

# Κρυσταλλογραφία

Μέρος 1ο

Μια μη μαθηματική εισαγωγή  
στις κρυσταλλογραφικές μεθόδους.

# Δομική βιολογία: ορισμός

---

Ο κλάδος της βιολογίας ο οποίος ασχολείται με τον προσδιορισμό και την ανάλυση των δομών βιολογικών μακρομορίων και των συμπλόκων τους.

# Δομή μορίου: ορισμοί

---

Αυστηρός ορισμός :

Δομή ενός μορίου είναι η σχετική διευθέτηση στον τρισδιάστατο χώρο των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο.

Με άλλα λόγια, γνώση της δομής ενός μορίου σημαίνει ότι γνωρίζουμε που βρίσκεται κάθε άτομο του μορίου σε σχέση με όλα τα άλλα άτομα.

# Δομή μορίου: ορισμοί

---

Ο προηγούμενος ορισμός είναι "αυστηρός" γιατί απαιτεί μια περιγραφή του μορίου άτομο-προς-άτομο.

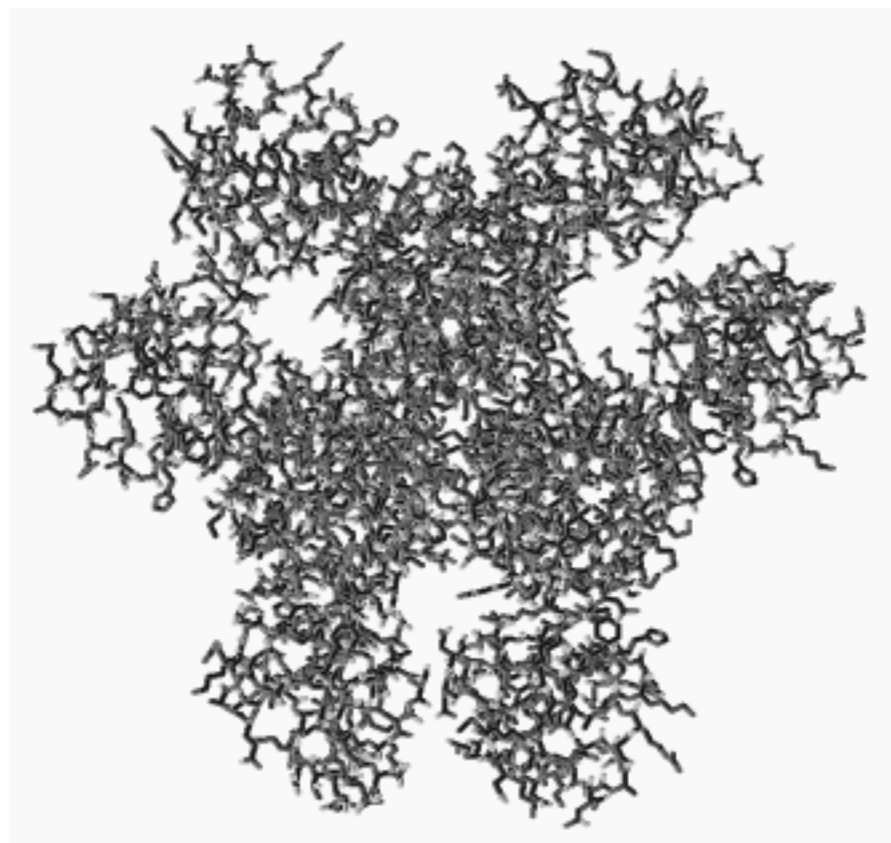
Μια τέτοιου τύπου περιγραφή δεν είναι πάντα εφικτή, και για μερικές τεχνικές (π.χ. ηλεκτρονική μικροσκοπία αρνητικής χρώσης) είναι αδύνατη.

# Δομή μορίου: ορισμοί

---

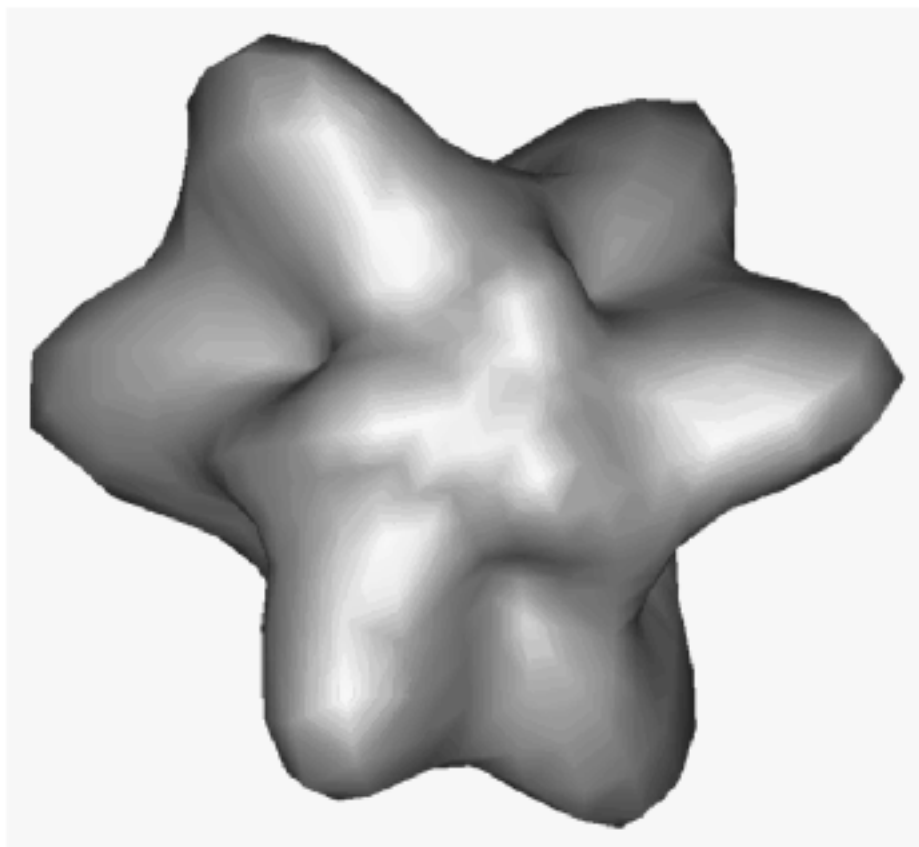
Σε τέτοιες περιπτώσεις αυτό που αναφέρεται στην βιβλιογραφία ως "δομή", δεν είναι η σχετική διεύθυνση στον τρισδιάστατο χώρο των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο, αλλά μια συνάρτηση (π.χ. ηλεκτρονική πυκνότητα) που προκύπτει από τη δομή, και συνήθως αντιστοιχεί σε μια χαμηλής διακριτικότητας αναπαράσταση του μορίου (σχήμα, μορφή επιφάνειας).

# Διακριτικότητα (ευκρίνεια ?)



# Διακριτικότητα (ευκρίνεια ?)

---



# Διακριτικότητα (ευκρίνεια ?)

---

Είναι ένα μέτρο της "λεπτομέρειας" που υπάρχει σε ένα είδωλο ενός αντικειμένου.

Ακριβέστερα, είναι η ελάχιστη απόσταση προσέγγισης δύο ορατών σημείων ενός ειδώλου πριν αυτά (φαινομενικά) ενωθούν σε ένα.

Η διακριτικότητα έχει μονάδα μήκους. Στην δομική βιολογία η καθολικά χρησιμοποιούμενη μονάδα μήκους είναι το Angstrom :  $1\text{\AA} = 0.1\text{nm} = 0.0001\mu\text{m} = 10^{-10}\text{m}$  το οποίο είναι περίπου ίσο με την διάμετρο του ατόμου του υδρογόνου.



# Διακριτικότητα (ευκρίνεια ?)

Διακριτικότητα (A)

Είδωλο

< 0.8

Υπερ-ατομική διακριτικότητα.  
Τροχιακά ίσως ορατά.

< 1.4

Ατομική διακριτικότητα.  
Άτομα μεταξύ τους διακριτά.

< 2.0

Υψηλή διακριτικότητα.  
Ακριβή ατομικά μοντέλα.

< 3.5

Χαμηλή και μέση διακριτικότητα  
Ατομικά μοντέλα εφικτά.

< 9.0

Χαμηλή διακριτικότητα.  
Ατομικά μοντέλα ανέφικτα.  
α-έλικες ορατές ως κύλινδροι.

> 9.0

Πολύ χαμηλή διακριτικότητα.  
Μορφή μορίου.

# Φυσική => Δομική => Κυτταρική

---

Από άποψη διακριτικότητας, η δομική βιολογία ξεκινά από εκεί που τελειώνει η ατομική φυσική, και τελειώνει εκεί που αρχίζει (σχεδόν) η κυτταρική βιολογία. Υπάρχουν περιπτώσεις αλληλοεπικάλυψης, π.χ. δομές βιομακρομορίων σε διακριτικότητα 0.6Å (ορατά δεσμικά ηλεκτρόνια) ή κυτταρικά οργανίδια (ή ιοί) με δομή γνωστή σε ατομικό επίπεδο.

# Μοριακή δυναμική

---

Η στατική αναπαράσταση δομών βιολογικών μακρομορίων είναι λάθος όχι μόνο τυπικά (λόγω της θερμικής κίνησης των ατόμων), αλλά και για ουσιαστικούς λόγους : η βιολογική δράση των μακρομοριακών δομών είναι συνήθως αποτέλεσμα της δυναμικής τους (και όχι της απουσίας της).

# Μοριακή δυναμική

---

Από αυτή τη σκοπιά, οι καλύτερες δομές (αυτές με την περισσότερη πληροφορία για την δυναμική του μορίου) είναι αυτές που προκύπτουν από τη μέθοδο του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), αν και οι προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής θεωρούνται πλέον αρκούντως αξιόπιστες για την εξαγωγή συμπερασμάτων (ξεκινώντας από κρυσταλλογραφικά προσδιορισμένες δομές).

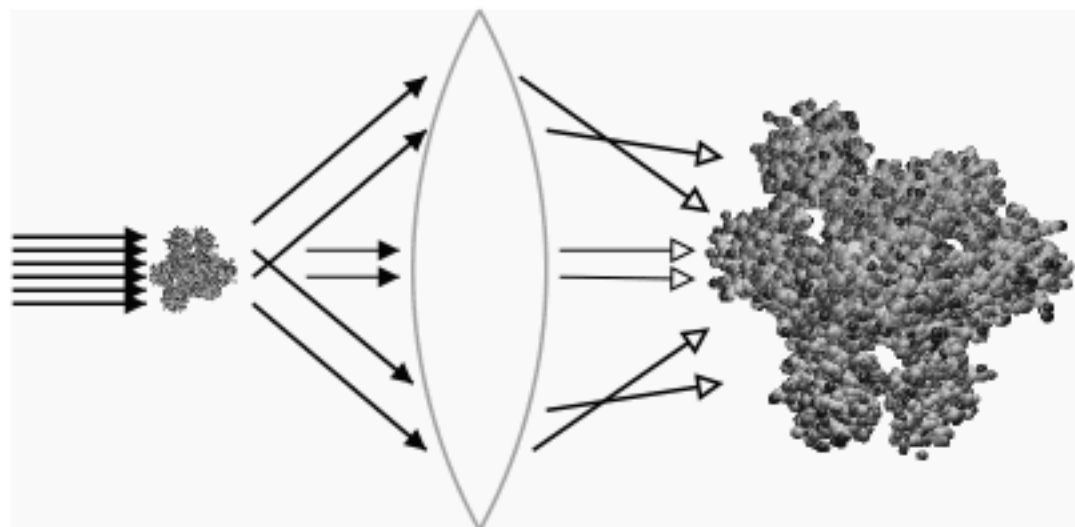
# Το κρυσταλλογραφικό ζητούμενο

---

Αυτό που επιδιώκουμε είναι να μπορούμε να δούμε κάποιο βιομακρομόριο σε ατομική διακριτικότητα.

