Ειδικά Δομικής βιολογίας

Διάλεξη 2η :

Σκέδαση ακτινοβολίας από
αυθαίρετα (μη περιοδικά αντικείμενα).
Εισαγωγή στους μετασχηματισμούς Fourier.

Κρυσταλλογραφία

Με μια μικρή μόνο δόση υπερβολής, η κρυσταλλογραφία είναι 'συμμετρία + μετασχηματισμοί Fourier'.
Το σύνολο σχεδόν της κρυσταλλογραφικής θεωρίας ανάγεται ή μπορεί να αναχθεί σε αυτά τα βασικά κεφάλαια.

Αποτέλεσμα της ισχυρής αναλυτικής θεμελίωσης της κρυσταλλογραφίας είναι ότι για την παρουσίαση των περισσότερων κρυσταλλογραφικών μεθόδων αρκεί μια εξίσωση, η εξίσωση του παράγοντα δομής (η οποία από μόνη της αποτελεί το θεμέλιο λίθο του συνόλου της υπολογιστικής κρυσταλλογραφίας).

Παράγοντας δομής

Είναι η μαθηματική περιγραφή ενός περιθλώμενου (από έναν κρύσταλλο) κύματος ως συνάρτηση της κατανομής των ηλεκτρονίων του κρυστάλλου. Η εξίσωση του παράγοντα δομής είναι μια ειδική περίπτωση της εξίσωσης που περιγράφει τη σκέδαση ακτινοβολίας από ένα αυθαίρετο (περιοδικό ή μη περιοδικό) αντικείμενο. Το φυσικό ανάλογο της εξίσωσης του παράγοντα δομής είναι ο φακός : Μέσω αυτής της εξίσωσης μπορούμε γνωρίζοντας το φάσμα περίθλασης να προσδιορίσουμε το αντικείμενο, και αντίστροφα, γνωρίζοντας το αντικείμενο να προβλέψουμε το φάσμα περίθλασης. Μερικές από τις εκφάνσεις της εξίσωσης του παράγοντα δομής είναι :

Υπολογιστική κρυσταλλογραφία

$$\vec{\mathrm{F}}_{hkl} = \int_x \int_y \int_z \rho(xyz) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dV$$

$$\vec{\mathrm{F}}_{hkl} = \sum_i f_{i,\mathrm{h}} e^{2\pi i(hx+ky+lz)}$$

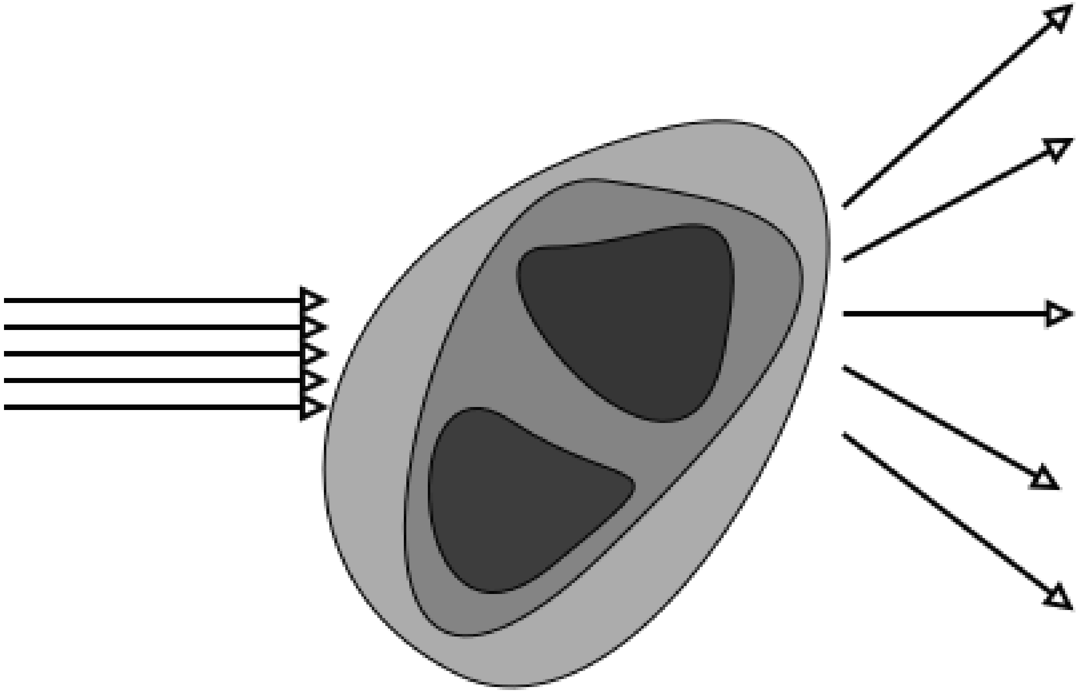
$$\rho(xyz) = \sum_{hkl} \vec{\mathrm{F}}_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

Σκέδαση ακτινοβολίας

Οι εξισώσεις Fourier, ο παράγοντας δομής, κλπ, όχι μόνο δεν απαιτούνται για την ανάλυση του πως ένα αντικείμενο σκεδάζει προσπίπτουσα ακτινοβολία, αλλά αντίθετα προκύπτουν ως προϊόντα της ανάλυσης.

