

طرق مباشرة لتحديد تركيب بلوري

Direct methods of crystal structure determination

طرق عديدة لتحديد التركيب البلوري قد تم تحديدها على أنها "مباشرة" (مثل طرق دالة باترسون، فورير) في أنها تحت ظروف معينة فإنه من الممكن أن تسير بخطوات منطقية بشكل مباشر من شدات الشعاع السيني المقاسة إلى حل كامل للتركيب البلوري. من ناحية ثانية يحتفظ بالحد "مباشرة" لتلك الطرق التي تحاول اشتقاق أطوار عامل التركيب، كثافة إلكترونية أو إحداثيات ذرية بوسائل رياضية من شدات حزمة شعاع سيني وحيدة. من هذه الاحتماليات يكون تحديد الأطوار هو الأكثر أهمية لكريستالوجرافيا الجزيء الصغير.

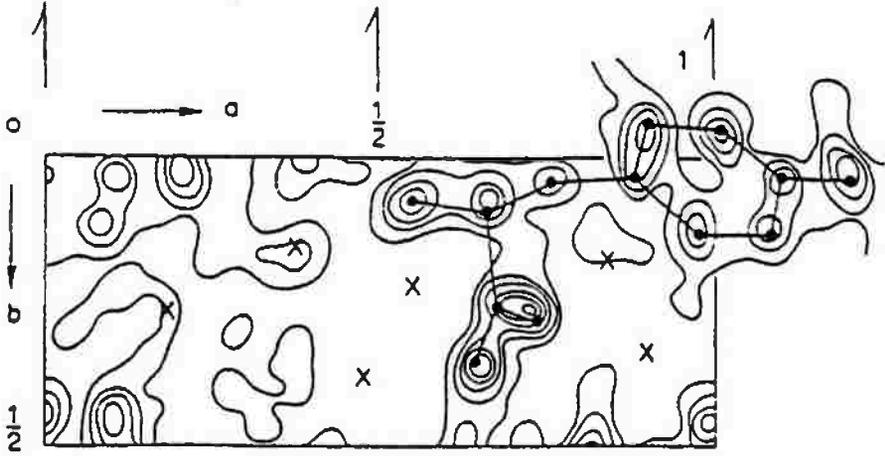
(٩, ١) سعات وأطوار Amplitudes and phases

إن أهمية الأطوار في تحديد التركيب واضحة، لكن من المفيد أن تفحص أهميتها نسبة إلى السعات. لعمل هذا نستخدم نظرية الالتفاف convolution theorem، التي وضعت خارجاً في ملحق ١. ليس من الضروري أن تفهم الرياضيات بالتفصيل، لكن نذهب إلى استخدام نفس العلاقة بين الدوال المشاهدة في المعادلات (١, ٣٥) و(١, ٣٦).

دعنا نعتبر عامل تركيب كنتاج ضرب سعة $|F(\mathbf{h})|$ وعامل طور $\exp(i\phi(\mathbf{h}))$ ، حيث \mathbf{h} متجه حيز معكوس، ستمثل حزمة الثلاث معاملات هنا برمز واحد. سوف نستدعي تحول فورير من $|F(\mathbf{h})|$ "تشبيد ساعات" وتحول فورير من الدالة $\exp(i\phi(\mathbf{h}))$ "تشبيد الطور". تعطي نظرية الالتفاف:

$$\begin{array}{ccccc} |F(\mathbf{h})| & \times & \exp(i\phi(\mathbf{h})) & = & |F(\mathbf{h})| \\ (٩, ١) & \uparrow \text{F.T.} & \uparrow \text{F.T.} & & \uparrow \text{F.T.} \\ \text{كثافة إلكترونية} & = & \text{تشبيد طور} & * & \text{تشبيد سعة} \end{array}$$

حيث * هي معامل الالتفاف. لابد لتشبيد السعة أن تشبه إلى حد ما دالة باترسون بقمة نقطة أصل كبيرة والتفافها مع تشبيد الطور سوف يضع هذه القمة الكبيرة عند موضع كل قمة في تشبيد الطور. لابد لتشبيد الطور أن يحتوي على قمم عند المواقع الذرية للالتفاف ليعطي الكثافة الإلكترونية. معلومات عن المواقع الذرية من خريطة الكثافة الإلكترونية. هكذا فإن الأطوار مفضلاً عن السعات هي التي تعطي معلومات عن المواقع الذرية في خريطة كثافة إلكترونية. إن توضيح جيد لهذا أعطى بواسطة راماخاندران Ramachandran وسرينفاسان Srinivasan [1] اللذان حسباً خريطة كثافة إلكترونية باستخدام الأطوار من تركيب واحد (A) والسعة من تركيب آخر (B). توضح الخريطة في الشكل رقم (٩, ١) قمم الكثافة الإلكترونية مقابلة للمواقع الذرية في التركيب A فضلاً عن B. واضح من طبيعة المشكلتين المعطيتين لنا أن مشكلة الطور تكون أكثر صعوبة من مشكلة السعة.



الشكل رقم (٩, ١). تشييد فوريير محسوب من $|F_h| \exp(i\phi_h)$ حيث A و B تركيبين مختلفين. المواقع الذرية للتركيب A معلمة بالنقاط وتلك للتركيب B بالتقاطعات.

(٩, ٢) الأسس الفيزيائية لطرق مباشرة

إذا كانت السعة والطور لعامل تركيب كميّتان مستقلتان، فليس بالإمكان للطرق المباشرة أن تحسب الأطوار من سعّات تركيب مشاهدة. لحسن الحظ لا يكوننا سعة وطور عامل التركيب مستقلان، لكن يرتبطان خلال معلومة الكثافة الإلكترونية وهكذا، إذا كانت الأطوار معروفة، يمكن حساب السعّات لتتلائم مع معلوماتنا عن الكثافة الإلكترونية. وبالمثل يمكن حساب الأطوار من سعّات. إذا لم يكن هناك شيء معروف على الإطلاق حول الكثافة الإلكترونية فلا يمكن لأطوار أو سعّات أن تحسب من الأخرى.

على كل، فإن بعض الشيء يكون دائماً معروفاً حول الكثافة الإلكترونية، وإلا فلن يكون بإمكاننا أن نميز الإجابة الصحيحة عندما نحصل عليها. إن خصائص وسمات الكثافة الإلكترونية الصحيحة يمكن التعبير عنها كقيود رياضية على الدالة $\rho(x)$ التي ستحدد. حيث إن $\rho(x)$ ترتبط بعوامل التركيب بواسطة تحويل فوريير فإن قيوداً على

الكثافة الإلكترونية تفرض قيوداً مقابلة على عوامل التركيب. حيث أن سعات التركيب تكون معروفة، فإن معظم القيود تحد من قيم أطوار عامل التركيب وفي أحيان مفضلة تكون كافية لتحديد قيم الطور مباشرة.

(٩,٣) قيود على الكثافة الإلكترونية Constraints on the electron density

لا بد للكثافة الإلكترونية الصحيحة أن تملك دائماً بعض سمات قمم ذرية منفصلة ومتميزة (تحليل عالٍ كافٍ) ولا يمكن مطلقاً أن يكون لها سمات أخرى مثل ذرات سالبة. إن قيود الكثافة الإلكترونية التي من الممكن أن تستخدم أو لا تستخدم في تحديد التركيب محددة في الجدول رقم (٩,١). إن القيود التي تعمل على الخلية ككل تكون عادة أكثر فعالية عن تلك المؤثرة فقط على حجم صغير.

الجدول رقم (٩,١). قيود كثافة إلكترونية.

