

خلفية نظرية لجمع بيانات

Background theory for data collection

(١، ٤) مقدمة Introduction

رغم أن العديد من أجهزة الحيود تم تشغيلها وحُدِّدت التراكيب البلورية بواسطة أناس ذي معرفة قليلة بالنظرية الخاصة بالموضوع، إلا أن نجاحاً أكثر يكون أمراً مستحباً وسوف يتم تجنب المشاكل بفهم بسيط للخواص الأساسية للحالة الصلبة البلورية، وطبيعة الحيود، والعلاقات بين التركيب البلوري ونموذج الحيود له. إن بعضاً من هذه الموضوعات قد تم معالجتها تحت موضوع التماثل. سوف ندرس هنا هندسة الحيود بصفة خاصة.

لنموذج حيود الشعاع السيني هندسة خاصة: إنه يتكون من حزم شعاع سيني مُشتتة منفصلة، كل منها في اتجاه معين. يمكن أن تقاس هذه وقتياً بواسطة جهاز قياس الحيود رباعي الحلقات، بوضع الكاشف مناسباً لكل حزمة محادة متولدة بواسطة توجهه بلوري معين نسبة إلى مصدر الشعاع السيني، أو يمكن تسجيلها على فيلم فوتوغرافي أو كاشف مساحة إلكتروني كنموذج من البقع أو النقط، لا تكون مواضعها عشوائية. لهندسة نموذج الحيود علاقة بالشبكية وهندسة خلية وحدة التركيب للتركيب البلوري، ومن ثم يمكن أن يخبرنا عن المسافات المكررة بين الجزئيات.

يكون للنموذج أيضاً تماثل يرتبط بشدة بتماثل خلية وحدة التركيب للتركيب البلوري أي بالنظام البلوري والزمرة الفراغية. بعيداً عن التماثل ليست هناك علاقة ظاهرة بين شدات الحزم المحادة المنفردة، التي تتغير كثيراً: بعضها يكون بالغ الحدة، بينما تكون الأخرى ضعيفة جداً لكي يتم كشفها فوق مستوى الخلفية العام (تستنتج مواضعها من الانتظام الهندسي لنموذج الحيود). تحمل هذه الشدات جميع المعلومات المتاحة حول مواضع الذرات في خلية وحدة التركيب للتركيب البلوري. هكذا يشمل تحديد التركيب الجزيئي الكامل قياس كل الشدات المنفردة العديدة، ويمكن قياس هذه الشدات فقط عندما يكون اتجاهات الحزم المحادة (هندسة نموذج الحيود) قد تم تأسيسها أولاً.

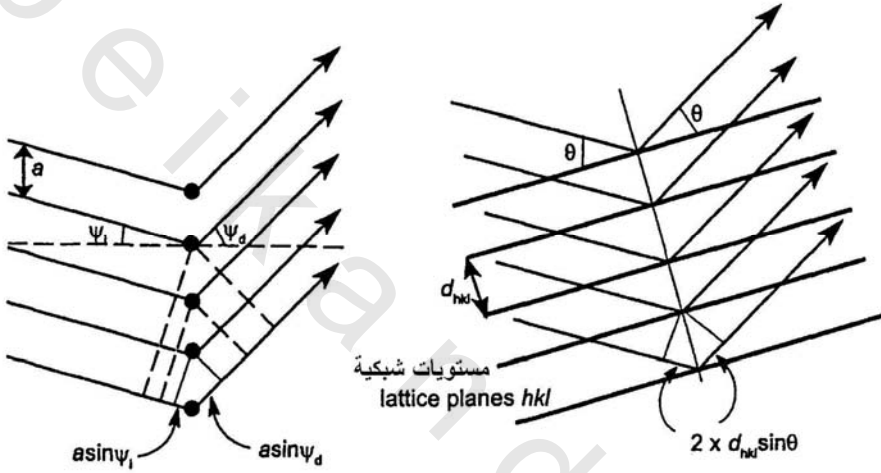
(٤, ٢) هندسة حيود الشعاع السيني The geometry of X-ray diffraction

