

مواءمة البارامترات بالمربعات الصغرى

Least- squares fitting of parameters

في تجارب علمية عديدة لا تكون القياسات العملية هي الكميات الفعلية المطلوبة. تقريباً لا بد للقيم المعنية أن تشتق من تلك المقاسة في التجربة. هذا يكون حقيقي في كريستالوجرافيا الشعاع السيني، حيث تكون البارامترات الذرية في حاجة إلى أن نحصل عليها من شدات الشعاع السيني. إن هذا هو الاتصال بين البارامترات والقياسات العملية التي سوف نفحصها هنا.

(١١, ١) المتوسط المثلث

سوف نبدأ بوضع بسيط الذي فيه يكون بارامتر مفرد فقط يتم الحصول عليه، أي طول منحدر كرة القدم. لا يكون قياس واحد دائماً كافياً، بسبب أنه من السهل أن تحدث أخطاء، من ثم، فإننا سوف نقيسه عدة مرات ونأخذ المتوسط. دعنا نفترض أن القياسات هي 86.5، 87.0، 86.1، 85.9، 86.2، 86.0، 86.4m، معطية متوسط 86.3m. كم تكون مصداقية هذه القيمة؟ هل هي بالفعل قريبة من القيمة الحقيقية أم أنه مجرد تخمين؟ إن دليل على هذه المصداقية يمكن الحصول عليه بحساب التباين حول المتوسط:

$$(١١, ١) \quad \sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

حيث يكون هناك n من القياسات للقيمة x_i والذي يكون متوسطها هو \bar{x} . لقياسات منحدر كرة القدم يكون التباين σ^2 هو 0.14 cm^2 والانحراف المعياري حوالي 0.4 m . للقياسات التي تتبع توزيع خطأ جاوشيون Gaussiom (الطبيعي)، يكون هناك 68% اختيار للقيمة الحقيقية كونها داخل انحراف معياري واحد للقيمة المشتقة. من ناحية ثانية، قد يكون بالإمكان أن نفعل أفضل من هذا. قد نعلم على سبيل المثال أن القياسيين الأولين قد أخذنا بسرعة ويكونا أقل مصداقية من الأخرى. يكون من الإدراك لهذا أن نثق أكثر بالقياسات الجيدة بأخذ المتوسط المثلث:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (11,2)$$

حيث ستعرف الأثقال w_i . ينبغي للأثقال المستخدمة أن تكون تلك التي تعطينا القيمة الأفضل لطول المنحدر. من ناحية ثانية يعتمد هذا على كيف نعرف "أفضل". تعريف محسوس جداً وواحد من الأكثر استعمالاً هو أن نعرف "أفضل" على أنها القيمة التي تقلل الفارق إلى الحد الأدنى. يقود هذا مباشرة إلى جعل الأثقال تتناسب عكسياً مع التباين في قياسات منفردة أي أن $w_i \propto 1/\sigma_i^2$ ولقياسات مستقلة سيكون التباين الآن:

$$\sigma^2 = \frac{n}{n-1} \frac{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (11,3)$$

بتقليل مجموع المربعات للانحرافات من المتوسط يعطي التقنية المعنونة "المربعات الصغرى".

لتطبيق هذا لطول المنحدر، لا بد أن نقرر على المصدقية النسبية للقياسات. دعنا نقول أننا نتوقع أن الخطأ في القياسيين الأولين سيكون حوالي ثلاث مرات الخطأ في الأخرى. حيث إن التباين هو مربع الخطأ المتوقع، فإن الأثقال w_1 و w_2 ينبغي أن يكون

تُسع الأثقال الأخرى. بإعادة الحساب باستخدام هذه الأثقال يعطى 86.2m لطول المنحدر بانحراف معياري مقدر بحوالي 0.3m. لاحظ أن الطول المقدر قد تغير وأن الانحراف المعياري يكون أصغر.

(١١، ٢) انكفاء خطي Linear regression

مثال شائع لتحديد بارامترين هو ملاءمة خط مستقيم خلال حزمة من نقاط معملية. إذا كانت معادلة الخط تكون $y = mx + c$ ، فإن البارامترات تكون هي الميل m والتقاطع c . تكون القياسات المعملية في هذه الحالة هي أزواج من (x_i, y_i) التي قد تمثل على سبيل المثال امتداد زنبرك y_i بسبب القوة x_i . عدد وافر من قياسات يمكن أخذها ولكل قياس يمكن أن نكتب أسفله **معادلة رصد** $mx_i + c = y_i$. يمثل هذا نظام من معادلات خطية مترامنة في الكميات غير المعروفة m و c التي يوجد فيها معادلات أكثر عديدة عن غير المعروفة. لا يوجد هناك قيم m و c التي سوف تستوفي شروط المعادلات تماماً، من ثم نحن نبحث عن القيم التي تستوفي شروط المعادلات على نحو جيد بقدر الإمكان أي يعطي "أفضل" خط مستقيم خلال النقاط على الرسم.