Η ανάλυση του φαινομένου της σκέδασης ακτινοβολίας από ένα αυθαίρετο (περιοδικό ή μη περιοδικό) αντικείμενο το μόνο που απαιτεί είναι στοιχειώδεις γνώσεις άλγεβρας. Στόχος των διαφανειών που ακολουθούν είναι η απόδειξη της εξίσωσης που περιγράφει τη σχέση ανάμεσα σε ένα αυθαίρετο αντικείμενο και τη σκέδαση από αυτό.

Το πείραμα



Το ζητούμενο

- Εάν γνωρίζουμε τη δομή ενός αντικειμένου, πως μπορούμε να υπολογίσουμε το φάσμα περίθλασης από το αντικείμενο ; (δηλαδή τις διευθύνσεις, πλάτη και φάσεις των περιθλώμενων κυμάτων).

- Εάν γνωρίζουμε το φάσμα περίθλασης ενός αντικειμένου, πως μπορούμε να υπολογίσουμε τη δομή του ;

Σκέδαση ακτινοβολίας

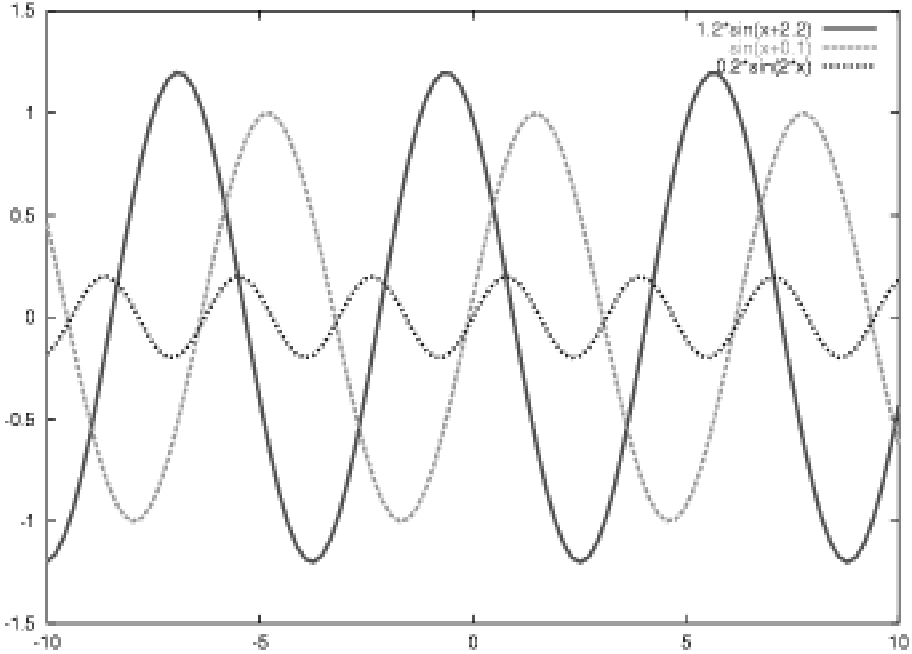
Μιας και αυτό που κυρίως μας ενδιαφέρει είναι η σκέδαση ακτίνων X, από εδώ και πέρα θα περιγράφουμε τα αντικείμενα ως συνάρτηση της κατανομής ηλεκτρονίων σε αυτά (για την ακρίβεια, ως συνάρτηση της ηλεκτρονικής τους πυκνότητας ρ(r)).

Η προς απόδειξη και ερμηνεία εξίσωση είναι :

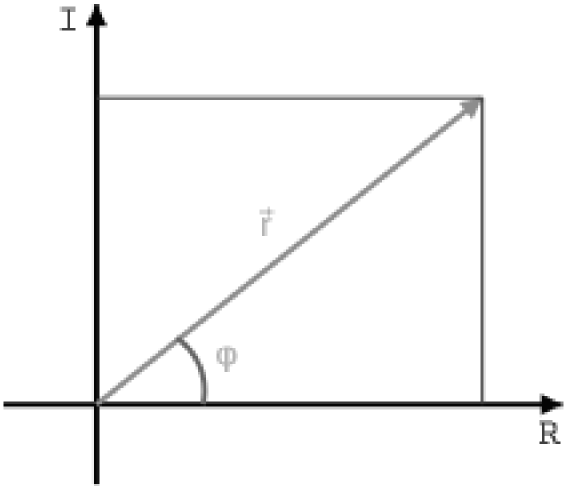
$$\vec{\mathrm{F}}_{\vec{h}} = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{h}} dV$$