اعتبر حيوداً بواسطة صف واحد من النقاط منتظمة المسافات (حيود في بعد واحد؛ انظر الشكل رقم ٤, ١). في أي حيود خاص سوف يملك الإشعاع المشتت بواسطة صف من النقاط شدة صفر عن طريق التداخل الهدّام للأشعة المشتتة المنفردة إلا إذا كانت كلها في الطور. حيث إن، ما عدا في اتجاه المسار المستقيم، تملك الأشعة المنفردة أطوال مسارات مختلفة، لا بد لفروق المسارات هذه أن تساوي أرقام صحيحة من الأطوال الموجية لكي تحافظ على الأشعة في الطور. هكذا فإن للأشعة المشتتة بواسطة نقطتين متجاورتين في الصف يكون:

$$(٤, ١) \quad \text{فرق المسار} = a \sin \psi_i + a \sin \psi_d = h\lambda$$

حيث ψ_i و ψ_d هي زوايا الأشعة الساقطة والمحادة كما هو مبين، λ الطول الموجي و a هو مسافة فصل الشبكية في بعد واحد، h هو رقم صحيح (موجب، صفر أو

سالِب). لكل قيمة معطاة من ψ_i (حزمة ساقطة محددة). تقابل كل قيمة من h نهاية حيود عظمى مشاهدة ويمكن للمعادلة أن تستخدم لحساب قيم ψ_d المسموح بها، والاتجاهات التي تشاهد فيها الشدة. وتكون النتيجة هي مجموعة من الأهداب المضيئة.



الشكل رقم (٤, ١). تشبيدا لاوي وبراغ لحيود الشعاع السيني.

لتأثير حيود واضح، لابد لمسافة الفصل a أن تقارن بالطول الموجي λ . هذا هو سبب استخدام الأشعة السينية للحيود بواسطة البلورات. للحيود بواسطة شبكية ثلاثية الأبعاد يكون هناك ثلاثة مثل تلك المعادلات وجميعها يجب أن تكون منفذة بشكل تلقائي. تحتوي المعادلة الأولى على زوايا الفصل a للشبكية نسبة إلى هذا المحور a من خلية وحدة التركيب، ورقم صحيح h . تحتوي المعادلتين الأخرتين طبقاً لذلك على محوري خلية وحدة التركيب b و c ورقمين صحيحين h و l على التوالي.

هكذا فإن كل حزمة محادة مسموح بها (أي بقعة تشاهد في نموذج حيود الشعاع السيني) يمكن أن ترقم بثلاث أرقام صحيحة hkl ، التي تميزها بشكل منفرد لو أن هندسة خلية وحدة التركيب تكون معروفة.

إن هذه المعادلات الثلاث لهندسة الحيود، ظروف لاوي Laue تكون مرهقة عند استخدامها بهذه الصورة. إن وصفاً مغايراً لكنه مكافئ قد تم اشتقاقه بواسطة براغ W.L. Bragg تماماً بعد الإثبات العملي بأن الأشعة السينية يمكن لها أن تحاد بواسطة البلورات، وتم التعبير عنه في معادلة براغ الوحيدة، المستخدمة بشكل عام كأساس لهندسة حيود الشعاع السيني. أظهر براغ أن كل حزمة محادة يمكن إنتاجها بواسطة توجّه ملاءم للبلورة في حزمة الشعاع السيني، ويمكن اعتبارها هندسياً أنها حيود من مجموعة من المستويات المتوازية المارة خلال نقاط الشبكية مماثلة لانعكاس الضوء بواسطة مرآة؛ لأن زوايا السقوط والانعكاس لا بد أن تكون متساوية والحزم الداخلة والخارجة والعمودية على المستويات العاكسة لا بد هي نفسها أن تقع كلها في مستوى واحد. يعطي الانعكاس بواسطة المستويات المجاورة في مجموعة تعطي تأثيرات تداخل مكافئة لتلك في معادلة لاوي: لكي نحدد المستوى، نحن بحاجة إلى ثلاثة أرقام صحيحة لكي نميز توجهها نسبة إلى حواف خلية وحدة التركيب الثلاث. وهذه هي المعاملات hkl ؛ وتتحدد مسافة الفصل بين المستويات المتعاقبة بواسطة هندسة الشبكية، هكذا تكون دالة لبارامترات خلية وحدة التركيب. وللأشعة المنعكسة بواسطة مستويين متوازيين متجاورين:

$$\text{path difference} = 2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (٢, ٤)$$

