum sein soll, ist bei normal verteilten und unabhängigen Messwerten im Sinne des Maximum-Likelihood-Prinzips (siehe z.B. Linnik, 1961) für jede Verfeinerungsmethode als Strukturkriterium angemessen.

Bei einem ausreichenden Satz von theoretischen Messwerten sind die Minimaleigenschaften von R^* leicht zu übersehen. Die Bedingung heisst für alle Messwerte $|F_{\text{beob}}| = |F_{\text{ber}}|$. Der Wert des Minimums ist Null, seine Eindeutigkeit hängt ab von der Eineindeutigkeit von $|F_{\text{ber}}|$ und den Parametern in einem hinreichend kleinen Intervall. Es gibt nur zwei verschiedene Fälle:

- (1) Die Struktur enthält einen singulären Punkt, bei dem die Ableitungen verschwinden oder proportional werden. $|F_{\text{ber}}|$ legt auch an diesem Punkt die Parameter eindeutig fest, das Minimum von R^* ist also eindeutig bestimmt.
- (2) Die Struktur enthält einen singulären Bereich. Einige Parameter sind zuviel eingeführt worden, das Minimum von R^* ist nicht mehr punktförmig. (Bei einem überflüssigen Parameter entartet es zu einer Linie, etc.)

Analog zu den beiden Fällen hat man bei experimentellen Daten:

- (1) Das Minimum von R^* ist ein Intervall, das den singulären Punkt einschliesst. Es entsteht durch die Ungenauigkeit der Messwerte. Somit kann man in der Umgebung des singulären Punktes die Parameter nicht mehr festlegen wie im regulären Bereich.
- (2) Das Minimum von R^* ist eine flache Mulde. Diese entsteht dadurch, dass der verwendete Datensatz zwar zahlenmässig, aber nicht dem physikalischen Gehalt nach für die Verfeinerung ausreicht. Das Problem ist in einem grösseren Bereich sehr schlecht konditioniert, und die Struktur bleibt weitgehend unbestimmt. (In der Praxis ist der Fall der überflüssigen Parameter trivial.)

Bei singulären Punkten ist also eine Verfeinerung grundsätzlich möglich, bei schlecht konditionierten (singulären) Bereichen nicht. Da das LS-Verfahren bei singulären Stellen nicht anwendbar ist, kommen nur andere Methoden in Frage. Eine mögliche Art der Untersuchung ist das 'trial and error'-Verfahren. Auch die Benutzung eines Diagonalprogramms empfiehlt sich, wenn bei singulären Punkten die Ableitungen nicht verschwinden, sondern proportional werden. Denn mit ihm wird jeder Parameter für sich behandelt (die Korrelation Null gesetzt), und es gibt rechnerisch immer eindeutige Lösungen, deren physikalische Gültigkeit man am Verlauf des Strukturminimums untersuchen muss. Das Gleiche gilt für eine Verfeinerung mittels einer Differenzsynthese. In der Umgebung der singulären Stelle ändert sich $|F_{\text{ber}}|$ fast gar nicht und somit

auch nicht das Bild der Synthese. Der kritische Bereich muss also auch hier abgetastet werden.

Verschiedene Fälle von Korrelation und Überbestimmung

In diesem Abschnitt sollen einige in der Praxis auftretende Fälle von Korrelation und Überbestimmung besprochen werden. Der Fall (a) ist ein Beispiel für eine schlechte Kondition der Matrix (bei guter Kondition der Freiheitsgrade), die durch die Wahl des Parametersatzes entsteht. Bei (b) legen die Werte der Parameter die Kondition der Freiheitsgrade fest. Bei (c), (d), und (e) entsteht Überbestimmung durch einen unvollständigen Datensatz. (f) zeigt eine schlechte Kondition der Matrix, bedingt durch eine schlechte Kondition der Freiheitsgrade. (g) ist ein noch nicht ganz geklärter Sonderfall.

