

تحديد تركيب بوسائل باترسون

Structure determination by Patterson methods

إن "حل" تركيب بلوري يكون في الغالب دائماً نتيجة لتقريبات متعاقبة، مستخدمين حقيقة أن التركيب المكرر ونموذج الحيود يرتبطان ببعضهما بجمع فوريير. يقال للتركيب عادة بأنه قد حُل عندما يتم تحديد مواضع معظم الذرات في خلية وحدة التركيب. بصفة عامة عند البداية يكون الوضع العادي هو:

نموذج الحيود	تركيب
سعات معلومة	محتويات خلية معلومة
أطوار غير معلومة	مواضع غير معلومة

إن معرفة مواضع قليلة لذرة سوف يساعد بشكل أفضل أن نحسب الأطوار لنموذج حيود كامل، ناتجاً عنه خريطة كثافة إلكترونية أفضل وكشف إضافي عن ذرات. بالمثل فإن قيم تقريبية لبعض أطوار سوف تجعل بالإمكان أن نحسب الخريطة التي فيها قد تتحدد المواضع لبعض ذرات على الأقل. إن الوسيلتين الأكثر أهمية لتحديد التركيب، "باترسون" وطرق "مباشرة"، يختلفان في أن الأولى تبدأ بالحصول على بعض معلومات عن مواضع الذرة، بينما تبدأ الثانية ببعض معلومات عن أطوار.

إن أسس وسائل باترسون تكون سهلة جداً، تكون مشكلة الطور ببساطة مهمة. كما هو مناقش في الفصل الأخير، يمكن للكثافة الإلكترونية عند أي نقطة في خلية وحدة التركيب (ρ) أن تكون محسوبة هكذا:

$$(٨, ١) \quad \rho(xyz) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F(hkl)| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi(hkl)] \}$$

حيث V هو حجم خلية وحدة التركيب، ويكون الجمع على كل البيانات $F(hkl)$ و $\phi(hkl)$. إن الأطوار بالطبع تكون غير معروفة في البداية، لكن الجمع الذي يمكن أن يتم إجراؤه دائماً هو:

$$(٨, ٢) \quad P(uvw) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l \{ |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \}$$

تسمى هذه الدالة "بدالة باترسون" نسبة إلى واضعها، أ.ل. باترسون A.L. Patterson. إن معناها يمكن أن يوضع بتذكر أن سعة كل عامل تركيب منفرد يحتوي على معلومة مثل كيف يمكن لحزمة معينة من مستويات أن تعمل كمحزز حيود للأشعة السينية. يعني هذا أن ساعات كبيرة تكون مقابلة لمستويات تكون المسافات والتوجهات لها منعكسة بشدة في ترتيب ذري. تكون الأطوار مطلوبة لكي نشرك تلك المعلومة بداخل تمثيل يمكن تقديره للتركيب. لو وضعت كل الأطوار عند الصفر (أو عند أي قيمة أخرى)، سوف تبقى المعلومة، لكن سوف لا يكون من السهل كثيراً أن تفسر. إن ما تمثله هذه الدالة قد يمكن مشاهدته في بعد واحد كالتالي: اعتبر معادلات

عامل التركيب لـ $F(h)$ و $F(-h)$.

$$F(h) = \sum_m f_m \exp(2\pi i h x_m) \quad F(-h) = \sum_n f_n \exp(-2\pi i h x_n)$$

$$(٨, ٣) \quad |F(h)|^2 = F(h) \times F(-h) = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(2\pi i h (x_m - x_n))$$

أو بكلمات، تتضمن حزمة القيم $|F(h)|^2$ عوامل التركيب لتركيب يتكون من أهداف تكون قيمها هي نواتج تلك لكل زوجين من الذرات في التركيب $f_m f_n$ وتكون مواضعها هي المتجهات بين مواضع الذرة تلك، $(x_m - x_n)$. نفس طريقة المناقشة يمكن إجراؤها في ثلاثة أبعاد.

إن استخدام uvw محل xyz هو أن نؤكد على أن "الحيز أو الفراغ" الذي يجري فيها جمع باترسون لا تكون مساحة عادية. إن نتيجة تحول فوريير لهذه الدالة هي تلك القمم في الخريطة، التي لها نفس أبعاد خلية وحدة التركيب كما في خريطة فوريير المعتادة، لا تمثل بعد الآن مواضع كثافة إلكترونية، لكن متجهات كثافة إلكترونية، بعبارة أخرى، تمثل قيمة عالية احتمالية مرتفعة لكون الإلكترونات مفصولة في التركيب بنفس المتجه كما تفصل القمم عن أصل خلية وحدة التركيب، وعلى تدرج مطلق، تقاس الكثافات عادة بـ $e^2 \text{Å}^{-3}$.

إن بناء خريطة باترسون قد يمكن تصورها بطريقة بديلة على أنها تحرك كل متجه بين ذرات بالتبادل إلى أصل خلية وحدة التركيب بدون تغيير اتجاهه. هناك سمات عديدة للخريطة الناتجة.

١- لعدد n من الذرات في خلية وحدة التركيب سيكون هناك n^2 قمة ممكنة في خريطة المتجه.

٢- سوف يكون لكل قمة ارتفاع يتناسب مع حاصل ضرب الأعداد الذرية للذرات التي يكون الفصل معبراً عنها.

٣- عادة سوف لا تكون كل من هذه محلولة، وفي أي حالة سوف يتطابق عدد n منها عند الأصل، حيث تقع القمة الأكبر في الخريطة.

