

Материјали 2: Цврста состојба

20

Првин се опишува правилниот распоред на атомите во кристалите и симетријата на нивниот распоред. Потоа се разгледуваат основните принципи на рендгенската дифракција, за да се види како дифракционите својства може да се интерпретираат со помош на распределбата на електронската густина во елементарната ќелија. Рендгенската дифракција овозможува да се определат структурите на металните, јонските и молекулските цврсти супстанции, така што овде е даден приказ на некои типични резултати и нивното објаснување со помош на атомски и јонски радиуси. Откако структурите се утврдени, ќе се премине на својствата на цврстите супстанции за да се види како нивните механички, електрични, оптички и магнетни својства произлегуваат од својствата на нивните составни делови, атомите и молекулите.

Цврстата состојба вклучува најголем дел од материјалите што ја чинат основата на модерната технологија. Таа вклучува широк асортиман од челици кои се употребуваат во архитектурата и инженерството, полупроводници и метални спроводници кои се користат во информационата технологија и во преносот на енергија, керамика која сè почесто ги заменува металите и синтетички и природни полимери кои се употребуваат во текстилната индустрија и во производството на разни вообичаени објекти на модерниот свет. Својствата на цврстите супстанции, секако, произлегуваат од распоредот и својствата на нивните конституенти, атомите, така што една од целите на ова поглавје е да се види како широк опсег од својства, вклучувајќи ги тврдината, електричната спроводливост и оптичките и магнетните својства, произлегува од својствата на атомите. Еден од важните аспекти на овој дел е начинот на кој атомите (и молекулите) се држат заедно, поради што поглавјево започнува со преглед на начините како се опишува и се определува структурата на цврстите супстанции.

Кристални решетки

Уште во раната историја на модерната наука било навестено дека правилната надворешна форма на кристалите подразбира внатрешна правилност во распоредот на нивните конституенти. Во овој оддел е посветено внимание на начинот на опишувањето на распоредот на атомите во кристалите.

20.1 Решетки и елементарни ќелии

Кристалите се изградени од „структурни мотиви“ што правилно се повторуваат, а тоа може да бидат атоми, молекули или групи од атоми, молекули или јони. **Просторната решетка** е распоред образуван од точки што ги покажуваат позициите на тие мотиви (Сл. 20.1). Просторната решетка е, всушност, некој вид апстрактно скеле за кристалната структура. Поформално, просторната решетка е бесконечен тридимензионален распоред на точки („јазли“ на решетката) од кои секоја е идентично опкружена со своите соседи и кој ја дефинира основната структура на кристалот. Во некои случаи,

Кристални решетки

- 20.1** Решетки и елементарни ќелии
- 20.2** Определување на рамнините на решетката
- 20.3** Испитување на структурата
- I20.1** Влијание врз биохемијата: Рендгенска кристалографија на биолошки макромолекули
- 20.4** Неутронска и електронска дифракција

Кристална структура

- 20.5** Метални цврсти супстанции
- 20.6** Јонски цврсти супстанции
- 20.7** Молекулски цврсти супстанции и ковалентни мрежи

Својства на цврстите супстанции

- 20.8** Механички својства
- 20.9** Електрични својства
- I20.2** Влијание врз нанонауката: Наножици
- 20.10** Оптички својства
- 20.11** Магнетни својства
- 20.12** Суперспроводници

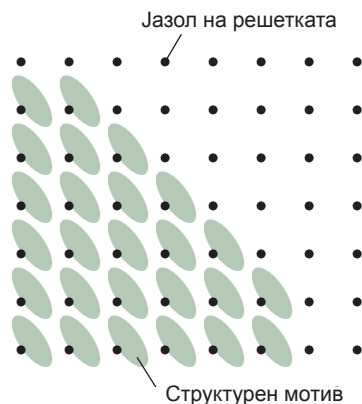
Листа на основните идеи

Прочитај дополнително

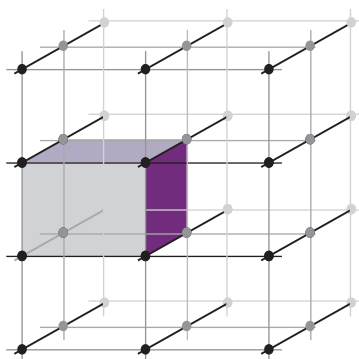
Прашања за дискусија

Задачи

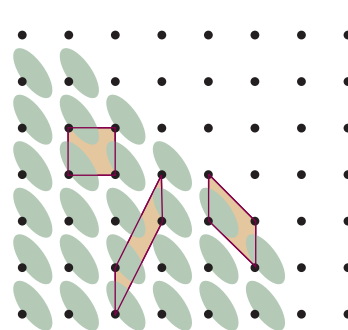
Проблеми



Слика 20.1 Секој јазол на решетката ја специфицира позицијата на структурниот мотив (на пример, молекула или група на молекули). Кристалната решетка е низа од јазли на решетката; кристалната структура е збир на структурни мотиви распоредени во согласност со решетката.



Слика 20.2 Елементарна ќелија е најмалата единка со паралелни страни (но не неопходно правоаголни) од која може да се конструира целата кристална структура употребувајќи само трансляции (но не рефлексии, ротации или инверзии).



Слика 20.3 Како што е прикажано овде, елементарната ќелија може да се избере на различни начини. Вообичаено е да се избере ќелија која ја презентира полната симетрија на решетката. Во оваа правоаголна решетка, секако, нормално е да се избере правоаголна елементарна ќелија.

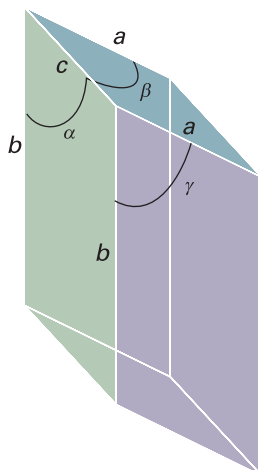
структурните мотиви може да бидат центрирани во секој јазол на решетката, но тоа не е неопходно. Самата кристална структура се добива со придружување на идентични структурни мотиви кон секој од јазлите на решетката.

Елементарната ќелија претставува замислен паралелопипед (тело со паралелни страни) кој содржи една единка од трансляционо повторлив мотив (Сл. 20.2). Елементарната ќелија може да се замисли како основното подрачје со чие транслатирање во просторот може да се конструира целиот кристал (како тулите во сид). Елементарната ќелија обично се образува со поврзување на соседните јазли од решетката со прави линии (Сл. 20.3). Таквите елементарни ќелии се нарекуваат **примитивни**. Понекогаш е попогодно да се прикажат поголеми **непримитивни елементарни ќелии** кои, исто така, имаат јазли на решетката во своите центри или на двојките од спротивни плоски. Една иста решетка може да биде опишана преку неограничен број на различни елементарни ќелии, меѓутоа по правило се избира онаа што има најкратки рабови, коишто се најблиску до нормални еден на друг. Должините на рабовите на елементарната ќелија се означуваат со a , b и c , а аглиите меѓу нив со α , β и γ (Сл. 20.4).

