

اشتقاق النتائج

The derivation of results

(١٣, ١) مقدمة Introduction

إنه من الإثارة أن نفكر بأن الدورة الأخيرة من التنقيح بالمربعات الصغرى يشير إلى اكتمال تحديد التركيب. يوجد هناك، من ناحية ثانية كثيراً من العمل يظل علينا عمله، من تحليل، تفسير وتمثيل النتائج ومن الممكن يشوه أساليب راسخة عملية وحسابية بالفشل في تطبيق معايير عالية متساوية لهذه الخطوات الأخيرة.

إن النتائج العددية الأولية لتحديد التركيب هي البارامترات المتحصل عليها في التنقيح بالمربعات الصغرى. تتكون هذه عادةً من ثلاث إحداثيات موضعية وعدد (غالباً) واحد لنموذج موحد الخواص وستة لنموذج متباين الخواص) مما يسمى "عوامل درجة الحرارة"، "بارامترات حرارية" أو "بارامترات إزاحة" لكل ذرة، بالإضافة إلى بضع بارامترات أخرى لتأثيرات مثل إخماد وتدرج كلي لحزمتي البيانات المرصودة والمحسوبة. هذه البارامترات ربما يتم تنقيحها كقيم مفروضة مستقلة، أو قد يكون هناك قيود و/أو تحفظات مطبقة لتنقيحها (مجموعات قاسية، تحفظات هندسية، ذرات هيدروجين راكبة، بارامترات إزاحة عامة لمجموعات من ذرات... إلخ). إن التنقيح لا ينتج فقط قيم للبارامترات، لكن أيضاً "حيود قياسي مقدر" estimated standard deviation (أو e.s.d) لكل واحد (سوف ندرس فيما بعد ماذا تعني e.s.d). حديثاً تم إدخال مصطلح "الشك

الطبيعي" (s.u) كإحلال افتراضي أهم من e.s.d (رغم أنها بالتحديد لا تكون متكافئة تماماً) وسوف تستخدم هنا مصطلح s.u مفضلاً عن e.s.d بشكل عام.

لا تكون هذه النتائج الأولية الهدف الرئيس من تجربة تحديد التركيب. بالأحرى نحن نكون مهتمين بالهندسة الجزيئية واحتمالياً بالتداخلات بين الجزئيات. هكذا فلا بد أن نشترك نتائج ثانوية: أطوال الرابطة، زوايا الرابطة، زوايا التواء ومسافات أخرى وقياسات الهندسة والتطابق. (يحدد مصطلح ثانوي هنا فقط تلك النتائج المشتقة من النتائج الأولية التي تنتج مباشرة بطرق التنقيح؛ لا يكون هناك مفهوم ضمنى لأهمية الثانوي، في الحقيقة يكون العكس هو الصحيح). لو أن النتائج الهندسية تكون ذات أهمية كبيرة، فإننا نحتاج أيضاً إلى تقديرات لمصادقتها في صورة s.u لكل قيمة مشتقة. إن حسابات كل من النتائج الثانوية و s.u.s تكون في المبدأ سهلة من الناحية الرياضية، لكنها مملة وتكون عادة محجوبة بعيداً في برامج حاسوب وبوحدة تحكم أوتوماتيكي أو "الصندوق الأسود" "black box". سوف نعتبر هنا ما يجري داخل هذه الصناديق، وتقصي بعض من المشاكل المحتملة ومصادر الخطأ والإدراك الخاطئ.

كما في الإحداثيات الذرية التي منها تشتق الهندسة الجزيئية، تتضمن النتائج الأولية بارامترات لوصف الحركات الذرية، "بارامترات إزاحة ذرية" (ADPs). تكون هذه عادة مهيمنة، لكنها تحوي بضع معلومات، غالباً ما تكون مهمة. إن تحليل هذه البارامترات يكون أكثر صعوبة ويفتح المجال لكثير من المناقشة، وسوف ندرس بعضاً من استخداماتها المحتملة، شاملة للتأثير المتبادل بين بارامترات موضعية وبارامترات إزاحة.

في الفصل القادم سوف نتحرك من الاشتقاق المباشر نسبياً للنتائج إلى موضوع محير أكثر. قبل دراسة كل من هذين الموضوعين، فإنه من الضروري، من ناحية ثانية وضع أساس مع معالجة مختصرة لرياضيات أساسية وأفكار إحصائية واللغة التي سوف

تستخدم. تتضمن نصوص عامة عديدة على تحديد تركيب قطاعات عن هذا الموضوع وتوجد أيضاً معالجات خاصة أكثر متاحة [1-3].

(١٣، ٢) خلفية إحصائية Statistical background

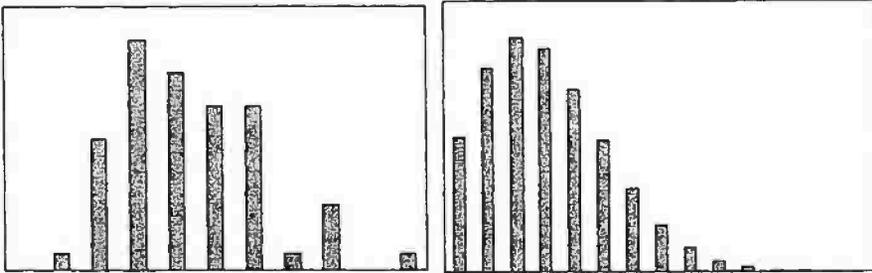
(١٣، ٢، ١) بعض رياضيات وإحصائيات أساسية

Some basic mathematics and statistics

(أ) التوزيعات

التوزيع التكراري أو التعداد هو مجموعة من ملاحظات أو دالة تصف التكرار الذي به تكون قيم مختلفة موجودة لبعض كمية مقاسة، أو احتمالية إيجاد هذه القيم للكمية. إن تعريفات مثل هذا تكون دائمة صعبة التفسير بصفة عامة وشمولية، وقد تساعد بعض الأمثلة في توضيح المعنى. هكذا لو نقيس أطوال الأشخاص في مجموعة معينة ونجدول أو نرسم عدد الأشخاص بارتفاع 150-155، 155-160، 160-165، ... سم، سوف نحصل على مثل هذا التوزيع. أمثلة أخرى تكون، توزيع أعمار أشخاص يقطنون في مدينة؛ تعداد (عدد الجزئيات) لمستويات طاقة دورانية لجزء ثنائي الذرة عند درجة حرارة معينة (يسمى بتوزيع بولتزمان Boltzmann)؛ العلامات في امتحان طالب. تُرسم هذه التوزيعات كمخططات، سوف لا تبدو كلها بنفس الشكل! في الشكل رقم (١٣، ١) أمثلة مبينة.

لو أن القيم التي يمكن أن تؤخذ بأجزاء التوزيع (قيم متغير التوزيع) تكون فقط قيم منفصلة (مثل طاقات دورانية كمية وعلامات الاختبار المذكورة عاليه)، سوف نحصل على توزيع منفصل *discrete distribution*. من ناحية ثانية، لو أن المتغيرات يمكن أن تأخذ أي قيمة، احتمالياً بداخل نطاق محدد معين (مثل أطوال أو أعمار أشخاص دقيقة) سوف نحصل على توزيع مستمر *continuous distribution*.



الشكل رقم (١٣, ١). بعض أمثلة من توزيعات. يسار: عدد من طلاب يسجلون أعداد مختلفة من علامات خارج الرقم 10 للاختبار. يمين: تعدد مستويات طاقة دورانية لجزيئات في طور غازي.

لكي نصف أو نميز توزيعاً، غالباً ما تستخدم بعض قياسات لشكله. الاثنان الأكثر أهمية لأغراضنا هي المتوسط *mean* والتباين *variance* (له علاقة بالانحراف القياسي). لتوزيع منفصل يكون المتوسط هو ما نسميه بسهولة قيمة "الوسط الحسابي" للمتغير للتعداد ككل:

$$(١٣, ١) \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i x_i$$

حيث تأخذ كل من الأعضاء N للتعداد واحدة من قيم n المختلفة من x وتكون f_i هي عدد أعضاء التعداد التي لها القيمة x_i ، يعرف تباين التوزيع على أنه:

$$(١٣, ٢) \quad \sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})^2$$

ويكون مقياس لاتساع أو انتشار التوزيع فوق قيم مختلفة من x . يكون التباين هو مربع الانحراف القياسي σ .

لتوزيع مستمر [سابقاً تكون $f(x)dx$ هي التكرار / احتمالية قيمة بين x و $x+dx$] تكون التعريفات المقابلة هي:

$$(١٣,٣) \quad \bar{x} = \frac{\int_a^b xf(x)dx}{\int_a^b f(x)dx}$$

و

$$(١٣,٤) \quad \sigma^2 = \frac{\int_a^b (x-\bar{x})^2 f(x)dx}{\int_a^b f(x)dx}$$

حيث a و b الحدود الأدنى والأعلى للمتغير x (الذي قد يكون $-\infty$ و $+\infty$ في بعض الحالات). لاحظ أنه لو أن $f(x)$ معرفة على أيها توزيع احتمالية، فإنه يكون من الشائع أن نسويها، بحيث إن:

$$(١٣,٥) \quad \int_a^b f(x)dx = 1$$

(الاحتمالات الكلية لكل القيم المختلفة من x تكون 1)، من ثم لا تكون التحديدات في التعبيرات أعلاه السابقة مطلوبة.

نوعان خاصان من التوزيعات يكونا ذات أهمية بالنسبة لنا كمشتغلين في مجال الكريستالوجرافيا: توزيع بويسون Poisson والتوزيع الطبيعي (جاوسيان Gaussian).

