

На германиевой подложке

А. В. Наумов,

Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет»

Начало германия

Ровно семьдесят лет назад, в 1947 году, произошло историческое событие, которое определило дальнейшее развитие цивилизации вплоть до ее современного состояния — с компьютерами, сотовыми телефонами, Интернетом, в общем, со всем тем, что называют технической основой информационного общества. Это событие — изготовление первого точечного транзистора. Его собрали американские физики Уолтер Браттейн и Джон Бардин, работавшие в компании «Bell Telephone Laboratories». Подложкой послужил не привычный сегодня кремний, а германий. Этот транзистор показал огромные возможности твердотельной микроэлектроники, однако первая конструкция — полупроводник с прижимным точечным металлическим контактом — оказалась неудачной, и далее использовали не ее, а ныне всем знакомый вариант с тремя плоскостными электродами — входящим, выходящим и управляющим.

Конечно, созданию приборов предшествовали получение и исследование свойств полупроводниковых материалов. В США толчком к их изучению стала потребность в кристаллических детекторах — прежде всего, огни требовались при изготовлении радиолокаторов. Для их разработки и производства Национальному совету оборонных исследований США к 1942 году понадобились материалы с полупроводниковыми свойствами, которые можно изготавливать в значительных количествах, с высокой степенью чистоты и легко обрабатывать. Выбор был невелик: кремний, германий и сульфид свинца. Карл Ларк-Горовиц из Университета Пердью предположил (и, как показало время, был прав), что, невзирая на редкость и трудность получения германия, именно он, по совокупности исследованных на тот момент свойств и уровню чистоты, достижимому при имевшейся технологии, — лучший кандидат на эту роль. Соответствующее решение было принято, и пять лет спустя появилась полупроводниковая электроника, заменившая в конце концов ламповую.

Германиевая скудость

Главная проблема германия состоит в том, что это крайне рассеянный элемент. В земной коре его не так уж и мало — больше, чем серебра, но месторождений германия нет, более-менее различные следовые количества — десятки и сотни граммов на тонну — отмечены в цинковых, свинцовых, медно-цинковых рудах и угле. Извлекают оттуда германий разными способами. Например, при обжиге медной руды многочисленные металлические примеси зачастую дают летучие соединения с кислородом и серой, а затем по мере остывания отходящих газов конденсируются в трубе, создавая пыль. Из такой пыли можно извлекать золото, серебро, рений и многие другие ценные элементы — в том числе и германий. Аналогичным образом при сжигании углей получается летучий монооксид германия, который конденсируется на пылинках золы, улетающей в трубу вместе с продуктами сгорания. Эту золу также можно собрать. А при выплавке цинка германий никуда не улетает, но остается в огарке.



Слева — монокристалл германия, а справа — поликристалл

В рудах, которые встречались на территории СССР, содержание германия оказалось маленьким, поэтому в качестве его источника выбрали угли. На западе страны германиеносные угли были обнаружены в Луганской области, а на востоке сосредоточились основные запасы: на Сахалине — Павловское месторождение (общие ресурсы германия в восьми группах угольных пластов — 1000 т, содержание — 450 г/т) и Новиковское (1600 т, содержание Ge — 700 г/т), в Бурятии Тарбагатайское (350 т, содержание Ge — 53 г/т). Еще есть пока не разрабатываемое — из-за того, что находится глубоко под дном залива Петра Великого, — Шкотовское месторождение (880 т, содержание Ge рекордное — 1043 г/т), Раковское, в геологическом отношении часть Шкотовского (380 т, содержание Ge — 230 г/т), Бикийское (2600 т, содержание Ge — 300 г/т).

А применять германий впервые начали в 20-х годах: его диоксид добавляли в стекло, причем изменялись его дисперсия и показатель преломления света. И сегодня стекла с высоким содержанием германия используют в инфракрасной технике, а также в производстве волокон для оптического кабеля.

Германий на Донбассе

Примерно в то же время, что и в США, то есть в конце сороковых годов, Государственный институт редкометаллической промышленности (Гиредмет) начал работы по промышленному обеспечению германием советской твердотельной микроэлектроники. Сам же Гиредмет был создан постановлением Президиума ВСНХ СССР от 6 сентября 1931 года. Объектами исследований и разработок института стали более 30 элементов Периодической системы, и за две предвоенные пятилетки институт создал отечественную промышленную базу многих редкометаллических соединений, устранив таким образом зависимость от импорта.