يعرف المتخلف من معادلة رصد مثل $\varepsilon_i = y_i - mx_i - c$. تعريف عام "أفضل توافق" هي تلك القيم من m و c التي تقلل $\sum \varepsilon_i^2$ للحد الأدنى ويعطي هذا ما يطلق عليه الإحصائيون بخط الانكفاء الخطي. إن الوصفة لاتخاذ هذا الحساب هو كالاتي. دعنا نكتب معادلات الرصد في حدود المصفوفات مثل:

$$(11, 4) \quad \begin{pmatrix} x_1 & 1 \\ x_2 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ x_n & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} m \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix}$$

أو بدقة أكثر، كالتالي:

$$(١١,٥) \quad Ax = b$$

حيث مع تغير جوهري في المعامل، A هي مصفوفة الحد الأيسر محتويًا على قيم x ، x هو متجه m و c غير معروفين، و b هو متجه الحد الأيمن محتويًا على قيم y . تعرف المصفوفة A بمصفوفة التصميم. يتم إيجاد حل المربعات الصغرى لهذه المعادلات بضرب مسبق لكلا الحدين من (١١,٥). بمصفوفة الحد الأيمن من A المقابلة:

$$(١١,٦) \quad (A^T A)x = A^T b$$

وحل المعادلات الناتجة لـ x . تعرف هذه بالمعادلات القياسية للمربعات الصغرى، التي لها نفس عدد المعادلات مثل المجاهيل. إن هذه الحقيقة، وصفة عامة. قد تتكون معادلات الرصد (١١,٥) من أي عدد من معادلات ومجاهيل. بشرط أن يكون هناك معادلات أكثر من المجاهيل، نحصل على حل المربعات الصغرى بحل المعادلات القياسية (١١,٦). يعرف حل المربعات الصغرى بأنه ذلك الذي يقلل مجموع المربعات للمتخلفات من معادلات الرصد للحد الأدنى.

يمكن للمعادلات المرصودة أن تكون معطاة أيضاً بأثقال. كما في حساب المتوسط المثقل، ينبغي للأثقال w_i أن تكون متناسبة عكسياً مع (الخطأ المتوقع)^٢ لكل معادلة رصد. يؤخذ الخطأ في المعادلة على أنه المتخلف، بحيث أن الأثقال الصحيحة $1/\alpha$ (المتخلف المتوقع)^٢. لكي نصف رياضياً كيف للأثقال أن تدخل في الحساب، نعرف مصفوفة الوزن، W أنها مصفوفة قطرية بالأثقال كعناصر القطر وضرب مسبق لكلا الحدين من معادلات الرصد (١١,٥) أي:

$$(11,7) \quad \mathbf{W}\mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{W}\mathbf{b}$$

تصبح المعادلات القياسية للمربعات الصغرى الآن:

$$(11,8) \quad (\mathbf{A}^T\mathbf{W}\mathbf{A})\mathbf{x} = (\mathbf{A}^T\mathbf{W})\mathbf{b}$$

التي تكون محلولة للبارامترات المجهولة x . تتضمن الأثقال أن المعادلات التي يعتقد أنها تكون أكثر دقة أن تكون مقنعة بدقة أكثر. تكون الكمية المنخفضة للحد الأدنى هي $\sum w_i \varepsilon_i^2$ حيث w_i هي عناصر \mathbf{W} القطرية.

(11,3) تباينات وتباينات مصاحبة Variances and covariances

بحصولنا على قيم لـ m و c ، نحن في حاجة الآن إلى أن نعرف كم هي مصداقيتها. بمعنى، كيف نحسب تبايناتها؟ أيضاً حيث إن هناك بارامترين، فنحن بحاجة إلى أن نعرف تبايناتها المصاحبة، أي كيف أن خطأ في واحد يؤثر على الخطأ في الأخرى. إن هذا مهم لحساب أي كميات مشتقة من البارامترات مثل أطوال رابطة المحسوبة من مواضع ذرية. لو حُسبت كمية x من بارامتران a و b مثل:

$$(11,9) \quad x = aa + \beta b$$

حينئذ يكون التباين من x

$$(11,10) \quad \sigma_x^2 = \alpha^2 \sigma_a^2 + \beta^2 \sigma_b^2 + 2\alpha\beta \sigma_a \sigma_b \mu_{ab}$$

