Доклады Академии наук СССР
1973. Том 209, № 4

УДК 548.736 *КРИСТАЛЛОГРАФИЯ*

Э. А. КУЗЬМИН, В. В. ИЛЮХИН, академик Н. В. БЕЛОВ

ОБ АЛГОРИТМЕ РАСШИФРОВКИ РЕАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА ПО ДВУМ ПРОИЗВОЛЬНЫМ (КРАТНЫМ) ПИКАМ

Приемы расшифровки функции Патерсона $P(vvw)$ по одному кратному пику разобраны в [1].

Здесь рассматривается алгоритм раскрытия непрерывной межатомной функции (общий случай, ф.г. $P1$), в которой фиксируется несколько (по меньшей мере два) кратных максимумов. Поскольку в общем случае кратные патерсоновские векторы отражают закономерности псевдосимметричного расположения атомов в структуре и каждому кратному пику функции Патерсона соответствует совокупность равных и параллельных отрезков, соединяющих атомы реальной структуры, то отмечаемому заголовком случаю отвечает наличие в структуре нескольких (двух) совокупностей отрезков. Не уменьшая общности, примем, что таких совокупностей две и в них n_1 и n_1' пар атомов связаны соотношениями

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_{34} = \ldots = \mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}, \tag{1}$$

$$\mathbf{r}_{1'2'} = \mathbf{r}_{3'4'} = \ldots = \mathbf{r}_{2n_1'-1,2n_1'} \tag{2}$$

и нет дополнительных связей между этими группами отрезков *.

Полагая (допуская), что непрерывную функцию электронной плотности можно разбить на области, относящиеся к индивидуальным атомам $\left(\rho(r) = \sum\limits_k^N \rho(r - r_k)\right.$ или сокращенно $\left.\sum\limits_i^N \rho_i(r_k)\right.$ [3, 10]$\Big)$, записываем функцию Патерсона в виде совокупности максимумов (все обозначения по [3]):

$$P(\mathbf{r}) = \sum_{i,\, i'=1}^{N} \sum_{k,\, k'} p_{ii'}(\mathbf{r}_{kk'}). \tag{3}$$

Выделяем среди этих максимумов (3) следующие (нас интересующие):

1) Начальный пик $p_{ii}(0) = \sum\limits_i \rho_i^2$. (3′)

2) Два пика кратности n_1 на концах линейки, параллельной $r_{2n_1-1,2n_1}$ и проходящей через начало:

$$p_{2n_1-1,2n_1}(\pm\mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}). \tag{4}$$

3) Два пика кратности n_1' на такой же линейке, но параллельной $\mathbf{r}_{2n_1'-1,2n_1'}$.

4) На линейках, параллельных $\mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}$ [4], пики **, порождаемые парами атомов, входящих в совокупность n_1 отрезков (исключая векторы

---

* Расшифровка функции Патерсона при наличии в структуре многоугольников, построенных на векторах $\mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}$ и $\mathbf{r}_{2n_1'-1,2n_1'}$ рассмотрена в [2].

** Опускаем вопрос о кратности этих пиков, так как она не существенна для расшифровки функции Патерсона.

(4)). Эта группа подразделяется:

$$\sum_{l=1}^{2n_1-2}\sum_{m=3}^{2n_1} p_{lm}(\pm \mathbf{r}_{lm}) \quad \text{при } m > l+1; \qquad l+m=2t; \tag{5}$$

на $n_1(n_1-1)$ пиков в серединах линеек (концы векторов между одноименными концами отрезков)

далее на $n_1(n_1-1)$ пиков на «правых» концах линеек:

$$\sum_{l=2}^{2n_1-1}\sum_{m=3}^{2n_1} p_{lm}(+\mathbf{r}_{2n_1-1,\,2n_1} \pm \mathbf{r}_{lm}) \text{ при } l=2t+1,\, l+m=2t+1; \tag{6}$$

и, наконец, на столько же пиков на левых концах линеек при $l=2t$, $l+m=2t+1$.

5) Пики на линейках между атомами из совокупности (2) (их столько же, сколько в 4)):

$$\sum_{a=1}^{2n_1'-2}\sum_{b=3}^{2n_1'} p_{ab}(\pm \mathbf{r}_{ab}) \quad \text{при } b > a+1; \tag{7}$$

они, как и выше, развиваются на подгруппы при соотношениях между a и b: $a+b=2t$, $a=2t$, $b=2t+1$ и $a=2t+1$, $b=2t$.