قيود	كيف يستخدم
١ - ذرات منفصلة	عوامل تركيب مسواة
٢ - $\rho(x) \geq 0$	علاقات غير متساوية
٣ - توزيع ذرات عشوائي	علاقات طور وصيغ مماس
٤ - $\int \rho^3(x) dV = \max.$	صيغ مماس
٥ - ذرات متساوية	معادلة سايري Sayre's equation
٦ - $-\int \rho(x) \ln(\rho(x)/q(x)) dV = \max.$	طرق أنتروپيا قصوى
٧ - جزئيات متساوية	طريقة استبدال جزئية
٨ - ثابت $\rho(x)$	تقنيات تغيير الكثافة

(٩,٣,١) ذرات منفصلة Discrete atoms

يكون المدخل الأول في الجدول، ذاك لذرات منفصلة، دائماً متاحاً حيث إن هذه خاصية طبيعة المادة الهامة. لاستخدام هذه المعلومة، نزيل تأثيرات الشكل الذري من F_0

ونحولها إلى E_s ، عوامل التركيب السوية. ترتبط E_s لهذا بدرجة قريبة لعوامل فورير لتركيب ذرة - نقطي point-atom structure. عندما تكون مستخدمة في صيغ تحديد-طور، يكون التأثير هو تقوية قيود الطور بحيث ينبغي أن تحتوي خريطة الكثافة الإلكترونية دائماً على قمم ذرية. تظهر نظرية الالتفاف العلاقات بين كل هذه الكميات:

$$\begin{array}{ccccc} E(\mathbf{h}) & \times & \text{عامل حجب ذري} & = & F(\mathbf{h}) \\ \uparrow \text{F.T.} & & \uparrow \text{F.T.} & & \uparrow \text{F.T.} \\ (9,2) & & \text{تركيب ذرة نقطي} * & \text{ذرة حقيقية} & = & \rho(\mathbf{x}) \end{array}$$

تفترض هذه العلاقة أن تكون كل القمم نفس الشكل، الذي هو تقريب جيد عند التحليل الذري. إن نزع التفاف الخريطة لإزالة شكل القمة يمكن التعبير عنه هكذا:

$$(9,3) \quad |E(\mathbf{h})|^2 = \frac{|F_o(\mathbf{h})|^2}{\epsilon_h \sum_{i=1}^N f_i^2}$$

حيث ϵ_h هو عامل لحساب تأثير تماثل الزمرة الفراغية على الشدة المشاهدة. إذا لم تتكون الكثافة من قمم ذرية، لا تكون لهذه العملية أي معنى فيزيائي ملائم.

(9,3,2) كثافة إلكترونية غير سالبة Non-negative electron density

يعبر المدخل الثاني في الجدول رقم (9,1) استحالة كثافة إلكترونية سالبة. يؤدي هذا إلى علاقات غير متساوية بين عوامل التركيب، خاصة تلك لكارلي Karle وهوبتمان Hauptman [2]. يؤدي التعبير عن الكثافة الإلكترونية كجمع لسلاسل فورير وفرض القيد بأن $\rho(\mathbf{x}) \geq 0$ يؤدي إلى المتطلب بأن عوامل فورير $E(\mathbf{h})$ لا بد أن تستوفي:

$$(٩,٤) \quad \begin{vmatrix} E(\mathbf{0}) & E(\mathbf{h}_1) & E(\mathbf{h}_2) & \cdots & E(\mathbf{h}_n) \\ E(-\mathbf{h}_1) & E(\mathbf{0}) & E(-\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_2) & \cdots & E(-\mathbf{h}_1 + \mathbf{h}_n) \\ & & \cdots & & \\ E(-\mathbf{h}_n) & E(-\mathbf{h}_n + \mathbf{h}_1) & E(-\mathbf{h}_n + \mathbf{h}_2) & \cdots & E(\mathbf{0}) \end{vmatrix} \geq 0$$

يكون الحد الأيسر هو محددة كارلي- هوبتمان، التي قد تكون بأي رتبة ويعطي التعبير العام حزمة كارلي- هوبتمان حزمة من تباينات. لاحظ أن العناصر في أي صف أو عمود تعرف المحددة بالكامل. قد تكون هذه العناصر أي حزمة من عوامل تركيب طالما تكون كلها مختلفة. حيث أن عوامل التركيب السوية $E(\mathbf{h})$ و $E(-\mathbf{h})$ هي أعداد مركبة مترافقة لبعضها، تبدو المحددة أنها تملك تماثل هيرميشيان Hermitian أي أن نقلها (من جانب لآخر) أو تبديلها يكون مساوياً لعددتها المركب المرافق.

كمثال على كيف أن علاقة التباين (٩,٤) قد تقيد قيم أطوار معطى بمحددة

الرتبة الثالثة:

$$(٩,٥) \quad \begin{vmatrix} E(\mathbf{0}) & E(\mathbf{h}) & E(\mathbf{k}) \\ E(-\mathbf{h}) & E(\mathbf{0}) & E(-\mathbf{h} + \mathbf{k}) \\ E(-\mathbf{k}) & E(-\mathbf{k} + \mathbf{h}) & E(\mathbf{0}) \end{vmatrix} \geq 0$$

إذا كان التركيب متماثلاً مركزياً بحيث $E(-\mathbf{h}) = E(\mathbf{h})$ ، يعطي تمدد المحددة:

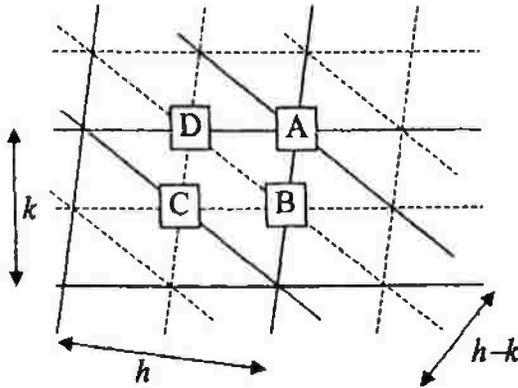
$$(٩,٦) \quad \begin{aligned} & E(\mathbf{0})[|E(\mathbf{0})|^2 - |E(\mathbf{h})|^2 - |E(\mathbf{k})|^2 - |E(\mathbf{h} - \mathbf{k})|^2] \\ & + 2E(\mathbf{h})E(-\mathbf{k})E(-\mathbf{h} + \mathbf{k}) \geq 0 \end{aligned}$$

الحد الوحيد في هذا التعبير الذي يكون معتمداً على الطور هو الحد الأخير على

الناحية اليسرى. لهذا، فإن قيمة E_s كبيرة كفاية، يمكن للتباين أن يستخدم لإثبات أن

إشارة $E(\mathbf{h})E(-\mathbf{k})E(-\mathbf{h} + \mathbf{k})$ لابد أن تكون موجبة.

يكون من المهم أن نبين كيف أن هذا يُعبر عنه في حدود الكثافة الإلكترونية. يظهر الشكل رقم (٩,٢) ثلاث حزم من مستويات بلورية مقابلة لمتجهات الشبكية المعكوسة h, k و $h - k$ مرسومة كخطوط كاملة، تكون الخطوط المتقطعة في المنتصف. لو وقعت القيمة العظمى لموجات جيب التمام لمكون الفورير $E(h)$ على الخطوط الكاملة، سوف تقع النهاية الصغرى على الخطوط المنقطعة والعكس بالعكس. لو أن الانعكاسات الثلاث $E(h)$ ، $E(k)$ و $E(h - k)$ تكون كلها قوية وتكون الكثافة الإلكترونية موجبة، فلا بد للذرات أن تقع في مواقع تكون قرب النهاية العظمى لكل المكونات الثلاثة بشكل متزامن. أمثلة على تلك المواقع هي المرقمة A، B، C و D في الشكل رقم (٩,٢). لو أن معظم الذرات في التركيب تكون على المواقع من النوع A، فإن $E(h)$ ، $E(k)$ و $E(h - k)$ سوف تكون كلها قوية وموجبة. لو أن معظم الذرات تكون على المواقع من النوع B، سوف تظل الانعكاسات الثلاث قوية، لكن كل من $E(k)$ و $E(h - k)$ سوف تكون سالبة. هذه القيم مدونة في الجدول رقم (٩,٢) بالإضافة إلى الإشارات المتحصل عليها عندما تكون معظم الذرات عند المواقع C أو D. في كل حالة يبدو أن حاصل ضرب الإشارات الثلاث يكون موجباً.