(ب) توزيع بويسون

يكون هذا مطبقاً على مشكلات تشمل عدد كبير من التجارب، في كل منها توجد فرصة صغيرة ثابتة لحدوث حدث معين أو لتعدادات كبيرة، لكل عضو منها

توجد فرصة صغيرة ثابتة لحدوث حدث معين. يصف التوزيع احتمالية 0، 1، 2، من وقوع مثل تلك الأحداث. إنه لهذا يكون مناسباً في تقييم أحداث واقعة في سلسلة زمنية متصلة. أمثلة على ذلك هي عدد الأهداف المسجلة في مباراة كرة قدم (رغم أن هذا يهمل الاختلافات في مهارات الفرق!)، الوفيات في مرض وبائي على نطاق واسع أو عدد المرات التي يدق فيها جرس تليفوني أثناء اليوم. سوف لا نزعج أنفسنا بالتعبير الرياضي لتوزيع بويسون. الخاصية المهمة هي أن تباينه يساوي متوسطه.

في الكريستالوجرافيا، يتبع شدة مُخرج أنبوبة الشعاع السيني (كمّات لكل ثانية) متبعاً توزيع بويسون. تسمح القياسات المتكررة للمتوسط والتباين أن يقدر، وقد وجد أنهما متساويان. أنه بناءً على هذه القاعدة يستخدم ما يسمى "إحصائيات عد"، المستخدمة لتقديم انحرافات قياسية مقدرة للشدات المقاسة بجهاز قياس الحيود، للاستخدام في تنقيح تركيب بمربعات صغرى مثقلة: أكثر من هذا يأتي فيما بعد.

(ج) التوزيع الطبيعي

التمثيل الرياضي لهذا التوزيع المهم جداً هو:

$$(١٣, ٦) \quad f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}\right)$$

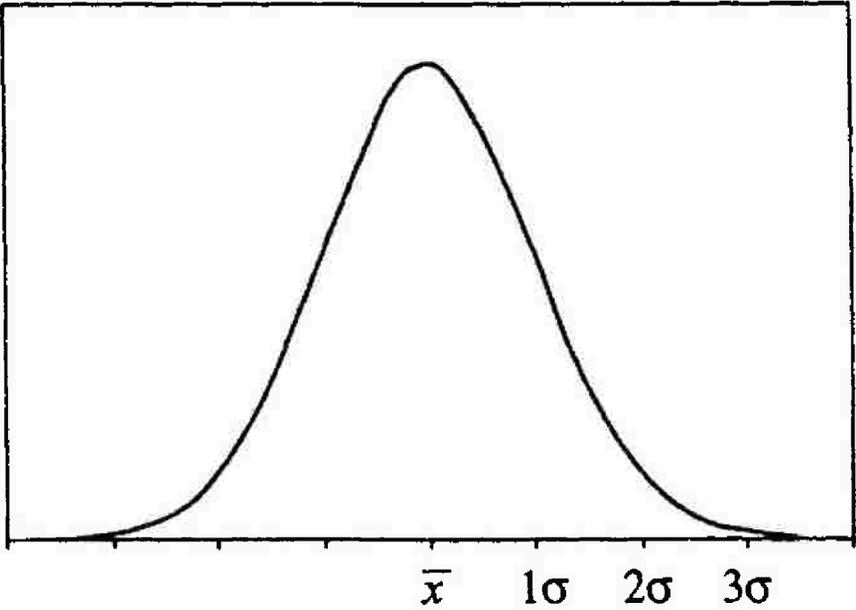
حيث \bar{x} و σ^2 هما المتوسط والتباين، على الترتيب. يكون التوزيع متماثلاً حول متوسطه ويكون الشكل التخطيطي مألوفاً علمياً. لتعداد كبير بدرجة كافية (من أشخاص)، سوف تتبع الارتفاعات بالتقريب التوزيع الطبيعي كما تفعل علامات اختبار تكرارية لفئات كبيرة من طلاب. الميزات الرئيسة لتوزيع طبيعي مبينة في الشكل رقم (١٣, ٢).

في الشكل رقم (١٣،٢)، يقع 68.3% من توزيع طبيعي داخل $\pm 1\sigma$ من المتوسط \bar{x} ؛ الحدود المتضمنة 90% و 95% تكون $\pm 1.65\sigma$ و $\pm 1.96\sigma$ ، بينما يتضمن الفاصل البيئي $\pm 3\sigma$ متضمنة 99.7% من التوزيع الكلي.

يكون التوزيع الطبيعي مهماً بصفة خاصة بالنسبة لنا بسبب تأثير معبر عنه بنظرية الحد المركزي *Central Limit Theorem*. افترض أن لدينا مجموعة n من متغيرات مستقلة x_i ؛ ينتمي كل متغير إلى تعداده الخاص به. بمتوسط m_i وتباين σ_i^2 . من ثم، فيما عدا ظروف خاصة غير عادية تملك الدالة

(١٣،٧)

$$y = \sum_{i=1}^n x_i$$



الشكل رقم (١٣،٢). خصائص توزيع طبيعي.

التوزيع الذي فيه كلما أصبحت n كبيرة جداً يقترب من توزيع طبيعي. متوسط

وتباين

$$(١٣,٨) \quad \sigma_y^2 = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2 \quad \text{و} \quad m_y = \sum_{i=1}^n m_i$$

سواء تملك المتغيرات الفردية x توزيعات طبيعية أو أي شيء آخر. يكون من المفترض عامة أن التحديد العملي لقيمة كمية معينة (مثل كل من البارامترات الواسفة لتركيب بلوري) يكون خاضعاً لعدد كبير من مصادر مستقلة لأخطاء صغيرة. لهذا فإن هذه الكميات لو كانت مقاسة بشكل متكرر مرات عديدة فإنها ستتع توزيع طبيعي.

(د) أخذ عينات التعداد

لكي تقدر المتوسط العمري لتعداد مدينة بدون أن تجمع بيانات لكل شخص، فقد نحاول أن نجرب اختبار عينة عشوائية ونحسب متوسط عمرها، لكن إلى أي مدى ستكون مصداقية هذا؟ علمياً نحن غالباً ما نكون مهتمين في قياس متوسط كمية، والحصول على تقدير لمصداقية قياسنا.

افترض أننا عملنا n من قياسات منفصلة لكمية x . تكون القيم المقاسة x_1, \dots, x_n هي عينة من كل القياسات الممكنة التي بإمكاننا عملها، التي تتبع توزيع ما غير معروف $f(x)$. لكمية كبيرة كفاية من n ، تكون نتيجة نظرية الحد المركزي Central Limit Theorem أن المتوسط \bar{x} لقيم عينة n يكون موزعاً طبيعياً بنفس المتوسط كالتوزيع الأصل (كل القياسات الممكنة) وتباين σ^2/n حيث σ^2 هي التباين للتعداد الأصل. بواسطة تباين المتوسط \bar{x} ، نفهم التباين الذي حصلنا بأخذ عديد من تلك العينات، حساب المتوسط \bar{x} لكل عينة منفصلة، ومن ثم النظر إلى التوزيع (متوسط وتباين) لكل متوسطات العينة

المنفصلة. أنه يتحول إلى أننا لو في الحقيقة أخذنا عينة واحدة من القياسات (كما هو الحال عادة) فإن أفضل تقدير نحصل عليه من متوسط التعداد هو متوسط العينة الخاصة بنا \bar{x} وأفضل تقدير لتباين التعداد σ^2 يكون مرتبطاً بتباين العينة الخاصة بنا s^2 بواسطة:

$$(١٣,٩) \quad \sigma^2 = \frac{n}{n-1} s^2$$

مع:

$$(١٣,١٠) \quad s^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m f_i (x_i - \bar{x})^2$$

كما هو العادة حيث يوجد قيم m مختلفة من x .
يكون تقديرنا لتباين المتوسط \bar{x} للعينة هكذا:

$$(١٣,١١) \quad \sigma^2(\bar{x}) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^m f_i (x_i - \bar{x})^2$$

ويكون هذا قياساً للمصدقية والثقة التي يمكن بها أن نستخدم متوسط العينة \bar{x} كمتوسط حقيقي للتعداد، أي القيمة الحقيقية للكمية التي نحن بصدد محاولة قياسها. لاحظ أن التباين المتوسط يعتمد على انتشار نقاط عينة منفصلة x_i ويتناسب عكسياً مع حجم العينة n .

(هـ) الانحرافات القياسية والشك القياسي المقدر

هذه كلها تكون جيدة جداً، لكن في علم البلورات نحن لا نحدد عادة التركيب عدة مرات لكي نحصل على قيم المتوسط للبارامترات الذرية وتقديرات التباين لهذه

البارامترات! وعلاوة على ذلك من تجربة منفردة نحصل على ليس فقط بارامترات ولكن أيضاً تباينات مقدرة، معبراً عنها في الغالب على أنها e.s.d.s أو s.u.s. إن هذا ممكن بسبب حقيقة أن بياناتنا المقدرة عملياً (شدات حيود) تتعدى كثيراً عدد البارامترات التي ستشتق؛ يقال للمسألة بأنها مقدرة بشكل مبالغ فيه. في مثل تلك الأحوال فإن انحرافات قياسية مقدرة يمكن أن نحصل عليها من حزمة بيانات مفردة، كما سوف نرى.

(٢، ٢، ١٣) أخطاء، دقة وإتقان Errors, precision and accuracy

قبل أن ننظر في تفاصيل أكثر على المعنى، اشتقاق ومعالجة انحرافات قياسية وشك قياسي في نتائج تركيبية، لا بد أن نكون على بصيرة حول بعض حدود أخرى وكيفية ارتباطها معاً.

الأخطاء المؤثرة على القياسات المعملية تكون بصفة عامة من نوعين: عشوائية، ونظامية. أخطاء عشوائية *Random errors* هي من المفترض بوجه عام أن تكون موزعة طبيعياً حول متوسط بقيمة صفر، وهي غير قابلة لتجنبها في رصد معلمي، رغم أنه بالإمكان أن تحتزلها إلى الحد الأدنى بقياس حريص. الأخطاء المنهجية *Systematic errors* من الناحية الثانية لا يمكن أن تعامل بأي نظرية إحصائية عامة ووجودها قد يكون غير قابل للشك بدرجة كافية. كمثال للتباين، أعتبر قياس مسافة بمتوسط قاعدة متر خشبي. لو أن المسافة تكون مقاسة بواسطة أشخاص مختلفين، أو مكررة بواسطة شخص واحد فإن القياسات المنفصلة من المرجح أنها تختلف بعض الشيء؛ يكون هذا التباين خطأً عشوائياً في القياس. لو أنه من ناحية ثانية قد تم طمس ٢ سم من قاعدة المتر، وكان هذا غير ملاحظ، فإن القياسات سوف تتعرض إلى خطأً نظامي يؤثر عليها جميعها بدرجة متساوية.

