

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دعای مطالعه

اَللّٰهُمَّ اَخْرِجْنِيْ مِنْ ظُلُمَاتِ الْوَهْمِ وَاكْرِمْ نِيْ بِنُوْرِ الْفَهْمِ
اَللّٰهُمَّ افْتَحْ عَلَيْنَا اَبْوَابَ رَحْمَتِكَ وَاَنْشُرْ عَلَيْنَا خَزَائِنَ عُلُوْمِكَ
بِرَحْمَتِكَ يَا اَرْحَمَ الرَّاحِمِيْنَ

پروردگارا، خارج کن مرا از تاریکی های فکر و گرامی بدار به نور فهم
پروردگارا، بکشای بر مادرهای رحمت را و بکستران کنج های دانشت را به امید رحمت
تو ای مهربان ترین مهربانان

ببایید به حقوق دیگران احترام بگذاریم

دوست عزیز، این کتاب حاصل دسترنج چندین ساله ی مؤلف، مترجم و ناشر آن است. تکثیر و فروش آن به هر شکلی بدون اجازه از پدیدآورنده کاری غیراخلاقی، غیرقانونی، غیرشرعی و کسب درآمد از دسترنج دیگران است، نتیجه ی این عمل نادرست، موجب رواج بی اعتمادی در جامعه و بروز پی آمدهای ناگوار در زندگی و محیط ناسالم برای خود و فرزندانمان می گردد.

طلیف سنجی برای علوم زیستی

ویژه رشته‌های:

زیست‌شناسی، فیزیک پزشکی، مهندسی پزشکی، نانوفناوری پزشکی، مهندسی بافت،
فناوری تصویربرداری پزشکی، نانو تکنولوژی پزشکی

مترجمین:

دکتر مریم آذریان

(دکتری تخصصی Ph.D نانوتکنولوژی پزشکی)

دکتر لیلا بدیعی‌فر

(دکتری تخصصی Ph.D سلولی - مولکولی)

دکتر الهام شفیعی

(دکتری تخصصی Ph.D اپیدمیولوژی)

ویراستار:

دکتر لیلا بدیعی‌فر

ایستادن
IQ3

میانبر

IQ3

پرس

کتاب‌جامع

سرشناسنامه	: همس، گوردون جی، ۱۹۳۴-م.
عنوان و نام پدیدآور	: Hammes, Gordon G.
مشخصات نشر	: طیف‌سنجی برای علوم زیستی: ویژه رشته‌های: زیست‌شناسی، فیزیک پزشکی، مهندسی پزشکی، نانوفناوری پزشکی ...؛ مترجمین مریم آذریان، لیلا بدیعی‌فر، الهام شفیعی؛ ویراستار لیلا بدیعی‌فر.
مشخصات ظاهری	: تهران: گروه تألیفی دکتر خلیلی، ۱۳۹۶.
شابک	: ۱۳۵ص. : مصور، جدول، نمودار.
وضعیت فهرست نویسی	: 978-600-422-259-4
یادداشت	: فیپا
موضوع	: Spectroscopy for the biological sciences, 2005: عنوان اصلی:
موضوع	: زیست مولکول‌ها - طیف‌ها
موضوع	: Biomolecules - Spectra
موضوع	: طیف‌سنجی
موضوع	: Spectrum analysis
شناسه افزوده	: آذریان، مریم، ۱۳۶۲-، مترجم
شناسه افزوده	: بدیعی‌فر، لیلا، ۱۳۶۲-، مترجم
شناسه افزوده	: شفیعی، الهام، ۱۳۵۹-، مترجم
رده‌بندی کنگره	: QP1۹/۵:۹هـ۸ ۱۳۹۶
رده‌بندی دیویی	: ۵۷۲
شماره کتابشناسی ملی	: ۴۸۱۷۲۲۵

نام کتاب: طیف‌سنجی برای علوم زیستی

مترجمین: مریم آذریان - لیلا بدیعی‌فر - الهام شفیعی

ویراستار: لیلا بدیعی‌فر

ناشر: گروه تألیفی دکتر خلیلی

نوبت و سال چاپ: اول. ۱۳۹۶

شمارگان: ۱۰۰۰

چاپ: کیمیای قلم - صحافی: فردوس

مدیر تولید: اقبال شرقی

مدیر فنی و هنری: مریم آرده

بهاء: ۱۶۰۰۰ تومان

Website: www.DKG.ir

Telegram: [me/drkhaliligroup](https://t.me/drkhaliligroup)

آموزشگاه دکتر خلیلی (دفتر مرکزی): ۰۲۱-۶۶۵۶۸۶۲۱

فروشگاه: تهران - خیابان انقلاب - روبه‌روی درب اصلی دانشگاه تهران - پاساژ فروزنده - طبقه همکف - پلاک ۳۳۱

تلفن: ۰۲۱-۶۶۴۸۹۳۷۵ - ۰۲۱-۶۶۴۸۹۳۴۹

مرکز پخش: ضلع جنوب غربی میدان انقلاب - جنب سینما پارس - مجتمع تجاری پارس - طبقه اول

مرکز فروش: ۰۲۱-۶۶۵۶۹۲۱۶

مدیر فروش: ۰۹۱۲-۵۵۰۸۵۸۹

طلیحه سخن مؤلف:

هدف آن است که این کتاب همراهی باشد برای کتاب ترمودینامیک و کینتیک برای علوم زیستی که در سال ۲۰۰۰ به چاپ رسیده است. این دو کتاب بر اساس دوره‌ای آموزشی هستند که برای دانشجویان سال اول کارشناسی ارشد علوم زیستی در دانشگاه Duke ارائه شده است. این دانشجویان معمولاً پیش زمینه خوبی در ریاضیات ندارند و دوره شیمی فیزیک را نگذرانده‌اند. هدف هر دو جلد کتاب معرفی مفاهیمی از شیمی فیزیک است که مورد توجه ویژه زیست‌شناسانی با حداقل دانش ریاضی است. بنده اعتقاد دارم که احساس راحتی تمامی دانشجویان علوم زیستی با تعبیر کمی پدیده‌هایی که در حال مطالعه می‌باشند، امری بسیار ضروری است. در واقع، ضرورت توانایی استفاده از مفاهیم کمی با پیشرفت‌هایی که اخیراً به‌عنوان مثال، در رشته‌های پروتئومیک و ژنومیک صورت گرفته حتی اهمیت بیش‌تری یافته است. این دو جلد می‌توانند به‌عنوان مقدمه‌ای بر شیمی فیزیک در طول یک نیم‌ساله در مقاطع سال اول دوره کارشناسی ارشد و سال دوم دوره کارشناسی استفاده شوند. شبیه به جلد اول، برخی از مسائلی مطرح می‌شوند که برای رسیدن به درک کاملی از موضوع اصلی ضروری می‌باشند.

بنده با ارائه تعریفی از طیف‌سنجی تا حدودی اجازه گنجاندن فصولی در رابطه با کریستالوگرافی با اشعه X و طیف‌سنجی جرمی را به‌دست آورده‌ام. این به دلیل اهمیت چنین ابزارهایی برای درک پدیده‌های زیستی است. هدف ارائه پیش‌زمینه نسبتاً کاملی از جنبه‌های فیزیکوشیمیایی زیست‌شناسی به دانشجویان است، گرچه بدیهی است که چنین پوششی به کاملی و دقیقی یک دوره مرسوم دو نیم‌ساله در شیمی فیزیک نیست. چنین رویکردی، نسبت به شیمی فیزیک مرسوم مفهومی‌تر است و نمونه‌های زیادی از کاربردها در زیست‌شناسی معرفی می‌شوند.

من به همکارانم در Duke به‌دلیل همکاری‌شان در بررسی بخش‌هایی از متن و تهیه مواردی افتخار می‌کنم. از پروفسورها Terrence Oas, Leonard Spicer, Lorena Beese, David Richardson, Michael Fitzgerald تشکر ویژه دارم. مجدداً از همسر، Judy، که مرا در این راه تشویق، همیاری و تحمل کرده است، تشکر می‌نمایم. از نظرات و پیشنهادات خوانندگان استقبال می‌کنم.