(a) *Hohe Korrelation von Parametern bei guter Kondition der strukturellen Freiheitsgrade* tritt häufig bei der Verfeinerung von Molekülparametern auf (Scheringer, 1965). Beim Diphenylmolekül z.B. kann man das ganze Molekül um seine lange Achse in der Zelle und den zweiten Benzolring gegen den ersten um dieselbe Achse drehen. Die beiden Rotationsparameter sind also hoch korreliert. Man kann aber auch die beiden Benzolringe getrennt verfeinern, diese sind dann – grundsätzlich – gar nicht korreliert. Eine Verfeinerung für beide Fälle wurde mit einer hypothetischen Struktur des Moleküls gerechnet, die Messwerte wurden dabei mit Fehlern von $0.1|F|$ angesetzt. In der Folge mehrerer Zyklen findet man für die Molekülparameter c_{ik} -Werte von 0.65 bis 0.90, Konditionswerte von 0.16 bis 0.04 und Standardabweichungen für die beiden Drehwinkel am Ende der Verfeinerung ($R=0.09$) von 0.6 und 1.0 Grad. Bei den getrennten Benzolringen waren die c_{ik} -Werte 0.00 bis 0.58, die Konditionswerte 0.76 bis 0.25 und die Standardabweichungen beide 0.6 Grad. Die verschiedenen Werte der Standardabweichungen folgen auch aus Gleichung (16) (beide Parametersätze haben die gleiche Determinante D , $R=1$ und verschiedene c_{ik}). Die Matrizen für die beiden Parametersätze sind kongruent, aber nicht ähnlich. Die Verfeinerung geht trotzdem in beiden Fällen mit gleichem Tempo voran und führt zum gleichen Ergebnis. Der Grund dafür ist, dass die beiden Parametersätze durch eine im ganzen Definitionsbereich konstante lineare Transformation ineinander überführt werden können. Sie repräsentieren also die gleichen Freiheitsgrade und bewegen die Benzolringe in der gleichen Weise in der Zelle. Die hoch korrelierte Beschreibung würde man bei diesem Beispiel nicht wählen, sie ist aber im allgemeinen die einfachere mathematische Formulierung für die Verfeinerung von Molekülparametern.

(b) *Verfeinerung von Gruppenparametern* (Scheringer, 1963). Schlechte Kondition der Freiheitsgrade kann bei Gruppenparametern auftreten durch die Festlegung der Werte der Eulerschen Winkel für einen gegebenen

Strukturvorschlag. Beim Winkelbetrag $|\theta|=90^\circ$ fallen die Drehachsen der beiden anderen Winkelparameter φ und ϱ – zusammen, so dass zur Beschreibung des Problems ein Freiheitsgrad fehlt und ein Parameter zuviel mitgeführt wird. Für $|\theta|\rightarrow 90^\circ$ schrumpft ein Freiheitsgrad. Dies führt zu hoher Korrelation zwischen φ und ϱ und damit zu einer schlechten Kondition der Matrix. Sie ist etwa $\cos^2 \theta$, wie sich aus Tabelle 1 und den Gleichungen (4) und (5) bei Scheringer (1963) herleiten lässt. Die günstigste Aufstellung des gruppen-eigenen Koordinatensystems ist $\theta=0^\circ$ ($\cos^2 \theta=1$), dann stehen die drei Drehachsen senkrecht aufeinander. Für $|\theta|\leq 60^\circ$ ist die Kondition ≥ 0.25 , also in jedem Fall noch gut genug. Man muss also bei Verfeinerungen darauf achten, dass mit der Veränderung des Strukturvorschlags $|\theta|>60^\circ$ nicht angenommen werden kann. Bei einem für $\theta=80^\circ$ mit einer schlechten Struktur ($R=0.43$) angesetzten Beispiel 'sprangen' φ und ϱ mit Änderungen von über 20 Grad. Der c_{ik} -Wert war 0.96, der Konditionswert 0.02.

Auch die Festlegung des Ursprungs der starren Gruppe beeinflusst die Kondition der Freiheitsgrade. Liegt der Ursprung am Rande oder ausserhalb der Gruppe, so schrumpfen (vor allem bei grossen Gruppen) entsprechende Rotations- und Translationsfreiheitsgrade. Das führt zu hoher Korrelation zwischen den zugehörigen Parametern. Es empfiehlt sich daher, den Ursprung möglichst in das Zentrum der Gruppe zu legen.

