

تشبيدات فوريير

Fourier syntheses

يكون حساب كثافة الإلكترون من نموذج حيود الشعاع السيني لبلورة مصحوباً بتشبيد فوريير Fourier، الذي يكون هكذا واحداً من الحسابات الأساسية لكريستالوجرافيا الشعاع السيني. إنه يمكن اعتباره العملية التي تنتج دالة عدسة على الأشعة السينية المشتقة لتعطي صورة التركيب البلوري. إنه يوجد في عدد من الأشكال المختلفة، من ثم فإنه ينصح بتعلم بعض من خصائصه لكي تستخدمه بشكل مفهوم.

(٧، ١) تشبيد فوريير في بعد واحد 1D 1D Fourier synthesis in 1D

لبلورة في بعد واحد، توصف هذه الحسابات الأساسية بواسطة:

$$(٧، ١) \quad \rho(x) = \frac{1}{a} \left\{ \sum_h F(h) \exp(-2ihx) \right\}$$

حيث $\rho(x)$ هي الكثافة لمادة مشتتة عند نقطة كسر x من نقطة الأصل لخلية وحدة التركيب، $F(h)$ هي عامل التركيب (عدد مركب)، يكون الجمع فوق كل رتب الحيود، h و a هي طول خلية وحدة التركيب. إضافة زوجين من الحدود معاً في الجمع لقيم h موجبة وسالبة تعطي:

$$\begin{aligned}
 (٧, ٢) \quad F(-h)\exp[2\pi ihx] + F(h)\exp[-2\pi ihx] &= |F(h)|\{\exp[2\pi ihx - \phi(h)] \\
 &+ \exp[-2\pi ihx + \phi(h)]\} \\
 &= 2|F(h)|\cos(2\pi hx - \phi(h))
 \end{aligned}$$

تكون العلاقات المستخدمة هنا هي أن $|F(h)| = |F(-h)|$ ، $\phi(h) = -\phi(-h)$ و $\exp(i\phi) = \cos(\phi) + i\sin(\phi)$. يسمح هذا بأن نعبر عن جمع فوريير كما يلي:

$$(٧, ٣) \quad \rho(x) = \frac{1}{a} \left\{ F(0) + 2 \sum_h |F(h)| \cos(2\pi hx - \phi(h)) \right\}$$

حيث يكون الجمع الآن منفذ على كل قيم h الموجبة.

يمكن مشاهدة أن الإسهام لصورة كل زوج من الحزم الحادة $F(h)$ و $F(-h)$ يكون موجة جيب التمام cosine. تكون الصورة لهذا مصنوعة من خلفية ثابتة معطاة بـ $F(0)$ ، مُشكلة بإضافة موجات مسافات الفصل والتوجه (في 3D) من مستويات البلورة المقابلة لنموذج الحيود. في الحقيقة، فإن ظهور نموذج حيود سوف يعطي دائماً بعض معلومات عن ترتيب الذرات؛ بصفة خاصة تلك المستويات التي تُشتت بقوة تدل على أن ترتيب الإلكترونات في خلية وحدة التركيب يشبه نوعاً ما الترتيب لهذه المستويات.

لاحظ أن الأطوار تكون مطلوبة لإنجاز جمع فوريير. يؤثر تماثل البلورة على الأطوار في أنها قد تكون فقط 0 أو π إذا كان التركيب متمثل مركزياً. في مثال 1D لترتيب متمثل مركزياً، يبسط التعبير عن تشييد فوريير إلى:

$$(٧, ٤) \quad \rho(x) = \frac{1}{a} \left\{ F(0) + 2 \sum_h F(h) \cos(2\pi hx) \right\}$$

حيث يصبح الطور جزء من $F(h)$ ، بحيث $F(h)$ يكون موجباً للطور 0 وسالباً للطور π .

تمثل كثافة الإلكترون عادة كدالة منفصلة مقيمة على شبكية إحداثيات منتظمة من نقاط. لكي لا تفقد أي تفصيل، فإن شبكية الإحداثيات التي يتم عليها يتم حساب فورير ينبغي أن يكون لها حوالي ثلاث نقاط لتحليل البيانات. هكذا فإن البيانات إلى 1\AA ($\theta_{\max} 22^\circ$ مع إشعاع موليبدينوم) تكون ثلاث نقاط لكل \AA مناسبة.

(٧, ٢) مثال بيريت الحديد أحادي البعد 1D

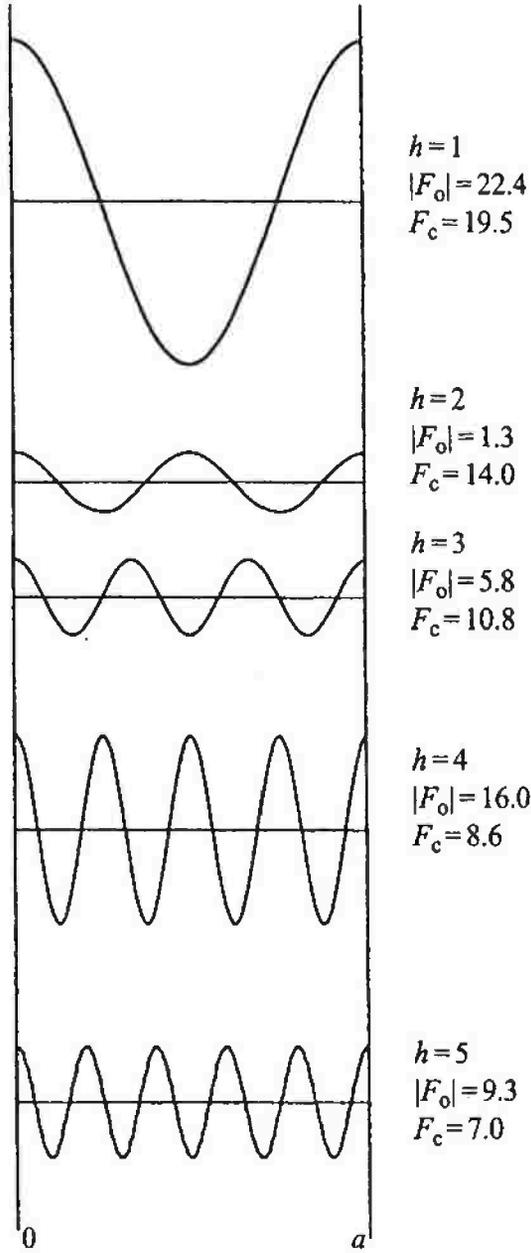
A 1D example-iron pyrites

مثال بسيط على استخدام فورير البعد الواحد يُقدم بتركيب بيريت الحديد، FeS_2 . إنه مكعبي $a = 5.40\text{\AA}$ ، زمرة فراغية $Pa\bar{3}$ بأربع صيغ للخلية. لا بد لذرات الحديد أن تقع على مواضع الأصل وتمركز الوجه، بينما تقع ذرات S على محور ثلاثي النقل الذي يجرى موازياً للأقطار الجسمية. يكون مركز رابطة S-S عند $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ والمواضع ذات العلاقة التماثلية، ولذرات S إحداثيات مقابلة $(x, x, x) \dots$ إلخ. إن مواضع ذرات S ومن ثم طول الرابطة S-S يمكن تحديده بفحص مجموع فورير في بعد واحد للانعكاسات $h00$. يعطي هذا إسقاط تماثل مركزياً على المحور x الذي فيه يعمل التماثل المسافة المكررة نصف خلية. للبيانات $h00$ ، لذلك قد نأخذ بعد خلية واحدة $a = 2.70\text{\AA}$ و h نصف قيمة 3D. سوف تكون هناك ذرة Fe واحدة عند $x = 0$ وذرتين S لكل خلية مسقطة عند المواقع التي ستوجد.

