

Zadanie 10.12

Dla pewnego białka znaleziono następujące prędkości wędrowania w polu elektrycznym:

pH	4,5	5,0	5,5	6,0
prędkość/ ($\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	-0,10	-0,20	-0,30	-0,35

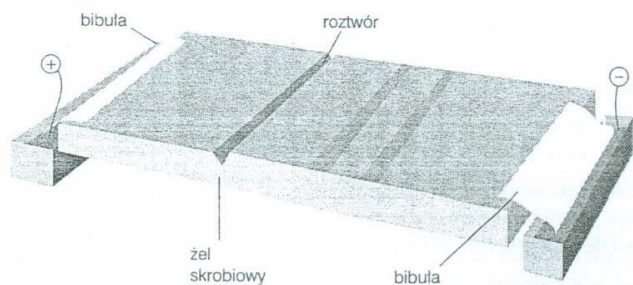
Znajdź wartość pH w punkcie izoelektrycznym.

[Odpowiedź: 4,3]

Znaczenie podwójnej warstwy elektrycznej polega głównie na zapewnieniu nielabilności kinetycznej roztworom koloidalnym. Zderzające się cząstki koloidalne są w stanie przebić się przez nią i połączyć się jedynie wówczas, gdy energia zderzenia jest dostatecznie duża, by rozerwać warstwę jonów i solwatujących je cząsteczek, lub też gdy ruchy termiczne uwolnią powierzchnię od zgromadzonego na niej ładunku. Ten drugi przypadek może nastąpić w wyższej temperaturze, co jest jedną z przyczyn koagulacji zoli w czasie ogrzewania. Konieczność zachowania ochronnej roli warstwy po-

dwójnej wyjaśnia, dlaczego ważne jest, aby w czasie dializy nie usunąć wszystkich jonów z roztworu i dlaczego białka najłatwiej koaguluja w punkcie izoelektrycznym.

Występowanie ładunku na cząstkach koloidalnych i naturalnych makrocząsteczkach jest przyczyną ich ruchu w polu elektrycznym, co wykorzystuje się w elektrodializie i elektroforezie. Oprócz zastosowania do wyznaczania masy molowej elektroforeza znalazła wiele zastosowań analitycznych i technicznych. Jednym z zastosowań analitycznych jest rozdzielanie różnych makrocząsteczek; stosowaną do tego aparaturę pokazano na Rys. 10.29. Wśród zastosowań technicznych można wymienić ciche drukarki atramentowe, malowanie przedmiotów rozpylonymi i elektrycznie naładowanymi kropelkami farby i elektroforetyczne formowanie takich wyrobów, jak rękawiczki chirurgiczne, przez osadzanie na odpowiednio ukształtowanej anodzie elektrycznie naładowanych makrocząsteczek gumy.



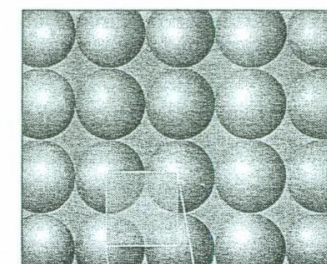
Rys. 10.29. Prosty aparat do elektroforezy. Próbkę w postaci żelu wprowadza się do rowka w płycie aparatu, a poszczególne składniki tworzą odrębne pasma przemieszczające się w przyłożonym polu elektrycznym

10.3. Struktura kryształów

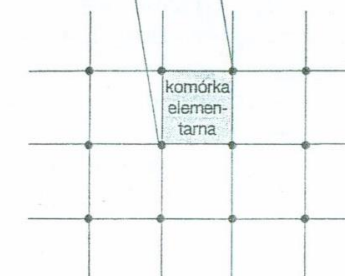
Zajmiemy się teraz strukturą ciał stałych. Ograniczymy się do **kryształicznych ciał stałych**, które stanowią uporządkowany zbiór atomów, cząsteczek lub jonów. Poznanie struktury kryształów ma duże znaczenie praktyczne, gdyż ma ona odniesienie do zagadnień geologii, nauki o materiałach, w tym również technologicznie zaawansowanych materiałach, jak półprzewodniki czy wysokotemperaturowe nadprzewodniki, a także do zagadnień biologii. Pierwszym i często bardzo uciążliwym krokiem w strukturalnej analizie rentgenowskiej biologicznych makrocząsteczek jest wyhodowanie kryształu, w którym duże cząsteczki są ułożone w uporządkowane szeregi. Z drugiej strony, gdyby cząsteczki wirusa krystalizowały, wyłączyłoby to je z ich biologicznego obiegu i jedna z jego strategii uniknięcia takiego „pogrzebania” w kryształach polega na nieświadomym wykorzystaniu geometrii wypełnienia przestrzeni w kryształach.

