

جمع بيانات باستخدام أجهزة

قياس حيود رباعي الحلقات

Data collection using four-circle diffractometers

Introduction (٥, ١) مقدمة

على خلاف الخطوات الأخرى في تحديد التركيب، يحدث جمع بيانات الحيود في وقت حقيقي، متطلباً بشكل حصري استخدام معدات مهمة باستمرار بينما التنقيح الذي يكون قد تم عمله خطأ يمكن إعادته بدون حدوث تأخير ملحوظ، إن جمع بيانات خاطئة قد يستهلك من عمر الجهاز ولا يمكن استرداده. إن الهدف في جمع حزمة البيانات ينبغي أن يكون هو الحصول على أفضل نوعية للبيانات من العينة المتاحة. إن هذا لا يتطلب فقط تحضيراً أو حاجة لأفضل بلورة ممكنة، الموضوع الذي تم تغطيته بالفعل، ولكن أيضاً اختبار ظروف معملية وبارامترات مناسبة. سوف يغطي هذا الفصل جمع البيانات بصفة عامة، بإشارة خاصة إلى استخدام أجهزة قياس الحيود رباعية الحلقة التقليدية، سندرس في الفصل القادم اختلافات في المدخل بكواشف المساحة التي تتزايد استعمالها كبديل.

Experimental conditions ظروف معملية (٥, ٢)**Radiation** الأشعة (٥, ٢, ١)

يكون للكريستالوجرافي بعض الاختيارات على الظروف التي يتم دوها جمع البيانات وواحدة من هذه هي الطول الموجي للأشعة المستخدمة، الاختيار الأكثر شيوعاً بين النحاس ($\lambda = 1.54184\text{\AA}$) والموليبدنوم (0.71073\AA). تنتج أنابيب الشعاع السيني من النحاس فيضاً أعلى من الفوتونات الساقطة (لنفس إعدادات القوة) وتحد هذه بشكل أكثر تأثيراً عن إشعاع الموليبدنوم، لهذا فإن إشعاع النحاس يكون مفيداً عملياً للبلورات الصغيرة أو التي تحيد الأشعة بشكل ضعيف. للبلورات ذات أبعاد وحدة خلية تركيب طويلة تكون الانعكاسات منفردة أكثر عندما يستخدم الطول الموجي الأطول لإشعاع النحاس وقد يختزل هذا تداخل الانعكاس إلى أقل حد ممكن. (مع خلايا وحدة التركيب الصغيرة، فإن حافراً أكثر بين انعكاسات متتالية يكون ضرورياً حيث إن الانعكاسات تكون منفردة إلى حد بعيد جداً في الحيز المعكوس بحيث يصبح جمع البيانات غير فعال للغاية). لو أنك تريد أن تحدد تشكيلات مطلقة وتحتوي بلوراتك على عناصر فقط أخف من السيلكون يكون إشعاع النحاس عادة أساسياً. على الناحية الأخرى تكون تأثيرات الامتصاص بشكل عام أقل خطورة مع إشعاع الموليبدنوم وهذا يمكن أن يكون حاسماً لو وجدت عناصر بعدد ذري كبير. يسمح إشعاع الموليبدنوم بجمع بيانات لتحليل أعلى ومن المرجح أن يحدث قيود أقل لو استدعى الأمر قياسات عند درجة حرارة منخفضة أو ملحقات أخرى. يتطلب تغيير الإشعاع بعض الجهود والخبرة ويضيع زمن جمع البيانات. إن الوضع المثالي هو أن يكون لديك جهازين لقياس الحيود، يتصل كل واحد بإشعاع ومصدر من بلورات مناسبة بحيث يستخدم كل منها بشكل كامل. الأمثلة التوضيحية الآتية قد تكون مفيدة:

Mo لتقليل الامتصاص للحد الأدنى	مركبات عضوية تحتوي على اليود مُحَيِّدة للشعاع السيني بشكل جيد
Cu لتضخيم الشدة المحادة للحد الأقصى	مركبات عضوية (CHNO) مُحَيِّدة للشعاع السيني بشكل ضعيف
Cu لتقليل التداخل إلى الحد الأدنى لا بد من استخدام Cu	مركبات عضوية (CHNO) و $b > 30 \text{ \AA}$ تركيب أو تشكل مطلق على $C_{19}H_{29}N_3O_7$
Mo لتقليل الامتصاص للحد الأدنى Mo	معظم معقدات الفلز تحليل - عالٍ، دراسات عند درجات حرارة منخفضة معقدات البلاتين مُحَيِّدة للشعاع السيني بشكل ضعيف
"وضع غير ناجح"؟	

(٥, ٢, ٢) درجة الحرارة Temperature

لو أُتيح نظام موثوق عند درجة حرارة منخفضة، فإنه غالباً يكون من الجدير بالذكر اعتبار جمع البيانات عند درجة حرارة منخفضة (بعض الأجهزة سوف تنتج أيضاً درجات حرارة مرتفعة قليلاً إذا لزم الأمر لتجربة خاصة). إن منافع جمع البيانات عند درجة حرارة منخفضة يمكن أن يكون حقيقياً لو أن الجهاز نُظِّم جيداً وتم تهيئته بشكل صحيح. على سبيل المثال، يمكن للتجمد أن يؤدي إلى تحرك أو حتى إلى فقد البلورة. إن اختزال درجة حرارة البلورة قد يكون له بعض المزايا ويكون ضرورياً للبلورات المثبتة باستخدام أعشوية زيت واقية، المركبات التي تنصهر دون حوالي 50°C وتلك التي تتغير بالحرارة. إن المركبات النشطة يمكنها الثبات فترة كافية للسماح بجمع البيانات. توجد هناك مميزات عامة: عند درجات حرارة منخفضة تختزل الحركة الحرارية، ومن ثم تُعزز شدات الانعكاسات عند زوايا براغ أعلى، مما يسمح بجمع بيانات حيود أفضل عند تحليل أعلى. إن اختزال الحركة الحرارية يقلل أيضاً تأثيرات الترحح للحد الأدنى التي تعطي أطوال روابط قصيرة غير حقيقية وبعض الأخطاء المنهجية الأخرى. مثال على هذا هو السهولة النسبية التي يمكن بها أن يتم نمذجة عدم الانتظام، بصفة خاصة الأنيونات

الكروية- الكاذبة الشائعة مثل BF_4^- ، PF_6^- ، ClO_4^- و SO_4^{2-} تكون عادة غير منتظمة بشكل رديء عند درجة حرارة الغرفة، لكن سواء أكانت منتظمة أو غير منتظمة من السهل كثيراً نمذجتها عند درجات حرارة منخفضة. إن درجة الحرارة المختارة فعلياً تكون عادة وسطاً بين الرغبة في درجة الحرارة الأدنى والخطر المتزايد من التجمد كلما اختزلت درجة الحرارة. وللعمل الروتيني على البلورات الجزيئية تكون درجات الحرارة في المدى 120-200K هي المثالية. تبدو تغيرات الطور مشكلة نادرة نسبياً، لكن قد يكون للتبريد تأثيرات عكسية على البلورات الرديئة الجودة، مظهراً انقسام الانعكاسات في المصفوفات الرديئة التوجه وفي الشكوك الكبيرة على بارامترات الخلية. يمكن في بعض الأحيان أن يُلْدَن الانقسام خارجاً بزيادة درجة الحرارة، على سبيل المثال من 150 إلى 220K. حتى في هذه الحالات غير المشجعة بشكل واضح يكون التحديد عند درجة حرارة منخفضة هو الأفضل غالباً من التحديد عند درجة حرارة الغرفة.

(٥، ٢، ٣) ظروف أخرى Other conditions

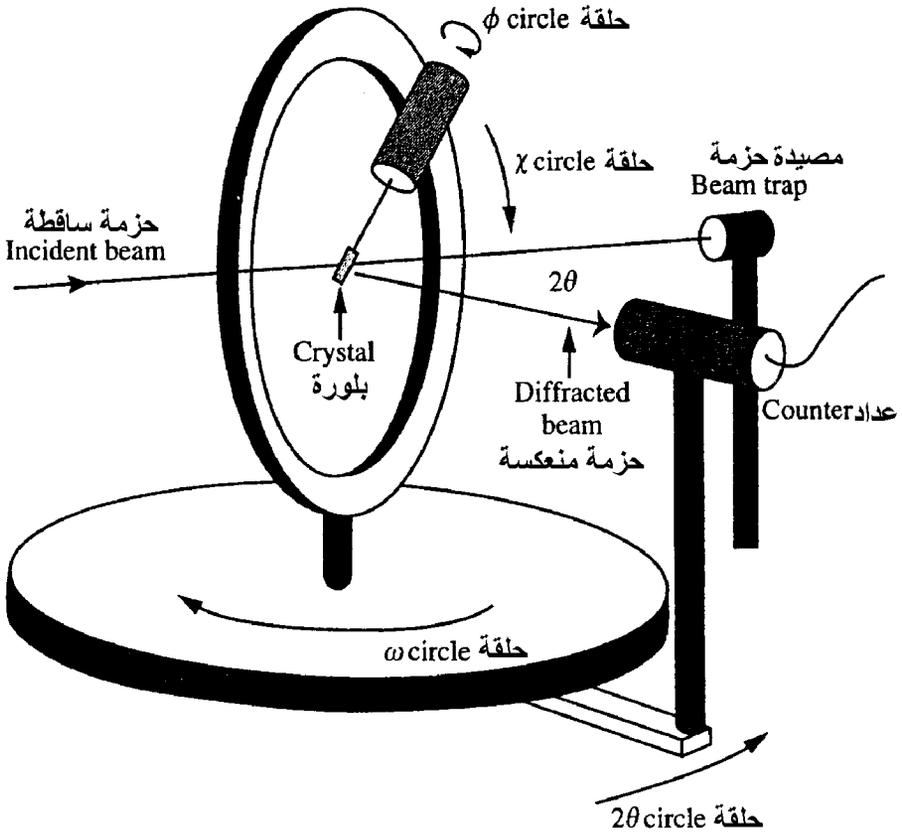
إن اعتبارات حجم البلورة، وطرق التثبيت، واختيار رأس مقياس الزوايا والتمركز الضوئي قد تم معالجتها سابقاً، لكن من الأهمية التركيز عليها مرة ثانية، حيث إنه يمكنها أن تؤثر بشكل خطير على ناتج التجربة. إن موجهة الأشعة المختارة يجب أن تسمح لكامل البلورة أن تكون منغمسة في حزمة الشعاع السيني، لكن لا ينبغي لنصف قطرها أن يكون مفرطاً فيه، حيث إن هذا يساهم في التشتت بواسطة الهواء. ناتجاً عنه مستويات خلفية متزايدة. يكون هذا أكثر خطورة مع إشعاع النحاس عنه مع إشعاع موليبدنوم.

