

مظاهر عملية لتنقيح التركيب

Practical aspects of structure refinement

(١٢, ١) مقدمة Introduction

نريد من البداية أن نتذكر ما هو هدف التنقيح بالمربعات الصغرى في تحليل التركيب البلوري. إن هذه هي إحدى أكثر الأجزاء المستهلكة للوقت من العملية الكاملة (تحديداً في زمن CPU للحاسوب وغالباً في مصادر بشرية عندما لا تكون مباشرة)، ومن السهل أن تفقد في التفاصيل وتخسر مشهد البيئة المحيطة. ويكون الهدف العام هو إيجاد وصف للتركيب البلوري بلغة البارامترات العددية التي نعتقد أنها توائم جيداً البرهان لنموذج الحيود. بمجرد حصولنا على تقديرات موثوقة لأطوار الانعكاس، التي تكون من النادر أن نحصل عليها بتجربة مباشرة، فإن تحول فورير لسعات انعكاس تجريبية وأطوار مقدره يعطي خريطة كثافة إلكترونية ثلاثية الأبعاد، التي تكون بصفة أولية نتيجة تركيبية، بمعنى أنها تكون متحصلاً عليها مباشرة من البيانات بدون التفسيرات والتقريبات الداخلة في نموذج معتمد على ذرات وروابط.

من ناحية ثانية، فإنه يكون من النادر للنتائج أن تكون ممثلة بمصطلحات الكثافة الإلكترونية. يوصف التركيب عادة في حدود نماذج ذرية، مواضع وبارامترات إزاحة بالإضافة إلى تقديرات الدقة لهذه البارامترات العددية (شبهات قياسية، s.u.s). إن اختبار البارامترات والطريقة الصحيحة التي فيها يتم بها التلاؤم للبيانات العملية تؤثر مباشرة

على نتائج تحليل التركيب ككل وعلى الطريقة التي يكون فيها ممثلاً ومفسراً. أنها لهذه السبب تكون مرحلة مهمة جداً رغم المشهد العام بأنها ليست مثيرة بصفة خاصة وحقيقة أنها لا تكون مفهومة جيداً لهؤلاء الذين يستخدمونها.

يمكن تعريف "الملاءمة الأفضل" لبارامترات تركيبية إلى البيانات التجريبية بعدة طرق، ويكون مدخل المربعات الصغرى التقليدي (يظهر في حد ذاته في عدد من المتباينات) هو واحداً من هذه. فيه يكون نموذج الحيود المحسوب مقابلاً للنموذج التركيبي المزود ببارامترات عددية (بواسطة تحول فورير) مقارناً بنموذج الحيود المرصود. حيث أن التجارب تقدم فقط ساعات (أو شدات) وليست أطواراً للانعكاسات، فإن هذه الساعات فقط يمكن مقارنتها. إن تبديل بارامترات نموذج التركيب يغير الساعات المحسوبة أو الشدات؛ وتبقى الساعات أو الشدات المرصودة بالطبع بدون تغيير؛ تعرف "الملاءمة الأفضل" بأنها تلك التي تخفض الدالة التالية إلى الحد الصغرى.

$$(١٢,١) \quad \sum w(|F_o| - |F_c|)^2 \text{ or } \sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 \text{ or } \sum w(I_o - I_c)^2$$

حيث يكون لكل انعكاس ثقل محدد w الذي ينبغي أن يمثل ثقنتنا في أهميته في الجمع، عادة ما يكون تقديراً لدقة السعة أو الشدة المقاسة.

إن هذه الطريقة الخاصة واسعة الاستخدام لتتقيد التركيب البلوري بسبب (أ) أنها تعتمد على طريقة رياضية قياسية معروفة؛ (ب) وجد أنها طريقة موثوق بها؛ (ج) أنها تقدم تقديرات لدقة البارامترات المنقحة بالإضافة إلى البارامترات نفسها.

إن لها، مع ذلك بعض السلبيات. مقارنة بطرق تنقيح أخرى تكون مكلفة من الناحية الحسائية وأي حيل لاختزال تكلفتها تجعلها أقل مصداقية. بسبب أن المعادلات الرياضية الداخلة (تحول فورير) تكون محسومة بأنها غير خطية فإن نموذج تركيب أولي يكون مطلوباً، الذي يجب أن يكون قريب إلى حد معقول من الإجابة النهائية الصحيحة

على عكس من الحالة البسيطة من تلائم خط مستقيم لحزمة من النقاط للحصول على الميل والجزء المقطوع. إنها تكون معرضة إلى اضطراب خطير بنقاط بيانات فردية رديئة التلائم (نقاط مستبعدة) وبأثقال غير مختارة بعناية. أنها لا تكون قادرة في حد ذاتها أن تقترح بارامترات إضافية التي ينبغي أن تضاف للنموذج. أنها قد تؤدي إلى نهاية صغرى "موضعية" زائفة التي لا تمثل الإمكانية الأفضل لتلائم البارامترات المتاحة مع البيانات (رغم أن هذا لا يكون شائعاً ويمكن تمييزه عادة بسبب نتائج غير مقبولة كيميائياً وهندسة غريبة). إن بعضاً من نقاط الضعف هذه تعنون بإجراء تنقيح مربعات صغرى وحسابات خريطة فورير (أو تباين فورير) معاً؛ إن خريطة الكثافة الإلكترونية تقدم تقييم لصلاحيات نموذج التركيب للبيانات المرصودة، التي لا تعتمد بشكل مباشر على البارامترات العددية الخاصة المستخدمة.

(١٢,٢) البيانات Data

تكون الدالة المخفضة إلى الحد الأدنى في التنقيح بالمربعات الصغرى هي:

$$(12,2) \quad \sum w(Y_o - Y_c)^2$$

حيث Y هو عادة إما $|F|$ أو F^2 . هناك طرق حساب إحصائية مسموعة لاستخدام $Y=I$ ، الشدات غير المعالجة، وإدخالها كبارامترات قابلة للتنقيح، تكون التصحيحات "اختزال البيانات" ("data reduction") لتحويل I إلى F^2 ، لكن هذا يكون نادراً عمله، فيما عدا التضمين العام لبارامتر امتداد واحد أو أكثر في طريقة المربعات الصغرى. لا تعتمد تصحيحات استقطاب لورينتز Lorentz-polarization (Lp) على النموذج التركيبي ويؤدي تنقيح بارامترات امتصاص بالإضافة إلى بارامترات إزاحية متباينة الخواص (ADPs) إلى مشاكل ارتباط عالية.