10.3.1. Komórki elementarne

Już we wczesnym okresie rozwoju nauk ścisłych została wysunięta sugestia, że regularny zewnętrzny pokrój kryształu wskazuje na regularność wewnętrznej budowy. Wzór, jaki tworzą cząstki (atomy, jony lub cząsteczki) w kryształach, przedstawia się za pomocą przestrzennego układu punktów nazywanego **siecią krystaliczną**, określającego pozycje poszczególnych cząstek



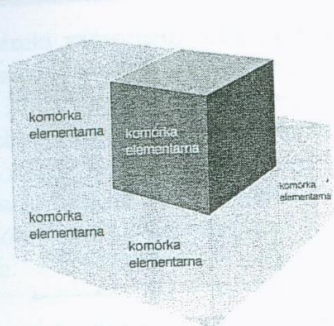
a)



b)

Rys. 10.30. a) Kryształ składa się z atomów, cząsteczek lub jonów ustawionych w jednolitym szyku, jak to pokazują kule. W wielu przypadkach elementy budowy kryształu znacznie odbiegają kształtem od kul, jednak rysunek ilustruje ogólną zasadę budowy. b) Położenie każdego atomu, cząsteczki lub jonu można przedstawić za pomocą jednego punktu. Tutaj (jedynie dla wygody) położenia są określone jako pozycje środka kuli. Komórka elementarna (na rysunku zakreślona) jest najmniejszą bryłą, za pomocą której można odtworzyć położenia wszystkich punktów, przesuwając ją bez obrotów ani odkształceń

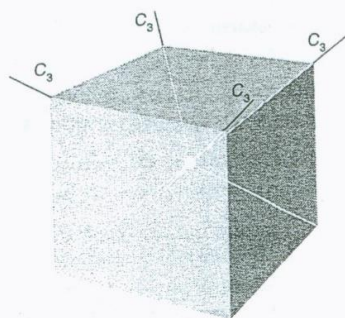
(Rys. 10.30). **Komórką elementarną** kryształu nazywamy mały trójwymiarowy element kryształu otrzymany przez połączenie ośmiu (zazwyczaj) takich punktów, pozwalający odtworzyć całą sieć krystaliczną wyłącznie za pomocą operacji translacji [przesunięć



Rys. 10.31. Komórka elementarna, pokazana tu w trzech wymiarach, przypomina cegłę użytą do budowy ściany. Dopuszczalne są wyłącznie proste translacje. (Niektóre sposoby układania cegieł w rzeczywistych ścianach przewidują obrót cegieł i dla nich pojedyncza cegła nie jest komórką elementarną)

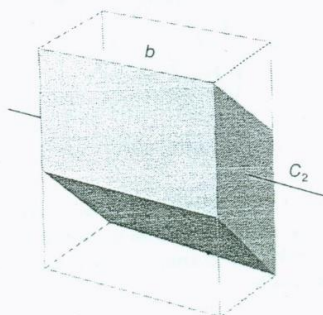
równoległych w trzech kierunkach przestrzeni], w podobny sposób jak z cegieł zbudować można ścianę (Rys. 10.31). Daną strukturę przedstawić można za pomocą nieskończenie wielu różnych komórek elementarnych, ale wybiera się z reguły taką, której krawędzie są najkrótsze i tworzą między sobą kąty najbardziej zbliżone do kąta prostego.

Wszystkie komórki elementarne przyporządkowuje się jednemu z siedmiu układów krystalograficznych, w zależności od wykazywanej przez nie symetrii względem obrotów wokół różnych osi. Na przykład układ regularny charakteryzuje się istnieniem czterech osi trójrotnych [przechodzących przez przeciwległe naroża sześciianu]. Oś trójrotna jest osią odtwarzającą pierwotne ustawienie komórki elementarnej trzykrotnie podczas pełnego obrotu, tj. po obrocie o 120° , 240° i 360° (Rys. 10.32). Każde dwie



Rys. 10.32. Komórka elementarna należąca do układu regularnego ma cztery osie trójrotne (oznaczone C_3) ustawione względem siebie tetraedrycznie

osie tworzą ze sobą kąt tetraedryczny ($109^\circ 28'$). Układ jednoskośny charakteryzuje obecność jednej osi dwukrotnej, tj. osi odtwarzającej położenie komórki elementarnej dwukrotnie podczas pełnego obrotu, po obrocie o 180° i 360° (Rys. 10.33). Podstawowe elementy symetrii, które musi wykazy-

