

Рентгеновская кристаллография белков

введение



Физики,
Математики,
Кристаллографы
Инженеры,
Компьютерные
науки

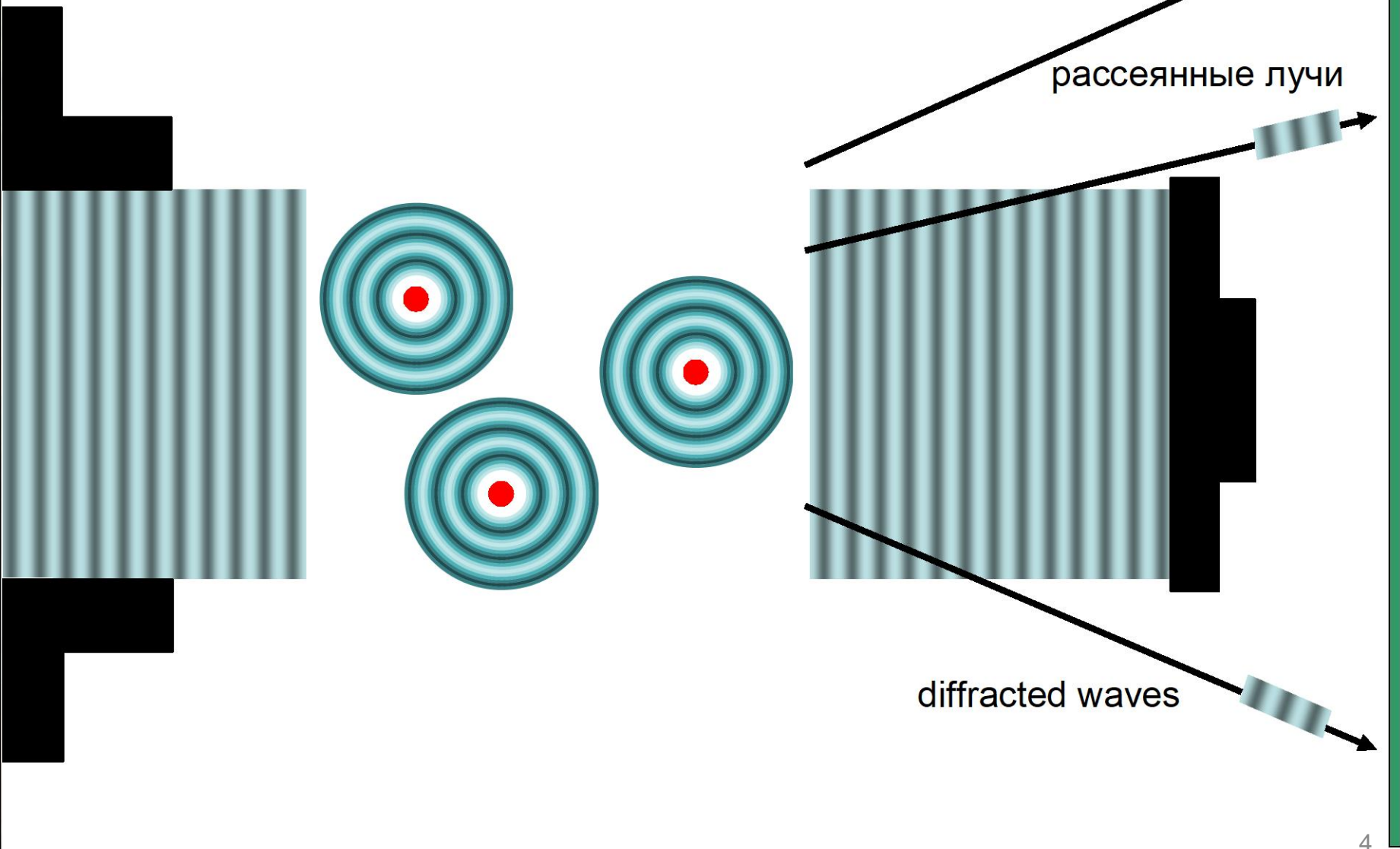
Павел Филонов. "Запад и Восток". 1912-1913.



