

Введение в кристаллографию
макромолекул

Владимир Юрьевич ЛУНИН

Институт Математических Проблем Биологии РАН
Пушино

<http://www.impb.ru/ims>

Лекция 1. Введение. Рассеяние рентгеновских лучей.

Лекция 2. Кристаллы. Ряды Фурье. Фазовая проблема.

Лекция 3. Определение и уточнение структуры белков. Что хранится в Protein Data Bank?

Методы определения структуры с атомным разрешением

- рентгеноструктурный анализ;
- двумерный ЯМР;
- дифракция электронов;
- дифракция нейтронов;
- трехмерная реконструкция объекта по данным электронной микроскопии.

Биология, биохимия

получение белка, очистка, кристаллизация

Физика

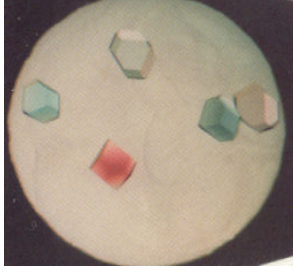
источники рентгеновского излучения, системы регистрации, теория рассеяния рентгеновских лучей

Математика, компьютерные

технологии

алгоритмы решения обратной задачи теории рассеяния, управление экспериментом, обработка экспериментальной информации, визуализация результатов

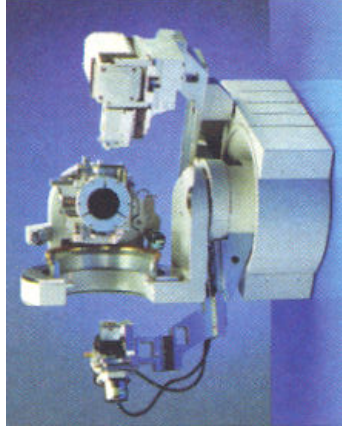
X-ray structure analysis



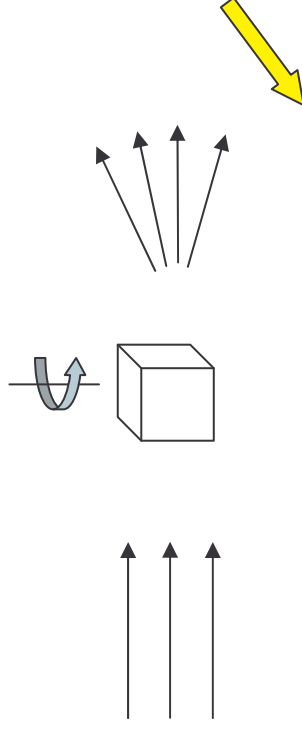
crystal



X-ray source

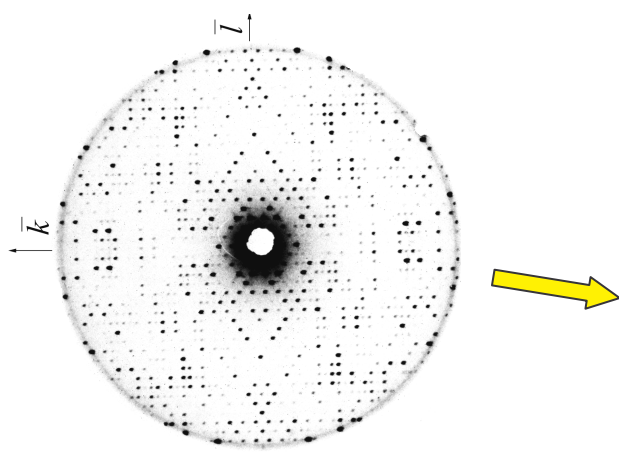


registration



**X-ray
experiment**

Intensities I_s of
diffracted beams



h	k	l	I	σ
0	0	6	46.09	2.74
0	0	8	212.95	5.00
0	0	20	98.75	3.15
0	1	6	188.33	5.06
0	1	7	14.88	8.00
0	1	8	226.02	7.9

Kinematical theory
of diffraction

$$\rho(x, y, z) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cos[\varphi_{hkl} - 2\pi(hx + ky + lz)]$$

$$F_s^2 \propto I_s$$

The solving of the structure

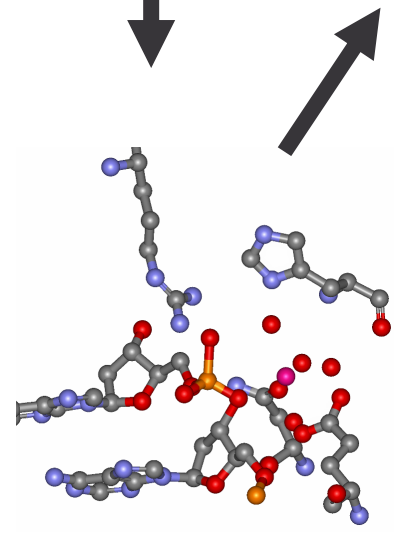
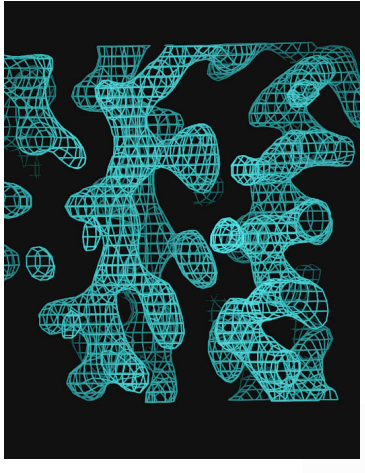
h	k	l	I	σ
0	0	6	46.09	2.74
0	0	8	212.95	5.00
0	0	20	98.75	3.15
0	1	6	188.33	5.06
0	1	7	14.88	8.00
0	1	8	226.02	7.9



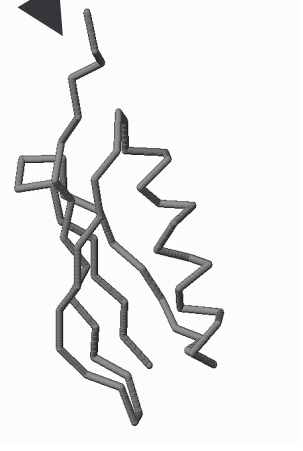
The phase problem

X-ray structure analysis

$$\Omega_k = \{\mathbf{r}: \rho_s(\mathbf{r}) > \kappa\}$$



refined model

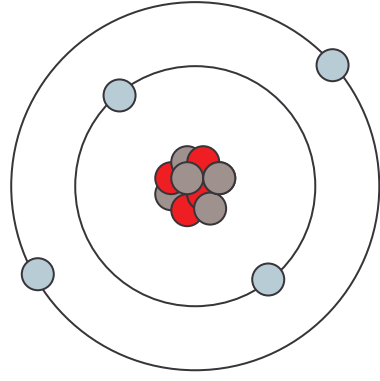
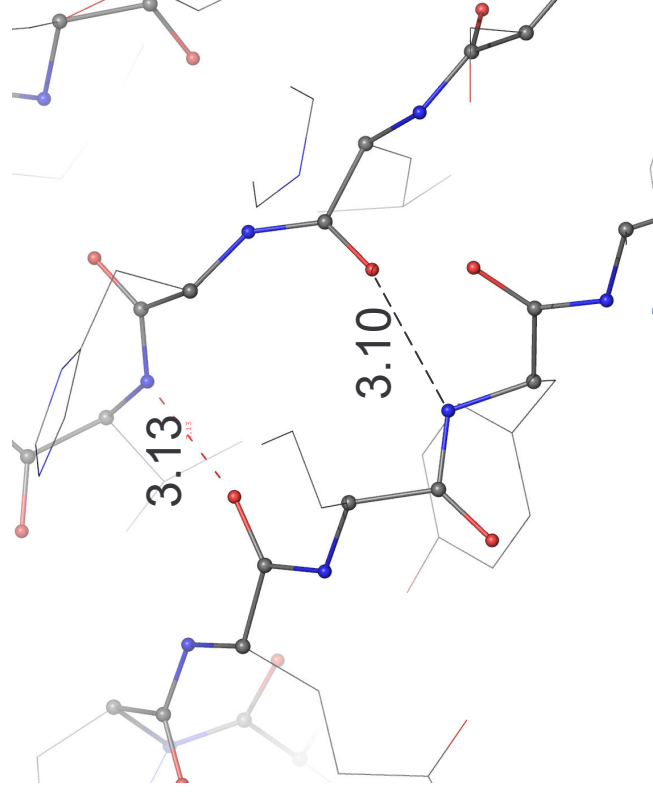
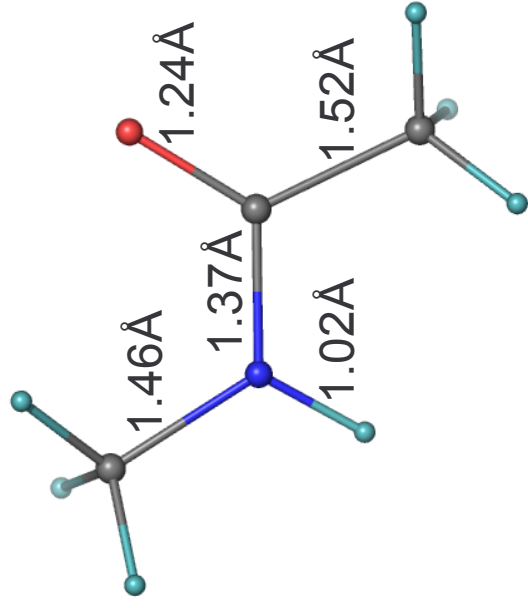


preliminary model

Protein Data Bank

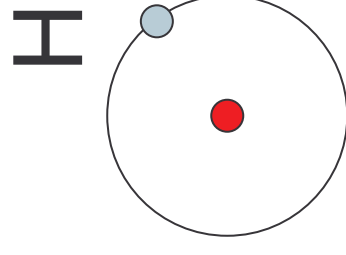
9	ATOM	CA	MET	A	1	0	1.530	3.431	5.646	1.00	9.39
10	ATOM	C	MET	A	1	0	1.452	4.960	5.500	1.00	7.10
11	ATOM	O	MET	A	1	0	1.808	5.574	4.503	1.00	10.54
		CB	THR	A	2	0	-0.430	7.045	7.578	1.00	23.54
		OG1	THR	A	2	0	-1.549	7.435	6.701	1.00	27.09
		CG2	THR	A	2	0	-0.265	7.733	8.906	1.00	21.71

ангстрем $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
нанометр $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ \AA}$



размеры ядра $\sim 10^{-4} \text{ \AA}$

радиус орбиты электрона в
атоме водорода
 $\sim 0.529 \dots \text{ \AA} = 1 \text{ Bohr (1 Бор)}$



H

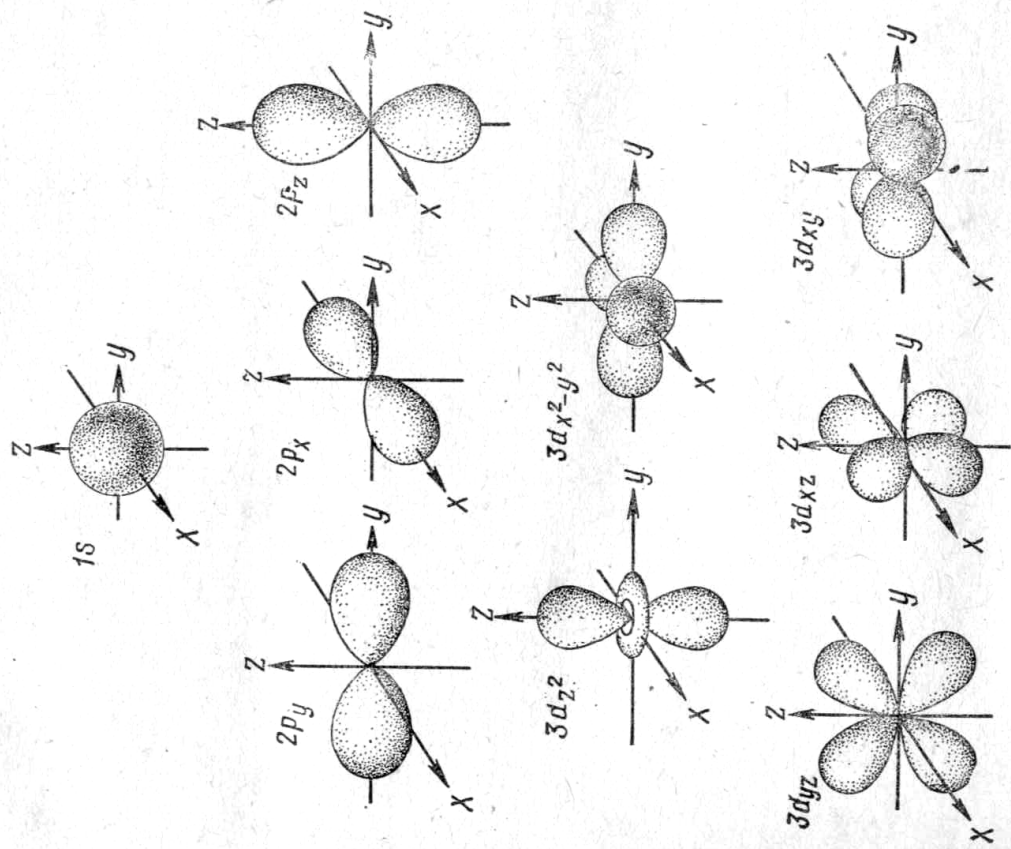


Рис. 18. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2)

(Из. Карапетьянец М.Х., Дракин С.И., "Строение ещества")

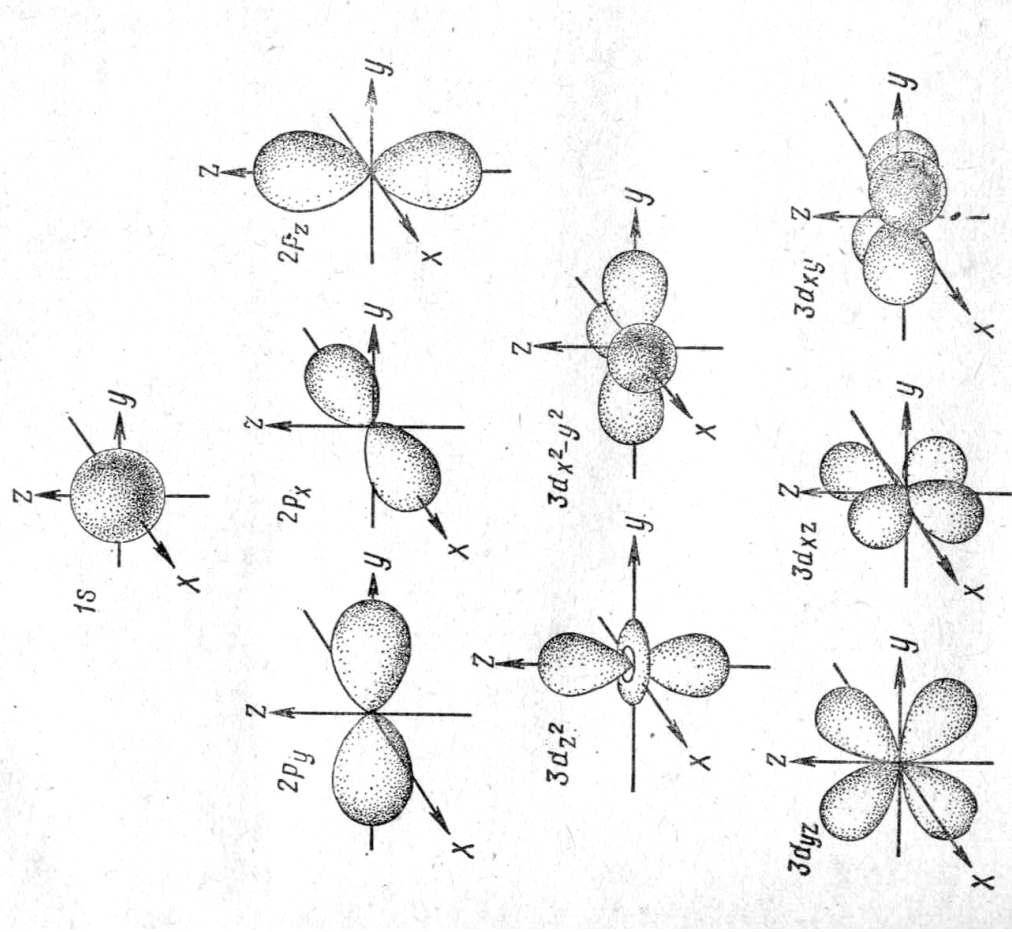
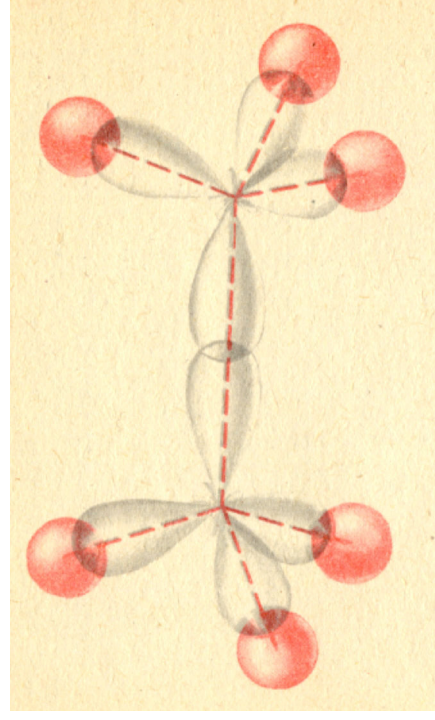
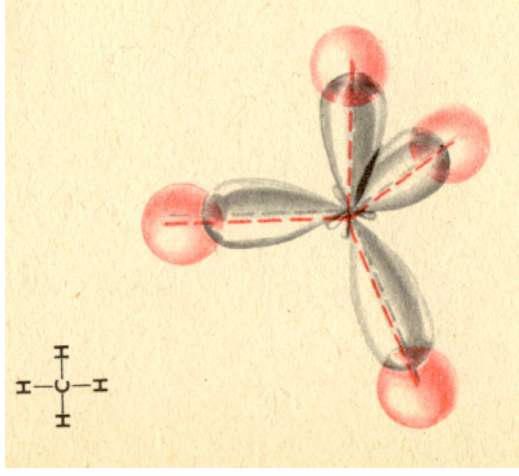
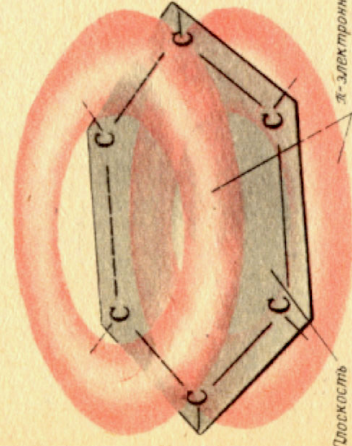
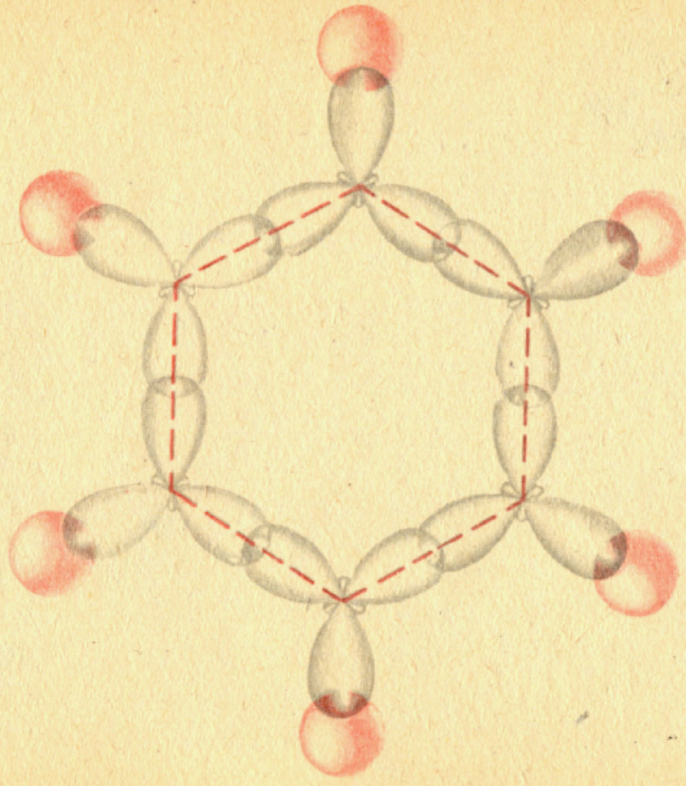


Рис. 18. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2)

(Из Карапетьянец М.Х., Дракин С.И., "Строение ещества")

(Из Зоммер К., "Аккумулятор знаний по химии")

■ *Молекула бензола*: шесть sp^2-s σ -связей между атомами углерода и водорода, а также шесть sp^2-sp^2 σ -связей и перекрывание шести p_z -орбиталей, образующих π -электронный секстет между атомами углерода



Плоскость σ -связей
 π -электронный секстет
 π -Электронная плотность в молекуле бензола распределена по обе стороны от плоскости σ -связей.