عملياً، قيمة n توضع دائماً بالقيمة واحد باعتبار المستويات بمسافات فصل أقل ($n = 2$) للمستويات hkl تكافئ $n = 1$ للمستويات $2h, 2k, 2l$ التي يكون لها نصف مسافة الفصل تماماً) وهي تكون في الصورة:

(٤, ٣)

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

التي دائماً ما تستخدم بها معادلة براغ. إنها تسمح لكل حزمة محادة مشاهدة (عادة ما تعرف باسم انعكاس) أن تكون مرقمة انفرادياً مع المعاملات الثلاث لها ولزاوية التشتت الخاصة لها (2θ من اتجاه الحزمة المباشر) أن يتم حسابها من هندسة خلية وحدة التركيب، التي منها تكون كل مسافة فصل d_{hkl} دالة. وبإعادة ترتيب معادلة براغ يعطي:

(٤, ٤)

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{d_{hkl}}$$

تكون مسافة كل بقعة من مركز نموذج حيود الشعاع السيني متناسبة مع $\sin \theta$ ومن ثم إلى $1/d_{hkl}$ لبعض حزم من مستويات الشبكية. إن هذا يبرهن رياضياً على الخاصية المعكوسة (مقلوبة) للعلاقة الهندسية بين شبكية بلورة ونموذج الحيود لها.

(٤, ٣) الشبكة المعكوسة The reciprocal lattice

تؤدي العلاقة المعكوسة المشاهدة في معادلة براغ، جنباً إلى جنب مع الشروط الهندسية المصاحبة، إلى بناء رياضي يسمى الشبكية المعكوسة، التي تقدم أساساً ممتازاً وملائماً لحسابات تشمل هندسة الحيود. الشبكية المباشرة هي شبكية التركيب البلوري، معرفة بثلاث متجهات a, b, c (تشمل بارامترات خلية وحدة التركيب الست حيث إن المتجهات لها كل من قيمة واتجاه). تحدد الشبكية المعكوسة بثلاث متجهات a^*, b^*, c^* وترتبط بالشبكية المباشرة بالمعادلات الآتية:

$$a^* = \frac{b \times c}{V} \quad b^* = \frac{c \times a}{V} \quad c^* = \frac{a \times b}{V}$$

$$V = a \cdot (b \times c) = b \cdot (c \times a) = c \cdot (a \times b)$$

$$a \cdot a^* = b \cdot b^* = c \cdot c^* = 1 \quad \text{من ثم:}$$

و

$$(٤,٥) \quad a \cdot b^* = a \cdot c^* = b \cdot a^* = b \cdot c^* = c \cdot a^* = c \cdot b^* = 0$$

تظل كل من هذه المعادلات صحيحة لو أن كل الكميات المعلمة بنجمة تصبح

غير معلمة بنجمة (غير منجمة) وكل الكميات غير المنجمة تصبح منجمة.

إن الشبكية المعكوسة هي تمثيل ملائم لهندسة نموذج الحيود، مع كل نقطة شبكية

معكوسة ممثلة لانعكاس براغ واحد. إن الإحداثيات الثلاث لنقطة شبكية معكوسة

مقدرة من المركز، على طول المحاور c^* ، b^* و a^* تبعاً هي بالضبط معاملات الحيود h, k, l .

تكون مسافة نقطة شبكية معكوسة من الأصل هي طول المتجه $= 1/d_{hkl} = (ha^* + kb^* + lc^*)$

$(2 \sin \theta) / \lambda$ من معادلة براغ. في الحقيقة، إن نموذجاً معيناً لصورة إشعاع سيني ناتج

بواسطة كاميرا بالغة الدقة (دقيقة) هي بشكل مباشر صورة مقاسة غير مشوهة لقطاع

من الشبكية المعكوسة تتناسب المسافات المنتظمة بين الانعكاسات بشكل مباشر مع

أطوال محاور خلية وحدة التركيب المعكوسة، وتكون الزوايا بين هذه الصفوف هي

زوايا الخلية المعكوسة.