حيث $\sigma_a \sigma_b \mu_{ab}$ هو التباين المصاحب من a و b و μ_{ab} هي معامل الارتباط. يمكن

أن نحسب كل من التباينات والتباينات المصاحبة بتعريف ما يسمى **مصفوفة التباين**-

التباين المصاحب M . أنها تحتوي على التباينات كعناصر قطرية والتباينات المصاحبة كعناصر خارج القطر. تكون المصفوفة M المتحصل عليها مثل:

$$(11, 11) \quad M = \frac{n}{n-p} \frac{\sum_{i=1}^n w_i \varepsilon_i^2}{\sum_{i=1}^n w_i} (A^T W A)^{-1}$$

حيث $(A^T W A)^{-1}$ هو معكوس المصفوفة القياسية للمربعات الصغرى و $\Sigma w \varepsilon^2 / \Sigma w$ هو المتوسط المثقل (المتخلف)^٢. تكون هذه وصفاً عامة في حالة وجود n معادلة رصد ذات p من البارامترات لكي تشتق. تعرف الكمية $n-p$ بعدد درجات الطلاقة في المعادلات. في حالة الانكفاء الخطي، $p = 2$. لاحظ أنه كلما اقتربت p من n ، يزيد التباين. لو أن $n=p$ أي يوجد عدد من المعادلات مثل المجاهيل، لا يمكن عمل تقدير للتباين باستخدام هذه الوصفة. لجعل التباينات أقل ما يمكن، ينبغي أن يكون هناك معادلات أكثر من المجاهيل أي أن $n \gg p$. يعني هذا أنه في تنقيح المربعات الصغرى لعلم البلورات ينبغي أن يوجد انعكاسات مرصودة أكثر عن البارامترات في النموذج.

(١١، ٤) تحفظات Restraints

لتوضيح بعض الوسائل المستعملة في تنقيح المربعات الصغرى لعلم البلورات، دعنا نرى كيف يمكن لبيانات غير دقيقة أن تعالج في الوضع التالي. تخيل أن ماسح غير ماهر يقيس زوايا مجال ثلاثي الزوايا وحصل على النتائج عند $\alpha = 73^\circ$ ، $\beta = 46^\circ$ ، $\gamma = 55^\circ$. هو أيضاً غير ماهر في أنه لم يختبر ليرى لو أن الزوايا تجمع إلى 180° حتى يعود إلى المكتسب، وحينئذ كان الوقت متأخراً لتصحيح الأشياء. هل يمكن أن نفعل أي شيء لمساعدته؟ من الواضح أنه لا يوجد بديل عن قياسات صحيحة، لكن يمكننا دائماً أن نحاول استخلاص الحد الأقصى من المعلومات من القياسات التي لدينا.

هناك معلومة إضافية بالفعل مشار إليها، هي أن مجموع الزوايا لا بد أن يساوي 180° . إن هذه المعلومة لم تستعمل في قياس الزوايا ومن ثم ينبغي أن تساعد في تصحيح القياسات بطريقة ما. هل لو أدخلنا هذا كمعادلة إضافية وحصلنا على حل المربعات الصغرى، سوف نحصل على نتيجة أفضل؟ وسوف يصبح نظام المعادلات:

$$(11, 12) \quad \alpha = 73^\circ \quad \beta = 46^\circ \quad \gamma = 55^\circ \\ \alpha + \beta + \gamma = 180^\circ$$

وحل المربعات الصغرى يكون $\alpha = 74.5^\circ$ ، $\beta = 47.5^\circ$ ، $\gamma = 56.5^\circ$. إن تأثير استخدام معلومة إضافية هو أن نغير مجموع الزوايا من قيمتها الأصلية 174° إلى قيمة أكثر قبولا 178.5° . يسمى هذا تحفظاً restraint على الزوايا. تستخدم التحفظات بشكل عام في تنقيح المربعات الصغرى لتراكيب البلوري. مثل عندما تكون زمرة من ذرات معروفة بأنها تقريبا مستوية أو أن مسافات بين ذرية معينة تكون معلومة جيدا. مثل تلك المعلومة تدخل كمعادلات رصد إضافية. لاحظ أن كل المعادلات (11, 12) يكون لها نفس التخلف بـ 1.5° عندما يكون حل المربعات الصغرى هو المعوض عنه.