(c) *Ein ungenügender Datensatz* führt gewöhnlich zu schlecht konditionierten (singulären) Bereichen. Als Beispiel erwähnt Geller (1961) die Grossularitstruktur (Abrahams & Geller, 1958), bei deren Verfeinerung Überbestimmung in den Temperaturfaktoren von zwei Metallatomen auftritt, die durch Ergänzung der Daten entsprechend aufgehoben werden konnte.* Die Struktur ist kürzlich von Prandl (1964) mit einem ausreichenden Datensatz vollständig verfeinert worden. Eigene Erfahrungen zeigen, dass bei einem unvollständigen Satz von gleichmässig im reziproken Raum verteilten (dreidimensionalen) Daten bei der Verfeinerung von Lageparametern die Matrix in einem grösseren Bereich nahezu singulär werden kann, obwohl das Verhältnis der Zahl der Messwerte zur Zahl der Parameter noch günstig erscheint (z.B. 70:17; Scheringer, 1963).

(d) *Bei Projektionen kann in der Nähe von speziellen Lagen* Überbestimmung durch Überlappung entstehen. In speziellen Lagen verschwinden die Ableitungen nach den Lageparametern, die spezielle Lage bedeutet also einen singulären Punkt von der Form eines Cosinus-Extremums. Je höher die Messwerte indiziert sind,

* Bei Temperaturfaktoren kann es nur schlecht konditionierte (singuläre) Bereiche, niemals singuläre Punkte geben. Denn die Ableitungen sind weder Null noch proportional zueinander wegen der verschiedenen geometrischen Struktur-faktorbeiträge der einzelnen Atome.

desto mehr weichen ihre Ableitungen in der Nähe der speziellen Lage von Null ab, umso besser wird also die Kondition der Matrix und umso näher kann die Verfeinerung an die spezielle Lage herangetrieben werden. Jeder experimentelle Datensatz ist in dieser Hinsicht unvollständig oder zu ungenau. Bei Verfeinerungen wurde beobachtet, dass in der Nähe der speziellen Lage die Parameter 'springen'. Bei dreidimensionalen Daten tritt diese Art der Überbestimmung nicht auf.

(e) *Die Struktur des tetragonalen BaTiO₃* (Evans, 1961). Parameter sind hier drei z-Koordinaten und neun anisotrope Temperaturfaktoren; die 83 sehr genau vermessenen, zur Verfeinerung benutzten $h0l$ -Reflexe sollten zur Bestimmung der Parameter ausreichen. Hohe Korrelation besteht zwischen den z-Parametern und den Temperaturfaktoren und zwischen den Temperaturfaktoren untereinander (siehe auch Geller, 1961). In gewissen Bereichen bleiben die Parameter unbestimmt, und die R -Werte sind für mehrere Sätze von Parametern gleich (z.B. für einen z-Bereich von etwa 0.4 Å des einen Sauerstoffatoms). Bessere Ergebnisse, aber auch keine vollständige Aufhebung der Überbestimmung konnten Danner, Frazer & Pepinsky (1960) mit Neutronenbeugung erzielen, aber auch sie benutzten zunächst nur $h0l$ -Reflexe. Somit bleibt die Frage offen, ob die Struktur an sich nicht verfeinert werden kann oder ob sie bei Verwendung von gleich guten dreidimensionalen Daten doch noch genauer bestimmbar und die Überbestimmung wie unter (c) zu erklären ist.

