

Gergely József:

Elektron-diffrakciós mérési adatok kiértékelése legkisebb négyzetek módszerével

Bevezetés

A gőzfázisban jelen levő molekulák geometriai szerkezetének felderítésére az egyik legkorszerűbb és a MTA Kémiai-Szerkezeti Kutató Laboratóriumában az elmúlt két év során meghonosított eszköz az elektron-diffrakciós módszer. Ennek a módszernek a segítségével lehetőség van viszonylag nem bonyolult molekulák geometriai szerkezetének - a kötéstávolságoknak, a kötésszögeknek és a belső forgási formáknak - a meghatározására, valamint a molekula belső mozgásának - rezgési amplitudóknak, torziós amplitudóknak - a tanulmányozására is.

A geometriai paraméterek a diffrakciós képből előállított intenzitáseloszlás elemzésével határozhatók meg. Az intenzitáseloszlás Fourier-transzformáltjaként előállítható az ún. radiális eloszlás, mely az atommag-párok kölcsönös elhelyezkedési valószínűségét mutatja meg a molekulán belül és amelyen egyszerűbb esetben a molekulában előforduló atommagtávolságok közvetlenül leolvashatók.

A kiértékelés egyik módja a radiális eloszlási görbe vizsgálata. A kiértékelés másik módja a kísérletileg előállított intenzitáseloszlás és radiális eloszlás összehasonlítása az elméletileg feltételezett molekula-modellekre számított megfelelő eloszlásokkal. Ez az összehasonlítás történhet a próbák és hibák módszerével vagy pedig a legkisebb hibanégyzet összeg keresésével.

A kiértékelési munka során, elsősorban az elméleti görbék kiszámításánál és a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásánál szükség van a számológépek széleskörű alkalmazására.

As MTA Számítástechnikai Központjában számolásokat végeztünk a kísérleti intenzitás eloszlásgörbéket legkisebb hibanégyzettel megközelítő elméleti görbék meghatározására. A továbbiakban ismertetjük az alkalmazott numerikus módszert és a számolással kapcsolatban felmerült problémákat. Hasonló számolásokról ad részletes leírást az [1] dolgozat.

### Legkisebb négyzetek módszere

Tekintsük az

$$y = f(x, a_1, a_2, \dots, a_m) \quad /1/$$

függvénykapcsolatot, ahol  $a_1, a_2, \dots, a_m$  a függvény paraméterei.

Legyenek az  $x = x_1, x_2, \dots, x_n$  ( $n > m$ ) argumentumértékeknél az

$y_1, y_2, \dots, y_n$  mennyiségek adottak.

Képezzük az

$$S_p = \sum_{i=0}^n p_i [f(x_i, a_1, a_2, \dots, a_m) - y_i]^2 \quad /2/$$

összeget, ahol  $p_1, p_2, \dots, p_n$  adott pozitív számok, az  $x_1, x_2, \dots, x_n$  pontokhoz tartozó súlyok. A legkisebb négyzetek módszere azon  $a_1, a_2, \dots, a_m$  paraméterértékek megkeresését jelenti, amelyek mellett a /2/ összeg minimális lesz.

Tegyük fel, hogy  $f(x, a_1, a_2, \dots, a_m)$  a paraméterek folytonosan differenciálható függvénye. Ahhoz, hogy /2/ az  $a_1, a_2, \dots, a_m$  paraméterértékeknél szélsőértéket vegyen fel, teljesülni kell a

$$\frac{\partial S_p}{\partial a_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, m$$

egyenleteknek, azaz

$$\sum_{i=0}^n p_i [f(x_1, a_1, a_2, \dots, a_m) - y_i] \frac{\partial f(x_1, a_1, a_2, \dots, a_m)}{\partial a_k} = 0, \quad /3/$$

$$k = 1, 2, \dots, m.$$

Tegyük fel, hogy valamilyen módon ismerjük a paraméterek  $a_1^0, a_2^0, \dots, a_m^0$  közelítéseit és keressük az optimális paraméterértékeket

$$a_j = a_j^0 + \alpha_j, \quad j = 1, 2, \dots, m \quad /4/$$

alakban. Helyettesítsük /3/-ban az  $f(x_1, a_1, a_2, \dots, a_m)$  függvényértéket az elsőrendű tagokig felírt Taylor sorával

$$\sum_{i=0}^n p_i [f(x_1, a_1^0, \dots, a_m^0) - y_i + \sum_{j=1}^m \frac{\partial f(x_1, a_1^0, \dots, a_m^0)}{\partial a_j} \alpha_j] \quad /5/$$

$$\frac{\partial f(x_1, a_1, \dots, a_m)}{\partial a_k} = 0, \quad k = 1, 2, \dots, m.$$