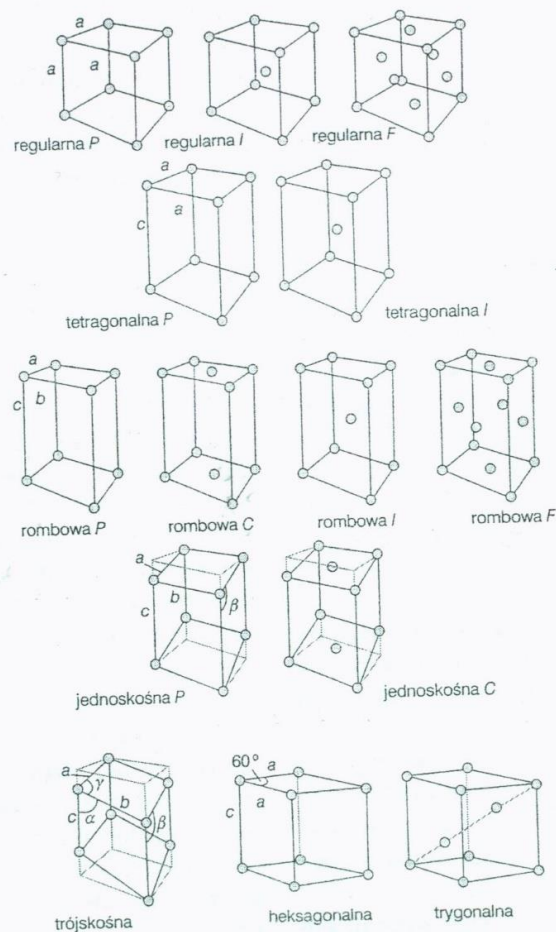


Rys. 10.33. Komórka elementarna należąca do układu jednoskośnego ma jedną oś dwukrotną (oznaczoną C_2) przebiegającą wzdłuż b

wać komórka elementarna, aby mogła zostać zaliczona do określonego układu, zestawiono w Tabelcy 10.7.

Punkty sieciowe mogą obsadzać nie tylko naroża komórki elementarnej, dlatego każdy układ krystalograficzny

może występować w różnych odmianach. Na przykład niekiedy komórka elementarna zawiera dodatkowy punkt sieciowy w centrum lub też dodatkowe punkty na środku każdej ściany, przy czym nie zostaje naruszona podsta-



Rys. 10.34. Czternaście sieci Bravais'ego. Litera P oznacza komórkę elementarną prymitywną, I — komórkę elementarną przestrzennie centrowaną, F — komórkę elementarną ściennie centrowaną, a C (lub A lub B) — komórkę elementarną z dodatkowymi punktami na dwóch przeciwległych ścianach

Tablica 10.7. Podstawowe elementy symetrii siedmiu układów krystalograficznych

Układ	Podstawowe elementy symetrii
Trójskośny	brak
Jednoskośny	jedna oś dwukrotna
Rombowy	trzy osie dwukrotne, prostopadłe
Romboedryczny (trygonalny)	jedna oś trójrotna
Tetragonalny	jedna oś czterokrotna
Heksagonalny	jedna oś sześciokrotna
Regularny	cztery osie trójrotne w ustawieniu tetraedrycznym

wowa symetria sieci. Te różne możliwości realizacji wymagań symetrii powodują istnienie czternastu typów komórki elementarnej noszących nazwę **sieci Bravais'go** (Rys. 10.34).

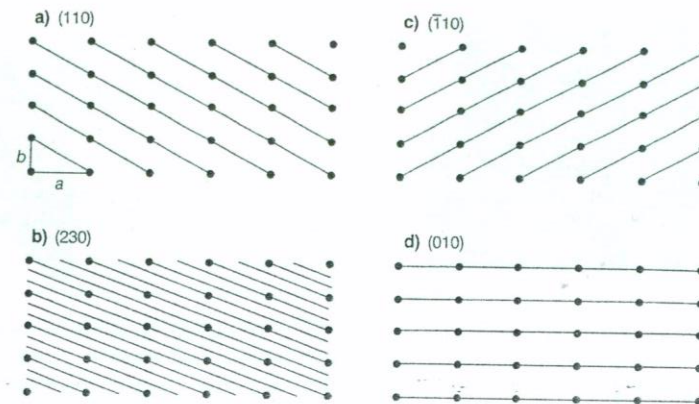
10.3.2. Identyfikacja płaszczyzn sieciowych

Odległość między punktami sieciowymi stanowi ważną ilościową cechę struktury kryształu. Ponieważ łatwiej jest zobrazować układ punktów w dwóch niż w trzech wymiarach, pojęcia, które będą nam potrzebne, wprowadzimy najpierw w opisie dwuwymiarowym, a następnie przeniesiemy wyniki na układ trójwymiarowy.

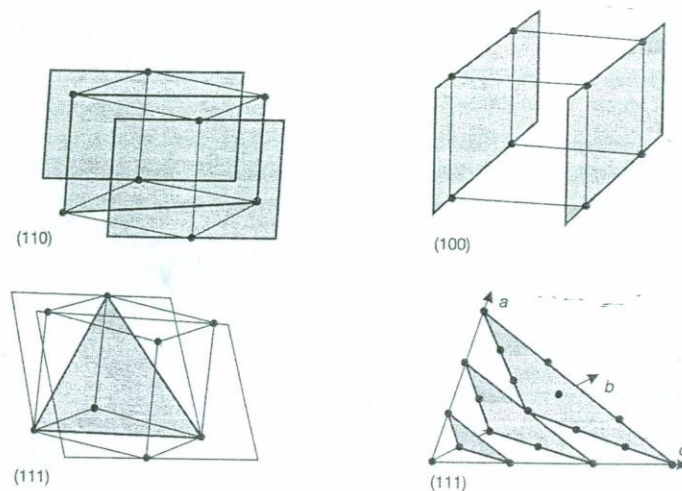
Rozpatrzmy dwuwymiarową, prostokątną sieć utworzoną z komórki sieciowej o bokach a i b przez jej translację (Rys. 10.35). Cztery układy płaszczyzn przedstawione na rysunku, na