По проблеме германия серьезные исследовательские работы начались еще до войны как в Гиредмете, включая его украинский филиал УкрГиредмет, так и в Всесоюзном НИИ минерального сырья (ВИМС), Институте горючих ископаемых (ИГИ). Германий искали везде: в рудах цветных металлов, коксующихся и энергетических углях, железных рудах, отходах различных заводов и электростанций. Американцы добывали германий из цинковых руд, но советские цинковые руды оказались бедны этим элементом, так что опереться на зарубежный опыт не удалось. Поэтому ВИМС и Гиредмет сосредоточили

внимание на совершенно новом способе — извлечении германия из отходов коксохимического производства. Именно в них обнаружили наибольшее количество германия.

Напомним технологию металлургического производства. При выплавке таких массовых металлов, как железо или медь, руду смешивают с углеродом — он восстанавливает металл. Источником углерода служит уголь, но из-за примесей его нельзя просто добавлять в печь. Уголь сначала обрабатывают — нагревают в коксовой батарее, защищенной от доступа воздуха, до высокой температуры; при этом удаляются вода, летучие углеводороды и часть соединений серы. Очищенный уголь — кокс — уже можно засыпать в печь, он не сильно загрязнит металл серой, а при горении не станет выделять едкий дым. Отходящие газы коксовой батареи частично сжигают, получая энергию для разогрева печей или работы электростанций, а частично гасят водой. Из нее затем осаждают сконденсировавшиеся фракции — каменноугольную смолу, а также очищают ее от многих других соединений, органических и неорганических.

Именно в таких, надсмольных, водах коксохимических заводов Донбасса в 30-х годах специалисты ВИМСа и нашли германий, причем в довольно больших количествах, и под руководством Ивана Васильевича Шманенкова (он стал директором ВИМСа в 1943 году, через шесть лет после ареста предыдущего директора, члена-корреспондента АН СССР Н.М.Федоровского) создали технологическую схему. В ней было использовано свойство танина связывать даже исчезающе малые количества германия. В 1940 году в УкрГиредмете оборудовали полупромышленную установку для извлечения германия из надсмольных вод. На ней в начале 1941 года получили первые десятки граммов технической двуокиси германия, которые были переданы в ленинградский Государственный оптический институт для исследования.

Война прервала эти работы; их удалось возобновить только в 1947 году. Потребность в германии росла, нужно было искать новые источники сырья, придумывать схемы для извлечении следовых количеств этого элемента, его концентрирования и последующего получения чистого диоксида, а затем и полноценных монокристаллов для подложек микросхем.

Сибирский германий

В 1951 году в Гиредмете создается специализированная лаборатория германия, которую возглавила Наталья Матвеевна Эльхонес. Она со своими коллегами проанализировала предыдущие попытки получать германий не только из коксующихся углей, но также из золы от сжигания энергетических углей, из продуктов переработки железной руды и технологических бурь углей — аргиллитов. В конечном счете угли признали наиболее подходящими источниками. Уже в 1952 году Эльхонес, Шманенков и другие участники многолетней работы во главе с заместителем директора Гиредмета профессором Н.П.Сажиным стали лауреатами Сталинской премии за «выявление сырьевых ресурсов, разработку и освоение технологии производства нового типа промышленной продукции». Н.П.Сажин (его избрали членом-корреспондентом АН СССР в 1953 году, а действительным членом — в 1964-м) сыграл важнейшую роль в создании науки и промышленности полупроводников в СССР: сорок лет он был бессменным научным, руководил поиском решений сложнейших проблем технологии сурьмы, индия, германия, кремния, титана и методам их анализа. Научные разработки он начинал, как правило, заблаговременно, что позволяло институту в короткие сроки выполнять задания по организации новых производств.

В 1959 году на Медногорском медно-серном комбинате (его директором в то время был Александр Адольфович Бурба; при его активном участии были созданы технологии извлечения ценных элементов из пыли медеплавильного производства



и золы от сжигания углей) ввели в действие цех, который стал выпускать германиевый концентрат в промышленных масштабах. Технология была разработана Гиредметом с уральским Унипроммедью. Затем концентрат перерабатывали на Красноярском заводе цветных металлов. В дальнейшем удалось найти угли, зола которых была гораздо богаче, чем многие другие источники — уже упомянутые новиковские и тарбагатайские. Их разработка к 60-м годам помогла решить проблему импорта германия, а к началу перестройки СССР по объему производства этого элемента занимал первое место в мире, экспортируя почти половину продукции.