Το "δούμε" χρησιμοποιείται με την σημασία της οπτικής, δηλαδή αυτό που επιδιώκουμε να επιτύχουμε είναι την δημιουργία ενός ειδώλου του μορίου στο οποίο (είδωλο) να είναι διακριτά τα άτομα που αποτελούν το μόριο.

# Το ιδεατό πείραμα



έχει προβλήματα ...

# Προβλήματα ...

---

- Τι ακτινοβολία πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ώστε να είναι εφικτή η ζητούμενη ατομική διακριτικότητα ;
- Πως θα απομονώσουμε ένα και μόνο ένα μόριο και πως θα το σταθεροποιήσουμε σε μια καλά καθορισμένη θέση ;
- Πως θα μπορέσουμε να περιστρέφουμε το μόριο κατά βούληση ώστε να είμαστε σε θέση (από τις διαφορετικές προβολές) να συμπεράνουμε τη δομή του στον τρισδιάστατο χώρο ;
- Θα είναι αρκετά ισχυρό το σήμα από ένα μόνο μόριο ώστε να μπορέσουμε να το "δούμε" ;
- Τι φακούς θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ;

# Μήκος κύματος

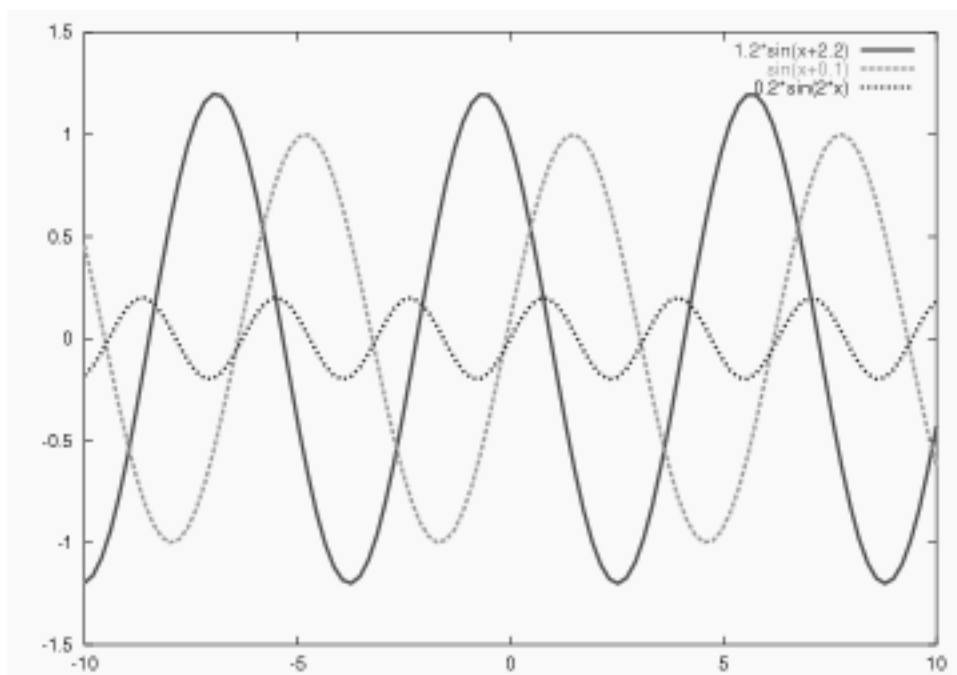
---

- Στο ιδεατό πείραμα, το είδωλο του αντικειμένου προκύπτει από την υπέρθεση (συνδυασμό) των ακτίνων που σκεδάζονται από το αντικείμενο.
- Ο (ιδανικός) φακός δεν τροποποιεί το μήκος κύματος.
- Εάν η ακτινοβολία που χρησιμοποιούμε στο πείραμα είναι μονοχρωματική (δηλ. υπάρχει ένα και μόνο ένα μήκος κύματος), τότε το ερώτημα είναι :  
Ποιά είναι η σχέση ανάμεσα στο μήκος κύματος αυτής της ακτινοβολίας και τη μέγιστη δυνατή διακριτικότητα του ειδώλου ;



# Κύματα και μήκος κύματος

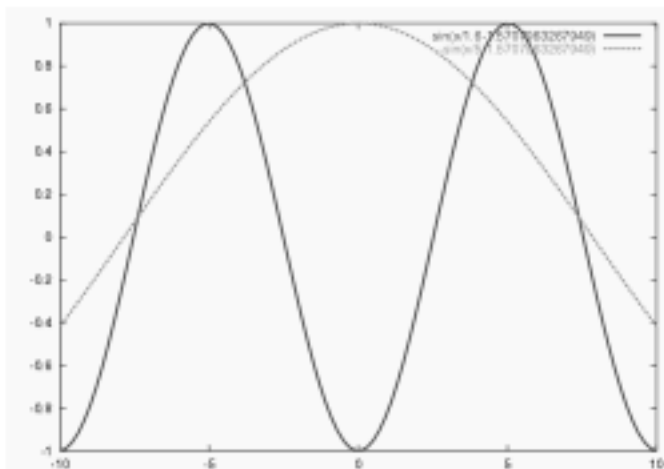
Ένα κύμα περιγράφεται πλήρως από : πλάτος, φάση, μήκος κύματος ( $v=c/\lambda$ ) και διεύθυνση διάδοσης.



# Κύματα και μήκος κύματος

Η μέση απόσταση μεταξύ ομοιοπολικά συνδεδεμένων ατόμων στα βιομακρομόρια είναι περίπου 1.4Å.

Για να επιτύχουμε ατομική διακριτικότητα λοιπόν, χρειαζόμαστε ένα μήκος κύματος περίπου ίσο με τέτοιου μήκους αποστάσεις, δηλ.  $\sim 1\text{\AA}$ .



# Μήκος κύματος

---

Ένα μήκος κύματος  $\sim 1\text{\AA}$  αντιστοιχεί με την περιοχή του φάσματος που είναι γνωστή ως "ακτίνες Χ".

Κατάλληλα (ισοδύναμα) μήκη κύματος έχουν επίσης ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια και θερμικά νετρόνια.

Ερμηνεία του "ακτίνων-Χ" ή "νετρονίων" ή "ηλεκτρονίων".

## Προβλήματα [2] ...

---

- Πως θα απομονώσουμε ένα μόνο μόριο και πως θα το σταθεροποιήσουμε σε μια καλά καθορισμένη θέση ;
- Πως θα μπορέσουμε να περιστρέφουμε το μόριο κατά βούληση ώστε να είμαστε σε θέση (από τις διαφορετικές προβολές) να συμπεράνουμε τη δομή του στον τρισδιάστατο χώρο ;
- Θα είναι αρκετά ισχυρό το σήμα από ένα μόνο μόριο ώστε να μπορέσουμε να το "δούμε" ;

Και τα τρία αυτά προβλήματα λύνονται με την βοήθεια των κρυστάλλων (εξ ου "κρυσταλλογραφία").

# Κρύσταλλοι

---

Είναι μια φάση της στερεάς κατάστασης στην οποία τα μόρια (ή άτομα) που αποτελούν τον κρύσταλλο είναι περιοδικά διευθετημένα στον τρισδιάστατο χώρο. Η περιοδική αυτή επανάληψη επιτυγχάνεται μέσω της απλής μετάθεσης (δηλαδή απλή μετακίνηση χωρίς περιστροφή) ενός επαναλαμβανόμενου μοτίβου.

Κάθε περιοδική διευθέτηση δεν είναι κρύσταλλος (π.χ. υγροί κρύσταλλοι, δομή του DNA).

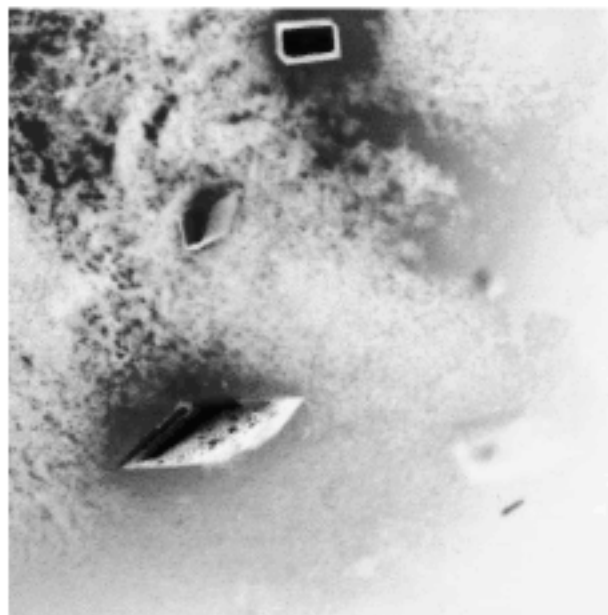
# Κρύσταλλοι

---

Η κρυσταλλική κατάσταση δεν είναι προνόμιο του μαγειρικού άλατος. Παρ'ότι τεχνικά είναι πιο εύκολο να δημιουργηθούν κρύσταλλοι αλάτων παρά κρύσταλλοι του ριβοσώματος, θεμελιωδώς πρόκειται για αντίστοιχες διαδικασίες. Το μοναδικό που αλλάζει (μικροσκοπικά) είναι το ποιόν της επαναλαμβανόμενης μονάδας.