Getting started البدء (٥, ٣)**Reflection searching البحث عن الانعكاس (٥, ٣, ١)**

من النادر حالياً لبلورة أن تكون مصورة فوتوغرافياً قبل أن توضع على جهاز قياس الحيود، حيث تأخذ مجموعة كاملة من الصور الفوتوغرافية مدة أطول من جمع البيانات. إنك سوف تبدأ عادة بدون أي معلومة مثل نظام البلورة أو أبعاد خلية وحدة التركيب ويكون الحرص مطلوباً للتأكد من أن هذه قد حُددت بشكل صحيح. هناك طريقتان أساسيتان لتحديد موضع الانعكاسات المطلوبة لكي نحدد توجه المصفوفة الابتدائي وخلية وحدة التركيب على جهاز قياس الحيود الرباعي الحلقات، التصميم الأساس له موضح تخطيطياً في الشكل رقم (٥, ١).

الأولى من هاتين الطريقتين تكون حتمياً طريقة بحث عمياء: يُدار برنامج الحاسوب لضبط جهاز قياس الحيود عادة الحلقات الثلاث 2θ ، ω و χ (أو 2θ ، ω و k) لقيم متولدة عشوائياً، من ثم تُحرك ϕ خلال مدى، عادة من 180° أو 360° . لو رُصد حيود فإما أن يتمركز في الحال أو يُخزن موضعه بحيث يكون هو وأي انعكاسات أخرى مرصودة يمكنها أن تتمركز بنهاية مسح ϕ . هناك متغيران على هذه الطريقة، الأولى حيث يُؤخذ بحث منهجي خطوة بخطوة، والأخرى حيث ينفذ كل مسح من ϕ على مواضع زوايا عشوائية جديدة. إن الأخير يكون مفضلاً حيث إنه يعطي مدى زاوياً أوسع من انعكاسات متمركزة وقد ينتج عنه مشكلات أقل أثناء تحديد الخلية. لو أن الأولى هي فقط المنفذة على جهاز قياس الحيود، ربما يكون عليك أن تتدخل لكي تتأكد من أن قائمة الانعكاسات المركزية تمثل مدى واسعاً من القيم في χ (أو k). تُضبط طريقة البحث بعدة بارامترات، تشمل تلك معدلات زاوية محددة، معدل التدرج ϕ ونسبة القمة المطلوبة إلى الخلفية. كما ذكر سابقاً فإن مدى واسع من قيم ϕ و χ (أو k) يكون مطلوباً. إن مدى 2θ (أي $10-20^\circ$ لإشعاع الموليبدنوم، $20-40^\circ$ لإشعاع النحاس)، معدل

التدرج ϕ ($1-2^\circ \text{ s}^{-1}$) ونسبة القمة المطلوبة إلى الخلفية (3.0) قد يكون من الواجب اختزالها للبلورات ضعيفة الإحادة. في هذه الظروف تصبح طريقة البحث العمياء أقل تأثيراً وينبغي دراسة طرق الصور الفوتوغرافية. على النقيض، لو كان لديك بلورة قوية الإحادة حيث تتوقع محاور خلية قصيرة فبإمكانك أن تزيد مدى 2 θ .



الشكل رقم (٥, ١). رسم تخطيطي للسمات الرئيسة لجهاز قياس الحيود الرباعي الحلقة Eulerian

تكون الطريقة البديلة تصويراً فوتوغرافياً وتشمل عمل تصوير فوتوغرافي دوراني أو تذبذبي باستخدام فيلم ثابت. يتضمن فيلم بولاريد تعرضاً أقصر (وخاصة) أزمنة المعالجة ويكون أكثر ملاءمة عن فيلم الشعاع السيني المعتاد. عندما يكون الفيلم جاهزاً تقاس مواضع أي انعكاسات ويتم إدخالها في برنامج التحكم في جهاز قياس الحيود، الذي بإمكانه أن يقيس كل زوايا الضبط بمعزل عن ϕ . من ثم سوف يحدد بسرعة بحث على ϕ موضع كل انعكاس. تكون مسافة البلورة - إلى - الفيلم المضبوطة المطلوبة لحساب الزوايا ولا بد لها أن تكون معروفة بشكل مباشر أو بقياس علامات موثوق بها صنعت على الفيلم بتعريضات قصيرة جداً باستخدام حزمة مخففة مباشرة.

هناك مزايا لكلا الطريقتين بالإمكان ترك طريقة البحث العشوائي أو المنهجي تعمل بدون تدخل وفي خلال ساعة يكون لديك انعكاسات متولدة كافية للتصنيف. طريقة التصوير الفوتوغرافي تكون أكثر تكثيفاً للجهد، لكن أسرع، خاصة مع بلورات رديئة، خلايا وحدة تركيب صغيرة أو إشعاع النحاس. يمكن لعينات غير محيطة وبلورات مضاعفة أن يتم التعرف عليها حالما يكون الفيلم جاهزاً (خلال ١٠ دقائق بواسطة شريط تسجيل بولارويد). بشكل قاطع، تقدير جودة البلورة (والقرار حول التعامل معها) يمكن عمله عند مرحلة مبكرة جداً. قد يكون بالإمكان استخدام توليف من هاتين الطريقتين لتجميع قائمة من انعكاسات مركزية للتصنيف.

بمجرد أن يتم تحديد مواضع الانعكاسات، بأية طريقة كانت، لا بد لها أن تتمركز. يشمل هذا ضبط مواضع الحلقات بحيث تمر الحزمة المحادة عند شدتها العظمى داخل مركز الكاشف. أثناء هذه الطريقة تبقى ϕ عادة ثابتة ويحرك مسح ω البلورة خلال موضع براغ، معطياً قيمة عظمى حادة نسبياً؛ على العكس يؤثر مسح 2θ و χ بشكل هزيل على موضع براغ ومن ثم يعطي قيمة عظمى عريضة نسبياً. إن الحد الأدنى على اتساع مظاهر الانعكاس الجانبية يتم وضعه بواسطة المميزات الضوئية لجهاز قياس

الحيود للشعاع السيني (تباعدا الحزمة) لكن هذا الاتساع سوف يتزايد بشكل ملحوظ للبلورات الأردأ بانتشار فسيفسائي كبير. يتغير عتاد الحاسوب (نصف إغلاق - شقوق قطرية) أو برجة تشغيل الحاسوب (تمرکز تكراري أو مرور أحادي)، لكن يجب أخذ بعض النقاط في الاعتبار. أولاً، لو أن الإغلاقات نصف الأوتوماتيكية أو الشقوق تكون غير منضبطة بشكل صحيح (انظر التالي) عندها فإن تمرکز الانعكاس يكون على الأفضل غير فعال وعلى الأسوأ ينتج قيمة غير حقيقية للزوايا الممركة. ثانياً: لو أن برنامج الحاسوب لا يمرکز الانعكاسات بشكل تكراري (حتى تنتج التمرکزات المتتالية زوايا في ترتيب منتظم) فقد تجد أنه يجب عليك عمل هذا يدوياً قبل أن تحرز تصنيفاً ناجحاً وحقيقياً. ثالثاً: تأكد من أن أي إعداد (ضبط) لبرامج الحاسوب مثل تلك لقطر موجّه الأشعة أو فتحة الشق تلائم الإعدادات في عتاد الحاسوب. قد يكون هناك مجموعة من البارامترات التي تحكم تمرکز انعكاس، على سبيل المثال التوافق المطلوب بين حلقات التمرکز المتتالية، إنه مضيعة للوقت أن يطلب توافق خلال 0.01° حيث تكون الانعكاسات عريضة جداً أو رديئة المظهر، لكن قد يعني المتطلب غير الدقيق جداً أن الانعكاسات ليست متمركة جيداً كما يجب أن تكون، مما ينتج عنه مصفوفة توجه خاطئة. قد يكون من الممكن أن نحدد فترات التحدر على المحاور المختلفة أثناء التمرکز، لكن عادة ما يضبط التمرکز الروتيني تلك بشكل ملائم. لو أن التمرکز فشل لسبب غير واضح فإنه من الأهمية اختبار أن هذه لا يتم افتراضها كقيم سخيفة (مثل $0.00^\circ = \Delta 2\theta$ أو $10.00^\circ = \Delta \chi$). لو تحركت حلقة χ (أو k) على نطاق واسع أثناء التمرکز فقد يشير هذا إلى انعكاسات محززة؛ لو أنك لم تأخذ بالفعل صورة فوتوغرافية، ينبغي عليك عمل هذا. ما لم تعرف خلية وحدة التركيب بالفعل، ينبغي عليك أن تجمع قائمة من ١٢ - ١٥ انعكاساً على الأقل قبل التصنيف (انظر أيضاً التالي).