حيث إن موضع ذرة الحديد يكون معلوماً، قد يمكن حساب عوامل التركيب المقابلة لذرة واحدة. من ثم فإن أطوارها (أو الإشارات في هذه الحالة) قد تستخدم كتقريب للأطوار الحقيقية من التركيب الكامل التي تسمح لتشييد فورير تقريبي لبيريت الحديد أن يتم حسابه. يظهر الشكل رقم (٧، ١) الإسهامات للكثافة الإلكترونية لكل حد في سلاسل فورير هذه. يكون معروف أيضاً مقادير عوامل التركيب المشاهدة $|F_0|$ وعوامل التركيب المحسوبة من الحديد F_c ، حيث يمكن مشاهدة أن جميع الإشارات تكون موجبة.

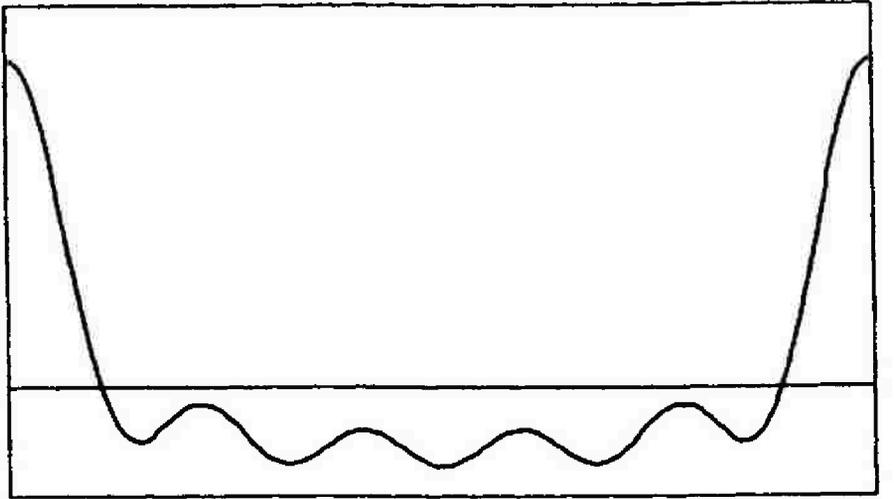
لو أُنجز تشييد فورير باستخدام عوامل تركيب F_c ، كما في الشكل رقم (٧، ٢)، ينبغي مشاهدة ذرة الحديد فقط. يكون هذا تشييد F_c . هناك بالتأكيد قمة كبيرة حيث ينبغي أن يكون الحديد، لكن لا يظهر باقي الخريطة خلفية مسطحة كما هو متوقع، وكمية من الكثافة الإلكترونية تبدو أن تكون سالبة. يعزى التموج إلى السلاسل أي عوامل تركيب عند $h = 6, 7, \dots$ لا تكون داخلية في الجمع بسبب أن مقاديرها لم تقاس عملياً. بالإضافة، لا يكون الحد عند $h = 0$ داخلًا. يجعل هذا الحذف متوسط القيمة في الخريطة مساوياً صفر، معطياً ظهور كميات كبيرة من كثافة سالبة.

إن تنفيذ تشييد فورير باستخدام المقادير الملحوظة، $|F_0|$ ، وحساب إشارات (جميعها موجبة) يعطي تشييد F_0 ، المبين في الشكل رقم (٧، ٣). بسبب أن المقادير المقابلة للتركيب الكامل والإشارات تكون صحيحة بشكل كبير، فإن كل من ذرات الحديد والكبريت تظهر الآن. نأمل أن يكون لديك إحساس التعجب أن الذرات يمكن أن ترصد بشكل قريب مثل هذا، إن حجمها وشكلها ومسافاتهما يمكن أن تشاهد على حدة. لاحظ أن الخريطة يعاني من إنهاء سلاسل بنفس الطريقة كما هو في الشكل رقم (٧، ٢).



الشكل رقم (١، ٧). تمثيل $F_o \cos(2nhx)$ ، الإسهام من $F(h)$ إلى $\rho(x)$.

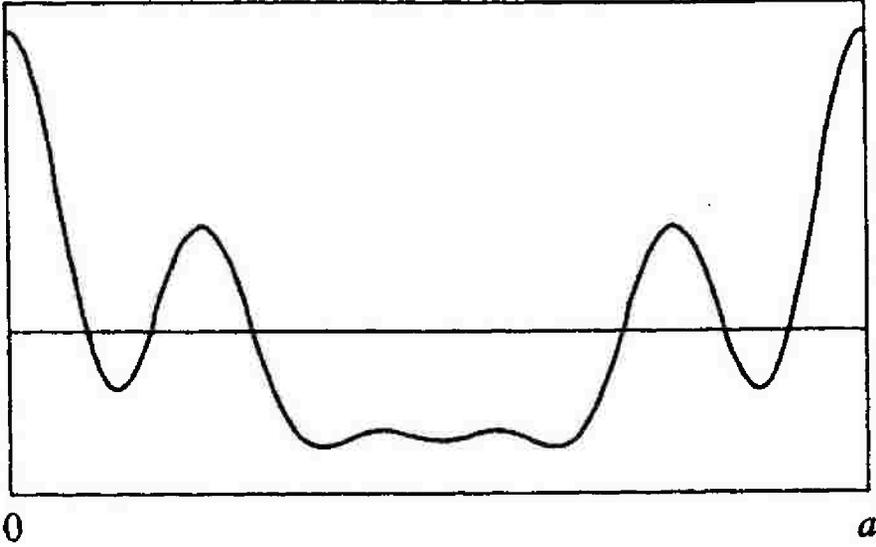
شكل ثالث من تشييد فورير مبين في الشكل رقم (٧, ٤) إنه يعرف بتشبيد الفرق بسبب إنه يحسب باستخدام $|F_0| - |F_c|$ كعوامل، بالإضافة إلى الإشارات المحسوبة. إنه يظهر الفرق بين الخريطين في الشكلين رقم (٧, ٢) و (٧, ٣). بسبب أن إنهاء السلاسل يؤثر على تشييد F_0 و F_c بنفس الطريقة، فإنه يُلغى في تشييد الفرق، مما يجعله مناسباً من ناحية خاصة للتعرف على مواضع ذرة غير معروفة. إن القمة الصغيرة المتبقية عند $x = \frac{1}{2}$ تتطلب تفسير. أهما تظهر بسبب أنه ليست كل الإشارات المحسوبة تكون صحيحة في الواقع. إن افتراض أن أطوار F_0 و F_c تنحل غالباً كجزء من التركيب غير المعروف تزيد، وتناقش أسفل.