Κύματα

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



Μιγαδική περιγραφή κυμάτων



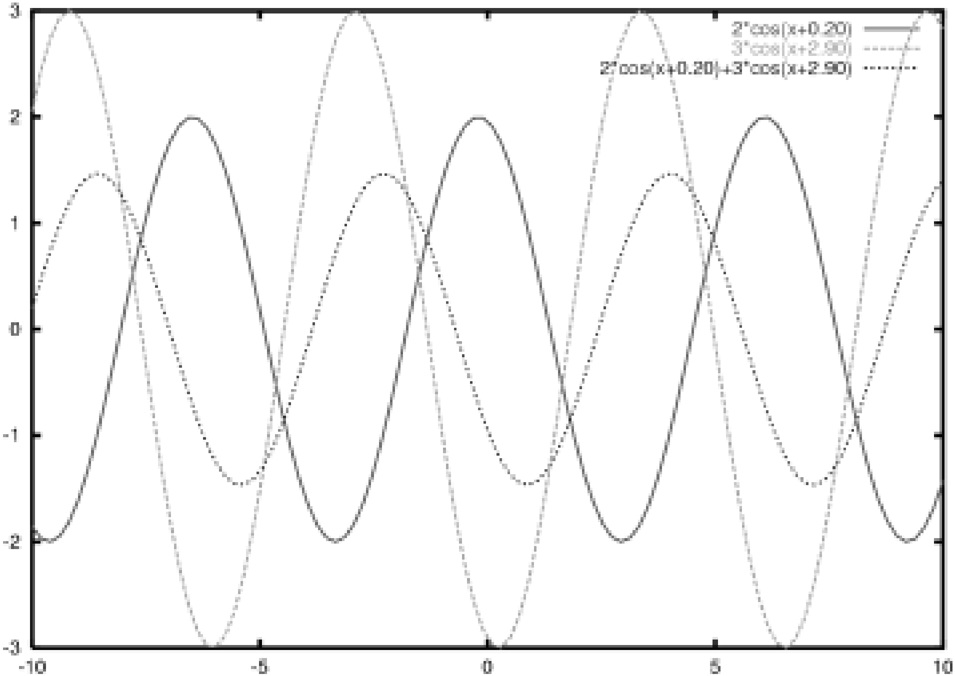
$$\mathcal{R}_{\vec{r}} = |\vec{r}|\cos\phi$$

$$\mathcal{I}_{\vec{r}} = i|\vec{r}|\sin\phi$$

$$\begin{aligned}\vec{r} = &\ |\vec{r}|\cos\phi + i|\vec{r}|\sin\phi \\ = &\ |\vec{r}|(\cos\phi + i\sin\phi) \\ = &\ |\vec{r}|e^{i\phi}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}e^x = &\ 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \ldots \\ \cos x = &\ 1 - x^2/2! + x^4/4! - \ldots \\ \sin x = &\ x - x^3/3! + x^5/5! - \ldots\end{aligned}$$