لا بد لنا أيضاً أن نفرق بين الدقة *precision* والإتقان *accuracy*. تعني دقة سؤال إلى أي مدى من القرب يكون من الممكن أن نعمل قياس معين، أو على أي مدى يمكن أن نحدد مصداقية نتيجة مشتقة. إن لها علاقة بمبدأ قابلية النسخ *reproducibility* وتقاس بواسطة S.U.S. تعني إتقان، من الناحية الثانية مسألة إلى مدى من الجودة تتوافق قياساتنا أو نتيجتنا مع القيمة الحقيقية التي نهدف إلى قياسها أو اشتقاقها. أننا قد نحرز دقة عالية بالقاعدة المترية المعابة (بالإمكان أن تكون أعلى لو استخدمنا جهاز بصري دقيق، بديلاً عن ذلك) لكن يكون الإتقان رديء!

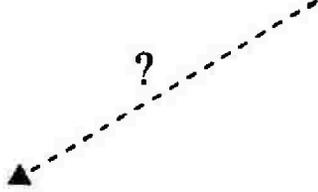
تؤثر أخطاء عشوائية حقيقية على الدقة وليست على إتقان القياسات والنتائج. اعتماداً على طبيعتها تماماً، قد تؤثر أخطاء نظامية أو لا تؤثر على الدقة، لكن غالباً وبشكل مؤكد ما تؤثر على الإتقان (الشكل رقم ٣، ١٣). هكذا لا تكون الدقة العالية في حد ذاتها مؤشراً على "جودة" النتيجة.

أخطاء عشوائية



دقة

أخطاء منهجية



إتقان

الشكل رقم (٣، ١٣). تأثير الأخطاء العشوائية والمنهجية على الدقة والإتقان.

تعالج أخطاء عشوائية بالإحصائيات: تكون الانحرافات القياسية والانحرافات القياسية المقدره هي قياسات مباشرة للدقة. لا بد للأخطاء المنهجية أن تكون معالجة بتصحيحات مناسبة مسموح بها في نتائجنا أو مستبعدة في المقام الأول. إنها قد تنشأ في

قياس البيانات (مثل تأثيرات الامتصاص أو مقياس حيود تُظَم على نحو رديء) أو في النماذج والوسائل المستخدمة في تحديد التركيب (مثل عوامل تشتت ذري غير صحيحة، عوامل إزاحة ذرية غير ملائمة، تماثل زمرة فراغية خاطيء).

(٣, ٢, ١٣) انحرافات معيارية مقدرة/ شكوك قياسية في النتائج

الكريستالوجرافية [4]

Estimated standard deviations/ standard uncertainties in crystallographic results [4]

لنلخص حتى الآن، لكل بارامتر منقح أو مشتق، تكون هناك قيمة خاصة و s.u. مقابلة. تكون القيمة المتحصل عليها للبارامتر هي تقديرنا الأفضل للقيمة الحقيقية. تكون s.u هي قياس لدقة أو المصدقية الإحصائية لهذه القيمة؛ إنها تكون تقديرنا الأفضل للتباين الذي نتوقع أن نجده لهذا البارامتر لو كنا سنعيد التجربة ككل مرات عديدة.

(أ) قيم الشك القياسي (s.u) لبارامترات منقحة

في تنقيح تركيب بالمربعات الصغرى، يُحدد عدد من بارامترات من عدد أكبر من بيانات مرصودة. تكون الكمية المنخفضة إلى الحد الأدنى هي:

$$(١٣, ١٢) \quad \sum_{i=1}^m w_i \Delta_i^2$$

حيث Δ_i هي عادة إما $|F_o|_i - |F_c|_i$ أو $F_{o,i}^2 - F_{c,i}^2$ وكل من N من الانعكاسات يكون له ثقل w_i . تعتمد قيم s.u للبارامترات المنقحة على (i) الدالة المنخفضة للحد الأدنى (ii) أعداد البيانات والبارامترات و (iii) العناصر القطرية لمصفوفة المربعات الصغرى المعكوسة A^{-1} :

$$(١٣, ١٣) \quad \sigma(Fj) = \left((A^{-1})_{jj} \frac{\sum_{i=1}^N w_i \Delta_i^2}{N-p} \right)^{1/2}$$

حيث p_j هو العدد j من البارامترات P .

لاحظ أن قيم s.u المنخفضة (دقة مرتفعة) تُحرز بواسطة اتحاد من توافق جيد بين البيانات المرصودة والمحسوبة (بسط صغير) وزيادة كبيرة من بيانات على البارامترات (مقام كبير).

(ب) ارتباط وتباين مصاحب [5]

لا تكون البيانات التي تصف تركيب بلوري مستقلة. عندما تشتق نتائج أكثر من اتحاد من بارامترات عديدة (مثل حساب طول رابطة من المحاور الستة لذرتين)، يكون من الضروري أن نميز هذه العلاقة البيئية لحساب s.u.s الصحيحة للنتائج الثانوية. عندما لا تكون المتغيرات مستقلة بدرجة كافية، يطلق عليها بأنها مترابطة correlated. تماماً مثل متغيرات منفردة لها تباينات variance، ومن ثم يكون للمتغيرات المترابطة تباينات مصاحبة.

لتوزيع منفصل من متغيرين مرتبطين x و y ، يعرف التباين المصاحب على أنه:

$$(١٣, ١٤) \quad \text{cov}(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

الذي ينبغي أن يقارن مع التباينات:

$$(١٣, ١٥) \quad \sigma^2(y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n f_i (y_i - \bar{y})^2 \quad \text{و} \quad \sigma^2(x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^m f_i (x_i - \bar{x})^2$$

هكذا تكون $\text{cov}(x, x) = \sigma^2(x)$ بالتعريف.

لتوزيع مستمر، بالمثل تكون:

$$(13, 16) \quad \text{cov}(x, y) = \frac{\int_a^b \int_c^d (x - \bar{x})(y - \bar{y})f(x, y)dx dy}{\int_a^b \int_c^d f(x, y)dx dy}$$

حيث c و d هما الحدان الأدنى والأعلى للمتغير y .

في كلتا الحالتين يكون معامل الارتباط correlation coefficient من x و y هو:

$$(13, 17) \quad r(x, y) = \frac{\text{cov}(x, y)}{\sigma(x)\sigma(y)}$$

ولابد لهذا أن يقع في المدى ± 1 . يعني معامل ارتباط $+1$ ، -1 تماماً أن x ، y مترابطتان مثالياً - كل منها تكون دالة خطية للأخرى، ومتغير واحد فقط يكون مطلوباً لوصفهما معاً. إذا كانت x ، y مستقلتين تماماً، فإن التباين المصاحب ومعامل الارتباط لهما يكون صفر، رغم أن العكس لا يكون دائماً صحيح (لا يعني التباين المصاحب بقيمة صفر استقلالية متغيرات).

إن التباين المصاحب (ومن ثم معاملات الارتباط) لكل الأزواج من بارامترات منقحة لتركيب بلوري نحصل عليها بالإضافة إلى المتغيرات من المصفوفة المعكوسة:

$$(13, 18) \quad \text{cov}(p_j, p_k) = (A^{-1})_{jk} \frac{\sum_{i=1}^N w_i \Delta_i^2}{N - P}$$

بمجرد أن يكون لدينا كل التباينات والتباينات المصاحبة لمجموعة من كميات (مثل بارامترات ذرية منقحة) يمكننا حساب التباينات والتباينات المصاحبة لأي دوال من هذه الكميات (مثل بارامترات هندسة جزيئية)

للدالة $f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n)$

$$(13, 19) \quad \sigma^2(f) = \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot \text{cov}(x_i, x_j)$$

حيث $\text{cov}(x_i, x_i)$ هي نفسها مثل $\sigma^2(x_i)$ كما رأينا سابقاً.
للدالتين f_1 و f_2 :

$$(13, 20) \quad \text{cov}(f_1, f_2) = \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial f_1}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f_2}{\partial x_j} \cdot \text{cov}(x_i, x_j)$$

لكن لا يكون هذا مطلوباً في الغالب. لاحظ أنه لو أن المتغيرات x كلها تكون مستقلة، تكون التباينات المصاحبة كلها صفر ما عدا حدود التباين نفسها، هكذا في مثل تلك الحالة البسيطة:

$$(13, 21) \quad \sigma^2(f) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i)$$

ويكون التباين f هو بالضبط المجموع الثقلي للتباينات للمتغيرات المستقلة المنفردة. إن مصفوفة التباين- التباين المصاحب التامة التي تلي التنقيح النهائي بالمرعبات الصغرى، لا بد لهذا أن تستخدم في حساب قيم الإحداثي s.u للهندسة الجزيئية فقط، مع إهمال تأثيرات الارتباط بين الذرات لا يعطي s.u.s للهندسة الصحيحة: إنما تكون مكافئة لاستخدام المعادلة الأخيرة عاليه بدلاً من المعادلة السابقة، واحتمالية فقد حدود مهمة. إن

هذا يكون بديهياً عند حساب طول الرابطة بين ذرتين مترابطتين بعنصر تماثل، بسبب أن إحدائيات هاتين الذرتين تكون بالكامل مترابطة. تُنجز هذه الحسابات عادة أوتوماتيكياً جنباً إلى جنب مع التنقيح بالمربعات الصغرى. إن حساب ملائم في خطوة منفصلة لاحقة سيتطلب أن يكون برنامج التنقيح مخرج مصفوفة التباين - التباين المصاحب التامة.