٤- حيث إن كل الأطوار تكون صفراً أو حيث إن كل متجه $A \rightarrow B$ يكون مطابقاً لمتجه $B \rightarrow A$ سوف يكون للخريطة نقطة انقلاب عند نقطة الأصل.

٥- تصبح المحاور اللولبية ومستويات الانزلاق في التركيب محاور دوران ومستويات مرآة في الباترسون.

من هذا، تؤثر النقطتين 4، 5 على الزمر الفراغية المحتملة لدالة باترسون. حيث إن $\phi=0$ لكل البيانات، فلا بد لزمرة باترسون الفراغية أن تكون متماثلة مركزياً. يختفي أيضاً التماثل الخاص بالانتقال، حيث إن محور 2_1 يتضمن أن $\phi(hkl) = \pi + \phi(h\bar{k}l)$. نتيجة هذين الشرطين هو أن الزمر الفراغية فقط التي يمكن أن تمثل دوال باترسون هي تلك 24 المعطاة في الجدول رقم (١، ٨).

رغم حقيقة أن دالة باترسون لا تحتفظ بالزمرة الفراغية للتركيب، فإنها قد تعطي أحياناً معلومات مهمة في حالات تكون فيها الزمرة الفراغية غامضة. بعضاً من هذا سوف يُذكر فيما يلي:

من الواضح أن متجه خريطة يصبح صعباً أن يفسر بطريقة غير مبهمة كلما ازداد عدد الذرات، لكن يوجد هناك وضعان تكون فيهما خريطة باترسون مفيدة بشكل أساس:

١- عندما يكون عدد صغير من ذرات في خلية وحدة التركيب أثقل بشكل ملحوظ عن الأخرى، ويكون التركيب، لتقريب أول، هو تركيب تلك الذرات فقط. يسمى هذا طريقة الذرة الثقيلة *heavy atom method*.

٢- عندما يكون عدد وفير من الذرات لها ترتيب معروف بحيث يكون من السهل حساب المتجهات القائمة داخل جزئياتها وتكون اتجاهاتها فقط غير معلومة. تسمى هذه طريقة بحث باترسون.

الجدول رقم (١، ٨). زمرة باترسون الفراغية.

الزمر الفراغية الفعلية	زمر باترسون (مع عدد زمر فراغية مقابلة)
$P\bar{1}$ أو $P1$	$P\bar{1} (2)$
كل أحادي الميل P	$P2/m (10)$
كل أحادي الميل C	$C2/m (12)$
كل متعامد الأضلاع p	$Pmmm (47)$
كل متعامد الأضلاع C	$Cmmm (65)$
كل متعامد الأضلاع F	$Fmmm (69)$
كل متعامد الأضلاع I	$Immm (71)$
رباعي P ، فئة $\bar{4}$ ، 4 أو $4/m$	$P4/m (83)$
رباعي I ، فئة $\bar{4}$ ، 4 أو $4/m$	$I4/m (87)$
رباعي P ، فئة $2\bar{4}m$ ، $4mm$ ، 422 أو $4/mmm$	$P4/mmm (123)$
رباعي I ، فئة $2\bar{4}m$ ، $4mm$ ، 422 أو $4/mmm$	$I4/mmm (139)$
ثلاثي P ، فئة $\bar{3}$ أو 3	$P\bar{3} (147)$
ثلاثي R ، فئة $\bar{3}$ أو 3	$R\bar{3} (148)$
ثلاثي P ، فئة $31m$ ، 312 أو $\bar{3}1m$	$P\bar{3}1m (162)$
ثلاثي P ، فئة $3m1$ ، 321 أو $\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1 (164)$
ثلاثي R ، فئة $3m$ ، 32 أو $\bar{3}m$	$R\bar{3}m (166)$
سداسي، فئة $\bar{6}$ ، 6 أو $6/m$	$P6/m (175)$
سداسي، فئة $2\bar{6}m$ ، $6mm$ ، 622 أو $6/mmm$	$P6/mmm (191)$
مكعبي P ، فئة $\bar{3}$ أو 23	$Pm\bar{3} (200)$
مكعبي F ، فئة $\bar{3}$ أو 23	$Fm\bar{3} (202)$
مكعبي I ، فئة $\bar{3}$ أو 23	$Im\bar{3} (204)$
مكعبي P ، فئة $\bar{3}m$ ، $43m$ أو $\bar{3}m$	$Pm\bar{3}m (221)$
مكعبي F ، فئة $\bar{3}m$ ، $43m$ أو $\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m (225)$
مكعبي I ، فئة $\bar{3}m$ ، $43m$ أو $\bar{3}m$	$Im\bar{3}m (229)$