Gordon G. Hammes

طلیعه سخن مترجم:

با توجه به پیشرفت بسیار سریع تکنولوژی و تکامل روزافزون ساختار دستگاه‌های طیف‌سنجی، شناسایی ترکیبات آلی با استفاده از داده‌های طیف‌سنجی بخش مهمی از علم بیوفیزیک را به خود اختصاص داده است. امروزه طیف‌سنجی وسیله‌ای موثر در تعیین ساختار مولکول‌ها می‌باشد. برای کسب توانایی در استفاده از داده‌های طیفی، به انواع روش‌های طیف‌سنجی و نحوه کار با این ابزارها شرح داده شده است.

نویسندگان با هدف تهیه یک مرجع جامع و یکپارچه در زمینه اصول طیف‌سنجی و انواع روش‌های شناسایی ماکرومولکول‌ها اقدام به ترجمه‌ی این کتاب کرده‌اند.

به لحاظ ساختاری، کتاب مشتمل بر ۶ فصل است که هر فصل موضوع، هدف و روش‌های مختلف شناسایی ماکرومولکول‌ها را بررسی می‌کند. فصول این کتاب به ترتیب به اصول طیف‌سنجی (فصل اول)، کریستالوگرافی اشعه X (فصل دوم)، طیف‌های الکترونی (فصل سوم)، دورنگ‌نمایی دورانی، پاشندگی چرخش نوری و پلاریزاسیون فلورسانسی (فصل چهارم)، ارتعاشات در ماکرومولکول‌ها (فصل پنجم)، اصول رزونانس مغناطیسی هسته و رزونانس اسپین الکترون (فصل ششم)، کاربردهای طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی در زیست‌شناسی پرداخته است.

در گردآوری این مجموعه سعی مترجمین بر آن بوده است که علاوه بر مروری مختصر بر مبانی علمی روش‌های ارزیابی، آماده‌سازی نمونه‌ها و نحوه‌ی کار با ابزارها نیز شرح داده شود. جهت درک بهتر مطالب و همچنین کاربردی‌تر بودن مباحث، سوالاتی نیز در آخر هر بخش ذکر شده است.

امید آن است که مترجمان توانسته باشند از یکسو ترجمه‌ای ارائه دهند که مطالب مورد نظر را به گونه‌ای مطلوب و بدون برهم زدن سبک نگارش به خواننده منتقل کنند و از سوی دیگر با ارائه این مجموعه توانسته باشند خدمتی هرچند ناچیز به علاقه‌مندان و دوستداران زیست‌شناسی، دانشجویان، اساتید و صاحب‌نظران گرامی عرضه کنند. البته هرگونه نقصی در ترجمه متوجه مترجمان است و به همین جهت مترجمان از اظهارنظرها، انتقادات، پیشنهادهای صاحب‌نظران و خوانندگان گرامی با امتنان استقبال می‌کنند و اطمینان می‌دهند که ان اظهار نظرها و انتقادات را در چاپ‌های بعدی مورد توجه قرار دهند.

در خاتمه از مسئولان انتشارات گروه تألیفی دکتر خلیلی به‌خصوص جناب آقای دکتر احمد خلیلی که در تهیه کتاب حاضر تلاشی وافر به خرج داده‌اند و حمایت‌هایشان همیشه شامل حال این مجموعه بوده است و همچنین از سرکار خانم آرده که زحمت صفحه‌بندی و طراحی این مجموعه را به عهده داشته‌اند، سپاسگزاریم.

ایمیل:

azarian.maryam@gmail.com

با تشکر

گروه مترجمین

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: اصول طیف‌سنجی	۹
فصل دوم: کریستالوگرافی اشعه X	۱۹
فصل سوم: طیف‌های الکترونی	۳۳
فصل چهارم: دو رنگ‌نمایی دورانی، پاشندگی چرخش نوری و پلاریزاسیون فلورسانسی	۵۴
فصل پنجم: ارتعاشات در ماکرومولکول‌ها	۷۴
فصل ششم: اصول رزونانس مغناطیسی هسته و رزونانس اسپین الکترون	۸۵
فصل هفتم: کاربردهای طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی در زیست‌شناسی	۱۰۵
فصل هشتم: اسپکترومتری جرمی	۱۱۶
اطلس رنگی	۱۳۰

اصول طیف‌سنجی

مقدمه

طیف‌سنجی ابزار بسیار کارآمدی در مطالعه‌ی سیستم‌های زیستی است. این تکنیک غالباً روش مناسبی را برای تجزیه و تحلیل جزء به جزء ترکیب‌های مختلفی نظیر پروتئین‌ها، اسیدهای نوکلئیک و متابولیت‌ها در هر سیستم زیستی را فراهم می‌سازد. همچنین با این روش می‌توان به اطلاعات دقیقی درباره‌ی ساختار و مکانیسم عمل مولکول‌ها دست یافت. به منظور بهره‌مندی هر چه بیش‌تر از مزایای این ابزار و استفاده‌ی مناسب‌تر از آن، شناخت و درک اساسی طیف‌سنجی ضروری می‌باشد. این شناخت شامل آگاهی از اصول طیف‌سنجی و همچنین چگونگی استفاده از آن در حال حاضر می‌باشد. شناخت دقیق این امر مستلزم آشنا بودن با مفاهیم متعددی است، با این همه، می‌توان مفاهیم مهم و کاربرد آن‌ها را بدون نیاز به ریاضیات پیشرفته و دیگر نظریات مرتبط درک و کسب نمود. ما برای دستیابی به این مقصود بر ایده‌های فیزیکی مرتبط با پدیده طیفی تأکید نموده و از برخی مفاهیم و دست آوردهای تئوری مولکولی در این زمینه استفاده خواهیم کرد.

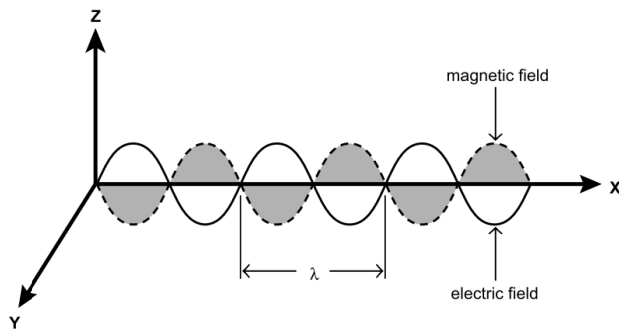
به بیان بسیار ساده، طیف‌سنجی مطالعه‌ی اثر متقابل تابش با ماده است. تابش با انرژی تابشی خود یعنی E ، که با فرکانس ν و یا طول موج λ در ارتباط است، توسط معادله معروف پلانک مشخص می‌شود:

$$E = h\nu = hc / \lambda \quad (1-1)$$

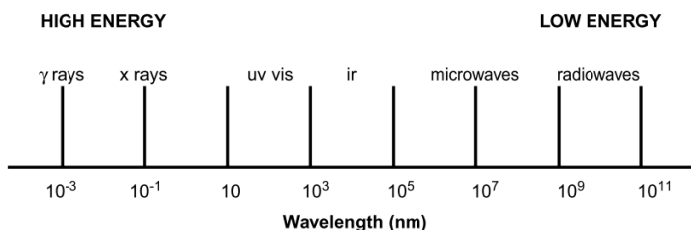
در این معادله، c سرعت نور ($2/998 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ یا $2/998 \times 10^8 \text{ m/s}$) و h ثابت پلانک ($6/625 \times 10^{-27} \text{ erg-s}$ یا $6/625 \times 10^{-34} \text{ J-s}$) است. توجه داشته باشید که $h\nu = c$ می‌باشد.

