

تماثل وتحديد زمرة فراغية

Symmetry and space group determination

Introduction مقدمة (٣, ١)

إن التماثل هو سمة العالم الذي يجده بعض المشاهدين ساحراً والآخرون مزعج تماماً. وسواء كان اهتماماً جمالياً أم لا فإنه بالتأكيد مبدأ تنظيمي يمكنه ببساطة تحليل مشاكل عديدة. إن علم الكريستالوجرافيا هو الموضوع الذي يستفيد كثيراً من التماثل، في الحقيقة، إن أي فهم للبلورات والتركيب البلوري يكون غالباً مستحيلاً بدون بعض معلومات عن التماثل الأساس للبلورات. إن المرجع القياسي عن التماثل الكريستالوجرافي هو الجداول الدولية للكريستالوجرافيا، مجلد A. إن مقدمة معقولة السعر جداً وبتوصية قوية مع العديد من السمات الأكثر أهمية هي الطبعة التعليمية الخاصة من المجلد A التي تغطي أيضاً مسائل في بعد واحد أو بعدين.

تملك المواد الجزئية عادة تماثلاً جزئياً قليل وأحياناً فقط ما يتم استعماله في تعبئتها، ولكن مع هذا فإن تحليل التداخل بين الجزئيات، يستخدم التماثل بشكل ثابت في شكل ما. بجدية أكثر، فإن جمع البيانات، وحل التركيب، وتنقيحه كل ذلك يستخدم بشكل مكثف التماثل البلوري، ومعظم القراء سوف يكون لديهم مقدمة للتماثل الجزئي وتحديد واستخدام الزمر النقطية الجزئية. إن احتماليات التماثل في نظم أو مجموعة مرتبة لانهائية مثل بلورة تختلف في طريقتين عن تلك للأشياء أو الأهداف

المحددة، مثل الجزئيات. إن الأخبار السارة هي وجود شبكية تقيد احتماليات التماثل الدوراني إلى إجمالي خمسة أنواع، مفضلاً ذلك عن الاحتماليات اللاهائية لجزئي. والأخبار السيئة أن التماثل المحتوي على انتقال يكون ممكناً، حيث إنه لم يعد من الضروري بالتكرار، في آخر الأمر إحضار نقطة للخلف إلى موقع الانطلاق لها- إن موضع مكافئ في خلية وحدة تركيب أخرى سوف يفعل ذلك أيضاً. كنتيجة لهذين الشرطين هو أن هناك بالضبط ٢٣٠ اتحاداً من عناصر التماثل التي يمكن أن تصف تماثل البلورة. تسمى هذه الزمرة الفراغية *space groups*، وهدفنا في هذا الفصل هو أن نرى كيف أن الزمرة الفراغية لبلورة معينة يمكن أن تتحدد. ليس هناك طريق وحيد لكي ننهجه، إن معالجة جيدة للبيدهة يكون أمراً مطلوباً، ونتائج أي برنامج أوتوماتيكي ينبغي أن يفحص! إن الخطوات بشكل عام (ستدرس بتفصيل أكبر فيما بعد) تكون شيئاً مثل هذا:

- ١- للخطوات الأولى، إنه من الهام، لو أن هناك أي شك، أن نعتبر التماثل الأدنى الممكن أولاً، وإلا فإن جزءاً فقط من بيانات الحيود يمكن أن يقاس أو يُحلل. (أ) اشتق أي معلومة ممكنة من علم تشكل (مورفولوجية) البلورات أو من معرفة أن البلورات لا بد أن تكون كيرالية *chiral*.
- (ب) حدد حجم وشكل خلية وحدة التركيب، ولو أمكن الكثافة و تركيب البلورات؛ لكي تحدد كم عدد وحدات الصيغة *formula units* الموجودة لكل خلية وحدة تركيب.
- (ج) حدد تماثل الحيود للبلورة وتمركز خلية وحدة التركيب (P, A, B, C, I, F, or R).

٢- ما وراء هذه النقطة لو هناك أي شك، ابدأ أولاً مع التماثل الأعلى الممكن واشتغل تنازلياً، فقط جرب تماثلاً أقل عندما تجر على عمل هذا. وإلا، قد يُبدد الجهد في

إيجاد جزئيين مستقلين أو أكثر يكونان ذوي علاقة فعلية وتنقيح البارامترات الزائدة الناتجة.

(أ) حدد أي عمليات التماثل التي تشمل الانتقال والتي يُستدل عليها بحالات خاصة لبعض فئات من البيانات (غيابات منهجية).

(ب) استخدام الجداول الدولية، اختر ما إذا كانت هناك زمرة فراغية قد تم تحديدها بصورة منفردة.

(ج) افحص الشدات إحصائياً لكي تشاهد ما إذا كانت عمليات التماثل التي لا تشتمل على انتقال قد أُشير إليها.

(٣, ٢) عمليات أساسية وزمرات نقطية

Basic operations and point groups

كما ذكر سابقاً أن حقيقة أن خلية وحدة التركيب للبلورة لا بد أن تعيد إنتاج نفسها بشكل منتظم على الشبكية يقيد عدد عمليات التماثل المحددة لعلم تشكل (لمورفولوجية) البلورة: يوجد في الحقيقة فقط ١٠ عمليات لدارستها. إن هذه معطاة هنا (الجدول رقم ١, ٣) مع تعريفاتها الدولية (هرمان- مايجون Hermann-Mauguin) وشونفليز Schönflies. لاحظ أنه في النظام الدولي يكون الدوران "غير الصحيح" هو اتحاد من الدورانات والانعكاسات، بينما في نظام شونفليز تُستعمل الدورانات والانعكاسات.

إن الزمر النقطية (أو الصفوف) التي يمكن أن تصف البلورة هي كل تلك التي يمكن أن تُشيد باستخدام هذه العمليات فقط، وهكذا تكون ٣٢ في العدد. إن تماثل الحيود، في غياب التأثيرات غير السوية يكون متماثلاً مركزياً، بالتالي فإن الزمر النقطية الكريستالوجرافية اللا متماثلة مركزياً قد يكون من الملائم تصنيفها مع تلك المتماثلة مركزياً التي تصف تماثل الحيود (الجدول رقم ٢, ٣). تُعطي ١١ حيوداً أو زمراً لاوي Laue groups الحد الأدنى من المعلومات التي يمكن أن تتحدد من نموذج الحيود.

خشية أن هذا قد يثبط المهمة إلى حد بعيداً، فإنه جدير بالذكر عند هذه النقطة أن نذكر أن الأنظمة البلورية المتنوعة تكون بعيدة عن أن تكون شائعة بالتساوي، وتكون الأكثر شيوعاً للبلورات الجزيئية إلى الأقل تماثلية- تلك المعتمدة حصرياً على ثلاث عمليات دوران مزدوجة $m, 2$ و $\bar{1}$ (انظر الجدول رقم ٣, ٣).

الجدول رقم (٣, ١). عمليات تماثل بلورية.

دورانات غير صحيحة		دورانات صحيحة	
دولي	شونفليز Schönflies	دولي	شونفليز Schönflies
$\bar{1}$	S_2, C_2 أو i (انقلاب)	1	C_1 (ذاتية)
m أو $\bar{2}$	S_1, C_2 أو σ (انعكاس)	2	C_2
$\bar{3}$	S_6	3	C_3
$\bar{4}$	S_4	4	C_4
$\bar{6}$	S_3 أو C_{3h}	6	C_6

الجدول رقم (٣, ٢). أنظمة بلورية، تماثلات حيود وزمر نقطية.