إن أنماط التغير في الكريستالوجرافيا كما في مجالات الحياة الأخرى وتنقيح على F^2 يكون حالياً شائعاً، بينما يقع تنقيح على F ضمن غير مفضل نسبي. ليس هذا مجرد نمط عابر، من ناحية ثانية، كما توجد بعض الحسنات، ليس هناك رغم ذلك أسباب متفق عليها لتفضل تنقيح F^2 . عملياً، يكون من السهل أن تستخدم جميع البيانات المقاسة، المثقلة بشكل مناسب. إن تضمين الانعكاسات الأضعف شدة في تنقيحات F تكون معقدة بصعوبة تقدير $\sigma(F)$ من قيم $\sigma(F)^2$ العملية (للاستخدام في التثقيل) عندما تكون F^2 صفراً أو سالبة ظاهرياً وبسؤال عما يجب فعله مع الشدات السالبة المقاسة نفسها، حيث لا يمكن أن نأخذ الجذر التربيعي البسيط، أن حذفها أو استبدالها بصفر أو قيمة صغيرة موجبة يُدخل انحراف قد يؤثر بشكل رئيس على ADPs. تمثل الانعكاسات الضعيفة خاصة عندما تكون الانعكاسات المجاورة قوية معلومة قيمة عن المواضع النسبية للذرات وتكون مهمة بصفة خاصة في حالات تماثل كاذب. بالتأكيد فإن تنقيح ضد كل قيم F^2 يكون أفضل بكثير عن تنقيح ضد قيم F عند بداية معينة. إنه أيضاً يختزل احتمالية التهيئة داخل قيمة صغرى موضعية ويجعل معالجة التراكيب التوأمية والتراكيب غير المتماثلة مركزياً أبسط. لا يوجد، من ناحية ثانية أي إشارة في استخدام بيانات عند زاوية مرتفعة لو أن كلها تكون ضعيفة، طالما أنها لا تحتوي في الأساس على معلومات.

في بعض الأحيان، خاصة للتراكيب ذات خلل جوهري، تمببط شدات بسرعة بتزايد θ ويكون هناك قصور في بيانات مرصودة أصلية. لا يوجد هناك شك أن جمع بيانات عند درجة حرارة منخفضة يحسن في الغالب دقة وجودة البيانات ويختزل مشاكل تنقيح تركيب. عندما يكون هناك قصور في البيانات، لا تكون هناك أهمية في محاولة تنقيح بارامترات عديدة. يكون الحد الأصغر من البيانات الاستدلالية لنسبة بارامتر في مذكرات المؤلفين لمجلة Acta Crystallographica Section C هو 8 لتركيب غير متماثل مركزياً، 10 لتركيب متماثل مركزياً مع بيانات إلى تحليل (مسافة-d) 0.8\AA أو أفضل

و 20 . ربما الدليل الأفضل هو نسبة بيانات "مرصودة" (تلك التي يكون لها $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ، مثلاً) إلى بارامترات منقحة التي ينبغي أفضلياً أن يتعدى 6 . لاحظ أن بيانات التماثل - المكافئ ينبغي أن تكون دائماً مدججة ولا تعامل كمستقلة لمثل تلك الحسابات، لكن رغم ذلك تكون معكوسات فريدل Friedel هي بيانات متميزة لتراكيب غير متماثلة مركزياً حيث يكون هناك تشتت شاذ ملحوظ.

إن تنقيح صحيح للانعكاسات يكون مهماً لتنقيح ناجح. مبدئياً ينبغي لكل انعكاس أن يتناسب عكسياً مع الفارق المقدر لسعته أو شدته (أما الكميّتين سوف تستخدم للتنقيح). هكذا، في تنقيح على F^2 ، تكون $w = 1/\sigma^2(F^2)$ هي الملاءمة، بشرط أن تكون قيمة $\sigma(F^2)$ مقدرة بشكل صحيح. لسوء الحظ تكون قيم $\sigma(F^2)$ المشتقة بشكل نقي من حساب بويسون Poisson الإحصائي بخس التقدير، بسبب أنها تهمل تأثيرات أخطاء منهجية (معروفة أو غير معروفة). يكون من الشائع عملياً أن تضخم التباينات، ومن ثم تختزل الأثقال بإضافة حد (حدود) تعتمد على F^2 نفسها، واحتمال عوامل أخرى. إن هذا قد يعمل كجزء من طريقة اختزال بيانات (بتعبيرات مثل عامل عدم ثباتية الآلة)، "عامل إهمال" أو حتى عامل p -تستخدم غالباً لوصف هذا التعديل)، أو قد يكون متضمناً في التنقيح، مع الحدود الإضافية مثل بارامترات مثبتة أو متغيرة. إن وحدة أثقال تستخدم للتعامل مع كل الانعكاسات بالتساوي لا تكون مقبولة على الإطلاق لتنقيح نهائي مع بيانات جهاز قياس الحيود؛ أنها تكون بشكل خاص سيئة لتنقيحات F^2 . يعتمد تنقيح F^2 بشدة على نجاحه لأثقال معقولة، ويكون أكثر حساسية لجدول تشغيل رديء والبيانات المستبعدة ومن المعتقد أنه رغم ذلك يكون أقل احتمالاً أن يؤدي إلى نهاية صغرى زائفة. في التحليل النهائي فإن كلا التنقيحين، المثقلين بشكل مناسب ينبغي أن يتقاربا إلى نفس النتيجة بشكل أساسي.

إن تقدم التنقيح يكون مراقباً بشكل مباشر بقيمة دالة التخفيض الصغرى، التي ينبغي أن تختزل وتتقارب إلى الحد الأصغر. قيم "عوامل متخلفة" متنوعة أو معاملات R تكون غالباً مستشهداً بها، التي تقدم نسخة مسواة من دالة التخفيض الصغرى. إن المعامل الأكثر ارتباطاً بالتخفيض الأصغري نفسه هو الذي يدمج أثقال الانعكاس.

$$(١٢,٣) \quad wR = \left[\frac{\sum w(Y_o - Y_c)^2}{\sum wY_o^2} \right]^{1/2}$$

تاريخياً فإن دليل غير مثقل قد تم استخدامه بشكل واسع:

$$(١٢,٤) \quad R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

اعتماداً على قيم $|F|$ لانعكاسات "مرصودة". إن ميزات حساب واقتباس هذا المعامل بالإضافة إلى wR ، هي تلك التي تقدم مقارنة بالعمل الأقدم، ألها يمكن اعتبارها بصفة عامة أصغر من wR لتنقيحات F^2 (ميزة تجميلية خالصة!)، وتكون غير حساسة نسبياً إلى تغيرات في جدول التثقيل، الذي بإمكانه أن يغير wR بشكل جذري. تعرف جودة الملاءمة على أنها:

$$(١٢,٥) \quad S = \left[\frac{\sum w(Y_o - Y_c)^2}{(N - P)} \right]^{1/2}$$

لـ N من البيانات و P من بارامترات منقحة. نظرياً، لو أن الأثقال تكون صحيحة فينبغي أن تكون S قريبة من الوحدة. عملياً فإن هذا يمكن استبعادها بإعادة جدولة الأثقال، التي لا تثبت شيء وتكون قيمة مفردة من هذا النوع، على أي حال هي طريقة رديئة لتقييم جودة الملاءمة بين البيانات المرصودة والمحسوبة. الأكثر أهمية هو أن S (أو أي دليل آخر ذات علاقة) المحسوبة لمجموعات مختلفة من انعكاسات (على سبيل

