

В. В. ИЛЮХИН, Б. Н. ГРЕЧУШНИКОВ, академик Н. В. БЕЛОВ

НОВЫЙ (ВЕРОЯТНОСТНЫЙ) ПОДХОД К ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА

Рассматривая функцию Патерсона как совокупность N изображений основной системы (о. с.) (¹, ²) или N^2 минимальных составляющих (³), принципиально возможно установить закономерности расположения ключевых пиков*; вся трудность сводится к выделению одного пика (изображения) на фоне остальных $N(N-1)$ патерсоновских векторов ($N-1$ изображений), ибо если ключевые пики (и пики вообще) не выступают над фоном, то попытка решить структуру по патерсоновской функции обречена на провал (в крайнем случае, потребует очень большого времени).

Предложенный (и развитый) вероятностный подход к функции Патерсона позволяет дать достаточно разумные оценки вероятности выделения ключевых патерсоновских векторов на общем фоне картины межатомных взаимодействий в зависимости от простейших характеристик взаимно сочетающихся в структуре атомов.

Пусть в элементарной ячейке содержится достаточно большое число N атомов, тогда можно принять, что N^2 межатомных векторов будут почти равномерно заселять весь объем патерсоновской ячейки. Задача фиксации ключевого пика становится аналогичной проблеме выделения сигнала среди фона с существенным отличием (по сравнению с радиотехникой), а именно: среди фона, представляющего сумму подобных же сигналов (но не белого шума). В самом общем (и неблагоприятном для структурщика) случае, когда в ячейке имеем большое число N атомов с близкой рассеивающей способностью, функция Патерсона представляет совокупность векторов примерно одинаковой мощности и формы. Попадание двух патерсоновских векторов (их концов) в любую точку (область) внутри ячейки — события либо зависимые (задача с «выбыванием»), либо независимые (попадание в любую точку (область) $P(uvw)$ не зависит от того, находится уже в ней или нет конец другого патерсоновского вектора), что и отражается заданием закона изменения плотности вероятности. Для последнего случая

$$\varphi(t) = 1/a \text{ при } 0 < t < a, \quad \varphi(t) = 0 \text{ при } t > a, t < 0 \quad (1)$$

(одномерный интервал $(0, a)$). Аппроксимируя форму патерсоновского пика гауссовой кривой (⁴), с учетом краевых эффектов на концах интервала и условия (1), для патерсоновского фона (Φ_1) получаем

$$\Phi_1 = c_1 A \sigma \sqrt{\pi/2}, \quad (2)$$

где $c_1 = N^2/a$ — концентрация патерсоновских максимумов, A — их амплитуда, σ — полуширина. Для патерсоновского вектора с амплитудой A_1 вероятность не утонуть в шумовой дорожке ($\sqrt{D_1}$) патерсоновского фона, созданного такими же сигналами, задается выражением

$$M = (A_1 - \Phi_1) / \sqrt{D_1}. \quad (3)$$

* Для функций-проявителей (⁴), задачи которых выделить о.с. из векторной (как и для любых функций вообще), основным моментом остается задание аргумента, в данном случае векторов взаимного сдвига патерсоновских копий. Пики, определяющие эти векторы, принято называть ключевыми.

Далее, сравнивая «высоту» относительной амплитуды, выделяемой над фоном,

$$\delta p_1 = (A_1 - \Phi_1) / \Phi_1 = \sqrt{2} / (\sqrt{\pi} \sigma) - 1, \quad (4)$$

с «высотой» предельного, достоверно выделяемого пика

$$\delta p_1(M) = M \sqrt{D_1} / \Phi_1 = 0,75M / \sqrt{c\sigma}, \quad (5)$$

можно оценить, с какой вероятностью проявившийся пик соответствует конкретному межатомному взаимодействию. Полученные для одного измерения формулы (2) — (5) легко обобщаются на плоскую и трехмерную функции Патерсона при тех же допущениях о «стационарности процесса» и равной вероятности попадания конца вектора в любую точку проекции ($\varphi(t) = 1/S$) или всей ячейки ($\varphi(t) = 1/V$):

$$\Phi_2 = c_2 A \sigma^2 \frac{\pi}{2}, \quad \Phi_3 = c_3 \frac{\pi}{2} \frac{V\pi}{V^2} A \sigma^3; \quad (6)$$

$$M_2 = (1 - 1,57 c_2 \sigma^2) / (0,885 \sigma \sqrt{c_2}), \quad M_3 = (1 - 1,97 c_3 \sigma^3) / (0,834 \sigma \sqrt{c_3 \sigma}); \quad (7)$$

$$\delta p_2(M) = 0,563M / \sigma \sqrt{c_2}, \quad \delta p_3(M) = (0,423 / \sigma \sqrt{c_3 \sigma}) M. \quad (8)$$

При одной и той же концентрации c , патерсоновский максимум проявится на одномерном фоне в том случае, если его $\sigma_1 = 0,17 \text{ \AA}$; для двух и трех измерений требования менее жесткие: $\sigma_2 = 0,35 \text{ \AA}$ и $\sigma_3 = 0,46 \text{ \AA}$. Обратно, при одной полуширине максимумов они лучше разрешаются в трехмерном патерсоновском фоне, одновременно возрастает вероятность их обнаружения (табл. 1).

