

# Введение в кристаллографию макромолекул

## Лекция 2

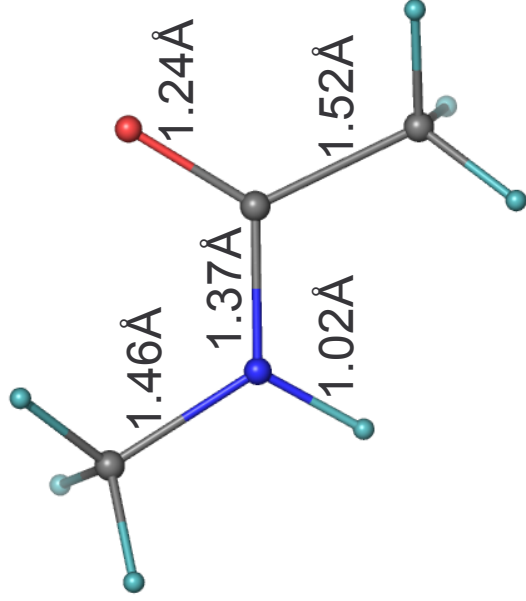
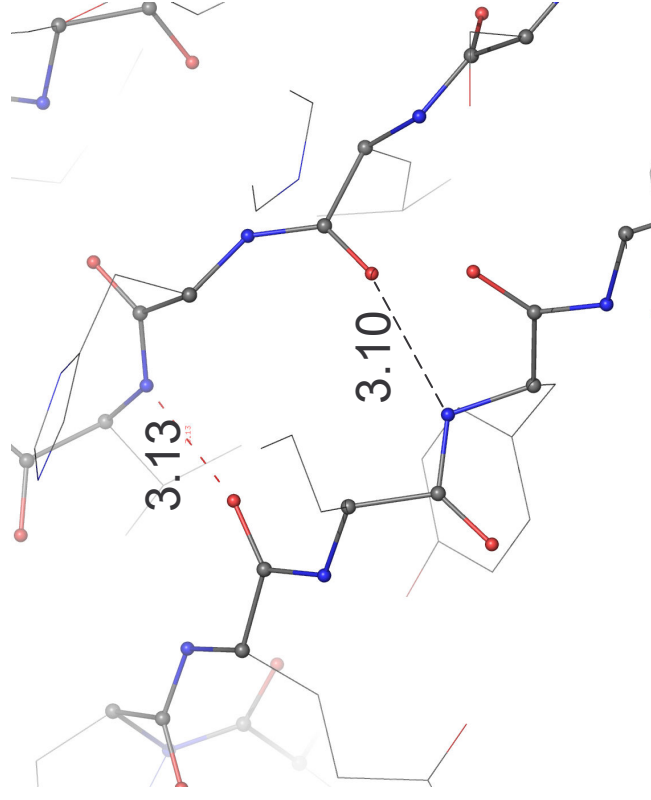
Владимир Юрьевич ЛУНИН

Институт Математических Проблем Биологии РАН  
Пуццино

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

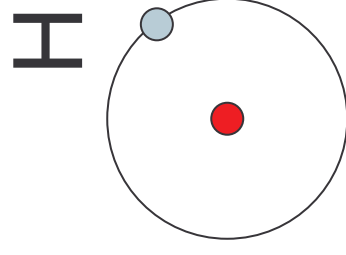
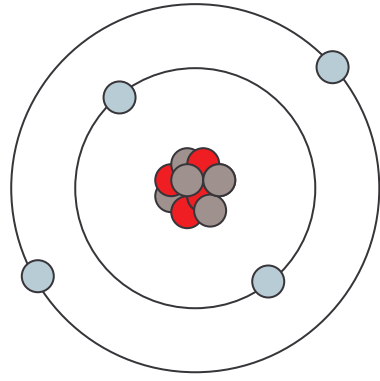
# Масштаб

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



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

радиус орбиты электрона в  
атоме водорода  
 $\sim 0.529 \dots \text{ \AA}$

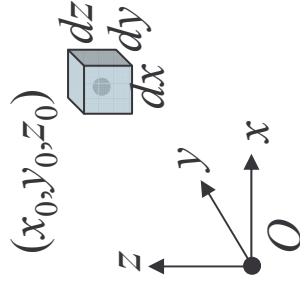
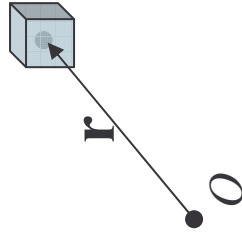


$\lambda \sim 0.5 - 1.5 \text{ \AA}$

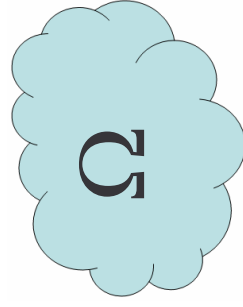
# Функция распределения электронной плотности

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

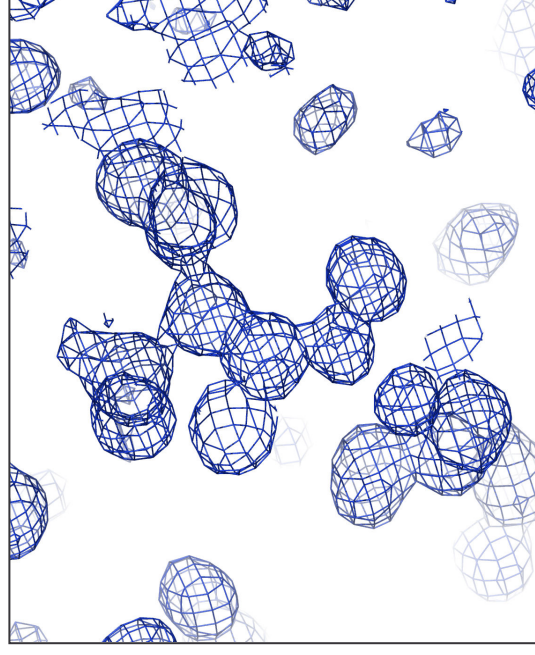
$dV$



$\rho(\mathbf{r})dV$  (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  $\Omega$



Распределение электронной плотности в белке альдозредуктазе

# "Сферически-симметричный" атом

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

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

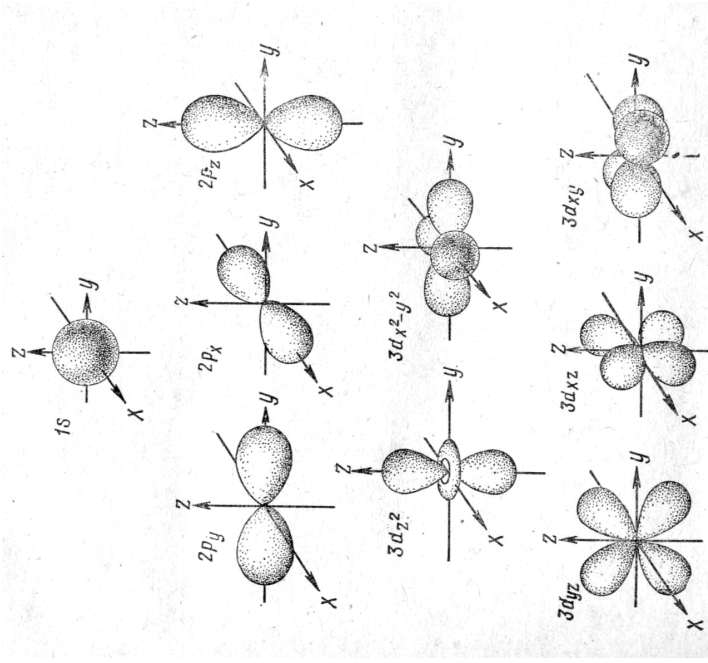
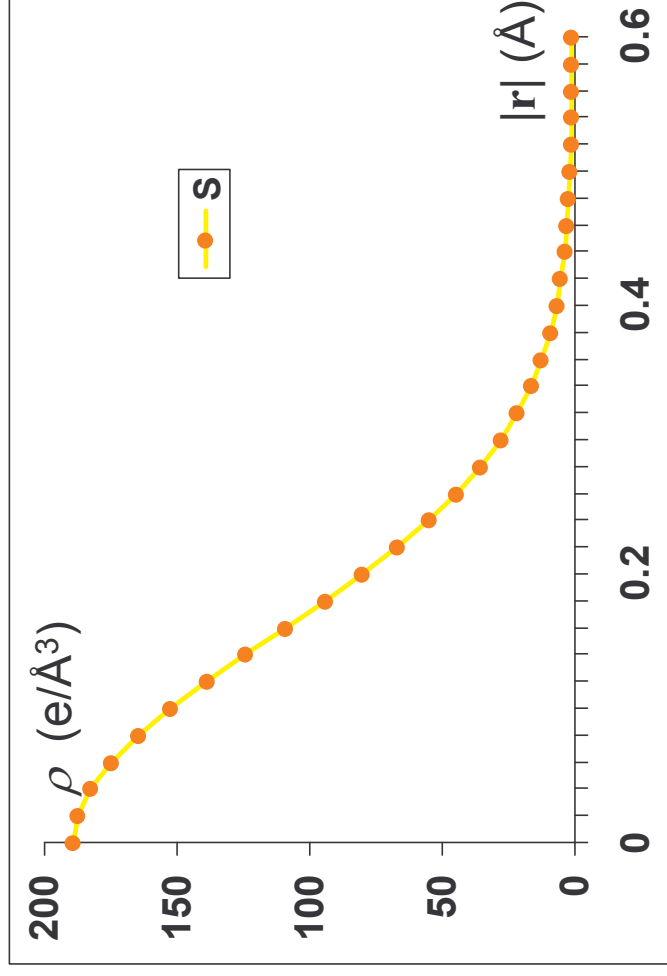


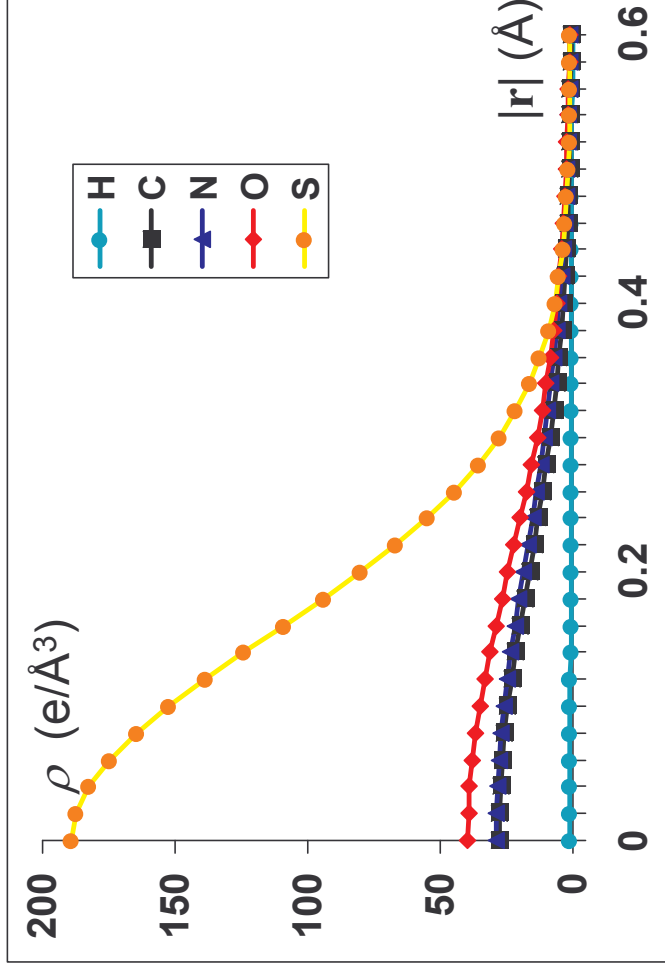
Рис. 18. Формы электронных облаков для различных состояний электронов в атомах (полярные диаграммы  $\psi^2$ )



# "Сферически-симметричный" атом

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

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

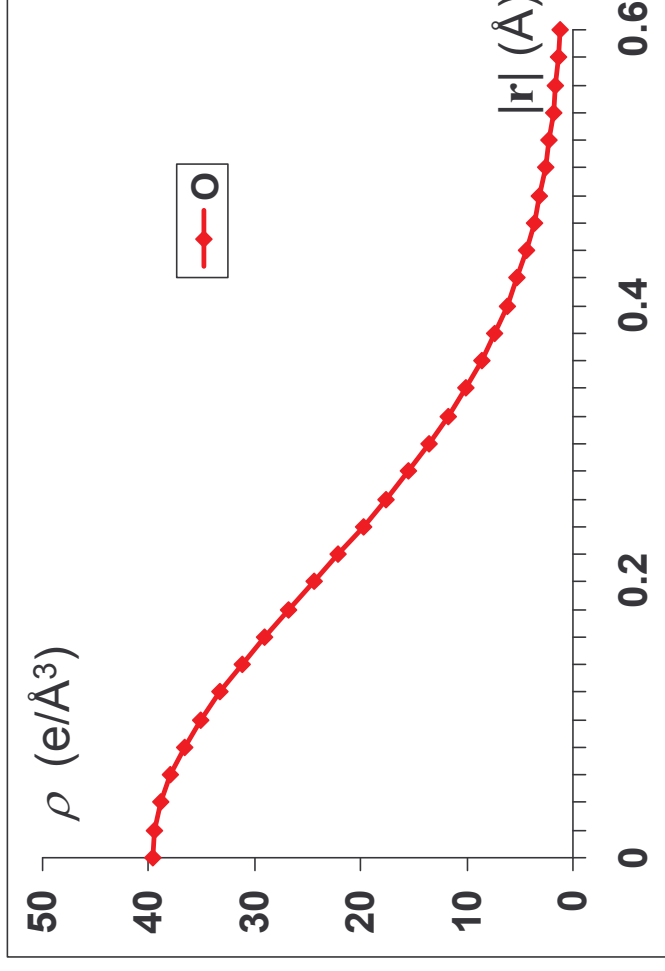


# "Сферически-симметричный" атом

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

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

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



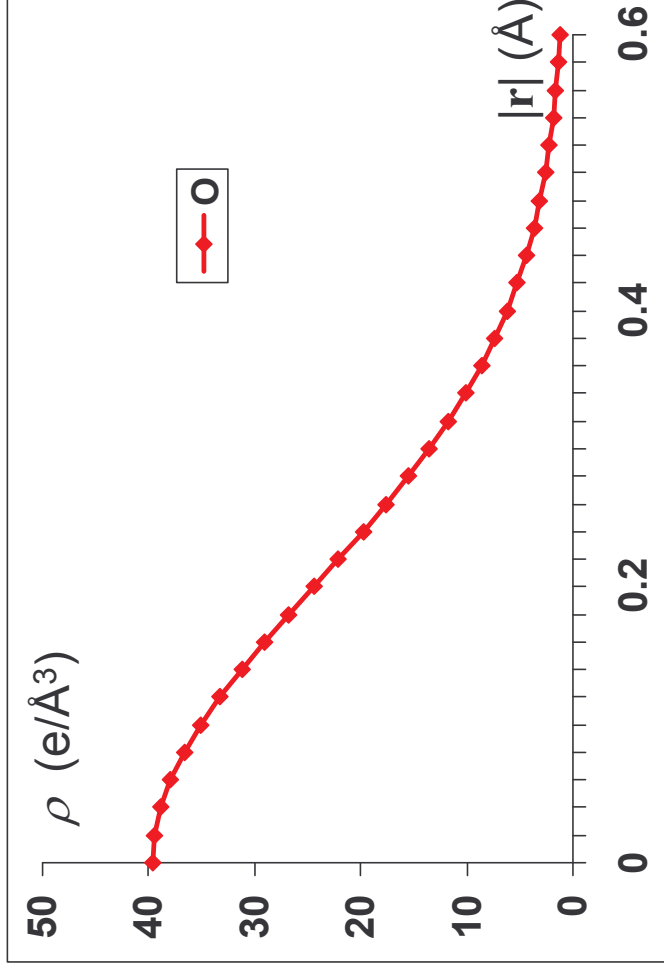
# "Сферически-симметричный" атом

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

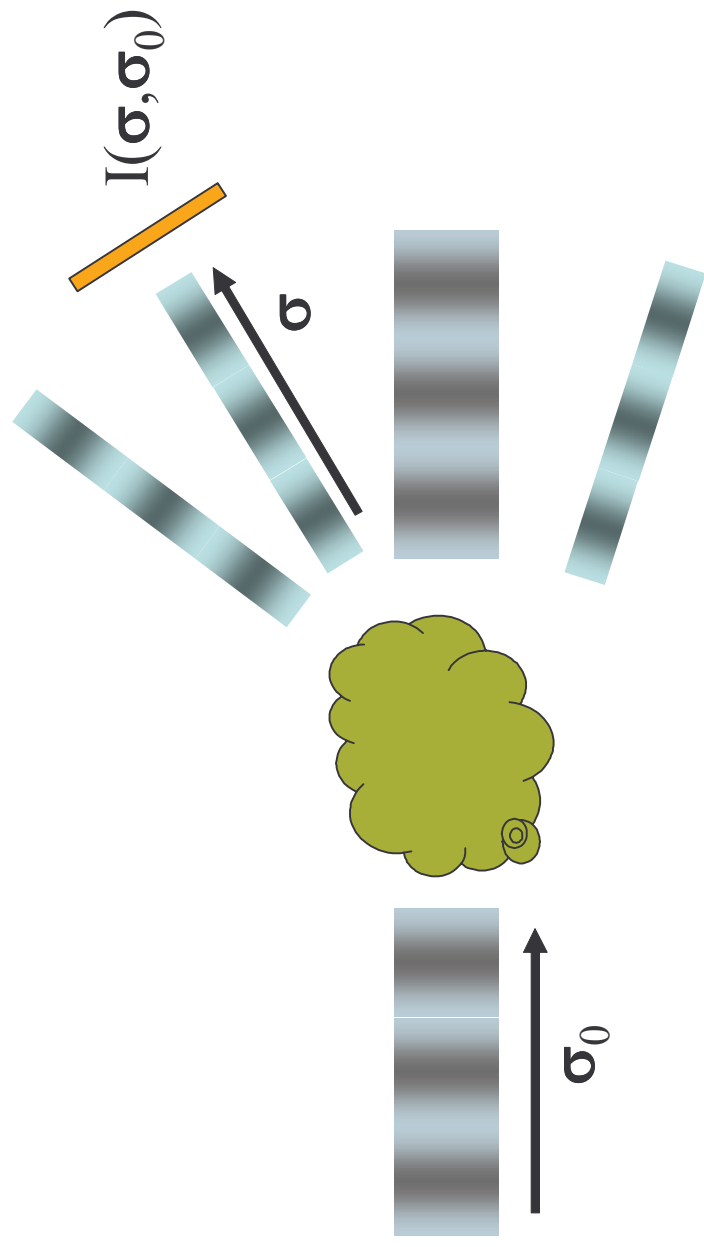
$$\rho(x, y, z) = \rho_0\left(\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\right)$$

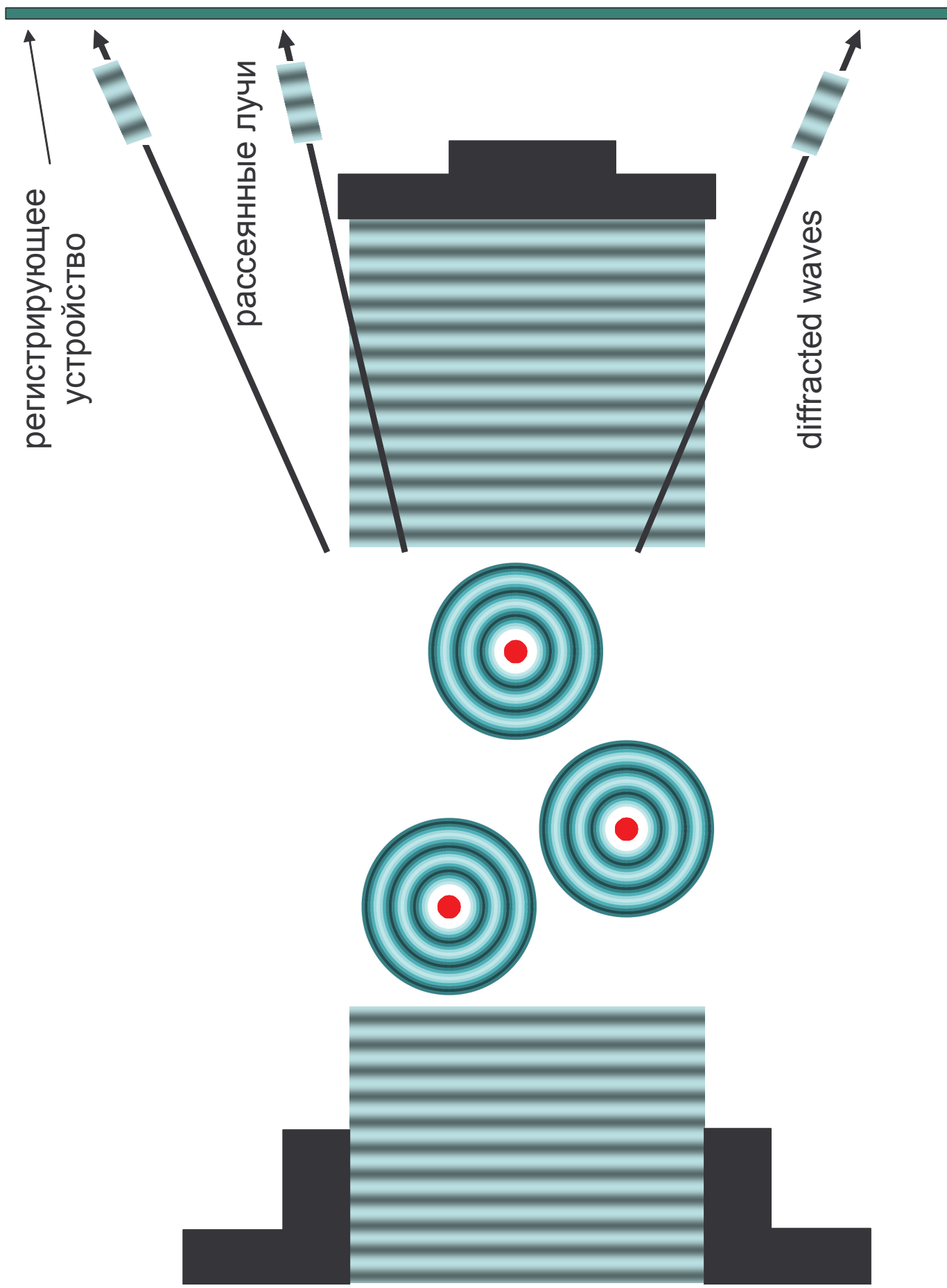
$$\rho_0(r) = \alpha \exp(-\beta r^2)$$

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



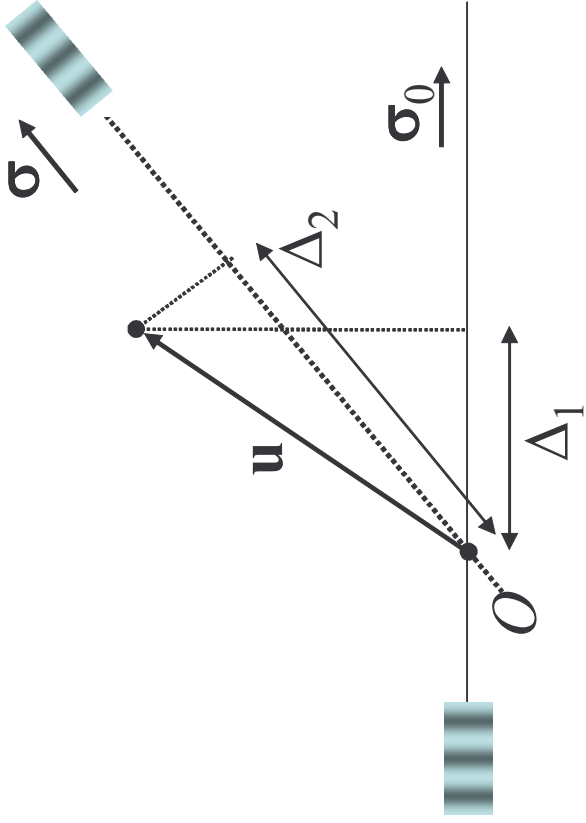
# Схема рентгеновского эксперимента





# Рассеяние волны двумя электронами

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



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

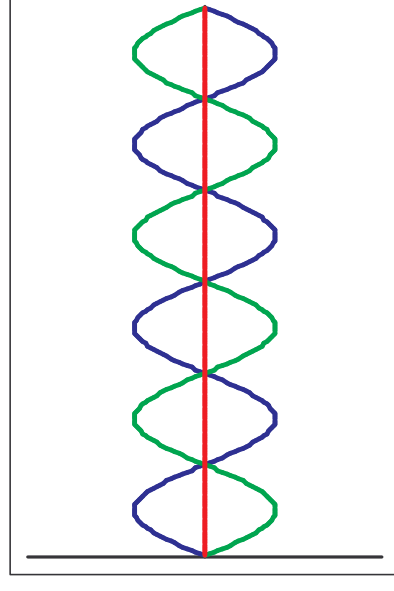
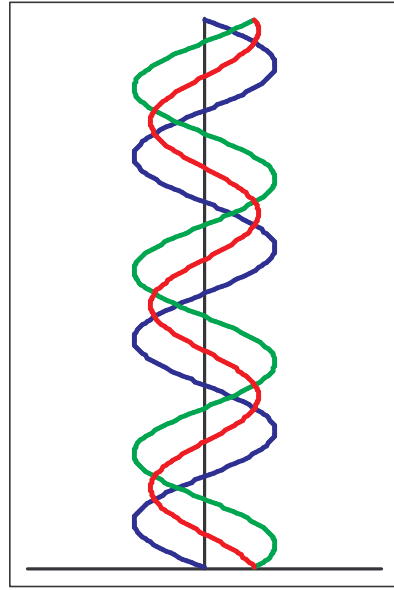
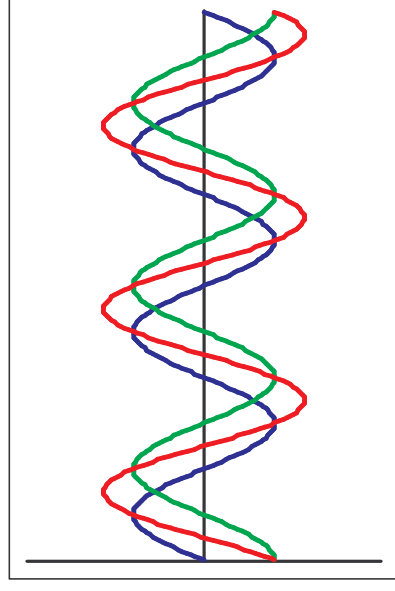
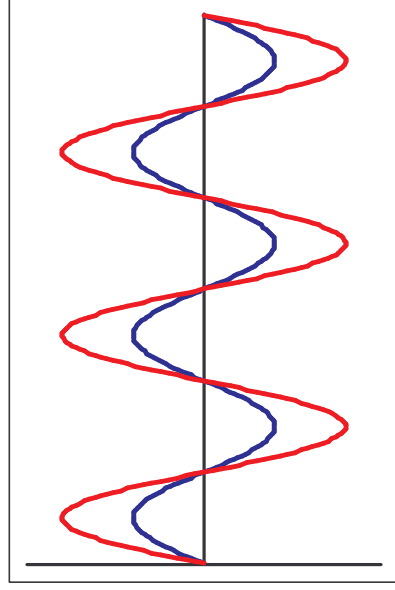
**падающая волна**

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

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

## Сложение волн от двух электронов

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



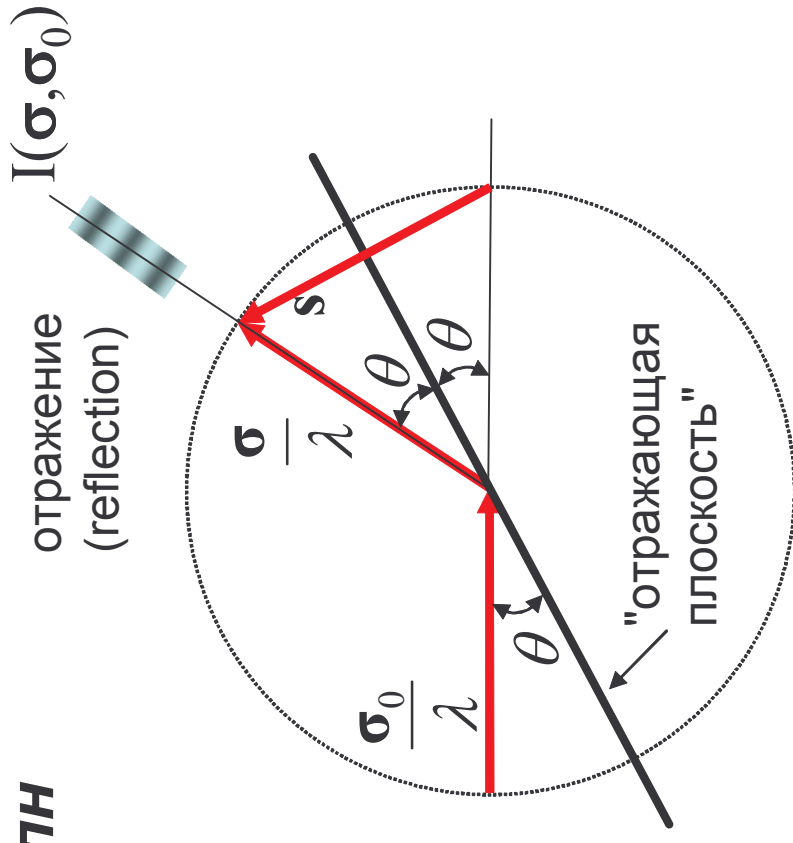
Амплитуда рассеянной волны зависит от взаимного расположения рассеивающих электронов.

## Суммирование рассеянных волн

Рассеянная волна определяется распределением электронной плотности в образце  $\rho(\mathbf{r})$  и вектором рассеяния  $\mathbf{s}$ .

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

$\theta$  - угол рассеяния



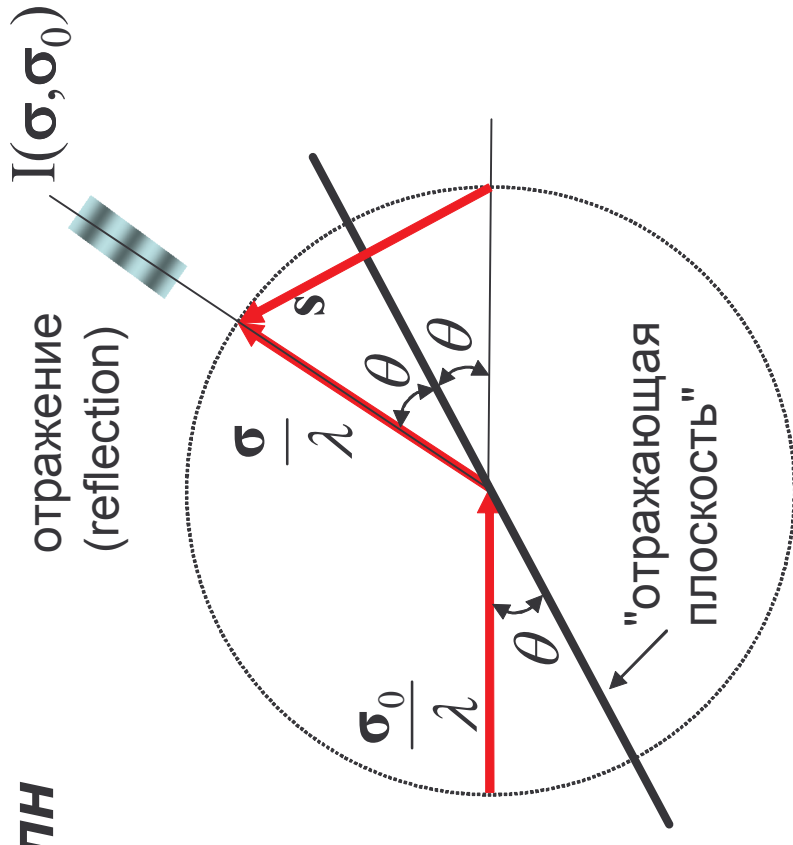


## Суммирование рассеянных волн

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

$$E_s(t) = F(\mathbf{s}) \tilde{E}_0 \sin[2\pi(-vt + \delta - \varphi(\mathbf{s}))]$$

$$I(\boldsymbol{\sigma}, \boldsymbol{\sigma}_0) \propto F^2 \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda} \right)$$



$$A(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) \cos 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_r \quad B(\mathbf{s}) = \int \rho(\mathbf{r}) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}) dV_r$$

$$F(\mathbf{s}) = \sqrt{A^2(\mathbf{s}) + B^2(\mathbf{s})} \quad \text{tg } \varphi(\mathbf{s}) = \frac{B(\mathbf{s})}{A(\mathbf{s})}$$

$F(\mathbf{s}), \varphi(\mathbf{s})$  - модуль и фаза структурного фактора

# "Обратная" задача теории рассеяния

Зная интенсивности рассеяния для разных направлений рассеяния определить положения рассеивающих электронов.

Метод проб и ошибок

- имеем гипотезу о расположении электронов;
- рассчитываем какие должны быть в таком случае интенсивности рассеянных волн;
- сравниваем с результатом эксперимента.

## Проблема

Интенсивность рассеяния отдельной молекулой слишком мала для регистрации.

## Возможное решение:

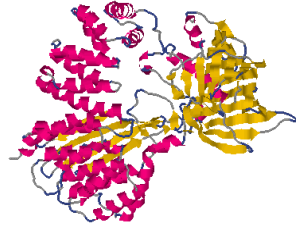
- увеличение мощности источника излучения;
- повышение чувствительности регистрирующего устройства;
- рассеяние большим числом идентичных молекул.

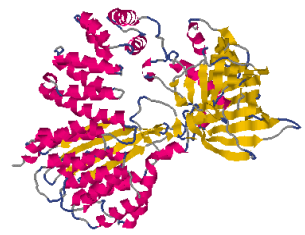
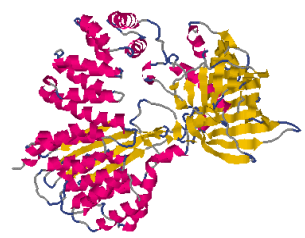
## Много молекул:

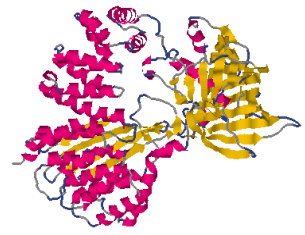
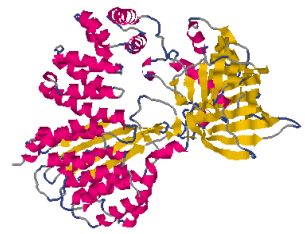
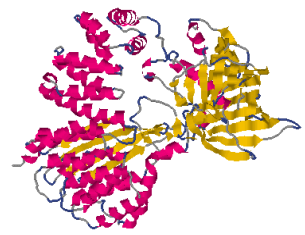
- растворы;
- газы;
- порошки;
- кристаллы.