(٢, ٣, ٥) تصنيف، مصفوفة التوجه وتحديد الخلية

Indexing, orientation matrix and cell determination

إن رياضيات التصنيف قد تم تغطيتها بالفعل في الفصل الرابع، وتطبق بصفة أساسية لكل أنواع أجهزة قياس الحيود. إن الهدف هو إيجاد الخلية والمصفوفة الأبسط التي تسمح للمعاملات المتكاملة أن تصنف لكل الانعكاسات. إن هدف هذا المقطع هو تغطية التوقعات العملية شاملة الإستراتيجيات الممكنة في حالات فشل المحاولة الأولى.

قبل أن يبدأ التصنيف الروتيني، ينبغي عليك تصنيف البارامترات: تضع هذه حدوداً على البارامترات التي يمكن أن تصنف، على أطوال محاور الخلية الأولية الأصلية وعلى التفاوت المسموح للأدلة (إلى أي مدى يكون مسموحاً لها أن تحيد عن القيم الكاملة). جزءاً من هدفها الأولي هو أن تقلل زمن الحاسوب اللازم للتصنيف واستبعاد الخلايا الكبيرة بشكل سخيف، لكن يكون الأول غير مرغوب فيه نسبة إلى أجهزة الحاسوب الحديثة ومن الصعب للأخير أن يتم التحكم فيه إلا إذا كنت على علم بالخلية مسبقاً. قد تكون فكرة جيدة أن تبدأ بالحدود الدنيا والقصى على محاور الخلية من 3\AA و 50\AA على التوالي، ومعاملات بارتفاع 15 أو 20 (مفترضاً أنك قد استخدمت حدود 20 المقترحة آنفاً). لو فشل التصنيف، فإن الشيء الأول للمحاولة هو زيادة الحدود على المعاملات والأطوال المحورية.

لو أن التصنيف غير ناجح، فإنك تكون في حاجة إلى فحص قائمة الانعكاس. هل هناك أي انعكاسات تكون ضعيفة جداً أو قوية جداً أو لها اتساعات مسح شاذة؟ لو أن هناك عدداً صغيراً من انعكاسات ضعيفة، استبعدها وحاول مرة ثانية. إذا كان التصنيف ناجحاً، فسوف تجد أنه بالإمكان لاحقاً تصنيف هذه. إذا كان لا، تذكر أن أي خلية قد تفضل في حسابها لأكثر من انعكاس أو انعكاسين ضعيفين، فينبغي أن تعالج بحرص شديد. من الواضح، لو فشل انعكاس قوي في التصنيف، من ثم فإن الاحتمال الغالب أن تكون الخلية غير صالحة إلا إذا كانت البلورة متوعمة. يعتمد هذا المدخل على

امتلاك انعكاسات ممرزة كافية بحيث يتبقى عدد كافٍ للتصنيف بعد استبعاد أي واحد مشكوك فيه. كن حريصاً من البلورات التي تعطي انعكاسات تتوافق زواياها بشكل متقارب: قد يشير هذا إلى أن البلورة تملك أكثر من مركب.

لو مازال لديك مشاكل ولم يتم أخذ صورة فوتوغرافية، قد يكون هذا الآن ملائماً في حالة كون البلورة متعددة بشكل ظاهر. إن هذا قد يكون أكثر تأثيراً عن محاولة التعامل مع أي قائمة انعكاسات يصعب معالجتها. (من الممكن أن نحصل على مصفوفة إما يدوياً أو بمساعدة برامج حاسوب وجمع بيانات على بلورات منقسمة أو متوامة، لكن هذا يكون جديراً بالدراسة فقط إذا لم توجد بلورات أفضل). إذا لم تكن هناك مشكلة واضحة، فينبغي أن تستبعد احتمالية أن البلورة قد تحركت أثناء عملية البحث، معطياً بذلك قائمة من مواضع انعكاس متضاربة. لعمل هذا، أعد ببساطة تركز الانعكاس الأول؛ لو تحرك، تكون للبلورة نفس الشيء ويكون هناك تبديل صغير، لكن لإعادة تثبيتها بإحكام، استبعد الانعكاسات الموجودة بالفعل، وأبدأ البحث من جديد. لو تشككت في خطأ الجهاز، ينبغي أن تختبر أصفار الحلقة وأعد تركز قائمة الانعكاسات قبل أن تبدأ ثانية في التصنيف. لو أن ذلك الخطأ قد حدث فإنه ربما كان غير مقصود أو عشوائياً ولن يتكرر مرة ثانية بنفس الكيفية.

حتى لو أن التصنيف قد يبدو ناجحاً ينبغي أن تكون حذراً من خلايا كبيرة (غالباً ثلاثية الميل) غير متوقعة مع شكوك كبيرة على أبعاد خلاياها. لو سُمح للخلية أن تكون كبيرة بدرجة كافية، سوف يكون بالإمكان أن تستضيف (تقريباً) في الغالب أي قائمة من انعكاسات. يوجد أيضاً خطر من اختيار الخلية الخطأ لو أن الانعكاسات المستخدمة كانت قليلة جداً في العدد (انظر السابق) أو تمثل بعض مجموعة جزئية. إن سبب حدوث هذا في الغالب هو وجود ذرات ثقيلة مشاركة فقط ببعض البيانات. على سبيل المثال تشارك ذرة بلاتين على مركز انقلاب في $P2_1/c$ فقط للانعكاسات التي لها $k + l$

زوجي. إن هذه البيانات سوف تكون أقوى من الأخرى ومن ثم يكون من السهل تحديد موضعها ولو تم تحديد عدد غير كاف من انعكاسات لها $k + l$ فردي، سوف تصنف نوع الشبكية بطريقة خاطئة على أنها A بدلاً من P. بالمثل لو أن التصنيف اشتمل فقط على انعكاسات ذات h زوجية فإن محور a سوف يكون نصف قيمة الطول الحقيقية ونصف حزمة البيانات لن يتم تجميعها.

لو أن التصنيف يبدو ناجحاً، لكن انعكاساً أو أكثر له معاملات عند قيم معينة أو بالقرب منها مثل $\frac{1}{2}$ أو $\frac{1}{3}$ ، قد يشير هذا إلى أن الخلية تكون صغيرة جداً في هذا الاتجاه وينبغي أن تزيد بعامل مرتين أو ثلاثة على التوالي. لو قررت عمل هذا يجب عليك التأكد تماماً من أن هذا سيكون مجدياً وإلا سوف تنفق وقتاً كبيراً في قياس لا شيء. لو تزيد طول محور خلية بعامل N ، تأكد من أنه توجد شدات ملحوظة لتناسب مقبول لانعكاسات مع المعاملات المقابلة التي لا تكون مضاعفة بـ N . كطريقة بديلة وربما تكون الطريقة الأكثر أمناً هي البحث عن تمرکز بضع انعكاسات أكثر: لو أن الخلية الحقيقية تكون أكبر من الأولى الموجودة فإن إعادة التصنيف ينبغي أن يتحصل عليها بدون الحاجة إلى ضبط الخلية يدوياً.

(٥, ٣, ٣) إيجاد الخلية الصحيحة Finding the correct cell

حالما توجد الخلية الأولية الأصلية، تكون الخطوة التالية هي تأسيس شبكية Bravais الصحيحة (نظام بلوري + نوع الشبكية). يتم فعل هذا على اعتبارات مقاسية فقط: على سبيل المثال، سوف تعرف خلية وحدة التركيب المحولة التي لها $a \neq b$ ، $c \neq 90^\circ$ ، $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ، $\beta \neq 90^\circ$ (ضمن حدود الشكوك القياسية التقريبية المحتملة إلى حد ما على هذه البارامترات) سوف تعرف على أنها أحادية الميل. يمكن للتماثل المقاسي أن يكون أعلى من تماثل (حيود) لاوي، ولهذا يكون من الضروري اختبار أن الانعكاسات

التي تكون متكافئة تحت زمرة لاوي المختارة تملك فعلياً شدات ماثلة. لبلورة أحادية الميل ينبغي للانعكاسات hkl ، $h\bar{k}l$ ، $\bar{h}kl$ و $\bar{h}\bar{k}l$ أن تكون بنفس الشدة. إن هذه المقارنة تكون أكثر صعوبة حين يوجد امتصاص قوي، لكن عادة ما يكون بالإمكان عمل قرار واضح. لو فشل الكل، خذ التماثل الأدنى لجمع البيانات. إذا كنت على خطأ سوف تحصل على بيانات متكافئة للدمج، لكن إذا اخترت بطريقة غير صحيحة التماثل الأعلى فقد يكون لديك فقط نصف البيانات التي تحتاجها. الحالة الشائعة هي التمييز بين النظامين البلوريين أحادي الميل ومتعامد الأضلاع، بسبب أنه من الناحية المقاسية هذان يختلفان في أن الأخير له $\beta = 90^\circ$ بينما الأول يمكن لـ β أن تأخذ أي قيمة بما فيها الزاوية 90° ضمن حدود الشك القياسي. يختلف هذين النظامين في تماثل الحيود الخاص بهما في أنه بالنسبة إلى حالة متعامد الأضلاع كل التبادلات لـ h ، k ، l تعطي انعكاسات متكافئة ويمكن لشدهما أن تقاس وتقرن. تنشأ صعوبات أكثر مع أنظمة بلورية بتماثل أعلى حيث لا يوجد تقابل واحد إلى واحد بين نظام بلوري وزمرة لاوي؛ على سبيل المثال، قد تملك البلورة الرباعية تماثل لاوي إما $4/m$ أو $4/mmm$ ، لكن الحل يكون نفسه: قس عدداً من حزم الانعكاسات التي ينبغي أن تكون لها نفس الشدة تحت كل زمرة لاوي وانظر أئتوافق أم لا. مرة ثانية، لو هناك أي شك، اجمع بيانات في تماثل زمرة لاوي الأدنى.

