

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

О РАЗЛОЖЕНИИ ПРОИЗВОЛЬНЫХ МАКСИМУМОВ РЕАЛЬНОЙ ФУНКЦИИ ПАТЕРСОНА НА СОСТАВЛЯЮЩИЕ МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Расшифровка векторной системы (в.с.) может быть доведена до конца (по Ринч — Бюргеру ^(1, 2)) при соблюдении двух условий: 1) налицо все точки в.с., 2) точки в.с. не перекрываются. При переходе от таких идеальных точечных в.с. к реальной межатомной функции исследователь имеет дело с обычной картиной патерсоновских максимумов, размытых прежде всего из-за конечных размеров атомов, а также из-за их теплового движения, и потому уже на первом этапе встает задача выделения (отыскания) отдельных векторов на общем фоне межатомных взаимодействий ⁽³⁾. Поскольку этот фон пропорционален концентрации патерсоновских пиков $c_3 = N^2/V$ (все обозначения по ⁽³⁾), N — число атомов в ячейке), то в реальных структурах ($c_3 \geq 5$) достоверно выделяются над фоном Φ_3 лишь векторы, амплитуды которых будут результатом как полного совпадения отдельных патерсоновских максимумов, так и их частичного наложения. Таким образом, мы вынужденно имеем дело с многократными векторами, что и вызвало к жизни целую гамму методов расшифровки функции Патерсона по произвольным пикам (⁽⁴⁻⁶⁾ и др.). Но даже и в этих последних алгоритмах (выручает статистика копий основной системы (о.с.) ^(4, 5) и др.) цель достигается быстрее, если конец вектора сдвига достаточно точно попадает в кратный пик.

Таким образом, в первых алгоритмах ^(1, 2) обязательно, а в более общих вторых ⁽⁴⁻⁶⁾ желательно (но не обязательно!) локализовать положения выступающих над фоном максимумов. Одной из попыток улучшить разрешение векторов (и тем самым получить более точные их координаты) был переход к модифицированной (обостренной) функции Патерсона ⁽⁷⁾, но это не приводит к желаемому результату ⁽⁷⁾ *.

Ниже предложен эффективный и математически строгий метод разложения произвольного пика реальной функции Патерсона на составляющие максимумы.

Как и ранее, представляем ^(8, 9) отдельный патерсоновский максимум в виде колокола Гаусса

$$p_{nn'}(r_{hk'}) = p(x) = A \exp \left[-\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1)$$

и принимаем (не уменьшая общности), что перекрывание максимумов (из-за концентрации) определяется истинной полушириной σ отдельных компонентов.

Разложить результирующий патерсоновский пик — это значит найти число отдельных составляющих максимумов, их положения и форму (амплитуду и полуширину), т. е. если

$$P_{\text{реп}}(u) = \sum p_{nn'}(r_{hk'}) = \sum_i^n A_i(r_i) = \sum_i^n A_i \exp \left[-\frac{(x-x_i)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (2)$$

то необходимо определить n , а также A_i и x_i каждого компонента.

* Влияние обострения на фон и вероятность проявления патерсоновских пиков рассматривается в параллельном сообщении.

$$\sigma \sqrt{2\pi} A_1 \sin[(m+1)x_1] = \frac{P_m - P_{m+1}}{2^{n+1} \sin^{1/2} x_1 \sin^{1/2} x_i \prod_{j=2}^n (\cos x_1 - \cos x_j)}, \quad (8)$$

где $P_m = E^{n-1} \Delta_n + b_1 E^{n-2} \Delta_n + \dots + b_{n-1} \Delta_n$, а величины $b_0 = 1$, $b_1, \dots, b_{n-1}$ — коэффициенты алгебраического уравнения (7) для определения периодов.

Когда в произвольном патерсоновском пике суммируется большое число (разнесенных) компонентов, то для повышения точности следует формально объединять компоненты в отдельные группы по L последовательных ординат положений и в рассмотренном алгоритме разложения перейти от $\sigma \sqrt{2\pi} A_j$ к $\sigma \sqrt{2\pi} [\sin^{1/2}(Lx_j)/\sin^{1/2} x_j] A_j$; замена x_j на $\Omega_j = Lx_j$ приводит к увеличению частот гармонических составляющих в L раз, что лишь способствует выделению каждой, ибо усиливается малая разность гармоник, участвующих в биении.

На последнем этапе необходимо учесть множитель $\exp(-t^2 \sigma^2/2)$.

Подчеркнем, что в наборе гармоник фурье-преобразования патерсоновского максимума, состоящего из отдельных компонентов, единственным параметром остается σ — полуширина отдельного компонента, т. е. патерсоновского максимума. Этот параметр можно рассчитать априорно, если известно качественное (сорта атомов) содержание элементарной ячейки, а именно: по методу интегральных характеристик ⁽¹¹⁾ или по ⁽⁸⁾, но это необязательно, так как σ можно достаточно достоверно определить в процессе (на этапе) отыскания числа компонентов n . Для этого в ряду определителей (6) задаем некоторое начальное значение σ_0 и варьируем параметр таким образом, чтобы получить минимальное значение определителя. Если это не удастся, переходим к определителям (6) более высокого порядка. Тем самым получаем пущное для расчетов значение параметра σ и одновременно число компонентов n .