0

a

الشكل رقم (٧, ٢). تشييد F_c اعتماداً على قيم F المحسوبة بافتراض أن ذرة Fe فقط هي الموجودة: $\Sigma_n F_n \cos(2\pi n x)$. لاحظ أنه بالإضافة إلى القمة المقابلة إلى Fe، هناك توج أساسي.



الشكل رقم (٧, ٣). تشييد F_0 : باستخدام قيم F المرصودة والأطوار الخسوية (تكون الإشارات كلها +) من مواضع F_0 : $\sum_n F_0 \cos(2\pi n x)$. إن التموج يكون كثيراً مثل الشكل رقم (٧, ٢) لكن تظهر القمم المقابلة لمواضع S .

يظهر مثال البعد الواحد هذا نفس السمات التي تكون مهمة في نواتج جمع لفوريير ذات البعدين والثلاثة أبعاد أيضاً.

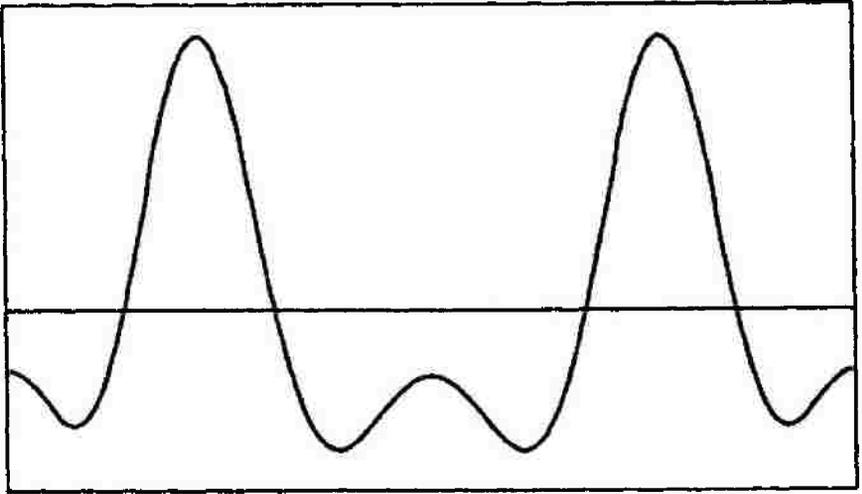
(٧, ٣) تشييد ثنائي البعد (2D) synthesis

يكون تعبير تشييد فوريير في بعدين هو:

$$\begin{aligned} \rho(x, y) &= \frac{1}{A} \sum_h \sum_k F(h, k) \exp[-2\pi i(hx + ky)] \\ (٧, ٥) \quad &= \frac{1}{A} \sum_h \sum_k |F(h, k)| \cos[2\pi(hx + ky) - \phi(h, k)] \end{aligned}$$

حيث A مساحة خلية وحدة التركيب في بعدين و h و k هما رتبنا الحيود في الاتجاهين x و y على التوالي. يكون الجمعين على اليمين منفذان على $h \geq 0$ و كل k . غالباً ما يكون من الممكن أن نعمل تحسينات في الكفاءة باستخدام تماثل البلورة. بصفة خاصة إذا كانت زمرة المستوى (زمرة فراغية في بعدين) للتركيب متماثلة مركزياً، سوف يبسط الجمع كما في حالة البعد الواحد إلى:

$$(٧, ٦) \quad \rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_h \sum_k \{F(h, k) \cos[2\pi(hx + ky)]\}$$



الشكل رقم (٧, ٤). تشييد الفرق، الفرق بين الشكلين رقمي (٧, ٢) و (٧, ٣). إن إشارة F_0 من المفترض أن تكون إشارة F_c و تستخدم $F_0 - F_c$ كعوامل: $\Sigma_h (F_c - F_0) \cos(2\pi hx)$. لاحظ أن معظم التموج قد اختفى ولكن ظهرت قمة "ضعيفة باهتة" عند $x = \frac{1}{2}$.

حيث إن كل عامل تركيب يساهم لكل نقطة يتم عندها تقييم فورير، تصبح كمية الحسابات أكبر بكثير في بعدين: ألما تكون اعتبارياً أكثر في 3D. يمكن اختزال هذا

بتحليل الجمع إلى عوامل. لكي نرى كيف يؤثر هذا على الحساب، اعتبر الصيغ البديلة التالية بنفس التعبير:

$$(٧,٧) \quad (a + b)(c + d) = ac + ad + bc + bd$$

يتطلب الحد الأيسر جمعين وضرب واحد، بينما يتطلب الحد الأيمن أربع من الضرب و ثلاثة إضافات. واضح أن الصيغة المحللة تكون فعالة أكثر. يوجد هناك مخططين تحليل في الاستعمال الشائع في تطبيقات الكريستالوجرافيا، واحدهما تحليل بيفيرس-ليبسون Beevers-Lipson الذي قد يكتب:

$$(٧,٨) \quad \rho(x, y) = \frac{1}{A} \left\{ \sum_k \left(\sum_h F(h, k) \exp[-2\pi i h x] \right) \exp[-2\pi i k y] \right\}$$

حيث يكون الجمع الداخلي هو ببساطة جمع البعد الواحد المشاهد سابقاً. يكون هذا في حاجة إلى أن يحسب لكل قيم x و h . تجرى المرحلة الثانية من الحسابات بتنفيذ الجمع فوق k . تكون هذه أيضاً حسابات بعد واحد، هكذا يسط جمع البعدين الأصلي. يسمى مخطط التحليل الآخر غالباً بتحول فورير السريع (Fast Fourier Transform (FFT)، تعرف إحدى نسخته منها بخطوات الحل الحسابي لكولي-توكي Cooley-Tukey. يقود هذا التحليل إلى تحليل فعال بصفة خاصة، ويكون عامة أسرع من طريقة بيفيرس-ليبسون. إن هذه الميزة تعدل نوعاً ما بحقائق أن FFT يحتاج أن تكون جميع البيانات الخارجة للقيمة العظمى من تصنيف معين متضمنة في الجمع، حتى لو كان الإسهام صفرًا، وأنه هكذا يكون بسهولة جداً ميسرة لكي تسمح للتماثل في الخلية عن جمع B-