(f) *Die gleichzeitige Verfeinerung verschiedener Parametersorten* bedeutet eine schlechte Kondition der Freiheitsgrade und damit eine schlechte Kondition der Matrix. Diese ist bei Lageparametern leichter und schwerer Atome mit den Elektronenzahlen Z_l und Z_s , etwa Z_l^2/Z_s^2 . Brom- und Kohlenstoffatome z.B. ergeben schon einen Konditionswert von 0.03. Für isotrope Temperaturfaktoren findet man bei normalen Strukturen numerische Werte der Standardabweichungen, die etwa 10–25mal so gross sind wie die Werte der Standardabweichungen der zugehörigen Lageparameter; dem entsprechen Konditionswerte von 0.0100 bis 0.0016. Man beobachtet vielfach, dass bei schlechten Strukturvorschlägen die feinen Parameter eines Problems (Lageparameter leichter Atome, Temperaturfaktoren) 'springen', auch wenn man ein Programm benutzt, mit dem die volle Matrix berechnet wird. Dies erklärt sich durch die schlechte Kondition der Matrix: In den Determinanten in (13) kann nämlich die Spalte der s_k etwa so gross sein wie die Spalte eines feinen Parameters in D und zugleich wesentlich kleiner als die Spalten der groben Parameter. Fehlerabschätzungen auf der Basis der Matrix sind vernünftig, weil die schlechte Kondition nicht auf einen Punkt im Parameterraum beschränkt ist und weil sich die verschiedenen grossen numerischen Werte auf physikalisch verschiedene Grössen beziehen.

(g) Die Struktur enthält eine nichtkristallographische Symmetrie. Als Beispiele sind die Strukturen von Guanidinsulfat-Hexahydrat (Geller & Booth, 1959) und von Zinnfluorid (Bergerhoff, 1962) zu nennen. Beide Strukturen enthalten eine ausgezeichnete Lage mit gewisser Symmetrie, es handelt sich also höchstens um einen singulären Punkt. Beide Autoren berichten über Schwierigkeiten bei der Verfeinerung. (Bergerhoff, 1963.) Die ausgezeichnete Lage bedeutet jedoch nicht im strengen Sinne Singularität, d.h., aus den Strukturfaktorfunktionen folgt nicht, dass die Ableitungen in der ausgezeichneten Lage verschwinden oder für zwei Parameter proportional werden (die Symmetrie der ausgezeichneten Lage ist nämlich nicht kristallographisch). Die schlechte Kondition des Problems muss also einen anderen – nicht direkt einsehbaren Grund haben oder auf zufällige Weise entstanden sein*.

Die Beurteilung überbestimmter Probleme in der Praxis

In diesem Abschnitt wird auf die Fragen eingegangen, wie man eine mögliche Überbestimmung erkennt, wie man die betroffenen Parameter herausfindet, und wo die möglichen Ursachen für die Überbestimmung zu suchen sind.

In gravierenden Fällen hat man eine deutliche Anzeige im 'Springen' der kritischen Parameter. Wenn die Parameter nicht 'springen' und die Verfeinerung bis zum Strukturminimum durchgeführt werden kann, erkennt man die Überbestimmung an der absoluten Grösse der berechneten Standardabweichungen. Im Falle hoher Korrelation zeigt auch die Korrelationsmatrix die kritischen Parameter an. Bei Korrelation zwischen Parametern gleicher Sorte sollte zur Abschätzung des Grades von Überbestimmung die Summe der beiden inversen Diagonalelemente benutzt werden: $\sigma_{i,k} = \sigma \sqrt{b_{ii} + b_{kk}}$. Wenn die Parameter nicht 'springen' und man das Strukturminimum noch nicht erreicht hat, kann man auf Überbestimmung nur aus der Kondition der Matrix schliessen. Den Einfluss der kritischen Parameter erkennt man in ausreichender Näherung aus dem Verhältnis der entsprechenden Diagonalelemente

* Geller (1961) sieht als Grund an, dass die Stickstoffatome nahezu in einer nichtkristallographisch symmetrischen Lage sind, dass sich viele kristallographisch nicht gleichwertige Pattersonvektoren überlagern und 'that derivatives of the structure amplitudes with respect to the nitrogen positional parameters will have closely related values.' Die Struktur ist kürzlich von Lingafelter, Stewart & Orioli (1964) weitgehend verfeinert worden.