których leżą punkty sieciowe, możemy sklasyfikować na podstawie odległości od początku układu punktów, w których płaszczyzny przecinają osie. Jeden zatem ze sposobów oznaczania płaszczyzn sieciowych mógłby polegać na podaniu dla każdego ich rodzaju odległości najbliższych punktów przecięcia. Tak więc cztery rodzaje płaszczyzn przedstawione na rysunku oznaczylibyśmy liczbami: $(1a, 1b)$, $(3a, 2b)$, $(-1a, 1b)$ i $(\infty a, 1b)$. Jeżeli jednak umówimy się, by odległość na osiach wyrażać zawsze jako wielokrotność długości odpowiedniej krawędzi komórki elementarnej, to możemy opuścić w zapisie a i b i oznaczać płaszczyzny prościej: $(1,1)$, $(3,2)$, $(-1,1)$, $(\infty,1)$. Wyobraźmy sobie teraz, że Rys. 10.35 przedstawia widok z góry na ostatnią, górną warstwę punktów sieciowych trójwymiarowej, prostopadłościenniej sieci, w której długość krawędzi komórki sieciowej w kierunku osi z wynosi c . Każda z zaznaczonych płaszczyzn sieciowych przecina oś z w nieskończoności, zatem pełne ich oznaczenia będą $(1,1,\infty)$, $(3,2,\infty)$, $(-1,1,\infty)$ i $(\infty,1,\infty)$.

Występowanie w tych oznaczeniach nieskończoności jest niedogodne, lecz możemy ją wyeliminować, biorąc zamiast podanych liczb ich odwrotności. (Jak pokażemy dalej, postępowanie takie ma jeszcze inne zalety). Odwrotności liczb podanych wyżej w nawiasach, po uwolnieniu od ułamków (tu — przez pomnożenie przez 6) przedstawiają **wskaźniki Millera** płaszczyzn sieciowych pokazanych na rysunku.



Rys. 10.35. Kilka płaszczyzn, jakie można przeprowadzić przez punkty sieci przestrzennej, i odpowiadające im wskaźniki Millera (hkl)



Rys. 10.36. Trójwymiarowe przedstawienie często spotykanych płaszczyzn i ich wskaźniki Millera. Zwróć uwagę, że wskaźnik 0 informuje, że płaszczyzna jest równoległa do danej osi i że wskaźnikować można również płaszczyzny komórek elementarnych, których osie nie są do siebie prostopadłe

Na przykład płaszczyzny $(1,1,\infty)$ będą czynnymi najpierw $(\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 0)$, a po uwolnieniu w zapisie Millera płaszczyznami (110) . Podobnie płaszczyzny $(3,2,\infty)$ oznaczone będą to płaszczyzny (230) . Ujemne

wskaźniki zapisujemy, kładąc nad odpowiednią liczbą poziomą kreskę; na Rys. 10.35 mamy płaszczyzny o wskaźnikach $(\bar{1}10)$. Rysunek 10.36 pokazuje kilka rodzajów płaszczyzn w trzech wymiarach również dla przypadku sieci, w której osie nie są nawzajem prostopadłe.

Zadanie 10.13

Płaszczyzna reprezentująca zbiór płaszczyzn w kryształach przecina osie w punktach 3a, 2b, 2c. Jakie są wskaźniki Millera tych płaszczyzn?

[Odpowiedź: (233)]

Warto zapamiętać, że — jak to wiadać na Rys. 10.35 — im mniejsza jest

wartość h w zestawie wskaźników Millera (hkl), tym płaszczyzna jest bardziej równoległa do osi a . To samo odnosi się do wskaźnika k i osi b oraz l i c . Gdy $h = 0$, płaszczyzny sieciowe przecinają oś a w nieskończoności, czyli płaszczyzny ($0kl$) są równoległe do osi a , płaszczyzny ($h0l$) — równoległe do osi b , a ($hk0$) — równoległe do osi c .

Wskaźniki Millera są bardzo przydatne do obliczania odległości między płaszczyznami sieciowymi. Wyrażenie podające odległość między dwiema sąsiednimi płaszczyznami (hkl) w prostokątnej sieci zbudowanej z komórek elementarnych o długości krawędzi a , b i c ma postać

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (10.25)$$

Przykład Zastosowanie wskaźników Millera do obliczania odległości płaszczyzn sieciowych

Obliczyć odległość między sąsiednimi płaszczyznami a) (123), b) (246) kryształu rombowego o parametrach komórki: $a = 0,82$ nm; $b = 0,94$ nm; $c = 0,75$ nm.

Strategia rozwiązania

Pierwszą część zadania rozwiążemy, podstawiając dane wprost do równania (10.25). W drugiej części, zamiast powtórzyć to postępowanie, zbadamy, jak zmienia się wartość d , gdy wszystkie wskaźniki Millera pomnożymy przez 2 (lub ogólnie przez n).