المثال، نطاقات من دلالات انعكاس، زاوية براغ Bragg أو قيم F^2 ينبغي أن تكون ثابتة نوعاً ما. أي توجهات نظامية تشير إلى أما خطأ في نموذج التركيب، مشكلة بالبيانات، أنقال غير ملائمة أو خليط منها. مثل "تحليل التباين" هذا يمكن استخدامه كقاعدة لعمل تعديلات بسيطة لجدول التثقيل، خاصة بإضافة حدود معتمدة على F^2 لقيم $\sigma^2(F^2_0)$ العملية، لكن أي دوال تثقيل غير عادية تنتج من هذا ينبغي النظر إليها بشك خطير، حيث أن أنها غالباً ما تؤدي إلى مشاكل "حجبية" التركيب و/ أو البيانات. ينبغي لجدول التثقيل ألا يكون معدلاً بناءً على هذه القاعدة حتى يتم تضمين جميع البارامترات في التفكيح، وإلا فإن توافقات رديئة لتثقيل نازل (هابط) سوف يمنع معلومات مهمة حول مواطن الضعف في النموذج التركيبي. إن قائمة بالتوافقات الأسوأ بين انعكاسات مرصودة ومحسوبة سوف تساعد في التعرف على تلائمات رديئة فردية "أو المستبعدات" التي قد تُزال من حزمة البيانات على خلفيات الخطأ المعلمي (مثل خطأ عتاد الحاسوب، أو انعكاس معتم بإيقاف حزمة الأشعة... الخ) لكن لا ينبغي أن يطبق هذا على أكثر من عدد قليل جداً من الانعكاسات.

(١٢،٣) بارامترات Parameters

البارامترات (غالباً عددية) هي موصفات لنموذج التركيب. تلك التي عادة تُميز وتدرس عندما تكون متاحة لتفكيح في أي تركيب هي:

(أ) **إحداثيات ذرية**: ثلاث لكل ذرة في موضع عام، لكن واحد أو أكثر سوف يكون مقصوراً على ذرة في موضع خاص (انظر الفصل الثالث).

(ب) **بارامترات إزاحة ذرية**: قيمة واحدة U (أو B) لكل ذرة لنموذج موحد الخواص (إزاحات متساوية في جميع الاتجاهات)، ست قيم U لكل ذرة لنموذج متباين الخواص (تمثيل لجسم أهليلجي مستعمل عادة مع ثلاث محاور رئيسة في اتجاهات

اختيارية؛ سوف يكون هناك أقل من ست لبعض أنواع من مواضع خاصة كما هو مبين في الفصل الثالث).

(ج) **عامل قياس إجمالي:** لإحضار الشدات أو السعات المرصودة (مقياس مطلق) والمحسوبة ($F(000)$ هو عدد الإلكترونات في خلية وحدة التركيب) إلى نفس المقياس. قد يكون هناك عوامل قياس أكثر على سبيل، لو قيست البيانات من أكثر من بلورة. قد ينقح يعرف بارامتر واحد أو أكثر للتعامل مع تأثيرات الإخماد extinction effects. بارامترات إضافية قد تكون مطلوبة لتراكيب توعمية twinned structures وينقح بارامتر واحد بواسطة بعض البرامج لتحديد تركيب مطلق لتراكيب غير متماثلة مركزياً. هكذا فإن لمعظم التراكيب الروتينية تكون معظم البارامترات المنقحة هي ADPs. بارامتر ذري آخر يمكن تنقيحه هو إشغال المواقع site occupancy. يكون هذا مقيداً إلى الوحدة في معظم الحالات (أي مسموح أن ينقح)، لكن يكون متاحاً لضبط يدوي أو تنقيح أوتوماتيكي في حالات عدم الانتظام التركيبي، الذي عادة ما ينمذج بذرات جزئية. إن عدد البارامترات المنقحة يمكن أن يرتفع كثيراً لتركيبات بخلل نظام جوهري.

ينبغي ملاحظة أن نوع الذرات يكون أيضاً بارامترات تركيبية أساسية. قد لا تبدو للوهلة الأولى أن تكون رقمية، لكنها تدخل في الحسابات كدوال عوامل تشتت ذري. هذه عادة لا تنقح ولكنها تصنف للكريستالوجرافيين على أساس معرفة بالتركيب المتوقع والكثافات الإلكترونية الموجودة في خرائط محسوبة. إن نوع ذرة غير مصنفة بشكل صحيح يمكن أن يحدث مشاكل في التنقيح مع تعديل بارامترات قابلة للتنقيح مهياً في محاولة لتعويض الأخطاء. إن الارتباطات بين أنواع ذرة، عوامل إشغال و ADPs تكون مرتفعة.

يوجد أيضاً إحساس حقيقي تكون فيه الزمرة الفراغية هي بارامتر لنموذج التركيب، رغم أن هذه واحدة من التي تؤثر على معالجة البيانات (في اختيار نسب الحيز المعكوس للقياس وفي دمج ما يعتقد بأنها انعكاسات تماثل متكافئة) بالإضافة إلى التنقيح. في حالات مؤشرات زمرة فراغية غير واضحة من غيابات منهجية للبيانات، تكون الزمرة الفراغية عادة مثبتة من البداية. لكن في حالات أخرى قد يكون هناك أكثر من زمرة فراغية متلائمة مع البيانات، واحتمالات مختلفة تكون في حاجة أن تفحص أثناء حل وتنقيح التركيب. مرة أخرى إن تصنيف غير صحيح لزمرة فراغية قد يحدث مشاكل خطيرة في التنقيح.

وأحد القرارات الذي يتخذ أثناء التنقيح هو فيما لو عاجلنا ذرات الهيدروجين مثل باقي الذرات، مع تنقيح حر من البارامترات الخاصة بها، أو أن نطبق قيود و/أو تحفظات عليها. يعتمد القرار على عدة عوامل، خاصة هدف التجربة وجودة البيانات، لكن الكثافة الإلكترونية المنخفضة لذرات الهيدروجين تجعل تنقيحها دائماً أقل دقة بكثير عن الذرات الأخرى ويدخل التوزيع غير المتماثل كروياً للكثافة الإلكترونية حول النواة إزاحات نظامية لمواقع ذرة الهيدروجين المشتقة من حيود الشعاع السيني مقارنة مع تلك المشتقة من حيود النيوترون. في حالات كثيرة لا يعطي تنقيح حر لذرات الهيدروجين أي تحسن ملحوظ في التلاؤم وينتج هندسة بدقة أقل لهذه الذرات، على حساب الزيادة الواقعية في عدد البارامترات المنقحة. إنه لا يوصى به عادة إلا إذا كانت ذرات الهيدروجين ذات اهتمام خاص أو يكون من الصعب أن تستبدل هندسياً، كما في حالات الترابط الهيدروجيني، المتصلات المائية aqua، متصلات هيدريديه hydrido أو جسر ذرات هيدروجينية في البورانات boranes.