Beim Zinnfluorid sind die Zinnatome in spezieller und allgemeiner Lage. Die Atome in allgemeiner Lage nehmen nahezu ausgezeichnete Werte mit nichtkristallographischer Symmetrie an. Verfeinert wurden nur die x - und z -Parameter mit $h0l$ -Messwerten. Diese sind für $l=4n$ sehr gross und für $l=4n+2$ sehr klein. In der ausgezeichneten Lage verschwinden die Ableitungen der starken Reflexe nach den x - und z -Parametern des Zinns, die der schwachen Reflexe alternieren im Vorzeichen.

oder aus der Korrelationsmatrix nach Gleichung (6c). Die Kondition sollte nicht um mehr als 10^{-2} schlechter sein als die Kondition der Matrix mit einem vollständigen Datensatz. Zu deren Bestimmung kann man jeden beliebigen vollständigen Satz von Messwerten benutzen, da das Messergebnis selbst nicht in die Matrix eingeht. Ob der Datensatz vollständig ist, kann man mit Hilfe des Auflösungsvermögens beurteilen, das eine (mit richtigen Amplituden und Phasen) gerechnete Fouriersynthese haben würde: Man sollte die Details der Elektronendichte erkennen können, für die man Parameter angesetzt hat. Bei Lageparametern einzelner Atome kann man die Kondition auch dadurch ermitteln, dass man in guter Näherung auf unendlich viele Messwerte extrapoliert: Die Matrix (3×3 -Blockdiagonale) enthält dann nur noch die Metrik der Zelle und die Grösse der Atome (Quadrat der Elektronenzahl).

Hat man bei einem Problem Überbestimmung festgestellt, so lassen sich ihre Ursachen und die Möglichkeiten, sie zu beseitigen, im allgemeinen folgendermassen bestimmen: Wenn Parameter bei schlechten Strukturvorschlägen 'springen' und bei guten nicht mehr, ist in der Regel die Matrix durch die Verfeinerung verschiedener Parametersorten schlecht konditioniert und bleibt es auch im ganzen Parameterbereich. Es empfiehlt sich, zuerst die groben Parameter eines Problems zu verfeinern und erst in ihrem Strukturminimum mit der Verfeinerung der feinen Parameter zu beginnen. (Hält man dabei die groben fest, so wird die Matrix auch noch gut konditioniert.) Man vermeidet so das 'Springen' der feinen Parameter am Anfang der Verfeinerung. Wenn das 'Springen' auch bei einem guten Strukturvorschlag nicht aufhört, reichen die Daten nach Genauigkeit oder Umfang nicht aus, um alle Parameter einwandfrei zu bestimmen. (Bei der Verfeinerung von Gruppenparametern kann auch schlechte Kondition der Freiheitsgrade die Ursache sein.) Wenn die Parameter nicht 'springen' und die Standardabweichungen im Strukturminimum gross bleiben, gilt das Gleiche. Zur Aufhebung der Überbestimmung muss man also seinen Datensatz verbessern oder einige Parameter aus der Verfeinerung herausnehmen. (Bei Gruppenparametern ist das gruppeneigene Koordinatensystem anders zu wählen.) Wenn im allgemeinen die Verfeinerung normal bleibt und einige Parameter plötzlich 'springen', liegt gewöhnlich ein singulärer Punkt vor, dessen physikalische Ursache gesucht werden muss. In der Nähe dieses Punktes kann man nicht verfeinern, wenn man nicht andere Methoden einsetzt.

Wenn Überbestimmung vorliegt, ist der Fehlerbereich aus dem Verlauf des Strukturminimums zu ermitteln und nicht auf die übliche Art mit Hilfe der LS-Matrix zu berechnen. Benutzt man sie jedoch, so sollte ihre Kondition nicht um mehr als 10^{-2} schlechter sein als im Normalfall (die entsprechenden Achsen des Konfidenzellipsoids sind dann bereits 10mal so lang wie im Normalfall).

Für die numerisch richtige Durchführung der Matrixinversion (Vermeiden von Abrundungsfehlern) ist

