

Erfahrungen zur numerischen Stabilität der Zentrifugalanalyse

VOLKER TYPKE

Abteilung Physikalische Chemie der Universität Ulm

(Z. Naturforsch. 26 a, 1775—1777 [1971]; eingegangen am 7. Juli 1971)

The numerical properties of 2 equivalent formulas for centrifugal distortion analysis are discussed. The numerical results for 1-Chlor-3-Fluor-Propin and Dimethylsulfoxide show that the alternative formula to Watson's commonly used formula is numerically more stable by several orders of magnitude.

In den letzten Jahren wurde auf der Grundlage der Theorie von WATSON¹ für eine größere Zahl von Molekülen eine Zentrifugalanalyse (ZFA) durchgeführt. Insbesondere haben MARSTOKK und MØLLENDAL² kürzlich über ihre Erfahrungen bei der ZFA von 25 Molekülen berichtet. Unter anderem berichten sie dabei auch von hohen Werten unter den Nichtdiagonalelementen der Korrelationsmatrix und von besonders schlecht konditionierten Normalgleichungssystemen in der Nähe der symmetrischen Grenzfälle. Dies steht in Übereinstimmung mit den Erfahrungen in unserer Abteilung. Bei den Rechnungen zu 1-Chlor-3-Fluor-Propin-1 (1C3FP) ($\kappa \approx -0.996$)³ zeigte es sich jedoch, daß diese numerischen Schwierigkeiten sehr weitgehend aus dem Weg geräumt werden können durch Verwendung einer Energieformel, die zu der üblicherweise verwendeten zwar mathematisch, aber nicht numerisch äquivalent ist. Dies Ergebnis wurde auch am Beispiel von Dimethylsulfoxid (DMSO) ($\kappa \approx +0.911$)⁴⁻⁶ und einigen anderen Molekülen überprüft. In allen Fällen ergibt sich eine Verbesserung der numerischen Stabilität um mehrere Größenordnungen.

Im allgemeinen wird der ZFA die von Watson angegebene Formel zugrunde gelegt:

$$W = W_0 - J^2(J+1)^2 d_J - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle d_{JK} - \langle P_z^4 \rangle d_K - W_0 J(J+1) d_{WJ} - W_0 \langle P_z^2 \rangle d_{WK}. \quad (1)$$

Dazu äquivalent ist die folgende Energieformel:

$$W = W_0 - J^2(J+1)^2 d_J - J(J+1) \langle P_z^2 \rangle d_{JK} - \langle P_z^4 \rangle d_K - 2 \delta_J J(J+1) (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle) - 2 \delta_K [\langle P_z^2 \rangle (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle)] + (1 \pm \kappa) (\kappa \mp 3) G. \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Phys. V. TYPKE, Abt. für Physikalische Chemie der Universität Ulm, Zentrum Chemie-Physik-Mathematik, D-7500 Karlsruhe 21, Hertzstraße 16, Bau 35 II.

¹ J. K. G. WATSON, J. Chem. Phys. 46, 1935 [1967].

² K.-M. MARSTOKK u. H. MØLLENDAL, J. Mol. Struct. 8, 234 [1971].

Tab. 1. Ergebnisse der ZFA nach (1) für 1C3FP (I^r-Darstellung) und DMSO (III^r-Darstellung). In Klammern stehen die Standardfehler in Einheiten der letzten angegebenen Stelle. *D* Determinante, *R* Redheffer-Fehler, *K* Konditionszahl, *N* Anzahl der zur ZFA verwendeten Linien, σ Standardabweichung der Frequenzen.