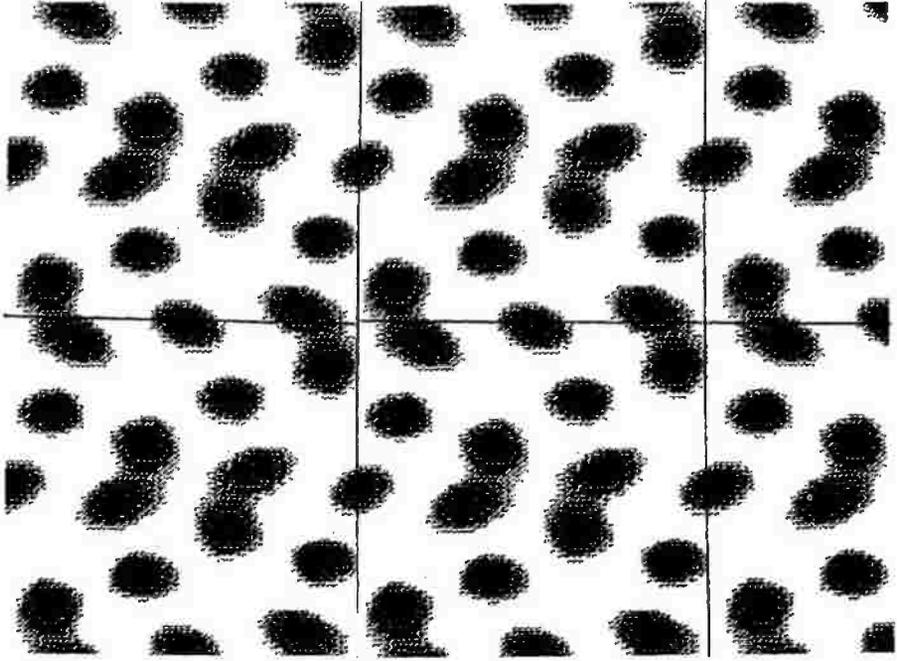
I. عملياً فإن جمع فورير يشغل عادة جزءاً صغيراً جداً من زمن الحساب الكريستالوجرافي.

حتى حوالي ١٩٦٠م كانت معظم التراكيب البلورية محلولة في إسقاط، حيث إن كمية الحساب الداخلة في عمل الثلاث أبعاد كانت كبيرة جداً للحاسبات المتاحة آنذاك. كان لابد للتركيب في الأبعاد الثلاثة آنذاك أن يكون مستديلاً عليه من إسقاطين أو ثلاثة. رغم أن هذا لم يعد معمولاً به عملياً، يوضح المثال المعطى هنا ببساطة العديد من المبادئ الداخلة في تشييد فورير في ثلاث أبعاد. سوف ننظر على إسقاط محور c لأكسالات الأمونيوم أحادية التميؤ، حيث أن هذا المحور يكون قصيراً بالقدر الكافي لكي تكون الذرات محلولة جيداً بدرجة معقولة.

يعطي أكسالات الأمونيوم أحادي التميؤ $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ بلورات متعامدة الأضلاع، زمرة فراغية $P2_12_12$ مع $a = 8.03$ ، $b = 10.31$ ، $c = 3.80 \text{ \AA}$ و $Z = 2$. تم فحص التركيب بشكل متكرر (انظر بصفة خاصة J.H. Robertson, *Acta Cryst.*, 1965, **18**, 410). يكون تماثل إسقاط محور c هو زمرة المستوى المتماثل مركزياً $p2gg$ (خلية أولية مستطيلة مع مستوى خطوط انزلاق عمودي على كلا المحورين: لتفصيلات أكثر انظر تمرين ٢,٥ بنهاية الفصل الثاني). في كل حالات خرائط فورير المبين هنا، تكون البيانات متوافقة الطور بشكل صحيح وقد تم استخدام تدرج رمادي مطلق للإشارة إلى الكثافة الإلكترونية.

يُظهر الشكل رقم (٧,٥) خريطة كثافة إلكترونية منخفضة التحليل (2 \AA) محسوبة من ١٩ عامل تركيب فقط. يكون هذا دون التحليل الذري ولا تستطيع مشاهدة ذرات الكربون كقمم منفصلة عن الأكسجينات. هذا التحليل يكون مثالي لذلك المتاح في كريستالوجرافيا البروتين. يكون التركيب ملحوظاً إلى حد ما، لكن كما سنرى فيما

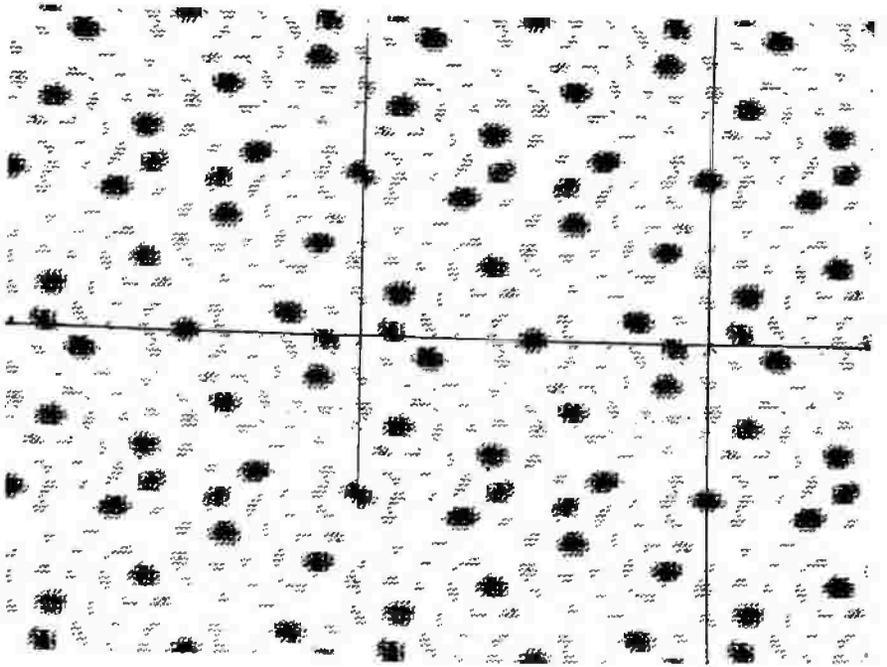
بعد، يكون من الصعب حل تراكيب حينما تكون البيانات هي فقط المتاحة لهذا التحليل.



الشكل رقم (٥، ٧). خريطة فورير اعتماداً على ١٩ بياناً لتحليل 2Å لأكسالات الأمونيوم أحادية التميؤ (إسقاط محور c (3.8Å) : $a=7.98$ ، $b=10.04$ Å وزمرة مستوي $p2gg$).

