

RIBÁR BÉLA

AZ ATOMOK VILÁGÁBAN

A kristályszerkezet-kutatás feladata, hogy meghatározza az atomok helyét a kristályban, a köztük lévő távolságokat, az ún. kötéstávolságokat, a távolságok alkotta szögeket (kötésszögek), a molekulák térbeli alakját, a molekulák közötti kapcsolódási módokat stb. E kutatások azért fontosak, mert az anyag fizikai és kémiai tulajdonságai a szerkezetüktől is függenek. Ennek az igazolására példaként a gyémánt és a grafit említhető. Mindkét anyagot csak szénatomok alkotják, de tulajdonságaik merőben különböznek, éppen az atomok különböző elhelyezkedése és kapcsolódási módja következtében. A gyémánt színtelen, átlátszó, nagyon kemény drágakő, amely szigetelő, azaz nem vezeti az elektromos áramot. A grafit viszont puha, fekete színű és vezeti az elektromos áramot. Megállapították továbbá, hogy egy gyógyszer élettani hatása a molekula összetétele mellett függ annak alakjától is.

A kristályokra az jellemző, hogy bennük az atomok meghatározott rend szerint helyezkednek el és periódikusan ismétlődnek bizonyos irányokban, melyeket a kristály tengelyeinek nevezünk. Minden kristálynak három tengelye van, melyek nem fekszenek egy síkban. A kristályokat a tengelyeik mentén jelentkező ismétlődési periódusok és a tengelyek közötti szögek alapján hét rendszerbe sorolhatjuk. A konyhasóban pl. a három tengely egymásra merőleges és a nátrium, valamint a klór ionok ismétlődési szakaszai a három tengely mentén azonosak ($a=b=c=5,62^\circ$). Ezt a kristályrendszert nevezzük köbös rendszernek.

Ahhoz, hogy meghatározzuk egy kristálynak a szerkezetét, elegendő ha egy parányi kristállyal rendelkezünk, amelynek a mérete kb. 0,1–0,2 mm. Igen gyakran a kristályok az egyik tengely irányában gyorsabban növekednek mint a másik két tengely irányában, s így hosszú oszlopok alakjában kristályosodnak. Ha egy ilyen kristályt egy henger alakú kamra középpontjába helyezünk úgy, hogy a kristály tengelye megegyezzen a henger tengelyével, és a kristályra monokromatikus (egyszínű) röntgensugárzást bocsájtok merőlegesen a tengely irányára, akkor a kristály rácssíkjaíróól visszaverődő sugarak a henger belső falához símuló

filmen párhuzamos vonalak mentén feketedési pontok sorozatát idézik elő, melyek a film előhívása után válnak láthatóvá. A használt röntgensugárzás hullámhosszának és a kamra sugarának ismeretében a párhuzamos vonalak közötti távolság nagyságából kiszámítható a kristály tengelye mentén (amely egybeesik a kamra tengelyével) az atomok ismétlődési periódusa. A felvételezés közben a kristály a tengelye körül $20\text{--}30^\circ$ -ot oszcillál, hogy a rácssíkok reflektáló helyzetbe kerüljenek.

Hasonlóképpen, ha a kristályt úgy helyezzük el a kamrában, hogy egy másik tengelye essen egybe a kamra tengelyével, és a felvételezést az előbb leírt módon megismételjük, a filmen a feketedési pontok, melyeket reflexióknak nevezünk, újfent párhuzamos vonalak mentén helyezkednek el, de a vonalak egymástól való távolsága különbözik az előző filmen kapott távolságoktól, ha az ismétlődési periódusok a tengelyek mentén különböznek. Ily módon tehát meghatározható mindhárom tengely mentén az atomok ismétlődési periódusa. A tengelyek közötti szögek optikai mérésekkel határozhatók meg, mégpedig úgy, hogy mérjük a kristályt határoló felületekről visszavert fénysugarak közötti szöveget.

Hogy milyen rend szerint helyezkednek el az atomok a kristályban, azt az adott kristályra jellemző szimmetriaelemek határozzák meg. A szimmetriaelemek a következők: szimmetriaközpont, másod-, harmad-, negyed- és hatodrendű forgástengely, tükörsík, csúszótengely és csúszósík. Megemlítendő, hogy a kristályok világában az ötödrendű forgástengely nem létezik. A növény- és állatvilágban ez a forgástengely néhol megjelenik.