الشكل رقم (٩,٢). إشارة $E(h)E(k)E(h-k)$.

الجدول رقم (٩, ٢). إشارات عوامل تركيب $E(h)$ ، $E(k)$ و $E(h-k)$ عندما تكون الذرات موضوعة على المواقع المبينة في الشكل رقم (٩, ٢).

موقع	$s(h)$	$s(k)$	$s(h-k)$	$s(h)s(k)s(h-k)$
A	+	+	+	+
B	+	-	-	+
C	-	-	+	+
D	-	+	-	+

علاقة أخرى مفيدة من نوع آخر يمكن الحصول عليها من محددة الرتبة الرابعة:

$$(٩, ٧) \quad \begin{vmatrix} E(0) & E(h) & E(h+k) & E(h+k+1) \\ E(-h) & E(0) & E(k) & E(k+1) \\ E(-h-k) & E(-k) & E(0) & E(1) \\ E(-h-k-1) & E(-k-1) & E(-1) & E(0) \end{vmatrix} \geq 0$$

مرة ثانية، لتركيب متماثل مركزياً وتحت الشروط الخاصة بأن

$$|E(h+k)| = |E(h+1)| = 0$$

$$(٩, ٨) \quad \text{حدود غير معتمدة على طور} \quad -2E(-h)E(-k)E(-1)E(h+k+1) \geq 0$$

بالتبادل الدائري للمعاملات h ، k و 1 يمكن تدوين محددتين متشابهتين. بوضع

$$|E(k)|, |E(h)| = |E(k+1)| = |E(h+1)| = 0$$

يمكن أن تثبت هذه أن الحد $E(h)E(k)E(1)E(-h-k-1)$ لا بد أن يكون سالباً.

(٩, ٣, ٣) توزيع ذري عشوائي Random atomic distribution

إن قيد كثافة إلكترونية غير سالبة يكون بمقدوره فقط حصر تلك الأطوار التي

تجعل $p(x)$ سالبة لبعض x لقيمة ما من الطور. إن هذا يكون ممكناً إذا كان عامل

التركيب في المعادلة يمثل كسراً مميزاً من الطاقة المشتتة. من ناحية ثانية يكون هذا أقل ملائمة أن يحدث كلما كان التركيب كبيراً ونصل إلى نقطة سريعاً حيث لا يمكن أن نحصل على معلومة طور لأي عامل تركيب. قيد أكثر تأثير يكون لهذا مطلوباً الذي يعمل على الكثافة الإلكترونية ككل بغض النظر عن قيمته.

إن هذا يمكن إحرازه باتحاد القيدتين الأولين في الجدول رقم (٩,١) لينتج المدخل الثالث، حيث يفترض للتركيب أن يتكون من توزيع عشوائي للذرات. يعطي التحليل الرياضي توزيع احتمالي للأطوار مفضلاً عن قيم مسموحة وغير مسموحة فحسب. إن التوزيع الاحتمالي لتركيب غير متماثل مركزياً مكافئ للتباين (٩,٦) يكون مبنياً في الشكل رقم (٩,٣) ويعبر عنه رياضياً هكذا:

$$(٩,٩) \quad P(\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k})) = \frac{\exp[k(\mathbf{h}, \mathbf{k}) \cos(\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k}))]}{2I_0(k(\mathbf{h}, \mathbf{k}))}$$

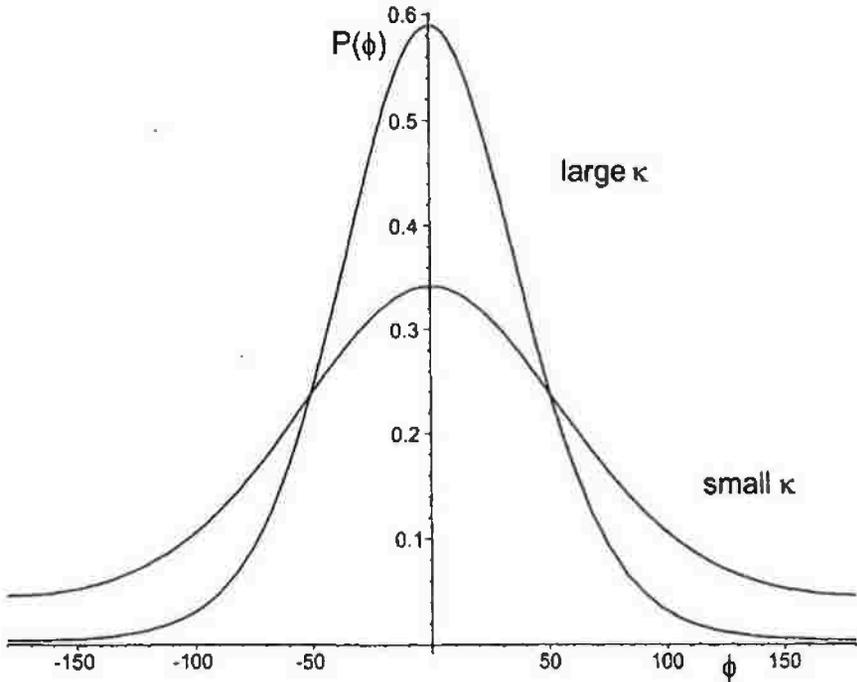
حيث $k(\mathbf{h}, \mathbf{k}) = 2N^{1/2} |E(-\mathbf{h})E(\mathbf{h}-\mathbf{k})E(\mathbf{k})|$ و $\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k}) = \phi(-\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{h}-\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k})$ يكون عدد الذرات في خلية وحدة التركيب هو N وتكون $\phi(\mathbf{h})$ هي طور $E(\mathbf{h})$ ، أي أن $E(\mathbf{h}) = |E(\mathbf{h})| \exp(i\phi(\mathbf{h}))$. يمكن رؤية أن قيم $\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k})$ أكثر ترجيحاً أن تكون قريبة من 0 عن π ، لينشأ عنها علاقة الطور $\phi(-\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{h}-\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k}) \approx 0$ (أساس العدد 2π) أي أن:

$$(٩,١٠) \quad \phi(\mathbf{h}) \approx \phi(\mathbf{h}-\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k})$$

حيث يعني الرمز \approx "احتمال التساوي". يكون اتساع التوزيع محكوماً بالقيمة $k(\mathbf{h}, \mathbf{k})$. تعطي القيم الكبيرة توزيع ضيق ومن ثم احتمال قوي أن تكون $\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k})$ قريبة من 0 ، أي قيود أشد إحكاماً على الأطوار.

Maximum value of $\int \rho^3(x)dV$ عظمى قيمة $\int \rho^3(x)dV$ (٩, ٣, ٤)

يكون المدخل الرابع في الجدول رقم (٩, ١) قيد فعال. من الواضح أنه يعمل على خلية وحدة التركيب ككل وليس فقط على حجم محدود. إنه مُميّز ضد الكثافة السالبة ويشجع تكوين قمم موجبة، كلاهما سمة متوقعة من الكثافة الإلكترونية الفعلية. يقود هذا مباشرة إلى علاقات احتمالية بين أطوار وإلى صيغة المماس (ظل الزاوية)، كلاهما قد وضع أساس الطرق المباشرة للوقت الحاضر.