Rozwiązanie

Podstawiając do równania (10.25), otrzymujemy

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

skąd $d = 0,21$ nm. Gdy wszystkie wskaźniki pomnożymy przez 2, wówczas

$$\begin{aligned} \frac{1}{d^2} &= \frac{2^2}{(0,82 \text{ nm})^2} + \frac{4^2}{(0,94 \text{ nm})^2} + \frac{6^2}{(0,75 \text{ nm})^2} = \\ &= 4 \left(\frac{1^2}{(0,82 \text{ nm})^2} + \frac{2^2}{(0,94 \text{ nm})^2} + \frac{3^2}{(0,75 \text{ nm})^2} \right) = 4 \cdot 22 \text{ nm}^{-2} \end{aligned}$$

Dla tych płaszczyzn otrzymamy więc $d = \frac{1}{2} \cdot 0,21 \text{ nm} = 0,11 \text{ nm}$. Ogólnie, jeżeli wszystkie wskaźniki Millera powiększy się jednakowo n razy, to odległość między płaszczyznami będzie n razy mniejsza.

Zadanie 10.14

Oblicz odległości między płaszczyznami (133) i (399) tej samej sieci.

[Odpowiedź: 0,19 nm; 0,063 nm]

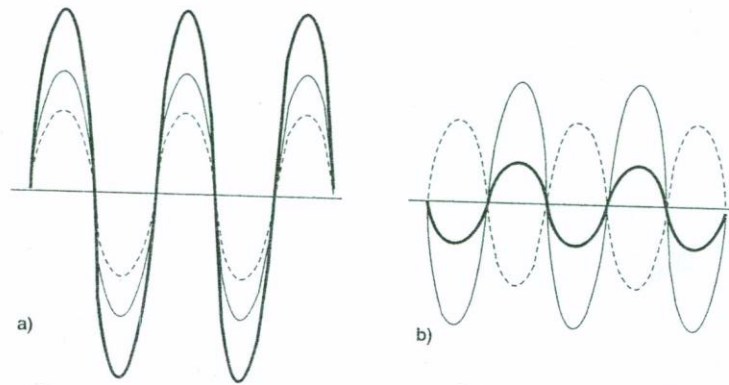
10.3.3. Wyznaczanie struktury kryształu

Najważniejszą metodą wyznaczania struktury kryształów jest **dyfrakcja promieni Roentgena**. W swej najprostszej formie metoda ta pozwala określać typ sieci oraz odległości między płaszczyznami, na których leżą punkty sieciowe (a zatem odległości między jądrami atomów lub jonów). W najbardziej zaawansowanej wersji dyfrakcja promieni Roentgena dostarcza szczegółowych informacji o położeniu wszystkich atomów w tak złożonych cząsteczkach, jak cząsteczki białek. Ostatnie godne uwagi sukcesy biologii molekularnej wzięły początek w rozwoju metod rentgenografii strukturalnej, zwiększeniu ich czułości i zakresu możliwości badawczych, jakie przyniósł rozwój technik komputerowych. My ograniczymy się do omówienia podstaw tej metody i pokazania,

w jaki sposób można jej użyć do wyznaczania odległości atomów w kryształach.

10.3.3.1. Dyfrakcja

Charakterystyczną właściwością fal jest to, że mogą one wzajemnie **interferować**, co oznacza, że tam, gdzie ich wychylenia się dodają, amplituda fali zwiększa się, tam zaś gdzie wychylenia się odejmują — zmniejsza (Rys. 10.37). Ponieważ natężenie promieniowania elektromagnetycznego jest proporcjonalne do kwadratu amplitudy fali, obszary interferencji konstruktywnej i destruktywnej ujawniają się jako obszary zwiększonego lub zmniejszonego natężenia. Zjawisko **dyfrakcji** polega na interferencji spowodowanej przez obiekt znajdujący się na drodze promieniowania, a obraz zmienionych natężeń powstały w wyniku interferencji nosi nazwę **obrazu dyfrakcyjnego** (Rys. 10.38). (Zjawisko to zostało opisane wcześniej, w p. 8.1.3.2, w związku z falowymi właściwościami elektronów). Dyfrakcja zachodzi, gdy rozmiary powodującego ją obiektu są porównywalne z długością fali promieniowania. Fale głosowe (o długościach rzędu 1 m) ulegają dyfrakcji na obiektach

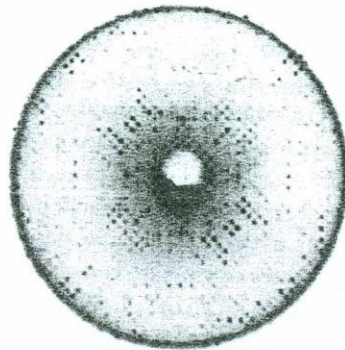


Rys. 10.37. Gdy dwie fale (zaznaczone cienką linią ciągłą lub przerywaną) znajdują się w tym samym obszarze przestrzeni, interferują ze sobą. W zależności od ich faz względem siebie, mogą interferować konstruktywnie (a), tworząc falę o większej amplitudzie, bądź destruktywnie (b), tworząc falę o amplitudzie mniejszej

tach makroskopowych, dyfrakcja fal świetlnych (o długości rzędu 500 nm) zachodzi na wąskich szczelinach.