تابش می‌تواند یک موج سینوسی الکترومغناطیسی باشد که از دو جزء الکتریکی و مغناطیسی تشکیل شده است (شکل ۱-۱). همانطور که در این شکل می‌بینید، مؤلفه‌ی الکتریکی موج عمود بر مؤلفه‌ی مغناطیسی آن است. این امر در رابطه‌ی بین موج سینوسی و طول موج نور نیز نشان داده شده است. طول موجی از تابش که برای طیف‌سنجی قابل استفاده است، گستره‌ای از پرتوهای x (x-rays)، $10^2 \sim 10^3 \text{ nm}$ تا ماکروویو (microwaves)، $10^6 \sim 10^9 \text{ nm}$ ، را در برمی‌گیرد. در زیست‌شناسی، مناسب‌ترین تابش برای طیف‌سنجی در ناحیه‌ی فرابنفش و مرئی طیف قرار می‌گیرد. طیف‌های مناسب همراه با نام‌های متداول نواحی مختلف آن در شکل ۱-۲ آمده است. اگر تابش حاصل دو موج الکتریکی و مغناطیسی در نظر گرفته شود، بنابراین، برهمکنش‌های آن با ماده را می‌توان پدیده‌ای الکترومغناطیسی دانست، چرا که ماده متشکل از بارهای مثبت و منفی

است. ما به جزئیات این برهمکنش که در حوزه مکانیک کوانتومی قرار می‌گیرد نخواهیم پرداخت. با این حال، دانستن برخی از مفاهیم اولیه‌ی مکانیک کوانتومی برای درک طیف‌سنجی ضروری است.



شکل ۱-۱. نمایش شماتیک یک موج سینوسی الکترومغناطیسی. میدان الکتریکی در سطح XZ و میدان مغناطیسی در سطح XY است. میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی همواره بر یکدیگر عمودند. طول موج، λ ، فاصله‌ای است که موج برای کامل کردن دوره خود بدان نیاز دارد.



شکل ۱-۲. نمایش شماتیک طول موج‌های مربوط به تابش الکترومغناطیس. این طول موج‌ها، بر حسب نانومتر، ترتیبی از ۱۴ طول موج مختلف می‌باشند (از 10^{-3} nm تا 10^{11} nm). اسامی رایج نواحی مختلف نیز به طور تقریبی نشان داده شده‌اند. (uv فرابنفش، vis مرئی و ir مادون قرمز است).

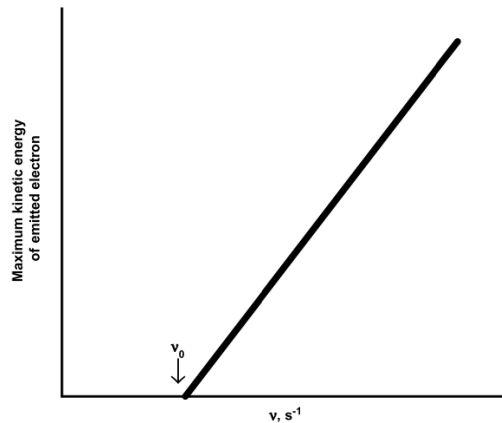
مکانیک کوانتومی

در اوایل قرن بیستم، به علت ناتوانی مکانیک نیوتونی در توضیح نتایج تجربی، مکانیک کوانتومی پا به عرصه نهاد. برای مثال، فلزات معینی (مثل Na)، هنگام جذب نور از خود الکترون ساطع می‌کنند. این اثر فوتوالکتریک دارای چندین ویژگی غیرکلاسیک است. اول آن‌که، برای نوری با فرکانس معین، انرژی جنبشی الکترون‌های آزاد شده مستقل از شدت نور است. تعداد الکترون‌های تولید شده متناسب با شدت نور است، اما همگی الکترون‌ها دارای انرژی جنبشی یکسان هستند. دوم آن‌که، انرژی جنبشی فوتوالکترتون تا رسیدن به یک انرژی آستانه صفر است و پس از آن انرژی جنبشی متناسب با فرکانس می‌شود. این رفتار به صورت نمودار در شکل ۱-۳، که در آن انرژی جنبشی الکترون‌ها به عنوان تابعی از فرکانس تابش است، آمده است.

توضیح این پدیده‌ها توسط انیشتین (Einstein) ارائه شد که او نیز پیرو نظریه‌ی پلانک معتقد بود که انرژی تنها در مقادیر گسسته‌ی انرژی، $h\nu$ ، جذب می‌شود. هر فوتون با انرژی $h\nu$ توانایی بیرون انداختن یک الکترون را دارد، اما برای این کار نیازمند یک حداقل انرژی است. بنابراین،

$$E_{\text{انرژی جنبشی}} = h\nu - h\nu_0$$

(۱-۲)



شکل ۱-۳. نمودار اثر فوتوالکتریک. ماکزیمم انرژی جنبشی الکترون آزاد شده از سطح فلزی در هنگام تابانده شدن نوری با فرکانس ν . فرکانسی که در آن هیچ الکترونی ساطع نمی‌شود. تابع کار، $h\nu_0$ و شیب خط ثابت پلانک است (معادله ۱-۲).

$h\nu_0$ مشخصه‌ای تابع کار فلز است. بر اساس این معادله تغییر شدت نور تنها بر تعداد فوتوالکترن‌ها اثر می‌گذارد و بر انرژی جنبشی تأثیری ندارد. علاوه بر این، شیب نمودار تجربی h در شکل ۱-۳ آمده است. توضیح ارائه شده از فوتوالکتریک نشان می‌دهد که نور ماهیت ذره‌ای داشته و شامل فوتون‌های مجزایی است که با فرکانس خاصی مشخص می‌شوند. چگونه می‌توان تعریف معروف موجی نور، که به طور خلاصه در بالا مورد بحث قرار گرفته است را با این توضیح تطبیق داد؟ پاسخ این است که هر دو توصیف صحیح هستند، نور می‌تواند به شکل فوتون‌های مجزا و یا یک موج پیوسته باشد. این دوگانگی در موجی و یا ذره‌ای بودن نور بخش عمده‌ای از مکانیک کوانتومی را تشکیل می‌دهد. هر دو توصیف درست هستند، اما احتمال می‌رود که یکی از آن‌ها یک وضعیت تجربی معین را، به طور ساده‌تری توضیح دهد. در این مورد، دوبروی (de Broglie) معتقد بود که این دوگانگی در مورد ماده نیز قابل اطلاق است، به طوری که ماده را می‌توان به عنوان ذرات یا امواج توصیف کرد. در مورد نور، انرژی برابر با اندازه حرکت (momentum)، p ، ضرب در سرعت نور است و براساس فرضیه‌ی انیشتین نیز (Einstein's postulate) برابر با $h\nu$ است.

$$E = h\nu = pc \quad (1-3)$$

علاوه بر این، از آن‌جا که $c = v\lambda$ بنابراین $p = h/\lambda$ خواهد بود. برای اجسام ماکروسکوپی، $p = mv$ ، که در آن v و m به ترتیب شدت و جرم می‌باشند. در این صورت، $h/(mv) - \lambda$ ، با همان طول موج دوبروی است. این روابط اساسی در مورد ماده با چندین آزمایش، مانند پراش الکترون‌ها توسط کریستال‌ها، بررسی و تأیید شده‌اند. اصل دوبروی (The postulate of de Broglie) در سال ۱۹۲۲ توسط هایزنبرگ (Heisenberg) برای استنتاج یک نتیجه‌ی مهم از مکانیک کوانتومی با نام اصل عدم قطعیت (The uncertainty principle) بکار گرفته شد:

$$\Delta p \Delta x \geq h/(2\pi) \quad (1-4)$$

در این معادله، Δp عدم قطعیت در اندازه حرکت (momentum) و Δx عدم قطعیت در مکان را نشان می‌دهد. اصل عدم قطعیت به این معنی است که تعیین مقدار دقیق اندازه حرکت، p و مکان، x ، ممکن نیست. دانستن یکی از این متغیرها با دقت بیش‌تر موجب دانستن کم دقت‌تر از متغیر دیگر می‌شود. این اصل هیچ پیامد عملی و کاربردی برای سیستم‌های ماکروسکوپی ندارد اما برای بررسی سیستم‌ها در سطح اتمی بسیار تعیین‌کننده است. برای مثال اگر توپی با وزن ۱۰۰ گرم با سرعت ۱۰۰ مایل در ساعت حرکت کند (مانند یک سرویس تنیس خوب)، عدم قطعیت یک مایل در ساعت در آن سرعت

یک الکترون ($m = 9 \times 10^{-28} \text{g}$) دارای عدم قطعیت در سرعت $1 \times 10^8 \text{cm/sec}$ باشد، عدم قطعیت در مکان حدود $1 \text{\AA}$ است که فاصله بزرگی در ابعاد اتمی است. چنانچه بعداً خواهیم دید، مکانیک کوانتومی جایگزین مناسبی برای تعریف موقعیت یک الکترون است.