Квантовая химия (компьютерная химия)

Расчет структуры относительно простых соединений

уравнение Шредингера



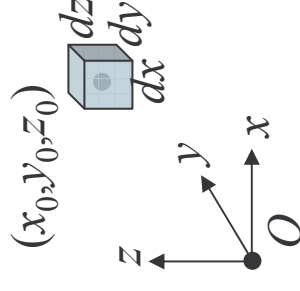
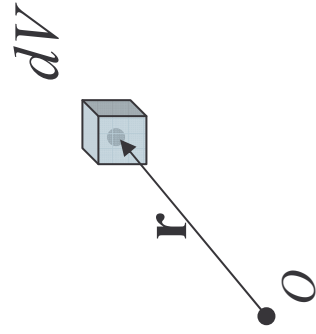
волновая функция $\psi(\mathbf{r})$



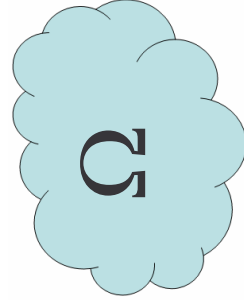
$|\psi(\mathbf{r})|^2$ - вероятность обнаружить электрон в точке \mathbf{r} пространства

Функция распределения электронной плотности

$\rho(\mathbf{r})$ (или $\rho(x, y, z)$) - функция
распределения электронной
плотности



$\rho(\mathbf{r})dV$ (или $\rho(x_0, y_0, z_0)dxdydz$) -
средний (по времени) заряд
в объеме dV



$\int_{\Omega} \rho(\mathbf{r})dV$ - количество электронов в области Ω

"Сферически-симметричный" атом

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

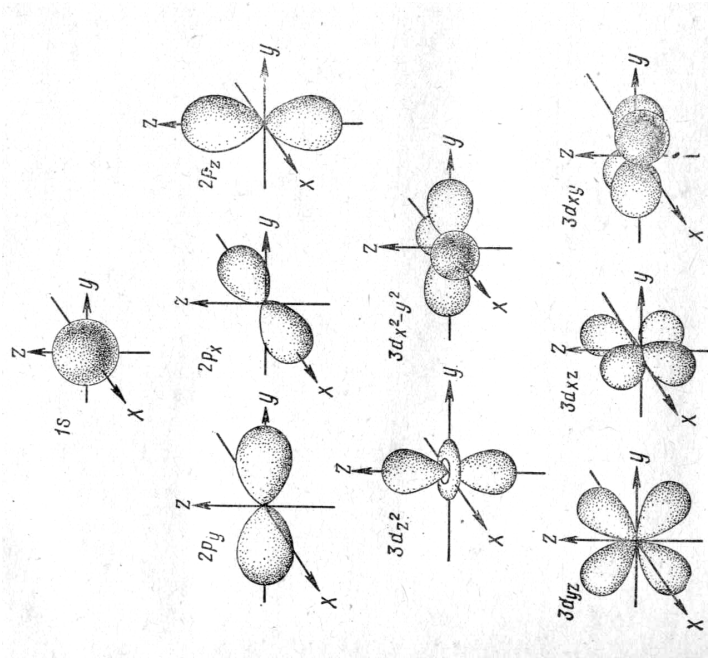
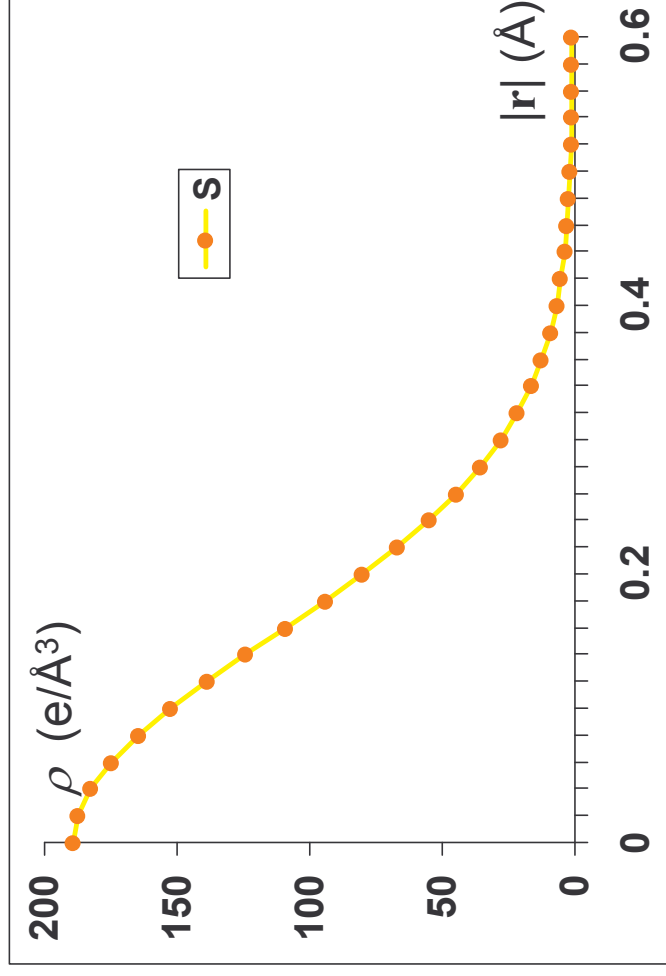
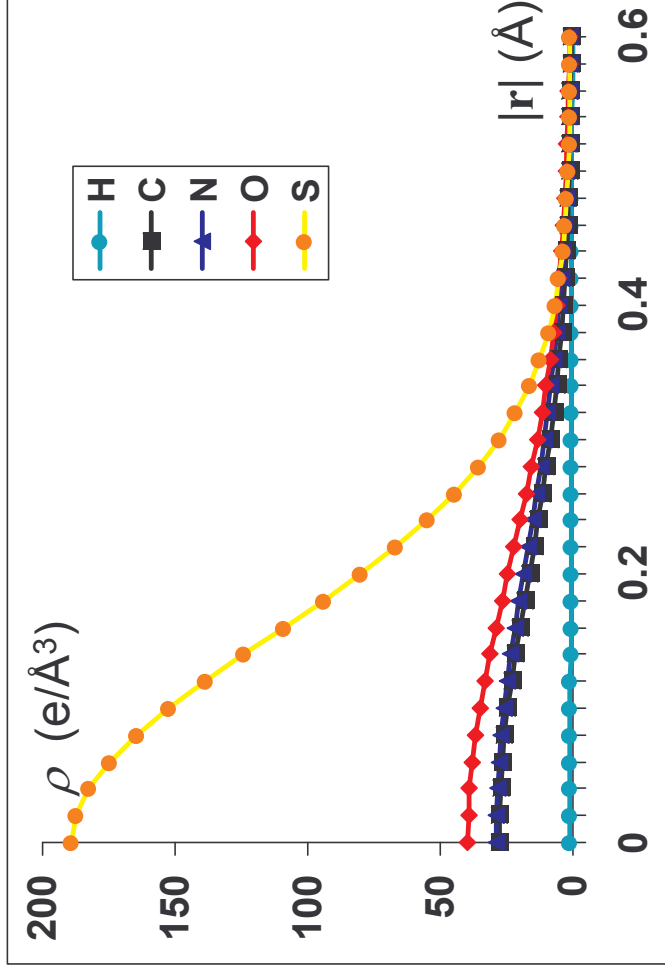


Рис. 18. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы ψ^2)

"Сферически-симметричный" атом

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

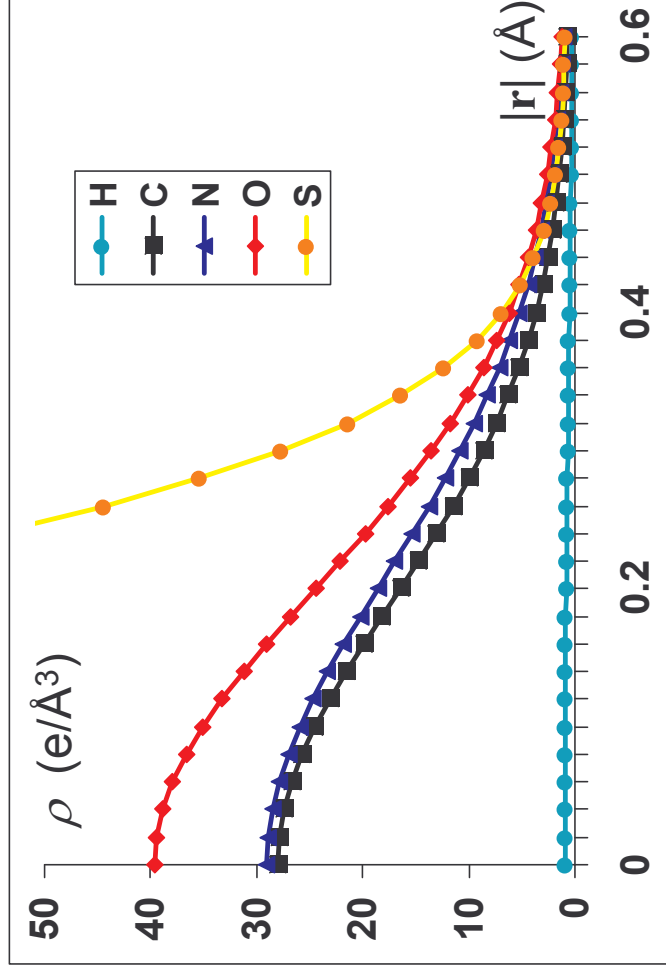
$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$



"Сферически-симметричный" атом

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

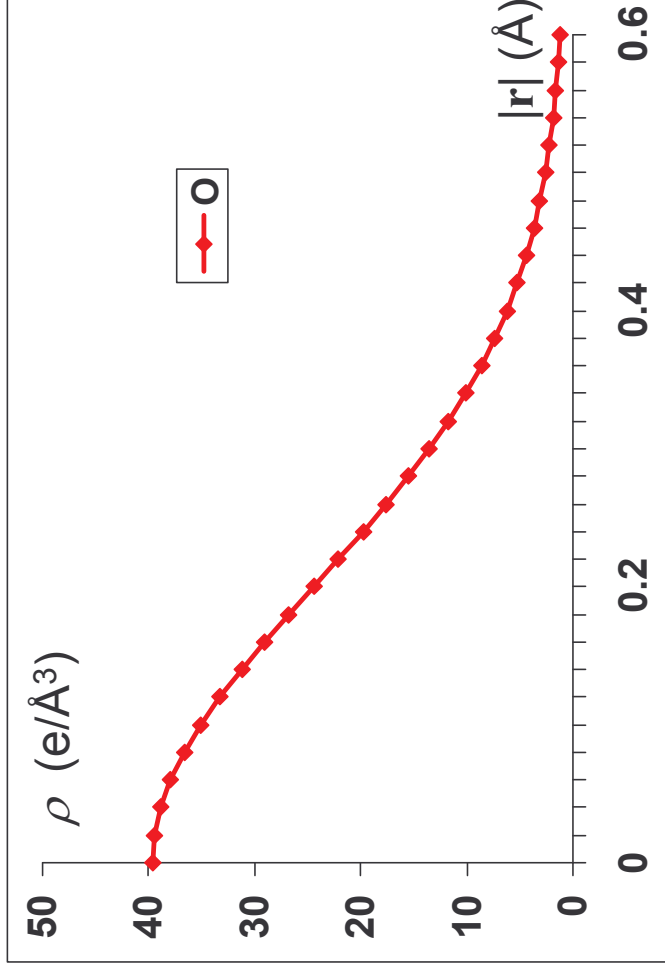


"Сферически-симметричный" атом

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

$$\rho_0(r) = \alpha \exp(-\beta r^2)$$



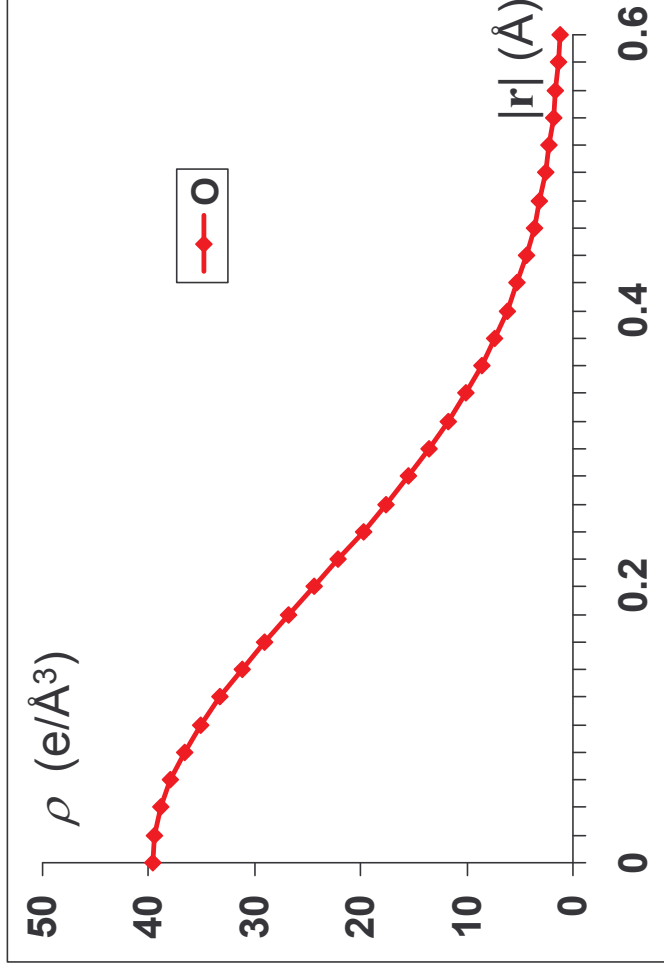
"Сферически-симметричный" атом

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

$$\rho_0(r) = \alpha \exp(-\beta r^2)$$

$$\rho_0(r) = C \left(\frac{4\pi}{B} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{4\pi^2 r^2}{B} \right)$$



"Сферически-симметричный" атом

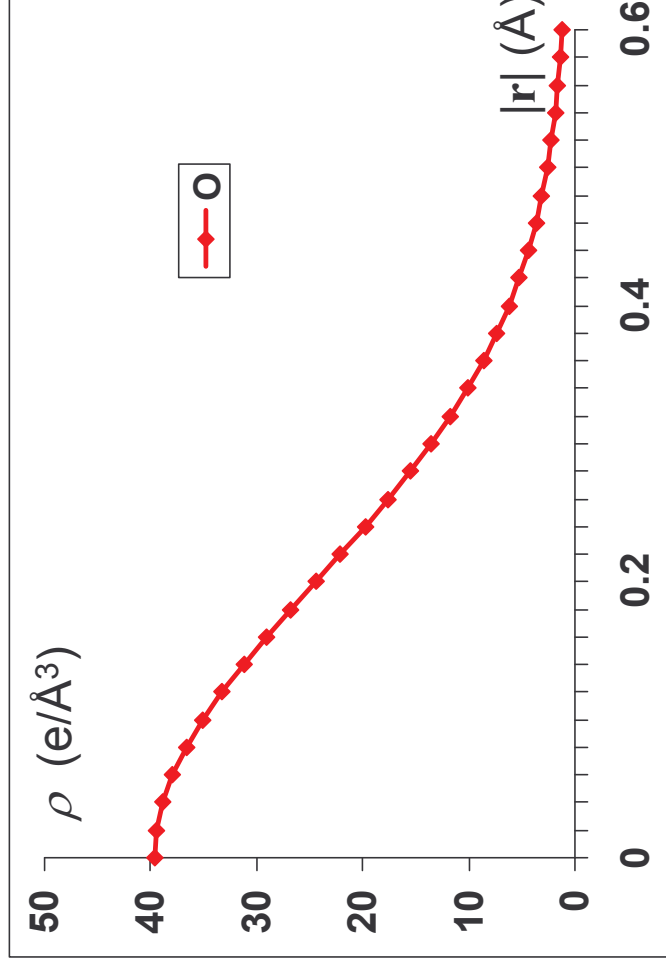
$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

$$\rho_0(r) = C \left(\frac{4\pi}{B} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{4\pi^2 r^2}{B}\right)$$

Пяти-гауссовая модель

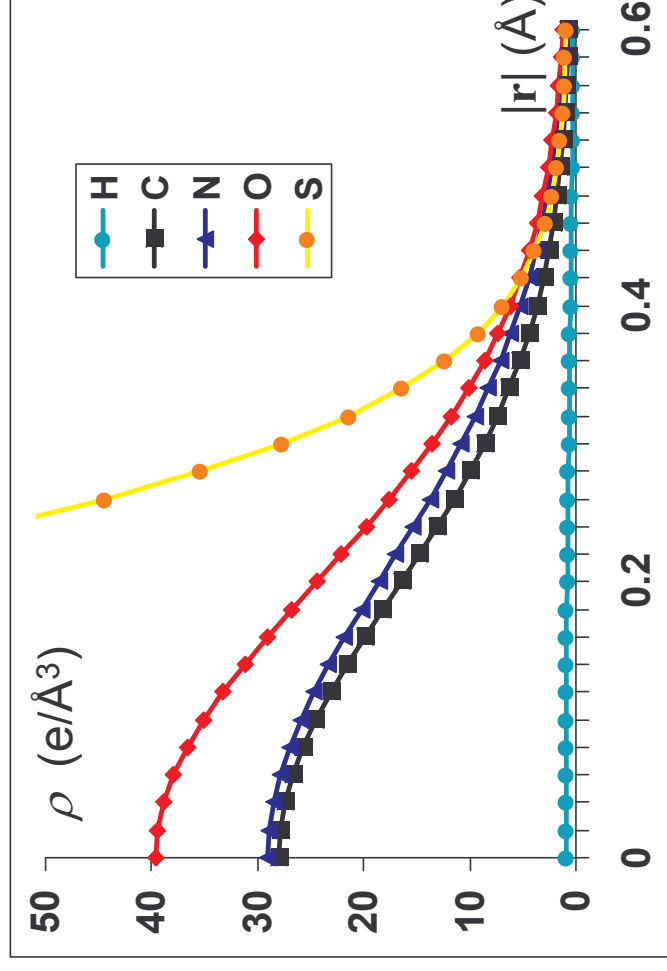
$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^5 C_j \left(\frac{4\pi}{B_j} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{4\pi^2 |\mathbf{r}|^2}{B_j}\right)$$



"Сферически-симметричный" атом

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(|\mathbf{r}|)$$

$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$



Пяти-гауссовая модель

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^5 C_j \left(\frac{4\pi}{B_j} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{4\pi^2 |\mathbf{r}|^2}{B_j} \right)$$

$C_1, B_1, C_2, B_2, C_3, B_3, C_4, B_4, C_5, B_5$
свои для каждого типа атомов

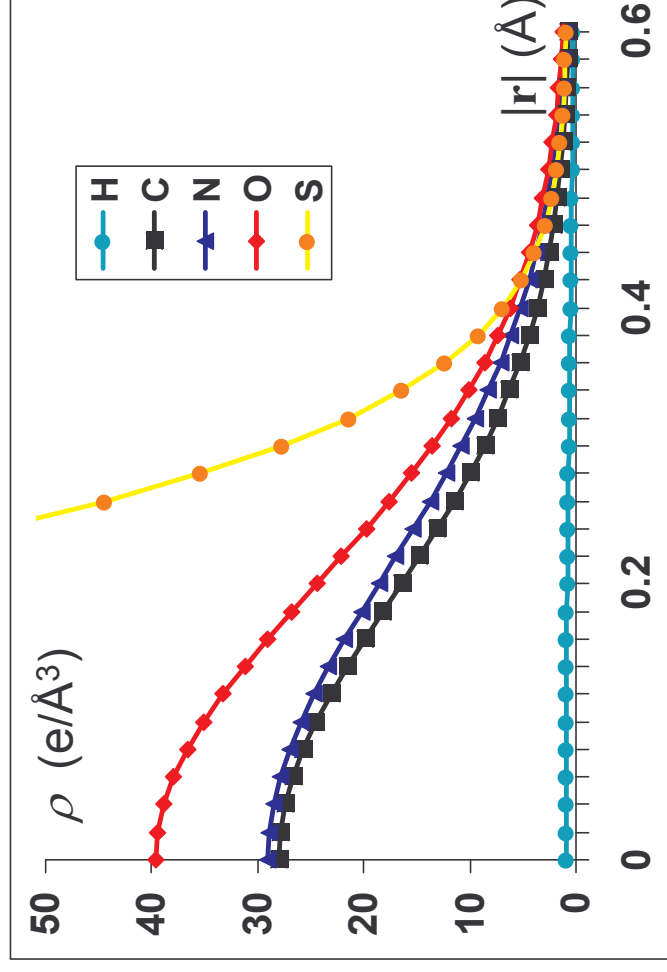
International Crystallographic
Tables

- распределение электронной плотности можно представить как сумму "сферических" атомов;
- распределение электронов в отдельном атоме известно и приближенно задается суммой 5 гауссовых функций;
- рентгеновские лучи взаимодействуют с электронами атомов;
- изучение рассеяния рентгеновских лучей позволяет делать выводы о распределении электронов в изучаемом образце;
- максимальные значения электронной плотности соответствуют центрам атомов

Знание распределения электронной плотности позволяет определить координаты центров атомов

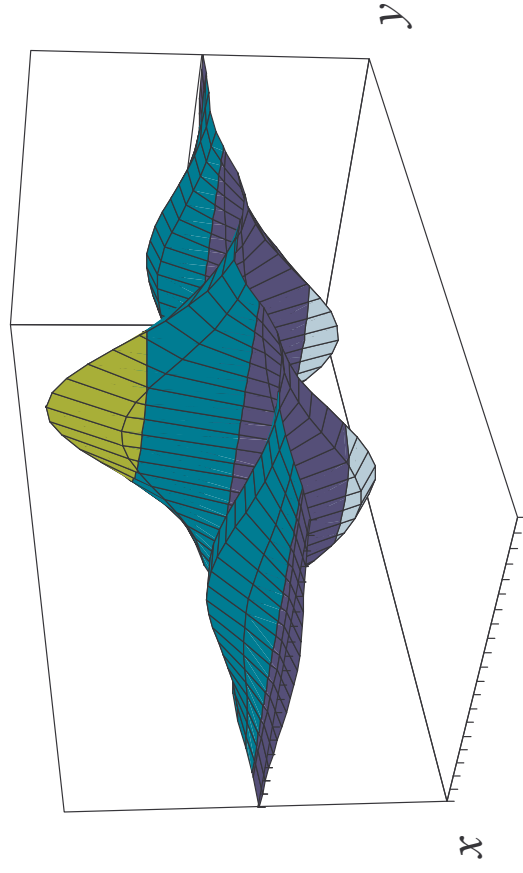
Как "показать" распределение электронной плотности?