die Stellenzahl ausschlaggebend, welche die benutzte Rechenmaschine mitführt. Für die IBM 7090 (8 Stellen bei einfacher Genauigkeit) ergibt sich als zulässige Kondition 10^{-4} bei Matrizen vom Grade 2. Konditionswerte von 10^{-3} bzw. 10^{-2} für Matrizen vom Grade 10 bzw. 100 sind nur Mutmassungen. (Statistische Unterlagen für eine genauere Abschätzung sind an den deutschen Rechenzentren bisher noch nicht erhältlich.) Eine gewisse Sicherung gegen Abrundungsfehler bei der Matrixinversion hat man durch das 'Springen' der Parameter. Denn das 'Springen' wird häufig die Verfeinerung zum Stillstand bringen, ehe die begrenzte Stellenzahl der Maschine die Ergebnisse verfälscht. Durch Abrundungsfehler sind also vor allem solche Probleme gefährdet, bei denen trotz schlechter Kondition der Matrix eine Verfeinerung grundsätzlich möglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich vielmals für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Sie wurde zum Teil im Organisch-Chemischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Dem Leiter des Institutes, Herrn Professor Dr R. Tschesche, danke ich für die grosszügige Gewährung der Arbeitsmöglichkeiten.

Acta Cryst. (1965). **19**, 513

Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen

VON C. SCHERINGER

Institut für Kristallographie der Technischen Hochschule, Aachen, Deutschland

(Eingegangen am 2. März 1964 und wiedereingereicht am 14. Januar 1965)

The theory of introducing knowledge of bond lengths and angles into least-squares refinement with structure factors is presented. Three different methods are described: the refinement of free molecular parameters (angles about axes of free rotation), the use of equations of constraint in order to reduce the system of the normal equations, and the use of equations of constraint in order to readjust already obtained least-squares or Fourier results. With the introduction of stereochemical knowledge the properties of convergence are improved, which is illustrated by the refinement of the structure of 1,3,5-triphenylbenzene determined by Farag.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit (Scheringer, 1963) ist gezeigt worden, wie sich Kenntnisse über den Aufbau starrer Atomgruppen für die LS-Verfeinerung* ausnutzen lassen. Die bei diesem Verfahren entstehenden Vorteile, die Erweiterung des Konvergenzbereiches, die Erhöhung der Konvergenzgeschwindigkeit und die Verkürzung der Rechenzeiten, sollten sich noch ver-

* In dieser Arbeit wird für 'Methode der kleinsten Quadrate' die Abkürzung 'LS' (least squares) verwendet.

Literatur

- ABRAHAMS, S. C. & GELLER, S. (1958). *Acta Cryst.* **11**, 437.
 BERGERHOFF, G. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 509.
 BERGERHOFF, G. (1963). Bonn. Private Mitteilung.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1959a). *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II, p. 88.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1959b). *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. II, p. 330.
 DANNER, H. R., FRAZER, B. C. & PEPINSKY, R. (1960). *Acta Cryst.* **13**, 1089.
 EVANS, H. T. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1019.
 GELLER, S. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1026.
 GELLER, S. & BOOTH, D. P. (1959). *Z. Kristallogr.* **111**, 117.
 KOWALEWSKI, G. (1909). *Einführung in die Determinantentheorie*, S. 83. Leipzig.
 LINGAFELTER, E. C., STEWART, M. J. & ORIOLI, P. L. (1964). *Ann. Meeting Amer. Cryst. Assoc.* S. 102.
 LINNIK, J. W. (1961). *Methode der kleinsten Quadrate in moderner Darstellung*. Berlin.
 PRANDL, W. (1964). München. Private Mitteilung.
 SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546.
 SCHERINGER, C. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 513.
 WEBER, H. (1912). *Lehrbuch der Algebra*, S. 143. Braunschweig.
 ZURMÜHL, R. (1964). *Matrizen und ihre technischen Anwendungen*, S. 202 und 212. Berlin, Göttingen, Heidelberg.

grössern, wenn man noch weitere Kenntnisse über den Aufbau von Molekülen zur Verringerung der Zahl der Parameter des Strukturproblems verwenden kann. (Die Verbesserung der Konvergenzeigenschaften durch die Reduktion der Parameter wird auch dadurch nahegelegt, dass der dem LS-Verfahren zugrunde liegende lineare Taylor-Ansatz mit weniger (und anderen), zur Beschreibung der Struktur ausreichenden Parametern in einem grösseren Bereich möglicher Strukturvorschläge noch gut genug ist.)

Bei organischen Strukturen kennt man häufig nicht nur den Aufbau einzelner starrer Atomgruppen, son-