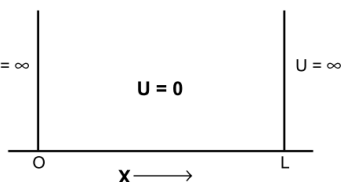
دومین جنبه‌ی مسئله برانگیز فیزیک تجربی در اواخر دهه ۱۸۰۰ و اوایل دهه ۱۹۰۰ در مطالعه‌ی طیف‌های اتمی ظاهر شد. بر خلاف پیش‌بینی‌های مکانیک کلاسیک، هنگامی که گازهای اتمی در دماهای بالا پرتو افشانی می‌کردند، خطوط مجزایی در فرکانس‌های خاص تشکیل می‌شدند. این امر تنها با فرض سطوح انرژی گسسته‌ی الکترون‌ها قابل درک است. این موضوع ابتدا توسط مدل اتمی معروف بور (Bohr) توضیح داده شد، اما این مدل دارای کاستی‌هایی بود، این مسئله تنها پس از ابداع مکانیک کوانتومی توسط شرودینگر (Schrödinger) و هایزنبرگ در اواخر دهه‌ی ۱۹۲۰ به طور کامل روشن شد. ما تنها روش شرودینگر، که تا حدودی کمتر از روش هایزنبرگ پیچیدگی دارد را بررسی خواهیم نمود.

شرودینگر معتقد بود که همه‌ی مواد را می‌توان به شکل یک موج توصیف کرده و به این ترتیب معادله‌ی دیفرانسیلی ارائه نمود که به‌وسیله آن امکان تعیین ویژگی‌های هر سیستمی وجود داشته باشد. این معادله‌ی دیفرانسیل اساساً شامل دو متغیر مهم انرژی جنبشی و انرژی پتانسیل می‌باشد. هر دوی این انرژی‌ها مفاهیم شناخته شده‌ای از فیزیک کلاسیک تا به حال هستند، اما به منظور بسط مکانیک کوانتومی دوباره تعریف شده‌اند. اگر معادله‌ی موجی برای سیستم‌های ویژه‌ای حل شود، می‌تواند نتایج بحث برانگیز قبلی را کاملاً توضیح دهد. انرژی کوانتیده می‌شود، بنابراین سطوح انرژی مجزایی به دست می‌آیند. علاوه بر این، یکی دیگر از پیامدهای مکانیک کوانتومی این است که مکان یک ذره هیچگاه ثابت و قابل تعیین نمی‌باشد. اما، احتمال یافتن یک ذره در یک محل مشخص قابل تعیین بوده و میانگین مکان ذره قابل محاسبه است. این نگاه احتمالاتی به ماده در تقابل با ماهیت قطعی مکانیک نیوتنی است که خود از نظر فلسفی قابل بحث و توجه است. در واقع، ظاهراً انیشتین هرگز این نگاه احتمالاتی به طبیعت را نپذیرفته است. علاوه بر مفاهیم فوق، مکانیک کوانتومی همچنین امکان محاسبات کمی برهمکنش تابش با ماده را فراهم می‌آورد. نتیجه، تبیین قوانینی است که در نهایت آن‌چه را که به طور تجربی مشاهده می‌شود را تعیین می‌کنند. ما از این قوانین بدون در نظر گرفتن جزئیات منشأ اصلی آن‌ها استفاده خواهیم کرد، اما مهم است که به خاطر داشته باشید که این قوانین در نتیجه محاسبات دقیق مکانیک کوانتومی به دست می‌آیند.

ذره در جعبه

به عنوان مثالی از یک پی آمد مکانیک کوانتومی ساده که منجر به کوانتیده شدن سطوح انرژی می‌شود، ذره‌ای به جرم m را در نظر می‌گیریم که در جعبه‌ای یک بعدی با طول L به جلو و عقب حرکت می‌کند. این مثال حقیقتاً می‌تواند چندین کاربرد عملی داشته باشد. حرکت ذره در جعبه مدل خوبی از حرکت الکترون‌های پای (π) است که در سرتاسر بخش وسیعی از یک مولکول مثل مولکول‌های زیستی نظیر کاروتنوئیدها (carotenoids)، هم‌ها (hemes) و کلروفیل (chlorophyll) غیرمستقر هستند. این جعبه‌ی معمولی نیست چرا که انرژی پتانسیل سیستم در داخل جعبه صفر است، در حالی که در خارج از آن انرژی پتانسیل بی‌نهایت است. این حالت در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. معادله‌ی شرودینگر در یک بعد به شکل زیر است:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi_n}{dx^2} + U = E_n \psi_n \quad (1-5)$$



شکل ۴-۱. مدل مکانیک کوانتومی برای یک ذره در جعبه‌ای یک بعدی با طول L . ذره با تنظیم انرژی پتانسیل برابر با صفر در داخل و انرژی پتانسیل بی‌نهایت در خارج از جعبه در آن محصور می‌شود.

Ψ_n تابع موج، x مختصات مکان، U انرژی پتانسیل و E_n انرژی مربوط به تابع موج Ψ_n است. از آن‌جا که دیوارهای پتانسیلی بی‌نهایت بلندند، حل این معادله خارج از جعبه آسان است، هیچ شانس برای این که ذره خارج از جعبه باشد وجود ندارد، بنابراین تابع موج باید صفر باشد. درون جعبه، $U=0$ است و معادله ۱-۵ به آسانی قابل حل است. راه حل مساله به قرار زیر است:

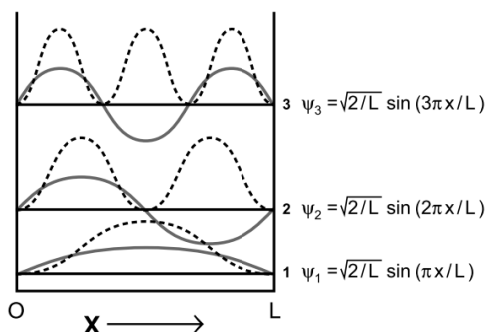
$$\psi_n = A \sin bx \quad (1-6)$$

در این معادله، A و b مقادیر ثابتی هستند. در کناره‌های جعبه، Ψ باید صفر باشد. این پدیده زمانی رخ می‌دهد که $\sin n\pi = 0$ باشد و n یک عدد صحیح است، بنابراین b بایستی برابر $n\pi/L$ باشد. به این ترتیب زمانی که $X = L$ و $X = 0$ باشد برای تمام مقادیر صحیح n ، مقدار $n\Psi$ برابر صفر خواهد شد. در صورتیکه برای مقادیر صحیح n ، $X = L$ و $X = 0$ باشد. برای تعیین A ، مفهوم دیگری از مکانیک کوانتومی را معرفی می‌کنیم که احتمال می‌دهد یافتن ذره در فاصله‌ی x و $x+dx$ برابر با $\Psi^2 dx$ است. از آن‌جا که ذره باید در جعبه باشد، احتمال یافتن ذره در جعبه یک است، به عبارتی؛

$$\int_0^L \psi_n^2 dx = \int_0^L A^2 \sin^2 (n\pi x / L) dx = 1 \quad (1-7)$$

حل این انتگرال به $A = \sqrt{2/L}$ منتج می‌شود. بنابراین نتیجه‌ی نهایی برای هر تابع موجی به شکل زیر است؛

$$\psi_n = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x / L) \quad (1-8)$$