النظام	تماثل حيود	تماثلات أقل مناظرة
ثلاثي الميل	$\bar{1} (C_1)$	$1 (C_1)^*$
أحادي الميل	$2/m (C_{2h})$	$m (C_2), 2 (C_2)^*$
متعامد الأضلاع	$mmm (D_{2h})$	$mm (C_{2v}), 222 (D_2)^*$
رباعي	$4/m (C_{4h})$	$4 (C_4)^*, 4 (S_4)$
ثلاثي	$\bar{3} (S_6)$	$4mmm (C_{4v}), 422 (D_4)^*, 4m 2 (D_{2d})$
سداسي	$3m (D_{3d})$	$3 (C_3)^*$
مكعي	$6/m (D_{6h})$	$32 (D_3)^*, 3m (C_{3v})$
	$6/mmm (D_{6h})$	$6 (C_6)^*, 6 (C_{3h})$
	$m \bar{3} (T_h)$	$6mm (C_{6v}), 622 (D_6)^*, 6m 2 (D_{3h})$
	$m \bar{3} m (O_h)$	$23 (T)^*$
		$432 (O)^*, 4 3m (T_d)$

* زممرات نقطية محتملة لتراكيب كيرالية، نقية بصرياً.

الجدول رقم (٣, ٣). قيود تماثل على بارامترات خلية وحدة التركيب.

ICSD*	CSD*	γ	β	α	c	b	a	زمرة نقطية	نظام
(5.2)	(21.1)	معطاة	معطاة	معطاة	معطاة	معطاة	معطاة	$\bar{1}$	ثلاثي الميل (6)
(22.0)	(53.2)	$= 90^\circ$	معطاة	$= 90^\circ$	معطاة	معطاة	معطاة	$2/m$	أحادي الميل (4)
(24.1)	(20.8)	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	معطاة	معطاة	معطاة	mmm	متعامد الأضلاع (3)
(14.7)	(2.3)	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	معطاة	$= a$	معطاة	$4/mmm$	رباعي (2)
(10.6)	(1.6)	$= 120^\circ$	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	معطاة	$= a$	معطاة	$\bar{3}m$	ثلاثي (2)
(7.2)	(0.5)	$= 120^\circ$	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	معطاة	$= a$	معطاة	$6/mmm$	سداسي (2)
(16.2)	(0.5)	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	$= 90^\circ$	$= a$	$= a$	معطاة	$m\bar{3}m$	مكعي (1)

كل القيم المستقلة تكون معطاة؛ العدد من هذه يكون بين أقواس بعد اسم النظام، القيم الأخرى يمكن أن تكون متضمنة كما هو آنفاً.

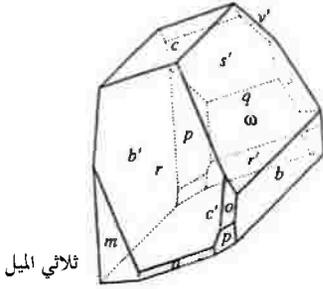
*تردد (كنسبة) 186074 إدخال (جزئياً بشكل كبير) في قاعدة بيانات كامبريدج (CSD) و 46010 إدخال (لا جزئية بشكل كبير) في قاعدة بيانات تركيب بلوري لا عضوي (ICSD) - 1990. لاحظ كم الاختلاف بين هاتين القائمتين!

إن الزمرة النقطية لبلورة هي الزمرة النقطية لخلية وحدة التركيب. يعتمد شكل خلية وحدة التركيب على هذا بالإضافة إلى عدد من البارامترات المستقلة المطلوبة لتحديدها. هناك ستة أشكال واضحة لخلايا وحدة التركيب في حدود متطلبات التماثل؛ يشار إلى هذه عادة بالأنظمة البلورية السبع وملخصة في الجدول رقم (٣, ٣). إنه من الضروري الاعتقاد بأن شكل خلية وحدة التركيب هو نتيجة للتماثل وليس العكس.

(٣, ٣) علم التشكل الخارجي External morphology

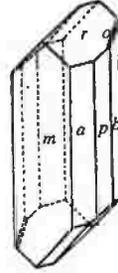
كان المظهر الخارجي لبلورة هو الإشارة الأولى لطبيعتها الذرية، لسوء الحظ، فإن بلورات جميلة بجودة تشبه الجوهرة هي الاستثناء مفضلاً عن القاعدة للكريستالوجرافيين (للمهتمين بعلم البلورات) الكيميائيين. برغم ذلك، حتى البلورات العادية تعطي أحياناً

معلومات موثقة للتمائل الأساس: تظهر الأمثلة في الأشكال المصاحبة ما هو الممكن في حالات خاصة واعدة. في الشكل رقم (٣, ١) نخبه من هذا.



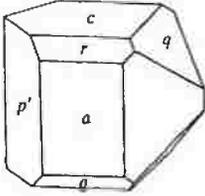
ثلاثي الميل

Triclinic 1 (C_1): $CaS_2O_3 \cdot 6H_2O$



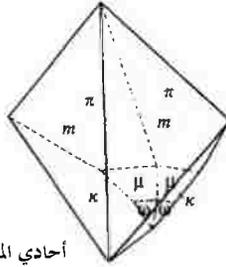
ثلاثي الميل

Triclinic $\bar{1}$ (C_1): DL-tartaric acid



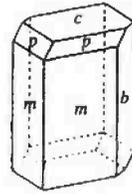
أحادي الميل

Monoclinic 2 (C_2)
D-tartaric acid



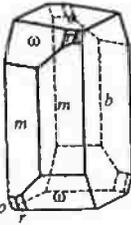
أحادي الميل

Monoclinic m (C_2)
 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$



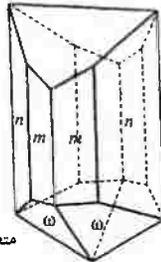
أحادي الميل

Monoclinic $2/m$ (C_{2h})
3-bromolevulinic acid



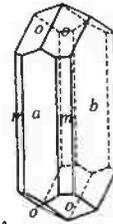
متعامد الأضلاع

Orthorhombic 222 (D_2)
K Li tartrate monohydrate



متعامد الأضلاع

Orthorhombic $mm2$ (C_{2v})
resorcinol



متعامد الأضلاع

Orthorhombic mmm (D_{2h})
o-nitrosnitrobenzene

الشكل رقم (٣, ١). بلورات ممثلة في زمرة نقطية ثلاثي الميل، أحادي الميل ومتعامد الأضلاع
(from Chemische Kristallographie, by P. Groth, Wilhelm Engelmann, Leipzig, 1906-1921)

من المحتمل أن تكون السمة اللافتة للنظر التي يمكن أن تشاهد هي القطبية، التي تكون موجودة في الزمر النقطية $m, 2, 1$ و $mm2$ وغائبة في الأخرى المبينة هنا. تشير القطبية إلى غياب مركز الانقلاب وبعض عناصر التماثل الأخرى مثل ثلاث محاور ثنائية الدوران متبادلة متعامدة (زمرة نقطية 222). حيث إن البلورات تنمو عادة في بيئة لامتثالية فإن من الخطر فرض أن البلورات تكون قطبية بناءً على علم تشكل (مورفولوجيا) البلورات، إلا إذا كانت بوضوح هي خاصة لعدة بلورات في عينة. تكون الزمر النقطية القطبية في معامل شونفلير هي تلك بالرموز C_n أو C_{nv} . في الترميز الدولي هي تلك التي تقابل الزمر النقطية $4mm, 3m, 2, 3, 4, 6, mm2, 3m, 4mm$. خاصة أخرى التي يمكن أن تشتق في البداية هي أن أي مركب كيرالي نقي ضوئياً يجب أن ييلور في زمرة نقطية كيرالية: تسمى هذه الزمر النقطية أيضاً "تامة المحورية" "holoaxial" بسبب أن التماثل الوحيد الممكن هو دوران نقي وتوسم بعلامة نجمية في الجدول رقم (٢، ٣).