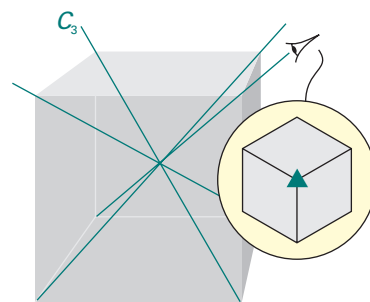
Елементарните ќелии се класифицирани во седум **кристални системи**, врз основа на ротационите елементи на симетрија што ги поседуваат. *Кубичниот елементарна ќелија*, на пример, има четири оски од трет ред кои се тетраедарски распоредени (Сл. 20.5). *Монокличната елементарна ќелија* поседува една оска од втор ред; единстве-

Коментар 20.1

Операција на симетрија е операција (како ротација, рефлексција или инверзија) којашто, откако е изведена, го остава објектот да изгледа исто како и пред операцијата. За секоја операција на симетрија постои соодветен **елемент на симетрија**, којшто претставува точка, линија или рамнина во однос на кој е изведена операцијата на симетрија. На пример, *ротација од n -ти ред* (операција на симетрија) околу *оска на симетрија од n -ти ред* (соодветен елемент на симетрија) претставува ротација за $360^\circ/n$. За поподробна дискусија на симетријата, види Поглавје 12.



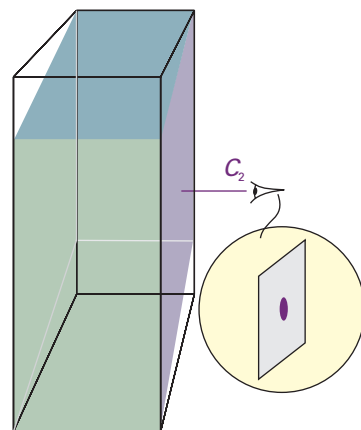
Слика 20.4 Означување на страните и аглиите на елементарната ќелија. Води сметка дека аголот α лежи во рамнината (b, c) и нормално на оската a .



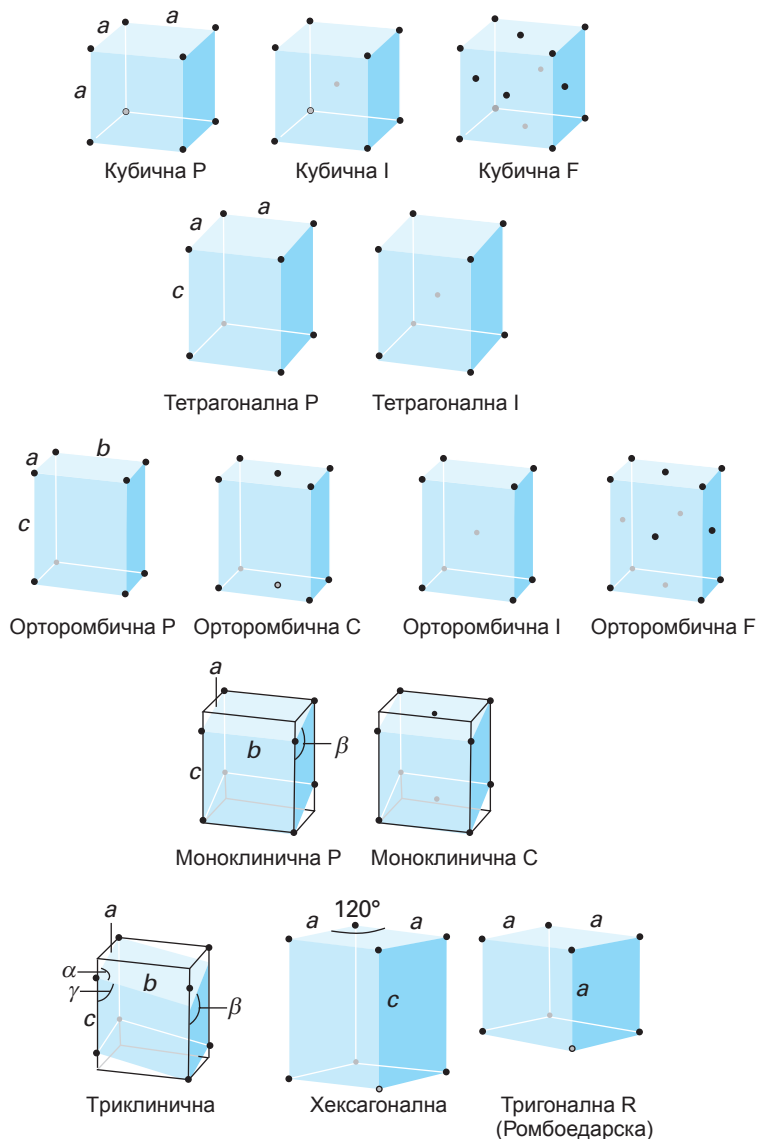
Слика 20.5 Елементарната ќелија што припаѓа на кубичниот систем има четири оски од трет ред, означени со C_3 , а распоредени тетраедарски. Извадокот покажува оска на симетрија од трет ред.

ната оска, по договор, е b оската (Сл. 20.6). Триклиничната елементарна ќелија нема ротациона симетрија и, поради тоа, сите три страни и агли се различни (Сл. 20.7). Во Табела 20.1 се дадени **битните симетрии**, односно елементите што мора да бидат присутни за елементарната ќелија да припаѓа на соодветен кристален систем.

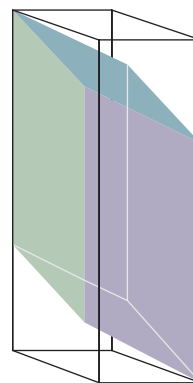
Постојат само 14 различни просторни решетки во три димензии. Овие **Бравеови решетки** (Bravais) се прикажани на Сл. 20.8. Вообичаено е овие решетки, во некои случаи да се прикажат преку примитивни елементарни ќелии, а во други преку непримитивни елементарни ќелии. **Примитивната елементарна ќелија** (со јазли само во темињата) се означува со P . **Внатрешно-центрираната елементарна ќелија** (I) има јазол и во нејзиниот центар. **Странично-центрираната елементарна ќелија** (F) има јазли во темињата и во центрите од нејзините шест страни. **Базно-центрираната елементарна ќелија** (A , B или C) има јазли во темињата и во центрите на двете спротивни страни. За едноставни структури, честопати е згодно да се избере атом што



Слика 20.6 Елементарната ќелија што припаѓа на моноклиничниот систем има оска од втор ред (означена со C_2 и покажана поподробно во извадокот).



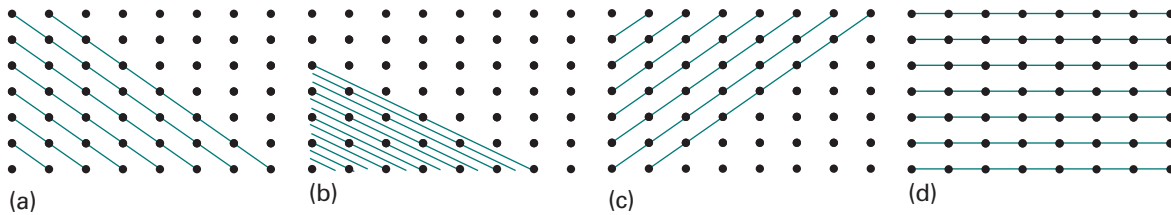
Слика 20.8 Четиринаесетте Бравеови решетки. Точките претставуваат јазли на решетката, кои не е неопходно да бидат заземени со атоми. P означува примитивна елементарна ќелија (R се употребува за тригонална решетка), I е внатрешно-центрирана елементарна ќелија, F е странично-центрирана елементарна ќелија, а C (или A или B) елементарна ќелија со јазли на двете спротивни плоски.