6) Пики в вершинах параллелограммов взаимодействия ([5], [6]) между атомами из двух разных совокупностей отрезков (1) и (2); среди них $2n_1n_1'+2n_1n_1'$ пиков — концов векторов между одноименными концами самих отрезков о.с. (левыми и правыми — соответственно):

$$\sum_{l=1}^{2n_1-1}\sum_{a=1}^{2n_1'-1} p_{la}(\pm \mathbf{r}_{la}) \quad \text{при} \quad l=a; \tag{8}$$

$$\sum_{m=2}^{2n_1}\sum_{b=2}^{2n_1'} p_{mb}(\pm \mathbf{r}_{mb}) =$$

$$= \sum_{m=2}\sum_{b=2} p_{mb}(\pm \mathbf{r}_{la} + \mathbf{r}_{2n_1-1,\,2n_1} + \mathbf{r}_{2n_1'-1,\,2n_1'}) \quad \text{при} \quad m=b, \tag{9}$$

а также $2n_1n_1'$ пиков — концов векторов между левыми концами отрезков совокупности (1) и правыми концами совокупности (2):

$$\sum_{l=1}^{2n_1-1}\sum_{b=2}^{2n_1'} p_{lb}(\pm \mathbf{r}_{la} + \mathbf{r}_{2n_1-1,\,2n_1}) \quad \text{при } l \neq b \tag{10}$$

и столько же пиков от правых концов (1) к левым концам (2) при $m \neq a$.

7) Наконец, патерсоновские векторы между прочими $(N-2n_1-2n_1')$ атомами — как между собой, так и с атомами, подчиняющимися условиям (1) и (2).

В этом множестве отмечаем векторы

$$\sum_{p=2n_1+1}^{N}\sum_{s=1}^{2n_1} p_{ps}(\pm \mathbf{r}_{ps}), \tag{11}$$

которые распадаются на четыре группы по $n_1(N-2n_1)$ пиков: две объединяются формулой

$$\sum_{p=2n_1+1}^{N}\sum_{n_1=1}^{n_1} p_{p,\,2n_1-1}(\pm \mathbf{r}_{p,\,2n_1-1}), \tag{12}$$

и две — формулой

$$\sum_{p=2n_1+1}^{N} \sum_{n_1=1}^{n_1} p_{p,\,2n_1}(\pm \mathbf{r}_{p,\,2n_1-1} + \mathbf{r}_{2n_1-1,\,2n_1}). \tag{13}$$

На первом этапе расшифровки при построении функции минимализации примем, для определенности, в качестве вектора сдвига вектор $\mathbf{R}_{n_1}$ до пика кратности n_1, т. е. $\mathbf{R}_{n_1} = \mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}$. На $M_2(\mathbf{R}_{n_1})$ из перечисленных выше (1)—(7) сохраняются следующие максимумы (прибавляем ко всем максимумам $P(\mathbf{r})$ вектор $\mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}$; сохраняем начало $M_2(\mathbf{R}_{n_1})$ в начале исходной $P(\mathbf{r})$):

1) два максимума из 4)

$$p_{2n_1-1,2n_1}(0), \tag{4'}$$

$$p_{2n_1-1,2n_1}(\mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}); \tag{4''}$$

2) пики в серединах и на правых концах линеек, параллельных $\mathbf{R}_{n_1} = \mathbf{r}_{2n_1-1,2n_1}$ *, которые определяются соотношениями (5) и (6); 3) пики из параллелограммов взаимодействия, которые заданы соотношениями (9) и (10); 4) прочие максимумы, положение которых определяется из соотношений (12) и (13).

На втором этапе принимаем $M_2(\mathbf{R}_{n_1})$ за новую функцию Патерсона (начало переносим в пик кратности n_1 — конец вектора $\mathbf{R}_{n_1}$) и на ней выбираем за вектор сдвига вектор до второго сильного пика кратности $n_1' - \mathbf{R}_{n_1'} = \mathbf{r}_{2n_1'-1,2n_1'}$. Строим еще одну функцию $M_2(\mathbf{R}_{n_1'})$, но уже по $M_2(\mathbf{R}_{n_1}) = P'(\mathbf{r})$. На итоговой **

$$M_4 = M\{M_2(\mathbf{R}_{n_1'})\,[M_2(\mathbf{R}_{n_1})]\} \tag{14}$$

фиксируются лишь максимумы из вершин параллелограммов взаимодействия (12) с координатами

$$\pm r_{mb} = \pm r_{la} + r_{2n_1-1,2n_1} + r_{2n_1'-1,2n_1'}. \tag{9''}$$

Так как эти пики должны быть вершинами четырехугольников по ([7]), то тем самым осуществляется самый важный этап в расшифровке функции Патерсона по алгоритму двух пиков, а именно выделение четырехугольников. Положение всех четырех вершин конкретного четырехугольника известно: одна — нулевой пик (3′), вторая отстоит от (3) на $\mathbf{R}_{n_1'}$ согласно условию (4), две другие определяются из (9″) и (10) при закреплении бегущих индексов m и b вектора $\mathbf{r}_{mb}$. Отправляясь теперь от основной функции Патерсона $P(uvw)$, используем полученный четырехугольник в качестве выделяющего многоугольника, т. е. строим три M_2 по векторам до его вершин: $M_2(\mathrm{R}_{n_1})$, $M_2(\mathbf{r}_{mb})$, $M_2(\mathbf{r}_{mb} - \mathbf{R}_{n_1'})$. После объединения трех карт функций выделения путем простого совмещения начал на результирующей $'M_4$ должна остаться копия структуры.