قد يكون بالإمكان أن نساعد ماسحنا سيء الحظ أكثر من ذلك. عند امتحانه، يظهر أن الخطأ المتوقع من α يكون احتمالياً نصف تلك للقياسات الأخرى. يسمح لنا أن نطبق الأثقال لمعادلات الرصد التي تكون متناسبة عكسياً مع التباين. يبدو أن التحفظ لا يكون مطبقاً بشدة كافية. ربما قد نرغب في أن يكون الجمع أقرب إلى 180° عن أن أصبحت لتكون، من ثم دعنا ندخل أيضاً التحفظ بثقل أكبر. تبدو معادلات الرصد المثقلة الآن مثل هذا:

$$(11, 13) \quad \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 73 \\ 46 \\ 55 \\ 180 \end{pmatrix}$$

حيث تكون مصفوفتا الثقل والتصميم قد كتبنا بشكل منفصل. يعطي حل المربعات الصغرى هذه المرة $\alpha = 73.6^\circ$ ، $\beta = 48.4^\circ$ ، $\gamma = 57.4^\circ$. من المشاهد أن مجموع الزوايا يكون أقرب إلى 180° عن ذي قبل أي 179.4° وتكون α قد تحركت بعيداً عن قيمتها المقاسة عن الزوايا الأخرى عاكسة دقتها الأكبر.

رغم هذا تستحق هذه النتيجة تعليقاً إضافياً. قد نص على أن الخطأ المتوقع في α يكون نصف القيمة للزوايا الأخرى، من ثم فإن الإزاحة في قيمته تكون فقط ربع الإزاحات المطبقة إلى β و γ . لماذا يكون هذا؟ تقع الإجابة في الفرض غير المقنع الذي تم عمله عند تجهيز مصفوفة الثقل. تكون العناصر القطرية جميعها محسوبة كتناسب عكسي لتباينات المعادلة المقابلة، لكن من المفترض أن تكون كل المعادلات غير معتمدة على بعضها البعض جاعلة مصفوفة الثقل قطرية. بالتأكيد تكون المعادلات غير مستقلة، حيث إن الخطأ في α في المعادلة العلوية سوف يظهر أيضاً في نمط مماثل في المعادلة السفلية. تظهر الأخطاء β و γ متماثلة. إن هذا معالماً بشكل صحيح بالأخذ في الاعتبار التباينات المصاحبة للمعادلات، ليكون باعثاً على عناصر خارج القطر في مصفوفة الثقل. في المربعات الصغرى البلورية يمكن هذا دائماً مهماً، من ثم سوف يكون مهماً أيضاً هنا.

(١١,٥) قيود Constraints

ما كان ينبغي علينا أن نفعله في البداية المبكرة هو أن نصر على أن مجموع الزوايا يكون 180° بالضبط، الذي هو بطبيعة الحال كذلك. بدلاً من استخدامه كمتحفظ عليه، الذي يكون مقنعاً جزئياً، سوف نستخدمه الآن كمقيد. الذي لا بد أن يكون مقنعاً تماماً. هناك طريقتان قياسيتان لتطبيق القيود، إلى حد بعيد تكون الأكثر قبولاً هي الآتي. إذا عبرنا عن المعادلات التي نرغب في حلها كآتي:

$$(١١,١٤) \quad \mathbf{Ax} = \mathbf{b}$$

وتكون المتغيرات x معرضة لقيود خطية متعددة، من ثم يمكن أن نعبر عن القيود كالمعادلات:

$$(١١,١٥) \quad \mathbf{Gx} = \mathbf{f}$$

في مثالنا، تكون المعادلات (١١,١٤) هي $\alpha = 73^\circ$ ، $\beta = 46^\circ$ ، $\gamma = 55^\circ$ ويكون هناك تقييد واحد معطياً المعادلة $\alpha + \beta + \gamma = 180^\circ$. في الحالة الأكثر عمومية يكون الحل لـ (١١,١٤) المعرض للقيود (١١,١٥) معطى بواسطة:

$$(١١,١٦) \quad \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{G}^T \\ \mathbf{G} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{b} \\ \mathbf{f} \end{pmatrix}$$

حيث يتكون الحد الأيسر من المصفوفة من أربع مصفوفات أصغر كما هو مبين، ويتم إدخال متجه متغيرات جديد λ . يكون هناك متغير جديد واحد لكل قيد. يكون الاسم التقني لهذه المتغيرات الإضافية مضروبات لاجرانج Lagrange. تكون هذه المعادلات الآن محلولة لـ x و λ . لا تكون قيم λ_s عادة مطلوبة، ومن ثم يمكن إهمالها وتكون قيم x_s الآن هي حل (١١,١٤)، خاضعة للقيود (١١,١٥).