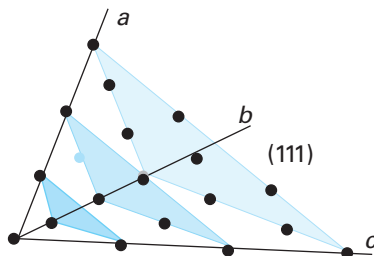
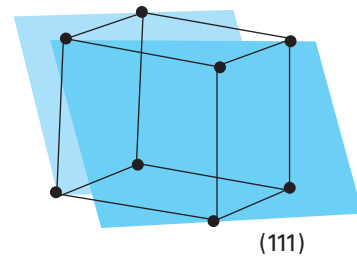
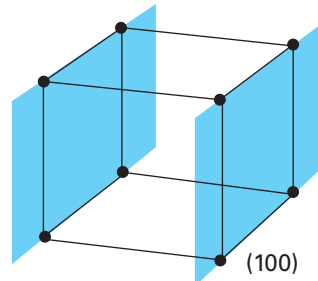
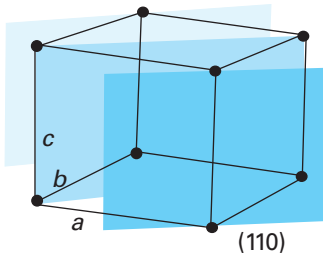
Слика 20.7 Триклиничната елементарна ќелија нема оска на ротациона симетрија.

Табела 20.1 Седумте кристални системи

Систем	Битни симетрии
Триклиничен	Нема
Моноклиничен	Една C_2 оска
Орторомбичен	Три вертикални C_2 оски
Ромбодарски (Тригонален)	Една C_3 оска
Тетрагонален	Една C_4 оска
Хексагонален	Една C_6 оска
Кубичен	Четири C_3 оски распоредени тетраедарски



Слика 20.9 Некои од рамнините што може да се прикажат низ јазлите од правоаголна просторна решетка и нивните соодветни Милерови (Miller) индекси (hkl): (a) (110), (b) (230), (c) $\bar{1}10$ и (d) (010).



Слика 20.10 Некои репрезентативни рамнини во три димензии и нивните Милерови индекси. Треба да се води сметка дека 0 покажува дека рамнината е паралелна со соодветната оска и дека индексирањето може, исто така, да биде користено и за елементарни ќелии со неортогонални оски.

припаѓа на структурниот мотив или центарот на некоја молекула како положба на јазол на решетката или на теме на елементарната ќелија, меѓутоа тоа не е неопходно.

20.2 Определување на рамнините на решетката

Просторниот распоред на рамнините што ги чинат јазлите на решетката во кристалот е важен квантитативен аспект на неговата структура. Меѓутоа, постојат многу различни типови на рамнини (Сл. 20.9) поради што има потреба од нивно означување. Дводимензионалните решетки се полесни за прикажување одошто тридимензионалните решетки, поради што, првин ќе биде разгледан концептот што е заснован на дводимензионални прикази, а потоа, по аналогија, проширен на тридимензионален простор.

(a) Милерови (Miller) индекси

Да ја разгледаме дводимензионалната правоаголна решетка образувана од елементарна ќелија со страни a , b (како на Сл. 20.9). Секоја рамнина на приказот (со исклучок на рамнината што поминува низ координатниот почеток) може да се разликува според растојанијата на кои ги сече a и b оските. Еден од начините да се означат секое множество од паралелни рамнини, според тоа, би бил, да се наведат најмалите растојанија на пресекување. На пример, четирите множества од рамнини на илустрацијата би можело да се означат со $(1a, 1b)$, $(\frac{1}{2}a, \frac{1}{3}b)$, $(\bar{1}a, 1b)$ и $(\infty a, 1b)$. Меѓутоа, ако се определат растојанијата долж оските како кратност на должините на елементарната ќелија, тогаш ознаките за рамнините може да се поедностават во $(1, 1)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{3})$, $(\bar{1}, 1)$ и $(\infty, 1)$. Ако решетката на Сл. 20.9 е приказ на тридимензионална орторомбична решетка гледана одозгора, во која елементарната ќелија има должина c во z насоката, сите четири множества на рамнини ја сечат оската z во бесконечност (не ја сечат). Затоа, полните ознаки се $(1, 1, \infty)$, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \infty)$, $(\bar{1}, 1, \infty)$.

Присуството на дробки и бесконечност во ознаките е непогодно. Тие може да се елиминираат ако се претворат во реципрочни вредности. Како што ќе видиме, користењето реципрочни вредности има и натамошни предности. **Милеровите индекси**, (hkl) , се реципрочни вредности на растојанијата на пресеците (со дробки кои се губат кога ќе се помножат со погоден фактор, ако се земат реципрочните вредности во дробката). На пример, $(1, 1, \infty)$ рамнините на Сл. 20.9а, според Милеровото означување, се (110) рамнини. Слично, $(\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \infty)$ рамнините се означени (230) . Негативните индекси се пишуваат со црта над бројот, како што покажува Сл. 20.9с за $(\bar{1}10)$ рамнините. Милеровите индекси за четирите множества рамнини на Сл. 20.9, според тоа, се (110) , (230) , $(\bar{1}10)$ и (01) . На слика 20.10 се дадени тридимензионални прикази на избрани рамнини, вклучувајќи и една решетка со неортогонални оски.

Ознаката (hkl) се однесува на *индивидуална* рамнина. За да се потенцира множество од паралелни рамнини, се употребува ознаката $\{hkl\}$. Така, (110) значи рамнина во решетката, а множеството од сите (110) рамнини што лежат паралелно на (110) рамнината се означува со $\{110\}$. Корисно е да се запамети дека, колку помала е апсолутната вредност на h во $\{hkl\}$, множеството од рамнини е поблиску до паралелност со a оската ($\{h00\}$ рамнините се исклучок). Истото се однесува и во случајот на k и b оската, односно l и c оската. Кога $h = 0$, рамнините ја сечат a оската во бесконечност, така што

$\{0kl\}$ рамнините се паралелни со a оската. Слично, $\{h0l\}$ рамнините се паралелни со b , а $\{hk0\}$ рамнините паралелни со c .