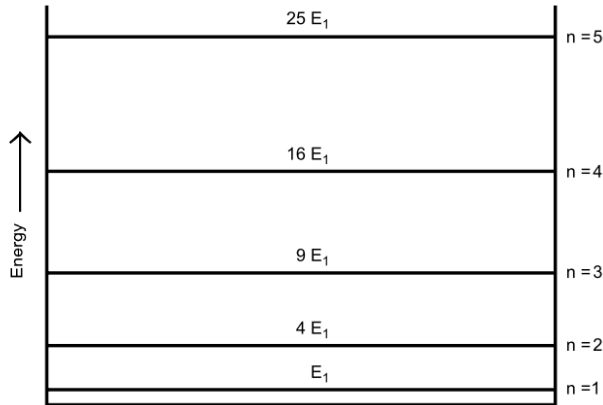
شکل ۱-۵. توابع موجی، ψ ، برای سه سطح اول انرژی ذره در یک جعبه (معادله ۱-۸). خطوط نقطه‌چین احتمال یافتن ذره در موقعیت معین x ، Ψ^2 ، را نشان می‌دهند.

بدیهی است که n نمی‌تواند صفر باشد، زیرا در این صورت پیش‌بینی خواهد شد که هیچ احتمالی برای یافتن ذره در جعبه وجود ندارد، اما n هر عدد صحیحی می‌تواند باشد. توابع موجی برای مقادیر کوچک n در شکل ۱-۵ نشان داده شده‌اند. اساساً Ψ_n یک موج سینوسی است و چنان‌چه n افزایش یابد طول موج کاهش می‌یابد (مباحث پیشرفته‌تر مکانیک کوانتومی در بحث معادله‌ی موج و توابع موج از نمادگذاری‌های مربوط به اعداد مختلط استفاده می‌کنند، که فراتر از اهداف این کتاب است). برای تعیین انرژی ذره، به ناچار بایستی از معادله ۱-۸ به معادله ۱-۵ بازگشته و آن را برای E_n حل کنیم. نتیجه به شکل زیر خواهد بود؛

$$E_n = (h^2 n^2) / (8mL^2) \quad (1-9)$$

بنابراین می‌بینیم که انرژی کوانتیده است و همانطور که در شکل ۱-۶ مشاهده می‌شود انرژی با یک سری سطوح انرژی مشخص می‌شود. در هر سطح انرژی، E_n مربوط به یک تابع موج ویژه Ψ_n است. توجه داشته باشید که فواصل سطوح انرژی برای ذره‌ی بسیار سبکی مانند الکترون بسیار از هم دور، اما برای یک ذره‌ی ماکروسکوپی بسیار نزدیک خواهند بود. به طور مشابه، هر چه جعبه کوچکتر باشد، فواصل سطوح انرژی بیش‌تر خواهد بود. مثلاً در مورد یک توپ تنیس در حال برخورد با زمین تنیس،

توپ به اندازه‌ی کافی سنگین بوده و زمین تنیس (جعبه) نیز به حد کافی بزرگ می‌باشد که سطوح انرژی بتوانند با پیوستگی مداوم خود امکان اجرای کلیه مقاصد عملی را فراهم سازند. در این مورد گناه عدم قطعیت در اندازه حرکت و مکان توپ را نمی‌توان بر دوش مکانیک کوانتومی گذاشت! ذره در جعبه نشان می‌دهد که چگونه مکانیک کوانتومی می‌تواند برای محاسبه‌ی خواص سیستم به کار رود و چگونه کوانتیده شدن سطوح انرژی انجام می‌شود. همین محاسبه را می‌توان به سادگی در مورد یک جعبه‌ی سه بعدی انجام داد. در این مورد، حالت‌های انرژی عبارت از مجموع سه ارزش آمده در معادله‌ی ۹-۱ می‌باشند، این در حالی است که هر یک از این سه ارزش دارای عدد کوانتومی متفاوتی هستند.



شکل ۱-۶. سطوح انرژی برای ذره در جعبه (معادله‌ی ۹-۱). سطوح انرژی $n^2 E_1$ هستند که در آن E_1 انرژی در حالتی است که $n=1$ باشد.

براساس اصل عدم قطعیت هایزنبرگ، توصیف مکانیک کوانتومی ماده، مکان دقیق ذره را مشخص نمی‌کند. با این حال، احتمال یافتن ذره در بخش معینی از جعبه قابل محاسبه است. برای مثال، احتمال یافتن ذره در وسط جعبه، یعنی بین $L/4$ و $3L/4$ برای پایین‌ترین حالت انرژی به صورت زیر است؛

$$\int_{L/4}^{3L/4} \psi^2 dx = \left(2/L\right) \int_{L/4}^{3L/4} \sin^2(\pi x / L) dx$$

با حل این انتگرال احتمال 82% به دست می‌آید. احتمال یافتن ذره در قسمت وسط جعبه مستقل از L یعنی اندازه‌ی جعبه است اما بستگی به عدد کوانتومی n دارد. در مورد دومین سطح انرژی، $n=2$ ، احتمال 50% است. احتمال یافتن ذره در موقعیت x جعبه در شکل ۵-۱ با خطوط نقطه‌چین برای سه سطح اول انرژی نشان داده شده است.

یکی از نتایج مهم مکانیک کوانتومی این است که نه تنها مولکول‌ها در سطوح انرژی گسسته‌ی متفاوتی وجود دارند، بلکه برهمکنش تابش با مولکول‌ها سبب جابه‌جایی‌هایی بین این سطوح انرژی می‌شود. چنان‌چه مولکولی انرژی یا تابش را جذب کند، می‌تواند به سطح انرژی بالاتری منتقل شود، در حالی که اگر یک مولکول انرژی از دست بدهد، می‌تواند پرتوایی نماید. در هر دو مورد تغییر انرژی وابسته به تابشی است که با تغییری جزئی در معادله‌ی ۱-۱ جذب یا نشر می‌شود، یعنی تغییر در حالت انرژی مولکول، ΔE ، به صورت زیر است؛

$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda \quad (1-10)$$

تغییر انرژی، ΔE ، تفاوت انرژی بین سطوح انرژی مشخص مولکول مثلاً $E_2 - E_1$ است، که در آن ۱ و ۲ نشان‌دهنده‌ی سطوح مختلف انرژی می‌باشند. توجه به این نکته مهم است که به دلیل کوانتیده بودن انرژی، نور نشر یا جذب شده همیشه دارای یک

فرکانس واحد مشخص است. معادله‌ی ۱-۱ می‌تواند در مورد ذره در جعبه‌ای به کار برده شود که از سطح انرژی $n+1$ به سطح انرژی n سقوط می‌کند؛

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[(n+1)^2 - n^2 \right] = \frac{h^2}{8mL^2} (2n+1) = hc / \lambda \quad (1-11)$$

