晶体结构参数阻尼最小二乘精化法

王守道

徐森根

(中国科学院化学研究所)

(中国科学院上海生理研究所)

最小二乘法目前已成为使用最广泛的一种结构参数精化方法^[1-5]。作者用非线性问题的麦夸尔特解法改善了晶体结构参数最小二乘精化的计算过程。并按此编制了适用于国产电子计算机的全矩阵最小二乘精化程序(GCLS-013)(BCY语言, 013计算机)和方块对角矩阵最小二乘精化程序(GCLS-BLOCK)(ALGOL语言, TQ-16计算机), 作为晶体结构分析计算程序系统(GC-79)的一个组成部分。本文着重介绍计算方法。程序已另文发表^[6]。

一、晶体结构参数最小二乘精化原理

最小二乘法用于结构精化是通过使观测结构振幅与计算结构振幅的某种函数极小化来实现的。最一般使用的极小化函数是:

$$Q = \sum_{i=1}^N W_i (|F_o| - |F_c|)^2, \quad (1)$$

$|F_o| = |F_o(hkl)|$: 观察结构振幅; $|F_c| = |F_c(hkl)|$: 计算结构振幅; $W_i = W(hkl)$: 权函数; $i = 1, 2, \dots, N$: 相应于 (hkl) 的衍射点序数。

$$\text{令} \quad u_i = u_i^{(0)} + \Delta u_i, \quad (2)$$

u_i : 结构参数(包括原子座标参数、热参数和标度参数等); $u_i^{(0)}$: 模型结构参数的初值。

按照非线性函数 $|F_c|$ 的泰勒展开的线性近似形式进行结构参数最小二乘精化的一般方法, 可以得到如下矩阵形式的正规方程:

$$[a_{ij}] \cdot [\Delta u_j] = [a_{if}], \quad (3)$$

$$a_{ij} = \sum_{i=1}^N W_i \frac{\partial |F_c|^{(0)}}{\partial u_i} \cdot \frac{\partial |F_c|^{(0)}}{\partial u_j}, \quad (4)$$

$$a_{if} = \sum_{i=1}^N W_i \frac{\partial |F_c|^{(0)}}{\partial u_i} \cdot (|F_o| - |F_c|^{(0)}), \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad (5)$$

其中 $|F_c^{(0)}| = |F_c(u_1^{(0)}, u_2^{(0)}, \dots, u_n^{(0)})|$,

$$\frac{\partial |F_c|^{(0)}}{\partial u_i} = \frac{\partial |F_c|}{\partial u_i} \bigg|_{\substack{u_1=u_1^{(0)} \\ \vdots \\ u_n=u_n^{(0)}}}$$

当 $N > n$, 且 u_j 为独立参数时, 方程(3)有唯一解。

二、非线性结构参数的麦夸尔特解法

由于非线性函数 $|F_c(u_1, u_2, \dots, u_n)|$ 的泰勒展式的近似性质, 特别是当模型结构参数的

本文 1980 年 8 月 1 日收到。

初值偏离真值较大时,按(3)式用高斯-牛顿法求解 Δu_j 可能出现迭代过程“发散”。为此,本文采用麦夸尔特方法,以改善迭代过程“收敛”^[7,8]。令

$$Q_m \approx \sum_{i=1}^N W_i \left\{ (|F_o| - |F_c|^{(0)}) - \sum_{i=1}^n \frac{\partial |F_c|^{(0)}}{\partial u_i} \Delta u_i \right\}^2 + d \sum_{i=1}^n (\Delta u_i)^2, \quad (6)$$

求 Q_m 对 Δu_i 的偏导数,可导出与(3)式相应的正规方程:

$$([a_{ij}] + D_{diag}[d]) \cdot [\Delta u_j] = [a_{if}], \quad (7)$$

这就是(3)式的系数矩阵的对角线元素加上 d 。 d 称为阻尼因子。其数值可按如下步骤合理选取。

1. 将系数矩阵标准化。用 $S_{ij} = a_{ij}/(\sqrt{a_{ii}} \cdot \sqrt{a_{jj}})$ 代替原来的 a_{ij} , 用 $S_{if} = a_{if}/\sqrt{a_{ii}}$ 代替 a_{if} , 用 $\delta u_j = \sqrt{a_{jj}} \cdot \Delta u_j$ 代替 Δu_j 。则得

$$[S_{ij}] \cdot [\delta u_j] = [S_{if}], \quad (3')$$

这时,系数矩阵 $[S_{ij}]$ 的对角线元素都等于 1。

2. 在系数矩阵的对角线元素上加上一个阻尼因子 d 。这时,相应于(7)式的方程为

$$([S_{ij}] + D_{diag}[d]) \cdot [\delta u_j] = [S_{if}]. \quad (7')$$

3. 算出初值 $u_i^{(0)}$ 所对应的残差平方和 $Q^{(0)}$, 接着进行下一次迭代。可令

$$d = c^\alpha d^{(0)} \quad (\text{一般用 } d = 10^\alpha d^{(0)}, \text{ 当 } S_{ii} = 1 \text{ 时, 令 } d^{(0)} = 0.01),$$

$$\alpha = -1, 0, 1, 2, \dots,$$

这里 α 值尽可能取得小些,只需保证解出的 Δu_j (进而是 u_j) 对应的残差平方和 $Q < Q^{(0)}$ 即可。也就是说,先令 $d = 10^{-1} d^{(0)} = d^{(0)}/10$, 若 $Q < Q^{(0)}$ 成立,则这次迭代完成;否则,令 $d = 10^0 d^{(0)}$, 若 $Q < Q^{(0)}$, 则这次迭代完成;否则,令 $d = 10^1 d^{(0)}, \dots$ 。