Одно измерение - график

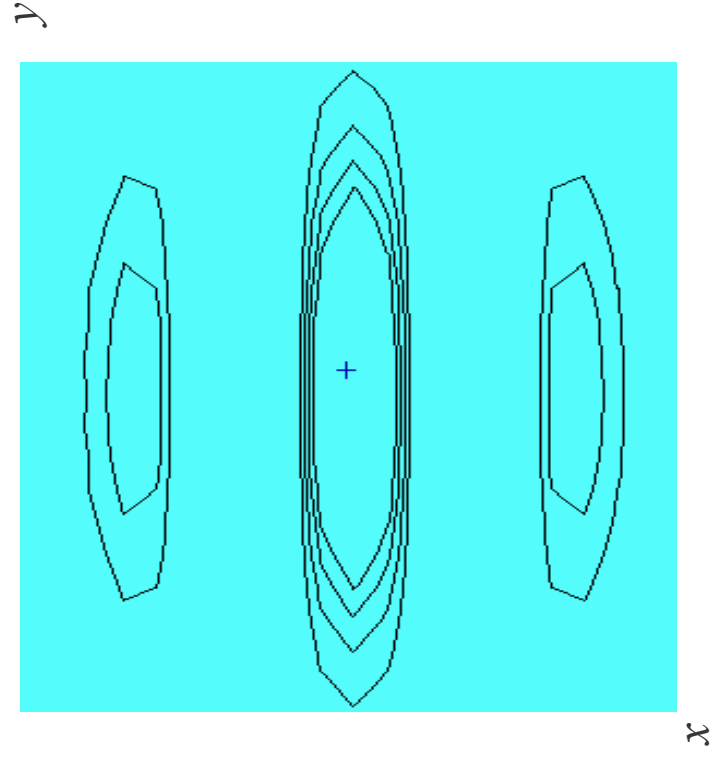


Двумерный случай

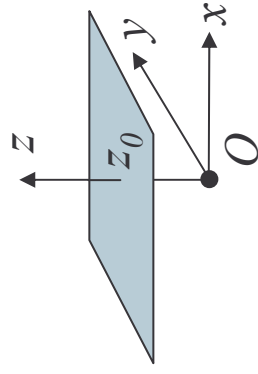
а) график



б) линии уровня
(топографическая карта)



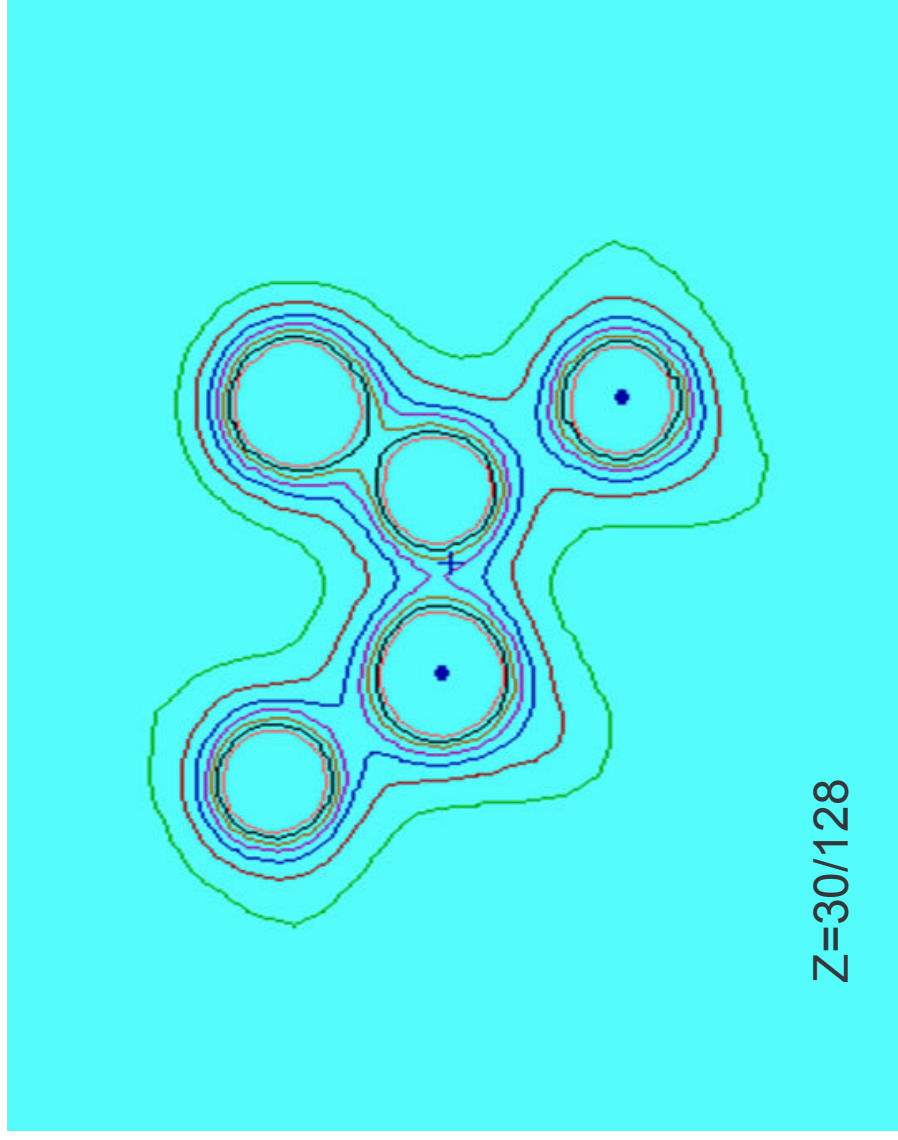
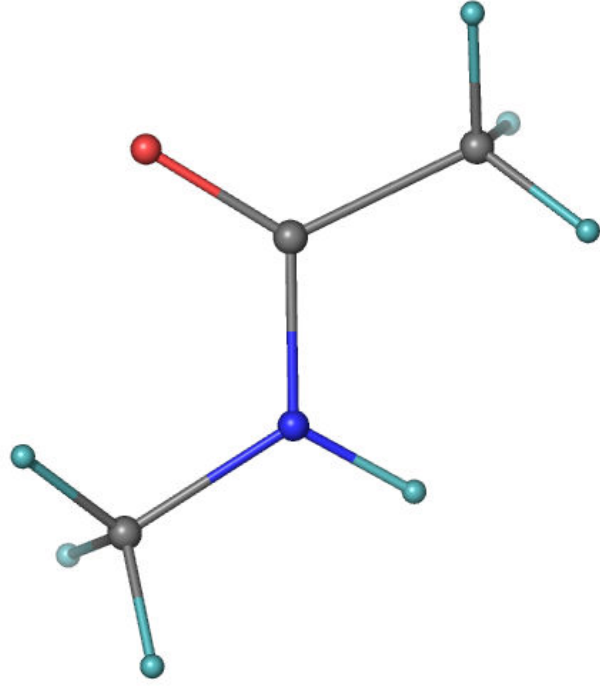
Трёхмерный случай, линии уровня в сечениях (срезах)



$\rho(x, y, z_0)$ - функция двух переменных

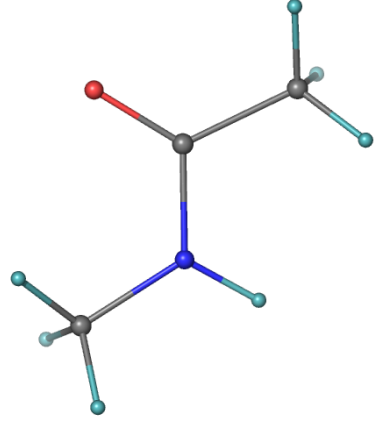
$\rho(x, y, z_0) = \rho_{crit}$ - линия уровня

$\rho_{crit} = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5$

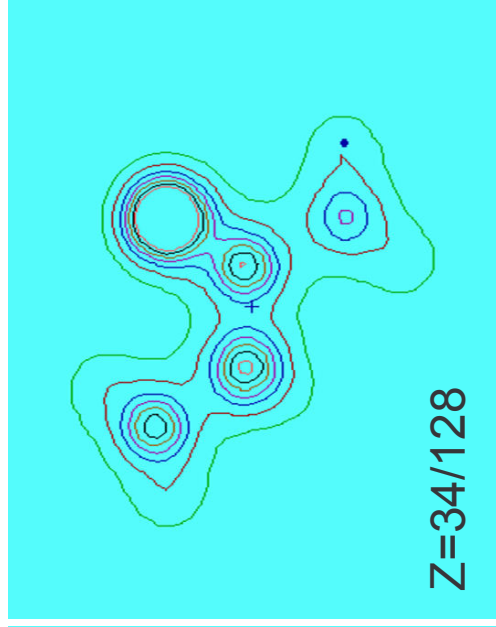
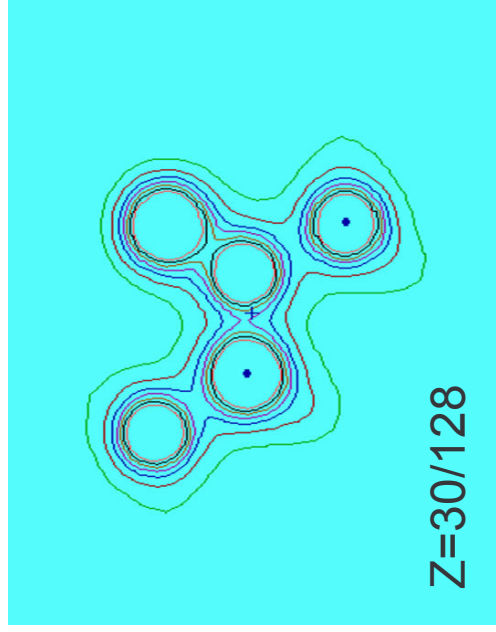
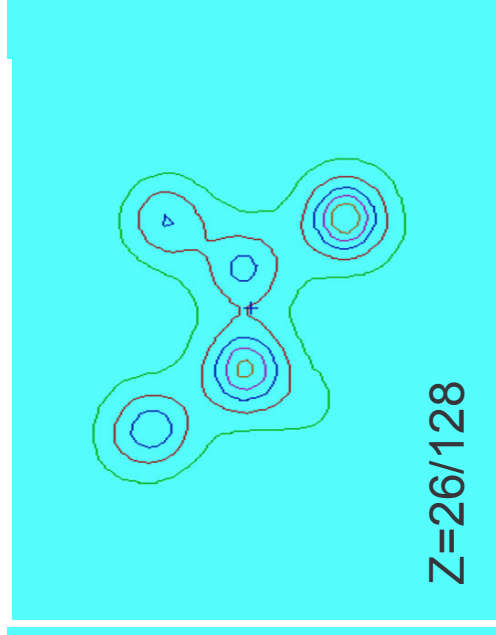
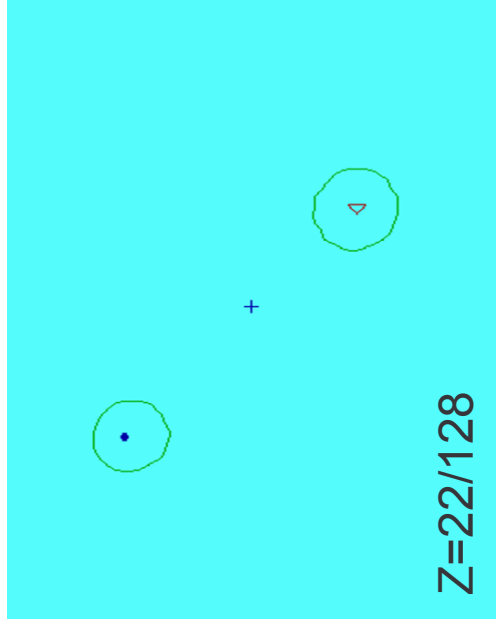
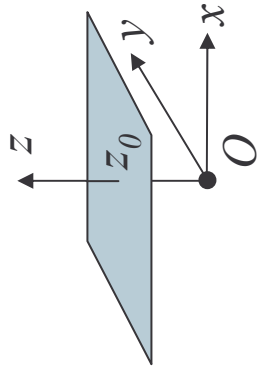


Z=30/128

Трёхмерный случай, линии уровня

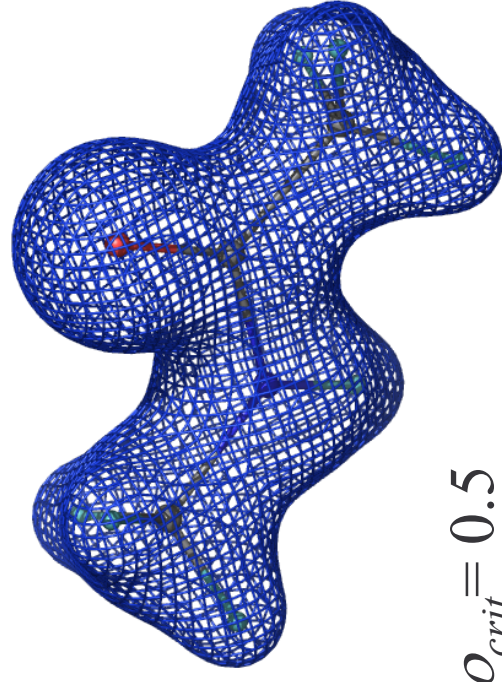


$\rho(x, y, z_0)$ - функция двух переменных

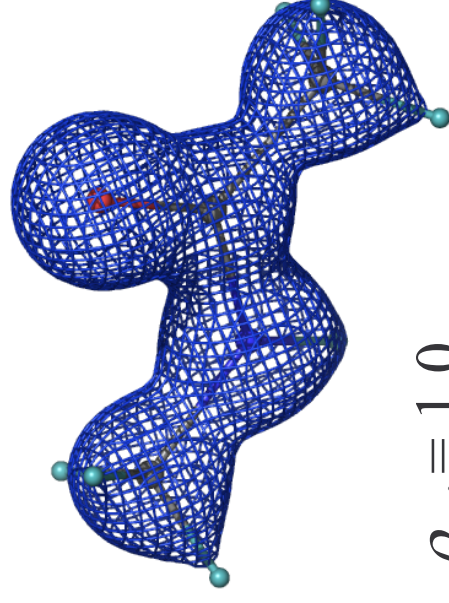


Трёхмерный случай, поверхность уровня

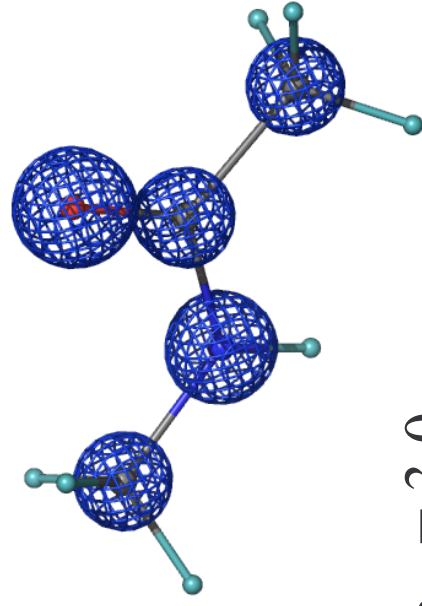
$\rho(x, y, z) = \rho_{crit}$ - ПОВЕРХНОСТЬ



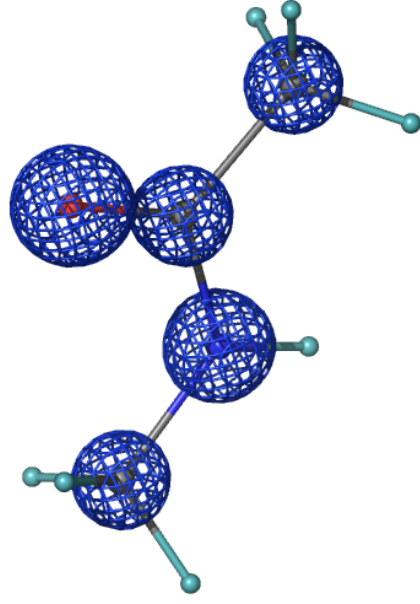
$\rho_{crit} = 0.5$



$\rho_{crit} = 1.0$

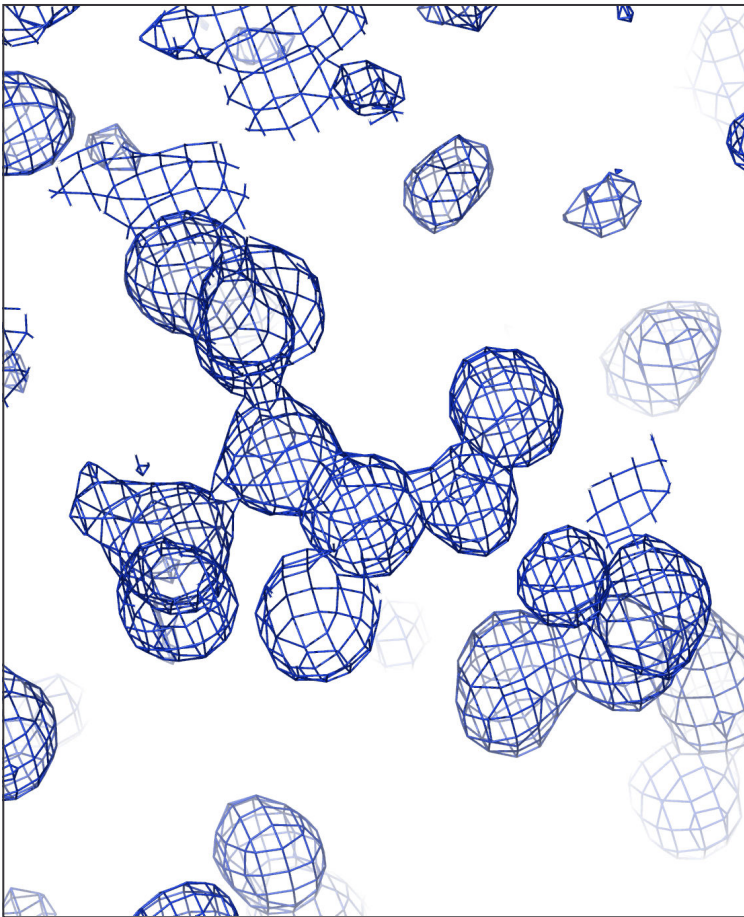


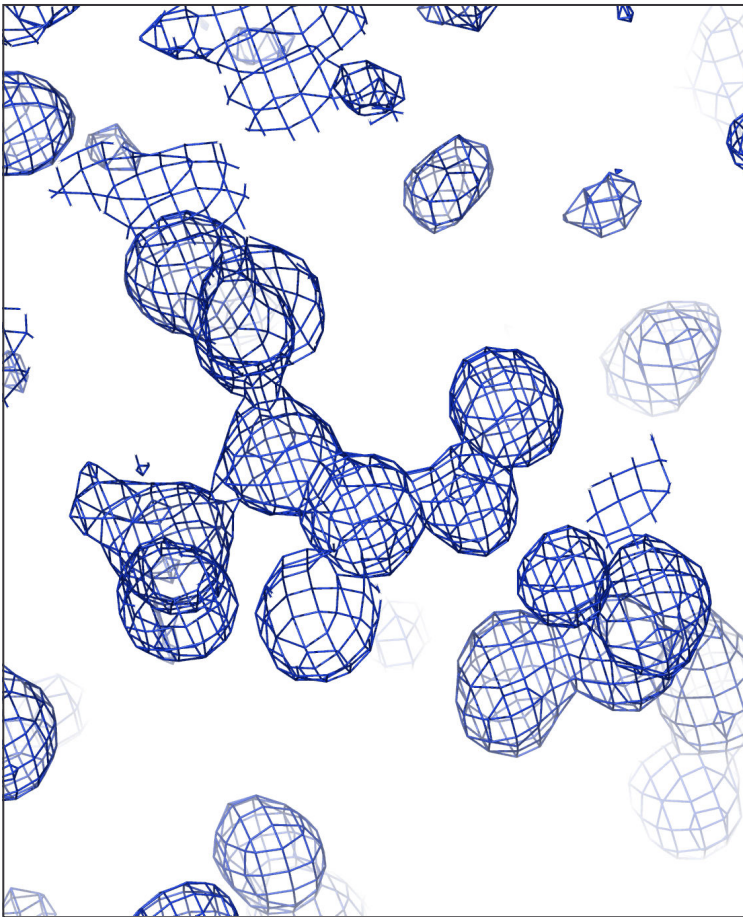
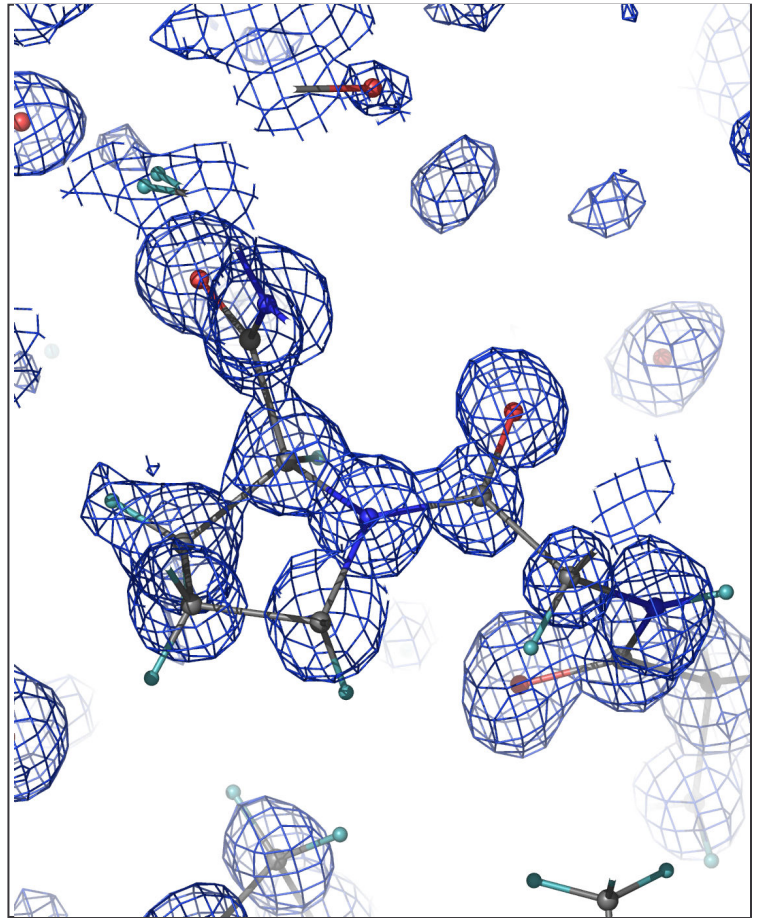
$\rho_{crit} = 3.0$

