

Κρυσταλλογραφία

Μέρος 6ο

Μέθοδοι επίλυσης του προβλήματος των φάσεων [2] :
Η συνάρτηση Patterson.

Το μηδενικό πρόβλημα

Απουσία κάποιου γνωστού μοντέλου για την υπό μελέτη δομή (ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μέθοδος της μοριακής αντικατάστασης), είναι αναγκαία η χρήση μεθόδων όπως το MIR και το MAD. Η επίλυση του προβλήματος των φάσεων με αυτές τις μεθόδους, απαιτεί τον προσδιορισμό της δομής των βαρέων ατόμων (ή των ανώμαλων σκεδαστών) με μοναδικά δεδομένα τα πλάτη $|F_p|$ και $|F_{ph}|$. Υποθέτοντας ότι η απόλυτη τιμή της διαφοράς ($|F_{ph}| - |F_p|$) είναι μια ικανοποιητική προσέγγιση για το $|F_h|$, το πρόβλημα στη γενική του μορφή γίνεται : με δεδομένα τα $h, k, l, |F|$, και τη συμμετρία των κρυστάλλων, ποιά είναι η δομή ;

Το μηδενικό πρόβλημα

Ο προσδιορισμός των κλασματικών συντεταγμένων (x,y,z) των ατόμων που περιέχονται στη στοιχειώδη κυψελίδα με μοναδικό δεδομένο τα h,k,l και $|F|$ είναι το πραγματικό πρόβλημα των φάσεων.

Στη γενική του περίπτωση το πρόβλημα είναι θεμελιωδώς μη επιλύσιμο : Υπάρχουν άπειρες συναρτήσεις ηλεκτρονικής πυκνότητας οι οποίες είναι συμβατές με τα δεδομένα :

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

Προϋπάρχουσα πληροφορία

Η εξαγωγή δομικής πληροφορίας από τα $h, k, l, |F|$ είναι εφικτή μόνο όταν μπορούμε να θέσουμε επιπλέον περιορισμούς λόγω των ιδιοτήτων που αναμένουμε να έχουν οι συναρτήσεις ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Τέτοιες ιδιότητες είναι :

- Η συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι παντού θετική ή μηδέν.
- Η συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας αποτελείται από μη επικαλυπτόμενα άτομα (με γνωστή δομή για κάθε ατομικό τύπο).

Άμεσες μέθοδοι (direct methods)

Οι πλέον ισχυρές μέθοδοι προσδιορισμού φάσεων που στηρίζονται σε αυτές τις ιδιότητες της συνάρτησης ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι οι λεγόμενες άμεσες μέθοδοι (direct methods). Η εξαγωγή πληροφορίας για τις φάσεις των παραγόντων δομής στηρίζεται στην ανάλυση αλγεβρικών σχέσεων μεταξύ αυτών (των παραγόντων δομής). Οι αλγεβρικές αυτές σχέσεις προκύπτουν ως συνέπεια των ιδιοτήτων της συνάρτησης ηλεκτρονικής πυκνότητας που αναφέρθηκαν. Ακόμα και έτσι, το πρόβλημα των φάσεων είναι επιλύσιμο μόνο για δομές που περιέχουν μέχρι μερικές εκατοντάδες άτομα στην ασύμμετρη μονάδα τους.

Συνάρτηση Patterson

Οι άμεσες μέθοδοι είναι το πλέον πλούσιο σε μαθηματικά τμήμα της κρυσταλλογραφίας και για τα πλαίσια αυτού του μαθήματος κάθε περαιτέρω ανάλυση θα αποφευχθεί. Μια άλλη οικογένεια (συγγενών) μεθόδων όμως που θα αναφερθεί σε μεγαλύτερο βάθος είναι αυτή που στηρίζεται στις ιδιότητες της συνάρτησης Patterson. Ο ορισμός της συνάρτησης Patterson θα εξαχθεί ως απάντηση του ερωτήματος : υπάρχει δομική πληροφορία που να περιέχεται στα πλάτη μόνο των παραγόντων δομής (χωρίς καμία πληροφορία για τις φάσεις τους) ;