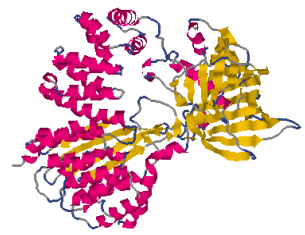
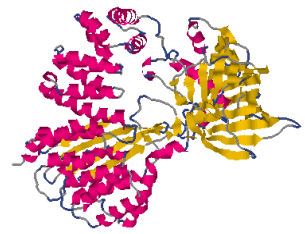
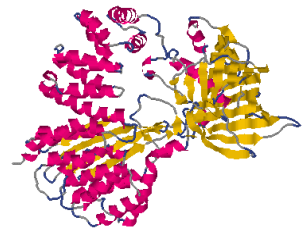
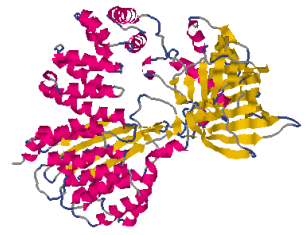
# Молекулярные кристаллы

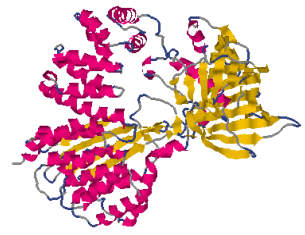
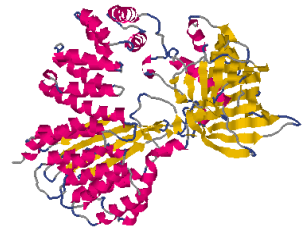
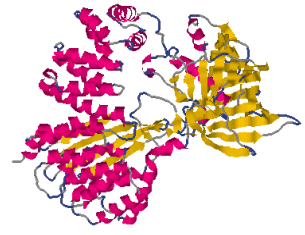
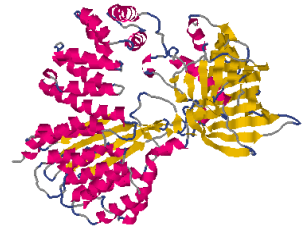
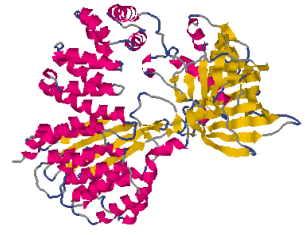
Много экземпляров молекулы расположены в пространстве регулярным образом. Идеальный монокристалл.



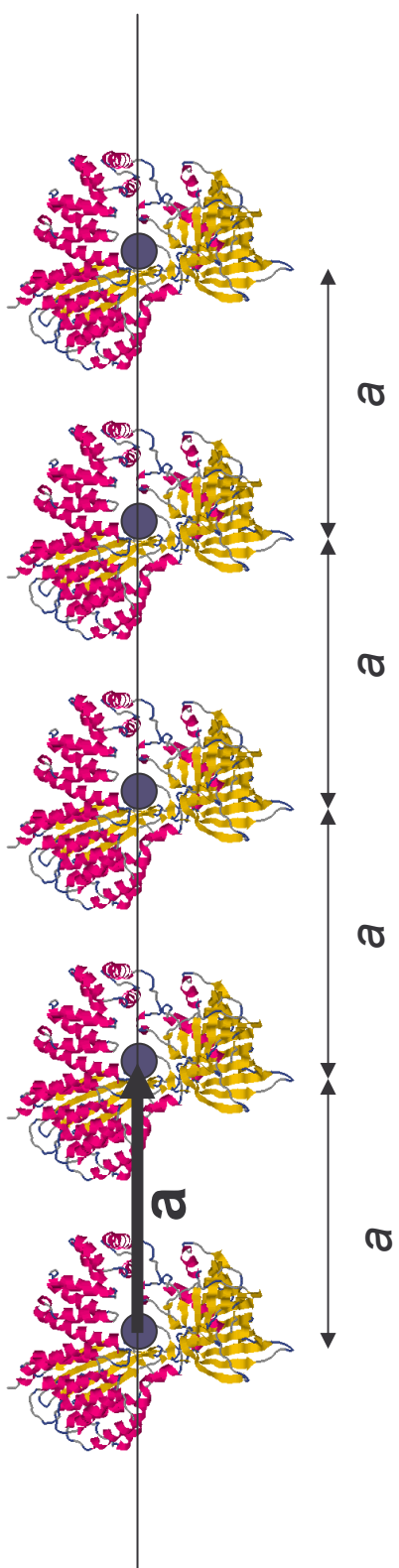


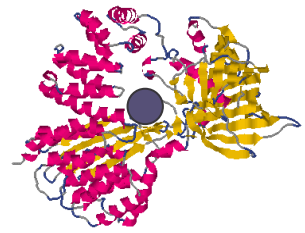
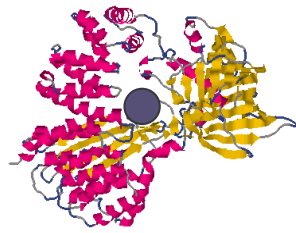
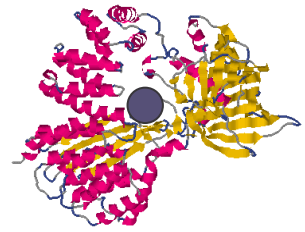
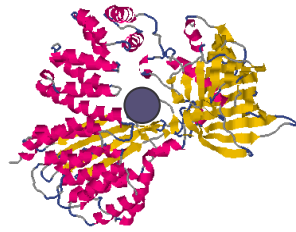
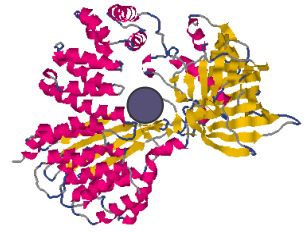
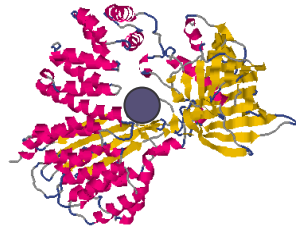
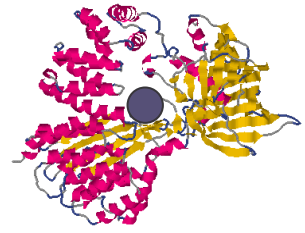
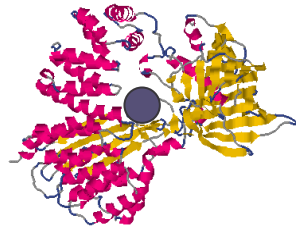
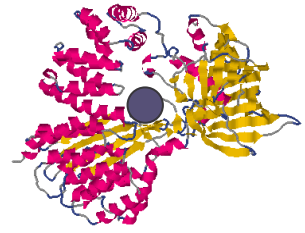
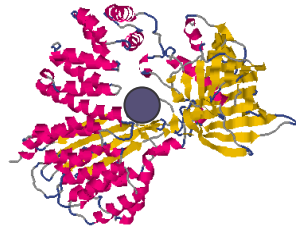


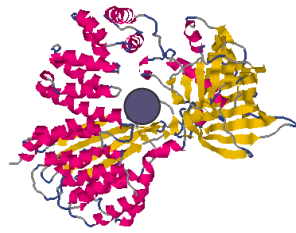
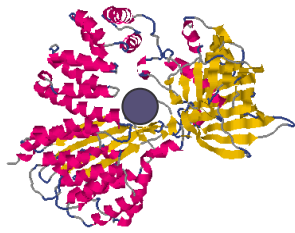
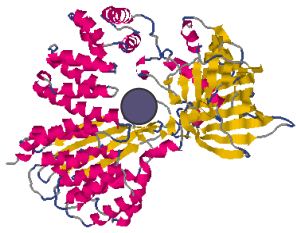
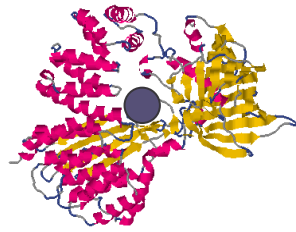
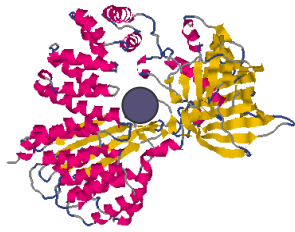
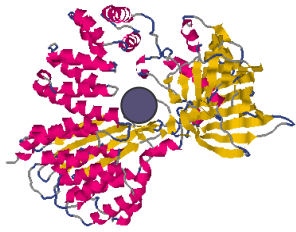
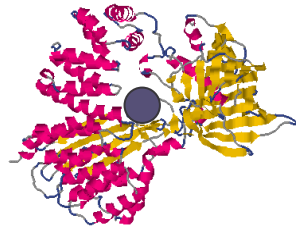
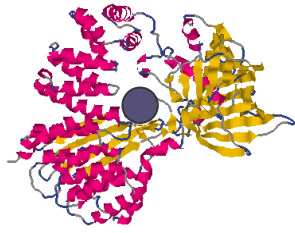
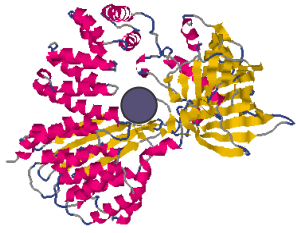
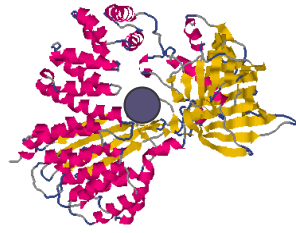
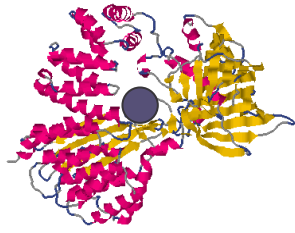
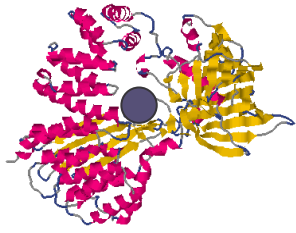
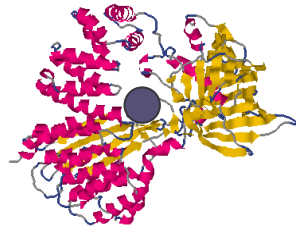
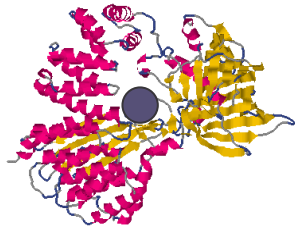
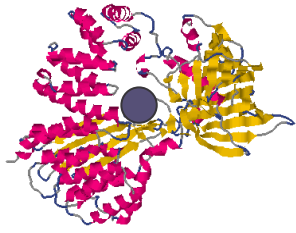


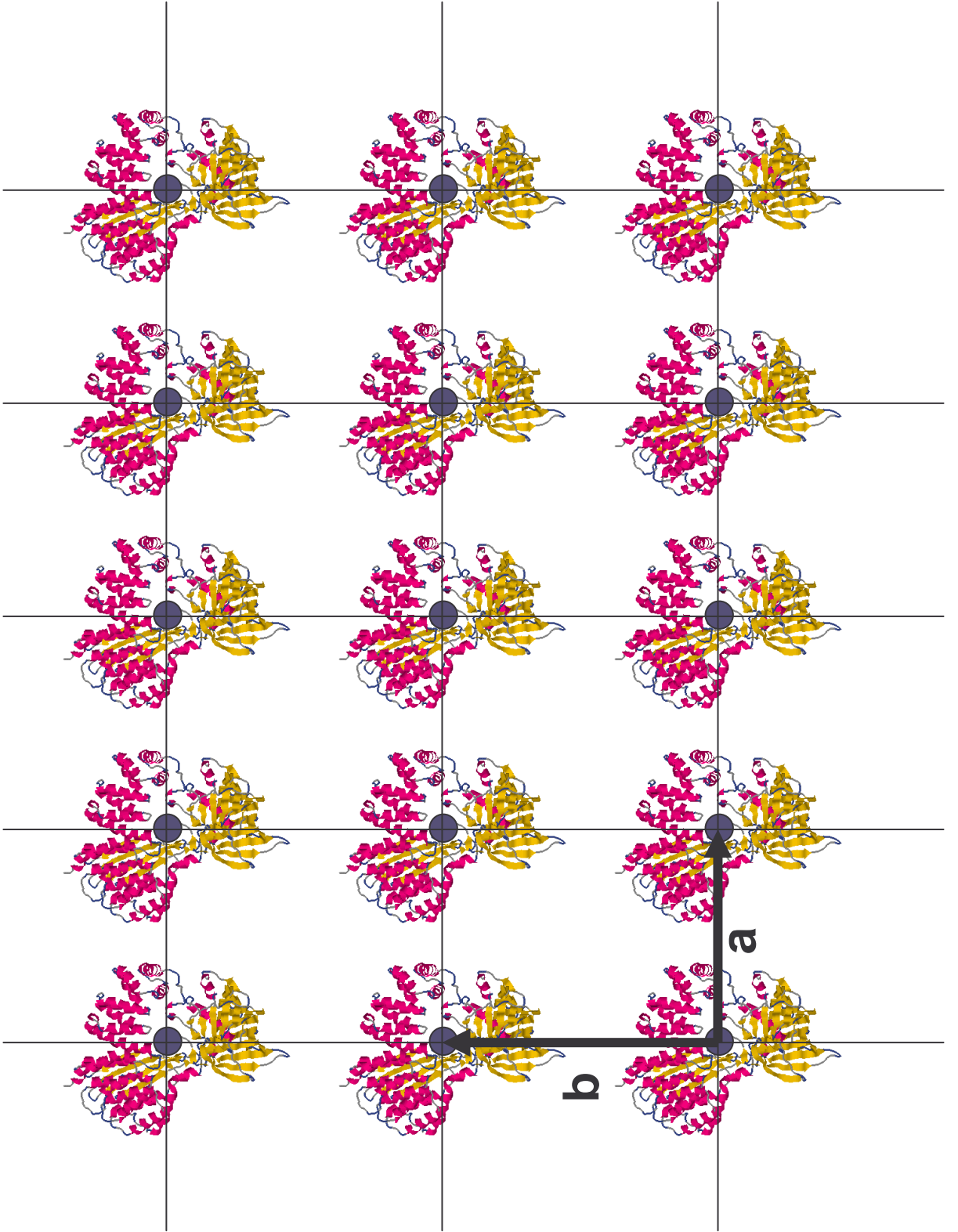


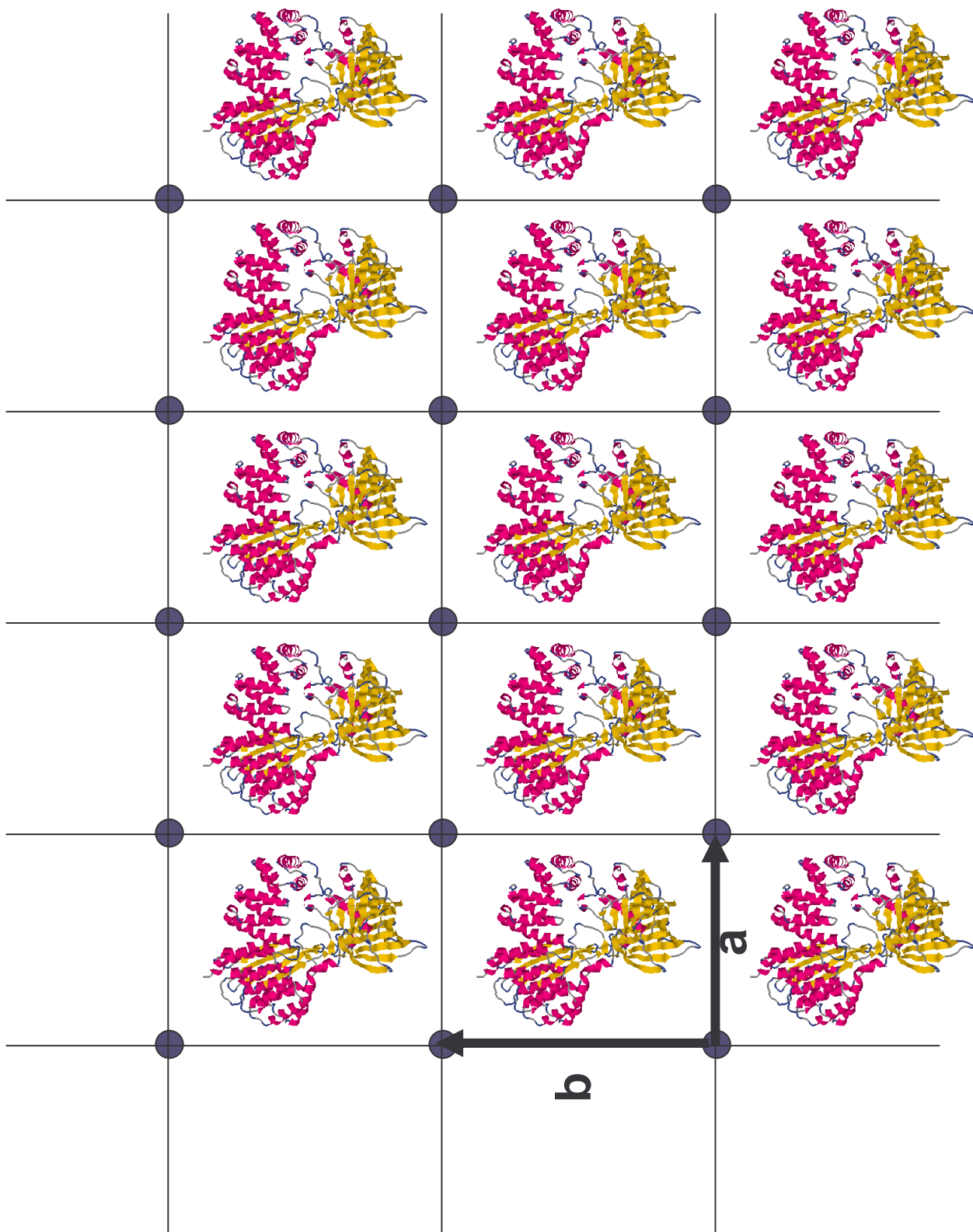


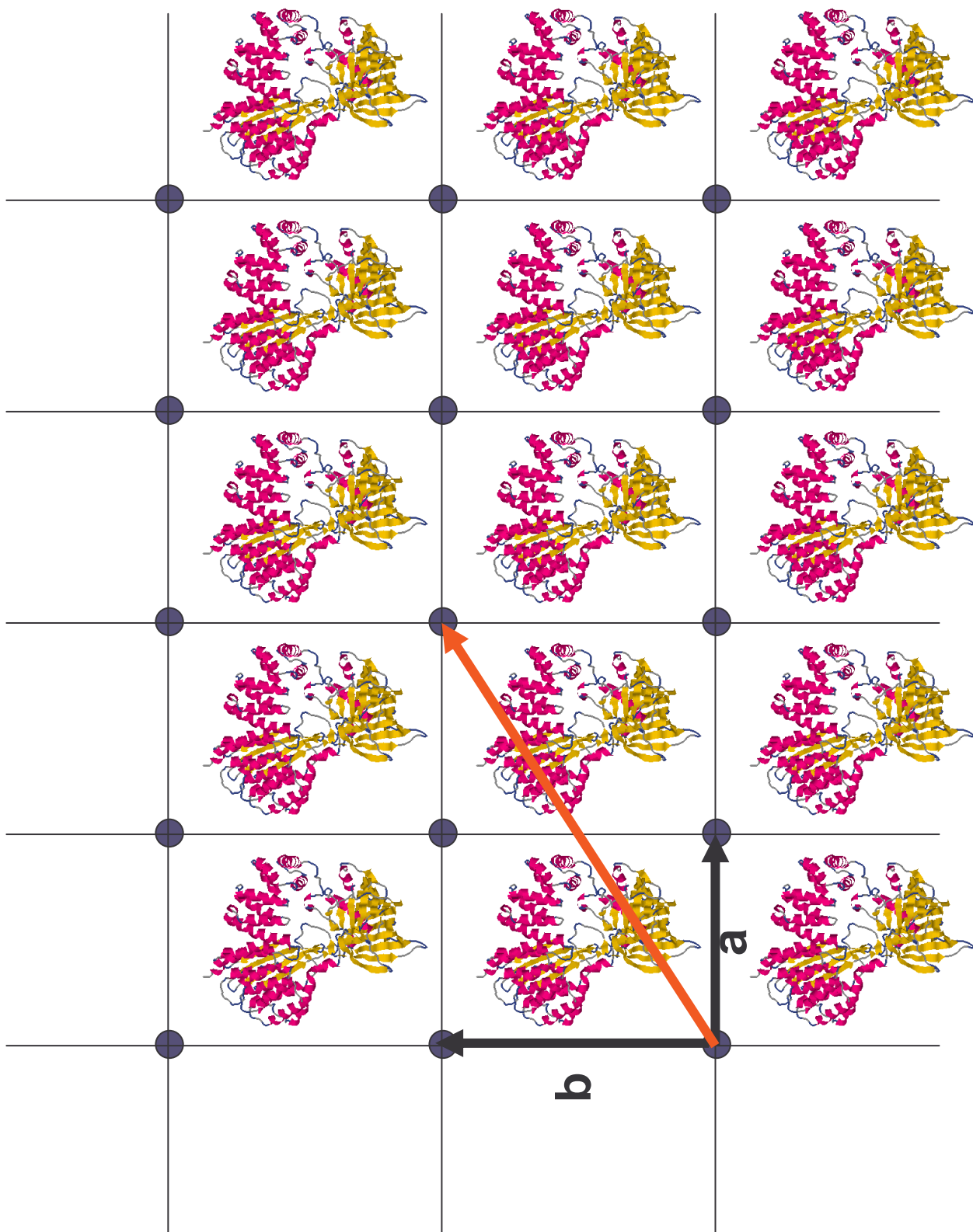


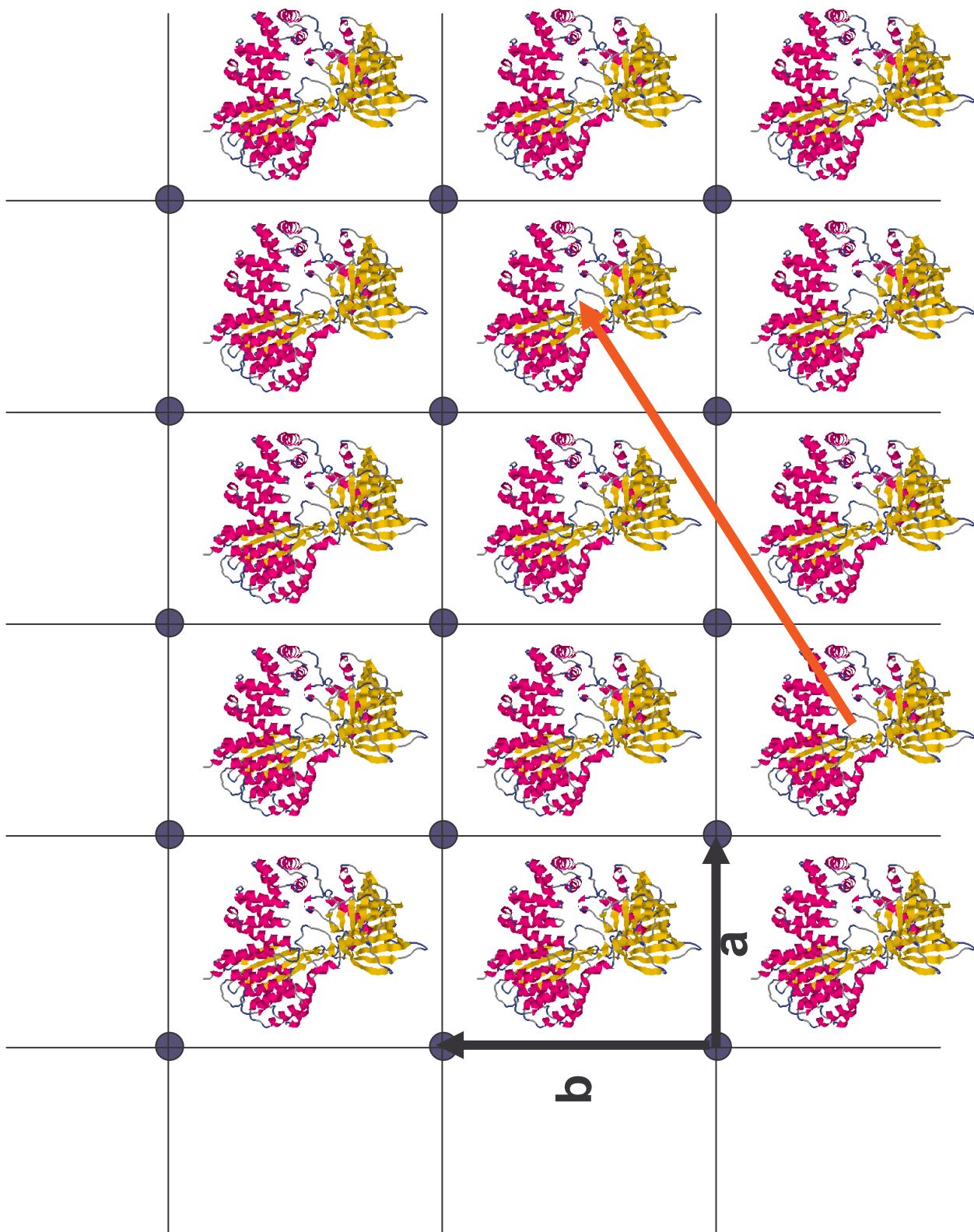


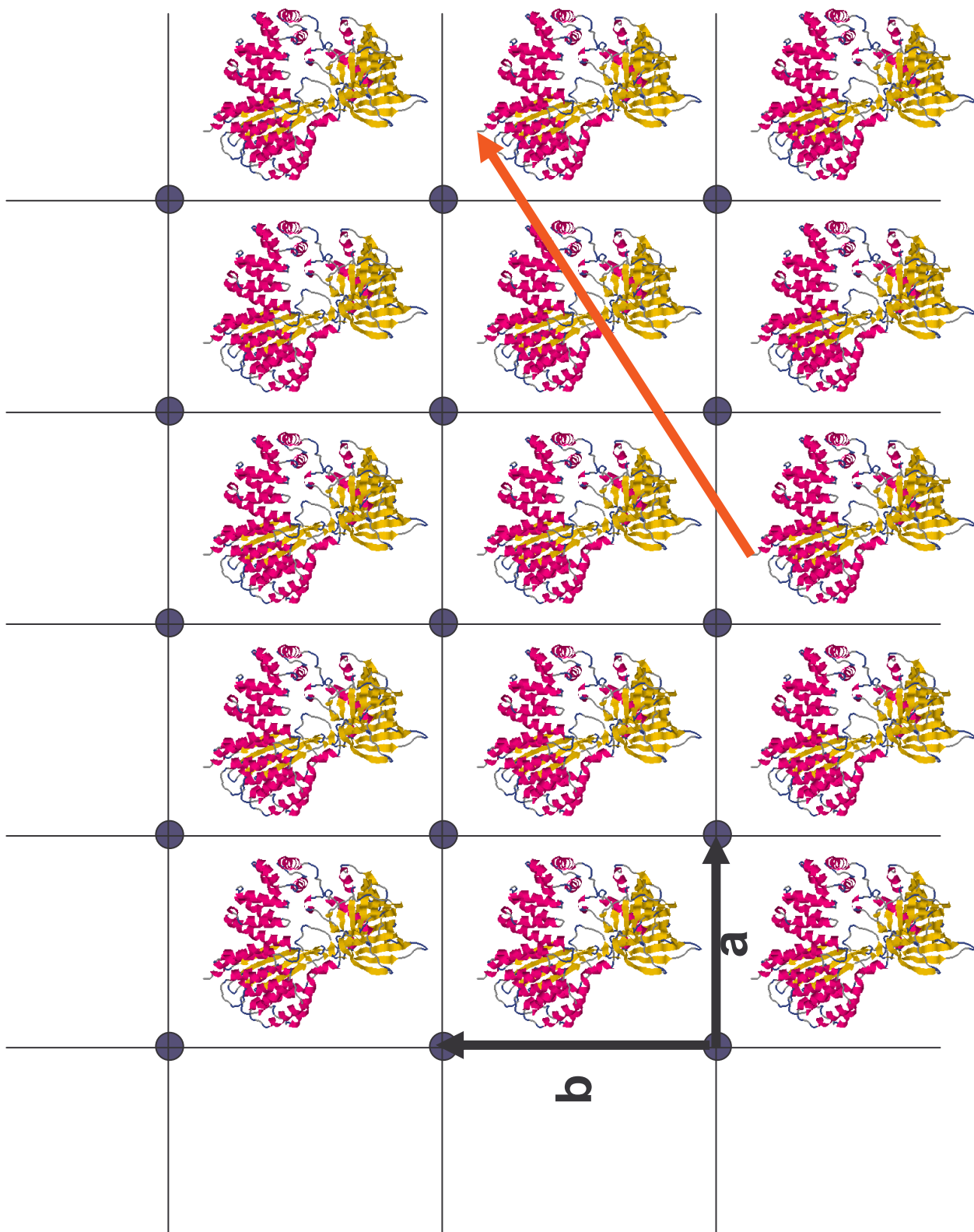




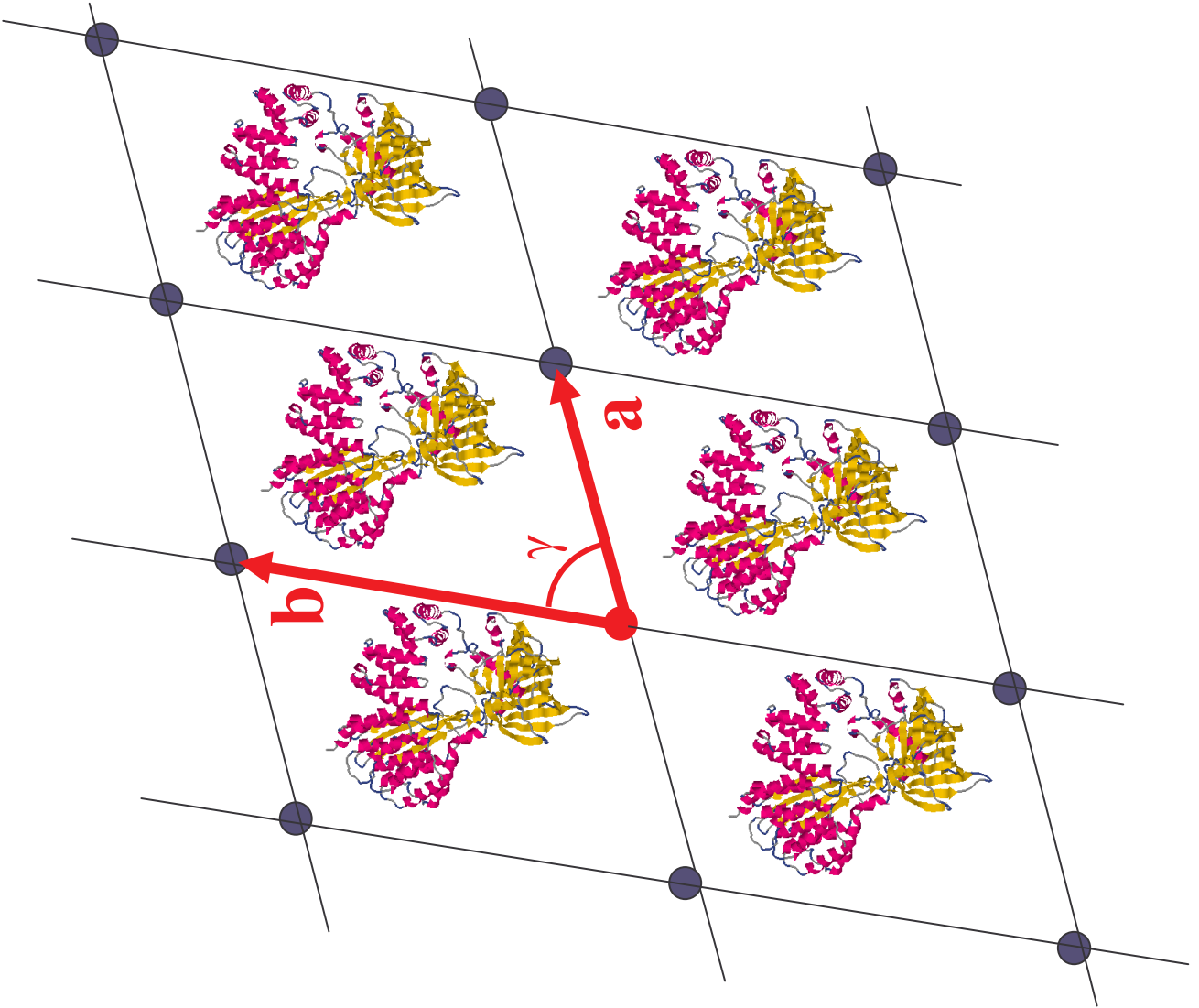












элементарная ячейка  
(unit cell)

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$

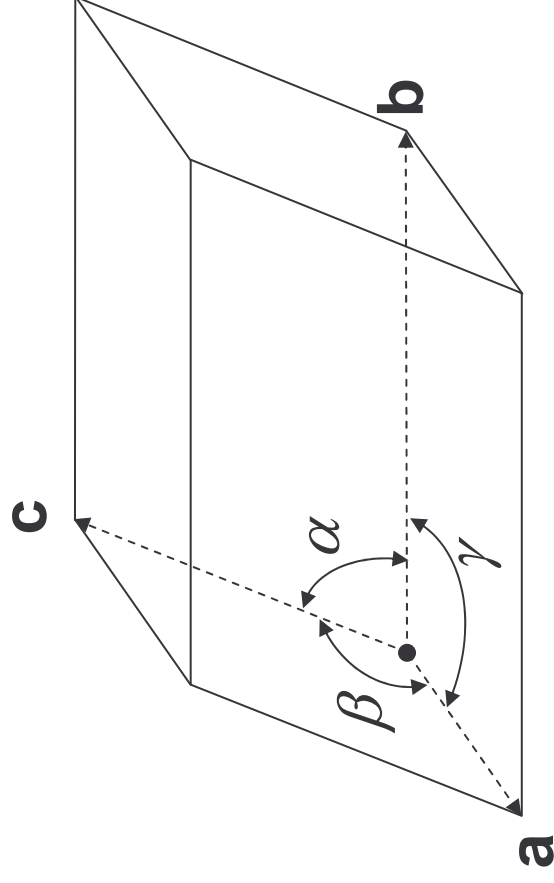
параметры

элементарной ячейки  
(unit cell parameters)

$$a=|\mathbf{a}|, b=|\mathbf{b}|, c=|\mathbf{c}|$$

а, b, c - в ангстремах (Å)

$\alpha, \beta, \gamma$  - в градусах



- начало координат  
(origin)

CRYST1 66.224 66.224 40.561 90.00 90.00 120.00 P 63 6

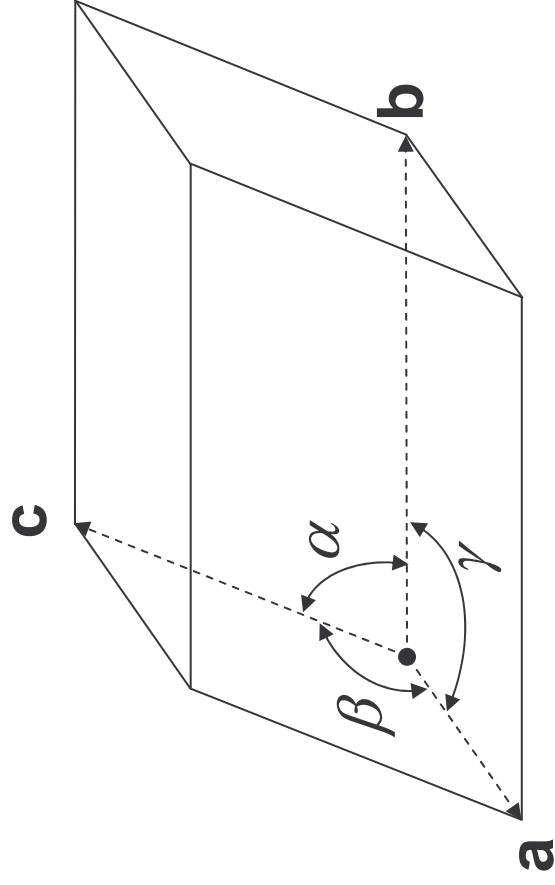
относительные координаты

$(x, y, z)$ :

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

элементарная ячейка:

$$0 \leq x, y, z \leq 1$$



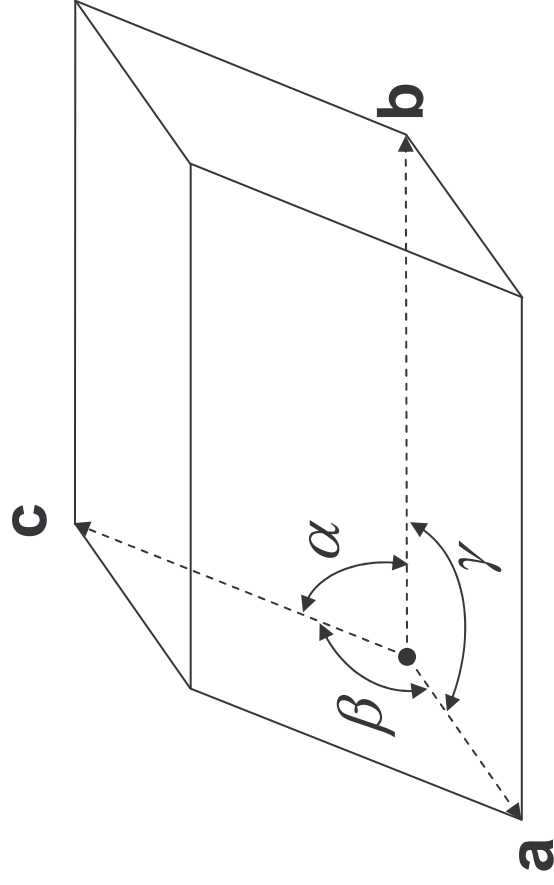
относительные координаты

$(x, y, z)$ :

$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

элементарная ячейка:

$$0 \leq x, y, z \leq 1$$

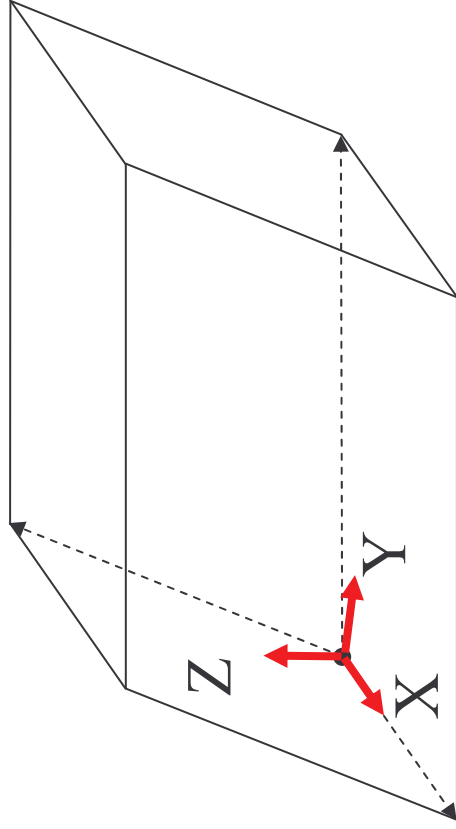


абсолютные координаты

$(X, Y, Z)$

Ортогональная система координат, единица измерения Å.