تستعمل بارامترات الخلية المعكوسة في برامج التحكم في أجهزة قياس الحيود

لتعالج هندسة الحيود، لاشتقاق بارامترات توجه الخلية والبلورة من انعكاسات مشاهدة

مختارة ومن ثم استخدامها لاستنباط مواقع كل الانعكاسات لقياسات الشدة.

(٤, ٤) خلية وحدة التركيب ومصفوفة التوجه على جهاز قياس الحيود

Unit cell and orientation matrix on a diffractometer

مجموعتان من المحاور ذات أهمية خاصة في قياس الحيود (كل من الآلات رباعية الحلقة التقليدية وتلك بكواشف المساحة). الأول هو مجموعة محاور الشبكية المعكوسة a^* ، b^* و c^* للبلورة المثبتة. في هذا النظام المحوري تكون إحداثيات انعكاس براغ هي معاملات ميلر hkl (يرمز لها بالمتجه h). مجموعة المحور الثاني هي مجموعة متعامدة مثبتة لبلورة التركيب: يتطابق محور z مع محور جهاز قياس الحيود ϕ ؛ وتعرف x و y اختياريًا لكي تكمل مجموعة الطرف الأيمن ولا تكون التعريفات هي نفسها لجميع الآلات. تعطى العلاقة بين محاور أي نقطة بالمرجعية إلى هاتين المجموعتين من المحاور بالعلاقة:

$$(٤, ٦) \quad x = A h$$

حيث يرمز المتجه x إلى الإحداثيات الثلاث xyz .

تقع مصفوفة التوجه A في مركز عملية جمع البيانات الكلية. بمجرد أن يتم تحديدها، فإن زوايا جهاز قياس الحيود الصحيحة ومواضع الكاشف يمكن حسابها لأي انعكاس. إن العناصر التسع للمصفوفة A هي مكونات محاور الشبكية المعكوسة على كل من مجموعة المحور x .

$$(٤, ٧) \quad A = \begin{pmatrix} a_x^* & b_x^* & c_x^* \\ a_y^* & b_y^* & c_y^* \\ a_z^* & b_z^* & c_z^* \end{pmatrix}$$

تحتوي هذه العناصر التسع معلومات عن خلية وحدة التركيب (تتطلب ست بارامترات) وتوجه البلورة (ثلاث بارامترات)، يمكن لبارامترات الخلية أن تستخلص بسهولة:

$$(A'A)^{-1} = \begin{pmatrix} a \cdot a & a \cdot b & a \cdot c \\ b \cdot a & b \cdot b & b \cdot c \\ c \cdot a & c \cdot b & c \cdot c \end{pmatrix} \quad (٤,٨)$$

حيث A' هي المنقول للمصفوفة A .

إن حساب زوايا جهاز قياس الحيود رباعي الحلقات من المحاور xyz للحيود يكون بحساب المثلثات، وتعتمد التفاصيل على إشارة اصطلاحية لكل آلة معينة. ولهندسة التنصيف ($\omega = \theta$)، تكون المعادلات التقليدية هي:

$$\begin{aligned} \varphi &= \tan^{-1} \left(\frac{-x}{y} \right) \\ \chi &= \tan^{-1} \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2}} \right) \\ \omega = \theta &= \sin^{-1} \left(\frac{\lambda \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}{2} \right) \end{aligned} \quad (٤,٩)$$

إن كل حيود يمكن إحضاره داخل موضع براغ في أي عدد من الطرق (شريطة ألا يكون هناك تعارضات ميكانيكية). إن هذا يمكن التفكير فيه على أنه دوران اختياري حول قيمة الحيود (الذي ينصف 2θ) بزواوية ψ (تعرف بزواوية السمات azimuthal angle) وتعرف على أنها صفر في موضع التنصيف). ومن ثم تعد معادلات أكثر تعميماً لزوايا جهاز قياس الحيود التي منها المعادلة السابقة هي حالات خاصة، هي:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

$$\varphi = \tan^{-1}\left(\frac{-x}{y}\right) + \tan^{-1}\left(\frac{-r \sin \psi}{|z| \cos \psi}\right)$$

$$\chi = \tan^{-1}\left[\frac{z}{y \cos \varphi - x \sin \varphi}\right]$$

$$\omega = \theta + \tan^{-1}\left[\frac{x \cos \varphi + y \sin \varphi}{z / \sin x}\right]$$