Συνάρτηση Patterson

Μια ισοδύναμη ερώτηση είναι : ποιο είναι το φυσικό νόημα (εάν υπάρχει) των συνθέσεων του τύπου :

$$\mathcal{T}(uvw) = \sum_{hkl} |\vec{\mathbf{F}}_{hkl}| e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

$$\mathcal{P}(uvw) = \sum_{hkl} |\vec{\mathbf{F}}_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

$$\mathcal{V}(uvw) = \sum_{hkl} |\vec{\mathbf{F}}_{hkl}|^3 e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}$$

...

οι οποίες μπορούν να υπολογιστούν με μόνο εφόδιο τα $h, k, l, |F|$;

Συνάρτηση Patterson

Από αυτές, η δεύτερη συνάρτηση [$P(uv)$, γνωστή ως συνάρτηση Patterson] η οποία χρησιμοποιεί όχι τα πλάτη αυτά καθ'αυτά, αλλά το τετράγωνο τους, έχει φυσική σημασία. Για την απόδειξη αυτής της φυσικής σημασίας απαιτείται ο ορισμός του complex conjugate : Εάν F είναι ένας παράγοντας δομής, με πλάτος $|F|$ και φάση (ϕ), τότε το complex conjugate αυτού συμβολίζεται με F^* και ορίζεται ως ο παράγοντας δομής με πλάτος $|F|$ και φάση ($-\phi$).

Εάν με A και B συμβολίσουμε το πραγματικό και φανταστικό (αντίστοιχα) μέρος του F , τότε η τιμή του γινομένου των (ανυσμάτων) F και F^* είναι :

Συνάρτηση Patterson

$$\begin{aligned}\vec{F}\vec{F}^* &= (A + iB)(A - iB) \\ &= A^2 + B^2 + iBA - AiB \\ &= A^2 + B^2 \\ &= |\vec{F}|^2\end{aligned}$$

Άρα η συνάρτηση $P(uvw)$ είναι ο μετασχηματισμός Fourier του γινομένου των παραγόντων δομής με τα complex conjugates τους.

Το φυσικό νόημα αυτού του μετασχηματισμού Fourier μπορεί να βρεθεί μέσω του θεωρήματος της συνέλιξης :

Το θεώρημα της συνέλιξης ...

Ο μετασχηματισμός Fourier της συνέλιξης δυο συναρτήσεων είναι ίσος (ταυτίζεται) με το γινόμενο των μετασχηματισμών Fourier των επιμέρους συναρτήσεων. Δηλ.

$$\mathcal{FT}(f \otimes g) = \mathcal{FT}(f) \cdot \mathcal{FT}(g)$$

... ανάποδα

Ο μετασχηματισμός Fourier του γινομένου δυο συναρτήσεων είναι ίσος (ταυτίζεται) με τη συνέλιξη των μετασχηματισμών Fourier των επιμέρους συναρτήσεων. Δηλ.

$$\mathcal{FT}(f \cdot g) = \mathcal{FT}(f) \otimes \mathcal{FT}(g)$$

Patterson & συνέλιξη

Άρα, το αποτέλεσμα μιας σύνθεσης Fourier των τετραγώνων των πλατών παραγόντων δομής (με όλες τις φάσεις ίσες με το μηδέν) είναι ίση (ταυτίζεται) με τη συνέλιξη του μετασχηματισμού Fourier των παραγόντων δομής με το μετασχηματισμού Fourier των complex conjugate τους.

Αλλά, ο μετασχηματισμός Fourier των παραγόντων δομής είναι η συνάρτηση ηλεκτρονικής πυκνότητας $\rho(xyz)$. Το μόνο που μένει είναι να προσδιορίσουμε το φυσικό νόημα του μετασχηματισμού Fourier των complex conjugates των παραγόντων δομής.

