

تفسير النتائج

The interpretation of results

(١٤, ١) مقدمة Introduction

حتى الآن نحن لدينا تركيب منقح بالكامل. تكون البارامترات المتحصل عليها من التنقيح بالمربعات الصغرى هي حزمة من إحدائيات وبارامترات إزاحة لكل ذرة، ومن هذه نكون قادرين على أن نحسب بارامترات هندسية معينة: أطوال رابطة، زوايا رابطة، زوايا التواء، مستويات بمربعات صغرى مع زوايا بينها، مسافات بين جزيئية وأخرى لا رابطة. يمكن أن نحلل حركة الذرات وربما نعمل بعض التصحيحات للقيم الهندسية الظاهرة التي تم حسابها. لكل نتيجة مشتقة يمكن أن نرفق شك قياسي كمقياس لدقتها أو مدى الوثوق بها.

حتى الآن يكون هذا حساب رياضي مباشر إلى حد كبير. لكن الآن لا بد أن نبدأ في تفسير *interpret* النتائج، لكشف نماذج، سمات مشتركة، فروق ملحوظة وتغيرات وأن نعمل على استنتاجات بناءً على أساس الهندسة المرصودة. سوف نكون بحاجة إلى أن نقارن سمات داخل التركيب، وأيضاً مقارنتها مع تراكيب أخرى ذات علاقة.

في هذا الفصل سوف نركز على مثل تلك الأسئلة الخاصة بالتفسير. كيف يمكننا أن نقارن حزمة من النتائج؟ كيف تكون الفروق مميزة بين قيم عملية؟ كيف يمكن لجزيئين أن يتشابهوا؟ كيف يكون بالضبط تقريب ما هو تقريب تماثل؟ إلى أي مدى ينبغي

لمسافة بين ذرية أن تكون قصيرة قبل أن يطلق عليها رابطة؟ لن يكون في مقدرونا أن نعطي إجابات راسخة لكل هذه الأسئلة!

سوف نعتبر الآن ما هو نوع التأثيرات التي يمكن لأخطاء نظامية متنوعة أن تملكها على دقة وإتقان النتائج الخاصة بنا، ونفحص بعض المعايير التي بواسطتها قد نحكم على جودة النتائج التركيبية لأشخاص آخرون والنتائج الخاصة بنا!

(١٤,٢) متوسطات، مقارنات وفروقات

Averages, comparisons and differences

سوف نعتبر أولاً التفسير لتركيب منفرد ومن ثم بعض النقاط الإضافية التي تنشأ في المقارنة لتراكيب مختلفة.

(١٤,٢,١) مقارنة بارامترات هندسية

Comparison of geometrical parameters

سؤال متكرر في تفسير تركيب هو فيما لو أن طول رابطة أو زاوية معينة تختلف بشكل ملحوظ عن طول رابطة أو زاوية أخرى أو عن بعض قيمة قياسية. إلا إذا عملنا بعض افتراضات حول أخطاء، فإننا لا يمكن أن نشق أي شيء مفيد على الإطلاق. الافتراضات الرئيسية التي نعملها تكون (i) كل من النتائج المشتقة الخاصة بنا تكون تقدير عادل unbiased لقيمتها الحقيقية (نحن نفترض أن يكون لدينا نتائج متقنة accurate، إما أن تكون خالية من تأثيرات ملحوظة لأخطاء نظامية أو تُصحح لها) و(ii) أن يكون s.u هو تقدير حقيقي لدقة نتائجنا وقياس للتغير الذي نتوقع أن نجده لو أننا حددنا التركيب عدة مرات؛ مثل هذا التغير من المتوقع أن يتبع توزيع طبيعي.

هذه الافتراضات بالإضافة إلى معرفة خواص التوزيع الطبيعي تسمح لنا بعمل على أهمية الفرق بين البارامترين. لمقارنة أطوال رابطتين على سبيل المثال، نتخيل أن

القيمتين الحقيقيتين تكونان متساويتان. لو كنا سنقيس الفرق مرات عديدة، سوف تتعرض هذه القياسات إلى خطأ عشوائي، وسوف نحصل على حزمة من فروقات مرصودة موزعة طبيعياً متوسط صفر مع بعض انحراف معياري. نحن لدينا في الحقيقة قياس واحد للفرق، بالإضافة إلى تقدير للانحراف المعياري (باتحاد s.u.s لطولي الرابطتين). يصبح السؤال الآن: ما هي احتمالية أن هذا الفرق بقيمة حقيقية صفر سيقاس بهذه القيمة؟ تكون احتمالية إيجاد متغير موزعاً طبيعياً أكثر $\pm \sigma$ من متوسط قيمته يكون 31.7%؛ تكون الاحتمالية 5% لانحراف خارج $\pm 1.96\sigma$ ، و 1% لانحراف خارج $\pm 2.58\sigma$. طبقاً للحدود المطلقة المستخدمة عادة في الإحصائيات، فإن احتمالية فوق 5% تعني أن الفرق غير مميز، واحتمالية دون 1% تعني أنه مميز، مع 5-1% مدى احتمالية كونه منطقة رمادية "لتمييز ممكن". حيث أنه من المعتقد على نطاق واسع أن s.u.s البلورية تكون بالغة في التفاؤل (خاصة عندما تفترض فقط أخطاء عشوائية) وحيث أنه من الأسهل أن تعمل مع أعداد مدوّرة، فإن فرق أكبر من 3σ يؤخذ غالباً كفرق مميز، بينما من المحتمل أن لا تكون القيم الأصغر مميزة.

مبين آنفاً ببساطة أن s.u للفرق بين طولي رابطتين (أو قيم أخرى) نحصل عليه باتحاد s.u.s لطولي الرابطتين. يكون التعبير الصحيح للحصول على s.u لدالة من متغيرين أو أكثر (انظر الفصل السابق) هي:

$$(14,1) \quad \sigma^2(f) = \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial f}{\partial x_j} \cdot \text{cov}(x_i, x_j)$$

حيث تكون $f(x)$ هي دالة المتغيرات $(x_i; i = 1, n)$. في مقارنة أطوال رابطة أو أي بارامترات هندسية أخرى، يكون لدينا عادة المتغيرات (مربعات قيم s.u) ولا تكون هناك

تباينات مصاحبة متاحة. إن إهمال حدود تباينات مصاحبة يكون مكافئاً لفرض ترابط صفر بين المواقع الذرية، ويعطى تعبيراً أبسط:

$$(١٤,٢) \quad \sigma^2(f) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma^2(x_i)$$

باعتبار الفرق بين طولي رابطتين A و B يصبح هذا ببساطة:

$$(١٤,٣) \quad \sigma^2(A - B) = \sigma^2(A) + \sigma^2(B)$$

وتكون هذه هي الصيغة المستخدمة بصفة عامة. لاحظ، رغم ذلك الوضع الذي تكون فيه الروابط A و B تكون روابط بنفس الذرة هو ذاك الذي لا يكون له تباينات مصاحبة صفر بالتحديد.