Διαφορά φάσεων κυμάτων



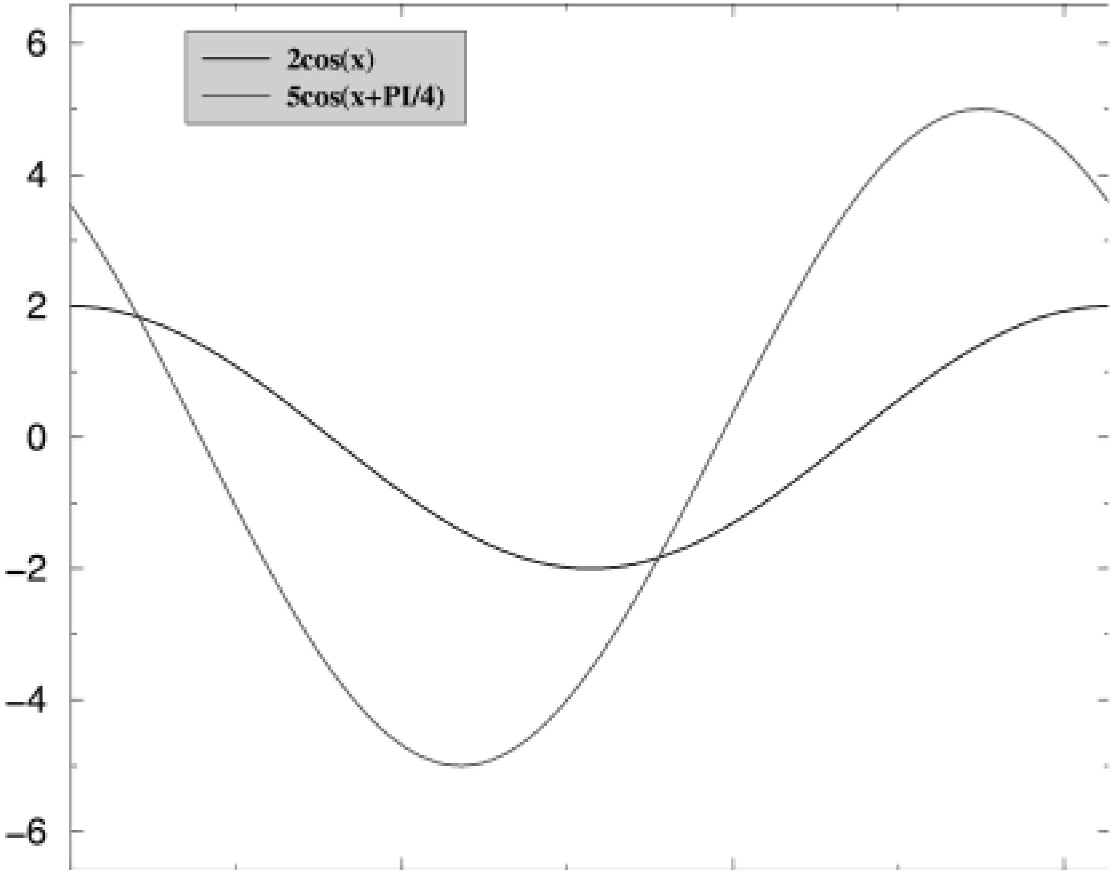
Διαφορά φάσεων και μιγαδικοί

Έστω δύο κύματα των οποίων τα πλάτη και οι (σχετικές) φάσεις είναι

- Κύμα 1ο : πλάτος 2.0, φάση 0.
- Κύμα 2ο : πλάτος 5.0, φάση π/4.

Εάν τα κύματα αυτά συμβάλλουν, ποιο θα είναι το πλάτος και ποιά η φάση του προκύπτοντος (από τη συμβολή) κύματος ;