Αλγεβρικά :

Patterson & συνέλιξη

$$\vec{F}_{hkl} = |\vec{F}_{hkl}| e^{i\phi} = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_{\theta,j} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$\vec{F}_{hkl}^* = |\vec{F}_{hkl}| e^{-i\phi} = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_{\theta,j} e^{2\pi i[h(-x_j) + k(-y_j) + l(-z_j)]}$$

Άρα, ο μετασχηματισμός Fourier των complex conjugates των παραγόντων δομής είναι το $\rho(-x, -y, -z)$ δηλ. το κεντροσυμμετρικό είδωλο της συνάρτησης ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Η συνάρτηση Patterson

Άρα, το αποτέλεσμα μιας σύνθεσης Fourier των τετραγώνων των πλατών παραγόντων δομής (με όλες τις φάσεις ίσες με το μηδέν) είναι ίση (ταυτίζεται) με τη συνέλιξη της συνάρτησης ηλεκτρονικής πυκνότητας του κρυστάλλου $[\rho(xyz)]$ με ένα κεντροσυμμετρικό είδωλο της $[\rho(-x,-y,-z)]$. Επειδή η πράξη της συνέλιξης είχε οριστεί ως

Η συνάρτηση Patterson

$$\begin{aligned} conv(u) &= f(x) \otimes g(x) \\ &= \int_x f(x)g(u-x)dx \end{aligned}$$

η συνάρτηση Patterson είναι :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(u) &= \rho(x) \otimes \rho(-x) \\ &= \int_u \rho(x)\rho(x+u)du \end{aligned}$$

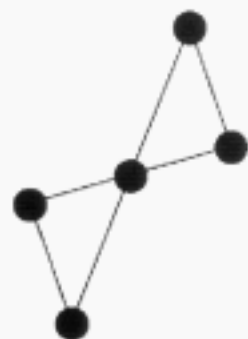
Patterson : το φυσικό νόημα

Το φυσικό νόημα της προηγούμενης εξίσωσης είναι : η συνάρτηση Patterson [$P(u)$] αντιπροσωπεύει ένα χάρτη όλων των δια-ατομικών ανυσμάτων (όλων των ανυσμάτων μεταξύ όλων των ατόμων της στοιχειώδους κυψελίδας). Ο λόγος είναι ότι το ολοκλήρωμα $|\rho(x)\rho(x+u)du$ θα παίρνει μη μηδενικές τιμές μόνο όταν το u είναι τέτοιο ώστε τα $\rho(x)$ και $\rho(x+u)$ να έχουν μη μηδενικές τιμές, δηλαδή όταν στις θέσεις (x) και $(x+u)$ υπάρχουν άτομα. Εάν στις θέσεις (x) και $(x+u)$ υπάρχουν άτομα, τότε το (u) αντιστοιχεί σε ένα άνυσμα που συνδέει τα άτομα αυτά.