$$\theta = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda r}{2}\right)$$

إن أجهزة قياس الحيود المشغلة على هندسة كابا kappa مفضلاً ذلك عن حمالة إيليريان Eulerian لها معادلات متكافئة لحساب زواياها، في بعض الأحيان يمكن التعبير عنها بهندسة إيليريان القياسية على هذه الأجهزة. إن هذه التحويلات المعكوسة يمكن أن يتم إجراؤها بالعكس: يمكن لمعاملات hkl أن تشتق من محاور xyz بواسطة:

$$h = A^{-1}x$$

و xyz من الزوايا التي تتركز انعكاس ما في العداد بواسطة

$$x = r(\cos \phi \sin \omega' - \sin \phi \cos x \cos \omega')$$

$$y = r(\sin \phi \sin \omega' + \cos \phi \cos x \cos \omega')$$

$$y = r(\sin x \cos \omega')$$

$$\text{حيث } r = 2 (\sin \theta) / \lambda \text{ و } \omega' = \omega - \theta$$

إن طريقة تثبيت بلورة لجمع البيانات تشمل إيجاد انعكاسات، تصنيف معاملات هذه وتحديد خلية وحدة التركيب والاتجاه، تنقيح واختبار خلية وحدة التركيب وتحديد تماثل لاوي Laue.

تطبق أساليب مماثلة لأنظمة كاشف المساحة، رغم أن تفاصيل الحسابات تكون مختلفة بشكل واضح وتشمل مواضع الانعكاسات على وجه الكاشف (وعوامل تصحيح كاشف متنوعة) بالإضافة إلى زوايا للمحركات المتنوعة.

على كل أجهزة قياس الحيود الحديثة يكون هناك درجة كبيرة من التحكم الآلي في تشغيل هذه الأساليب، وبعض الآلات يمكنها أن تقوم بكامل العملية من التركيب (التأسيس) وجمع البيانات بدون تدخل بشري ما دام أنه تم وضع البلورة جيداً وتمركزت بصرياً. حتى في تلك الحالات، (أو بالطبع بشكل خاص في مثل هذه الحالات) يكون تفهم ما يحدث أمراً مهماً بحيث يمكن تجنب أو حل المشاكل.

(٤,٥) الحصول على مصفوفة وخلية وحدة التركيب من حيودات موجودة أصلاً

Obtaining a matrix and cell from initially found reflection

من الطريقتين الأساسيتين المستخدمتين لتحديد مصفوفة التوجه وخلية وحدة التركيب من مجموعة انعكاسات غير مصنفة، أحدهما تعمل في حيز معكوس [1] والأخرى في حيز حقيقي [2]. تهدف كلاهما إلى إيجاد الخلية الأبسط والمصفوفة التي تسمح للمعاملات الكاملة أن تصنف إلى جميع الانعكاسات. تكون طريقة الحيز المعكوس أكثر فهماً بكثير. لا بد للمتجهات المشاهدة x أن تقابل نقاط الشبكة المعكوسة. يتم إضافة المتجهات $x_i \pm x_j$ لقائمة المتجهات المتحصل عليها من البحث الأولي، وهي التي تمثل أيضاً نقاط الشبكة المعكوسة. من القائمة المزودة يتم اختبار

الثلاث متجهات الأقصر غير متحدة المستوى كمحاور الشبكية المعكوسة، وتكون المحاور xyz التسع هي عناصر A التسع. الآن يكون من الممكن توليد معاملات جميع الانعكاسات. لو أن أي معاملات تكون كسوراً بسيطة، يكون واحد أو أكثر من المحاور المعكوسة طويلاً جداً ويتم عمل تصحيح ضروري. معاملات أخرى لا تقترب من الأرقام الصحيحة من الممكن أن تحدث بالتوئمة بسبب وجود أكثر من بلورة أحادية أو بانعكاسات كاذبة وهذه تكون في حاجة إلى الفحص قبل الاستمرار أكثر من ذلك. تكون خلية وحدة التركيب المتحصل عليها بهذه الطريقة بالضرورة خلية أولية وقد لا تكشف سريعاً التماثل المقاسي التام (تماثل الشبكية). بعد تنقيح بالمربعات الصغرى على أسس كل الانعكاسات الحقيقية (انظر فيما يلي) يمكن للخلية والتماثل التقليدي الملائمين أن يحددا عادة بطريقة أوتوماتيكية.