إن الخواص الفيزيائية مثل سلوك كهروضغطية، بيروكهربية (الكهربية الحرارية) والفرّوكهربية piezo-, pyro- and ferroelectric يمكن أن يساعد من حيث المبدأ في تحديد التماثل البلوري المحتمل. في الحقيقة بعض من هذه تكون ذات قيمة عملية حيث إنه ليس من السهل إن تقاس وغالباً ما تنتج تأثيرات مهملة. إن الخواص الضوئية ينبغي رغم ذلك أن تفحص دائماً. إن مجهرًا بقوة منخفضة منخفض الثمن بتوصيل استقطابي يمكن غالباً وبشكل مؤقت أن يشير إلى ما إذا كانت البلورة وحيدة ويعطي بعض المعلومات حول تماثلها الأساس. ليس للمواد اللابلورية تأثير على مستوى الضوء المستقطب في المستوى. هكذا عندما تشاهد عينة لا بلورية بين قطبيتين متقاطعة، فإنها سوف تظهر دائماً معتمة مثل المجال خلفها. تحت نفس الظروف فإن البلورات ثلاثية الميل، أحادية الميل ومتعامدة الأضلاع (المعروفة باسم ثنائية المحور البصري) المشاهدة من أي اتجاه سوف تزيح مستوى الاستقطاب في جميع الاتجاهات ماعدا اثنين بزوايا قائمة على بعضهما. هكذا

بين قطبيات متقاطعة، فإنها سوف تظهر مضيئة إلا في هذين الموضعين، تسمى مواضع إخماد extinction. إن غياب موضع إخماد محدد بشكل جيد يشير عادةً إلى بلورة متعددة، غير ملائمة للحيود. تكون البلورات رباعية الأضلاع، ثلاثية الأضلاع أو سداسية الأضلاع (تسمى وحيدة المحور البصري) متشابهة، إلا عندما تشاهد على طول محورها الوحيد. سوف تظهر في هذا الموضع موحدة الخواص isotropic مثل المادة اللا بلورية. تظهر البلورات المكعبة (موحدة الخواص البصرية) دائماً مثل مادة لا بلورية. لحسن الحظ، فإن هذه تملك بعض أوجهاً محددة بشكل جيد، تشير إلى أنها قد تكون ذات كفاءة من الناحية التحريبية للحيود.

إن محتويات خلية وحدة التركيب ينبغي دراستها في ماذا يمكنها أن تشير إليه حول التماثل. إذا قيست كثافة البلورة فإنها ترتبط بحجم خلية وحدة التركيب بالعلاقة:

$$\rho = \frac{MZ}{N_A V}$$

حيث ρ هي الكثافة، M كتلة المول، Z عدد الصيغ لكل خلية وحدة تركيب، N_A عدد أفوجادرو، V حجم خلية وحدة التركيب. لو أن الكثافة لم يتم قياسها، فإن قيمة تقريبية لـ Z يمكن أن تقدر بقسمة حجم الخلية (\AA^3) على ١٨ مرة مثل العدد من ذرات اللا هيدروجين في الصيغة الكيميائية. إن هذه القاعدة البسيطة الجديرة بالملاحظة تكون صحيحة فعلياً لمدى كبير من المركبات العضوية واللا عضوية. عندما يكون التماثل معنياً به فإن Z قد يتم استعمالها لاستبعاد بعض من التماثل الذي يكون غير متلائم مع الصيغة الكيميائية أو للشك في صيغة كيميائية تكون غير متلائمة مع التماثل المحتمل. للمركبات مثل البروتينات لا بد من استخدام هذا المدخل ببعض الحذر بدون تقدير جيد لمقدار المذيب في البلورة.

(٣، ٤) تماثل الحيود وكمية البيانات المستقلة

Diffraction symmetry and the amount of independent data

مع جهاز قياس حيود تسلسلي لا بد من تحديد تماثل الحيود قبل أن تجمع البيانات، لكي يمكن للبيانات أن تجمع بشكل فعال. مع كاشف مساحة، يكون هذا أقل أهمية. إن المقدار الفعلي من البيانات يكون ذا علاقة بحجم خلية وحدة التركيب وتحليل البيانات المطلوبة. إن المقدار الإجمالي من البيانات، غير المسموح للتماثل يكون تقريباً $4.2V/d^3$ ، حيث V هي حجم خلية وحدة التركيب بوحدة \AA^3 و d هي تحليل البيانات بوحدة \AA . عند $d = 0.84 \text{\AA}$ ($\theta \approx 67^\circ$ مع إشعاع Cu أو 25° مع Mo)، فإن قيمة تقريبية تكون $7V$. يَختزل هذا الشكل بتكافؤات التماثل. بافتراض أن بيانات غير سوية تكون غير مطلوبة، فإن كل البيانات المرتبطة بالتماثل لحيود الزمرة النقطية (زمرة لاوي Laue) تكون متكافئة و فقط تكون هناك مجموعة واحدة مطلوبة لكي تقاس. عندما تكون البلورات غير متماثلة مركزياً وهناك تشتت غير سوي ملحوظ، $I(hkl) \neq I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ ، فإن البيانات ذات العلاقة بتماثل الزمرة النقطية الحقيقية فقط تكون متكافئة. يبين الجدول رقم (٣، ٤) التكافؤات لكل من زمرة لاوي وتلك المرتبطة بزمرة نقطية كيرالية. لاحظ أن العلاقات المختلفة سوف تطبق لزمرة نقطية أخرى. البيانات العامة تكون انعكاسات بدون قيم خاصة (بصفة خاصة الصفر) لأي من الأدلة.

لا تكون البيانات في معظم الحالات "عامة" أي في زمرة لاوي $h0l$ ، $2/m$ تملك فقط مكافئاً واحداً آخر وليس ثلاثة. هكذا فإن كمية البيانات المطلوبة لكي تقاس ستكون أكثر إلى حد ما من الكمية الإجمالية مقسومة بالتضاعف العام.

اعتبار آخر هو شبكية برافيس Bravais للبلورة. قد تختار خلية وحدة التركيب للبلورة دائماً بحيث تكون أولية، وهي التي فيها لا تكون نقطة داخل الخلية مشابهة تماماً لأي نقطة أخرى في التوجه والبيئة. هكذا فإن بلورة بزمرة نقطية mmm (D_{2h}) قد تملك

خلية وحدة تركيب تكون منشوراً مستطيلاً أو منشوراً متعامداً الأضلاع، يكون فيه اثنين من المحاور متساويين ولكن لا يكونان موازيين للمحاور الثنائية النقلات للزمرة النقطية. لو أن خلية هذه البلورة قد اختيرت كمنشور مستطيل أكثر ملاءمة بكثير، فإن الخلية سوف تملك ضعف حجم مقدار الخلية الأولية. يُقال إنها تملك اثنين "نقاط شبكية" لكل خلية، حيث إن أي نقطة في الخلية سوف تملك واحدة أخرى تكون مطابقة تماماً لها في التوجه والبيئة. إن مضاعفة حجم خلية وحدة التركيب من الناحية العملية لا يمكن أن يزيد عدد بيانات الحيود بوضوح، ومن ثم فإن نصف البيانات المستنبطة للخلية الجديدة لا بد أن يكون غير موجود. هناك أنواع عديدة من تلك الخلايا وتعطى خواصها في الجدول رقم (٣،٥). إن اتحاد النظام البلوري ومركز الشبكية يطلق عليه شبكية برافيس للبلورة. هناك ١٤ شبكية برافيس مفصولة، التي تكون ملخصة فيما بعد في الجدول رقم (٣،١١).

(٣،٥) تماثل داخلي وعمليات تماثل انتقالي

Internal symmetry and translational symmetry operations

بعكس الجزئيات المحدودة، تكون البلورات في الأساس لانهائية في جميع الاتجاهات الثلاثة، ومن ثم تملك إمكانات أخرى للتماثل. على سبيل المثال دوران بـ 180° مطبق مرتين يعود بالنظام إلى موقعه الأصلي. إمكانية أخرى هي انتقال نصف خلية وحدة التركيب على طول المحور مع كل دوران. دوران مثل هذا مرتين سوف يعيد النظام ليس إلى موقعه الأصلي ولكن إلى موقع مكافئ، خلية وحدة تركيب واحدة أزيلت من الأولى. تلك العمليات أو المحاور اللولبية screw axis تكون ممكنة لمحاور ثنائية، رباعية وسداسية النقلات وتسمى 2_1 ، 4_2 و 6_3 محاور لولبية؛ إن كسر وحدة خلية التركيب

المتحرك في كل عملية هو الرمز السفلي مقسوماً على رتبة المحور، هنا دائماً يكون $\frac{1}{2}$. يمكن للمحور الرباعي النقلات أن يشتمل على انتقالات $\frac{1}{4}$ فقط من خلية وحدة التركيب. لو أن هذا يتلوب يميناً يكون المحور 4_1 ؛ ولو يساراً يكون 4_3 . تشمل عمليات مشابهة إزاحة ثلث خلية وحدة التركيب وتعطي محاور 3_1 ، 3_2 ، 6_2 و 6_4 ، وإزاحات بالسدس تعطي محاور 6_1 و 6_5 . عملياً، فإن المحاور اللولبية تكون أكثر شيوعاً في الكريستالوجرافيا من محاور دوران نقية حيث إنها تساعد الجزئيات في أن تتراص في تنظيم تعاقبي نسبة إلى بعضها مع بعض. إن تمثيلات تقليدية لهذه المحاور في المخططات مبينة في الجدول رقم (٦، ٣).

