

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУКФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

548.73

РЕНТГЕНОВСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ *)**У. Л. Брэгг**

Новые сведения об атомном строении вещества, полученные за последние пятьдесят лет с помощью исследования дифракции рентгеновских лучей, привели к существенному пересмотру идей и понятий во многих отраслях знания.

Пятьдесят шесть лет назад родилась новая отрасль физики. Макс фон Лауэ в Германии открыл, что пучок рентгеновских лучей может дифрагировать, или рассеиваться, определенным образом на атомах, расположенных в заданном порядке в кристаллах. Первоначально основной интерес к открытию Лауэ был связан с тем, что оно имело непосредственное отношение к природе рентгеновского излучения. Оно показывало волновую природу рентгеновских лучей. Однако вскоре нам стало ясно, что этот эффект открывает перед исследователями новые пути к изучению вещества. Действительно, природа подарила человеку микроскоп нового типа, в несколько тысяч раз более совершенный, нежели любой обычный микроскоп. С его помощью можно, в принципе, изучать строение вещества вплоть до расстояний порядка атомных размеров. Достижения рентгеновской кристаллографии за истекшие годы (начиная с 1912 г.) намного перекрыли наши первоначальные ожидания. Она не только помогла понять, каким способом располагаются атомы во многих различных формах вещества, но и пролила свет на природу сил, действующих между атомами, и на свойства вещества. Во многих случаях эти новые сведения привели к фундаментальному пересмотру идей в других областях науки. Один из кульминационных пунктов был достигнут за несколько последних лет, когда удалось успешно провести структурный анализ некоторых основных молекул живой материи — протеинов, каждая из которых состоит из нескольких тысяч атомов, удерживаемых вместе за счет весьма хитроумного переплетения химических связей.

Цель этой статьи состоит в том, чтобы, начав с самых истоков, подвести итог результатов развития рентгеновской кристаллографии за прошедшие столетия. При этом я попытаюсь ответить на два ключевых вопроса: Почему использовались рентгеновские лучи? Почему использовались кристаллы?

Рентгеновская кристаллография — довольно своеобразная отрасль науки. Результат исследования, длящегося многие годы, может быть представлен в виде «модели». Меня часто спрашивают: «Почему вы все время показываете модели и говорите о них? Ученые других специально-

*) Sir Lawrence Bragg, X Ray Crystallography, Scientific American 219, 58 (1968). Перевод И. М. Дрёмина.

стей не делают этого». Ответ состоит в том, что все усилия исследователя в этой области направлены именно на поиски структурного плана, если хотите, карты, которая показывала бы относительные положения всех атомов данного вещества в пространстве. Ни одна другая отрасль науки не является настолько «географичной». Для того чтобы рассказать об открытом нами мире, нам надо иметь только перечисление пространственных координат.

Атомное строение кристалла определяется по тому, каким образом пучок рентгеновских лучей дифрагирует на нем в разных направлениях. Кристалл состоит из бесчисленного множества маленьких элементарных ячеек, каждая из которых построена из одного и того же весьма определенного набора атомов. Эти ячейки повторяются регулярно подобно рисунку на обоях, за тем исключением, что в кристаллах эта повторяемость идет по всем направлениям в трехмерном пространстве. Направления рассеяния пучка зависят от расстояний, через которые повторяется вся картина. С другой стороны, интенсивность дифрагировавших пучков зависит от расположения атомов в каждой ячейке. Волны, рассеиваемые атомами, интерферируют, приводя к усилению интенсивности в одних направлениях и ослаблению — в других. Цель рентгенографического анализа состоит в том, чтобы определить то расположение атомов, которое отвечает наблюдаемым интенсивностям многих дифрагировавших пучков.

Это подводит нас к вопросу о том, почему именно рентгеновские лучи, а не другие доступные нам виды электромагнитного излучения, необходимы для проведения таких исследований. Для того чтобы в результате интерференции дифрагировавших пучков произошли заметные изменения в интенсивности рассеяния по разным направлениям, необходимо, чтобы пути, проходимые рассеянными пучками, отличались примерно на длину волны. Только в случае рентгеновского излучения длины волн достаточно коротки для того, чтобы это условие было выполнено. Например, расстояние между соседними атомами натрия и хлора в кристалле хлористого натрия (обычной поваренной соли) равно $2,81 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$), тогда как наиболее часто используемая длина волны в рентгеноструктурном анализе равна $1,54 \text{ \AA}$.

Кристаллы же используются только потому, что они представляют собой наиболее удобные для изучения объекты. Картина рассеяния рентгеновских лучей была бы безнадежно запутана и не поддавалась бы никакой интерпретации, если бы рассеивающие центры были совершенно случайно распределены в пространстве. В кристалле имеется строгая упорядоченность, а следовательно, рентгеновские лучи также рассеиваются вполне определенным образом. В результате измерение полного рассеяния на кристалле приводит непосредственно к определению характера рассеяния на отдельной его составляющей.

УСИЛЕНИЕ ДИФРАКЦИИ

Простейшим способом изучения оптических проблем, связанных с дифракцией рентгеновских лучей, является рассмотрение отражения рентгеновского излучения совокупностями атомов в кристалле, расположенными в определенных плоскостях. Когда поток монохроматического (с заданной длиной волны) рентгеновского излучения падает на кристалл, то волны, рассеянные на всех таких участках, совместно образуют отраженную волну. Если разность путей для волн, отраженных на следующих друг за другом плоскостях, равна целому числу длин волн, то в результате получится сильный отраженный пучок. Выражая это более формальными геометрическими терминами, можно сказать, что

в случае, если расстояние между отражающими плоскостями равно d , а угол скольжения*) падающего пучка рентгеновских лучей равен θ , то разность пути для волн, отраженных последовательными плоскостями, равняется $2d \sin \theta$ (рис. 1), следовательно, условие дифракции выражается в виде $n\lambda = 2d \sin \theta$, где n — целое число, λ — длина волны.

Я впервые сформулировал условие дифракции в такой форме в работе, представленной в Cambridge Philosophical Society в 1912 г., когда я только еще начинал свою работу в этой области. Оно стало известно под именем закона Брэгга. Однако я всегда понимал, что слава пришла ко мне слишком легко, поскольку этот принцип был хорошо известен еще раньше в оптике видимого света.

Через атомы в некотором кристалле можно провести плоскости несколькими различными способами. Три таких возможности в случае кристалла поваренной соли указаны на рис. 2. Условие отражения может выполняться для любого набора плоскостей, расстояния между которыми больше половины длины

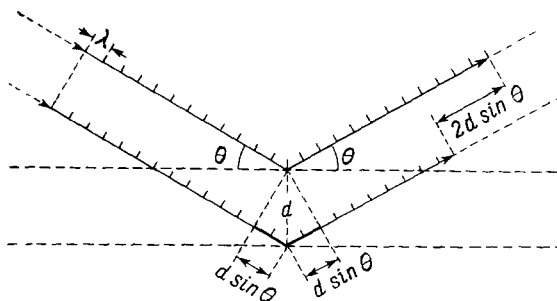


Рис. 1. Закон Брэгга, сформулированный автором впервые в 1912 г., определяет условие дифракции падающего потока монохроматического рентгеновского излучения на последовательных плоскостях, в которых располагаются атомы в кристалле. Вообще говоря, закон гласит, что в случае, если разность путей для волн, отраженных от таких последовательных плоскостей с атомами, равна целому числу длин волн, то интерференция волн приведет к усилению отраженного луча. С более формальной геометрической точки зрения, если расстояние между отражающими плоскостями с атомами равно d , а угол скольжения падающих рентгеновских лучей равен θ , то разность путей для волн, отраженных на последовательных плоскостях, будет равна $2d \sin \theta$. На этом рисунке добавочный путь, проходимый нижним лучом (более жирная линия внизу), равен четырем длинам волны. Это в точности равно разности путей $2d \sin \theta$ этих двух дифрагировавших лучей (верхняя часть рисунка справа).

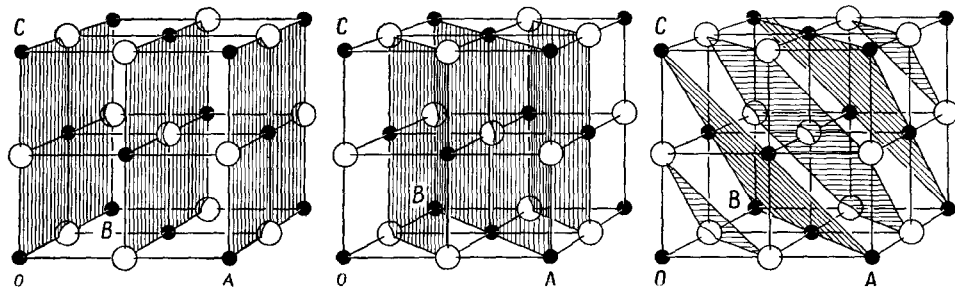


Рис. 2. Три возможных набора отражающих плоскостей с атомами в кристалле поваренной соли указаны штриховкой. Оси этого простого кристалла обозначены буквами OA , OB и OC . На левом рисунке первому отражению от плоскостей, перпендикулярных к OA , соответствует порядок (200) , так как разность путей между O и A равна двум длинам волн и отражающие плоскости параллельны OB и OC (в этом случае $h = 2$, $k = 0$ и $l = 0$). Точно так же основное отражение от плоскостей на рисунке в центре характеризуется как (220) , а на рисунке справа как (111) для плоскостей с хлором. Вообще, порядки с четными индексами возникают за счет отражения от одинаковых плоскостей и, следовательно, приводят к сильному отражению в фазе, тогда как с нечетными индексами — от плоскостей, заполненных разными атомами, что приводит к слабому отражению с разными фазами у отраженных волн.