(١٣,٣) تحليل التوافق بين البيانات المرصودة والمحسوبة

Analysis of the agreement between observed and calculated data

قبل أن نكون قادرين على أن نحسب المعلومة الهندسية المطلوبة من بارامترات ذرية منقحة، لابد للتنقيح أن يصل التقارب. لكن هل هذا يقارب الأفضل الذي يمكننا إحرازه للتركيب الخاص بنا؟ عند مراحل مختلفة أثناء تحديد تركيب تقليدي، يتقارب التنقيح، لكن إدخال بارامترات أكثر (تغيير في النموذج الذي سينقح) يسمح بتنقيح أبعث أن يحدث، ليعطي تقارب مرة ثانية، هذه المرة (نأمل) إلى توافق أفضل متكافئ مع النتائج المرصودة. إن مثل تلك التحسينات للنموذج تكون على سبيل المثال استبدال بارامترات إزاحة ذرية موحد الخواص بأخرى متباين الخواص، وتضمين ذرات الهيدروجين. التغييرات الأخرى التي يمكن عملها هي تنقيح البارامترات لتأثيرات مثل إخماد أو امتصاص، إضافة نماذج خلل وتغييرات لجدول التثقل. أي تغيير في النموذج سوف ينتج مجموعة مختلفة من بارامترات منقحة. كيف لنا أن نقيم التوافق مع البيانات المرصودة ونختار النموذج الأفضل.

(١٣,٣,١) بيانات مرصودة ومحسوبة Observed and calculated data

"متخلفات" إجمالية (قياسات وحيدة القيمة للتوافق) تكون عامة مستخدمة

ومستشهد بها هي:

$$R = \frac{\sum_i |\Delta_i|}{\sum_i |F_{o_i}|}$$

$$wR = \left(\frac{\sum_i w_i \Delta_i^2}{\sum_i w_i F_{o_i}^2} \right)^{1/2}$$

$$S = \left[\frac{\sum_i \{\Delta_i / \sigma(F_{o_i})\}^2}{N - P} \right]^{1/2}$$

كما نوقش في الفصل الثاني عشر. R هو (عامل- R) التقليدي، مكتسباً تبجياً عاماً أكثر من مغزاه الحقيقي. إن عامل- R المعمم المسمى هنا wR طبقاً لـ *Acta Crystallographica* الجارية، يكون مشاراً إليه بوضوح على أنه RG ، R' ، و R_w أيضاً. S هو ما يسمى "جودة ملائمة" الذي ينبغي أن يكون له قيمة 1 إذا كان النموذج هو تمثيل حقيقي لقوة تشتت الشعاع السيني للتركيب، تكون قيم $\sigma(F_{o_i})$ صحيحة وعلى تدرج مطلق، وتكون الأخطاء عشوائية فقط: إن هذا غالباً لا يتم إحراره عملياً! لاحظ أن المتخلفات المماثلة يمكن أن تعرف بواسطة F^2 بدلاً من F لو أن التركيب يعتمد على قيم F^2 .

كل هذه المتخلفات يمكن أن تعالج وتمد بعدة طرق لكي ينتج ثلاثم واضح أفضل للبيانات. يمكن لكل من R و wR أن تختزل بشدة بحذف بعض انعكاسات، خاصة الضعيفة منها والقليل الذي يعطي بصفة خاصة توافق رديء بين $|F_o|$ و $|F_c|$ (ربما على حلفيات مثل أن تكون متأثرة بشدة بإخماد). بتبديل جدول التثقيل بتغير كل المتخلفات، ويمكن لـ S أن تعمل على نحو زائف لتساوي 1، ببساطة عن طريق إعادة تدرج كل قيم $\sigma(F_{o_i})$ بالعامل الضروري. لاحظ أن كل من wR و S تكون وثيقة الصلة للمربعات الصغرى لدالة التخفيض إلى الحد الأدنى $\sum_i w_i \Delta_i^2$.

إن تقييماً أفضل بكثير لتوافق البيانات المحسوبة والمرصودة يأتي من تحليل اختلافات بلغة مجموعات خاصة من انعكاسات وليس فقط لمجموعة بيانات ككل. أي من المتخلفات (وأخر ذات علاقة بهم) يمكن أن تحسب وتجدول. على سبيل المثال لانعكاسات في دليل فئات تماثل مختلفة، نطاقات مختلفة من $(\sin\theta)/\lambda$ ، نطاقات مختلفة من $|F_o|^2$ أو F_o ، قيم مختلفة لكل من المعاملات h, k, l أو أي تجمعات أخرى مرغوب فيها. تظهر الاتجاهات في قيم المتخلفات عبر مجموعات مختلفة (خاصة نطاقات مختلفة من زاوية براغ ومن سعة عامل تركيب) وجود أخطاء نظامية في النموذج (مثل إهمال ذرات هيدروجين أو تأثيرات إخماد) أو عيوب في جدول التثقيب. حقيقة، أن تصحيحات تجريبية لجدول التثقيب يمكن عملها بناء على مثل ذلك التحليل؛ من المفترض للأثقال المتحصل عليها هكذا أن تعكس ليس فقط عند الشك في البيانات لكن أيضاً نقاط الضعف في النموذج التركيبي. نسخ أبسط من تصحيحات تجريبية تكون متضمنة في معظم برامج التنقيح خاصة إضافة حدود تعتمد على F^2 لجدول التثقيب.

طريقة أخرى لتقييم تلاؤم البيانات هي من خلال تحليل "مخطط الاحتمالية الطبيعي". مثل تلك المخططات تكون مفيدة ليس فقط هنا، لكن في أي مقارنة لحزمتين من كميات (مثل حزمتين من بيانات مقاستين باستقلالية عن بعضهما لنفس التركيب، أو حزمتين من بارامترات منقحة منهما). لحزم بيانات، نعرف انحراف مثل لكل زوج من المشاهدات مثل:

$$\delta_i = \frac{(|F_{o_i}| - |F_{c_i}|)}{\sigma(F_{o_i})} \quad (13, 23)$$

لبيانات مرصودة ومحسوبة أو:

$$(١٣, ٢٤) \quad \delta_i = \frac{F_{1,i} - F_{2,i}}{[\sigma^2(F_{1,i}) + \sigma^2(F_{2,i})]^{1/2}}$$

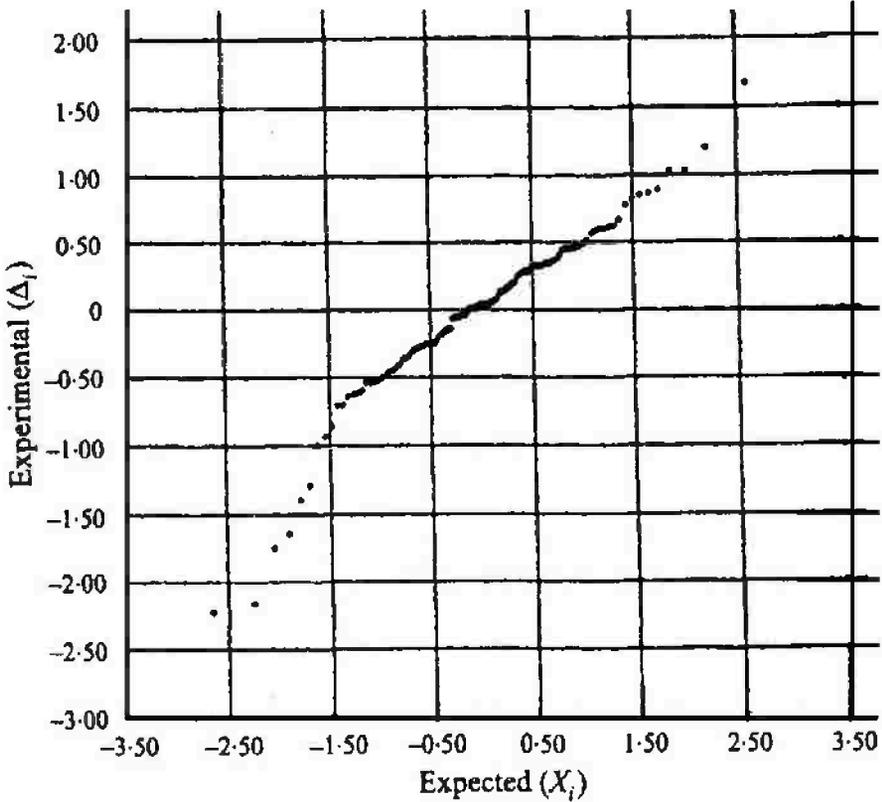
للمقارنة بين حزمتين مستقلتين من بيانات مقاسة. من ثم تصنف الانحرافات δ_i بداخل رتبة متزايدة القيمة من الأكثر سالبية إلى الأكثر إيجابية وتقارن القائمة المصنفة مع القيم المتوقع الحصول عليها لتوزيع (أو أي آخر مرغوب) طبيعي؛ قد نحصل على هذه القيم من جداول قياسية أو بالحساب. من ثم ترسم δ_i المتوقعة والمرصودة ضد بعضها البعض. لو وافق التوزيع الحقيقي من قيم δ_i التوزيع المتوقع، مع عدم وجود أخطاء نظامية، سيكون المخطط عبارة عن خط مستقيم بممال +1، ماراً خلال النقطة (0,0). عادةً ما يعمل المخطط ضد توزيع طبيعي متوقع بمتوسط صفر ومتغير الوحدة، مقابلاً لأخطاء عشوائية التي تكون معبراً عنها بجرص بـ $\sigma^2(F)$. مبين مثال في الشكل رقم (١٣, ٤).

هكذا يشير المخطط الخطي أن الأخطاء حقيقة تكون عشوائية في المقام الأول تنتج أخطاء نظامية علاقة لا خطية. يشير الممال المختلف عن الوحدة أن قيم $\sigma^2(F)$ إما أن تكون غير مقدرة جيداً (ممال < 1)، أو مقدرة بشكل مبالغ فيه (ممال > 1). لاحظ أن هذا الممال وجودة التلاؤم s ذات صلة قريبة من بعضهما. لو أن الجزء المقطوع من المخطط لا يساوي صفر، لا تكون حزمتي البيانات دُرّجت بشكل صحيح نسبة إلى بعضهما البعض.