Constraints (١٢,٤) قيود

القيود والتحفظات (يطلق عليها "قيود قاسية" و"قيود لينة" في المسح الأدبي قديماً) هي وسائل التي قد تكون ضرورية في حالات ينبغي للبارامترات فيها أن تكون مثبتة عند قيم معينة، على سبيل المثال، بالتماثل والتي توفر طرق مساعدة تنقيحات صعبة، على سبيل المثال تلك للتراكيب غير المنتظمة. يكون التمييز بين القيود والتحفظات مهم.

التقييد هو علاقة رياضية تماماً تؤثر على بارامتر أو أكثر في طريقة ما بحيث لا يمكن لكل البارامترات أن تكون منقحة بطريقة حرة ومستقلة، إن تطبيقها يختزل عدد البارامترات المنقحة أما بثبيت بعضها أو بواسطة ربط بعض منها معاً، ويجب أن يكون مطاعاً، مهما كانت التكلفة على باقي التنقيح. إنه قاسٍ بطريقة مطلقة.

التحفظ هو قيمة تقريبية هادفة لبارامتر معين أو دالة في بعض البارامترات. إنها تقدم جزء إضافي من معلومات حول التركيب، الذي يُغذى بداخل التنقيح جنباً إلى جنب وربما في منافسة مع بيانات الحيود. إنه بهذا يزيد من عدد المشاهدات فضلاً عن اختزال عدد البارامترات. إن توازنه ضد طلبات بيانات الحيود يكون مرناً. سوف ندرس التحفظات أكثر في المقطع القادم.

معظم القيود المستخدمة عادة تكون على عوامل إشغال موقع ذرة. عندما لا يكون هناك عدم انتظام في التركيب، يكون كل موقع ذري مشغول تماماً وتكون عوامل إشغال موقع مثبتة. لحالة بسيطة من عدم الانتظام التي فيها يمكن لذرة واحدة أن تحتل موقع واحد من موقعين تبادلين (مثل أنيون كلوريد غير منتظم فوق موقعين أو مجموعة هيدروكسيل بذرة الهيدروجين لها غير منتظمة على توجيهين)، يمكن لعامل إشغال موقع أن ينقحاً، لكن لا يكونا مستقلين. حيث أن مجموعهما يكون مقيداً إلى الوحدة؛ بدلاً من بارامترين يكون هنا فعلياً واحد بحيث يكون لموقع إشغال s والآخر إشغال 1-s.

تشمل حالات عدم النظام أكثر تعقيداً قيوداً على مجموعات من الذرات، وليس فقط ذرات منفردة.

تكون القيود المطلوبة لإحداثيات الذرات على مواضع معينة. الأمثلة تكون:

(أ) مركز الانقلاب، الذي يكون فيه كل الإحداثيات مثبتة.

(ب) مستوى مرآة عمودي على b تكون فيه y ثابتة.

(ج) محور دوران بنقلتين موازياً إلى b تكون فيه x و z مثبتتين.

(د) محور دوران بثلاث نقلات قطري الجسم في زمرة فراغية مكعبية تكون فيها

$$.x = y = z$$

يتطلب ADPs أيضاً قيود لبعض المواقع الخاصة. الأمثلة تكون:

(أ) $U^{12} = U^{23} = 0$ لذرة على مستوى مرآة عمودي على b

(ب) $U^{11} = U^{22} = 0$ و $U^{12} = U^{13} = U^{23} = 0$ لذرة على محور دوران بأربع نقلات في

زمرة فراغية رباعي الأوجه.

لاحظ أن مركز الانقلاب لا يفرض عليه أي قيود U^{ij} .

في زمرات فراغية طليقة نقطة الأصل (مثل $P2_1$ بنقطة أصل غير معروفة للمحور

b و $P1$ الذي فيه تكون نقطة الأصل اختيارية في جميع المحاور الثلاث)، فإنه من غير

الممكن أن تنجح كل الإحداثيات الذرية بحرية، بسبب أن هذا يؤدي إلى مصفوفة منفردة.

إحدى طرق المعالجة الشائعة هو أن نثبت ذرة واحدة (غالباً الأثقل) لتحديد نقطة

الأصل. إن هذا بسيط، لكن له عيب أن هذه الذرة الخاصة تبدو حينئذ كونهما محددة

الموقع بدقة أكثر من الأخرى وأن أطوال الروابط $s.u.s$ والزوايا التي تشملها تكون مقدرة

بطريقة بخسة إلا إذا أخذ في الاعتبار حساب كامل لتباينات البارامتر المصاحبة. طريقة

أفضل هي أن تقيد مجموع الإحداثيات لكل الذرات بأن تبقى ثابتة: يزيل هذا بارامتر

واحد لكل محور طليق. بالتبادل يمكن لمجموع الإحداثيات أن يتحفظ عليه ليكون قيمة

ثابت بثقل مرتفع، الذي يكون له أكثر أو أقل أو نفس التأثير تقريباً مثل القيد، رغم أن الرياضيات تكون مختلفة إلى حد ما.

تستخدم عوامل القيود غالباً في تنقيح ذرات هيدروجين. يكون "نموذج راكب"، بصفة خاصة مؤثراً، الذي فيه تكون ذرات الهيدروجين محتلة لمواقع طبقاً إلى هندسة متوقعة ومن ثم تقييد متجهات X-H لكي تكون ثابتة في الطول والاتجاه؛ إن نمذجة الهندسة يمكن تكرارها بعد كل دورة تنقيح. تشمل هذه الطريقة تأثيرات تشتت شعاع سيني صغيرة ولكن غالباً مميزة لذرات الهيدروجين في الحسابات. لكن لا تضيف بارامترات موقعية إضافية. إن المتغيرات على هذا تشمل السماح ببعض طلاقة مقيدة مثل طلاقه التواء حول رابطة X-C لمجموعة ميثيل، التي تضيف فقط بارامتر واحد لثلاث ذرات إضافية.

إن بارامترات الإزاحة موحدة الخواص لذرات الهيدروجين يمكن أن تثبت عند قيم محددة مسبقاً، مربوطة معاً في مجموعات (أي قيمة U واحدة لكل ذرات هيدروجين الميثيل وأخرى لكل ذرات الهيدروجين الأخرى، التي ربما تمتاز بدرجة أقل) أو العمل على تراكب على ADPs الذرات الأم مثل $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$.

طريقة أخرى لاختزال عدد البارامترات المنقحة هي أن تضع عدة ذرات معاً في مجموعة قاسية، عادةً بهندسة مثالية، يكون لهذا تطبيقات خاصة للتراكيب غير المنتظمة بشكل رديء التي تتلاحم فيها المكونات الفردية بحيث لا تكون الذرات محلولة في الكثافة الإلكترونية، لكن تكون الهندسة المتوقعة معروفة جيداً، كما في أيونات مصاحبة صغيرة بتمائل مرتفع. في مثل تلك الحالات لا يكون تنقيح حر ناجحاً. يكون لمجموعة قاسية من N ذرة فقط عدد ست بارامترات، ثلاث انتقالية وثلاث دورانية بدلاً من 3N مطلوبة لتنقيح حر لكل الذرات. توفر التحفظات عادة مدخل بديل لهذا الوضع.