(b) Раздалеченост на рамнините

Милеровите индекси се многу погодни за изразување на раздалеченоста меѓу рамнините. Раздалеченоста на $\{hk0\}$ рамнините во квадратната решетка покажана на Сл. 20.11 е дадена со

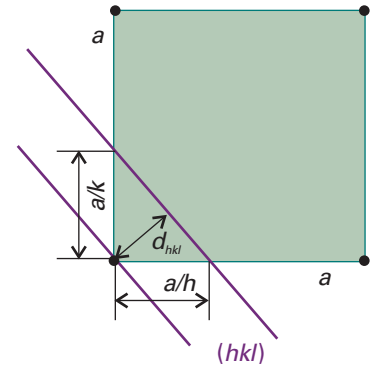
$$\frac{1}{d_{hk0}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} \quad \text{или} \quad d_{hk0} = \frac{a}{(h^2 + k^2)^{1/2}} \quad (20.1)$$

Со проширување на три димензии, раздалеченоста на $\{hkl\}$ рамнините во кубичната решетка е дадена со

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{или} \quad d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (20.2)$$

Соодветниот израз за орторомбична решетка се добива со воопштување на овој израз

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (20.3)$$



Слика 20.11 Димензии на елементарната ќелија и нивна поврзаност со рамнината што поминува низ јазлите на решетката.

Пример 20.1 Употреба на Милеровите индекси

Пресметај ја раздалеченоста на (а) $\{123\}$ рамнините и (б) $\{246\}$ рамнините на орторомбичната елементарна ќелија со $a = 0,82 \text{ nm}$, $b = 0,94 \text{ nm}$ и $c = 0,75 \text{ nm}$.

Метод За првиот дел, едноставно се заменуваат податоците во рав. 20.3. За вториот дел, наместо пресметувањето да се повторува, треба да се има предвид дека сите три Милерови индекси се помножени со n , така што нивната раздалеченост се намалува за тој фактор (Сл. 20.12):

$$\frac{1}{d_{nh,nk,nl}^2} = \frac{(nh)^2}{a^2} + \frac{(nk)^2}{b^2} + \frac{(nl)^2}{c^2} = n^2 \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{n^2}{d_{hkl}^2}$$

што подразбира дека

$$d_{nh,nk,nl} = \frac{d_{hkl}}{n}$$

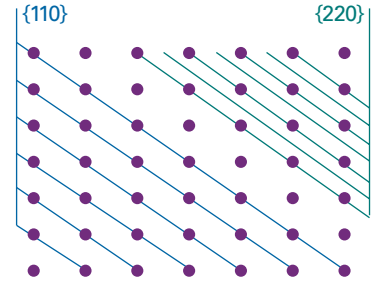
Одговор Со замена на индексите во рав. 20.3 се добива

$$\frac{1}{d_{123}^2} = \frac{1^2}{(0,82 \text{ nm})^2} + \frac{2^2}{(0,94 \text{ nm})^2} + \frac{3^2}{(0,75 \text{ nm})^2} = 0,22 \text{ nm}^{-2}$$

Оттука, $d_{123} = 0,21 \text{ nm}$. Веднаш следува дека d_{246} изнесува половина од оваа вредност, односно $0,11 \text{ nm}$.*

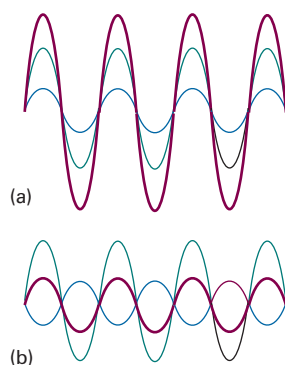
Пожелна практика Секогаш е препорачливо да се изнаоѓаат аналитички соодноси меѓу величините, одношто да се дефинираат нумерички изрази затоа што тоа ја истакнува поврзаноста меѓу величините (а се избегнува и непотребна работа).

Тест за самопроверка 20.1 Пресметај ја раздалеченоста на (а) $\{123\}$ рамнините и (б) $\{399\}$ рамнините во истата решетка. [0,19 nm, 0,063 nm]

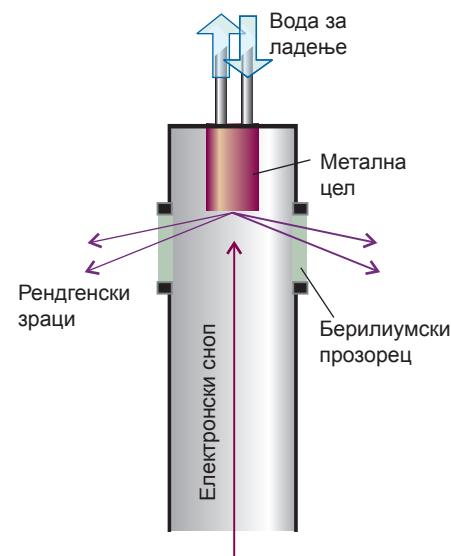


Слика 20.12 Раздалеченоста меѓу $\{220\}$ рамнините е двапати помала од онаа меѓу $\{110\}$ рамнините. Општо земено, раздалеченоста меѓу $\{nh,nk,nl\}$ рамнините е n пати помала од раздалеченоста меѓу $\{hkl\}$ рамнините.

* Во првиот дел од пресметката се поткрала грешка. Со дадените параметри се добива $(1/d_{123})^2 = 22 \text{ nm}^{-2}$, од каде навистина следува дека $d_{123} = 0,21 \text{ nm}$ (заб. прев.).



Слика 20.13 Кога два брана се во исто подрачје од просторот тие интерферираат. Зависно од нивната релативна фаза, тие може да интерферираат (а) конструктивно и да дадат зголемена амплитуда или (б) деструктивно и да дадат помала амплитуда. Компонентните бранови се прикажани со зелена и сина, а резултиракниот бран со виолетова боја.



Слика 20.14 Рендгенските зраци се добиваат со упатување на електронски сноп на изладена метална цел. Берилиумот е пропустлив за рендгенските зраци (како резултат на малиот број на електрони во секој атом) и се користи за прозорци.

20.3 Испитување на структурата

Карактеристично својство на брановите е тие да интерферираат еден со друг давајќи, притоа, зголемена амплитуда кога максимумите или минимумите се совпаѓаат и намалена амплитуда кога максимумите се совпаѓаат со минимумите (Сл. 20.13). Според класичната електромагнетна теорија, интензитетот на електромагнетното зрачење е пропорционален со квадратот на амплитудата на брановите. Затоа, подрачјата на конструктивна или деструктивна интерференција се појавуваат како подрачја на зголемени или намалени интензитети. Феноменот на **дифракција** претставува интерференција предизвикана од определен објект на патот на зраците, а мотивот со променлив интензитет што притоа се добива се нарекува **дифракциона слика**. Дифракцијата се појавува кога димензиите на објектот што дифрактира се споредливи со брановата должина на зрачењето.

(а) Рендгенска дифракција

Вилхелм Рентген (Wilhelm Röntgen) ги открил рендгенските зраци во 1895 година. Седумнаесет години подоцна, Макс фон Лауе (Max von Laue) претпоставил дека тие може да се дифрактираат при минување низ кристал, при што уште тогаш сфатил дека нивните бранови должини се споредливи со растојанијата меѓу рамнините на решетката. Оваа претпоставка е потврдена речиси веднаш од страна на Валтер Фридрих (Walter Friedrich) и Паул Книпинг (Paul Knipping) и оттогаш рендгенската дифракција израснала во техника со извонредно голема моќ. Во овој оддел ќе стане збор за определување на структурата со помош на рендгенска дифракција. Математичката постапка неопходна за определување на структурата од рендгенски дифракциони податоци е енормно комплексна, меѓутоа таков е и степенот на интегрираност на компјутерите во експерименталните инструменти, така што техниката е речиси потполно автоматизирана, дури и за големи молекули и комплексни цврсти супстанции. Анализата е потпомогната и од техниките на молекуларно моделирање кои може истражувањето да го водат кон веројатната структура.