قد يظل هناك شك فيما إذا كانت وحدة خلية التركيب صحيحة أم لا، وهناك مدخلان لاختبار هذا. الأول هو تسجيل صورة فوتوغرافية للمحاور. تؤخذ كل من هذه في مجال تذبذب محدود حول محور الخلية أو اتجاه آخر، لتوضيح معلومات التماثل والطول المحوري. الثاني هو ضرب كل المحاور الثلاث بعامل معين (مثل N) ومن ثم إنحاز حزمة بيانات عالية السرعة لرؤية أي من الانعكاسات ذات معامل لا يكون مضاعفاً لـ

N لها شدة ملحوظة؛ إذا كانت لا، يمكن من ثم للخلية الأصلية (بمعنى بدون محاور مضاعفة) أن تستخدم بثقة أكثر. لو توفر برنامج اختبار تماثل إضافي استخدمه.

عند هذه المرحلة تكون بعض اختبارات خارجية أخرى فكرة جيدة. على سبيل المثال، ربما تكون هناك نقطة صغيرة في المتابعة لو أن خلية وحدة التركيب قد تم تسجيلها سابقاً؛ إما في المسح الأدبي أو داخل القسم الخاص بك. لاستبعاد الإمكانية الأولى يجب الرجوع إلى ملف معلومات بيانات البلورة Crystal Data Information File (CDIF). يحتوي هذا معلومات عن حوالي 240000 من وحدات خلية تركيب مسجلة. إنه يكون متاحاً للباحثين الأكاديميين من UK عبر خدمة قاعدة المعلومات الكيميائية Chemical Data Service. معمل دارسبوري CLRC Daresbury (e-mail: uig@dl.ac.uk) ويمكن تطبيق ترتيبات مشاهدة في بلاد أخرى. كبديل، يمكن أن تُزود كجزء من نظام برنامج حاسوبك لجهاز قياس الحيود؛ إن كان كذلك، تأكد من حصولك على تحديثات منتظمة وحديثة. للحماية من التكرار في التحديدات للمعالجة الرئيسة، ينبغي أن تحتفظ بقاعدة البيانات لخلايا وحدة التركيب الخاصة بك. إن التوافق الإيجابي عند هذه المرحلة يكون مثبطاً للهمة قليلاً، ولكن سوف تكون قد استثمرت فقط ساعة واحدة أو اثنتين. إن لم يتم الكشف عنها حتى بعد جمع بيانات وتحليل تركيب، فإن مثل هذا الازدواج قد يُضيع بسهولة أياماً عديدة.

اختبار آخر مفيد هو ما إذا كان حجم الخلية متوافقاً مع الصيغة الجزيئية للمركب المتوقع، بالسماح 18\AA^3 لكل ذرة غير هيدروجينية. إن هذه القيمة صحيحة بشكل مدهش المدى واسع من المركبات، عضوية، عضوية- معدنية وتناسقية، رغم أن بضع تعديلات قد يكون مطلوباً لحالات خاصة (مثل 14\AA^3 لبعض المركبات الأروماتية عالية التكثف، 22\AA^3 لمركبات عضوية- سيلكونية). لا ينبغي أن تطبق للمركبات غير العضوية

الخالصة. قد يشير التعارض الملحوظ إلى أن الخلية تكون خطأ، كون المركب ليس كما هو متوقع، أو أن جزيئات مذيب تكون موجودة. إن عدد الجزيئات الموجودة في خلية وحدة التركيب يحدرك أنه لو أن الصيغة الجزيئية المقترحة تكون صحيحة، فلا بد من وجود عدم انتظام disorder.

(٥, ٣, ٤) الحصول على مصفوفة توجه جيدة Obtaining a good orientation matrix

إن الخلية والمصفوفة الأولى، خاصة لو تحددت على جهاز قياس حيود رباعي الحلقات باستخدام انعكاسات بزواوية منخفضة من دوران الصورة الفوتوغرافية، لن تكون دقيقة بالدرجة الكافية لجمع بيانات. إن انعكاسات بزوايا براغ أعلى تكون مطلوبة بحيث يتم تقليل الأخطاء النسبية في زوايا الضبط. إن قيم 20 بجوالي 30° لإشعاع الموليدنوم و50° لإشعاع النحاس تكون مرتفعة بشكل كافٍ لكي تعطي تحليلاً جيداً بدون حدوث مشاكل بسبب انقسام لثنائية $\alpha_1 - \alpha_2$ ، رغم أن بعض الأجهزة يمكنها التغلب على هذا. إن تضارؤ الشدة عند زوايا أعلى يمكن أن تكون مشكلة مع البلورات الضعيفة الحيود، وقد يكون من الضروري توفر بعض من التسوية بتقليل المدى باختزال المدى 20. إن قياسات أعلى قيمة أو جمع سريع للبيانات داخل النطاق المختار ينبغي أن يطابق بدرجة كافية انعكاسات شديدة القوة التي منها يتم اختيار رقم مناسب، ربما بين 12 و25. هذه القائمة يمكن أن تصنف بعدة طرق: (i) تكون كل الحيودات مستقلة وتنتمي إلى مجموعة أو مجموعات منفردة من البيانات لتجمع؛ (ii) يختار عدد صغير من الانعكاسات ومكافئات التماثل لها؛ (iii) يتم اختيار العدد المطلوب من الانعكاسات من مجال كامل من البيانات. كل من هذه يكون لها مميزاتها وعيوبها. ينبغي اختبار الانعكاسات بـ $\sum |h|/a \approx \sum |k|/b \approx \sum |l|/c$ بحيث تكون دقة المصفوفة (وبارامترات الخلية المشتقة) متماثلة بقدر الإمكان في جميع الاتجاهات، يكون هذا مهماً بصفة خاصة في (ii) السابق. عند هذه المرحلة من المحتمل أن يكون هذا هو الزمن الملائم لإعداد

بارامترات عتاد وبرنامج الحاسوب لفتحات الشق للقيم التي ستستعمل في جمع البيانات. بمجرد أن يتم تمرکز القائمة، ربما باستعمال محاولات يدوية، ينبغي للتنقيح أن يعطي مصفوفة توجه ملاءمة لجمع البيانات. لو أن المصفوفة تكون مختلفة بشكل ملحوظ أو محددة جيداً، يوصى بإعادة اختبار خلية وحدة التركيب والتماثل.

(٥, ٣, ٥) الحصول على أفضل أبعاد خلية وحدة تركيب

Obtaining the best unit cell dimensions

إن خلية وحدة التركيب المتحصل عليها من تنقيح مصفوفة التوجه ليست هي الأفضل لكي تستخدم في تحليل التركيب والتسجيل النهائي للنتائج. إنما تعتمد على عدد محدود من الانعكاسات المركزية، تُنقح الخلية بدون قيود تماثل (تعامل فعلياً على أنها ثلاثية الميل بغض النظر عن النظام البلوري الحقيقي)، وتكون عرضة لأخطاء منهجية في المواقع الزاوية ناتجة من أخطاء صفرية لجهاز قياس الحيود وتمرکز بلورة خاطيء. إن بارامترات الخلية تكون محددة بشكل أفضل بعد جمع البيانات، بتماثل مقيد التنقيح معتمداً على قيم 20 فقط، تكون هذه مشتقة بقياسات على كلا جانبي حزمة الشعاع السيني ($2\theta = \omega_+ - \omega_-$) على عدد أعلى جداً من انعكاسات مختارة من حزمة البيانات الكاملة. عند الشكوك الأدنى جداً على خلية وحدة التركيب ينبغي للبارامترات أن تكون منخفضة بدرجة كافية بحيث لا تعمل إسهاماً ملحوظاً للشكوك في البارامترات الجزئية المشتقة من تنقيح التركيب.

(٥, ٤) إعداد لجمع بيانات Preparing for data collection

(٥, ٤, ١) المقدمة Introduction

بمجرد البدء، يكون جمع البيانات عملية تامة أوتوماتيكية، وعليه فإنه يكون من المهم بشكل خاص أن تكون البارامترات المتحكمة فيها معدة بشكل مثالي قبل البداية. إن حصولك على بارامترات خطأً يمكن أن ينتج عن أي شيء من استعمال غير مفيد

لوقت الجهاز إلى حزمة بيانات عديمة الفائدة تماماً. إن هدف التجربة هو قياس بيانات الشدة إلى أقصى درجة ممكنة من الدقة في وقت قياسي، مع تجنب الأخطاء التي قد تقلل من جودة حزمة البيانات. تكون القيود الأكثر وضوحاً مفروضة بنوعية البلورات المتاحة (الحجم، الشكل، قوة الإحادة، صور الانعكاس الجانبي، تناقص الشدة بتزايد θ ، الثباتية) لكن لا بد أيضاً من اعتبار (دراسة) جهاز قياس الحيود (أن يعول عليه بصفة عامة، الإعادة بنتائج متطابقة لمواضع الحلقة، وثباتية شدة أنبوبة الشعاع السيني، وضبط وثبات عداده والمكونات الإلكترونية ذات العلاقة، والقيود الميكانيكية على مواضع الحلقة وملاءمة وقدرة التحكم لبرنامج الحاسوب). أخيراً، يجب على المستخدم أن يأخذ قرارات معينة مثل الزمن المخصص لكل انعكاس (ومن ثم لعملية الجمع بكاملها)، كيف وزّع هذا بين انعكاسات من شدات مختلفة، نوع واتساع المسح المستخدم، والتردد الذي به تختبر الانعكاسات وتجري إعادة التوجه. سوف يكون لهدف تجربة معينة تأثير على بعض من هذه القرارات.