الشكل رقم (٩, ٣). احتمالية كثافة $\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k})$ لـ $k(\mathbf{h}, \mathbf{k})=2$ حيث $\phi(\mathbf{h}, \mathbf{k}) = \phi(-\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{h}-\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{k})$ و $k(\mathbf{h}, \mathbf{k})=2N^{1/2}|E(-\mathbf{h})E(\mathbf{h}-\mathbf{k})E(\mathbf{k})|$

لكي نحصل على صيغة المماس أو ظل الزاوية فإنه يعبر عن الكثافة الإلكترونية في $\int \rho^3(x) dV$ كجمع فورير، تفاضل بالنسبة إلى $\phi(h)$ ومساواة بالصفر للحصول على قيمة عظيمة. يعطي إعادة ترتيب النتائج:

$$(9, 11) \quad \tan(\phi(h)) \approx \frac{\sum_k |E(k)E(h-k)| \sin(\phi(k) + \phi(h-k))}{\sum_k |E(k)E(h-k)| \cos(\phi(k) + \phi(h-k))}$$

يعبر عن هذا بصيغة أدق وأقل غموضاً:

$$(9, 12) \quad \phi(h) \approx \text{phase of } \left\{ \sum_k E(k)E(h-k) \right\}$$

لاحظ أن الحد المفرد في جمع صيغة المماس يعطي علاقة الطور (9, 10). في الحقيقة، يمكن لصيغة المماس أن تشتق من (9, 9) بضرب التوزيعات الاحتمالية مع قيمة شائعة من h معاً ومع قيمة k مختلفة وإعادة ترتيب النتائج ليعطي قيمة $\phi(h)$ الأكثر احتمالية.

(9, 3, 5) ذرات متساوية Equal atoms

إن المدخل الخامس في الجدول رقم (9, 1) قد تم إدخاله بسبب علاقته القريبة جداً لصيغة المماس في المعادلة (9, 11). في نسبة كبيرة من البلورات، يمكن اعتبار الذرات على أنها متساوية. على سبيل المثال، في بلورة محتوية على ذرات كربون، نتروجين، أكسجين وهيدروجين فقط، يمكن إهمال الهيدروجين وتكون الذرات المتبقية تقريباً متساوية. إن هذا القيد قد استخدم بواسطة سايري Sayre لتطوير المعادلة التي تعطي علاقات بدقة بين عوامل التركيب. إذا تم تربيع الكثافة الإلكترونية فسوف تحتوي

على قمم متساوية في نفس المواقع كما في الكثافة الأصلية، لكن شكل القمم يتم تغييره. يعبر عن هذا في حدود عوامل التركيب هكذا:

$$(٩, ١٣) \quad F(\mathbf{h}) = \frac{\Theta(\mathbf{h})}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})F(\mathbf{h} - \mathbf{k})$$

حيث $\Theta(\mathbf{h})$ ترتبط بعامل التركيب للذرة المربعة. كان لمعادلة سايري تأثير عميق على تطوير الطرق المباشرة. أنها تكون قريبة الصلة جداً لتباينات كارلي- هوبتمان وصيغة المماس المذكورة سابقاً. أنها أيضاً تستخدم كوسائل تحديد طور وتنقيح للجزئيات الضخمة.

(٩, ٣, ٦) أنتروپيا عظمى Maximum entropy

يعطي المدخل السادس في الجدول رقم (٩, ١) قياس للأنتروپيا أو معلومات محتوى الكثافة الإلكترونية. إنها تعمل على الكثافة الإلكترونية ككل وتحظر المناطق السالبة تماماً. إن زيادة أنتروپيا الكثافة الإلكترونية للحد الأعلى هي وسائل للتعامل مع معلومات ناقصة، مثل أطوار مفقودة. ينتج حساب أنتروپيا للحد الأعلى خريطة جديدة لا تعمل أي افتراضات حول البيانات المفقودة ولهذا تكون تقدير عادل للكثافة الإلكترونية، معطياً كل المعلومات المتاحة. إن هذه التقنية الواعدة لها عدد من التطبيقات المهمة في الكريستالوجرافيا، بصفة أساسية في منطقة تنقيح التركيب فضلاً عن تحديد التركيب. أنظر الفصل العاشر لمعلومات أكثر على طرق أنتروپيا الحد الأعلى.

(٩, ٣, ٧) جزئيات متساوية و $\rho(x) = \text{ثابت}$

Equal molecules and $\rho(x) = \text{constant}$

لكل من المدخلين السابع والثامن في الجدول رقم (٩, ١) يوجد استخدام في كريستالوجرافيا الجزئيات الكبيرة. عندما يقع نفس الجزئي أكثر من مرة في الوحدة اللا

تمثيلية من البلورة، يدخل هنا سريعاً القيد بأن الكثافة الإلكترونية للجزيئين ينبغي أن تكون نفس الشيء. يكون التطبيق المنهجي لمكون القيد هو التقنية القياسية للإحلال الجزيئي في كريستالوجرافيا الجزيئات الكبيرة.

يوجد تركيب محدد ضئيل في مناطق المذيب لبلورة ضخمة الجزيئات جاعلاً الكثافة الإلكترونية غالباً ثابتة خارج الجزيء. إن هذه المعلومة مستغلة في تقنية تسوية المذيب. يتم تطوير هذا داخل تقنية تعديل كثافة عامة التي تشمل أيضاً معادلة سايري وقيود أخرى وهي الآن في استعمال عام لتحسين خرائط الكثافة الإلكترونية لجزيئات البروتين.

(٩، ٤) ثوابت تركيب Structure invariants

لقد شاهدنا من علاقة التباين (٩، ٦) أن قيود الكثافة الإلكترونية لا تعطي بالضرورة الأطوار لعوامل تركيب منفردة. بدلاً من ذلك نحصل على القيمة لاتحاد أطوار. يحدث نفس الجمع للأطوار في صيغة احتمالية الطور (٩، ٩)، صيغة المماس (٩، ١١) ومعادلة سايري (٩، ١٣).

تكون عوامل التركيب الثلاث مرتبطة بحيث أن مجموع معاملات الحيود تكون صفراً وتعرف نواتج عامل التركيب التي تستوفي هنا المعيار بثوابت تركيب. إن خاصيتها المميزة هي أن طور الناتج لا يكون معتمداً على موقع الأصل. يكون طور عامل التركيب معتمداً على نقطة الأصل، لكن سعته لا تعتمد. حيث أن ساعات عامل تركيب فقط تتميز في صيغة تحديد الطور، فإنه يمكنها فقط أن تعرف كميات أخرى لا تكون معتمدة على موقع الأصل. من ثم يجب أن يكون اتحاد الطور كمية ثابتة تركيب. لكي نحدد أطوار لعوامل تركيب منفردة لابد للأصل وتماكب بصري enantiomorph أن تعرف أولاً.

(٩,٥) تحديد تركيب Structure determination

أصبحت الطرق المباشرة لتحديد التركيب شائعة بسبب أنها يمكنها أن تدار اتوماتيكياً بالكامل ولهذا تكون سهلة في الاستخدام. الآن تكون الصيغة الأساسية لتحديد الطور قد تم عرضها، ينبغي أن نرى كيف أنها تستخدم في تحديد التراكيب البلورية. إن برامج الحاسوب التي تحل التراكيب البلورية بهذه الطريقة تكون متاحة ومثل ذلك البرنامج سوف يجري عادة العمليات الآتية:

(أ) حساب ساعات التراكيب المسواة، $|E(\mathbf{h})|$ من ساعات مرصودة $|F_0(\mathbf{h})|$. إن هذا إعادة تدرج لـ F_0 الموصوفة في المعادلة (٩,٣). من الطبيعي عادة أن تستخدمها في إيجاد المقياس المطلق لـ F_s وإنتاج إحصائيات شدة كمساعدة في تحديد الزمرة الفراغية. لابد من اتخاذ الحذر في تقدير E_s لانعكاسات عند زاوية منخفضة.