Таблица 1
Вероятность (в %) проявления патерсоновских векторов среди фона

$\frac{\Delta p}{A - \Phi}$	Число измерений		
	1	2	3
0,9 А	50	73	94
1,4 А	70	91,5	99,6

С увеличением числа атомов (N) уровень фона поднимается $\sim N^2$ и может наступить момент, когда патерсоновский максимум «тонет» в фоне. Это исчезновение осуществляется быстрее

для «рыхлых» максимумов, т. е. полуширина σ и концентрация c патерсоновских максимумов содержат все необходимые и достаточные сведения для оценки возможности проявления пиков и в дальнейшем для их использования в качестве ключевых*. Более того, полученные результаты открывают пути для решения другой задачи: при каких соотношениях рассеивающей способности взаимодействующих атомов мы можем выделить их патерсоновский вектор и тем самым более полно оценить роль тяжелых атомов при расшифровке структур.

Пусть в ячейке содержится m тяжелых атомов и n легких ($m + n = N$); представим функцию $P(\mathbf{r})$ в виде трех слагаемых:

$$P(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} p_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} + \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{l}} p_{\mathbf{r}\mathbf{l}} + \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} p_{\mathbf{l}\mathbf{l}'}. \quad (9)$$

В зависимости от величины соотношения m/n в структурной практике наиболее часто приходится иметь дело со следующими вариантами: обнаружение вектора тяжелый — тяжелый атом ($A_{\mathbf{r}\mathbf{r}}$) на общем фоне ($\Phi_{\text{общ}}$), на фоне векторов тяжелый — легкий ($\Phi_{\mathbf{r}\mathbf{l}}$) и легкий — легкий атом ($\Phi_{\mathbf{l}\mathbf{l}}$); то же для векторов $A_{\mathbf{r}\mathbf{l}}$ и $A_{\mathbf{l}\mathbf{l}}$ соответственно. При этом необходимо оценить надежность локализации указанных векторов для всех предыдущих случаев. Анализ полученной зависимости (первый вариант,

* Влияние случайных ошибок и обрыва ряда будут рассмотрены в специальном сообщении.

остальные — соответствующие другим вариантам — опущены в этом сообщении) для Φ_{1-3} , M_{1-3} , $\delta p_{1-3}(M)$ как функции от m и r (фактор «тяжести» атома) * показал, что для локализации патерсоновского вектора $A_{\text{тл}}$ наиболее благоприятен случай одного тяжелого атома в ячейке. При $m \geq 3$ рост

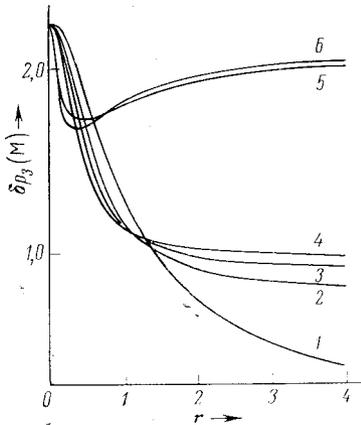


Рис. 1

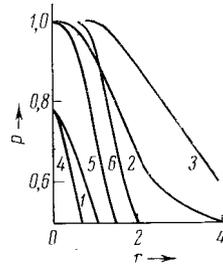


Рис. 2

Рис. 1. Сечения поверхности $\delta p_3(M)$ при $m = 1, 2, 3, 4$ (кривые 1—4), 8 (5), 10 (6) (при нормировке на формулу (12))
 Рис. 2. Вероятность проявления вектора $A_{\text{тл}}$ на общем патерсоновском фоне. Кривые 1, 2, 3 соответствуют относительным амплитудам $\delta p_3(M)$ 0,915; 2,240; 3,700 при $m = 1$. Кривые 4, 5, 6 — то же, но при $m = 2$

числа тяжелых атомов не способствует более надежной фиксации их меж-атомных векторов, а при $m \geq 3$ задача сводится к случаю всех равных атомов (рис. 1). Увеличение числа тяжелых атомов m еще более неблагоприятно