بسبب التماثل الانتقالي فإن انعكاسات مستويات البلورة عمودياً على محور لولبي سوف تظهر "غيابات" مشابهة لتلك لشبكية برفيس. سوف تؤثر هذه الغيابات على صف واحد فقط من البيانات، عادة البيانات فقط ذات معاملين صفر (الجدول رقم (٧، ٣).

ليس في الإمكان أن نشرك الانتقال مع أي من عمليات التماثل غير الصحيحة ما عدا الانعكاس، حيث تنشأ احتمالات عديدة تكون كل منها انتقالات موازية لمستوى الانعكاس. تسمى هذه مستويات انزلاق glide planes وتكون عادة واحدة من ثلاثة أنواع اعتماداً على اتجاه الانتقال. في كل حالة سوف يكون الانتقال نصف الطريق تجاه نقطة شبكية أخرى، في أغلب الحالات نصنف الطريق على طول واحداً أو أكثر من المحاور البلورية. مثل المحاور اللولبية، ومستويات الانزلاق سوف تؤدي إلى بيانات غائبة وسوف يكون التأثير أكثر عمومية بشكل كبير، حيث إنه سوف يؤثر على كل الانعكاسات لمستويات البلورة المتعامدة على مستوى الانزلاق، تسمى مجموعة من البيانات بـ "منطقة". أنواع الانزلاقات والشروط ملخصة في جدول رقم (٨، ٣).

الجدول رقم (٤، ٣). بيانات متكافئة لزمرة حيود.

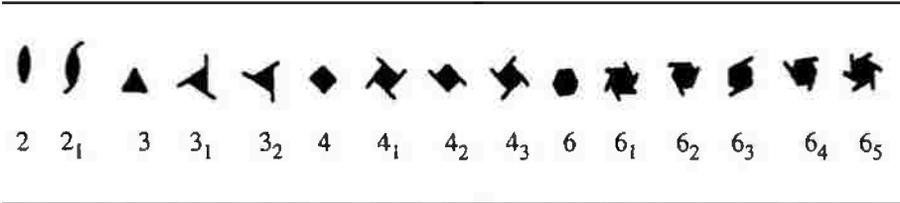
زمرة حيود (مع زمرة كيرالية مرتبطة)	الشروط كما إلى	شروط إضافية $I(hkl) \equiv$ لـ	شروط إضافية $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \equiv$ لـ	تعددية بيانات مخائل مركزي عامة
$\bar{1}$ (1)	-	-	-	2
$2/m$ (2)	$\bar{1}$ (1)	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$	$I(h\bar{k}\bar{l})$	4
mmm (222)	$2/m$ (2)	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{l}\bar{k}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), I(h\bar{k}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l})$	8
$4/m$ (4)	$\bar{1}$ (1)	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$	$I(h\bar{k}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$	8
$4/mmm$ (422)	$4/m$ (4)	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{l}\bar{k}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), I(h\bar{k}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$	16
$\bar{3}$ (3)	$\bar{1}$ (1)	$I(k\bar{i}\bar{l}), I(i\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	$I(\bar{k}\bar{i}\bar{l}), I(i\bar{h}\bar{l}), I(h\bar{i}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	6
$\bar{3}m1$ (321)	$\bar{3}$ (3)	$I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	$I(h\bar{i}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	12
$\bar{3}1m$ (312)	$\bar{3}$ (3)	$I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	$I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	12
$6/m$ (6)	$\bar{3}$ (3)	$I(\bar{h}\bar{k}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{h}\bar{l})$	$I(h\bar{k}\bar{l}), I(i\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{i}\bar{l})$	12
$6/mmm$ (622)	$6/m$ (6)	$I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	$I(h\bar{i}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{i}\bar{l}), I(\bar{i}\bar{k}\bar{l})$	24
$m\bar{3}$ (23)	mmm (222)	$I(k\bar{l}h), I(\bar{k}\bar{l}\bar{h}), I(\bar{k}\bar{l}h), I(\bar{k}\bar{l}\bar{h}), I(l\bar{h}k), I(\bar{l}h\bar{k}), I(\bar{l}h\bar{k}), I(\bar{l}h\bar{k})$	$I(\bar{k}\bar{l}h), I(k\bar{l}h), I(\bar{k}\bar{l}h), I(k\bar{l}h), I(\bar{l}h\bar{k}), I(\bar{l}h\bar{k}), I(l\bar{h}k), I(\bar{l}h\bar{k})$	24
$m\bar{3}m$ (432)	$m\bar{3}$ (23)	$I(\bar{l}\bar{k}h), I(l\bar{k}\bar{h}), I(\bar{l}\bar{k}h), I(\bar{l}\bar{k}h), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}h\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}h\bar{l}), I(\bar{h}\bar{l}\bar{k}), I(\bar{h}l\bar{k}), I(\bar{h}\bar{l}\bar{k}), I(\bar{h}l\bar{k})$	$I(l\bar{k}h), I(\bar{l}\bar{k}h), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{k}h\bar{l}), I(\bar{k}\bar{h}\bar{l}), I(k\bar{h}\bar{l}), I(\bar{h}\bar{l}\bar{k}), I(\bar{h}l\bar{k}), I(\bar{h}\bar{l}\bar{k}), I(\bar{h}l\bar{k})$	48

 $i = -h - k^*$ في بلورات ثلاثي وسداسي.

الجدول رقم (٣, ٥). شبكيات ممرزة والشروط للبيانات.

شبكة برافيس	رمز	نقاط مكافئة 0, 0, 0 إلى	شروط لبيانات hkl	كسر حالي
أولية	P	none	none	1
ممرزة- A	A	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$k + l = 2n$	$\frac{1}{2}$
ممرزة- B	B	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$	$h + l = 2n$	$\frac{1}{2}$
ممرزة- C	C	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$	$h + k = 2n$	$\frac{1}{2}$
مركز الجسم	I	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$	$h + k + l = 2n$	$\frac{1}{2}$
مركز الوجه	F	$\left\{ \begin{array}{l} 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} hkl \\ \text{all odd or} \\ \text{all even} \end{array} \right\}$	$\frac{1}{4}$
معيني	R	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3} \\ \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} -h + k + l \\ = 3n \end{array} \right\}$	$\frac{1}{3}$

الجدول رقم (٣, ٦). تمثيلات محاور الدوران والمحاور اللولبية.



الجدول رقم (٣, ٧). شروط لبيانات ناتجة عن محاور لولبية.

محاور موازية إلى	صف	محاور $2_1, 4_2, 6_3$	محاور $3_1, 3_2, 6_2, 6_4$	محاور $4_1, 4_3$	محاور $6_1, 6_5$
a	$h00$	$h = 2n$	$h = 3n$	$h = 4n$	$h = 6n$
b	$0k0$	$k = 2n$	$k = 3n$	$k = 4n$	$k = 6n$
c	$00l$	$l = 2n$	$l = 3n$	$l = 4n$	$l = 6n$

الجدول رقم (٣, ٨). شروط بيانات ناشئة من مستويات انزلاق.