Bevezetve a

$$c_i = y_i - f(x_1, a_1^0, \dots, a_m^0), \quad b_{ij} = \frac{\partial f(x_1, a_1^0, \dots, a_m^0)}{\partial a_j} \quad /6/$$

jelöléseket és feltételezve, hogy az  $\alpha_j, j = 1, 2, \dots, m$  korrekciók kicsik, /5/ és /6/-ból kapjuk

$$\sum_{j=1}^m \left( \sum_{i=0}^n p_i b_{ij} b_{ik} \right) \alpha_j = \sum_{i=0}^n p_i c_i b_{ik}, \quad /7/$$

$$k = 1, 2, \dots, m.$$

A /7/ lineáris egyenletrendszer mátrixa szimmetrikus, pozitív definit, így az  $\alpha_j$  korrekciók mindig meghatározhatók. A /7/-ből számolt  $\alpha_j$  korrekciókat /4/-be helyettesítve jutunk újabb közelítésekhez. Majd

a /6/, /7/ és /4/ iteratív alkalmazásával keressük a minimumot szolgáltató paraméterértékeket.

### Képletek felírása

Számolásainkban az elméleti görbét az

$$SM(s) = q \sum_{k=1}^K g_k e^{-\frac{l_k}{2}s^2} \frac{\sin sr_k}{r_k} \quad /8/$$

képlettel határoztuk meg, ahol  $q$  a kísérleti és elméletigörbék közötti arányossági tényező,  $r_k$  a molekulában levő atomok közti  $k$ -adik távolság,  $l_k$  az ehhez tartozó rezgési amplitudó,  $K$  pedig a különböző távolságok száma. (A szimmetrikus helyzetű távolságokat egyszer vesszük figyelembe.) Jelöljük továbbá  $N$ -el a molekulában levő atomok számát,  $Z_i$ -vel az  $i$ -edik atom rendszámát,  $n_k$ -val a  $k$ -adik távolság előfordulási számát és határozza meg a  $k$ -adik távolságot a  $k_1$  és  $k_2$ -ik atom, akkor a /8/-ban szereplő

$$g_k = \frac{n_k Z_{k_1} Z_{k_2}}{\sum_{i=1}^N (Z_i^2 + Z_i)} \quad /9/$$

Az  $r_k$  távolságok között a molekula geometriai szerkezete által meghatározott összefüggések állnak fenn. Bizonyos távolságok egymástól függetlenül megválaszthatók és meghatározzák a többi távolságot. Válasszuk meg az indexelést úgy, hogy a független távolságok

$r_1, r_2, \dots, r_{K_1}$ , az ezektől függők  $r_{K_1+1}, \dots, r_{K_1+K_2} = r_k$  legyenek.

A kísérleti görbe  $y_i$  értékeit az

$$s_i = s_{\min} + i \frac{s_{\max} - s_{\min}}{n}, \quad i=0, 1, \dots, n$$

helyen mért  $sM(s)$  mennyiségek szolgáltatják.

A /2/-ben szereplő  $p_i$  súlyokat a

$$p_i = s_i e^{-bs_i^2} \quad /10/$$

képlettel számoltuk, ahol  $b$  minden egyes feladathoz rögzített szám.

Számolásainkban az  $r_1, r_2, \dots, r_{K_1}$ ,  $l_1, l_2, \dots, l_K$  és a  $q$  mennyiségek paraméterekként szerepelnek, amelyekre jó kiindulási értékekkel rendelkezünk.

Differenciáljuk /8/-at ezen paraméterek szerint és számoljuk ki /6/-nak megfelelően a  $b_{ij}$  mennyiségeket:

$$b_{10} = \left. \frac{\partial sM(s)}{\partial q} \right|_{s=s_1} = \frac{s_1 M(s_1)}{q} \quad /11/$$

$$b_{1j} = \left. \frac{\partial sM(s)}{\partial l_j} \right|_{s=s_1} = -q \varepsilon_j l_j s_1^2 e^{-\frac{l_j^2}{2} s_1^2} \frac{\sin s_1 r_j}{r_j} \quad /12/$$

$$j = 1, 2, \dots, K,$$

míg  $j=1, 2, \dots, K_1$ -re az  $r_j$  szerinti deriváltakból kapjuk

$$b_{1, K+j} = \left. \frac{\partial sM(s)}{\partial r_j} \right|_{s=s_1} = q \varepsilon_j e^{-\frac{l_j^2}{2} s_1^2} \left( \frac{s_1 \cos s_1 r_j}{r_j} - \frac{\sin s_1 r_j}{r_j^2} \right)$$

/13/

$$+ q \sum_{k=K_1+1}^K \varepsilon_k e^{-\frac{l_k^2}{2} s_1^2} \left( \frac{s_1 \cos s_1 r_k}{r_k} - \frac{\sin s_1 r_k}{r_k^2} \right) \frac{\partial r_k}{\partial r_j}$$

/13/-ből látható, hogy a  $b_{ij}$  mennyiségek meghatározásához ki kell számolnunk a  $\frac{\partial r_k}{\partial r_j}$  deriváltakat, azaz képeznünk kell egy  $K_2=K-K_1$  sorból és  $K_1$  oszlopból álló

$$J = \left\{ \begin{array}{c} r_k \\ r_j \end{array} \right\}, \quad k=K_1+1, \dots, K, \quad j=1, 2, \dots, K_1 \quad /14/$$

mátrixot. Kevés atomot tartalmazó molekula esetén explicit képleteket lehet adni a  $J$  elemeinek kiszámítására. Azonban sok atomos bonyolult szerkezetű molekula esetén nagyon nehéz feladat a  $J$  mátrix meghatározása, és sok esetben ez a probléma korlátozza az ismertetett módszer használhatóságát. Jelen cikkünkben  $J$  számolásával nem foglalkozunk.