Получение германия в СССР сосредоточилось в двух регионах — на Донбассе и в Восточной Сибири. В первом сырьем служили все те же надсмольные воды сожженных луганских углей, откуда германий извлекали на Северодонецком химико-металлургическом заводе, а затем отправляли на переработку в Запорожье. Это производство просуществовало до окончания перестройки, затем, вплоть до 1996 года, был перерыв, пока старую технологию в Донецке не восстановили на новом оборудовании. В 2007 году в Запорожье из этого сырья при наличии заказов могли получать до 6 тонн германия в год, полностью уходящих на экспорт, то есть примерно 7% мирового производства.

Дальневосточные угли сжигали на ТЭЦ-2 в Чите, где было создано предприятие по сбору обогащенной германием золы. Ее перевозили вначале на Медногорский медно-серный комбинат, а с 1962 года — в Узбекистан на Ангренский химико-металлургический комбинат, где получали обогащенный концентрат. Потом его отправляли на переработку в Красноярск или Запорожье. Считается, что огромные расстояния, на которые транспортировалось сырье, сделали эту технологию малорентабельной: в 1990 году германиевый цех в Красноярске хотели закрыть. Однако начальник цеха О.И.Подкопаев и работники предприятия этого мнения не разделяли и с согласия руководства отделились от завода. С тех пор их предприятие, так и названное «Германий», производит высокочистый элемент и его соединения. В 1992 году прекратилась добыча на Новиковском разрезе, Читинская ТЭЦ перестала отгружать золу, а тарбагатайский уголь стали сжигать на обычных ТЭЦ, хотя наиболее ценные германиевые пласти законсервировали. Предприятие осталось без сырья, и в 1994 году производство собственного германия в РФ прекратилось — началась переработка импортного сырья. Но в 2001 году оно возобновилось, в частности, за счет золы углей Павловского разреза из Приморского края и Кормаковского разреза с Сахалина. Например, основное в 2006 году ООО «Германий и приложения» собирает зольные уносы с повышенным содержанием Ge в местах, где сжигают угли Павловского разреза. Сейчас в РФ изготавливают 8—10 тонн германия в год из собственного сырья и приблизительно столько же перерабатывают в готовую продукцию из различных германийсодержащих отходов со всего мира.

Германий в монокристалле

В промышленности используют как чистый германий, так и его соединения. Диоксид германия — а именно его и получают после всех очисток германиевого сырья — служит катализатором при полимеризации полиэтилентерефталата для пластиковых бутылок и искусственных волокон (на эти нужды идет до 20% германия), его также добавляют в стекла инфракрасной оптики (30%). Высокочистый тетрахлорид германия используют при производстве оптического волокна (20%). А кристаллический германий нужен в электронике и энергетике как основа приборов ночного видения и солнечных батарей (20%). Но так было не всегда. На заре твердотельной электроники именно монокристаллический германий был главной составляющей микросхем — на них расходовалось до 80% элемента, — поэтому важнейшим конечным продуктом германиевой технологии стали монокристаллы.

Такие монокристаллы выращивают методом Чохральского: в расплав вводится затравка, а затем ее медленно вытягивают из тигля вместе с нарастающим кристаллом. Ян Чохральский знаменит тем, что, окончив Берлинский университет, в 1919 году стал одним из основателей и президентом Немецкого общества наук о металлах, затем переехал в Варшаву, а во время войны разрабатывал гранаты для Армии крайовы. Монокристаллами он не занимался, но, как гласит легенда, работая в 1916 году в лаборатории компании AEG случайно открыл интересное явление: он уронил ручку в тигель с оловом, а когда достал ее, обнаружил, что к перу прилипла тонкая оловянная нить. Проведя опыты, исследователь получил монокристаллическую нить, о чем и рассказал в «Zeitschrift für Physikalische Chemie» 1918 года. Спустя три с лишним десятилетия метод оказался востребованным электротехнической промышленностью — именно так стали выращивать монокристаллы германия и кремния. В 1948 году сотрудники «Bell Telephone Laboratories» Гордон Тил и Джон Литтл первыми использовали метод



Германиевая линза для инфракрасной оптики

Чохральского для получения монокристаллов германия. В конце 1949 года к ним присоединился Эрнест Бюлер, который усовершенствовал первую лабораторную установку для этого метода и запатентовал ее различные варианты.