	1C3FP	DMSO
$(A+C)/2$ [GHz]	15.1582232 (34)	5.627634 (15)
$(A-C)/2$ [GHz]	13.8879843 (33)	1.4088571 (35)
κ	-0.99654065 (18)	+0.91088032 (62)
d_J [kHz]	-2.1094 (79)	44.40 (75)
d_{JK} [kHz]	-755. (62)	10581.1 (45)
d_K [kHz]	-12527. (1340)	-4184.5 (18)
d_{WJ} $\cdot 10^6$	1.7621 (54)	-5.353 (16)
d_{WK} $\cdot 10^6$	528. (48)	-1521.14 (65)
σ [kHz]	27	103
Varianz	7.069-10	1.044-8
Norm	4.223+1	2.576+1
<i>D</i>	1.360-18	1.500-9
<i>R</i>	1.311+5	7.737-5
<i>K</i>	4.932+9	9.684+5
<i>N</i>	73	100

Dabei gilt im letzten Term das obere Vorzeichen für I^r-Darstellung, das untere Vorzeichen für III^r-Darstellung. Formel (2) folgt unmittelbar aus Watsons Formel (55), wenn man die von RUDOLPH⁷ angegebenen Beziehungen für $\langle (P_x^2 - P_y^2) P_z^2 + P_z^2 (P_x^2 - P_y^2) \rangle$ einsetzt. $G = \langle P_b^4 \rangle - \langle P_b^2 \rangle^2$ hat die von Rudolph angegebene Bedeutung, die Δ -Konstanten sind bei Watson definiert. Man kann (2) auch direkt aus (1) erhalten, wenn man in den Termen mit d_{WJ} und d_{WK} W_0 aufspaltet:

$$W_0 = \frac{1}{2} (X+Y) J(J+1) + (Z - \frac{1}{2} (X+Y)) E(b),$$

$$E(b) \equiv E(b_p) = \langle P_z^2 \rangle - b_p (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle)$$

für I^r-Darstellung, (3)

$$E(b) \equiv E(b_0) = \langle P_z^2 \rangle + b_0 (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle)$$

für III^r-Darstellung;

b_p und b_0 sind die Wangschen Asymmetrieparameter. Durch Zusammenfassung nach gleichen Basisfunktionen und Beachtung des Unterschiedes $\langle P_z^4 \rangle - \langle P_z^2 \rangle^2$ erhält man (2).

Beim Vergleich von (1) und (2) erkennt man zunächst, daß (1) einen geringeren Rechenaufwand erfordert: im wesentlichen muß nur W_0 , $\langle P_z^2 \rangle$ und $\langle P_z^4 \rangle$ berechnet werden. Für diese Größen liegen ausreichend Tabellen vor, so daß man (1) für Handrechnungen und Vorwärtsrechnungen benutzen wird. Falls jedoch eine Rechenanlage zur Verfügung steht, rechtfertigt die erheblich größere numerische Stabilität der Rechnung

³ H. D. KAMPHUSMANN, Dissertation, Ulm 1970. — H. D. KAMPHUSMANN u. W. ZEIL, unveröffentlicht.

⁴ H. DREIZLER u. G. DENDL, Z. Naturforsch. 20 a, 30 [1965].

⁵ H. DREIZLER, Z. Naturforsch. 21 a, 1719 [1966].

⁶ V. TYPKE, Z. Naturforsch. 26 a, 175 [1971].

⁷ H. D. RUDOLPH, Z. Naturforsch. 21 a, 1720 [1966].

Tab. 2. Ergebnisse der ZFA nach (2) für 1C3FP und DMSO. Vgl. Tab. 1.

	1C3FP		DMSO	
$(A+C)/2$ [GHz]	15.1582232	(34)	5.627634	(15)
$(A-C)/2$ [GHz]	13.8879843	(33)	1.4088571	(35)
κ	-0.99654065	(18)	+0.91088033	(62)
Δ_J [kHz]	0.1712	(17)	7.07	(74)
Δ_{JK} [kHz]	-23.177	(71)	-12.075	(27)
Δ_K [kHz]	2125.1	(28)	6.14	(29)
δ_J [kHz]	0.021164	(64)	-0.16801	(50)
δ_K [kHz]	6.34	(58)	-47.747	(20)
σ [kHz]	27		103	
Varianz	7.069-10		1.043-8	
Norm	3.379+1		1.729+1	
D	2.100-12		4.400-4	
R	5.228-4		8.539-14	
K	8.913+4		9.702+1	
N	73		100	