لخريطة باترسون سمة ثابتة هي القمة الكبيرة عند نقطة الأصل من عدد n^2 من القمم في الخلية فإن عدد n سوف يكون متطابقاً مع الأصل، الذي يمثل الفصل لكل ذرة عن نفسها. يكون ارتفاعها متناسب مع ΣZ^2 لكل الذرات في خلية وحدة التركيب، بحيث تكون مفيدة للحصول على فكرة تقريبية عند مقياس الارتفاعات لقمة باترسون. لمعظم الحالات لا تكون هذه مشكلة خطيرة. توجد هناك عدة طرق لإزالتها. إحداها هي أن نحدد قيمة $|F^2|$ المتوسطة كدالة في $\sin\theta$ ، $\langle F^2 \rangle_0$ وأن نستخدم $\langle F^2 \rangle_0 - |F^2|$ كمعاملات بدلاً من $|F^2|$ ، مع ملاحظة أن بعض المعاملات سوف يكون لها إشارة سالبة. يمكن لهذا التناوب أن يكون متشاركاً فعلياً مع تعديل آخر لدالة باترسون "تشحيدها". إن باترسون "المشحذة بالكامل" هي التي يكون فيها عوامل التركيب المسواة $|E^2|$ هي المستخدمة محل $|F^2|$. يكون لهذا ميزة إعطاء ثقل أكبر بكثير للتحليل العالي للبيانات وحل بعض القمم في خريطة المتجه التي ستكون من ناحية أخرى متصلة. أن لها ضرر هو انه كلما كان التحليل مرتفع تكون هناك دقة أقل وكلما كانت قريبة للبيانات التي لا تكون قد تم قياسها، سيكون هناك بعض تعريف زائف في الخريطة. إن تسوية ملائمة معتادة هي أن نستخدم $|EF|$ كمعاملات باترسون. لو تم عمل التدرج بشكل صحيح فإن باترسون مشحذة متزوعة نقطة الأصل يمكن حسابها باستخدام $|E^2| - 1$ كمعاملات.

(٨، ١) طريقة الذرة الثقيلة The heavy atom method

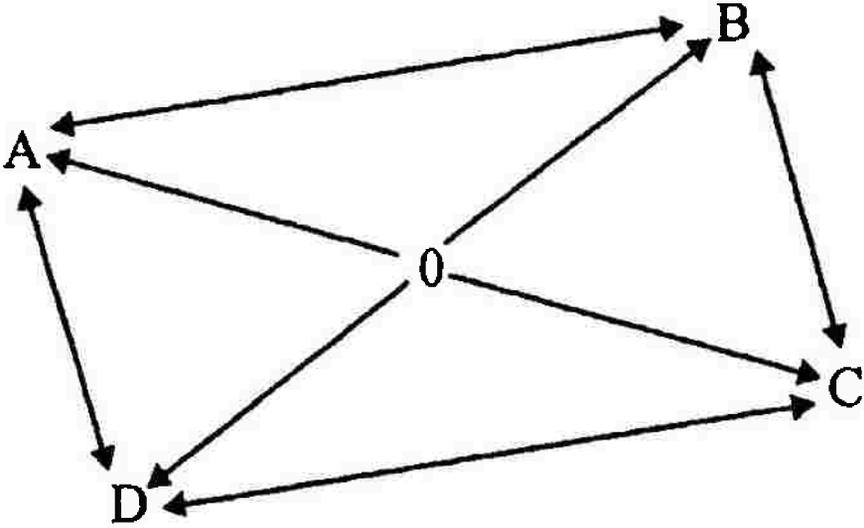
إن أبسط مثال لتطبيق دالة باترسون هي لجزيء بذرة ثقيلة واحدة، يتبلور في زمرة فراغية $P\bar{1}$ مجزيين في خلية وحدة التركيب يرتبطان بمركز انقلاب. إذا كانت إحداثيات واحدة من هاتين الذرتين هي x, y, z (وتلك للأخرى $-x, -y, -z$)، ينبغي أن يكون بالإضافة إلى القمة الأصل، قمتين بارزتين متساويتين في الخريطة عند $(u, v, w) =$

$(2x, 2y, 2z)$ و $(-2x, -2y, -2z)$. لاحظ أن القمة $2x, 2y, 2z$ لا تحدد موضعاً منفرداً حيث أن u لا يمكن تمييزها عن $1+u$. هكذا يوجد هناك اختيار لثمان مواضع بنفس القيم $2x, 2y, 2z$: x, y, z ; $x, y, \frac{1}{2}+z$; $x, \frac{1}{2}+y, z$; $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; $x, \frac{1}{2}+y, z$; $x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x, y, z$; $\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$; $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$. عملياً لتحديد كل زوج منفرد من الذرات، تكون كل من هذه متكافئة، حلول صحيحة متكافئة حيث إنها تمثل جميعها اختيارات مختلفة من مركز الانقلاب الذي يحدد نقطة الأصل لخلية وحدة التركيب. بالإضافة، حيث إن كل ذرة عند x, y, z تتضمن ذرة مطابقة عند $-x, -y, -z$ ، فإن أي من هذه المواضع قد تستخدم على أنها الموقع المختار للذرة. يوجد بصفة عامة 16 موقعاً في خلية وحدة التركيب التي قد تختار اعتباطياً لتحديد موقع الذرة الموجودة بواسطة تفسير دالة باترسون!

تنشأ مشكلة أكثر إثارة عندما تكون هناك ذرتين ثقيلتين مستقلتين $P\bar{1}$ بإحداثيات $(A) x, y, z$ و $(B) x', y', z'$ ، على طول مع $(C) -x, -y, -z$ و $(D) -x', -y', -z'$. دع $\delta x = x - x'$ و $\sigma x = x + x'$ يكون الستة عشر متجهاً من الأربع ذرات كالاتي:

A-A: 0, 0, 0	A-B: $\delta x, \delta y, \delta z$
B-A: $-\delta x, -\delta y, -\delta z$	B-B: 0, 0, 0
C-A: $-2x, -2y, -2z$	C-B: $-\sigma x, -\sigma y, -\sigma z$
D-A: $-\sigma x, -\sigma y, -\sigma z$	D-B: $-2x', -2y', -2z'$
A-C: $2x, 2y, 2z$	A-D: $\sigma x, \sigma y, \sigma z$
B-C: $\sigma x, \sigma y, \sigma z$	B-D: $2x', 2y', 2z'$
C-C: 0, 0, 0	C-D: $-\delta x, -\delta y, -\delta z$
D-C: $\delta x, \delta y, \delta z$	D-D: 0, 0, 0

سوف يظهر الفحص أن هذه تختزل إلى قمة بثقل رباعية عند $(0, 0, 0)$ ، أزواج من قمم بثقل ثنائي عند $(\sigma x, \sigma y, \sigma z)$ و $(\delta x, \delta y, \delta z)$ ، وزوج من قمم أحادية الثقل $(2x, 2y, 2z)$ و $(2x', 2y', 2z')$. تبين هذه تخطيطياً في الشكل رقم (٨، ١).