دعنا نجرب هذا على مثال بسيط من زوايا في مثلث، لكن هذه المرة تطبيق مجموع الزوايا كقيد. حيث إن هذا حساب مربعات صغرى بأي حال (يوجد نفس العدد من المعادلات كمجاهيل). فإن الجذر التربيعي للأثقال السابقة لابد أن يطبق، معطياً المعادلات:

$$(11, 17) \quad \begin{aligned} 2\alpha + \lambda &= 146^\circ \\ \beta + \lambda &= 46^\circ \\ \gamma + \lambda &= 55^\circ \\ \alpha + \beta + \lambda &= 180^\circ \end{aligned}$$

تكون المعادلات الأربع محلولة لـ α ، β ، γ و λ لتعطي $\alpha = 74.2^\circ$ ، $\beta = 48.4^\circ$ ، $\gamma = 57.4^\circ$ و $\lambda = -2.4^\circ$. يمكننا مشاهدة أن القيد يكون مقنعاً بدقة وتكون الإزاحة في قيمة α هي نصف الإزاحات في β و γ كما تتوقع.

لو أن هناك معادلات أكثر من المجاهيل كما هو الحال عادة تصبح المعادلات (11, 16) كما يلي:

$$(11, 18) \quad \begin{pmatrix} \mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{A} & \mathbf{G}^T \\ \mathbf{G} & \mathbf{0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x} \\ \lambda \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^T \mathbf{W} \mathbf{b} \\ \mathbf{f} \end{pmatrix}$$

حيث تم إدخال مصفوفة ثقل. يمكنك في معادلة (11, 18) ملاحظة المعادلات القياسية للمربعات الصغرى بجانب معادلات القيد.

يوجد معادلات أكثر في (11, 17) عن البارامترات التي نرغب في تقييمها. يكون هذا هو الحال عندما تكون القيود مطبقة باستخدام مضروبات لاجرانج. في تنقيح المربعات الصغرى الكريستالوجرافية، يكون عدد البارامترات عادة كبير (قد يكون بسهولة عدة آلاف) وتكون أي زيادة في حجم المصفوفة بتطبيق القيود مجنبة لو أمكن. عادة ما يستخدم الكريستالوجرافيون طريقة مختلفة لتطبيق القيود، تلك التي سوف تقلل حجم المصفوفة فعلياً.

في هذه الطريقة تكون معادلات القيود مستخدمة لتعطي العلاقات بين المجاهيل بحيث أن بعضاً منهم يكون معبراً عنه بلغة أخرى. بصفة عامة يمكن التعبير عن معادلات القيد مثل:

$$(١١,١٩) \quad \mathbf{x} = \mathbf{C}\mathbf{y} + \mathbf{d}$$

حيث x هي المتجه الأصلي للمجاهيل و y هي حزمة جديدة من المجاهيل، مختزلة في العدد بواسطة العدد من القيود المستقلة. إحلال هذا داخل (١١,١٤) يعطي:

$$(١١,٢٠) \quad \mathbf{A}\mathbf{C}\mathbf{y} = \mathbf{b} - \mathbf{A}\mathbf{d}$$

التي منها نحصل على حل المربعات الصغرى لـ y . حيث إن هناك مجاهيل أقل ممثلة بالمتجهة y عن تلك في x ، فإن هذا يكون نظاماً أقل من معادلات عن ما كان لدينا من قبل. من ثم نحصل على متغيرات x الأصلية من (١١,١٩).

لتوضيح هذا باستخدام زوايا المثلث، يمكن أن نعبر عن γ بلغة α و β بالقيود $\gamma =$

$180 - \alpha - \beta$. سوف نطلق على الحزمة المختزلة من المجاهيل u و v بحيث إن:

$$(١١,٢١) \quad \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 180 \end{pmatrix}$$

بالإحلال لـ α ، β ، γ في معادلات الرصد يعطي:

$$(١١,٢٢) \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 73 \\ 46 \\ -125 \end{pmatrix}$$

تكون معادلات المربعات الصغرى القياسية:

$$(١١,٢٣) \quad \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 198 \\ 171 \end{pmatrix}$$

التي تعطي $u = 75^\circ$ ، $v = 48^\circ$ ، بحيث إن $\beta = 48^\circ$ و $\alpha = 57^\circ$. لا تستخدم أثقال، من ثم تزاوج كل الزوايا بنفس المقدار ويكون مجموعها 180° بالضبط.