nach (2) den größeren Rechenaufwand. Bei Verwendung geeigneter Diagonalisierungsverfahren (QL-Algorithmus⁸) bleibt die Rechenzeit klein. So erforderte die ZFA für 1C3FP mit 73 Übergängen, $J_{\max} = 30$ und 2 Iterationen, wobei alle Matrizen insgesamt dreimal diagonalisiert wurden, auf der Univac 1108 unter Ausnutzung der maximalen relativen Maschinengenauigkeit von $\sim 10^{-17}$ eine Rechenzeit von 54 sec. Formel (2) erleichtert auch den Übergang zum symmetrischen Grenzfall: in der Symmetrischen-Kreisel-Basis ψ_{JKM}^{\times} verschwinden dann die Koeffizienten von δ_J und δ_K .

Vergleicht man nun die Ergebnisse der ZFA nach (1) und (2), so zeigen insbesondere die Werte der Determinante D des Normalgleichungssystems, der Konditionszahl K und des REDHEFFER-Fehlers R ^{4,9} die bedeutend größere Stabilität der Analyse nach (2). Insbesondere für 1C3FP verbessert sich der Wert von D um 6 Größenordnungen und der Wert von R um 9 Größenordnungen! Im Falle von DMSO verbessern sich die entsprechenden Werte um etwa 5 bzw. 7 Größenordnungen; diese Größenordnung wurde auch bei den anderen Molekülen beobachtet. Besonders deutlich ist im Falle von 1C3FP auch die Verbesserung der Korrelationsmatrix: von den 6 Nichtdiagonalelementen mit einem Wert ≈ 1 für die ZFA nach (1) bleibt nur noch ein Element übrig. Auch bei DMSO ist die Verbesserung eindeutig. In 2 Fällen blieben jedoch die hohen Korrelationen erhalten, obwohl sich die Werte von D und R in derselben Weise verbesserten wie bei DMSO. Dies ist offenbar eine Folge der verwendeten Linienauswahl. Man kann daraus schließen, daß die ZFA nach (2) die in einer vorgegebenen Linienauswahl enthaltene Information besser ausschöpft als nach (1); falls jedoch die Linienauswahl nicht genügend Information über alle Parameter enthält, bleiben auch weiterhin hohe Korrelationen.

⁸ H. BOWDLER, R. S. MARTIN, C. REINSCH u. J. H. WILKINSON, Num. Math. 11, 293 [1968].

Tab. 3. a) Korrelationsmatrix für die ZFA nach (1) für 1C3FP. b) Korrelationsmatrix für die ZFA nach (2) für 1C3FP.

										a)
1.000										
0.945	1.000									
-0.032	0.281	1.000								
0.698	0.311	0.691	1.000							
0.021	-0.291	-0.998	-0.727	1.000						
0.021	-0.291	-0.998	-0.729	1.000	1.000					
-0.080	-0.253	-0.551	-0.981	0.594	0.595	1.000				
-0.021	0.292	0.998	0.729	-1.000	-1.000	-0.595	1.000			
1.000										b)
0.945	1.000									
-0.031	0.283	1.000								
0.130	0.405	0.948	1.000							
0.119	0.404	0.940	0.973	1.000						
0.213	-0.041	-0.832	-0.810	-0.877	1.000					
-0.081	-0.252	-0.539	-0.443	-0.499	0.491	1.000				
-0.020	0.293	0.998	0.942	0.936	-0.829	-0.584	1.000			

Tab. 4. a) Korrelationsmatrix für die ZFA nach (1) für DMSO. b) Korrelationsmatrix für die ZFA nach (2) für DMSO. c) Determinante, Konditionszahl, Redheffer-Fehler und Korrelationsmatrix für die ZFA nach (2) von DMSO in Ir-Darstellung.