اگر فرض شود ذره، یک الکترون در حال حرکت در مولکولی به طول $20 \text{ \AA}$ و $n=10$ باشد، پس $600 \text{ nm} \sim \lambda$ خواهد بود. این طول موج در ناحیه‌ی مرئی است و برای الکترون‌های π که در مولکولها بسیار غیرمستقر هستند قابل مشاهده است. در عمل، سطوح انرژی گاهی چنان نزدیکند که فرکانس‌های نور نشر شده به نظر زنجیره‌ی پیوسته‌ای از فرکانس‌ها را ایجاد می‌کنند. این یکی از نواقص روش تجربی است - در واقعیت فرکانس‌های نشر شده ماهیت گسسته دارند. ذره در جعبه کاربرد نسبتاً ساده‌ای از مکانیک کوانتومی است، اما موید چندین نکته‌ی مهم است که در محاسبات پیچیده‌تر سیستم‌های مولکولی قابل مشاهده است. اول این که سیستم‌ها می‌توانند توسط یک تابع موج توصیف شوند. دوم، این که تابع موج امکان تعیین احتمال مشخصه‌های مهم سیستم مانند مکان را فراهم می‌سازد. در نهایت این که، انرژی سیستم قابل محاسبه بوده و به شکل کوانتیده شده در می‌آید. علاوه بر این، انرژی می‌تواند تنها در بسته‌های کوانتیده، که با فرکانس‌های ویژه‌ای مشخص می‌شوند، جذب یا نشر شود. همچنین محاسبات مکانیکی به ما می‌گویند چه شرایطی برای جذب یا نشر انرژی توسط یک مولکول ضروری است. این محاسبات به ما می‌گویند آیا تابش، نشر یا جذب خواهد شد و یا این که چه بسته‌های کوانتیده شده‌ای از انرژی وجود دارند. ما تنها از نتایج این محاسبات استفاده خواهیم کرد و غیر از مفاهیم، به جزئیات برهمکنش‌های بین نور و مولکول‌ها نخواهیم پرداخت.

خواص امواج

آشنایی با چندین جنبه دیگر امواج نوری به منظور درک بهتر برخی روش‌های تجربی، که بعداً مورد بحث قرار خواهند گرفت، خالی از فایده نخواهد بود. تا این جا ملاحظه کردیم که نور یک موج الکترومغناطیس متناوب است که می‌تواند برای مثال توسط یک تابع سینوسی توصیف شود؛

$$I = I_0 \sin^2(\pi x / \lambda) \quad (1-12)$$

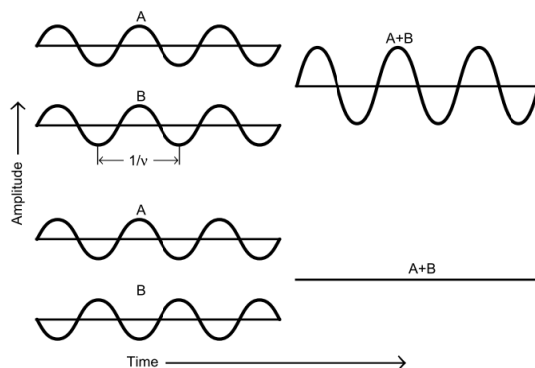
در این جا I میدان مغناطیسی یا الکتریکی، I_0 حداکثر مقدار میدان الکتریکی یا مغناطیسی، x فاصله در امتداد محور X و λ طول موج است. همانطور که در شکل ۱-۷ مشاهده می‌شود، موج نوری می‌تواند تناوب زمانی نیز داشته باشد، در این مورد؛

$$I = I_0 \sin^2 \pi \nu t = I_0 \sin^2 \omega t \quad (1-13)$$

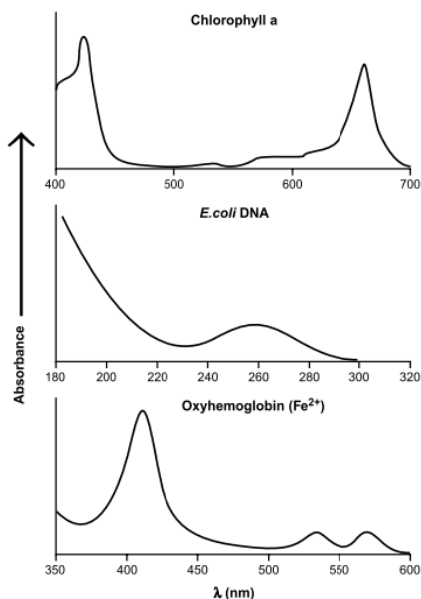
I شدت نور و I_0 حداکثر شدت نور، ν فرکانس (s^{-1})، چنان‌چه در شکل ۱-۷ شرح داده شده، ω فرکانس برحسب رادیان $(\omega = 2\pi\nu)$ و t زمان است. سرعت انتشار موج $\nu\lambda$ است، که در مورد تابش الکترومغناطیسی سرعت نور است، به عبارتی $c = \nu\lambda$ است. اگر نورهایی با فرکانس مشابه و دامنه‌ی حداکثر دو منبع با هم ترکیب شوند، دو تابع سینوسی جمع خواهند شد. اگر دو موج نوری با شدت صفر به طور همزمان ($t=0$) شروع شوند، دو موج جمع شده و شدت آن‌ها دو برابر می‌شود. به این اتفاق تداخل سازنده (constructive interference) می‌گویند. اگر دو موج یکی از امواج شروع شده در شدت صفر و پیش‌رونده با مقادیر مثبت تابع سینوسی و در عین حال موج دیگری که در شدت صفر آغاز و با مقادیر منفی پیش می‌رود با هم ترکیب شوند، دو شدت موج یکدیگر را خنثی می‌کنند. این پدیده را تداخل مخرب (destructive interference) می‌نامند. بدیهی است که ممکن است مواردی بین این دو حد نیز داشته باشیم. در چنین مواردی، گفته می‌شود که یک اختلاف فازی بین دو موج وجود دارد. از نظر ریاضی این موضوع می‌تواند به شکل زیر نمایش داده شود؛

$$I = I_0 \sin^2(\omega t + \delta) \quad (1-14)$$

که در آن δ زاویه‌ی فاز نامیده می‌شود که می‌تواند مثبت و یا منفی باشد. هنگامی که تعداد زیادی از امواج متفاوت با فرکانس یکسان ترکیب شوند، شدت همواره به وسیله چنین رابطه‌ای قابل توصیف است. این پدیده‌ها به صورت نمودار در شکل ۱-۷ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱-۷. مثال‌هایی از تداخل سازنده: هنگامیکه دو موج بالا با دامنه‌ی برابر و زاویه‌ی فازی 0° (یا ضرایب صحیح 2π) جمع می‌شوند (سمت چپ تصویر)، موجی سینوسی با دامنه‌ی دو برابر و همان فرکانس حاصل می‌شود (سمت راست تصویر). تداخل مخرب: هنگامی دو موج پایین جمع شوند (سمت چپ تصویر)، دامنه‌های دو موج خنثی می‌شوند (سمت راست تصویر) زاویه‌ی فازی در این مورد 90° (یا ضرایب صحیح $\pi/2$) است.

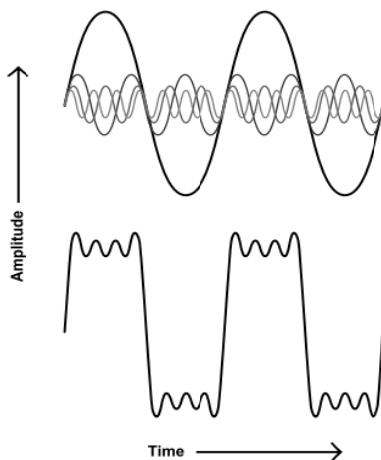


یک روش استاندارد برای انجام طیف‌سنجی، اعمال تابش مداوم و سپس نگاه کردن به شدت تابش پس از عبور آن از میان نمونه‌ی مورد نظر است. با این روش، شدت به عنوان تابعی از فرکانس تابش اندازه‌گیری می‌شود و در نتیجه طیف جذبی نمونه بدست می‌آید. رنگ ماده براساس طول موج نور جذب شده تعیین می‌شود. برای مثال، اگر نور سفید به خون بتابد، نور آبی/سبز جذب شده و نوری که عبور می‌کند قرمز خواهد بود. چندین مثال از طیف‌های جذبی در شکل ۱-۸ نشان داده شده‌اند. به زودی خواهیم دید که نمونه چرا و چقدر نور جذب می‌کند، اما شما بدون شک تاکنون با مفهوم طیف جذبی آشنا شده‌اید.