كمثال اعتبر رابطتين بطول 1.540(3) Å و 1.570(4) Å: هل هما مختلفان بشكل مميز؟ يكون الفرق المرصود 0.030 Å ويكون s.u لهذا الفرق هو $(0.003^2 + 0.004^2)^{1/2} = 0.005 \text{ Å}$. لهذا يكون الفرق 6σ وسيبدو هذا بالتأكيد أن يكون مميزاً. من الناحية الثانية، بحسابات مشابهة أبسط، لا تكون الرابطتين بطول 1.540(3) Å و 1.550(4) Å مختلفتان بشكل مميز ولا للرابطتين بطول 1.540(8) Å و 1.570(9) Å. إن أهمية اختزال أخطاء عشوائية، بالإضافة إلى حذف أخطاء نظامية بقدر الإمكان يكون واضحاً.

إن مقارنة طول رابطة معينة مع بعض "قيمة قياسية"، يكون ممثلاً، فيما عدا أن القيمة القياسية من المفترض أن يكون لها s.u صفر، بالتالي فإن s.u للفرق بين القيمة المرصودة والقياسية هي نفسها مثل s.u للقيمة المشاهدة نفسها، ويصبح السؤال ببساطة: هل تختلف القيمة عن القياسية بأكثر من ثلاث أمثال قيمة s.u الخاصة بها؟ هكذا على

سبيل المثال، يكون طول الرابطة C-C بقيمة $1.584(5)\text{\AA}$ أطول بشكل ملحوظ عن القيمة القياسية 1.540\AA .

(١٤, ٢, ٢) إيجاد متوسط بارامترات هندسية

Averaging geometrical parameters

من الشائع عملياً أن نأخذ متوسط أطوال الرابطة التي من المفترض أن تكون من نفس النوع في تركيب (أو في أكثر من تركيب). ينشأ سؤالين (i) ما هي الطريقة المثلى لحساب المتوسط و (ii) هل هذا المتوسط يكون ذا مغزى؟ إن "متوسط" قيم لا يكون لها دقة متساوية يمكن حسابها كمتوسط غير مثقل:

$$(١٤, ٤) \quad \bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n w_i x_i}{\sum_{i=1}^n w_i}$$

مع $w_i = 1/\sigma^2(x_i)$ أو قد يكون متوسط غير مثقل بسيط:

$$(١٤, ٥) \quad \bar{x}_u = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

ويكون المتوسطان في الغالب غير متساويين. في فحص مفصل لمتوسطات مثقلة وغير مثقلة [1] ولقد أتضح أن المتوسط المثقل يكون مناسباً لو أن التغير في القيم التي سيؤخذ متوسطها تعود أساساً إلى أخطاء عشوائية معملية، بحيث أن القيم المرصودة تكون موزعة قياسياً حول متوسطها، الذي هو القيمة الخالية من الخطأ "الحقيقي" لكل منهم. ينبغي للمتوسط غير المثقل أن يستخدم لو أن التغير يكون راجعاً في الأساس إلى تأثيرات بيئية مثل قوى ترانس بلوري، بحيث أن القيم المرصودة تمثل حقيقة الفروق

الأصلية المحدثة بواسطة عوامل فيزيائية تجعلها مضطربة عن متوسط قيمها. يمكن وصف هذه على أنها بارامترات هندسية "قاسية" hard و"لينية" soft وتمثل بروابط جاسئة، على ناحية، وترابط هيدروجيني، على الأخرى. لو أنك في شك، فإن المتوسط غير المثقل يكون هو المقبول عادة في معظم الظروف.

لمجموعة من القيم التي تكون متكافئة حقيقة وموزعة طبيعياً حول متوسطها، يكون هذا المتوسط محددًا بدقة أكثر من القيم الانفرادية. تعطى s.u للمتوسط غير المثقل بواسطة:

$$\sigma^2(\bar{x}_4) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_u)^2}{n(n-1)} \quad (١٤, ٦)$$

للمتوسط المثقل يكون الحساب أكثر صعوبة، بسبب أنه يتضمن كلا من حدي التباين والتباين المصاحب. ينبغي أن يسمح لعمل ارتباط لو أن أطوال الرابطة التي سيؤخذ متوسطها تشمل ذرات شائعة، لكن غالباً ما يتم إغفال هذا عن عدم العمل به. لمتغيرات "لينية" يكون المتوسط سواءً كان مثقل أم لا مميزاً بشكل مشكوك فيه كثيراً، كما هو الحال، على سبيل المثال لزوايا رابطة، وأكثر من هذا لزوايا الالتواء، وقد يكون من المفيد كثيراً ومحسوساً بدرجة كبيرة أن نستشهد المجالات بالقيم المرصودة بدلاً من المتوسطات.

في أحيان كثيرة، يكون تغير حزمة قيم أكبر من المتوقع من s.u.s المنفردة لها ويعطي حساب s.u لمتوسط القيمة بالطريقة المذكورة أعلاه نتيجة معتدلة أي تقدير سخي وربما واقعي للشك. إن هذا بسبب أن s.u.s لا تعكس بصورة عامة تأثير أخطاء نظامية على نتائج تحديد التركيب البلوري. حيث يكون انتشار القيم مقارناً إلى s.u.s

المنفرد، يمكن الحصول على s.u. لمتوسط القيمة بشكل صحيح بالطرق المبينة في المقطع (١٤،٢،١).

إن قيمة متوسطة سوف يكون لا معنى لها لحزمة من بارامترات لا تكون متكافئة بشكل حقيقي (أي لا تنتمي إلى نفس التوزيع الطبيعي). حتى للروابط التي تبدو كيميائياً أن تكون متماثلة، فإن التكافؤ الإحصائي قد لا يكون موجوداً. إن حزمة من أطوال رابطة (أو بارامترات أخرى) يمكن اختبارها لرؤية فيما لو أنها احتمالياً تكون مرسومة من توزيع شائع بواسطة اختبار إحصائي χ^2 ، الذي فيه تكون الكمية:

$$\chi^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{\sigma^2} \quad (١٤،٧)$$

مقارنة بجداول χ^2 قياسية: يعطي هذا احتمالية إيجاد مثل هذا التغير للقيم لحزمة من المتغيرات التي من المفترض أن تكون كلها متساوية وتكون في الحقيقة موزعة طبيعياً حول متوسطها. إن σ هنا هي s.u. الكلية للمتغيرات، مفترضاً في الاختبار أن تكون متساوية لكل منها، بحيث يعمل الاختبار جيداً لأطوال رابطة بدقة قابلة للمقارنة (التي فيها يمكن أن يستخدم σ).

بعيداً عن مثل تلك الاختبارات إلى حد ما فإن المساعدة الهامة للإحساس العام تكون مفيدة! لو أن رابطتين فلز-متصلة ligand مفترض كيميائياً أنها متكافئتان ووجد أن لها طولي رابطة (2) 1.925 و 1.985(2)Å، فإنه يبدو لا معنى أن نستشهد بطول رابطة متوسط 1.955Å ونجادل حول s.u. لها.

(١٤،٢،٣) متى تكون حزمة من ذرات مستوية بشكل حقيقي؟

When is a set of atoms genuinely planar?

قد رأينا في الفصل السابق كيف أن مستوى بالمربعات الصغرى يمكن أن يتلاءم لحزمة من مواقع ذرية. إن الجذر التربيعي لمتوسط مربعات انحراف الذرات عن المستوى

يعطي قياس لاستوائية الحزمة. إن اختبار χ^2 يمكن أن يطبق لهذه الكمية بطريقة مماثلة لتلك المبينة عاليه، لكن في الحقيقة يكون من النادر للاختبار أن يعلن عن أن تلك الحزم تكون مستوية بشكل حقيقي.