(١١، ٦) مربعات صغيرة غير خطية Non-linear least squares

نكتشف عند هذه النقطة أن شخصاً ما في مكتب المساح قد قام أيضاً بقياس المجال، فيما عدا أنه حصل على أطوال الثلاث جوانب. تكون هذه $a = 21$ m، $b = 16$ m، $c = 19$ m. يمكننا الآن أن نفعل أيضاً أفضل من ذي قبل، بسبب أن المعلومة الإضافية تكون في اليد. ترتبط الجوانب بالزوايا باستخدام قاعدة الجيب، أي أن:

$$(١١، ٢٤) \quad \frac{a}{\sin \alpha} = \frac{b}{\sin \beta} = \frac{c}{\sin \gamma}$$

التي تعطي معادلات إضافية يمكن أن تضاف إلى حزمنا. إن الصعوبة في كون المعادلات غير خطية، وبصفة عامة ليس هناك طريق مباشر لحلهم للحصول على قيم البارامترات. بينما، نحن في حاجة إلى أن نكون قادرين على أن نتعامل مع هذه أيضاً حيث أن معادلات تنقيح التراكيب البلورية تكون أيضاً غير خطية. دعنا نستخدم المعادلات الجديدة أولاً كقيود. بمعنى أنها ببساطة تكون مضافة لمعادلات الرصد بأثقال ملائمة. يمكن لمعادلات الرصد غير المثقلة أن تكون كالاتي:

$$(١١، ٢٥) \quad \begin{array}{lll} 2\alpha = 146^\circ & \beta = 46^\circ & \gamma = 55^\circ \\ a = 21 \text{ m} & b = 16 \text{ m} & c = 19 \text{ m} \\ a \sin \beta - b \sin \alpha = 0 \text{ m} \\ B \sin \gamma - c \sin \beta = 0 \text{ m} \\ \alpha + \beta + \gamma = 180^\circ \end{array}$$

أى تسع معادلات في ستة مجاهيل. مع ذلك تعطي أربع من المعادلات قيمة زاوية بينما تعطي المتبقية الخمسة طول. كيف يمكنك أن تقارن قياسات طول بقياسات زاوية؟ هل يعيننا أن تعبر عن الزوايا بلغة الدرجات أو الرديانات؟ يمكن لكل هذا أن يؤخذ بالاهتمام في الأتقال المحددة للمعادلات. إن خطة تثقيل مناسب سوف يجعل التباين المتوقع لكل معادلة مثقلة عددياً هو نفسه وللتأكد من أن الأخطاء المتوقعة في البارامترات كلها لها نفس التأثير على المعادلات. من ناحية ثانية لا يكون من الضروري أن ندخل في هذه التفاصيل هنا. تنشأ نفس المشكلة في تنقيح التراكيب البلورية حيث تتحدد مثلاً بارامترات إزاحة ذرية إضافة إلى بارامترات موضعيه ذرية. من العجيب، أنه ليس كل برنامج مربعات صغرى كريستالوجرافية تفعل هذا بصورة ملائمة.

إن استخدام القيم الحالية من جوانب وزوايا المثلث لا تفي بالغرض للثلاث معادلات الأخيرة من (١١،٢٥). يكون هدفنا هو أن نقلل مجموع مربعات المتخلفات لكل المعادلات بضبط قيم $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ، يعطي هكذا حل المربعات الصغرى. دعنا الآن نرى كيف أن حل المربعات الصغرى هذا يمكن الحصول عليه. دع عدد i من معادلات غير خطية تكون $f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ التي يكون j بارامتر لها هو x_j . يكون مشتقة f_i نسبة إلى x_j هو $\partial f_i / \partial x_j$. يمكن أن نضع محددة A من تلك المشتقات بحيث يكون العنصر a_{ij} هو $\partial f_i / \partial x_j$. سوف يكون هناك عدد صفوف في المصفوفة بقدر معادلات الرصد وعدد أعمدة بقدر بارامترات. يمكن أن نحسب أيضاً المتخلف ε_i من كل معادلة باستخدام قيم البارامتر الحالي. من ثم يمكن أن تحسب الإزاحات Δx للبارامترات من المعادلات $A \Delta x = -\varepsilon$ ، حيث ε هو متجه المتخلفات. عندما يكون هناك معادلات أكثر من المجاهيل، يمكن الحصول على قيم المربعات الصغرى بحل:

$$(11, 26)$$

$$(A^T A) \Delta x = -A^T \varepsilon$$

تطبق الإزاحات إلى البارامترات حينئذ لتعطي قيم جديدة:

$$(11, 27) \quad X_{\text{الجديد}} = X_{\text{القديمة}} + \Delta X$$

التي ينبغي أن تستوفي شروط معادلات الرصد أفضل من القيم القديمة. من ناحية ثانية، تكون هذه الوصفة صالحة حصرياً فقط للإزاحات متناهية الصغر وتكون بمثابة تقريب لإزاحات بحجم واقعي. يعني هذا أن قيم البارامتر الجديدة مازالت فقط تقريبية وفي حاجة إلى حسابات أكثر. إن عملية التكرار تكون لهذا موضوعة، التي فيها تستخدم قيم البارامتر الأخيرة للحصول على إزاحات جديدة وتكرر العملية حتى تكون الإزاحات المحسوبة مهملة.