بسبب أن القيود تكون مفروضة، فإنه حتى لو تعارضت على نحو خطير مع دليل بيانات حيود (تكون لها فعلياً أثقال لا متناهية)، يكون من الضروري أن نختار العوامل المناسبة. إن القيود غير الملائمة سوف تجر البارامترات الأخرى أن تعوض ومن ثم تُدخل أخطاء داخل التركيب الناتج. أمثلة على قيود غير ملائمة تكون (أ) طول رابطة C-H مفروضة 1.08\AA التي هي المسافة بين الأنوية المتوقعة بينما تكون المسافة C-H الظاهرية من حيود الشعاع السيني عادة حوالي 0.95\AA و(ب) شكل سداسي منتظم كمجموعة قاسية لبدليل فينيل phenyl مستبدلة متصلة بعنصر سالب التكهرب، الذي فيه تكون الزوايا عند ذرة كربون إيسو *ipso-C* (على نفس الجانب) عادة مزاحة بشكل ملحوظ عن 120° .

(١٢,٥) تحفظات Restraints

يعامل التحفظ على أنه مشاهدة معملية، تماماً مثل ساعات أو شدات انعكاس. تصبح دالة التخفيض الأدنى:

$$(12,6) \quad \sum w(Y_o - Y_c)^2 + \sum w(r_i - r_c)^2$$

التي فيها r_c هي الكمية التي يمكن أن تحسب من بارامترات نموذج التركيب (مثل المسافة) والتي ستكون متحفظ عليها لقيمة هدفية معينة r_i . كل تحفظ يكون بحاجة إلى ثقل مصاحب w الذي يشير إلى كم أهمية أن يكون مطبقاً. لو أن الأثقال النسبية لبيانات الحيود والتحفظات تكون صحيحة، يكون ثقل التحفظ هو مقلوب التباين المطلوبة $w = 1/\sigma^2$ ، الذي يكون من السهل فهمه. هكذا يستطيع التحفظ أن يكون معطى بثقل مرتفع (σ منخفضة) لو أردنا له أن يكون مستخدماً بشكل صحيح وثقل منخفض (σ مرتفعة) لو أردنا له أن يكون تفضيل ضعيف. إن التحفظات لهذا أكثر مرونة بكثير عن القيود للعلاقات الهندسية بين مجموعات من الذرات. إن الفكرة العامة

للتحفظ هو أن يقدم معلومة "تركيبية كيميائية" إضافية لاستكمال بيانات الحيود عندما تكون هذه غير دقيقة لتحديد بعضاً من بارامترات نموذج التركيب على نحو صحيح. ينبغي لها أن تكون مستخدمة بالتعاون مع بيانات الحيود، وليست في منافسة مباشرة معها. إن مثل تلك الطريقة المخالفة تكون بعيدة الاحتمال لينتج تركيب منقح مقبول: التعارضات بين البيانات والتحفظات تعني بشكل حتمي زيادة في دالات R- وهندسة نهائية s.u.s أو تحفظات غير فعالة.

في الكريستالوجرافيا الكيميائية تكون التحفظات مطبقة غالباً للهندسة (اتحادات بين بارامترات موضعية ذرية) وإلى ADPs.

مثال بسيط للتطبيق الهندسي هو أن تتحفظ على طول رابطة معينة لقيمة مرغوبة. قد يكون ضرورياً بسبب أن عدم الانتظام يجعل موضع ذرة أو ذرتين غير دقيق. إن التحفظ لمسافة لا يكون مقصوداً على الروابط لكن يمكن أن يكون مطبقاً لأي زوجين من ذرات. كامتداد لهذا، فإن مسافات عديدة قد يتم التحفظ عليها لكي تكون متساوية تقريباً، بدون أن نحدد فعلياً قيمة هدف عددياً. بالمثل يمكن التحفظ على الزوايا، شاملة لثلاث ذرات معاً. إن برامج تنقيح مرنة وفعالة تسمح للمستخدم أن يصف بأن مجموعتين أو أكثر من ذرات ينبغي أن يكون لها "هندسة متماثلة"، وتنقل هذه الرغبة إلى تحفظات لمسافة وزاوية ملائمة.

تشمل بعض التحفظات الهندسية الرغبة في أن يكون لدينا مجموعة من الذرات تقع بالتقريب في مستوى، وأن يكون لدينا تقريباً درجة من الهرمية لذرة بثلاث روابط (حجم كيرالي).

يطبق على ADPs تحفظين مفيدتين بصفة خاصة. أحدهما يتحفظ على مكونات ADPs على طول رابطة بين ذرتين لتكون متساوية ويمثل نموذج رابطة قاس أو جاسئ.

يتحفظ الآخر على ADPs لتكون متماثلة لذرتين تكونان قريبتين من بعضهما؛ قد يساعد هذا لمنع البارامترات المتعدرة تحديدها لمكونات خلل التي تتداخل جزئياً. لا تكون التحفظات غالباً مطلوبة لتنقيحات حسنة السلوك. قد تكون عزيمة الفائدة رغم ذلك في حالات عدم نظام وتمائل-كاذب وينبغي أن لا يكون هناك تردد في استخدامها في مثل تلك الحالات. إن فعالية التحفظات يمكن أن تختبر دوماً بمقارنة القيم العددية المرغوبة مع تلك التي تنتج من التنقيح. أي حيودات ملحوظة تظهر أن هذه التحفظات ستكون محكمة ببيانات الحيود. في مثل تلك الحالات، قد يكون من المناسب أن تزيد أثقالتها لكن ينبغي اختبار صلاحيتها بعناية.

(١٢,٦) أساليب تنقيح Refinement procedures

لتنقيح بارامترات P من N من البيانات، تشمل كل دورة بناء مصفوفة تماثلية $P \times P$ وصف منفرد من طول P ؛ أن نقاط بيانات منفردة واشتقاقها الرياضية بالنسبة إلى كل من هذه البارامترات يساهم إلى عناصر المصفوفة ومجموعة أعداد مرتبة. بعد البناء تكون المصفوفة مقلوبة وتستخدم لحساب إزاحات بارامتر و s.u.s. يطلق على مثل تلك الطريقة تنقيح بمصفوفة مربعات صغرى كاملة full-matrix least-squares refinement.

معظم الحدود خارج القطر لمصفوفة مربعات صغرى تعتبر أصغر بشكل معتبر من الحدود على القطر الأمامي. بإهمالها جميعاً (معاملتها على أنها صفر) يعطي تقريب قطري للطريقة. يشمل حل وسط حساب واستخدام فقط حدود خارج القطر التي يتوقع أن تكون بحجم متميز وإهمال الأخرى. يسمى هذا تقريب "قطري قالي" "block-diagonal" approximation ويكون له ميزة الحاجة إلى ذاكرة تخزين أقل وزمن حساب أقل من حساب مصفوفة-كاملة. من ناحية ثانية، يفقد معلومات عن الارتباطات بين

البارامترات، ويعني هذا عادة أن دورات أكثر تكون مطلوبة للوصول إلى التقارب وتكون s.u.s أقل مصداقية.