إن درجة التفسير تكون فعلياً مؤثرة عندما تحسب مستويات المربعات الصغرى بسبب أن بعض حزم من ذرات تكون مستوية بشكل تقريبي واضح عن الأخرى ونحن لم نلائم عادة مستويات المربعات الصغرى إلى حزم عشوائية من ذرات. إن الاختيار الصحيح لأي من الذرات ستدخل في الحساب لحزمة مستوية تقريباً لا يعمل فرق كثير للانحرافات الموجودة، حيث إن طريقة المربعات الصغرى بطبيعتها الخالصة سوف تتجنب عدد صغير من الانحرافات كبيرة. إنه يكون أكثر فائدة أن نطابق مستوى إلى عدد صغير نسبياً من ذرات تكون قريبة بشكل حقيقي إلى أن تكون واقعة في نفس المستوي ونفحص الانحرافات للذرات الأخرى منها على أن نطابق مستوى بجودة أقل لمجموعة أكبر من ذرات؛ بشكل بديل يمكن أن يحسب مستويين أو أكثر لحزم جزئية من ذرات وزواياها الثنائية الأسطح المدونة. مثال جيد هو حلقة رباعية العضو غير مستوية، التي فيها مستويين لثلاث ذرات تماماً مع زاوية مفصلية قد تكون أكثر فائدة وكشفاً للوصف عن أربع حيودات من مستوى منفرد، لكن يكون من المستحيل أن نعمم تفسير النتائج.

(٤, ٢, ١٤) مقارنة تراكيب مختلفة Comparing different structures

إن مقارنات بارامترات منفردة لتركيبين مختلفين أو أكثر يمكن عملها بالطرق الموصوفة عاليه. بالإضافة إلى وجود طرق إحصائية متاحة لمقارنة تركيبين بالجملة.

(أ) تحليل مخطط احتمالية طبيعي [2] Normal probability plot analysis

في فصل سابق رأينا كيف أن حزمتين من بيانات يمكن أن تقارنا بمخطط احتمالية طبيعي؛ ترسم القيم المرتبة من الانحرافات المثقلة δ ضد القيم المتوقعة لتوزيع طبيعي بمتوسط صفر ومتغير الوحدة.

نفس التقنية، مع فارق صغير يمكن أن تستخدم لمقارنة حزمتين من إحدائيات ذرية (أو بارامترات هندسية مشتقة منهم). يكون الفرق في أن إشارات الانحرافات المنفردة δ_i لا تكون مهمة، وتستخدم فقط القيم $|\delta_i|$:

$$|\delta_i| = \frac{|v_{1,i} - v_{2,i}|}{[\sigma^2(v_{1,i}) + \sigma^2(v_{2,i})]^{1/2}} \quad (١٤,٨)$$

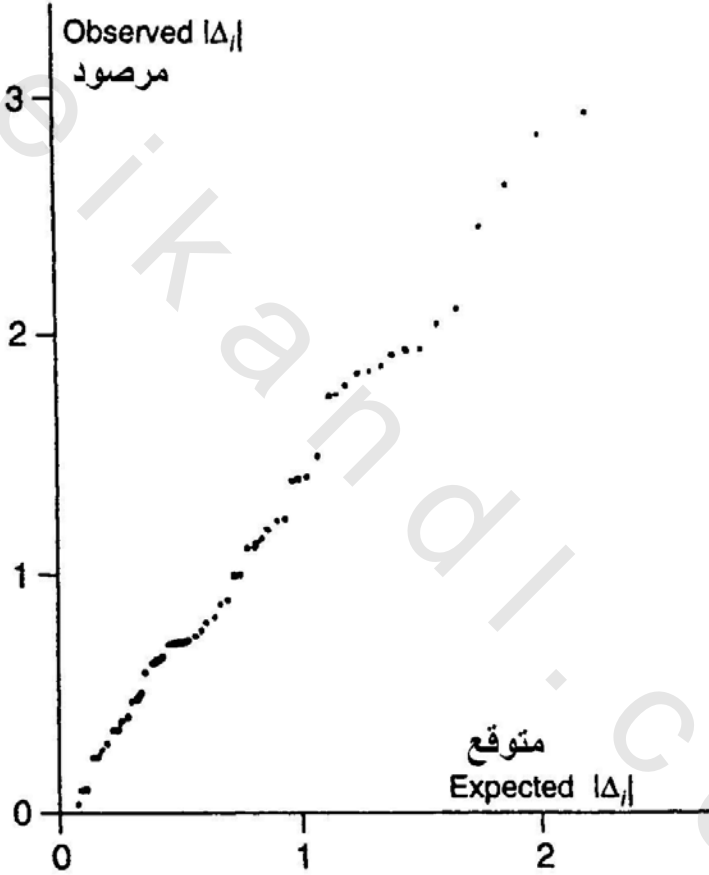
ويرمز المتغير v_i إلى الإحدائيات الثلاث (x_i, y_i, z_i) لكل ذرة، بحيث يكون لعدد n ذرة عدد $3n$ كـ $|\delta_i|$ هذه المصنفة داخل رتب من صفر إلى القيمة القصوى تكون مرسومة ضد القيم المتوقعة لتوزيع نصف طبيعي قياسي. يشير ممال الوحدة والجزء المقطوع صفر إلى أن الحزمتين من الإحدائيات تكونان متكافئتين وأن قيم s.u.s لهما مقدرة بشكل صحيح. يشير ممال أكبر من الوحدة أن s.u.s لحزمة أو لكلا الحزمتين تكون غير مقدرة جيداً؛ سوف تنتج أخطاء نظامية لا خطية واحتمال الجزء المقطوع غير صفري.

كمثال على تطبيق رسم احتمالية نصف طبيعي لتحديد مستقلين من نفس التركيب يكون معطى من [3]. يكون الرسم خطياً أساساً مع جزء مقطوع صفر وممال 1.39، إن الخلاصة المستفادة هي أن الحزمتين من الإحدائيات المنقحة (مشتقة من حزم مختلفة من بيانات مقاسة) لا تكون مختلفة بشكل مميز وأن s.u.s قد تم تقديرها بطريقة غير دقيقة في تحديد واحد أو كلا التحديدين (الشكل رقم ١٤,١).

(ب) تلاؤم بمربعات صغرى للتركيبين Least-squares fit of two structures

إن طريقة أخرى لمقارنة تركيبين هو محاولة تركيب الجزئيين بتقارب قدر الإمكان على بعضهما البعض. بشكل أساسي يتم إحراز هذا بإرجاع التركيبين إلى مركز ثقالة

(جاذبية) شائع ومن ثم دوران إحداها نسبة إلى الآخر حول هذه النقطة الثابتة لتخفيض المتخلف إلى الحد الصغرى:



الشكل رقم (١٤, ١). رسم احتمالية طبيعي - نصفياً مقارنةً لمحددتين لنفس التركيب.

(١٤, ٩)

$$\sum_{i=1}^n w_i d_i^2$$

حيث d_i هي المسافة بين الذرات i th المقابلة في التركيبين؛ إجمالي عدد n من أزواج ذرة يكون متضمناً في التركيب. إن هذه الأثقال قد تعكس الدقة لمواقع الذرة المنفردة (من إحدائيات s.u.s) أو قد تختار بطريقة ما لتلامس أهمية أكبر لتلائم بعض أزواج ذرة عن أخرى؛ رغم أنه في الغالب ما تكون أثقال الوحدة هي المطبقة. إن طرقاً رياضية عديدة قد استخدمت لإنتاج تلامس المربعات الصغرى تلك ومثل هذا الروتين يكون متاحاً في برامج حاسوب عديدة وحزم.

