

Н.М. Андрушевский, В.П. Горьков, Б.М. Щедрин

МЕТОД МНИМОГО АТОМА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ

Пространственная структура атомарных частиц характеризуется расположением атомов. Атомарно-пространственная модель дополняется информацией о типе атомов, имеющих указанные координаты. Задача восстановления структуры атомарных частиц конечных размеров (молекул или наночастиц) по экспериментальным значениям интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов сводится к интерпретации (расшифровке) функции Патерсона.

Рассмотрим молекулу из n атомов. Пространственное распределение электронной плотности описывается функцией

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^n \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j), \text{ где } \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j) - \text{электронная плотность } j\text{-го атома}$$

с центром в точке \vec{r}_j . По своей природе электронные плотности атомов положительны, а их распределения описываются унимодальными функциями (типа распределений Гаусса) различной высоты для атомов различного типа. Расстояния между атомами не могут быть сколь угодно малыми, поэтому электронные плотности атомов в молекуле слабо перекрываются и на общем распределении $\rho(\vec{r})$ наблюдаются максимумы в окрестностях точек \vec{r}_j . Локализацией координат максимумов и их высот можно определить атомарно-пространственную структуру молекулы – что составляет суть основной задачи структурного анализа.

Атомарный характер (полимодальность) распределения электронной плотности в молекуле предопределяет появление на автокорреляционной функции

$$P(\vec{r}) = \int \rho(\vec{u})\rho(\vec{u} + \vec{r})d\vec{u} \quad (1)$$

пиков, координаты максимумов которых определяются межатомными векторами $\vec{r}_i - \vec{r}_j$, $i, j = 1, 2, \dots, n$ [1]. (В структурном анализе функцию $P(\vec{r})$ принято называть функцией Патерсона.)

Как известно из теории Фурье-анализа, образом автокорреляционной функции $P(\vec{r})$ является $|F(\vec{q})|^2$, где: $F(\vec{q}) = |F(\vec{q})| \exp(i\varphi(\vec{q}))$ – Фурье-образ функции $\rho(\vec{r})$, $\varphi(\vec{q})$ – фазовый аргумент, \vec{q} – векторы обратного (сопряженного) пространства.

Поскольку в эксперименте измеряется интенсивность рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов $I(\vec{q}) = c|F(\vec{q})|^2$, то можно вычислить функцию Патерсона $P(\vec{r}) = \int |F(\vec{q})|^2 \exp(-i(\vec{q}, \vec{r})) d\vec{q}$ на достаточно плотной дискретной сетке узлов прямого пространства. Численное решение интегрального уравнения (1) является практически неразрешимой задачей. Непосредственное вычисление электронной плотности по формуле $\rho(\vec{r}) = \int F(\vec{q}) \exp(-i(\vec{q}, \vec{r})) d\vec{q}$ также невозможно, так как отсутствует экспериментальная информация о фазовом аргументе. В то же время, если на функции Патерсона удастся локализовать с определенной точностью полную систему межатомных векторов, то ее расшифровка приводит к установлению пространственной модели молекулы. Именно поэтому разнообразные алгоритмы структурного классического анализа базируются на расшифровке системы межатомных векторов. Принципиальное затруднение состоит в том, что неизвестно какие атомы связывает конкретный межатомный вектор. Для преодоления указанного затруднения были разработаны эффективные суперпозиционные алгоритмы [1]. Суть этих алгоритмов в том, что анализируется суперпозиция трех копий функции Патерсона, сдвинутых на различные межатомные векторы. Известно, что при правильном выборе векторов сдвига на суперпозиционной функции проявляется модель пространственной структуры и далее по методу наименьших квадратов проводится уточнение атомарно-пространственной модели. При неудачном выборе векторов сдвига методом проб и ошибок необходимо повторять процедуру вычисления и анализа других суперпозиционных функций. Кроме того, пики функции Патерсона имеют большие размеры, чем пики на функции электронной плотности. В результате перекрытия близко расположенных пиков межатомные векторы могут содержать значительные погрешности в координатах, а локализуемая система межатомных векторов зачастую является неполной. В этом случае суперпозиционными методами удается установить только фрагмент пространственной структуры. Выше перечисленные обстоятельства затрудняют автоматизацию процесса установления полной модели пространственной структуры.