PDB - абсолютные координаты



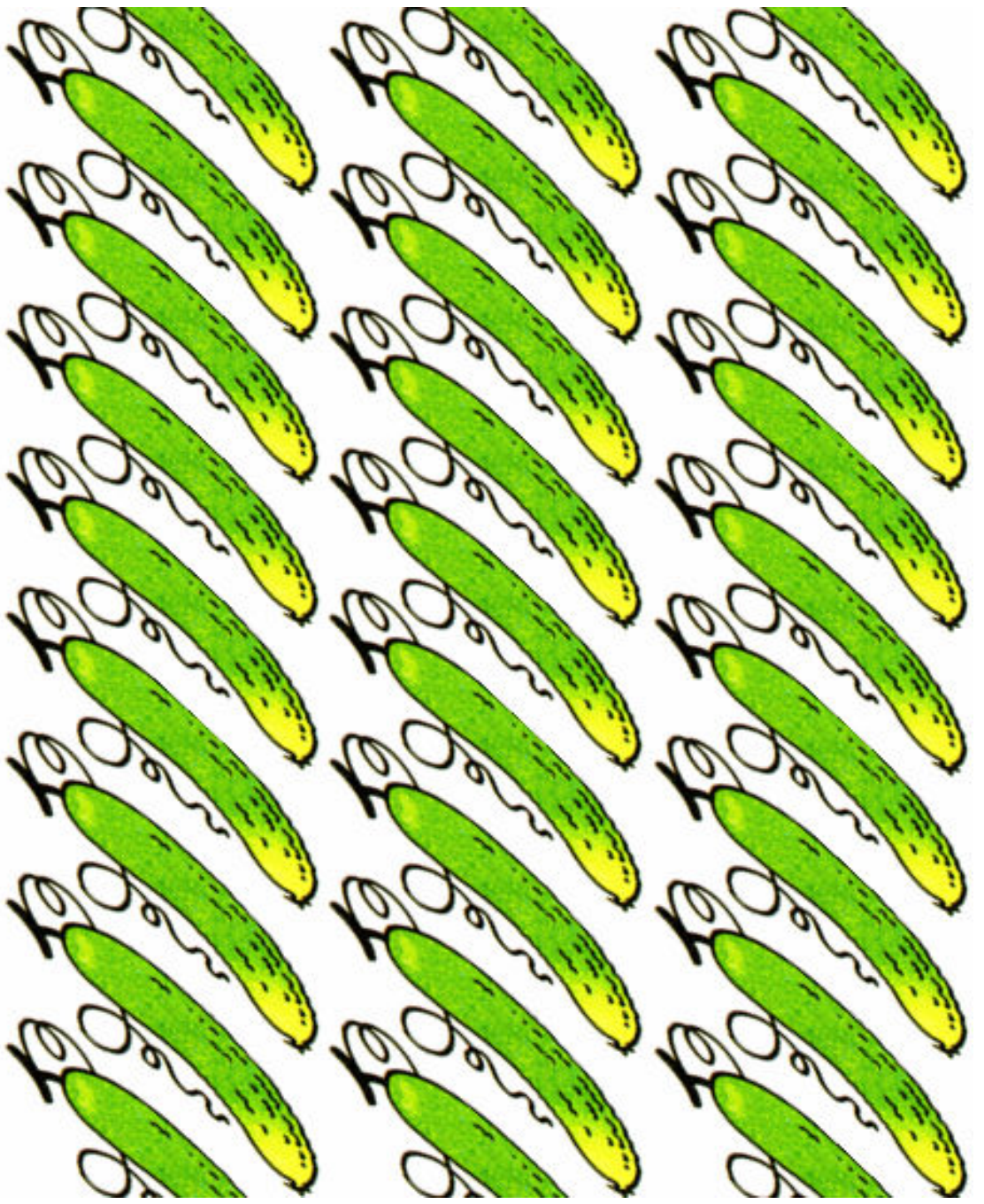
Переход от депонированных к ортогональным  
(абсолютным) координатам

```
ORIGX1 0.963457 0.136613 0.230424 16.61000  
ORIGX2 -0.158977 0.983924 0.081383 13.72000  
ORIGX3 -0.215598 -0.115048 0.969683 37.65000
```

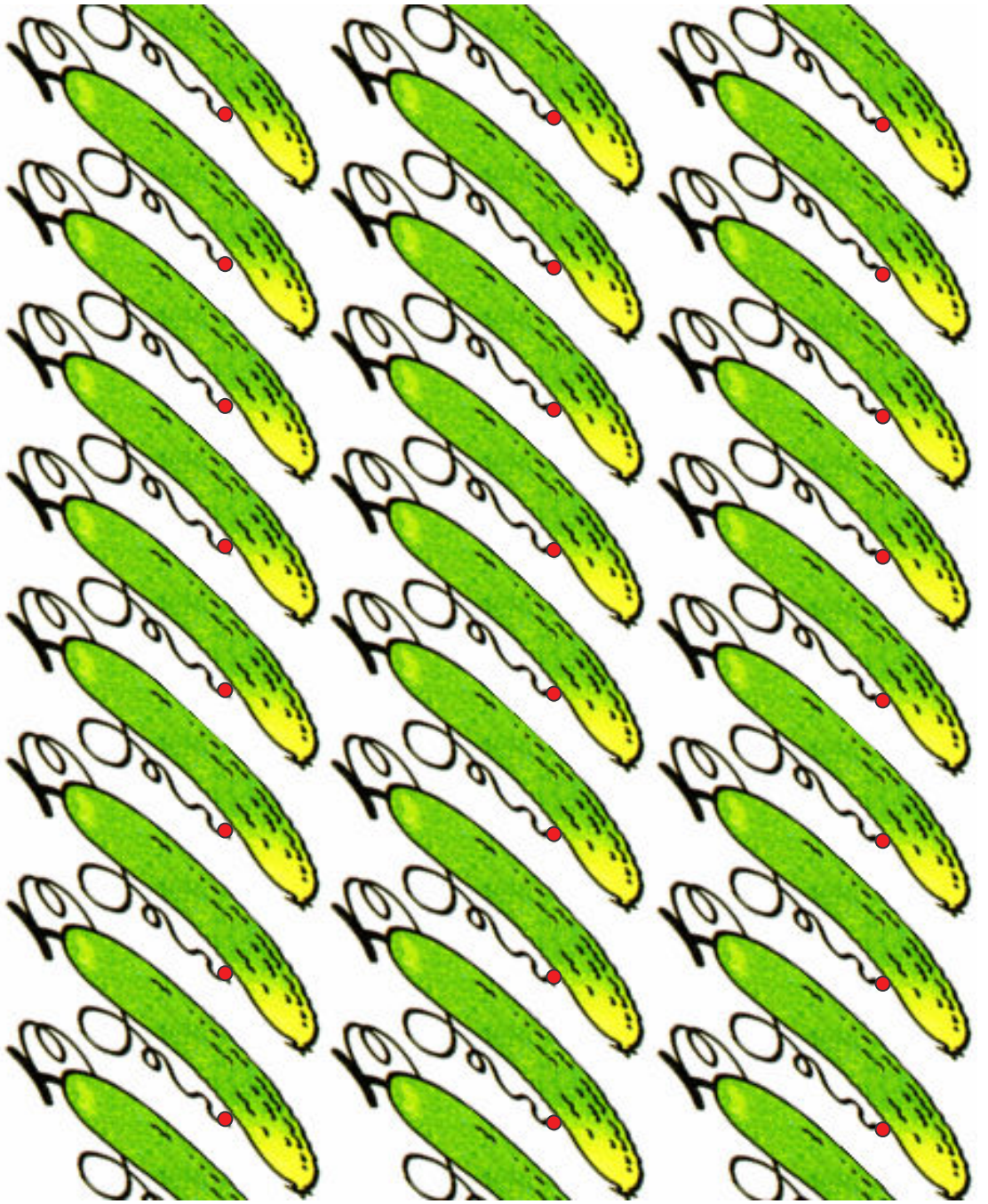
Как правило, структура депонируется в  
абсолютных координатах

Переход от ортогональных к относительным координатам

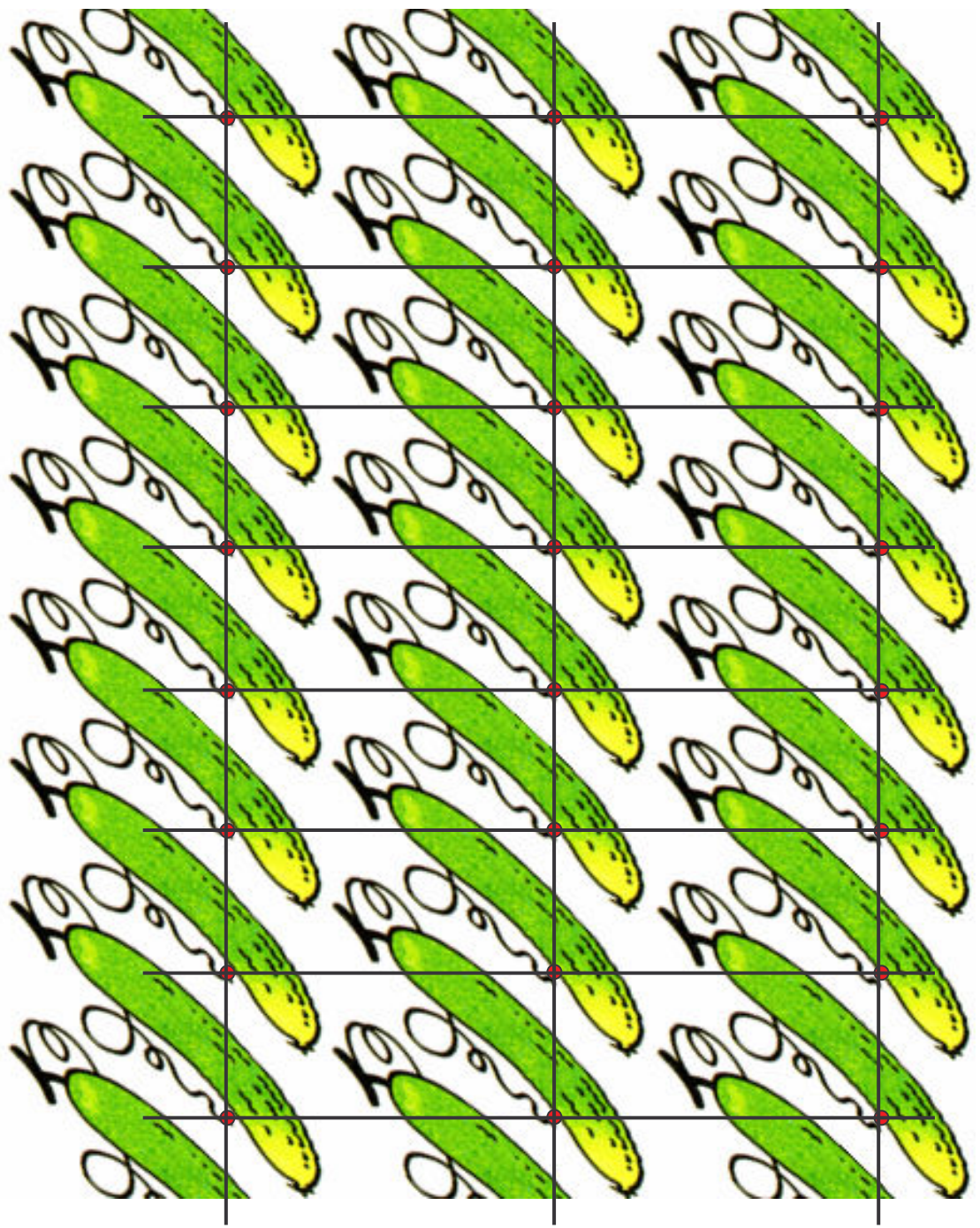
```
SCALE1 0.019231 0.000000 0.000000 0.000000  
SCALE2 0.000000 0.017065 0.000000 0.000000  
SCALE3 0.000000 0.000000 0.016155 0.000000
```



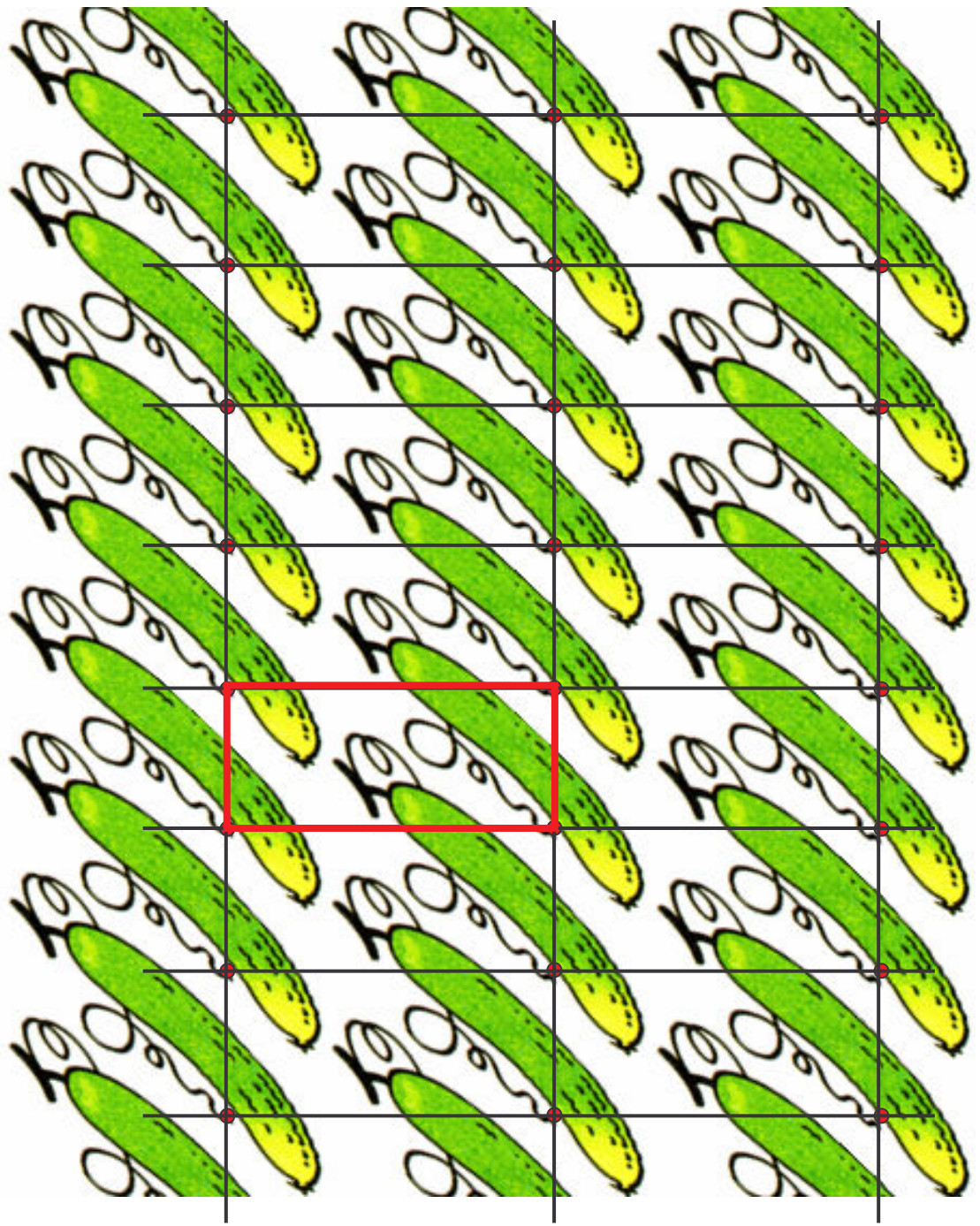




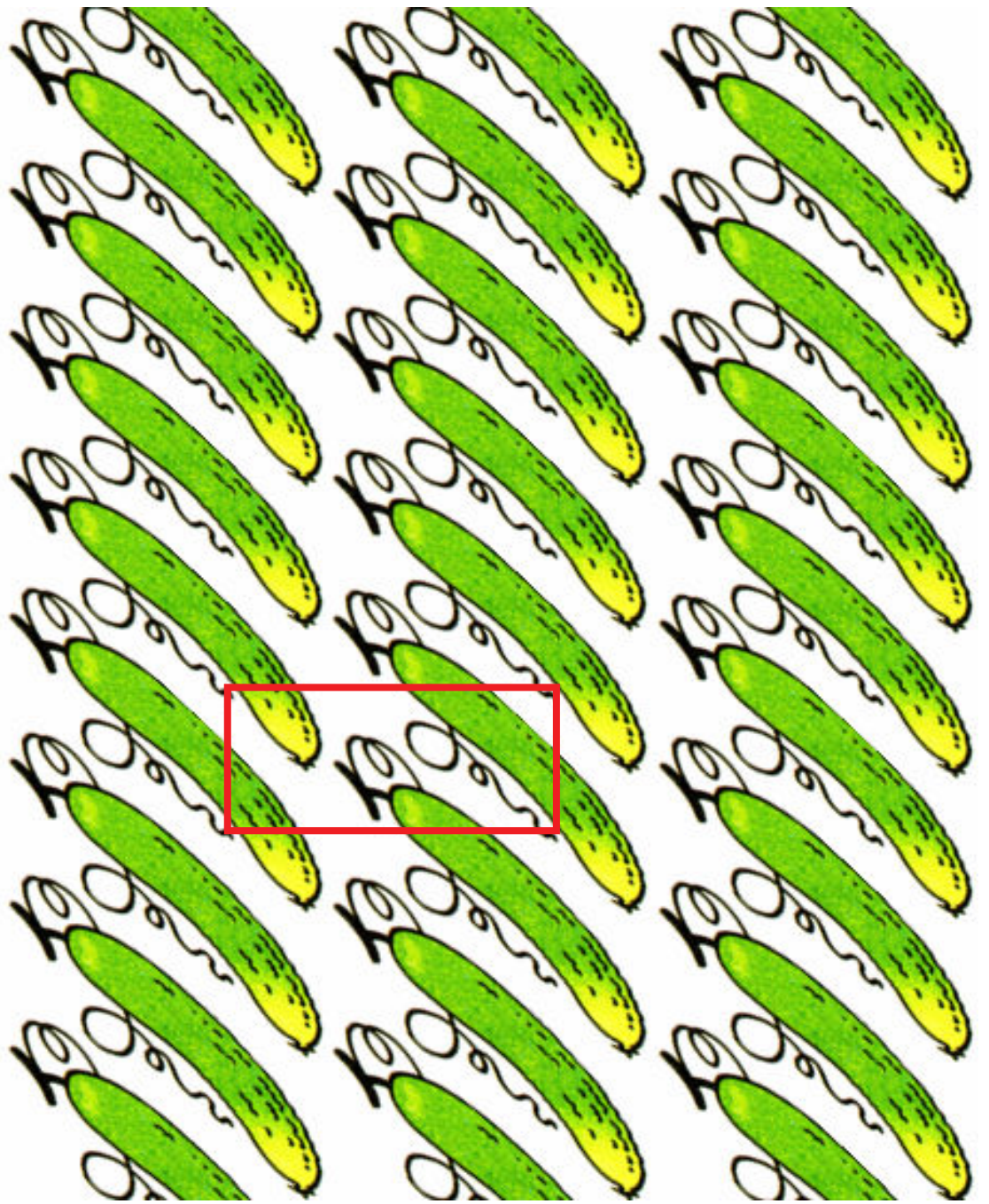




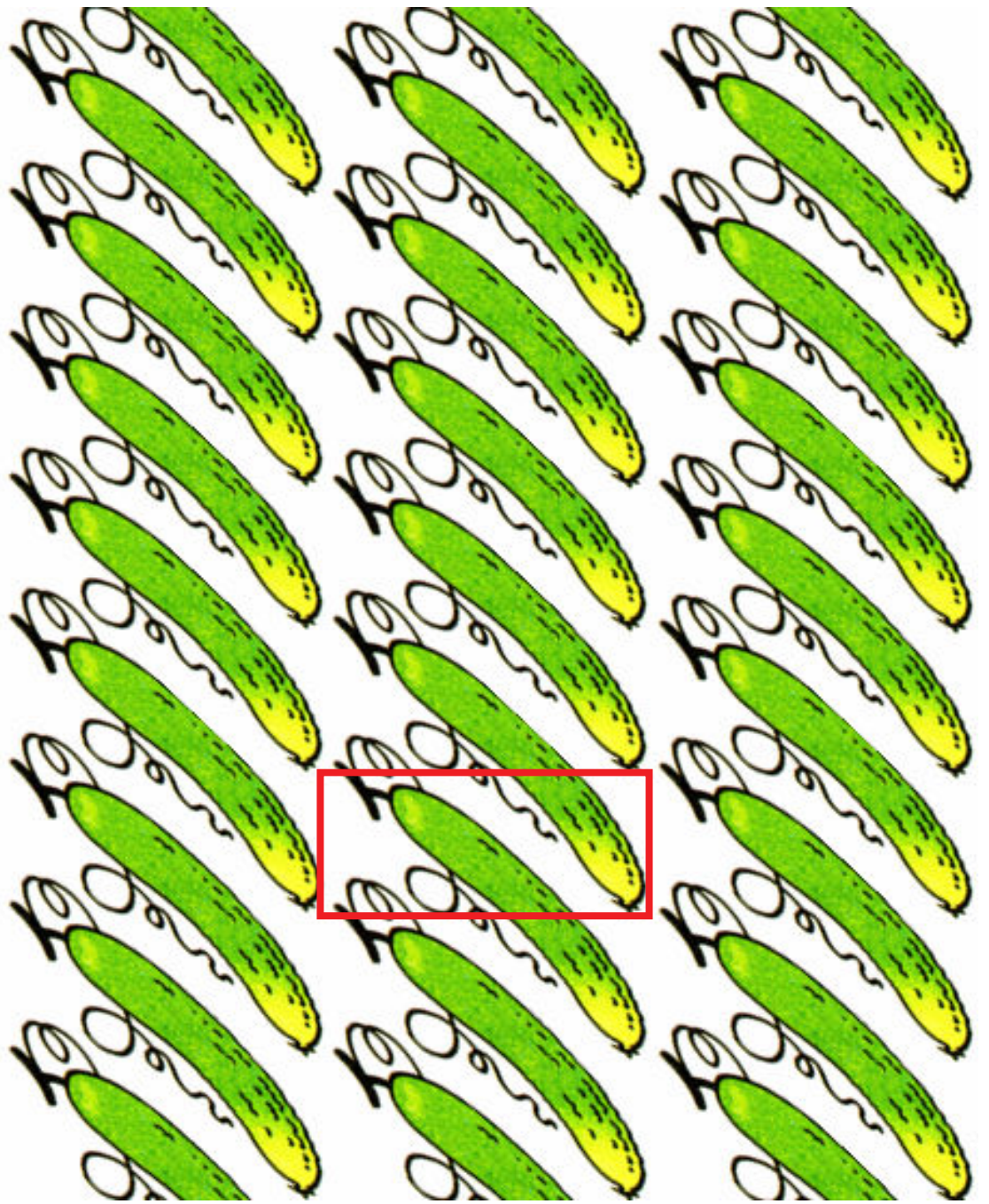




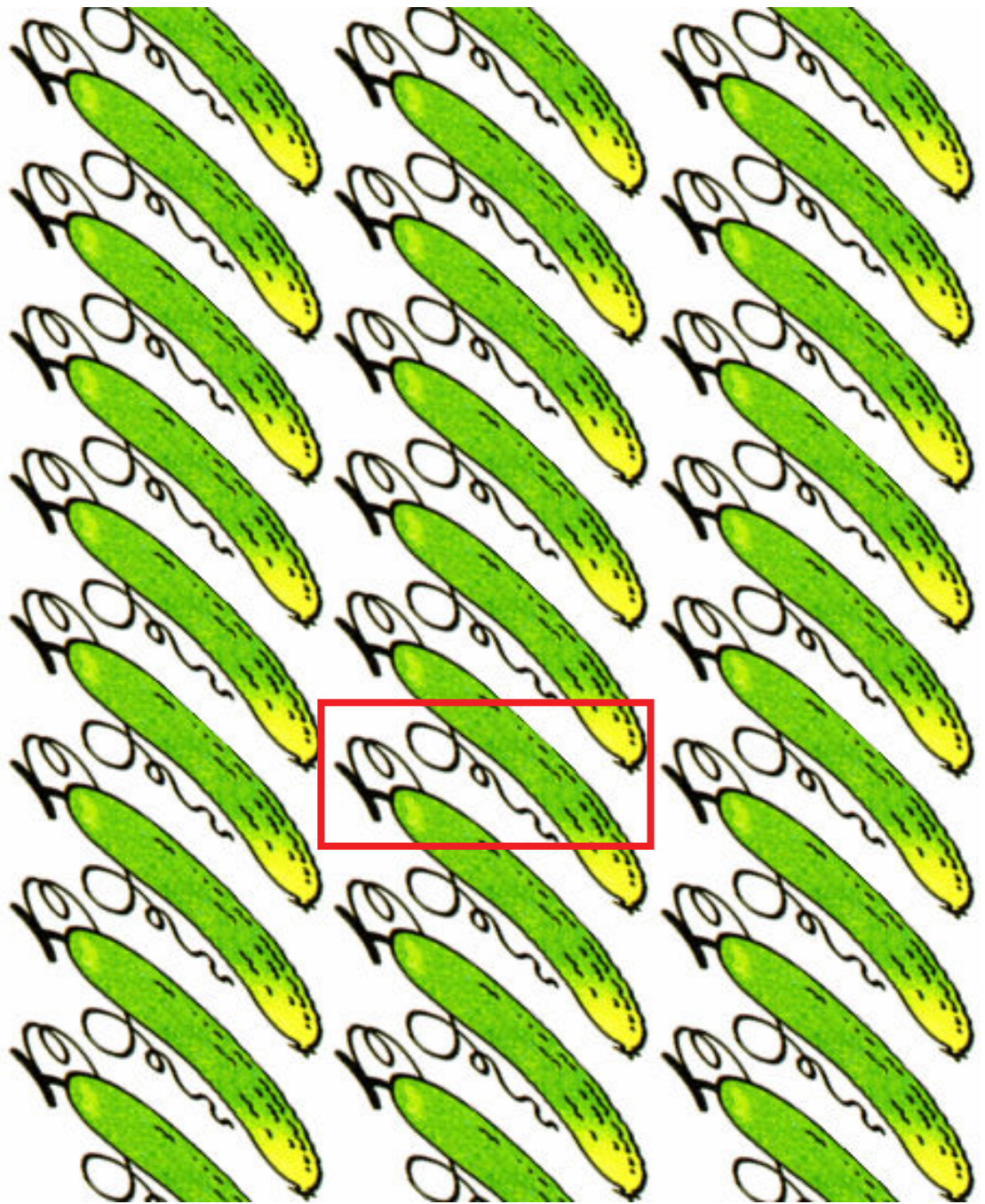


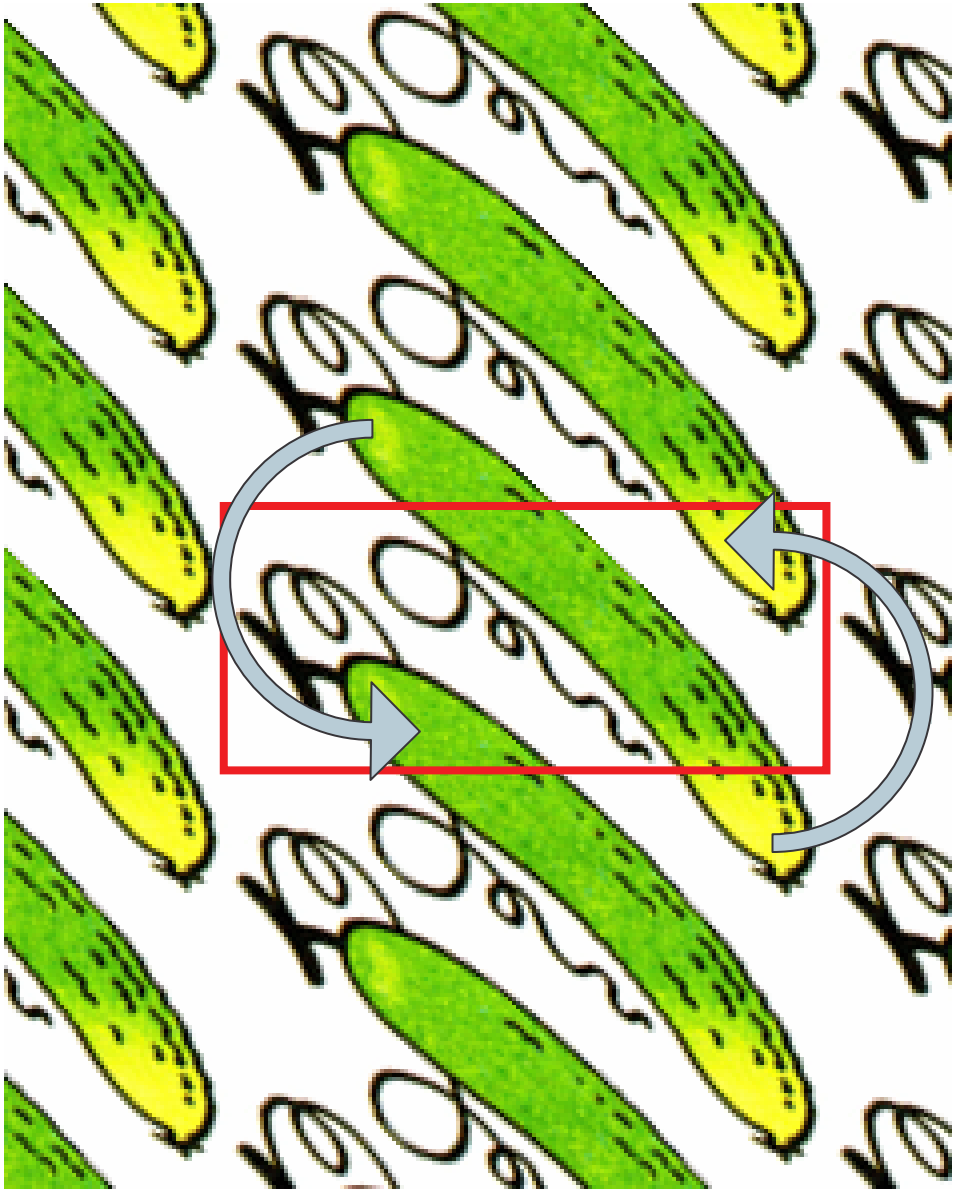










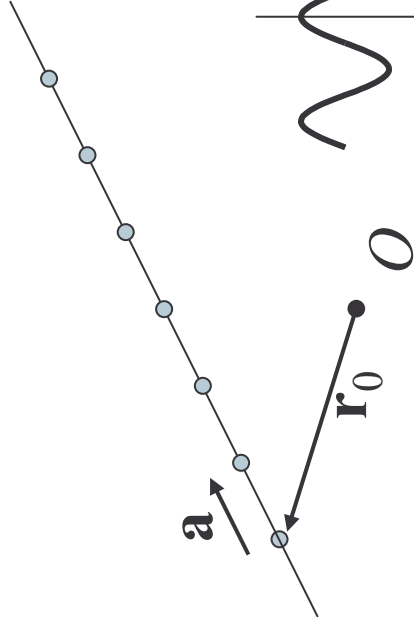


- Элементарная ячейка - математический объект. Она вводится для удобства работы.
- Выбор элементарной ячейки и начала координат в значительной мере произвольны.
- В начале координат может не находиться никакого атома.
- Молекула не всегда лежит в выбранной элементарной ячейке целиком.
- При сравнении координат двух структур эти структуры должны быть предварительно "выровнены".