Promienie Roentgena mają długości fali (ok. 100 pm) porównywalne z długościami wiązań w cząsteczkach i odległością między atomami w kryształach i wobec tego ulegają dyfrakcji na tych obiektach. Analizując obraz dyfrakcyjny, można sporządzić dokładną mapę przedstawiającą rozmieszczenie atomów. Elektrony poruszające się z prędkością ok. $2 \cdot 10^4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ (tj. przyspieszone napięciem ok. 4 kV) mają długość fali ok. 20 pm i również mogą ulegać dyfrakcji na cząsteczkach. Neutrony wytworzone w reaktorze jądrowym, a następnie spowolnione do prędkości termicznych [tj. o energii ok. kT , gdzie T jest temperaturą niezbyt różną od pokojowej — przyp. tłum.] mają porównywalne długości fali i również mogą być użyte w badaniach dyfrak-

cji. Ograniczymy się do omówienia dyfrakcji promieni Roentgena — metody badawczej używanej najszerzej spośród trzech wymienionych.



Rys. 10.38. Typowy obraz dyfrakcyjny otrzymany w jednej z wersji metody dyfrakcji rentgenowskiej (czarne punkty przedstawiają refleksy — punkty odpowiadające maksymalnej interferencji konstruktywnej, służące do określania struktury kryształu)

Przykład Obliczenie długości fali przyspieszonego elektronu

Obliczyć długość fali elektronu przyspieszonego ze stanu spoczynku różnicą potencjałów 4,0 kV.

Strategia rozwiązania

Kluczem do rozwiązania jest relacja de Broglie'a: $\lambda = h/p$ między długością fali λ a pędem cząstki p (por. p. 8.1.3.2). Najpierw musimy obliczyć energię kinetyczną, $p^2/2m_e$, elektronu, który ze stanu spoczynku został przyspieszony różnicą potencjałów V , a następnie otrzymać wyrażenie przedstawiające pęd jako funkcję potencjału przyspieszającego. Elektron przyspieszony różnicą potencjałów V zyskuje energię kinetyczną eV . W obliczeniach numerycznych będziemy korzystać ze związków: $1 \text{ C} \cdot \text{V} = 1 \text{ J}$ i $1 \text{ J} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$.

Rozwiązanie

Porównując wyrażenia $p^2/2m_e$ i eV

$$\frac{p^2}{2m_e} = eV$$

możemy przedstawić pęd:

$$p = \sqrt{2m_e eV}$$

Teraz na podstawie relacji de Broglie'a znajdziemy wyrażenie opisujące długość fali elektronu

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

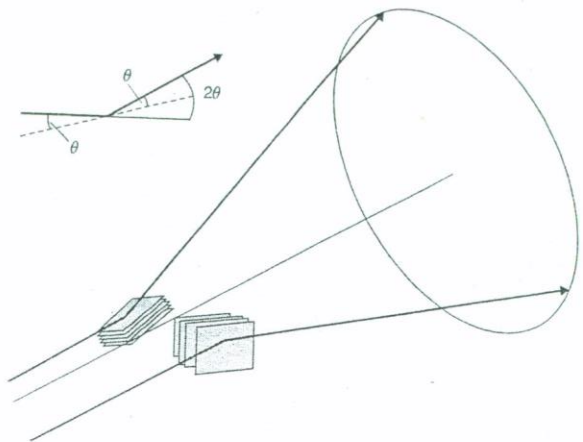
Podstawiając wartości liczbowe z tematu zadania i wielkości stałych podstawowych (według tablicy na wewnętrznej stronie okładki), otrzymamy

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{\sqrt{2(9,109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot (4,0 \cdot 10^3 \text{ V})}} \\ = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 19 \text{ pm}$$

Redukcję wymiarów przeprowadzono w następujący sposób:

$$\frac{\text{J} \cdot \text{s}}{(\text{kg} \cdot \text{C} \cdot \text{V})^{1/2}} = \frac{\text{J} \cdot \text{s}}{(\text{kg} \cdot \text{J})^{1/2}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{(\text{kg}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2})^{1/2}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = \text{m}$$

Krótkofalowe promieniowanie elektromagnetyczne nazwane promieniowaniem Roentgena otrzymuje się, bombardując metal elektronami o wysokiej energii. Elektrony wnikające do metalu wytracają szybkość i generują promieniowanie o ciągłym rozkładzie długości fali nazwane promieniowaniem



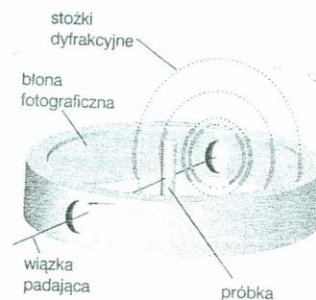
Rys. 10.40. Ten sam zestaw płaszczyzn w dwóch mikrokryształach o różnych orientacjach względem padającej wiązki daje promienie ugięte, które leżą na pobocznicy stożka. Pełny obraz dyfrakcyjny proszku tworzą stożki odpowiadające refleksom od wszystkich płaszczyzn (hkl) spełniających warunek Bragga. (Promień padający pod kątem odbłyśku θ odbija się pod kątem 2θ w stosunku do promienia padającego — patrz wstawka)