В статье предложен итерационный метод прямого установления атомарно-пространственной структуры на основе введения мнимого атома-проявителя. В основе целесообразности искусственного введения такого атома лежат следующие соображения.

Как известно, функция Патерсона представляет собой n -кратную суперпозицию взвешенных распределений электронной плотности молекулы и n -кратную суперпозицию их инвертированных изображений [1]. Этот факт наиболее отчетливо проявляется на идеализированной

структуре молекулы из точечных атомов единичного веса. Пусть пространственная структура молекулы из n атомов описывается множеством векторов $S_n = \{ \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n \}$. Тогда система межатомных векторов есть множество

$$V = \{ S_n - \vec{r}_1, S_n - \vec{r}_2, \dots, S_n - \vec{r}_n; \vec{r}_1 - S_n, \vec{r}_2 - S_n, \dots, \vec{r}_n - S_n \}. \quad (2)$$

(Здесь и далее в выражениях с фигурными скобками символ ' - ' означает прямую разность двух множеств, например,

$$V_j = \{ S_n - \vec{r}_j \} = \{ \vec{r}_1 - \vec{r}_j, \vec{r}_2 - \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_n - \vec{r}_j \}.$$

Множество векторов V_j представляет изображение пространственной структуры, сдвинутой на вектор $-\vec{r}_j$, а $\bar{V}_j = \{ \vec{r}_j - S_n \}$ изображение инвертированной структуры, сдвинутой на вектор \vec{r}_j . Очевидно, что в каждом изображении один из атомов находится в начале координат, т.е. все изображения концентрируются вокруг начала координат. Следовательно, все изображения структуры с неизбежностью перекрываются в пространстве – что существенно затрудняет выделение какого-либо одного изображения. С точки зрения выделения одного изображения векторная система межатомных расстояний обладает $2n$ -кратно избыточной информативностью. Ситуация принципиально улучшается при наличии в молекуле уединенного атома \vec{r}_n , положение которого удовлетворяет условиям $|\vec{r}_n - \vec{r}_j| > d$ для всех $j = 1, 2, \dots, n-1$, где d – диаметр фрагмента молекулы из $n-1$ атомов. В этом случае в изображениях $V_n = \{ S_n - \vec{r}_n \}$ и $\bar{V}_n = \{ \vec{r}_n - S_n \}$ присутствуют фрагменты S_{n-1} и \bar{S}_{n-1} , которые сдвинуты в пространстве на векторы \vec{r}_n , $-\vec{r}_n$ и не перекрываются с остальными изображениями. Таким образом, *уединенный атом является атомом-проявителем максимально большого фрагмента S_{n-1} .*

Аналогичный эффект будет наблюдаться на функции Патерсона для молекулы с уединенным атомом. Пусть $F_{n-1}(\vec{q}) = |F_{n-1}| \exp(i \varphi_{n-1}(\vec{q}))$ – Фурье-образ электронной плотности фрагмента из $n-1$ атомов, $F_1(\vec{q}) = |F_1(\vec{q})| \exp(-i(\vec{r}_n, \vec{q}))$ – Фурье-образ электронной плотности уединенного атома, расположенного в точке \vec{r}_n . Тогда интенсивность рассеяния молекулой из n атомов вычисляется, как легко убедиться, по формуле

$$|F_n(\vec{q})|^2 = |F_{n-1}(\vec{q})|^2 + |F_1(\vec{q})|^2 + 2|F_{n-1}(\vec{q})| |F_1(\vec{q})| \cos(\varphi_{n-1}(\vec{q}) - (\vec{r}_n, \vec{q})). \quad (3)$$

При вычислении функции Патерсона

$$P_n(\vec{r}) = \int |F_n(\vec{q})|^2 \exp(-i(\vec{r}, \vec{q})) d\vec{q}$$

именно третье слагаемое формулы (3) обеспечивает появление изображений фрагментов $\{ S_{n-1} - \vec{r}_n \}$ и $\{ \vec{r}_n - S_{n-1} \}$. Распределения плотности в этих изображениях описываются сверткой электронных плотностей атомов фрагмента молекулы с электронной плотностью атома-проявителя, то есть:

$$W(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n-1} \rho_n(\vec{r} - \vec{r}_n) \otimes \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j - \vec{r}_n),$$

$$\bar{W}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{n-1} \rho_n(\vec{r} + \vec{r}_n) \otimes \rho_j(\vec{r} - \vec{r}_j + \vec{r}_n),$$

где символ \otimes обозначает свертку двух функций. Свертка унимодальной функции $\rho_n(\vec{r})$ с полимодальной функцией электронной плотности молекулы из $n - 1$ атомов не нарушает соотношений между высотами [2], поэтому локализацией максимумов на функциях $W(\vec{r})$ или $\bar{W}(\vec{r})$ можно установить атомарно-пространственную структуру максимально большого фрагмента.