إن استخدام مخططات الاحتمالية الطبيعية لمقارنة حزم من بارامترات تركيبية سيناقش في الفصل القادم.

إن مثل تلك التحاليل المفصلة لتلاؤم البيانات يساعد أيضاً في الكشف عن "المستبعدات" "outliers" - الانعكاسات الفردية التي تعطي توافقاً أسوأ بكثير عن الباقي. إن هذه من ثم يمكن فحصها (ربما تكون هناك مشكلة أثناء جمع البيانات؟). إن

المستبعدات غير المميزة يمكن أن يكون لها تأثير على المتخلفات عموماً، وقد تؤثر بشكل ملحوظ على البارامترات المنقحة النهائية.



الشكل رقم (٤، ١٣). رسم احتمالية طبيعي.

(١٣، ٣، ٢) اختبارات ذات أهمية Significance testing

إن تزايد عدد البارامترات المنقحة يعطي أثقلاً معقولة سوف يختزل دائماً المتخلفات وينتج تلائم أفضل للبيانات المرصودة. لا يتبع هذا أن مثل ذلك الاختزال يكون مهماً وذات معنى.

توجد هناك اختبارات قياسية لتقييم التحسن في التلاؤم من الناحية الإحصائية عندما يتغير النموذج. تحسب نسبة المتخلفات wR :

$$\mathfrak{R} = \frac{wR(1)}{wR(2)} \quad (13, 25)$$

وتقارن بالقيم المجدولة. تكون هذه القيم مشيدة "لأبعاد" مختلفة (الاختلاف في عدد البارامترات للنموذجين 1 و 2) و "درجات الطلاقة" (N-P للنموذج 2) وطبقاً "المستويات تميز" مختلفة α . هكذا لو أن قيمة \mathfrak{R} تكون أكبر من قيمة مجدولة ملائمة لعدد درجات الطلاقة وأبعاد الاختبار، فإن هذا يعني أن الاحتمالية التي بإمكان هذا التحسن الظاهري أن يبلغها بالصدفة من نموذجين جيدين بدرجة متساوية تكون أقل من α ، يقال للنموذج 2 أنه أفضل من النموذج 1 عند مستوى التميز α (يعبر عن α غالباً كنسبة مئوية). هكذا فإن مستوى تميز ذو $\alpha = 0.01 = 1\%$ ، على سبيل المثال، يشير إلى أنه يوجد 1٪ مخاطرة من قبول النموذج الثاني على أنه الأفضل بينما في الحقيقة لا يكون كذلك.

إن الاستكمال بين قيم مجدولة يكون في الغالب ضروري، بسبب أن الجداول المتاحة لا تغطي تماماً البعد ودرجات الطلاقة المطلوبة. عملياً، يكون من النادر لهذه الاختبارات أن تشير إلى أن التحسن لا يكون مميزاً، وتكون هناك بعض الشكوك بمشروعية الإحصائية الحقيقية لها. لهذا السبب فإن اختبارات بديلة قد تم اقتراحها.

لاحظ أن s.u.s للبارامترات المنقحة ليست بالضرورة تتناقص عندما تقل المتخلفات. رغم أنها لا تعتمد على دالة التخفيض إلى الحد الأدنى $\sum_i w_i \Delta_i^2$ ، فإنها أيضاً تعتمد عكسياً على زيادة البيانات نسبة إلى البارامترات N-P. إن تقيماً بسيطاً جداً لأهمية تحسين نموذج، عند إدخال بارامترات إضافية، بعد ذلك، هو أن نرى فيما لو أن قيم البارامترات s.u. قد اختزلت.

هندسة (١٣، ٤) Geometry

الآن لدينا تنقيح مقارب نحن مقتنعين به. تشمل نتائج أولية ثلاث إحدائيات لكل ذرة. تكون النتائج الثانوية عامة ذات أهمية أكبر، هي البارامترات الواصفة للهندسة الجزيئية.

(١٣، ٤، ١) أطوال رابطة، زوايا رابطة وزوايا التواء

Bond lengths, bond angles and torsion angles

تعطي العديد من النصوص المهمة بعلم البلورات معادلات لحساب بارامترات الهندسة الجزيئية من إحدائيات ذرية وأبعاد خلية وحدة تركيب. تبدو هذه أن تكون مختلفة كثيراً من واحدة لأخرى، بسبب أنه يعبر عنها بشكل متنوع برمز مثلثي أو متجه والبعض يشمل تحول وسطي من محاور خلية وحدة التركيب إلى محاور متعامدة مطلقة. لتركيب ثلاثي الميل يُعطى طول الرابطة (أو المسافة عموماً) l بين ذرتين بواسطة:

$$l^2 = (a\Delta x)^2 + (b\Delta y)^2 + (c\Delta z)^2 - 2bc \cos \alpha \Delta y \Delta z - 2ac \cos \beta \Delta x \Delta z - 2ab \cos \gamma \Delta x \Delta y \quad (١٣، ٢٦)$$

وتعطي زاوية رابطة θ للثلاث ذرات A-B-C "بقاعدة الجتا (جيب التمام)"

"cosine rule"

$$\cos \theta = \frac{l_{BA}^2 + l_{BC}^2 - l_{AC}^2}{2l_{BA}l_{BC}} \quad (١٣، ٢٧)$$

تقاس زوايا الالتواء التمثيل الالتوائي حول سلسلة من أربع ذرات مرتبطة معاً

بالترتيب في سلسلة A-B-C-D. تعرف زاوية الالتواء على أنها الدوران حول رابطة B-C التي تكون مطلوبة لجعل B-A في تطابق مع C-D عندما تشاهد من B إلى C. إن تحول الإشارة المقبول بصفة عامة هو أن زاوية التواء موجبة تقابل الدوران مع عقارب الساعة.

لاحظ أن (i) زاوية الالتواء D-C-B-A هي مطابقة في القيمة والإشارة لزاوية الالتواء A-B-C-D ومن ثم لا يكون هناك غموض في وصف الزاوية و(ii) زوايا الالتواء لحزم متكافئة من ذرات في زوج من تماكبات بصرية enantiomers يكون لها قيم متساوية ولكن إشارات مختلفة، بحيث تغير كل زوايا الالتواء الإشارة إذا انقلب التركيب. تعطي صيغة حساب زوايا الالتواء في نصوص الكريستالوجرافيا بالتفصيل.

رغم أن المسافة أو الزاوية المتفق عليها يمكن حسابها باليد (على سبيل المثال، عندما تكون مسافة لا ترابطية مطلوبة، لكن لا تسجل أوتوماتيكياً ببرنامج التنقيح بسبب أنها طويلة جداً) فإن هذه الاشتقاقات تكون مملّة ومن الأفضل تركها لبرامج حاسوب أوتوماتيكية. إضافة أكثر إلى هذه النقطة، يتطلب حساب s.u.s الصحيح لبارامترات الهندسة الجزيئية تضمين حدود التباين المصاحبة، بسبب أن الإحداثيات الذرية لا تكون مترابطة؛ لا تعطي التباينات المصاحبة الضرورية الناتجة أوتوماتيكياً بواسطة تنقيح مصفوفة مربعات صغرى كاملة (لاحظ: لا تعطي تنقيحات لا تعتمد على مصفوفة كاملة كل التباينات المصاحبة وتتحج أيضاً إلى تقدير خاطئ للتباينات) عادة محتفظ بها وتطبع بعد التنقيح، بالتالي فإن قيمة s.u.s تقريبية فقط يمكن حسابها يدوياً على افتراض ذرات غير مترابطة من قيم s.u لإحداثي ذري. سوف يكون التقريب رديئاً بصفة خاصة عندما يتضمن ذرات متكافئة بالتماثل، مثل رابطة عبر مركز انقلاب أو زاوية عند ذرة على مستوى مرآة وتعطي صيغ بارامترات غير مترابطة في بعض مراجع قياسية.

لاحظ أن أي بارامتر يكون متغيراً في التنقيح بالمربعات الصغرى سوف يكون له s.u مشتركة وأي بارامتر يبقى مثبتاً لا يكون له. عادة تكون المحاور الثلاث والستة المتباينة الخواص (anisotropic) U^{ij} (أو موحد الخواص واحد isotropic U) لكل ذرة يتم تنقيحها، ويكون لكل ذرة s.u. قد يتطلب التماثل، من ناحية ثانية أن تكون بعض البارامترات مثبتة بسبب أن الذرات تقع على محاور دوران، مستويات مرآة أو مراكز

انقلاب؛ في هذه الحالة لا بد أن يكون s.u. لمثل ذلك البارامتر المثبت صفرًا. يكون لهذا تأثير على s.u.s لأطوال الرابطة وهندسة أخرى تشمل هذه الذرات، التي سوف تتجه إلى أن تكون أصغر مما ستكون عليه لبارامترات منقحة. لو أن إحداثي لذرة قد تم تثبيته لكي يعرف أصل تطبيق في زمرة فراغية بمحور قطبي (طرقاً أفضل مستخدمة في معظم البرامج الحديثة) فإن التأثير سوف يكون في أن تنتج دقة أفضل زائفة للهندسة حول هذه الذرة.

إن البارامترات التي تكون متساوية بالتماثل لا بد أن يكون لها s.u.s متساوية. يطبق هذا إلى كلا بارامترات أولية منقحة (على سبيل المثال، ذرات في مواضع خاصة معينة في زمرة فراغية عالية التماثل لها اثنين أو أكثر من إحداثيات وعلاقات متساوية بين بعض من مكونات U^{ij})، وأيضاً إلى بارامترات هندسية محسوبة منها. إن اختباراً جيداً لصحة الحساب لهندسة s.u.s بواسطة برنامج هو أن تقارن أطوال الرابطة و s.u.s لذرات في مواضع معينة في زمرة فراغية الثلاثي والسداسي!