إن طريقة الحيز الحقيقي (تعرف بالتصنيف الآلي) قد تم وصفها بمصطلحات رياضية بواسطة سباركس [3,4]. يعد التفسير المغاير تثقيفياً [2]. لو أخذنا المتجهات الثلاث الأقصر غير المستوية x وصنفنا لها اختياريًا المعاملات 100، 010 و 001، يمكن أن نولد مصفوفة توجه وخلية وحدة تركيب من معاملاتهما وزواياها. رغم أن هذه الخلية (a' , b' , c') لا تكون عادة هي الخلية الصحيحة، إلا أنها لا بد أن تكون خلية جزئية، كل المتجهات في شبكية البلورة الحقيقية هي أيضاً متجهات الشبكية موصوفة بالخلية الجزئية التمهيدية رغم أن العكس لا يكون صحيحاً. تولد طريقة التصنيف الآلي متجهات $t = ua' + vb' + wc'$ (u, v, w أعداد صحيحة) حتى طول أقصى معين ويختبر كل واحد فيما إذا كان متجه شبكية حقيقي الذي له تكون x t رقم صحيح مع درجة تسامح مناسب لكل انعكاس في القائمة. يمكن لمحاور خلية وحدة التركيب أن تُختار يدوياً أو أوتوماتيكياً من قائمة متجهات الشبكية المتولدة. مرة أخرى يمكن أن يُحدث

الفشل في تصنيف كل الانعكاسات بهذه الطريقة أخطاء متنوعة في البلورة أو بواسطة انعكاسات كاذبة.

إن تعزيزاً أبعده بطريقتي التصنيف الأوتوماتيكي، خاصة المفيدة مع كواشف المساحة (التي تقدم مجموعة أكبر بكثير من الانعكاسات الأولية) وأساسية لخلايا وحدة التركيب الكبيرة جداً تشمل استخدام "فروق المتجهات" بدلاً من مجموعة متجهات الحيز x المعكوسة المقابلة للانعكاسات نفسها. من قائمة المتجهات x تتولد جميع الفروقات $x_i - x_j$. لقائمة أساسية من الانعكاسات فإن كثيراً من فروق المتجهات هذه سوف تحدث بشكل تكراري وتكون لتلك المتجهات المكررة قيم متوسطة ومن ثم تتحسن دقتها.

توجد هناك مشكلتان رئيسيتان قد تنشأ بصفة خاصة في طريقة تحديد الخلية الأولى لو أن الانعكاسات كلها تنتمي إلى مجموعة فرعية خاصة، توجد خلية غير صحيحة على الأرجح إما أن تكون صغيرة جداً أو بتمركز خلية خاطئ. على سبيل المثال، لو أن جميع الانعكاسات لها h زوجية، فإن المحور المقترح a سوف يكون نصف الطول الصحيح، لو أن جميع الحيودات تكون لها $h + k + l$ زوجية، فسوف يرمز لخلية ممرزة I -centered I . هذا غالباً ما يحدث مع الذرات الثقيلة في مواضع معينة مسبباً لأنواع معينة من الانعكاسات أن تكون ضعيفة منهجياً، خاصة لو اختيرت الانعكاسات الأقوى من الفيلم فوتوغرافي، يزداد الخطر أيضاً لو استخدمت انعكاسات قليلة جداً في الحسابات. إن هذا نادراً ما يحدث مع أنظمة كاشف مساحة التي عادة ما تستعمل انعكاسات أكثر في التحديد الابتدائي للخلية (غالباً أكثر من 100 بدلاً من 10-25).

تنشأ المشكلة المحتملة الأخرى بسبب وجود انعكاسات كاذبة (لا تنتمي إلى الشبكية المعكوسة الصحيحة) في القائمة. قد تكون هذه نتيجة أخطاء جهاز، أو بلورات مضاعفة، أو توءمة، وقد تقود إما إلى خلية كبيرة جداً أو لا خلية على الإطلاق بسبب

أن الانعكاسات الكاذبة لا يمكن أن تكون مجهزة للتلائم. إن السماح لبعض الانعكاسات "غير سوية" في نظام تحديد الخلية قد يساعد في إيجاد من ناحية أخرى خلية يصعب معالجتها، لكن مثل ذلك الاستعداد المسبق لا بد أن يستعمل بحرص للغاية، بسبب أنه قد ينتج خلية جزئية رافضاً للانعكاسات الحقيقية لكي يفعل هذا [2]. يجب فحص انعكاسات "غير سوية" بحرص قبل أن تستبعد كانعكاسات كاذبة.