Лабораторные исследования выращивания монокристаллов начались в СССР тогда же, когда было организовано производство германия, и шли параллельно в нескольких институтах. Именно на подложках, сделанных из экспериментальных монокристаллов, — а их для своих нужд выращивали в Ленинградском Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе, — в 50-х годах Жорес Иванович Алферов получил первые советские плоскостные диоды и триоды. Вначале p-n-переходы изготавливали методом выращивания из расплава, затем была разработана технология их формирования вплавлением индия в германий n-типа. Сейчас этот метод называется «жидкостная эпитаксия». С помощью таких устройств были сделаны первые в стране полупроводниковые радиоприемники — событие столь важное, что их продемонстрировали в июне 1953 года в ЦК КПСС и в Президиуме АН СССР. В декабре 1955 года на заводе «Светлана» организовали первый в стране специализированный цех по серийному производству полупроводниковых триодов.

А первые промышленные монокристаллы из отечественного сырья на отечественном оборудовании вырастили в 1956 году в Государственной производственной лаборатории Гиредмета, которую возглавил Б.А.Сахаров. В дальнейшем производство германия было переведено в Красноярск, где в начале 60-х германиевый цех выдавал уже 600 кг монокристаллического германия в год.

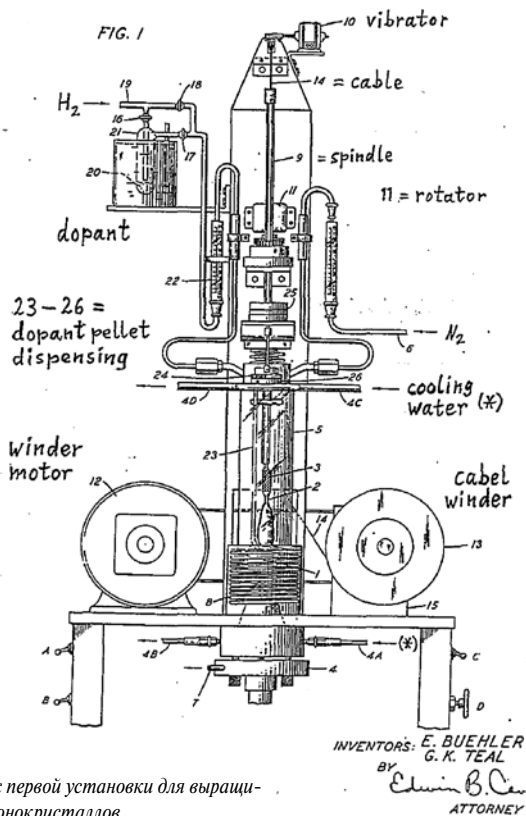
Германий и конкуренция

Вскоре после того, как полный цикл производства германия был наконец-то отлажен, у него появился серьезный конкурент, который к началу 70-х годов скинул германиевые монокристаллы с пьедестала основного материала микроэлектроники: сейчас из них делают всего 3% подложек. Поскольку при этом производство самого элемента продолжало расти, в 1966 году цены на него достигли своего исторического минимума — 175 долларов за килограмм.

Однако в 80-е годы появились новые обширные области применения германия — инфракрасная оптика и катализаторы. В приборах ночного видения линзы делают именно из кристаллического германия, который пропускает свет нужного диапазона длин волн. И чем больше войн идет на планете, тем выше потребность в таких приборах: объем этой области потребления германия колеблется в соответствии с интенсивностью антитеррористических операций в разных точках земного шара. В конце 80 — начале 90-х годов потребность в германии, подогреваемая войнами в Афганистане и Ираке, неизменно росла.

В середине 90-х годов возникло мнение, что германия вскоре потребует еще больше — из-за бурного развития сетей на волоконной оптике и запуска спутников систем свя-

Oct. 30, 1956
E. BUEHLER ET AL.
PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTIVE
CRYSTALS OF UNIFORM RESISTIVITY
2,768,914
4 Sheets-Sheet 1