10.3.3.3. Techniki doświadczalne

W oryginalnej metodzie Lauego kieruje się na monokryształ wiązkę promieni Roentgena o szerokim widmie długości fali i rejestruje fotograficznie otrzymany obraz dyfrakcyjny. U podłoża tej metody leży fakt, że wprawdzie kryształ może nie być ustawiony w biegu wiązki w taki sposób, by dla danej długości fali nastąpiła dyfrakcja, ale jakakolwiek byłaby jego orientacja, zawsze znajdzie się w szerokim widmie długości fali taka długość, dla której będzie spełnione równanie Bragga. Inną metodę zaproponowali Peter Debye i Paul Scherrer oraz niezależnie Albert Hull. Zastosowali oni promieniowanie monochromatyczne i próbkę w postaci proszku.

Gdy próbka jest sproszkowana, zawsze znajdują się w niej kryształy tak zorientowane, że spełniony będzie warunek Bragga. Na przykład niektóre będą tak ustawione, że ich płaszczyzny (111) o odstępach międzypłaszczyznowym d dadzą refleks pod kątem odbłyśku θ (Rys. 10.40). Płaszczyzny sieciowe (111) innych mikrokryształów również mogą znajdować się pod kątem θ względem wiązki, natomiast mogą tworzyć dowolny kąt z linią jej biegu. Wskutek tego wiązka ugięta będzie leżeć na pobocznicy stożka tworzącej z osią pierwotnej wiązki kąt 2θ . Inne kryształy z kolei zorientowane będą tak, że warunek Bragga spełniony będzie dla innych płaszczyzn sieciowych i innych kątów 2θ . W zasadzie każdy

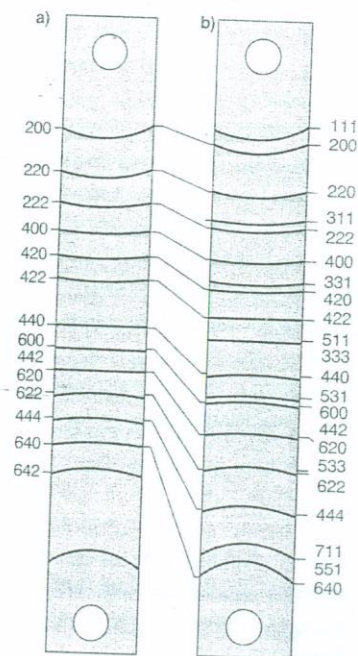
zespół płaszczyzn o określonych wskaźnikach (hkl) wytworzy obraz dyfrakcyjny w postaci stożka o określonym kącie 2θ między tworzącą stożka a osią wiązki, gdyż w dużym zbiorze przypadkowo zorientowanych kryształitów zawsze znajdą się ustawione odpowiednio względem padającej wiązki.



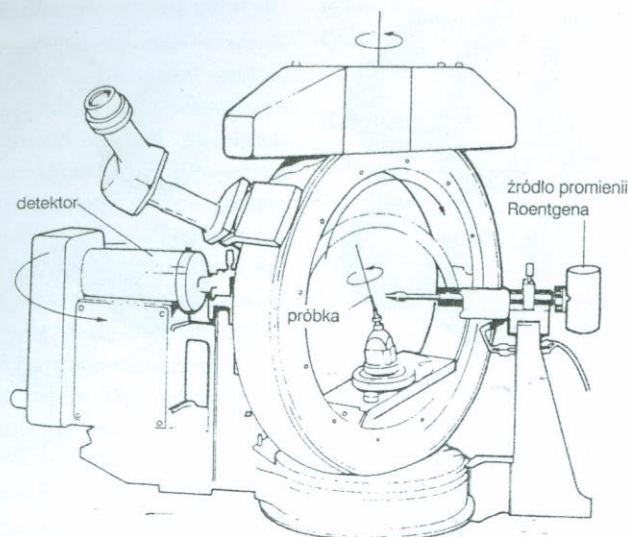
Rys. 10.41. W metodzie Debye'a-Scherrera monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie zostaje ugięte na próbce w postaci proszku. Maksymalne natężenia promieniowania ugiętego na mikrokryształach tworzą stożki i są rejestrowane na błonie fotograficznej umocowanej na wewnętrznym obwodzie ściany kamery

Rysunek 10.41 przedstawia realizację metody Debye'a-Scherrera opartej na przedstawionym rozumowaniu. Próbka znajduje się w rurce kapilarnej obracanej w czasie ekspozycji, by zapewnić przypadkową orientację kryształitów. Stożki dyfrakcyjne rejestrowane są jako łuki kół w miejscach, gdzie przecinają pasek błony fotograficznej nawinięty wokół wnętrza kamery. Dwa typowe dyfraktogramy przedstawiono na Rys. 10.42. W nowoczesnych dy-

fraktometrach proszkowa próbka rozpostarta jest na płaskiej płytce, a obraz dyfrakcyjny jest rejestrowany elektronicznie. Metoda jest obecnie stosowana głównie jako narzędzie analizy jakościowej, gdyż obraz dyfrakcyjny stanowi jakby odcisk palca substancji krystalicznej, po którym można ją rozpoznać. Stosuje się ją również do wstępnego określenia wymiarów komórki sieciowej i ustalenia jej symetrii.