(٢, ٤, ٥) بارامترات Parameters

١- نوع واتساع المسح Scan type and width

يشمل مسح الانعكاس عادة تحريك البلورة (ω) مع بعض الحركة المحتملة للكاشف (2 θ). يخفض مسح ω النقي (لا حركة للكاشف) التلاحم بين انعكاسات متجاورة وينصح به حيث توجد محاور خلية طويلة أو صور انعكاس جانبية عريضة وبصفة خاصة عند استخدام إشعاع موليبدينوم. يكون مسح $\omega/2\theta$ (يتحرك الكاشف بضعف المعدل الزاوي للبلورة) ضرورياً لتسجيل انعكاسات عندما يكون الانتشار الفسيفسائي منخفضاً جداً. بصفة عامة، يكون مسح ω/θ (يتحرك الكاشف والبلورة بنفس المعدل) غالباً يوجد حل وسط يسمح على بعض أجهزة قياس الحيود بجمع بيانات

أسرع من مسحات 0/20. لهذا لا بد أن يختار نوع المسح ليلائم البلورة التي تدرس. قد يكون اتساع المسح يصعب القرار، وأكثر من ذلك لو أن اتساع الصورة الجانبية يتغير مع توجه البلورة، لا تكون القمم في مركز المسح أو أن البلورة تتحرك أثناء جمع البيانات. ضبط المسح العريض جداً سوف يهدر وقت جهاز قياس الحيود، لكن المسح الضيق جداً يكون أسوأ، لأنه سوف يتر انعكاسات ويدخل أخطاء منهجية في بياناتك. أينما يتغير اتساع الصورة الجانبية بشكل ملحوظ مع توجه البلورة يكون التحكم في برنامج الحاسوب الذي يسمح بهذا ذا قيمة بصفة خاصة، حيث يُحسب اتساع مسح ملائم لهذا ويطبق لكل انعكاس.

٢- فتحة الكاشف Detector aperture

ينبغي لهذه أن تكون ضيقة بدرجة كافية لكي تختزل إشعاع الخلفية ومن ثم تزيد الدقة، لكن باتساع كافٍ لكي نتجنب بتر الانعكاسات، التي ستدخل أخطاء منهجية. وبما أن هناك علاقة بقطر موجه الأشعة، ونوع المسح، واتساع المسح، فينبغي للفتحة أن تضبط باستخدام نفس الظروف كما سوف يكون ملائماً أثناء جمع البيانات. يمكن أن تختزل الفتحة تدريجياً ويتم مسح عدد صغير من انعكاسات نموذجية للتأكد من أن الانعكاسات لن يتم بترها.

٣- سرعة الجمع Collection speed

سوف تعتمد السرعة التي يمكن بها أن تجمع بيانات الحيود بأمان على شدة مصدر للشعاع السيني (سنكروترون) << قطب موجب دوار >> أنبوبة مغلقة، لكن لتشكيل معين فإنه سوف يتحدد بنوعية الحيود للبلورة تحت الدراسة. توجد هناك نقطة صغيرة عند جمع البيانات بسرعة شديدة هي أن معظم بياناتك تكون ضعيفة. على العكس فإن جمع البيانات المستغرق كثيراً للوقت يكون مبدداً. لو أنك عزمت على أن تحل التركيب بالطرق المباشرة، فينبغي نصف البيانات بين 1.1 و 1.2 Å على الأقل أن تكون ملحوظة.

إن هذا يقابل بالتقريب نطاقات 20 من 34-38° لإشعاع الموليبدوم و 80-90° لإشعاع النحاس وجمع بيانات قصير في الغلاف المناسب ينبغي أن يخبرك فيما إذا كان اختيارك للسرعة يكون صحيحاً تقريباً. معدلات جمع مختلفة قد تكون صحيحة لأغلفة 20 مختلفة.

٤- انعكاسات ضعيفة Weak reflections

تكون هذه لا قليلة الأهمية ولا عديمة المنفعة، ويمكن أن تكون قيمة في حل وتنقيح التراكيب، المشكلة هي كيف تُبأشر قياساتها. إحدى الطرق تستخدم "مسحات مسبقة" يتم فيها مسح كل انعكاس بشكل سريع نسبياً، قبل تنفيذ المحاولة بمقارنة النسبة $I/\sigma(I)$ الناتجة بالعتبات الأعلى والأدنى المضبوطة مسبقاً. الانعكاس الذي يتعدى العتبة الأعلى يمكن اعتباره قوياً ويكون القياس مقبولاً، الانعكاس الذي لا يصل إلى العتبة الأدنى يكون ضعيفاً ولا تعمل قياسات أكثر؛ تلك التي بين العتبتين تسمح للوقت الإضافي المقدر في محاولة للوصول إلى العتبة الأعلى، تخضع لتحديد زمني محدد لكل انعكاس. يكون لهذه الطريقة ميزة المرونة، لكن إعادة ضبط الحلقات وإعادة مسح الانعكاسات التي يجب أن تقاس مرتين سوف تختزل الكفاءة. إن اختيار أزمنة العد وبارامترات العتبات المتنوعة يتطلب بعض المهارة والحذر. العيب الأساسي هو أن الانعكاسات الضعيفة يمكن أن تقدر بشكل رديء جداً. الطريقة البديلة تكون أكثر تطابقاً مع طرق حديثة مباشرة وبتنقيح ضد كل البيانات هي أن تستهلك نفس الوقت تقريباً (أكثر أو أقل) لقياس كل انعكاس. مع برنامج الحاسوب الأكثر تحكماً يتطلب هذا ضبط أزمنة العد لكل انعكاس (أو خطوة مسح) وأن تكون العتبات $I/\sigma(I)$ الأعلى والأدنى هي نفسها. رغم أن هذه الطريقة أبسط في الإعداد حيث إن زمن العد فقط هو المهم فإنها تفتقر إلى الأمان الخالص في طريقة الزمن الثلاثي triage، حيث يعمل برنامج الحاسوب لجهاز قياس الانعكاسات قرارات حول أي انعكاسات سيعاد مسحها. الميزة هي اشتغالها على عدم الحاجة لإعادة ضبط أو إعادة مسح ويكون التجميع أكثر فاعلية. إن عمليات

توافق المظهر الجانبي أو تحليل المظهر الجانبي الروتينية ينبغي أن تستخدم حينما تكون متاحة حيث إنها سوف تعزز دقة الانعكاسات الضعيفة، لكنها قد لا تكون غير قادرة أن يعول عليها لو أظهرت صور الانعكاسات الجانبية انقساماً خطيراً، وينبغي أن يتم تجنبها في مثل تلك الحالات.

٥- معايير الشدة: اختبار وإعادة توجيه

Intensity standards: checking and reorientation

تلعب الانعكاسات القياسية دوراً حيوياً أثناء جمع البيانات في مراقبة البلورة للتحرك أو الانحلال. لا بد أن تكون موزعة بشكل جيد في الحيز المعكوس، معطية قوة للشدة المتوسطة، ولها قيم 20 وسطية. رغم أن الانعكاسات ينبغي أن تكون شديدة لكي تحرز قيم $I/\sigma(I)$ أعلاه، تجنب انعكاسات قوية عند زوايا منخفضة، حيث إن هذه غالباً ما تتغير بسبب زيادة الإشعاع المحث في الانتشار الفسيفسائي. ينبغي أن تستعمل ثلاث انعكاسات على الأقل: ينبغي أن تكون هذه متعامدة بالنسبة إلى بعضها تقريباً (الانعكاسات المحورية قد تكون مفيدة) لكي تكون حساسة لتحرك البلورة في كل الاتجاهات. سوف يعتمد التردد الذي به تضبط المعايير على التجربة، لكن يكون من المعقول أن تفعل هذا مرة كل ساعتين على الأقل للقياسات المحيطة، وكل أربع ساعات في العمل عند درجة حرارة منخفضة. لو أن أيًا من المعايير قد انخفضت في الشدة أو تحركت (بأكثر من مجموعة الحدود) أو أن زمن الضبط قد مضى (أو قد تم عمل إعادة قياسات عدد من المعايير المحددة سابقاً)، سوف يعاد توجيه البلورة بإعادة تمرير قائمة من انعكاسات. هذه المقادير المتغيرة (أي 10% انخفاض في الشدة أو إزاحة 15% عن اتساع المسح) تحتاج إلى إعادة حياتها للحالة الخاصة. تذكر أن إعادة التوجيه قد يستغرق وقتاً كبيراً لو استخدمت قائمة طويلة، ويشتمل إدارة مكثفة للحلقات التي قد يفاقم من حركة البلورة. ينبغي أن يحدث إعادة التمرير مرتين أو ثلاث في ٢٤ ساعة إلا

إذا كانت هناك مشكلة كبيرة مع حركة البلورة. لو أن بلورتك تعاني انحلالاً، تقدم القياسات المعيارية أساساً لتطبيق تصحيح.

٦- اختيار أي الانعكاسات للقياس

Choosing which reflections to measure

يعتمد الزمن اللازم لجمع البيانات بشدة على حد 2θ الأعلى. يتناسب عدد الانعكاسات التي ستجمع مع $\sin^3\theta$: إن تجميع حزمة بيانات عند $60^\circ = 2\theta_{\max}$ سوف يعطي أكثر من الضعف عن الانعكاسات عند $45^\circ = 2\theta_{\max}$. من الجدير ملاحظة الحد الأدنى من الحدود العليا على 2θ المزكاة — Acta Crystallographica (50° Mo، Cu 134° ، كلاهما يكافئ لمسافة فصل 0.84\AA). تكون هذه الحدود إرشادات جيدة، لكن لا تُحدث إحادة كل البلورات عند هذه الحدود وليست هناك إشارة لمحاولة أن تجمع بيانات مفيدة حيث تقل كثافة الانعكاس فعلياً إلى الصفر. غالباً ما تُحدث المركبات التي تحتوي على ذرات ثقيلة إحادة جيدة لزوايا عالية، لكن سيكون مضيقاً كبيرة للوقت ضبط قيمة عالية جداً $2\theta_{\max}$ ، تكون بيانات زاوية عالية سائدة حصرياً في الغالب بإسهامات من الذرات الثقيلة وسوف لا تساعد مع المهمة الأكثر صعوبة في تحديد مواقع الذرات الأخف بدقة. تكون بيانات زوايا عالية ذات قيمة أكبر في حالات الانتشار غير السوي (مثل تأسيس تشكيل مطلق)، حيث إنه مختلف عن التشتت العادي الذي يقل مع تزايد θ ، تكون $\Delta f''$ غير معتمدة على θ .