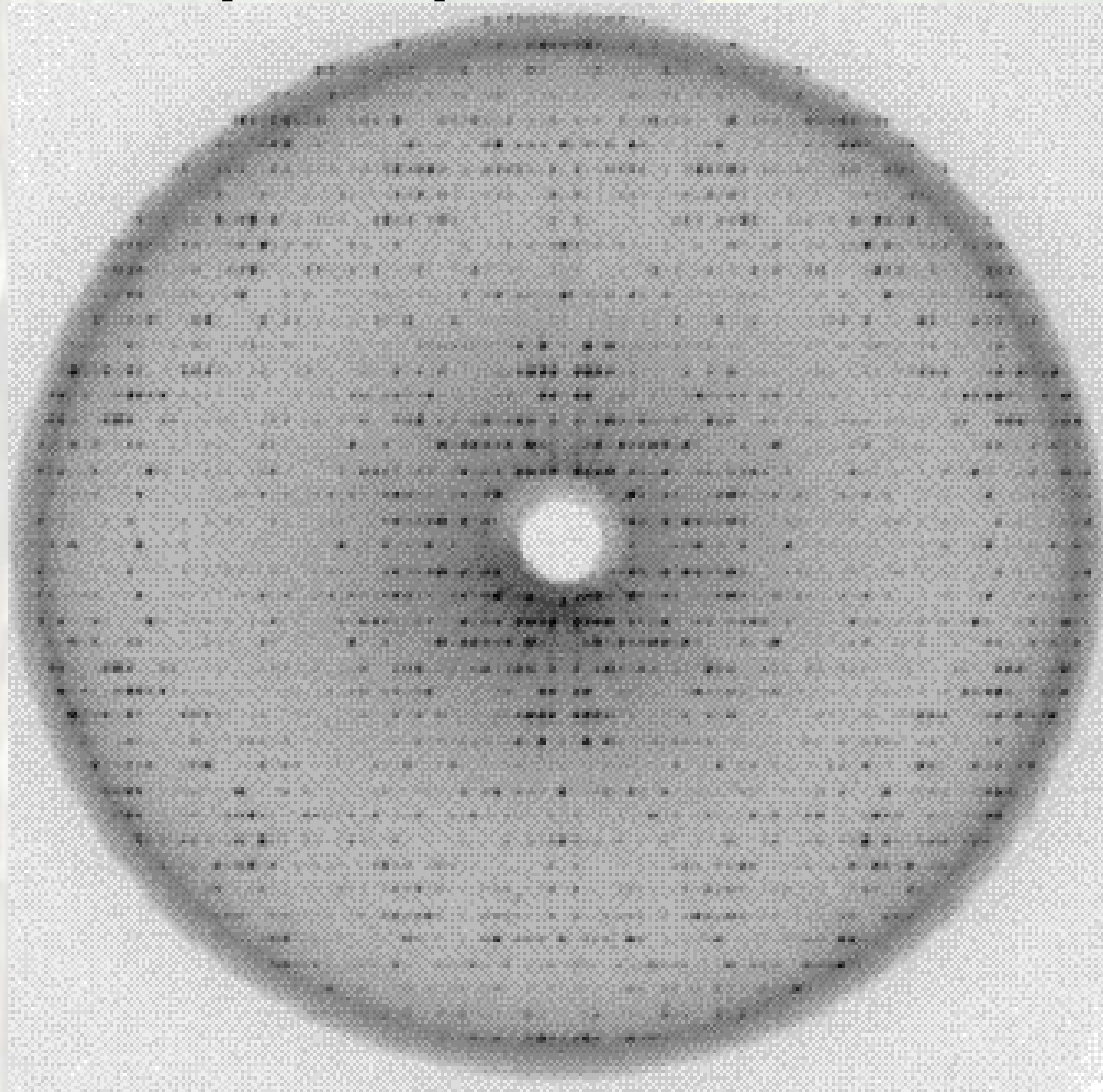
Биологи,
Медики,
Генные
инженеры

Павел Филонов. "Восток и Запад". 1912-1913.

2.PSA эксперимент



Результат РС эксперимента – “карта рассеяния”



Task: Screen Collect and Process

STOP

Sample: rt2

Collection Image Display - C:\Program Files\Rigaku MSC\CrystalClear\Administrator\test1\rt2\Images\rt2_screen0001.osc

Initial Instrument

Setup

Crystal Evaluation

Mount Crystal

Initial Images

Assign Unit Cell

Strategy

Collect Images

Integrate Reflectors

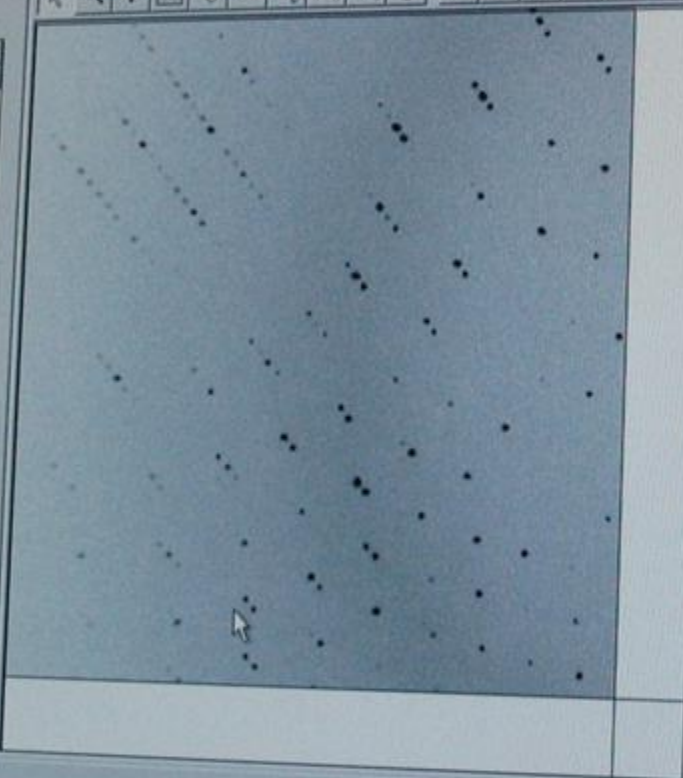


Image name	rt2_screen0001.o
Image number	1
Reflection list	
Start angle (°)	0.00
Image width (°)	0.50
Exposure time (min)	1.00
CrysTo Det dist. (mm)	150.00
Detector 2θ (°)	0.00
Pixel position	2166.9, 816.7
Pixel value	55
Peak intensity	-29.9
Resolution (Å)	2.76 Arcs...
Intensity/Sigma	-0.5
HKL	

Messages:

Mount your crystal and then click OK. Response = OK (11/16/04 17:36:25)

Please secure or lock the sample rotation axis then click OK. Response = OK (11/16/04 17:36:36)

Image C:\Program Files\Rigaku MSC\CrystalClear\Administrator\test1\rt2\Images\rt2_screen0001.osc collected. (11/16/04 17:43:57)

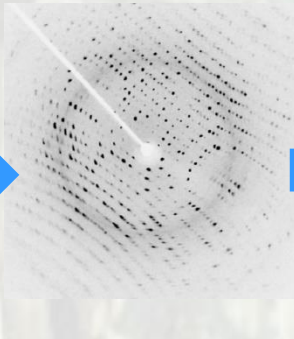
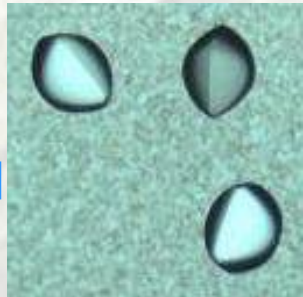
IP2 Reading Estimated scan collection finish time: Tue Nov 16 05:44 PM

CrystalClear - Sample: rt2

STOP Instrument



Тернистый путь ...