Чертеж первой установки для выращивания монокристаллов

Охотники за кристаллами

Доктор биологических наук

С. В. Тищенко,

Кандидат биологических наук

М. В. Донцова

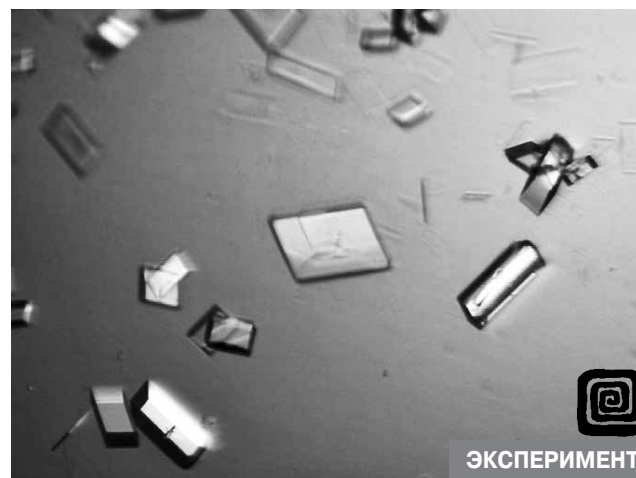
зи вроде сети «Iridium»; во втором случае предполагалось, что спутники потребуют сильного увеличения электрической мощности. Идея была в том, что такого увеличения без изменения габаритов батарей можно достигнуть с помощью многослойных или каскадных арсенид-галлиевых солнечных элементов: в них каждый слой превращает в электричество свой кусочек солнечного спектра, и за счет этого коэффициент конверсии света в электричество растет. А выращивают такие структуры как раз на германии. Действительно, каскадными солнечными батареями удалось поднять мощности бортовых энергоустановок с 3—5 до 15—20 кВт. Изготовители приборов делали запасы на будущее, в результате к 1996—1998 годам килограмм кристаллического германия стоил уже 2000 долларов. Но ожидания оказались слишком оптимистичными: феноменальный, в 3,5 раза в год и более, рост производства оптоволокон закончился в 2001 году, а глобальная спутниковая телефонная сеть так и не была создана. Правда, спутниковая, обеспечивающая телевидение и быстрый Интернет, германиевые солнечные батареи верно служат, но объем их производства оказался меньше, чем ожидали. В итоге к 2002 году цена упала в пять раз, достигнув 400 долларов за килограмм. С тех пор она совершает резкие колебания в этом интервале. Так, в январе 2015 года килограмм германия стоил почти 2000 долларов, а в марте 2017-го — около 1000.

Есть ли перспективы у кристаллического германия отвоевать свое место под солнцем? Да, и в самом прямом смысле.

Во-первых, это космическая солнечная энергетика. Потребность в большом количестве мощных телекоммуникационных спутников даже со сворачиванием проектов спутниковой телефонии никуда не делась. С 2004 по 2015 год площадь солнечных батарей в составе разных космических аппаратов коммерческих операторов связи (без учета РФ) выросла с 655 м² до 2300 м². Солнечные батареи продолжают активно существование космического аппарата до пятнадцати лет и более при повышении его энерговооруженности в два с лишним раза. Аналитики прогнозируют, что к 2024 году спутников на околоземной орбите будет около 1400, то есть ежегодно будут запускать по 140 штук. Повышаются требования к энергетическому обеспечению обитаемых орбитальных станций, становится необходимым создание специализированных энергетических спутников, которые могли бы подпитывать космические транспортные средства. И хотя рынок космической солнечной энергетика невелик в абсолютных единицах, для германия с годовым объемом около 160 тонн его рост — важный фактор.

Во-вторых, это наземная солнечная энергетика: ускоренное ее развитие неизбежно потребует новых эффективных материалов. Например, для того чтобы обеспечить половину потребности США в электроэнергии, нужно застроить батареями с эффективностью 37% всего 5% пустынных территорий штатов Невада, Нью-Мексико и Аризона. Это дало бы 1300 ГВт установленной мощности. Понятно, что этот расчет — гипотетический, но из него видно: даже с учетом различных направлений прогресса в наземной солнечной энергетике потребность в германии может вырасти на порядки.

Откуда же взять столько германия? Для начала стоит более рачительно обращаться с отходами металлургии и энергетика. Ежегодно в отходах производства цинка скапливается около 300 тонн германия. Еще больше этого рассеянного элемента оказывается в золе угольных электростанций: в одной Великобритании — до 2000 тонн ежегодно. Иными словами, резервы для развития имеются, особенно с учетом накопленного опыта извлечения германия из бедной золы. Если появится потребность, то при правильной организации сбора таких отходов можно рассчитывать на то, что у первого материала полупроводниковой техники откроется второе дыхание.



ЭКСПЕРИМЕНТ

В повседневной жизни мы постоянно имеем дело с кристаллами — соль и сахар есть в каждом доме. Однако нас не интересует строение этих кристаллов, и мы спокойно растворяем их в супе или кофе. В пушинском Институте белка РАН кристаллизуют биомолекулы для изучения их пространственной структуры. Это непростая задача: получение кристаллов молекулы белка или РНК балансирует на грани науки и искусства, тут необходимы и точный расчет, и интуиция. Результат зависит от множества факторов — от природы биомолекулы, выбранного метода кристаллизации, температуры в помещении, от вибрации и даже электромагнитного излучения. Информация же, которую можно получить с помощью таких кристаллов, чрезвычайно важна: структура биомолекул — ключ к их тайнам.