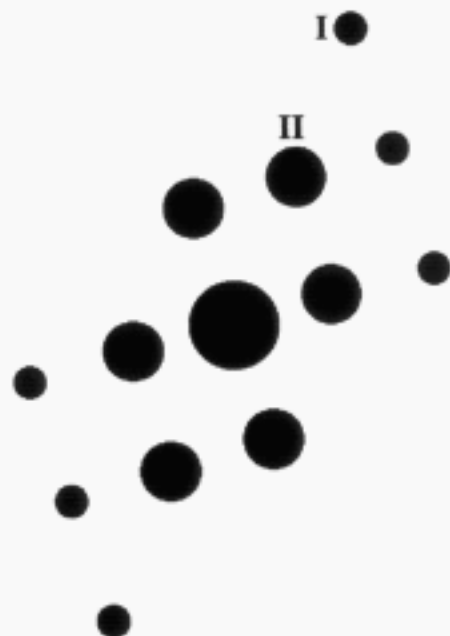
Patterson : ιδιότητες

- Εάν το (u) αντιστοιχεί σε ένα δια-ατομικό άνυσμα, τότε στην θέση (u) της συνάρτησης Patterson θα υπάρχει ένα τοπικό μέγιστο (μια κορυφή (peak)). Το ύψος αυτής της κορυφής θα είναι ανάλογο με το γινόμενο των ατομικών αριθμών των ατόμων που συνδέονται από το (u) .
- Επειδή για $u=0$ κάθε άτομο συμπίπτει με τον εαυτό του (μηδενικό άνυσμα), οι συναρτήσεις Patterson έχουν μια πολύ υψηλή κορυφή [ανάλογη του $\Sigma(Z^2)$] στην αρχή των αξόνων.
- Επειδή εάν το (u) αντιστοιχεί σε ένα δια-ατομικό άνυσμα, το $(-u)$ επίσης είναι ένα δια-ατομικό άνυσμα, η συνάρτηση Patterson είναι κεντροσυμμετρική.

Patterson : παραδείγματα



(A)

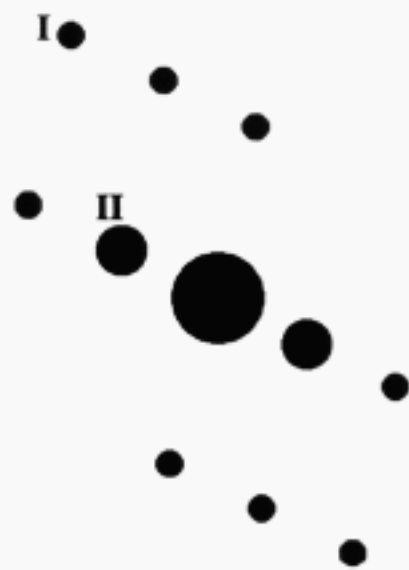


(B)

Patterson : παραδείγματα

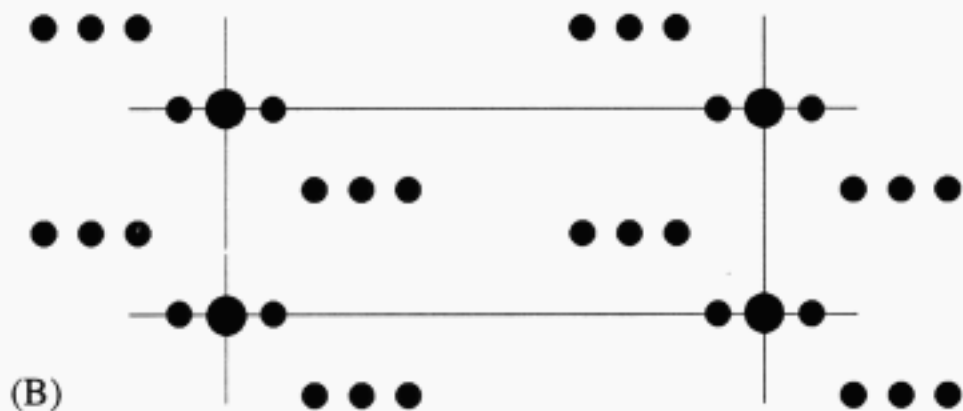
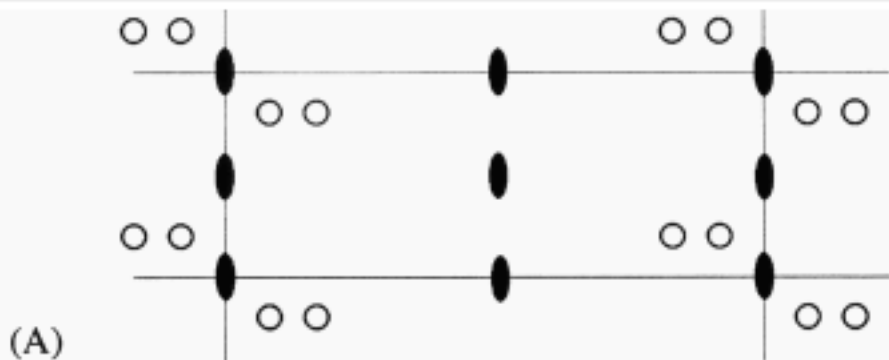


(A)



(B)

Patterson : παραδείγματα



Patterson : υπολογισμός (1D)

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(u) &= \sum_h |\vec{\mathbf{F}}_h|^2 e^{-2\pi i h u} \\ &= \sum_h F_h^2 e^{-2\pi i h u} \\ &= \sum_{h \geq 0} F_h^2 [e^{-2\pi i h u} + e^{-2\pi i (-h) u}] \\ &= \sum_{h \geq 0} F_h^2 [e^{-2\pi i h u} + e^{2\pi i h u}] \\ &= 2 \sum_{h \geq 0} F_h^2 \cos(2\pi h u)\end{aligned}$$

Patterson : εφαρμογές

MIR, MIRAS, SIR, SIRAS, MAD, SAD, ...