Отметим ряд достоинств и преимуществ рассмотренного метода разложения (через фурье-преобразование) произвольного патерсоновского пика на составляющие, а именно: его повышенную устойчивость к влиянию ошибок в исходном произвольном пике *. Прежде всего, такая устойчивость уже характерна для решения задач об отыскании открытых периодичностей. Далее, само преобразование Фурье, как интегральная операция, обладает сглаживающим свойством. Существенно, что метод не требует априорного знания σ . Наконец, сведение задачи о разложении к анализу гармонических составляющих обеспечивает самоконтроль, для чего следует воспользоваться вероятностным характером ответа о числе компонентов. После того как получены параметры отдельных максимумов σ , A_i , x_i , следует вычислить среднюю дисперсию случайных отклонений экспериментальных значений от тех, которые получаются при суммировании рассчитанных по алгоритму компонентов. Средняя дисперсия сравнивается с дисперсией отдельного максимума (связанной с точностью эксперимента) по статистике Фишера ⁽¹³⁾, которая определяет вероятность отношения двух дисперсий для двух конечных выборок из нормальных совокупностей. Тем самым будет установлена достоверность ответа о числе компонентов в произвольном пике при заданном уровне ошибок (шума).

* Другие методы разложения пика на компоненты (число которых заранее неизвестно), — например, различные модификации метода наименьших квадратов показывают, что данные о числе n можно получить только при достаточно большом разрешении компонентов и небольшом их числе ⁽¹²⁾; при этом эффект ошибок в исходном максимуме приводит к большой потере в точности определения параметров компонентов.

Математическое доказательство возможности разложения произвольного патерсоновского максимума открывает пути для расшифровки любого патерсоновского синтеза.

Реализация указанного метода на ЭВМ может быть осуществлена по (¹⁴, ¹⁵): в реальной патерсоновской функции кристалла $\text{Na}_2\text{ZrGeO}_5$ выбран произвольный максимум (один из сильных, его профиль приведен на рис. 1); показано, что данный патерсоновский пик состоит из двух (и

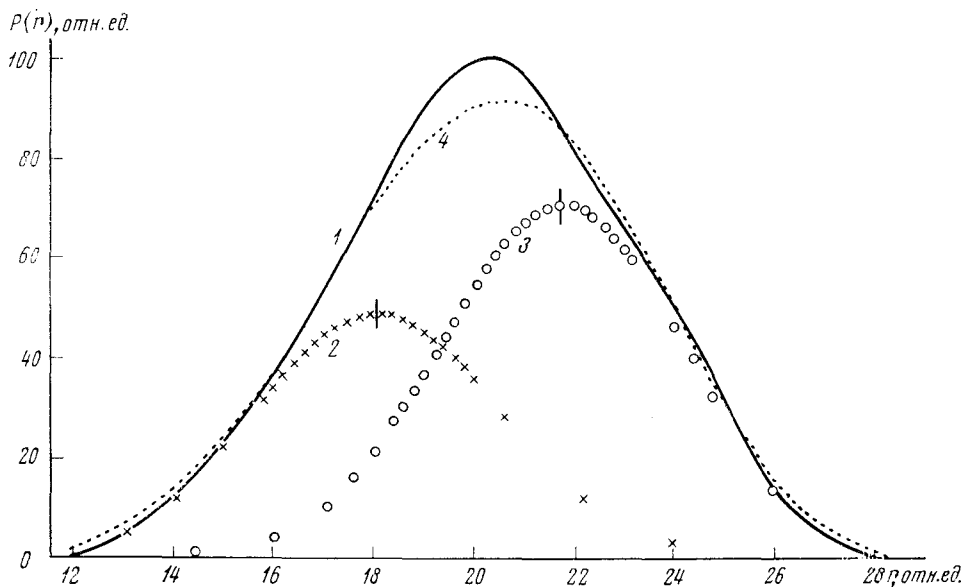


Рис. 1. Разложение произвольного патерсоновского максимума на составляющие межатомные взаимодействия. 1 — контур реального патерсоновского пика в относительных единицах, 2 — межатомное взаимодействие Zr—Zr, 3 — межатомное взаимодействие Zr—Ge, 4 — теоретический контур, восстановленный как сумма пиков Zr—Ge и Zr—Zr

только двух) компонентов, определены амплитуда и полуширина каждого и положение в суммарном контуре. После нормировки один из максимумов отождествлен с взаимодействием Zr—Zr, другой Zr—Ge. Указанный результат полностью согласуется с данными структурной расшифровки.

В заключение отметим, что решение задачи разложения патерсоновского пика позволяет перейти к более общей проблеме разложения произвольного контура на его составляющие.

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

Поступило
7 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. Wrinch, *Phil. Mag.*, v. 27, 98, 490 (1939). ² М. Бюргер, Структура кристаллов и векторное пространство, М., ИЛ, 1961. ³ В. В. Илюхин, Н. В. Белов, Кристаллография, т. 16, 1134 (1971). ⁴ Э. А. Кузьмин и др., ДАН, т. 182, 1067 (1968). ⁵ В. П. Головачев и др., Кристаллография, т. 16, 725 (1971). ⁶ Э. А. Кузьмин и др., ЖСХ, т. 12, 643 (1971). ⁷ Г. Линсон, В. Кокрен, Определение структуры кристаллов, М., 1956. ⁸ D. McLachlan, D. Harker, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, v. 37, 846 (1951). ⁹ Б. М. Щедрин, В. И. Симонов, Кристаллография, т. 11, 536 (1967). ¹⁰ М. Г. Серебрянников, А. А. Первовазский, Влияние скрытых периодичностей, «Наука», 1965. ¹¹ В. В. Илюхин, С. В. Борисов, ЖСХ, т. 1, 80 (1960). ¹² D. Raponsek, S. Piva, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.*, v. 30, 3007 (1965). ¹³ С. Уилкс, Математическая статистика, М., «Наука», 1967. ¹⁴ В. Г. Поллак, В. А. Скоков, Стандартная программа минимизации функции многих переменных, МГУ, 1967. ¹⁵ Б. Н. Гречушников и др., ЖПС, т. 16, № 6 (1975).