*) Угол скольжения служит дополнением до 90° к углу падения. (Прим. перев.).

волны используемых в опыте рентгеновских лучей. Этим накладывается ограничение на число порядков дифрагирующих волн, получаемых в данном кристалле при облучении его пучком рентгеновских лучей с заданной длиной волны.

В случае оптической дифракционной решетки с параметром решетки, равным a , порядки дифрагируемых волн определяются целым числом n в уравнении $n\lambda = a \sin \theta$. Соответствующие дифрагировавшие волны называются волнами первого порядка, второго порядка и так далее

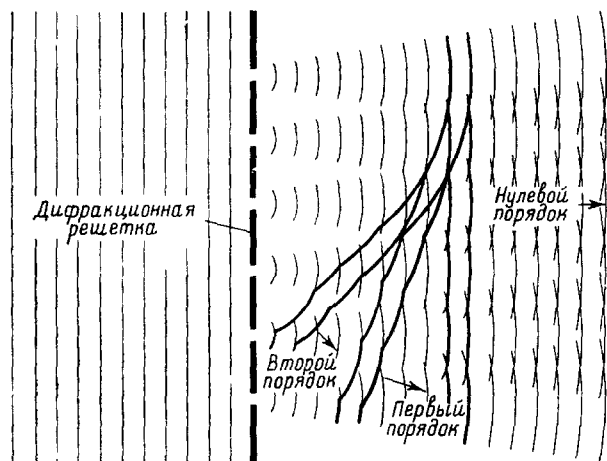


Рис. 3. Порядки дифракции показаны здесь для относительно простого случая правильной дифракционной решетки. При этом дифрагирующие волны определяются одним целым числом n в уравнении $n\lambda = a \sin \theta$, где λ — длина волны падающего излучения, a — параметр решетки. В то же время в случае кристалла такая картина повторяется во всех трех направлениях, а потому порядок дифрагирующих рентгеновских волн должен характеризоваться тремя целочисленными параметрами, которые обычно обозначаются буквами h , k и l .

здесь расположены две плоскости, в которых лежат атомы. Поэтому в направлении OA это начальное отражение будет отражением второго порядка. Однако по отношению к OB и OC то же самое отражение будет характеризоваться нулевым порядком, так как отражающие плоскости параллельны как OB , так и OC . Следовательно, отражению или дифракции такого типа надо приписать порядок (200), обозначающий, что $h = 2$, $k = 0$ и $l = 0$. Подобным же образом отражение, появляющееся впервые от плоскостей, указанных на диаграмме в центре рисунка, описывается как (220), а для диаграммы справа — как (111). Более высокие порядки отражения будут, конечно, обладать большими целыми значениями h , k и l .

ОДИН ПРИМЕР РЕНТГЕНОВСКОГО АНАЛИЗА

Строение кристалла поваренной соли характеризуется простой кубической симметрией. Атомы натрия и хлора располагаются равномерно по трем направлениям на прямых, проведенных под прямыми углами друг к другу. Картина напоминает трехмерную шахматную доску. Каким же образом было определено строение этого кристалла?

(рис. 3). В то же время в случае кристалла вся картина становится трехмерной, а потому порядок дифрагирующих волн должен уже определяться тремя числами, которые обычно обозначаются буквами h , k и l .

В структурной диаграмме поваренной соли, изображенной на рис. 2, показаны оси симметрии OA , OB и OC , причем эти отрезки соответствуют интервалам, через которые вся картина строения кристалла повторяется. Для диаграммы, приведенной в левой части этого рисунка, отражение от плоскостей, перпендикулярных к OA , появится впервые, когда разность путей между O и A будет равна удвоенной длине волны, так как

Весь анализ будет проведен здесь довольно подробно, поскольку он является весьма общим, несмотря на простоту рассматриваемого примера. Даже при беглом взгляде на структурную диаграмму поваренной соли видно, что изображенные там плоскости можно подразделить на два вида. Отражения, или

порядки, обозначенные через (200), (400), (600) и так далее, а также через (220), (440), (660) и так далее, происходят от плоскостей, в каждой из которых расположены одинаковые наборы атомов с равным числом атомов натрия и хлора. Можно ожидать, что интенсивность последовательных порядков будет регулярно уменьшаться. Но отражение (111), как это ясно из правой части рис. 2, происходит на более сложной системе плоскостей. Здесь плоскости последовательно заполнены то атомами натрия, то атомами хлора. В случае порядка (111) разность путей для волн от сильно отражающих плоскостей с атомами хлора равна одной длине волны. Более слабые волны, отраженные от плоскостей с атомами натрия, расположенных посередине между плоскостями с хлором, будут находиться с ними в противофазе. Поэтому порядок (111) будет слабым, так как отражение от натрия частично гасит вклад от атомов хлора. В то же время в случае порядка (222) эти вклады будут

идти с одинаковой фазой, а потому этот порядок будет сильным.

В пространственных решетках такого типа, как говорится, существуют тождественные (гомологические) точки как в центре граней, так и в углах куба. Это означает, что все соответствующие индексы должны быть или четными, или нечетными. Эти замечания можно расширить, отметив, что порядки с четными индексами, например (200), (220) и (222), должны быть сильными, тогда как порядки с нечетными индексами, например (111), (113) и (333), будут сравнительно слабыми.

Этот эффект действительно наблюдается. На рис. 4 воспроизведены результаты ранних измерений, проведенных с поваренной солью и хлористым калием на ионизационном спектрометре — приборе, изобретенном

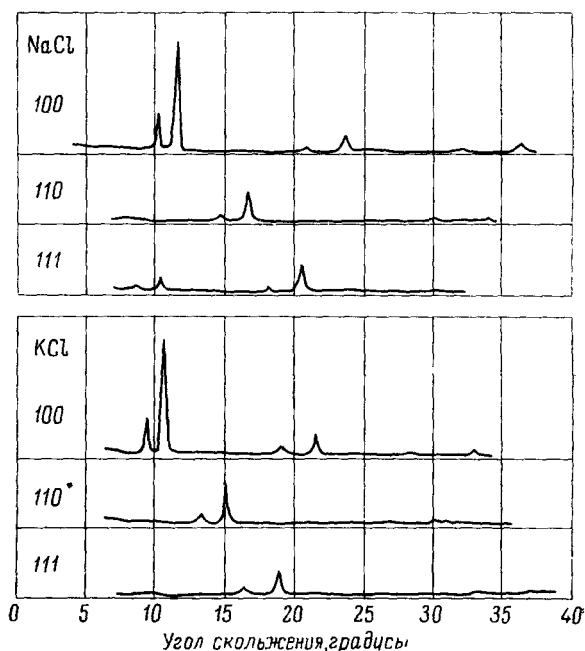


Рис. 4. Первые измерения интенсивности отраженных рентгеновских лучей на поваренной соли (вверху) и хлористом калии (внизу) были проведены с помощью ионизационного спектрометра. Наблюдались порядки волн, отраженных от плоскостей с кристаллографическими индексами (100), (110) и (111). Два пика, наблюдаемых в каждом порядке, соответствуют K_{α} - и K_{β} -«линиям» в спектре палладиевого антикатада (K_{α} — самая сильная из них). В поваренной соли порядок (111) аномально мал, так как слабый вклад от ионов натрия частично погашает сильный вклад хлора. В то же время в хлористом калии порядок (111) вообще чересчур слаб и недоступен для наблюдения, так как рассеивающие способности атомов калия и атомов хлора весьма близки. Это сравнение подтвердило правильность выбора структуры, приписываемой этим кристаллам.

моим отцом, У. Г. Брэггом, в 1913 г. По оси абсцисс отложен угол скольжения, по оси ординат — интенсивность отраженного излучения. Два пика, заметных в каждом порядке, соответствуют K_{α} - и K_{β} -«линиям» в спектре палладиевого антикатада, причем K_{α} -линия — более сильная из этих двух. Приведенные порядки соответствуют отражению от граней кристалла с кристаллографическими индексами (100), (110) и (111). Как видно из кривых, порядок (111) в случае поваренной соли аномально мал, тогда как (222) попадает в один набор с (200) и (220). В то же время в случае хлористого калия, где рассеяние на атомах хлора и атомах калия идет примерно одинаково, порядок (111) становится слишком слабым и практически ненаблюдаемым. Именно с помощью такого рассмотрения удалось установить структуру этих веществ.

Хотя проведенный анализ является несколько упрощенным, он представляет собой типичный пример метода, использовавшегося в первых определениях кристаллической структуры. Находилось несколько порядков дифрагировавших волн с помощью ионизационного спектрометра или же фотографической пластинки, и затем предпринимались попытки найти расположение атомов, которое обусловило появление различных порядков с соответствующими интенсивностями.