Принципиально (см. ([7])) этой стадии (построение одной $'M_4$) достаточно для получения функции распределения электронной плотности. Однако, учитывая возможность для патерсоновских векторов утонуть среди фона и вероятность проникновения ложных максимумов на M-функцию, аналогичный процесс построения суммарных ${}^{i_1'}M_4$ (где i_1' меняется от 1 до $2n_1n_1'$) желательно осуществить для каждого из четырехугольников, фиксированных на (14) (меняя бегущий вектор $\mathbf{r}_{mb}$) ***.

В итоге мы получаем серию функций минимализации четвертого ранга $'M_4, \ldots, {}^{2n_1n_1'}M_4$. Из дальнейшего анализа исключаем те из них, кото-

---

* Пики, расположенные на линейках, параллельных $\mathbf{r}_{2n_1'-1,2n_1'}$, должны исчезнуть на $M_2(\mathbf{R}_{n_1})$ в силу сделанной оговорки, что атомы из разных совокупностей (1) и (2) не связаны дополнительными соотношениями.

** Указанная форма записи означает: для построения $M_2(\mathbf{R}_{n_1'})$ осуществляем сдвиг на $\mathbf{R}_{n_1'}$ двух карт функции $M_2(\mathbf{R}_{n_1})$, которая получена ранее при сдвиге копий $P(uvw)$ на вектор $\mathbf{R}_{n_1}$.

*** Среди $2n_1n_1'$ вершин параллелограммов всегда выбираем одну из двух, связанных центром инверсии в точке $\frac{1}{2}(\mathbf{R}_{n_1} + \mathbf{R}_{n_1'})$.

рые содержат число максимумов, меньшее половины атомов в структуре ($^1/_2N$). Оставшиеся объединяем по принципу «каждая с каждой» простым наложением карт (при совпадении начала), получаем очередную серию функций следующего ранга: ${}^{kk'}M_6 = M\{{}^kM_4, {}^{k'}M_4\}$; здесь k и k' независимы и меняются от 1 до i_1'. Указанный этап, его результат, полностью идентичен итогу объединения в шестиугольники по (7).

Дальнейший процесс отбраковки одной копии структуры проще всего осуществить сравнением копий, полученных на стадии ${}^{kk'}M_6$ («статистика» копий с числом максимумов $\geqslant {}^1/_2N$), и проверкой по исходной функции $P(uvw)$.

Суммируем сказанное в рабочую схему на ЭВМ *:

1) Рассчитываем $P(uvw)$.

2) Выбираем два самых сильных пика, соответствующие радиусы-векторы $\mathbf{R}_{n_1}$ и $\mathbf{R}_{n_1'}$.

3) Строим $M_4 = M\{M_2(\mathbf{R}_{n_1'})[M_2(\mathbf{R}_{n_1})]\}$ и фиксируем радиусы-векторы до максимумов $\mathbf{r}_{mb}$ (бегущие).

4) Строим каждую серию ${}^{i_1'}M_4$ как итог трех функций: $M_2(\mathbf{R}_{n_1})$, $M_2(\mathbf{r}_{mb})$, $M_2(\mathbf{r}_{mb} - \mathbf{R}_{n_1'})$. Оставляем из M_4 лишь те, которые содержат максимумы числом более $^1/_2N$, где N — число атомов в структуре.

5) Новую серию ${}^{kk'}M_6$ получаем путем попарного совмещения оставшихся карт ${}^{i_1'}M_4$ друг с другом (этот этап можно продлить до любой M_{2t}) и снова проводим отбраковку.

6) Сравниваем копии распределений электронной плотности и проверяем их по основной $P(uvw)$.

7) «Статистическая» сумма копий — их усреднение — дает искомое распределение электронной плотности.

Рассматриваемый алгоритм был реализован и апробирован на реальной функции Патерсона $P(uvw)$ триклинного кристалла — цементной фазы Y: выделение основной системы в рамках ф.г. $P1$ (см. (8)) достигнуто на стадии шестиугольников путем сравнения копий от разных серий M_6. После проверки по $P(uvw)$ «суммарная» копия структуры полностью совпала с полученной ранее в (8).

Авторы выражают благодарность В. И. Андрианову и Б. Л. Тарнопольскому за помощь в работе.

Горьковский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского

Поступило
3 XI 1972

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 12, № 3, 447 (1971). [2] Э. А. Кузьмин и др., ДАН, 206, № 2 (1972). [3] С. В. Борисов и др., ЖСХ, 13, 175 (1972). [4] Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 11, 943 (1970). [5] Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 207, № 5 (1972). [6] Э. А. Кузьмин, Ю. Н. Дроздов, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ДАН, 209, № 2 (1973). [7] Э. А. Кузьмин, В. В. Илюхин, Н. В. Белов, ЖСХ, 9, 820 (1968). [8] Р. М. Ганиев и др., Кристаллография, 16, № 4 (1971). [9] В. И. Андрианов, Э. Ш. Сафина, Б. Л. Тарнопольский, ЖСХ, 12, 1053 (1971). [10] Н. П. Жидков и др., Сообщ. АН ГрузССР, 66, № 1 (1972).

* На каждом этапе проводится локализация и анализ максимумов по программе (9).