يظهر الشكل رقم (٦، ٧) ما هو المتاح عادة من تحديد تركيب جيد. يكون التحليل الآن 0.8Å باستخدام ١٢٠ عاملاً تركيب وجميع الذرات اللا هيدروجينية مشاهدة بشكل واضح على شكل قمم منفصلة. إن تأثير بيانات تحليل أعلى هو لتحديد مواضع الذرات اللا هيدروجينية جيداً، رغم أن تحديد مواضعها من خريطة الكثافة الإلكترونية هو فقط الخطوة الأولى لتكوين نموذج ذري للتركيب. إن الإحداثيات الذرية

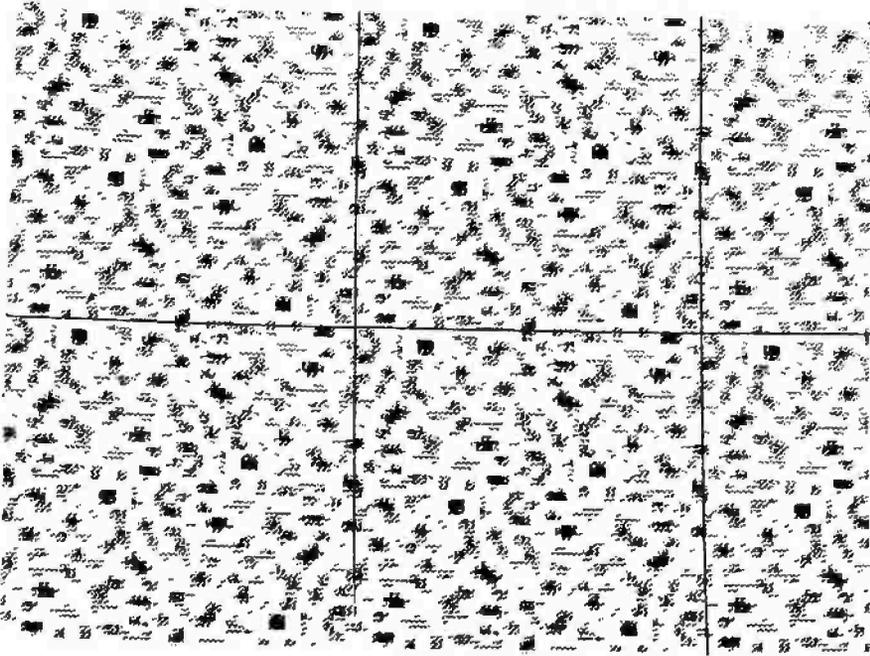
المتحصل عليها هكذا تكون عادة عرضة لتنتيخ المربعات الصغرى، التي تنتج عنها قيم أكثر دقة بكثير. غالباً ما تكون مواضع ذرات الهيدروجين محددة غالباً بشكل أفضل في خريطة بتحليل أدنى قليلاً كما سنرى، رغم أنه، في الحقيقة بالإمكان الكشف عنها في الخريطة المعطاة!



الشكل رقم (٧, ٦). خريطة اعتماداً على ٢٠ بياناً لتحليل 0.8Å.

تكون الخريطة النهائية المبينة في الشكل رقم (٧, ٧) هي خريطة-E بأطوار محددة بطرق مباشرة. لقد تم تعديل عوامل التركيب لجعل الشدات غير معتمدة على θ ، هكذا تتوالد قيم E، لذا تكون لبيانات عند زاوية مرتفعة تأثير تناسبي كبير. بالإضافة إلى هذا، تكون الأطوار بعوامل التركيب الأقوى (قيم E أكبر) عادة محددة، هكذا فإن هذه

الخريطة تكون محسوبة تاركة عدداً كبيراً من الانعكاسات الأضعف. ولقد تم حل التركيب بوضوح، رغم أن مستوى التشويش يكون مرتفعاً. تكون القمم الأقوى كلها مقابلة للذرات، لكن بعض قمم زائفة تكون واضحة جيداً خاصة عند "الجسر" بين ذرات الأكسجين للأكسالات. جزيء الماء هو القمة الحقيقية الأدنى.



الشكل رقم (٧،٧). خريطة اعتماداً على ٢٩ بياناً من بيانات E مرتفعة لتحليل 0.6Å.

(٧، ٤) تشبيد ثلاثي الأبعاد (3D) The 3D synthesis

التعبير العام لتشبيد فوريير في ثلاثة أبعاد هو:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{F(h, k, l) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]\}$$

$$(٧، ٩) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \{|F(h, k, l)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi(h, k, l)]\}$$

حيث V هو حجم خلية وحدة التركيب، و $\rho(x, y, z)$ هي الكثافة الإلكترونية النسبية عند النقطة (x, y, z) . يجرى الجمع عند الحد الثاني فوق كل k و l مع $h \geq 0$. يشتمل جمع الثلاث أبعاد لفورير حساب أطول بكثير عن حسابات البعد الواحد والبعدين، هكذا فإن خطوات حسابية مؤثرة تكون أساسية. تكون كل من بيفرس-ليبسون و FFT مستخدمة، لكن تكنسب FFT زيادة في السرعة عن بيفرس-ليبسون كلما زاد حجم المخطط. أمّا بذلك الطريقة الاختيارية لخرائط الكثافة الإلكترونية الكبيرة.

يتم تفسير فورير عادة ببحث حاسوبي للخرائط المتولدة بالحاسوب لتحديد مواضع القمم. في حالات ذات سلوك جيد، يكون هذا كافياً ليعطي تقريبات جيدة لمراكز مواضع الذرة. من ناحية أخرى، فإنه مع تراكيب فوضوية أو بيانات منخفضة التحليل يؤدي هذا غالباً إلى نتائج خاطئة، بسبب أن مدى وشكل القمم لا يكون مقيماً بشكل عادي، فقط مواضع نهاياتها العظمى. مثال في الشكل رقم (٧،٥) حيث سيجد بحث قمة أربع ذرات فقط في أيون الأكسالات!

(٧،٥) استخدامات فورير Uses of Fouriers

إن المشكلة الرئيسة دائماً مع تشييدات فورير هي أن الأطوار التي تكون أساسية للجمع، تكون معروفة فقط بشكل تقريبي على الأفضل، بينما تعمل القيم المضبوطة أو الدقيقة من السعات فرق قليل نسبياً. حيث أن تشييد فورير هو فقط طريقة لمعرفة ما إذا كان تركيباً قد تم حله، فإن معظم التغيرات في الاستخدامات تكون محاولات زيادة الاستخدامات بيانات المفيدة إلى الحد الأعلى وتقليل الأخطاء إلى الحد الأدنى. تكون الاستخدامات الرئيسة لتشييد فورير في تحديد التركيب البلوري هي حساب التالي:

١- دوال باترسون Patterson. وهذه ستناقش في الفصل القادم.