توفر التقنية مرونة كبيرة ولها العديد من التطبيقات. أجزاء مختارة من جزئيين ذات علاقة يمكن مقارنتهما، على سبيل المثال عندما يكون لهما مستبدلات مختلفة. أجزاء مختلفة من جزئي يمكن مقارنتها مع بعضها البعض لتعطي مؤشراً على تماثل تقريبي. إن تركيب محدد معملياً يمكن ملاءمته لنموذج مثالي. من الضروري أن يكون لدينا إمكانية التحول إلى خاصية استخدام اليدين لأحد التركيبين لو كان مرغوباً، لكي تقارن تراكيب المتماكب البصري enantiomeric structures أو نختبر تماثل انعكاس أو انقلاب تماثلي تقريبي رابطاً الجزأين من الجزأين. كمثال موضح في الشكل رقم (٢، ١٤).

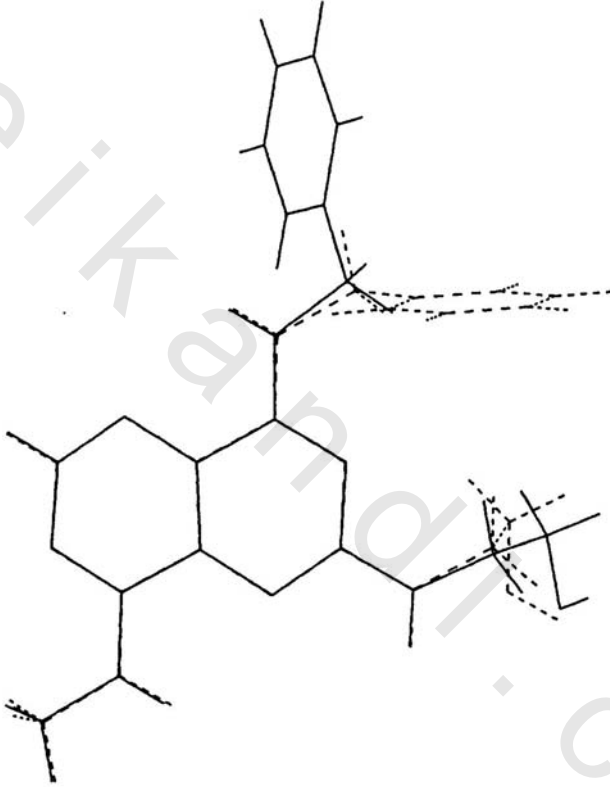
(ج) تقييدات لمقارنات بين-تركيبية

Limitations of inter-structural comparisons

يشير تحليلين منفصلين لمقارنات تركيبية مع مرجع خاص لقاعدة بيانات تركيبية كامبردج Cambridge Structural Data Base إلى بعض المشاكل الممكنة التي قد تنشأ في مقارنة التراكيب [4,5].

أولاً، حيث إن البارامترات التركيبية تكون عادة مسجلة لعدد معين من مواضع عشرية، وقيم s.u. لشكل واحد أو شكلين فقط، سوف تتحول الفروق بين أزواج من هذه البارامترات حتماً لنفس العدد من المواضع العشرية. لو أن الفروق تكون صغيرة،

فإن توزيعها من ثم سوف لا يكون مستمراً أصلاً، لكن سوف يكون إلى حد ما توزيعاً منفصلاً. هذا التدوير الاصطناعي قد ينتج أخطاء في التطبيق لاختبارات إحصائية [4].



الشكل رقم (٢، ١٤). تراكب بالمربعات الصغرى لجزيئين مظهراً تطابقين مختلفين.

ثانياً، إن تحليل 100 زوج من تحدييدات مستقلة لنفس التركيب [5] يدعم الرؤية الثابتة على نطاق واسع بأن s.u.s الكريستالوجرافية تتجه إلى أن تكون صغيرة بشكل تفاوتي أقصى: إن عامل بحوالي 1.4 كتقدير بخس يكون مشار إليه على المتوسط للبارامترات الموقعية (ومن ثم لبارامترات هندسية مشتقة) في هذه التراكيب الخاصة؛

يكون التأثير كبيراً لذرات ثقيلة أو عامل متوسط أكبر بكثير (حتى 5) يكون موجوداً لبارامترات الخلية.

هكذا لا بد من توخي الحذر في عمل قرارات حول ميزة الفروق في قيم هندسية، ويكون من الأفضل احتمالياً أن يخطئ على جانب الحذر، وليست المطالبة بفرق أصيل تكون ميزته (بلغة الإحصاء) هامشية.

(٣، ١٤) تفسير مسافات بين ذرية وروابط

Interpretation of interatomic distances and bonds

في معظم الجزيئات العضوية، تقع أطوال الرابطة بين معظم أنواع الذرات داخل نطاقات ضيقة نوعاً ما ومحددة جيداً. تكون الرابطة المتعددة أقصر من الأحادية وأطوال الرابطة تحيد كثيراً عن قيم قياسية تكون نادرة، فيما عدا في جزيئات مجهددة جداً (حلقات صغيرة، جزيئات عديدة الحلقات، تلك التي تكون بازدحام فراغي مفرط.... إلخ).

في فروع أخرى من الكيمياء تكون أطوال الرابطة بين ذرات بنفس الزوج من العناصر أكثر تغيراً بكثير وتكون رتبة رابطة جزيئية شكلية هي سمة ستقدر معها. إن تغير بارامترات هندسية داخل تركيب أو بين تراكيب مختلفة والحيودات عن قيم "قياسية" يمكن أن تقيم إحصائياً كما قد رأينا عاليه. لكن كيف نقيم هذا "كيميائياً"؟ عند أي مسافة يكون لزوج من ذرات تداخلات مميزة أو ما هي المسافة التي تشير إلى رابطة عبقرية؟

إن هذه الأسئلة يجب عليها تقليدياً بمقارنة مجاميع لبعض أنواع ما من أنصاف أقطار ذرية. هكذا ينبغي لطول رابطة عادي أن يكون مساوياً تقريباً لمجموع نصف القطر التساهمي ويشار إلى تداخل لا ترايطي مميز. بمسافة أقصر من مجموع أنصاف أقطار

فان درفالس van der Waals تكون مناسبة. أنصاف أقطار مناسبة تكون متاحة في الجداول المختلفة؛ المصدر الذي غالباً ما يشار إليه ربما يكون [6].

هناك رغم ذلك مشاكل عديدة مشتركة مع مثل تلك القرارات. أولاً: لا يكون من الواضح دائماً ما هي "أنصاف أقطار رابطة" ملائمة لكي تستخدم: اعتماداً على مادة خاصة تحت الفحص، قد تكون أنصاف أقطار تساهمية، فلزية أو أيونية، وهذه قد تختلف بشكل ضخم لبعض ذرات.