СМЫСЛ ВЕЛИЧИНЫ $F(hkl)$

Величина $F(hkl)$ служит краеугольным камнем рентгеновского анализа. Определение ее является конечной целью всех экспериментальных исследований. В каждом порядке (hkl) эта величина служит мерой интенсивности пучка, рассеянного элементарной ячейкой, выражаемой в величинах, обусловленных рассеянием на одном электроне. Например, в направлении вперед под нулевым углом количество рассеянного излучения дается величиной $F(000)$. При этом вследствие отсутствия какой-либо разницы путей не возникает никакой интерференции. Поэтому $F(000)$ характеризует собой концентрацию электронов. В случае высших порядков интенсивность уменьшается из-за интерференции.

Важно отметить, что $F(hkl)$ есть безразмерная величина, характеризующая только кристаллическую структуру. Она не зависит от длины волны рентгеновского излучения. Если использовать излучение с меньшей длиной волны, то соответствующие порядки появляются при меньших углах и разницы путей уменьшаются, но разности фаз остаются теми же самыми. Таким образом, $F(hkl)$ зависит только от распределения атомов в элементарной ячейке, что и представляет собой искомый объект рентгеновского анализа.

Теоретическая основа интерпретации величин $F(hkl)$ была сформулирована К. Дж. Дарвином в двух блестящих статьях, появившихся вскоре после открытия дифракции рентгеновских лучей. В то время экспериментальные результаты были недостаточно точны для того, чтобы проверить его теорию. Прошло несколько лет, прежде чем ее удалось применить на практике.

В первых своих расчетах Дарвин предполагал, что кристалл «идеально совершенный». Однако даже грубая проверка показала, что эффективное отражение было во много раз больше, нежели предсказываемое его теорией. Дарвин правильно указал, что причиной такого расхождения является несовершенство кристалла. Кажется весьма странным, что несовершенные кристаллы отражают более эффективно, нежели совершенные. Однако в последнем случае отраженное излучение, которое почти целиком сосредоточено в углах порядка нескольких секунд, выходит только из тонкого поверхностного слоя; более глубоко лежа-

щие слои не дают вклада, потому что верхний слой, так сказать, «ограбил» излучение, отняв у него ту компоненту, которую могли бы отражать нижние слои. Но обычно используемые кристаллы, вообще говоря, далеки от совершенства. Они представляют собой трехмерный набор маленьких блоков, которые слегка отличаются своей ориентацией. В результате кристалл отражает лучи в довольно широкой области углов. Лучи, падающие под различными углами, проникают в кристалл до тех пор, пока они не встретят на пути блок, расположенный под углом, необходимым для отражения. Вклады от всех таких блоков складываются, что и приводит к окончательной картине отражения.

Поэтому вторая формула Дарвина применима к так называемым «абсолютно несовершенным» кристаллам. Именно она всегда используется. Интенсивность падающего пучка, т. е. количество излучения, испускаемого в единицу времени, сравнивается с полным количеством излучения, попадающего в регистрирующее устройство, когда кристалл вращается с постоянной угловой скоростью так, что при этом изучается интервал углов, в который идет отраженное излучение.

При вычислении значения $F(hkl)$ для заданного расположения атомов необходимо знать вклады от отдельных атомов, зависящие от распределения электронов, характерного для каждого атома. Эти распределения были вычислены Д. Хартри в 1925 г. и выражаются в виде « F -кривых», типичных для каждого атома. Измерения интенсивности были предметом интенсивных исследований, предпринятых группой физиков из Манчестерского университета и достигших своего кульминационного пункта в статье Р. Джеймса, И. Валлера и Д. Хартри об энергии нулевых колебаний решетки кристалла каменной соли. Амплитуды тепловых колебаний можно измерять по их действию на F -величины, приводящему к уменьшению последних. Экстраполируя по температуре к абсолютному нулю, обнаружили, что атомы все еще колеблются с нулевой энергией, соответствующей половине кванта энергии, как и следовало из теоретических предсказаний.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При регистрации потока дифрагирующих рентгеновских лучей с помощью ионизационной камеры, счетчика Гейгера или пропорционального счетчика можно фиксировать порядки последовательно друг за другом, помещая кристалл и регистрирующее устройство под соответствующими углами. Точно так же эти лучи можно регистрировать в виде точек на фотографической пластинке или же на киноплёнке, поворачивая кристалл во время облучения таким образом, чтобы отражение могло происходить от различных плоскостей. В первоначальных работах с кристаллами каждый порядок измерялся в отдельности с помощью ионизационного спектрометра. По мере того как приходилось иметь дело со все более сложными кристаллами и измерять все большее число порядков, начали отдавать предпочтение фотографическому методу, так как в этом случае в результате одного облучения можно было зарегистрировать большое число порядков. В последнее время автоматизация эксперимента устранила необходимость в проведении множества утомительных отдельных измерений. Наиболее современный анализ проводится теперь с использованием счетчиков в качестве регистрирующих устройств.

Самый первый рентгеновский спектрометр, сконструированный У. Г. Брэггом, служит типичным примером первого метода (рис. 5). Коллимированный пучок из рентгеновской трубки направлялся на поверхность кристалла и, проходя через отверстие, попадал в регистрирующую

ионизационную камеру, которая наполнена тяжелым газом (метилбромид) для того, чтобы повысить ионизацию. К внешнему корпусу был приложен потенциал, равный нескольким сотням вольт, а ионизация измерялась путем передачи заряда на коаксиальный кабель, подсоединенный к электроскопу с золотыми листочками. Именно на этом приборе мой отец провел свои первые исследования рентгеновских спектров, испускаемых антикатадами, сделанными из разных металлов. Это послужило основой для последующей работы Г. Г. Дж. Мозли по изучению атомного числа. Первые определения структуры кристаллов, которые в основном были сделаны мною, также были проведены на этом приборе.

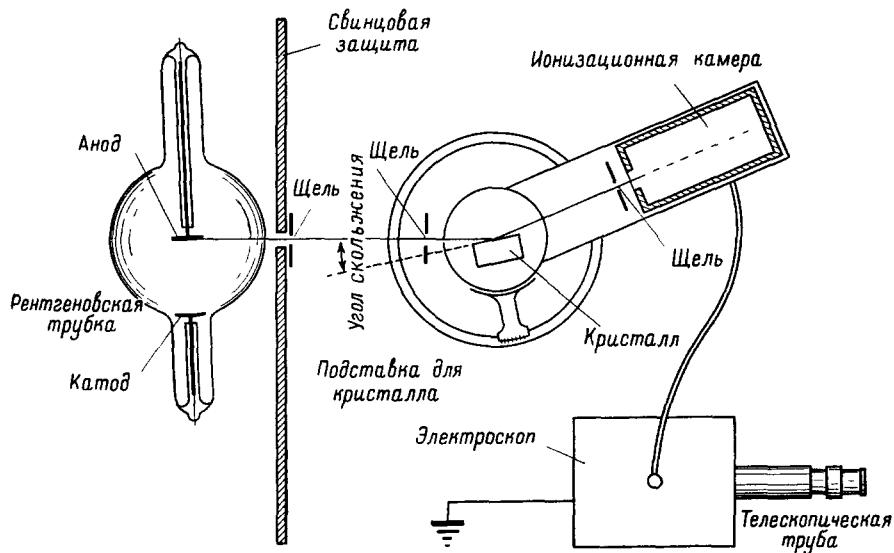


Рис. 5. Оригинальный ионизационный спектрометр был использован отцом автора статьи, У. Г. Брэгом, для проведения первых исследований рентгеновских спектров, получаемых от различных металлических антикатодов, а затем и самим автором в первых опытах по изучению строения кристаллов.

Несмотря на несовершенство этого прибора с современной точки зрения, на нем были получены удивительно точные результаты. Основные трудности в те дни возникали вследствие несовершенства рентгеновских трубок. Трубка снабжалась энергией из катушки Румкорфа, снабженной молотчковым прерывателем или же, позднее, ртутным прерывателем, обеспечивавшим большую стабильность работы. Если рентгеновское излучение из трубки было слишком жестким, то приходилось впускать внутрь некоторое количество газа через тонкую палладиевую трубку, присоединенную к основной трубке. Если же оно оказывалось чересчур мягким, то помещали внутрь несколько листков слюды, поглощавших некоторое количество газа.

Электроскоп с золотыми листочками также доставлял много хлопот работавшим с ним. Мне кажется, что одна из основных причин, почему рентгеновский анализ был развит в лаборатории моего отца в университете Лидса, несмотря на то, что основное открытие было сделано в Германии, состояла в том, что мой отец обладал очень большим опытом в проведении точных ионизационных измерений с помощью доступной тогда весьма примитивной аппаратуры.