لو أن طول الرابطة (أو سمة هندسية أخرى) قد تم تقييدها *constrained* أثناء التنقيح، فلا بد أن s.u. لطول الرابطة هذه بالضرورة تكون صفر، حتى رغم أن الذرتين المعنيتين سوف يكون لهما بشكل عام s.u.s لا تساوي صفرًا لإحداثياتهما: إن هذا هو نتيجة الترابط: تلاشي حدود التباين المصاحب حدود التباين في حساب s.u. لطول الرابطة، من الإحداثي s.u.s. مثال جيد على مثل ذلك الوضع هو "النموذج الراكب" "riding model" لتنقيح ذرات هيدروجين، حيث تبقى الرابطة C-H ثابتة في الطول والاتجاه أثناء التنقيح. إن لذرات C و H نفس s.u.s لإحداثياتهما (بسبب أنهما مترابطتان بالكامل) ويكون لطول رابطة C-H قيمة s.u. صفر. على النقيض، لأطوال رابطة متحفظ عليها *restrained* يكون لها s.u.، بسبب أن التحفظ يعامل كرصدي إضافي وتكون الذرتين في الحقيقة منقحتان بشكل طبيعي. من المهم أن تقارن طول الرابطة المحسوبة و s.u. لها مع

قيم تحفظ مفروض وثقله، لكي نرى إلى أي مدى يكون التحفظ صالحاً في ضوء بيانات الحدود.

لمجموعة من ذرات تنقح على أنها "مجموعة راکبة"، ستكون لكل بارامترات هندسية داخلية s.u.s صفر. البارامترات المنقحة فعلياً هي الإحداثيات الثلاث لبعض نقطة معروفة ما في المجموعة (عادة ذرة واحدة أو مركز متوسط) وثلاث دورانات للمجموعة ككل. هكذا، ينبغي لذرات مختلفة في المجموعة أن تكون لها s.u.s لإحداثيات مختلفة (ليس هذا هو الحال مع بعض برامج تنقيح، التي لا تحسب s.u.s هذه بشكل صحيح)، ومرة أخرى تكون تأثيرات الترابط والتباين المصاحب هي تلك التي تعطي s.u.s القيمة صفر المطلوبة لهندسة المجموعة.

غالباً ما يتم التغاضي عن أن الهندسة الجزيئية تعتمد ليس فقط على الإحداثيات الذرية ولكن على أيضاً على بارامترات خلية وحدة التركيب، وتخضع هي أيضاً للشك. لا تسمح بعض برامج التنقيح للشكوك في بارامترات الخلية ويمكن للنتائج أن تكون سخيفة ridiculous خاصة للهندسة حول ذرات ثقيلة. تكون لهذه عادة قيم إحداثي s.u صغيرة جداً بحيث أن أطوال وزوايا الرابطة المحسوبة بدون اعتبار لشكوك بارامتر الخلية قد تملك تناسبية s.u.s أصغر بكثير من s.u.s لحافة الخلية! لو أن معالجة صريحة لهذا التأثير لا تكون متضمنة في برنامجك حساب الهندسة، فإن ضبطاً يدوياً بسيطاً يمكن عمله، بواسطة زيادة s.u.s بكمية تعتمد على نسبة حواف الخلية إلى s.u.s لها $[\sigma(a)/a]$ ، $\sigma(b)/b$ و $[\sigma(c)/c]$ ؛ يؤثر هذا عادة على الذرات الأثقل في تركيب من قوى تشتت ذرية متباينة.

(٢، ٤، ١٣) مستويات مربعات صغرى وزوايا ثنائية الأسطح

Least-squares planes and dihedral angles

يكون من المرغوب فيه في بعض الأحيان أن نقيّم فيما لو أن عدداً من ذرات تكون كلها في مستوى واحد وإذا كانت لا، كم تكون إحادتها عن المستوية المتحدة؛

هذه هي بصفة خاصة الحالة لمجموعات حلقيه من ذرات ولذرات مختارة ترتبط بذرة فلز مركزية. عندما يكون هناك أكثر من مستوى واحد بالضبط أو بالتقريب يمكن أن يعرف في تركيب، فإن الزوايا بين أزواج من مستويات قد تكون أيضاً ذات أهمية.

إن الطريقة المعتادة لتقييم إستوائية مجموعة من ذرات هو أن نطابق مستوى مضبوط للمواقع الذرية بحساب بالمربعات الصغرى؛ يختار المستوى بحيث يخفض $\sum_{i=1}^n w_i \Delta_i^2$ للحد الأدنى حيث Δ_i هي المسافة العمودية للذرة i من المستوى، يوجد هناك n من الذرات للتلاؤم ولكل لها ثقل نسبي w_i في الحساب. توجد هناك طرق متنوعة لإنجاز الحساب، التي يمكن التعبير عنه أيضاً كتحديد لأحد المحاور الرئيسة من inertia لمجموعة من ذرات. في الحساب ينبغي للأثقال المستخدمة للذرات أن تكون متناسبة مع $1/\sigma^2$ حيث σ^2 هو التباين في الموقع الذري في الاتجاه العمودي للمستوى المطلوب. كتقريب معقول قد يستخدم متوسط موقعي عمومي σ^2 لكل ذرة، لكن حتى هذا أيضاً لا يستخدم غالباً وتستخدم وحدات ثقل بدلاً من ذلك. إن تقريباً أدنى جداً هو أن ينسب جدولاً تقريبياً خاماً ذرات مثقلة متناسبة لأعدادها الذرية أو أوزانها الذرية، حيث أن الذرات الأثقل يكون لها عادة قيم s.u. الموقعية الأقل.

يقدم حساب المربعات الصغرى للمستوي أيضاً "انحراف جذر متوسط المربعات"

"root-mean-square deviation" للذرات من المستوي:

$$(13, 28) \quad r.m.s.\Delta = \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i \Delta_i^2}{n} \right)^{1/2}$$

وقد تستخدم هذه الكمية لتقدير فيما لو أن الانحرافات عن الاستوائية تكون مميزة. إن اختبار إحصائي طبيعي (اختبار x^2) يمكن تطبيقه، لكن يكون من النادر لأي

مجموعة أو حزمة بأكثر من ثلاث ذرات أن تُقرر بأنها مستوية بشكل حقيقي بواسطة هذا الاختبار (فيما عدا مجموعات تكون مستوية فعلياً بالتماثل، مثل أربع ذرات مترابطة بأزواج بواسطة مركز انقلاب). إنه من الشائع أن نستشهد بانحرافات ذرات منفردة عن المستوى؛ قد تكون هذه الذرات بين تلك المستخدمة لتعريف المستوى نفسه، أو قد تكون ذرات أخرى. إن الحساب (وأيضاً التعريف) لقيمة $s.u$ لمثل ذلك الانحراف لا يكون واضحاً، وحسابات عديدة يتم إعطاؤها. عادة ما تشمل هذه تقريبات ضخمة وإهمال تأثيرات الترابط.

إن انحرافات الذرات من مستوى بمربعات صغيرة تكون أكثر حساسية بكثير ومن ثم فإن أفضل تقدير أن التناسق حول ذرة يكون بالضرورة مستويًا عن أن يكون مجموع زوايا الرابطة عند تلك الذرة. إن هذا الجمع سوف يكون قريباً إلى حد ما من 360° حتى بالنسبة لذرة بتناسق ثلاثي هرمي ملحوظ أو بتناسق مربع مستوي يتشوه رباعي الأوجه مميز.

يستخدم مصطلحي "مستوي المربعات الصغيرة" "least-squares plane" و"مستوي متوسط" كمرادفات بواسطة غالبية الكريستالوجرافيين، رغم أن بعض المؤلفين قد ميز بينهما، معطياً لهما تعريفين مختلفين.

تسمى الزاوية بين مستويين في بعض الأحيان بزاوية ثنائية الأسطح رغم أن هذا الحد قد يستخدم أيضاً ليعطي نفس المعنى كزاوية التواء torsion لذا ينبغي الحذر. يجب أن تكون أيضاً على علم بالوضوح في تعريف زاوية بين سطحي interplanae angle. التعريف الصحيح هو الزاوية بين الأعمدة لمستويين، لكن حيث يتقاطع خطين، فإن اختيار يمكن عمله بين زاويتين محتملتين، الذي يكون مجموعهما 180° . حيث إن المستويين المعنيين لهما عادة ذرتان فإن الزاوية ثنائية السطوح تمثل النقلة حول الخط الرابط بين هاتين الذرتين ("زاوية مفصلية" أو "متدلّية" "hinge" or "flap" angle) ويبدو معقولاً أن نختار الزاوية المحصورة بين مستويين مفصليين (بحيث أن الزاوية تصبح 0°

لمفصل مغلق و 180° لمفصل مفتوح تماماً) لكن يكون اختيار الزاوية أقل وضوحاً في بعض أوضاع أخرى.

(١٣, ٤, ٣) تمثيل جزيئي فراغي للحلقات وسمات جزيئية أخرى

Conformations of rings and other molecular features

إنه في وصف سمات جزيئية مثل تناسق، مستويات وتطابقات حلقة لكي نتحرك من وصف مبهم إلى تفسير. إن تطابق الحلقات يمكن وصفه بطرق عديدة [6]. إن الكميات الأكثر شيوعاً المستخدمة لوصف تطابقات حلقة هي زوايا التواء، انحرافات ذرية عن مستويات بمربعات صغرى والزوايا بين هذه المستويات، وبناء على مثل تلك القياسات تصنف الحلقات عموماً بمصطلحات أو حدود مثل، كرسي، قارب، مفتول، ظرف.... الخ. إن التمثيل الجزيئي الفراغي للحلقات يمكن تحليله في حدود الاتحادات الخطية لإزاحات ذرية عادية طبقاً للتمثيلات غير المختزلة لمتماثل الزمرة النقطية D_{nh} المناسب لحلقة بعدد n عضو مستوية منتظمة.