لتركيب كبيرة فعلياً (جزئيات ضخمة بيولوجية)، تصبح طرق المصفوفة محظورة وتستخدم استراتيجيات بديلة، بصفة خاصة طريقة "تدرج مرافق" conjugate gradient. أنها تكون أسرع بكثير لكل دورة، لكن دورات أكثر تكون مطلوبة ولا تكون هناك s.u.s متاحة على الإطلاق. إنها غير مرجحة للاستخدام للتركيب الكيميائية، رغم أنها قد تكون مفيدة جداً كوسيلة سريعة في مراحل التنقيح الأولى وبخاصة للتركيب الكبيرة.

في مراحل التنقيح الأولى لو أن نموذج التركيب ليس جيد جداً، فقد لا يكون هناك أي تقدم تجاه الإجابة الصحيحة. في بعض الأحيان "يشدد" التنقيح بإزاحات بارامتر ضخمة وأدلة-R كبيرة. في مثل تلك الحالات قد يساعد فرض قيود وتحفظات في زيادة "تقارب نصف قطري" radius of convergence يمكنها أن تُخفف أو تُزال فيما بعد. مدخل آخر هو أن تستخدم "تحفظات إزاحة حدية" shift-limiting restraints. تقيد هذه الكمية التي بواسطتها يكون مسموحاً للبارامترات أن تتغير في دورة واحدة، لتجنب تحرك بإخفاق تام بعيداً عن النهاية الصغرى الحقيقية، احتمالياً باستبعادها بشكل عنيف. بعض أنظمة البرنامج تشير إلى هذه الخدعة كأنها "تساؤل". قد يكون مهماً في حالات تماثل- كاذب، حيث يكون مطلوباً مزيد من الصبر للحصول على تركيب بعيداً عن وصف تماثلي- مبالغ فيه.

إن منهج التنقيح يمكن مراقبته بشكل مباشر بتقليل قيمة دالة التخفيض الأدنى أو عوامل التخلف المتنوعة المعرفة فعلياً. إن مقياس أكثر حساسية للتقارب هو نسبة كل إزاحة بارامتر إلى بارامتر s.u. المقابل (تأتي هذه مباشرة من مصفوفة الانقلاب في كل دورة). لتقارب معقول، ينبغي أن تكون كل نسب الإزاحة s.u. أصغر بكثير من الوحدة؛ $0.01 <$ هدفاً معقولاً. إن البارامترات التي تكون معرفة بشكل رديء بواسطة

البيانات قد تعطي النسب التي قد تبقى مستعصية على الحل فوق هذه القيمة، وفي بعض الأحيان قد تهمز بقيم موجبة وسالبة في حلقات متبادلة. قد يشير هذا إلى تضمين بارامترات عديدة جداً (خاصة لذرات الهيدروجين المحددة بشكل رديء)؛ إن إضافة قيود أو تحفظات مناسبة قد يحل هذه المشكلة.

يشمل التنقيح عادة إضافة بارامترات تدريجياً حتى نحصل على نتيجة مقنعة. تجعل كل خطوة نموذج التركيب أكثر تعقيداً (تحول من موحد الخواص إلى متباين الخواص، اندماج ذرات هيدروجين، خلل النمذجة... إلخ). متى تضاف بارامترات أكثر يكون للتنقيح درجة طلاقة (حرية) أكبر وسوف يوجد ثلاثم أقرب للبيانات المرصودة والمحسوبة. كيف لنا أن نعرف فيما لو أن هذا التحسن يكون ملحوظاً أو أنه يتم التنبؤ به بشكل خالص من بارامترات إضافة؟ حالة خاصة في المسألة هي التلائم الأفضل الذي يمكن أن نحصل عليه بتخفيض تماثل الزمرة الفراغية: هل هي حقيقية؟ سيكون هذا السؤال عنواناً في الفصل الثالث عشر، سوف تناقش بعض اختبارات إحصائية معينة. هنا نلاحظ أن الهبوط البسيط من أدلة R لا تعني بالضرورة نموذج محسن. الأكثر وثوقاً هو مقارنة الهندسة النهائية s.u.s. للنموذجين، التي من المرجح أن تكون نهاية صغرى لمعظم التنقيحات الملائمة. إن هذا يكون أيضاً اختباراً إضافياً لتغيرات في جدول التثقل للتنقيح.

(١٢،٧) خلل Disorder

الخلل هو تغير عشوائي (ليس منهجياً) في المحتويات التفصيلية للوحدة اللا متماثلة لتركيب بلوري. لتركيب مثالي، تكون كل الوحدات اللا متماثلة متكافئة تماماً تحت تماثل الزمرة الفراغية. تلقائياً، ليست هذه بالطبع الحقيقة، حيث أن كل ذرة تكون خاضعة لاهتزاز ولا تكون هذه التحركات عادة مرتبطة ببعضها في جميع أجزاء

التركيب، لكن يكون هذا مغطى بواسطة ADPs، معطياً تكافؤاً معتمداً على أساس متوسط زمني. يشار إلى السعات الكبيرة من اهتزاز في بعض الأحيان بخلل ديناميكي. لو أن خلافاً استاتيكيًا يكون عشوائياً بالفعل حينئذ فإن ما يراه حيود الشعاع السيني هو المتوسط لوحدة لا متماثلة (سوف يقود تغير منهجي إلى وحدة لا تماثلية أكبر، احتمالياً معطية مشكلة تماثل كاذب لتركيب/تركيب مفرد). يظهر هذا في نموذج التركيب كمواقع ذرة مشغولة جزئياً.

حيث تكون المواقع المختلفة للذرة محلولة جيداً، فمن المرجح أن يكون التنقيح هو نفسه كما للتركيب المنتظم، فيما عدا المعالجة لعوامل إشغال موقع للذرات المختلفة. تحتاج هذه إلى أن تكون مقيدة بقيود ملائمة.

إن حالات خلل بمواقع الذرات التي تكون أقرب من مسافات الترابط المعتادة من المستحب أن تكون بحاجة إلى قيود و/أو تحفظات أكثر للمساعدة في التنقيح. تحتاج كل حالة إلى أن تقدر بشكل منفرد، لكن اتحاد تحفظات هندسية و ADP بالإضافة إلى قيود للإشغال ملائمة تكون أداة قوية لحل حتى الخلل المعقد بدرجة كبيرة.

لا يكون دائماً من الواضح فعلياً فيما لو أن بارامترات إزاحة ذرية كبيرة هي تمثيل حقيقي لخلل ديناميكي عالي أو أنها تخفي بعضاً من خلل استاتيكي. يكون فحص خريطة الكثافة الإلكترونية بعناية مهماً. إن جمع البيانات عند درجة حرارة منخفضة تكون ميزة هائلة هنا: أنها تختزل خلل ديناميكي وغالباً ما يكون من السهل أن نحل وننقح خلل استاتيكي.