Когда дифрагирующие пучки измеряются последовательно друг за другом, то расстановка индексов не вызывает никаких трудностей, потому

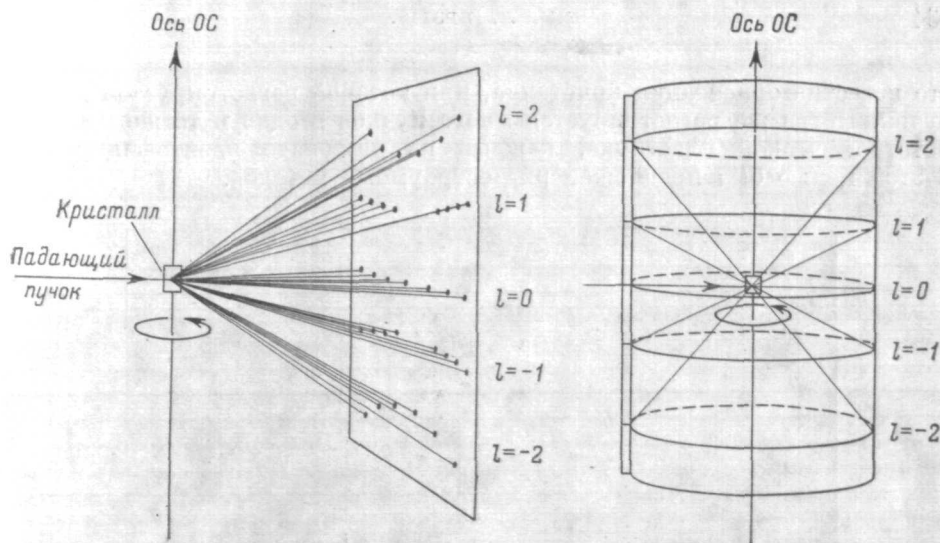


Рис. 6. Рентгенограммы вращения получают при облучении рентгеновскими лучами небольшого кристалла, вращающегося вокруг оси, совпадающей с одной из его главных осей симметрии. Дифрагировавшие лучи регистрируются на плоской пластинке (слева) или же на пленке в форме цилиндра (справа). Все изображения дифрагировавших лучей находятся на слоевых линиях. В рассматриваемом случае они соответствуют значениям $l = 0$, $l = 1$ и $l = 2$, а точки характеризуются всевозможными значениями h и k .

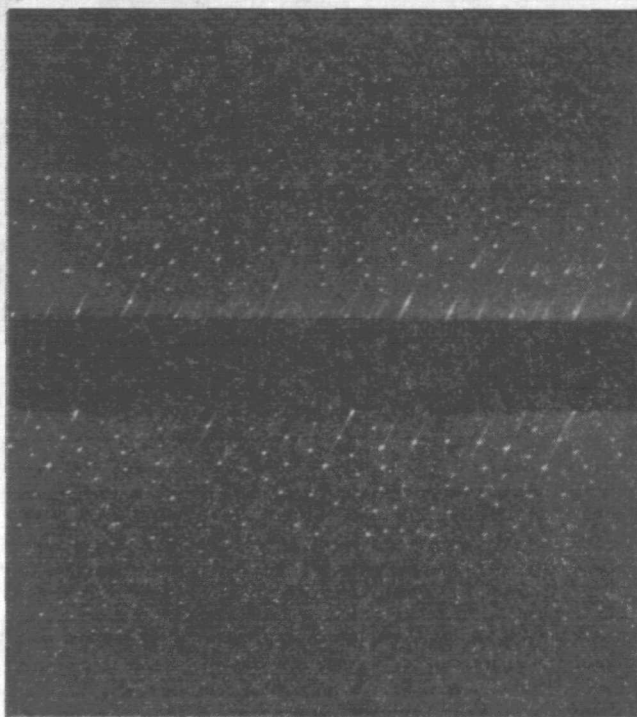


Рис. 7. Вейссенберговская рентгенограмма является разновидностью рентгенограммы вращения. Она применяется, когда число точек слишком велико для того, чтобы их удалось отсортировать обычными методами. Здесь каждая слоевая линия отделена. Пленка смещается по мере поворота кристалла. По движению точки вдоль оси смещения (горизонтальной прямой) определяют угол, под которым располагался кристалл при облучении, и так фиксируют другие индексы кристалла.

что известна ориентация кристалла, при которой регистрируется данный пучок. Когда же регистрируется много пучков в одно и то же время на фотографической пластинке, каждый из них надо идентифицировать. С этой целью был предложен ряд остроумных методов.

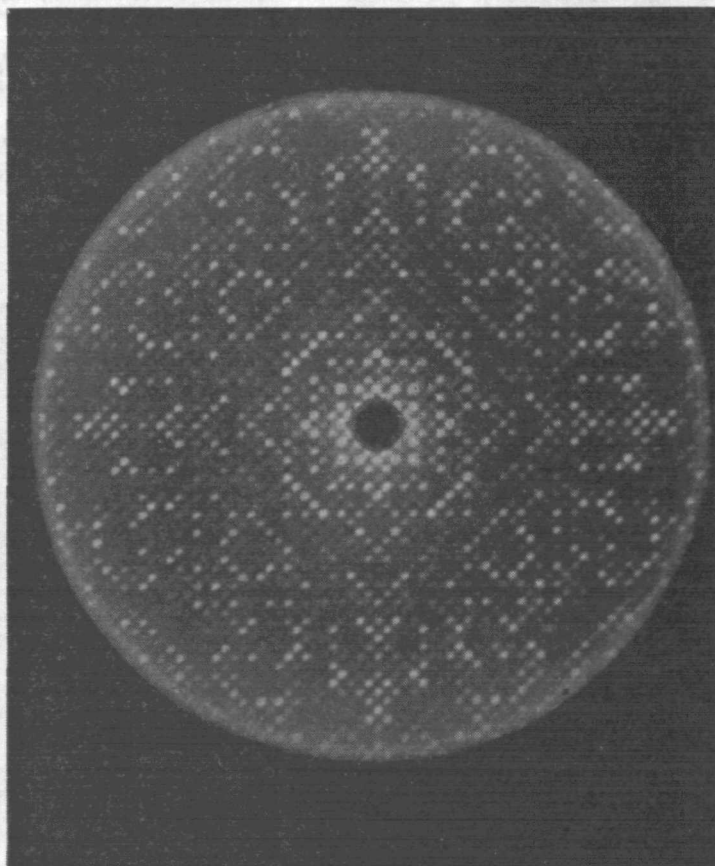


Рис. 8. Рентгенограмма лизоцима, второго из протеинов и первого энзима, строение молекул которых было определено с помощью рентгеноструктурного анализа, является свидетельством новейших достижений в области рентгеновской техники. Ярко освещенные точки соответствуют различным порядкам дифрагировавших волн. Облучение кристалла лизоцима производилось потоком монохроматического рентгеновского излучения. Рентгенограмма такого типа называется прецизионной. Она получается при таких смещениях кристалла, фотографической пластинки и экрана, при которых один из трех индексов дифрагирующих лучей сохраняется постоянным. При этом значения двух других индексов определяются по получаемой картине. Молекула лизоцима состоит из 1950 атомов и достигает размера до 40 Å в направлении наибольшей вытянутости.

В основном широко использовались два вида рентгенограмм. Один из них называется рентгенограммой вращения (рис. 6). В этом методе рентгеновские лучи падают на маленький кристалл, который вращается вокруг оси, совпадающей с одной из его главных осей, и дифрагирующие лучи регистрируются на плоской пластинке (рисунок слева) или же на фотопленке, имеющей цилиндрическую форму (рисунок справа). Изображения дифрагирующих лучей располагаются на «слоевых линиях».

Например, если ось кристалла направлена вдоль OC , то слоевые линии соответствуют значениям $l = 0$, $l = 1$, $l = 2$, а точки на них характеризуются всеми возможными значениями h и k . Если точек очень много, то может оказаться трудным рассортировать их. Тогда используется камера Вейссенберга. В этом случае с помощью некоторого экрана с отверстием выделяют одну линию и по мере поворота кристалла смещают фото-пленку. Если она смещается в горизонтальном направлении, то сдвиг

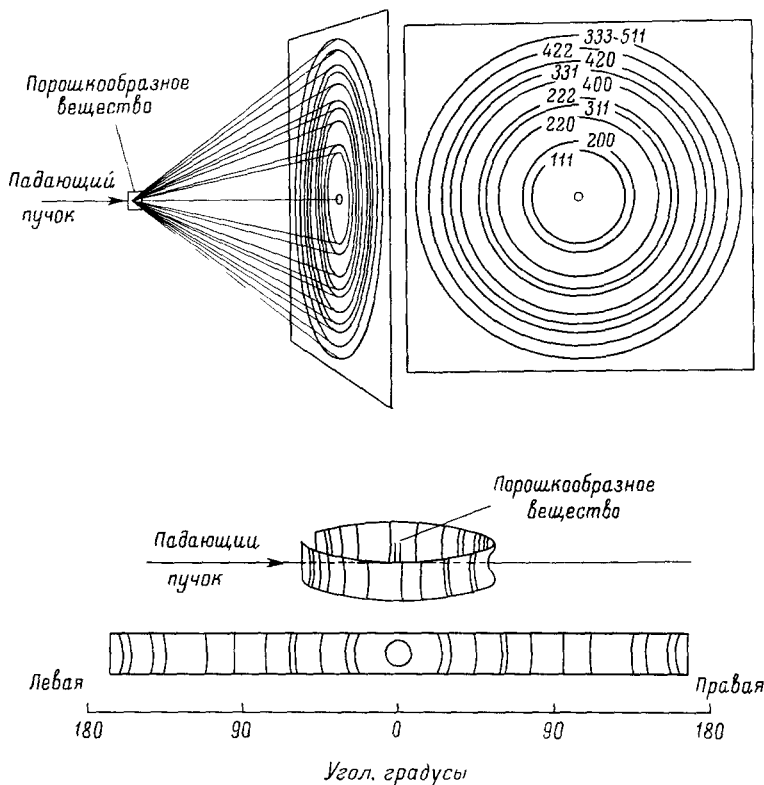


Рис. 9. В методе кристаллических порошков фотографии получают при облучении рентгеновскими лучами большого числа крошечных кристаллов, ориентированных в различных направлениях. При этом дифрагировавшие лучи с данным порядком (hkl) идут вдоль некоторого конуса. При регистрации их на пластинке, перпендикулярной к падающему пучку, каждому порядку будет соответствовать кольцо вокруг центрального пятна (верхний рисунок); указанное расположение этих колец типично для гранецентрированной кубической кристаллической решетки. Обычно более удобно использовать фотопленку в форме цилиндра с осью, перпендикулярной к направлению падающего излучения (нижний рисунок). Дуги конусов регистрируются при всех углах вплоть до близких к 180° ; затем пленка разворачивается.