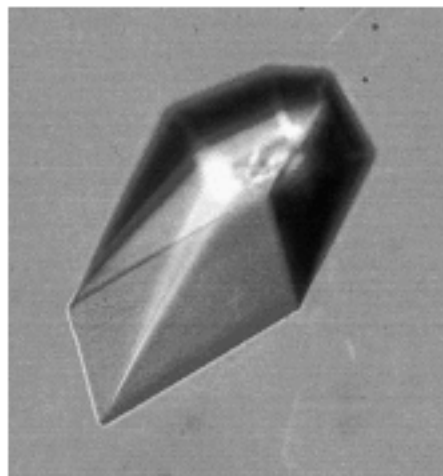
# Κρύσταλλοι βιομακρομορίων

---



# Κρύσταλλοι βιομακρομορίων

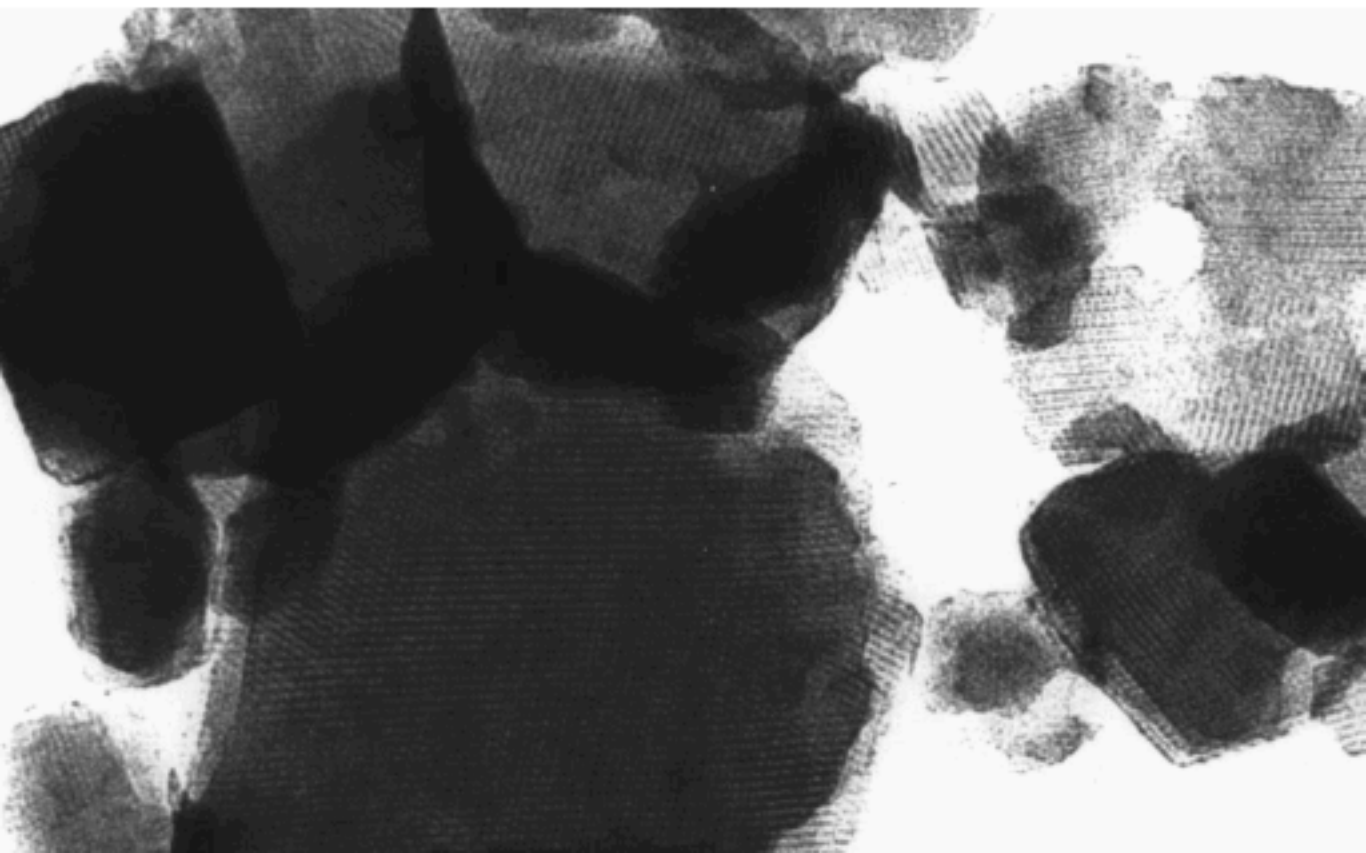
---





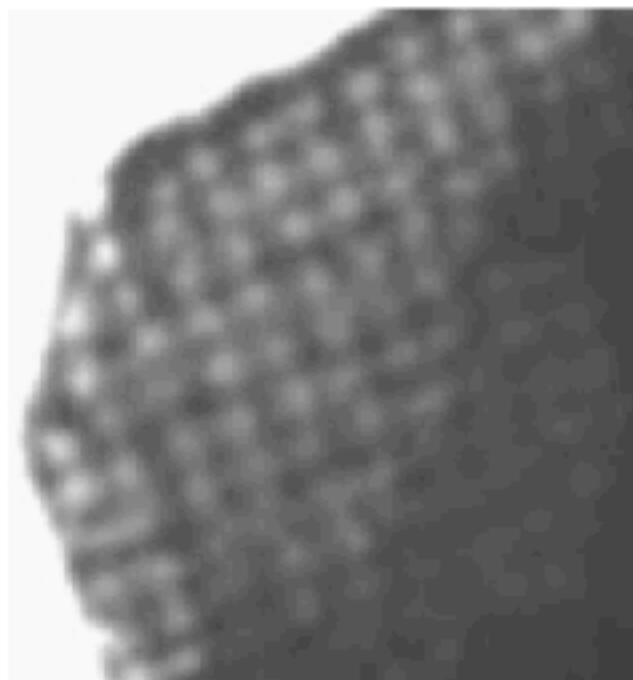
# Κρύσταλλοι βιομακρομορίων

---



# Κρύσταλλοι βιομακρομορίων

---



# Προβλήματα (συνέχεια)

---

- Πως θα απομονώσουμε ένα μόνο μόριο και πως θα το σταθεροποιήσουμε σε μια καλά καθορισμένη θέση ;

Εάν αντί ενός μορίου έχουμε πολλά επαναλαμβανόμενα αντίγραφα του ίδιου μορίου όλα με τον ίδιο προσανατολισμό (δηλ. έναν κρύσταλλο) τότε

1. δεν απαιτείται πλέον να απομονώσουμε ένα μόνο μόριο, και,

2. μπορούμε να σταθεροποιήσουμε με μεγάλη ακρίβεια αυτήν την συνάθροιση γιατί πρόκειται πλέον για ένα μακροσκοπικό αντικείμενο (συνήθως ορατό με γυμνό μάτι).

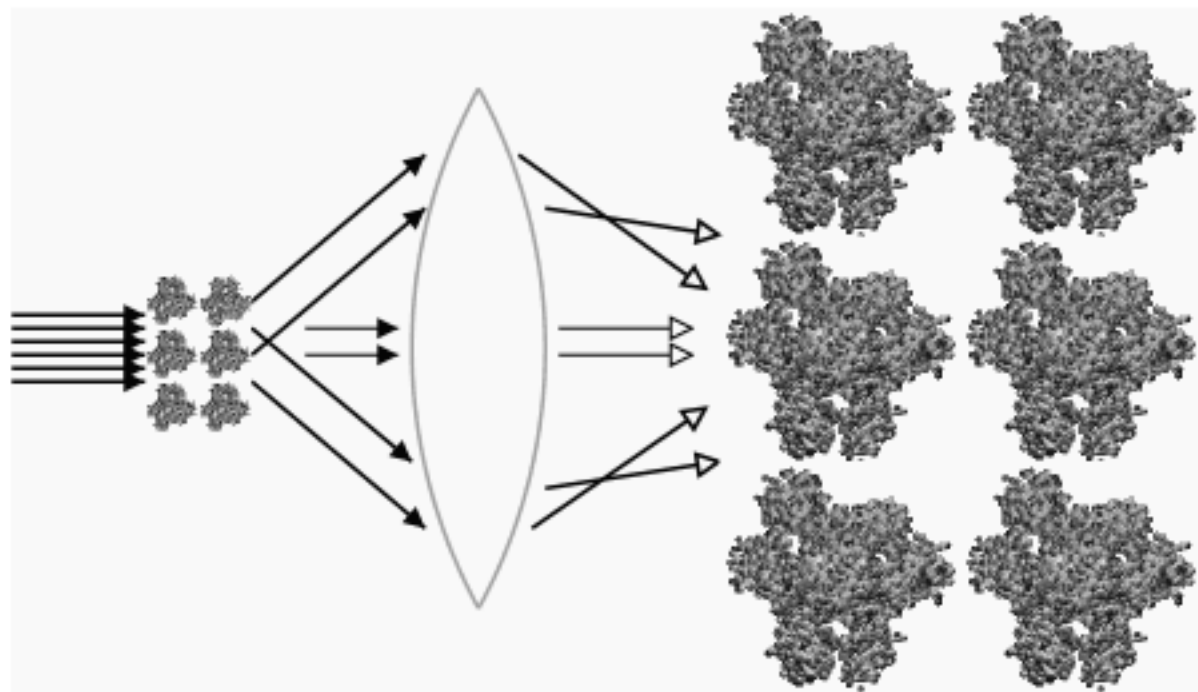
# Προβλήματα (συνέχεια)

---

- Πως θα μπορέσουμε να περιστρέψουμε το μόριο κατά βούληση ώστε να είμαστε σε θέση (από τις διαφορετικές προβολές) να συμπεράνουμε τη δομή του στον τρισδιάστατο χώρο ;

Εάν αντί ενός μορίου έχουμε πολλά επαναλαμβανόμενα αντίγραφα του ίδιου μορίου όλα με τον ίδιο προσανατολισμό (δηλ. έναν κρύσταλλο) τότε μπορούμε να περιστρέψουμε με μεγάλη ακρίβεια αυτήν την συνάθροιση γιατί πρόκειται πλέον για ένα μακροσκοπικό αντικείμενο (συνήθως ορατό με γυμνό μάτι).

## Το ιδεατό πείραμα (2)



# Με ένα σμπάρο, τρία τρυγόνια

---

- Θα είναι αρκετά ισχυρό το σήμα από ένα μόνο μόριο ώστε να μπορέσουμε να το "δούμε" ;

Εάν έχουμε πολλά επαναλαμβανόμενα αντίγραφα του ιδίου μορίου, και εάν υποθέσουμε ότι οι μεταξύ τους διαφορές οφείλονται σε τυχαίο θόρυβο, τότε μπορούμε να βελτιώσουμε την ποιότητα του ειδώλου του μορίου με το να κάνουμε averaging (να υπολογίσουμε το "μέσο είδωλο"). Η αναμενόμενη βελτίωση του λόγου σήμα/θόρυβος είναι ίση με την τετραγωνική ρίζα του  $N$ , όπου  $N$  είναι ο αριθμός των αντιγράφων του μορίου.

# Με ένα σμπάρο, τρία τρυγόνια, αλλά δε φτάνουν ...

---

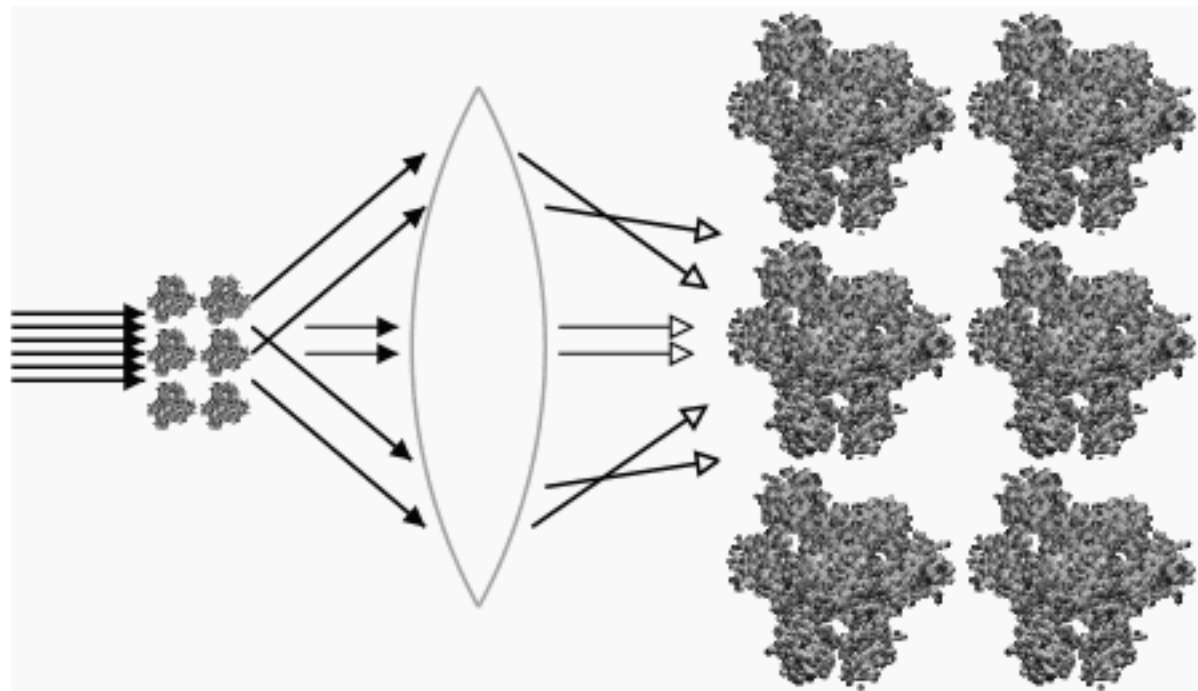
- Τι φακούς θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε ;

Δεν θα χρησιμοποιήσουμε.

Δεν υπάρχει υλικό το οποίο οποίο να έχει συντελεστή διάθλασης για τις ακτίνες X (ή τα θερμικά νετρόνια) τέτοιο ώστε να μπορεί να κατασκευαστεί ένας πρακτικά υλοποιήσιμος φακός ακτίνων X που να επιτρέπει υψηλή διακριτικότητα.

# Άρα, την πατήσαμε ;

Όχι ακόμα. Στο ιδεατό πείραμα [αριθμός 2] ...