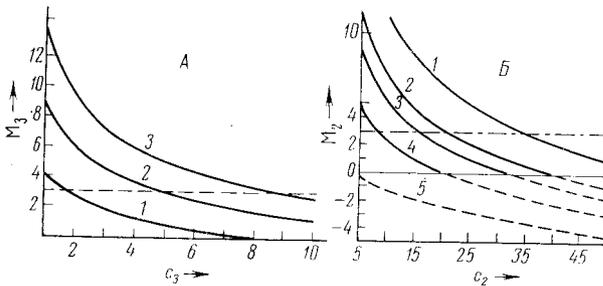


Рис. 3. Зависимость $M(c)$ на примере трехмерной (А) и плоской (Б) функции Патерсона. А: кривые 1, 2, 3 для одно-, двух- и трехкратных пиков соответственно. Б: кривые 1—4 для 15-, 10-, 8- и 5-кратного векторов соответственно; штрихами показаны «невероятная» кривая 5 для однократного вектора и участки кривых 2—4. Штриховой линией показаны уровни дискретности

говорятливо влияет на обнаружение векторов $A_{\text{тл}}$ и $A_{\text{пл}}$: вероятность выделения последних резко снижается с ростом m (и r) (рис. 2) при параллельном возрастании величины достоверно фиксируемой амплитуды $[\delta p_3(M)]_{\text{тл}}$ и $[\delta p_3(M)]_{\text{пл}}$.

*

$$\Phi_3 \approx 1,97c^3 A_{\text{пл}} [1 + 2m(r')^2 \frac{m(m-1)}{N} r^2], \quad (10)$$

где $(r')^2 = \langle \tau^2 \rangle / \langle \Sigma^2 \rangle$;

$$M_3 \approx \frac{Nr^2 - 1,97c^3 [1 + 2mr^2]}{0,834 (c^3) [1 + 2mr^2]^{1/2}}; \quad (11)$$

$$\delta p_3(M) \approx \frac{1,269}{\sigma \sqrt{c^3}} \frac{\sqrt{(1 + mr^2)^2 - mr^4}}{(1 + 2mr^2)} \quad (12)$$

Из анализа формул (2)–(8) и др. достаточно очевидно, что при большом числе атомов в ячейке (особенно близкой рассеивающей способности) на патерсоновских картах будут проявляться лишь кратные векторы (рис. 3а, б; для определенности в расчетах принято $\sin \theta / \lambda = 1,0 \text{ \AA}^{-1}$; $B = 1,0 \text{ \AA}^2$; $\sigma = 0,4 \text{ \AA}$). При этом на патерсоновских проекциях лишь в особо благоприятных случаях ($c_2 = 10\text{--}15$) можно рассчитывать обнаружить пятикратный вектор (однократный безнадежно «тонет» в фоне). В структурах «сегодняшнего дня» $c_2 = 20\text{--}25$ и проявляют-ся восьмикратные (и выше) межатомные вектора.

В трехмерных синтезах $P(uvw)$ при $c_3 \leq 5$ достоверно фиксирующие пики должны быть, как минимум, двукратными, а для $c_3 > 5$ — трех- (и выше) кратными (структуры с 20–40 базисными атомами). В отмечаемой зависимости $M = M(c)$ содержится критерий представления функции Патерсона как в.с. из дискретных точек, т. е. критерий дискретности. Поскольку любой максимум с $M \geq 3$ достоверно выделяется на фоне, то, подсчитав концентрацию c и относительные амплитуды d_r для каждого типа векторов, можно выделить те слагаемые в (9), которые аппроксимируются точками, и для них перейти от $P(uvw)$ к точечной в.с. Условие $M > 3$ лучше выполняется для кратных пиков, что позволяет с большей уверенностью переходить к точечным в.с. при наличии в $P(uvw)$ некоторого числа кратных пиков. Очевиден вывод, что для сложных структур с большим числом атомов в ячейке достоверно среди патерсоновского фона фиксируются лишь кратные пики; перед исследователем не остается выбора: он вынужден брать в качестве ключевых одновременно выступающие кратные пики, и именно потому становится актуальной задача разложения в.с. по кратным пикам⁽⁵⁾. Таким образом, вероятностный подход к функции Патерсона (выделение сигнала на уровне шумов) позволяет четко поставить и решить задачу (получить количественные оценки) о возможности обнаружения тех или иных векторов на патерсоновском фоне и делать более уверенным использование их в качестве ключевых при расшифровке структуры.

Авторы приносят благодарность А. В. Никитину и Э. А. Кузьмину за ценные советы при обсуждении результатов.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
25 VI 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Бюргер, Структура кристаллов и векторное пространство, М., 1961.
² А. И. Китайгородский, ЖЭТФ, 21, 717 (1951); УФН, 46, 23 (1952). ³ С. В. Борисов, Сборн. Патерсоновские методы расшифровки структур, Кишинев, 1971.
⁴ A. D. Booth, Proc. Roy. Soc. A, 188, 77 (1945); 190, 48 (1947). ⁵ Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 9, 810 (1968); 11, 778 (1970); 11, 943 (1970); 12, № 3 (1971); ДАН, 182, 1067 (1968); 189, 774 (1969); 193, 579 (1970); 193, 812 (1970); 195, 831 (1970).