точки на пленке вдоль горизонтальной оси дает информацию об угле поворота кристалла в момент фотографирования, а следовательно, позволяет определить другие индексы (рис. 7).

Другим изящным прибором такого типа является прецизионная камера. Кристалл, фотопластинка и решетка совершают колебательные движения так, что, например, точки с определенным значением l и всеми возможными величинами h и k регистрируются в виде прямолинейной сетки (рис. 8). Этот метод особенно удобен для изучения кристаллов с большими элементарными ячейками, характеризующихся большим разнообразием значений их индексов.

Вторым общепринятым методом в рентгеновской фотографии является метод с использованием веществ в виде порошков. Он был развит в 1916 г. Дж. У. Дебаем и Р. Шерером в Швейцарии и независимо от них А. У. Галлом в Америке (рис. 9). Метод кристаллических порошков применяется, когда вещество удается получить только в виде микрористаллов. Рентгеновские лучи падают на множество мелких кристаллов, ориентированных во всевозможных направлениях. Отраженные пучки каждого порядка

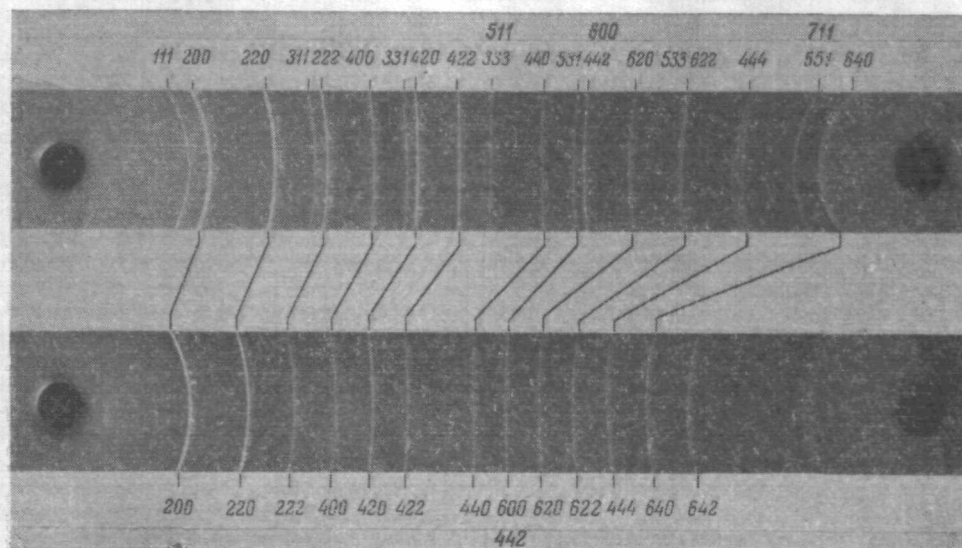


Рис. 10. Рентгенограммы поваренной соли (вверху) и хлористого калия (внизу), полученные с помощью метода кристаллических порошков, подтверждают первые выводы, сделанные при исследованиях на ионизационном спектрометре. В поваренной соли имеется слабая серия для нечетных значений (hkl), а в хлористом калии эти порядки совсем исчезают. В поваренной соли расстояния больше, а потому дуги смещены к меньшим углам.

(hkl) направлены вдоль поверхности определенного конуса. На фотопленке, поставленной вокруг образца, регистрируются дуги, отвечающие этим поверхностям. На полученных таким способом photographиях (рис. 10) поваренной соли и хлористого калия можно заметить, что в случае поваренной соли имеется слабая серия с нечетными значениями (hkl), тогда как у хлористого калия она исчезает, потому что рассеивающие способности атомов калия и атомов хлора примерно одинаковы. Кроме того, в хлористом калии расстояния между атомами больше, чем в поваренной соли, вследствие чего наблюдается смещение дуг в сторону меньших углов. Метод кристаллических порошков применяется в основном при изучении сплавов.

СИММЕТРИЯ

Строение каждого кристалла обнаруживает определенные элементы симметрии, которые составляют трехмерную основу для расположения соответствующих атомов. Эти элементы могут быть однозначно определены при помощи метода дифракции рентгеновских лучей. В первые годы развития рентгеноструктурного анализа, когда исследовались вещества с высокой симметрией, это обстоятельство оказывало большую помощь при получении определенных выводов. Возможные схемы симметрии ограничены геометрией кристалла, точно так же как ограничено возможное

число правильных фигур, хотя в случае симметрии кристаллов число таких схем, равное 230, достаточно велико. Оси симметрии и плоскости симметрии могут быть идентифицированы по регулярному отсутствию соответствующих порядков дифрагирующих волн. Наличие или отсутствие центров симметрии можно определить при помощи статистического анализа интенсивностей отраженных волн, как это было впервые предложено А. Дж. Вильсоном. Характерно, что кристаллы, обладающие центрами симметрии, отражают существенно слабее, нежели кристаллы, не имеющие таких центров.

Наконец, с помощью рентгеновских лучей можно обнаружить, к какому типу принадлежит тот или иной кристалл. Оптически активные молекулы могут быть двух видов, один из которых является отражением другого (правовращающие и левовращающие молекулы). Обычно, когда рассеянные на атомах волны обладают такими фазами, как будто они идут из центров атомов, эти два вида молекул приводят к одинаковой дифракционной картине для рентгеновских лучей, т. е. отражение волн справа обладает той же амплитудой, что и слева, хотя фазы при этом обратны по знаку. Однако когда длина волны рентгеновских лучей близка к границе поглощения атома, фазы существенно меняются. Атом рассеивает так, как если бы он находился в одном месте при отражении с одной стороны, и в другом месте — при отражении с другой. При этом результирующие амплитуды получаются разными. Это обстоятельство позволяет провести различие между правым и левым. Например, в классическом случае четырехгранника с четырьмя разными углами мы точно так же можем сказать при любой ориентации его, смотрим ли мы на данный угол или же на данную грань. Ж. М. Биво впервые удалось разделить правовращающую и левовращающую формы ионов каменнокислой соли. Вероятность того, что традиционное подразделение на правое и левое, использовавшееся химиками, было верным, равнялась ровно 0,5, и, к счастью, оно оказалось истинно верным!

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Первые кристаллы, проанализированные с помощью рентгеновских лучей, были довольно простыми. Приблизительной мерой сложности строения кристалла служит число параметров, которые необходимо задать для того, чтобы определить положение атомов. Например, в случае, когда атом находится в центре симметрии, не требуется вводить никаких параметров. Если атом лежит на оси симметрии, то его положение на ней задается одним параметром, если же на отражающей плоскости, то двумя. Если же он расположен абсолютно несимметрично, то надо задать три параметра.

В первоначальных исследованиях ограничивались случаем одного или двух параметров. Более того, высказывались даже сомнения в том, что когда-либо удастся анализировать более сложные кристаллы. Существенный прогресс в изучении кристаллов с более сложной структурой наметился в начале 1920 г., когда манчестерская школа исследователей приступила к анализу случаев с 10 или 20 параметрами, что было величайшим достижением того времени. Это удалось сделать благодаря точным количественным измерениям и возросшему пониманию природы неорганических соединений.

Одним из первых успехов рентгеновского анализа была демонстрация того факта, что эти соединения образуются не за счет сцепления молекул. Они носят ионный характер с регулярным чередованием положительных и отрицательных ионов, удерживаемых вместе за счет электрических

сил притяжения. Например, строение кристалла поваренной соли таково, что в нем нет четко разделенных групп хлористого натрия, а картина напоминает скорее шахматную доску, составленную из положительно заряженных ионов натрия и отрицательно заряженных ионов хлора. Вначале оказалось весьма трудным примирить эту новую концепцию о ионных соединениях с классическими идеями в химии. Однако после того как она была принята, эта точка зрения привела к более полному пониманию строения таких соединений.

В ионных соединениях ионы «упакованы» так, как если бы они обладали характерными для них размерами. Эти размеры не строго фиксированы. Однако они могут меняться только очень немного. В целом отрицательные ионы больше, так как электроны в них связаны слабее.