На рис. 1 показан эффект проявления на функции Патерсона изображения фрагмента из 10 атомов двумерной молекулы, состоящей из 11 атомов. Уединенный атом расположен в точке $\vec{r}_{11} = (0, -8)$.

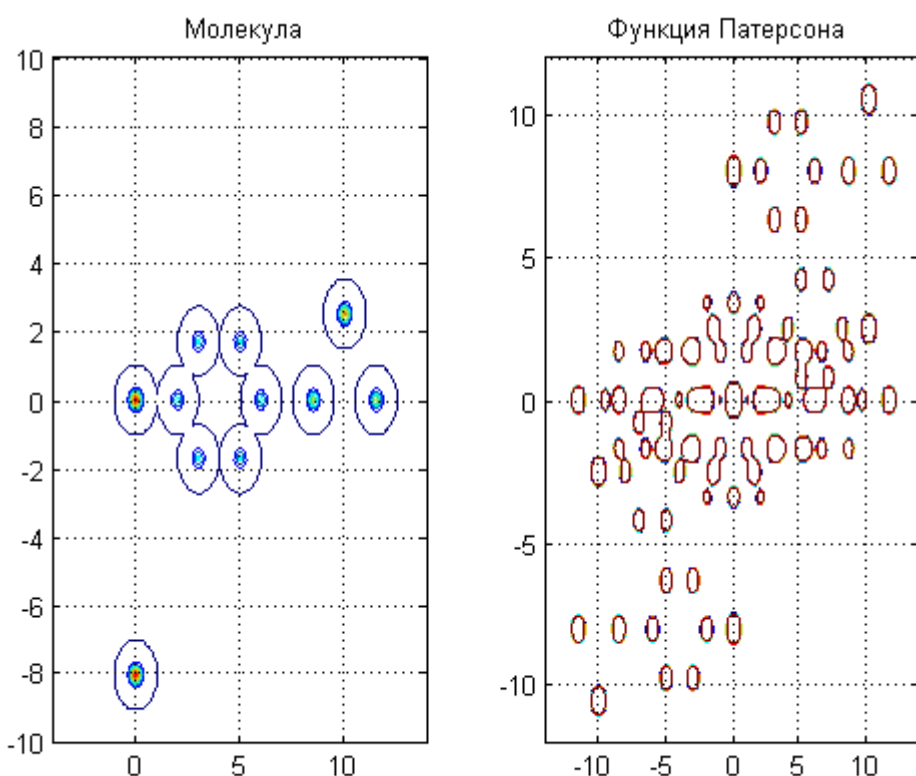


Рис. 1. Молекула с уединенным атомом и ее функция Патерсона.

Приведенные выше рассуждения подсказывают идею о целесообразности аналитического расширения реальной молекулы из n атомов путем добавления мнимого атома-проявителя в уединенной точке \vec{r}_{n+1} . Так как значения фазового аргумента $\varphi_n(\vec{q})$ неизвестны, то вычисление по формуле (3) значений интенсивности рассеяния $|F_{n+1}(\vec{q})|^2$ от расширенной молекулы невозможно. При произвольном задании фазового аргумента $\tilde{\varphi}_n^0(\vec{q})$ на функции Патерсона $\tilde{P}_{n+1}(\vec{r})$ будут проявляться некоторые изображения $\tilde{W}_n^0(\vec{r} - \vec{r}_{n+1})$ и $\tilde{W}_n^0(\vec{r}_{n+1} - \vec{r})$. Эти изображения, возможно, будут выходить за границы опорных областей (характерных размеров молекулы) и, кроме того, будет нарушаться свойство положительности их значений. Можно построить итерационный процесс, в котором на каждом i -ом шаге накладываются условия ограничения на конечные размеры опорной области и положительности значений \tilde{W}_n^i , \tilde{W}_n^i . На первом шаге проводя операции вырезания и обнуления отрицательных значений функции $\tilde{W}_n^0(\vec{r})$ в шаре $S = \{ \vec{r} : |\vec{r} - \vec{r}_{n+1}| < d_n/2 \}$, где d_n – диаметр исследуемой молекулы, получаем модифицированную функцию $\tilde{W}_n^1(\vec{r})$. Далее проводится численный Фурье-анализ функции $\tilde{W}_n^1(\vec{r})$ и вычисляется новое приближение фазового аргумента $\tilde{\varphi}_n^1(\vec{q})$. Используя это приближение, по формуле (3) вычисляются новые значения $|\tilde{F}_{n+1}^1(\vec{q})|^2$ и рассчитывается функция Патерсона. Этот процесс продолжается до полного проявления изображения структуры из n атомов в шаре $|\vec{r} - \vec{r}_{n+1}| < d_n/2$.