A múlt század végén Schönflies német matematikus kiszámította, hogy a hét kristályrendszerben a létező szimmetriaelemek lehetséges kombinációja 230. A szimmetriaelemek egy lehetséges kombinációját tércsoportnak nevezzük.

Ha a felvételezéshez használt kamrában ezzel koaxiálisan két henger alakú fémgűrűt helyezünk egymástól $1\text{--}2$ mm távolságra, akkor e hézaggal kiválaszthatunk egy vonal mentén jelentkező reflexiósort és amíg a kristály a tengelye körül 200° -ot oszcillál, azzal egyidőben a kamra egyenletesen elmozdul 100 mm-t a tengelyével párhuzamos irányba, akkor a reflexiók az egész filmen szóródnak szét. Ezt a felvételezési módszert azért használjuk, hogy meghatározhassuk minden egyes reflexiónak az indexét, ami nem más mint a reflexióhoz hozzárendelt három egész szám (h, k, l). E számok értékei attól függenek, hogy a röntgensugárnyaláb melyik rácssíkról verődött vissza, és hányad rendű a visszaverődés. Ugyanis egy d egymás közötti távolságra lévő rácssík sorozatról a röntgensugarak csak akkor verődnek vissza, ha kielégítik a Bragg egyenletet: $n\lambda = 2d \sin \theta$, ahol n a visszaverődés rendje (egész szám), λ a röntgensugárzás hullámhossza és θ a rácssíkról történő visszaverődés szöge.

A reflexiók indexelésével meghatározhatjuk a reflexiók kioltási törvényszerűségeit, amelyek segítségével azonosíthatjuk a tércsoportot, amelyhez a vizsgált kristály tartozik. Így pl. ha megállapítottuk, hogy a *O* típusú reflexiók csak akkor jelentkeznek ha k páros szám, ez azt jelenti, hogy a kristályban jelen van a másodrendű csúszótengely, amely párhuzamos a

kristály B tengelyével. És ha pl. a rombos rendszerű kristály esetében egyedül csak ezt a kioltási törvényszerűséget észleltük, ezzel egyöntetűen meghatároztuk a tércsoportot, amelyhez a vizsgált kristály tartozik. Ugyanis a különböző tércsoportra más és más kioltások jellemzőek.

A kutatási folyamat következő lépése a reflexiók intenzitásának a mérése. A visszaverődés erőssége a különböző rácssíkokról függ az atomok elrendeződésétől, azaz a kristály szerkezetétől. 2–3 évtizeddel ezelőtt a reflexiók intenzitását a filmen előidézett feketedés mértékéből határozták meg. Ma ezt a műveletet számítógépes vezérlésű diffraktométerek végzik, amelyek a kristály rácssíkjairól visszavert röntgensugárnyaláb intenzitását megfelelő számlálóberendezéssel mérik. A mért reflexiók száma ezres nagyságrendű és függ a kristályrendszertől, valamint az elemi cellában meghatározandó atomok számától. A kristály elemi cellája az a paralelopipedon, amelynek az élei a kristály tengelyével párhuzamosak és nagyságuk a tengely mentén jelentkező periódusokkal egyenlő.

Fourier, francia matematikus a 19. század elején felfedezte, hogy a periodikus függvény trigonometrikus sor segítségével ábrázolható. Mivel a kristályban az atomok periodikusan ismétlődnek, a kristály elektronsűrűség-eloszlásának a leírásához a kutatók a Fourier-sort vették igénybe. A kristály elektronsűrűség eloszlása háromdimenziós Fourier-sor segítségével számolható ki. A sor koefficiensei a rácssíkról visszavert röntgensugárnyaláb intenzitásából nyert ún. szerkezeti amplitúdók. A szerkezeti amplitúdókat a mért intenzitásokból kapjuk, meghatározott korrekciók után. Az elektronsűrűség eloszlása alatt a kristály egyes pontjaiban az egységnyi térfogatban lévő elektronok számát értjük. Azon a helyen, ahol a legnagyobb az elektronsűrűség, ott van a legnehezebb atom, mivel az tartalmazza maga körül a legtöbb elektront. Tehát az elektronsűrűség-eloszlás maximumai határozzák meg az atomok helyeit a kristály elemi cellájában.