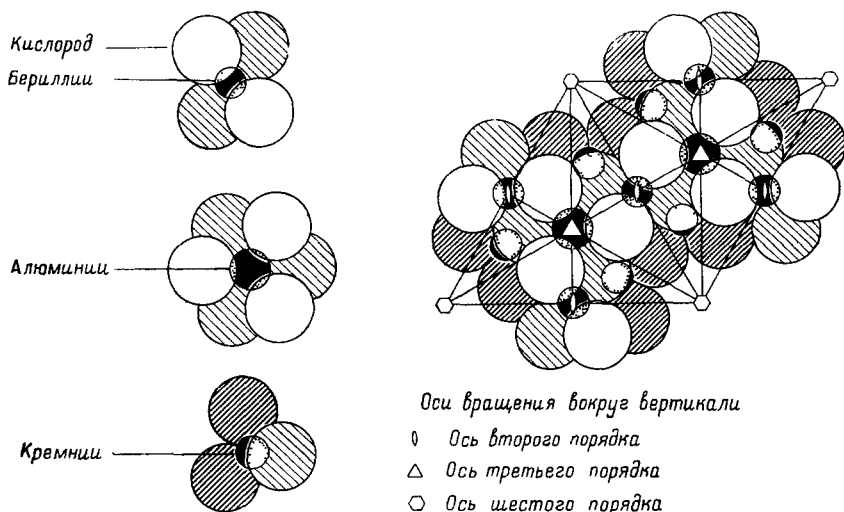


Рис. 11. Строение берилла (справа), сложного неорганического соединения с формулой $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$, было определено по упаковке составляющих его ионов (слева) после того как с помощью рентгеновской дифракции была найдена основная гексагональная симметрия этого кристалла. Так как атом должен лежать на одном из элементов симметрии или же совершенно вне его, то возможен только один способ упаковать атомы согласно формуле берилла в решетку с такой симметрией. Обозначение осей симметрии приведено внизу.

Упаковка ионами с характерными размерами служит весьма полезной концепцией при рассмотрении различных соединений, особенно если при этом учитываются также сведения об элементах симметрии. Например, гексагональная симметрия кристалла берилла ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) весьма высокая: имеются оси симметрии шестого, третьего и второго порядков, плоскости симметрии и центры симметрии. Атом может находиться на одном из этих элементов симметрии или же вне них. Поэтому, как только выяснена симметрия кристалла, удастся немедленно восстановить его строение. На рис. 11 изображен единственный возможный способ расположения атомов берилла при заданных элементах симметрии.

В 1929 г. Л. Полинг открыл законы, которые определяют строение неорганических соединений. Они также помогают нам в поисках решения, так как с их помощью становится понятным, почему некоторые соединения стабильны, тогда как другие, отнюдь не менее реальные с химической точки зрения, в действительности не существуют. Правило Полинга основано на требовании, чтобы энергия соединения была наименьшей в стабильном состоянии. Каждый маленький положительный

ион находится в окружении больших отрицательных ионов. Например, очень маленькие положительные ионы бериллия или бора окружены тремя кислородными ионами, вокруг кремния находится три иона кислорода, вокруг магния и железа — по шесть ионов кислорода, а еще большие ионы окружены восемью или более ионами кислорода. Если представить электрические силы в виде силовых линий, то все линии, относящиеся к положительному иону, разделятся поровну между окружающими его отрицательными ионами. Правило Полинга гласит, что полное число линий, приходящих к любому отрицательному иону от всех его положительно заряженных соседей, в точности компенсирует его заряд. На первый взгляд это правило может показаться очень простым. Тем не менее оно оказалось очень эффективным, так как позволяет исключить заранее все невозможные конфигурации. Значение его состоит и в том, что при выполнении этого условия силовые линии между положительными и отрицательными ионами соединяют только ближайших соседей, так что энергия электрического поля минимальна и рассматриваемая конфигурация является стабильной.

Кульминационным пунктом в изучении неорганических соединений было определение строения всех обычных минералов, в частности, силикатов. Эти соединения строго подчиняются правилу Полинга, так как минералы очень стабильны. Объяснение их строения оказалось весьма интересным. Вид этих минералов связан с отношением чисел ионов кремния и кислорода. Например, в скальных породах мы встречаемся с SiO_4 , в кварце — с SiO_2 . Хотя указанное отношение меняется в довольно широких пределах, ион кремния всегда окружен четырьмя ионами кислорода. Однако четырехгранники, образуемые ионами кремния и кислорода, могут не иметь ни одной общей вершины или же могут иметь одну, две, три или четыре общие вершины за счет общего атома кислорода. Например, в SiO_3 -силикатах существуют длинные одномерные структуры из групп SiO_4 , которые тянутся бесконечно и имеют вид линейной цепочки отрицательных ионов, связанных сбоку положительными ионами. Силикатные группы появляются в виде двумерных образований в слюдах и в глинах, а в виде трехмерных комбинаций ионов вместе с металлами — в полевом шпате. Столь неожиданные своеобразные черты строения минералов объясняются весьма просто и изящно, и в этом большая заслуга принадлежит рентгеноструктурному анализу.

СПЛАВЫ

После того как была выяснена природа неорганических соединений, удалось с помощью рентгеноструктурного анализа выяснить и строение металлических сплавов, которое дотоле казалось совершенно необъяснимым. Первые исследования по структуре сплавов были проведены А. Ф. Вестгреном в Швеции. Впоследствии они были дополнены в работах А. Дж. Брэдли и его учеников в Манчестере, проведенных в 1925—1935 гг. По необходимости пришлось использовать метод кристаллических порошков, так как все вещества были доступны лишь в виде микрористаллов. В руках Брэдли этот метод достиг такого совершенства, какого он едва ли достигал даже после этого. Количество исследованных веществ было столь велико, что здесь мы можем ограничиться только самым кратким обзором проведенных работ.

Прежде всего, определение структуры сплавов послужило той основой, на которой могла быть развита теория в химии сплавов. Когда два металла соединяются в различных отношениях, то они могут образовывать разные фазы. Эти соединения неадальтоновские, т. е. элементы в них

не находятся в некотором простом соотношении друг к другу. Наоборот, каждое такое соединение существует с различным составом. У. Юм-Розери впервые отметил, что в разных бинарных системах фазы с очень похожими физическими свойствами имеют одинаковые отношения числа свободных электронов к числу атомов. Структурные исследования показали, что такие фазы обладают весьма схожим атомным строением и некоторыми любопытными характеристиками. Они похожи расположением мест, в которых находятся атомы, но не тем, каким способом атомы разных элементов распределены по этим местам. Очевидно, что наибольшее значение играет положение атомов, а не их связь друг с другом. Это было выяснено физиками-теоретиками при рассмотрении зон Бриллюэна. Если рассматривать свободные электроны как стоячие волны, то система будет обладать малой энергией, только если электроны с наименьшей длиной волны оказываются чересчур длинноволновыми, чтобы они могли отражаться на наиболее сильно отражающих плоскостях для данной фазы. В стабильной фазе атомы расположены таким образом, что они образуют сильно отражающие поверхности, обеспечивающие малость энергии этого состояния. В более широком смысле, сплавы не являются соединением двух металлов, а скорее представляют собой соединение всех атомов металлов, с одной стороны, и всех свободных электронов, с другой. Определение структуры сплавов с помощью рентгеновских лучей привело к созданию рациональной теории в химии металлов.

Равновесные системы, или же фазы, получающиеся при изменении состава, изучались ранее путем исследования образцов с полированными или травленными поверхностями. Однако их строение можно значительно точнее воспроизвести с помощью рентгеноструктурного анализа. Фазы можно распознать по фотографиям, получаемым в методе кристаллических порошков. Их строение в каждом конкретном случае можно после нескольких предварительных попыток установить, рассматривая различные ячейки с подходящими размерами. Сплавы из трех или четырех металлов, которые едва ли удалось бы расшифровать при помощи металлографических методов, можно распознать рентгеновскими методами.

Интересное применение рентгеноструктурный анализ получил в системах типа «порядок — беспорядок». Примером такой системы является сплав меди с золотом Cu_3Au , изученный впервые Г. Борелиусом в Швеции. При высоких температурах в кубической решетке этого сплава атомы золота или меди расположены случайно. При низких температурах после небольшого отжига атомы золота смещаются к углам куба, освобождая центры граней атомам меди. Протекание этого процесса можно проследить по появлению новых линий, соответствующих большому пространственному разделению атомов, на фотографии в методе кристаллических порошков. Изменение положения атомов при изменении температуры связано с интересными проблемами термодинамики. Работы в области рентгеновских лучей во многом стимулировали изучение соответствующих изменений и в других системах.

Другое явление, интенсивно изучавшееся Брэдли, состоит в расслоении фазы на области со слегка отличным составом, которые тем не менее объединяются за счет наличия непрерывной кристаллической решетки. Такое расслоение приводит к появлению больших внутренних напряжений. Это характерно для сплавов, применяемых в сильных постоянных магнитах, поскольку за счет таких напряжений получается материал с хорошими магнитными свойствами. В целом, рентгеноструктурный анализ явился новым мощным средством изучения свойства сплавов. Полученные с его помощью результаты имели огромное значение для техники и представляли большой интерес для науки.

МЕТОД РЯДОВ ФУРЬЕ

Другой метод рентгеновского анализа подходит к решению вопроса о строении кристаллов с совершенно иной стороны. До сих пор мы рассматривали кристалл как некую совокупность атомов, каждый из которых рассеивает рентгеновские лучи как бы только своим центром с эффективностью, определяемой F -кривыми Хартри. Суммарная волна, обусловленная рассеянием на всех атомах, затем сопоставляется с наблюдаемой амплитудой отраженной волны. Из условия наилучшего совпадения их выясняется положение атомов в кристалле.