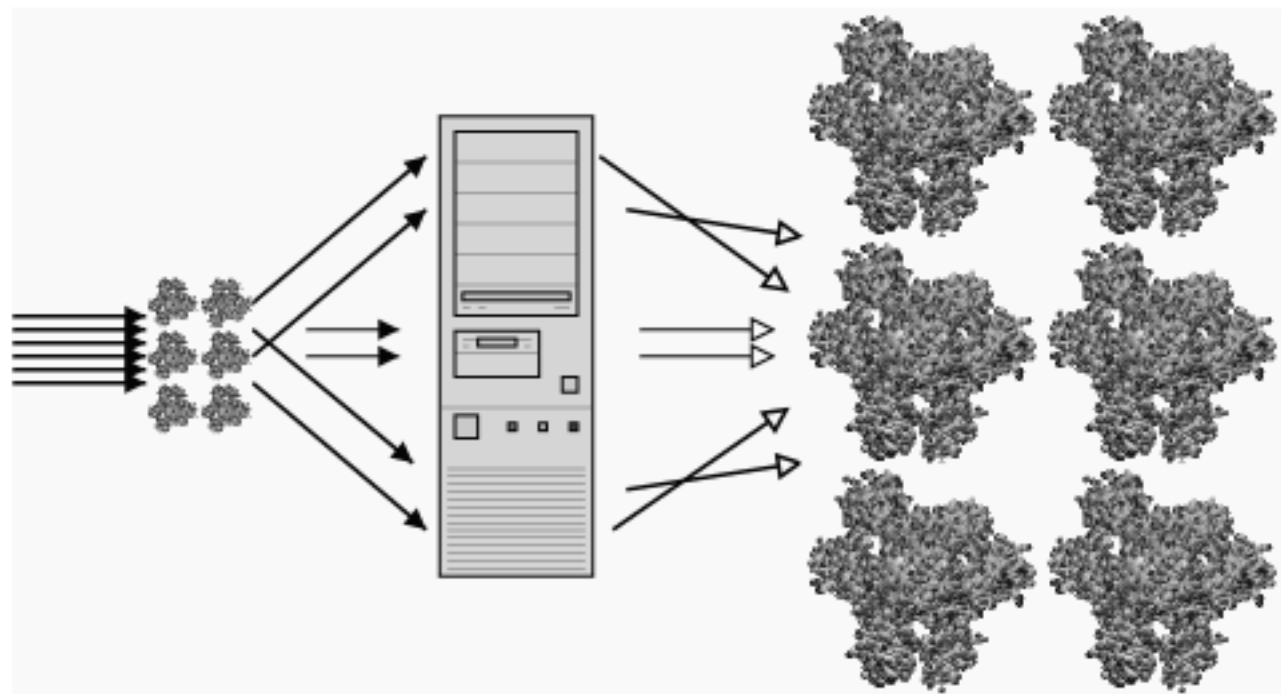


# Άρα, την πατήσαμε ;

---

... το μόνο που κάνει ο φακός (και όπως θα έπρεπε να κάνουν όλοι οι φακοί) είναι να αλλάζει με τρόπο προβλέσιμο την διεύθυνση διάδοσης των κυμάτων που σκεδάστηκαν από το αντικείμενο (τον κρύσταλλο) εστιάζοντας αυτές τις ακτίνες. Άρα, η δράση του φακού είναι αναλυτικά (αλγεβρικά) προσομοιώσιμη, δηλαδή, εάν μπορούμε να περιγράψουμε με ακρίβεια το τι συμβαίνει πριν από το φακό, τότε μπορούμε να περιγράψουμε με την ίδια ακρίβεια το τι συμβαίνει μετά το φακό, και συνεπώς μπορούμε να ανακτήσουμε (υπολογιστικά) το είδωλο του αντικειμένου

# Το ιδεατό πείραμα (3)



## Το ιδεατό πείραμα (3) ...

---

... το μόνο που απαιτεί είναι να τοποθετήσουμε στη θέση του φακού έναν ανιχνευτή που θα μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε το πλάτος, την φάση, και τη διεύθυνση διάδοσης των κυμάτων που σκεδάζονται από το αντικείμενο. Γνωρίζοντας αυτά, μπορούμε να υπολογίσουμε το είδωλο του αντικειμένου.

Μόνο που αυτό δε γίνεται ...

# Πάλι ;

---

Το τελευταίο πρόβλημα :

Για τους λόγους που αναφέραμε, το μήκος κύματος που απαιτείται είναι  $\sim 1\text{\AA}$ . Η συχνότητα ενός κύματος διαδιδόμενου με την ταχύτητα του φωτός και με μήκος κύματος  $1\text{\AA}$  είναι :

$$\begin{aligned}v &= c / \lambda = 300.000.000 / 1 \cdot 10^{-10} = \\ &= 3 \cdot 10^{18} \text{ sec}^{-1}\end{aligned}$$

δηλαδή το κύμα αλλάζει φάση 3 πεντάκις εκατομμύρια (τρία δισεκατομμύρια δισεκατομμυρίων) φορές το δευτερόλεπτο.

Δυστυχώς, είναι αδύνατο να προσδιοριστεί η φάση ενός κύματος με τόση υψηλή συχνότητα.

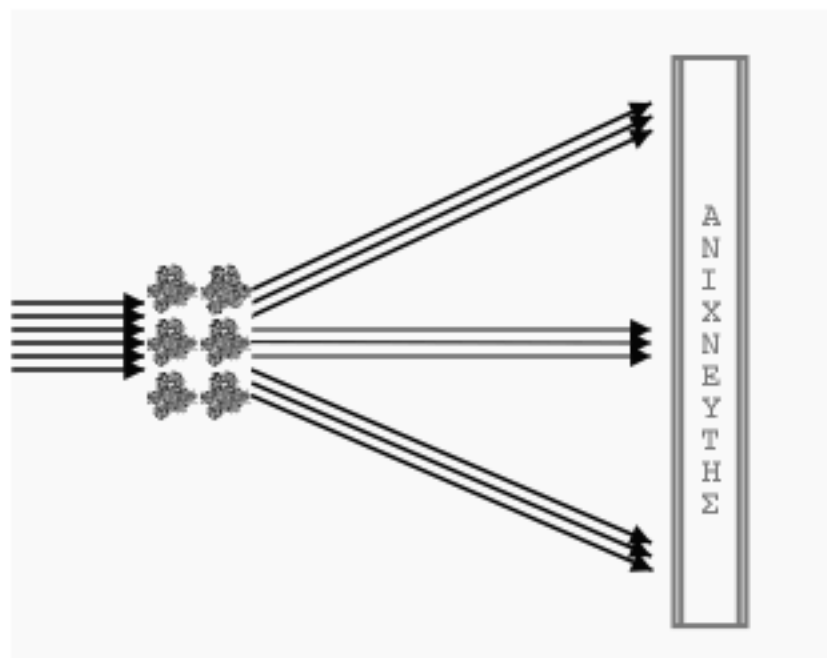
# Άρα, την πατήσαμε ;

---

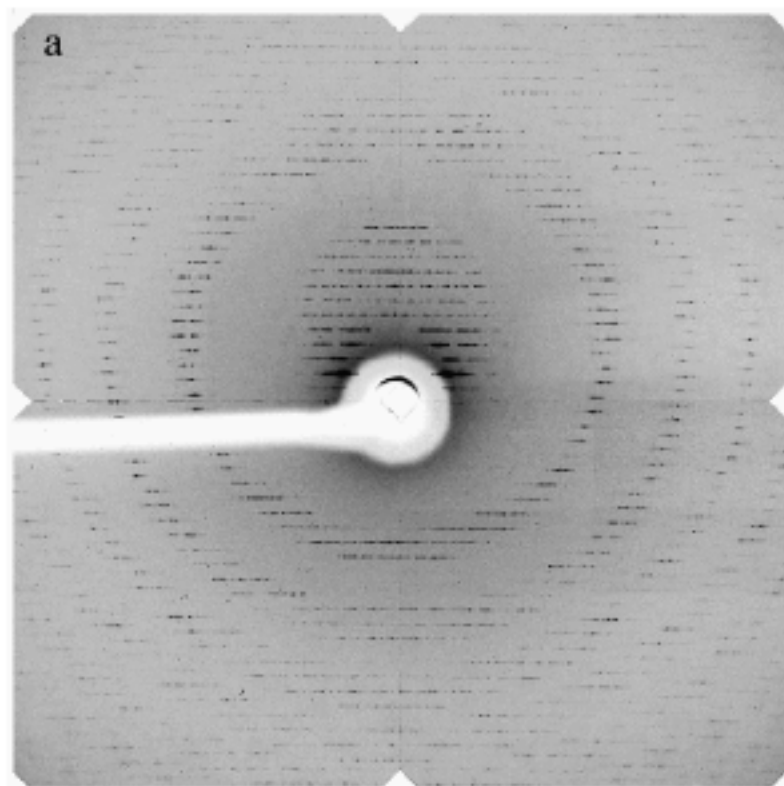
Μάλιστα. Και τόσο άσχημα, που έχει όνομα. Είναι το "πρόβλημα φάσεων" της κρυσταλλογραφίας.

Αυτό έγκειται στο ότι ενώ το πλάτος και η διεύθυνση των σκεδαζόμενων (περιθλώμενων) από τον κρύσταλλο κυμάτων μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά, η φάση (ή έστω η σχετική φάση) αυτών των κυμάτων δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα. Οι έμμεσοι τρόποι προσδιορισμού αυτών των φάσεων συνιστούν τον πυρήνα της κρυσταλλογραφίας και -μαζί με τη δημιουργία κρυστάλλων- είναι τα περιοριστικά βήματα της διαδικασίας προσδιορισμού δομών μέσω κρυσταλλογραφίας ακτίνων Χ.