# Дифракция на кристалле

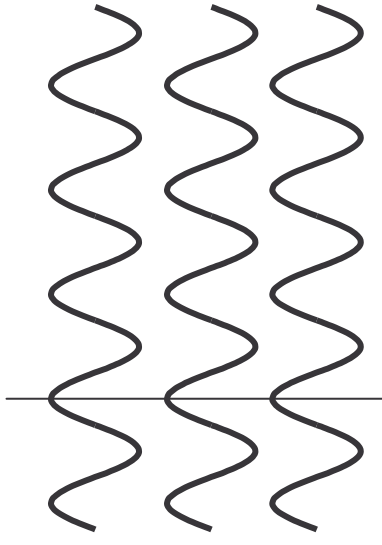
Рассеяние суммой атомов

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



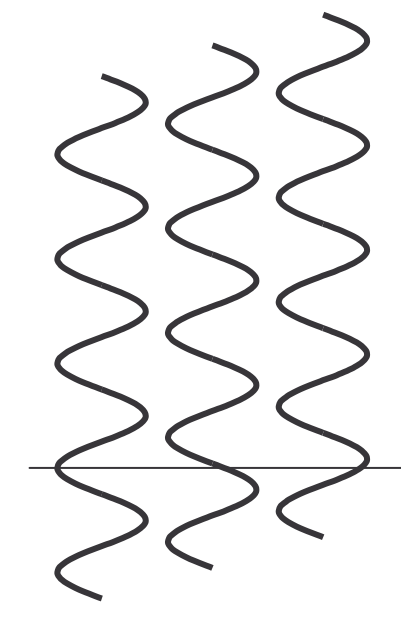
$$\sum_j f_j(|\mathbf{s}|) \sin 2\pi(\mathbf{s}, \mathbf{r}_j) = f(s) \sum_j \sin 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta]$$

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



$$(\mathbf{s}, \mathbf{a}) = h - \text{целое}$$

ВОЛНЫ УСИЛИВАЮТСЯ



$$(\mathbf{s}, \mathbf{a}) = h - \text{нецелое}$$

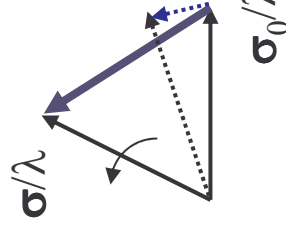
УСИЛЕНИЯ НЕТ

$$f(s) = \sqrt{\left\{ \sum_{j=1}^N \cos 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N \sin 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2}$$

$\sigma_0$  - фиксир.

$\sigma$  - меняется

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



$F(s)$

— Nat=1

$|\Delta| = |(\mathbf{s}, \mathbf{a})|$

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

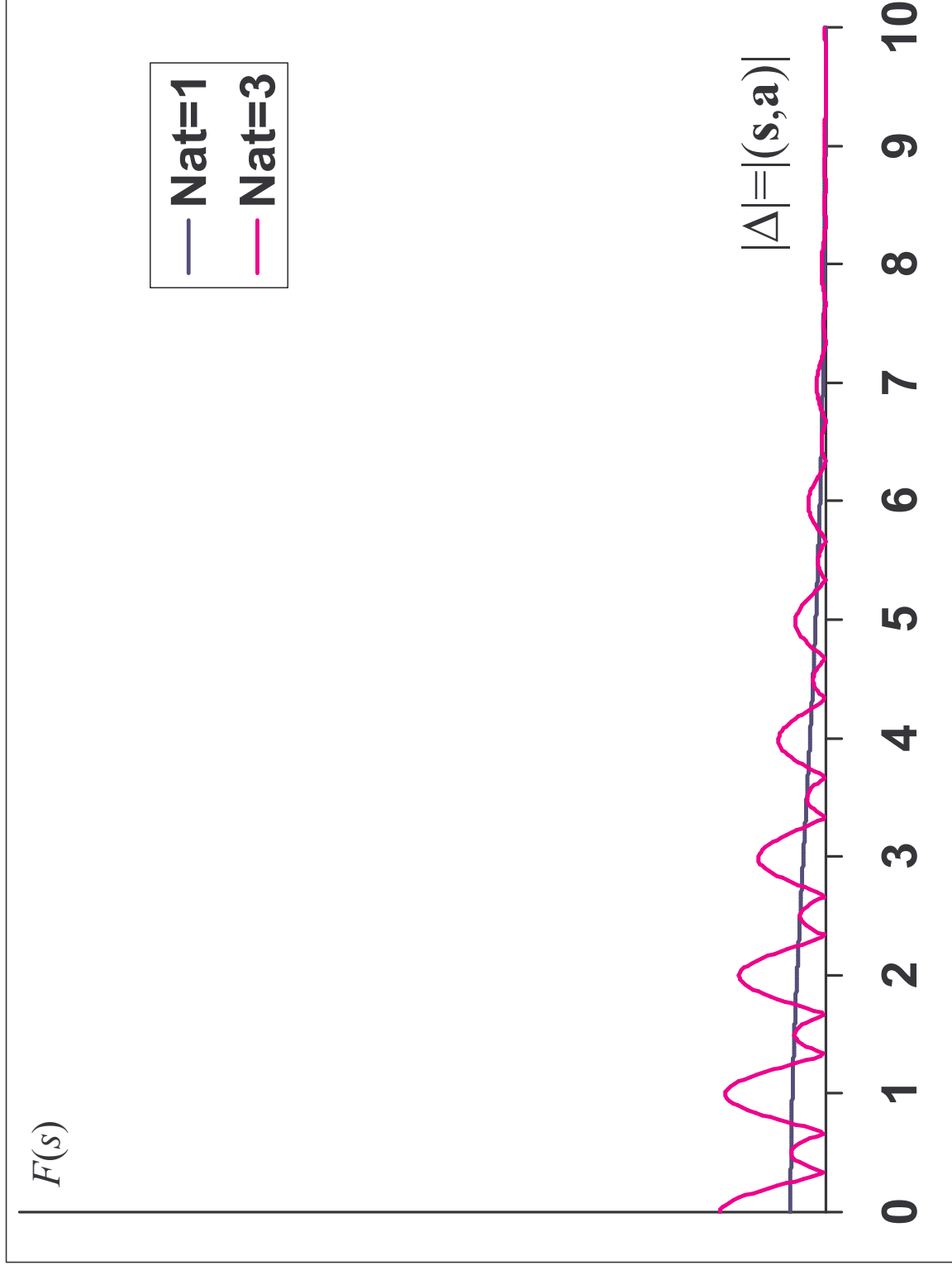
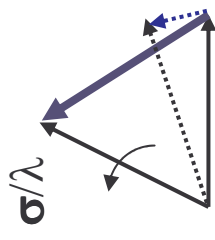


$$f(s) = \sqrt{\left\{ \sum_{j=1}^N \cos 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N \sin 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2}$$

$\sigma_0$  - фиксир.

$\sigma$  - меняется

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

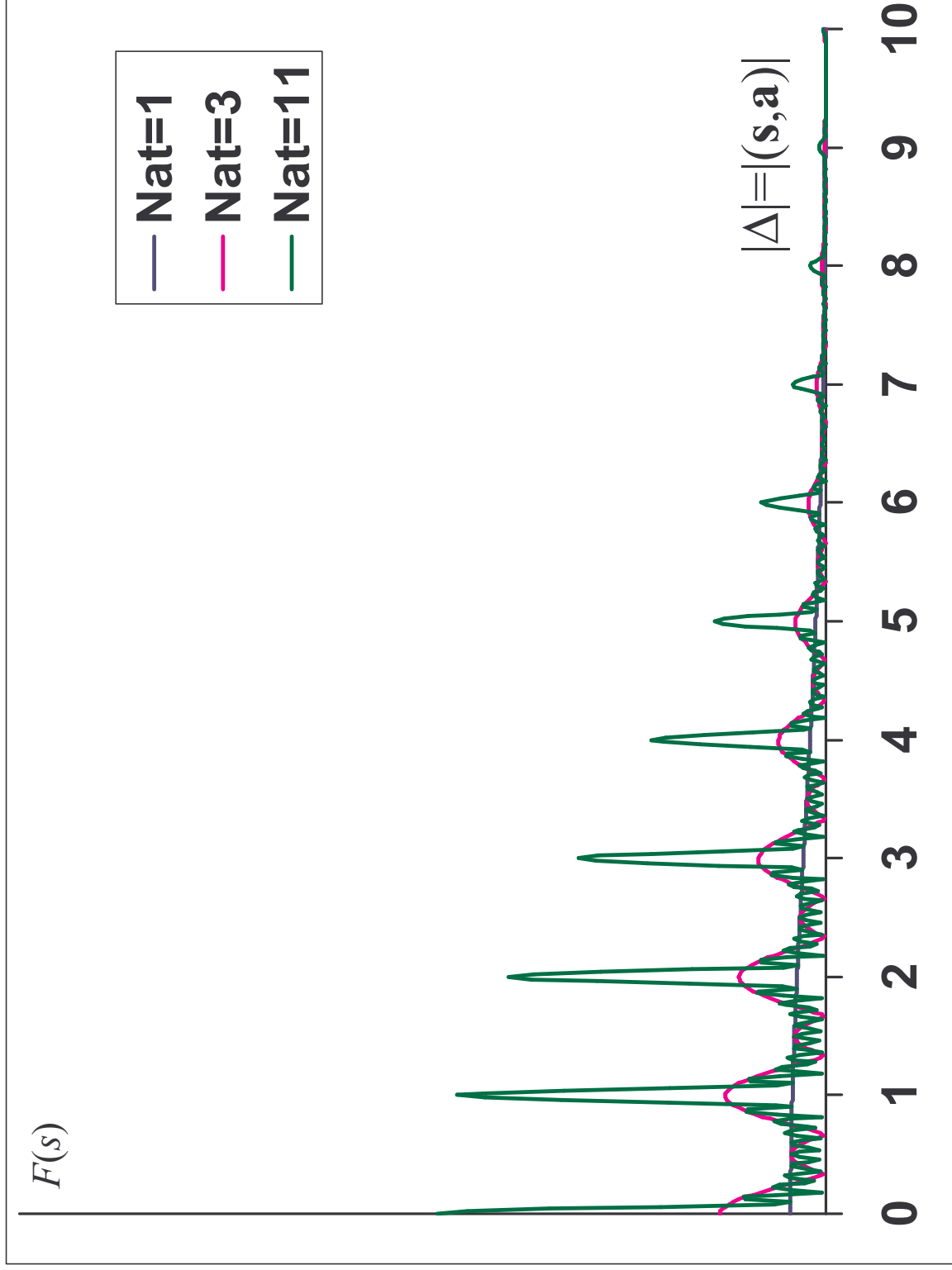
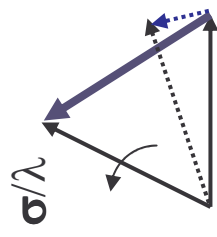


$$f(s) = \sqrt{\left\{ \sum_{j=1}^N \cos 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N \sin 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2}$$

$\sigma_0$  - фиксир.

$\sigma$  - меняется

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

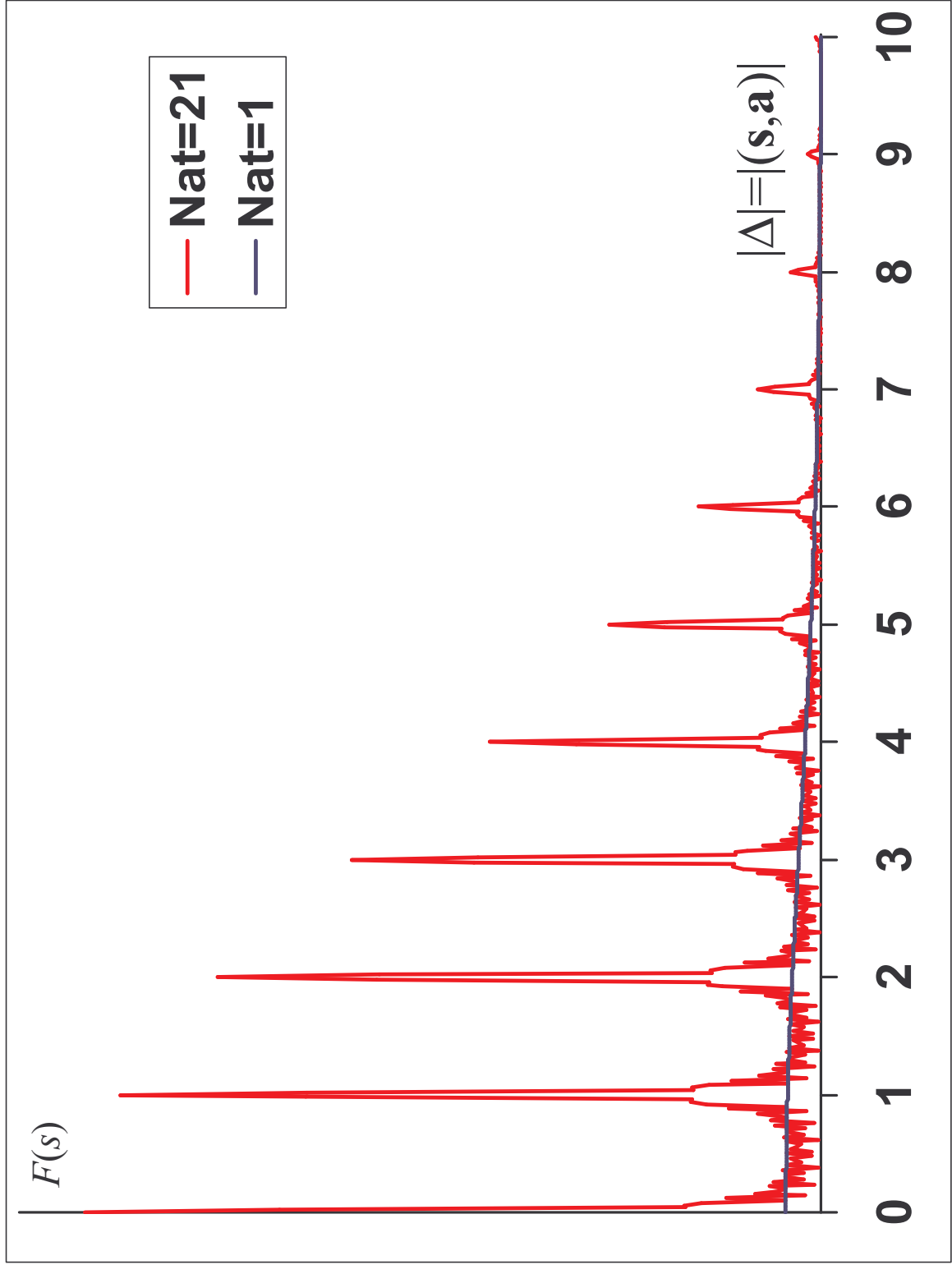
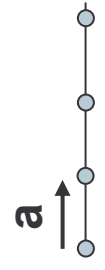
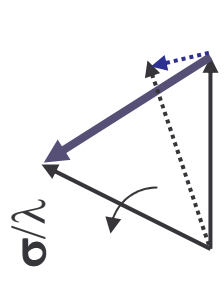


$$f(s) = \sqrt{\left\{ \sum_{j=1}^N \cos 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N \sin 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2}$$

$\sigma_0$  - фиксир.

$\sigma$  - меняется

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

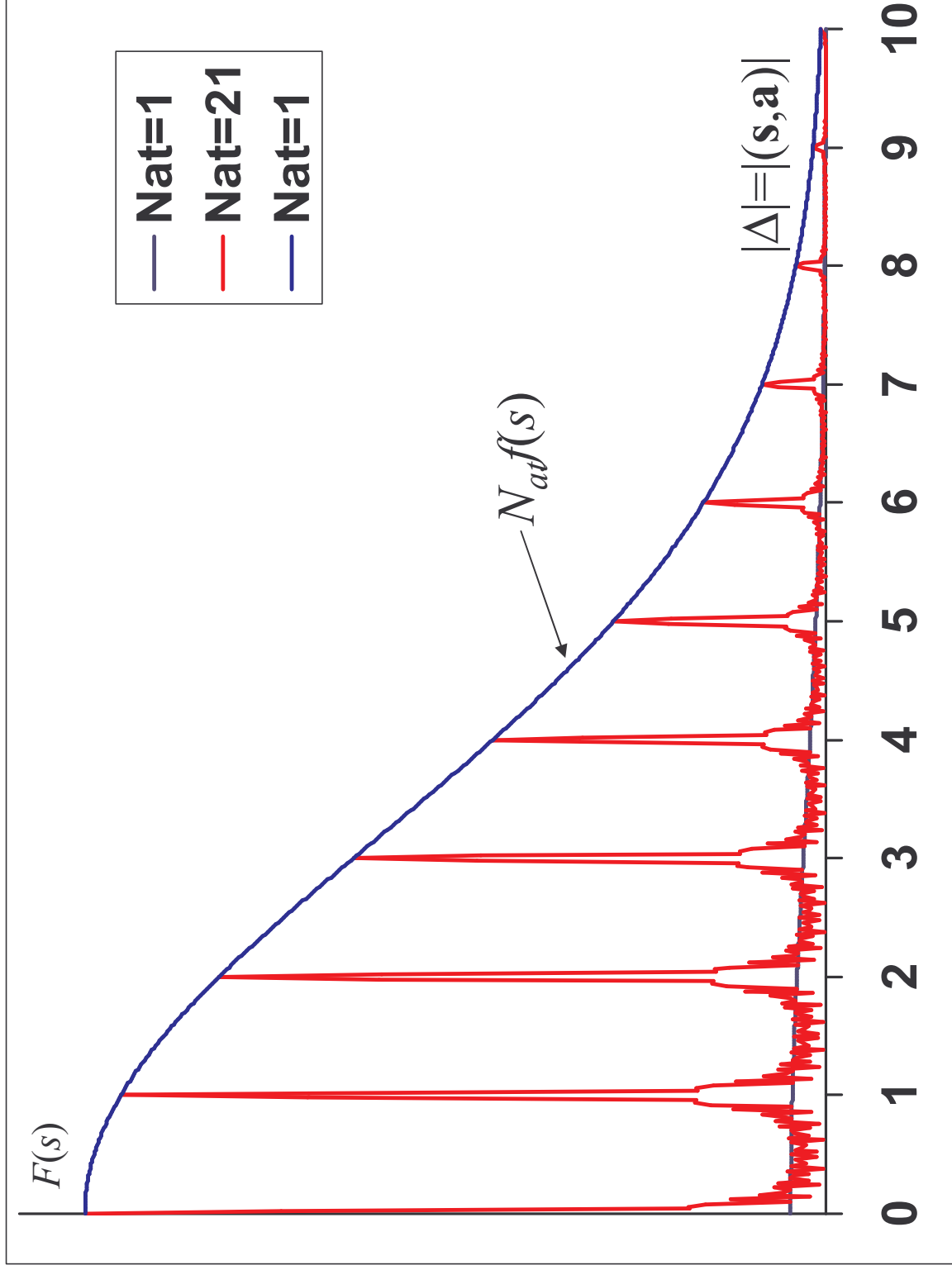
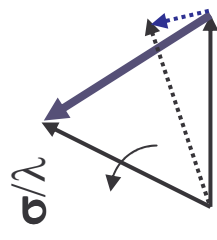


$$f(s) \sqrt{\left\{ \sum_{j=1}^N \cos 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2 + \left\{ \sum_{j=1}^N \sin 2\pi[(\mathbf{s}, \mathbf{r}_0) + j\Delta] \right\}^2}$$

$\sigma_0$  - фиксир.

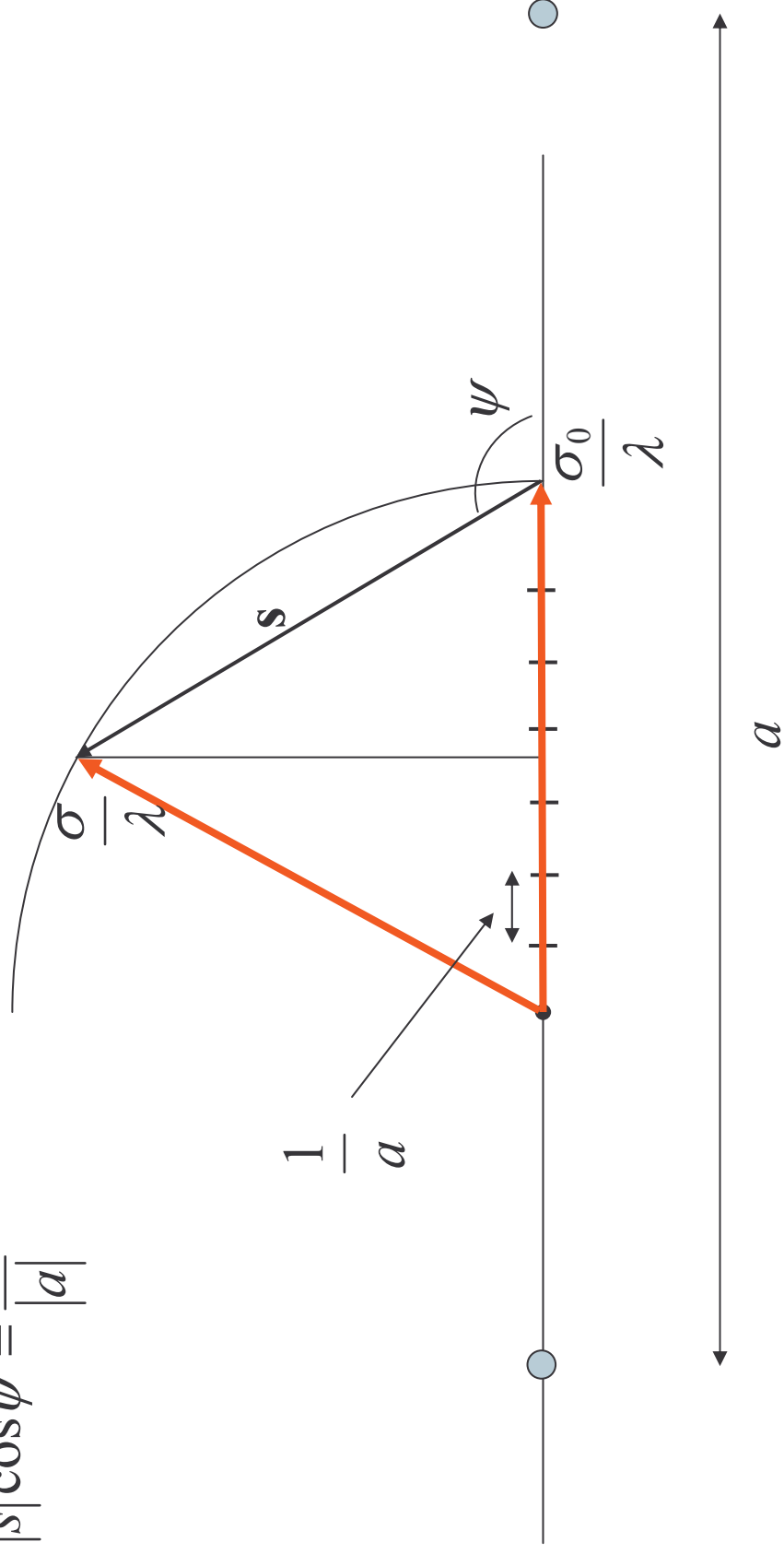
$\sigma$  - меняется

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



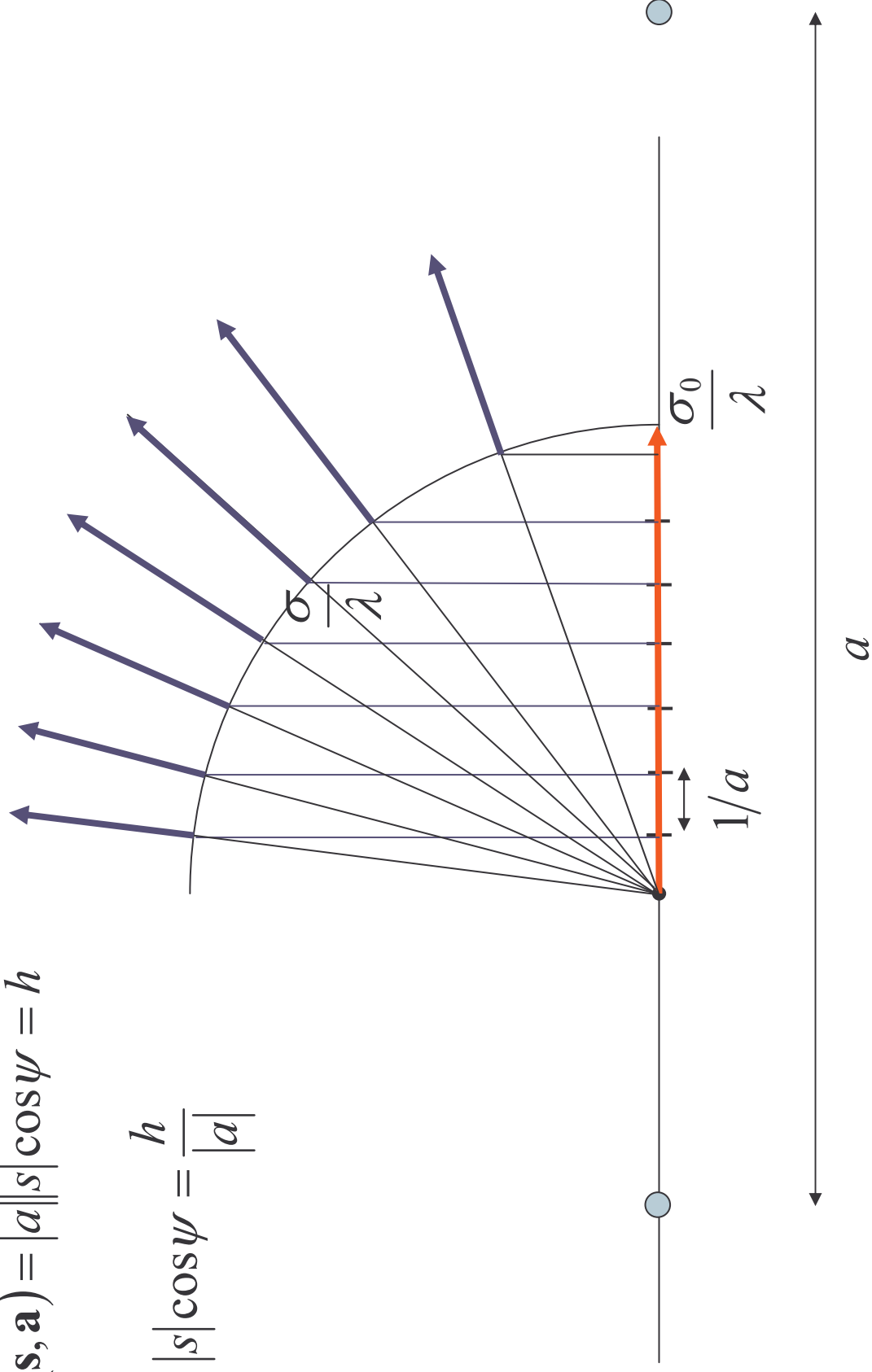
$$(\mathbf{s}, \mathbf{a}) = |a| |s| \cos \psi = h$$

$$|s| \cos \psi = \frac{h}{|a|}$$



$$(\mathbf{s}, \mathbf{a}) = |a| |s| \cos \psi = h$$

$$|s| \cos \psi = \frac{h}{|a|}$$



линейные размеры кристалла  $0.1 \text{ мм} = 10^6 \text{ \AA}$   
линейные размеры элементарной ячейки  $100 \text{ \AA}$   
количество копий молекулы в кристалле  $(10^4)^3 = 10^{12}$

Кристалл усиливает интенсивность  
в  $10^{24}$  раз !!!

Условия дифракции

(Лауэ):

$$(\mathbf{s}, \mathbf{a}) = h$$

$$(\mathbf{s}, \mathbf{b}) = k$$

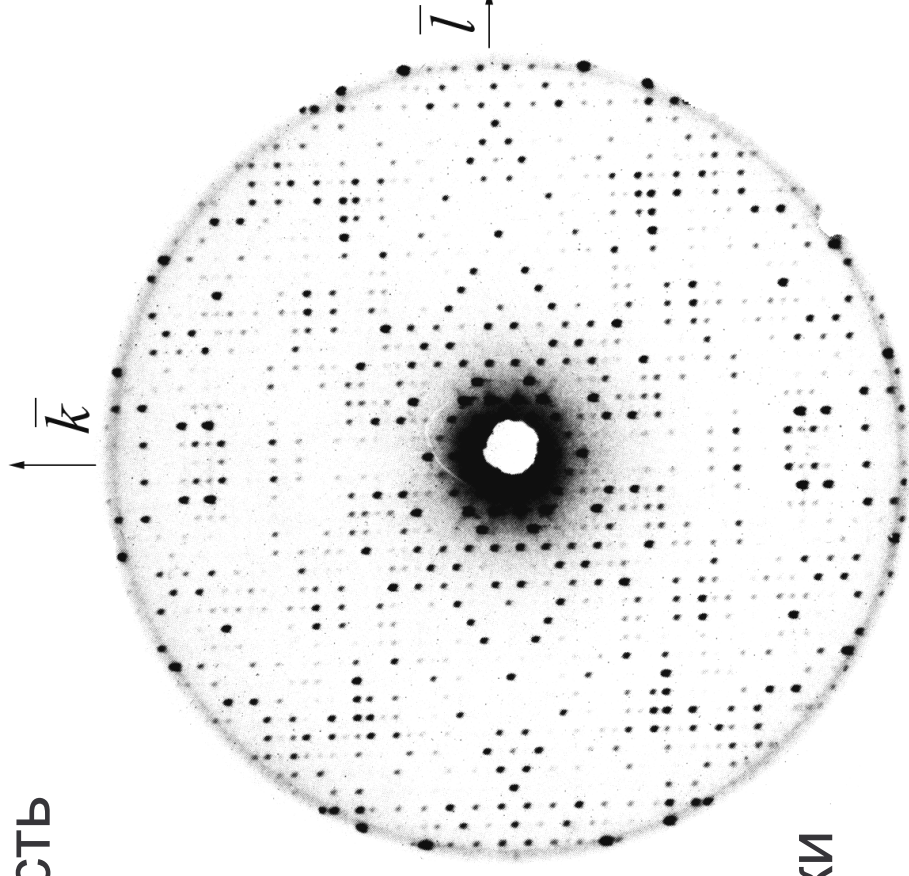
$$(\mathbf{s}, \mathbf{c}) = l$$

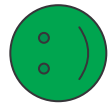
$h, k, l$  - целые числа

(индексы рефлекса)

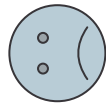
$\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  - ребра элементарной ячейки

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

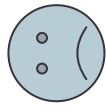




Кристалл позволяет многократно увеличить интенсивность рассеянных лучей.



В дифракционном эксперименте с кристаллом теряется информация о рассеянии в направлениях с нецелочисленными индексами.



Получение кристаллов исследуемого объекта может встречаться с существенными сложностями.



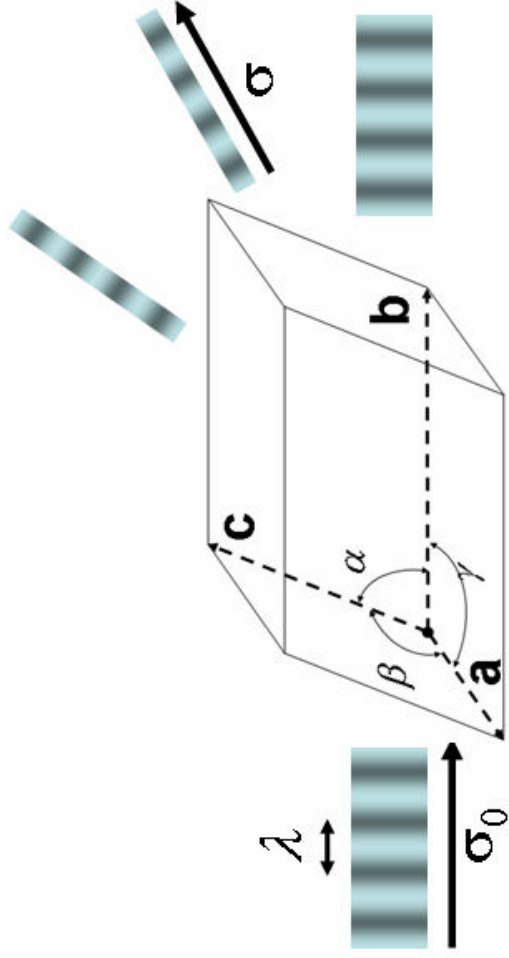
Насколько структура белка в кристалле совпадает со структурой белка в растворе?