Рендгенските зраци се електромагнетно зрачење со бранова должина од ред на големина 10^{-10} m. Тие се добиваат со бомбардирање на метал со високоенергетски електрони (Сл. 20.14). При навлегувањето во металот електроните се забавуваат и притоа генерираат зрачење со континуирана низа од бранови должини наречено **закочно зрачење** (Bremsstrahlung).¹ На овој континуум се појавуваат и неколку многу интензив-

¹ *Bremse* на германски значи забавување, а *Strahlung*, зраци.

ни и остри максимуми (Сл. 20.15). Овие максимуми произлегуваат од судирите на упадните електрони со електрони од внатрешните слоеви на атомите. Судирот истерува електрон од внатрешниот слој, а електрон со повисока енергија паѓа во празнината, емитирајќи го притоа вишокот на енергија како рендгенски фотон (Сл. 20.16). Ако електронот падне во K слојот (слојот со $n = 1$), рендгенските зраци се класифицираат како **K -зрачење**, а слично е и за премините во L ($n = 2$) и M ($n = 3$) слоевите. Интензивните, добро раздвоени линии, се означуваат со K_α , K_β , итн. Во последно време сè почесто, рендгенската дифракција користи зрачење од синхротронски извори (*Дојолнијелна информација 13.1*), чијшто силен интензитет значително ја зголемува чувствителноста на техниката.

Оригиналниот метод на фон Лаје се состоел во упатување на широкопојасни рендгенски зраци врз монокристал и фотографско снимање на дифракционата слика. Идејата зад овој пристап се состоела во тоа што кристалот можеби нема да биде погодно ориентиран за да игра улога на објект што ќе дифрактира монохроматски зраци, меѓутоа, која и да е неговата ориентација, ако се употреби широк опсег на бранови должини, дифракционен ефект ќе се добие за барем една од нив. Со оглед на тоа што синхротронското зрачење има широк опсег на бранови должини за рендгенските зраци, во последно време има голем интерес за повторно оживување на овој метод.

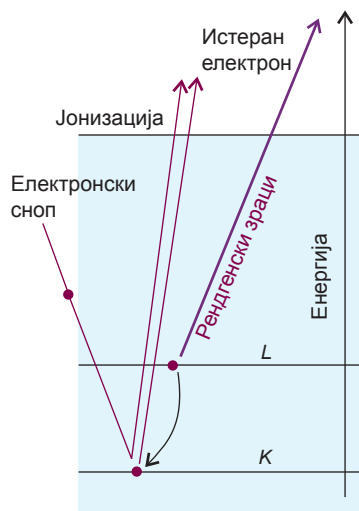
Алтернативен метод бил развиен од Петер Дебај (Peter Debye) и Паул Шерер (Paul Scherrer) и, независно, од Алберт Хал (Albert Hull). Тие користеле монохроматско зрачење и спрашен образец. Кога пробата е спрашена, барем некои од ситните кристали ќе бидат погодно ориентирани за да доведат до дифракција. Во модерните дифрактометри за спрашени образци, интензитетите на рефлексите се регистрираат електронски, на тој начин што детекторот ротира околу пробата и тоа во рамнина што го содржи упадниот сноп (Сл. 20.17). Техниките на дифракција на спрашени образци се користат за идентификација на проби од цврсти супстанции со споредување на положбите на дифракционите линии и нивните интензитети со дифракционите слики складирани во голема база на податоци. Прашкатаите дифракциони податоци, исто така, се користат за определување на фазни дијаграми, затоа што за различни цврсти фази се добиваат различни дифракциони слики, како и за определување на релативните количества на секоја присутна фаза во смесата. Техниката се користи и за првично определување на димензиите и симетриите на елементарните ќелии.



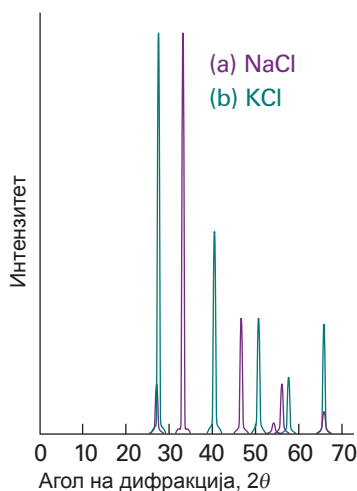
Слика 20.15 Емисијата на рендгенски зраци од метал се состои од широк, некарактеристичен фон од закочното зрачење, со остри премини насадени на него. Означата K покажува дека зрачењето доаѓа од преминот при кој електронот паѓа во празнината од K слојот на атомот.

Коментар 20.2

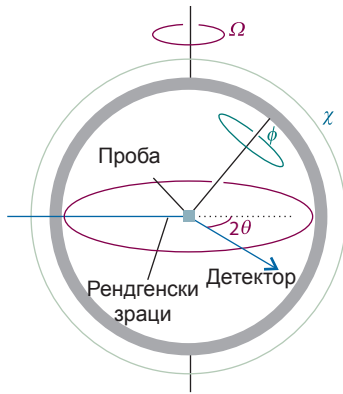
Веб-сајтот содржи „линкови“ (врски) до бази на податоци за рендгенска дифракција.



Слика 20.16 Процеси што придонесуваат да се добијат рендгенски зраци. Упадниот електрон се судира со електрон (од K слојот) и го истерува. Друг електрон (од L слојот на оваа илустрација) паѓа во празнината и го емитира вишокот од енергија како рендгенски фотон.



Слика 20.17 Рендгенограми на спрашени образци од (a) NaCl и (b) KCl и индексирани рефлексии. Помалиот број на линии во (b) е последица на сличноста на K^+ и Cl^- факторите на расејување, како што е дискутирано подоцна во поглавјето.



Слика 20.18 Четирикружен дифрактометар. Можните ориентации на компонентите (ϕ , χ , θ и Ω) се контролирани компјутерски; секој (hkl) рефлекс се следи континуирано и се регистрира неговиот интензитет.

Методот развиен од Брегови (William Bragg и неговиот син Lawrence Bragg, кои поцна заедно добиле Нобелова награда) е основа на безмалку целокупните модерни истражувања од областа на рендгенската кристалографија. Тие користеле монокристал и монохроматски сноп од рендгенски зраци и го ротирале кристалот додека да се детектира рефлексција. Постојат многу различни множества од рамнини во кристалот и, според тоа, и многу агли за кои се појавува рефлексција. Комплетното множество на податоци се состои од листа на агли за кои се регистрирани рефлекси и нивните интензитети.

Дифракционите слики од монокристал се мерат со употреба на **четирикружен дифрактометар** (20.18). Компјутерот поврзан со дифрактометарот ги определува параметрите на елементарната ќелија и аголите вредности на дифрактометарските четири круга кои се потребни за да се регистрира секој максимум од дифракционите слики. Компјутерот ги контролира вредностите на множеството од агли и ги движи кристалот и детекторот за секој од нив. Се мерат дифракционите интензитети за секое од овие множества, а интензитетот на фонот се определува со мерења за незначително различни множества на аглите. Во денешно време се достапни компјутерски техники коишто, покрај автоматското индексирање, овозможуваат и автоматско определување на обликот, симетријата и големината на елементарната ќелија. Освен тоа, на располагање се и разни техники за собирање на голем број на податоци, вклучувајќи дводимензионални детектори (area detectors) и сликовливи плочи (image plates), кои овозможуваат симултано собирање на дифракционите слики.