الشكل رقم (٨, ١). متجهين لذرتين ثقيلتين مستقلتين في زمرة فراغية $P\bar{1}$.

كما مر آنفاً، يكون n من n^2 من المتجهات متطابقاً مع نقطة الأصل. بصفة عامة، علاوة على ذلك سوف تقيد اعتبارات التماثل عدد القمم. حيث أن هذا التركيب يكون متماثلاً مركزياً سوف يكون هناك عدد n قمة بثقل منفرد في المواضع $2x, 2y, 2z, \dots$ إلخ، وسوف تكون القمم $n^2 - 2n$ المتبقية في الحقيقة مكونة من $\frac{1}{2}(n^2 - 2n)$ قمة من الثقل الثنائي عند المواضع $x-x', y-y', z-z', \dots$ إلخ، بين ذرات لا ترتبط ببعضها البعض بمركز انقلاب. في هذه الحالة قد يختار أحد مواقع الذرة ليقع في أي من المواقع 16 كما هو آنفاً. سوف تكون الذرة الأخرى مقيدة الآن في أحد الموقعين ذات العلاقة x', y', z' و $-x', -y', -z'$.

إن مثلاً شائعاً إلى حد ما في الكيمياء التناسقية يتكون من جزئي واحد في الوحدة اللاتماثلية للخلية متعامدة الأضلاع. الأكثر شيوعاً من هذه الزمر الفراغية هي $P2_12_12_1$ (لا متماثلة مركزياً). تكون المواضع العامة المكافئة هي:

$$A: x, y, z$$

$$B: \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$$

$$C: \frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z$$

$$D: -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$$

مع أربع ذرات للدراسة يكون هناك 16 متجهاً، منها أربعة تتطابق على نقطة الأصل. سوف يكون الـ 12 المتبقية:

$$A-B: \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2y, 2z$$

$$A-D: 2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2z$$

$$A-C: \frac{1}{2} + 2x, 2y, \frac{1}{2}$$

$$B-A: \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2y, -2z$$

$$D-A: -2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2z$$

$$C-A: \frac{1}{2} - 2x, -2y, \frac{1}{2}$$

$$C-D: \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2y, 2z$$

$$C-B: -2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2z$$

$$D-B: \frac{1}{2} - 2x, 2y, \frac{1}{2}$$

$$D-C: \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + 2y, -2z$$

$$B-C: 2x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - 2z$$

$$B-D: \frac{1}{2} + 2x, -2y, \frac{1}{2}$$

ينبغي ملاحظة أن هذه القمم تماثل D_{2h} أي أن باترسون يكون متماثلاً مركزياً وخالياً من تماثل انتقال حتى عندما لا يكون التركيب ليس كذلك، وهكذا يكون هناك ثلاث قمم مستقلة لكي تحدد مواقعها. في القائمة أعلاه، يتكون كل عمود من قمة ترتبط بالثلاثة الأخرى بمحور دوران ذي نقلتين حول x ، y و z على الترتيب. أيضاً لاحظ أن كل من هذه القمم تكون مقيدة على مستويات معينة- في هذه الحالة، حيث يكون u ، v و w بقيمة $\frac{1}{2}$. قمم من هذا النوع تسمى قمم هاركر Harker وواحدة من هذا النوع (مستويات هاركر) تحدث عندما تكون الذرتان مرتبطتان ببعضهما بمحور دوران أو لولبي. هكذا فإنه يكون من السهل من حيث المبدأ أن نعر عليها وأن نختبر أن أي حزمة محاولة من القيم x ، y ، z تعطي كل قممها المتنبأ بها.

كمثال أخير، اعتبر ذرة ثقيلة منفردة في الزمرة الفراغية متماثلة مركزياً Pbca.

تكون المواقع المتكافئة هي:

$$A: x, y, z \quad B: \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -z$$

$$C: \frac{1}{2} - x, -y, \frac{1}{2} + z \quad D: -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$$

$$E: -x, -y, -z \quad F: \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$$

$$G: \frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z \quad H: x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

أي تلك لـ $P2_12_12_1$ مع مركز انقلاب. إن العدد الكلي الضخم إلى حد ما من قمم باترسون، ليس في الواقع مثبت للهمة. ثمانية سوف تتطابق الآن مع نقطة الأصل والـ 12 قمة بثقل منفرد الموجودة لـ $P2_12_12_1$ سوف تكون الآن ثنائية الثقل، حيث إن A-B على سبيل المثال يكون مكافئاً تماماً لـ F-E. ما يزال هناك 32 قمة. ثمانية من هذه ستكون منفردة الثقل، مقابلة لذرات مرتبطة بمركز انقلاب.