Выяснение условий сходимости указанного итерационного процесса чрезвычайно затруднено, т.к. операции вырезания фрагмента функции и обнуления отрицательных значений являются нелинейными по отношению к изменению фазового аргумента. Вопросу практического применения итерационных процессов подобного типа уделялось много внимания, и проводились многочисленные модельные расчеты [3]. Установлено, что при попытке восстановления финитных распределений произвольного вида только по амплитуде $|F(\vec{q})|$ без какой-либо оценки фазового аргумента $\varphi(\vec{q})$ итерации не сходятся. В то же время, использование даже минимального объема информации о знаке фазового аргумента обеспечивает сходимость итераций. Для полимодальных распределений типа электронной плотности молекул можно осуществить удачный выбор начальных значений $\varphi(\vec{q})$ следующим образом. Как уже упоминалось выше, на функции Патерсона $P(\vec{r})$ присутствуют $2n$ изображений структуры. Следовательно, на этой функции в шаре

$S_c = \{ \vec{r} : |\vec{r} - \vec{r}_c| < d_n/2 \}$ находится некоторое изображение структуры. Выполнив операцию вырезания значений функции $P(\vec{r})$ в области S_c и произведя Фурье-анализ вырезанного фрагмента, вычисляют начальные значения фазового аргумента $\tilde{\varphi}_n^0(\vec{q})$. Наличие в области S_c фрагментов других изображений вызывает расхождение между истинными и начальными фазами, однако их знаковые функции в целом совпадают. Вопрос о выборе наилучшего положения центра и размеров области вырезания S_c заслуживает отдельного исследования. Многочисленные расчеты на модельных распределениях электронной плотности различных молекул неизменно подтверждали сходимость итерационного процесса.

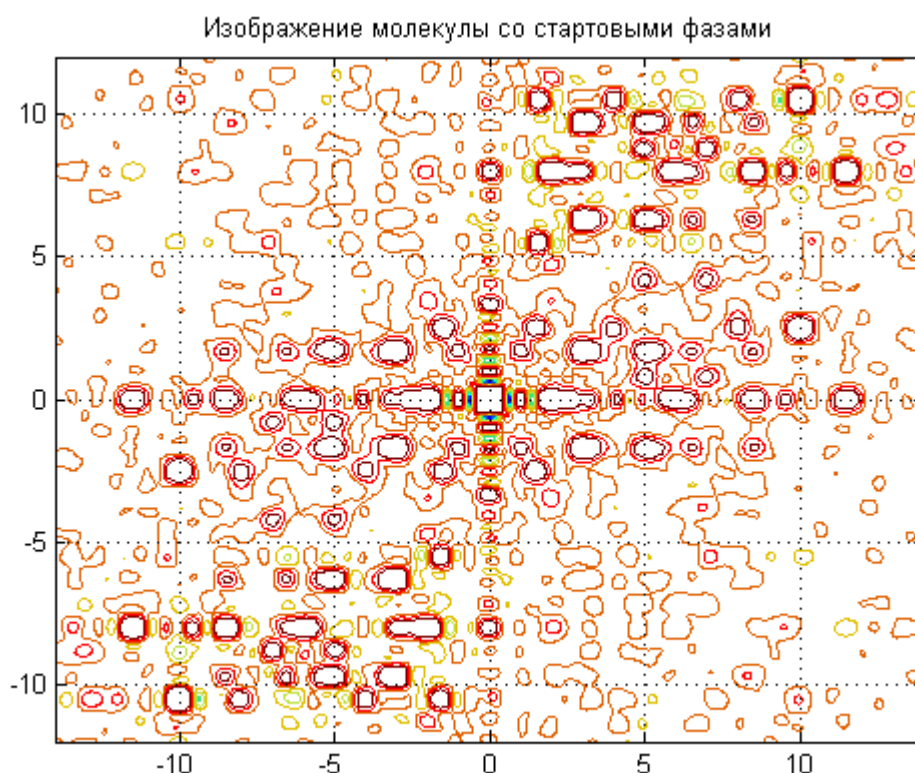


Рис. 2. а) Изображение структуры молекулы со стартовыми фазами.