في الحالات الأسوأ من الخلل، عادة ما يتأثر جزئيات مذيبة، أن مواقع ذرية منفردة، تجعل الإدراك الهندسي لا يمكن حله على الإطلاق. في بعض الأحيان فإن تجميع من ذرات جزئية لا بد أن ينقح كتلاؤم تقريبي لكثافة إلكترونية منتشرة. توجد هناك أيضاً وسائل متاحة تشمل منطقة الكثافة الإلكترونية المنتشرة في نموذج التركيب في شكل ما

غير ذرات منفردة بواسطة تحول فورير. على غير العادة تكون مثل تلك المناطق غير مهمة، لكن الفشل أن نتعامل معها بدرجة تقريبية على الأقل يخنزل دقة التركيب ككل.

(١٢,٨) توئمة Twinning

تضيف مشكلة توئمة البلورة صعوبات لطريقة تحديد التركيب ككل، من اختيار البلورات إلى تنقيح وتفسير النتائج. إنها نوقشت بصفة عامة في الفصل الثامن عشر، التي ينبغي الإشارة إليه.

لكي نتعامل مع التوئمة في تنقيح، يحتاج إلى وجود قانون التوئمة، واصفاً العلاقة الرياضية بين توجهات خليتي وحدة التركيب؛ يعبر عن هذا على أنه مصفوفة 3×3 رابطة مجموعتي متجهات محاور خلية وحدة التركيب، ومن ثم أيضاً بمجموعي معاملات انعكاس. بشرط الحصول على نوع ما من نموذج تركيب بادئ وإمكانية ملاحظة قانون التوئمة، يمكن للتنقيح أن يكون قابل للتنفيذ. تكون كل شدة انعكاس مشاهدة هي مجموع مكونين (أو أكثر) وتكون متلائمة إلى:

$$(١٢,٧) \quad (F_c^2)_{win} = k_1(F_c^2)_1 + k_2(F_c^2)_2$$

حيث $k_2 = 1 - k_1$ (في حالة توأم من جزأين: تعالج التوئمة المضاعفة أيضاً بامتداد هذه المعادلة). هكذا يكون كسر مكون التوأم k_1 هو بارامتر منقح ويحدد قانون التوئمة أي الأزواج لا بد أن تتحد معاً.

(١٢,٩) تركيب مطلق Absolute structure

تقريب أول، تكون كل نماذج الحيود متماثلة مركزياً، حتى للتراكيب غير

المتماثلة:

$$I(hkl) = I(\overline{hkl}) \quad (١٢,٨)$$

هذا هو قانون فريدل Friedel. ينشأ من افتراض، لا يكون حقيقياً بالكامل، ذلك عندما تشتت الأشعة السينية بذرة، يختلف طور الموجة المشتتة عن تلك للموجة الساقطة بكمية ثابتة (108°C أو π راديانات). في الحقيقة تدخل ذرات عناصر مختلفة إزاحات طور مختلفة، وتكون هذه معتمدة على الطول الموجي. يسمى هذا التأثير تشتت غير سوي أو انتشار غير سوي، ويمثل هذا رياضياً بإضافة (عادة صغير) مكون تخيلي $i\Delta f$ لكل عامل تشتت ذري، ليحوله بذلك مركباً بدلاً من حقيقياً (يوجد أيضاً مكون تشتت غير سوي حقيقي Δf). لتركيباً متماثل مركزياً تتلاشى تأثيرات تشتت غير سوي للانعكاسات hkl و \overline{hkl} ، بحيث يحتفظ بقانون فريدل دقيقاً، لكن لا تتلاشى الانعكاسات في حالة تراكيب غير متماثلة مركزياً و $I(hkl) \neq I(\overline{hkl})$ ؛ تكون التباينات عادة صغيرة وتتطلب قياس حذر.

يعني هذا التباين أن نموذجي الحيود لتركيب غير متماثل مركزياً ولمعكوسه لا يكونا متطابقين، ولهذا فإنه من المحتمل على الأقل من حيث المبدأ أن نحدد التركيب المطلق". عملياً مع بيانات نوعية جيدة تشمل على أزواج فريدل، يتطلب هذا عادة وجود ذرة سيلكون واحدة على الأقل أو ذرة أثقل في الوحدة اللاتماثلية بإشعاع Mo Ka ووجود أكسجين على الأقل بإشعاع Cu Ka.

للتحديد أن يتم بتنقيحات متوالية منفصلة لتركيب ومعكوسه، الذي يكون له بالضبط نفس العدد من بارامترات منقحة، ومقارنة النتائج. كبديل يمكن للتركيب أن ينقح كتوأم راسيمي racemic، يتكون أحدهما من مكونين اللذان يكونا معكوسان إلى بعضهما البعض، بقانون توءمة (1-00, 0-10, -100). ينبغي لبارامتر مكون التوءم أن ينقح إما إلى الصفر أو الوحدة، اعتماداً على فيما لو أن نموذج التركيب الحالي يكون صحيحاً

أو معكوس. لهذه الطريقة عدد من المزايا. تكون غير مكلفة من الناحية الحسابية، خاصة مع تنقيح F^2 ، تعطي بارامتر عددي الذي تقدم قيمة s.u. له دليل على مدى مصداقية النتيجة؛ والنتيجة التي تكون وسطية ذات s.u. صغيرة تظهر أن التركيب يكون توءمة راسيية.

يكون من الضروري دائماً أن نجري مثل ذلك الحساب لتراكيب غير متماثلة مركزياً، حتى لو أن التركيب المطلق نفسه إما أنه لا يكون ذات اهتمام خاص أو يعتقد بأنه معروف مقدماً. إن تنقيح انطباقية بطريقة خطأ، بصفة خاصة في زمرة فراغية قطبية يمكن أن يدخل أخطاء منهجية داخل التركيب، خاصة في مواقع الذرات الثقيلة حيث إن تأثيرات التشتت غير السوي غير الصحيحة يتم تعويضها بإزاحة الذرة على طول الاتجاه القطبي؛ يمكن لهذه الأخطاء أن تكون أكبر من s.u.s الموقعي للذرة الثقيلة ويعطي هندسة جزئية غير صحيحة.

(١٠, ١٢) مشاكل أخرى Other problems

لا يكون تحديد الزمرة الفراغية الصحيحة دائماً بسيطاً. في بعض الأحيان يعطي التمييز بين زمريين فراغيتين محتملتين نفس الغيابات المنهجية معتمدة فقط على تباينات صغيرة في نموذج التركيب، مثل توجه مجموعة منفردة من ذرات. في بعض الأحيان يكون الاختيار بين التركيب الذي يكون مختلفاً في زمرة فراغية عالية التماثل وآخر منتظم (أو أقل خللاً) في زمرة فراغية بتماثل أقل. لا يكون الاختيار سهلاً ولا توجد قاعدة مفردة لهذا. غالباً ما تؤدي محاولة التنقيح بواسطة التماثل الأقل إلى مشاكل بداخل مفردية المصفوفة وفقد التقارب بسبب التماثل القريب. هنا قد تكون التحفظات (تشمل تحفظات بإزاحة محددة) وقيود أهمية، على الأقل يتم تحطيم التماثل الكاذب الأولي. إن المحاولات لتنقيح تركيب تماثل مركزياً حقيقي في زمرة فراغية غير متماثلة مركزياً

سوف يؤدي بالتأكيد إلى المفردية حتى لو أن هذا يتم التغلب عليه بخدعة من نوع ما، فمن المرجح أن التركيب الناتج سوف يظهر هندسة مختلفة بشكل عنيف بسبب ارتباطات ضخمة بين أزواج من البارامترات التي تكون مرتبطة بشكل حقيقي بعلاقة تماثلية. إن إزالة عناصر تماثل أخرى لن تؤدي إلى نفس المشاكل، لكن ينبغي تجنب التنقيح في زمرة فراغية لا تكون بالضرورة منخفضة التماثل؛ انظر بعناية لأي تركيب قد يبدو أن يكون له أكثر من جزئي في وحدة لا تماثلية واستخدم برامج اختبار تماثل كشيء متوقع.