Rys. 10.42. Dyfraktogramy proszkowe KCl (a) i NaCl (b). Liczby przedstawiają wskaźniki Millera zestawów płaszczyzn odpowiedzialnych za dyfrakcję. Zauważ, że błona obejmuje połowę obwodu kamery, a linie leżące na górze odpowiadają najmniejszemu i największemu kątowi dyfrakcji



Rys. 10.43. Dyfraktometr czterokolowy. Zmiany orientacji poszczególnych elementów aparatu są sterowane przez komputer, który wywołuje poszczególne refleksy i rejestruje ich natężenie

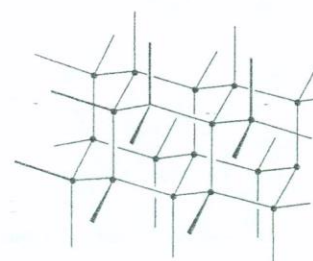
Współczesna analiza strukturalna korzystająca z **dyfraktometrów rentgenowskich** (Rys. 10.43) jest techniką bardzo zaawansowaną. Najbardziej szczegółowe informacje otrzymuje się metodami stanowiącymi techniczne rozwinięcia pionierskich prac Braggów, którzy użyli monokryształu jako siatki dyfrakcyjnej i monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego. Monokryształ (który może mieć wymiary ułamków milimetra) jest obracany względem wiązki, a obraz dyfrakcyjny jest elektronicznie rejestrowany dla każdego położenia kryształu. Obraz ten jest analizowany przez komputer stanowiący zasadniczą część dyfraktometru, sterujący nim i podający

w końcowym wyniku szczegółową mapę strukturalną komórki elementarnej pokazującą położenie wszystkich atomów w niej zawartych.

10.3.4. Informacje otrzymywane w analizie rentgenograficznej

W ciałach stałych istnieje kilka rodzajów wiązań, które są odpowiedzialne za ich spójność. Najprostszym z nich (w zasadzie) jest wiązanie występujące w **kryształach metalicznych**, w których elektrony zdelokalizowane w stosunku do uporządkowanego zespołu identycznych jonów wiążą go w sztywną, lecz elastyczną strukturę. Powstawanie tego rodzaju wiąza-

nia zostało opisane z punktu widzenia teorii orbitali molekularnych w p. 9.3.1 i 9.3.2. Ponieważ zdelokalizowane orbitale molekularne mogą tworzyć układy wiązań o bardzo małej kierunkowości, w wielu przypadkach struktury metali uwarunkowane są sposobem, w jaki można ułożyć w uporządkowany wzór kuliste kationy metalu. W **kryształach kowalencyjnych** wiązania kowalencyjne, zorientowane przestrzennie w określony sposób, łączą atomy w sieć rozciągającą się na cały kryształ. Stereochemiczne wymagania narzucone przez wiązania biorą tu górę nad geometrycznym problemem wypełnienia przestrzeni identycznymi kulami i mogą prowadzić do powstania wyszukanych i rozległych struktur. Znanym przykładem jest tu diament (Rys. 10.44), w którym każdy atom węgla o hybrydyzacji sp^3 jest połączony wiązaniami σ w ułożeniu tetraedrycznym z czterema jego sąsiadami. Kryształy kowalencyjne odznaczają się często twardością i od-



Rys. 10.44. Fragment struktury diamentu. Każdy atom C łączy się z czterema sąsiadami ułożonymi tetraedrycznie. Tej budowie przypominającej konstrukcję ramową zawdzięcza kryształ sztywność i znaczną przewodność cieplną

pornością chemiczną. W **kryształach molekularnych**, będących dziś przedmiotem ogromnej większości badań strukturalnych, o wiązaniu decyduje oddziaływanie van der Waalsa omówione wcześniej w tym rozdziale.

W każdym przypadku realizowana struktura stanowi odpowiedź przyrody na wymaganie, by obiekty różnego kształtu połączyć w agregaty o najmniejszej energii (ściśle biorąc, w temperaturach powyżej zera bezwzględnej, o minimalnej entalpii swobodnej). Dokładnie takie samo wymaganie odnosi się do struktury białek, kwasów nukleinowych i innych biologicznych makrocząstek, jednak realizowane w nich struktury, jakie tworzą atomy, są bardziej złożone, gdyż bardziej zróżnicowane są poszczególne ugrupowania w tych cząsteczkach (grupy peptydowe białek), powiązane zarówno wiązaniami chemicznymi (wiązaniem peptydowym), jak i siłami van der Waalsa, a ponadto otaczające je środowisko (zazwyczaj woda i zawarte w niej jony) może w istotny sposób wpływać na strukturę cząsteczki.

10.3.5. Wypełnienie przestrzeni identycznymi kulami; kryształy metaliczne

Większość metalicznych pierwiastków krystalizuje w jednej z trzech prostych postaci, z których dwie można uważać za realizację najgęstszego ułożenia kul. W tych strukturach najgęstszego ułożenia (albo struktury