(ب) ضَع علاقات طور. تعرف حزم من ثلاث عوامل تركيب مرتبطة كما في المعادلة (٩,١٠) وترصد لاستخدام فيما بعد. تكون كل علاقة من تلك حد منفرد في حاصل جمع صيغة المماس (٩,١١). حيث أن هذا المجموع ممكن أن ينجز الآلاف المرات، فإنه من الأهمية أن يكون لدينا كل الحدود موضوعة بالفعل. بالإضافة، فإن أربع لا متغيرات تركيب طورية من النوع المين في معادلة (٩,٨) تكون أيضاً قد وضعت للاستعمال فيما بعد.

(ج) أوجد الانعكاسات المستخدمة لتحديد الطور. إن أطوار بقيمة $|E|s$ الأقوى فقط يمكن تحديدها بدقة مقبولة. بالإضافة، فإن كل عامل تركيب لابد أن يتواجد كعدد كبير من علاقات طور بقدر الإمكان. يستخدم هذين المعيارين لاختيار مجموعة جزئية من عوامل التركيب التي ستحدد أطوارها.

- (د) حدد أطوار البداية. لإنجاز مجموع صيغة المماس (٩,١١)، لا بد لأطوار عوامل التركيب في المجموع أن تكون معروفة. في البداية يمكنها أن تكون قيم عشوائية مخصصة أو أطوار محسوبة من خريطة كثافة إلكترونية تقريبية.
- (هـ) تحديد طور وتنقيح. تستخدم أطوار البداية في صيغة المماس لتحديد قيم طور جديدة. من ثم تكرر العملية حتى تتقارب الأطوار عند قيم ثابتة. مع أطوار بداية عشوائية، يكون هذا بعيد الاحتمال لكي يعطي قيم طور صحيحة، من ثم فإنها تكرر مرات عديدة كما في طريقة مونت كارلو Monte Carlo.
- (و) احسب أشكال الاستحقاق. تستعمل كل حزمة من أطوار متحصل عليها في (هـ) في حساب أشكال الاستحقاق. تكون هذه دوال بسيطة للأطوار التي يمكن أن تحسب بسرعة وسوف تعطي مؤشراً على جدارة حزمة الطور.
- (ز) احسب وفسر خريطة الكثافة الإلكترونية. تستخدم حزم الأطوار الأفضل المستدل عليها بواسطة أشكال الاستحقاق لحساب خرائط الكثافة الإلكترونية. تكون هذه مفحوصة ومفسرة في حدود التركيب الجزيئي المتوقع بتطبيق معيار كيميائي فراغي للقمم الموجودة. غالباً فإن الخريطة الأفضل طبقاً لأشكال الاستحقاق سوف تعكس معظم المواقع الذرية.

(٩,٥,١) حساب قيم E Calculation of E values

تكون ساعات التركيب السوية $|E(\mathbf{h})|_s$ معرفة في المعادلة (٩,٣)، حيث هي الشدة المتوقعة (تكتب أيضاً كـ $\langle I \rangle$) من انعكاس \mathbf{h} . إن الطريقة الأفضل لتقدير $\langle I \rangle$ هي كمتوسط محيطي للشدات الفعلية. عملياً، تكون الانعكاسات مقسمة إلى

نطاقات من $(\sin\theta)/\lambda$ ومتوسطات مأخوذة من شدة و $(\sin\theta)/\lambda$ في كل نطاق. إن مضاعفات انعكاس وأيضاً تأثيرات تماثل النقطة الفراغية على الشدات لا بد أن يؤخذ في الاعتبار عند حساب المتوسطات. إن أخطاء أخذ العينات يمكن أن يقل عند زوايا منخفضة باستخدام تداخل نطاقات من $(\sin\theta)/\lambda$.

إن الاستكمال بين القيم المحسوبة من (I) يكون عاملاً مساعداً إذا كان بالإمكان أن تكون مرسومة على خط مستقيم، الذي يكون تقريباً حقيقي إذا ما استخدم مخطط ولسون Wilson. إن الاستكمال بين النقاط على المخطط يمكن عمله بدرجة مقنعة إلى حد ما بملائمة منحنى موضعي لثلاث أو أربع نقاط. يكون هذا مكرراً لحزم مختلفة من النقاط على طول المخطط.

لنتائج أفضل يكون من الضروري للقيمة المستكملة من (I) أن تتبع النقاط المحسوبة الفعلية حتى لو أن هذه تكون بعيدة جداً عن خط مستقيم. عناية خاصة لا بد من أن تؤخذ في حساب Es عند زوايا منخفضة. لو أن هذه كان مبالغاً في تقديرها بشكل منهجي فقد ينتج عن هذا فشل في أن تحل تراكيب بسيطة بوضوح. إن قيم Es هذه تكون عادة داخلية في علاقات طور أكثر عن انعكاسات أخرى ولهذا يكون لها تأثير قوي على تحديد الطور. إن عدد من Es قوية مختارة لتحديد طور تكون عادة حوالي $4 \times (\text{عدد ذرات مستقلة}) + 100$. أكثر من هذا قد يكون مطلوباً لبلورات ثلاثي الميل أو أحادي الميل.

(٩, ٥, ٢) تأسيس علاقات طور Setting up phase relationships

ينبغي أخذ الحذر للحد من البحث لعلاقات طور على علاقات منفردة فقط. رغم هذا، في زمر فراغية غير ثلاثي الميل، بالإمكان أن تؤسس نفس العلاقة أكثر من مرة بسبب عمليات التماثل. إن مثل تلك العلاقات المرتبطة بتماثل ينبغي أن تضاف معاً

بحيث تعطي صيغة المماس تقييدات طور التماثل الصحيح أوتوماتيكياً. عادةً تكون حوالي ١٥ مرة حيث ينبغي أن يتواجد عديد من علاقات طور بقدر الانعكاسات. لو وجد أقل من ١٠ مرات كعدد كبير يمكن تأسيس عدد أكبر بإدخال انعكاسات إضافية قليلة. إن علاقات ثلاثية الطور المؤسسة تكون متناسبة تقريباً لمكعب عدد Es المستخدمة.

(٩,٥,٣) إيجاد انعكاسات لتحديد طور

Finding reflections for phase determination

تحدد عادة أطوار Es الأكبر فقط وليست كل من هذه يمكن أن تحدد بمصدقية مقبولة. لهذا فإنه من المفيد عند هذه اللحظة أن نحذف حوالي ١٠٪ من تلك الانعكاسات التي تكون أطوارها غالباً معرفة بدرجة ضئيلة بواسطة صيغة المماس. إن تقدير مصداقية كل طور نحصل عليها من $\alpha(\mathbf{h})$:

$$(٩,١٤) \quad \alpha(\mathbf{h}) = 2N^{-\frac{1}{2}} |E(\mathbf{h})| \left| \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) E(\mathbf{h} - \mathbf{k}) \right|$$

كلما كبرت قيمة $\alpha(\mathbf{h})$ يكون تقدير الطور أكثر مصداقية تعطي العلاقة بين $\alpha(\mathbf{h})$ واختلاف الطور $\sigma^2(\mathbf{h})$:

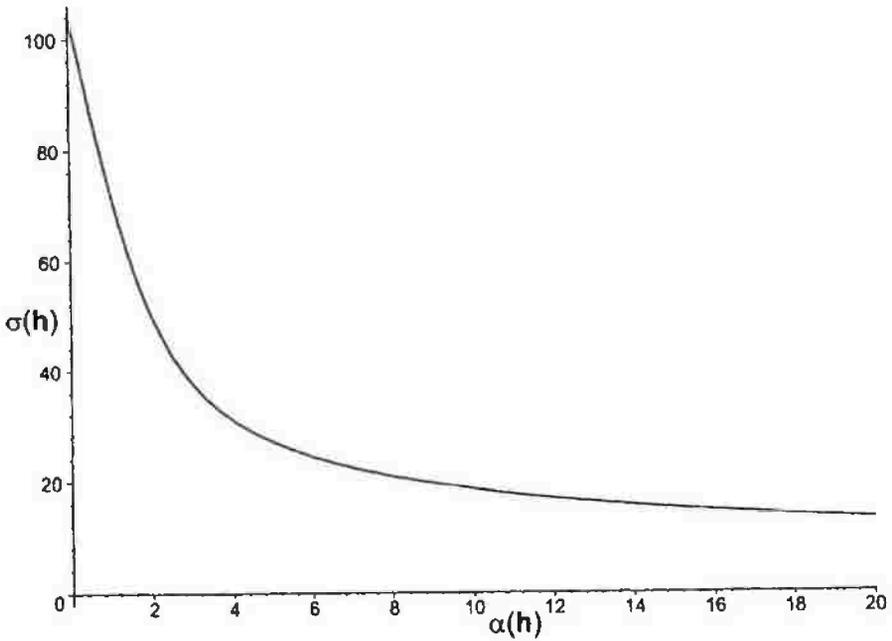
$$(٩,١٥) \quad \sigma^2(\mathbf{h}) = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{I_n(\alpha(\mathbf{h}))}{I_0(\alpha(\mathbf{h}))}$$

ويكون الانحراف المعياري $\sigma(\mathbf{h})$ مبيناً في الشكل رقم (٩,٤). من (٩,١٤) يمكن مشاهدة أن $\alpha(\mathbf{h})$ يمكن أن تحسب فقط عندما تكون الأطوار معلومة. من ناحية أخرى فإن تقدير $\alpha(\mathbf{h})$ يمكن الحصول عليه من توزيع معروف لثوابت تركيب ثلاثي الطور (معادلة (٩,٩)). يعطي تقريب جيد بدرجة كافية لقيمة $\alpha(\mathbf{h})$ المقدره بالعلاقة:

(٩, ١٦)

$$\alpha_e(\mathbf{h}) = \sum_{\mathbf{k}} K_{\mathbf{hk}} \frac{I_1(K_{\mathbf{hk}})}{I_0(K_{\mathbf{hk}})}$$

$$K_{\mathbf{hk}} = 2N \frac{1}{2} |E(\mathbf{h})E(\mathbf{k})E(\mathbf{h}-\mathbf{k})| \quad \text{حيث}$$



الشكل رقم (٩, ٤). الانحراف المعياري لطور محسوب كدالة في $\alpha(\mathbf{h})$.

يمكن الآن حذف الانعكاسات بقيم $\alpha_e(\mathbf{h})$ أصغر تباعاً حتى يبقى العدد المطلوب.

(٩, ٥, ٤) تعيين أطوار البداية Assignment of starting phases

تكون كل الأطوار التي ستحدد قيم عشوائية أولية مصنفة، التي تستخدم لتعريف الأصل والتماكب البصري enantiomorph للكثافة الإلكترونية اللاحقة. لا يكون من

المتوقع أن أطوار البداية المصنفة في هذه الطريقة سوف تؤدي دائماً إلى حزمة أطوار صحيحة بعد تنقيح، لهذا تكرر الطريقة عدة مرات كما في تقنية مونت كارلو. يكون عدد مثل تلك الحزم عادة بين 30 و 200، لكن عدداً أكبر (أو أقل) قد يكون مطلوباً لبعض التركيبات. واحدة فقط من هذه نحتاج إلى أن تكون صحيحة (ومعروفة) لكي نحل التركيب. في بعض الأحيان قد يكون من المفيد لو أن أطوار البداية تكون محسوبة من توزيع ذري عشوائي أو ربما يحتوي على أجزاء من جزئي يكون متاحاً من حساب سابق، هكذا تكون بداية يكون أقرب إلى الإجابة الصحيحة عن تخمين عشوائي بحت.

(٩, ٥, ٥) تحديد طور وتنقيح Phase determination and refinement

تكون صيغة المماس والاختلاف المصاحب (٩, ١٥) فقط صحيحة تحت فرض أن الأطوار المستخدمة في الحساب تكون صحيحة. يكون هذا عادة بعيداً عن الحقيقة. محاولة بدائية على تصحيح هذا هي أن نعدل الحدود في الجمع بحيث تصبح صيغة المماس هي:

$$(٩, ١٧) \quad \phi(\mathbf{h}) = \text{phase of } \sum_{\mathbf{k}} w(\mathbf{k})w(\mathbf{h}-\mathbf{k})E(\mathbf{k})E(\mathbf{h}-\mathbf{k})$$

حيث $w(\mathbf{h})$ هي التعديل المصاحب لـ $\phi(\mathbf{h})$. يتناسب التعديل الصحيح تناسباً عكسياً مع التباين ولتقريب دقيق، يكون هذا متناسباً مع $\alpha(\mathbf{h})$ المعرفة في (٩, ١٤). تحسين أكثر لصيغة المماس هي أن ندخل حدود إضافية، تلك الأطوار الأكثر ترجيحاً تكون π . يوجد هناك مكافئ لا متمائل مركزياً للعلاقة (٩, ٨) وتعرف بـ "الرباعيات السالبة". أهما تمنع كل الأطوار من التنقيح إلى الصفر في زمرة فراغية PI التي لا تحتوي على عناصر تماثل انتقالية. تكون الصيغة المعدلة هي:

$$(٩, ١٨) \quad \phi(\mathbf{h}) = \text{phase of } \{\alpha(\mathbf{h}) - g\eta(\mathbf{k})\}$$

$$\text{with } \eta(\mathbf{h}) = N^{-1} |E(\mathbf{h})| \sum_{\mathbf{k}l} E(-\mathbf{k}) E(-l) E(\mathbf{h} + \mathbf{k} + l)$$

$\alpha(\mathbf{h})$ معرفة في (٩, ١٤) و g هي عامل قياس اختياري لمعادلة تأثير الحدين $\alpha(\mathbf{h})$ و $\eta(\mathbf{h})$. تكون الحدود في جمع η مختارة بحيث تكون السعات $|E(\mathbf{h}+\mathbf{k})|$, $|E(\mathbf{k}+l)|$ و $|E(\mathbf{h}+l)|$ كلها صغيرة لأقصى حد أو صفرًا.