Διαφορά φάσεων και μιγαδικοί

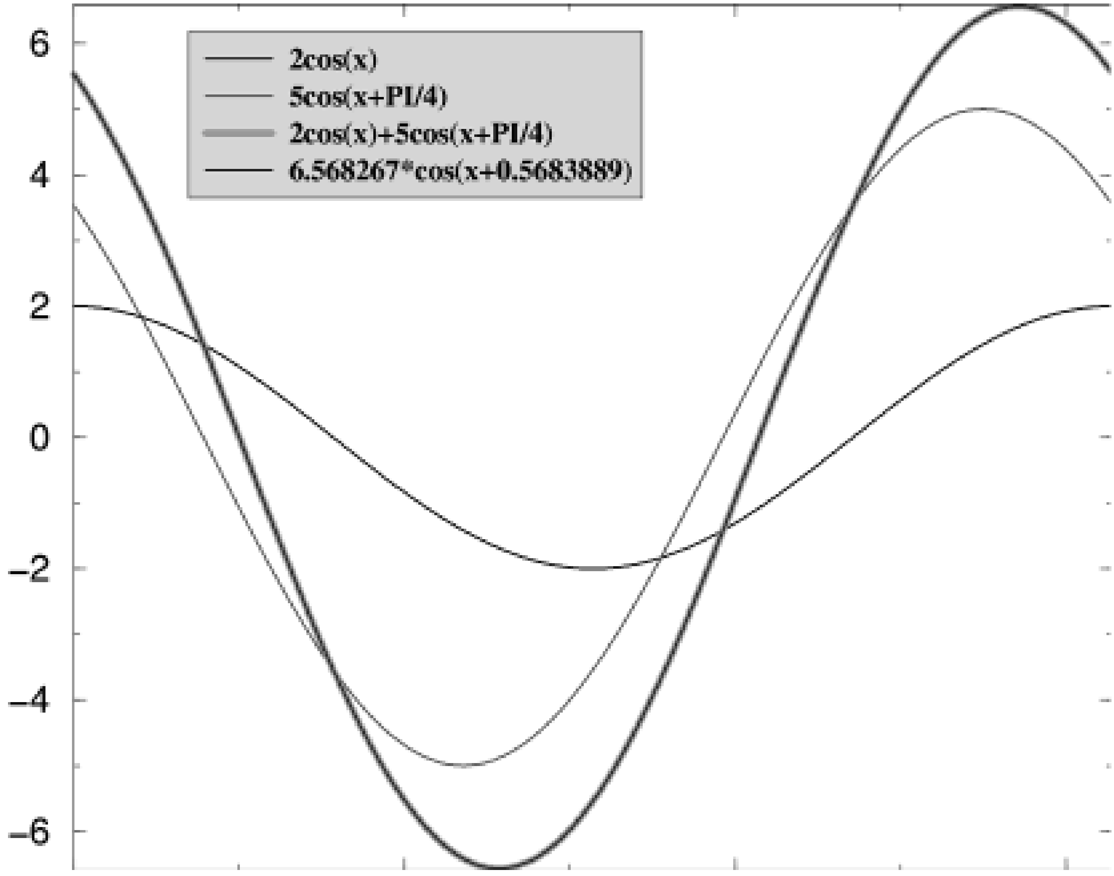


Διαφορά φάσεων και μιγαδικοί

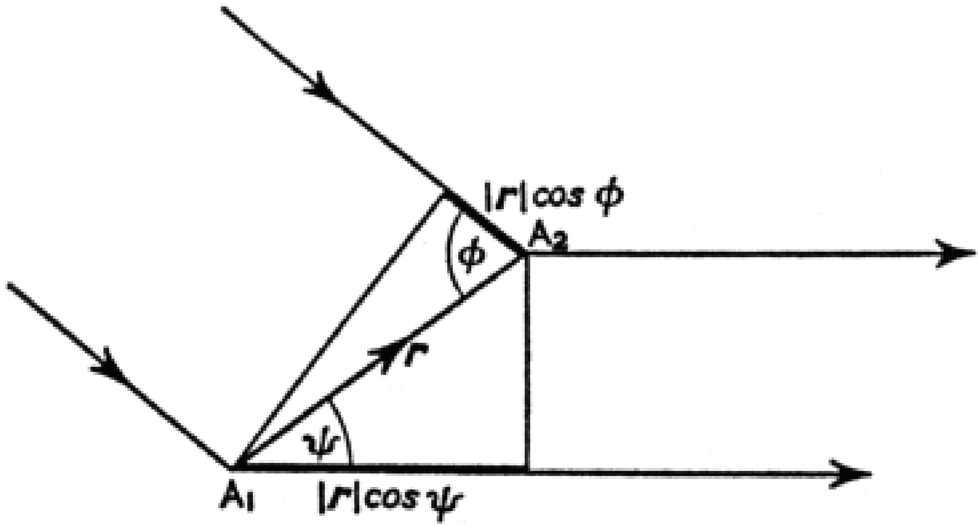
$2.0 \cdot \exp(i \cdot 0) + 5.0 \cdot \exp(i \cdot \pi/4) =$
$2.0 + 5.0 \cdot \cos(\pi/4) + 5 \cdot i \cdot \sin(\pi/4) =$
$5.53553390593 + i \cdot 3.53553390593 =$
$6.56826732278 \cdot \exp(i \cdot 0.568388910892)$

Άρα το προκύπτον κύμα θα έχει πλάτος 6.568... και (σχετική) φάση 0.5683... radians (ή 32.566 μοίρες).

Διαφορά φάσεων και μιγαδικοί



Διαφορά φάσεων κυμάτων



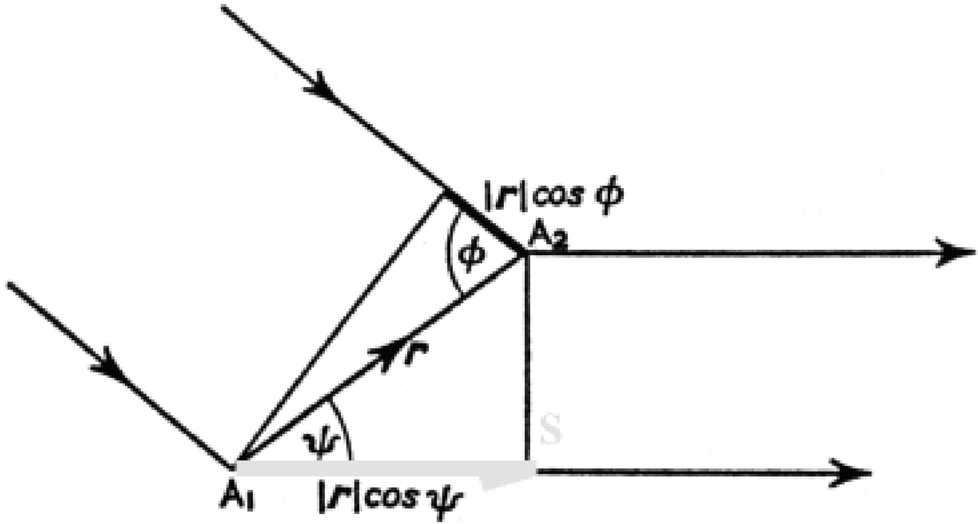
$$\Delta = \frac{2\pi|\vec{r}|}{\lambda}(\cos\psi - \cos\phi)$$

Διαφορά φάσεων κυμάτων

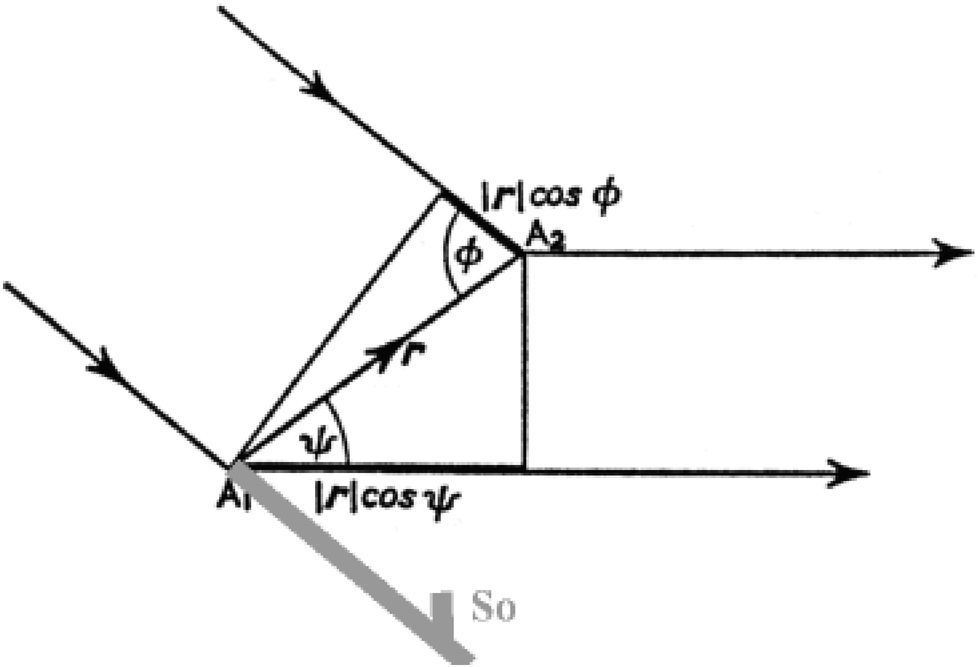
$$\vec{F} = \rho(\vec{r})dV e^{i\Delta}$$