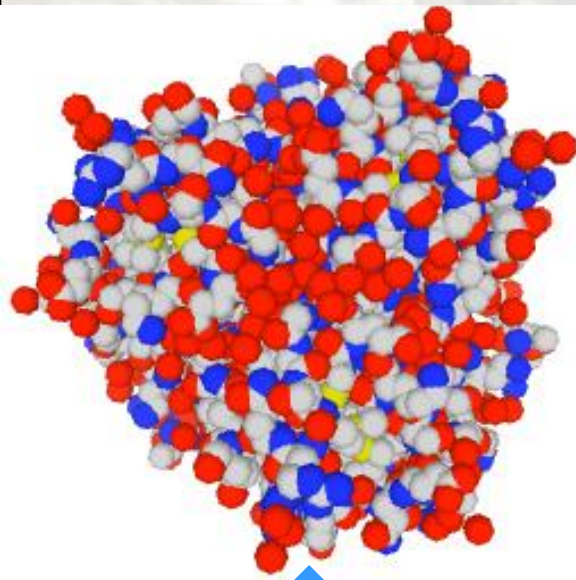
h	k	l	F	F-sigma
3	5	5	207.9	1.9
3	5	6	255.9	2.3
3	5	7	328.1	2.9
3	5	8	298.8	2.7
3	5	9	583.4	4.9
3	5	10	833.9	6.7
3	5	11	1403.0	15.7



h	k	l	status	F	phase
3	5	5	o	207.9	112.8
3	5	6	o	255.9	95.7
3	5	7	o	328.1	46.6
3	5	8	o	298.8	137.7
3	5	9	f	583.4	36.4
3	5	10	o	833.9	45.9
3	5	11	o	1403.0	99.7



ЭП $\rho(x,y,z)$ в ячейке



h	k	l	status	F	F-calc
3	5	5	o	207.9	145.3
3	5	6	o	255.9	423.5
3	5	7	o	328.1	269.0
3	5	8	o	298.8	337.9
3	5	9	f	583.4	394.6
3	5	10	o	833.9	861.1
3	5	11	o	1403.0	1192.5

$$R_{n+1} < R_n$$

нет

проверка

да

- 1 кристаллизация
- 2 PCA эксперимент
- 3 оцифровка эксперимента
- 4 решение фазовой проблемы
- 5 ЭП в ячейке
- 6 черновая модель
- 7 оптимизация и проверка

7

Электронная плотность

- Рентгеновские лучи рассеиваются электронами (и не рассеиваются протонами и нейтронами)
- Поэтому рентгеноструктурный анализ (РСА) может дать информацию только о положении электронов
- Распределение электронов в молекуле (например, молекуле белка) задается функцией электронной плотности $\rho(x,y,z)$. Точку (x,y,z) обозначают иногда жирной буквой **r**:

$$\mathbf{r} = (x,y,z)$$

- Функцию электронной плотности можно визуализировать с помощью компьютера
(сделаете это при выполнении задания)

Рентгеновское излучение рассеивается электронами

Положение всех электронов кристалла описывается функцией Электронной плотности

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z)$$

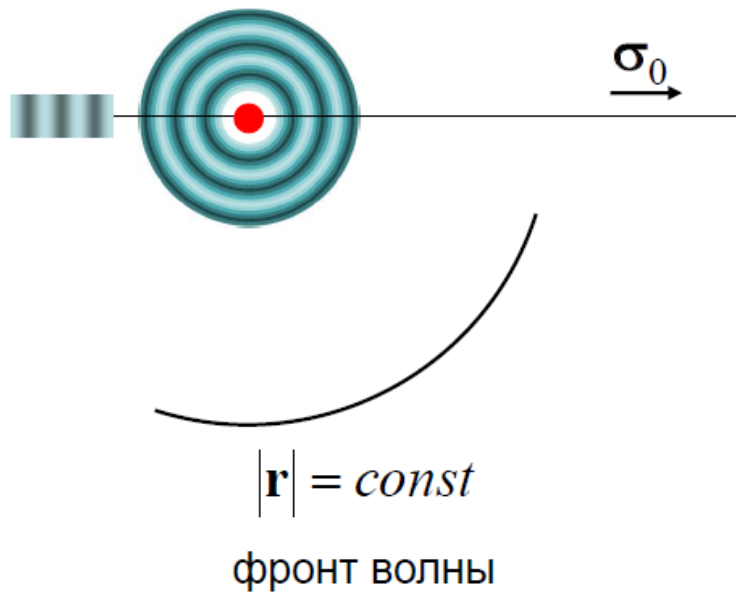
в точке \mathbf{r} – это среднее по времени число электронов в маленьком кубике вокруг \mathbf{r} , делённое на объём кубика

Рассеяние одного «электрона» о-о-о-очень слабое

Рассеянные волны от одинаково расположенных электронов во всех ячейках кристалла складываются и интерферируют

В некоторых направлениях интерференция приводит к суммированию и появляется детектируемый сигнал!