(٩, ٥, ٦) أشكال الاستحقاق Figures of merit

تكون الحزمة الصحيحة من أطوار في حاجة إلى أن تعرف بين عدد كبير من حزم طور غير صحيحة. يتم عمل هذا بأشكال الاستحقاق التي تكون دالة للأطوار التي يمكن حسابها سريعاً لتعطي مؤشراً على نوعيتها. بين الأكثر فائدة يكون الآتي:

$$(٩, ١٩) \quad R_\alpha = \frac{\sum_{\mathbf{h}} |\alpha(\mathbf{h}) - \alpha_e(\mathbf{h})|}{\sum_{\mathbf{h}} \alpha_e(\mathbf{h})} \quad (\text{أ})$$

إن هذا هو المتخلف بين α s الفعلية والمقدرة. ينبغي للأطوار الصحيحة أن تجعل R_α صغيرة، لكن هكذا تفعل حزم طور غير صحيحة عديدة. يكون هذا مميز أفضل ضد أطوار خاطئة التي تجعل R_α كبيرة.

$$(٩, ٢٠) \quad \psi_0 = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \left| \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) E(\mathbf{h} - \mathbf{k}) \right|}{\sum_{\mathbf{h}} \left(\sum_{\mathbf{k}} |E(\mathbf{k}) E(\mathbf{h} - \mathbf{k})|^2 \right)^{1/2}} \quad (\text{ب})$$

يشتمل جمع k على E_s القوية التي تكون قد تم تحديد أطوارها ويعطي المعامل h بتلك الانعكاسات التي تكون $|E(h)|$ لها صغيرة جداً. لهذا ينبغي للبسط أن يكون صغيراً للأطوار الصحيحة وسوف يكون أكبر بكثير لو أن الأطوار تكون خاطئة بشكل منهجي. يسوى المقام ψ_0 بقيمة الوحدة المتوقعة.

$$(ج) \quad NQUAL = \frac{\sum_h \alpha(h) \cdot \eta(h)}{\sum_h |\alpha(h)| \eta(h)} \quad (٩, ٢١)$$

تقيس NQUAL التماسك بين الإضافتين في (٩, ١٨) وينبغي أن يكون له قيمة منخفضة لأطوار جيدة. من المتوقع للأطوار الصحيحة أن تعطي قيمة 1-. لكي تمكن الحاسوب أن يختار حزم الطور الأفضل طبقاً لأشكال الاستحقاق، يحسب عادة شكل مشترك للاستحقاق. يكون هذا جمع لنسخ معايرة من أشكال استحقاق منفصلة وتكون عادةً المؤشر الأفضل لأطوار جيدة.

(٩, ٥, ٧) تفسير الخرائط Interpretation of maps

تحسب خرائط الكثافة الإلكترونية باستخدام أفضل حزم أطوار كما هو مشار إليه بواسطة أشكال الاستحقاق. تكون معاملات فورير لهذه عادة E_s مفضلاً عن F_s بسبب أن هذه تكون متاحة بشكل أسرع عند هذه المرحلة وتعطي قمم أكثر حدة. العيب الضعيف هو أنه يمكنها أن تعطي خلفية أكثر تشويشاً للخريطة. رغم هذا، تكون خرائط E -مفضلة عادةً عن خرائط F -.

ينبغي للقمم في الخرائط أن تقابل المواقع الذرية، لكن بسبب الأخطاء المنهجية في الأطوار، قد يكون هناك قمم زائفة أو لا توجد قمم حيث ينبغي لبعض الذرات أن تكون. عادة ما يكون كافياً أن تطبق بعض معايير كيميائية فراغية للتعرف على شظايا

جزئية محسوسة. قد تظهر هذه في مخطط مواقع قمة على مستوى المربعات الصغرى للجزئية، الذي منه سوف يتم ملاحظة معظم الجزئية.

(٩, ٥, ٨) اكتمال التركيب Completion of the structure

لو أن بعض ذرات تكون مفقودة من الخريطة، فإن الطريقة القياسية لإيجادها هو أن تستخدم تنقيح فورير (انظر الفصل السابع). تستخدم أطوار محسوبة من ذرات معلومة بسعات مثقلة للحصول على الخريطة التالية. إن التكرار مرة واحدة أو مرتين يكون عادة كافي لاستكمال التركيب. كخيار بديل تستخدم كل بيانات الحيود في معادلة سايري مع تعديل كثافة لتحسين الخريطة. يستخدم هذا عادة على خرائط الجزئيات الكبيرة، لكن يكون أيضاً ناجحاً جداً للجزئيات الصغيرة. إنه سوف يحول تماماً خريطة غير مفسرة إلى واحدة يمكن فيها مشاهدة معظم التركيب والميزة هي أن كل هذا يتم أتماتيكياً بالحاسوب.

مراجع References

- [1] G. N. Ramachandran and R. Srinivasan, *Nature*, 1961, **90**, 159.
 [2] J. Karle and H. Hauptman, *Acta Cryst.*, 1950, **3**, 181.
 [3] J. H. Robertson, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, 410.

تمارين Exercises

(٩, ١) ضع محدة كارلي- هوبتمان Carle-hauptman من الرتبة الثالثة لتركيب متمائل مركزياً الذي يحتوي صفه الأعلى على انعكاسات بمعاملات 0 ، h و $2h$. من ثم احصل على قيد على إشارة $E(2h)$. ما هي إشارة $E(2h)$ لو أن $E(0) = 3$ ، $|E(h)| = |E(2h)| = 2$.

(٩,٢) أثبت المعادلة (٩,٨). ما هي معلومة الإشارة التي تحتويها تحت الشروط

$$|E(\mathbf{h} - \mathbf{k})| = 1, |E(\mathbf{h})| = |E(2\mathbf{h})| = 2, E(\mathbf{0}) = 3$$

(٩,٣) مدد محددة كارلي- هوبتمان من الرتبة الرابعة لتركيب متمائل مركزياً الذي

يحتوي صفه الأعلى على المعاملات $\mathbf{0}, \mathbf{h}, \mathbf{h} + \mathbf{k}, \mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l}$ والذي فيه تكون $E(\mathbf{h} + \mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{l}) = 0$ فسر تعبيرك في حدود معلومة الإشارة التي ستحصل عليها وتحت أي شروط تحدث.

(٩,٤) قارن محددات كارلي- هوبتمان بالانعكاسات الثالثة في الصف الأعلى:

$\mathbf{0}, \mathbf{h}, \mathbf{h} + \mathbf{k}, \mathbf{h} + \mathbf{k} + \mathbf{l}; \mathbf{0}, \mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{l}, \mathbf{k} + \mathbf{l} + \mathbf{h}; \mathbf{0}, \mathbf{l}, \mathbf{l} + \mathbf{h}, \mathbf{l} + \mathbf{h} + \mathbf{k}$ الإشارة التي تحتويها عندما تكون $E(\mathbf{h}), E(\mathbf{k}), E(\mathbf{l})$ وكلها قوية و $E(\mathbf{h} + \mathbf{k}) = E(\mathbf{k} + \mathbf{l}) = E(\mathbf{l} + \mathbf{h}) = 0$

(٩,٥) إضافة رمزية مطبقة إلى إسقاط، يعطي أكسالات الأمونيوم أحادية التمييز

بلورات متعامد الأضلاع $P2_12_12$ بـ $a = 8.017, b = 10.309, c = 3.735 \text{ \AA}$ عند (30K): يجعل إسقاط محور-c القصير هذا تركيب مثالي للدراسة في إسقاط، حيث يمكن أن يكون هناك تداخل قليل من ذرات. إن البيانات للإسقاط قد تم موافقتها على الإشارة إلى الذرات عند السكون. (أي محولة إلى قيم E-) ومبينة في الشكل رقم (٩,٥). لاحظ تماثل mm وحقيقة أن البيانات ممثلة فقط إلى $h00$ و $0k0$ لرتب زوجية، متوافقة مع محور لولبي. أوجد البيانات القوية الخاصة $9, -12, 5, -14, 7, 5$ التي لها معاملات تجمع إلى الصفر. كمثال لعلاقة طور ثلاثي (قد حذفنا معامل l حيث أنه دائماً صفر لهذه الانعكاسات).