ثانياً: تكون أنصاف الأقطار تقريبية وتعتمد على الظروف. أنه من المعروف جيداً على سبيل المثال، إن كل من أنصاف الأقطار الأيونية والتساهمية تتجه إلى أن تزيد مع رقم التناسق، أيضاً فإن روابط أطول من المتوقع تكون حول مركز ثماني الأوجه عن رباعي الأوجه، على سبيل المثال، تختلف أنصاف الأقطار أيضاً مع حالة الأكسدة [مثل Fe(III) يكون أصغر من Fe(II)] ومع التوزيع الإلكتروني [مثل Ni(II) عالي الغزل يعتبر أكبر بكثير من Ni(II) منخفض الغزل]. لقد تم توضيح أن أنصاف أقطار فان درفالس تكون متباينة الخواص بشكل ملحوظ [7]، بحيث أن مسافة تمثل تداخل مميز في اتجاه واحد قد لا تكون شيئاً يذكر على الإطلاق في اتجاه آخر في نفس التركيب البلوري.

ثالثاً: وليس مفاجئاً على ضوء التعليقات أعلاه، أن أنصاف الأقطار هذه لا تعني دائماً أن تكون محددة وتغير ضخم يكون موجوداً في قيم مجدولة منشورة. مثال جيد هو نصف قطر فان درفالس للزئبق الذي له تنوع واسع من القيم قد تم اقتراحه. ليس من الحكمة أن نمذج قيم أنصاف أقطار فان درفالس من تصنيفات متنوعة، حيث أن هذه قد لا تتلاءم مع بعضها البعض.

بصفة خاصة بين عناصر أثقل يوجد تغير ضخم لمسافات بين ذرية مع مدى واسع من شدة تداخلات ثانوية وأيضاً ترابط أولي مباشر.

إن محاولات إحضار نسق كمي لهذه المنطقة الصعبة من التفسير تشمل تعريفات شكلية لرقم التناسق وقياسات متنوعة من تكافؤ رابطة وبعض معايير شدة رابطة أخرى. إن ارتباطات طول رتبة- رابطة يكون رغم هذا غير قابل للتنبؤ بها وبعيدة المنال.

(١٤, ٤) تأثيرات أخطاء على نتائج تركيبية

The effects of errors on structural results

قد شاهدنا في الفصل السابق أن أخطاء عشوائية في البيانات العملية تؤثر على الدقة، لكن لا تؤثر على الإلتقان للنتائج. إن أخطاء نظامية قد تؤثر أو لا تؤثر على الدقة، ولكنها غالباً ما تؤثر دائماً على الإلتقان. هكذا فإن اختزال أخطاء عشوائية سوف يعطي s.u.s أقل في النتائج النهائية، واختزال أخطاء منهجية سوف يعطي نتائج نهائية تكون أقرب إلى قيمها الحقيقية.

تتأثر النتائج النهائية ليس فقط بالبيانات نفسها ولكن أيضاً بكيفية استخدامها. إن اختيار بارامترات تنقيح المربعات الصغرى، طرق التنقيح وجدول التثقيل يكون لجميعها تأثير على الهندسة التي نحاول أن نحددها. في هذا المقطع، سوف نعتبر تأثيرات بعض أخطاء، خاصة أخطاء نظامية على نتائج تحديد التركيب البلوري. يتداخل هذا إلى حد ما مع فصول سابقة على جمع بيانات وتنقيح وتعمل كملخص.

(١٤, ٤, ١) أخطاء نظامية في البيانات Systematic errors in the data

(أ) الامتصاص Absorption

يختزل الامتصاص شدات الحيود المرصودة، لكن بعوامل مختلفة لانعكاسات مختلفة. يكون التأثير أكبر عند زاوية براغ منخفضة، بحيث يكون هناك خطأً نظامي حتى لبلورة كروية. إن امتصاص متميز غير مصحح يتسبب في أن تكون بارامترات إزاحة

ذرية منخفضة جداً، في محاولة لتعويض التأثير. يؤثر امتصاص متباين الخواص (لبلورة لا كروية) على الاهتزاز الذري الظاهري بشكل مختلف في اتجاهات مختلفة بحيث تنتج "مجسمات أهليلجية حرارية" مشوهة للذرات في بلورة إبرية أو صفيحية. إن الإحداثيات الذرية لا تكون متأثرة بشكل متميز، لكن تتزايد s.u.s بسبب أن البيانات المرصودة والمحسوبة لا تتوافق بدرجة جيدة؛ لا تستطيع بارامترات إزاحة ذرية أن تُمسح أخطاء الامتصاص بشكل كامل.

(ب) إخماد Extinction

يضعف هذا الشدات المرصودة ويكون بشدة أكثر لزاوية منخفضة، انعكاسات قوية. مثل الامتصاص فإنه يختزل الدقة كلياً ويؤثر نظامياً على بارامترات إزاحة ذرية، بينما يكون له تأثير أقل بكثير على قيم إحداثي ذري.

(ج) تشتت حراري منتشر Thermal diffuse scattering

ينتج تشتت حراري منتشر (TDS) كنتاج اهتزازات شبكية متعاونة، له تأثير تزايد شدات مرصودة. يتزايد التأثير، من ناحية ثانية مع $\sin^2\theta$. بالتالي يكون التأثير الخالص، إذا لم يعمل تصحيح، مرة ثانية ليختزل بارامترات إزاحة ذرية عن قيمتها الحقيقية. تحظى تأثيرات TDS باهتمام قليل في تحديد تركيب بلوري روتيني، ويعتقد بصفة عامة أنها تكون صغيرة. يكون جمع بيانات عند درجة حرارة مختزلة هي ميزة هنا، كما في طرق أخرى.

(د) مقياس حيود محاذي بصورة رديئة A poorly aligned diffractometer

إن أخطاء عديدة يمكن إدخالها داخل بيانات الحيود عن طريق هذا الخطأ، شاملة قياس غير صحيح للشدات لو أن الانعكاسات لا تستقبل بالكامل بفتحة العداد. إن الخطأ الأكثر شيوعاً من المحتمل أن يكون في بارامترات خلية وحدة التركيب. لو أن جهاز صف بصورة رديئة يشمل أخطاء نظامية في النقاط الصفرية من الحلقات (خاصة

(20)، سوف يكون هناك خطأ مقابل في بارامترات خلية منقحة الذي سيكون حقيقة أكبر بكثير من قيم s.u.s المفترضة لها. إن هذا تباعاً يؤدي إلى أخطاء نظامية في الهندسة الجزئية، ولا توجد إشارة على هذه يمكن مشاهدتها في القياسات المعتادة المستشهد بها "جودة" تحديد التركيب (متخلفات عامل تركيب، جودة تلائم... الخ) التي تشير فقط إلى شدات حيود وليست إلى هندسة حيود. إن مثل تلك الأخطاء بهذا الوضع تكون الأكثر إيذاءً، بسبب أنه يكون من الصعب أن نكتشفها.

(هـ) تشتت غير سوي Anomalous dispersion

يمكن اعتبار هذا كتأثير نظامي (ومن ثم مصدر محتمل لخطأ نظامي) في البيانات أو كخطأ محتمل في النموذج التركيبي لو أن عوامل تشتت ذرية مصححة بشكل مناسب لم تستخدم. بإهمال التصحيح في تركيب لا متمائل مركزياً مع محاور قطبية أو حتى أسوأ من ذلك "تصحيح" بإشارة خاطئة فإنه ينتج عن ذلك إزاحة نظامية على طول المحاور القطبية لكل الذرات مظهرة تأثيرات تشتت غير سوي مميزة، بسبب أن هذه الإزاحة نسبة إلى باقي الذرات تحاكي إزاحة الطور الناتجة بواسطة التشتت غير السوي [8]. في تركيب متمائل مركزياً أو تركيب لا قطبي لا متمائل مركزياً، لا تتأثر المواقع الذرية، لكن تتأثر بارامترات الإزاحة الذرية.