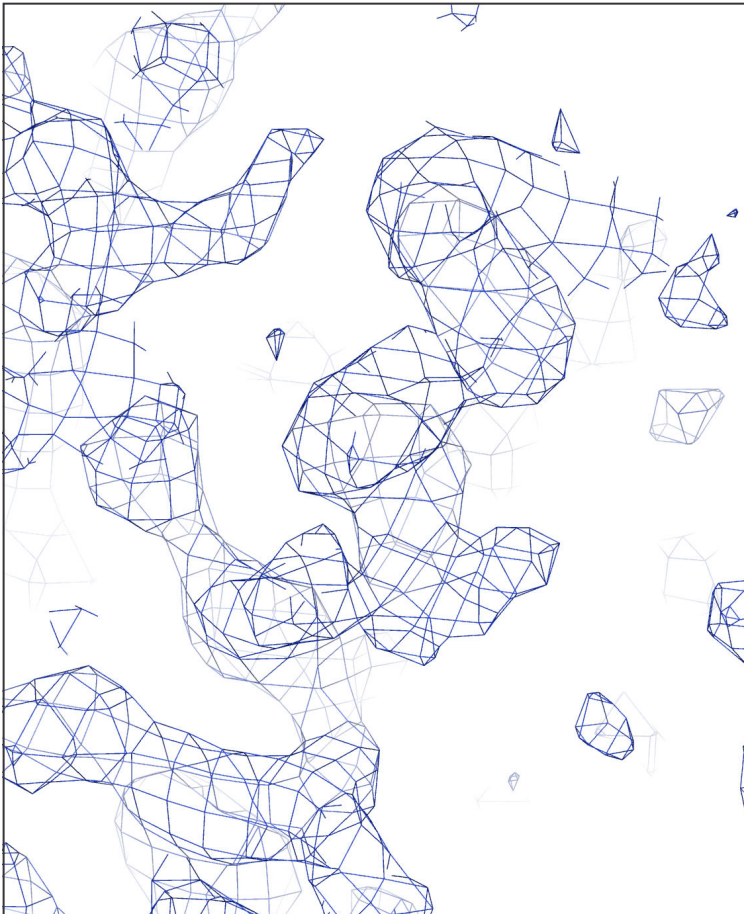


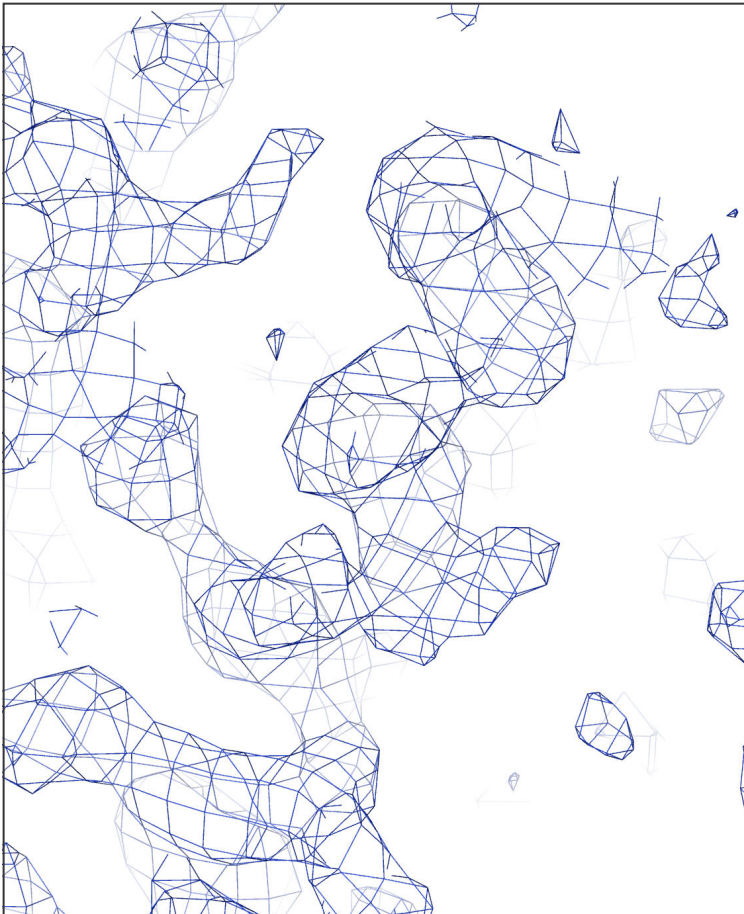
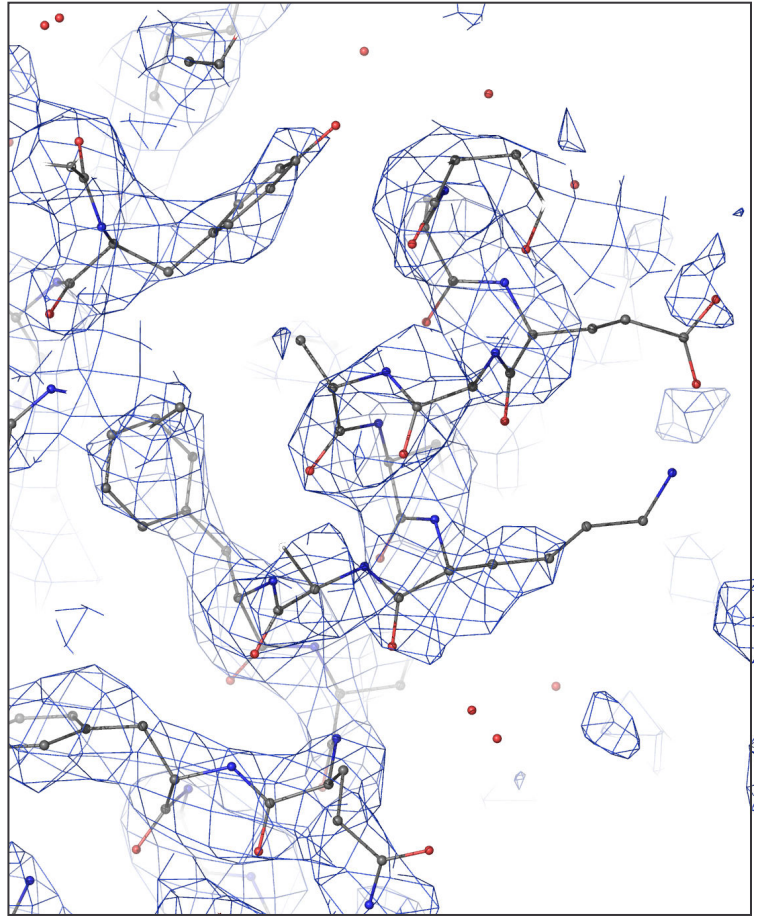
Распределение электронной плотности можно проинтерпретировать в терминах координат атомов.

Локальные максимумы электронной плотности отвечают центрам атомов.









Кинематическая теория рассеяния рентгеновских лучей

Прямая задача теории рассеяния:

- знаем - как устроен образец;
- ХОТИМ знать - картину рассеяния.

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ - стационарное электрическое поле
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

амплитуда волны

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

↑
амплитуда волны

↖
"пространственная"
компонента

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

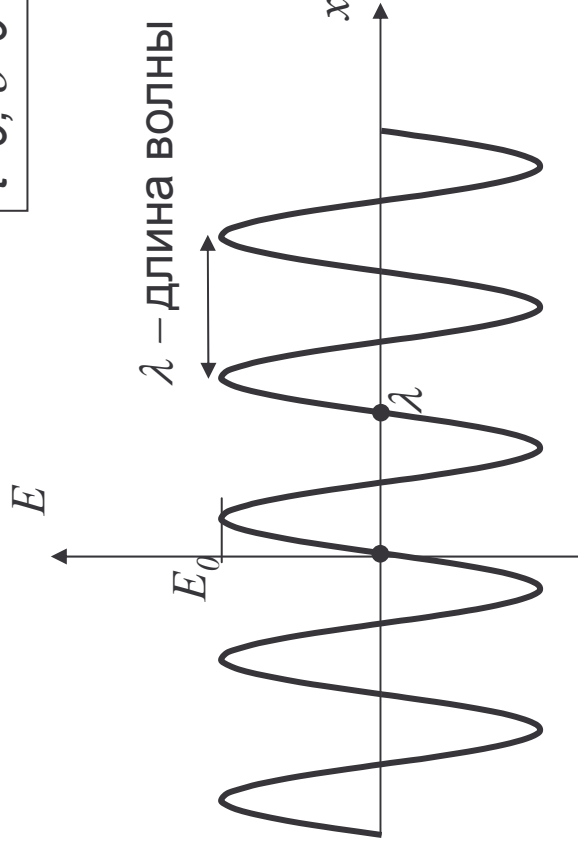
Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

$$t=0, \delta=0$$

↑
амплитуда волны

↑
"пространственная"
компонента



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

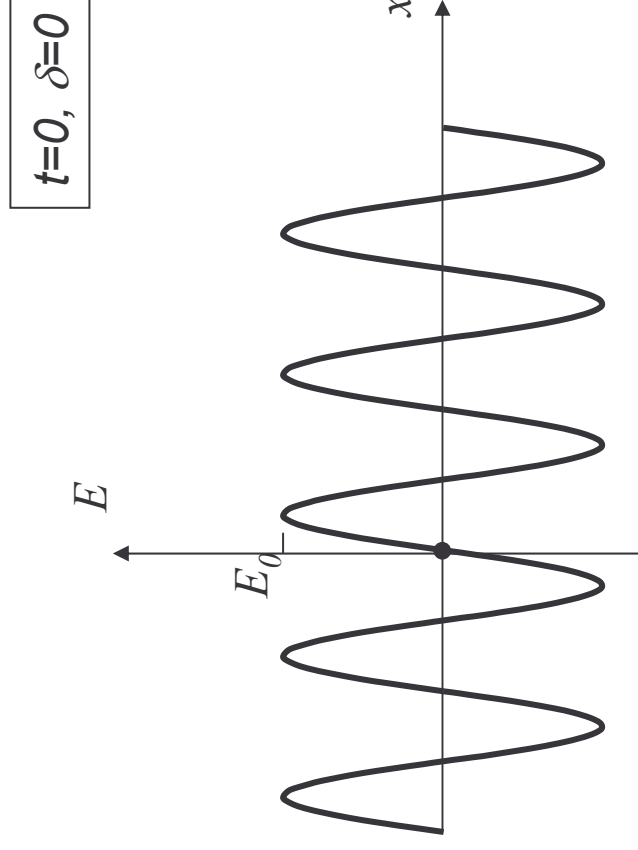
Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

↑
амплитуда волны

←
"пространственная"
компонента

←
"временная" компонента



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

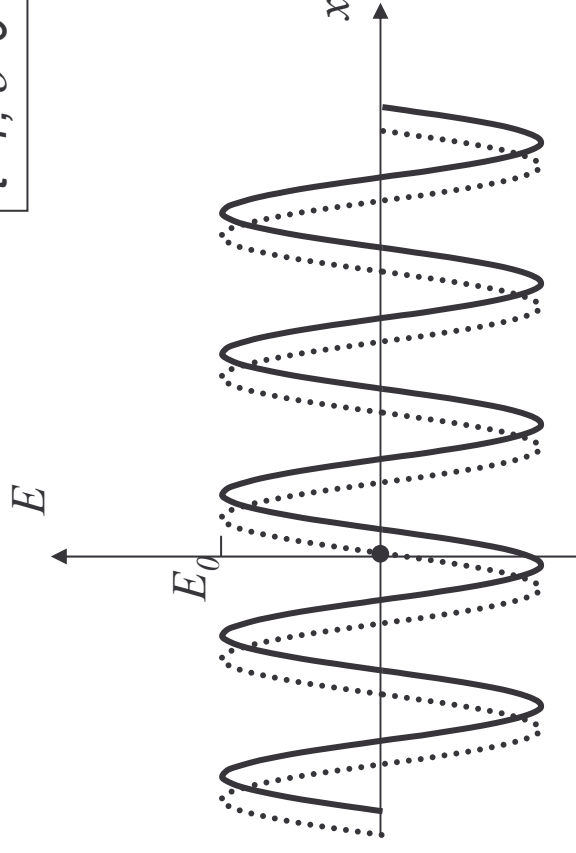
$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

↑
амплитуда волны

↑
"пространственная"
компонента

↑
"временная" компонента

$$t=1, \delta=0$$



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

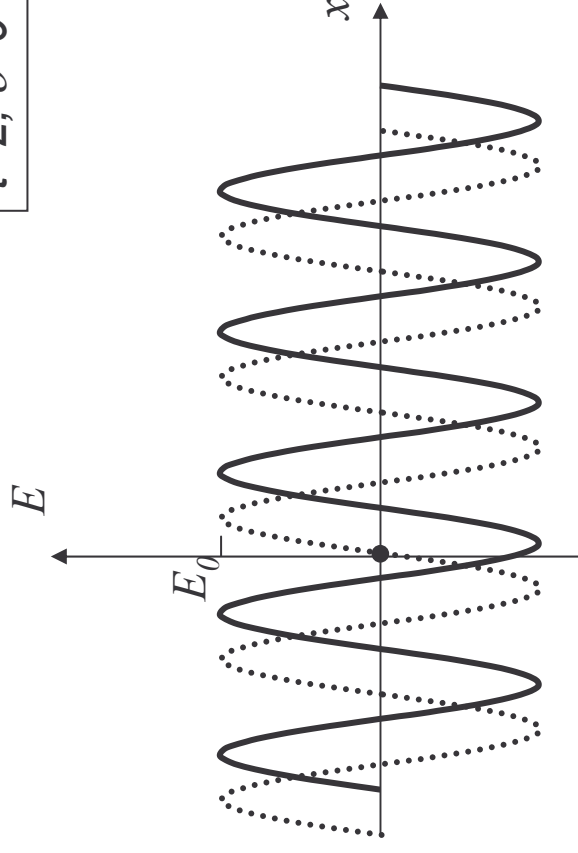
$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

↑
амплитуда волны

←
"пространственная"
компонента

←
"временная" компонента

$$t=2, \delta=0$$



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

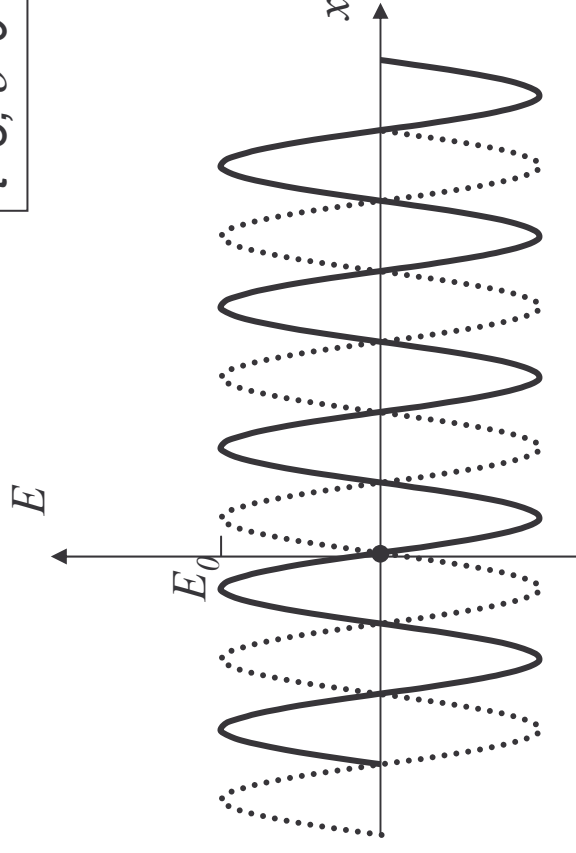
$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

↑
амплитуда волны

←
"пространственная"
компонента

←
"временная" компонента

$$t=3, \delta=0$$



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

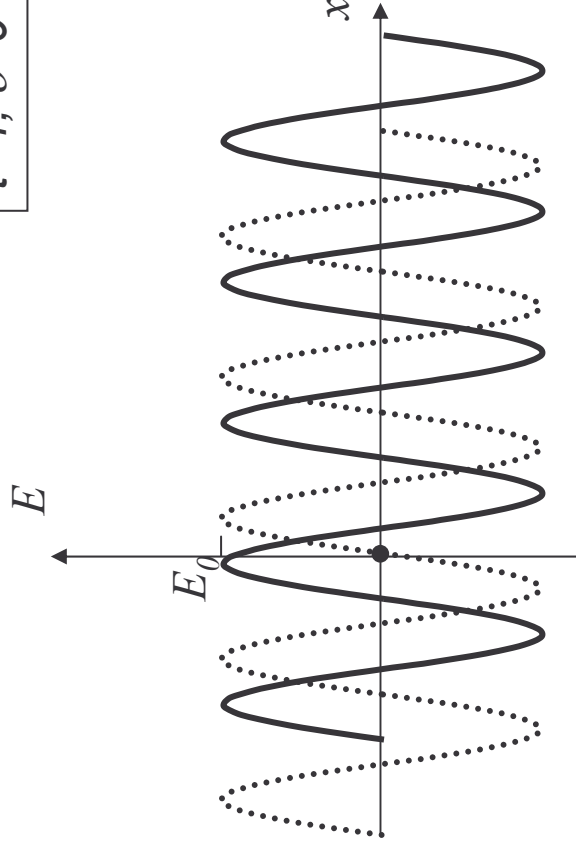
$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

↑
амплитуда волны

←
"пространственная"
компонента

←
"временная" компонента

$$t=4, \delta=0$$



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$

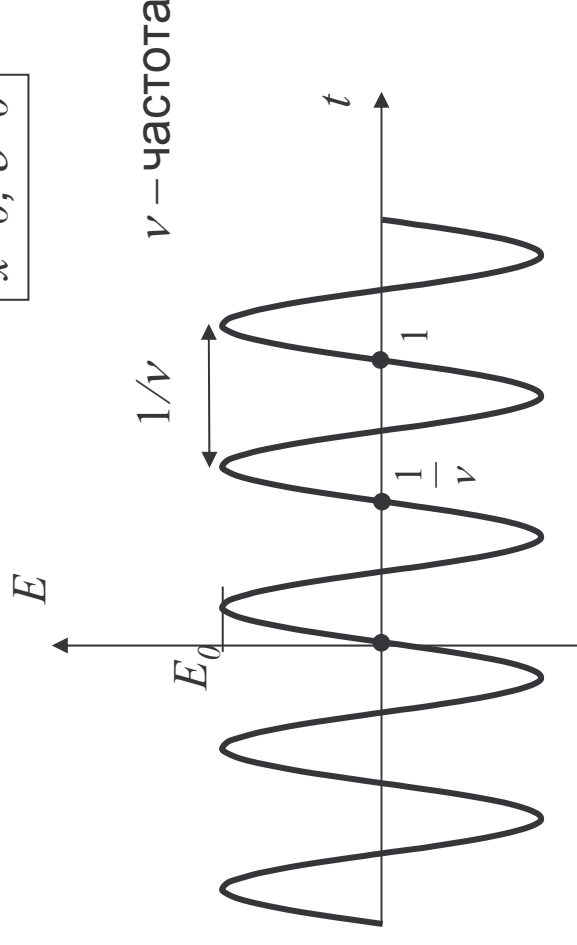
↑
амплитуда волны

↑
"пространственная"
компонента

↑
"временная" компонента

фаза

$$x=0, \delta=0$$



ν – колебаний в единицу времени

фиксирована точка наблюдения

- на заряд q действует сила $\mathbf{F}=q\mathbf{E}$
- \mathbf{E} - вектор напряженности электрического поля
- $\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$ - электрическое поле

Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

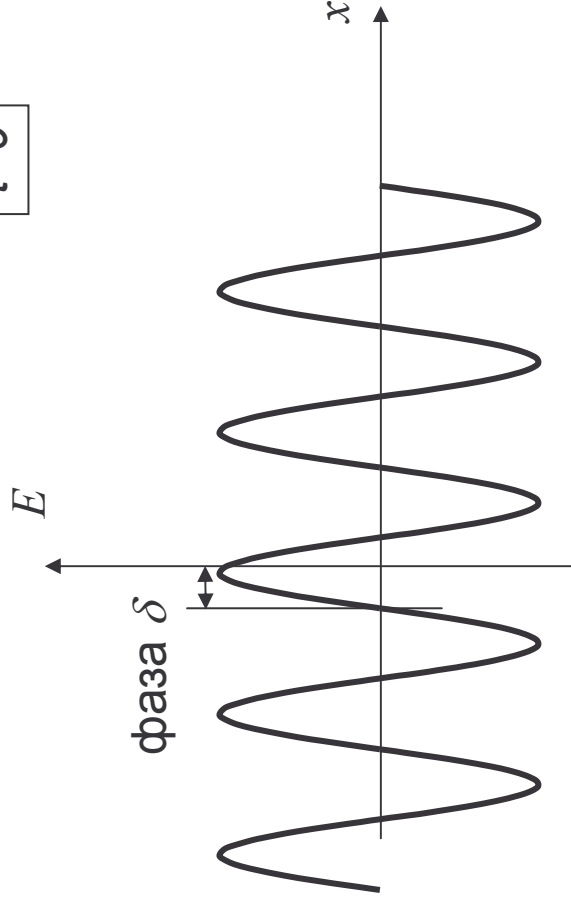
амплитуда волны

"пространственная"
компонента

"временная" компонента

фаза

$t=0$

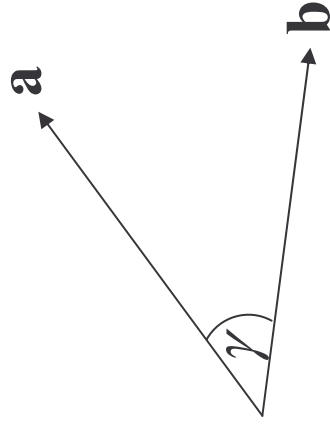


"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

важны разности фаз различных волн

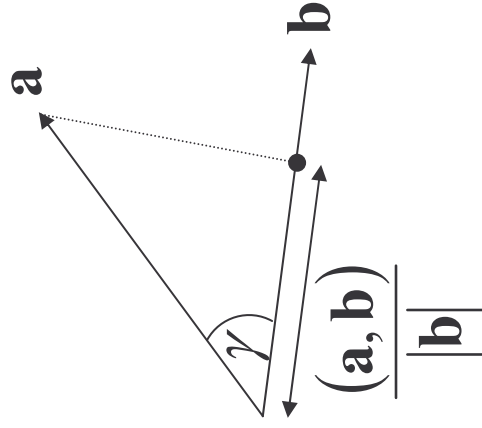
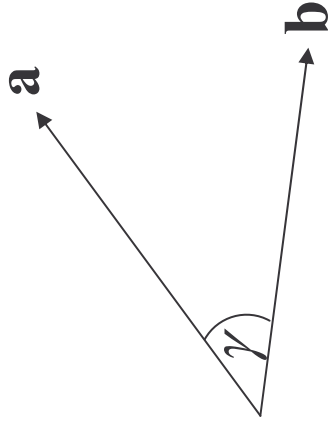
Скалярное произведение векторов

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \gamma$$



Скалярное произведение векторов

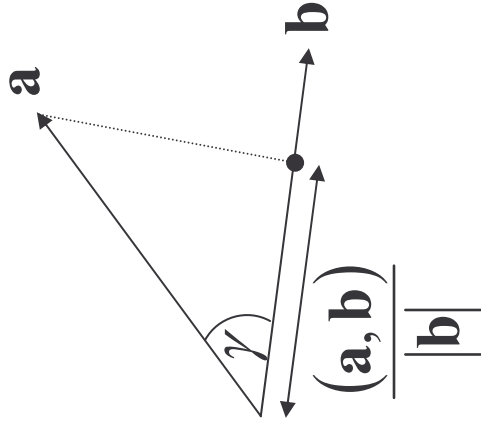
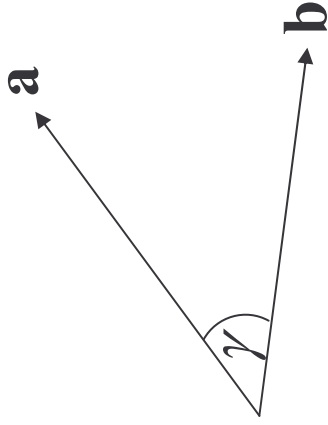
$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \gamma$$



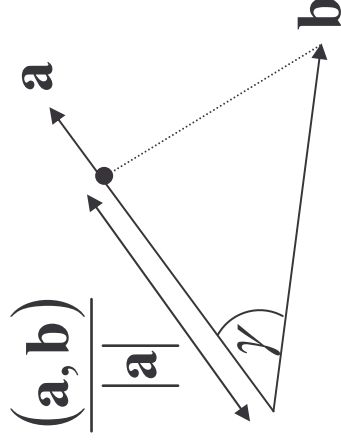
$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{b}| * \{ \text{проекция } \mathbf{a} \text{ на } \mathbf{b} \}$$

Скалярное произведение векторов

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \gamma$$



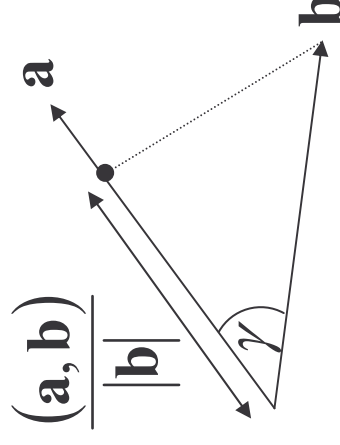
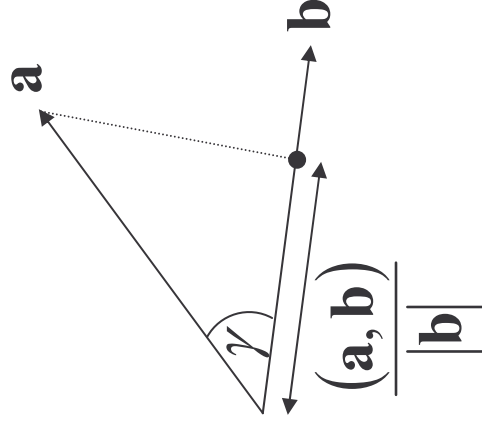
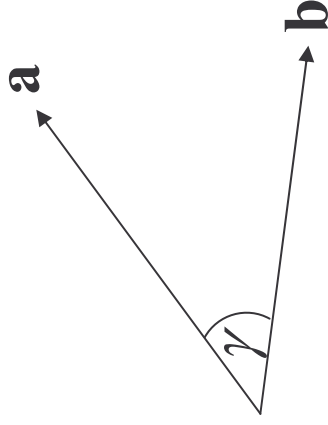
$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{b}| * \{ \text{проекция } \mathbf{a} \text{ на } \mathbf{b} \}$$



$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| * \{ \text{проекция } \mathbf{b} \text{ на } \mathbf{a} \}$$

Скалярное произведение векторов

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \gamma$$



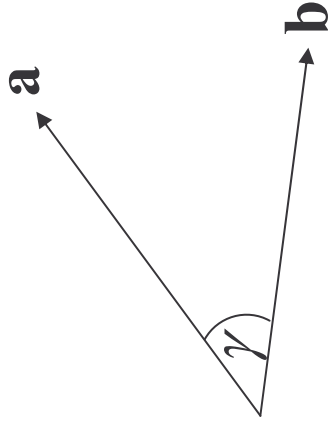
$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{b}| * \{ \text{проекция } \mathbf{a} \text{ на } \mathbf{b} \}$$

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| * \{ \text{проекция } \mathbf{b} \text{ на } \mathbf{a} \}$$

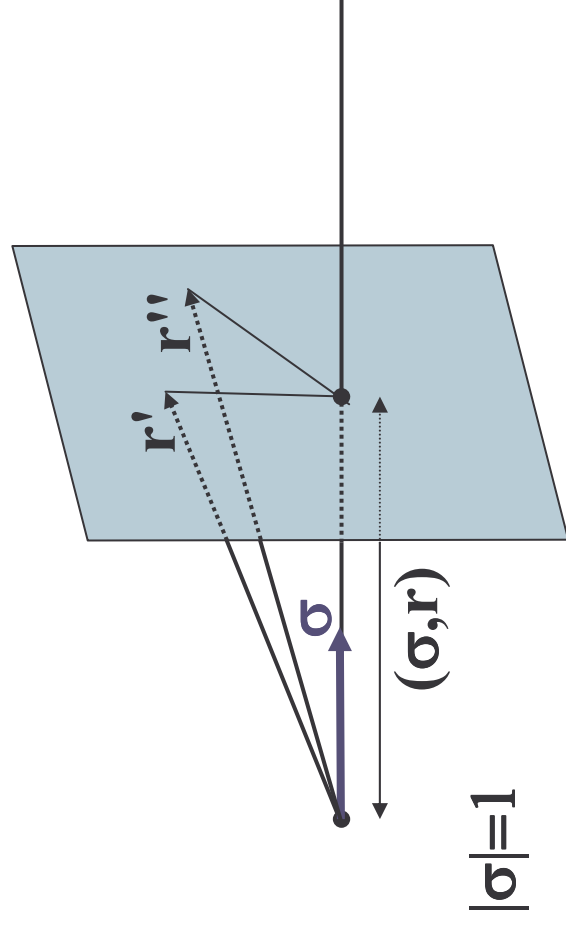
Если $|\sigma| = 1$, то $(\sigma, \mathbf{a}) = (\mathbf{a}, \sigma)$ - проекция \mathbf{a} на направление σ .

Скалярное произведение векторов

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = |\mathbf{a}| |\mathbf{b}| \cos \gamma$$



$\mathbf{r}: (\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma}) = \text{const}$ - плоскость, перпендикулярная направлению $\boldsymbol{\sigma}$

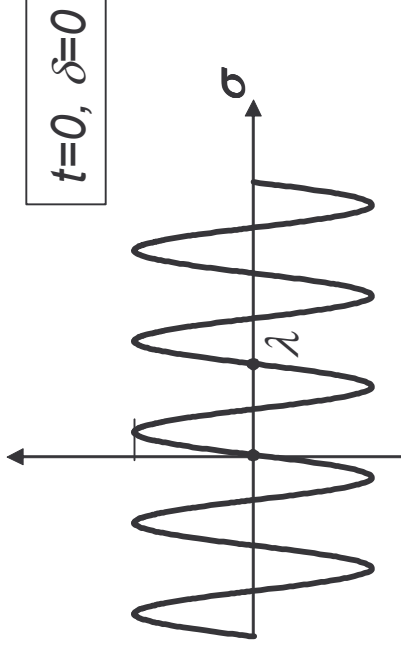
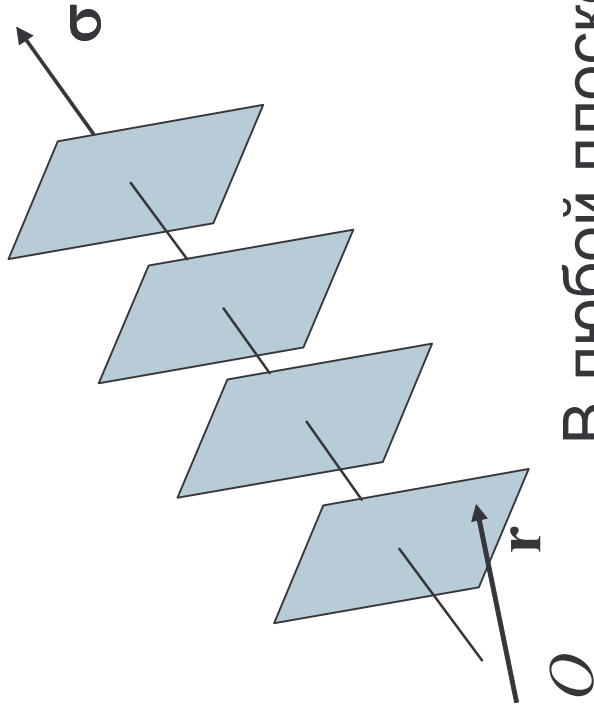


Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

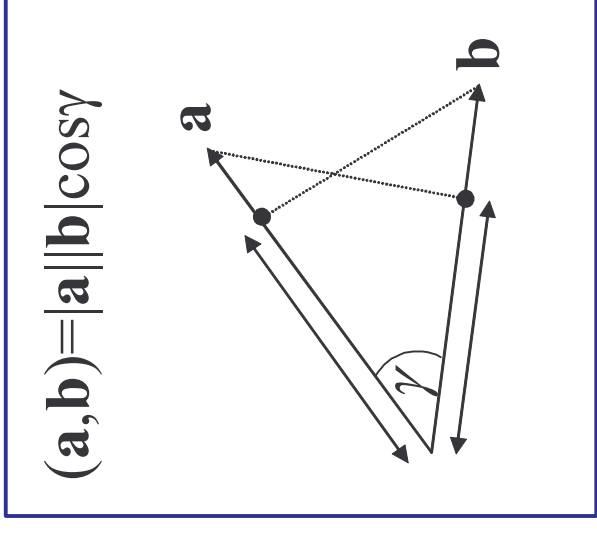
Плоская волна в направлении σ

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$



"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

В любой плоскости, перпендикулярной направлению σ , в данный момент времени поле постоянно. Вдоль σ поле меняется синусоидально.

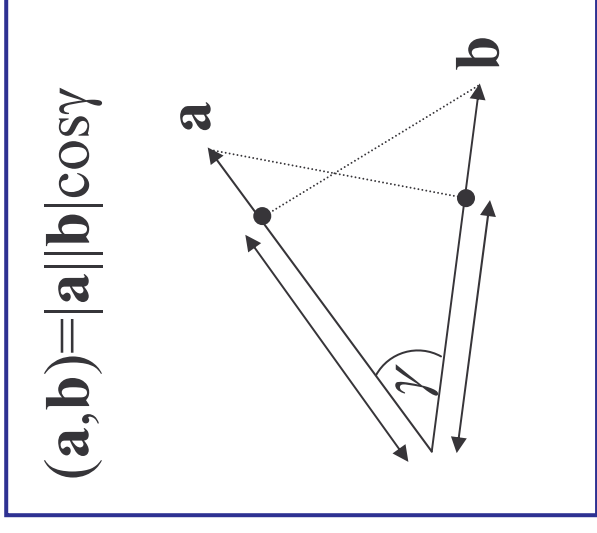


Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

Плоская волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$



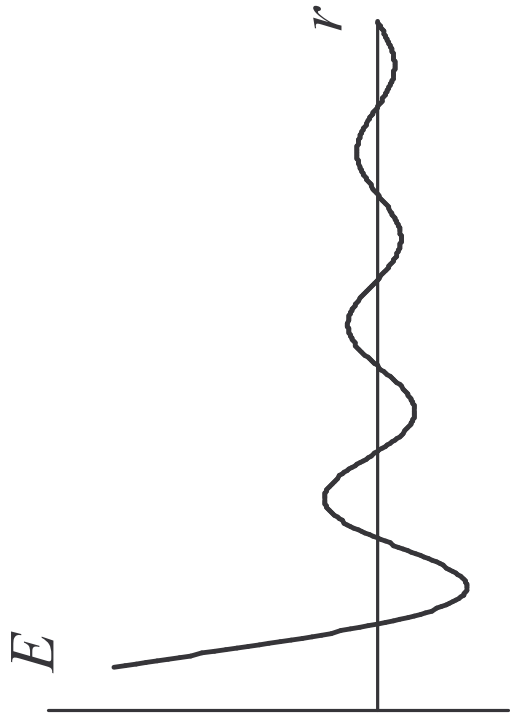
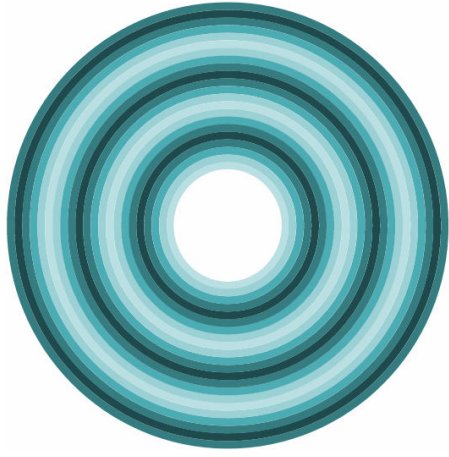
В любой плоскости, перпендикулярной направлению σ , в данный момент времени поле постоянно. Вдоль σ поле меняется синусоидально.

Одномерная электромагнитная волна

$$E(x, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

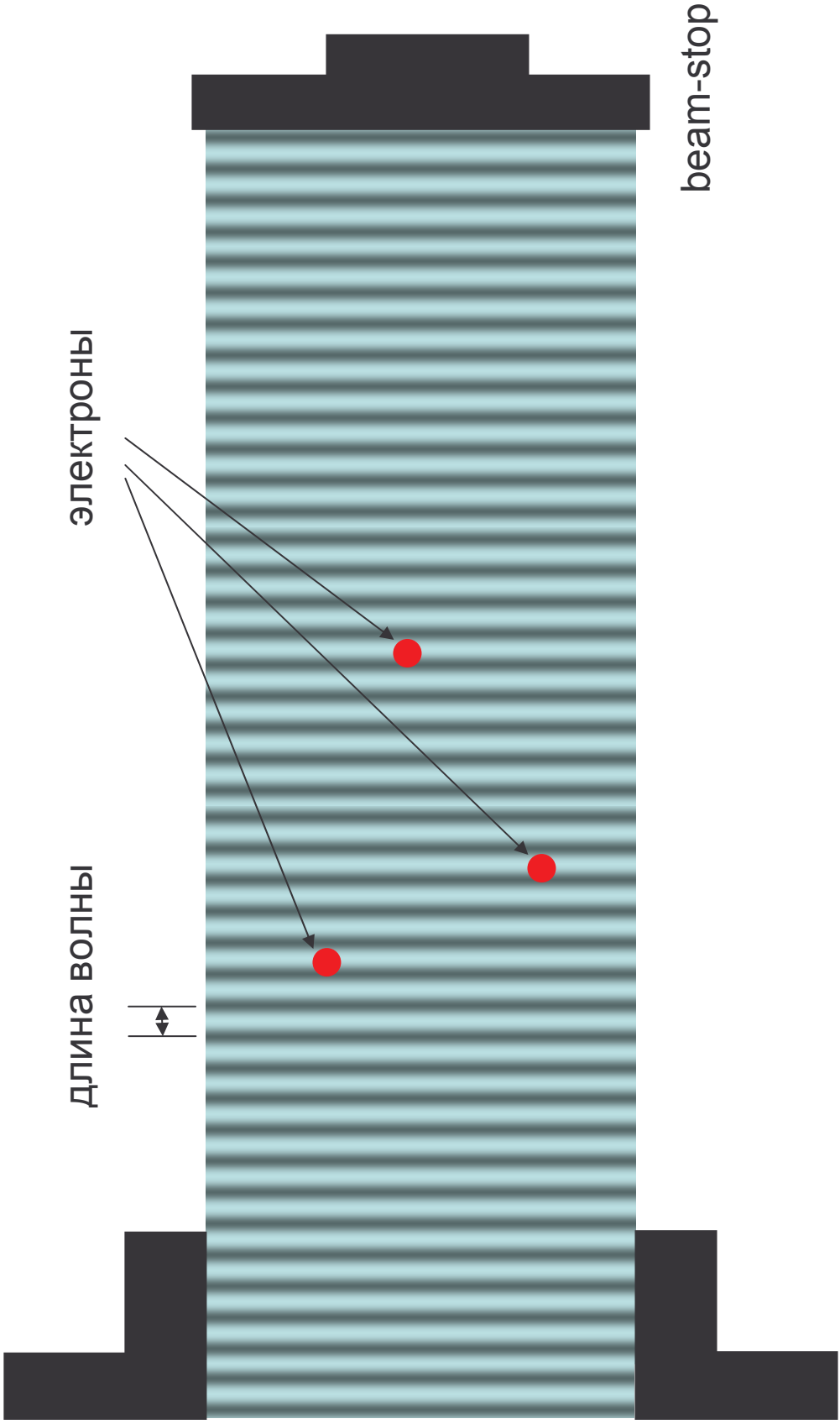
Сферическая волна

$$E(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{|\mathbf{r}|} E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$



На любой сфере в данный момент времени поле
постоянно.

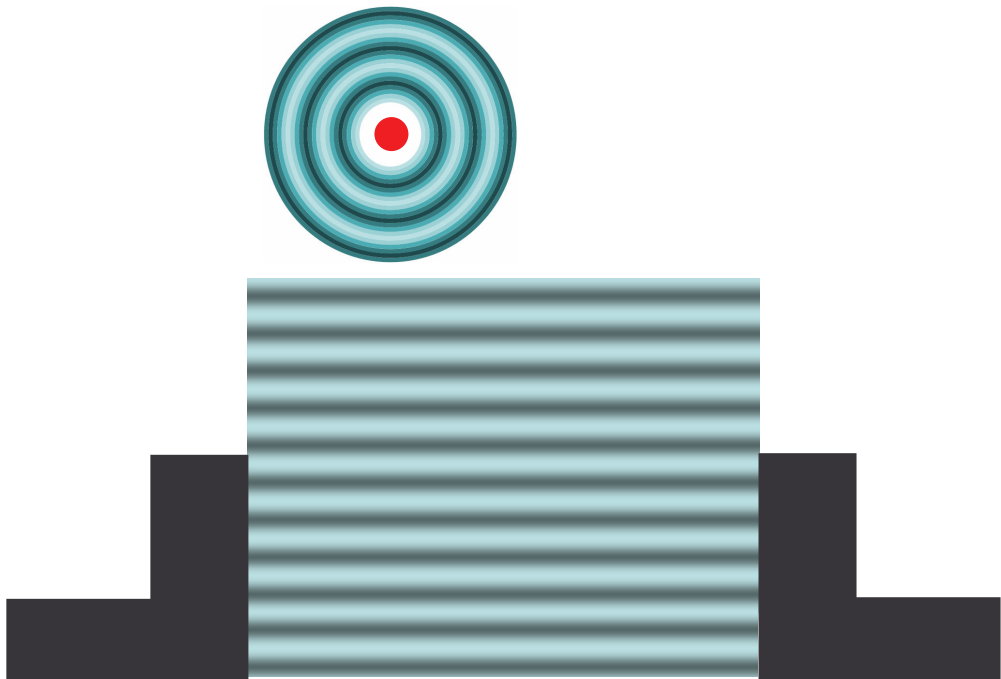
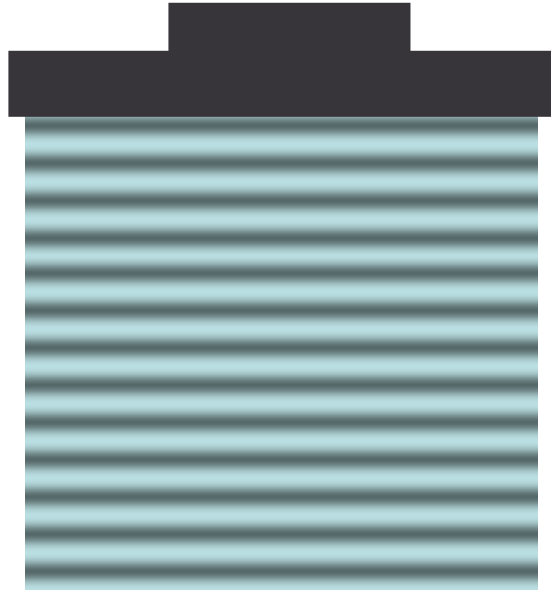
Вдоль радиуса поле меняется синусоидально.