مالم يكن برنامج التحكم محتفظاً بالمعلومات من تحديد شبكية برفيس الأصلية، سوف يكون من الضروري أن ندخل نوع الشبكية كبرامتر جمع بيانات. تسبب غيابات تمرکز الشبكية في أن نصف البيانات الممكنة على الأقل تكون غائبة منهجياً، يمثل هذا توفيراً مهماً في الوقت، لكن لا بد أن تكون متأكداً من أن نوع الشبكية يكون صحيحاً. ليس بالأهمية ضبط حالات غياب مستويات الانزلاق أو المحاور اللولبية حيث تتأثر انعكاسات صغيرة نسبياً وأي مكسب سوف يتلاشى لنتائج خطأ ما.

تتضمن القائمة المنفردة من البيانات لبلورات ثلاثي الميل، أحادي الميل ومتعامد الأضلاع نصف، ربع وثمان كرة على التوالي رغم أن معكوسات Friedel ينبغي أن تقاس أيضاً في حالات تماثل لا مركزي وقد تكون ضرورية لو أن تحديد تركيب مطلق يكون مطلوباً. في وقت معلوم، فإنه يمكن أن نقيس إما القائمة المنفردة ببطء نسبياً أو اثنين أو أكثر من حزم متكافئة بالتماثل بسرعة أكثر. كلتا الطريقتين لهما مزايا. يعني جمع حزمة وحيدة تماماً أن وقتاً أقل نسبياً يكون مستهلكاً للتدوير بين انعكاسات ومن المحتمل أن يؤدي إلى نسبة عالية من بيانات "مرصودة". ومع ذلك فإن جمع مكافئات تماثل تسمح بالدمج، الذي يمكنه أن يختزل أخطاء منهجية (ويشير إلى خطورتها) كما يقدم أيضاً اختباراً على التماسك الداخلي. قد ينتج جمع بيانات أسرع حزمة منفردة كاملة من بيانات في حالات تفكك البلورة أو فشل الجهاز. لو أن جمع الحزمة المنفردة الأولى من البيانات في طريقها إلى أن تنتهي في غياب المشغل، ينبغي ضبط الجهاز لكي يبدأ حزمة ثانية لكي يستفيد تماماً من الوقت المتاح (وربما منع التجمد في التجميع عند درجة حرارة منخفضة). إن التوافق الذي يحرز بعض من المميزات لكلا الطريقتين هو أن نجتمع إلى حد ما أكثر من حزمة منفردة: على سبيل المثال، بينما الحزمة المنفردة لبلورة متعامدة الأضلاع قد تعرف بدليل النطاقات $10 \rightarrow h0$ ، $12 \rightarrow k0$ و $17 \rightarrow i0$ ، فإن استبدال - 1 لـ 0 كحد بديل أخفض على كل محور سوف يسمح باختبارات مفيدة على تماثل الحيود والتماسك الداخلي بدون إضافة كبيرة لزمان جمع البيانات. مع ذلك، ينبغي دائماً أن تكون حريصاً في تفسيرك لدمج قيم R عندما تكون الحزمة المنفردة الثانية غير كاملة. لو أن برنامج التحكم لم يختار أوتوماتيكياً الأمر الأكثر فاعلية لجمع البيانات، فإنه سوف يسمح لك أن تتحكم في هذا يدوياً. بصورة عامة، للخلية الأولية كحد أدنى فإن الدليل الذي يتغير أسرع ينبغي أن يقابل محور الخلية الأطول (و الأبطأ للأقصر). سوف

يقلل هذا الزمن المستهلك للتدوير بين انعكاسات خاصة لو أن صفوفاً متتابعة من انعكاسات يمكن أن تقاس بترتيب متعرج.

٧- اختبارات نهائية Final checks

أنت الآن جاهز لكي تبدأ جمع البيانات الأوتوماتيكي. قبل أن تبدأ، ربما قد ترغب في أن تأخذ الحذر من إعادة تمرير الانعكاس الأول الموجود بطريقة البحث الخاصة بك؛ لو أنه لم يتحرك، فإن هذا يقدم إعادة تأكيد على أن البلورة ثابتة. لو أنك لم تجري مسح λ ، فإنه قد يكون من التوجه أن تعمل هذا. قد يسبب منحني الامتصاص الذي يكون غير متوافق مع علم تشكل البلورة والتركيب المقترح في أن تعيد تقييم ما إذا كان ينبغي للبيانات أن تجمع. على سبيل المثال، لو أن بلورة لوحية الشكل مفروضة لكي تحتوي على واحد أو اثنين من عناصر امتصاص أكثر قوة تعطي مسح λ سطحي بصفة أساسية، ينبغي أن تشك كثيراً، يمكن أن تكون البلورة من متصلة (ليجانند) عن المتوقع كونها معقد فلز-متصلة. بدرجة أقل قد تجد أن البلورة تظهر تأثيرات امتصاص أكثر قوة عن المتوقعة وأنه يجب أن تعمل قياسات مكثفة أكثر عما كنت تتوقعه. أخيراً ينبغي أن تختبر أن أوضاع مولد الشعاع السيني تكون صحيحة في أن سريان الماء البارد يكون مناسب وثابتاً وأن أي جهاز ذات درجة حرارة منخفضة له مائع تبريد كاف.

(٥,٥) جمع البيانات Data collection

إن طريقة جمع البيانات تكون أوتوماتيكية بصفة أساسية، لكن ينصح بأن تكون موجوداً حينما يجري جهاز قياس الحيود أي اختبارات (على المواضع الصفرية له) والتحرك لكي يقيس الانعكاسات القياسية. اختبر أن كلاً من هذه لها شدة كافية وأن الحد الأقصى لها يقع بالقرب من مركز مسح اتساع مناسب. لو عملياً، ينبغي لجمع البيانات أن يختبر بعد القياس الأول للمعايير، في حالة وجود انحلال أو تحريك للبلورة.

قد يحتفظ روتين جمع البيانات بملخص من أعداد الانعكاسات التي تكون من المتعذر الحصول عليها (بسبب قيود عتاد الحاسوب)، تكون غير "مرصودة"، مركز كاذب، لها خلفيات غير منتظمة أو تظهر أخطاء مسح اتساع. لو أظهر تناسباً حقيقياً واحداً أو أكثر من العلامات الثلاث الأخيرة، قد يُجاز التداخل اليدوي، لكن لو أن طرق ضبط البلورة الموصوفة آنفاً قد طبقت فإنه من غير المستحب أن يكون ضرورياً، أو تنتج عنه أي تحسّن. إن التفاوت المسموح به تجاه هذه الأغراض سوف يعتمد على درجة تقييمك لجودة البلورة التي حصلت عليها أثناء الضبط، إن البلورة الجيدة التي تظهر مثل تلك التأثيرات تدعو إلى الشك ولا بد من فحصها. تظهر بعض برامج التحكم صور انعكاس جانبية أو بناء تدرجياً لمخطط شبكية معكوسة مُثقل الشدة أثناء جمع البيانات، وفحص هذه يمكن أن يكون ذا أهمية قصوى في التعرف على مشاكل محتملة.

لو بعد مئات عدة من بيانات (hkl) عامة قد تم جمعها، تكون نسبة البيانات المرصودة أقل من النصف، إنه من الجدير اختبار أن هناك أي نمط للغيابات. هل تمركز الشبكية قد تم إغفاله أو هل محاور خلية تكون مضاعفة عن قيمتها الصحيحة؟ لو أن أيّاً من هذه يكون صحيحاً فإن عملاً أصلاحياً يكون مطلوباً ولا يجب أن تحوي هذه الطريقة على انعكاسات محورية أو نطاقية، حيث إن هذه قد تتأثر بالغيابات بسبب محاور لولبية ومستويات انزلاق على التوالي. حتى لو لم تكون هناك مشاكل، ينبغي عليك أن تختبر جميع البيانات بشكل منتظم للتأكد من أن كل شيء يسير على ما يرام.

(٥, ٦) أخطاء منهجية إجمالية Gross systematic errors

إن الأخطاء المنهجية بسبب عوامل مثل امتصاص وانحلال بلورة غالباً ما تكون ملحوظة وتكون خاضعة للتصحيح بشكل كبير باستخدام طرق قياسية. لا يمكن قول نفس الشيء للقياسات الكاذبة تماماً الناتجة عن سوء تخطيط أو فشل مثل توقف الغلق

الأوتوماتيكي أو التصاق مرشحات توهين (عادة في مواضع الفتح أو الغلق التام)؛ مشاكل مولد، عدم استقرار إلكتروني، نبضات قصيرة رئيسية، أو عوامل مرشح توهين غير صحيحة. والطريقة الوحيدة لتجنب هذا تكون بالصيانة المنتظمة والحذر الدائم. على سبيل المثال، قد تظهر مشاكل مع مرشحات توهين بعد تنقيح تركيب كاختلافات كبيرة بين قيم F^2_o و F^2_c المنفردة؛ يمكن الكشف عند عدم ثبات المصدر بفحص التغير في معايير الشدة، خاصة لو أن البلورة نفسها كانت حسنة السلوك. يكون الاختبار المنتظم على تراصف الجهاز بواسطة بلورة قياسية أساسياً. حيث تكون البلورة هناك اختبر خلية وحدة التركيب، هل بارامترات الخلية دقيقة فعلاً؟ إذا كان لديك الوقت لتجمع بعض البيانات تأكد أنك تجمع مقداراً وافراً من متكافئات وتأكد من أن شداتها تكون متوافقة جيداً. إلى أي درجة جودة يكون التركيب المتحصل عليه بواسطة تنقيح مثل تلك البيانات؟ هل توجد اختلافات كبيرة بين قيم F^2_o و F^2_c المنفردة؟ إذا كانت هناك مشاكل مع بلورة اختبار لك، لا بد أن تعين مصدر هذه وتأخذ الفعل الإصلاحي. لو، أثناء التشغيل العادي، تبدو مشكلة مشابهة تصيب سلاسل من بلورات، خاصة لو أن هذه تكون من مواد مختلفة جداً، لا بد أن تفحص ما إذا كانت المشكلة متعلقة بالجهاز، أم لا.