# Το υλοποιήσιμο πείραμα

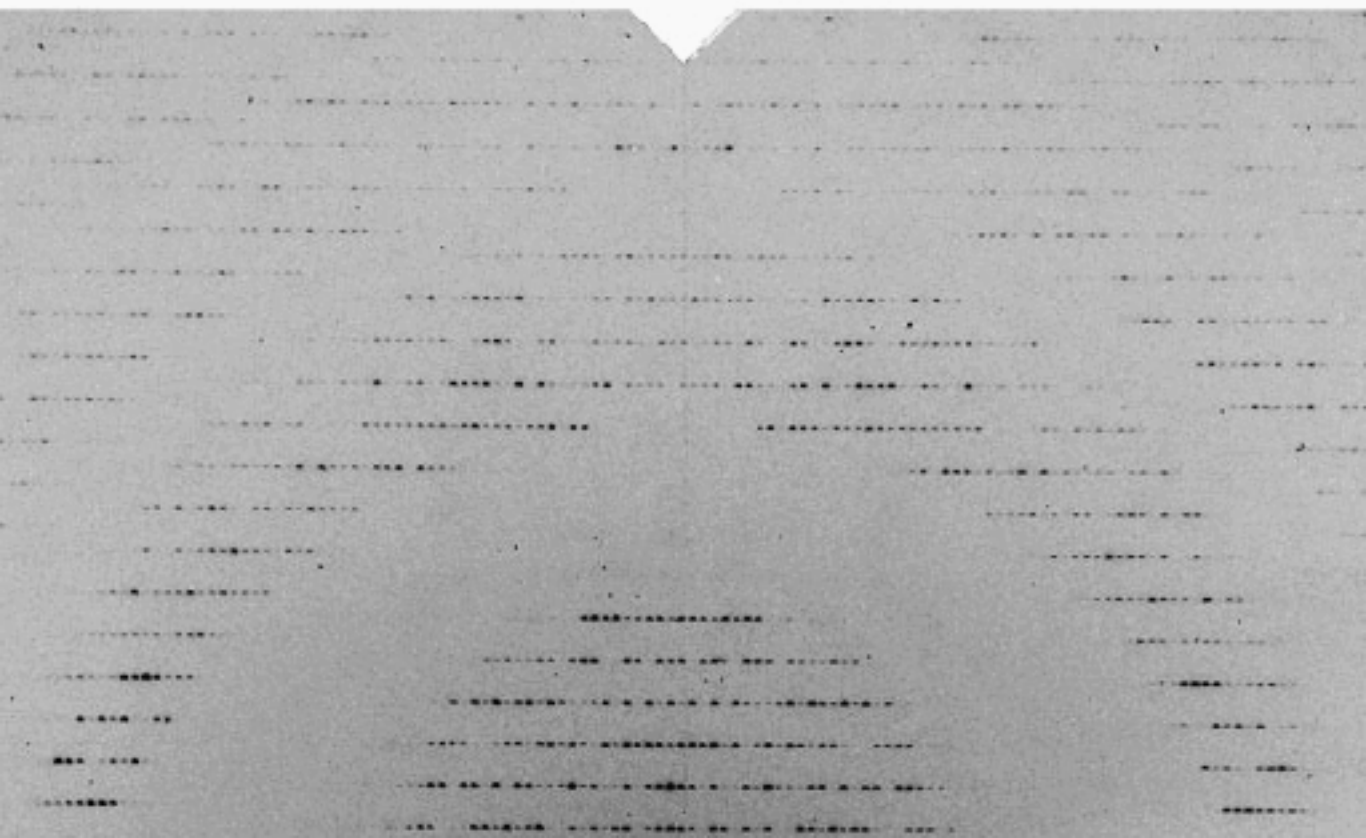


# Εικόνες περίθλασης



# Εικόνες περίθλασης

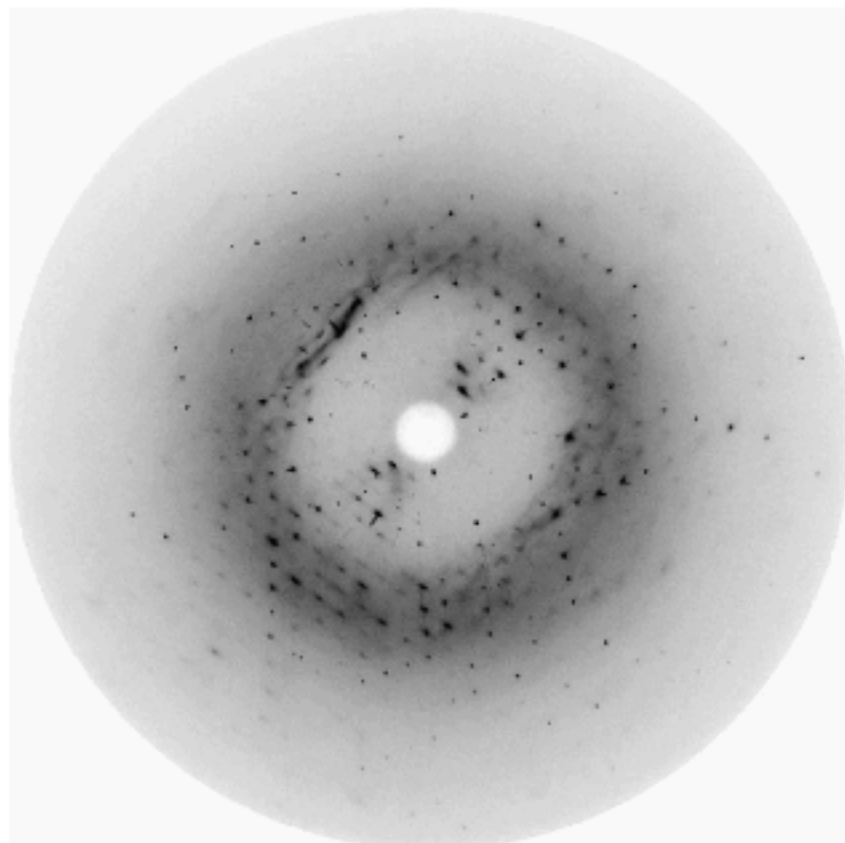
---





# Εικόνες περίθλασης

---



# Εικόνες περίθλασης

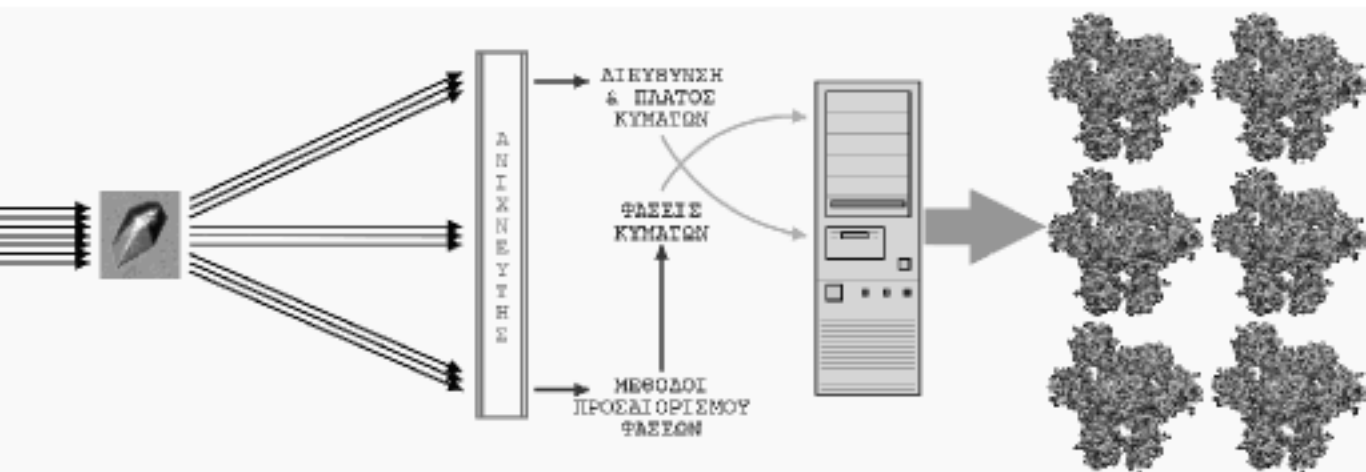
---

- Από τη θέση πρόσπτωσης των περιθλώμενων κυμάτων στον ανιχνευτή και τη γνωστή σχετική θέση κρυστάλλου-ανιχνευτή προσδιορίζεται η διεύθυνση διάδοσης των κυμάτων.

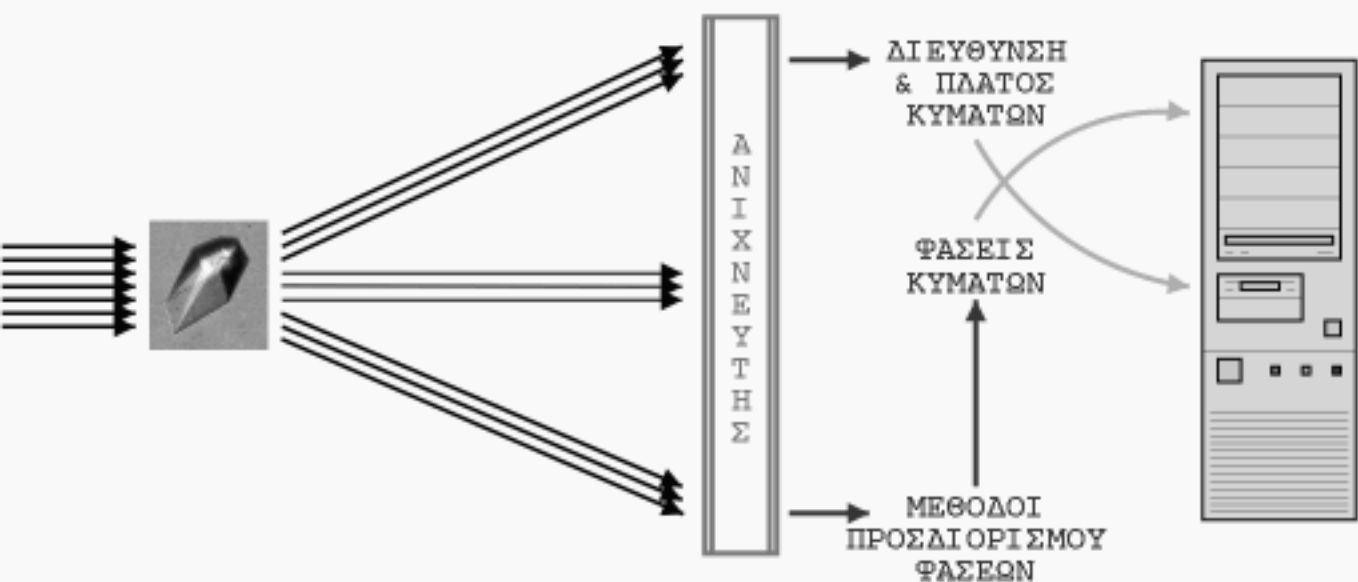
- Από την ένταση ("λαμπρότητα") των κυμάτων, προσδιορίζεται το πλάτος τους.

- Εάν (με τη βοήθεια των διαφόρων μεθόδων προσδιορισμού φάσεων) γνωρίζουμε και τις φάσεις τους, μπορούμε να υπολογίσουμε το είδωλο του κρυστάλλου και συνεπώς, τη δομή του μορίου.

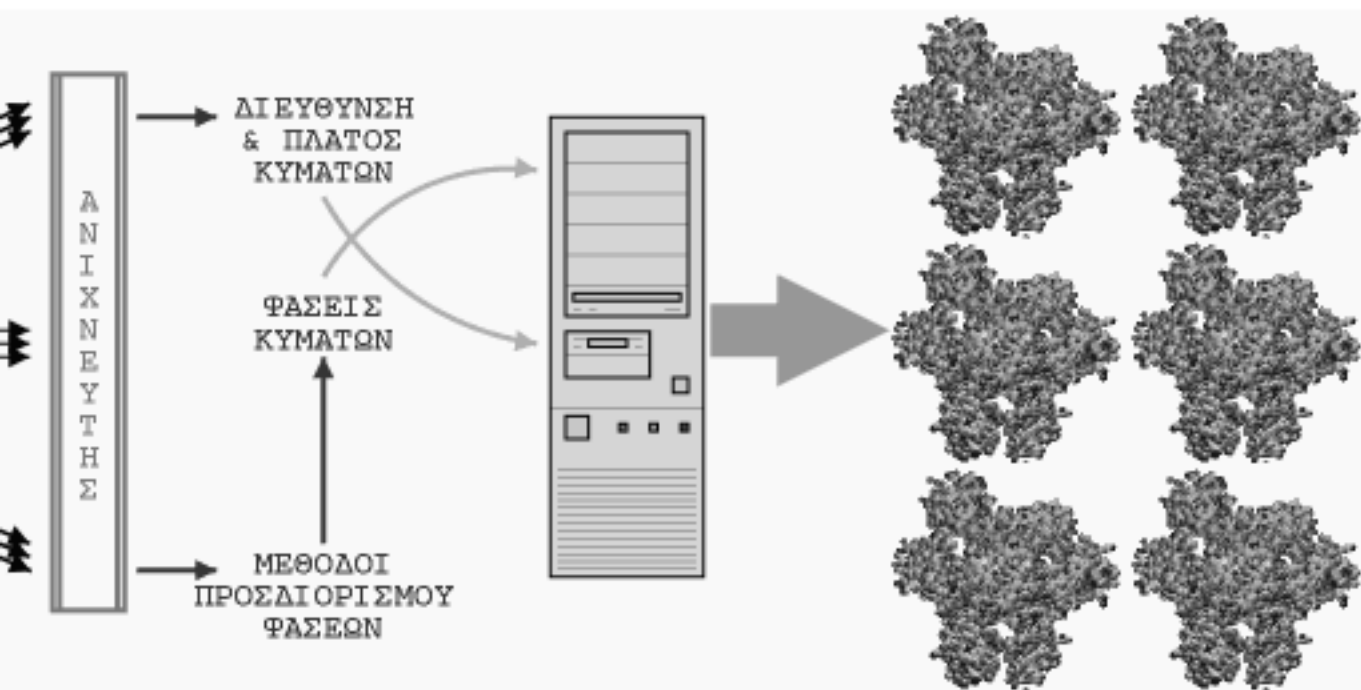
# Το κρυσταλλογραφικό πείραμα



# Το κρυσταλλογραφικό πείραμα



# Το κρυσταλλογραφικό πείραμα



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

---

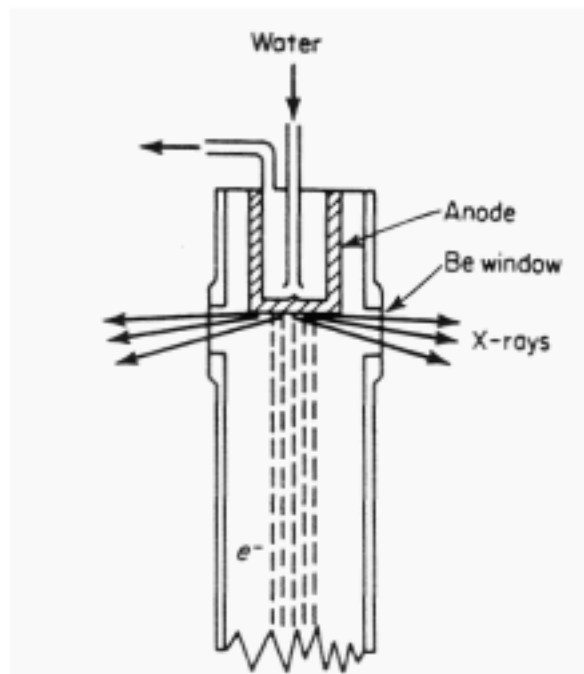
## 1. Παραγωγή ακτίνων-Χ

Το ζητούμενο είναι μια όσο το δυνατό ισχυρή, παράλληλη, μονοχρωματική και ομοιογενής δέσμη ακτίνων-Χ.