Az elektronsűrűség-eloszlás kiszámolásához a szerkezeti amplitúdók fázisainak az ismerete is szükséges, amit viszont kísérleti úton, azaz mérésekkel nem határozhatunk meg. Ez képezi a szerkezetkutatás fázisproblémáját. És miután a kutatók felismerték, hogy a rácssíkokról visszaverődő sugárnyaláb-intenzitásokból számított szerkezeti amplitúdók között bizonyos valószínűségi fázisösszefüggések léteznek, számítógépes programokat dolgoztak ki a fázisok közelítő meghatározására.

Mivel az elemi cellában a pontok száma végtelen, hogy a probléma megoldható legyen, a periódusokat egyenlő szakaszokra osztjuk és lépésenként számoljuk ki az elektronsűrűség értékét. Ha pl. a periódusokat 50 egyenlő részre osztjuk, akkor a háromhajlású kristályrendszerben, amelynek nincs szimmetriaközpontja, $50 \times 50 \times 50$, azaz 125 000 pontban kell kiszámítani az elektronsűrűség értékét háromdimenziós Fourier-sor segítségével. Mivel a sor koefficienseinek a száma ezres nagyságrendű, egy ilyen elszámoláshoz egy emberélet sem volna elegendő, ha azt kézi számolással, azaz elektromechanikus számítógéppel szeretnénk elvégezni. A probléma csakis elektronikus számítógéppel oldható meg.

Miután a Fourier-sor segítségével számolt elektronsűrűség-eloszlásból meghatároztuk az atomok helyeit (koordinátáit) az elemi cellában, következik a kristály szerkezetének a „finomítása“, amely a legkisebb négyzet matematikai módszer segítségével történik. E módszer lényege az, hogy olyan koordinátákat keres az atomoknak, amelyekkel a mért és számított szerkezeti amplitúdók különbségeinek négyzetes összege a legkisebb értéket mutatja, azaz $\sum ||F_o| - |F_c||^2 = \min$. E képletben $|F_o|$ a rácssíkról visszaverődött sugárnyaláb-intenzitásból nyert szerkezeti amplitúdó abszolút értéke, $|F_c|$ az atomok koordinátaival számított szerkezeti amplitúdó abszolút értéke és Σ a különbségek négyzeteinek az összegét jelenti. Az F_c kiszámításához az atomok koordinátáin kívül ismernünk kell az atomok szórástényezőit is, azaz, hogy hogyan szóródnak a röntgensugarak az egyes atomfajtákon. Ezt a különböző atomfajtákra az elméleti fizikusok számították ki a szórási szög függvényében. Mivel ezeket a szórástényezőket a nyugalomban lévő atomokra számíthatták ki, a kristályban viszont az atomok rezgő mozgást végeznek egyensúlyi helyzetük körül, az F_c számításánál ezt is figyelembe kell venni.

A szerkezet „finomítása“ után az ún. megbízhatósági tényezőt számoljuk ki, amelyet úgy kapunk, ha a mért és számított szerkezeti amplitúdók különbségeinek az abszolút összegét elosztjuk a mért szerkezeti amplitúdók összegével. Ez a mennyiség az egyik fokmérője annak, hogy milyen pontosan oldottuk meg a kristály szerkezetét és értéke a diffraktométerrel mért intenzitások esetében 0,05 körül mozog.

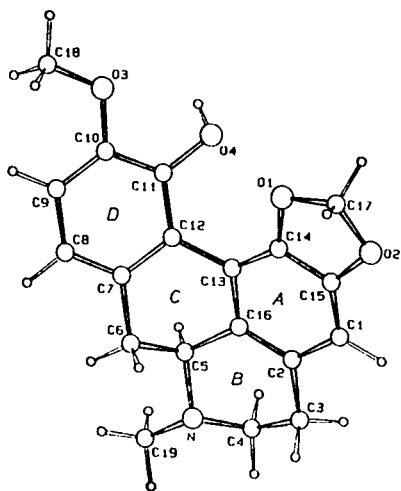
Végezetül, ha meghatároztuk az atomok helyeit az elemi cellában, kiszámolhatjuk a kötéstávolságokat, kötésszögeket, valamint a kristály szerkezetére jellemző többi paramétert és elkészíthetjük a dolgot, amelyet valamely nemzetközi tudományos folyóiratnak küldünk el közlés céljából.