Рассеяние рентгеновских лучей электроном



падающая волна

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



уравнения Ньютона,

осцилляция электрона



уравнения Максвелла

рассеянная волна

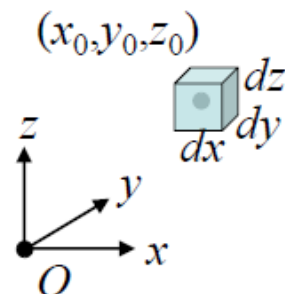
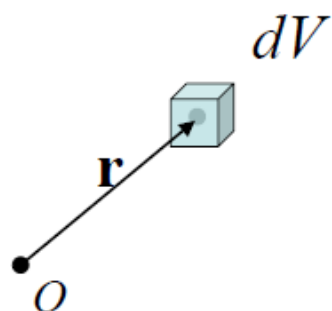
$$E(\mathbf{r}, t) = \frac{\varepsilon}{|\mathbf{r}|} E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{|\mathbf{r}|}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

$$\frac{\varepsilon}{|\mathbf{r}|} \approx 10^{-12} \quad \text{!!!}$$

Функция распределения электронной плотности

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

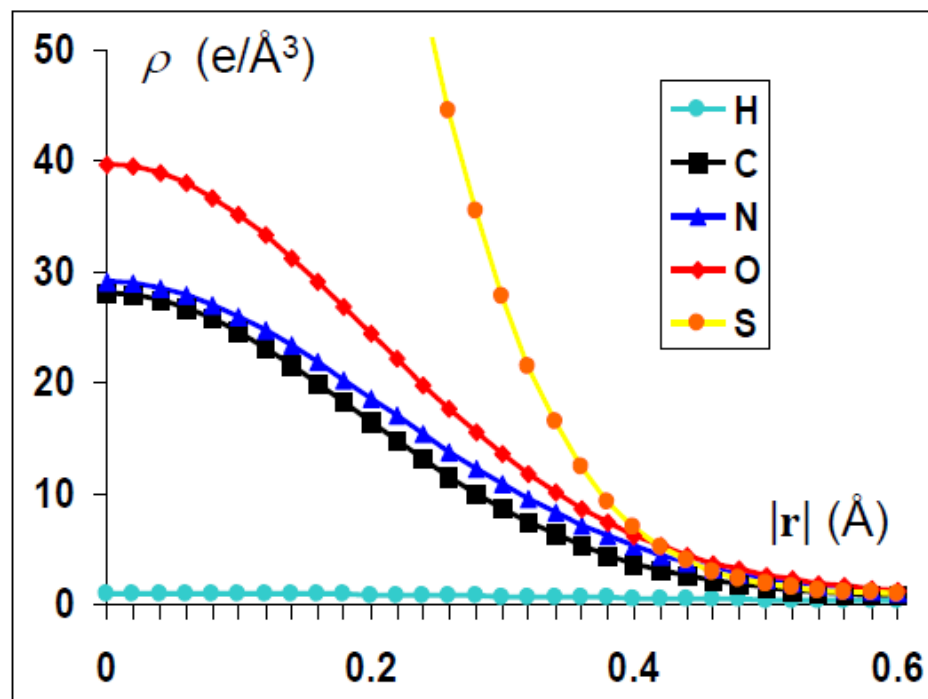
$\rho(\mathbf{r})dV$ (или $\rho(x_0,y_0,z_0)dxdydz$) - средний (по времени) заряд в объеме dV