بتطبيق الوصفة لمثال المثلث يعطي مصفوفة المشتقات:

$$(11, 28) \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ -b \cos \alpha & a \cos \beta & 0 & \sin \beta & -\sin \alpha & 0 \\ 0 & -c \cos \beta & b \cos \gamma & 0 & \sin \gamma & -\sin \beta \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

التي تستخدم لترتيب المعادلات لإزاحات البارامتر.

الآن، لاحظ كي تطبق هذه الطريقة من موازنة البارامترات للقياسات العملية، نكون في حاجة إلى أن نبدأ مع قيم تقريبية التي تكون فيما بعد منضبطة لتحسين التلاؤم مع البيانات العملية. لا يكون هناك بصفة عامة طريقة لتحديد هذه القيم مباشرة من معادلات غير خطية.

III- conditioning (١١,٧) هئية سقيمة

ربما تكون ملماً بشكل جيد بالقاعدة العامة بأن أي شيء يمكن أن يسلك الخطأ. سوف يكون هناك مصائد عديدة من عدم التيقظ في تنقيح بالمربعات الصغرى، لكن كون أي أحد ما يعرف كل شيء تكون هئية سقيمة. اعتبر زوج المعادلات البسيط:

$$\begin{aligned} 23.3x + 37.7y &= 14.4 \\ 8.9x + 14.4y &= 5.5 \end{aligned} \quad (١١,٢٩)$$

يكون الحل الدقيق مثبت بسهولة هو $x = -1$, $y = 1$. من ناحية ثانية، نحن عادة نتعامل في المعادلات مع العوامل التي تكون معرضة للخطأ- إما أخطاء معملية أو أخطاء في النموذج. دعنا نحكي خطأ صغير جداً في (١١,٢٩) بتغيير الطرف الأيمن من المعادلة الأولى من 14.4 إلى 14.39. حل المعادلات هذه المرة يعطي النتيجة $x = 13.4$, $y = -7.9$. تكون المعادلات في الواقع سقيمة، وأي تغيير صغير جداً في الجانب الأيمن قد جعل الحل مختلف بشكل لا يمكن تمييزه. سوف يدخل الحاسوب الخطأ الخاص به داخل الحساب، بسبب انه يعمل بدقة محدودة. كيف يمكن أن نثق في الحل لنظام من معادلات مرة أخرى؟ من الواضح أننا بحاجة إلى أن نميز الحالة السقيمة عندما نشاهدها.

الطريقة العامة لتمييز نظام هئية سقيمة من المعادلات هو أن نحسب المحددة لمصفوفة الحد الأيسر. في هذه الحالة تكون 0.01-. تكون لمصفوفة حالة سقيمة دائماً محددة التي تكون قيمتها صغيرة مقارنة بالحجم العام لعناصرها. علاقة أخرى ذات علاقة هو أن المصفوفة المعكوسة يكون لها عناصر كبيرة جداً. في هذه الحالة، يكون المعكوس هو:

$$\begin{pmatrix} -1440 & 3770 \\ 890 & -2330 \end{pmatrix} \quad (١١,٣٠)$$

حيث إن سمات المصفوفة المعكوسة في الصيغة (٩، ١١) لحساب مصفوفة التباين-التباين المصاحب، تؤدي مصفوفة سقيمة قياسية من مربعات أدنى بشكل أوتوماتيكي إلى تباينات كبيرة جداً للبارامترات المشتقة.

في حالة قصوى تكون محددة الحد الأيسر للمصفوفة صفر. يطلق على المصفوفة في هذه الحالة بأنها فردية ولا يكون للمعادلات بعد ذلك حل منفرد. قد يكون لها عدد لا نهائي من حلول أو لا حلول على الإطلاق. يعني هذا بشكل فيزيائي أن المعادلات لا تحتوي على معلومة مطلوبة لتقييم البارامترات. لو أن المعلومات غير موجودة لا يكون ممكناً الحصول عليها من المعادلات. لعمل تقدم، يكون من الضروري أما أن نزيل البارامترات التي لا تكون معرفة، أو نضيف معادلات جديدة للنظام بحيث تكون كل البارامترات معرفة. هناك عدة طرق لإنتاج مصفوفة فردية في تنقيح كريستالوجرافي بالمربعات الصغرى. الطرق السهلة هي أن تنقح البارامترات التي ينبغي أن تكون مثبتة بالتمائل أو أن تنقيح كل البارامترات الموضعية الذرية في زمرة فراغية قطبية، لا يحدد التماثل نقطة الأصل على طول المحور القطبي، من ثم تكون للمواضع الذرية في هذه الاتجاه قيم نسبية فقط.