المشكلة هي أن الأطوار لا بد أن تصنف إلى عوامل التركيب قبل أن تضاف معاً. حيث أن هذا الإسقاط هو متمائل مركزياً، لا بد للأطوار أن تكون 0 أو π راديانات (0° أو 180°) أي أن E لا بد أن تعطى إشارة + أو -، لكن يكون هناك

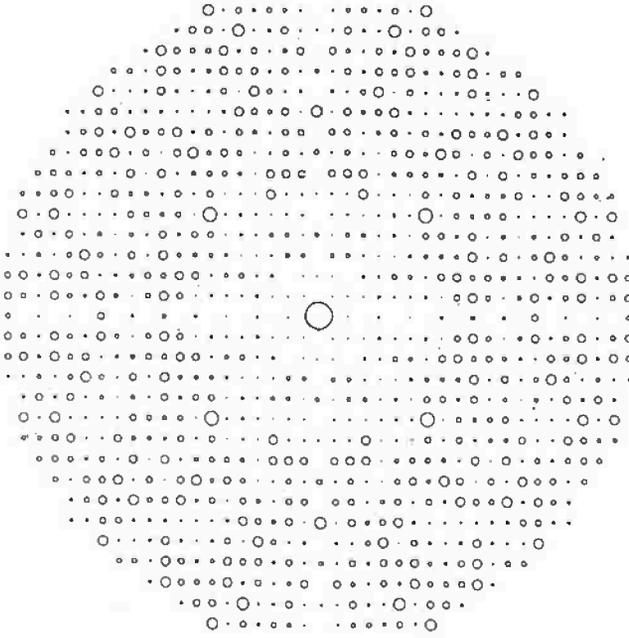
2^{28} اتحادات من هذه القيم، وأن فرصتك في الحصول على خريطة قابلة للتفسير يكون صغيراً!! لحسن الحظ تكون المستويات التي تعطي قيم $|E|$ قوية مرتبطة بعلاقات كافية لكي تعطينا حل منفرد أو غالباً حل مثالي. إن العلاقة الأساسية المستخدمة هي أنه لقيم كبيرة من $|E|$ لنقل $|E_1|$ ، $|E_2|$ و $|E_3|$ كلها < 1.5 ؛ لو أن:

$$h_1 + h_2 + h_3 = k_1 + k_2 + k_3 (= l_1 + l_2 + l_3) = 0 \quad \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 \approx 0 \text{ تعطى}$$

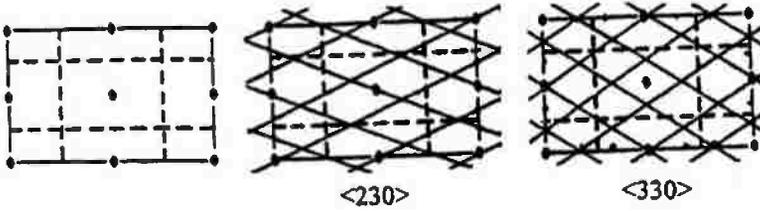
مساعدة إضافة بتمائل التركيب، الموضح في الشكل رقم (٦، ٩).

تكون زمرة المستوى (زمرة فراغية في بعدين) pgg مع خطوط انزلاق عمودية على كلا المحورين، ويكون هناك أربع مواقع بديلة للأصل $0,0,0$; $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$. يعني هذا أن طورين قد يكونا مثبتين اختياريًا من أي

اثنين من الزمر المتماثلة g,u ; u,g أو u,u (تعني g, u زوجي وفردى على التوالي للمعاملين h و k) حيث أنه على سبيل المثال إزاحة الأصل بنصف خلية وحدة التركيب a سوف يزيح طور جميع عوامل التركيب ذات h فردية بقيمة π . نتيجة أخرى للتماثل هي أن تلك المستويات ذات المعاملين h, k يكونا مرتبطان إلى $h, -k$ و $-h, k$ بخطوط انزلاق. إن ساعات التركيب لا بد أن تكون نفس الشيء لكل هؤلاء، ولا بد للأطوار أن تكون مرتبطة، رغم أنها لا تكون دائماً نفس الشيء. لو أن كل من h و k يكون كلاهما زوجي أو فردي $\phi(h, k) = \phi(-h, k)$. لو، من ناحية أخرى واحد يكون فردي وواحد يكون زوجي، $\phi(h, k) = \pi + \phi(-h, k)$. انظر الأمثلة المعطاة لـ (23) و (33) في المخططات. بتعبير آخر، لو أن لدينا إشارة لانعكاس معين h, k ونريد إشارة أما $-h, k$ أو $h, -k$ ، من ثم فإننا لا بد أن نغير الإشارة لو أن $h+k$ تكون فردي، لكن ليس كذلك لو أن $h+k$ تكون زوجي. تغيرات الإشارة تلك معلمة بالعلامة * في القائمة التالية.



الشكل رقم (٩,٥). بيانات إسقاط محور c لأكسالات الألمونيوم أحادية التميؤ. يجرى العامل h رأسياً من المركز و k أفقياً.



الشكل رقم (٩,٦). تماثل زمرة مستوي إسقاط تركيب لأكسالات الألمونيوم أحادية التميؤ بالإضافة إلى حزمتين من خطوط (مكافئة لمستويات في ثلاثة أبعاد).

إشارات محددة لكي تبدأ، صنف إشارات اختيارية إلى 5,7 و 14,5 وأعطى 8,8 الرمز A (مجهول، سوف يتحدد). البيانات المعلمة لها إشارات معكوسة لتلك التي يكون لها كلا المعاملين موجب. تكون الثلاث مرتبة من اليسار إلى اليمين ونزولاً بترتيب تناقص الأهمية. لاحظ أن $A^2=1$ مهما كانت إشارة A. للاختصار استخدم B للتعبير عن -A.

5	7	-5	7	5	7	14	5	2	17
5	-7	14	5	10	0	-9	12*		
10	0	9	12	15	7	5	17	2	19
5	17	-5	7	14	-5*	5	7	3	10
5	-17	8	8	-8	8	6	-3*		
10	0	3	15	6	3	11	4	3	15
-5	7	9	-12*	5	17	-5	17	5	7
6	3	-3	15	6	-3*	6	-3*		
1	10	6	3	11	14	1	14	5	17
11	14	-1	14*	-1	10*	14	5	5	19
-10	0	10	0	8	-8	-7	-2		
1	14	9	14	7	2	7	3	6	3
5	7	-5	17	11	-4*	14	5	7	2
7	3	7	2	1	14	-9	14*		
12	10	2	19	12	10	5	19	7	3
5	19	11	-4*	-3	15	9	9	7	10
5	-19	1	10	12	-6	-8	8		
10	0	12	6	9	9	1	17	8	8
6	3	6	3	-5	7	9	-12*	8	13
6	3	7	3	13	6	1	17		
12	6	13	6	8	13	10	5	9	9
-3	15	-5	7	5	-7	-7	10*	9	12
10	-5*	7	10	-2	17*	10	0		
7	10	2	17	3	10	3	10	9	14
10	5	9	-9	5	19	-5	19	10	0
-9	9	-2	19*	2	-17*	13	-6*		
1	14	7	10	7	2	8	13	10	5
-2	17*	-1	-10						
9	-14*	8	13					11	4
7	3	7	3						

تكون قيمة الرمز A المحتملة هي:

13 6

14 5

15 7

ببليوجرافيا عامة General bibliography

- J. D. Dunitz, *X-ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Cornell University Press, 1979.
- C. Giacovazzo (ed.). *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, 1992.
- C. Giacovazzo, *Direct Phasing in Crystallography*, Oxford University Press, 1998.
- H. A. Hauptman, The phase problem of X-ray crystallography. In *Reports on Progress in Physics*, 1991, pp. 1427-1454.
- M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, *Theory and Practice of Direct Methods in Crystallography*, Plenum, 1980.
- M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, 1987, **A43**, 593.
- M. M. Woolfson, *An Introduction to Crystallography*, 2nd edn, Cambridge University Press, 1997.