٢- خرائط أساسية لبيانات قليلة متوافقة الطور بطرق مباشرة. مع خريطة متوافقة الطور بطرق مباشرة، يكون الاختيار الرئيس هو ما إذا كنا سنستخدم Es أو Fs كسعات (انظر الفصل التاسع عن الطرق المباشرة)، بالإضافة إلى الأطوار المحددة. من المفيد أن نستخدم Es، بشكل رئيس بسبب أن هذه تكون متاحة بشكل أسرع عند هذه المرحلة من الحسابات، وتعطي قمم أكثر حدة. العيب الطفيف هو أنها تعطي أيضاً خلفية أكثر تشويشاً للخريطة.

٣- خرائط فرق لتمديد التراكيب المحلولة جزئياً. تحتاج خرائط الفرق للتراكيب الجزئية كما كان مستخدماً في مثال بيريت الحديد الحاجة إلى الانتباه عندما يكون الجزء المعروف من التركيب صغيراً نسبياً. لا بد من أخذ الحرص بأن عوامل التركيب المحسوبة والمشاهدة تكون على نفس المقياس. بالإضافة إلى ذلك، فإن الشدات التي تكون لها $I < 2\sigma(I)$ ينبغي أن تكون غير مستخدمة بشكل احتمالي على الإطلاق، حيث أن الخطأ في القياسات سوف يتعاظم جداً في الفرق.

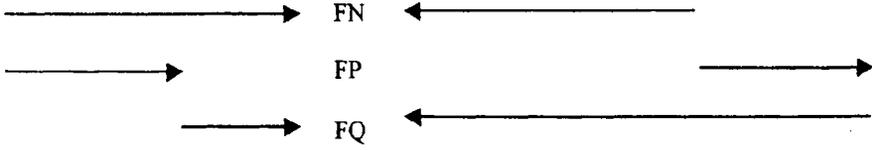
٤- تحديد مواضع ذرات الهيدروجين. عندما تكون ذرات الهيدروجين قد تم البحث عنها، يكون التركيب في الغالب معروفاً. تنشأ الصعوبات بسبب أن التشتت من ذرات الهيدروجين يكون صغيراً جداً حتى أنها سوف تكون مفقودة في التشويش. إن هذا بصفة خاصة يكون حقيقياً للتراكيب غير المتماثلة مركزياً، حيث أن غياب ذرات الهيدروجين في نموذج يكون معوضاً عنه جزئياً بالإزاحات في الأطوار. إن التحليل العالي للبيانات لا يكون مفيداً لتحديد مواضع ذرات الهيدروجين، حيث أن إسهام ذرة الهيدروجين يقل سريعاً كلما زادت $\sin\theta$. يكون من المفيد غالباً أن تحذف (أو تخفيض قراءة جهاز القياس)

البيانات عند الزاوية المرتفعة؛ إن إبقاء البيانات لتحليل بحوالي 1.5\AA بصفة عامة سوف يكون مرضياً.

٥- تدقيق نهائي للتركيب. عند نهاية تحديد التركيب البلوري، لابد لفرق فورير أن يكون محسوباً لضبط كثافة إلكترونية غير موضحة في الخريطة. إن هذا لابد أن يكون خريطة غير مثقلة بشكل واضح ولا بد أن تحتوي على كل البيانات التي قد استخدمت في تنقيح التركيب. إن الدافع الأكثر شيوعاً للكثافة المتخلفة هو الفشل لتصحيح البيانات بشكل ملائم للامتصاص. من ناحية ثانية، ربما تشير الكثافة المتخلفة إلى نموذج سيء للتركيب، بصفة خاصة الخلل المنمذج بطريقة سيئة أو إمكانية التوأمة.

(٧, ٦) فوريرات مثقلة Weighted Fourier's

عندما يكون جزءاً فقط من تركيب معروفاً، فإن الطريقة القياسية لتحديد الباقي هو أن نحسب خريطة الكثافة الإلكترونية التي يظهر فيها بعض (أو كل) من الذرات غير المعروفة. سوف ننظر كيف يمكن الحصول على معلومات عن مواضع ذرية غير معروفة. ليكن FN هو معامل تركيب للتركيب الكامل، FP هو الإسهام إلى FN من الذرات المعروفة و FQ هو الإسهام من الذرات غير المعروفة. سوف تكون $FP(F_0)$ عادة معروفة في السعة والطور، لكن سوف تكون سعة $FN(|F_0|)$ فقط معروفة. يكون مطلوباً أن تقدر FQ لكي نحصل على معلومات حول الذرات غير المعروفة. ترتبط هذه الكميات بالعلاقة $FN = FP + FQ$ كما هو مبين في الشكل رقم (٧, ٨) لتركيب متماثل مركزياً.



الشكل رقم (٧,٨). احتماليين من FN و FP لهما نفس الإشارتين أو إشارتين مختلفتين.

هناك احتمالان إما أن يكون لكل من FN و FP نفس الإشارة أو إشارات مختلفة. يبين المخطط أنه عندما تكون الإشارات متماثلة، تكون لـ FQ قيمة أقل عنها عندما تكون الإشارات مختلفة. يكون معروفاً من إحصائيات عامل التركيب أن القيمة الأصغر هي المفضلة أكثر، بالتالي يفضل أن تكون الإشارات متماثلة. سوف يعتمد الشك في هذا التقدير للإشارة على عدد الذرات غير المعروفة وقيم FN و FP. الطريقة الصحيحة لأخذ هذا في الحساب هو أن نحسب وزن w لكل عامل تركيب وأن نستخدم هذا في حساب تشبيد فورير المثقلة. لو أن $X = |FN \cdot FP| / \Sigma f^2$ حيث يكون الجمع فوق الذرات المفقودة، من ثم:

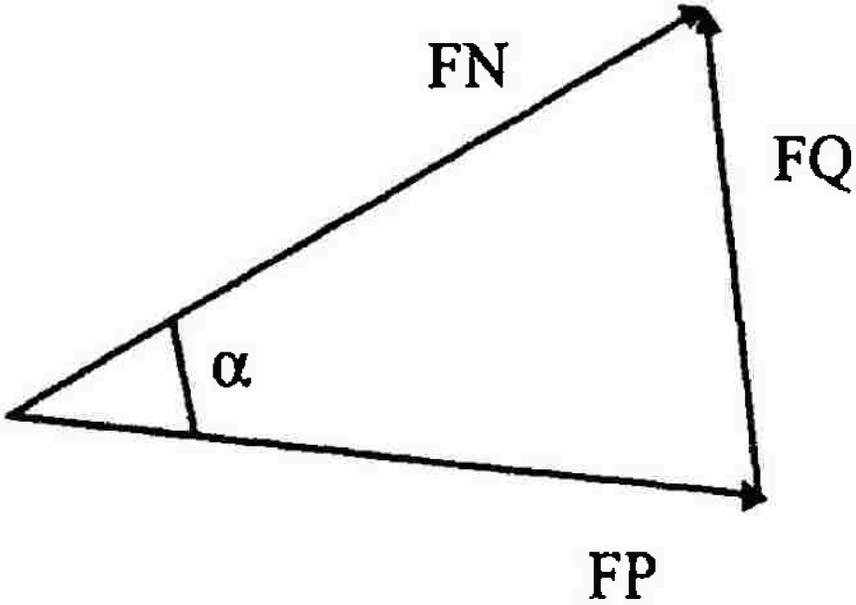
$$(٧, ١٠) \quad w = \tan h(X)$$

وتكون معاملات فورير هي $|FN|s(FP)$ ، حيث $s(FP)$ هي إشارة FP. ينبغي أن يظهر هذا كل الذرات المعروفة وعدد من الذرات غير المعروفة اعتماداً على أي مدى يكون تقدير الإشارات جيداً.