بالطبع يمكن لتأثيرات الانتشار غير السوي أن تستخدم في تحديد "الاستخدام اليدوي" الصحيح لتركيب غير متمائل مركزياً (انظر الفصلين الثاني عشر والثامن عشر) وأيضاً لتحديد أطوار الانعكاسات في حل تركيب، لكن تكون هذه حقيقة موضوعات منفصلة، ولا تعني بشكل مباشر بالأخطاء والنتائج.

(٢, ٤, ١٤) مستهلات بيانات و تثقيل Data thresholds and weighting

إنه لمن المألوف كثيراً للانعكاسات الأضعف أنها لا تستخدم في تنقيح المربعات الصغرى، رغم أنه يوجد خلاف كبير على هذا. إن تضمين أو حذف انعكاسات ضعيفة

لا يعمل أي فارق ملحوظ لقيم البارامترات المشتقة. تتجه الانعكاسات إلى أن تزيد المتخلفات R و(وبدرجة أقل لو أنها مثقلة بشكل صحيح) wR ، لكن يعوض هذا إلى حد ما بالزيادة الأكبر من بيانات على بارامترات (N-P)، بحيث لا يكون من الواضح كيف ستكون s.u.s النهائية متأثرة. في الحقيقة، لقد تم توضيح أنها أيضاً تكون متغيرة بصعوبة بتضمين أو حذف انعكاسات ضعيفة أو بالقرار أين بالضبط يتم وضع المستهل $threshold$ [9]. هكذا يكون الفرق في النتائج بدرجة كبيرة هو فرق تجميلي. من ناحية ثانية يمكن للانعكاسات الضعيفة أن تلعب دور حاسماً في الحسم بين زمرات فراغية متماثلة مركزياً ولا متماثلة مركزياً في حالات غامضة، بسبب أن حذفها يتجه إلى أن يؤثر في الاختبارات الإحصائية تجاه قرار ضد التماثل المركزي.

لقد رأينا بالفعل في الفصل السابق، طرق اختبار الجدول تثقيل معقول خلال تحليلات متنوعة للتوافق بين البيانات المرصودة والحسوبة. إن جدول تثقيل غير ملائم سوف يؤثر على نتائج نهائية في طرق لا يمكن التنبؤ بها إلى حد بعيد، وسوف تزيد من قيم s.u بصفة عامة.

(٣، ٤، ١) أخطاء وتحديدات نموذج Errors and limitations of the model

إن البارامترات المنقحة بواسطة المربعات الصغرى تكون محاولة لوصف التركيب الذي نحن بصدد محاولة تحديده. إنها تمثل تقريباً لقوة تشتت الشعاع السيني الفعلية للتركيب. لا يمكن لمثل هذا النموذج أن يكون تمثيلاً تاماً، وتوجد هناك تقييدات متنوعة على النماذج البسيطة التي نستخدمها وأخطاء متنوعة من الممكن عملها في اختيار عناصر النموذج.

(أ) عوامل التشتت الذري Atomic scattering factors

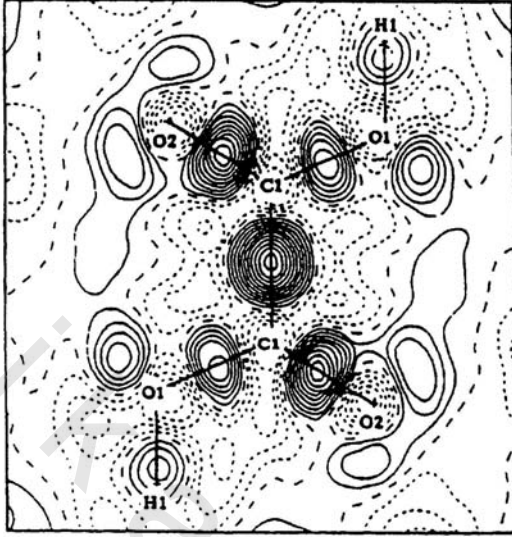
إن عوامل التشتت الجدولة مألوفة الاستخدام هي تمثيل دقيق بدرجة معقولة للذرات المنفردة والمعزولة عند السكون. يكون لها تماثل كروي وربما يكون التقييد الأكبر

لها هو فقد السماحية لتشوه الكثافة الإلكترونية الكروية هذه عندما توضع الذرات معاً وترتبط مع بعضها البعض. تكون التأثيرات الأكبر لهذا التقريب مشاهدة في بيانات عند زاوية منخفضة ويظهر تحليل تغير البيانات المرصودة والمحسوبة بعد التنقيح عادة التوافقات الأسوأ لمثل تلك الانعكاسات. في عمل معتنى به، فإن بعض من القمم الأكبر في تشييد فرق كثافة إلكترونية نهائي يكون موجوداً بين الذرات (كثافة إلكترونية رابطة) وفي مناطق حيث أزواج حرة من إلكترونات غير رابطة من المتوقع وقوعها (الشكل رقم ١٤,٣). إن هذا بالطبع أحد الأسباب لماذا توجد الروابط لذرات الهيدروجين لتكون قصيرة بشكل نظامي في دراسات حيود الشعاع السيني.

إن تصنيفاً غير صحيح لأنواع الذرات، ومن ثم استخدام عامل تشتت خاطئ لذرة يؤثر بشدة على الإحداثيات الذرية في معظم الحالات، رغم وجود ظروف يمكن لهذه تحتها أن تخضع إلى خطأ منهجي. في محاولة للتعويض لعامل تشتت خاطئ فإن التنقيح سوف يضبط بارامترات الإزاحة الذرية، غالباً إلى درجة كبيرة؛ إن ذرة غير مصنفة بشكل صحيح يمكن ملاحظتها في حالات عديدة ببارامتر إزاحة غير سوي، خاصة عند المرحلة الموحدة الخواص الأولية من التنقيح حيث يوجد بارامتر مفرد لكل ذرة.

(ب) القيود والتحفيزات Constraints and restraints

استخدام مناسب، تكون هذه أدوات مهمة في التنقيح تسمح لنا بالتعامل مع مشاكل بارامترات لا تكون محددة جيداً من بيانات الحيود فقط. لا بد، رغم ذلك أن نكون متأكدين إلى حد كبير بصحة أي قيود أو تحفيزات نطبقها. أياً منها تعاكس بقوة تقدم تنقيح غير مقيد/غير متحفظ عليه، بدلاً من إرشاده بطريقة سلسلة يمنع تقارب للحد الأدنى للبيانات المحددة ومن ثم يقود بالقوة إلى نتيجة مختلفة. سوف يؤثر هذا بصفة خاصة على الهندسة حول المناطق في التركيب حيث ستطبق القيود.



الشكل رقم (٣، ١٤). كثافة إلكترون تكافؤ، مشاهدة كإخفاقات عن عوامل التشتت الذرية الكروية المفترضة.

مثال شائع على هذا هو استخدام طول رابطة C-H مقيد 1.08 \AA ، اختير بسبب أنه القيمة الحقيقية المحددة طيفياً للهيدروكربونات البسيطة. حيث أن الروابط C-H تكون قصيرة نظامياً في عمل الشعاع السيني، فإن تأثير القيد سوف يدفع كلتا الذرتين بعيداً أكثر عما تشير إليه بيانات الحيود فقط. رغم أن موقع ذرة الهيدروجين سوف يكون هو الأكثر تأثراً، سوف يكون هناك، تأثير صغير، لكن تأثير مهم على ذرة الكربون. إن خطأ تموضع الذرات بهذه الطريقة سوف يؤثر أيضاً على بارامترات الإزاحة الخاصة بها.