Οι εργαστηριακές πηγές ακτίνων-Χ χρησιμοποιούν την ακτινοβολία που παράγεται όταν ηλεκτρόνια κατάλληλης ενέργειας προσκρούουν σε ένα στόχο (μέταλλο κατάλληλου ατομικού αριθμού, συνηθέστατα χαλκός ή μολυβδαίνιο).

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 1. Παραγωγή ακτίνων-Χ



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 1. Παραγωγή ακτίνων-Χ

Η αποτάχυνση των ηλεκτρονίων λόγω των τυχαίων συγκρούσεων τους με τα άτομα του στόχου δημιουργεί ένα συνεχές πολυχρωματικό φάσμα (white radiation).

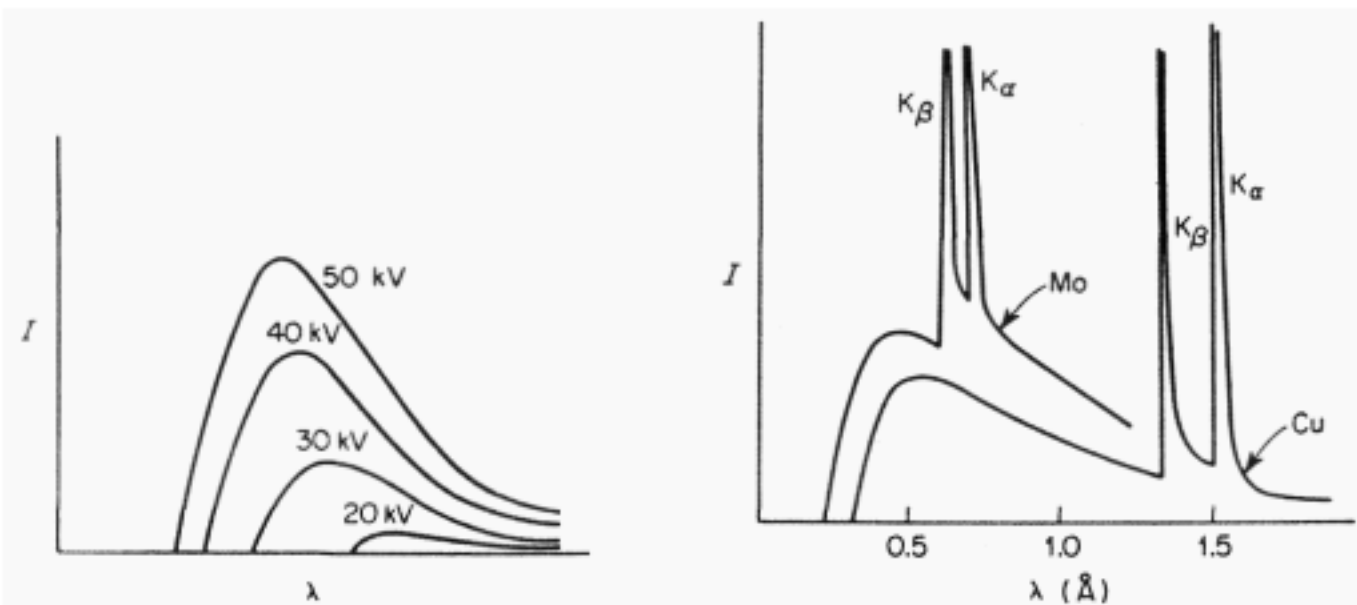
Όταν η ενέργεια των ηλεκτρονίων είναι κατάλληλη, προκαλούνται μεταπτώσεις ηλεκτρονίων εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου-στόχου (π.χ.  $K \Rightarrow L$ ).

Η αποδιέγερση αυτών των ατόμων (π.χ.  $L \Rightarrow K$ ), γίνεται με εκπομπή μονοχρωματικής ακτινοβολίας η συχνότητα (και συνεπώς, μήκος κύματος) της οποίας εξαρτάται από την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των στοιβάδων και είναι χαρακτηριστική των ατόμων του στόχου (φασματικές γραμμές).



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 1. Παραγωγή ακτίνων-Χ



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

---

## 1. Παραγωγή ακτίνων-Χ

Το συνεχές πολυχρωματικό φάσμα (λόγω της μη μονοχρωματικότητας του) δεν είναι κατάλληλο για εργαστηριακά κρυσταλλογραφικά πειράματα και αφαιρείται μέσω της χρήσης φίλτρων, κρυστάλλων μονοχρωματισμού, ...

Οι χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές είναι αυτές που χρησιμοποιούνται στα πειράματα.

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 2. Αλληλεπίδραση ύλης/ακτίνων-Χ

Η ηλεκτρική συνιστώσα του ηλεκτρομαγνητικού κύματος δημιουργεί ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Επειδή η συχνότητα των ακτίνων-Χ είναι τόσο υψηλή, τα ηλεκτρόνια των ατόμων μπορούν σε καλή προσέγγιση να θεωρηθούν ελεύθερα σε αυτό το πεδίο και να θεωρηθεί συνεπώς ότι εκτελούν εξαναγκασμένη ταλάντωση με συχνότητα ίση με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Λόγω αυτής της εξαναγκασμένης ταλάντωσης εκπέμπουν δευτερογενώς ακτινοβολία ιδίου μήκους κύματος με την προσπίπτουσα.

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 2. Αλληλεπίδραση ύλης/ακτίνων-Χ

Η ολική σκέδαση από το αντικείμενο σε κάποια διεύθυνση είναι το αποτέλεσμα της συμβολής των δευτερογενώς παραγόμενων κυμάτων από κάθε ηλεκτρόνιο του αντικειμένου.

Επειδή οι πυρήνες των ατόμων είναι κατά πολύ βαρύτεροι των ηλεκτρονίων, η συνεισφορά τους στην ολική σκέδαση είναι αμελητέα.

Άρα, η σκέδαση των ακτίνων-Χ από ένα αντικείμενο εξαρτάται μόνο από την κατανομή των ηλεκτρονίων σε αυτό, και μάλιστα από μια συνάρτηση αυτής της κατανομής, τη συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας  $\rho(x,y,z)$ .

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

---

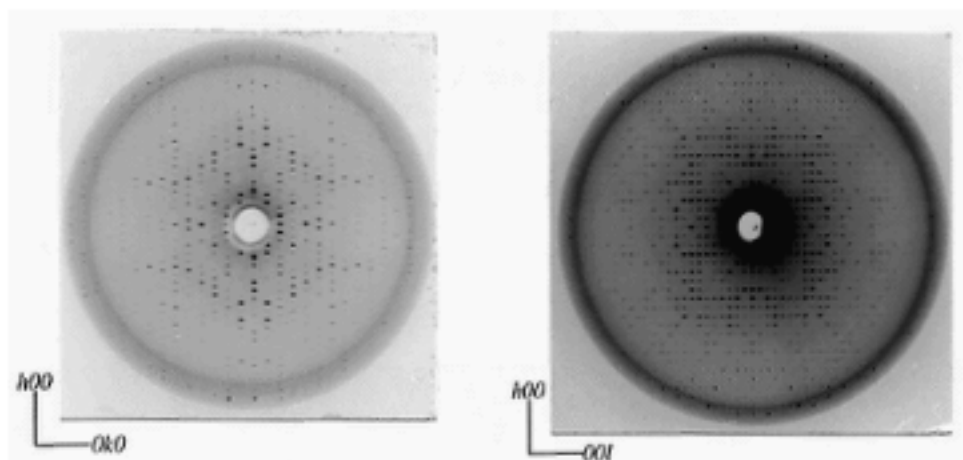
## 3. Αλληλεπίδραση κρυστάλλων/ακτίνων-Χ

Το μακροσκοπικό αποτέλεσμα της σκέδασης ακτίνων-Χ από κρυστάλλους ονομάζεται περίθλαση.

Η βασικότερη διαφορά ανάμεσα στην περίθλαση (από κρυστάλλους) και τη σκέδαση (από μη περιοδικά αντικείμενα) είναι ότι τα φάσματα περίθλασης είναι ασυνεχή (έχουν διακριτά μέγιστα) και συμμετρικά (ως συνέπεια της εσωτερικής συμμετρίας των κρυστάλλων).

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 3. Αλληλεπίδραση κρυστάλλων/ακτίνων-Χ



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

---

## 3. Ανίχνευση ακτίνων-Χ

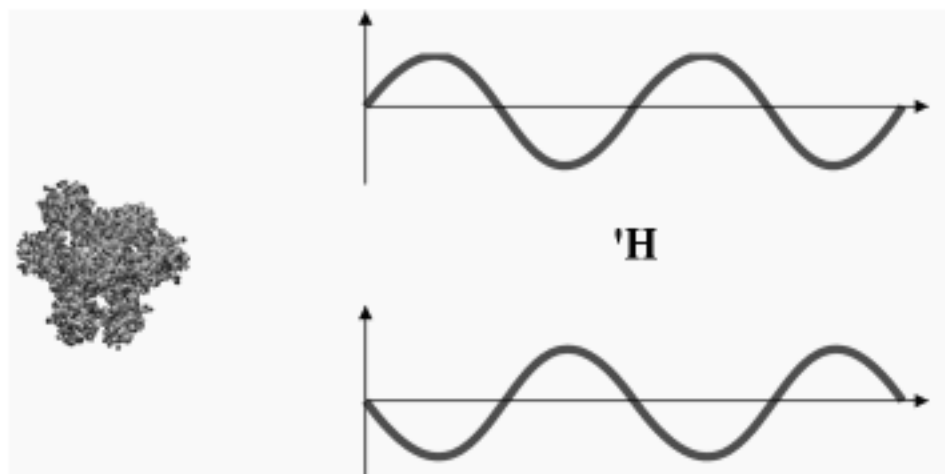
Σε χρονολογική σειρά, έχουν χρησιμοποιηθεί

- Φωτογραφικό φιλμ.
- Θάλαμοι ιονισμού (Geiger).
- Φωτοπολλαπλασιαστές (counting devices, περιθλασίμετρα).
- Ανιχνευτές επιφανείας (multiwire area detectors, imaging plates).
- CCD.

Ανάλογα με την μέθοδο ανίχνευσης, αλλάζει και ο τρόπος προσδιορισμού των πλατών των περιθλώμενων κυμάτων.