في زمرة فراغية غير متماثلة مركزياً ترتبط عوامل التركيب FN، FP و FQ كما في الشكل رقم (٧,٩). من المشاهد أن FQ تعتمد على زاوية غير معروفة α ، الفرق بين أطوار FN و FP. بأخذ المتوسط فوق كل قيم α المحتملة يعطي تقدير FQ الأفضل كالآتي:

$$(٧, ١١) \quad FQ = 2(w|FN| - |FP|)\exp(iFP)$$

يعتمد الثقل w على كمية X المعرفة في المعادلة (٧, ١٠) للتركيب المتماثلة مركزياً ويكون مبيناً في الشكل رقم (٧, ١٠). من الواضح أنه كلما كانت الذرات المفقودة أقل أو القيم $|FN|$ أو $|FP|$ أقوى كلما كان تقدير الطور أفضل.

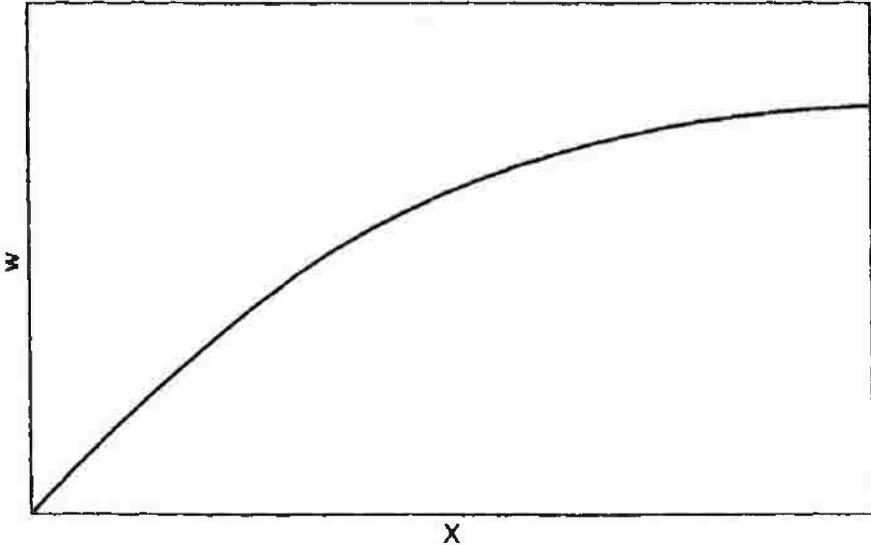


الشكل رقم (٧, ٩). عوامل تركيب FN ، FP و FQ لتركيب لا متمائل مركزياً.

ينبغي أن تظهر خريطة فورير المثقلة المحسوبة باستخدام معاملات المتحصل عليها من المعادلة (٧, ١١) مواضع الذرات غير المعروفة المساهمة في FQ . يكون هذا أفضل للتركيب الذي تكون فيه الذرات المعروفة أكثر ثقلاً من الأخرى. عندما تتكون الأجزاء المعروفة وغير المعروفة من التركيب من ذرات متشابهة، نحصل غالباً على نتائج أفضل

لتركيب غير متمائل مركزياً بحساب خريطة باستخدام المعاملات المعطاة في معادلة (٧,١٠). ينبغي أن يظهر هذا كل من ذرات معلومة وغير معلومة على تدرج مماثل.

لتركيب غير متمائل مركزياً يبين إعادة ترتيب (٧,١١) أن $(2w|FN| - |FP|)\exp(iFP) = FP + FQ$. باستخدام هذه كمعاملات يعطي ما يسمى خريطة "2F₀-F_c"، التي تحتوي بوضوح معلومات عن الذرات غير المعلومة وأيضاً قمم مقابلة للذرات المستخدمة في حساب الأطوار.



الشكل رقم (٧,١٠). دالة التفتيل لتشبيد فوريير.

تمارين Exercises

(٧,١) حلل التعبيرين $\cos 2\pi (hx + ky + lz)$ و $\sin 2\pi (hx + ky + lz)$ إلى حدود تشتمل على حواصل ضرب حدود في بعد واحد. اعتبر الزمرة الفراغية Pmmm، التي

تكون مواضعها المكافئة معطاة أسفل. كيف يمكن للتعبير أن يبسط إذا تم أخذ التماثل في الاعتبار.

x,	-x,	-x,	x,
y, z	-y, z	y, -z	-y, -z
-x,	x,	x,	-x,
-y, -z	y, -z	-y, z	y, z

(٧,٢) استخدم خريطة فورير للبعد الواحد لـ FeS_2 لتحديد طول الرابطة S-S والمسافة Fe---S الأدنى في البلورة. لاحظ أن نتائج الإسقاط في التباس وأن الإحداثي x في بعد واحد يتضمن x, x, x في ثلاث أبعاد.

(٧,٣) إن التعامل مع تشييد فورير هو عملية مطولة جداً بالحساب اليدوي. البعض، رغم ذلك يشعر بأنه يمكن الحصول عليه بمحاولة تشييد البعد الواحد. للتركيب المتماثل مركزياً، يختزل الجمع إلى:

$$(٧,١٢) \quad \rho(x) = \sum_h F_h \cos 2\pi hx$$

حيث $\rho(x)$ هي الكثافة الإلكترونية (غير مقيّسة) عند النقطة x على الخط، F_h هو عامل التركيب (بإشارة) للانعكاس من الرتبة h ، ويتم إجراء الجمع على قيم h بقدر الإمكان. إن هذا بسهولة يمكن إنجازه باستخدام "شرائط" نوع بيفرس- ليسون Beavers-- Lipson، حيث تحتوي كل شريطة على قيم $F_h \cos 2\pi hx$ عند مدى من قيم x لقيم معينة من F و h . تتراصف هذه الشرائط لكي يتم عمل الجمع لقيمة معينة من x تكون النتيجة هي كثافة إلكترونية في بعد واحد عند تلك النقطة. إن شرائط من نفس النوع (تحتوي على قيم $f_j \cos 2\pi hx_j$ عند مدى من قيم h لقيم معينة من f و x) يمكن أن تستخدم لحساب عامل التركيب، معطية إسهامات إلى:

$$(٧,١٣) \quad F_h = \sum_j f_j \cos 2\pi hx_j$$

حيث f_j هي عامل التشتت لذرة z لها الإحداثي x_j . في هذه الحالة سوف تكون بحاجة إلى شرائط z لاستكمال الجمع لكل قيمة من h .