يؤدي أنواع ذرات غير مصنفة جيداً إلى ADPs خاطئ، التي يمكن ضبطها على نحو جيد للتعويض. على سبيل المثال ذرة نتروجين مقترحة التي هي فعلياً أكسجين سوف يكون لها ADPs منخفضة بدرجة شاذة، قد تؤدي أيضاً إلى كثافة إلكترونية متخلفة عند هذا الموقع، حيث إن ADPs لا يمكنه تماماً أن يسمح الخطأ. إن مخططات أهليلجية وخرائط تباين لا ينبغي إهمالها كوسائل لتمييز هذه ومشاكل أخرى.

إن ذرات مفقودة تماماً قد يكون لها تأثير ضعيف على تنقيح الذرات الأخرى، رغم أن أدلة R- سوف تكون مرتفعة بعض الشيء؛ بالإمكان الكشف عنها فقط في (تباين) خرائط كثافة إلكترونية.

إن إغفال الخلل قد يظهر في حد ذاته على أنه ADPs غير عادية، خاصة في صورة أهليلجيات الممتدة كثيراً التي تحاول أن تغطي موقعي ذرة. من المرجح للهندسة الجزئية أيضاً أن تكون متأثرة بشكل رديء؛ راقب بصفة خاصة روابط قصيرة لذرات ذات ADPs مرتفعة.

في الختام ينبغي للآتي أن يكون مفحوصاً بعناية متى تكون بعض المشاكل مشكوك فيها وأيضاً مع نهاية كل تنقيح:

(أ) أدلة R- وجودة تلائم كمؤشرات إجمالية وحيدة القيمة لتلائم التنقيح؛

- (ب) تحليل متغير ضد أدلة θ و F_0^2 كمؤشر لجدول تثقيل ملائم وتضمين كل البارامترات الملاءمة؛
- (ج) قائمة "بالمستبعدات" كإثبات على انعكاسات سيئة مفردة؛
- (د) إزاحة لنسب s.u. كمؤشرات للتقارب؛
- (هـ) لبارامترات منقحة كمؤشرات إلى أي مدى من الجودة يمكن للبارامتر أن يحدد بالبيانات؛
- (و) نسبة بيانات إلى بارامتر لاختبار البارامترية المفرطة؛
- (ز) ADPs (مفضلة كمحاور رئيسة وكمخططات أهليلجية) للحصافة؛
- (ح) هندسة جزيئية لأي سمات غير عادية ولمعالجة صحيحة لذرات H؛
- (ط) اتصالات بين جزيئية لأي شذوذ أو خروج عن القياس؛
- (ي) بارامتر تركيب مطلق لتراكيب غير متماثلة مركزياً لاختبار صحة الانطباقية؛
- (ك) خريطة فروق لسمات غير محسوبة.

تمارين Exercises

- (١٢،١) ما هي القيمة الفعلية التي قد توجد في استخدام جدول تثقيل
- (أ) الذي هو دالة مباشرة من $(\sin \theta)/\lambda$
- (ب) الذي هو دالة معكوسة من $(\sin \theta)/\lambda$ ؟
- (١٢،٢) ما هو عدد البارامترات المنقحة (باستثناء إخماد) سوف توجد لتركيب منتظم
- بجزيئين من $C_6H_{12}O_6$ لكل خلية وحدة تركيب، زمرة فراغية $\bar{P}1$:
- (أ) لتفتيح موحد الخواص بدون ذرات هيدروجين؛

(ب) لتنتقيح متباين الخواص بكل ذرات الهيدروجين راكبة بحيث لا تساهم ببارامترات في حد ذاتها.

(ج) لتنتقيح متباين الخواص من ذرات لا هيدروجينية وتنتقيح موحد الخواص حر لذرات الهيدروجين؟

(١٢,٣) ما هي القيود على الإحداثيات و ADPs لذرة:

(أ) على محور ثنائي النقلة مواز للمحور c؛

(ب) على مستوى مرآة في الوضع 45° بين محوري a و b في زمرة فراغية رباعية؟

(١٢,٤) ما هي (إذا وجد) المحاور مع نقاط أصل عائمة في الزمر الفراغية الآتية:

(أ) $P2_12_12_1$ ؛ (ب) P1؛ (ج) Cc؛ (د) $P2_1$ ؟

(١٢,٥) خماسي الأضلاع مستوي منتظم قد يكون زمرة صلبة مفيدة لتمثيل متصلة Cp محددة بشكل رديء في معقد فلز. لماذا لا ينبغي استخدامها لتمثيل جزئي رباعي هيدروفوران tetrahydrofuran محدد بشكل رديء، حتى لو أن ذرات الأكسجين والكربون لا يمكن تمييزها؟

(١٢,٦) اقترح تحفظات مناسبة إلى:

(أ) زمرة CF_3 متصلة بحلقة بترين؛

(ب) جزئي المذيب هكسان حلقي في شكل الكرسي chair conformation؟

(١٢,٧) لماذا تؤدي مشكلة تماثل-كاذب غالباً إلى إزاحات بارامتر محسوبة كبيرة جداً،

متطلبة تحفظات إزاحة حدية shift-limiting restraints؟

(١٢,٨) أعط أمثلة كيف أن جزئي مذيب التولوين قد يكون غير منتظم على مركز انقلاب.

(١٢,٩) لماذا لا ينتج تغيير إشارات كل الإحداثيات الذرية التركيب المعكوس في زمرة

فراغية P_4 ؟

(١٢,١٠) ما هو المرجح أن يحدث في تنقيح لو أن ذرة ما أدخلت في موضع غير صحيح

تماماً؟

(١٢,١١) ما هو المرجح أن يكون تأثير على أدلة R - على $s.u.s$ لهندسة هائية من:

(أ) ترك انعكاسات ضعيفة.

(ب) تغيير من بارامترات إزاحة موحد الخواص إلى متباينة الخواص لذرات لا

هيدروجينية.

(ج) إهمال مذيب غير منتظم.

(د) إزالة قيود على ذرات هيدروجين.

(هـ) قمع بضع انعكاسات رديئة التلاؤم؟