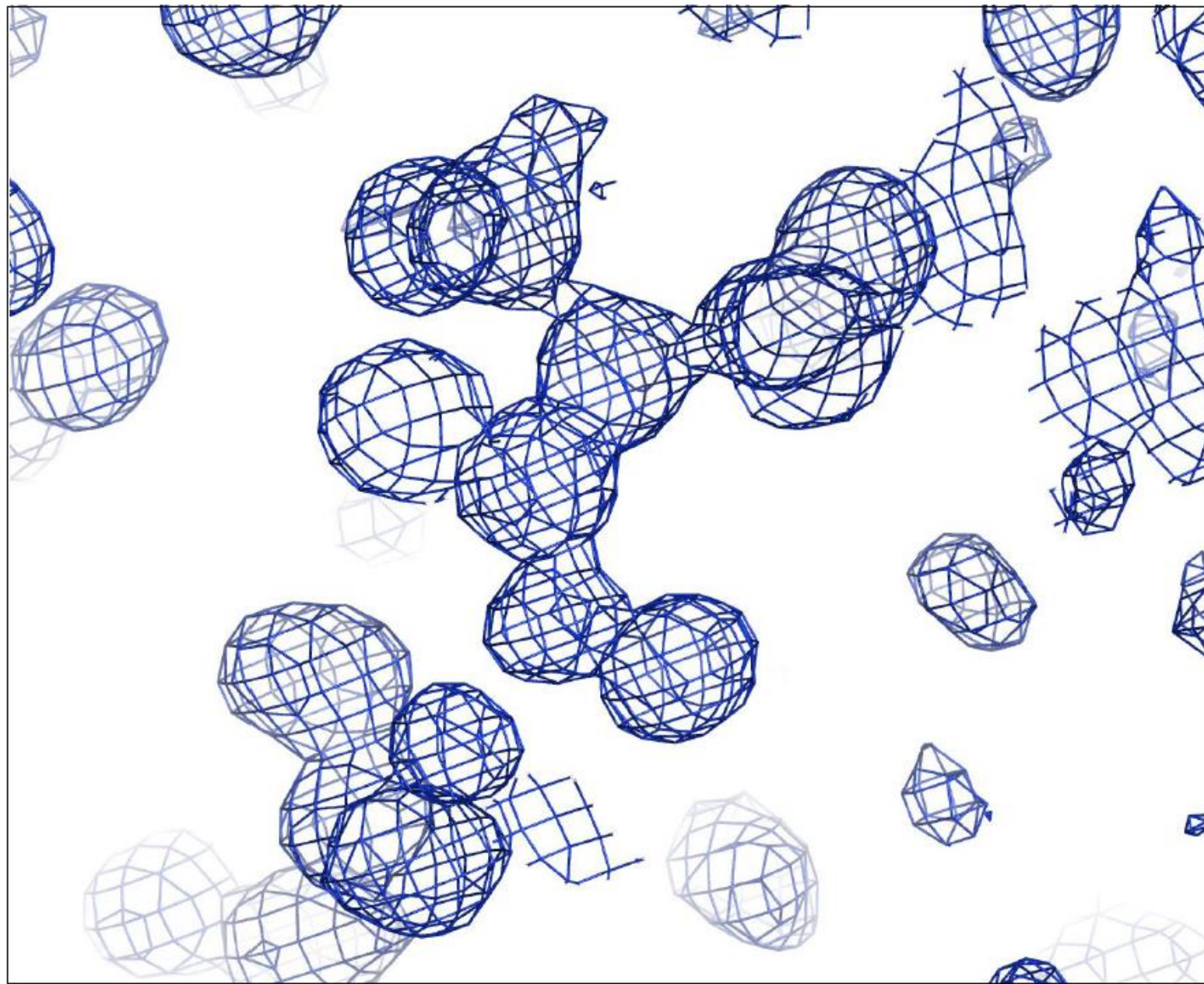


Распределение электронной плотности в атоме (гауссово приближение)

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \alpha \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}|^2}{\beta}\right)$$

Таблицы:
5-гауссовое приближение





aldose reductase, 0.9Å, MAD

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

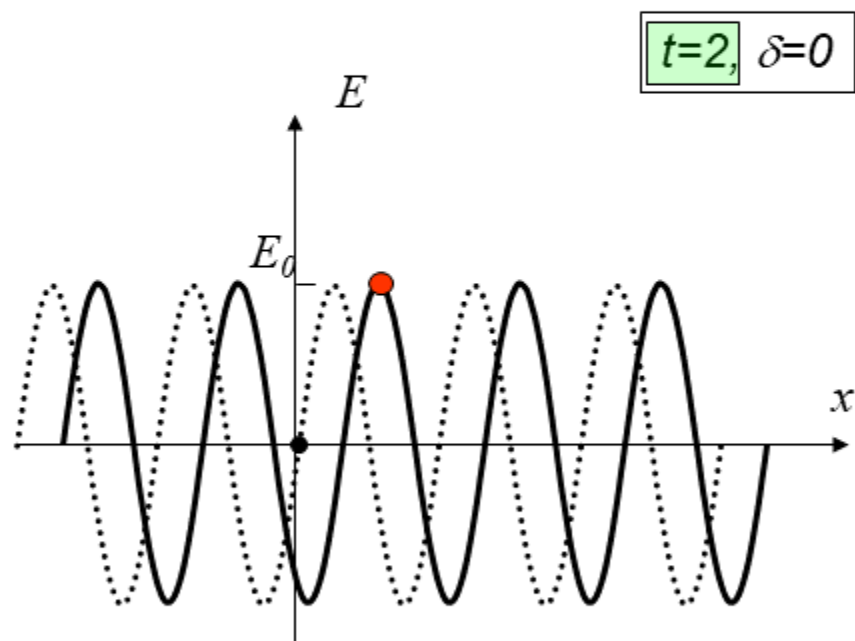
Одномерная электромагнитная волна

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

↑
амплитуда волны

"пространственная"
компонента

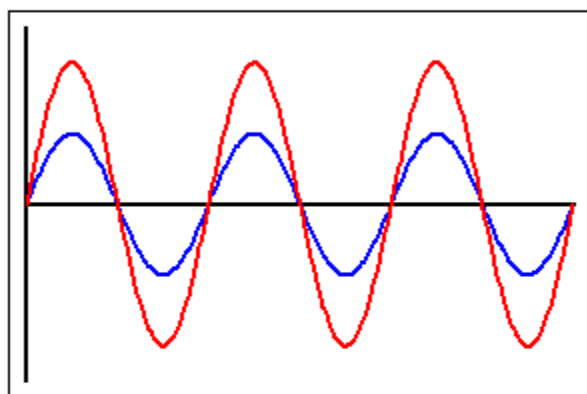
"временная" компонента



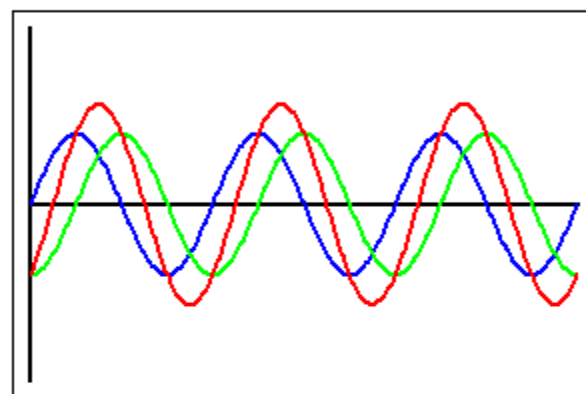
"МГНОВЕННЫЙ СНИМОК"

Сложение волн с разными фазами

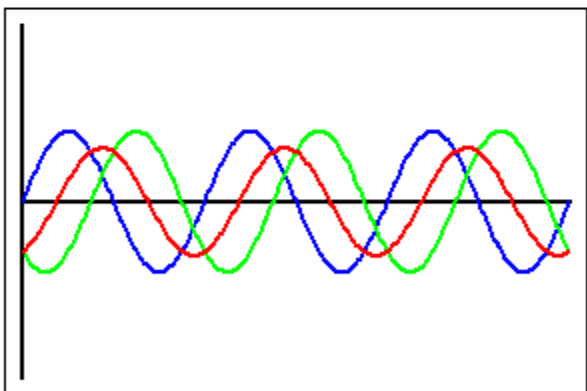
$$E(u) = E_0 \sin[2\pi u] + E_0 \sin[2\pi(u - \Delta)]$$



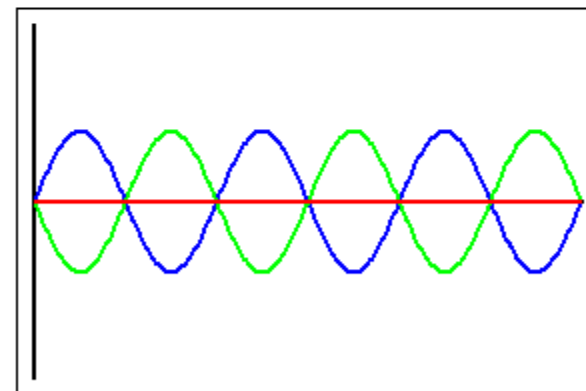
$\Delta=0$



$\Delta=1/4$



$\Delta=3/8$



$\Delta=4/8$

Амплитуда суммарной волны зависит от разности фаз двух волн.