تم وصف الطريقة التي تولد خلية يعول عليها ومعلومات مصفوفة حتى من قائمة انعكاسات مستعصية جداً، احتواء مشاكل انعكاسات كاذبة أو غير صحيحة، توءمة، وتأثيرات أخرى [5]. تشمل الطريقة حساباً ضخماً، لكنها بصفة عامة ناجحة حين تفشل الطرق الأخرى. إنها تعمل في كل من الحيز الحقيقي والمعكوس معاً، مستفيدة من العلاقة بين الاثنين. يتم أخذ كل اتحاد من ثلاث انعكاسات في القائمة تبعاً لتحديد مستوى في الحيز المعكوس يقع عمودياً عليه متجه حيز شبكي حقيقي محتمل؛ يشترك طول هذا المتجه بإسقاط كل الانعكاسات إلى اتجاه المتجه وإيجاد الحيز المعكوس يتكرر من النموذج المنتج. يمكن ملاحظة الانعكاسات غير المطابقة بسهولة.

إن المصفوفة والخلية المتحصل عليها بأي من هاتين الطريقتين يجب أن تنجح لكي تعطي التوافق الأمثل لكل الانعكاسات المتاحة وأي انعكاسات مفحوصة ضعيفة التطابق. الخطوة التالية هي أن نفحص تماثل نموذج الحيود.

(٤, ٦) سمات التماثل لنموذج الحيود

Symmetry aspects of the diffraction pattern

يحتوي المسح الكريستالوجرافي على أمثلة عديدة لخلايا وحدة تركيب وزمر فراغية سُجلت أولاً بشكل غير صحيح ثم أعيد فحصها بعد ذلك. في معظم الحالات يكون هذا كنتيجة للثقة العمياء في الطرق الأوتوماتيكية لتحديد الخلية على جهاز قياس الحيود.

أنه من الضروري أن نميز المعاني المختلفة "للتماثل" بالمرجعية إلى التراكيب البلورية، إن التجميع الكامل لعناصر التماثل للتركيب هو الزمرة الفراغية؛ تكون زمرة لاوي هي تماثل نموذج الحيود (معطياً التكافؤ لانعكاسات مختلفة)، ويكون التماثل المين بهندسة الشبكية البلورية (والشبكية المعكوسة، بدون اعتبار شدات الانعكاسات المنفردة) هو التماثل المقاسي. لا يمكن مطلقاً للتماثل المقاسي أن يكون أخفض من تماثل لاوي، لكن يمكن أن يكون أعلى (مثل خلية متعامد الأضلاع مع $a = b$ يكون مقاسياً رباعي الأضلاع على الأقل). إن الخطأ الأكثر شيوعاً لهذا النوع هو الفشل في أن يلاحظ وجود عناصر تماثل في طريقة تحديد الخلية. هكذا فإن الخاليا أحادية الميل المتمركزة قد تسجل على أنها ثلاثية الميل، المعيني (ثلاثي) على أنه أحادي الميل،... إلخ. يُعزى هذا احتمالاً في معظم الحالات إلى الطريقة الأوتوماتيكية التي تفشل بسبب قرارات خاطئة تتعلق "بتساوي" أعداد معرضة للخطأ العملي وتأثيرات حسابات تقريبية. هذا، تبعاً لكون من المستحب أن يحدث بالتقدير المتفائل جداً لدقة خلية وحدة التركيب المحددة مبدئياً. إنها فكرة من المحتمل أن تكون جيدة أن نختبر تماثل الخلية بالبرنامج الإلكتروني المتاح مرة أخرى، عندما يتم الحصول على البارامترات المنقحة بشكل نهائي. إن اختبار مستقل ببرنامج يستخدم نظاماً حسابياً مختلفاً يوصى به للتأكيد التام؛ طريقة رائعة بصفة خاصة موصوفة من قبل لي باج [6] Le Page. هذا، وطرق روتينية أخرى لاختبار التماثل (وحسابات مفيدة أكثر عديدة) تكون متاحة في رزمة الكريستالوجرافيا العامة [7] PLATON، التي تكون متاحة أيضاً في نسخة ويندوز [8].