معامد	اتجاه	المنطقة		الشروط
		رمز	المتأثرة	
<i>a</i>	$y + \frac{1}{2}$	<i>b</i>	<i>OkI</i>	$k = 2n$
	$z + \frac{1}{2}$	<i>c</i>		$l = 2n$
	$y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	<i>n</i>		$k + l = 2n$
	$y + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$	<i>d</i>		$k + l = 4n$
<i>b</i>	$x + \frac{1}{2}$	<i>a</i>	<i>hOl</i>	$h = 2n$
	$z + \frac{1}{2}$	<i>c</i>		$l = 2n$
	$x + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$	<i>n</i>		$h + l = 2n$
	$x + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$	<i>d</i>		$h + l = 4n$
<i>c</i>	$x + \frac{1}{2}$	<i>a</i>	<i>hkO</i>	$h = 2n$
	$y + \frac{1}{2}$	<i>b</i>		$k = 2n$
	$x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}$	<i>n</i>		$h + k = 2n$
	$x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}$	<i>d</i>		$h + k = 4n$
[110]	$z + \frac{1}{2}$	<i>c</i>	<i>hhl</i>	$l = 2n$
	$x + \frac{1}{4}, y + \frac{1}{4}, z + \frac{1}{4}$	<i>d</i>		$2h + l = 4n$

(٣, ٦) كشف عناصر تماثل من إحصائيات شدة

Detection of symmetry elements from intensity statistics

تتمكن المناقشات حتى الآن من التعرف على نوع الشبكية، وتماثل الحيود، وعناصر التماثل تلك التي تشتمل على انتقال. إن عناصر التماثل التي لا تملك عنصر انتقال، والتي تكون غير مطلوبة بتماثل الحيود، يكون التعرف عليها أكثر صعوبة. بصفة خاصة، يعد وجود أو غياب مركز انقلاب غالباً مُشار إليه بقوة بإحصائيات الشدة. برغم هذا لا بد

أن تثبت في الذاكرة أن الوسائل الإحصائية تشير فقط على الأكثر أن هناك شيء ما ربما يكون صحيحاً وتكون مبنية على افتراض لترتيب عشوائي من الذرات في الأساس. إن وجود بضع ذرات ثقيلة في التركيب أو تماثل جزئي لا كريستالوجرافي قد يجعل الاختبارات الإحصائية في بعض الأحيان غير موثوق بها.

لجميع اختبارات الإحصاء، تحول بيانات الشدة أو عوامل التركيب $|F(hkl)|$ إلى عوامل تركيب مسواة $|E(hkl)|$ normalized. قد يتم عمل هذا تقريباً بدون معرفة محتوى خلية وحدة التركيب باستخدام منحني القيمة المتوسطة من $|F|^2$ ، $|F|^2_0$ لمدى من $\sin\theta$. تنتج عوامل التركيب المسوي كأن $|E|^2(hkl) = |F|^2(hkl) / |F|^2_0$ وينبغي أن يكون لها قيمة متوسطة $\langle |E|^2 \rangle = 1$ لكل قيم $\sin\theta$. إن توزيع قيم E حول المتوسط في التراكيب المتماثلة مركزياً سوف يختلف عن ذلك في التراكيب اللا متماثلة مركزياً. يمكن أن يشار إلى هذه الفروق بعدة طرق.

في تركيب من الزمرة الفراغية ثلاثي الميل $P1$ ، سوف توجه الشدات إلى قيمة متوسطة وسيبدو نموذج الحيود غالباً بدون سمات (عديم الشكل) featureless إلى حد بعيد. في $P\bar{1}$ ، من ناحية ثانية سوف تتوجه علاقة الذرات في أزواج لكي تعطي شدات ضعيفة جداً وقوية جداً أكثر. في ضوء احتمالية $P(E)$ لانعكاس يملك قيمة خاصة من $|E|$ ، قد يعطي التوزيع كالاتي:

لا مركزي ($P1$)

acentric

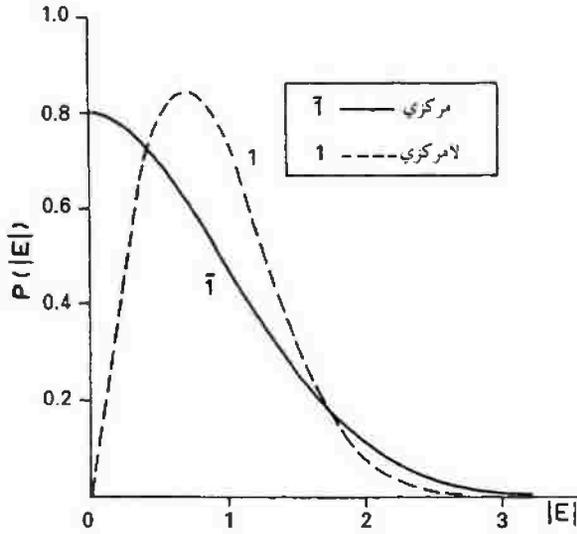
$$P(E) = |E| \exp(-|E|^2)$$

مركزي ($P\bar{1}$)

centric

$$P(E) = \exp(-|E|^2/2)$$

تظهر الدوال تخطيطياً في الشكل رقم (٢، ٣).



الشكل رقم (٢، ٣). توزيع شدات مستتبطة لتراكيب متماثلة مركزياً ولا متماثلة مركزياً.

عملياً، قد تستعمل التوزيعات بعدة طرق. الأيسر هي أن نحسب قيمة $\langle |E|^2 - 1 \rangle$ لكل البيانات. سوف يتجه هذا ليكون 0.74 للتوزيع اللامركزي و 0.97 للتوزيع المركزي. مدخل آخر هو أن نحسب نسبة البيانات مع $|E|^2$ تحت قيمة معينة، ما يسمى باختبار $N(z)$. سوف يعطي هذا مدى مختلف من القيم كالتالي:

% نسبة $ E ^2 >$	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
لامركزي	9.5	18.1	33.0	45.1	55.1	63.2
مركزي	24.8	34.5	47.4	56.1	62.9	68.3

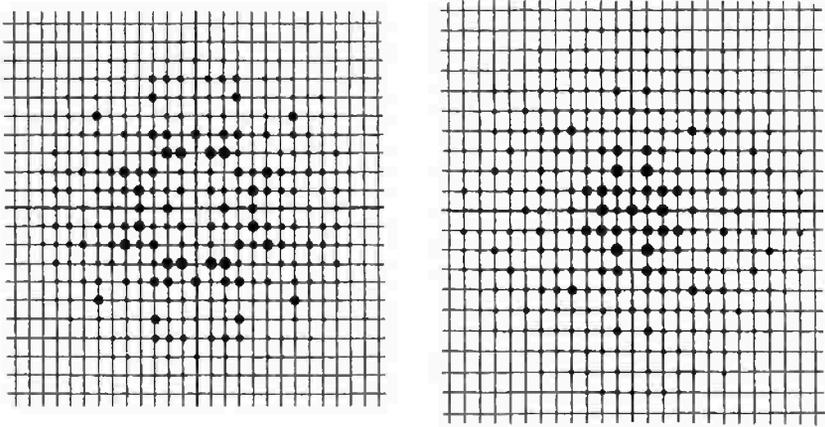
إن استعمال هذه الإحصائيات يمكن أن يطبق لعناصر تماثل أخرى مع ملاحظة أن محور الدوران ذي النقلين يكون مكافئاً لمركز انقلاب في الإسقاط، ومن ثم سوف

يعطي توزيعاً مركزياً في المنطقة العمودية عليه. بالمثل، ورغم أنها قليلة الفائدة سوف يعطي مستوى مرآة توزيع مركزي في صف عمودي عليه. الملاحظ أكثر، أن مستوى المرآة سوف يجعل الانعكاسات في المنطقة الموازية له تملك ضعف الشدة العادية، حيث إن الذرات المرتبطة بمستوى عمودي على b سوف تشتت الأشعة السينية مثل نصف عدد الذرات مع مضاعفة العدد الذري لكل البيانات في منطقة $h0l$. لكل عناصر التماثل غير المشتملة على انتقال تعطي توزيعات الشدة وشدات معززة في الجدول رقم (٣، ٩). إن التمييز بين توزيع تماثلي ولا تماثلي غالباً ما يكون واضحاً من شكل نموذج الحيود كما هو مبين في الشكل رقم (٣، ٣).