شکل ۱-۸. جذب نور توسط مولکول‌های زیستی. مقیاس جذب، اختیاری است و طول موج، λ ، برحسب نانومتر است. محلول‌های کلروفیل a نور آبی و قرمز را جذب کرده و به رنگ سبز هستند. محلول‌های DNA، نور فرابنفش را جذب می‌کنند و بی‌رنگند. محلول‌های اکسی‌هموگلوبین نور آبی را جذب کرده و قرمز رنگ می‌باشند.

استفاده از تابش مداوم روشی مفید برای انجام یک آزمایش است، اما رابطه‌ی ریاضی جالبی وجود دارد که اجازه‌ی رویکرد متفاوتی را به مسئله می‌دهد. این عملیات ریاضی، تبدیل فوریه (Fourier transform) است. اصل تبدیل فوریه این است که اگر وابستگی فرکانسی شدت $I(\nu)$ ، قابل تعیین باشد، می‌تواند به تابع جدید $F(t)$ ، که تابعی از زمان t است تبدیل شود. متقابلاً $F(t)$ می‌تواند به $I(\nu)$ تبدیل شود. هر دو این توابع اطلاعات یکسانی در خود دارند. پس چرا این تبدیلات سودمندند؟ تعیین $I(\nu)$ می‌تواند کاملاً وقت‌گیر باشد، اما یک پالس تابشی کوتاه می‌تواند بسیار سریع به کار گرفته شود. اساساً این تبدیل بدین معناست که پاسخ سیستم به کاربرد پالس تابش، چنانچه در شکل ۹-۱ نشان داده شده است، معادل پاسخ سیستم به تابش موج سینوسی در فرکانسهای متفاوت است. به عبارت دیگر، یک موج مربعی (square wave) از نظر ریاضی برابر با مجموع تعداد زیادی موج سینوسی با فرکانسهای مختلف و بالعکس می‌باشد. همانطور که نمودار مربوطه در شکل ۹-۱ نشان می‌دهد از جمع کردن موج‌های سینوسی با چهار فرکانس مختلف، یک موج مربعی دوره‌ای تولید می‌کند. با بیش‌تر شدن تعداد موج‌های سینوسی جمع‌شده، موج مربعی‌تر می‌شود. به زبان ریاضی، یک موج مربعی می‌تواند به شکل مجموعه‌ای بی‌نهایت از توابع سینوسی یا مجموعه فوریه، ارائه شود.

هم‌ارزی ریاضی پالس‌های زمانبندی‌شده (timed pulses) و امواج پیوسته‌ی بسیاری از فرکانس‌های مختلف، در تعیین خواص طیف‌سنجی مواد به حد کافی تاثیر گذار است. در بسیاری موارد، با استفاده از پالس‌ها، انجام هزاران آزمایش در زمانی بسیار کوتاه امکان‌پذیر می‌شود. نتایج این آزمایشات سپس می‌تواند میانگین‌گیری شده و در زمانی بسیار کوتاه‌تر از زمانی که می‌توانست با روش‌های موج پیوسته تعیین شود، طیف فرکانسی به مراتب بهتری تولید کند. در فصل‌های آینده، ما به هر دو طیف‌سنجی موج پیوسته و طیف‌سنجی تبدیل فوریه خواهیم پرداخت. به یاد داشتن این نکته مهم است که هر دو روش نتایج یکسانی می‌دهند. روش انتخابی روشی است که بهترین داده‌ها را در کوتاه‌ترین زمان و در برخی موارد با کمترین هزینه، ارائه می‌کند. با این مقدمه‌ی مختصر درباره‌ی اصول نظری طیف‌سنجی، آماده‌ی ادامہ‌ی بررسی انواع ویژه‌ی طیف‌سنجی و کاربردهای آن در سیستم‌های زیستی می‌شویم.



شکل ۹-۱. بخش بالایی شکل، موج‌های سینوسی چهار فرکانس متفاوت را نشان می‌دهد و بخش پایینی شکل، جمع این امواج سینوسی است که مشابه یک پالس موج مربعی تابش است. هنگامی که امواج سینوسی تعداد بسیار بیشتری از فرکانس‌ها را شامل می‌شود، وابستگی زمانی تبدیل به یک موج مربعی پالسی می‌شود. این شکل نشان می‌دهد که برهم‌نهی چند موج سینوسی معادل با یک پالس موج مربعی است و بالعکس. این هم‌ارزی ماهیت روش‌های تبدیل فوریه است. (Copyright by)

(Professor T. G. Oas, Duke University. Reproduced with permission)

مسائل

- ۱-۱. انرژی مورد نیاز برای شکستن پیوند C-C اتان، پیوند سه‌گانه‌ی CO و پیوند هیدروژنی حدود ۸۸، ۲۵۷ و ۴ kcal/mol است. چه طول موجی از تابش برای شکستن این پیوندها لازم است؟
- ۱-۲. انرژی و اندازه‌ی حرکت یک فوتون با طول موج‌های 150pm (اشعه x)، 250nm (فرابنفش)، 500nm (مرئی)، و 1cm (میکروویو) را محاسبه کنید.
- ۱-۳. ماکزیمم انرژی سینتیکی الکترون‌های ساطع شده از Na در طول موج‌های مختلف اندازه‌گیری شده و نتایج در جدول زیر ذکر شده‌است.

λ (Å)	Max Kinetic Energy (electron volts)
4500	0.40
4000	0.76
3500	1.20
3000	1.79

- ثابت پلانک و مقدار تابع کار را با این داده‌ها محاسبه کنید. ($1 \text{ electron volt} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$)
- ۱-۴. طول موج دوبروی را برای موارد زیر حساب کنید:
- یک الکترون در میکروسکوپ الکترونی که با پتانسیل 100 kvolts شتاب گرفته است.
 - اتم He در حال حرکت با سرعت 1000 m/s.
 - گلوله‌ای به وزن ۱ گرم در حال حرکت با سرعت 100 m/s.
- فرض کنید عدم قطعیت در سرعت ۱۰٪ است، عدم قطعیت در مکان را برای هر یک از این سه مورد حساب کنید.
- ۱-۵. ذره در جعبه یک مدل مفید برای الکترون‌هایی است که می‌توانند نسبتاً آزادانه در یک سیستم پیوندی، نظیر الکترون‌های π حرکت کنند. فرض کنید یک الکترون در جعبه‌ای به طول 50 Å، یعنی یک چاه پتانسیل با دیوارهای بی‌نهایت بلند در مرزهایش، در حال حرکت است.
- انرژی سطوح را برای $n=1, 2, 3$ حساب کنید.
 - هنگامی که الکترون از سطح انرژی $n=2$ به سطح انرژی $n=1$ منتقل می‌شود، چه طول موجی از نور ساطع می‌شود؟
 - احتمال یافتن الکترون بین $12/5 \text{ Å}$ و $37/5 \text{ Å}$ برای $n=1$ چقدر است؟
- ۱-۶. نمودار I در مقابل t را برای تابش موج سینوسی که از رابطه‌ی $I = I_0 \sin(\omega t + \delta)$ پیروی می‌کند با مقادیر $\delta=0, \pi/4, \pi/2, \pi$ رسم کنید.
- نمودار مجموع امواج سینوسی را هنگامی که موج سینوسی با $\delta=0$ با موج‌های سینوسی با δ برابر 0° یا $\pi/4$ یا $\pi/2$ یا π جمع می‌شود، رسم کنید. این تمرین باید برای شما درک خوبی از تداخل سازنده و مخرب فراهم کند.
- آیا نتایج شما وابسته به مقدار ω است؟ به طور خلاصه بحث کنید که با جمع شدن امواج فرکانس‌های مختلف با یکدیگر چه اتفاقی روی می‌دهد.