Η βασική προσέγγιση είναι ότι η διαφορά των πλατών ($|F_{rh}| - |F_r|$) μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο του $|F_h|$. Εάν αυτό ισχύει, υπολογίζουμε τη συνάρτηση Patterson που αντιστοιχεί στα $\|F_{rh}| - |F_r|\|^2$, και από αυτή (και με βάση τη γνωστή συμμετρία) προσπαθούμε να συνάγουμε τις συντεταγμένες των βαρέων ατόμων. Άπαξ και βρούμε αυτές, μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνεισφορά των βαρέων ατόμων (πλάτος και φάση) και στη συνέχεια τις φάσεις των $|F_r|$ (όπως έχει ήδη αναλυθεί).

Patterson : εφαρμογές

Μοριακή αντικατάσταση (molecular replacement)

Η αρχή της χρήσης της συνάρτησης Patterson για την εύρεση του προσανατολισμού και της θέσης της γνωστής δομής στον υπό μελέτη κρύσταλλο είναι : Το μοτίβο των ανυσμάτων κοντά στην αρχή των αξόνων της Patterson εξαρτάται μόνο από τον προσανατολισμό των μορίων και όχι τη θέση τους. Έτσι μπορούμε (με το να βρούμε τον προσανατολισμό εκείνο της γνωστής δομής για τον οποίο τα προβλεπόμενα και παρατηρούμενα ανύσματα 'ταιριάζουν' καλύτερα) να προσδιορίσουμε τα α, β, γ χωρίς γνώση της θέσης του μορίου. Στη συνέχεια, κρατάμε τα α, β, γ σταθερά και ερευνούμε για τα βέλτιστα x, y, z (θέσεις).

Κρυσταλλογραφίας επίλογος

Η ομάδα αυτή των διαλέξεων άγγιξε την επιφάνεια μόνο των κρυσταλλογραφικών μεθόδων.

Για του λόγου το αληθές, οι παρουσιάσεις αυτές θα κλείσουν με μια τέτοιου τύπου ιστορική ανασκόπηση που λίγοι άλλοι κλάδοι θα μπορούσαν να καυχηθούν ότι μπορούν να πραγματοποιήσουν.

Physics 1901

RONTGEN, WILHELM CONRAD , Germany, Munich University, b. 1845, d. 1923:

"in recognition of the extraordinary services he has rendered by the discovery of the remarkable rays subsequently named after him"

Physics 1914

VON LAUE, MAX, Germany, Frankfurt-on-the Main University, b. 1879, d. 1960:

"for his discovery of the diffraction of X-rays by crystals"

Physics 1915

The prize was awarded jointly to:

BRAGG, Sir WILLIAM HENRY, Great Britain, London University, b. 1862, d. 1942; and his son

BRAGG, Sir WILLIAM LAWRENCE, Great Britain, Victoria University, Manchester, b. 1890 (in Adelaide, Australia), d. 1971:

"for their services in the analysis of crystal structure by means of X-rays"

Physics 1917

BARKLA, CHARLES GLOVER, Great Britain, Edinburgh University, b. 1877, d. 1944:

"for his discovery of the characteristic Rontgen radiation of the elements"

Chemistry 1936

DEBYE, PETRUS (PETER) JOSEPHUS WILHELMUS, the Netherlands, Berlin University, and Kaiser-Wilhelm- Institut (now Max-Planck-Institut) für Physik, Berlin- Dahlem, Germany, b. 1884, d. 1966:

"for his contributions to our knowledge of molecular structure through his investigations on dipole moments and on the diffraction of X-rays and electrons in gases"

Physics 1937

The prize was awarded jointly to:

DAVISSON, CLINTON JOSEPH, U.S.A., Bell Telephone Laboratories, New York, NY, b. 1881, d. 1958; and

THOMSON, Sir GEORGE PAGET, Great Britain, London University, b. 1892, d. 1975:

"for their experimental discovery of the diffraction of electrons by crystals"

Chemistry 1946

The prize was divided, one half being awarded to:
SUMNER, JAMES BATCHELLER, U.S.A., Cornell
University, Ithaca, NY, b. 1887, d. 1955:

"for his discovery that enzymes can be crystallized"
the other half jointly to:

NORTHROP, JOHN HOWARD, U.S.A., Rockefeller
Institute for Medical Research, Princeton, NJ, b.
1891, d. 1987; and

STANLEY, WENDELL MEREDITH, U.S.A., Rockefeller
Institute for Medical Research, Princeton, NJ, b.
1904, d. 1971:

"for their preparation of enzymes and virus proteins
in a pure form"

Chemistry 1954

PAULING, LINUS CARL, U.S.A., California Institute of Technology, Pasadena, CA, b. 1901, d. 1994:

"for his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances"

Chemistry 1962

The prize was divided equally between:

PERUTZ, MAX FERDINAND, Great Britain, Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, b. 1914 (in Vienna, Austria); and

KENDREW, Sir JOHN COWDERY, Great Britain, Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, b. 1917, d. 1997:

"for their studies of the structures of globular proteins"

Physiology or Medicine 1962

The prize was awarded jointly to:

CRICK, FRANCIS HARRY COMPTON, Great Britain, Institute of Molecular Biology, Cambridge, b. 1916;

WATSON, JAMES DEWEY, U.S.A., Harvard University, Cambridge, MA, b. 1928; and

WILKINS, MAURICE HUGH FREDERICK, Great Britain, University of London, b. 1916:

"for their discoveries concerning the molecular structure of nuclear acids and its significance for information transfer in living material"

Chemistry 1964

HODGKIN, DOROTHY CROWFOOT, Great Britain,
Royal Society, Oxford University, Oxford, b. 1910,
d. 1994:

"for her determinations by X-ray techniques of the
structures of important biochemical substances"

Chemistry 1976

LIPSCOMB, WILLIAM N., U.S.A., Harvard University, Cambridge, MA, b. 1919:

"for his studies on the structure of boranes illuminating problems of chemical bonding"

Chemistry 1982

KLUG, Sir AARON, Great Britain, MRC
Laboratory of Molecular Biology, Cambridge,
b. 1926 (in Lithuania):

"for his development of crystallographic electron
microscopy and his structural elucidation of
biologically important nuclei acid-protein
complexes"

Chemistry 1985

The prize was awarded jointly to:

HAUPTMAN, HERBERT A., U.S.A., The Medical Foundation of Buffalo, Buffalo, NY, b. 1917; and

KARLE, JEROME, U.S.A., US Naval Research Laboratory, Washington, DC, b. 1918:

"for their outstanding achievements in the development of direct methods for the determination of crystal structures"

Chemistry 1988

The prize was awarded jointly to:

DEISENHOFER, JOHANN, Federal Republic of Germany, b. 1943;

HUBER, ROBERT, Federal Republic of Germany, Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried, b. 1937; and

MICHEL, HARTMUT, Federal Republic of Germany, Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/Main, b. 1948:

"for the determination of the three-dimensional structure of a photosynthetic reaction centre"

Physics 1994

The prize was awarded

"for pioneering contributions to the development of neutron scattering techniques for studies of condensed matter"

by one half to: BROCKHOUSE, BERTRAM N., Canada, McMaster University, Hamilton, Ontario, b. 1918:

"for the development of neutron spectroscopy"

and by the other half to: SHULL, CLIFFORD G., U.S.A., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, b. 1915:

"for the development of the neutron diffraction technique"