Сферическая электромагнитная волна

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

\mathbf{r} – точка в трехмерном пространстве;

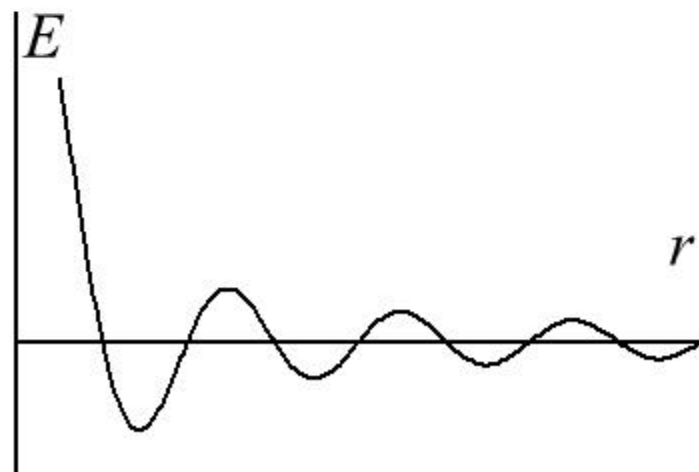
$r = |\mathbf{r}|$ - длина вектора \mathbf{r}

“Мгновенный снимок” (момент времени фиксирован)

На любой сфере поле постоянно.

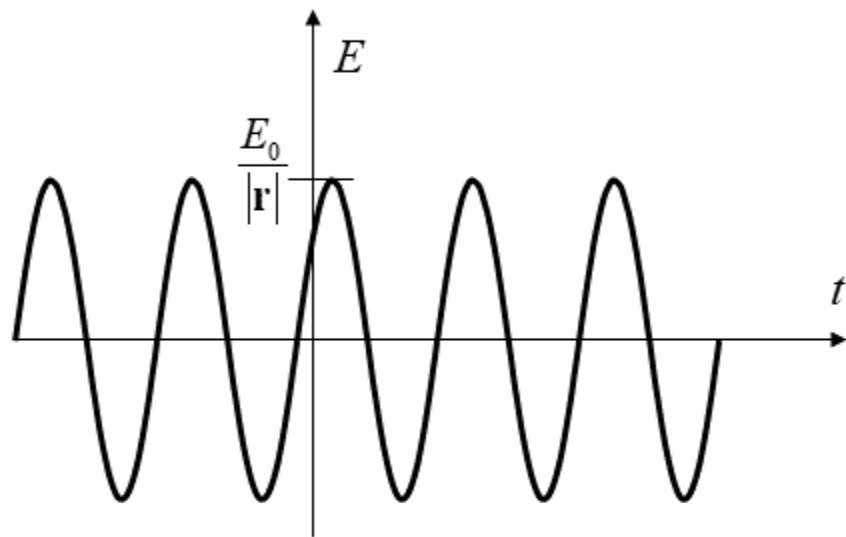


Вдоль радиуса поле затухает синусоидально.



Сферическая электромагнитная волна

В фиксированной точке пространства – синусоидальное изменение поля во времени.



Одномерная волна

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

Сферическая волна

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

Плоская электромагнитная волна

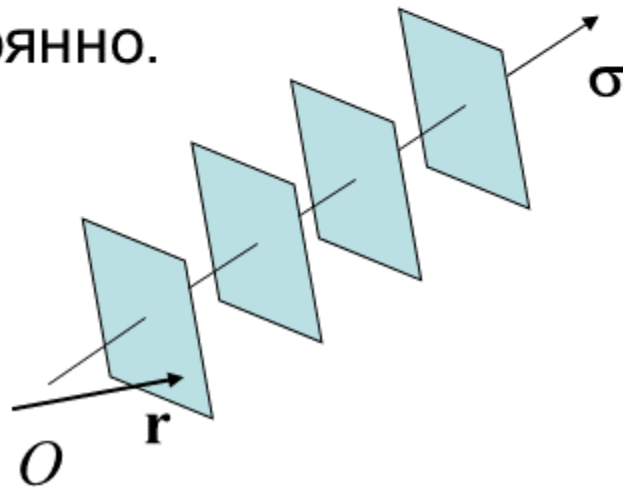
$$E(\mathbf{r}, t) = E_0 \sin \left[2\pi \left(\frac{(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})}{\lambda} - vt + \delta \right) \right]$$

$|\boldsymbol{\sigma}|=1$, $\boldsymbol{\sigma}$ – направление распространения волны

