Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ

ТЕОРИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗНАКОВ СТРУКТУРНЫХ АМПЛИТУД

(Представлено академиком Н. В. Беловым 24 XI 1954)

§ 1. Исследованием центросимметричного кристалла методом рентгеноструктурного анализа находятся абсолютные значения структурных амплитуд F. Для подсчета единичных структурных амплитуд $\hat{F}$ мы предлагаем такую формулу:

$$\hat{F}_H = \frac{F_H}{\sqrt{\langle F_H^2 \rangle}} \frac{\left(\sum_{j=1}^{N} Z_j^2\right)^{1/2}}{\sum Z_j}, \qquad (1)$$

где $\langle F_H^2 \rangle$ — плавная кривая, построенная усреднением по узким шаровым поясам обратного пространства. Найденные таким образом величины будут с вполне достаточной точностью совпадать с теоретическим значением $\hat{F}_H = 2\sum_{j=1}^{N/2} n_j \cos \alpha_j$, где $n_j = Z_j / \sum Z_j$.

§ 2. Основной проблемой структурного анализа является нахождение знаков структурных амплитуд (1). Мы будем полагать, что знаки величин F и $\hat{F}$ совпадают. Различие в знаках может иметь место лишь для слабых отражений при значительном отклонении f-кривых разных атомов от параллельности.

Нахождение знаков величин $\hat{F}$ оказывается возможным по той причине, что числовые величины некоторых структурных амплитуд не являются независимыми друг от друга.

Предлагаемая теория определения знаков основана на анализе выражения

$$X = \hat{F}_H \hat{F}_K \hat{F}_L \hat{F}_M \ldots \hat{F}_{(H+K+L+M+\ldots)}. \qquad (2)$$

Мы будем называть (2) структурным произведением m-го порядка (по числу сомножителей). Если в число сомножителей входят p одинаковых структурных амплитуд, то такое структурное произведение мы назовем p-кратно вырожденным. Приведем примеры: произведение 3-го порядка невырожденное $F_H F_K F_{H+K}$, вырожденное $F_H^2 F_{2H}$; произведение 4-го порядка невырожденное $F_H F_K F_L F_{H+K+L}$, вырожденное $F_H^2 F_K F_{2H+K}$; произведение 5-го порядка невырожденное $F_H F_K F_L F_M F_{H+K+L+M}$, однократно вырожденное $F_H^2 F_K F_L F_{2H+K+L}$, двукратно вырожденное $F_H^2 F_K^2 F_{2H+2K}$ и т. д.

Структурное произведение обладает следующими интересными свойствами: 1) при значении $|X|$, большем некоторого ε, структурное произведение достоверно положительно; 2) вероятность положительного значения X больше $1/2$. Эти два свойства структурных произве-

дений помогают провести определение знаков структурных амплитуд во всех тех случаях, где в принципе возможен объективный структурный анализ.

§ 3. Предельное положительное значение структурного произведения равно единице. Но предельное отрицательное значение по абсолютной величине меньше единицы. Его нетрудно найти, подставляя в (2) значение F_H и определяя минимум X. Так как все переменные α_j входят в X симметрично, то минимум имеет место при равенстве аргументов всех косинусов. Значение аргумента, при котором X минимально, удовлетворяет простому соотношению $\alpha = 180/m$, а минимальное значение равно $\cos^{m-1}\cdot\alpha\cdot\cos(m-1)\alpha$.

Таким образом, для $m = 3, 4, 5, 6$ достоверно положительные X удовлетворяют, соответственно, условиям: $|X| > 0{,}125$; $|X| > 0{,}250$; $|X| > 0{,}347$; $|X| > 0{,}423$ и т. д.

Следует отметить, что для структурных произведений амплитуд с индексами, связанными между собой простыми соотношениями, могут возникнуть и менее глубокие минимумы. Для структурного произведения третьего порядка эти данные приводятся в работе автора ([3]). Следует отметить, что вырождение не сказывается на приведенных минимальных значениях X.

Нетрудно видеть, что все величины $\hat{F}$, бо́льшие $^1/_2$, образуют между собой (если образуют) достоверно положительные структурные произведения 3-го порядка. Но уже для $m = 4$ надо располагать 4 отражениями, для которых $\hat{F} > 0{,}7$. Очевидно, практическое значение имеет лишь простейшее соотношение

$$|F_H F_K F_{H+K}| > {}^1/_8 \text{ достоверно положительно.} \qquad (3)$$

Интересно его сравнить с широким классом неравенств, обсуждавшихся в печати ([4]).

§ 4. Уже неоднократно мы ([3,5]) и другие авторы ([6]) пользовались статистическим подходом к проблеме структурного анализа. Структурная амплитуда, а также любая ее функция, в том числе и структурное произведение, могут рассматриваться, как случайные величины. Это дает возможность рассматривать распределение величин X, возникающее при равномерном распределении по тригонометрическому кругу аргументов α_j. Далее, величина X есть сумма большого числа членов. Естественно пренебречь корреляцией между отдельными слагаемыми. Во всяком случае, согласно общим теоремам теории вероятности, это справедливо для больших N и для м а л ы х X. Если так, то мы вправе принять для X гауссово распределение. Частичное обоснование гауссова распределения для структурного произведения 3-го порядка дано в нашей работе ([5]).

Считая, что α_j равномерно распределены по тригонометрическому кругу, получим путем несложных вычислений

$$\langle X\rangle = \sum_{j=1}^{N} n_j^m. \qquad (4)$$

Дисперсия $D = \langle X^2\rangle - \langle X\rangle^2$ равна

$$D = 2^m\left\{\sum n_j^2\right\}^m + \sum n_j^{2m}. \qquad (5)$$

Для одинаковых атомов

$$D = \frac{1}{N^m} + \frac{1}{2N^{2m-1}} \approx \frac{1}{N^m}. \qquad (6)$$

Назовем эффективное число атомов

$$N_{эф} = \langle X \rangle / D. \tag{7}$$

Если атомы ячейки одинаковы, то $N_{эф} = N$.