$$A-E: 2x, 2y, 2z \quad B-D: 2x, -2y, -2z$$

$$E-A: -2x, -2y, -2z \quad D-B: -2x, 2y, 2z$$

$$C-G: -2x, -2y, 2z \quad D-H: -2x, 2y, -2z$$

$$G-C: 2x, 2y, -2z \quad H-D: 2x, -2y, 2z$$

تكون الـ 24 قمة المتبقية حزمة أخرى من قمم هاركر، هذه المرة ست قمم من رباعية الثقل، مميزة لذرات مرتبطة بمستويات انزلاق أو مستويات مرآة. تقع القمم على خطوط خاصة (خطوط هاركر) ولها فقط متغير واحد:

$$A-F, B-E, G-D, H-C: \frac{1}{2} + 2x, \frac{1}{2}, 0$$

$$A-H, D-E, G-B, F-C: 0, \frac{1}{2} + 2y, \frac{1}{2}$$

$$\text{A-G, C-E, H-B, F-D: } \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} + 2z$$

$$\text{F-A, E-B, D-G, C-H: } \frac{1}{2} - 2x, \frac{1}{2}, 0$$

$$\text{H-A, E-D, B-G, C-F: } 0, \frac{1}{2} - 2y, \frac{1}{2}$$

$$\text{G-A, E-C, B-H, D-F: } \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} - 2z$$

في الخلاصة، لذرة ثقيلة منفردة في موقع عام Pbca (أو أي زمرة فراغية متعامد الأضلاع، متمائلة مركزية، أولية) يوجد هناك 7 قمم مستقلة:

قمة واحدة بثقل 8 عند نقطة الأصل

6 قمم بثقل 4 على خطوط هاركر، مرتبطة بالتماثل في أزواج (3)

12 قمة بثقل 2 على مستويات هاركر، مرتبطة بالتماثل في رباعيات (3)

8 قمم بثقل 1 في مواقع عادية، مرتبطة بكل التماثل (1)

تنشأ أحياناً مشكلة عندما تكون الذرة بالقرب من موقع الذي يجعل القمم العامة

وقمم هاركر لا يمكن التمييز بينها. اعتبر تركيباً في Pbca بذرة ثقيلة عند $x = 0.1$ ، $y =$

0.3 و $z = 0.25$. سوف تكون هناك قمم من النوع A-E عند 0.2 ، 0.6 ، 0.5 ومن النوع

A-C عند 0.7 ، 0.6 و 0.5 . لكن أيهما يكون هو ذاك؟

إن تفسير هذه القمم بطريقة أخرى يعطي قيم متساوية بشكل مقبول $x = 0.35$ ،

$y = 0.3$ ، $z = 0.25$ ، التي لا تكون مكافئة للإجابة الصحيحة. في الحقيقة تكون حزمة

المنتجة للذرات الثقيلة فقط متكافئة ويكون هناك مبدئياً حل مأمول، الذي لا يكشف

رغم ذلك عن ذرات أخرى. كن حريصاً بصفة خاصة بحلول بواسطة x ، y أو z بالقرب

من 0 ، $\frac{1}{4}$ أو $\frac{1}{2}$!

تعمل طريقة الذرة الثقيلة جيداً عندما تكون القمم في باترسون المعتمدة على

الذرة الثقيلة فقط معرفة جيداً. يحدث هذا عادة لو أن الوحدة اللا متمائلة تحتوي فقط

على ذرة واحدة مثل النحاس ($z = 29$)، أو ذرة أثقل في وجود 20-30 ذرة لا تكون أثقل من الأكسجين ($z = 8$). إن هذا بسبب أن نسبة الارتفاع لقمة متجه Cu-Cu إلى ذاك لقمة متجه Cu-O تكون $(29 \times 29) / (29 \times 8) = 3.6$. قد تنشأ مشاكل لو أن أربع متجهات Cu-O أو أكثر يحدث أن تكون متوازية وهذا لا يكون شائعاً على الإطلاق مع مركبات تناسقية. في بعض الأحيان محاولات عديدة لا بد من عملها لتفسير نموذج المتجه. إذا كانت "الذرة الثقيلة" أخف بكثير، مثل P أو S ($z = 15$ أو 16)، فإن المتجهات الصحيحة قد يمكن في بعض الأحيان تمييزها، لكن لا تكون الأطوار المحسوبة اعتماداً على مواقع الجربة جيدة بدرجة كافية لتعطي خريطة فورير مفسرة. تنشأ مشكلة أخرى عندما تكون الذرات الثقيلة في مواقع معينة بحيث إنها لا تساهم في كل البيانات. في كل هذه الأحوال يمكن في الغالب عمل تقدم باستخدام أطوار محددة بشكل تقريبي مع طرق مباشرة قريبة لأطوار أخرى، للحصول خريطة مفسرة.

(٨, ٢) تقنيات بحث باترسون Patterson search techniques

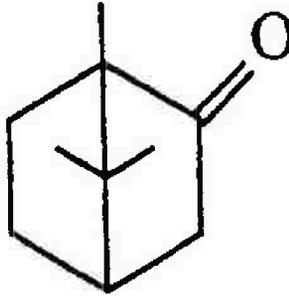
التطبيق الرئيس الآخر لطرق باترسون هي في طرق "بحث باترسون" عندما يكون ترتيب ذرات في جزء من التركيب معروف من شغل سابق. تلك الشظية سوف يكون لها نموذج متجه مميز الذي قد يكون غالباً أداة قوية في حل التركيب. جزئي، زمرة أو متصلة (ليجاند) ستكون غالباً ملائمة، خاصة، لو أن لها نظام مندمج، غير مستوى الحلقة. اعتبر، على سبيل المثال جزئي كافور Camphor الشكل رقم (٨, ٢).