إن أشكال تناسق عديدي الأوجه حول ذرة مركزية يمكن أن يكون صعباً في وصفه، وبشكل متكرر نرى تعابير بسيطة مثل "رباعي أوجه مشوه أو ثنائي أوجه تقريبي" التي قد تشير إلى ترتيبات غير متماثلة لأقصى درجة! إن محاولات قياس كمية هذه التوصيفات يتضمن تعريفات "لزوايا التواء" وقياسات أخرى لدرجة التشوه عن أشكال التناسق.

(١٣, ٤, ٤) ذرات هيدروجين وترابط هيدروجيني

Hydrogen atoms and hydrogen binding

إن المسافة بين ذرتين بالإضافة إلى $s.u$ لها يمكن أن تحسب بغض النظر عن اعتبار الذرتين مرتبطين ببعضهما. إن المسافات بين الذرات في جزيئات متقاربة يمكن أن تشير إلى تداخلات بين جزيئية مميزة، لو أنها أقصر عن بعض قيم قياسية أو "متوقعة" (مثل

مجموع أنصاف أقطار فان درفالس van der Waals للذرات المعنية). إن تلامسات قصيرة شاملة لذرة هيدروجين وذرة كهروسالبة يمكن فحصها في الغالب كمرشحات محتملة لترابط هيدروجيني. يوجد هناك، على أية حال، بعض الأخطاء الكامنة لكي نتجنبها هنا.

أولاً، لا تكون مواقع ذرات الهيدروجين محددة بدقة شديدة بحيود الشعاع السيني، بسبب كثافتها الإلكترونية القليلة. هكذا فإن ذرات الهيدروجين حرة التنقيح سوف يكون لها s.u.s. موقعية أكبر عن الذرات الأخرى. تسجل بعض برامج الحاسوب أطوال رابطة مع s.u.s، ولكن ليست مسافات ترابطية بدون أي تقدير للدقة. إن الدقة المنخفضة نسبياً لهذه المسافات لا ينبغي إغفالها في تفسير المسافات بينهم. يكون ترابط هيدروجيني ضعيف مفروضاً في بعض الأحيان عندما لا تدعم الدقة العملية ببساطة هذا الفرض.

ثانياً، لا تقابل مواقع ذرة هيدروجين محددة بواسطة حيود الشعاع السيني لمواقع نووية حقيقية، بسبب أن الكثافة الإلكترونية تكون مزاحة بشكل ملحوظ ناحية الذرة التي ترتبط بها ذرة الهيدروجين تساهمياً. هكذا تكون أطوال رابطة نموذجية لذرات حرة التنقيح حوالي 0.95\AA لـ C-H و 0.9\AA لـ N-H و O-H، في حين أن مسافات بين أنوية حقيقية متحصل عليها بوسائل طيفية لجزئيات في طور غازية أو بالحيود بالنيوترون تكون أطول فوق 0.1\AA . في الترابط الهيدروجيني تقع ذرة الهيدروجين بشكل تقريبي بين الذرة المرتبطة بها تساهمياً وذرة كهروسالبة في ترتيب X-H.....Z، من ثم فإن خطأ القصر الملحوظ في طول رابطة X-H يعني مسافة أطول H.....Z غير صحيحة. إن هذا هو سبب آخر لماذا ينبغي لهذه المسافات أن تفسر بحذر.

ثالثاً، تكون ذرات هيدروجين مقيدة (أو متحفظ عليها) في تحديدات تركيب عديدة وتكون مواقعها لهذا إلى حد كبير مأمورة بأفكار مسبقة. إن الترابط الهيدروجيني، من المرجح أن يشوش ذرات الهيدروجين من "مواضع متوقعة".

لهذه الأسباب قد تكون المسافة $X...Z$ هي في الغالب أفضل (أو على الأقل آمن) مؤشر على الترابط الهيدروجيني. على أي حال، فإن الترابط الهيدروجيني المحتمل الذي لا يتلاءم في أي نماذج مميزة على نطاق واسع ينبغي أن يفحص بعناية شديدة قبل أن يتم نشره علينا [7]!

(١٣,٥) حركة حرارية Thermal motion

رغم أن الاهتمام الأكبر في تحديد تركيب يتركز على هندسة مشتقة من المواقع الذرية، فإن النتائج الأولية تشمل أيضاً ما يسمى "بارامترات حرارية" thermal parameters. لقد اقترح على أن هذه تصف ليس فقط اعتماد حركة الذرات على متوسط الزمن لحركة الذرات المعتمدة على الحرارة حول متوسط المواضع الاتزان لها (خلل ديناميكي) dynamic disorder، لكن أيضاً على توزيعها العشوائي فوق حزم مختلفة من مواقع اتران من خلية وحدة تركيب إلى أخرى، ممثلة حيوداً عن التكرارية المنضبطة في البلورة (خلل أستاكيكي) static disorder الذي لا يكون كبيراً بدرجة كافية أن يُحل إلى مواقع منفصلة متبادلة ومن ثم ينبغي إلى حد كبير أن يطلق عليها "بارامترات إزاحة ذرية". إن كثيراً من المسح الأدبي عن هذا الموضوع يكون من الصعب قراءته، كونه معبراً عنه بمعاملات غير مألوفة؛ في الحقيقة فإنه تجدر الإشارة إلى أن بعض المراجع الطبيعية تعطي تفسيراً خاطئاً لهذه البارامترات. إن وصفاً حديثاً قد تم كتابته لجمهور القراء للكيمياء ويوصى به بشدة [8].

إن تفسير وتحليل بارامترات إزاحة لا يتم الأخذ بها غالباً. أحد الأسباب لذلك هو أن أخطاء منهجية متنوعة في البيانات، أثنال تنقيح غير ملائمة وتوقعات رديئة للنموذج التركيبي تتجه كلها إلى أن تؤثر على هذه البارامترات، بينما تكون المواقع الذرية أقل تشويشاً بكثير (لحسن الحظ!). هكذا فإن "عوامل حرارة متباين الخواص"

لتركيب يمكن اعتبارها غالباً كنوع من أخطاء مهمة، وتكون ميزتها الفيزيائية محل مناقشة إلا إذا كان الشغل المعلمي ذا نوعية جيدة.

(١٣, ٥, ١) بارامترات β , B و U parameters

إنه من سوء الحظ أن تكون ازاحة ذرية موصوفة بتنوع من بارامترات مختلفة، تكون كلها مرتبطة رياضياً. هكذا لنموذج موحد الخواص، يستخدم بارامتر وحيد، لكن هذا قد يسمى B أو U . تكون هذه مرتبطة بواسطة:

$$(١٣, ٢٩) \quad f'(\theta) = f(\theta) \exp(-B \sin^2 \theta / \lambda^2) = f(\theta) \exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

حيث $f(\theta)$ هو معامل التشتت لذرة ثابتة و $f'(\theta)$ هو معامل التشتت لذرة متذبذبة. تكون لكل من B و U وحدات \AA^2 ويمثل U متوسط مربع سعة الاهتزاز. لنموذج متباين الخواص، ست بارامترات تكون مستخدمة ويصبح الأس متنوعاً $(-B \sin^2 \theta / \lambda^2)$

$$(١٣, ٣٠) \quad \begin{aligned} & -(\beta^{11}h^2 + \beta^{22}k^2 + \beta^{33}l^2 + 2\beta^{23}kl + 2\beta^{13}hl + 2\beta^{12}hk) \\ \text{or} & -\frac{1}{4}(B^{11}h^2a^{*2} + B^{22}k^2b^{*2} + B^{33}l^2c^{*2} + 2B^{23}klb^*c^* \\ & + 2B^{13}hla^*c^* + 2B^{12}hka^*b^*) \\ \text{or} & -2\pi^2(U^{11}h^2a^{*2} + U^{22}k^2b^{*2} + U^{33}l^2c^{*2} + 2U^{23}klb^*c^* \\ & + 2U^{13}hla^*c^* + 2U^{12}hka^*b^*) \end{aligned}$$

يكون الشكل الأول أكثر اتفاقاً، لكن لا تكون حدود β الست قابلة للمقارنة بشكل مباشر (يكون العامل 2 في حدود التصالب الثلاثي محذوفة في بعض الأحيان

مضيفاً مزيداً من الإرباك للتعريفات المحتملة) يكون الشكل الثاني مكافئاً للتعبير الموحد الخواص B والثالث المتباين الخواص U. تكون الأشكال U و B قابلة للتحويل بسهولة شديدة؛ سوف نستخدم الشكل U هنا.

تُمثل هذه البارامترات غالباً تخطيطياً على هيئة "مجسمات أهليلجية حرارية" "thermal ellipsoids". لا حظ أن هذا يكون محتملاً فقط لو أن علاقات معينة غير متساوية بين البارامترات الستة تكون مقنعة؛ وألا فإنه سوف يطلق عليها "محدد لا إيجابي" "non-positive definite" ولا يكون للمجسم الأهليلجي المقابل ثلاثة محاور رئيسة حقيقية. إن مثل هذا الوضع قد يشير إلى مشكلة حقيقية في النموذج التركيبي (مثل ذرة غير منتظمة) أو قد يكون بالضبط راجعاً إلى بارامترات U^{11} غير دقيقة (s.u.s مرتفعة)، فيها يكون فيه النموذج المتباين الخواص لهذه الذرة في هذه الحالة ربما يكون غير مقنع.