$$\begin{aligned} i\Delta &= \frac{2\pi i|\vec{r}|}{\lambda}(\cos\psi - \cos\phi) \\ &= 2\pi i(\frac{|\vec{r}|\cos\psi}{\lambda} - \frac{|\vec{r}|\cos\phi}{\lambda}) \end{aligned}$$

Διεύθυνση σκέδασης



Προσπίπτουσα ακτινοβολία

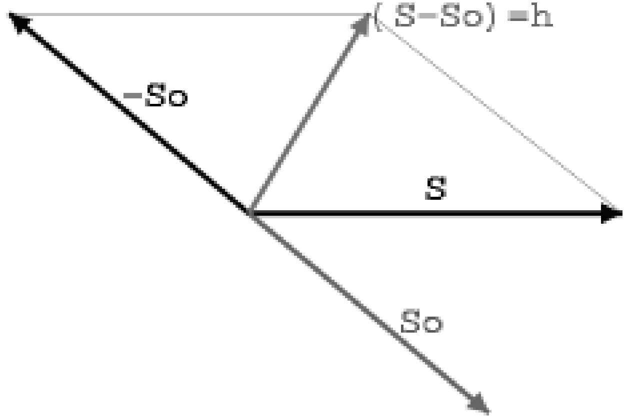


Παράγοντας δομής

$$\vec{F} = \rho(\vec{r})dVe^{i\Delta}$$

$$\begin{aligned}
i\Delta &= \frac{2\pi i|\vec{r}|}{\lambda}(\cos\psi - \cos\phi) \\
&= 2\pi i(\frac{|\vec{r}|\cos\psi}{\lambda} - \frac{|\vec{r}|\cos\phi}{\lambda}) \\
&= 2\pi i(\vec{r}\cdot\vec{S} - \vec{r}\cdot\vec{S_0}) \\
&= 2\pi i\vec{r}\cdot(\vec{S} - \vec{S_0}) \\
&= 2\pi i\vec{r}\cdot\vec{h}
\end{aligned}$$

Άνυσμα σκέδασης



Παράγοντας δομής

$$\vec{\mathrm{F}}_{\vec{h}} = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}} dV$$

Αυτή η εξίσωση είναι μέλος μιας πολύ γνωστής οικογένειας εξισώσεων, των εξισώσεων των μετασχηματισμών Fourier.

Αυτό που μόλις αποδείξαμε είναι ότι το φάσμα σκέδασης από ένα αντικείμενο είναι ο μετασχηματισμός Fourier του αντικειμένου.

Παράγοντας δομής

Μια από τις πλέον αξιοσημείωτες ιδιότητες των μετασχηματισμών Fourier (η οποία θα αναφερθεί πιο αναλυτικά στη συνέχεια) είναι η απλότητα της αντιστροφής τους :

$$\vec{\mathbf{F}}_{\vec{h}} = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}} dV$$

$$\rho(\vec{r}) = \int_{\vec{h}} \vec{\mathbf{F}}_{\vec{h}} e^{-2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}} d\vec{h}$$

Παράδειγμα εφαρμογής

Απλοποίηση της εξίσωσης σε απλό άθροισμα συνημιτόνων λόγω της ύπαρξης ενός κέντρου συμμετρίας

$$
\begin{aligned}
\vec{F}_{\vec{h}} &= \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}} dV \\
&= \int_{V/2} \rho(\vec{r}) [e^{2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}} + e^{-2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}}] dV \\
&= \int_{V/2} \rho(\vec{r}) [\cos(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) + i\sin(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) \\
&\quad + \cos(-2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) + i\sin(-2\pi \vec{r}\cdot\vec{h})] dV \\
&= \int_{V/2} \rho(\vec{r}) [\cos(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) + i\sin(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) \\
&\quad + \cos(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) - i\sin(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h})] dV \\
&= 2\int_{V/2} \rho(\vec{r}) \cos(2\pi \vec{r}\cdot\vec{h}) dV
\end{aligned}
$$

Το θεώρημα Fourier

Οποιαδήποτε 'ομαλή' περιοδική συνάρτηση f(x) μπορεί να γραφτεί ως άθροισμα (σειρά) απλών αρμονικών συναρτήσεων (ημιτόνων και συνημιτόνων). Μπορεί να δειχτεί ότι η σειρά αυτή συγκλίνει στην f(x), δηλαδή, καθώς ο αριθμός των όρων της σειράς τείνει στο άπειρο, η σειρά τείνει στην f(x).