В школе на уроке химии часто проводят эксперимент по кристаллизации неорганических веществ: погружают нить в насыщенный ярко-синий раствор медного купороса CuSO_4 , и через несколько дней на нити вырастают красивые голубые кристаллы. Если такой кристалл поместить под луч рентгена, то можно получить снимки, которые после обработки специальными компьютерными программами позволят определить, как связаны между собой атомы этого вещества в кристалле. Такой же подход используют в Институте белка при исследовании пространственной структуры сложных органических молекул — нуклеиновых кислот (РНК и ДНК), белков и комплексов этих молекул. Знание структуры позволяет понять, какую роль исполняет данная молекула, как протекают те или иные процессы в живой клетке, а затем — найти активаторы или ингибиторы, управляющие этими процессами.

Хороший кристалл — вершина упорядоченности, символ совершенства и разумного похода к окружающему миру (см. рисунок в начале статьи). Но чтобы получить пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы биомолекул, огромных и сложных по сравнению с неорганическими мо-



На снимке сверху — кристаллы



Кристаллы рибосомного белка L1

лекулами, нужно пройти непростой путь.

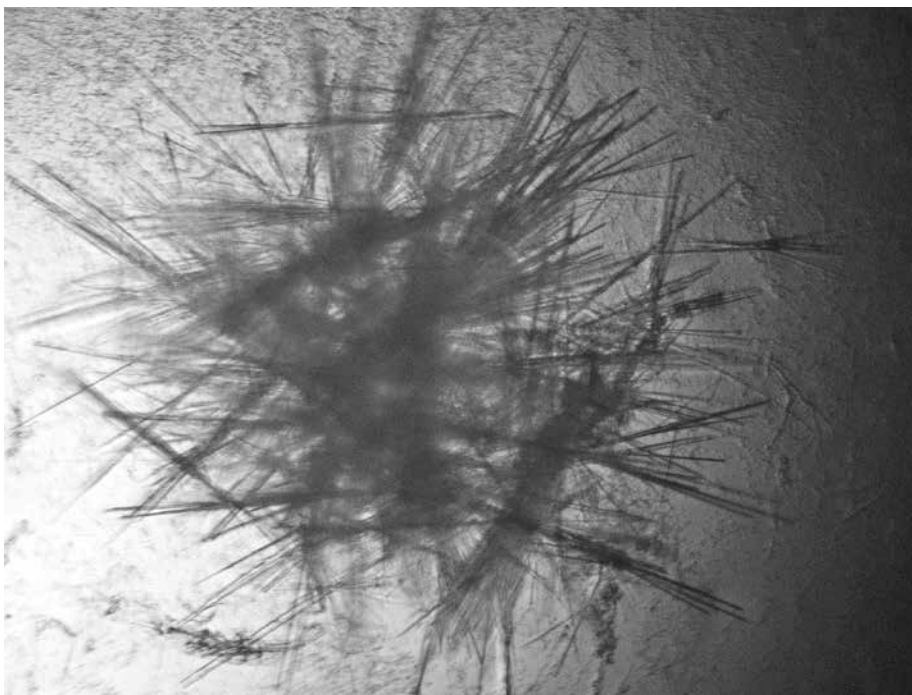
Даже первый шаг — получение чистого препарата — требует удачи, выдержки и терпения экспериментатора. Как правило, мы внедряем ген белка или фрагмента нуклеиновой кислоты в специальную кольцевую молекулу ДНК — плазмиду-вектор, наращиваем клетки бактерии-хозяина (чаще всего кишечной палочки), которые содержат этот вектор и вынуждены копировать его и (или) синтезировать «наш» белок, затем разрушаем эти клетки и выделяем из них нужную биомолекулу в препаративных количествах.

Очистку препарата проводят за счет разницы в поверхностном заряде, молекулярном весе, гидрофобности и других интересных свойств биомолекул. Чистоту оценивают с помощью электрофореза: наличие одной полоски в геле очень радует экспериментатора и сулит удачу.