(٢, ٥, ١٣) بارامتر إزاحة موحد الخواص مكافئ

The equivalent isotropic displacement parameter

إن جدول بارامترات إزاحة متباين الخواص لا يكون من المستحب أن تنشر في معظم المجالات الكيميائية ومن الصعب أن تقيم تميزها من الوهلة الأولى. لتقييم بسيط للحركات الذرية فإنه من الملائم أن نحسب بارامتر موحد الخواص مكافئ لكل ذرة، U_{eq} وبعض المجالات تفضل أن يكون هذا متضمناً في جداول إحداثيات ذرية. إن تعريفات مختلفة حول U_{eq} وبعض منها يبدو غير ملائم [9]. بصفة أساسية فإن نسخة واحدة من بارامتر موحد الخواص مكافئ هو ذلك المقابل لكرة بحجم يساوي المجسم الأهليلجي الممثل، على نفس تدرج الاحتمالية، البارامترات المتباينة الخواص. إن تعريف $U_{eq} = \frac{1}{3}$ (أثر من مصفوفة U^{11} متعامدة) هو المستعمل عادة، لكن ربما لا يكون معناه خالص (أثر من مصفوفة U^{11} متعامدة) (بين صور مكافئة أخرى) مثل:

$$(١٣,٣١) \quad U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U^{ij} a_i^* a_j^* \cdot a_j$$

حيث إن حدي بارامتر الخلية المباشرة والمعكوسة يكون لهما تأثير تحول بارامترات U^{ij} إلى شكل ممثلاً على متعامد بدلاً من محاور بلورة. إن مقطع C في Acta Crystallographica أدخلت طلب لقيم U_{eq} في جداول إحدائي في عام 1980. كانت قيم s.u. المقابلة أيضاً مطلوبة، لكن هذا المطلب قد انخفض فيما بعد. إن حساب s.u. بسيط لـ U_{eq} يمكن عمله من s.u.s للبارامترات U^{ij} ، لكن قد وجد أن إدخال صحيح لحدود التباين المصاحب (ترابطات بين قيم U^{ij}) التي لا تكون دائماً متاحة بعد أن يكتمل التنقيح تعطي قيم s.u. أقل، هكذا تكون القيم المحسوبة ببساطة جديرة بأن تكون مشكوك فيها أسوأ.

(١٣,٥,٣) نماذج حركة حرارية وتصحيحات هندسية: حركة جسم جاسئ

Models of thermal motion and geometrical corrections: rigid body motion

من المعروف جيداً أن إحدى تأثيرات الاهتزاز الحراري هو أن تنتج انكماشاً ظاهرياً في أبعاد جزيئية. إن تحليل هذا التأثير وتصحيحه يكون ممكناً فقط في حالات خاصة.

لو أن للجزيء اهتزازات داخلية صغيرة فقط (كل من امتطاط رابطة وتشوهات زاوية) مقارنة بحركته ككل حول متوسط الموقع الخاص به في تركيب بلوري، من ثم فإنه يمكن تقريباً معاملته كجسم جاسئ. في هذه الحالة لا تكون حركات الذرات المنفردة معتمدة على بعضها وبالتالي فإن البارامترات U^{ij} للذرات لا بد أن تكون متوافقة مع الحركة الجزيئية الكلية. هذه الحركة يمكن وصفها باتحاد من ثلاث كميات ممتدة (مصنوفات 3×3): يمثل الانتقال translations الإجمالي (تذبذب خلفي وأمامي في ثلاث

أبعاد) بستة مكونات مستقلة لكمية ممتدة متماثلة T (مشاهدة للكمية الممتدة المتباينة الخواص U لذرة منفردة)؛ يُمثل تطوح (ذبذبة دورانية) $libration$ أيضاً بكمية ممتدة متماثلة L ؛ تمثل حركة لولبية $screw$ بكمية ممتدة غير متماثلة S . هذا الإسهام الثالث يكون ضرورياً لوصف الحركة الكاملة للجزيء الذي لا يقع على مركز تماثل في التركيب البلوري. بسبب أنه بعدئذ يوجد ارتباط بين الحركة الانتقالية والحركة التطوحية بحيث أن المحاور التطوحية لا تتقاطع كلها عند نقطة واحدة. تكون الكمية الممتدة S في الحقيقة ثمان مكونات مستقلة بسبب أن الحدود القطرية الثلاثة لا تكون جميعها متعامدة، بحيث يمكن وصف الحركة الجزيئية ككل بواسطة 20 بارامتر. فيما عدا الجزيئات الصغيرة جداً (وبعض أشكال هندسية خاصة). تقدم قيم U الست لكل ذرة بيانات أكثر من كافية عما هو مطلوب لتنقيح بمربعات صغرى لتحديد الـ 20 بارامتر هذه، ويعطي التوافق بين قيم U المرصودة والمحسوبة قياس لفائدة نموذج الجسم الجاسئ. من بارامترات الجسم الجاسئ، يمكن حساب تصحيحات لأطوال رابطة داخل الجزيء، تعتمد هذه فقط على مكونات الكمية الممتدة التطوحية.

رغم أن جزيئات عديدة لا يمكن اعتبارها حتى جسماً جاسئاً بالتقريب، فقد يكون من الممكن أن تعامل مجموعات خاصة من الذرات بداخلها على أنها أجسام جاسئة، وعمل تصحيحات بداخل تلك المجاميع.

من الممكن اختبار لو أن جزيئاً أو جزءاً من جزيء يمكن معاملته على أنه جسم جاسئ [10]. لو أن زوجاً من ذرات (سواء أكانت الذرتان مرتبطتين مباشرة ببعضهما أم لا) تسلك كجزء من مجموعة جاسئة، من ثم فلا بد أن يبقيا عند مسافة ثابتة بعيداً أثناء حركتهما المتفق عليهما. في هذه الحالة لا بد لمكونات اهتزازاتها المتباينة الخواص المنفردة على طول الخط الواصل بينهما أن تكون متساوية. هكذا يحسب اختبار "زوج- ذرة جاسئة" هذه المكونات من حركة متباينة الخواص:

$$(13, 32) \quad \langle U^2 \rangle = U^{11}d_1^2 + U^{22}d_2^2 + U^{33}d_3^2 + 2U^{23}d_2d_3 + 2U^{13}d_1d_3 + 2U^{12}d_1d_2$$

حيث U^2 هو متوسط مربع سعة الاهتزاز على طول الخط الذي يكون له اتجاه جتا d_1 ، جتا d_2 ، جتا d_3 نسبة إلى محاور خلية معكوسة. تكون التساوي أو قرب التساوي لقيم $\langle U^2 \rangle$ للذرتين شرط ضروري (لكن لا يكون كافياً) للجسوء. يمكن لهذا أن يستخدم كاختبار لروابط جاسئة وأجسام جاسئة (لا بد أن يعمل الاختبار لكل زوج من ذرات في المجموعة التي ستختبر). كما يمكن أن يستخدم أيضاً كقاعدة لعامل تحفظ على قيم U^{ij} في تنقيح التركيب.

(١٣، ٥، ٤) بارامترات حرارة وإزاحة ذرية

Temperature and atomic displacement parameters

رغم أن بارامترات U^{ij} للذرات من المحتمل أنها لا تصف فقط تأثيرات الاهتزاز الحراري، كما ذكر أعلاه، فإنها تكون عادة معتمدة بقوة على درجة الحرارة ويمكن أن تختزل بشكل عنيف بإجراء جمع بيانات عند درجة حرارة أقل. مع جهاز عند درجة حرارة منخفضة موثوق به متاح حالياً لأجهزة قياس حيود الشعاع السيني فإن هذا المدخل سيوصى به بشدة. تعطي بيانات عند درجة حرارة منخفضة دقة أكبر في مواضع ذرية، هندسة جزيئية موثوق بها أكثر وفرصة لتقدير وتمييز بين الخلل الديناميكي والأستاتيكي: سوف يختزل الأول عند درجة حرارة منخفضة، والأخير احتمال لا. رغم أننا نركز في هذا الفصل على تحليل النتائج، فلا بد أن نضع نصب أعيننا أن هذا التحليل يمكن أن يتم تدعيمه بتحسين في القياسات العملية!

مراجع References

- [1] E. Prince, *Mathematical Techniques in Crystallography and Materials Science*, Springer, New York, 1982.

- [2] W. C. Hamilton, *Statistics in Physical Science*, Ronald Press, New York, 1964.
 [3] K. Huml, *Computing in Crystallography*, ed. R. Diamond, S. Ramaseshan and K. Venkatesan, Indian Academy of Sciences, Bangalore, 1980, Chapter 12.
 [4] D. Schwarzenbach, S. C. Abrahams, H. D. Flack, W. Gonschorek, Th. Hahn, K. Huml, R. E. Marsh, E. Prince, B. E. Robertson, J. S. Rollett and A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.*, 1989, **A45**, 63.
 [5] D. E. Sands, *J. Chem. Educ.*, 1977, **54**, 90.
 [6] J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
 [7] R. Taylor and O. Kennard, *Acc. Chem. Res.*, 1984, **17**, 320.
 [8] J. D. Dunitz, E. F. Maverick and K. N. Trueblood, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 880.
 [9] D.J. Watkin, *Acta Cryst.*, 2000, **B56**, 747.
 [10] F. L. Hirshfeld, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, 239.

تمارين Exercises

(١٣, ١) اعتبر حزمة أطوال رابطة متكافئة افتراضياً.

1.529	1.529	1.528	1.526	1.526	1.525	1.524
1.534	1.534	1.533	1.533	1.532	1.532	1.531
1.540	1.538	1.536	1.536	1.535	1.535	1.534

احسب متوسط طول الرابطة، الانحراف القياسي لهذه الحزمة من القيم والانحراف

القياسي للمتوسط $\sigma(\bar{x})$.

(١٣, ٢) لدالة من متغيرات مستقلة x_1

$$(١٣, ٣٣) \quad \sigma^2(f) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i)$$

أوجد $\sigma^2(f)$ للدوال

$$f = x_1 + x_2 \quad (\text{أ})$$

$$f = x_1 - x_2 \quad (\text{ب})$$

$$f = x_1 + x_2 + x_3 \quad (\text{ج})$$

$$f = x_1 x_2 \quad (2)$$

(١٣,٣) تكون زوايا رابطة حلقة البروبان الحلقي المستبدل، من تنقيح المربعات الصغرى هي (2) 59.3، (2) 59.6 و (2) 61.0. ما هو مجموع الزوايا؟ ما هي قيمة s.u له؟