حالات أخرى لقيود غير مناسبة تشمل فرض تماثل عال جداً على مجموعة الذرات التي تكون في الأصل مضطربة إلى شكل أقل انتظاماً بالترابط أو بتداخلات التعبئة. تكون مجموعات الفينيل phenyl مشوهة منهجياً عن التماثل السداسي المنتظم واستخدام مثل هذا النموذج البسيط المستخدم غالباً في التنقيح قد لا يكون ملائماً.

(ج) تماثل غير صحيح Incorrect symmetry

يعتمد تحديد زمرة فراغية على عدة قياسات معملية واستنتاجات (i) التماثل المقاسي للشبكيات المعكوسة والمباشرة (ii) تماثل لاوي لنموذج الحيود المرصود (iii) انعكاسات غائبة منهجياً (iv) اختبارات إحصائية لوجود أو غياب عناصر تماثل خاصة مركز انقلاب (v) أخيراً تنقيح "ناجح". تظهر تقارير متكررة نسبياً في المسح الأدبي لزمرة فراغية التي يُظن بأنه قد تم تصنيفها بشكل غير صحيح بمشتغلين سابقين. في أحيان كثيرة لا تكون المشكلة خطيرة في أن جزئين متكافئين بتماثل غير ملحوظ، ينقحا على أهما مستقلين ولا تكون هندستهما مختلفة بشكل ملحوظ: النتائج تكون منطقية، لكن تحتوي على زيادات غير ضرورية. حيث يتضمن التماثل المفقود مركز انقلاب، رغم أنه توجد مشكلة حقيقية في أن التنقيح غير مستقر (بتحديد أكثر، المصفوفة تكون فردية) لكن هذا يمكن حجه بتقنية التنقيح الخاصة المستخدمة. تكون النتائج الهندسية في هذه الحالة غالباً غير منطقية: البارامترات التي ينبغي أن تكون متساوية بالتماثل قد توجد مختلفة بكمية كبيرة وتظهر الهندسة الجزئية غالباً تشوهات كبيرة. يمكن إخفاء هذا بالقيود أو التحفظات.

(د) خلل استاتيكي وحركة حرارية عالية

High thermal motion and static disorder

ليس من السهل دائماً أن نميز هذين الوضعين إلا بواسطة إجراء جمع البيانات عند درجة حرارة مختزلة (التي تختزل خلل ديناميكي وليس عادة خلل أستااتيكي إلا إذا تواجد انتقال طور خلل/نظام عند درجة حرارة متوسطة) تزيد الحركة الحرارية تقصير foreshortening للمسافات البينية المرصودة عامة في حيود الشعاع السيني، بالتالي يوجد خطأ منهجي كبير في أطوال الرابطة الذي نوقش في الفصل الثالث عشر. يصبح نموذج البارامترات الست العادية (تجسيم أهليليجي) للحركة الحرارية غير ملائم باطراد كلما

زادت الحركة في السعة، من ثم فإن بارامترات الإزاحة تكون بقيمة مشكوك فيها وتكون دقتها بصفة عامة رديئة.

إن وجود خلل في تركيب، إلا إذا كان بسيطاً جداً ويمكن نمذجته جيداً، يختزل إلى حد ما الدقة الإجمالية للتركيب الكلي، وليس بالضبط الذرات الخاصة المتأثرة. لهذا السبب فإن تجميعات ذرية خاصة مشهورة بخلل من الأفضل تجنبها لو أمكن: تشمل هذه أنيونات PF_6^- و BF_4^- ، ClO_4^- .

إن حركة حرارية عالية و/أو خلل يمكنها جعل التفسير الهندسي لتركيب ما صعباً وقد يقود إلى استنتاجات غير صحيحة حول الهندسة الجزيئية وتشكيل البنية. حالة قياسية لتلك هي الفيروسين $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ ferrocene الذي يبدو أن يكون مترنحاً staggered بسبب خلل غير منحل عند درجة حرارة الغرفة، لكن (على عكس ما هو مقرر في بعض مراجع كيمياء لا عضوية قياسية) فإنه في الحقيقة يكون حلقات باتجاه متعاكس أو موازي staggered eclipsed [10].

(هـ) تراكيب خاطئة Wrong structures

مثل تلك الأخطاء كالمذكورة فقط مع هندسة جزيئية غير صحيحة تكون رديئة بدرجة كافية، لكن يمكن، رغم أن هذا غير مألوف وغير مستحب أن نجد تركيب غير صحيح تماماً، بمعنى تعريف مركب كيميائي خاطئ. إن حالة تطابق خاطئة سببها خلل بـ 30 نقلة تشمل تركيب مقترح ذو الاثنى عشر وجهاً dodecahedrane [11]. إن نماذج ذرات مصنفة بطريق الخطأ كانت مشكوك فيها في تركيب "[ClF_6][CuF_4]" الذي في الحقيقة من المحتمل أن يكون [$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4$][SiF_6] [12]؛ إن المشتغلين الأصليين كانوا مضللين بتماثل قوى تشتت Si و Cl وقوى تشتت O و F وربما ببعض تفكير كئيب.

(١٤,٥) تقييم تحديد تركيب Assessment of a structure determination

ينبغي للمناقشة السابقة أن تشجعنا في أن نأخذ نظرة انتقادية لتحديد تركيب بصفة عامة [13] وأن نبحت في أن نقيم بعناية أي تركيب خاص معلن رسمياً. تصدر مجالات بحث عديدة تعليمات مفصلة لمؤلفي تقارير تركيب بلوري وبعضها يقدم قوائم فحص منفصلة للمحكمين. يمكن لهذه أن تقدم إطار عمل لتقييم تركيب، سواء كان تركيباً معلنأ رسمياً في المسح الأدبي أو تركيباً خاصاً بك.

في الأسفل ملخص لبعض نقاط مفيدة لاختبار جودة تحديد تركيب إنه مشتق من عدد من المصادر، شاملة اختبارات قياسية مطبقة بواسطة Acta Crystallographica Sections C and E وقائمة موزعة بواسطة David Watkin على British Crystallographic Association Intensive School.

١- اختر توافق البيانات البلورية. لو لديك برنامج حاسوب ملائم يمكنك من إدخال بارامترات الخلية والصيغة الكيميائية واختبر الحجم، Z (عدد وحدات الصيغة الكيميائية في خلية وحدة التركيب)، كثافة، معامل امتصاص μ ،..... إلخ. لاختبار سريع بواسطة حساب يدوي:

(أ) احسب الذرات اللاهيدروجينية (N) في الجزيء أو وحدة الصيغة؛

(ب) اختر أن $V \approx abc \sin \delta$ حيث δ هي α, β, γ الأكثر انترعاً من 90° ؛

(ج) احسب متوسط الحجم لكل ذرة غير H ($=V/NZ$) التي تكون عادة حوالي

18 \AA^3 لمركبات عضوية عديدة وأخرى.