Этот метод можно успешно применять до тех пор, пока число атомов в ячейке кристалла мало. Однако, по мере того как приступили к изучению более сложных кристаллов, становилось все более трудным одновременно подогнать большое число параметров даже в тех случаях, когда строение кристалла было в общих чертах известно. Прояснение более тонких деталей структуры при помощи лучшего подбора параметров требовало очень большой затраты труда.

Фурье-метод является в некотором смысле полной противоположностью этому процессу. Кристалл описывается не как совокупность атомов, а как некое непрерывное распределение электронов, обуславливающих рассеяние рентгеновских лучей. Цель исследования состоит в том, чтобы воспроизвести в виде диаграммы это непрерывное распределение. Если это ему удастся сделать, то он может распознать местоположения атомов по тем участкам, где электронная плотность возрастает до своих максимальных значений. При этом не требуется никакого поочередного определения положения атомов: график плотности электронов показывает оптимальные положения всех их вместе, независимо от их числа.

Распределения плотности наносятся после суммирования некоторых членов «ряда Фурье», который служит удобным средством для описания любой величины, изменяющейся периодически. Поскольку кристалл обладает периодичностью в трех направлениях, то плотность электронов может быть описана трехмерным рядом Фурье. Каждый член этого ряда связан с некоторым набором электронных плоскостей, или слоев, который изменяется периодически. Если амплитуды и фазы этих слоев, перекрывающихся по всем направлениям, известны, то их можно сложить и в результате получится картина распределения плотности.

Мой отец в 1915 г. впервые указал в своей Бейкерианской лекции в Королевском обществе в Лондоне, что каждая из этих периодических компонент отражает один и только один соответствующий порядок. Более того, амплитуда отраженных волн пропорциональна амплитуде фурье-компоненты. Однако, поскольку за счет изменения фаз отраженных волн могут получаться те же самые эффекты в рентгеновских лучах, единственный способ выбора правильной фазы состоит во введении некоторого критерия реальности получаемой картины с правильным числом атомов нужного сорта в элементарной ячейке. Таким образом, камнем преткновения фурье-метода служит знание фаз. Как только фазы известны, строение кристалла может быть выяснено.

МОЛЕКУЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Начиная с 1930 г. было признано, что фурье-метод является идеальным средством исследования молекул органических веществ. Многие из них были изучены с его помощью. Первые органические вещества, нафталин и антрацен, были описаны в общих деталях У. Г. Брэггом в 1922 г., т. е. как раз когда в Манчестере было начато изучение неорга-

нических соединений. С этого времени его лаборатория в Королевском институте вела исследования в области органических веществ.

Вначале большинство этих исследований проводились с кристаллами, обладавшими центрами симметрии. В этом случае задача немного упрощается, потому что фазы фурье-компонент относительно такого центра вследствие симметрии должны быть равны 0 или π . Другими словами, $F(hkl)$ должна быть либо положительна, либо отрицательна. Преимущество этого проявляется тогда, когда из вычислений, основанных даже на весьма грубой картине строения кристалла, удастся выяснить, какой

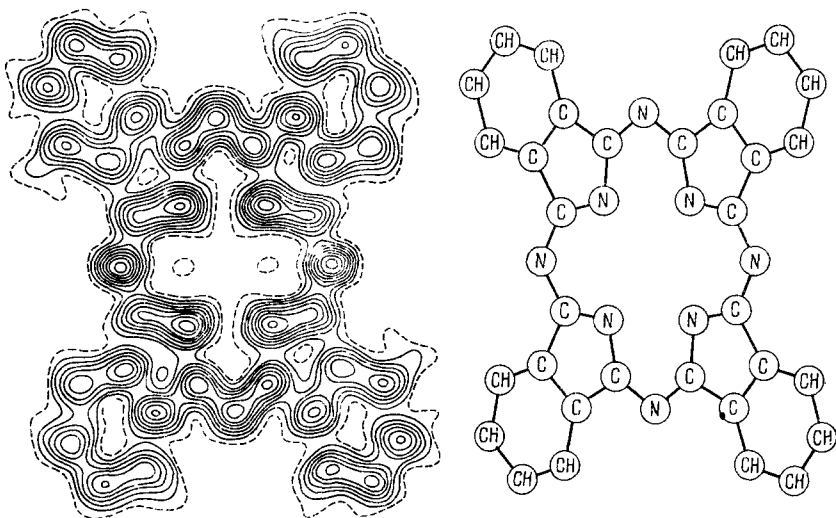


Рис. 12. Фурье-представление распределения плотности электронов в молекуле фталоцианина (слева) было использовано для построения атомной модели молекулы (справа). «Карта фурье-плотности» получается при рассмотрении строения молекул не как совокупности отдельных атомов, а как непрерывного распределения электронов, на которых рассеиваются рентгеновские лучи. Распределение плотности в молекуле получается при сложении членов ряда Фурье — некоторого математического выражения, используемого для описания периодического изменения плотности электронов во всех направлениях. Метод рядов Фурье весьма полезен при анализе строения молекул органических веществ.

из этих знаков является правильным. В особенности это важно для самых сильных порядков отраженной волны. Затем все члены ряда Фурье можно вычислить, положение атомов можно определить с лучшей точностью, те знаки, которые еще оставались под сомнением, можно фиксировать и, в конце концов, просуммировать весь полученный ряд. Этот процесс улучшения ряда быстро сходится. Поэтому, проделав его несколько раз, можно определить строение кристалла весьма точно.

С помощью трехмерных рядов Фурье можно восстановить полную картину. Однако в описанных выше попытках определения строения органических веществ обычно использовались двумерные ряды и, соответственно, рассматривались проекции трехмерной картины на плоскость. Положения атомов в пространстве находились по проекциям на три главные плоскости. Замечательным примером выполнения такой программы может служить анализ структуры фталоцианина, характеризуемого 60 параметрами (рис. 12).

При этом знаки F были определены без каких-либо предварительных сведений о строении этого вещества. Не нарушая кристаллической

решетки, в центр молекулы фталоцианина можно поместить какой-нибудь тяжелый атом. Если при этом пятно на фотографии становится ярче, то это означает, что первоначальное значение F было положительным относительно центра молекулы; если же пятно становится слабее, то F имело отрицательный знак. Таким способом сначала были определены все знаки, а затем эти сведения были использованы в двумерном ряде Фурье. Полученный результат воспроизведен в виде контурной карты электронной плотности.

В большинстве случаев результаты рентгеноструктурного анализа подтверждали топографию, приписываемую молекулам органической

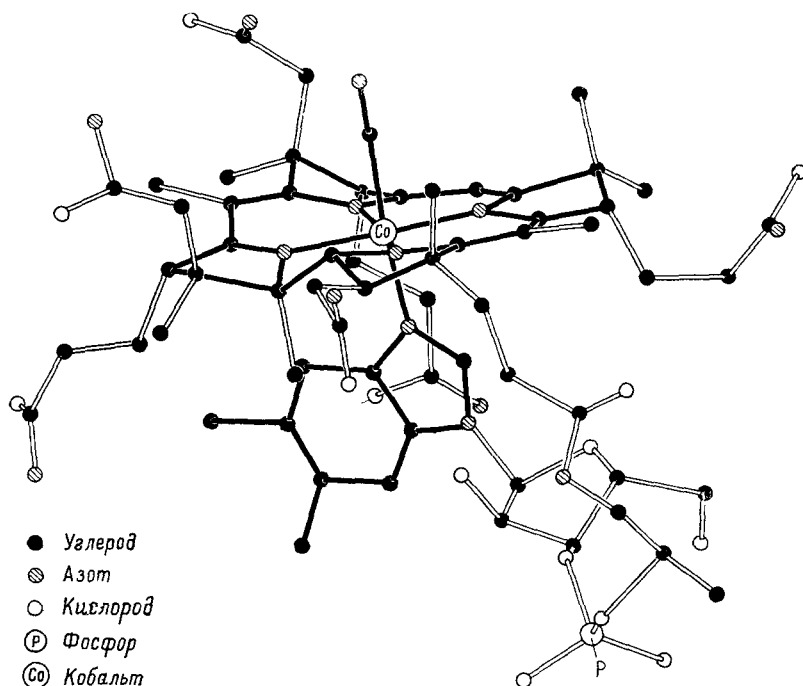


Рис. 13. Строение витамина B_{12} было найдено Д. К. Ходжкин в 1955 г. Это — одно из выдающихся достижений так называемых классических методов рентгеноструктурного анализа. Формула витамина B_{12} — $C_{63}H_{84}N_{14}O_{14}PCo$.

химией. Однако результаты, полученные с помощью рентгеновских лучей, касались также определения с высокой точностью расстояний и углов в решетке, а потому дали много новых сведений о характере связей в молекулах.

Следующий этап в изучении органических молекул состоял в переходе к изучению намного более сложных структур. Попытки химиков, изучающих органические молекулы, понять их пространственную структуру, во многих случаях оказались безуспешными. Начало этому этапу было положено разгадкой строения стрихнина. Это сделал в 1948 г. Биво. Почти в то же самое время независимо, но уже с помощью чисто химических методов это сделали исследователи из группы Р. Робинсона в Оксфордском университете. Выдающимися примерами могут служить расшифровки строения пенициллина и витамина B_{12} . В обоих случаях исследования велись под руководством Д. Ходжкин из Оксфорда. Последнее из них можно назвать сагой рентгеноструктурного анализа, так как

на проведение этого исследования ушло восемь лет. До этого мы не только многого не знали о химических свойствах этой молекулы, но, более того, ряд заключений, полученных с помощью химических анализов, как оказалось, были неверными. Эта молекула, описываемая формулой $C_{63}H_{84}N_{14}O_{14}PCo$, показана на рис. 13.