بسبب أن التماثل المقاسي قد يكون فعلياً أعلى من تماثل لاوي، ينبغي أن يختبر التماثل الأخير بمقارنة شدات الانعكاسات المفترض أن تكون متكافئة. لسوء الحظ، من ناحية ثانية قد يسبب الامتصاص الشديد في أن تختلف شدات الانعكاسات المتكافئة اختلافاً كبيراً. في حالات الشك يكون من الأفضل أن تفترض تماثلاً أقل لجمع البيانات.

لو تم تبعاً لذلك إثبات التماثل الأعلى، يمكن للانعكاسات المتكافئة أن تدمج معاً لتعطي حزمة بيانات وحيدة حقيقة.

مراجع References

- [1] J. Hornstra and H. Vossers, *Philips Tech. Rundschau*, 1974, **33**, 65-78.
- [2] W. Clegg, *J. Appl. Cryst.*, 1984, **17**, 334-336.
- [3] R. A. Sparks, *Crystallographic Computing Techniques*, ed. F. R. Ahmed, Munksgaard Copenhagen, 1976, pp. 452-467.
- [4] R. A. Sparks, *Computational Crystallography*, ed. D. Sayre, Clarendon Press, Oxford, 1982, pp. 1-18.
- [5] A. J. M. Duisenberg, *J. Appl. Cryst.*, 1992, **25**, 92-96.
- [6] Y. Le Page, *J. Appl. Cryst.*, 1982, **15**, 255-259.
- [7] <http://www.crystal.chem.uu.nl/software/PLATON.html> (A. L. Spek, University of Utrecht, The Netherlands).
- [8] <http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/platon/index.html> (L. J. Farrugia, University of Glasgow, UK).

تمارين Exercises

- (٤,١) ما هي العلاقات بين بارامترات شبكية مباشرة ومعكوسة في (أ) نظام متعامد الأضلاع؛ (ب) نظام أحادي الميل؟
- (٤,٢) من معادلة براغ. ما هي المسافة d - التي يمكن أن تشاهد مع (أ) إشعاع Mo $K\alpha$ ؛ (ب) إشعاع Cu $K\alpha$ ؟
- (٤,٣) ما هي زاوية براغ المقابلة لتحليل (مسافة- d) عند 0.84 \AA لكل من هذين الإشعاعين؟
- (٤,٤) خذ المعادلات العامة لـ ϕ , ω , 2θ وبسطها للحالات الخاصة (أ) $\psi = 0$ ؛ (ب) $\psi = 90^\circ$.
- (٤,٥) من مصفوفة التوجه

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0.250 & 0 \\ 0.125 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.100 \end{pmatrix}$$

احسب بارامترات خلية وحدة التركيب. حول أي محور يتم ضبط البلورة؟ هل هذا مرغوب؟ استخدم هذه المصفوفة أيضاً للتمارين الباقية.

(٤,٦) احسب زوايا تصنيف موضع للانعكاسات 200، 020، 002، 425؛ افترض $\lambda = 1 \text{ \AA}$.

(٤,٧) احسب الزوايا لـ 002 و 425 مع $90^\circ = \psi$. هل هذه المواضع من المستحب الوصول إليها؟ ماذا عن المواضع المقابلة للانعكاسات 200 و 020؟

(٤,٨) احسب معاملات الانعكاس المرصود عند $2\theta = 17.08$ ، $\omega = 8.54$ ، $\chi = -19.69$ ، $\phi = -63.43^\circ$.

(٤,٩) افترض أن $2\theta_0$ تكون غير صحيحة بحيث إن 2θ مرصودة لتكون بقيمة 0.05° منخفضة جداً لكل الانعكاسات. استخدم معادلة براغ لحساب طول محور c من قيمة 2θ غير الصحيحة المرصودة للانعكاس 002 (استخدم $\lambda = 1 \text{ \AA}$).