٢- قيم الوصف لجمع البيانات

(أ) اختر أن $|l|_{\max} / c \approx |k|_{\max} / b \approx |h|_{\max} / a$ ، وأن الكسر الأدنى الصحيح من الحيز

المعكوس قد تم تغطيته.

(ب) $2\theta_{max}$ ينبغي أن تكون كحد أدنى 45° (أفضل 50°) لإشعاع Mo، 110° (أفضل 130°) لإشعاع Cu.

(ج) انظر للعدد من بيانات وحيدة، عدد البيانات "المرصودة" والمستهلة أو المدخلة threshold [التي يمكن التعبير عنها في حدود $\sigma(I)$ أو $\sigma(F)$: $I \geq 2\sigma(I)$ مقابل $F \geq 4\sigma(F)$].
اختبر لقيمة منخفضة من R_{int} لو أن انعكاسات مكافئة تكون مدججة.

(د) احسب وقارن t_{min} و t_{max} (μ لا أبعاد لها!) لأبعاد البلورة الدنيا والقصى.
لو أن $t_{max} < 2$ من المحتمل ألا يمثل الامتصاص مشكلة. لو أن $t_{max} > 5$ أو $t_{max} - \mu$ ($\mu > 2$)، فإن تصحيح امتصاص يكون ضروري (أو سوف يكون هناك تأثيرات مهمة على قيم u^j). اختبارات تفصيلية أكثر موصوفة في Notes for Authors of Acta Crystallographica Section C.

٣- قيم التنقيح والنتائج:

(أ) ينبغي لعدد من بيانات مرصودة أن يكون أكبر من عدد البارامترات المنقحة بعامل 5 على الأقل (ويفضل 10). يعطي تنقيح متباين الخواص 9 بارامترات لكل ذرة، ويعطي موحد الخواص 4. لا تعد ذرات H المقيدة *constrained* إلا إذا كانت U منقحة لهم).

(ب) افحص بعناية وصف أي القيود/التحفظات، معالجة ذرات H وأي خلل.

(ج) انظر إلى قيم U أو U^j الغريبة، قد تعني القيم المرتفعة وجود خلل، قد تشير القيم المنخفضة إلى امتصاص غير مصحح (إلا إذا كانت درجة الحرارة المنخفضة مستخدمة)؛ أيًا من هذه قد يعزى إلى أنواع ذرات مصنفة خطأً.

(د) اختبر التقارب (إزاحة/s.u، القيم المفضلة > 0.01).

(هـ) افحص التلاؤم للبيانات المرصودة والمحسوبة، ليس فقط بقيمة R لو أمكن.

- (و) فرق كثافة إلكترونية خارجاً كحد أقصى بحوالي $e\text{\AA}^{-3}$ ± 1 قد يعزى إلى نسيان ذرات، تحديد مواقع ذرات خاطيء أو تصنيف ذرات خاطيء، أخطاء منهجية مثل امتصاص (خاصة لو ظهرت قمم كبيرة بجوار ذرات ثقيلة)، أو خلل غير منمذج.
- (ز) اختبر تحديد "تركيب مطلق" لو أن الزمرة الفراغية لا تملك مركز تماثل.
- (ح) قيم s.u.s (i) للبارامترات المنقحة؛ (ii) لبارامترات هندسة جزيئية، احترس من قيم s.u.s المنخفضة، أهمل شكوك بارامتر الخلية. أختبر s.u.s على القيم التي ينبغي أن تكون مقيدة، متكافئة بالتماثل،... الخ.
- (ط) اختبر نتائج غريبة: هندسة غير عادية، تلامسات بين جزيئية قصيرة على نحو مستحيل... الخ.
- إن وصفين "للمشاكل تراكيب" معطاة أيضاً في [14]. إن استخدام برنامج تحليل واختبار شامل مثل PLATON [15] يوصى به بشدة.

مراجع References

- [1] R. Taylor and O. Kennard, *Acta Cryst.*, 1983, **B39**, 517.
- [2] S. C. Abrahams and E. T. Keve, *Acta Cryst.*, 1971, **A27**, 157.
- [3] W. Clegg, N. Mohan, A. Muller, A. Neumann, W. Rittner and G. M. Sheldrick, *Inorg. Chem.*, 1980, **19**, 2066.
- [4] R. Taylor and O. Kennard, *Acta Cryst.*, 1985, **A41**, 122.
- [5] R. Taylor and O. Kennard, *Acta Cryst.*, 1986, **B42**, 112.
- [6] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*. Third edition, Cornell University Press, Ithaca, 1960, pp. 221-264.
- [7] S. C. Nyburg and C. H. Faerman, *Acta Cryst.*, 1985, **B41**, 274.
- [8] D. W. J. Cruickshank and W. S. McDonald, *Acta Cryst.*, 1967, **23**, 9.
- [9] R. E. Stenkamp and L. H. Jensen, *Acta Cryst.*, 1975, **B31**, 1507.
- [10] E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin and S. Cradock, *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd edn, Blackwell, Oxford, pp. 414-417.
- [11] O. EmeT. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1983, **22**, 251.
- [12] H. G. von Schnering and Dong Vu, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1983, **22**, 408.
- [13] P. G. Jones, *Chem. Soc. Rev.*, 1984, **13**, 157.
- [14] J. A. Ibers, Problem crystal structures and J. Donohue, *Incorrect crystal structures: can they be avoided?* In *Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural information*, ed. D. R. Lide Jr. and M. A. Paul, Nat.

Acad. Sci., Washington DC, 1974.
[15] PLATON, a program for the automated analysis of molecular geometry. A. L. Spek, University of Utrecht, The Netherlands.

تمارين Exercises

(١٤, ١) هل البارامترات الآتية مختلفة بدرجة مميزة:

(أ) زاويتي رابطة $110.3(2)^\circ$ و $110.5(2)^\circ$ ؛

(ب) زاويتي رابطة $93.2(5)^\circ$ و $95.7(4)^\circ$ ؛

(ج) زاوية رابطة $117(1)^\circ$ والخطية.

(١٤, ٢) افترض أن كل أطوال الرابطة في التمرين (١٣, ١) من الفصل الثالث عشر لها

0.003 \AA s.u. هل أياً من أطوال الرابطة يختلف بدرجة مميزة عن المتوسط؟

للإجابة على هذا أحسب $\sigma^2 = \sum(x - \bar{x})^2 / n$ لكل 20 من درجات الطلاقة،

تكون قيم x^2 الجدولة هي 31.41 لمستوى الاحتمالية (التمييز) 5% و 37.57

لمستوى 1%؛ من هذه الأشكال، هل تكون أطوال الرابطة كلها متكافئة؟

(١٤, ٣) أي من عناصر التماثل هذه يجعل حلقة رباعية العضو MLML مستوية على نحو

تام؟ في كل حالة، كم عدد أطوال رابطة تكون مستقلة؟

(أ) مركز تماثل؛

(ب) محور ثنائي النقلة عمودياً على مستوى الحلقة المتوسط؛

(ج) محور ثنائي النقلة خلال الذرتين M؛

(د) مستوى مرآوي خلال ذرات M لكن ليس خلال ذرات L؛

(هـ) مستوى مرآوي خلال أربع ذرات.

(١٤, ٤) تقع ذرة سداسية تناسقياً على محور انقلاب. كم عدد أطوال وزوايا رابطة

مستقلة حول هذه الذرة؟

(١٤, ٥) كرر التمرين (١٤, ٤) في حال عدم وجود قيود تماثل على أي من الذرات.