(b) Брегов закон

Првичниот пристап кон анализата на дифракционите податоци добиени од кристали бил рамнината на решетката да се третира како семитранспарентно огледало и кристалот да се претстави како да се состои од пластови од рефлектирачки рамнини на решетката оддалечени на растојание d (Сл. 20.19). Моделот овозможува да се пресмета аголот којшто кристалот го образува со упадниот сноп од рендгенски зраци за да настане конструктивна интерференција. Покрај тоа, моделот придонел терминот **рефлекс** да означува интензивен сноп од зраци којшто се појавува како резултат на конструктивна интерференција.

На Сл. 20.19 е прикажана рефлексција на два паралелни зрака со иста бранова должина од две соседни рамнини на решетката. Едниот зрак ја допира точката D на горната рамнина, додека другиот зрак мора да помине дополнително растојание AB пред да ја допре соседната долна рамнина. Слично, рефлектираните зраци ќе се разликуваат според патната должина за растојание BC. Нето патната разлика на двата зрака, според тоа, е

$$AB + BC = 2d \sin \theta$$

каде θ е **аголот на дифракција**. За многу агли на дифракција патната разлика не е цел број пати поголема од брановата должина, поради што брановите во голема мерка интерферираат деструктивно. Меѓутоа, кога патната разлика изнесува целоброен производ од бранови должини, ($AB + BC = n\lambda$), рефлектираните бранови се во фаза и интерферираат конструктивно. Следува дека рефлекс треба да се добие кога аголот на дифракција го исполнува **Бреговиот закон**:

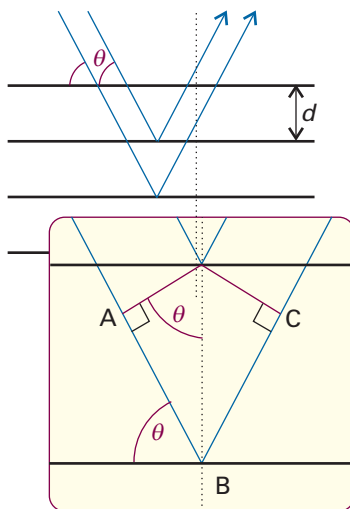
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (20.4)$$

Рефлексите со $n = 2, 3, \dots$ се наречени рефлекси од втор ред, од трет ред итн; тие соодветствуваат со патната разлика $2, 3, \dots$ бранови должини. Во последно време вообичаено е n да се содржи во d и Бреговиот закон да се пишува во форма

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (20.5)$$

и да се смета дека рефлекс од n -ти ред настанува од $\{nh, nk, nl\}$ рамнините (види *Пример 20.1*).

Примарната употреба на Бреговиот закон е во определувањето на оддалеченоста меѓу слоевите на решетката, така што кога веќе е определен аголот θ кој соодветствува на даден рефлекс, лесно може да се пресмета d .



Слика 20.19 Конвенционалното изведување на Бреговиот закон ја третира секоја рамнина на решетката како таа да го рефлектира упадниот зрак. Патните должини се разликуваат за $AB + BC$, а тоа зависи од упадниот агол, θ . Конструктивна интерференција („рефлекс“) се појавува кога $AB + BC$ е еднакво на цел број од бранови должини.

Пример 20.2 Употреба на Браговиот закон

Рефлексот од прв ред од {111} рамнините на кубичен кристал е измерен за агол на дифракција од $11,2^\circ$, при употреба на $\text{Cu}(K_\alpha)$ рендгенски зраци со бранова должина 154 pm. Која е должината на страната на елементарната ќелија?

Метод Раздалеченоста на рамнините може да се определи од Браговиот закон. Бидејќи кристалот е кубичен, раздалеченоста е поврзана со должината на страната на елементарната ќелија, a , преку рав. 20.2 и, според тоа, таа може да се реши по a .

Одговор Според рав. 20.5, {111} рамнините одговорни за дифракцијата се раздалечени

$$d_{111} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

Раздалеченоста на {111} рамнините во кубична решетка со страна a е дадена со рав. 20.2 како

$$d_{111} = \frac{a}{3^{1/2}}$$

Затоа,

$$a = \frac{3^{1/2} \lambda}{2 \sin \theta} = \frac{3^{1/2} \times (154 \text{ pm})}{2 \sin 11,2^\circ} = 687 \text{ pm}$$

Тест за самопроверка 20.2 Пресметај го аголот при кој истиот кристал ќе даде рефлекс од {123} рамнините. [24,8 °]

Некои типови на елементарни ќелии даваат карактеристични и лесно препознатливи дифракциони линии. На пример, во кубичната решетка со параметар на елементарната ќелија a , растојанието е дадено со рав. 20.2, така што аглите при кои { hkl } рамнините даваат рефлекс од прв ред се дадени со

$$\sin \theta = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \frac{\lambda}{2a}$$

Рефлексите притоа се предвидуваат со замена на вредностите h , k и l :

{ hkl }	{100}	{110}	{111}	{200}	{210}	{211}	{220}	{300}	{221}	{310}	...
$h^2+k^2+l^2$	1	2	3	4	5	6	8	9	9	10	...

Треба да се води сметка дека 7 (и 15,...) се изоставени затоа што сумата на квадратите од три цели броја не може да изнесува 7 (или 15,...). Затоа, отсуството на рефлекс во податоците е карактеристично за кубична Р решетка.

Тест за самопроверка 20.3 Обично, при изведување на експериментите се мерат 2θ вредностите, а не самата θ вредност. Дифракционото изучување на елементот полониум дава линии на следните вредности за 2θ (во степени) при употреба на 71,0 pm молибденови рендгенски зраци: 12,1; 17,1; 21,0; 24,3; 27,2; 29,9; 34,7; 36,9; 38,9; 40,9; 42,8. Идентифицирај ја елементарната ќелија и определи ги димензиите. [кубична Р; $a = 337 \text{ pm}$]