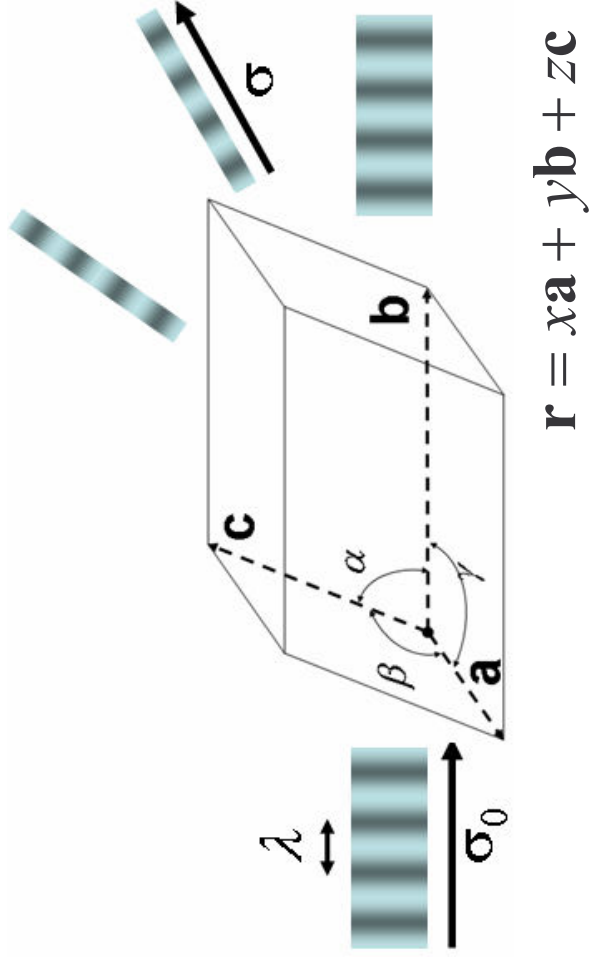


Рентгеновский эксперимент с монокристаллом позволяет измерить интенсивность волн, рассеянных в направлениях, определяемых условиями

$$\left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\lambda}, \mathbf{a} \right) = h, \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\lambda}, \mathbf{b} \right) = k,$$

$$\left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\lambda}, \mathbf{c} \right) = l \quad h, k, l - \text{целые}$$





Рентгеновский эксперимент с монокристаллом позволяет измерить интенсивность волн, рассеянных в направлениях, определяемых условиями

$$\left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}, \mathbf{a} \right) = h, \quad \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}, \mathbf{b} \right) = k,$$

$$\left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}, \mathbf{c} \right) = l \quad h, k, l - \text{целые}$$

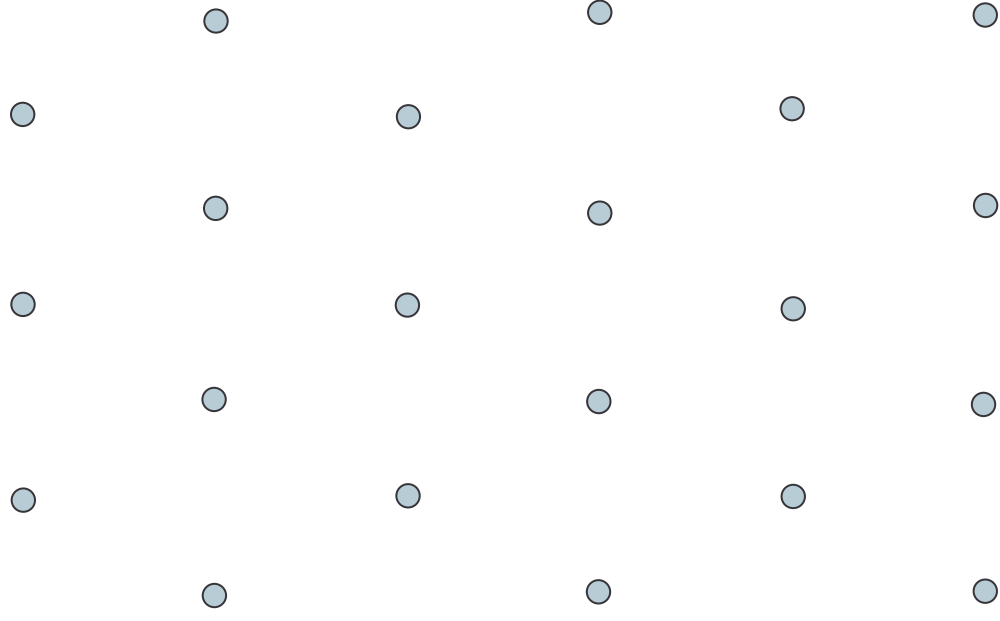
Вклады в амплитуду и фазу рассеянной волны, зависят от распределения электронной плотности в элементарной ячейке и могут быть рассчитаны по формулам

$$F_{hkl} = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2} \quad \text{tg } \varphi_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}$$

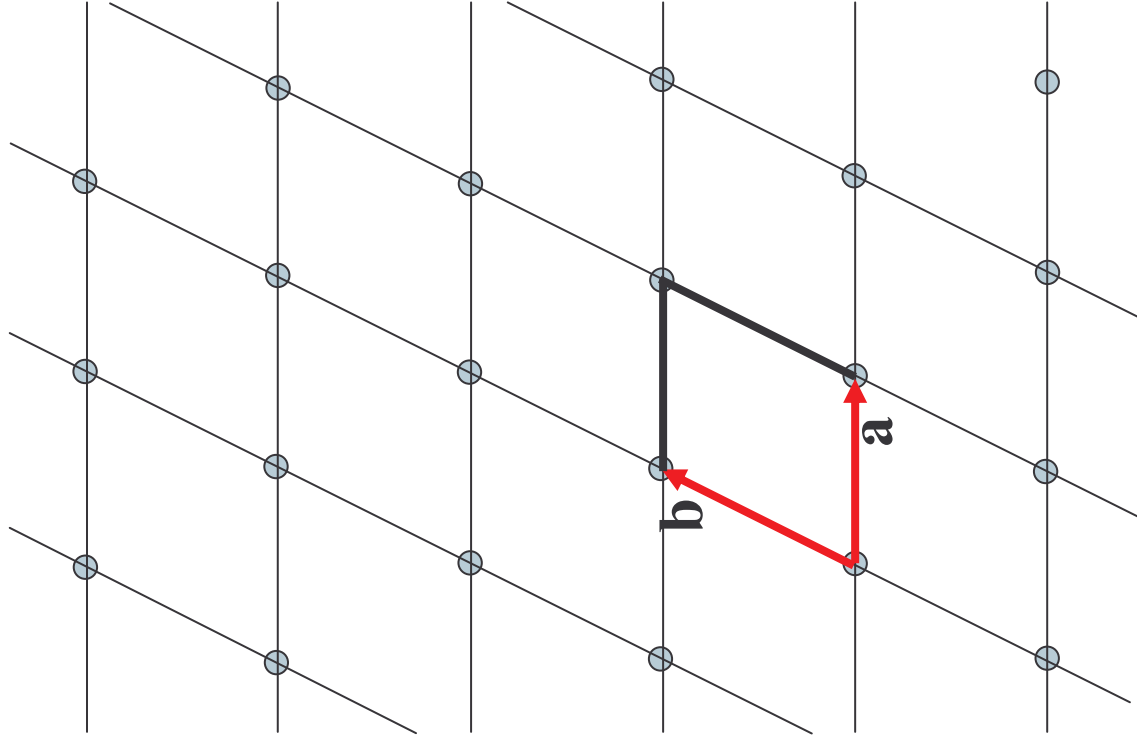
$$A_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cos[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$$B_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \sin[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

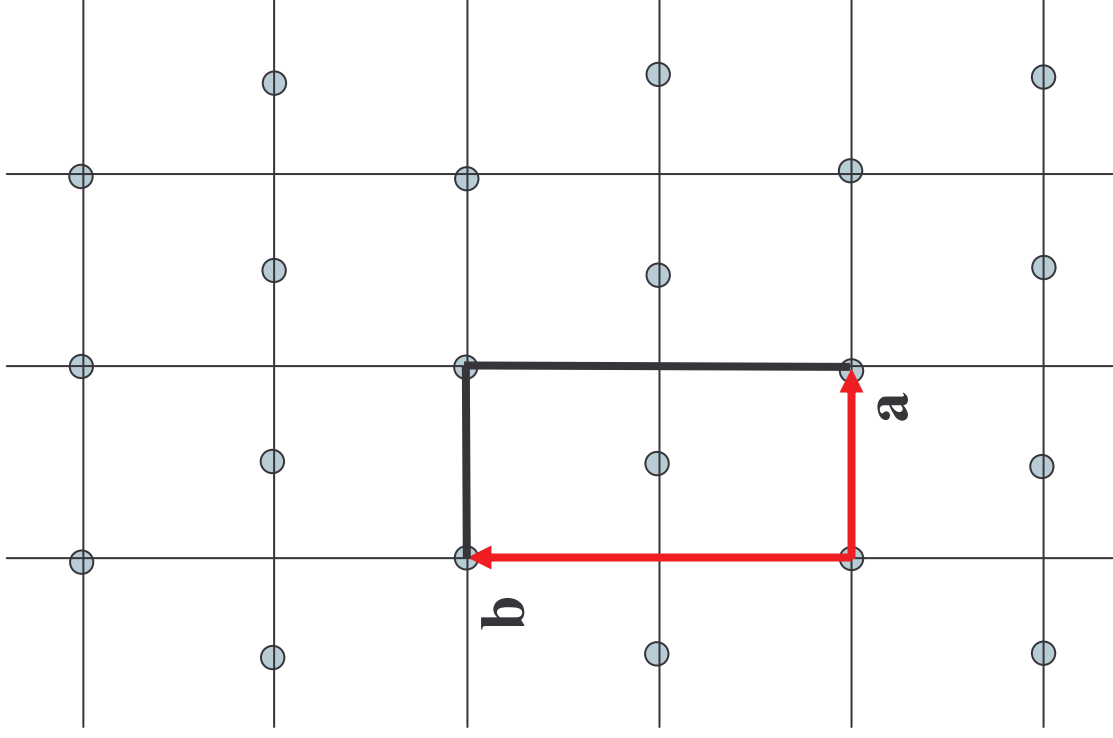
# Центрированные ячейки



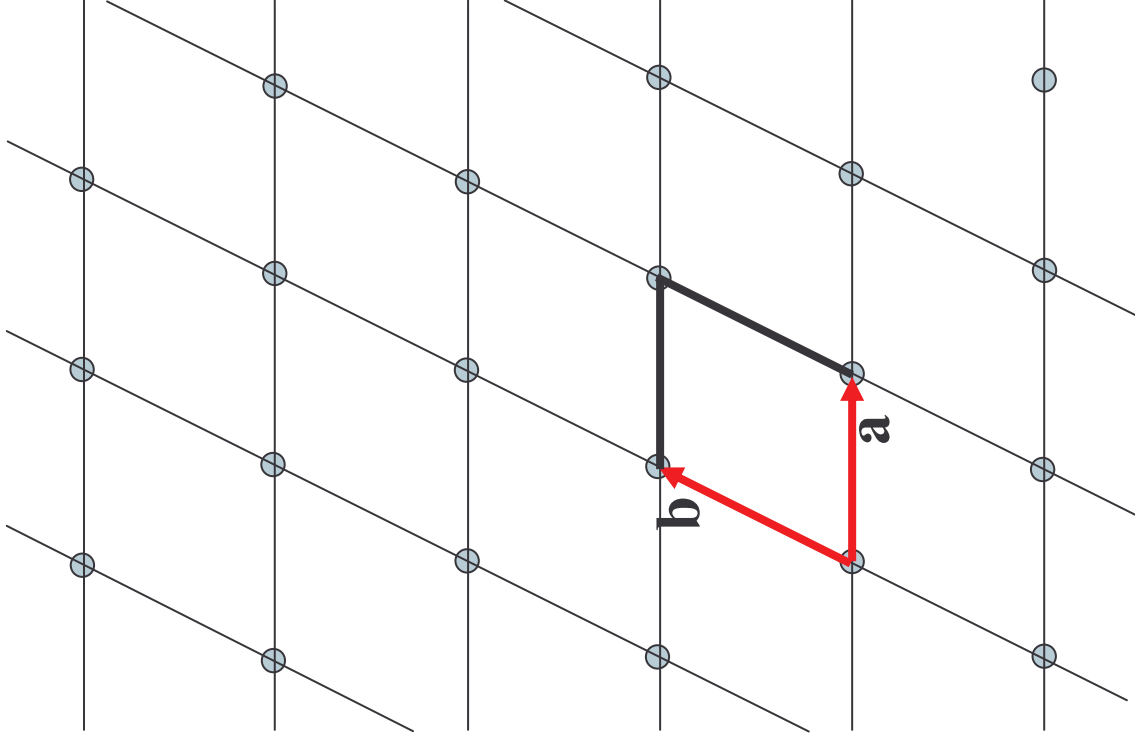
примитивная косоугольная ячейка



ортогональная ячейка;  
дополнительная  
трансляция  $(1/2, 1/2)$



примитивная косоугольная ячейка



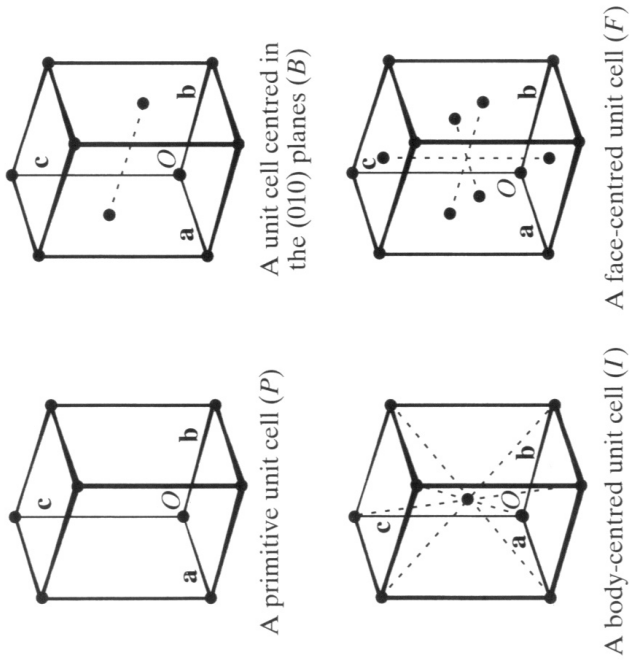


Fig. 2.1.1.4. Non-centred and centred unit cells. Reproduced with permission from Drenth (1999). Copyright (1999) Springer-Verlag.

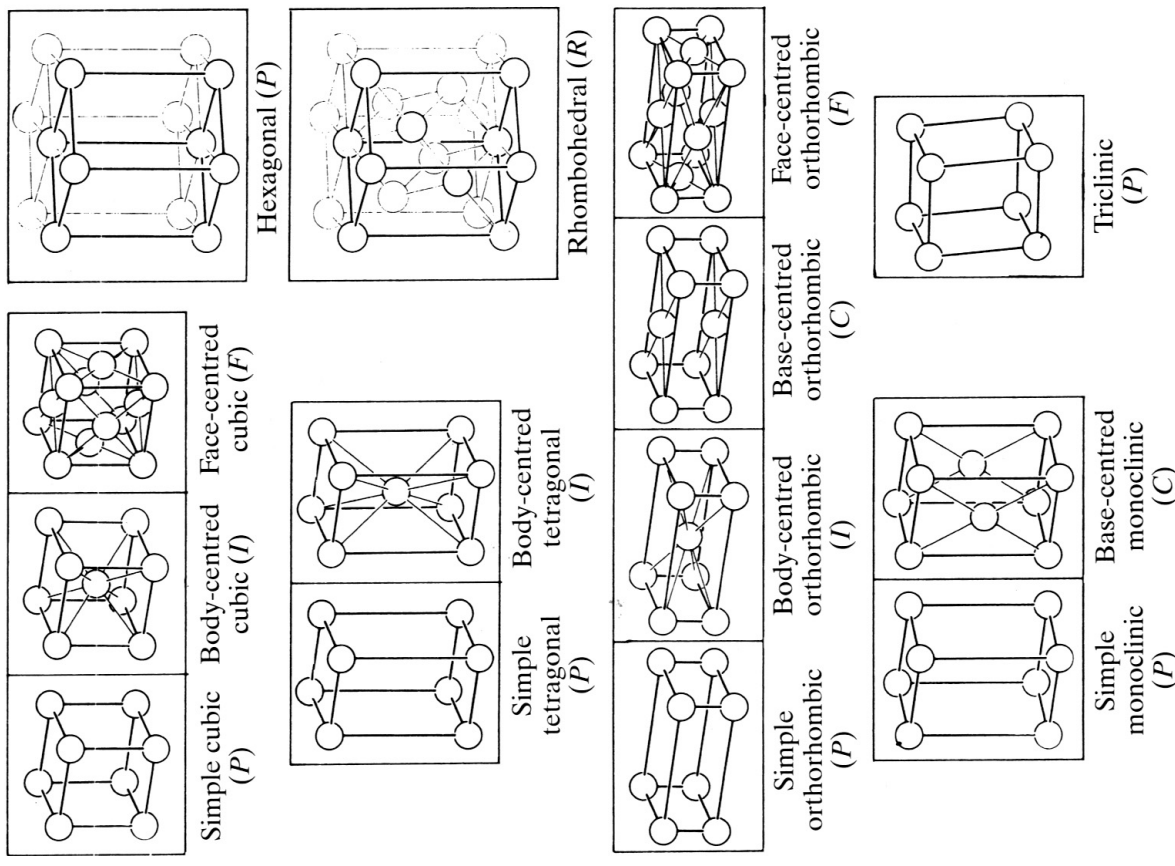


Fig. 2.1.3.3. The 14 Bravais lattices. Reproduced with permission from Burzlaff & Zimmermann (1995). Copyright (1995) International Union of Crystallography.

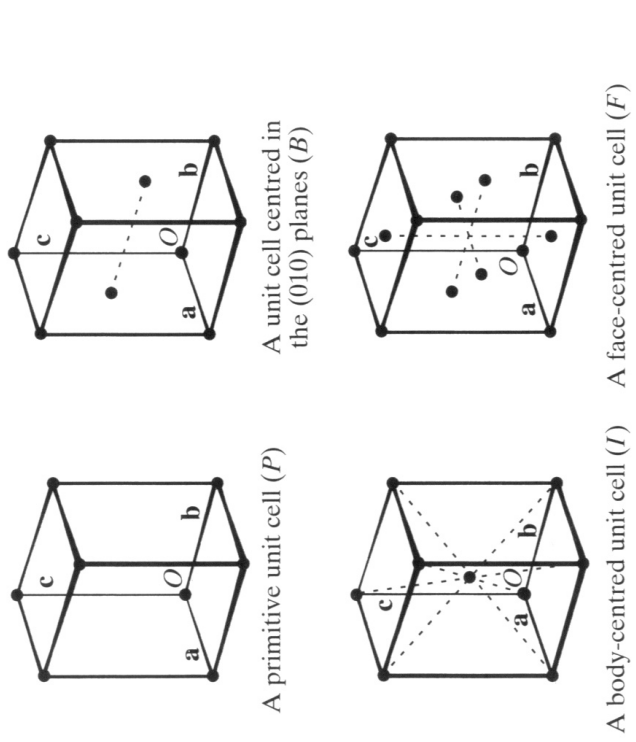


Fig. 2.1.1.4. Non-centred and centred unit cells. Reproduced with permission from Drenth (1999). Copyright (1999) Springer-Verlag.

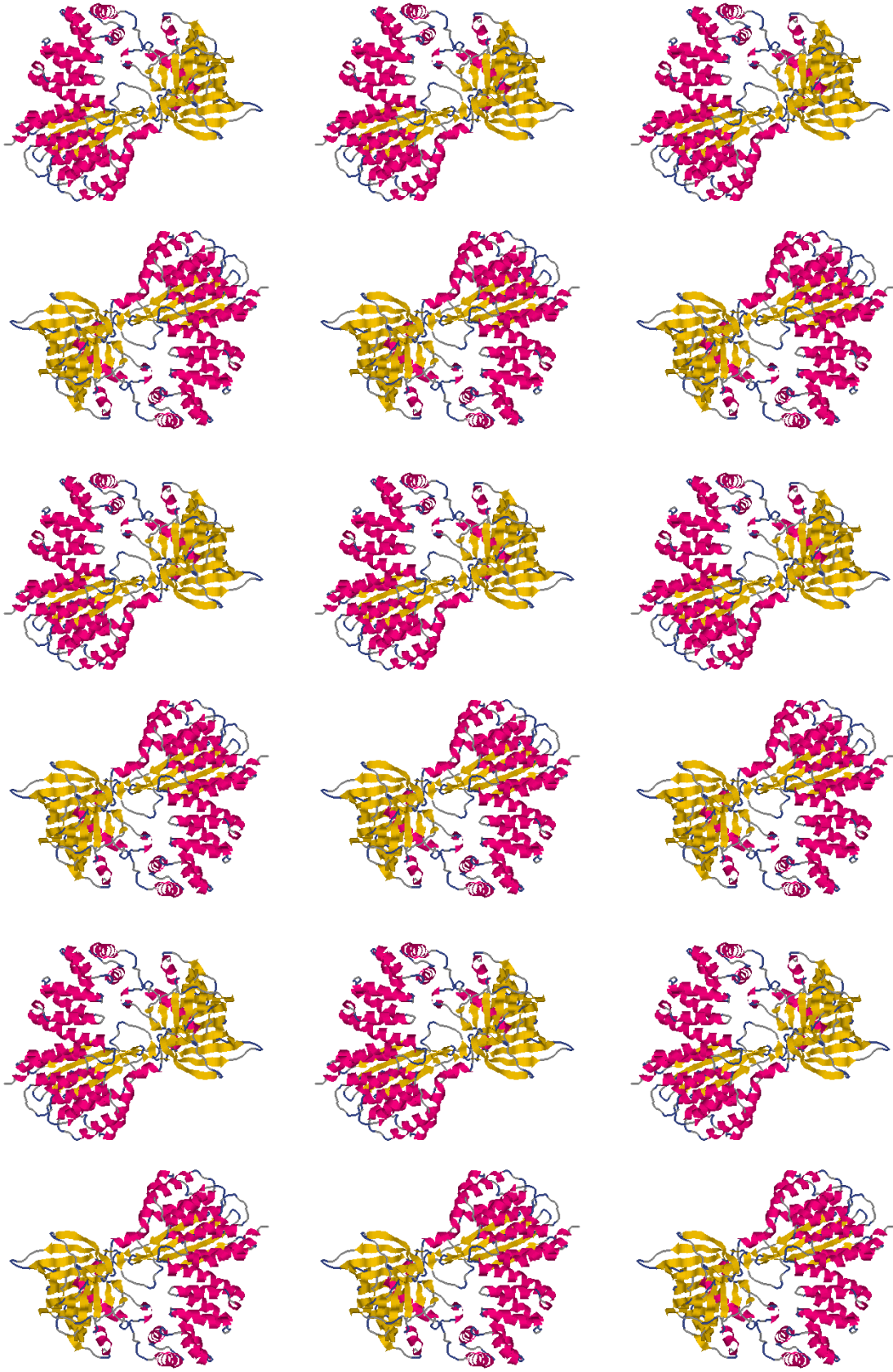
CRYST1 66.224 66.224 40.561 90.00 90.00 120.00 P 63 6