A leírtak szemleltetésére például szolgáljanak a legújabb kutatási eredményeim. Az odvas keltikéből (*Corydalis cava*) izoláltuk a bulbokapnin nevezetű vegyületet, amelynek a gyógyászatban több alkalmazása van. Használják a Parkinson-kór valamint a neurovegetatív betegségek kezelésénél.

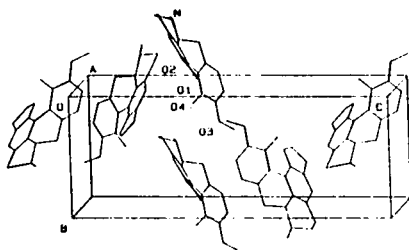
A vegyület összetétele $C_{19}H_{19}NO_4$ és rombos rendszerben kristályosodik a következő periódusokkal: $a=8,293/5$, $b=8,462/5$ és $c=22,80/1$ Å. Az elemi cella négy molekulát tartalmaz. A reflexiók indexelésével megállapítottuk, hogy a $h00$, $0k0$ és $00l$ típusú reflexiók csak akkor jelentkeznek ha $h=2n$, $k=2n$ és $l=2n$ (n egész számot jelent), ami három egymásra merőleges másodfokú csúszótengely jelenlétét bizonyítja a kristályban. A szerkezet 1523, kísérletileg észlelt szerkezeti amplitúdóval történő „finomítása“ $R=0,063$ megbízhatósági tényezőhöz vezetett. A molekula alakja az 1. ábrán látható, amelyen a kis körök a hidrogéneket ábrázolják. A 2. ábra a molekuláknak az elhelyezkedését mutatja az elemi cellában (a hidrogénatomok itt nincsenek feltüntetve).

Az A és D tagtagú gyűrűk aromásak, ami azt jelenti, hogy a gyűrű szénatomjai egy síkban fekszenek. A szén-szén kötéstávolságok $1,356/7$ és

1,420/6/ Å között váltakoznak. A szén–szén–szén kötésszögek 115,9/4/ és 122,4/5/° közötti tartományban jelentkeznek. A aromás gyűrű síkbéli jellegét bizonyítja, hogy az egyes atomoknak a síktól való legnagyobb eltérése mindössze 0,057/4/ Å. A két aromás gyűrű síkja 34,4/2/°-ot zár be egymással.



1. ábra



2. ábra

Az öttagú gyűrű két fajta szén–oxigén egyes kötést tartalmaz. A rövidebb kötések (1,373/7/ és 1,377/6/ Å) az aromás gyűrű szénatomjai (C14, C15) alkotják, míg a hosszabb kötések (1,412/9/ és 1,413/8/ Å) a C17-es atom alkotja.

A B és C gyűrűk atomjai nem fekszenek egy síkban és alakjukat a konformációs analízisban használt „főlszék” és „csavart kád” elnevezésekkel jellemezzük. Annak érdekében, hogy a O1 és O4 jelzésű oxigénatomok között a kölcsönhatás a lehető legkisebb legyen (mivel nem alkotnak kémiai kötést), a C12, C13 és C14 jelzésű szénatomok gyűrűn kívüli szögei lényegesen nagyobbak 120°-nál.

A O3 és O4 oxigénatomok között, közelségük ellenére (2,684/6/ Å), nem alakult ki molekulán belüli hidrogénhíd-kötés, mivel az O4–H...O3 szög túl kicsi (111°). Ellenben a O4 jelzésű oxigénhez kapcsolódó hidrogén a B-tengely mentén egy periódussal eltolt molekula nitrogénjével alkot hidrogénhíd-kötést, mely a 2. ábrán pontozott vonallal van feltüntetve.

Megjegyzés: A bulbokapnin izolálását az odvas keltikéből Kanyó István aspiráns, a számítógépes számításokat pedig Mészáros Csaba tanársegéd végezte. A reflexiók intenzitását a Berni Egyetemen dr. Peter Engel docens mérte, és számolta ki belőlük a szerkezeti amplitúdókat. A kutatási eredmények bővebb terjedelemben az Acta Crystallographica c. nemzetközi folyóiratban kerülnek publikálásra az említett társszerzők feltüntetésével.