(٨، ١١) زمن الحاسب Computing time

يستهلك معظم وقت الحاسب في علم بلورات الشعاع السيني في التنقيح بالمربعات الصغرى للتركيب البلوري. إن إدراك أين يضع هذا الوقت ربما يساعد الكريستالوجرافيون في أن يستخدم مصادر الحاسب بشكل أكثر فعالية.

تكون معادلات الرصد هي معادلات عامل التركيب بصفة أساسية، على سبيل

المثال:

$$(11, 31) \quad \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \right|^2 = |F_0(hkl)|^2$$

التي تحتوي على بارامترات موضعية ذرية لـ N ذرة وسوف تحتوي أيضاً على بارامترات إزاحة ذرية بالإضافة إلى عوامل الإشغال، عوامل القياس، إلخ. سوف يكون هناك عدد من المعادلات بقدر عوامل التركيب المرصودة، دع هذا يكون n ، مع عدد البارامترات p لوصف التركيب. لو أُجريّ الحساب بتركيب معادلات المربعات الصغرى القياسية، سوف يكون هذا هو الجزء الأكبر المستهلك للوقت من كل العملية. إن ضرب المصفوفة وحدها (لتكوين $A^T A$) سوف يتطلب حوالي $np^2/2$ عمليات ضرب متعددة. مع p تساوي بضع مئات و n تساوي بضع آلاف، سوف تكون $np^2/2$ بضع عشرات الملايين ($\sim 10^7$) بشكل نموذجي. تستطيع خطوات الحساب بالحاسوب الفعالة أن تختصر هذا إلى عدد قليل من عمليات np ، أي برتبة 10^6 ، لكنها ما تزال كبيرة.

إن كمية الشغل المطلوبة لحل المعادلات القياسية هو حوالي $p^3/3$ من عمليات الضرب، بينما تأخذ p^3 من عمليات الضرب لقلب المصفوفة. لاحظ أنه ليس من الضروري أن نقلب المصفوفة لحل المعادلات ومن ثم فإن المصفوفة المقلوبة ينبغي أن يتم حسابها فقط عندما تكون مطلوبة في تقدير التباينات. مرة أخرى يمكن اختزال وقت الحساب باستخدام خطوات حساب فعالة، لكن تأخذ عملية قلب المصفوفة دائماً وقتاً أقل بكثير من الوقت المطلوب لوضع المعادلات العادية.

التمارين Exercises

- (١١, ١) بين كيف تكون المعادلات (١١, ١١) مشتقة وأثبت حل المربعات الصغرى لها.
 (١١, ٢) حدد الميل والجزء المقطوع من خط الانكفاء الخطي خلال النقاط (1,2)، (3,3) و (5,7) معطياً ثقل مساوياً لكل نقطة.

(١١,٣) باستخدام البيانات من التمرين (١١,٢) اقلب المصفوفة الطبيعية ومن هذا،

احسب معامل الارتباط μ_{mc} بين الميل m والجزء المقطوع c .

(١١,٤) في مسألة المثلث، دع الأخطاء المتوقعة في α ، β ، γ تكون في النسبة 1:2:1.

(أ) أسس المعادلات المرصودة المثقلة إلى α ، β ، γ وأدخل التحفظ

$$\alpha + \beta + \gamma = 180^\circ \text{ على نصف ثقل المعادلة } \alpha = 73^\circ.$$

(ب) أسس المعادلات الطبيعية للمربعات الصغرى من المعادلات المرصودة

ومعادلات التحفظ.

(ج) أثبت أن حل المعادلات الطبيعية هو $\alpha = 73.6^\circ$ ، $\beta = 48.4^\circ$ ، $\gamma = 55.6^\circ$.

(١١,٥) في مسألة المثلث، دع المعادلات المرصودة تكون $\alpha = 73^\circ$ ، $\beta = 46^\circ$ ، $\gamma = 55^\circ$ ،

$$a^2 = b^2 + c^2 + 2bc \cos \alpha \text{ استخدم معادلتني التحفظ } a = 21 \text{ m, } b = 16 \text{ m, } c = 19 \text{ m,}$$

و $\alpha + \beta + \gamma = 180^\circ$. أسس مصفوفة الاشتقاق المطلوبة لحساب إزاحات

للبارامترات.