يكون هذا الجزئي كيرالي chiral، لكن يكون له تماثل قرب $\text{mm}(C_{2v})$. سوف تكون المتجهات ضمن الجزيئات خاصة تلك بطول 5\AA أو أقل معقدة وسوف تتداخل بشكل ملحوظ، لكنها يمكن أن تختلف قليلاً جداً في التوجه النسبي من تركيب لآخر. هكذا فإنه يكون من الممكن عادة أن نبعث خريطة باترسون أوتوماتيكياً ونحل مركبات

معقدة إلى حد ما بمعلومية أن تلك الزمرة توجد في التركيب الذي سيحل. لقد تم تطوير هذه الطرق على مدى واسع في كريستالوجرافيا الجزيئات الكبيرة. تكون هناك مرحلتين بحث.

(٨، ٢، ١) بحث دوران Rotation search

بصفة مبدئية، تصنع خريطة متجه محسوبة من إحدائيات "الشظية المعلومة". في هذه المرحلة يتم اعتبار فقط الجزء من خريطة باترسون في مدى، لنقل 5-6Å من نقطة الأصل، حيث إن متجهات قليلة في هذه المنطقة سوف تكون متجهات بين الجزيئات. يوضع النموذج المحسوب للزمرة المعلومة عند نقطة الأصل من دالة باترسون المحسوبة وتدار بشكل نظامي حول ثلاث محاور بطريقة تعطي شبكة إحدائيات مرجعية مستوية إلى حد ما في "حيز دوران". تستعمل لهذا عدة طرق، واحدة منها تكون مشاهمة لزوايا إيوليريان Eulerian المستخدمة في هندسة جهاز قياس الحيود، تسمى الزوايا A، B و C (A تقابل ω ، B تقابل χ و C تقابل ϕ). عندما تكون $B = 0$ تكون A و C دورانات حول نفس المحور، بينما عندما تكون $B = \pi/2$ راديانات، تكون A و C دورانات حول محاور متعامدة بالتبادل. عملياً لا يكون البحث كبيراً، كما يتوقع.



الشكل (٨، ٢). التركيب الجزيئي للكافور camphor.

حيث إن خرائط باترسون تكون متماثلة مركزياً، فإن نصف المتجهات فقط تكون في حاجة إلى دارستها وهي خاصية نظام ايوليريان في أن الدوران A ، B ، C يكون مماثلاً (مطابقاً) في تأثيره للدوران $A + \pi$ ، $-B$ ، $\pi + C$ ، هكذا فإن نصف مجال الدوران يكون في حاجة إلى أن يفحص على أي حال، في مجموعة متعامدة الأضلاع، فإن الجزئي المختبر دائماً موجوداً في أربعة مصفوفات مختلفة، وأي واحدة من هذه سوف تفعل، ما دامت تحتاج إلى ثمن المجال لكي يفحص. تعطى الوحدة اللا تماثلية للدوران في الجدول رقم (٨،٢) لنموذج غير متماثل دوّارني في خرائط الثلاث تماثلات الأكثر شيوعاً.

الجدول رقم (٨،٢). مدى اللاتماثل لدوال باترسون للدوران.

	مدى A	مدى B	مدى C
$P\bar{1}$ ، ثلاثي الميل	$0-2\pi$	$0-\pi$	$0-2\pi$
$P2/m$ ، أحادي الميل	$0-2\pi$	$0-\pi/2$	$0-2\pi$
$Pmmm$ ، متعامد الأضلاع	$0-2\pi$	$0-\pi/2$	$0-\pi$

عند كل موقع، يحسب ناتج كثافة المتجه للنموذج الدوار وخريطة باترسون المشاهدة عند مدى من نقاط شبكة إحدائيات مرجعية وتجمع هذه النواتج. بقدر ما تكون هذه القيم كبيرة، يكون الاحتمال الأكبر لتوجه بحث الشظية مقابل للتوجه السائد لخريطة المتجه. تشير القيمة العظمى لجمع هذه النواتج إلى درجة عالية من التطابق. لبعض المواضع الجيدة، يتم عمل بحث ثاني عن شبكة إحدائيات مرجعية أدق وتختار التوجهات الأفضل للمرحلة القادمة من العملية.