Το θεώρημα Fourier

Φυσική σημασία και προεκτάσεις.

- Οποιαδήποτε (πολύπλοκη) περιοδική συνάρτηση (π.χ. η κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας σε κρυστάλλους του ριβοσώματος) μπορεί να αναλυθεί σε ένα άθροισμα πολλών απλών (ημιτονοειδών και συνημιτονοειδών) κυμάτων.

- Η αρχική (πολύπλοκη) περιοδική συνάρτηση μπορεί ανακτηθεί μέσω άθροισης (σύνθεσης) των απλών κυμάτων.

Το θεώρημα Fourier

Φυσική σημασία και προεκτάσεις.

- Η ανάλυση κατά Fourier μιας περιοδικής συνάρτησης είναι ισοδύναμη με την περιγραφή της ίδιας συνάρτησης σε ένα διαφορετικό domain. Εάν π.χ. η αρχική συνάρτηση είναι συνάρτηση του χρόνου, η ανάλυση της κατά Fourier περιγράφει την ίδια συνάρτηση ως συνάρτηση της συχνότητας. Ισοδύναμα και αντίστοιχα, η σύνθεση Fourier θα μας μας επέτρεπε να επιστρέψουμε από το frequency domain πίσω στο time domain.

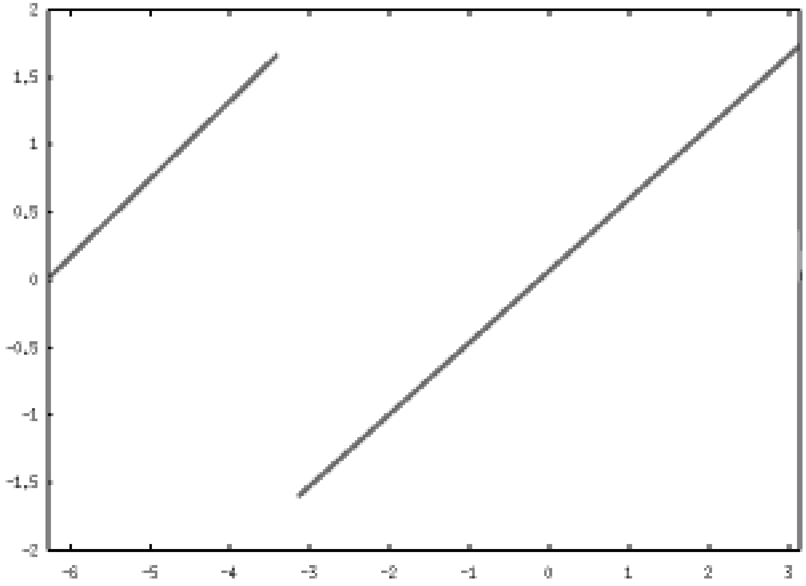
Το θεώρημα Fourier

Φυσική σημασία και προεκτάσεις.

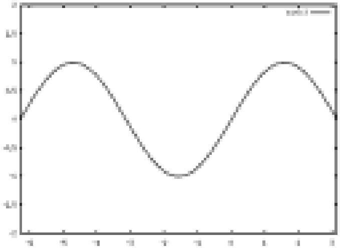
- Όπως δείξαμε, η σκέδαση ακτινοβολίας από ένα αυθαίρετο αντικείμενο είναι ο μετασχηματισμός Fourier του αντικειμένου. Άρα, το πείραμα μας είναι (από μαθηματική άποψη) το ισοδύναμο της ανάλυσης Fourier του αντικειμένου (σε απλά κύματα). Εάν γνωρίζουμε τα χαρακτηριστικά αυτών των κυμάτων (διεύθυνση, πλάτος, φάση, μήκος κύματος), η αρχική συνάρτηση (δηλαδή το αντικείμενο) μπορεί να ανακτηθεί μέσω της σύνθεσης Fourier.

Το θεώρημα Fourier

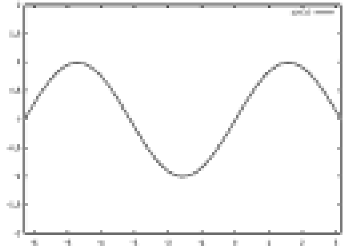
Παράδειγμα : η συνάρτηση f(x)=x/2, -π < x < π