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

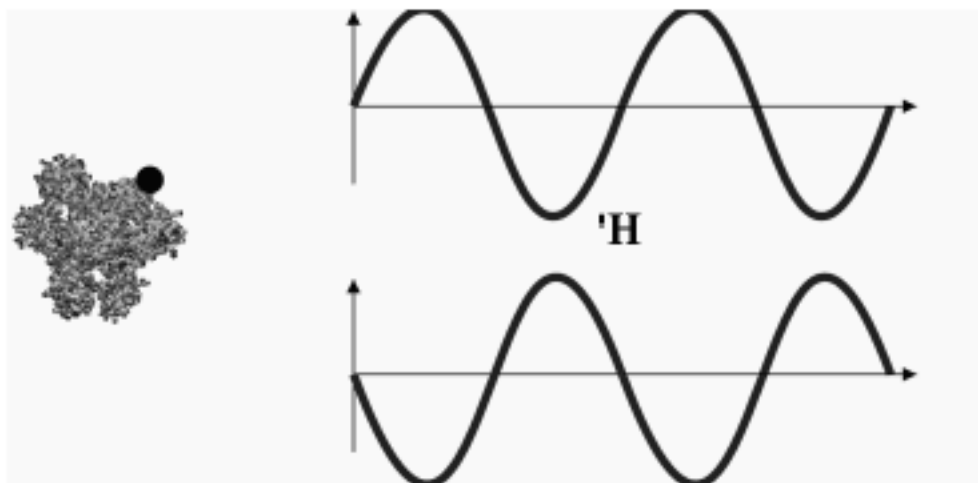
4. Προσδιορισμός φάσεων, ένα παράδειγμα.





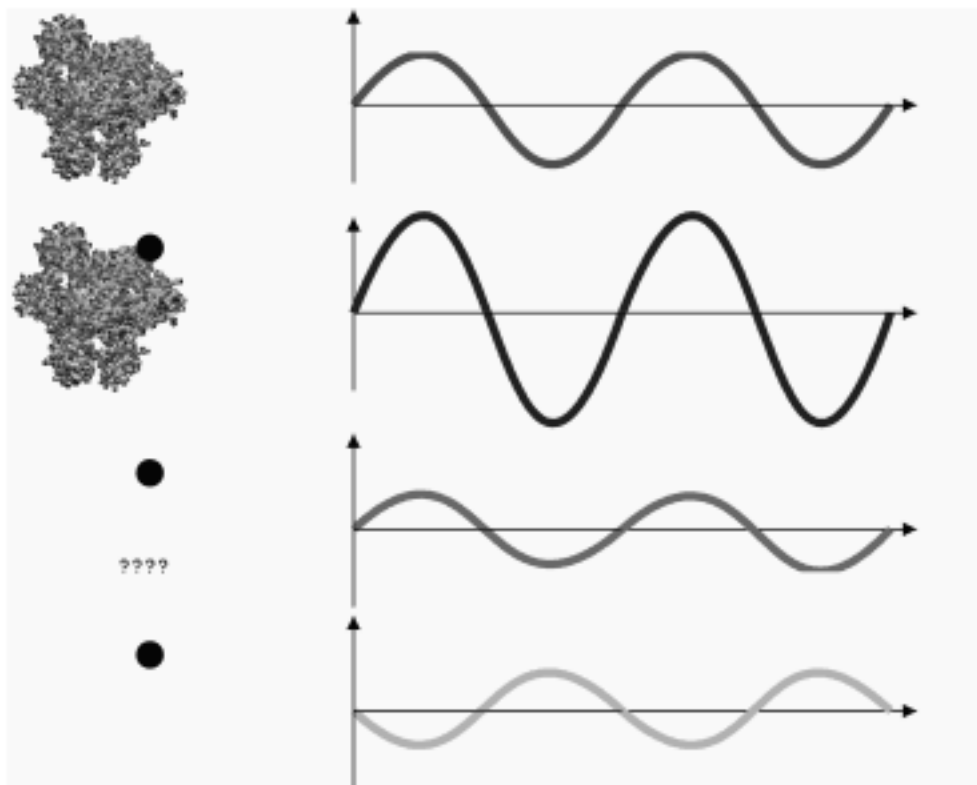
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

4. Προσδιορισμός φάσεων, ένα παράδειγμα.



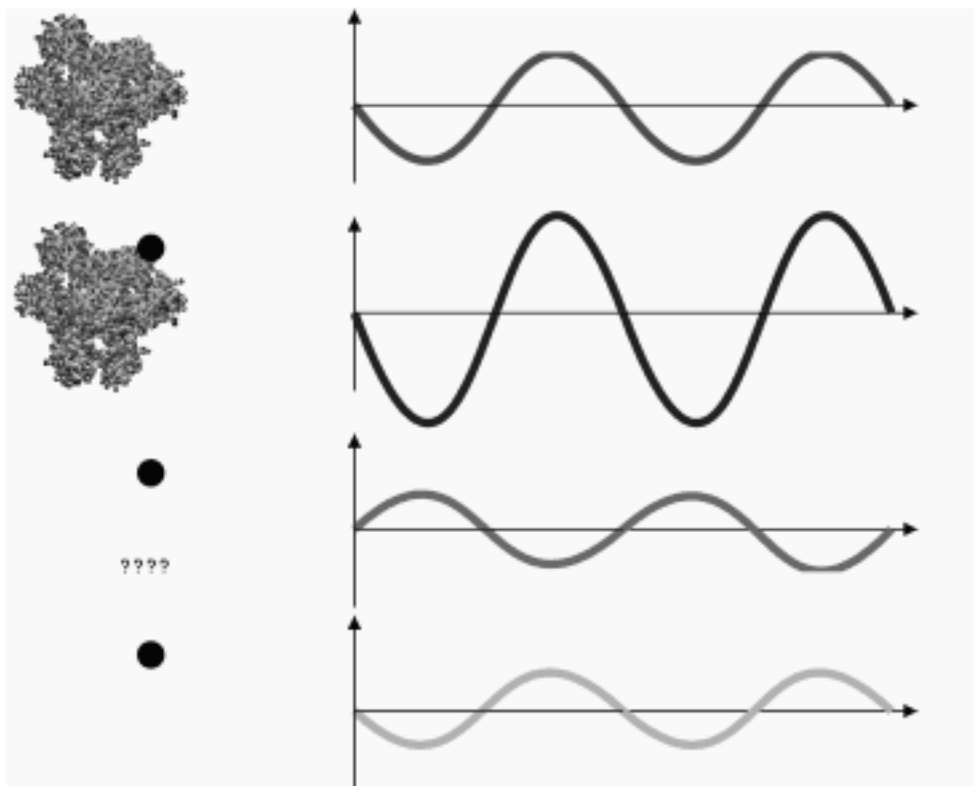
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 4. Προσδιορισμός φάσεων, ένα παράδειγμα.



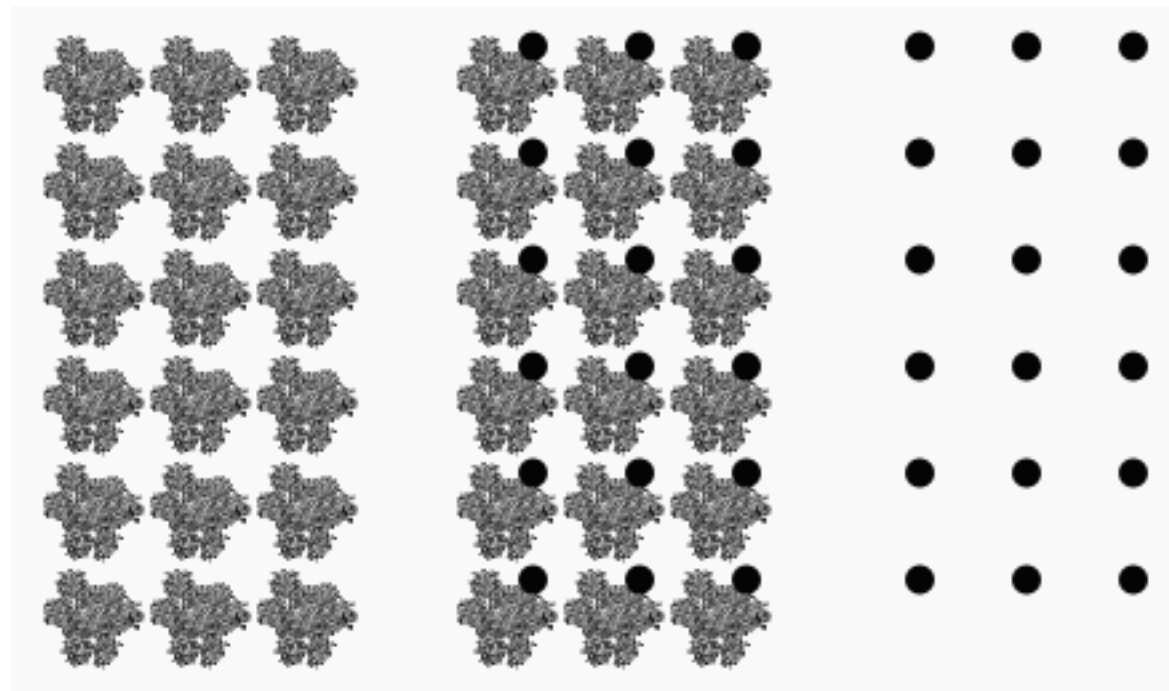
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 4. Προσδιορισμός φάσεων, ένα παράδειγμα.



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 4. Προσδιορισμός φάσεων, ένα παράδειγμα.



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 4. Προσδιορισμός φάσεων, ένα παράδειγμα.

Αυτό που επιτύχαμε μέσω της χρήσης των επιπλέον ατόμων, είναι να υποκαταστήσουμε το πρόβλημα του προσδιορισμού της μακρομοριακής δομής (χιλιάδες άτομα), με το πρόβλημα του προσδιορισμού της δομής των βαρέων ατόμων (μερικά άτομα).

Ο προσδιορισμός της δομής των βαρέων ατόμων μπορεί να γίνει με τις λεγόμενες "άμεσες μεθόδους" (direct methods), μέσω της χρήσης της συνάρτησης Patterson, ...

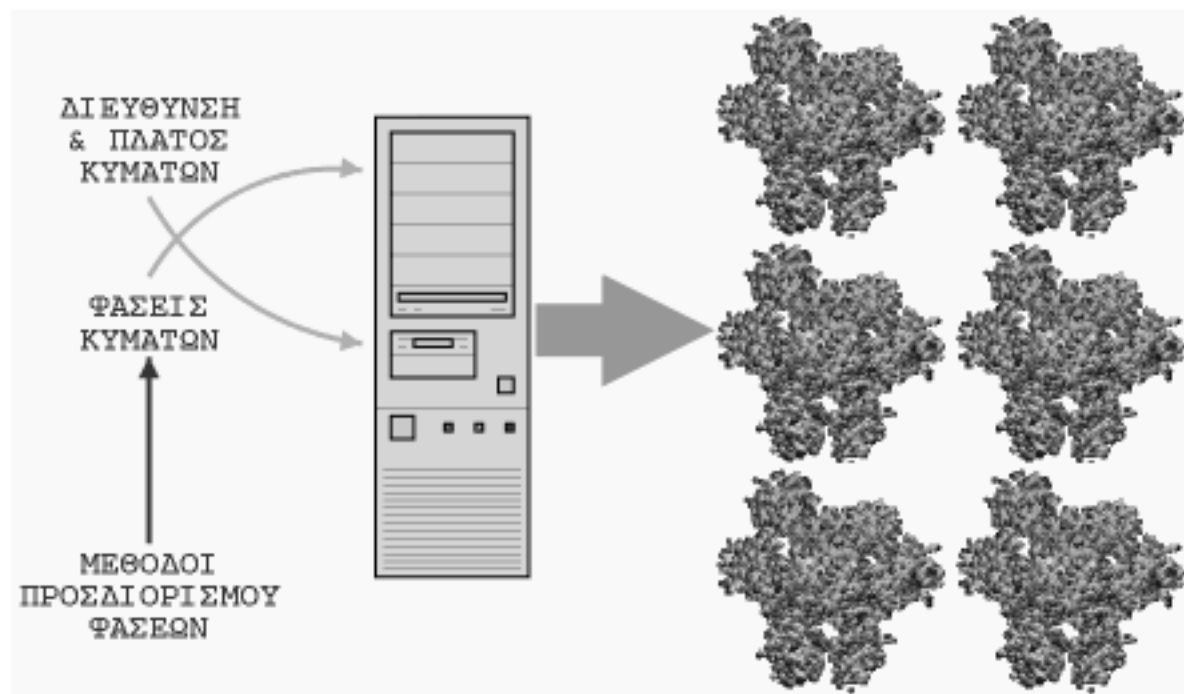
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

---

## 4. Προσδιορισμός φάσεων.

Η μέθοδος που προαναφέρθηκε είναι γνωστή ως η μέθοδος της "ισόμορφης αντικατάστασης". Άλλες μέθοδοι είναι : η μοριακή αντικατάσταση, μέθοδοι του στηρίζονται στην ανώμαλη σκέδαση, άμεσες μέθοδοι, κοκ.