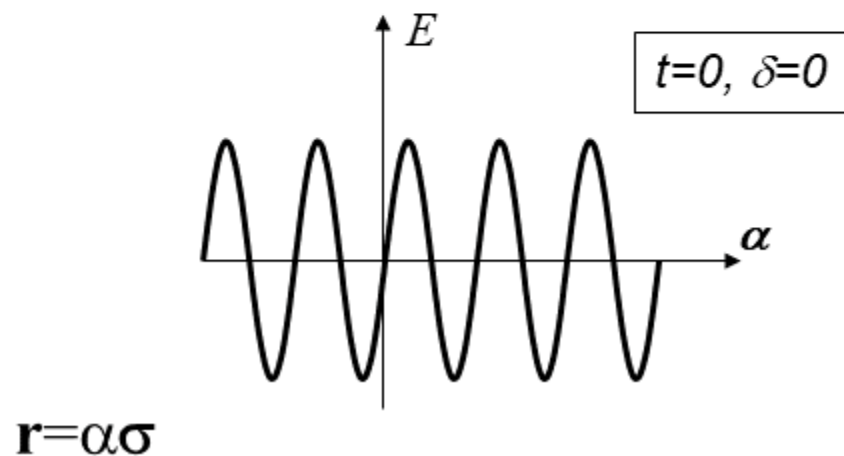
$(\mathbf{r}, \boldsymbol{\sigma})$ – проекция \mathbf{r} на направление $\boldsymbol{\sigma}$

“Мгновенный снимок” (момент времени фиксирован)

В любой плоскости, перпендикулярной направлению $\boldsymbol{\sigma}$, поле постоянно.

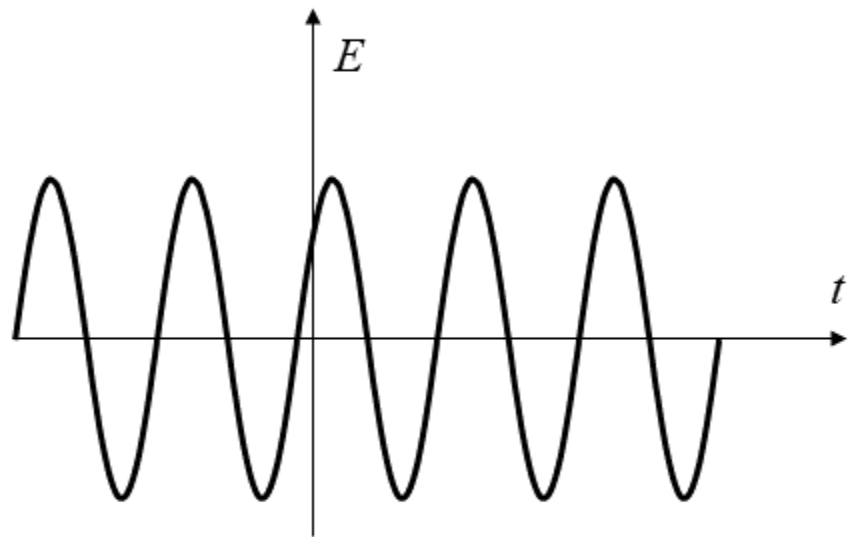


Вдоль $\boldsymbol{\sigma}$ поле меняется синусоидально.



Плоская электромагнитная волна

В фиксированной точке пространства – синусоидальное изменение поля во времени.



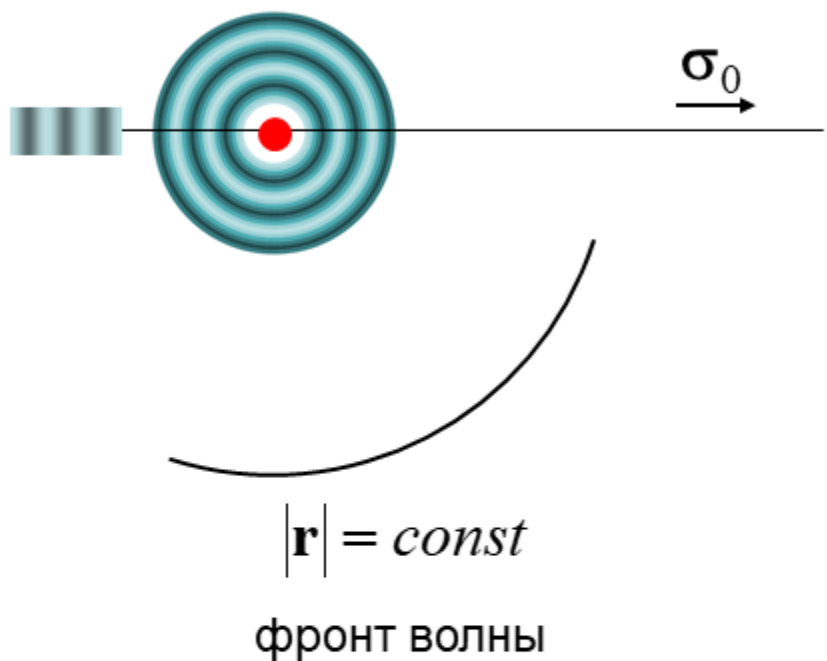
Одномерная волна

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

Плоская волна

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

Рассеяние рентгеновских лучей электроном



падающая волна

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



уравнения Ньютона,

осцилляция электрона



уравнения Максвелла

рассеянная волна

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

$$\frac{\varepsilon}{|\mathbf{r}|} \approx 10^{-12}$$

!!!