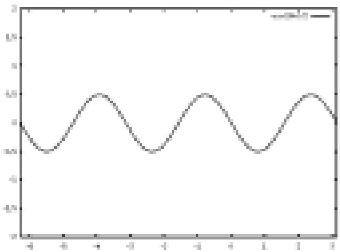
KYMA1



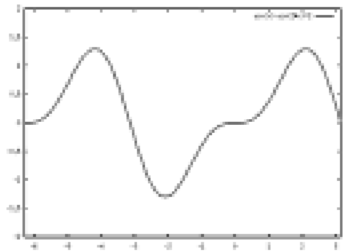
F1



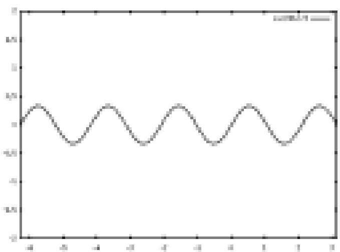
KYMA2



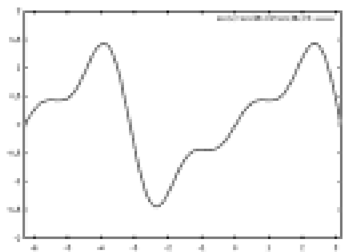
F2



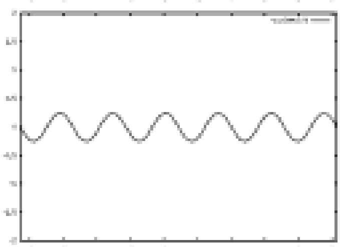
KYMA3



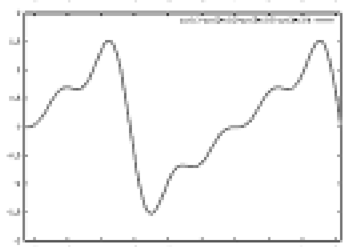
F3



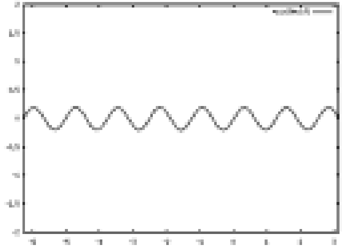
KYMA4

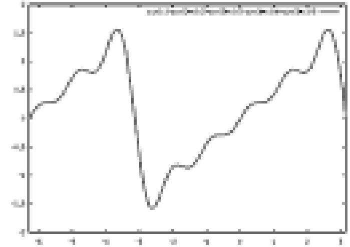


F4



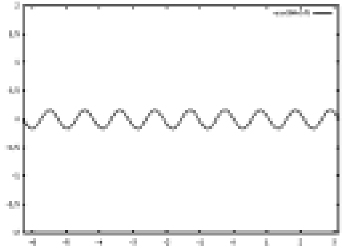
KYMA5

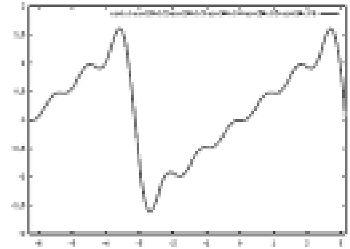




F5

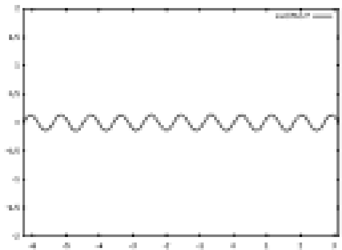
KYMA6

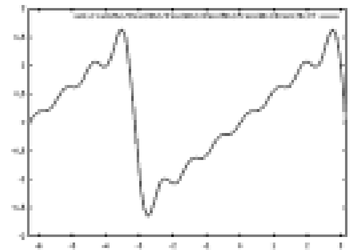




F6

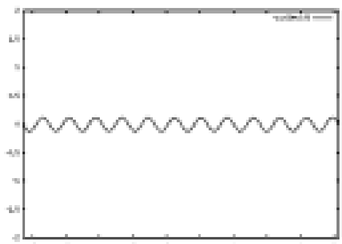
KYMA7

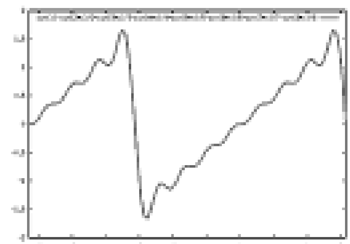




F7

KYMA8





F8

Μετασχηματισμοί Fourier

Το πρόβλημα που ανακύπτει είναι : δεδομένης μιας συνάρτησης f(x), πως θα υπολογίσουμε τα πλάτη και τις φάσεις των κυμάτων που αντιστοιχούν στη σειρά Fourier της συγκεκριμένης συνάρτησης ;
Και αντίστοιχα : εάν γνωρίζουμε τους όρους της σειράς Fourier που αντιστοιχούν σε μια συνάρτηση, πως θα ανακτήσουμε την αρχική συνάρτηση ;

$$\vec{\mathrm{F}}_{\vec{h}} = \int_V \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r}\cdot\vec{h}} dV$$

Fourier & κρύσταλλοι

Η μέχρι τώρα συζήτηση έχει παντελώς αγνοήσει το ενδεχόμενο του να είναι το υπό μελέτη αντικείμενο ένας κρύσταλλος.
Η εισαγωγή της μεταθετικής συμμετρίας στην εξίσωση που συνάγαμε προηγουμένως, μαζί με μια πιο αναλυτική περιγραφή των μετασχηματισμών Fourier είναι το αντικείμενο της επόμενης διάλεξης.