Как мы уже сказали, для не слишком малых N и малых X для функции распределения $\varphi(X)$ справедливо гауссово приближение

$$\varphi(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D}} e^{-(X-\langle X \rangle)^2/2D}. \tag{8}$$

Дело в том, что для структурного произведения любого порядка его среднее значение, даваемое (4), положительно. Отсюда следует, что вероятность того, что $X > 0$, зависит от $|X|$ и дается формулой

$$W_+(X) = \frac{\varphi(X)}{\varphi(-X) + \varphi(X)} = \frac{1}{1 + e^{-2N_{эф}|X|}}. \tag{9}$$

Мы видим, что формулы вероятности положительного значения структурного произведения одинаковы для любого порядка m и совпадают с выведенной нами ранее ([5]) формулой для случая произведения 3-го порядка.

§ 5. Несмотря на то, что формула (9) справедлива для структурного произведения любого порядка, для нахождения знаков структурных амплитуд будут вряд ли пригодны структурные произведения выше 4-го порядка. Допустим, что мы удовлетворимся для практических целей значением $W_+ = 0{,}9$. Такая величина возникнет при $2N_{эф}|X| = 2$. Пусть $N_{эф} = 50$, тогда значения $|X|$, положительные с вероятностью большей 0,9, больше 0,02. Это значит, что большинство таких структурных произведений должно быть образовано $\hat{F}$-амплитудами: для $m = 3$ $\hat{F} > 0{,}27$; для $m = 4$ $\hat{F} > 0{,}37$; для $m = 5$ $\hat{F} > 0{,}47$ и т. д. Становится очевидным, что структурные произведения высоких порядков окажут малую пользу в практическом анализе.

Обратим внимание на то, что структурное произведение $\hat{F}_H^2 \hat{F}_K \hat{F}_{2H+2K}$, позволяющее в принципе непосредственно устанавливать знак амплитуды, является произведением 5-го порядка. Лишь в редких случаях удастся произвести определение знака с его помощью.

§ 6. Результаты, полученные в этом исследовании, в общем совпадают с результатами работы Карла и Хауптмана ([6]). Эти исследователи шли иным путем — вычисляли вероятность значения данной структурной амплитуды при заданном значении остальных и получили ряд вероятностных критериев о знаке структурной амплитуды. Каждому критерию этих авторов соответствует в нашей теории какое-либо структурное произведение.

Характер вероятностных суждений, выносимых на основании формул Карла и Хауптмана и наших, несколько различен. Например, вероятность вырожденного произведения 3-го порядка положительна, поэтому мы можем утверждать, что вероятность положительного $\hat{F}_{2H}$ больше $^1/_2$ в следующем смысле: заставляя атомы занимать все возможные положения в решетке, мы более чем в 50% случаев получим $\hat{F}_{2H} > 0$. Формула 4,03 цитированных авторов позволяет, вообще говоря, найти вероятность того, что $\hat{F}_{2H}$ положительно при заданном значении $|\hat{F}_H|$. Это значит, что перебираются все структуры с заданным $|F_H|$; при этом условии оказывается, что для малых $|\hat{F}_H|$ вероятность положительного знака F_{2H} может быть и меньше $^1/_2$.

Следует еще раз подчеркнуть, что (9) справедливо для значений X, превышающих среднеквадратичные значения в четыре—пять раз. Назна-

чение формулы (9) лишь в том, чтобы дать примерную оценку вероятности суждения о знаке структурной амплитуды и указать общие физические закономерности. Эту задачу изложенная теория выполняет полностью. Вполне очевидно, что с возрастанием эффективного числа атомов в ячейке возможности статистического метода падают. Вероятно, он станет невозможным при $N_{эфф} > 200$. Введение тяжелого атома уменьшает $N_{эфф}$ и облегчает поэтому проведение структурного анализа.

Резкая критика ([7]) работ Карла и Хауптмана очень туманная и содержащая ряд ошибок, справедлива лишь в той степени, что эти авторы не показали ухудшения возможностей статистического метода с возрастанием эффективного числа атомов в ячейке. В то же время совершенно очевидно, что статистический метод дает совершенно новые возможности и обладает значительными достоинствами перед методом рядов межатомных векторов. Возможно, что структура, решаемая статистическим методом, может быть разрешена и рядом межатомных векторов. Но расшифровка последнего даже с учетом существующих методов „выделения" структуры ([8]) из ряда, должна делаться квалифицированным исследователем. Нахождение же знаков статистическим методом в принципе может быть поручено машине.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] F. W. Hughes, Acta Crystallogr., **2**, 34 (1949). [2] A. J. C. Wilson, ibid., **2**, 318 (1949). [3] А. И. Китайгородский, Тр. Инст. кристаллографии, в. 10, 27 (1954). [4] C. H. MacGillavry, Acta Crystallogr., **3**, 24 (1950); J. A. Goedkoop, ibid., **3**, 374 (1950). [5] А. И. Китайгородский, ДАН, **94**, 225 (1954); ЖЭТФ, **24**, 747 (1953). [6] H. Hauptman, J. Karle, ACA monogr., № 3 (1953). [7] V. Vand, R. Pepinsky, The Statistical Approach to X-Ray Structure Analyses, 1953. [8] А. И. Китайгородский, ЖЭТФ, **21**, 717 (1951).