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 5. Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας

Το πειραματικά προσδιοριζόμενο προϊόν μίας κρυσταλλογραφικής μελέτης είναι ένας λεγόμενος "χάρτης ηλεκτρονικής πυκνότητας". Πρόκειται για μια συνάρτηση που περιγράφει τον μέσο αριθμό ηλεκτρονίων (ανά μονάδα όγκου) σε κάθε σημείο  $(x,y,z)$  του κρυστάλλου [λόγω της περιοδικότητας των κρυστάλλων, αρκεί να γνωρίζουμε τις τιμές της συνάρτησης  $\rho(xyz)$  σε κάθε σημείο του επαναλαμβανόμενου μοτίβου]. Η κρυσταλλογραφική μελέτη ολοκληρώνεται με την ΕΡΜΗΝΕΙΑ αυτής της συνάρτησης με τη μορφή ενός ατομικού μοντέλου.



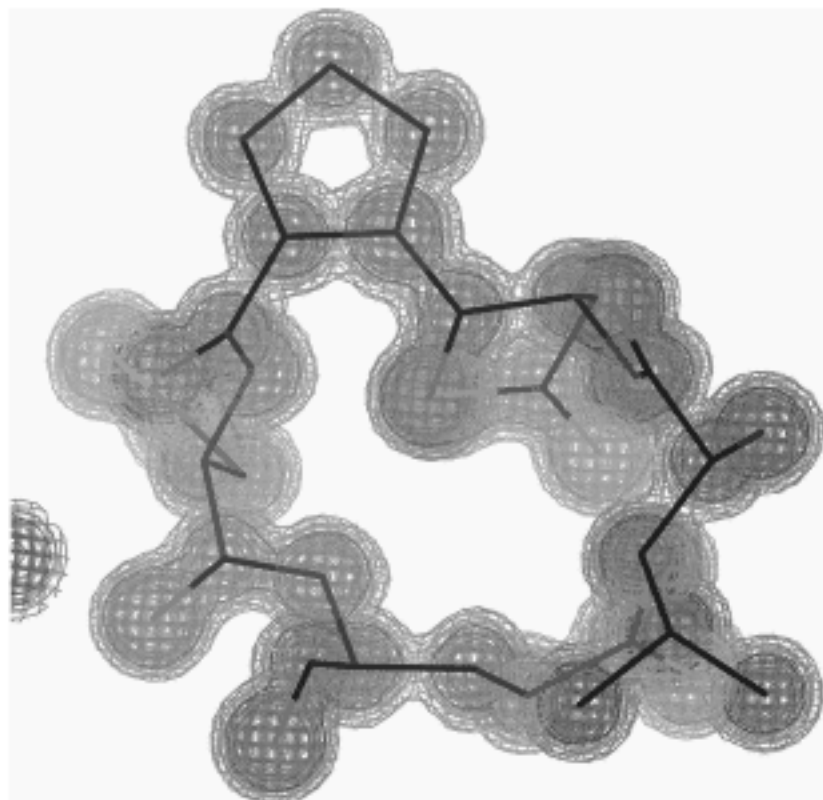
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 5. Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας

Το πόσο υποκειμενική είναι η ερμηνεία ενός χάρτη ηλεκτρονικής πυκνότητας (δηλ. το κατά πόσο ένας άλλος ερευνητής θα κατασκεύαζε από τον ίδιο χάρτη ένα διαφορετικό ατομικό μοντέλο) είναι συνάρτηση της ποιότητας του χάρτη ηλεκτρονικής πυκνότητας. Η βασικότερη παράμετρος είναι η διακριτικότητα, αλλά και μια πληθώρα άλλων παραμέτρων είναι καθοριστικής σημασίας, όπως για παράδειγμα : πειραματικά σφάλματα στα πλάτη, αλλά κυρίως στις φάσεις των περιθλώμενων κυμάτων, υψηλή κινητικότητα των ατόμων του μορίου, εμπειρία του ερευνητή, ...

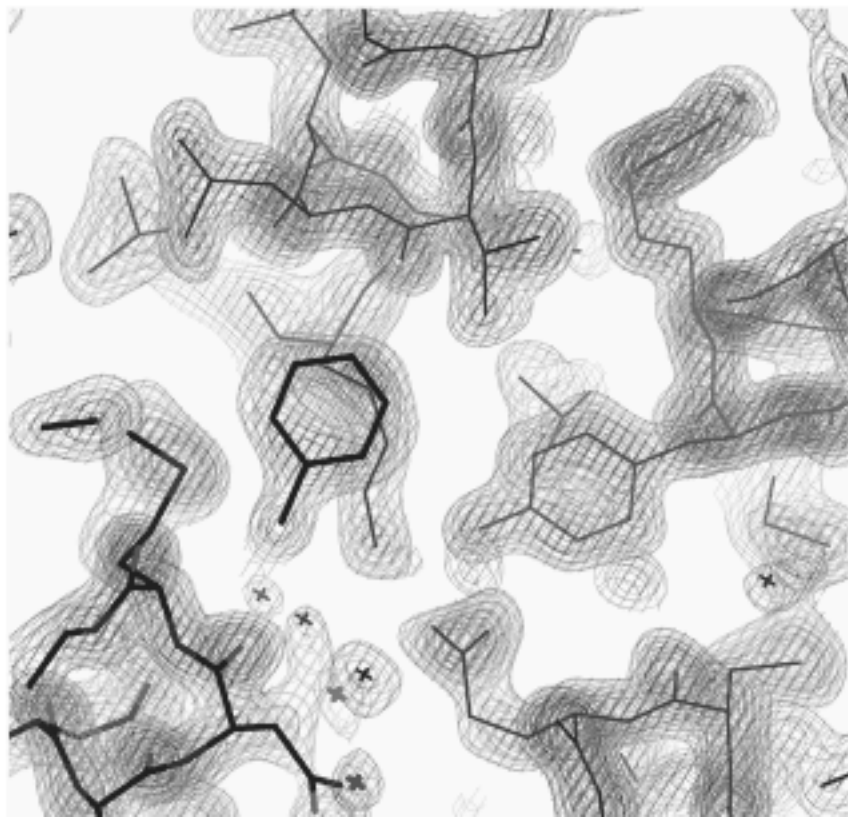
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 5. Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας, παραδείγματα



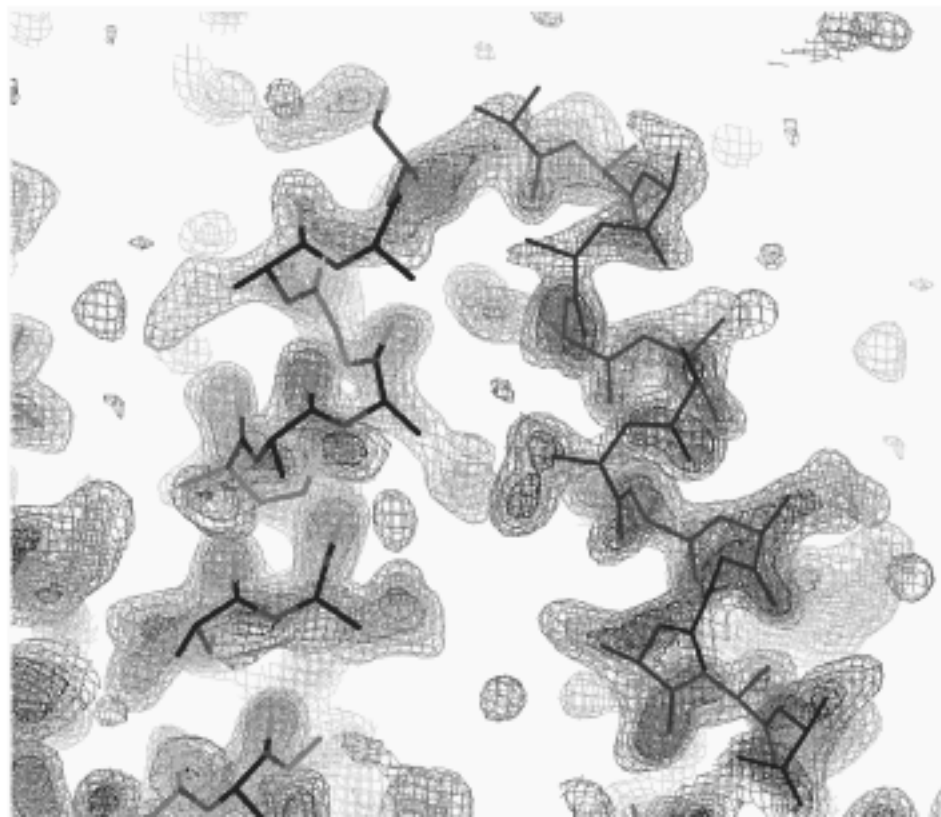
# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 5. Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας, παραδείγματα



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 5. Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας, παραδείγματα



# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 5. Χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας

Συνηθέστατα, οι κρύσταλλοι βιομακρομορίων είναι ακατάλληλοι για μελέτες σε ατομική διακριτικότητα. Για το λόγο αυτό, προκειμένου να ερμηνευθούν οι χάρτες ηλεκτρονικής πυκνότητας απαιτείται (και εκτενώς χρησιμοποιείται) έξωθεν πληροφορία όπως η χημική σύσταση του μορίου, μήκη και γωνίες δεσμών, συνήθεις διαμορφώσεις του σκελετού του μορίου (π.χ. α-έλικα), συνήθεις διαμορφώσεις πλευρικών ομάδων, ...

# Κρυσταλλογραφία ακτίνων-Χ

## 6. Το προϊόν

|      |    |    |     |   |   |         |        |        |      |       |
|------|----|----|-----|---|---|---------|--------|--------|------|-------|
| ATOM | 1  | N  | MET | A | 1 | -27.205 | 33.051 | 50.562 | 1.00 | 64.16 |
| ATOM | 2  | CA | MET | A | 1 | -26.715 | 32.066 | 49.556 | 1.00 | 49.95 |
| ATOM | 3  | C  | MET | A | 1 | -25.221 | 31.819 | 49.718 | 1.00 | 47.86 |
| ATOM | 4  | O  | MET | A | 1 | -24.430 | 32.758 | 49.767 | 1.00 | 60.90 |
| ATOM | 5  | CB | MET | A | 1 | -26.996 | 32.574 | 48.139 | 1.00 | 67.77 |
| ATOM | 6  | CG | MET | A | 1 | -26.663 | 31.576 | 47.042 | 1.00 | 67.37 |
| ATOM | 7  | SD | MET | A | 1 | -27.271 | 32.080 | 45.416 | 1.00 | 81.10 |
| ATOM | 8  | CE | MET | A | 1 | -26.801 | 33.812 | 45.390 | 1.00 | 83.44 |
| ATOM | 9  | N  | THR | A | 2 | -24.839 | 30.550 | 49.793 | 1.00 | 31.28 |
| ATOM | 10 | CA | THR | A | 2 | -23.436 | 30.184 | 49.949 | 1.00 | 31.78 |
| ATOM | 11 | C  | THR | A | 2 | -22.705 | 30.260 | 48.608 | 1.00 | 43.24 |
| ATOM | 12 | O  | THR | A | 2 | -23.334 | 30.322 | 47.553 | 1.00 | 36.34 |
| ATOM | 13 | CB | THR | A | 2 | -23.300 | 28.755 | 50.514 | 1.00 | 35.21 |

.....