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

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

распространяется во всех направлениях

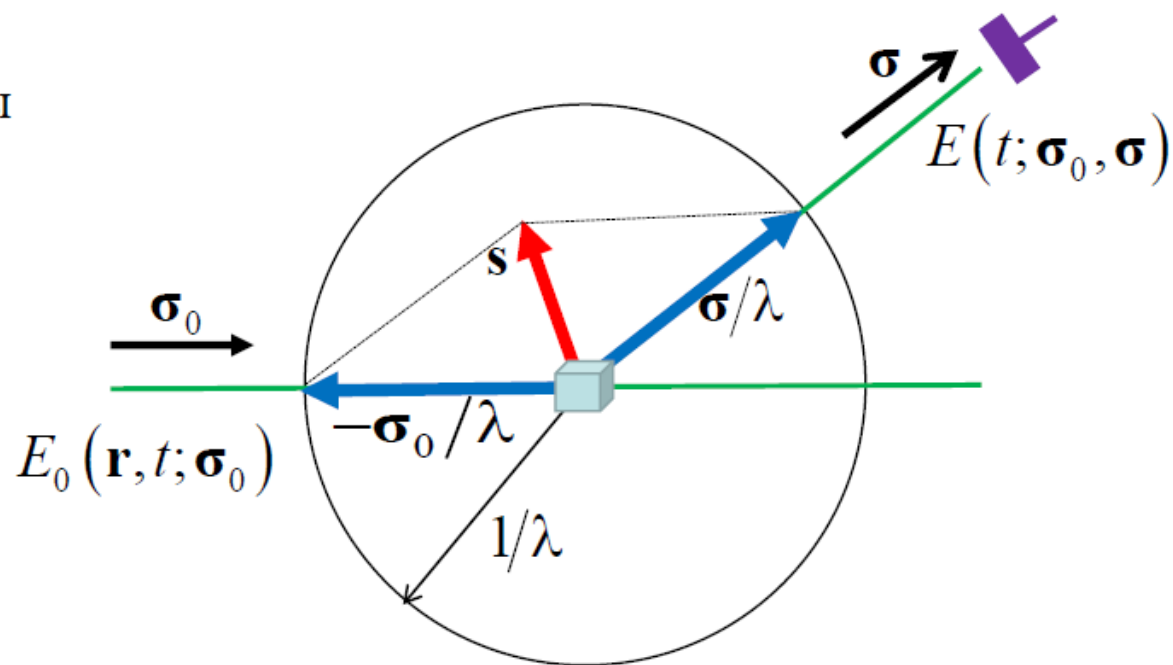
Эксперимент позволяет измерить интенсивность рассеянной волны. Интенсивность пропорциональна квадрату амплитуды.

$$I = \left(\frac{\varepsilon}{|\mathbf{r}|} \right)^2 I_0$$

$$\left(\frac{\varepsilon}{|\mathbf{r}|} \right)^2 \approx 10^{-24} \quad \text{!!!}$$

$$|\boldsymbol{\sigma}_0| = |\boldsymbol{\sigma}| = 1$$

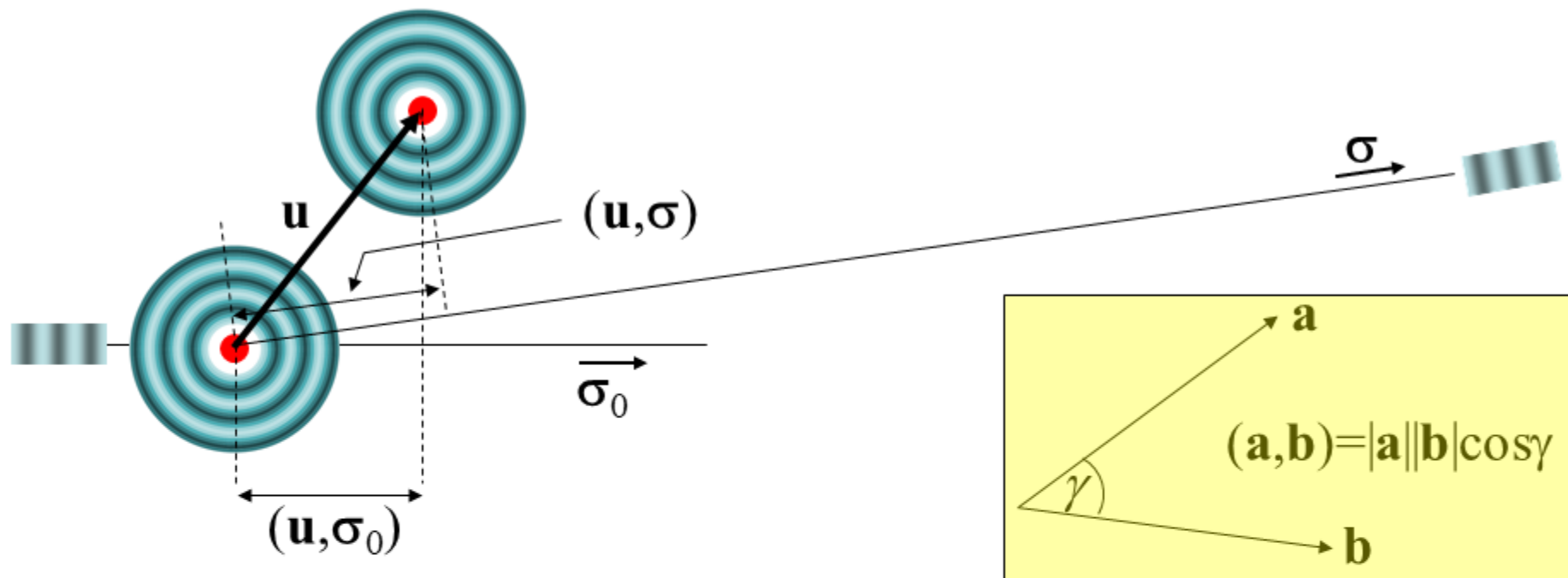
λ - длина волны



$$\mathbf{s} = \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda} \quad \text{- вектор рассеяния}$$

$$\Delta = (\mathbf{u}, \mathbf{s})$$

Рассеяние рентгеновских лучей двумя электронами



- В «точке» детектора складываются два электрических поля
- Можно измерить амплитуду суммарной волны

$$E_1(t) \propto E_0 \sin[2\pi(-vt)]$$

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

$$E_2(t) \propto E_0 \sin[2\pi(-vt - \Delta)]$$

$$\Delta = \Delta_2 - \Delta_1 = (\mathbf{u}, \mathbf{s})$$

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

КОНЕЦ