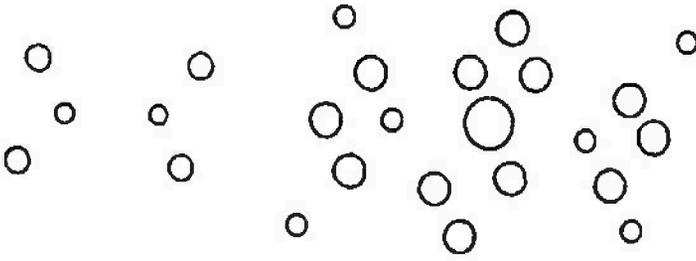
Translation search (٨, ٢, ٢) بحث انتقال

مع توجه مختار، يُحل التركيب لبلورة في زمرة فراغية $P1$ ، حيث إن أي نقطة قد يمكن اختيارها بشكل عشوائي كنقطة أصل. في أي حالة أخرى، لا بد لموقع شظية معروفة نسبة إلى عناصر التماثل أو بشكل بديل، موقع نقطة الأصل لخلية وحدة التركيب نسبة إلى الشظية أن يتم إيجادها. قد يحدث هذا بتدرج ذرات شظية البحث الموجهة خلال خلية وحدة التركيب، حساب الذرات ذات العلاقة التماثلية ومقارنة المتجهات بين الجزئيات بتلك في خريطة باترسون بطريقة مشابهة لتلك المستخدمة لدالة الدوران. لو كانت الطريقة ناجحة، يتم الحصول على حزمة من مواقع اختبار في خلية وحدة التركيب للذرات الخاصة بشظية البحث، ويمكن للتركيب أن يتم تطويره عادة هنا. مرة أخرى، لا تكون طريقة البحث كبيرة بقدر المتوقع. في زمرة فراغية مثل $P2_1$ ، حيث لا تثبت نقطة الأصل على طول محور واحد، يكون المطلوب فقط هو بحث في بعدين. للزمرة الفراغية الأولية ثلاثي الميل، أحادي الميل ومتعامد الأضلاع، فإن الحيز الذي يجب أن يُستكشف مبين في الجدول رقم (٨, ٣).

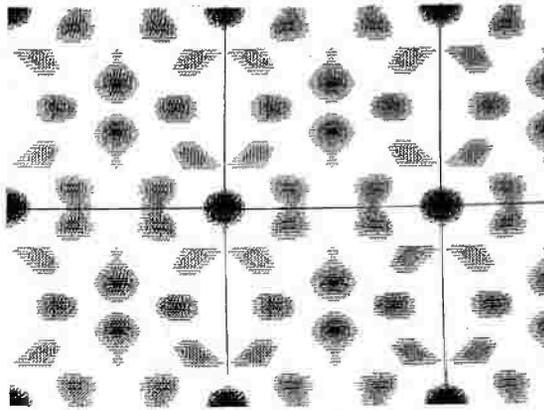
عملياً يكون المدخل المباشر نادر الاستخدام، حيث إن حسابات مكافئة يمكن عملها بشكل أبسط بكثير جداً. في طريقة "الارتباط" تكون البيانات ممتدة (لوهاماً) لحزمة ثلاثي الميل وتكون عوامل التركيب محسوبة للشظية الموجهة لكل حزمة من انعكاسات بعلاقة تماثل. يمكن للبيانات حينئذ أن يعاد ترتيبها داخل عوامل فورير للمجموع $\sum F_0 F_c(t)^2$ ، حيث تمثل t المتجه من نقطة الأصل الحالية إلى الفعلية. سوف يكون لها أبعاد عديدة كما هو مطلوب آنفاً للبحث. سوف تكون لهذه الدالة قيمة عظمى حيث تتداخل متجهات ذرية عديدة ومن ثم ينبغي أن تكون النقطة الأعلى مقابلة للأصل الصحيح.

الجدول رقم (٨، ٣). مدى دوال الانتقال لباترسون.

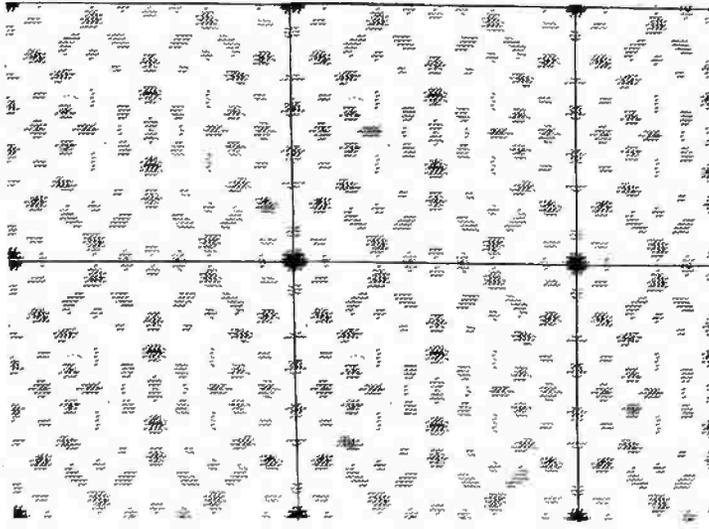
عنصر التماثل	أبعاد البحث	حدود "خلية وحدة التركيب"
$\bar{1}, 222, \dots$ إلخ.	3	$0-a/2$ $0-b/2$ $0-c/2$
2 أو 2_1 (موازي b)	2	$0-a/2$ - $0-c/2$
m, a, c, n (عمودي على b)	1	- $0-b/2$ -



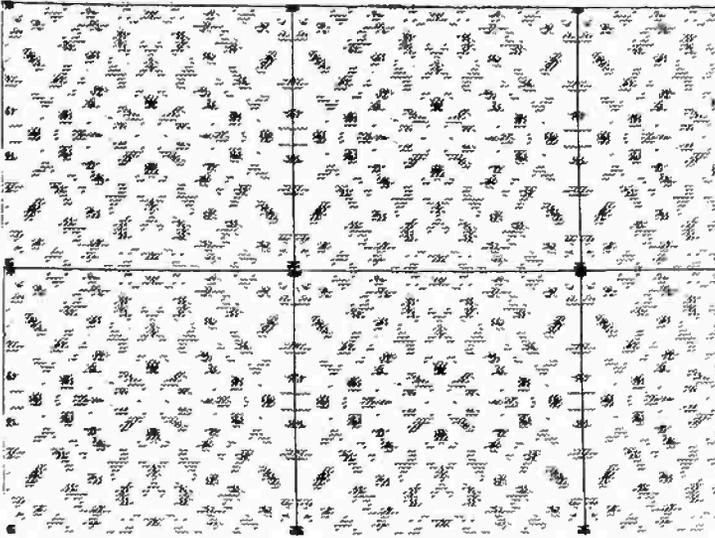
الشكل رقم (٨، ٣): إسقاط أيون أكسالات وتمثيل متجهه بنفس المقياس مثل خرائط فورير وباترسون.