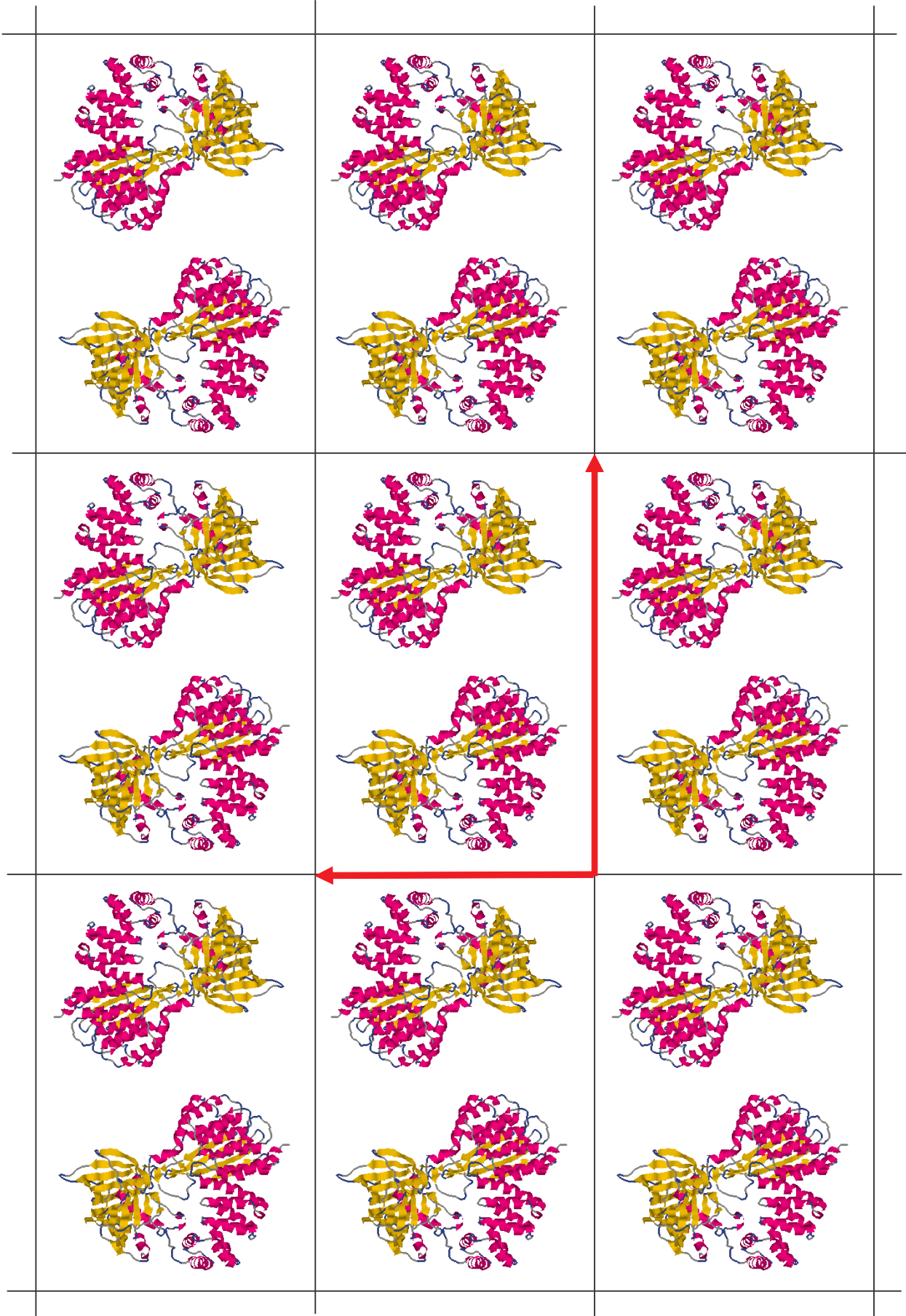


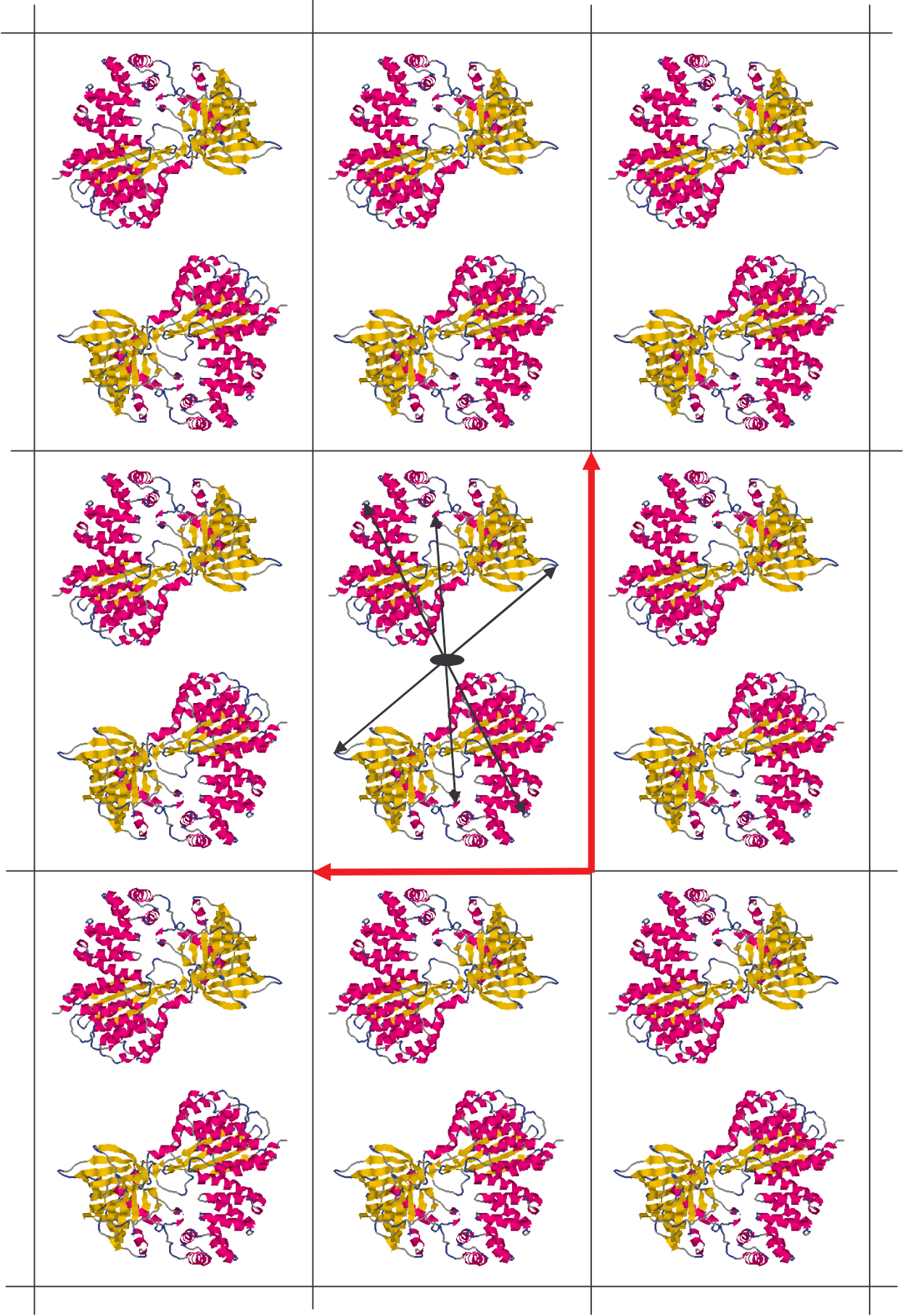
ТИП ЯЧЕЙКИ

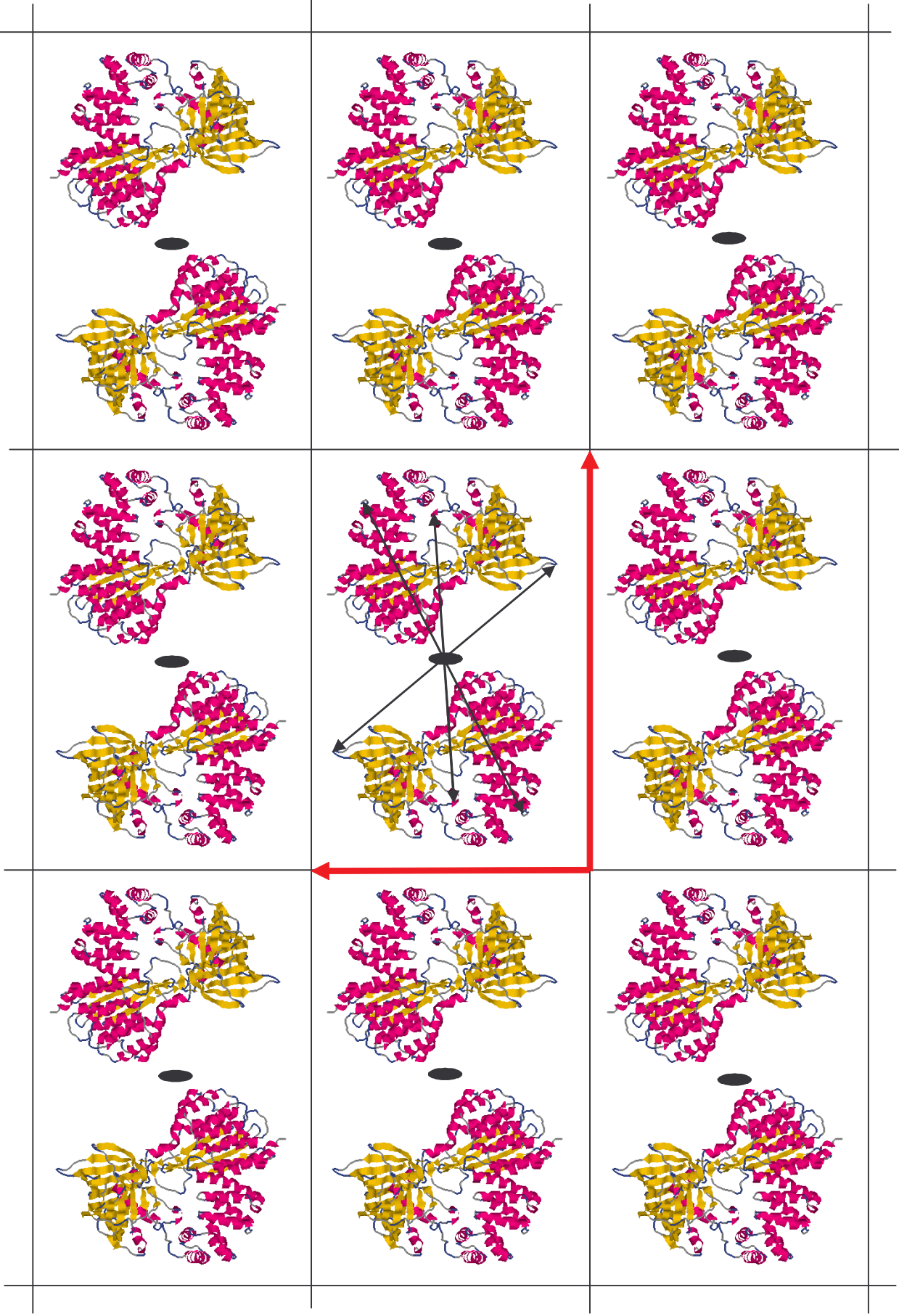


# Симметрия

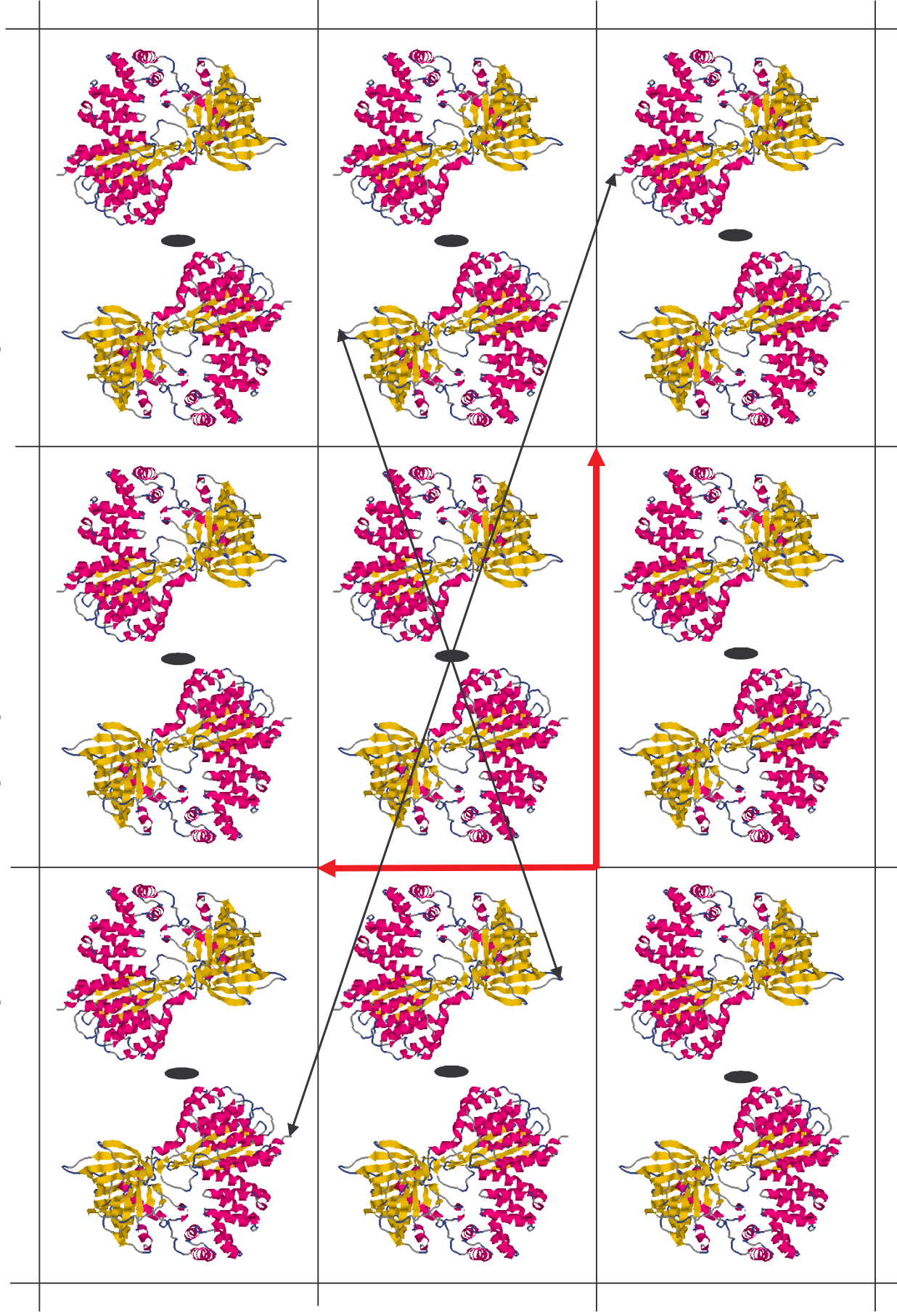






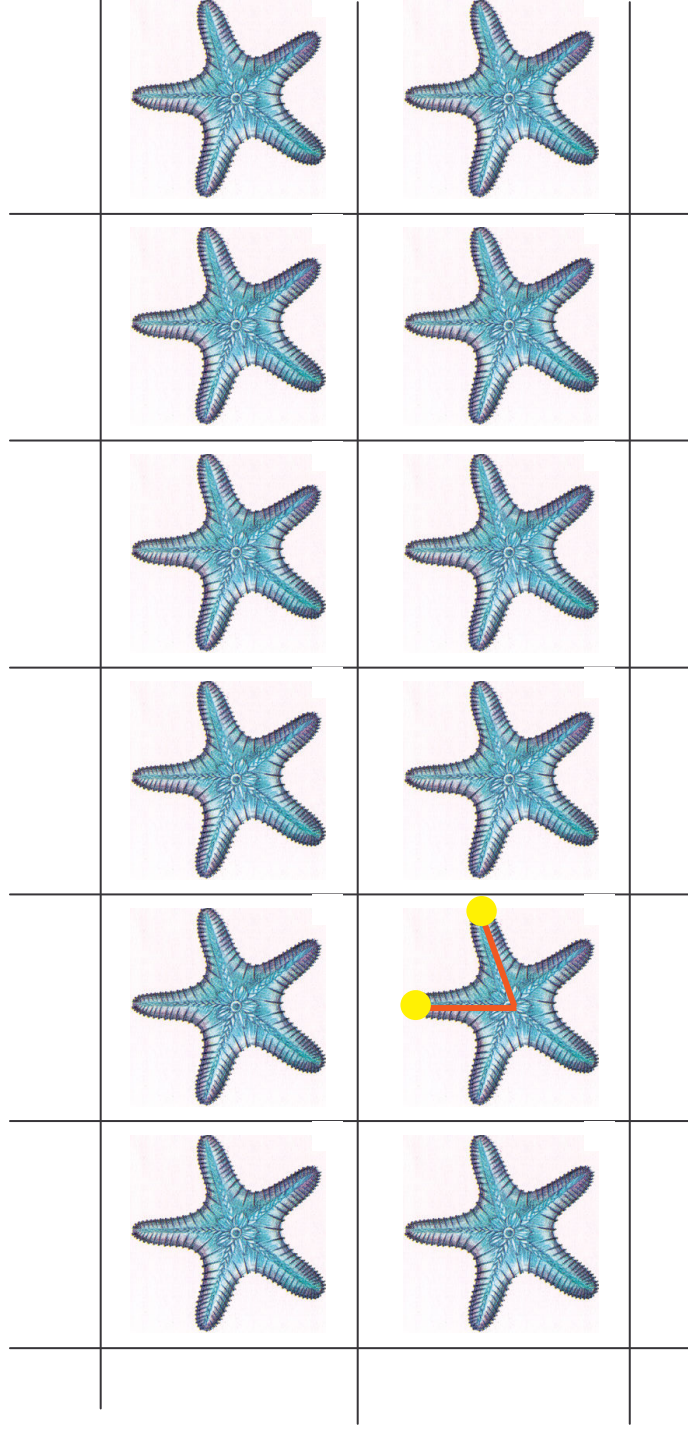


# Кристаллографическая симметрия



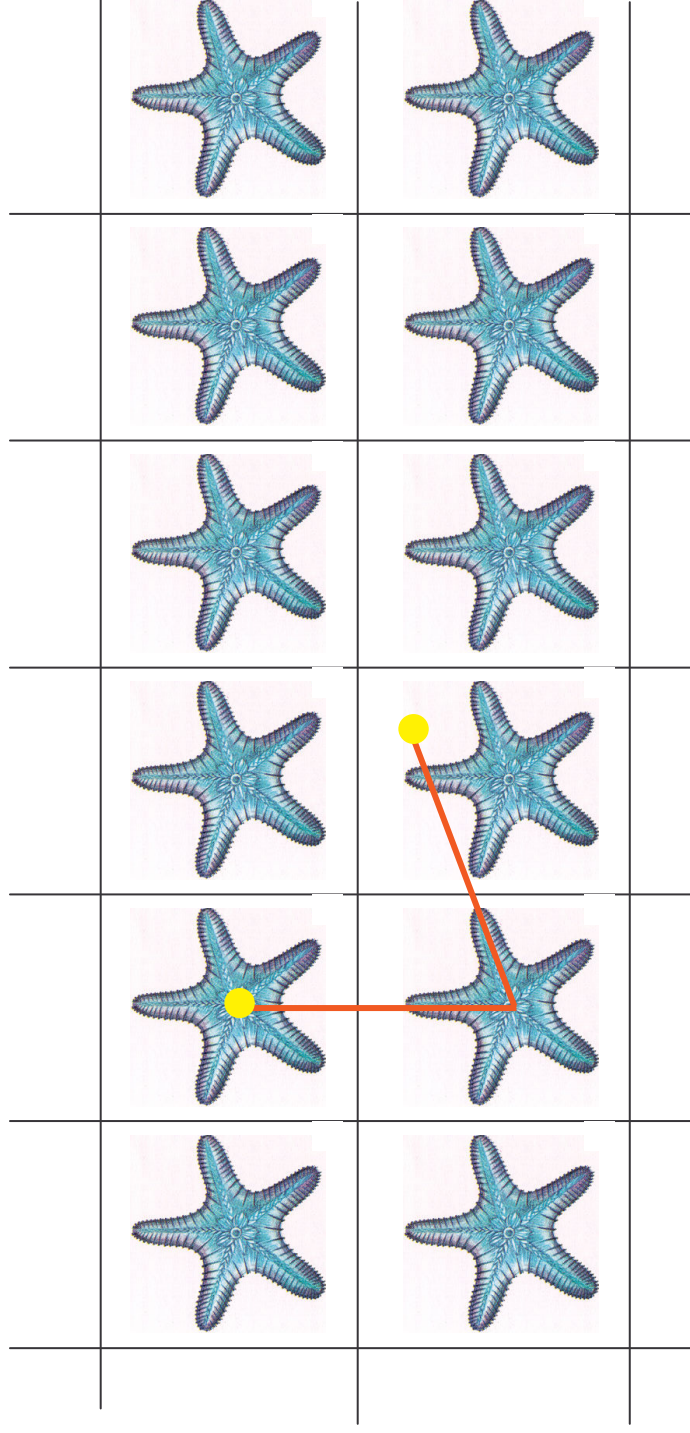
Кристаллографическая симметрия “действует” для всех точек кристалла

# Некристаллографическая симметрия



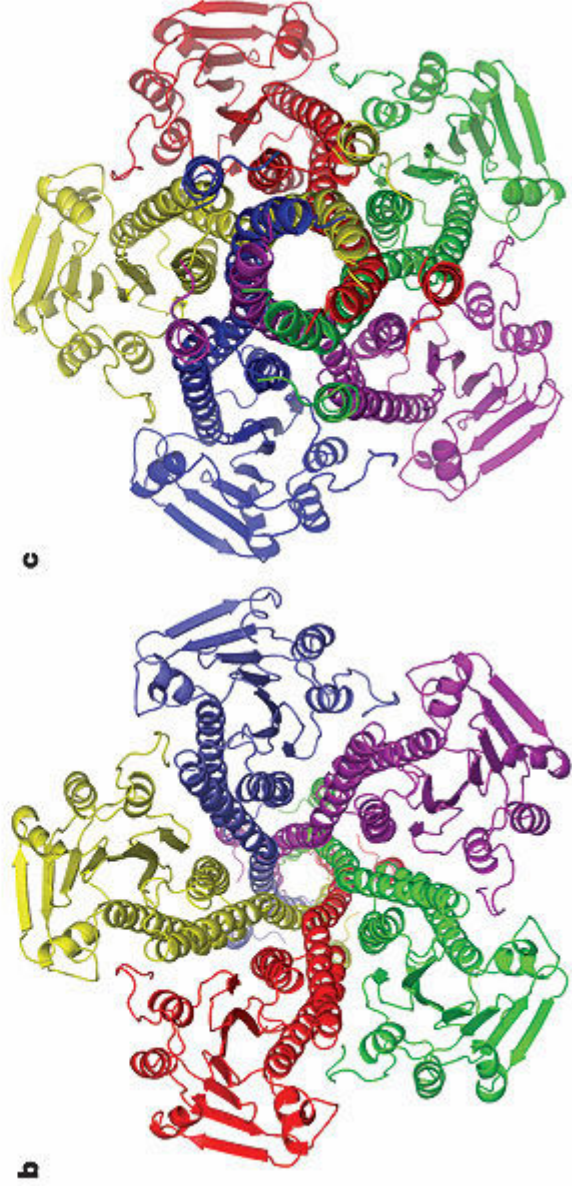
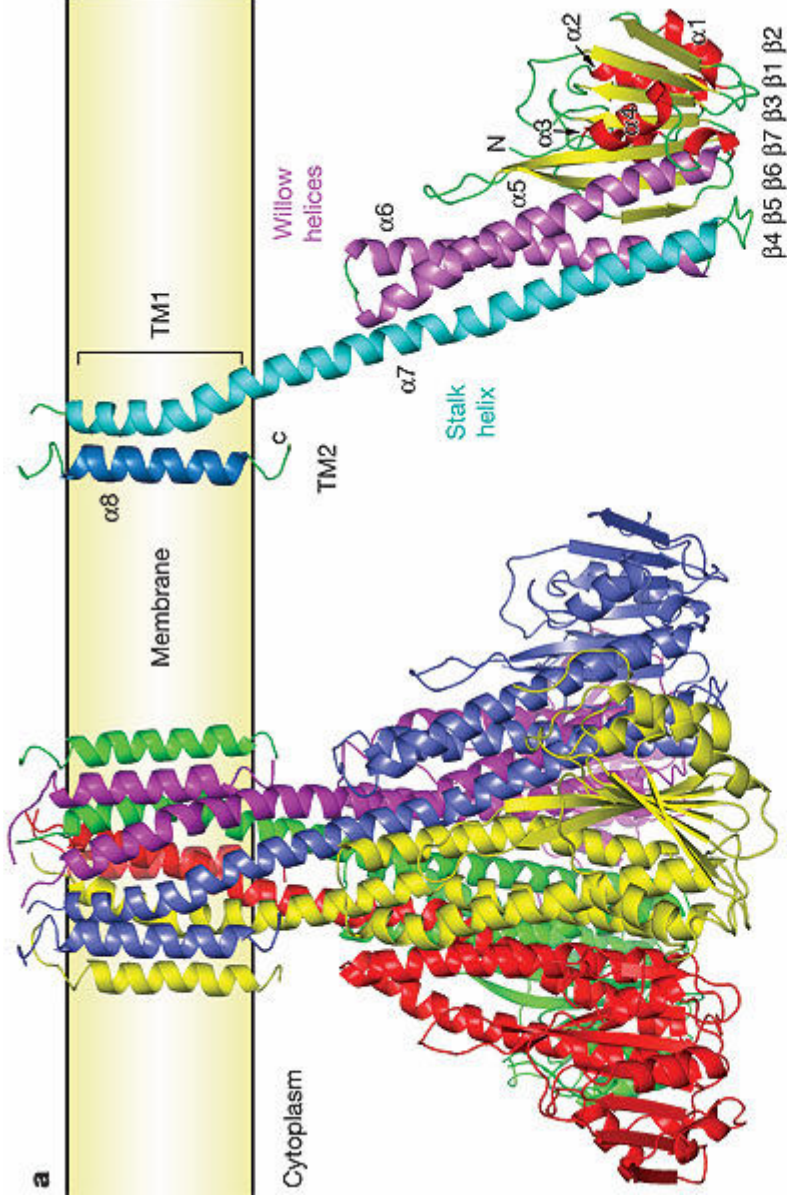
Некристаллографическая (локальная) симметрия имеет место только в ограниченной области пространства и не сохраняется для всего кристалла

# NON-CRYSTALLOGRAPHIC SYMMETRY



Некристаллографическая (локальная) симметрия имеет место только в ограниченной области пространства и не сохраняется для всего кристалла





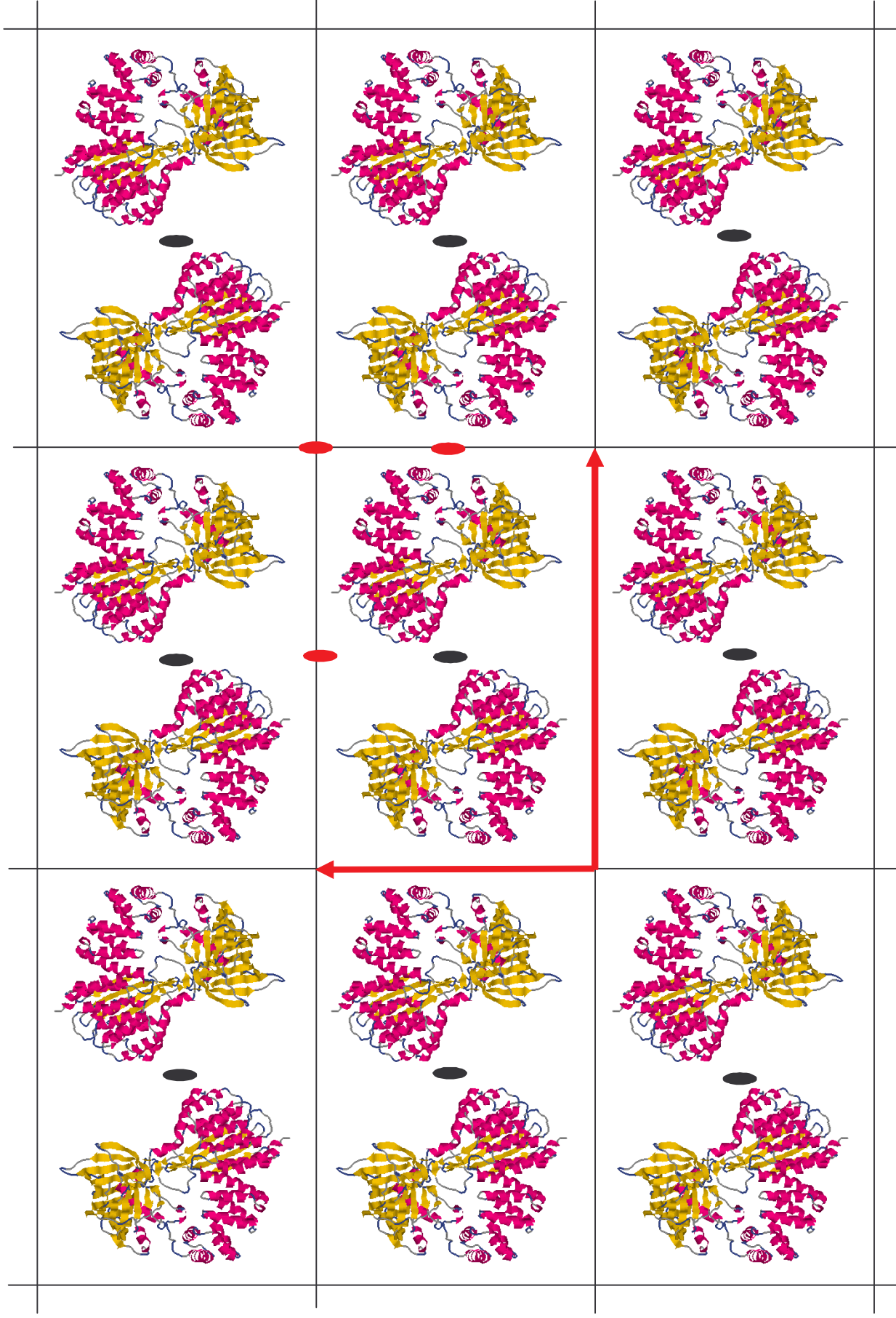
**FIGURE 1.**  
Structure of the  
CorA Mg<sup>2+</sup> channel.

From the following  
article: [Crystal  
structure of the CorA  
Mg<sup>2+</sup> transporter](#)

Vladimir V. Lunin, Elena  
Dobrovetsky, Galina  
Khutoreskaya, Rongguang  
Zhang, Andrzej Joachimiak,  
Declan A. Doyle, Alexey  
Bochkarev, Michael E.  
Maguire, Aled M. Edwards and  
Christopher M. Koth

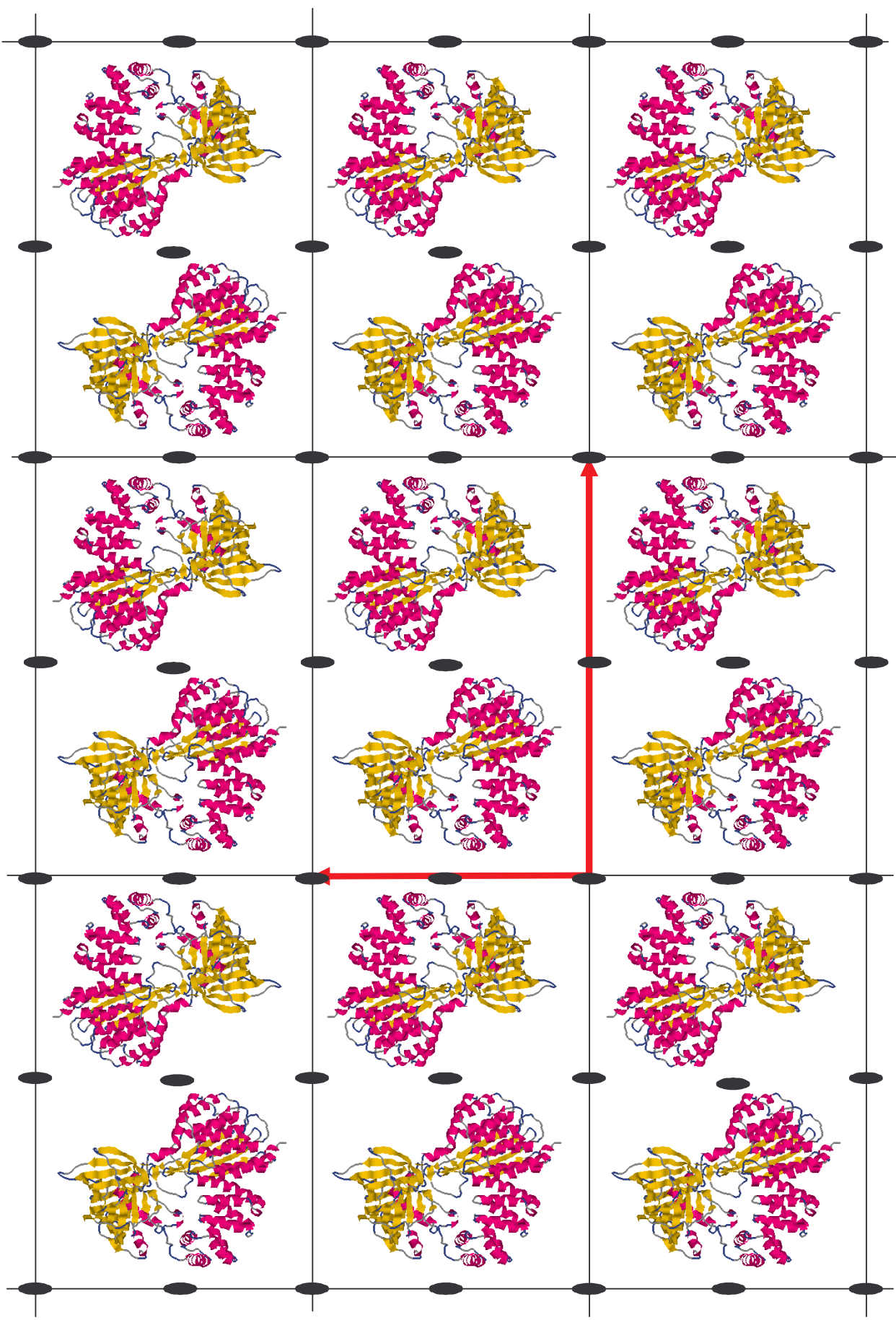
*Nature* 440, 833-837  
(6 April 2006)

# Кристаллографическая симметрия



ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ОСИ СИММЕТРИИ

# Кристаллографическая симметрия



# Симметрия

Элементы симметрии:

- поворотная ось; 2, 3, 4, 6
- винтовая ось; 2<sub>1</sub>, 3<sub>1</sub>, 3<sub>2</sub>, 4<sub>1</sub>, 4<sub>2</sub>, 4<sub>3</sub>, 6<sub>1</sub>, 6<sub>2</sub>, 6<sub>3</sub>, 6<sub>4</sub>, 6<sub>5</sub>
- центр инверсии;
- зеркальная плоскость;
- плоскость скольжения.

Симметрия задается:

- матрицей вращения  $\mathbf{R}$ ;
- вектором трансляции  $\mathbf{t}$ .

$$\mathbf{r}' = \mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{t}$$

$$x' = r_{11}x + r_{12}y + r_{13}z + t_x$$

$$y' = r_{21}x + r_{22}y + r_{23}z + t_y$$

$$z' = r_{31}x + r_{32}y + r_{33}z + t_z$$

$\mathbf{r}'$  и  $\mathbf{r}$  - точки связанные симметрией

Распределение электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  обладает кристаллографической симметрией  $(\mathbf{R}, \mathbf{t})$  если

$$\rho(\mathbf{R}\mathbf{r} + \mathbf{t}) = \rho(\mathbf{r}) \quad \text{для всех } \mathbf{r}$$

Все симметрии конкретной кристаллической структуры образуют группу.

Существует конечное число (230) групп симметрии кристаллов.

Каждая группа имеет свое обозначение.

CRYST1 66.224 66.224 40.561 90.00 90.00 120.00 P 63 6

СИМВОЛ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ГРУППЫ

ЧИСЛО МОЛЕКУЛ В ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКЕ

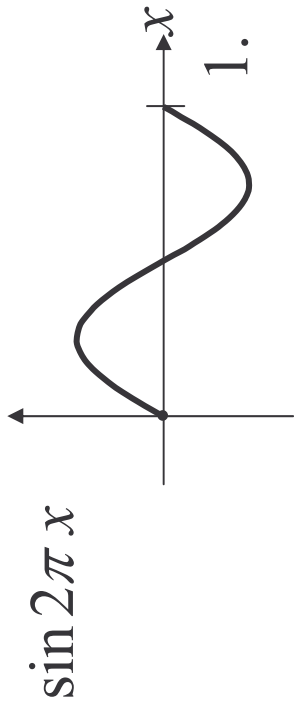
Что вносит кристаллографическая симметрия в рассеяние рентгеновских лучей?

$$P2 \quad \rho(-x, y, -z) = \rho(x, y, z)$$

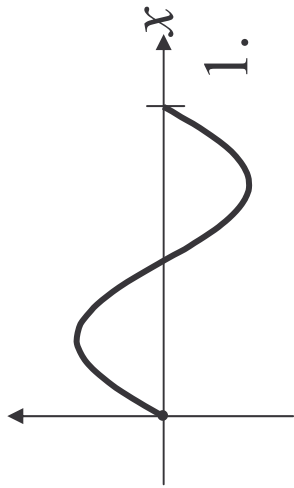
$$F(-h, k, -l) = F(h, k, l)$$

# Ряды Фурье

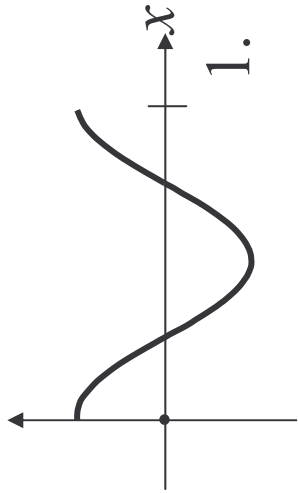


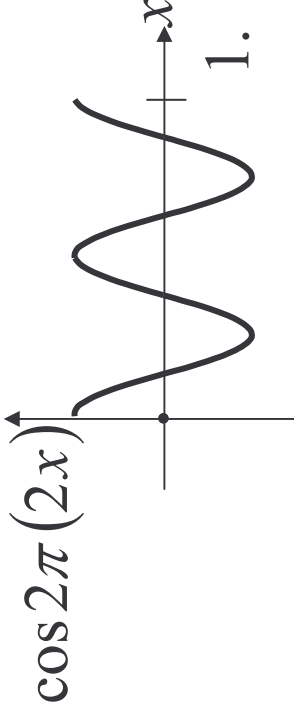
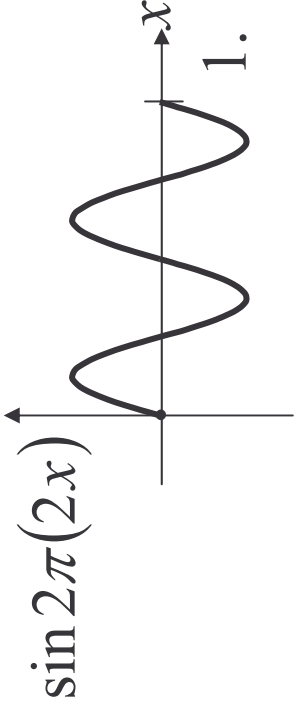
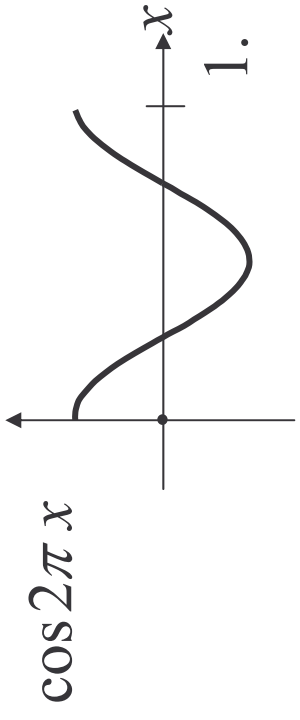
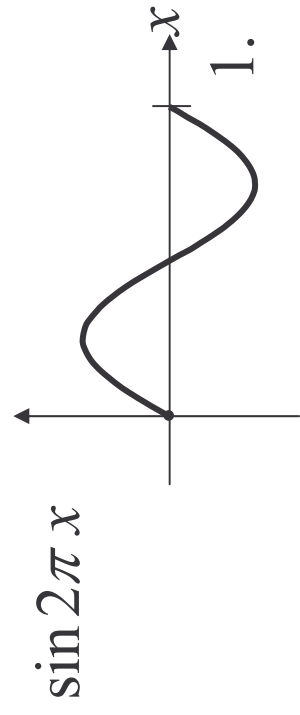


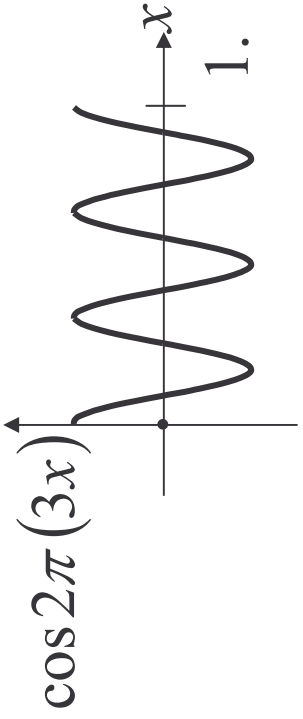
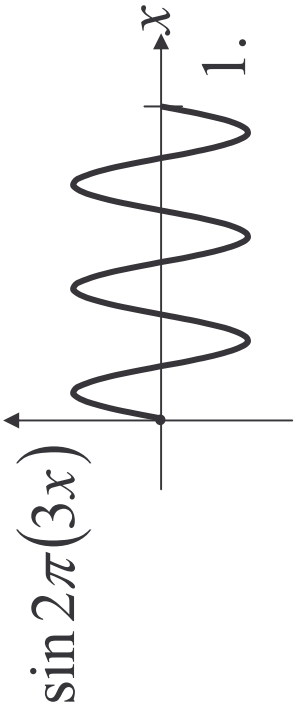
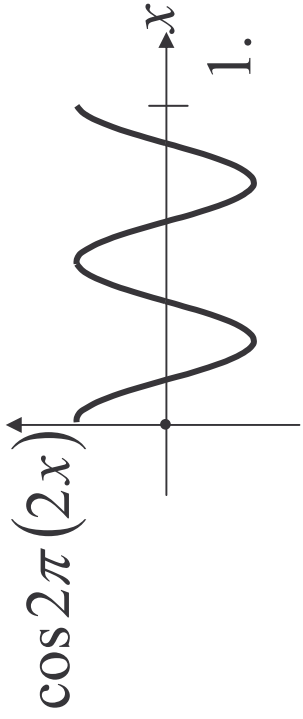
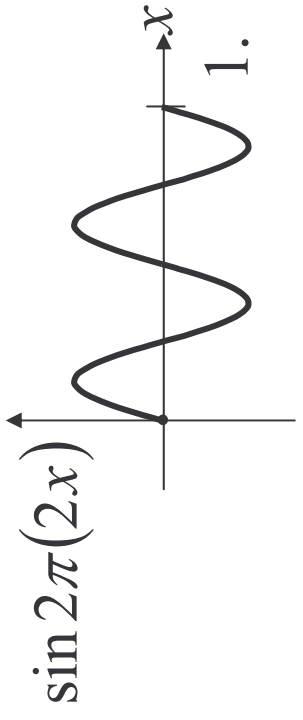
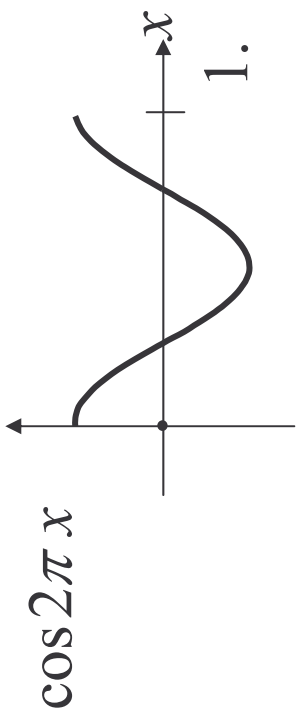
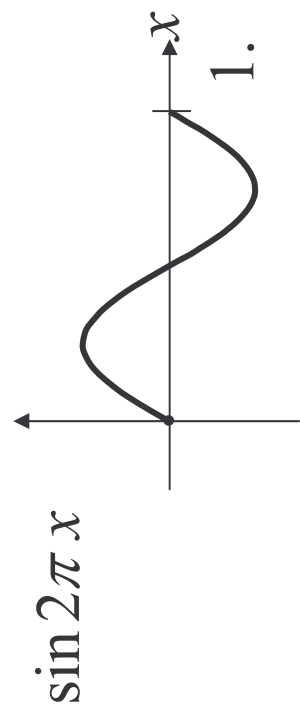
$\sin 2\pi x$



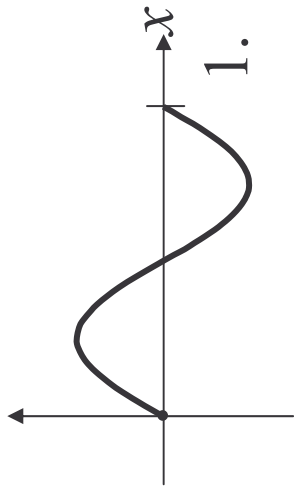
$\cos 2\pi x$



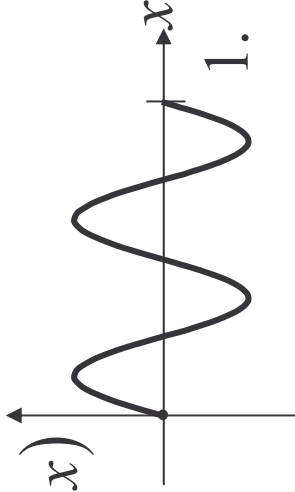




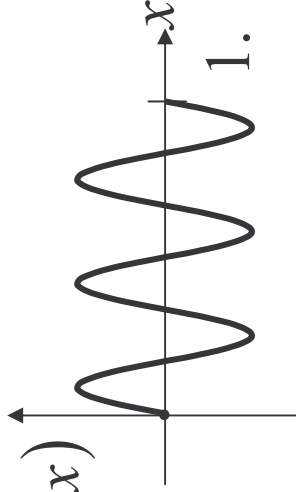
$\sin 2\pi x$



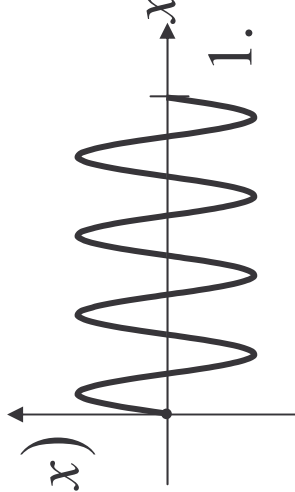
$\sin 2\pi(2x)$



$\sin 2\pi(3x)$

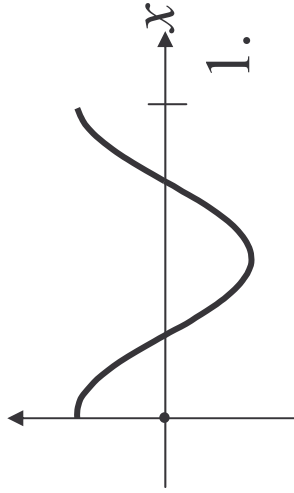


$\sin 2\pi(4x)$

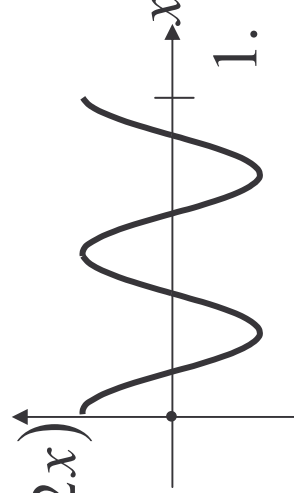


$\sin 2\pi(hx)$

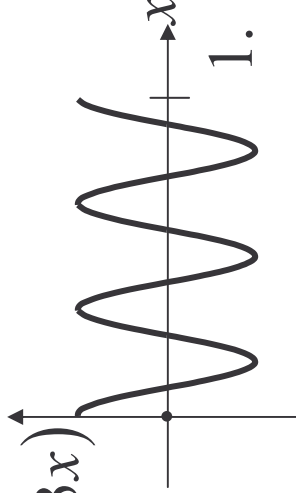
$\cos 2\pi x$



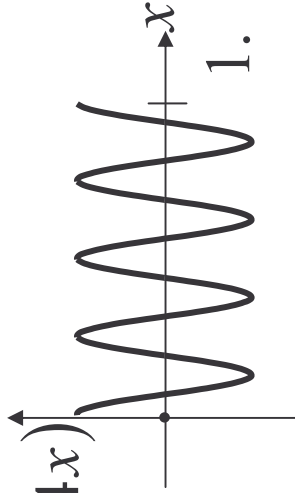
$\cos 2\pi(2x)$



$\cos 2\pi(3x)$



$\cos 2\pi(4x)$



$\cos 2\pi(hx)$

# "Классический" ("Тригонометрический") ряд Фурье

Любая функция может быть представлена на отрезке  $[0, 1]$   
в виде суммы "синусов и косинусов".