На этом примере наглядно видны захватывающие и уникальные особенности рентгеноструктурного анализа. Работа в этой области чем-то напоминает работу по расшифровке кодов или древних писем, например, таких, как египетские иероглифы или же клинопись. Сначала предполагали, что фазы F совпадали с фазами атома кобальта (Co) в центре молекулы и ряд Фурье был записан на основе этой гипотезы. Хотя это предположение оказалось не совсем верным, фазы, как и полагалось вначале, в основном связаны с атомом кобальта, который намного тяжелее всех других атомов в молекуле. Ряд Фурье обладает одной удивительной особенностью: с его помощью исследователь может узнать нечто новое, исходя из самых отрывочных сведений об объекте. Так и в этом случае в структуре ряда немедленно отразилось строение молекулы в области, прилегающей к атому кобальта. Полученная информация была использована для того, чтобы откорректировать фазы. Затем был построен исправленный ряд. Так, шаг за шагом, начало выясняться строение молекулы в областях, все более отстоящих от атома кобальта. Вычислительные трудности оказались бы непомерными, если бы для вычисления структурных факторов и трехмерных рядов Фурье не использовались электронно-вычислительные машины. Расшифровка строения витамина B_{12} подняла до наивысшего уровня классические методы рентгеноструктурного анализа. Нобелевская премия, присужденная миссис Ходжкин в 1964 г., служит заслуженным признанием ее достижений.

БИОХИМИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЫ

Теперь мы перейдем к наиболее драматичному поворотному пункту в истории рентгеноструктурного анализа. Когда удалось проанализировать строение молекулы витамина B_{12} , состоящей из 177 атомов, было даже трудно представить себе, что когда-либо можно будет расшифровывать еще более сложные структуры. Ведь для завершения этого исследования потребовалось восемь лет, а с ростом числа атомов возникающие перед исследователями трудности растут как это число, возведенное в высокую степень. И все же в результате исследований, длившихся в течение 20 лет, был наконец найден способ определения строения несравненно более сложных молекул, встречающихся в живых организмах, — протеинов. Первой была изучена молекула миоглобина, состоящая из 2500 атомов. Анализ был проведен Дж. К. Кендрю в 1955 г.

Весьма интересно, что большой размер такой молекулы позволяет по-новому подойти к решению этой проблемы. Этого не удавалось сделать в более простых случаях. Оказалось возможным определять фазы непосредственно без какой-либо необходимости прибегать к догадкам или различным пробным решениям, часто приводившим к ошибкам. Принципиальная основа этой методики та же, что и в описанном выше случае фталоцианина, когда внесение тяжелого атома в молекулу приводило к определению знаков F . Открытие, сделанное М. Ф. Перутцем в 1953 г., дало возможность обобщить этот метод и на протеины. Он обнаружил, что тяжелые атомы типа атомов ртути или золота, или же комплексы, содержащие такие атомы, могут быть вкраплены на соответствующие места в протеиновых кристаллах таким образом, что при этом структура молекул не изменится, потому что эти молекулы так велики и настолько

слабо связаны, что для дополнительных групп всегда найдется место в промежутках. Далее Перутц показал, что эти добавочные тяжелые атомы приводят к достаточно большим изменениям в значениях величин F , так что их можно измерить. На первый взгляд может показаться странным, что добавление одного тяжелого атома ртути в протеиновую молекулу, содержащую 2500 атомов углерода, кислорода и водорода, может вызвать заметный эффект. Однако это так, поскольку рассеяние в этом

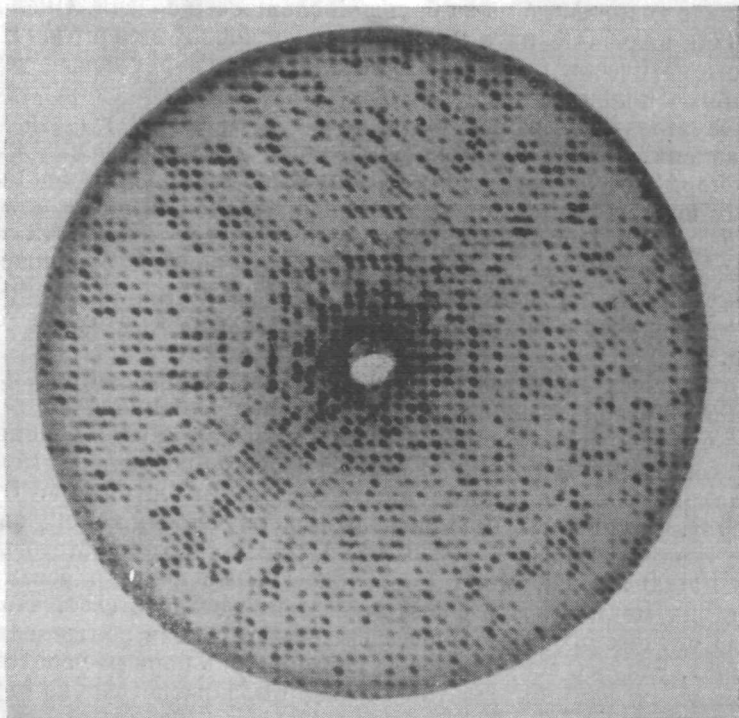


Рис. 14. С помощью метода вкрапления тяжелого атома в определенное место молекулы в протеиновом кристалле недавно удалось определить структуры нескольких протеиновых кристаллов. На этом рисунке приведены две прецизионные фотографии одного и того же кристалла лизоцима, наложенные друг на друга с небольшим смещением. У многих точек можно заметить изменения в интенсивности вследствие того, что один из наборов точек относится к первичному протеину, а другой набор — к протеину с добавленным тяжелым атомом.

случае идет на одном центре, тогда как вклад от n атомов с учетом всех фаз пропорционален $\sqrt{n}$, а не n . Изменения в интенсивности, вызванные добавлением одного тяжелого атома, становятся заметными, если две четкие фотографии, сделанные на одном и том же кристалле, наложить одна на другую, сместив их слегка друг относительно друга (рис. 14). При внимательном изучении можно заметить многочисленные изменения в интенсивностях точек, соответствующих протеину с привнесенным тяжелым атомом, по сравнению с интенсивностями точек на фотографии, сделанной с первоначальной молекулой протеина.

Для того чтобы изучить молекулу, надо поместить в соответствующие места три или четыре таких тяжелых атома. Хотя структура молекулы вначале не известна, существуют прямые методы определения

относительных положений этих «вкрапленных» атомов. Разность фаз между значениями F при наличии такого атома в протеине (H) и для обычного протеина (P) может быть найдена путем сопоставления $F(P)$ с $F(P + H)$, потому что величина $F(P + H)$ является векторной суммой величин $F(P)$ и $F(H)$. Зная разность фаз для нескольких тяжелых атомов, можно определить соответствующие фурье-компоненты.

Так как путь получения решения ясен, оно может быть найдено с помощью электронно-вычислительной машины, использовать которую в этом случае необходимо из-за большой сложности задачи. Около 100 000 или 200 000 значений интенсивности надо точно измерить. При этом прибор автоматически помещает кристалл и регистрирующее устройство в правильные положения друг относительно друга и записывает получаемые результаты. Для нахождения фаз приходится решать огромное число уравнений. Затем строится ряд Фурье, в котором задано несколько тысяч членов. Этот огромный ряд суммируется примерно в 250 000 точек, выбранных внутри элементарной ячейки кристалла, и после этого становятся известными значения плотности в каждой точке. Эти сведения затем автоматически наносятся в виде контуров на сброшированные прозрачные листы. В результате исследователь может воспроизвести на основе полученного распределения плотности атомное строение молекулы.

Получающиеся результаты производят сильное впечатление. Около полудюжины протеиновых структур уже проанализированы. В результате получена ценная информация о таких жизненно важных биохимических процессах, как действия энзимов. Второй протеиновой молекулой, исследованной вслед за миоглобином, был энзим лизоцима. Это было сделано Д. К. Филипсом. Самой последней из изученных молекул является молекула гемоглобина. Это — заслуга Перутца. Модель этого протеина содержит 10 000 атомов. Могу лишь сказать, что когда я рассматриваю одну из таких моделей, мне очень трудно представить себе, что именно с помощью оптических принципов, лежащих в основе рентгеноструктурного анализа, удалось вскрыть все ее детали. Ведь первым успехом в применении этого метода полвека тому назад была расшифровка структуры поваренной соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling, R. Hayward, The Architecture of Molecules, W. H. Freeman and Company, 1964.
2. Sir Lawrence Bragg, The Crystalline State: A General Survey, Vol. 1, Cornell University Press, 1962.
3. Ch. Bunn, Crystals: Their Role in Nature and in Science, Academic Press, 1964.
4. J. G. Burke, Origins of the Science of Crystals, University of California Press, 1966.