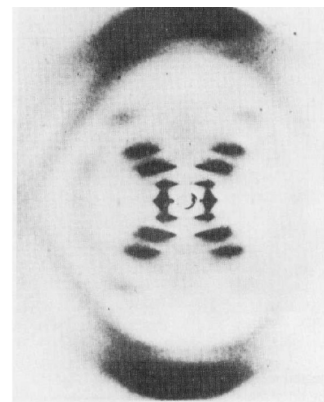
ВЛИЈАНИЕ ВРЗ БИОХЕМИЈАТА

120.1 Рендгенска кристалографија на биолошки макромолекули

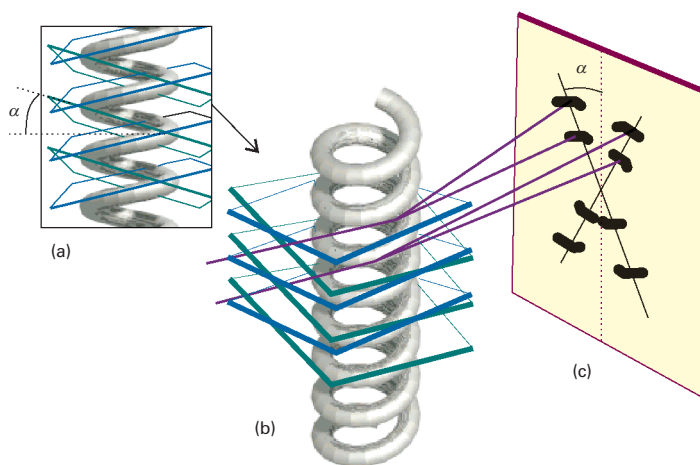
Рендгенската кристалографија претставува примена на рендгенската дифракциона техника за определување на положбата на сите атоми и во така сложените молекули какви што се оние на биополимерите. Бреговиот закон помага да се разберат карактеристиките на еден од најплодоносните рендгенски прикази на сите времиња, карактеристичните податоци во облик на X добиени од Розалинд Френклин (Rosalind Franklin) и Морис Вилкинс (Maurice Wilkins) од влакна од DNA, кои биле употребени од Џејмс Вотсон (James Watson) и Френсис Крик (Francis Crick) при конструирањето на моделот на двоен хеликс на DNA (Сл. 20.26). За да се интерпретира оваа слика со помош на Бреговиот закон треба да се има предвид фактот дека таа е добиена со употреба на влакно кое се состои од многу DNA молекули ориентирани со нивната оска паралелно со оската на влакното, со упаден рендгенски сноп во вертикална насока. Сите молекули во влакното се паралелни (или блиску до тоа), меѓутоа во вертикални насоки се случајно распределени; како резултат на тоа, дифракциониот мотив покажува периодична структура паралелна со оската на влакното суперпонирана врз општиот фон од расејувањето од молекулите распоредени во вертикалните насоки.

Постојат две главни карактеристики на Сл. 20.26: силно „меридионално“ расејување нагоре и надолу долж влакното и распределба во облик на X при помалите агли на расејување. Бидејќи расејување при големи агли настанува од густо распоредени карактеристични мотиви (од $\lambda = 2d \sin \theta$, ако d е мало, тогаш θ мора да е големо за да се запази равенството), може да се заклучи дека меридионалното расејување се појавува од рамнините на блиски растојанија и дека внатрешните дифракциони мотиви со X облик се појавуваат од структурен распоред со подолга периодичност. Бидејќи меридионалните ефекти се појавуваат на растојание околу 10 пати поголемо од она на внатрешните дифракциони петна, т.н. структура со голем размер (large-scale structure) е околу 10 пати поголема од структурата со мал размер (small-scale structure). Од геометријата на инструментот, брановата должина на зрачењето и од Бреговиот закон може да се заклучи дека периодичноста на структурата со мал размер е 340 pm, додека онаа на структурата со голем размер изнесува 3400 pm (т.е. 3,4 nm).

За да се види дека крстот е карактеристика на хеликсот (спиралата), треба да се погледне Сл. 20.27. Секое вртење на хеликсот дефинира две рамнини, едната ориентирана за агол α во однос на хоризонталата и другата за $-\alpha$. Како резултат на тоа, во прва апроксимација, може се смета дека хеликсот како да се состои од низи на рамнини под агол α , заедно со низи од рамнини под агол $-\alpha$, со раздвојување во рамките на секое множество определено со оддалеченоста помеѓу навоите на хеликсот. Според тоа, DNA молекулата се состои од две низи на рамнини, при што секое множество соодветствува со оние разгледани при изведувачето на Бреговиот закон со вертикално раздвојување $d = p \cos \alpha$, каде p е оддалеченоста помеѓу навоите на хеликсот, а секоја рамнина е искосена за агол $\pm \alpha$ во однос на хоризонталата. Затоа, дифракционите петна од едното множество на рамнини се појавуваат при агол α во однос на вертикалата, давајќи ја едната нога од X, а оние од другото се појавуваат при агол $-\alpha$, давајќи ја другата нога од

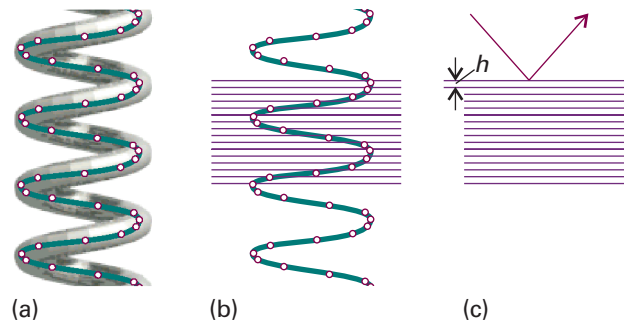


Слика 20.26 Податоци од рендгенската дифракција добиени од влакно од B-DNA. Црните петна се рефлексите, точките на максимална конструктивна интерференција, кои се употребени да се определи структурата на молекулата. (Прилагодено од илустрацијата што е дадена во J.P. Glusker и K.N. Trueblood, *Crystal structure analysis: A primer*, Oxford University Press (1072).)



Слика 20.27 Потекло на рендгенска дифракциона слика во облик на X добиена од хеликс. (a) Хеликсот (спиралата) може да се смета како да е составен од низа од рамнини под агол α , заедно со низа од рамнини под агол $-\alpha$. (b) Дифракционите петна од едно множество на рамнини се појавуваат при агол α во однос на вертикалата, давајќи ја едната нога од X, а оние од другото множество се појавуваат при агол $-\alpha$, создавајќи ја другата нога од X. Долната половина од X се појавува бидејќи хеликсот има т.н. горе-долу симетрија во неговиот распоред. (c) Секвенцата од петна што не се протегаат долж нозете на X соодветствува со рефлексите од прв, втор, ... ред на дифракција ($n = 1, 2, \dots$).

Слика 20.28 Влијание на внатрешната структура на хеликсот врз рендгенската дифракциона слика. (а) Нуклеотидните бази на макромолекулата се прикажани со точки. (б) Паралелните рамнини што поминуваат низ нуклеотидните бази се нормални на оската на молекулата. (с) Рамнините даваат силна дифракција под агол којшто овозможува да се определи растојанието меѓу слоевите h користејќи ја рав. $\lambda = 2h \sin\theta$.



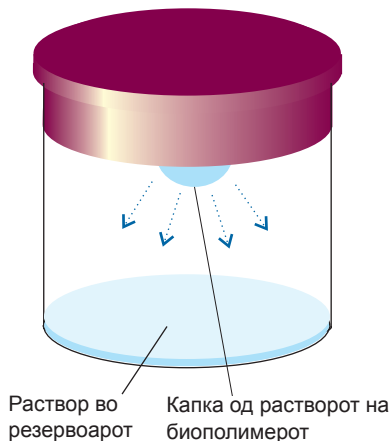
Х. Експериментално определениот распоред има т.н. горе–долу (up–down) симетрија, така што дифракционите мотиви ја даваат долната половина од Х. Секвенцата од петна што не се протегаат долж нозете на Х соодветствува на рефлексии од прв, втор, ... ред на дифракција ($n = 1, 2, \dots$ во рав. 20.4). Така, од рендгенските податоци може веднаш да се види дека молекулата е хеликоидна (спирална) и дека аголот α може директно да се измери и изнесува $\alpha = 40^\circ$. На крајот, со аголот α и со определената вредност на оддалеченоста помеѓу навоите p , може да се определи радиусот r на хеликсот од $\tan \alpha = p/4r$, од каде следува дека $r = (3,4 \text{ nm})/(4 \tan 40^\circ) = 1,0 \text{ nm}$.