4. 以 d 、 u_j 和 Q 的当前值代替 $d^{(0)}$ 、 $u_j^{(0)}$ 和 $Q^{(0)}$, 重复 3, 再作迭代,直至收敛。

相应于各种空间群,可对各种结构参数求得 $|F_c|$ 的偏导数,并由此求得 S_{ij} 和 S_{if} 。然后,可调用计算机的标准过程由正规方程(7')求解 δu_j , 并由 $\Delta u_j = \delta u_j / \sqrt{a_{jj}}$ 求得 Δu_j , 进而算出结构参数 u_j 。这种过程需反复迭代。每次迭代计算都以上次算得之参数值作为初值,一直精化到 Q 和偏离因子 R 都收敛为止。

在整个精化过程中,第一步精化全同热参数 B_o , 其中第一轮迭代运算赋给已知初值 $B_o^{(0)}$ (由 Welson 统计法求得)作为 B_o ; 第二步精化各向同性热参数 B_{or} , 其中第一轮迭代运算时,以第一步所求得之全同热参数 B_o 作为 B_{or} 的初值; 第三步精化各向异性热参数 $B_{ij(r)}$, 其中第一轮运算时,以第二步求得之各向同性热参数 B_{or} 作为 $B_{ij(r)}$ 之初值。

三、权函数 W_i 的形式

当模型结构的原子坐标误差较大时,选用合适的权函数往往成为精化能否成功的关键。最小二乘精化要求结构振幅的误差与精化参数的误差之间有近似的线性关系。在参数误差较大时,对低角度反射,线性假定保持得较好,这种反射有较大的可信度。对高角度反射,线性假定受到相当程度的破坏,可信度就较低。

因此,Agarwal^[9] 认为较好的加权方式是 $W(s) = |s|^{-b}$, 其中 $s = 2 \sin \theta / \lambda$ 。如果参数初值误差较大, b 可取 1 到 1.5。随着结构参数的不断精化, b 应当相应地逐渐减小。精化到最后时,参数值已非常接近真值,线性假定都能很好地满足,这时应取 $b = 0$ 。

本文把上述加权方式,与为了统一不同衍射强度误差的可信度而使用的权函数^[10]相结合,

得到如下形式的权函数:

$$W_i = \frac{1}{\sigma^2(|F_o|) \cdot |s|^b}, \quad (8)$$

$\sigma(|F_o|)$: $|F_o|$ 的标准偏差.

实际工作中可使用

$$W_i = \frac{4I}{\sigma^2(I) \cdot s^b}, \quad (9)$$

I 和 $\sigma(I)$: 四圆衍射仪输出之衍射强度和它的标准偏差. 使用上述权函数, 能增加最小二乘精化的收敛半径.

采用麦夸尔特方法有利于避免迭代过程“发散”; 而采用合适的权函数又扩大了向真值收敛的半径. 这就会有更大的保证使迭代过程向结构参数的真值收敛. 这样, 即使是结构测定的早期阶段所获得的比较粗糙的模型结构, 也能采用本文所叙述的最小二乘法进行精化而获得成功.

四、实 例

1. 野百合碱 ($C_{16}H_{23}NO_6$) 晶体, 属正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, 衍射点总数 $N = 1605$.

使用 (GC-79) 程序系统中的直接法多解程序 (GCMS), 获得模型结构的初值^[11]. $R = 0.235$.

用 (GCLS-013) 最小二乘程序, 在国产 013 计算机上进行结构参数的精化计算. 当用最后精化的结构参数对整个分子的全部原子进行 Fourier 综合时, 对 $I > 3\sigma$ 的 1227 个衍射点进行计算, 得到最终的 $R = 0.076$.

2. 1-乙烯基杂氮硅三环 ($C_8H_{15}NO_3Si$) 晶体, 属正交晶系, $P2_12_12_1$ 空间群, 衍射点总数 $N = 1082$.

使用 (GC-79) 程序系统中的 (GCMS) 多解程序获得模型结构的初值^[12]. $R = 0.229$. 然后用 (GC-79) 程序系统中的方块对角矩阵最小二乘程序 (GCLS-BLOCK), 在国产 TQ-16 型计算机上进行结构参数的精化计算. 最终的 $R = 0.082$.

致谢: 本工作承蒙北京大学数学系沈夔昌教授和中国科学院计算中心杨自强同志热心帮助, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] Hughes, E. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**(1941), 1737.
- [2] Friedlander, P. H., Love, W. & Sayre, D., *Acta Cryst.*, **8**(1955), 732.
- [3] 王廷俊、程虎, 物理学报, **21**(1965), 317.
- [4] Rollett, J. S., *Computing Methods in Crystallography*, Oxford, Pergamon, 1965.
- [5] Rollett, J. S., McKinlay, T. G. & Haigh, N. P. H., in *Crystallographic Computing Techniques* (Ed. Ahmed, F. R.), Munksaard, Copenhagen, 1976, 413.
- [6] 王守道、江建生, 化学通报, 1981, 4:12-14.
- [7] Marquardt, D. W., *SIAM J. App.*, **11**(1963), 431.
- [8] 中国科学院计算中心概率统计组, 概率统计计算, 第五章, 科学出版社, 1979.
- [9] Agarwal, R. C., *Acta Cryst.*, **A34**(1978), 791.
- [10] Casper, J. S. & Lonsdale, K., *International Tables for X-Ray Crystallography*, **2**(1959), 326.
- [11] 王守道, 中国科学, 1980, 12:1183.
- [12] 王守道、胡建国, 科学通报, **26**(1981), 10:603-605.