#### A számolás menete. Megjegyzések.

A kísérleti radiális eloszláson leolvasott értékekből és, ha szükséges, egyéb megfontolás alapján összeállítjuk a paraméterek kiindulási értékeit. A /6/, /8/, /11/, /12/ és /13/ képletekkel kiszámoljuk a  $c_i$  és  $b_{ij}$  mennyiségeket, majd a /7/-es egyenlet megoldásaként kapott korrekciókkal javítjuk a megfelelő paramétereket. Ezt iteratív módon addig folytatjuk, míg el nem érjük a kívánt pontosságot.

Mindenegyik lépésnél kiszámoljuk a /2/ összeget is. Az egymásutáni iterációknál számolt  $S_p$  összegek mutatják az iterációs eljárás konvergenciájának gyorsaságát. Megjegyezzük, hogy a /4/ képlet, helyett célszerűbb az  $a_j = a_j^0 + \beta \alpha_j$  képleteket használni, ahol  $0 < \beta \leq 1$  konvergencia faktor. Számolásaunkban általában a  $0.3 \leq \beta \leq 0.6$  értékkel dolgoztunk.

Az eredményül kapott paraméterértékek bizonyos hibával adják meg a paraméterek elméleti értékeit. A hiba nagyságát a kísérleti görbe mérési pontossága és véletlen hibái határozzák meg. Az  $a_j$  paraméter hibáját a

$$\Delta a_j = \left[ \frac{T_{jj} \left( \sum_{i=0}^n p_i \alpha_i^2 - \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^m t_{kl} \alpha_k \alpha_l \right)}{n-m} \right]^{\frac{1}{2}}$$

képlettel számoljuk, ahol

$$t_{kl} = \sum_{i=0}^n p_i b_{ik} b_{il}$$

$T_{jj}$  pedig a  $\{t_{kl}\}$  mátrix inverzének  $j$ -edik diagonális eleme.

Az ismerttetett módszer alkalmazása közben számolási problémák lépnek fel. Egyik ilyen probléma, hogy bizonyos  $l_j$  paraméterekhez tartozó /12/-vel számolandó  $b_{ij}$  mennyiségek nagyon kicsik lesznek. Ennek következtében a /7/ egyenletrendszer együtthatói közt nagy nagyságrendi különbségek adódnak és az egyenletrendszer megoldása pontatlaná válik. Ez a pontatlanság különösen a minimumhely közelében jelentkezik és bizonyos közelség elérése után elrontja az iteráció konvergenciáját.

A számolás szempontjából "rosszul viselkedő"  $l_j$  paraméterek olyan rezgési amplitudókhoz tartoznak, amelyek az elektron-diffrakciós módszerrel csak nagyon pontatlanul határozhatók meg. Ezeket más módszerek vagy irodalmi adatok felhasználásával ismerteknek tekintjük és ezen  $l_j$ -k szerint nem optimalizálunk.

A számolásokat az Ural-2 számítógépen végeztük. Ujabb nehézséget jelentett, hogy a számolás programja nem fér el a gép operatív memóriájában, ezért a számolás több program egymásutáni futtatásával lehetséges. A programokat Koszó Gábor készítette.

A számolást kontrollképpen elvégeztük az [1]-ben tárgyalt  $(CH_2)_3$  molekulára, majd az MTA Kémia-Szerkezeti Kutató Laboratórium megbízásából az általuk szolgáltatott adatok alapján az  $SO_2Cl_2$ ,  $SOCl_2$

molekulákra, továbbá folyamatban vannak a  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}$  molekulára vonatkozó számolások.

Irodalom:

- [1] Hedberg K., Iwasaki M., Fritsch F.N., Bastiansen O.: Least-Squares Refinement of Molecular Structures from Gaseous Electron-Diffraction Sector-Microphotometer Intensity Data, Acta Cryst. 17, 529-543, 1964. (Három egymásután közölt cikk.)

S u m m a r y

Least-squares calculations have been carried out in order to refine electron diffraction data collected for molecular structure studies. The paper describes the numerical method applied and the problems connected with the computation.

Р е з ю м е

В нашем институте были проведены расчёты для расшифровки газовых электроннографических данных методом наименьших квадратов. В статье описаны применённый вычислительный метод и возникающие проблемы, связанные с вычислениями.