الجدول رقم (٣، ٩). إحصائيات توزيع تعزيزات تماثل.

عنصر التماثل	بيانات عامة (hkl)		منطقة عمودية ($hk0$)		صف مواز ($00l$)	
	توزيع	تعزيز	توزيع	تعزيز	توزيع	تعزيز
1	A	1	A	1	A	
2, 2 ₁	A	1	C	1	A	2
3, 3 ₁ , 3 ₂	A	1	A	1	A	3
4, 4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃	A	1	C	1	A	4
6, 6 ₁ , 6 ₂ , 6 ₃ , 6 ₄ , 6 ₅	A	1	C	1	A	6
$\bar{1}$	C	1	C	1	C	1
$\bar{2}$ (m, a, b, c, n, d)	A	1	A	2	C	1
$\bar{3}$	C	1	C	1	C	3
$\bar{4}$	A	1	C	1	C	2
$\bar{6}$	A	1	A	2	C	3

A لا مركزية؛ C مركزية - العناصر من المفترض أن تكون موازية إلى c .



الشكل رقم (٣,٣). قطاعات من نموذج حيود لأكسالات الأمونيوم أحادية التميؤ ($P2_12_12$) مظهرة (يساراً) توزيعاً مركزياً ($hk0$) و(يميناً) توزيعاً لا مركزياً (hkI).

بواسطة هذه الطرق، يمكن في ظروف مشجعة أن نحدد تقريباً كل الزمر الفراغية بشكل انفرادي. والأخرى المتبقية هي أزواج المتشاكلات الصورية enantiomorphous pairs (أي $P3_1$ و $P3_2$) والأزواج $I222$ و $I2_12_12_1$ ، و $I23$ و $I2_13$.

(٣,٧) ملاحظات إضافية على رموز زمرة فراغية

Further notes on space group symbols

إن هيئة أو شكل رمز الزمرة الفراغية كما يعطي عادة في أغلب الأحيان مختصراً، لكن يمكن ببساطة أن يوصف كالاتي. إنه يتكون من نوع شبكية برافيس متبوعاً برمز الزمرة النقطية تتغير لتشير إلى عناصر تماثل الانتقال الموجودة. والقواعد لعمل هذا تكون:

ثلاثي الميل *triclinic*: تماثل لا انتقالي - زمرة $P1$ و $\bar{P}1$.

أحادي الميل *monoclinic*: تماثل على طول b يعطي - 2 ، m أو $2/m$ ، بدّل لكي

ترى محاور 2_1 و a ، c أو مستويات انزلاق n .

متعامدة الأضلاع *orthorhombic*: تماثل على طول محاور a ، b و c يختصر $2/m$ إلى m .

رباعي الأضلاع، ثلاثي الأضلاع و سداسي الأضلاع *tetragonal, trigonal and hexagonal*: يظهر التماثل على طول c أولاً؛ ثم إذا كان هناك أي تماثل أعلى من $\bar{1}$ ، على طول a و b وأخيراً على طول القطر ab $[110]$.

مكعبي *cubic*: يعطي تماثلاً أولاً على طول c ، a و b ، من ثم على أقطار الجسم وأخيراً إذا كان هناك تماثل أعلى من $\bar{1}$ على طول أقطار الوجه.

تكون الزمر الفراغية بعيدة عن كونها شائعة بالتساوي. تتوجه المواد الصلبة الجزيئية إلى أن تتركز في عدد صغير جداً و"أعلى" تعمل أكثر من 80% من التركيبات المحلولة. يبين الجدول رقم (٣،١٠) بعضاً من هذه الإحصائيات، التي تكون مفيدة في تحديد أرححية زمرة فراغية معينة.

(٣،٨) قيود تماثل على ذرات في مواقع معينة

Symmetry restrictions on atoms in special positions

إن نتيجة مباشرة أبعد لتماثل بلورة يعني تنقيح بعض البارامترات لذرات في التركيب. إن بارامترات ذرة تكون مقيدة طبقاً للزمرة النقطية للموقع الذي تقع فيه. هناك ثلاثة أنواع من البارامترات لدراستها: تعددية الموقع، البارامترات الموقعية x ، y و z والكمية الممتدة لوصف الإزاحة الذرية U .

تعددية الموقع: يطلق على ذرة في موضع عام غير مقيدة بتماثل أن لها تعددية 1، بغض النظر عن عدد الذرات المكافئة في خلية وحدة التركيب (انظر الجدول رقم ٣،١٠). لو أن ذرة تكون في موضع معين، فإن تعدديتها هي مقلوب رتبة الزمرة النقطية للموقع. هكذا فإن ذرة على موقع التماثل mmm (الرتبة = 8) في أي زمرة فراغية يقال أنها تملك تعددية $1/8$.

الجدول رقم (١٠، ٣). بيانات ترددية تشمل زموراً فراغية من قاعدة بيانات كامبريدج التركيبية.

الترتيب	الزمرة الفراغية	العدد	الفئة	النظام	كلي		المواضع الخاصة
					1999	(1986)	
1	$P2_1/c$	14	D_{2h}	mono	67 012	(19 561)	36.0 $\bar{1}$
2	$P\bar{1}$	2	C_1	tricl	37 383	(8878)	17.6 $\bar{1}$
3*	$P2_12_12_1$	19	D_2	ortho	16 901	(5875)	10.2 -
4	$C2/c$	15	C_{2h}	mono	13 729	(3728)	7.0 $\bar{1}, 2$
5*	$P2_1$	4	C_2	mono	10 632	(3472)	5.7 -
6	$Pbca$	61	D_{2h}	ortho	7 179	(2267)	4.1 $\bar{1}$
7	$Pnma$	62	D_{2h}	ortho	2909	(918)	1.7 $\bar{1}, m$
8	$Pna2_1$	33	C_{2v}	ortho	2906	(963)	1.7 -
9	Cc	9	C_s	mono	1891	(530)	1.0 -
10*	$P1$	1	C_1	tricl	1846	(646)	1.3 -
11	$Pbcn$	60	D_{2h}	ortho	1686	(558)	1.0 $\bar{1}, 2$
12*	$C2$	5	C_2	mono	1541	(485)	0.9 2
13	$Pca2_1$	29	C_{2v}	ortho	1364	(425)	0.8 -
14	$P2_1/m$	11	C_{2h}	mono	1269	(385)	0.7 $\bar{1}, m$
15	$P2/c$	13	C_{2h}	mono	973	(260)	0.5 $\bar{1}, 2$
16	$C2/m$	12	C_{2h}	mono	972	(309)	0.6 $\bar{1}, 2, m, 2/m$
17	$R\bar{3}$	148	S_6	trig	937	(234)	0.4 $\bar{1}, 3, \bar{3}$
18*	$P2_12_12$	18	D_2	ortho	888	(293)	0.5 2
19*	$P4_12_12/P4_32_12$	92/96	D_4	tetrag	749	(267)	0.4 2
20	Pc	7	C_s	mono	691	(214)	0.4 -
21	$Pccn$	56	D_{2h}	ortho	664	(204)	0.4 $\bar{1}, 2$
22	$Fdd2$	43	C_{2v}	ortho	636	(193)	0.3 2
23	$I4_1/a$	88	C_{4h}	tetrag	615	(174)	0.3 $\bar{1}, 2, \bar{4}$

تحتوي القائمة الكلية على 186074(54239) مدخلاً في 1999(1986) بزمر فراغية (لا تمتلك زمرة فراغية أخرى أكثر من 500 إدخال ومعظمها يكون لها 50 أو أقل)
 * زمر فراغية محتملة لجزيئات كيرالية نقية بصرياً.