(٥,٧) تصحيح بيانات الشدة Correction of intensity data

تتطلب طريقة اختزال بيانات تطبيق عدد من التصحيحات. بعض من هذه (تصحيحات لورنتز Lorentz واستقطاب) لا بد أن تطبق لكل مجموعة من البيانات وبشرط أن برنامج اختزال البيانات الخاصة بك تستخدم معاملات التصحيح الملاءمة، لا تكون مدخلات مشغل أو التدخل مطلوبة. تصحيحات أخرى مثل تلك للامتصاص لا تطبق في كل حالة، لكن يمكن الكشف عما إذا كانت ضرورية لو أنك تعرف مكوّن

البلورة. قد لا يكون هناك تحذير من الحاجة إلى تصحيحات انحلال بلورة أساسية حتى تبدأ معايير الشدة في الانخفاض.

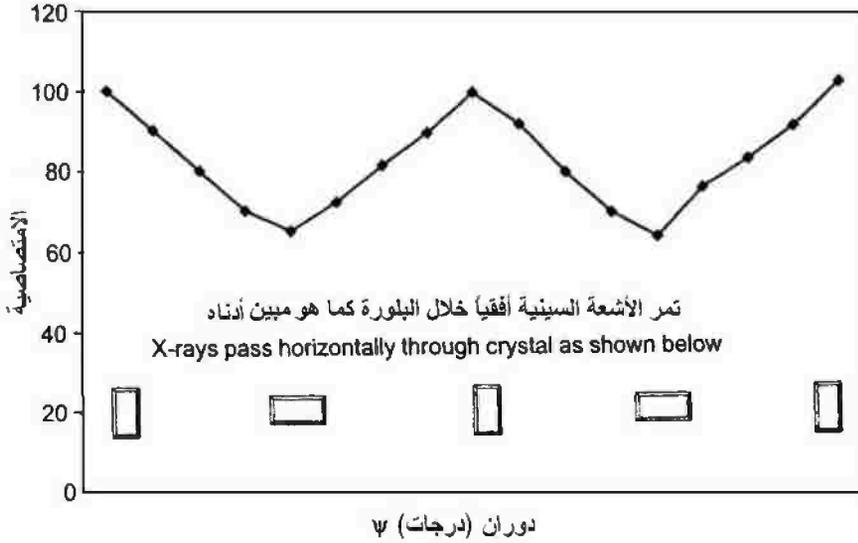
(١, ٧, ٥) تصحيحات امتصاص Absorption corrections

كإرشاد تقريبي، قد تحتاج حزمة البيانات بواسطة إشعاع النحاس إلى تصحيح امتصاص، كذلك سوف تكون أي حزمة بيانات موليدنوم من بلورة تحتوي على عناصر أثقل من السيلكون تقريباً. إن خطورة تأثيرات الامتصاص سوف تعتمد على كم عدد الذرات الأثقل الموجودة وكذلك علم تشكل البلورة. بدقة أكثر أن الحاجة إلى تصحيح امتصاص يمكن أن تقاس بحساب μx حيث μ هو معامل الامتصاص الخطي (mm^{-1}) المقابل لمحتويات الخلية (المفترضة) والإشعاع المستخدم x هي متوسط بعد الخلية؛ لو أن μx تكون أقل من حوالي 0.1، حينئذ لا يكون التصحيح ضروري. يمكن تقدير التأثيرات التفاضلية للامتصاص بحساب $e^{-\mu x}$ لأبعاد البلورة المفرطة جداً.

توجد هناك طريقتان مبنيتان على البلورة لعمل تصحيحات امتصاص. الأولى تكامل عدد، تعتمد على تصنيف دقيق لأوجه البلورة وقياسات أبعادها من نقطة مرجعية مشتركة داخل البلورة. لا بد لحزمة الأوجه أن تحدد حجم بلورة مغلقة. هذه الطريقة هي الأكثر دقة ويوصى بها بشدة في حالات امتصاص قوي. من الواضح أنها تكون غير قابلة للتطبيق حيث تفتقر البلورة إلى وجوه يمكن تعريفها أو عندما تكون الوجوه والأبعاد غير معرفة جيداً بسبب أن البلورة تكون محمية في فيلم أو زيت بداخل أنبوبة شعيرية. مع ذلك توجد هناك بعض برامج حاسوب التي تحاول أن تطبق تصحيحات بدءاً من وصف تقريبي للبلورة. إنه جلياً يكون مهماً (أ) أن تكون معاملات الوجوه معرفة بشكل صحيح، و(ب) أن تكون المسافات مقاسه بدقة. قد يوجد هنا برنامج حاسوب داعم. على سبيل المثال، برسم إيضاحي للبلورة للمقارنة مع الصورة المرئية تحت المجهر.

الطريقة الثانية المعتمدة على البلورة، التي تتطلب جهد مشغل أقل لكن زمن أكثر لجهاز قياس الحيود، تعتمد على المسوحات السميتية (azimuthal) ψ حيث تدور البلورة حول متجهات تشتت لعدد من انعكاسات. طالما يبقى انعكاس خلال موضع إحادة فإن تغير شدته كدالة لتوجيه البلورة يمكن قياسه (الشكل رقم ٢، ٥). عند $x = 90^\circ$ تقابل الحركة دوران حول ϕ ، على قيم x أخرى تقابل اتحاد أكثر تعقيداً من حركات دائرية. من المهم أن تنجز مسوحات ψ على انعكاسات بمدى من قيم 20 (لكي نصول اعتماد امتصاص على زاوية براغ) وقيم x ، رغم أن مدى الأخير قد يكون محدوداً بتوصيلات درجة الحرارة المنخفضة أو بواسطة هندسة الحلقة (لكن ينبغي لتصحيحات الامتصاص الروتينية أن تكون قادرة على استخدام مسوحات جزئية). إن زيادات ψ المستخدمة لا بد أن تكون ملاءمة؛ ينبغي لها أن تكون صغيرة لو أن الامتصاص يتغير بشكل ملحوظ على مدى زاوي ضيق، كما سوف يحدث لبلورة صفيحية بقيمة μ عالية. لو أن البلورة تكون أهليلجية أكثر أو μ أصغر فإنه بإمكانك أن تقيس انعكاسات أكثر مع تزايد ψ أكبر. بسبب أنها سوف تكون في سبيلها أن تستخدم لتطبيق تصحيحات لحزمة البيانات ككل، لا بد من فحص مسوحات ψ بدقة شديدة للتأكد من أنها بقدر الإمكان تمثل تأثيرات امتصاص فقط. إذا انقسم انعكاس عند بعض زوايا لكن ليست عند أخرى، لو تغير الاتساع مع ψ بحيث إنه يكون مبتوراً عند بعض المواضع، أو لو أن قياسات عند قيم ψ بـ 180° على حدة لا تتوافق بشكل رديء، فإنها ينبغي ألا تكون مستخدمة. إن تغيرات في الشدة تكون متعارضة مع قيم $e^{-\mu x}$ محسوبة ينبغي النظر إليها بعين الشك؛ رغم أنه إلى حين يتم حل التركيب لا يمكن أن تكون متأكداً فيما إذا كانت قيمة μ المفترضة صحيحة. لو أن التركيب تحول لكي يكون مختلفاً عن المتوقع وكانت قيمة μ المفترضة سابقاً من ثم في خطأ ملحوظ، سوف تكون في حاجة إلى

إعادة معالجة البيانات باستخدام القيمة الصحيحة، بغض النظر عما إذا كان تصنيف الوجه أو مسوحات ψ قد استعملت.



الشكل رقم (٢، ٥). تغير الشدة مع الزاوية في مسح سمي لبلورة بمقطع عرضي مستطيل.

يمكن أن تطبق الطرق التجريبية التي لا تحتاج إلى قياسات خاصة. بمجرد أن يتم حل التركيب وينجح إلى تقارب موحد الخواص. إنها تعمل بواسطة حساب امتصاص سطح امتصاص لكي تقلل مجموع الفروق المثقلة بين عوامل التركيب المرصودة والمحسوبة (أو مربعاتها). لو لم يكن بالإمكان تطبيق لا طرق تصنيف وجه ولا مسح ψ ، فإن هذه الطرق التجريبية تمثل الملاذ الأخير، لكن تكون موضوع لاستمرار الجدل: أن استخدامها في البرامج مثل DIFABS و XABS قد تم انتقاده على أساس أن تصحيحات الامتصاص المشتقة تكون منحازة، بحيث تشمل على تصحيحات أخطاء منهجية بخلاف الامتصاص، وأنها تكون غالباً مستخدمة بطريقة غير ملائمة. لو أنك كنت مضطراً إلى أن تستخدم مثل هذه الطرق، تأكد أن البرنامج يحدث تطوراً بمراقبة متخلفاته الداخلية

واختبار أن مدى تصحيح الامتصاص يكون معقولاً. يكون استخدام هذه الطريقة متعارضاً مع أنواع معينة من العمل، أما تشوه بارامترات الإزاحة متباينة الخواص، ولا يمكنك على سبيل المثال أن تشتق تصحيحات متحررة ذات معنى لبارامترات هندسة الجزيء.