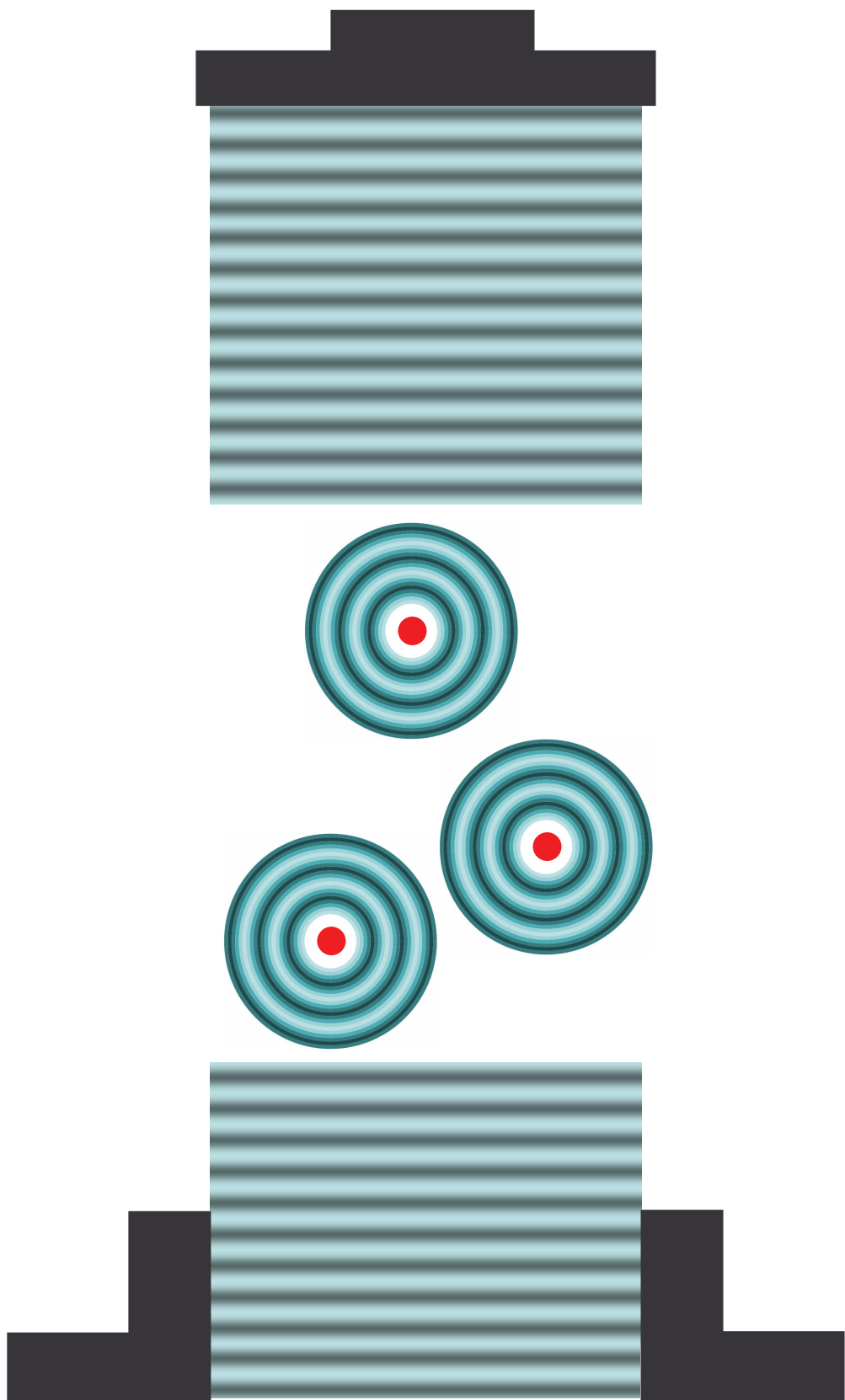


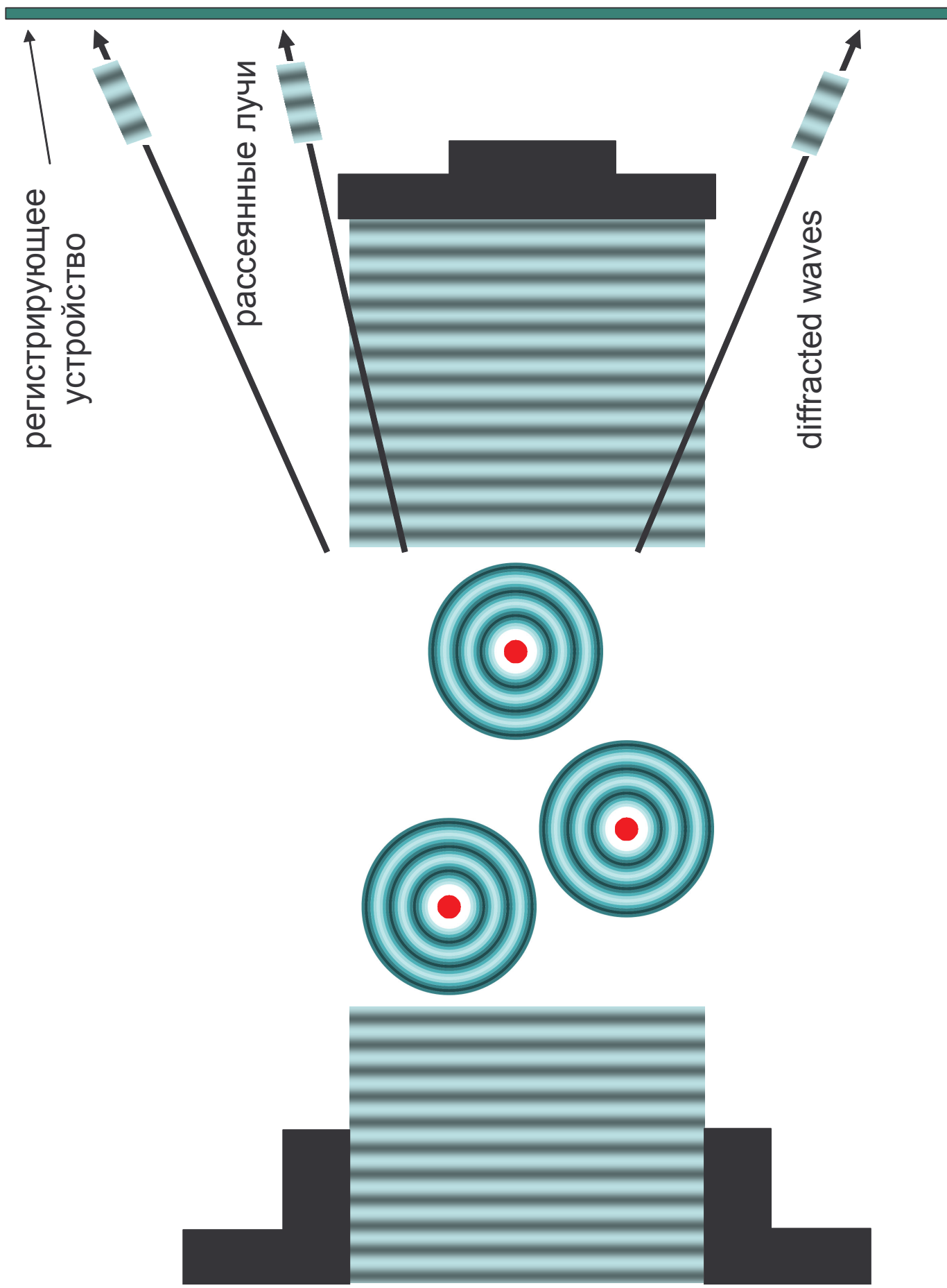
электроны

длина волны

beam-stop



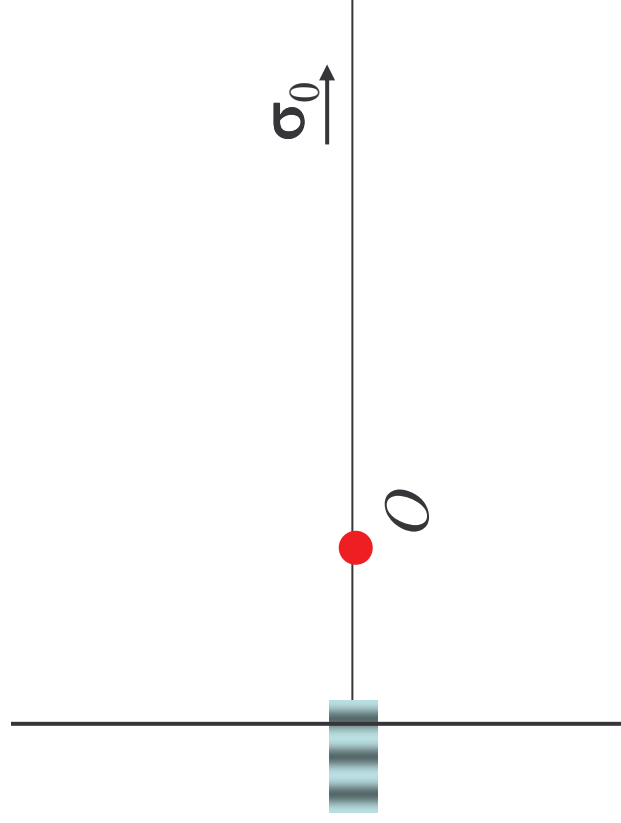




Рассеяние рентгеновских лучей электроном

падающая волна

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}_0, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$



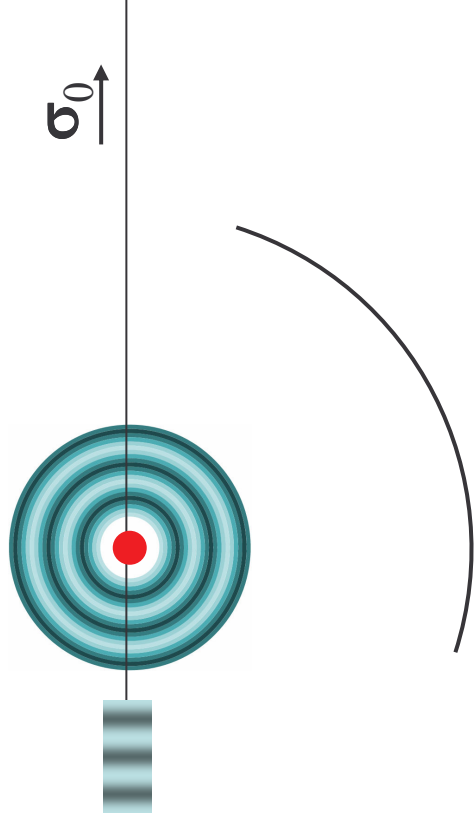
$(\boldsymbol{\sigma}_0, \mathbf{r}) = const$

фронт волны

Рассеяние рентгеновских лучей электроном

падающая волна

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}_0, \mathbf{r})}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$



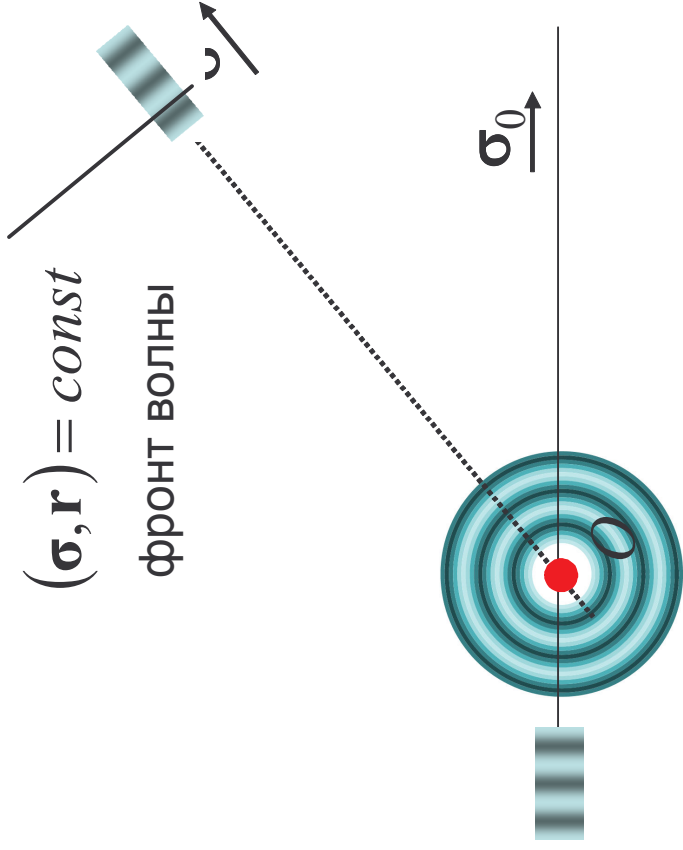
рассеянная волна

$$E(\mathbf{r}, t) \propto \frac{e}{c^2} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}|} E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

$|\mathbf{r}| = const$

фронт волны

Рассеяние рентгеновских лучей электроном



$$(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r}) = \text{const}$$

фронт волны

падающая волна

$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}_0, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$

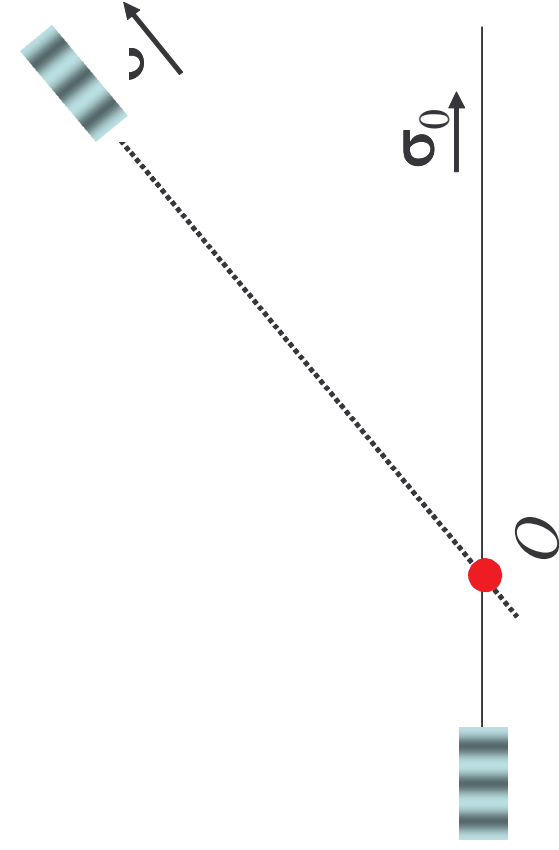
рассеянная волна

$$E(\mathbf{r}, t) \propto \frac{e}{c^2} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r}|} E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$

на больших расстояниях

$$E(\mathbf{r}, t) \propto \frac{e}{c^2} \cdot E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$

Рассеяние рентгеновских лучей электроном



падающая волна

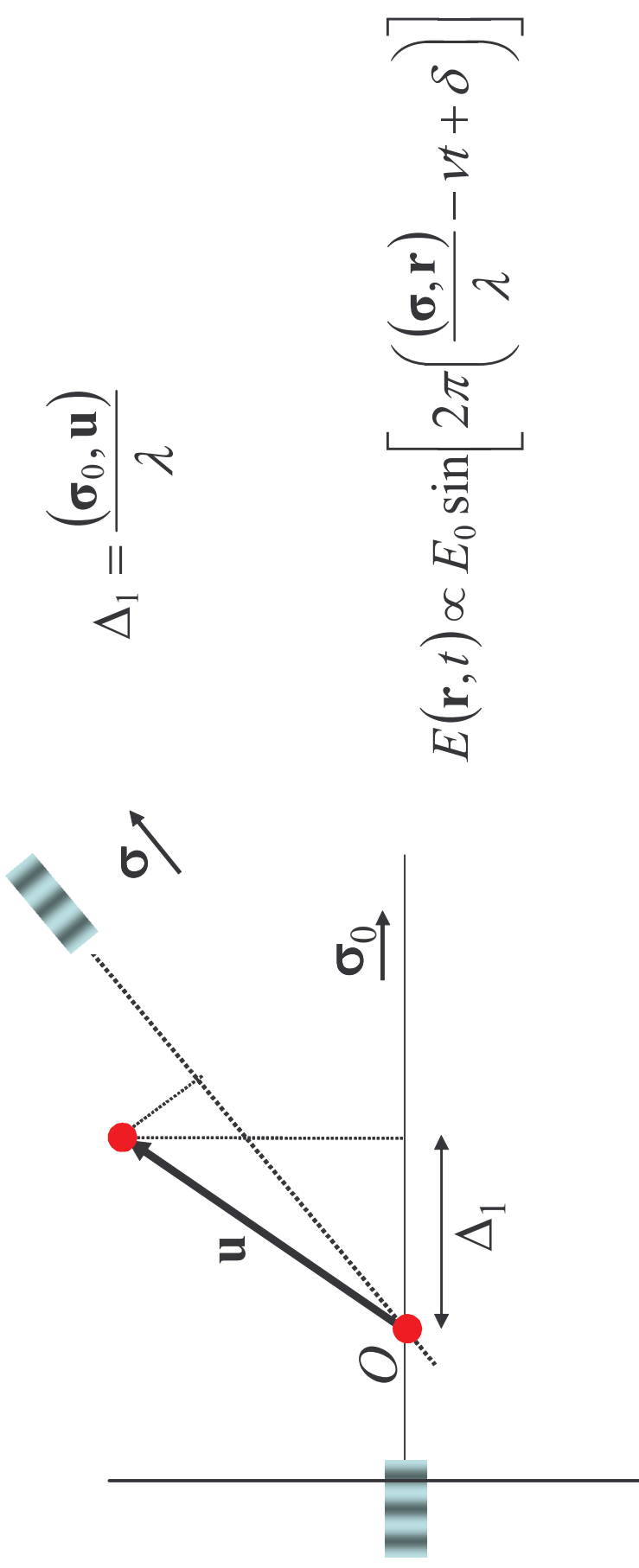
$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}_0, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$

рассеянная в направлении $\boldsymbol{\sigma}$ волна

$$E(\mathbf{r}, t) \propto \frac{e}{c^2} \cdot E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right]$$

Рассеяние волны двумя электронами

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$



$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left[\left(\frac{\sigma, \mathbf{r}}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] \right]$$

$$(\sigma_0, \mathbf{r}) = const$$

фронт волны

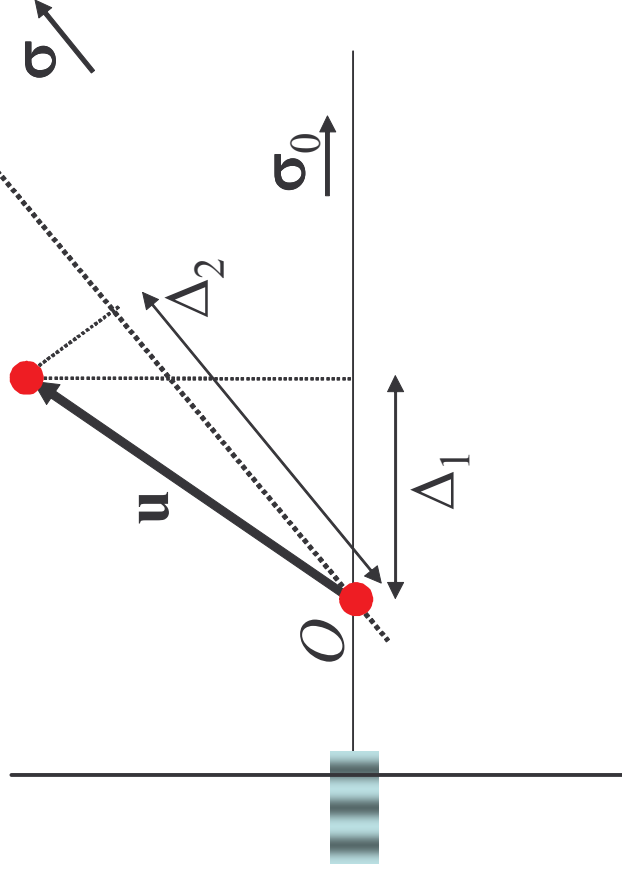
Рассеяние волны двумя электронами

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$(\sigma, \mathbf{r}) = const$$

фронт волны

$$\Delta_1 = \frac{(\sigma_0, \mathbf{u})}{\lambda} \quad \Delta_2 = \frac{(\sigma, \mathbf{u})}{\lambda}$$