# "Классический" ("Тригонометрический") ряд Фурье

Любая функция может быть представлена на отрезке  $[0, 1]$  в виде суммы "синусов и косинусов".

$$\rho(x) = a_0 + a_1 \cos 2\pi x + b_1 \sin 2\pi x$$

# "Классический" ("Тригонометрический") ряд Фурье

Любая функция может быть представлена на отрезке  $[0, 1]$  в виде суммы "синусов и косинусов".

$$\begin{aligned} \rho(x) = & a_0 \\ & + a_1 \cos 2\pi x + b_1 \sin 2\pi x \\ & + a_2 \cos 2\pi(2x) + b_2 \sin 2\pi(2x) \end{aligned}$$



# "Классический" ("Тригонометрический") ряд Фурье

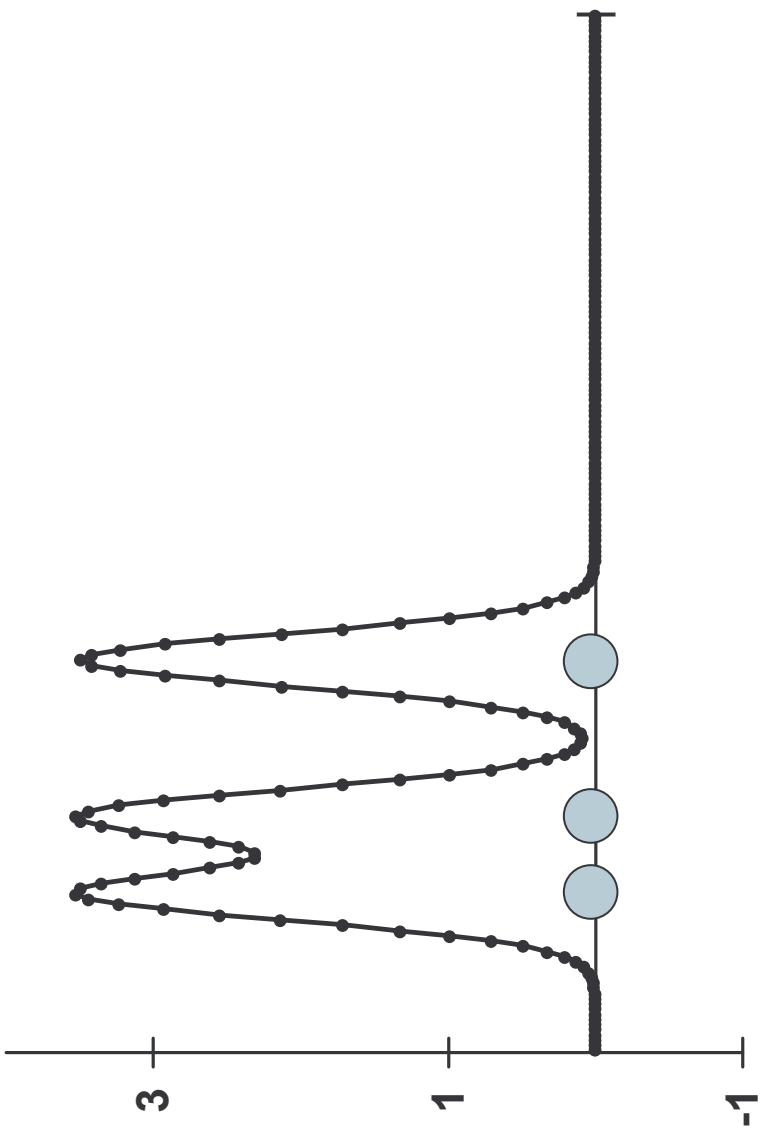
Любая функция может быть представлена на отрезке  $[0, 1]$  в виде суммы "синусов и косинусов".

$$\begin{aligned} \rho(x) = & a_0 \\ & + a_1 \cos 2\pi x + b_1 \sin 2\pi x \\ & + a_2 \cos 2\pi(2x) + b_2 \sin 2\pi(2x) \\ & + a_3 \cos 2\pi(3x) + b_3 \sin 2\pi(3x) \\ & + \dots \end{aligned}$$

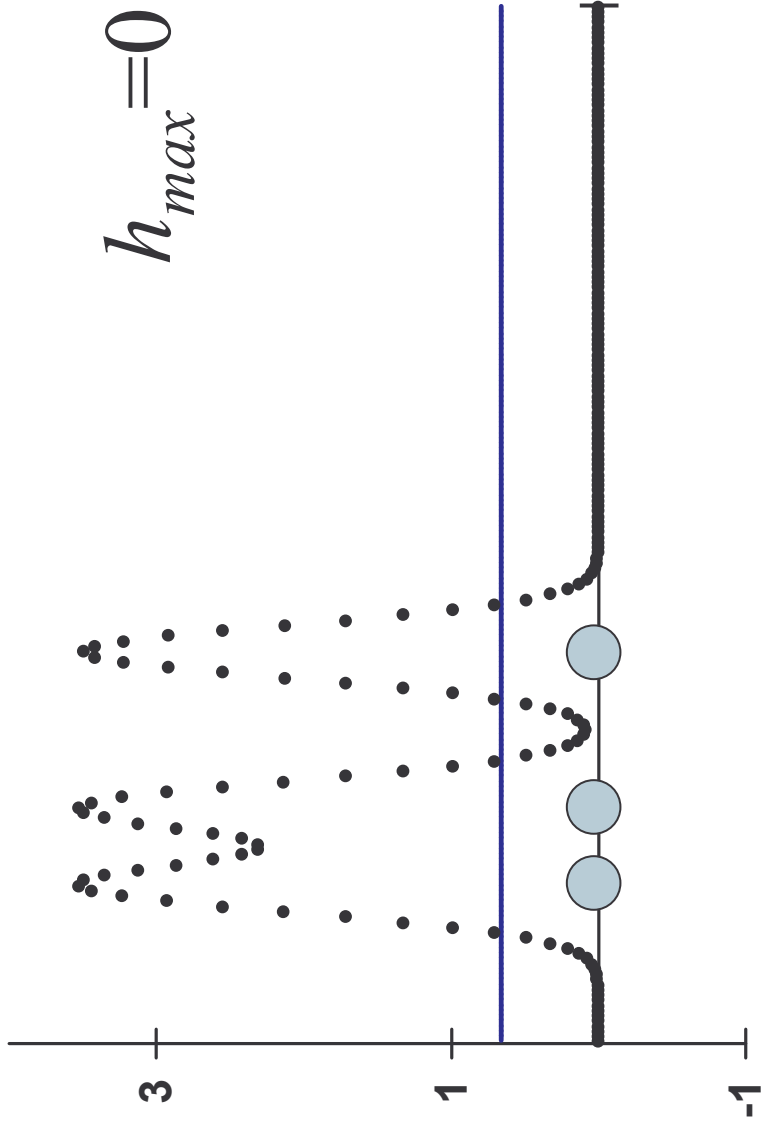
# "Классический" ("Тригонометрический") ряд Фурье

Любая функция может быть представлена на отрезке  $[0, 1]$  в виде суммы "синусов и косинусов".

$$\begin{aligned} \rho(x) &= a_0 \\ &+ a_1 \cos 2\pi x + b_1 \sin 2\pi x \\ &+ a_2 \cos 2\pi(2x) + b_2 \sin 2\pi(2x) \\ &+ a_3 \cos 2\pi(3x) + b_3 \sin 2\pi(3x) \\ &+ \dots \\ \rho(x) &\approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{\max}} \{ a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx) \} \end{aligned}$$

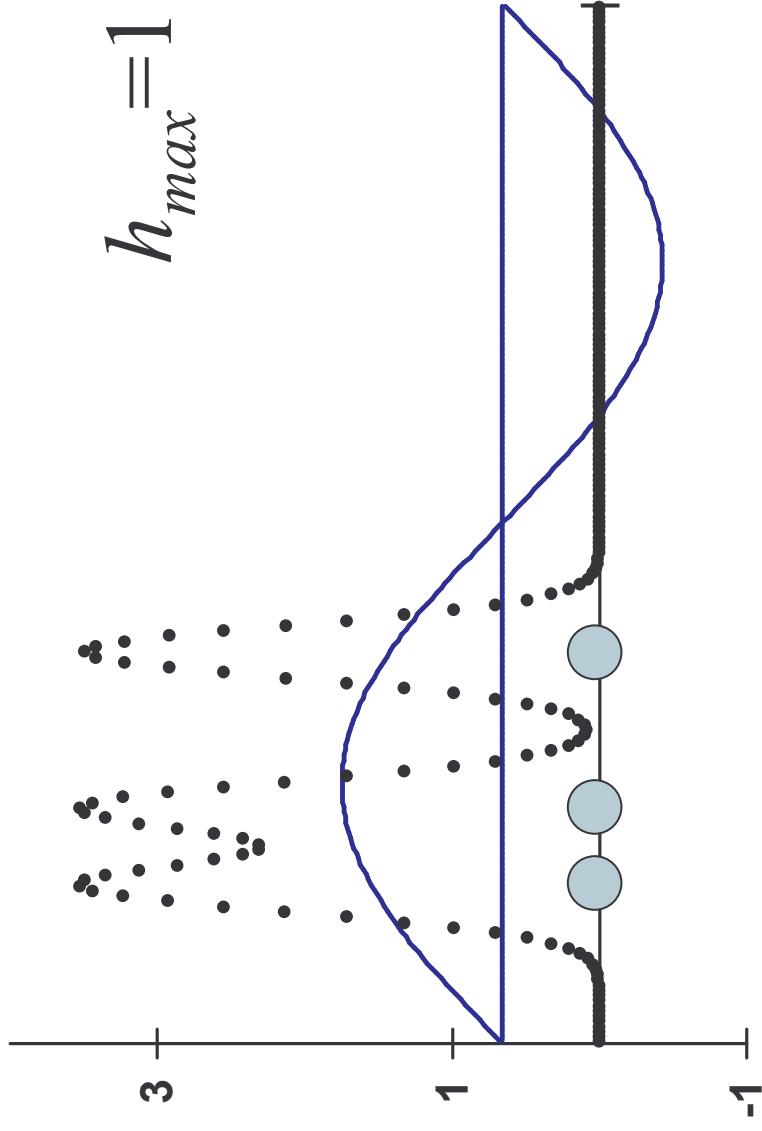
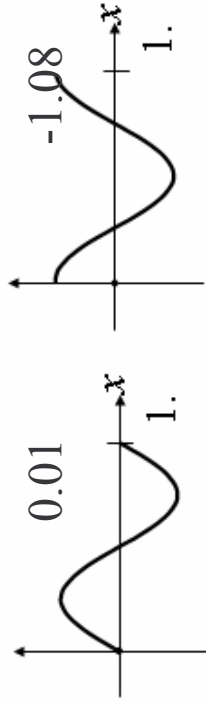


0.66 +

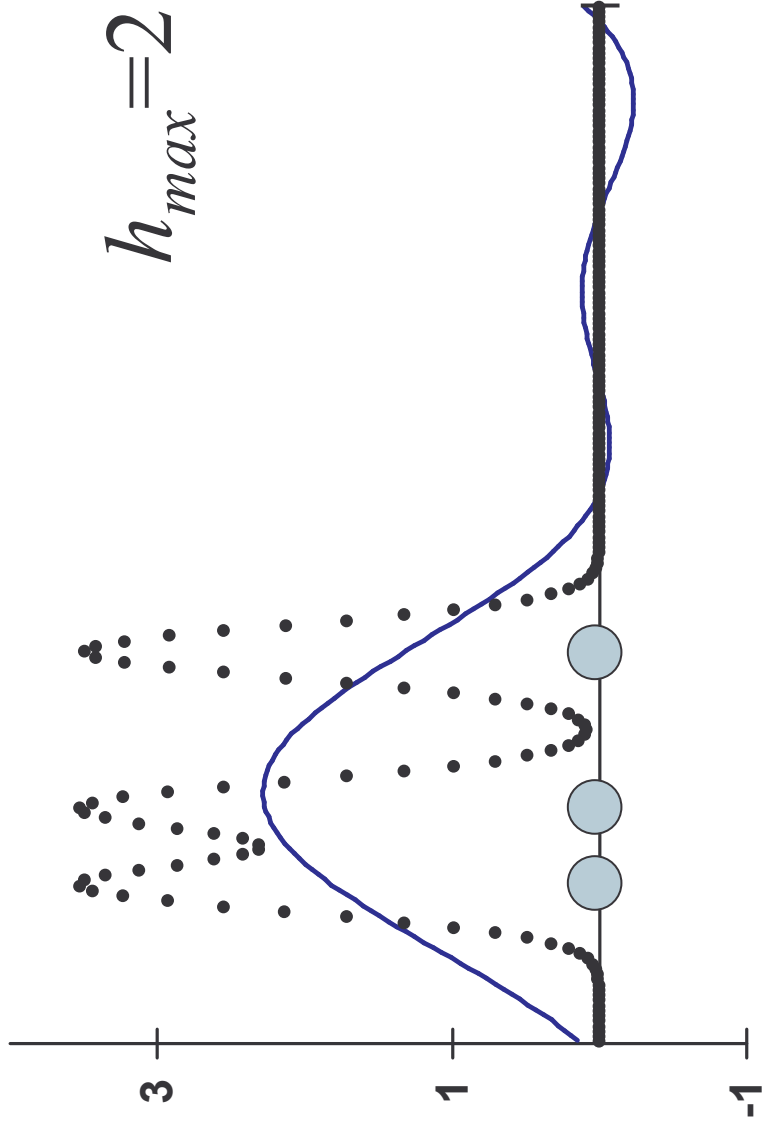


$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{\max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

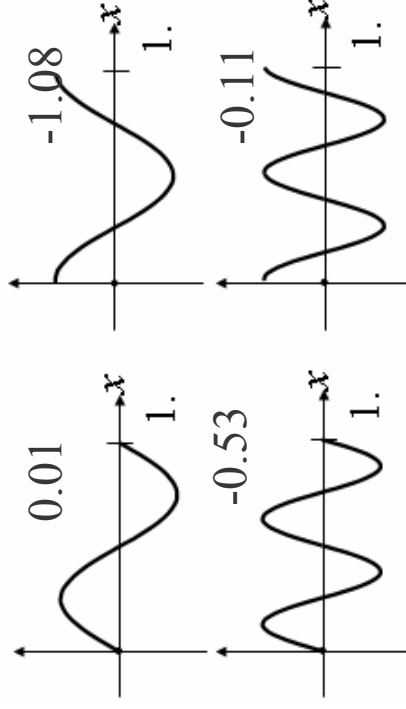
0.66 +



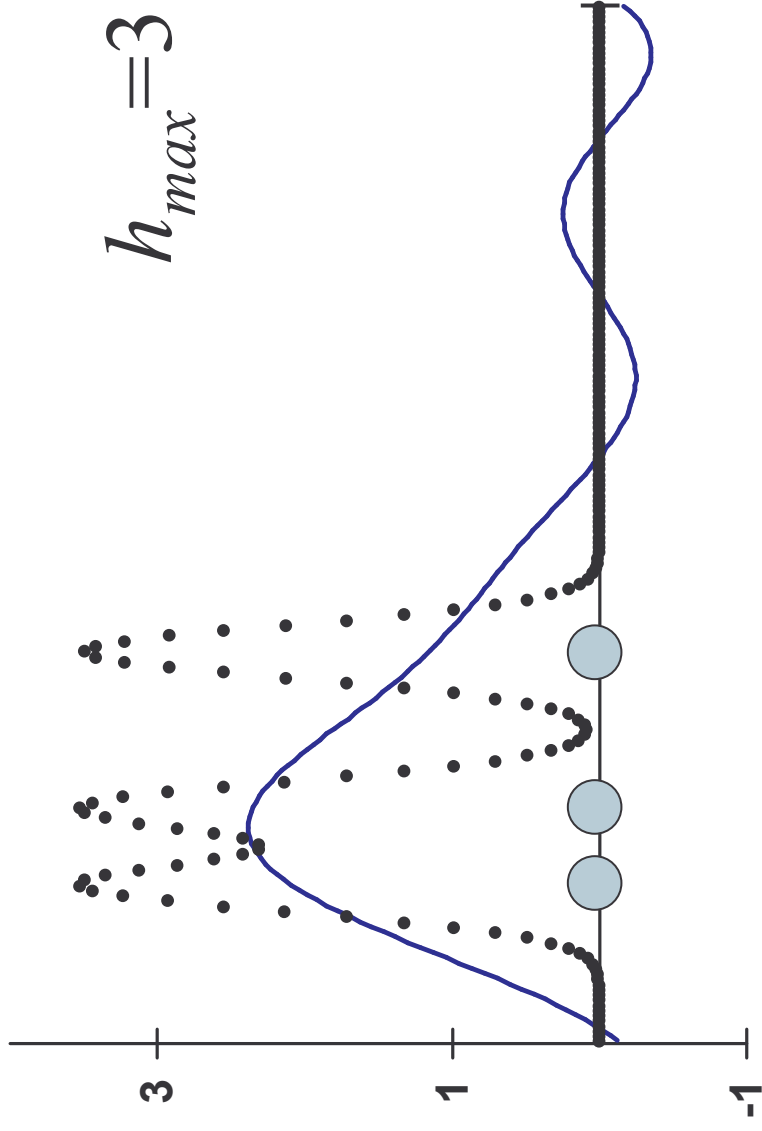
$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



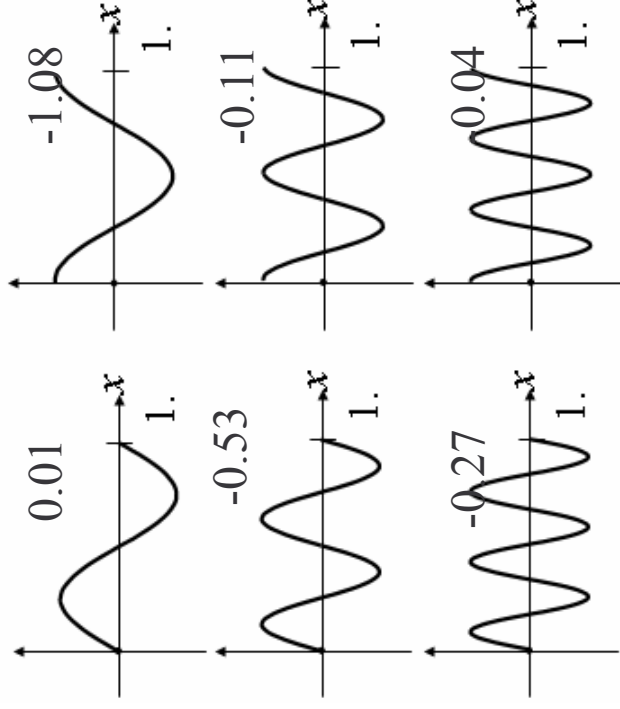
0.66 +



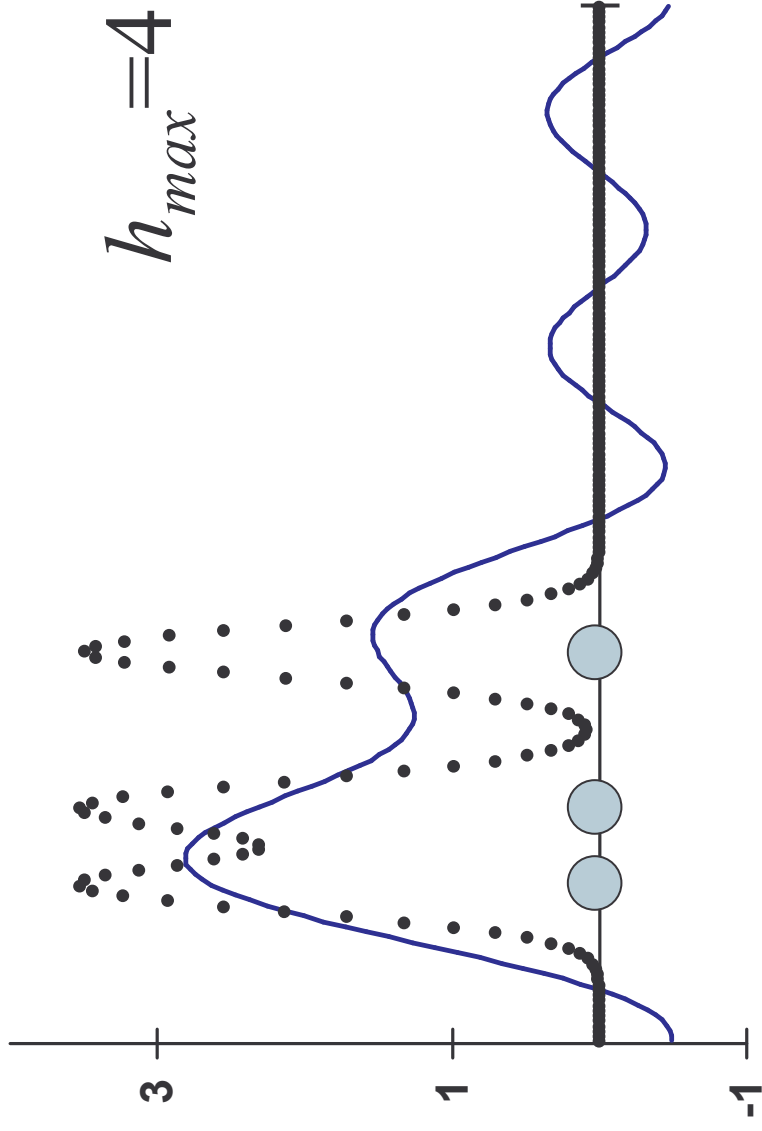
$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



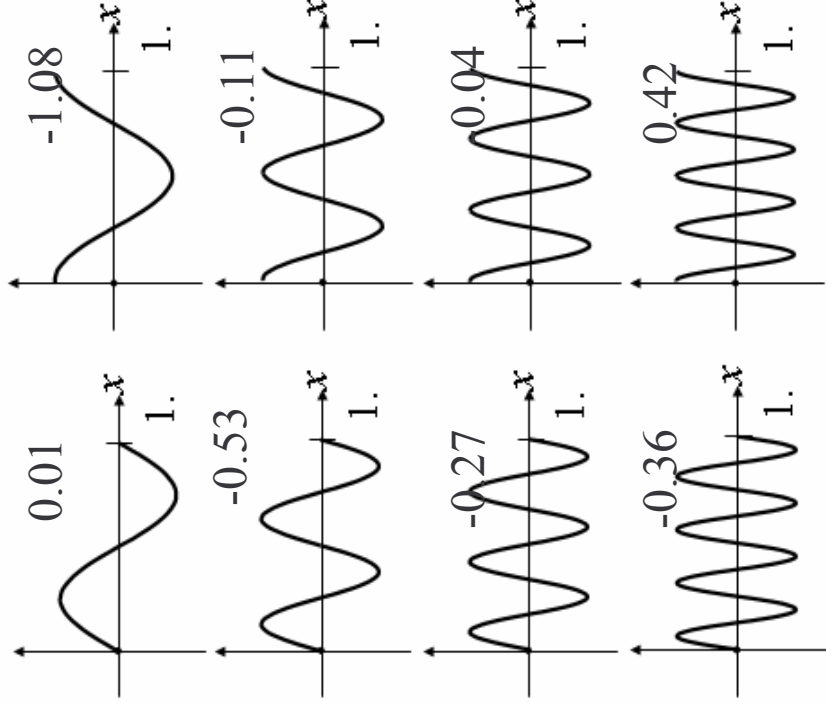
0.66 +



$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

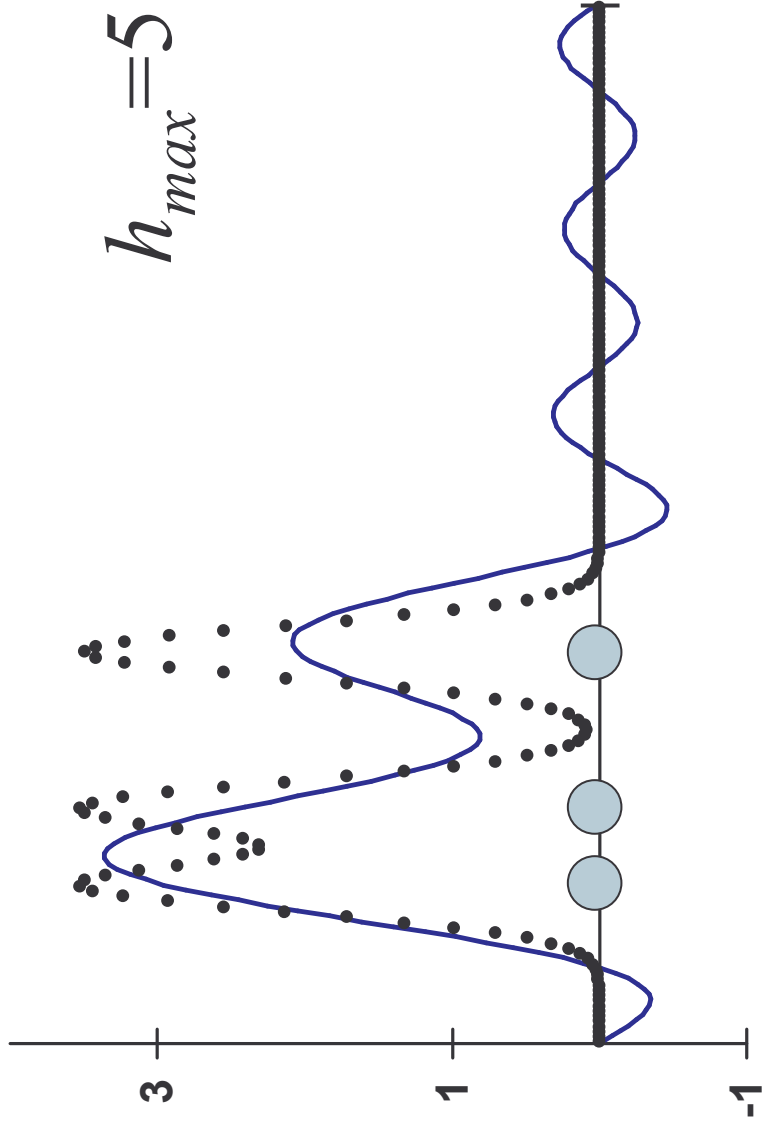


0.66 +

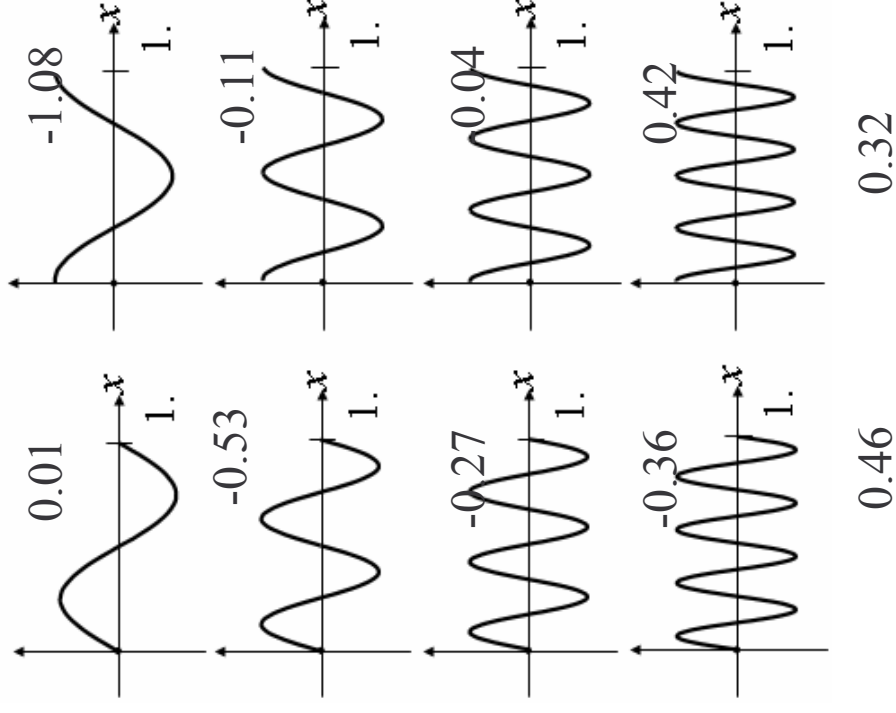


$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



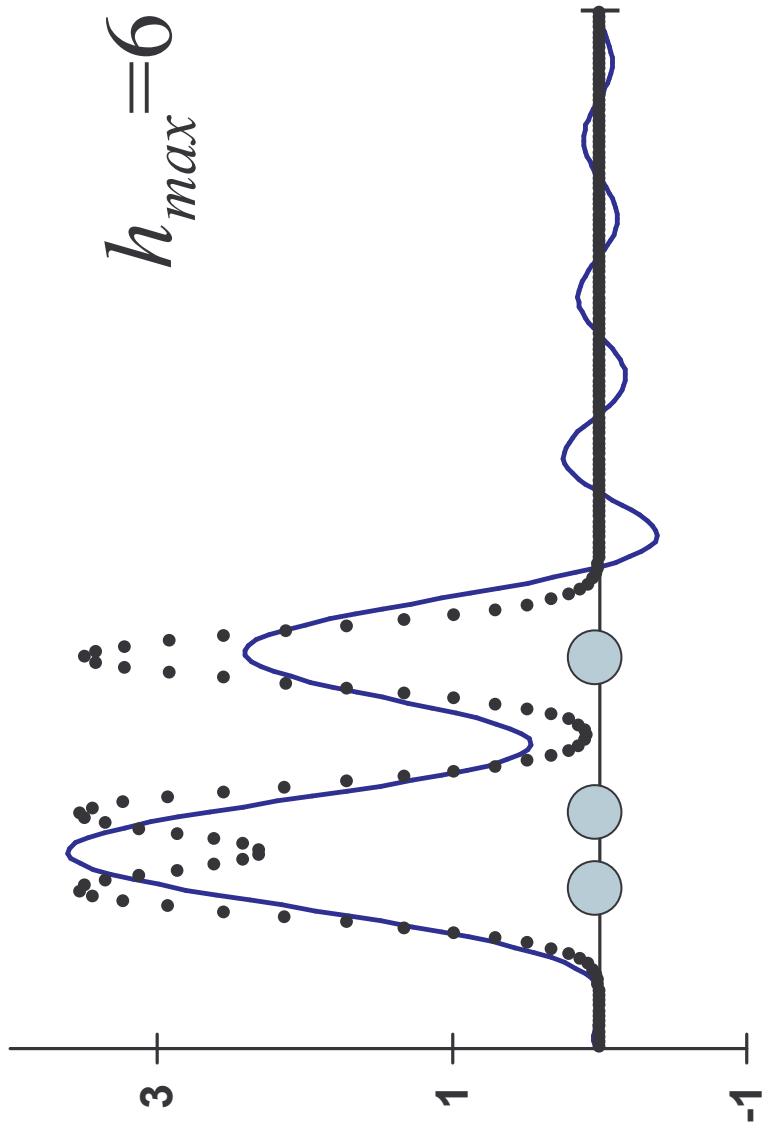
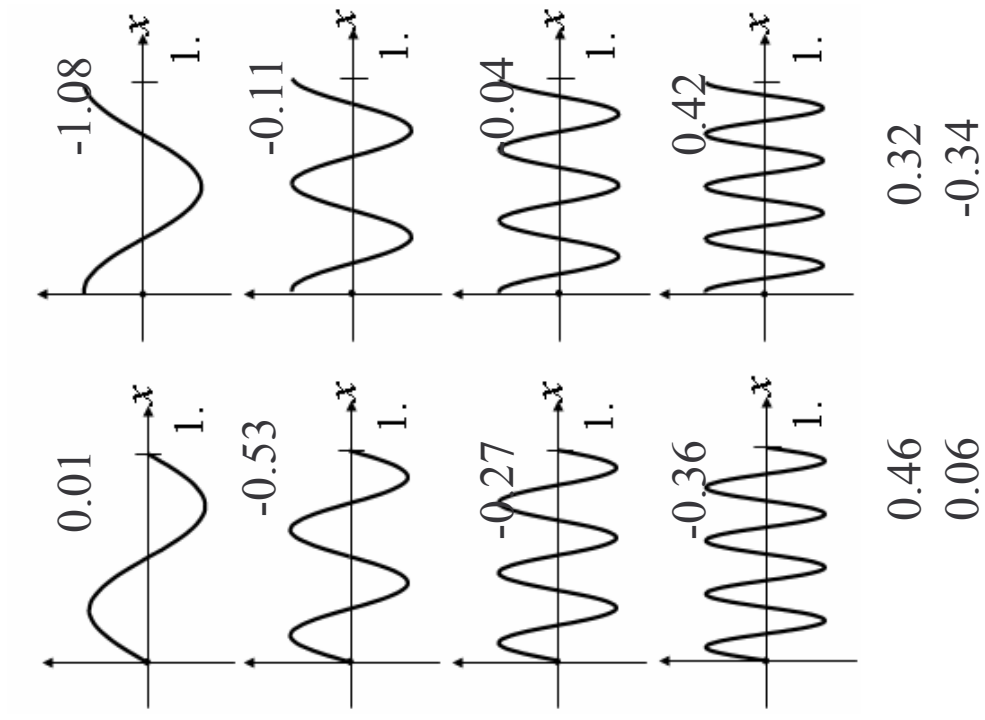