(٥,٧,٢) تصحيحات انحلالات Decay corrections

لو تحركت بلورة بشكل ملحوظ أثناء جمع البيانات، ينبغي أن يتم الكشف عن هذا بالتغيرات في الانعكاسات القياسية والفعل العلاجي الملائم المأخوذ. بمجرد أن يكتمل جمع البيانات يمكن للقياسات المعيارية أن تستخدم لتطبيق تصحيحات لانحلالات البلورة (أو زيادة في انتشار فيسيفسائي) أو لعدم الاستقرار المتعلقة بالجهاز (بشرط أن تحدث هذه على نفس مقياس - الزمن للقياسات المعيارية). يمكن للقياسات المعيارية أن تطبق بطرق متنوعة، مثل استكمال خطي بين مجموعات من قياسات معيارية، تدرج على دفعات (مفيداً لو أن جزءاً من بلورتك قد انقسمت أثناء جمع بيانات) تُوافق منحني كثيرة الحدود. يكون الافتراض العام لانحلالات متباين الخواص عادة صحيح، لكن يتم اختباره بالنظر إلى التغير في المعايير المنفردة. إن هدف تصحيح الانحلالات هو أن نضع قياسات الشدة المأخوذة على مراحل مختلفة من جمع بيانات بنفس القاعدة. على سبيل المثال لو انخفضت المعايير إلى نصف قيمتها الابتدائية تماماً بنهاية جمع البيانات وتم تطبيق تصحيح خطي، يمكن مضاعفة آخر انعكاس جمع بعامل ضعف ذلك للانعكاس الأول.

(٥,٧,٣) تصحيحات أخرى ممكنة Other possible corrections

يؤثر الإخماد extinction بشكل رئيس على انعكاسات قوية، منخفضة الزاوية، وعادة يُصحح بتضمين معامل تصحيح منفرد كمتغير في تنقيح التركيب. يكون الإخماد

الثانوي secondary extinction معتمداً على الطول الموجي، يكون أسوأ مع إشعاع النحاس عنه مع إشعاع الموليبدنوم.

قد يعزز تشتت حراري انتشاري (TDS) thermal diffuse scattering بشكل اصطناعي شدة بعض انعكاسات عند زوايا مرتفعة. حقيقة أن TDS تقل مع درجة الحرارة تقدم أيضاً باعث مشجع آخر لجمع بيانات عند درجة حرارة منخفضة. من المحتمل أكثر لتأثيرات حيود مضاعف أن تحدث تراصف متجه شبكية بارز مع محور ϕ . إنها تكون أكثر وضوحاً حيث تؤدي إلى ظهور شدة متميزة عند موضع مفقود منهجي. لو لم يلاحظ تميزها فإنها قد تسبب مشاكل عند تحديد الزمرة الفراغية. يمكن أيضاً أن تميز بصور انعكاس ضيقة شاذة جانبية.

سوف تحاول بعض برامج اختزال بيانات أن تعوض تأثيرات البلورات التي تكون أكبر من حزمة الشعاع السيني، يكون نصف قطر موجه الأشعة وأبعاد البلورة والتوجيه مطلوبة. يوصى بشدة أن تتجنب هذا الوضع بدلاً من محاولة تصحيحه.

تمارين Exercises

(٥،١) بافتراض كل منها متاح، أي من إشعاع Cu أو إشعاع Mo سوف تستخدمه للتركيبات الآتية ولماذا:

(أ) $C_6H_4Br_2$ ، (ب) $C_6Cl_4Br_2$ ، (ج) $C_{36}H_{12}O_{18}Ru_6$ ، (د) تشكيل مطلق من

(هـ) تشكيل مطلق من $C_{24}H_{40}Br_2N_2O_8$ ؟

(٥،٢) لديك بلورة من معقد بلاتين، التي يكون لها إحادة ضعيفة ما اختياراتك؟

(٥،٣) لم يكن بالإمكان أن نصنف القائمة الآتية من انعكاسات ممرضة والحصول على خلية وحدة تركيب ومصفوفة توجه للبلورة. اقترح أسباب محتملة لهذا الفشل.

N	2θ	ω	χ	ϕ	شدة	(°) اتساع
1	12.23	6.50	35.42	157.62	971	1.37
2	12.42	6.43	32.61	69.52	1217	1.57
3	11.41	0.13	-70.93	26.24	62	2.28
4	-9.46	0.15	-1.77	29.92	52 117	1.02
5	10.91	0.13	32.62	56.82	1347	1.52
6	-11.91	0.14	-57.67	57.35	923	1.29
7	10.56	0.07	56.29	4.47	9986	0.50
8	11.14	0.12	60.53	11.29	953	1.32
9	-10.96	0.19	32.67	43.67	1323	1.56
10	16.82	8.63	-54.54	86.95	439	4.19
11	17.40	8.60	-53.94	174.75	66	3.34
12	18.29	9.33	26.34	64.00	563	1.25
13	16.07	7.94	-28.28	87.62	1053	1.18
14	15.13	7.84	-28.57	134.61	392	1.24
15	18.26	9.27	26.40	64.06	457	1.59

(٥,٤) صُنفت بلورة لتعطي خلية وحدة تركيب متعامد أضلاع مقاسية. كان ما يلي جزءاً من سلاسل أكثر شمولاً من قياسات عُمِلت لاختبار تماثل الحيود. لم يكن هناك تأثيرات امتصاص كبيرة. هل البلورة حقيقة متعامدة أضلاع؟

h	k	l	شدة
10	2	4	258.2
-10	2	4	187.4
10	-2	4	267.0
10	2	-4	216.4
-10	-2	-4	245.2
10	-2	-4	200.9
-10	2	-4	264.6
-10	-2	4	208.3

(٥,٥) يعطي مركب $C_{32}H_{31}N_3O_2$ الذي تمت بلورته من محلول رباعي هيدروفوران (C_4H_8O, THF) tetrahydrofuran خلية وحدة تركيب أحادية الميل أولية بحجم 1850\AA^3 . ما هي محتويات خلية وحدة التركيب المحتملة؟

(٥,٦) حدد فيما لو أن الانعكاسات (3,9,10)، (1,5,11)، (-2,4,9)، (-3,10,1)، (-1,3,8)، (0,4,14) و (2,4,8) بالإضافة إلى متكافئات تماثل، تكون مناسبة لتنقيح مصفوفة التوجه المقابلة إلى خلية وحدة التركيب أحادي الميل ممركرة-C مع $a=5.65\text{Å}$ ، $b=15.92\text{Å}$ ، $c=10.24\text{Å}$ ، $\beta=99.6^\circ$.

(٥,٧) لنفس خلية وحدة التركيب كما في تمرين (٥,٦)، أياً- إن وجد- من الحزم التالية من الانعكاسات ستكون مناسبة كمعايير شدة؟

	h	k	l	2θ	شدة
(أ)	-6	0	0	45.1	384
	0	6	0	15.5	25064
	0	0	8	32.7	1576
(ب)	-4	0	0	29.6	3005
	0	8	4	26.3	3567
	-2	6	8	37.2	1724
(ج)	-4	0	0	29.6	3005
	0	10	2	27.0	589
	1	1	7	30.8	164

(٥,٨) قدر مدى عوامل تصحيح امتصاص متوقعة للبلورات التالية مع $\mu=1.0\text{mm}^{-1}$:

(أ) صفيحة رقيقة $0.02 \times 0.4 \times 0.4\text{ mm}$

(ب) بلورة مسطحة $0.2 \times 0.4 \times 0.4\text{ mm}$

(ج) بلورة مثبتة عمودياً $0.06 \times 0.08 \times 0.40\text{ mm}$

(د) بلورة مثبتة أفقياً $0.06 \times 0.08 \times 0.40\text{ mm}$

أعد الحسابات مع $\mu=0.1$ ومع $\mu=5.0\text{mm}^{-1}$

(٥,٩) تم عمل تقديرين لحزمة من بارامترات خلية وحدة تركيب:

a=8.364(12), b=10.624(16), c=16.76(5) Å, $\alpha=89.61(8)$, $\beta=90.24(8)$, $\gamma=90.08(6)^\circ$ (أ)

a= 8.327(4), b= 16.622(6), c= 16.804(8) Å, $\alpha= 90$, $\beta= 90$, $\gamma= 90^\circ$ (ب)
 الأولى مشتقة من تنقيح مصفوفة توجه على زوايا تمرکز لـ 12 انعكاس، الثانية
 من 62 زوج من قياسات من 2 θ عند $\pm\omega$. قدر الإسهام التقريبي في كل حالة إلى الشك
 في رابطة C-C بقيمة 1.520Å.

(٥, ١٠) في جمع بيانات، عادة ما يتم استهلاك ضعف المدة في قياس قمة انعكاس عما
 يتم استهلاكه في قياس مجموعة الخلفية اليسرى (LB) والخلفية اليمنى (RB)
 تكون شدة القمة الخالصة لهذا معطاة بواسطة:

$$I_{\text{net}} = I_{\text{peak}} - 2(I_{\text{LB}} + I_{\text{RB}})$$

والشك الخاص بما بواسطة:

$$\sigma(I)_{\text{net}} = [I_{\text{peak}} + 4(I_{\text{LB}} + I_{\text{RB}})]^{1/2}$$

احسب I_{net} و $\sigma(I)_{\text{net}}$ للانعكاسات التالية:

<i>hkl</i>	I_{peak}	I_{LB}	I_{RB}
(أ) (2, 6, 2)	560	55	85
(ب) (-1, 4, 5)	2304	70	74
(ج) (0, 11, 0)	140	42	35
(د) (0, 24, 0)	120	16	18