Кристаллизация — это экзамен на качество проделанной работы. Кристаллы образует только такой раствор,

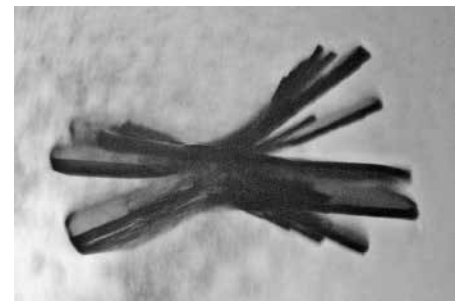
2

Кристаллы эндо-1,4- β -ксилазы



в котором нет ничего постороннего, отвлекающего молекулу на ненужные связи. Биомолекула упаковывается в элементарную ячейку, ячейки формируют кристалл, обладающий определенной пространственной симметрией. Чтобы увидеть кристалл под оптическим микроскопом, нужны сотни тысяч копий одной и той же молекулы, собранных в локальной точке раствора.

Кристаллизацию проводят различными методами: это может быть диализ, диффузия паров в висящей или сидящей капле, свободная диффузия. Суть всех методов одна: препарат молекулы смешивается с раствором осадителя, так называемым противораствором. В роли осадителя выступают различные соли, органические соединения — полиэтиленгликоли, спирты и пр. Далее концентрации препарата и осадителя увеличивают диализом или диффузией. Скорость этих процессов зависит от температуры помещения, концентрации и природы противораствора. Чтобы найти подходящие условия для получения кристаллов, приходится опробовать сотни, иногда и тысячи сочетаний осадителей, значений pH, а также различных добавок — солей,



4

Кристаллы фермента лакказы

детергентов, коротких пептидов и др.

В самых хорошо оснащенных лабораториях мира подбор условий для кристаллизации «поручен» роботам — они вносят различные количества необходимых веществ (биомолекулы и осадителя) в лунки на плашках и за короткое время могут перепробовать множество вариантов. Капля испаряется, концентрации растут, что может привести к образованию кристаллов.

Задача исследователя — найти или создать такие условия, при которых раствор с биомолекулой будет перенасыщенным и даже легкое касание капли волоском сможет вызвать образование кристаллов. Очень важен баланс между выпадением биомолекулы в осадок и образованием зародышей-кристаллов. Иногда для выращивания больших кристаллов мы пересаживаем один кристалл в каплю, которая практически готова к началу кристаллизации, и тем самым способствуем росту этой «затравки».

Кристаллизация — не только критерий чистоты препарата, но также и проверка на гомогенность и структурную устойчивость биомолекулы. Появились кристаллы — значит, никакие «хвосты» молекулы особо не болтаются, «петли» не слишком торчат, концы нуклеиновых кислот однородны. Наблюдение за ростом кристаллов доставляет эстетическое наслаждение. Пусть даже они не вполне совершенны, их четкие грани, причудливые формы и яркие цвета не на шутку завораживают. Кристаллы бывают похожими на карамельки, иголки, призмы, алмазы — у каждой молекулы свой характер, своя любимая форма упорядочивания.

Каждый раз, вынимая из капли кристалл для рентгеноструктурного анализа, волнуешься и надеешься: может быть, это тот самый, о котором мечтались долгие месяцы, а порой и годы. Как ни странно, способность кристалла отражать рентгеновские лучи с высоким разрешением не зависит от его эстетических достоинств.

За годы существования Лаборатории структурных исследований аппарата трансляции Института белка РАН (как лаборатория она образована в 1992 году, а ранее называлась группой препаративной



3
Комплекс X8 PROTEUM.
Справа — гониометрическая головка генератора
(внизу), на ней расположена петля с кристаллом

биохимии белков) множество кристаллов прошло перед глазами ее сотрудников. Некоторые, чудесные на вид, совершенно не отражали рентгеновский луч и оказывались интеллектуально бесплодными, не давали никакой информации о строении молекулы. Другие отражали рентгеновские лучи с недостаточно высоким разрешением — ниже 3 Å (рис. 1). Однако бывало, что совсем невзрачные с виду кристаллы — смотреть не на что, угловатые и худосочные (рис. 2), — вдруг выдавали рефлексы высочайшего разрешения, доставляя нам огромную радость.