کریستالوگرافی اشعه X

مقدمه

ساده‌ترین روش، جهت تعیین ساختار اتمی ماکرومولکول‌ها، پراکنش اشعه ایکس توسط کریستال‌ها است. با اندکی دقت در می‌یابیم که این روش با وجود استفاده از برهمکنش تابش و ماده، به عنوان طیف‌سنجی در نظر گرفته نمی‌شود. با این حال، اهمیت این ابزار در زیست‌شناسی نوین، ما را بر آن می‌دارد تا شناختی کافی از چگونگی تعیین ساختار ماکرومولکول‌ها توسط تابش اشعه ایکس به دست آوریم. در این فصل، اصول اساسی و روش کار این ابزار بدون در نظر گرفتن جزئیات چگونگی تعیین ساختارها مورد بحث قرار خواهد گرفت. سپس برخی از نتایج مهم به دست آمده به همراه شرح چگونگی کاربرد آن‌ها برای درک عملکرد ماکرومولکول‌ها در سیستم‌های زیستی بررسی خواهند شد.

اگرچه پیشرفت‌های قابل توجهی در تعیین ساختار ماکرومولکول‌های غیرمتبلور حاصل شده است، اما تمرکز ما بر ساختار ماکرومولکول‌های کریستالی با کیفیت بالا خواهد بود. کریستال‌های با کیفیت بالا دارای مولکول‌های آرایش یافته در آرایه‌ای منظم‌اند و این آرایه‌ی منظم یا شبکه، به عنوان سطح پراکنش پرتوهای ایکس عمل می‌کند.

چرا اشعه‌ی ایکس برای تعیین ساختارهای مولکولی به کار می‌رود؟ اجسام معمولی به آسانی با نور مرئی دیده می‌شوند و اجسام بسیار کوچک به وسیله میکروسکوپ‌هایی قابل رؤیت هستند که با استفاده از لنزهایی با کیفیت بالا امواج الکترومغناطیسی مربوط به نور را به تصویر تبدیل می‌کنند، اما وضوح یک میکروسکوپ نوری محدود به طول موج نور مورد استفاده است. فاصله‌هایی که به‌طور قابل ملاحظه‌ای کوتاه‌تر از طول موج نور روشن‌کننده جسم هستند، قابل تشخیص نمی‌باشند. طول موج نور مرئی هزاران آنگستروم بوده، در حالی که فواصل درون مولکولی تنها چند آنگستروم است.

بهترین راهکار برای حل مشکل وضوح تصویر استفاده از تابشی است که دارای طول موج بسیار کوتاه‌تری نسبت به نور مرئی باشد، مثل اشعه‌ی ایکس که دارای طول موجی در محدوده‌ی آنگستروم است. در اصل، تمام آن‌چه مورد نیاز است لنزی است که پراکنش یک مولکول را به تصویر تبدیل کند. چنان‌چه قبلاً نشان داده ایم نور دارای یک دامنه و با توجه به زمان و مسافت، دارای یک دوره‌ی تناوبی یا یک فاز است. لنز اطلاعات مربوط به دامنه و فاز را می‌گیرد و آن‌ها را تبدیل به یک تصویر می‌کند. متأسفانه، لنزی وجود ندارد که این عمل را برای تابش اشعه‌ی ایکس انجام دهد. در عوض آن‌چه قابل اندازه‌گیری است، دامنه‌ی تابش پراکنش یافته است. بنابراین، روش‌هایی برای به دست آوردن فاز و در نهایت ساختار مولکولی مورد نیاز هستند. اصول این روش بدون ارائه‌ی پیچیدگی‌های اساسی ریاضی در زیر عنوان شده‌است. درک جزئیات ریاضی مربوطه مستلزم مطالعه متون پیشرفته‌تری است (۱ و ۲).

پراکنش اشعه‌ی ایکس توسط یک کریستال

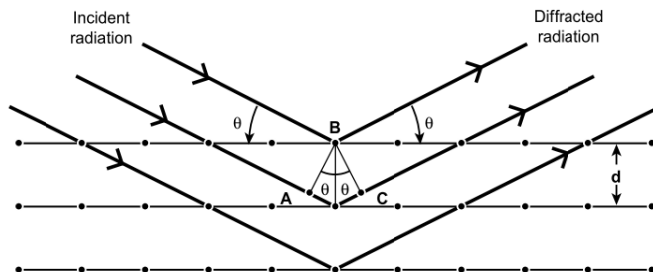
اشعه‌ی ایکس از طریق بمباران یک هدف (معمولاً یک فلز) با الکترون‌های پراثری تولید می‌شود. اگر انرژی الکترون وارد شده به حد کافی بزرگ باشد، یک الکترون از یک اوربیتال داخلی هدف را بیرون خواهد انداخت. هنگامی که یک الکترون مدار خارجی به یک اوربیتال داخلی خالی منتقل شود، یک فوتون ساطع می‌شود. در مورد هدف‌های معمولی، طول موج فوتون‌ها یک دهم آنگستروم تا چند آنگستروم است. در یک تجربه‌ی آزمایشگاهی معمولی، اشعه‌ی ایکس توسط لوله‌های الکترونیکی ویژه‌ای تولید می‌شود. با این حال، منابع قوی‌تری با طول موج کوتاه می‌توانند با استفاده از شتاب‌دهنده‌های الکترونی پراثری (سینکروترون synchrotron) به دست آیند و این منابع غالباً برای دستیابی به ساختارهایی با وضوح بالا استفاده می‌شوند. شدت اشعه‌ی ایکس یک سینکروترون، نسبت به یک منبع معمولی هزاران بار بزرگ‌تر است و علاوه بر آن می‌تواند تابش طول موج‌های مختلفی را انتخاب نماید. برای تعیین ساختار کریستال‌های کوچک‌تر می‌توان از سینکروترون به جای منابع معمولی استفاده کرد، که مزیتی قابل توجه است.

کریستال‌ها می‌توانند به عنوان یک آرایه‌ی منظم مولکولی یا عناصر پراکنشی در نظر گرفته شوند. کریستال‌ها تنها دارای هفت آرایش متقارن می‌باشند. برای مثال، یکی از آن‌ها یک مکعب ساده است. در این مورد، سه محور مکعب دارای طولی برابر هستند و نسبت به یکدیگر زاویه‌ی 90° دارند. شبکه‌های دیگری با زوایای غیر 90° و اضلاع نابرابر هندسی نیز می‌توانند ایجاد شوند. خلاصه‌ای از هفت سیستم کریستالی در جدول ۲-۱ ذکر شده است.

نوع کریستال تصویر کاملی از آرایش‌های ممکن اتم‌های درون کریستال، ارائه نمی‌دهد. یک شبکه عبارت از آرایه‌ی نامحدودی از نقاط (اتم‌ها) در فضا است. آگوست براوه (A. Bravais) نشان داد که چهارده نوع شبکه معروف به شبکه‌های براوه وجود دارند. برای مثال، برای یک کریستال مکعبی، سه شبکه ممکن است: یکی با یک اتم در هر گوشه از مکعب، دیگری با یک اتم اضافی در مرکز مکعب (مکعبی مرکز پر (body-centered cube)) و آخری با یک اتم اضافی در مرکز هر وجه مکعب (مکعبی مرکز وجوه پر (face-centered cube)). تعیین نوع کریستال و طبقه‌بندی شبکه برای آنالیز داده‌های پراکنش اشعه‌ی ایکس حائز اهمیت است.

جدول ۲-۱. سیستم کریستالی هفت گانه

System	Axes	Angles
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$



شکل ۲-۱. پراش تابش اشعه ایکس توسط شبکه‌ای کریستالی. خطوط موازی، سطوح اتمی مجزا با فاصله‌ی d هستند و تابش با زاویه‌ی θ بر کریستال تابیده می‌شود. همانطور که در متن شرح داده‌شد، این نمودار می‌تواند برای استنتاج شرایط براگ برای ماکزیمم تداخل سازنده، استفاده شود (معادله‌ی ۲-۱).