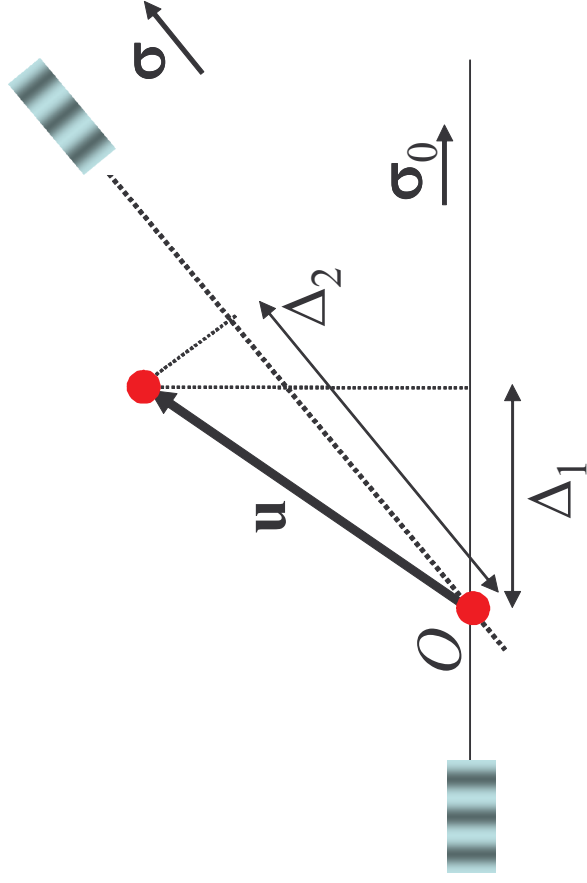
$$(\sigma_0, \mathbf{r}) = const$$

фронт волны

$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left[\frac{(\sigma, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right] \right]$$

Рассеяние волны двумя электронами

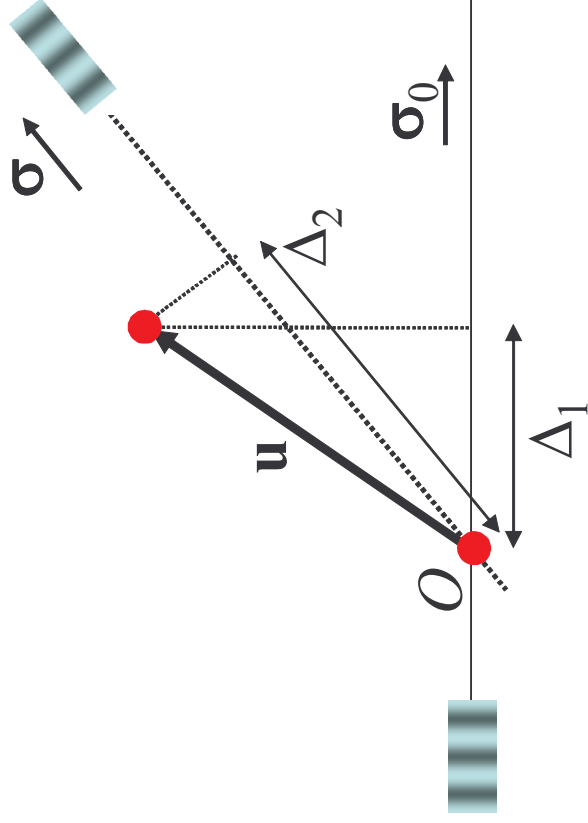
$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$



$$\Delta_1 = \frac{(\sigma_0, \mathbf{u})}{\lambda} \quad \Delta_2 = \frac{(\sigma, \mathbf{u})}{\lambda}$$

$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\sigma, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\sigma, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta + \Delta_1 - \Delta_2 \right) \right]$$

Рассеяние волны двумя электронами



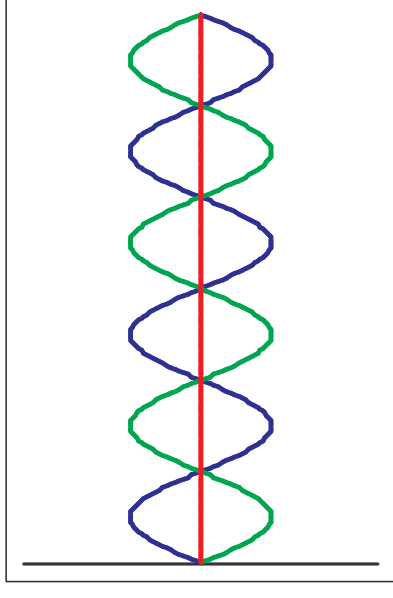
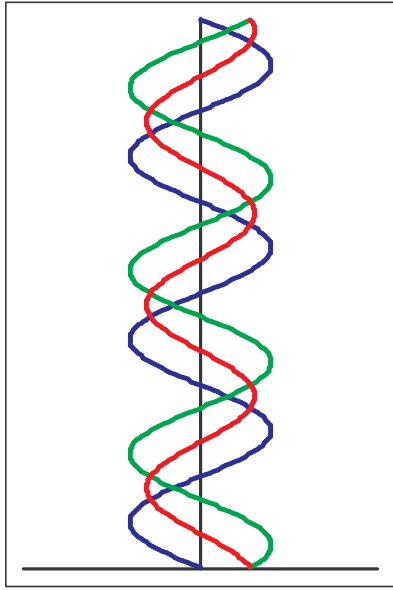
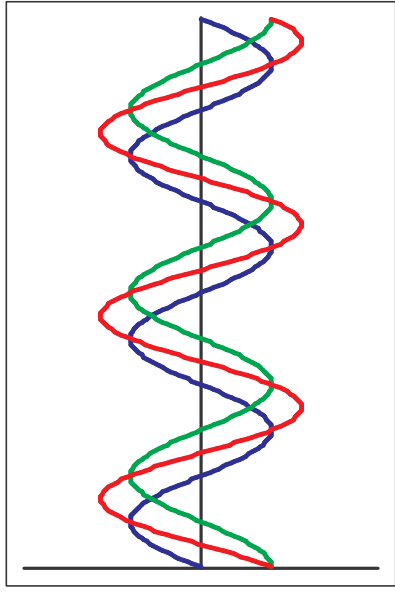
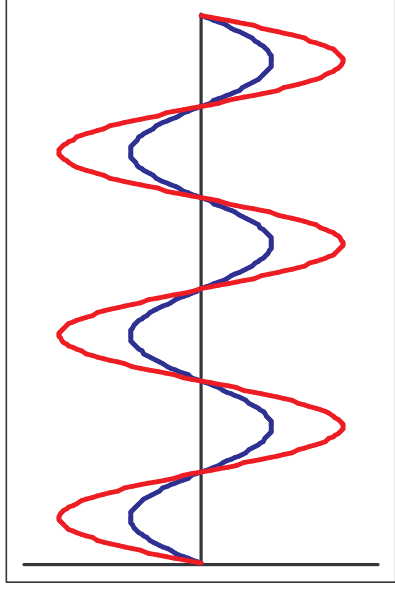
$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\Delta_1 = \frac{(\sigma_0, \mathbf{u})}{\lambda} \quad \Delta_2 = \frac{(\sigma, \mathbf{u})}{\lambda}$$

$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\sigma, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\sigma, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\lambda}, \mathbf{u} \right) \right) \right]$$

Сложение волн от двух электронов

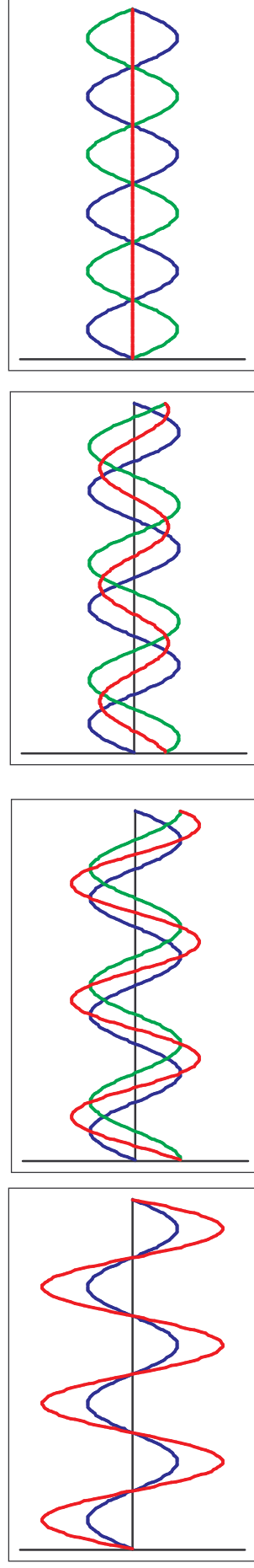
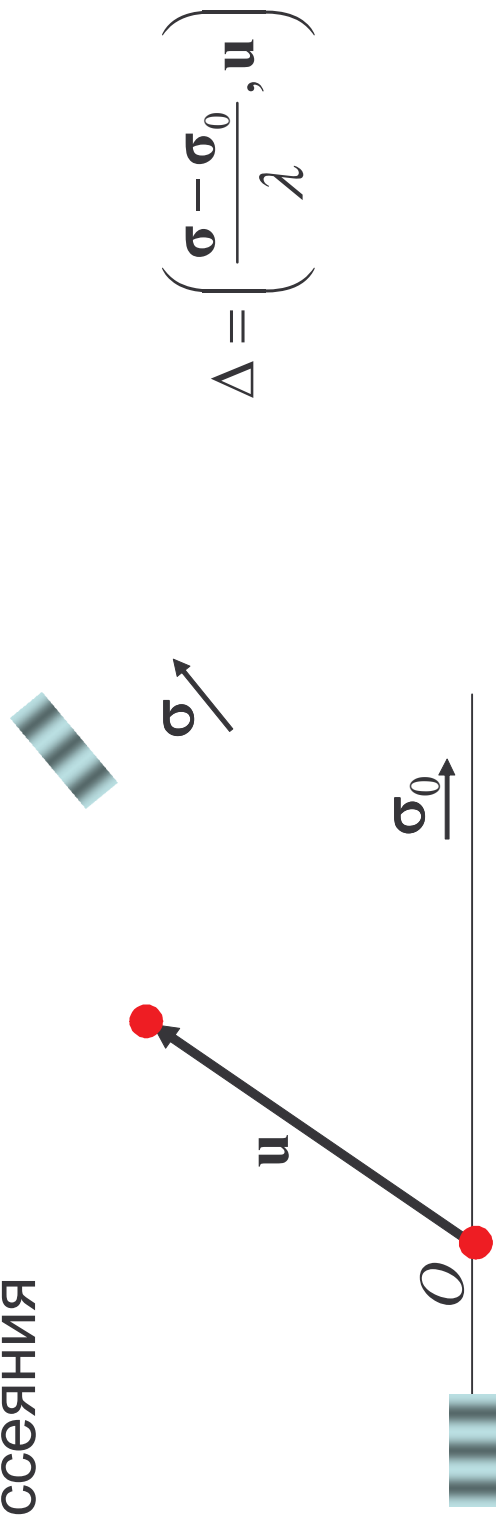
$$E(x, t) = E_0 \sin[2\pi x] + E_0 \sin[2\pi(x - \Delta)]$$
$$\Delta = \left(\frac{\sigma - \sigma_0}{\lambda}, \mathbf{u} \right)$$



Амплитуда рассеянной волны зависит от взаимного расположения рассеивающих электронов.

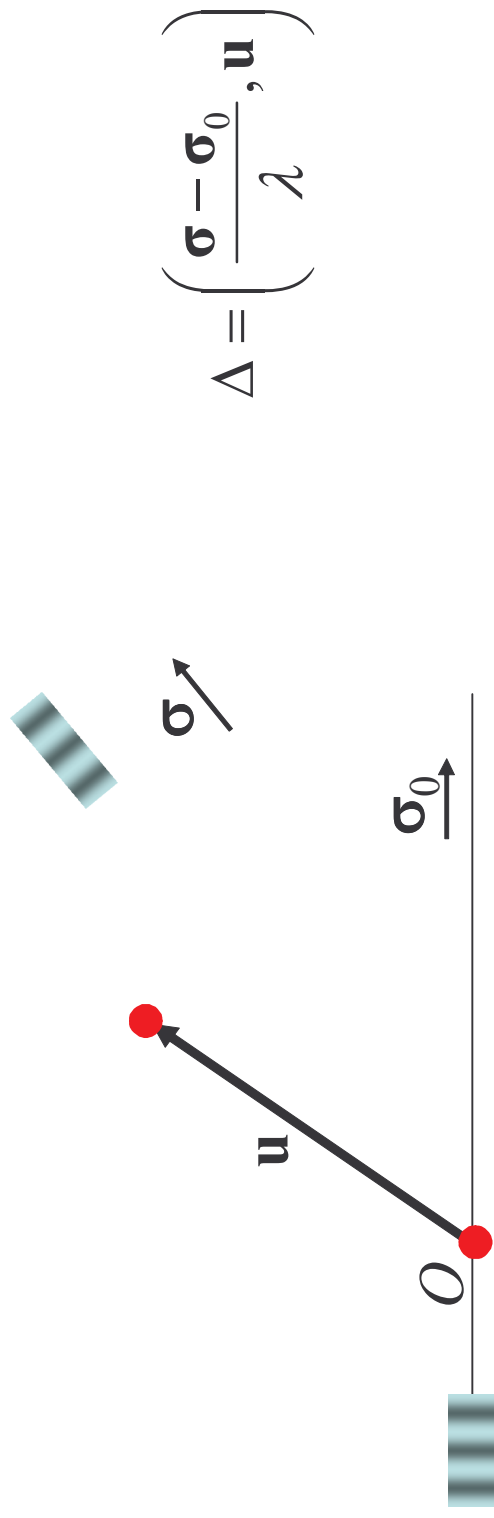
Основа рентгеноструктурного анализа

- амплитуда рассеянной волны зависит от взаимного расположения рассеивающих электронов;
- амплитуда рассеянной волны зависит от направления рассеяния

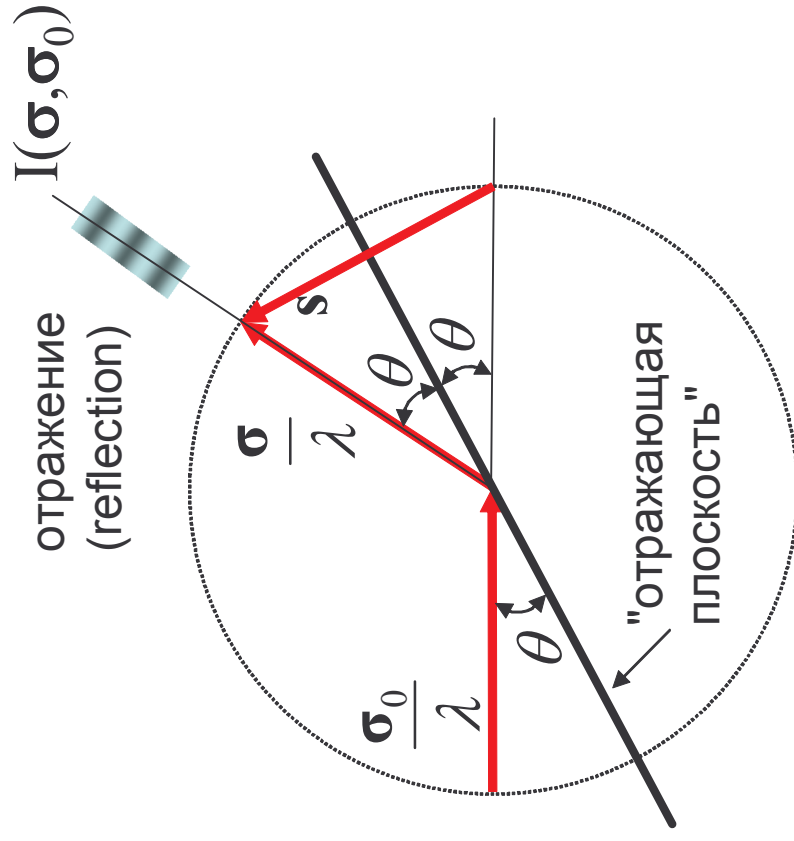


Метод проб и ошибок

- гипотеза - вектор \mathbf{u} ;
- для разных направлений σ рассчитываем сдвиг фазы Δ и ожидаемую амплитуду рассеянной в этом направлении волны;
- измеряем соответствующие амплитуды в эксперименте;
- сравниваем предсказанные значения с экспериментом

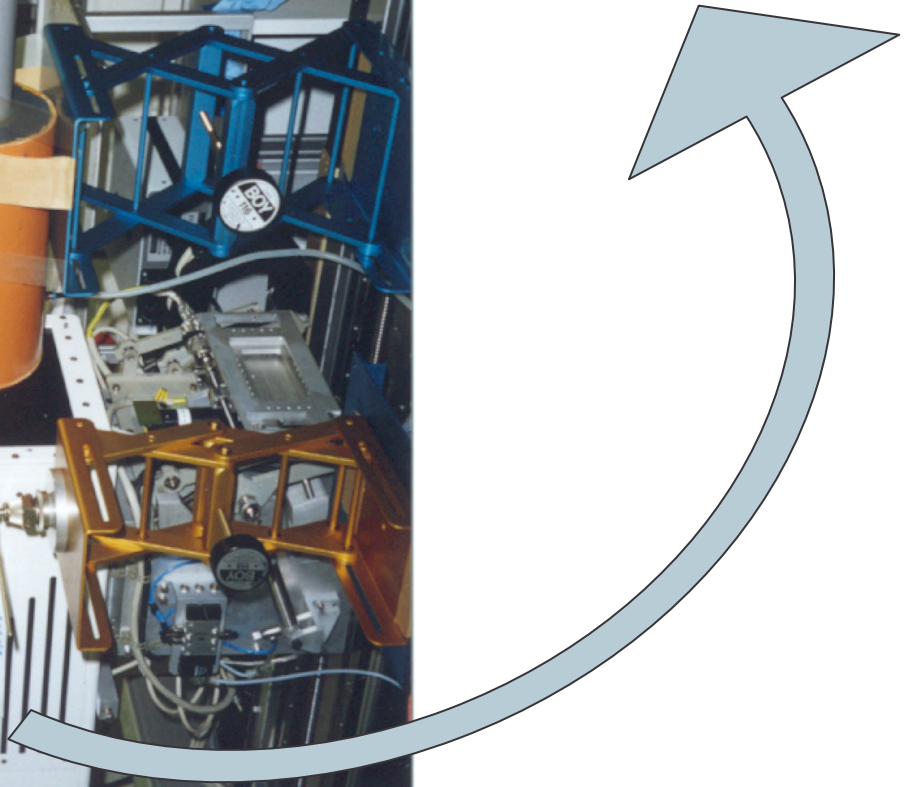
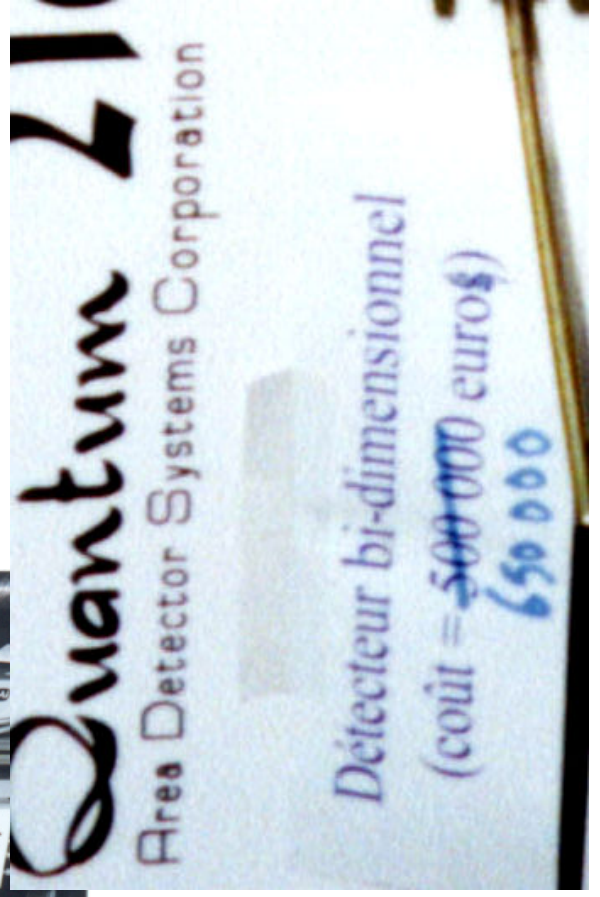
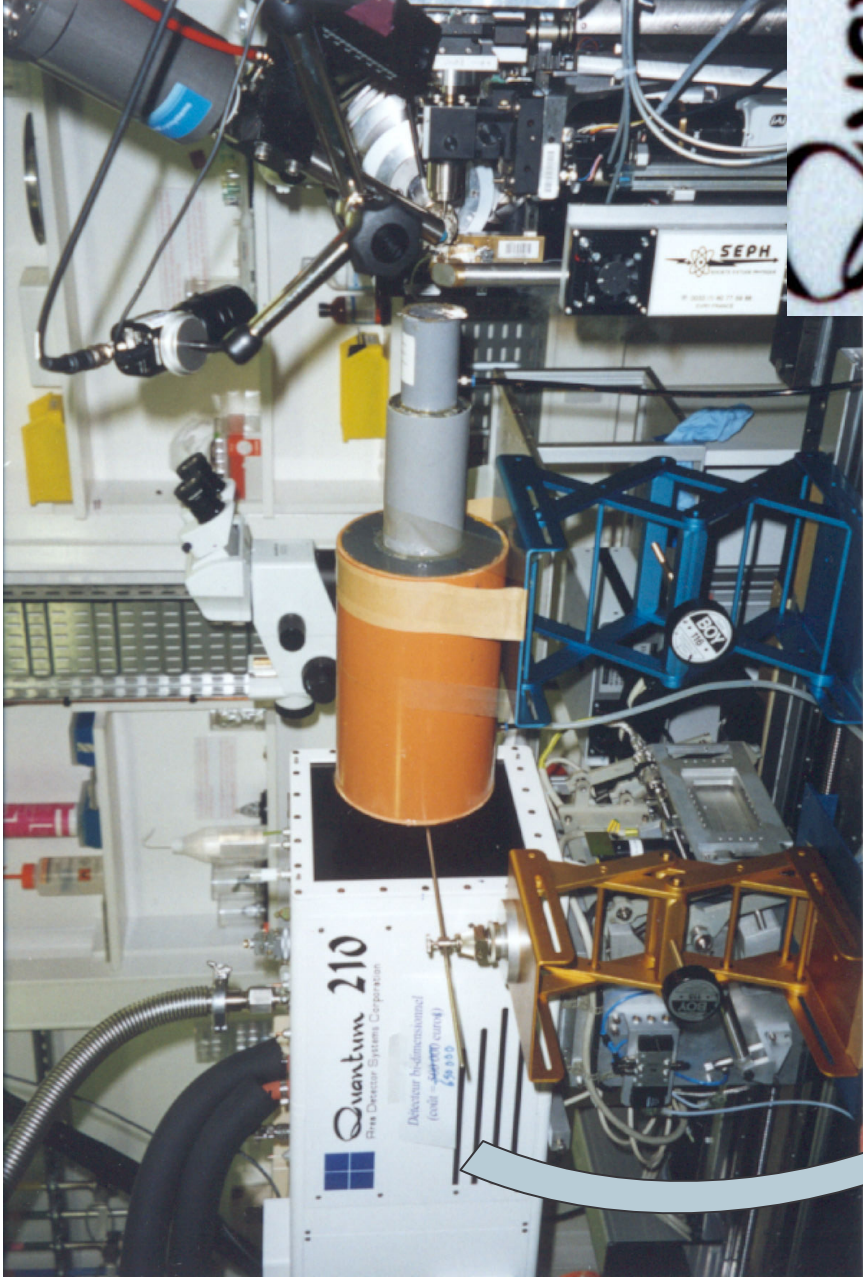