Мощное синхротронное излучение очень быстро разрушает кристаллы. Чтобы избежать этого, кристаллы охлаждают жидким азотом. Если на поверхности кристалла есть вода, в таких условиях она замерзнет и будет мешать съемке, поэтому предварительно кристаллы вымачивают в криорастворе, содержащем глицерин или другие вещества. Каждый раз, когда кристалл, утонувший в криорастворе, погружается в струю жидкого азота и, помещенный на гониометрическую головку генератора (рис. 3), попадает под пучок Рентгена, ожидание первого дифракционного снимка приводит экспериментатора в смятение: получится или нет? На старых рентгеновских установках процесс занимал до двадцати минут, сейчас, на синхротронах, весь набор рентгеновских данных собирается за несколько минут. Единственный рентгеновский генератор в нашем городе — это комплекс X8 PROTEUM в Институте белка.

Рентгеновские лучи, рассеянные кристаллом, регистрируются чувствитель-

ным детектором. Система X8 PROTEUM позволяет получать рентгенограммы с кристаллов макромолекул с разрешением до 1,6 Å при размере кристалла около 0,2 мм в поперечнике и размере молекулы около 50 кДа, до 2,5 Å — при размере кристалла 0,15 мм в поперечнике и размере ячейки 140×70×340 Å. Время получения полного набора данных — от 3 до 24 часов.

Долгое время важнейшей темой наших исследований было исследование структуры рибосомы и ее элементов. Рибосома — уникальная молекулярная машина, которая считывает информацию с матричной РНК и согласно ей синтезирует белки из аминокислот. В нашей лаборатории были получены первые кристаллы бактериальных рибосом и рибосомных субчастиц, исследованы структуры многих рибосомных белков и их комплексов с фрагментами РНК (см. ссылки в конце статьи).

За определение структуры рибосомы Нобелевскую премию по химии 2009 года получили Ада Йонат, Томас Стейц и Венкатраман Рамакришнан (см. «Химию и жизнь», 2009, 12). Долгое время не удавалось «увидеть» рибосому с высоким разрешением — ее собирали, как пазл, из кусочков. Полученные нашими сотрудниками структуры комплексов рибосомных белков S8, S15 и в особенности белка L1 со специфическими фрагментами рРНК внесли большой вклад в уточнение структур малой и большой субчастиц рибосомы.

Сейчас в нашей лаборатории продолжают изучать компоненты рибосомы и другие биомолекулы, ответственные за синтез белка («Biochimie», 2016, 121, 197—203, doi: 10.1016/j.biochi.2015.11.029, «Journal of Molecular Biology», 2015, 25, 427, 19, 3086—3095,

doi: 10.1016/j.jmb.2015.07.020). Мы занимаемся и другими темами — так, недавно нам удалось получить кристаллы и определить структуры двухдоменных лакказы рода *Streptomyces* (рис. 4) («Acta Crystallographica», 2015, F71, 1200—1204, doi: 10.1107/S2053230X15014375). Лакказы — это медьсодержащие ферменты, участвующие в разложении лигнина — вещества, придающего прочность древесине. Отсюда понятно их возможное применение в промышленности: они отбеливают ткани и бумагу, способствуют биоремедиации загрязненных почв и вод.

За десятилетия существования нашей лаборатории методы рентгеноструктурного анализа и кристаллизации значительно усовершенствовались и шагнули в новое тысячелетие во всеоружии. Теперь собрать набор данных для несложной молекулы и определить ее структуру может даже аспирант. Однако кристаллизация до сих пор остается самым тонким моментом, требующим не только знаний, но также интуиции и удачи.

Литература

Trakhanov S., Yusupov M., Agalarov S., Garber M., Ryazantsev S., Tishchenko S., and Shirokov V. Crystallization of 70 S ribosomes and 30S ribosomal subunits from *Thermus thermophilus*. «FEBS Letters», 1987, 220, 319—322.

Nikonov S., Nevskaya N., Eliseikina I., Fomenkova N., Nikulin A., Ossina N., Garber M., Jonsson B.-H., Briand C., Svensson A., Aevansson A., and Liljas A. Crystal structure of the RNA-binding ribosomal protein L1 from *Thermus thermophilus*. «The EMBO Journal», 1996, 15, 1350—1359.

Nikulin A., Serganov A., Ennifar E., Tishchenko S., Nevskaya N., Shepard W., Portier C., Garber M., Ehresmann B., Ehresmann C., Nikonov S., and Dumas P. (2000) Crystal structure of the S15-rRNA complex. «Nature Structural & Molecular Biology», 2000, 7, 273—277, doi: 10.1038/74028.

Gabdulkhakov A., Nikonov S. and Garber M. Revisiting the *Haloarcula marismortui* 50S ribosomal subunit model. «Acta Crystallographica», 2013, D69, 997—1004, doi: 10.1107/S0907444913004745.



ЭКСПЕРИМЕНТ