										a)
1.000										
0.007	1.000									
-0.005	0.532	1.000								
0.890	0.136	0.190	1.000							
0.008	-0.013	0.262	0.070	1.000						
-0.009	-0.128	-0.342	-0.095	-0.987	1.000					
0.015	-0.208	-0.875	-0.158	-0.333	0.356	1.000				
-0.003	0.010	-0.271	-0.067	-1.000	0.987	0.344	1.000			
1.000										b)
0.007	1.000									
-0.005	0.531	1.000								
0.903	0.106	0.061	1.000							
0.033	-0.441	-0.369	0.035	1.000						
-0.038	-0.848	-0.469	-0.169	0.039	1.000					
0.015	-0.207	-0.874	-0.009	0.433	0.118	1.000				
-0.003	0.012	-0.261	-0.016	-0.102	0.062	0.334	1.000			
1.000										c)
0.017	1.000							D 4.919-11		
-0.036	-0.041	1.000						R 1.424-5		
0.908	-0.067	-0.022	1.000					K 4.936+6		
0.048	0.871	-0.216	-0.028	1.000						
-0.049	-0.859	0.226	0.026	-1.000	1.000					
0.045	0.893	-0.183	-0.032	0.998	-0.995	1.000				
-0.049	-0.859	0.225	0.026	-0.999	1.000	-0.995	1.000			

Sucht man nun nach dem Grund für die größere Stabilität der ZFA nach (2), so erkennt man leicht, daß dies eine Folge der Aufspaltung (3) ist. Man erhält z. B. für den Term mit d_{WJ} :

$$J(J+1)W_0 = \frac{X+Y}{2} J^2(J+1)^2 + \left(Z - \frac{X+Y}{2} \right) J(J+1) \langle P_z^2 \rangle + \frac{X-Y}{2} J(J+1) (\langle P_x^2 \rangle - \langle P_y^2 \rangle). \quad (4)$$

⁹ R. REDHEFFER, Quart. J. Appl. Math. 6, 342 [1948].

Besonders in der Nähe des symmetrischen Grenzfalles ist der 3. Term in (4) viel kleiner als die beiden anderen Terme. Numerisch gesehen erhält man daher bei der üblichen Bildung des Bedingungsgleichungssystems nahezu eine Linearkombination der zu d_J und d_{JK} gehörigen Anteile; dieser Effekt verstärkt sich noch durch die Bildung des Normalgleichungssystems. Damit ist im Normalgleichungssystem die Information über d_{WJ} , die wesentlich im 3. Term von (4) steckt, weitgehend im „Rauschen“ der letzten Stellen verschwunden; entsprechendes gilt für d_{WK} . Daraus erklären sich die ungünstigeren Werte von Determinante und Konditionszahl sowie die hohen Korrelationen bei der Verwendung von (1).

Abschließend sei noch auf zwei Punkte hingewiesen, die wesentlich zur Stabilität der numerischen Rechnung beitragen. Einmal ist es wichtig, in der dem jeweiligen

Molekül angepaßten Darstellung zu rechnen. Dies zeigt der Vergleich von Determinante, Redheffer-Fehler, Konditionszahl und Korrelationsmatrix im Falle von DMSO, einmal berechnet in I-Darstellung und einmal in III-Darstellung. Zu Vergleichszwecken lassen sich Rotationskonstanten und Zentrifugalparameter in jede andere Darstellung umrechnen⁶. Zum anderen hat LEES¹⁰ auf die Wichtigkeit hingewiesen, den Unbekannten im Normalgleichungssystem gleiches Gewicht zu geben. Es läßt sich zeigen, daß mit diesem „Scaling“ eine Optimierung der Konditionszahl des Normalgleichungssystems verbunden ist. So verbessert sich z. B. bei 1C3FP die Konditionszahl bei der ZFA nach (2) von etwa $2 \cdot 10^{11}$ auf etwa $9 \cdot 10^4$.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der Univac 1108 des Rechenzentrums der Universität Karlsruhe durchgeführt.

¹⁰ R. M. LEES, J. Mol. Spectry. **33**, 124 [1970].