Геометрия эксперимента



$\mathbf{s} = \frac{\sigma - \sigma_0}{\lambda}$ - вектор рассеяния

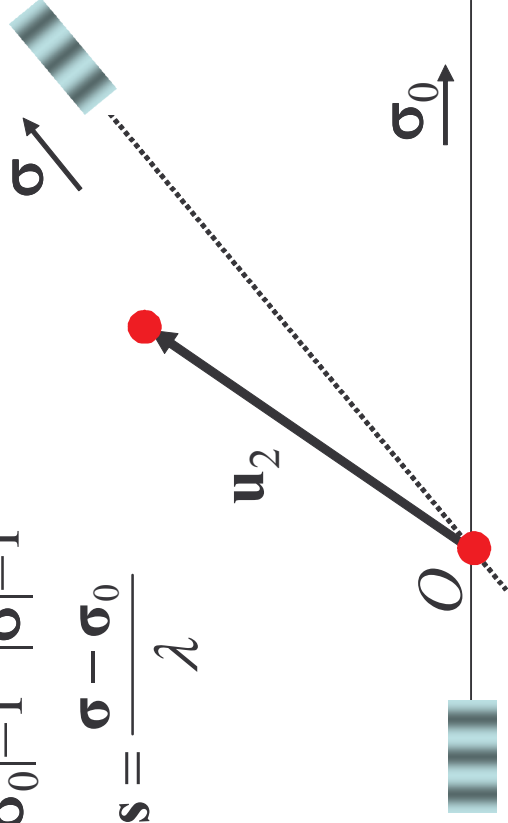
θ - угол рассеяния



Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$

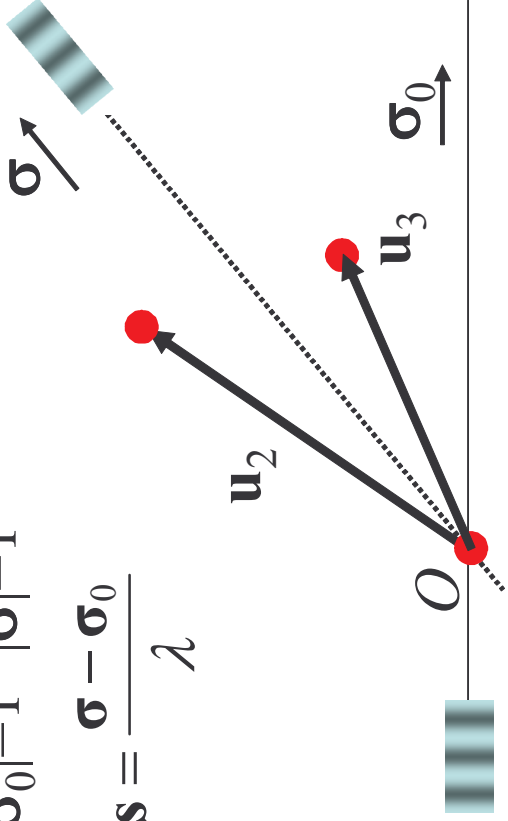


$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_2) \right) \right]$$

Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$

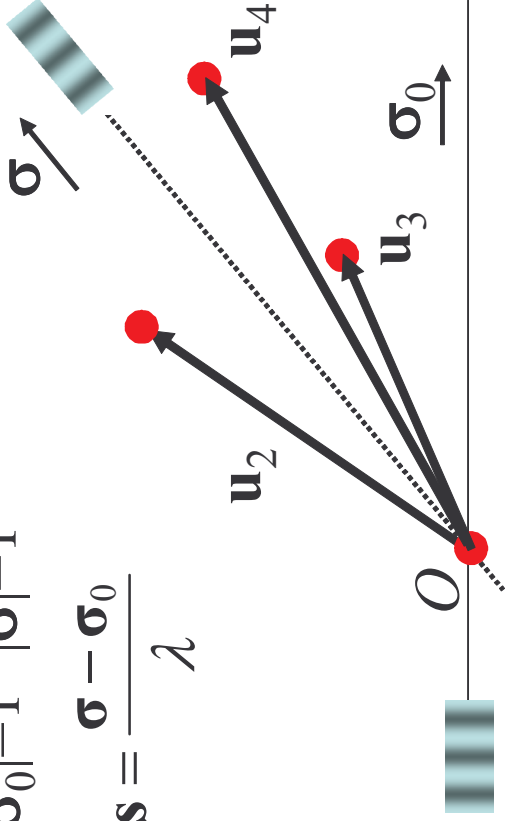


$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] \\ + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_2) \right) \right] \\ + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_3) \right) \right]$$

Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$

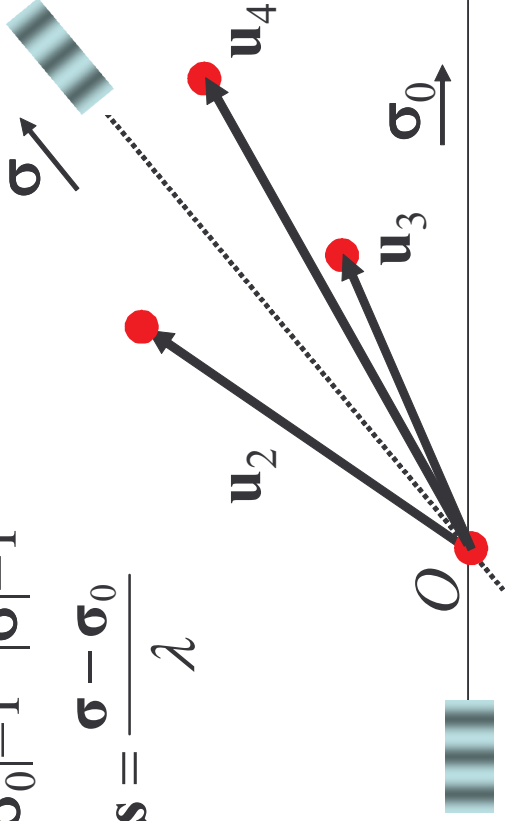


$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_2) \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_3) \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_4) \right) \right]$$

Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$



$$E(\mathbf{r}, t) \propto E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_2) \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_3) \right) \right] + E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta - (\mathbf{s}, \mathbf{u}_4) \right) \right]$$

$$F(\mathbf{s}) \cos \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

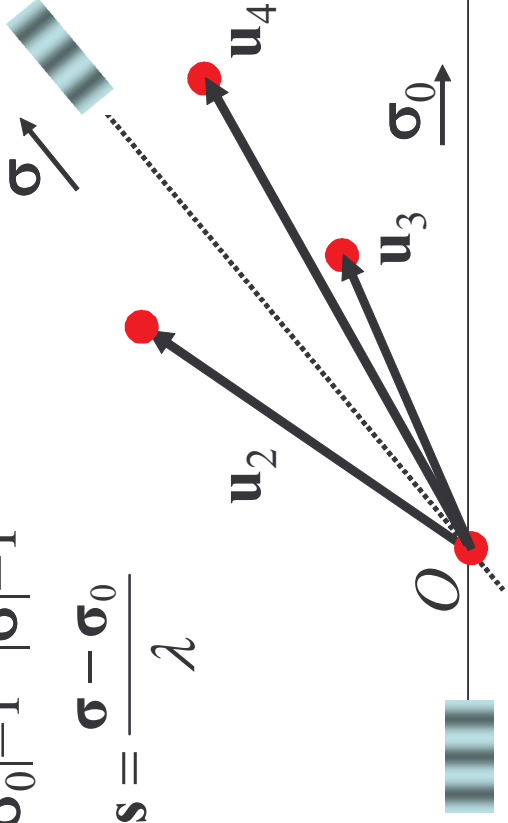
$$F(\mathbf{s}) \sin \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

$$= F(\mathbf{s}) E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) - \varphi(\mathbf{s}) \right]$$

Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$



$F(\mathbf{s})$ - модуль структурного фактора;

$\varphi(\mathbf{s})$ - фаза структурного фактора;

$$F(\mathbf{s}) \cos \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

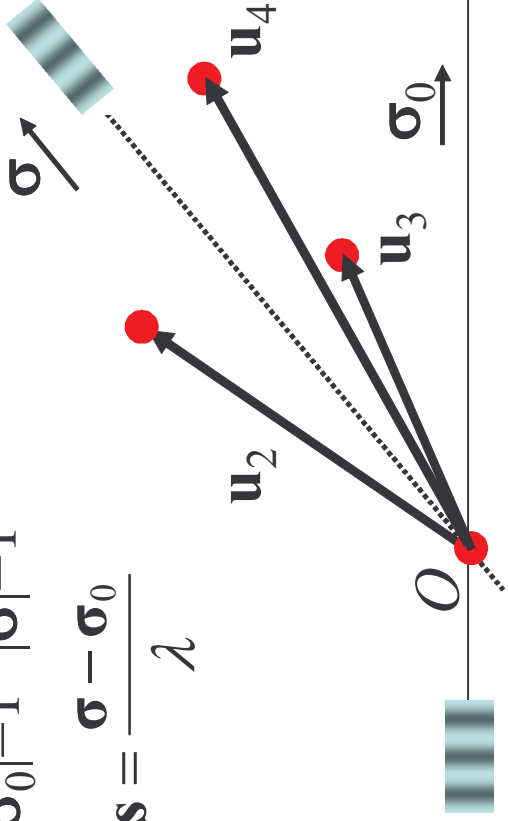
$$F(\mathbf{s}) \sin \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

$$E(\mathbf{r}, t) \propto F(\mathbf{s}) E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) - \varphi(\mathbf{s}) \right]$$

Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$



$F(\mathbf{s})$ - модуль структурного фактора;

$\varphi(\mathbf{s})$ - фаза структурного фактора;

$$F(\mathbf{s}) \cos \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

$$F(\mathbf{s}) \sin \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

$$E(\mathbf{r}, t) \propto F(\mathbf{s}) E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) - \varphi(\mathbf{s}) \right]$$

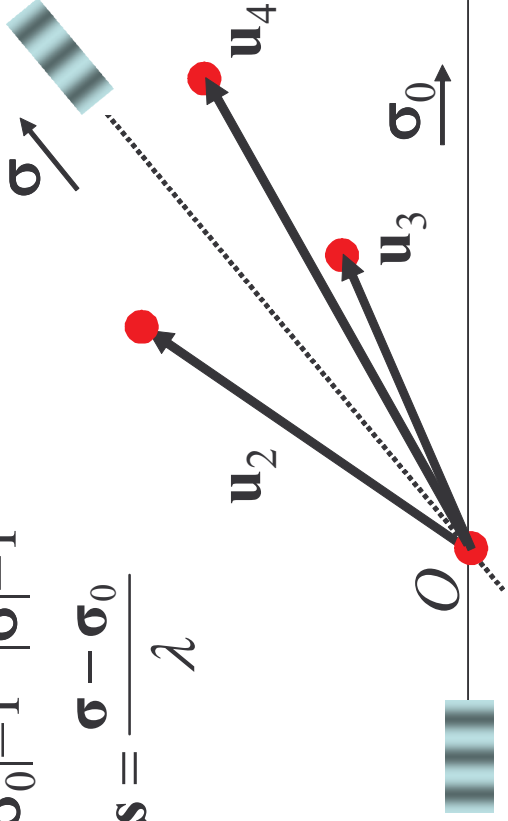
$$F(\mathbf{s}) = \sqrt{\left[\sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j) \right]^2 + \left[\sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j) \right]^2}$$

$$\operatorname{tg} \varphi(\mathbf{s}) = \frac{\sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)}{\sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)}$$

Рассеяние волны системой электронов

$$|\sigma_0|=1 \quad |\sigma|=1$$

$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}$$



$F(\mathbf{s})$ - модуль структурного фактора;

$\varphi(\mathbf{s})$ - фаза структурного фактора;

$$F(\mathbf{s}) \cos \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

$$F(\mathbf{s}) \sin \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

$$E(\mathbf{r}, t) \propto F(\mathbf{s}) E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) - \varphi(\mathbf{s}) \right]$$

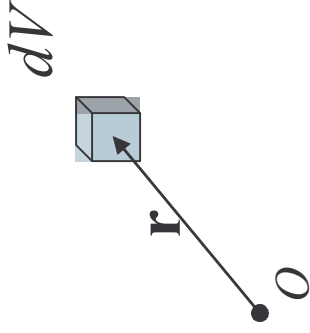
Интенсивность рассеянной волны

$$I(\mathbf{s}) = I(\sigma_0, \sigma) \propto \left[\sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j) \right]^2 + \left[\sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j) \right]^2$$

Интенсивность рассеянной волны (дискретные электроны)

$$I(\mathbf{s}) = I(\sigma_0, \sigma) \propto \left[\sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j) \right]^2 + \left[\sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j) \right]^2$$

Суммирование по пространству

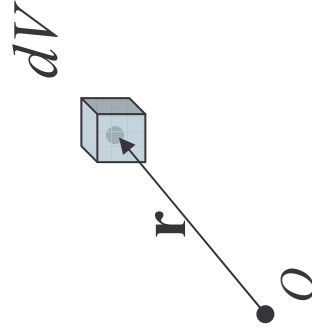


$\rho(\mathbf{r})$ - функция распределения
электронной плотности
 $\rho(\mathbf{r})dV$ - средний (по времени)
заряд в объеме dV

$$E(\mathbf{r}, t) \propto F(\mathbf{s})E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) - \varphi(\mathbf{s}) \right]$$

$$I(\mathbf{s}) \propto \left[\int \rho(\mathbf{r}) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2 + \left[\int \rho(\mathbf{r}) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2$$

Суммирование по пространству



$\rho(\mathbf{r})$ - функция распределения
электронной плотности

$\rho(\mathbf{r})dV$ - средний (по времени)
заряд в объеме dV

$$E(\mathbf{r}, t) \propto F(\mathbf{s})E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\mathbf{s}, \mathbf{r})}{\lambda} - \nu t + \delta \right) - \varphi(\mathbf{s}) \right]$$

$$I(\mathbf{s}) \propto \left[\int \rho(\mathbf{r}) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2 + \left[\int \rho(\mathbf{r}) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2$$

Обратная задача теории рассеяния:

- знаем интенсивности рассеяния для разных \mathbf{s} ;
- хотим восстановить распределение $\rho(\mathbf{r})$.

Рассеяние атомом

$$F(\mathbf{s}) = \sqrt{\left[\int \rho(\mathbf{r}) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2 + \left[\int \rho(\mathbf{r}) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2}$$

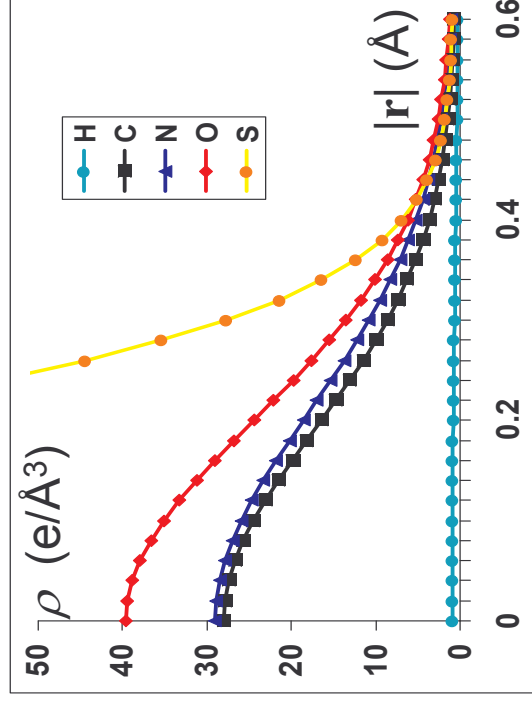
Для атома находящегося в начале координат

$$\rho(\mathbf{r}) = C \left(\frac{4\pi}{B} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{4\pi^2 |\mathbf{r}|^2}{B} \right)$$

$$F(\mathbf{s}) = f(|\mathbf{s}|) \quad \varphi(\mathbf{s}) = 0$$

$$f(s) = C \exp \left(- B \frac{s^2}{4} \right)$$

$f(s)$ - фактор атомного рассеяния
(атомный формфактор)



Рассеяние атомом

$$F(\mathbf{s}) = \sqrt{\left[\int \rho(\mathbf{r}) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2 + \left[\int \rho(\mathbf{r}) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \right]^2}$$

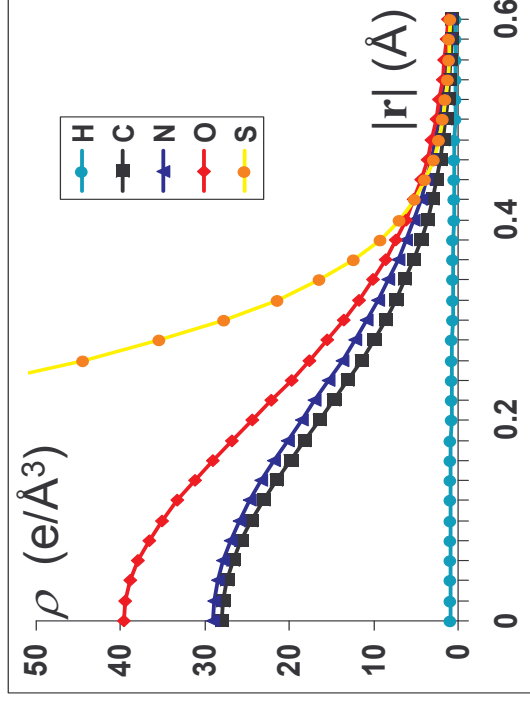
Для атома находящегося в начале координат

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^5 C_j \left(\frac{4\pi}{B_j} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{4\pi^2 |\mathbf{r}|^2}{B_j} \right)$$

$$F(\mathbf{s}) = f(|\mathbf{s}|) \quad \varphi(\mathbf{s}) = 0$$

$$f(s) = \sum_{j=1}^5 C_j \exp\left(-B_j \frac{s^2}{4} \right)$$

$f(s)$ - фактор атомного рассеяния
(атомный формфактор)



Рассеяние суммой атомов

$$F(\mathbf{s}) = \sqrt{\left[\sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) \right]^2}$$

$$F(\mathbf{s}) \cos \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) \quad F(\mathbf{s}) \sin \varphi(\mathbf{s}) = \sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)$$

$F(\mathbf{s})$ - модуль структурного фактора
(structure factor magnitude);

$\varphi(\mathbf{s})$ - фаза структурного фактора
(structure factor phase)

$$F(\mathbf{s})\cos\varphi(\mathbf{s}) =$$

$$\sum_j \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

Электроны в точках
 $\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots$

$$F(\mathbf{s})\sin\varphi(\mathbf{s}) =$$

$$\sum_j \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{u}_j)$$

Непрерывное
распределение $\rho(\mathbf{r})$

$$\int \rho(\mathbf{r}) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}} \quad \int \rho(\mathbf{r}) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_{\mathbf{r}}$$

Атомы с факторами
 $f_j(\mathbf{s})$ в точках $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots$

$$\sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) \quad \sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j)$$

$F(\mathbf{s})$ - модуль структурного фактора
(structure factor magnitude);

$\varphi(\mathbf{s})$ - фаза структурного фактора
(structure factor phase)

Определение структуры как задача МИНИМИЗАЦИИ

- имеем набор экспериментально определенных значений модулей структурных факторов $F^{obs}(\mathbf{s}_1), F^{obs}(\mathbf{s}_2), F^{obs}(\mathbf{s}_3), \dots$
- для каждой пробной структуры $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots$ Умеем рассчитывать "теоретические" значения модулей

$$F^{calc}(\mathbf{s}) = \sqrt{\left[\sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) \right]^2 + \left[\sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) \right]^2}$$

- хотим подобрать координаты атомов структуры $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \mathbf{r}_4, \dots$ так, чтобы минимизировать расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями

$$Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots) = \sum_k \left[F^{obs}(\mathbf{s}_k) - F^{calc}(\mathbf{s}_k; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right]^2 \Rightarrow \min$$

Проблема

Число неизвестных значений координат может достигать сотен тысяч. Число экспериментальных наблюдений - миллионов. Такие задачи наука, на сегодняшний день, решать не умеет.

Проблема

Число неизвестных значений координат может достигать сотен тысяч. Число экспериментальных наблюдений - миллионов. Такие задачи науки, на сегодняшний день, решать не умеет.

Однако

Если удалось найти значения координат приближенно, то их можно уточнить, минимизируя погрешность $Q(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$

$$Q(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots) = \sum_k [F^{obs}(\mathbf{s}_k) - F^{calc}(\mathbf{s}_k; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)]^2 \Rightarrow \min$$