الشكل رقم (٨، ٤). خريطة باترسون اعتماداً على 19 بياناً على تحليل 2\AA لأكسالات الأمونيوم أحادية التميؤ.



الشكل رقم (٨, ٥). خريطة باترسون اعتماداً على 120 بياناً على تحليل 1\AA .



الشكل رقم (٨, ٦). خريطة باترسون حادة اعتماداً على 28 قيمة من E مرتفعة على تحليل 0.7\AA .

إن تمثيل دالة باترسون لإسقاط المحور C لأكسالات الأمونيوم مبين في الأشكال من رقم (٨،٤) إلى (٨،٦). لا بد لهذه أن تقارن مع تلك في الفصل السابع، التي أُعدت من نفس البيانات. إن نموذجاً متجهاً لأيون الأكسالات من التركيب المنحل يكون معطاة أيضاً على نفس التدرج (الشكل رقم ٨،٣). لقد تم اشتقاقه باستخدام قطعة من ورق استشفاف باختيار نقطة كأصل، وضع الورقة على التركيب وتحريكها من ذرة إلى ذرة، ترقيم المتجهات لكل ذرة أخرى. ينتج عن الذرات (المتماثلة مركزياً) الستة ست قمم بثقل منفرد، 12 قمة بثقل ثنائي وقمة بثقل سداسي عند نقطة الأصل. قد تستخدم لمحاولة دالة دوران في بعدين على خريطة باترسون الأكثر حدة (يكون المطلوب فقط دوران واحداً!).

تمارين Exercises

(٨،١) احسب متجهات باترسون لذرة ثقيلة وحيدة في الزمرة الفراغية $P2_1/c$ ، الأكثر شيوعاً حتى الآن بين الزمر الفراغية. تكون المواضع المتكافئة العامة هي:

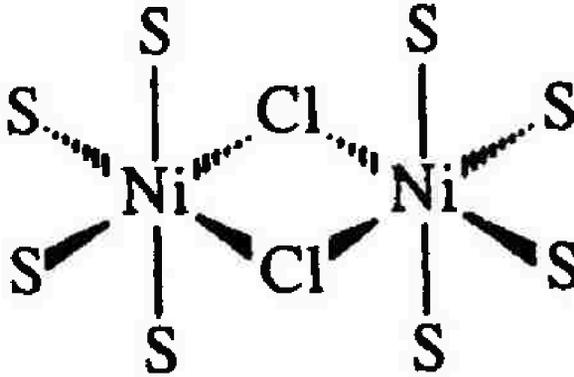
$$x, y, z \quad -x, -y, -z \quad -x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \quad x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$$

(٨،٢) لبلورة في زمرة فراغية $P2_1/c$ لها أربع ذرات Ru لكل خلية وحدة تركيب. تكون القمم الأكبر في خريطة باترسون غير القمة الأصلية هي كالآتي:

u	v	w	Height
0.000	0.044	0.500	540
0.449	0.500	0.662	520
0.447	0.455	0.161	270

ما هي القمم الأخرى التي سيكون لها علاقة بهذه بواسطة تماثل تشييد باترسون $(C_{2h}, 2/m)$ ؟ أحسب الموضع لأي ذرة Ru واحدة في خلية وحدة التركيب. تكون أضلاع الخلية كلها حوالي 15\AA و β بالقرب من 90° ؛ هل يمكن أن يكون هذا المركب متبلماً ثنائياً بقنطرة كلور؟

(٨،٣) شظية من بحث باترسون مبينة في الشكل رقم (٨،٧). يفترض لذرات النيكل أن تكون متناسقة ثمانية السطوح وكل الذرات الأخرى قد تقابل على S لهذا الغرض وبطول رابطة $Ni - S$ 2.4\AA . احسب حزمة من إحداثيات \AA متعامدة لهذه الذرات من الشظية.



الشكل رقم (٨،٧). بحث شظية باترسون للتصمين (٨،٣).

(٨،٤) مركب يكون متعامد الأضلاع بثماني ذرات ثقيلة في خلية وحدة تركيب مركزية-C. الشروط للانعكاسات لتكون مرصودة هي: $hkl, h+k=2n$

و $h0l, l=2n$. بين أن هذا يكون متوافقاً مع الزمر الفراغية $C2cm$ ، $Cmc2_1$ (وضع بديل من $Abm2$ مع محاور مستبدلة) و $Cmcm$. كيف يكون بالإمكان لدالة باترسون أن تفيد في التمييز بين الزمرتين الفراغيتين اللاتمتماثلتين مركزياً. تكون المواضع المكافئة العامة هي كالاتي:

$Cmc2_1: (0,0,0)$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$	x, y, z	$-x, -y, \frac{1}{2} + z$	$x, -y, \frac{1}{2} + z$	$-x, y, z$
$C2cm: (0,0,0)$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$	x, y, z	$x, y, \frac{1}{2} - z$	$x, -y, \frac{1}{2} + z$	$x, -y, -z$
$Cmcm: (0,0,0)$ and $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)+$	x, y, z	$-x, -y, \frac{1}{2} + z$	$x, -y, \frac{1}{2} + z$	$-x, y, z$
	$-x, -y, -z$	$x, y, \frac{1}{2} - z$	$-x, y, \frac{1}{2} - z$	$x, -y, -z$