البارامترات الموقعية: تكون هذه غير مقيدة فقط لذرات في مواضع معينة، وإلا

فإنها تكون مقيدة كالتالي، حيث 0 هو أي قيمة محددة مثل إمكانية 1/2 أو 1/4:

(أ) مقيدة لمستوى (موقع تماثل m):

[110]	[101]	[011]	[001]	[010]	[100]	مستوى عمودي على:
x, x, z	x, y, x	x, y, y	$x, y, 0$	$x, 0, z$	$0, y, z$	ذرة مقيدة إلى:

الجدول رقم (١١، ٣). الزمر النقطية البلورية الم - ٣٢.

النظام البلوري وشبكة برايس	زمرة فراغية		عدد الزمر الفراغية	التماثل على طول			رتبة ¹	E,P,C ²
	دولها	شونفلير		x	y	z		
ثلاثي الميل $P(=C, I, F)$	1	C_1	1	1	1	1	1	E,P
	$\bar{1}$	C_i	2	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	2	C
احادي الميل P	2	C_2	3-5	1	2	1	2	E,P
	m	C_s	6-9	1	m	1	2	P
$C(=I, F)$	$2/m$	C_{2h}	10-15	$\bar{1}$	$2/m$	$\bar{1}$	4	C
	222	D_2	16-24	2	2	2	4	E
متعامد الأضلاع P, C, I, F	$mm2$	C_{2v}	25-46	$4m$	m	2	4	P
	mmm	D_{2h}	47-74	$2/m$	$2/m$	$2/m$	8	C
				z	x, y	xy		
رباعي	4	C_4	75-80	4	1	1	4	E,P
	$\bar{4}$	S_4	81-82	$\bar{4}$	1	1	4	-
$P(=C)$	$4/m$	C_{4h}	83-88	$4/m$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	8	C
	422	D_4	89-98	4	2	2	8	E
$I(=F)$	$4mm$	C_{4v}	99-110	4	m	m	8	P
	$\bar{4}2m^*$	D_{2d}	111-122	$\bar{4}$	2	m	8	-
	$\bar{4}m2^*$			$\bar{4}$	m	2		
	$4/mmm$	D_{4h}	123-142	$4/m$	$2/m$	$2/m$	16	C
ثلاثي	3	C_3	143-146	3	1	1	3	E,P
	$\bar{3}$	S_6	147-148	$\bar{3}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	6	C
P or R	321^*	D_3	149-155	3	2	1	6	E
	312^*			3	1	2		
	$3m1^*$	C_{3v}	156-161	3	m	1	6	P
	$31m^*$			3	1	m		
	$\bar{3}m1^*$	D_{3d}	162-167	$\bar{3}$	$2/m$	$\bar{1}$	12	C
	$\bar{3}1m^*$			$\bar{3}$	$\bar{1}$	$2/m$		
سداسي	6	C_6	168-173	6	1	1	6	E,P
	$\bar{6}$	C_{3h}	174	$\bar{6}$	1	1	6	-
P	$6/m$	C_{6h}	175-176	$6/m$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	12	C
	622	D_6	177-182	6	2	2	12	E
	$6mm$	C_{6v}	183-186	6	m	m	12	P
	$\bar{6}2m^*$	D_{3d}	187-190	$\bar{6}$	2	m	12	-
	$\bar{6}m2^*$			$\bar{6}$	m	2	12	-
	$6/mmm$	D_{6h}	191-194	$6/m$	$2/m$	$2/m$	24	C
				x, y, z	xyz	xy, yz, zx		
مكعب	23	T	195-199	2	3	1	12	E
	$m\bar{3}$	T_h	200-206	$2/m$	$\bar{3}$	$\bar{1}$	24	C
P, I, F	432	O	207-214	4	3	2	24	E
	$\bar{4}3m$	T_d	215-220	$\bar{4}$	3	m	24	-
	$m\bar{3}m$	O_h	221-230	$4/m$	$\bar{3}$	$2/m$	48	C

¹ مضروبة بالعدد 2 لشبكتي A أو C، بالعدد 3 لـ R و 4 لـ F.

² المتماثلات الصورية قطبية أو متماثلة مركزياً.

³ في الزمر النقطية هذه تحصل زمرة فراغية مختلفة بسبب الاحتمالات المختلفة لترتيب عناصر التماثل.

(ب) مقيدة لخط (موقع تماثل 2، 3، 4، 6، mm2، 3m، 4mm، 6mm):

[111]	[110]	[101]	[011]	[001]	[010]	[100]	محور مواز لـ:
x, x, x	$x, x, 0$	$x, 0, x$	$0, y, y$	$0, 0, z$	$0, y, 0$	$x, 0, 0$	ذرة مقيدة إلى:

(ج) أي زمرة نقطية أخرى، تكون الذرة مثبتة إلى نقطة.

بارامترات الإزاحة الذرية: هناك خمسة احتمالات أساسية للقيود على الكمية الممتدة التي تصف الإزاحة الأهليلية Ellipsoid. تقابل هذه القيود على بارامترات خلية وحدة التركيب في الجدول رقم (3، 3). (تنطبق صيغ أكثر تعقيداً بشكل طفيف إلى بلورات ثلاثي الأضلاع وسداسي الأضلاع).

(أ) شكل وتوجيه غير مقيد (ثلاثي الميل) زمر نقطية 1، $\bar{1}$ ؛ 6 بارامترات.
 (ب) شكل غير مقيد؛ أحد المحاور الأساسية من القطع الناقص مواز لاتجاه معين،
 أخرى عمودية عليه (أحادي الميل) بارامترات زمر نقطية 2، m، 2/m؛ 4.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
[100]	A	B	C	D	0	0
[010]	A	B	C	0	D	0
[001]	A	B	C	0	0	D
[011]	A	B	B	C	D	D
[101]	A	B	A	C	D	C
[110]	A	A	B	C	C	D

(ج) شكل غير مقيد، توجيه ثابت: (متعامد الأضلاع) زمر نقطية 222، mm2

و mmm.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
[100], [010], [001]	A	B	C	0	0	0
[100], [011], [01 $\bar{1}$]	A	B	B	0	C	C
[010], [101], [10 $\bar{1}$]	A	B	A	C	0	C
[001], [110], [1 $\bar{1}$ 0]	A	A	B	C	C	0

(د) شكل مقيد لمساحة مقطع دائري (ثلاثي الأضلاع، رباعي الأضلاع، أو سداسي الأضلاع).

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
[001]	A	A	B	0	0	0
[111]	A	A	A	B	B	B

(هـ) شكل مقيد إلى كرة - (مكعبي) - موحد الخواص.

تمارين Exercises

(٣, ١) تماثل جزئي وزمرات نقطية. افحص المخططات للجزيئات الآتية (الشكل رقم (٣, ٤)، أو أفضل، اصنع نماذج لها، وطابق كل جزيء مع واحد من الزمر النقطية على الصفحة التالية التي تشمل فقط العمليات 2، m و $\bar{1}$.

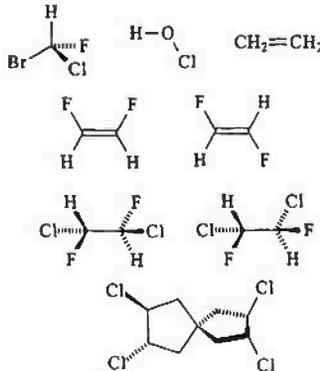
(أ) bromochlorofluoromethane ($CHBrClF$)؛ (ب) hypochlorous acid ($HOCl$)؛

(ج) ethene (C_2H_4)؛ (د) Z-1,2-difluoroethane؛ (هـ) E-1,2-difluoroethane

(و) (متعرجة بالكامل) (1R,2S)1,2-dichloro-1,2-difluoromethane ($ClFHC-CClFH$)

(ز) (أي تطابق) (1R,2R)1,2-dichloro-1,2-difluoromethane ($ClFHC-CClFH$)