На рис. 2 приводятся результаты восстановления атомарно-пространственной структуры молекулы из 10 атомов. Эта молекула отличается от показанной на рис. 1 молекулы отсутствием атома в положении $\vec{r}_{11} = (0, -8)$. Начальные значения фазового аргумента вычислялись путем Фурье-анализа фрагмента функции Патерсона в области, размеры которой несколько превышали размеры молекулы. За 20 шагов итерационного процесса с использованием мнимого атома-

проявителя в положении \vec{r}_1 на функции Патерсона полностью проявилась атомарно-пространственная структура молекулы.

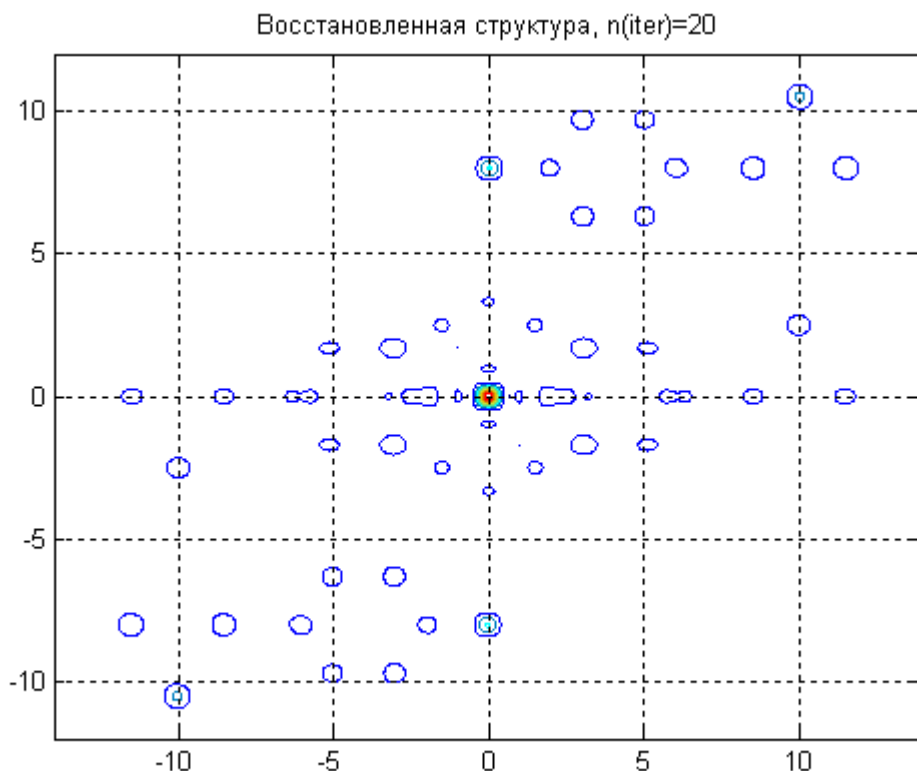


Рис. 2. б) Восстановленная структура молекулы после 20 итераций.

Итерационный процесс прекращался при достижении значения фактора расходимости $R = \sum_i (|F_M(\vec{q}_i)| - |F_{iter}(\vec{q}_i)|)^2 / \sum_i |F_M(\vec{q}_i)|^2 \approx 0.01$.

Столь малое значение R -фактора объясняется тем, что в модельных расчетах использовались не содержащие погрешностей значения $|F(\vec{q})|^2$.

Литература

1. Бюргер М. Структура кристаллов и векторное пространство. М.: Изд-во ИЛ, 1961. 384 с.
2. Хургин Я.И., Яковлев В.П., Фinitные функции в физике и технике. М.: Наука, 1971. 480 с.
3. Даджион Д., Мерсеро Р., Цифровая обработка многомерных сигналов. М.: Мир, 1988. 487 с.