При определувањето на врската меѓу хеликсот и мотивот во облик на Х, беше игнорирана подробната структура на хеликсот, односно фактот дека тоа е периодична низа од нуклеотидни бази, а не мазна жица. На Сл. 20.28 нуклеотидните бази се означени со точки така што се гледа дека постои дополнителна периодичност на растојание h , при што се образуваат рамнини нормални на оската на молекулата (и на влакното). Овие рамнини даваат силна меридионална дифракција при агол кој, користејќи го Бреговиот закон во форма $\lambda = 2h \sin \theta$, овозможува да се определи растојанието меѓу рамнините како $h = 340 \text{ pm}$.

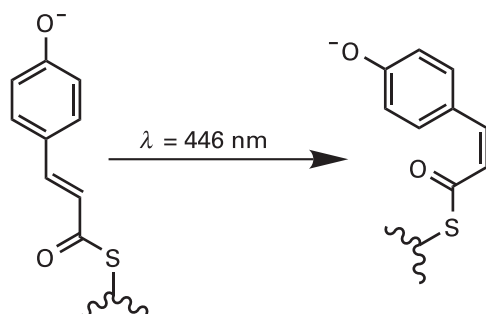
Успехот на модерната биохемија при објаснувањето на процесите, какви што се DNA репликацијата (копирањето), протеинската биосинтеза и ензимската катализа е директен резултат на развојот на синтетичките, инструменталните и компјутерските процедури кои довеле до определување на структурата на голем број биолошки макромолекули со помош на техники засновани на рендгенската дифракција. Најголемиот дел од истражувањата сега, наместо на влакна, се вршат на кристали кај кои големите молекули се правилно распоредени. Техниката која добро функционира за протеини со полнеж се состои во додавање на големо количество сол, на пример $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, кон пуферски раствор што содржи биополимер. Зголемувањето на јонската сила на растворот до тој степен ја намалува растворливоста на протеинот, што протеинот понекогаш се исталочува во форма на кристали кои се употребливи за анализа со рендгенска дифракција. Други вообичаени начини за предизвикување на кристализација се, на пример, постапното отстранување на растворувачот од растворот на биополимерот, или преку *дијализа* (Влијание 15.2), или со *дифузија на пари*. При примена на методот на дифузија на пари, една капка од растворот на биополимерот виси над растворот (резервоарот), како што е покажано на Сл. 20.29. Ако растворот во резервоарот е поконцентриран со неиспарливата растворена супстанца (на пример, солта) одошто е биополимерниот раствор, тогаш растворувачот полака ќе испарува од капката сè додека парниот притисок на водата во затворениот сад да ја достигне вредноста на константата на рамнотежата. Во исто време, концентрацијата на биополимерот во капката постапно се зголемува сè додека да почнат да се појавуваат кристали.

За кристализација на хидрофобни протеини користени се специјални техники, како онаа што го опфаќа двослојот на клеточната мембрана. Во такви случаи, површински активните молекули кои, како фосфолипидите, содржат поларни челни групи и хидрофобни „опашки“, се употребуваат за да ги опколат протеинските молекули и да ги направат растворливи во водни пуферски раствори. Дијализата или дифузијата на пари може тогаш да се употребат за да се предизвика кристализација.

Откако се добиени употребливи кристали, се собираат и анализираат рендгенските дифракциони податоци како што беше објаснето во претходните оддели. На овој начин се



Слика 20.29 При вообичаената примена на методот на дифузија на пари за кристализација на биополимери, една капка од растворот на биополимерот виси над растворот во резервоарот кој е многу концентриран во однос на неиспарливиот раствореник. Растворувачот испарува од поразредената капка сè додека парниот притисок на водата во затворениот контейнер не ја достигне вредноста на константата на рамнотежата. Во текот на испарувањето (означено со стрелки надолу), растворот на биополимерот станува поконцентриран, така што на некои места може да се образуваат кристали.



Слика 20.30 Светлосно-индуцирана (побудена) изомеризација на протеински врзан фенолатен јон во фотоактивниот жолт протеин на бактеријата *Ectothiorhodospira halophila*.

определени тридимензионалните структури на мошне голем број биолошки полимери. Меѓутоа, претходно дискутираните техники даваат само статична слика и не се корисни за испитување на динамиката и реактивноста. Ова ограничтение произлегува од фактот што методот на ротација на Брег бара стабилни кристали коишто не ја менуваат структурата во текот на долгото време потребно за собирање на податоците. Меѓутоа, во последните години е воведена т.н. техника на временски-разделена (time-resolved) рендгенска дифракција, така што сега е можно да се извршат извонредно подробни мерења на атомските движења во текот на хемиските и биохемиските реакции.

Кај временски-разделените дифракциони методи се користат синхротронски извори коишто емитуваат интензивни полихроматски пулсови од рендгенски зраци со времетраење од 100 ps до 200 ps ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$). Притоа, наместо Бреговиот метод, се користи методот на Лауе, којшто овозможува да се соберат голем број рефлекси истовремено, а покрај тоа примерокот не мора да ротира и времето на изложување на примерокот на зрачењето е кратко. Меѓутоа, поради тоа што не е можно да се соберат добри податоци со само еден пулс од рендгенско зрачење, обично се прави усреднување на рефлексите собрани со изложување на примерокот на повеќе пулсови. На практика, ова усреднување ја определува временската резолуција на експериментот, којашто вообичаено изнесува најмногу неколку десетици микросекунди.

Како пример за моќта на временски-разделената рендгенска дифракција е разјаснувањето на структурните промени коишто следат при активирањето, со помош на зрачење, на фотоактивниот жолт протеин на бактеријата *Ectothiorhodospira halophila*. Во рок од 1 ps по апсорбирањето на фотон на зрачење од 446 nm, фенолатен јон сврзан за протеинот претрпува *trans*–*cis* изомеризација и го образува интермедијарот покажан на Сл. 20.30. Потоа следува серија на прераспределби кои вклучуваат исфрлање на јонот од неговото место на сврзување длабоко во протеинот, негово враќање на претходното место и повторно образување на *cis* конформација. Физиолошката последица на овој циклус е т.н. *нежатаивен фототактичен одговор*, или оддалечување на организмот од зрачењето. Изучувањата со помош на временски-разделена рендгенска дифракција во подрачја од наносекунди до милисекунди овозможиле идентификација на бројни структурни промени што го следат електронското ексцитирање на фенолатниот јон со ласерски пулс: изомеризација, исфрлање, протонирање на изложениот јон и бројни движења на аминокиселините.

Коментар 20.3

Веб-сајтот на учебникот содржи „линкови“ (врски) до бази на податоци за структури на биолошки макромолекули.