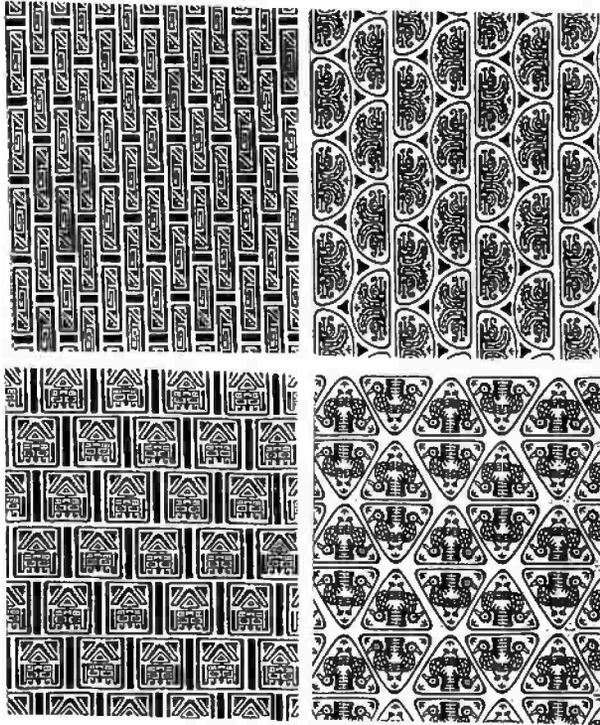
(ح) (3R, 4R, 3'R, 4'R)3,4,3',4'-tetrachlorospirane ($C_6H_{12}Cl_4$)



الشكل رقم (٣, ٤). جزيئات للتمرين (٣, ١).

(٣,٢) حاول أن تجد عناصر التماثل في توضيحات علم تشكل البلورة (الشكل رقم ٣,١) وتعرف عليها مع تلك في جدول الزمرة النقطية على الصفحة التالية.

زمرة نقطية				محور بنقلتين على طول			مراة عمودية إلى		
Int.	Sch.	ذاتية	مركز	x	y	z	x	y	z
1	C_1	Y	n	n	n	n	n	n	n
$\bar{1}$	C_i	Y	Y	n	n	n	n	n	n
2	C_2	Y	n	n	n	Y	n	n	n
m	C_s	Y	n	n	n	n	n	n	Y
2/m	C_{2h}	Y	Y	n	n	Y	n	n	Y
222	D_2	Y	n	Y	Y	Y	n	n	n
mm2	C_{2v}	Y	n	n	n	Y	Y	Y	n
mmm	D_{2h}	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y



الشكل رقم (٣,٥). نماذج ورق تغليف (from the charity Traidcraft): انظر تمرين (٣,٥).

(٣,٣) أحجام وكثافات خلايا وحدة التركيب التالية قد تم قياسها للمركبات المعطاة. احسب Z لكل بلورة وعلق على أي مدى تعمل قاعدة الـ "18 Å³" على نحو جيد (أو رديء) لكل مركب.

(أ) ميثان (CH₄) [عند 70K]: $V = 215.8 \text{ Å}^3$, $\rho = 0.492 \text{ g cm}^{-3}$

(ب) الألماس (C): $V = 45.38 \text{ Å}^3$, $\rho = 3.512 \text{ g cm}^{-3}$

(ج) جلوكوز (C₆H₁₂O₆): $V = 764.1 \text{ Å}^3$, $\rho = 1.564 \text{ g cm}^{-3}$

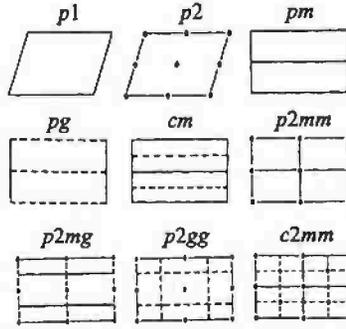
(د) مثنى (ثنائي ميثيل جليكوكسيم) البلاتين Bis(dimethylglyoxime)platinum

(II) (C₁₈H₁₄N₄O₄Pt): $V = 1146 \text{ Å}^3$, $\rho = 2.46 \text{ g cm}^{-3}$

(٣,٤) لبلورة رباعية لها $a(=b) = 10.48 \text{ Å}$, $c = 6.05 \text{ Å}$. افترض أن تماثل لاوي يكون 4/m وتلك البيانات تكون مطلوبة لتحليل عند 0.8 Å ، قَدِّر عدد البيانات المنفردة.

(٣,٥) "زمرات مستوية" هي زمرات فراغية في بعدين والنموذج المستخدم في ورق الحائط هو نموذج جيد لتركيبات بلورات مشابهة. في بعدين يكون هناك خمس شبكيات برافيس (مائل، مستطيل p، مستطيل c، مربع، مسدسي) عمليات تماثل محتملة هي نقاط دوران بنقلتين، ثلاث نقلات، أربع نقلات وست نقلات، وخطوط الانعكاس التي قد تكون إما انعكاسات بسيطة أو انزلاقات يكون فيها الانعكاس مصحوباً بانتقال $\frac{1}{2}$ على طول الخط. تكون هذه ممثلة في مخططات مثل خطوط متصلة (—) وخطوط متقطعة (---) على التوالي. في كل من نماذج ورق الحائط في الشكل رقم (٣,٥). أوجد خلية وحدة تركيب وعرّف بقدر الإمكان عناصر تماثل. أخيراً استخدم مخططات بسيطة لنموذجي المائل والمسدسي المعطى في الشكل رقم (٣,٦) أو تلك في جدول

دولية لعلم البلورات International Tables for Crystallography، اقرن كل نموذج مع زمرة مستوى مناسبة له وعرف الوحدة اللا تماثلية من النموذج.



الشكل رقم (٣, ٦). زمرات مستوى مختارة (زمرة فراغية في بعدين) مبينة عناصر التماثل.

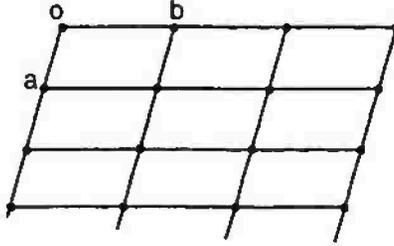
(٣, ٦) استنتج قدر الإمكان الزمر الفراغية للمركبات التي تم الحصول لها على هذه البيانات.

(أ) متعامد الأضلاع P. الشروط: $h0l: h = 2n; 0kl: k + l = 2n$. تعطي بيانات عامة توزيع لا مركزي يعطي $hk0$ مركزي يعطي $h0l$ و $0kl$ ضعف المتوسط الطبيعي للشدة.

(ب) رباعي P؛ الشروط: $h00: h = 2n (0k0: k = 2n); 00l: l = 4n, I(hkl) = I(hkl)$. بيانات عامة لا مركزية، مناطق $hk0, h0l, 0kl$ و hhl مركزية: هل تتوقع أي تحسين للمناطق أو الصفوف.

(ج) أحادي الميل C. الشروط: $h0l: l = 2n$ ؛ تعطي منطقة $h0l$ ضعف المتوسط الطبيعي للشدة. لكن تكون إحصائيات شدة أخرى غامضة. يعتقد أن المركب سيكون معقد نيكيل بالصيغة $[\text{NiL}^{2+}]\text{Cl}_2^-$ ، حيث L هي ٤، ١، ١٠، ٧- رباعي آزودوديكان الحلقي 1,4,7,10-tetraazacyclododeca--ne. يوجد هناك أربع جزيئات لكل خلية وحدة تركيب.

(د) ثلاثي الميل P ظاهرياً. أبعاد خلية؛ $a = 3.952$, $b = 6.772$, $c = 9.993 \text{ \AA}$ ، $\alpha = 98.06$, $\beta = 89.96$, $\gamma = 106.96^\circ$ أربع جزيئات لكل خلية وحدة تركيب. يظهر فحص نموذج الشدة أن الأزواج التالية من الانعكاسات تكون قوية بشدة متساوية وقيم $\sin\theta$: 123 و 133؛ 240 و 260؛ 440 و 400. لحب الاستطلاع، الخلية ثلاثية الميل، تكون كل البيانات غائبة لمنطقة okl مع l فردي. مبين أسفله (الشكل رقم ٣,٧) رسم لتدريج الشبكية المسقطة على طول $[001]$.



الشكل رقم (٣,٧). إسقاط شبكية بلورية لتمرين (٣,٦) (د).