مثال على تركيب يمكن لمثل هذا الجمع أن يتم إجراؤه هو DL-3-bromooctadecanoic acid (S. Abrahamsson and M.M. Harding, Acta Cryst., 1966, 20, 377). إنه يكون ثلاثي الميل، زمرة فراغية $P\bar{1}$ ، $a = 5.68$ ، $b = 5.63$ ، $c = 32.80 \text{ \AA}$ ، $\alpha = 101.8^\circ$ ، $\beta = 93.1^\circ$ ، $\gamma = 97.9^\circ$. ليعطي إسقاط التركيب على $0,0,z$ خريطة قابلة للتفسير للحزبين في خلية وحدة التركيب، مرتبطان بمركزي التماثل عند $0,0,0$ و $0,0,\frac{1}{2}$. إن شرائط البيانات نسبة إلى بيانات $F(00l)$ الأقوى معطاة أسفله كخطوط أفقية من الأعداد (الجدول رقم ١، ٧). أنها مرتبة بحيث يكون مجموع كل الأعداد على خط واحد سوف يعطي قيمة الكثافة الإلكترونية لتلك القيمة من z .

(أ) قدر دالة باترسون (باستخدام $|F|$ بدلاً من F^2) بأخذ كل الإشارات المعطاة (طور صفر لكل الانعكاسات) سوف يعطي هذا قمة كبيرة عند الأصل وقمة أخرى ظاهرة في الوحدة اللاتماثلية. أوجد إحداثي ذرة البروم بأخذ إحداثي هذه القمة على أنه $2z$ للبروم (انظر الفصل القادم لتفصيلات أكثر عن دالة باترسون).

(ب) استخدم البيانات لتقييم إشارات $F(00l)$ اعتماداً على موضع البروم هذا.

سوف تكون هذه على الشريط المقابل الأقرب في الغالب لأحداثي البروم z (لماذا)؟

(ج) طبق هذه الإشارات (اقلب الإشارات في كل عمود التي تقابل قيمة F

السالبة). الآن أحسب المجموع ثانية مع هذه الإشارات؛ تكون هذا تشبيد F_0 اعتماداً على الأطوار المقدمة بواسطة ذرة البروم فقط. خطط الإجابات كدالة في z واقترح تفسير للنموذج. في التركيب الفعلي، تكون سلاسل الحزيبات ممتدة بالكامل، ومائلة بزواية تقريباً 20° إلى محور C .

الجدول رقم (٧, ١). قيم $|F| \cos 2\pi lz$.

z	4	5	6	9	10	11	14	15	20	21
0.00	24	18	23	16	17	15	10	13	13	26
0.01	24	18	22	13	13	12	6	7	4	6
0.02	21	15	17	7	5	3	-2	-4	-10	-22
0.03	18	11	10	-2	-5	-7	-9	-12	-10	-18
0.04	13	6	2	-10	-13	-14	-10	-10	4	14
0.05	8	0	-7	-15	-17	-14	-3	0	13	24
0.06	2	-6	-15	-15	-13	-8	6	10	4	-2
0.07	-4	-11	-21	-11	-5	2	10	12	-10	-25
0.08	-10	-15	-23	-3	5	11	7	4	-10	-11
0.09	-16	-18	-23	6	13	15	-1	-7	4	20
0.10	-20	-18	-19	13	17	12	-8	-13	13	20
0.11	-23	-18	-12	16	13	4	-10	-7	4	-9
0.12	-24	-15	-4	14	5	-6	-4	4	-10	-25
0.13	-24	-11	4	8	-5	-14	4	12	-10	-3
0.14	-23	-6	12	-1	-13	-14	10	10	4	24
0.15	-20	0	19	-9	-17	-9	8	0	13	15
0.16	-16	6	23	-15	-13	1	1	-10	4	-16
0.17	-10	11	23	-16	-5	10	-7	-12	-10	-23
0.18	-4	15	21	-12	5	15	-10	-4	-10	5
0.19	2	18	15	-4	13	13	-6	7	4	26
0.20	8	18	7	5	17	5	3	13	13	8
0.21	13	18	-2	12	13	-5	10	7	4	-22
0.22	18	15	-10	16	5	-13	9	-4	-10	-19
0.23	21	11	-17	14	-5	-15	2	-12	-10	12
0.24	24	6	-22	8	-13	-10	-6	-10	4	25
0.25	24	0	-23	0	-17	0	-10	0	13	0
0.26	24	-6	-22	-8	-13	10	-6	10	4	-25
0.27	21	-11	-17	-14	-5	154	2	12	-10	-12
0.28	18	-15	-10	-16	5	13	9	4	-10	19
0.29	13	-18	-2	-12	13	6	10	-7	4	22
0.30	8	-18	7	-5	17	-5	3	-11	1	-8
0.31	2	-18	15	4	13	-13	-6	-7	4	-26
0.32	-4	-15	21	12	5	-15	-10	4	-10	-5
0.33	-10	-11	23	16	-5	-10	-7	12	-10	23
0.34	-16	-6	23	15	-13	-1	1	10	4	16
0.35	-20	0	19	9	-17	9	8	0	13	-15
0.36	-23	6	12	1	-13	14	10	-10	4	-24
0.37	-24	11	4	8	-5	14	4	-12	-10	3
0.38	-24	15	-4	-14	5	6	-4	-4	-10	25
0.39	-23	18	-12	-16	13	-4	-10	7	4	9
0.40	-20	18	-19	-13	17	-12	-8	13	13	-21
0.41	-16	18	-23	-6	13	-15	-1	7	4	-20
0.42	-10	15	-23	3	5	-11	7	-4	-10	11
0.43	-4	11	-21	11	-5	-2	10	-12	-10	25

تابع الجدول رقم (١، ٧).

z										
0.44	2	6	-15	15	-13	8	6	-10	4	2
0.45	8	0	-7	15	-17	14	-3	0	13	-24
0.46	13	-6	2	10	-13	14	-10	10	4	-14
0.47	18	-11	10	2	-5	7	-9	12	-10	18
0.48	21	-15	17	-7	5	-3	-2	4	-10	22
0.49	24	-18	22	-13	13	-12	6	-7	4	-6
0.50	24	-18	23	-16	17	-15	13	-13	13	-26