0.66 +

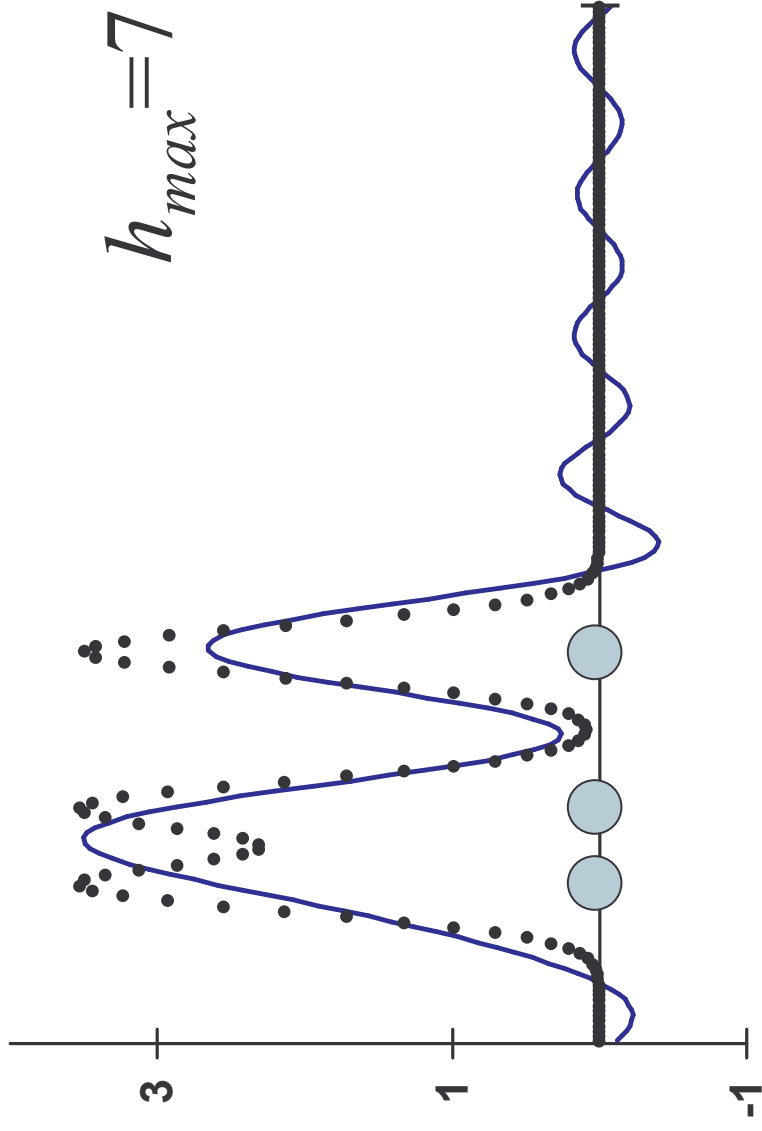


$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

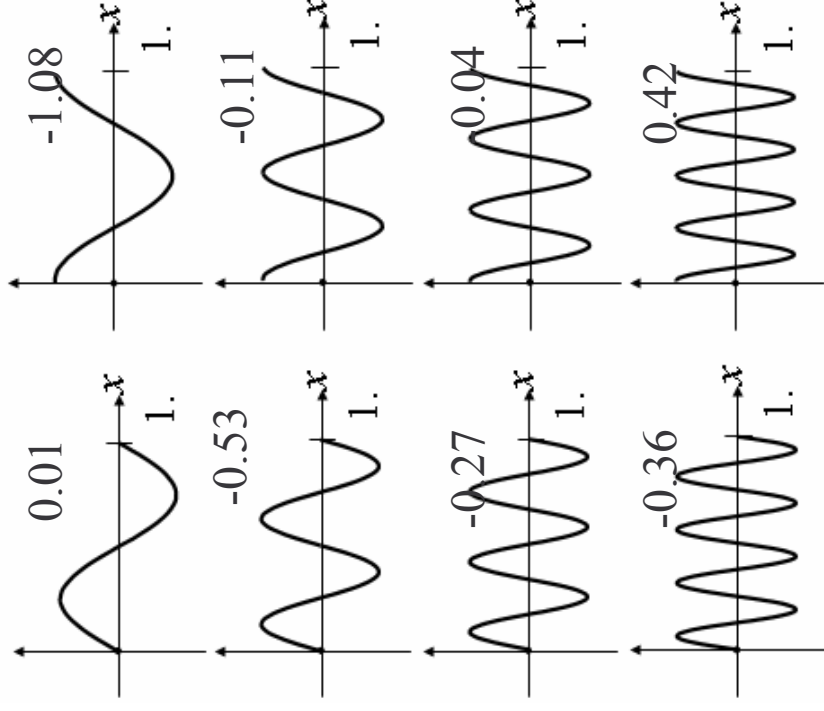
0.66 +



$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{\max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



0.66 +

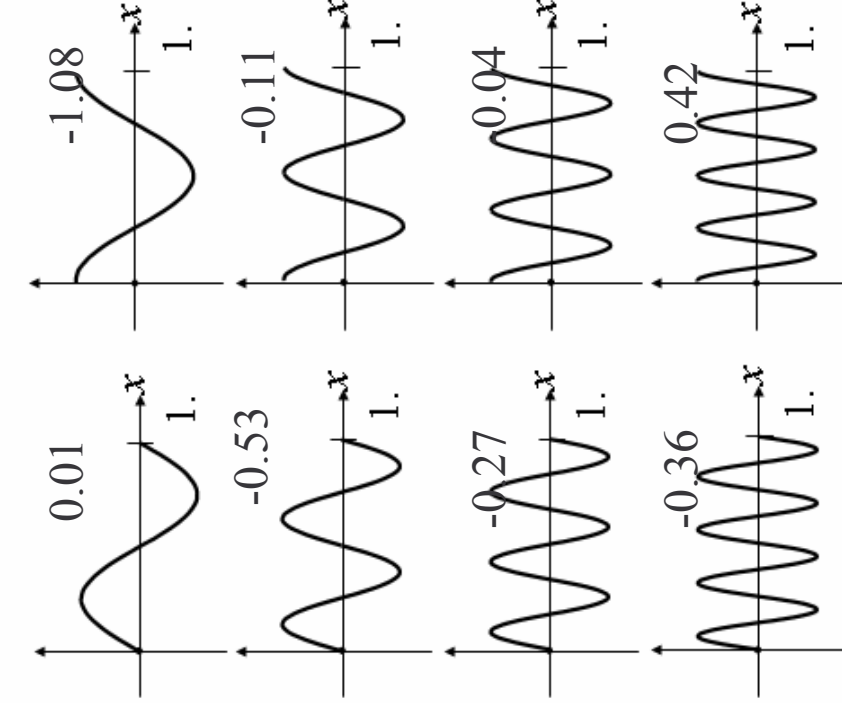
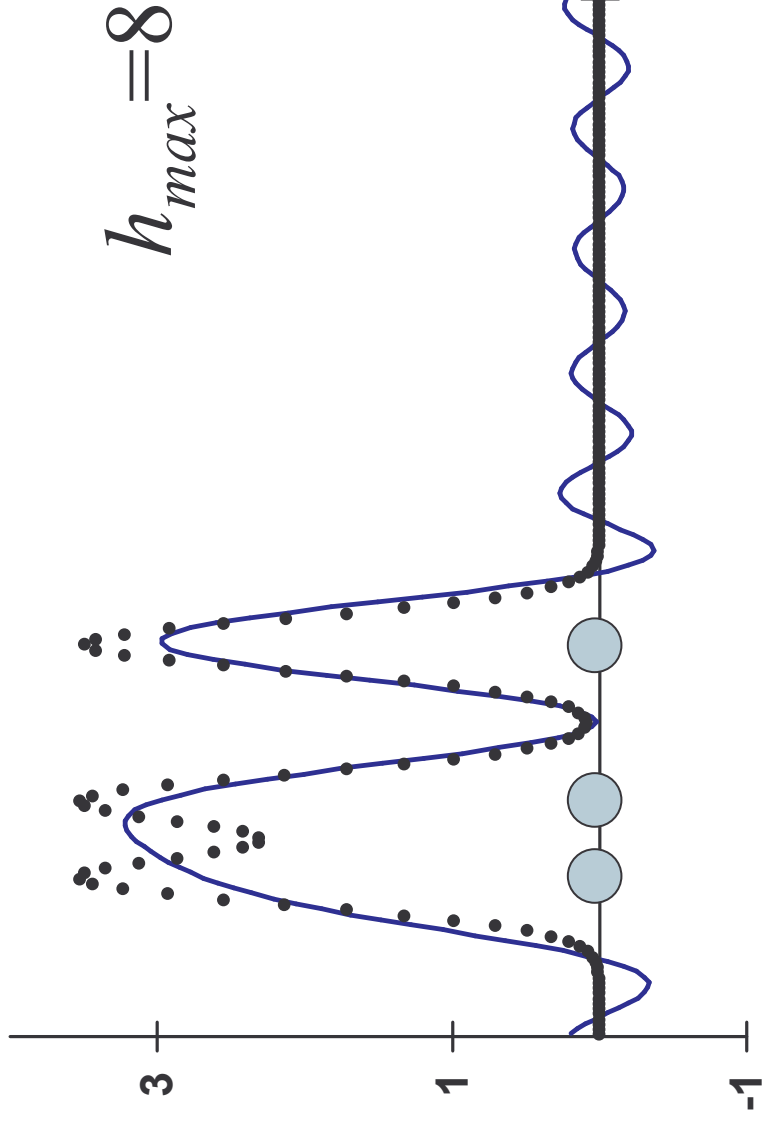


0.46  
0.06  
-0.15

0.32  
-0.34  
0.20

$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

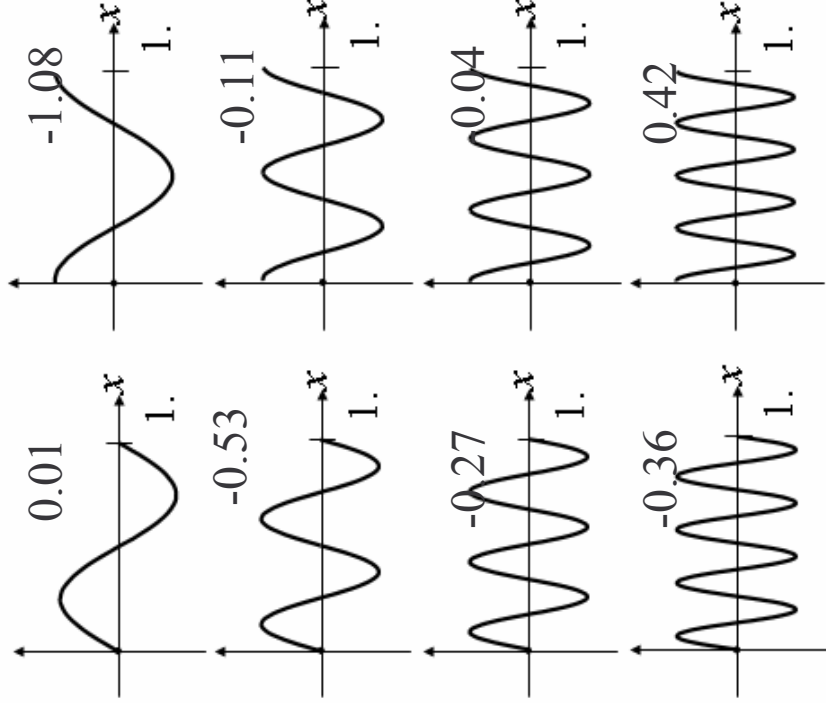
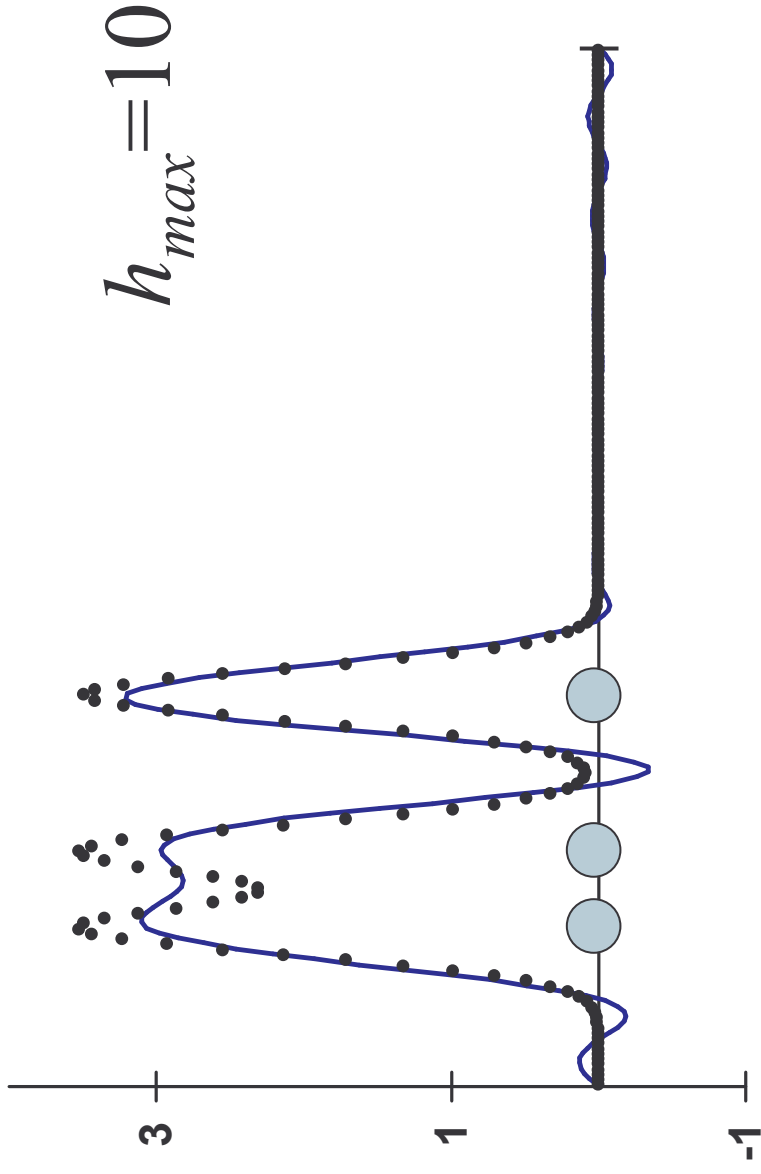
0.66 +



- 0.46
- 0.06
- 0.15
- 0.32
- 0.32
- 0.34
- 0.20
- 0.00

$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

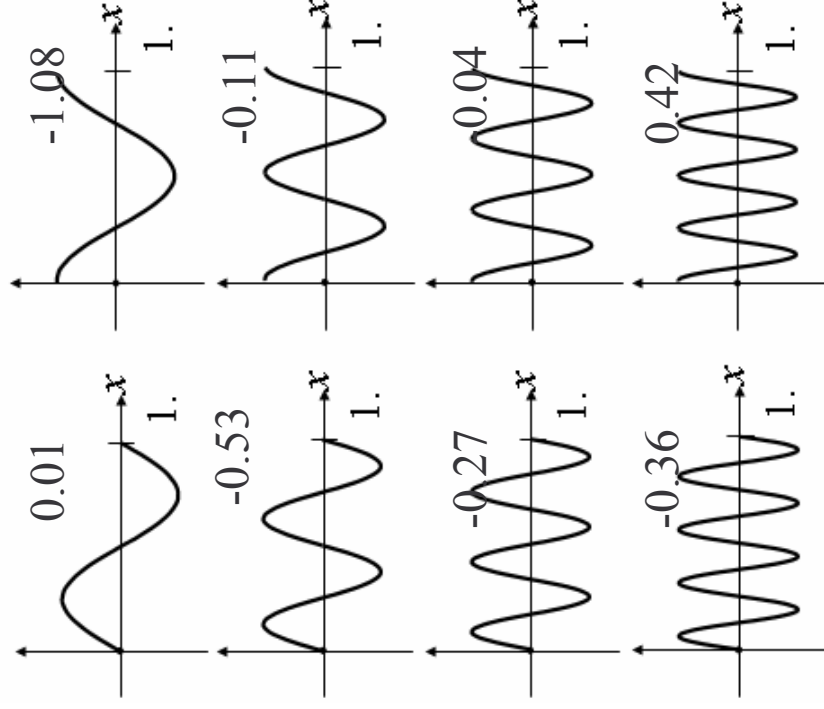
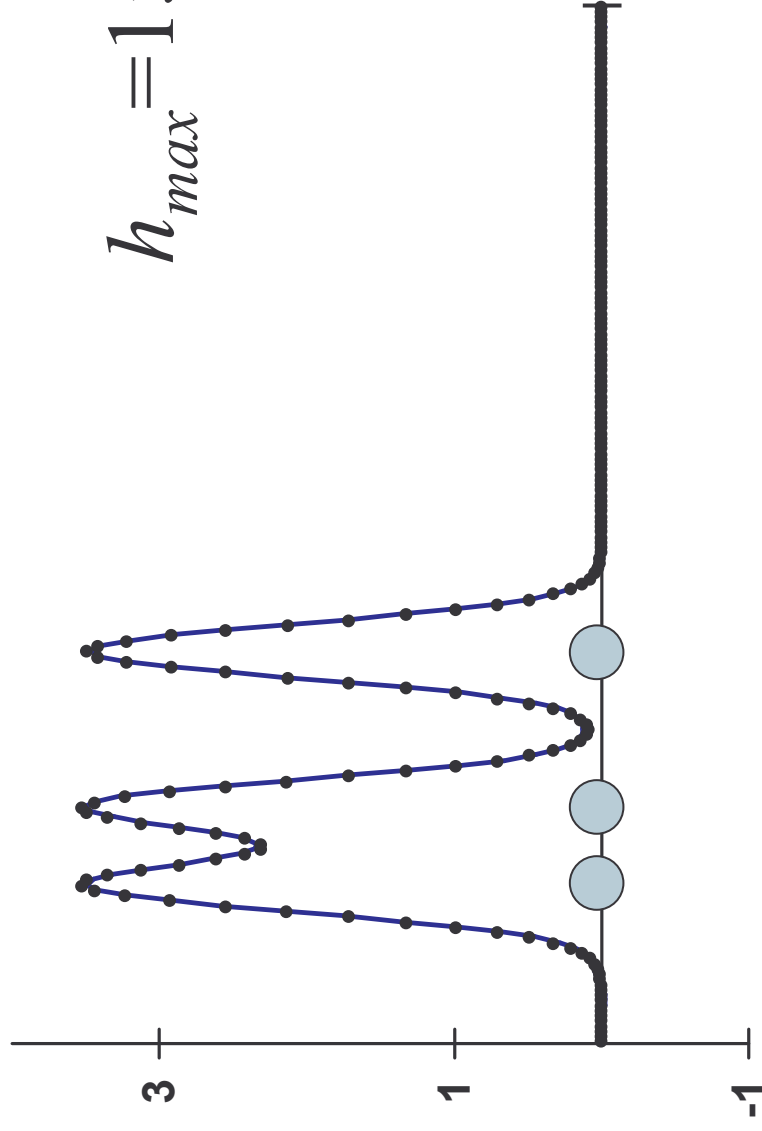
0.66 +



0.46	0.32
0.06	-0.34
-0.15	0.20
0.32	0.00
-0.05	-0.26
-0.12	0.00

$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

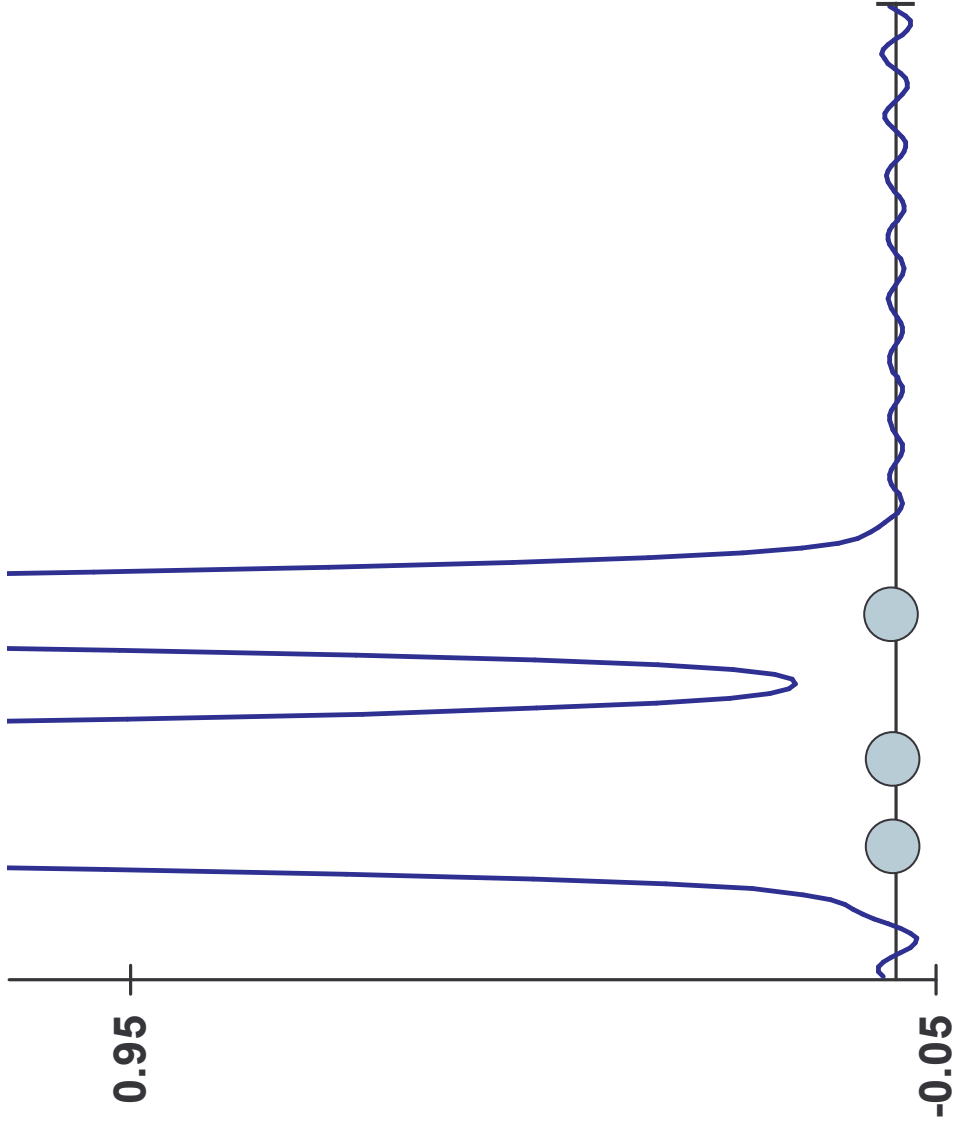
0.66 +



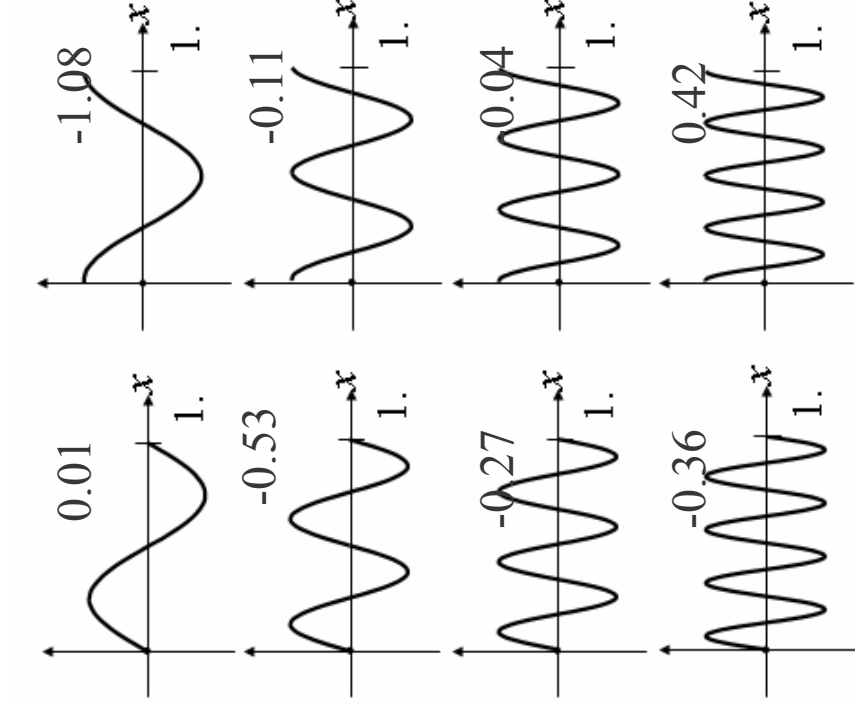
0.46	0.32
0.06	-0.34
-0.15	0.20
0.32	0.00
-0.05	-0.26
-0.12	0.00

+ ...

$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

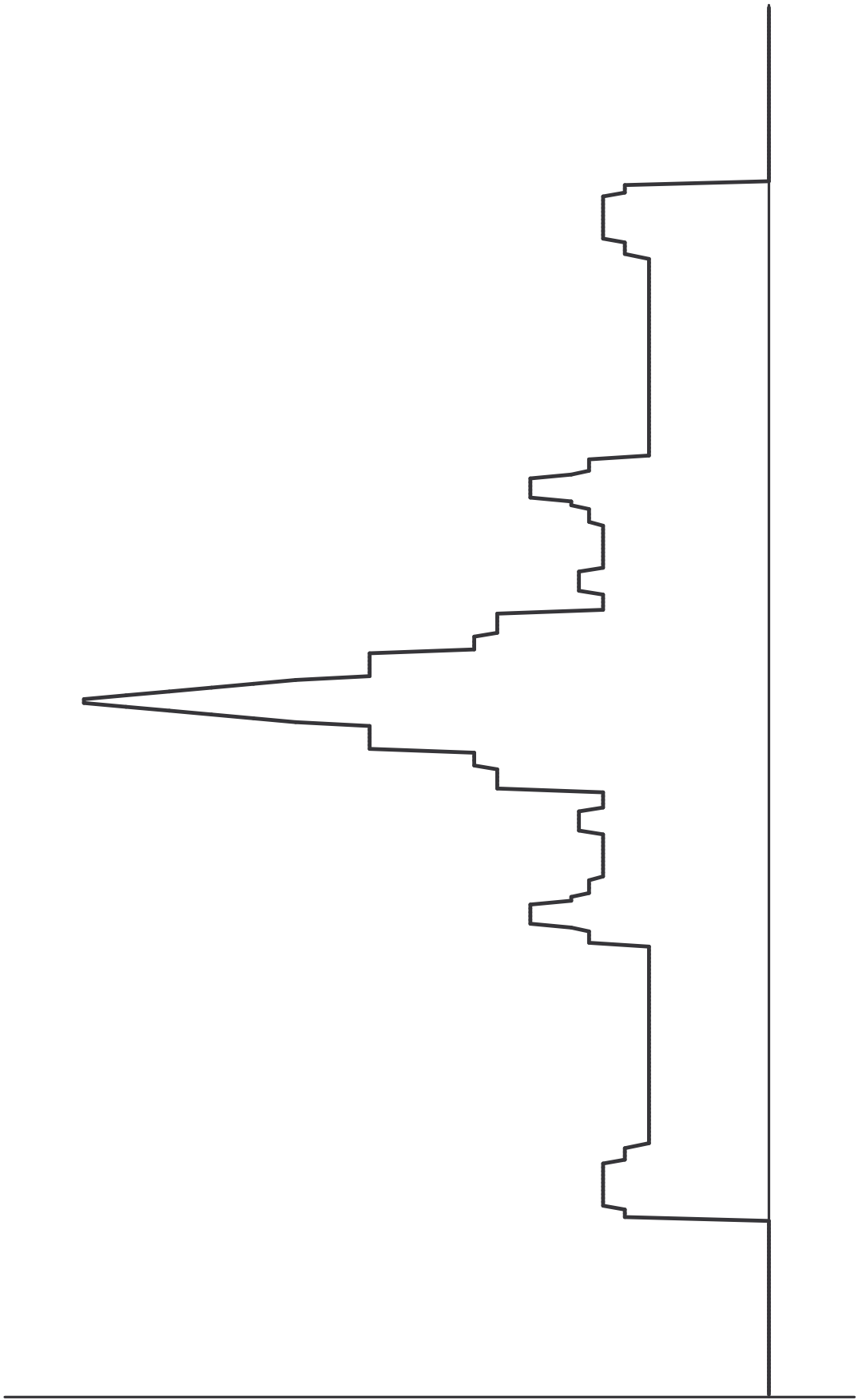


0.66 +

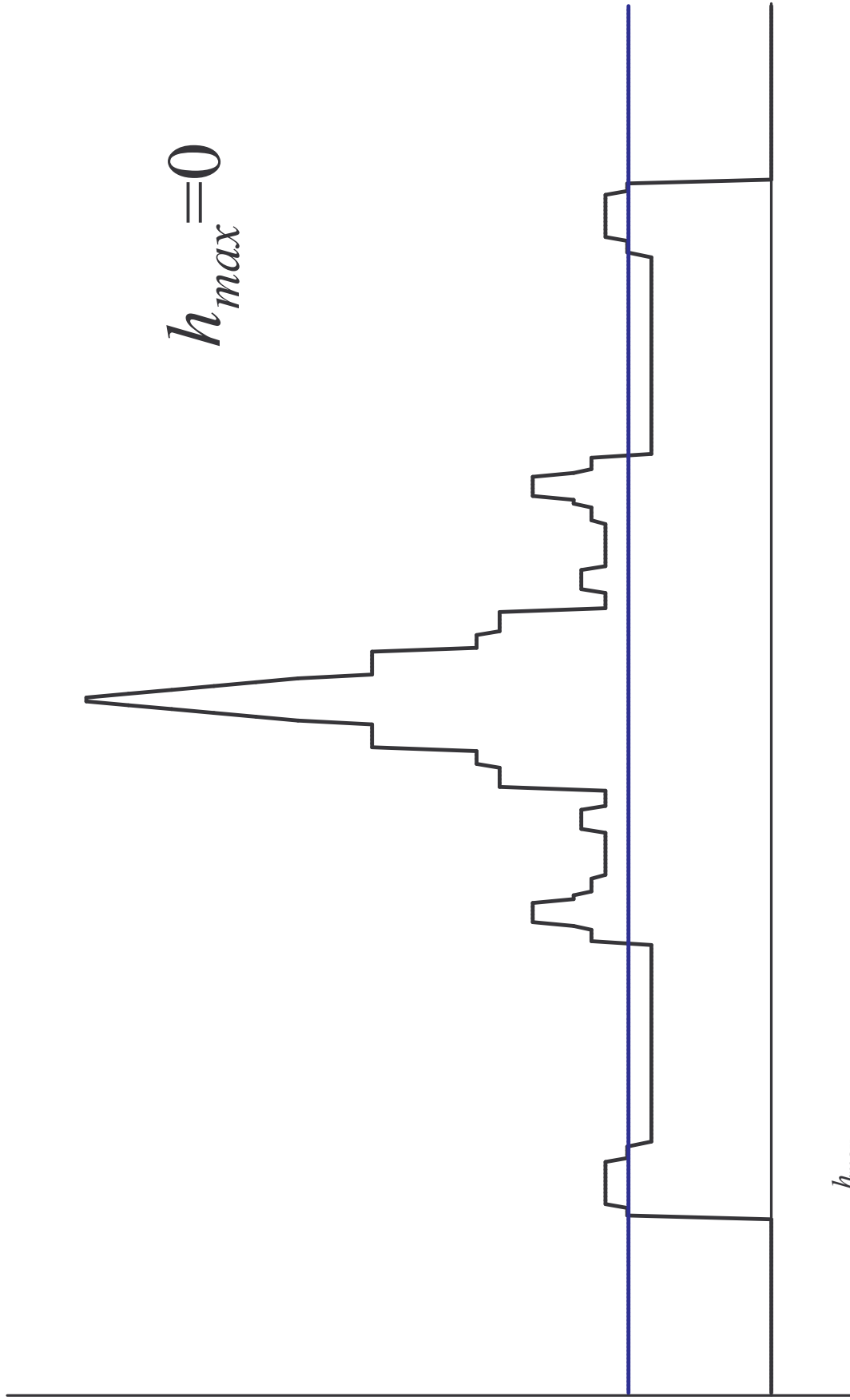


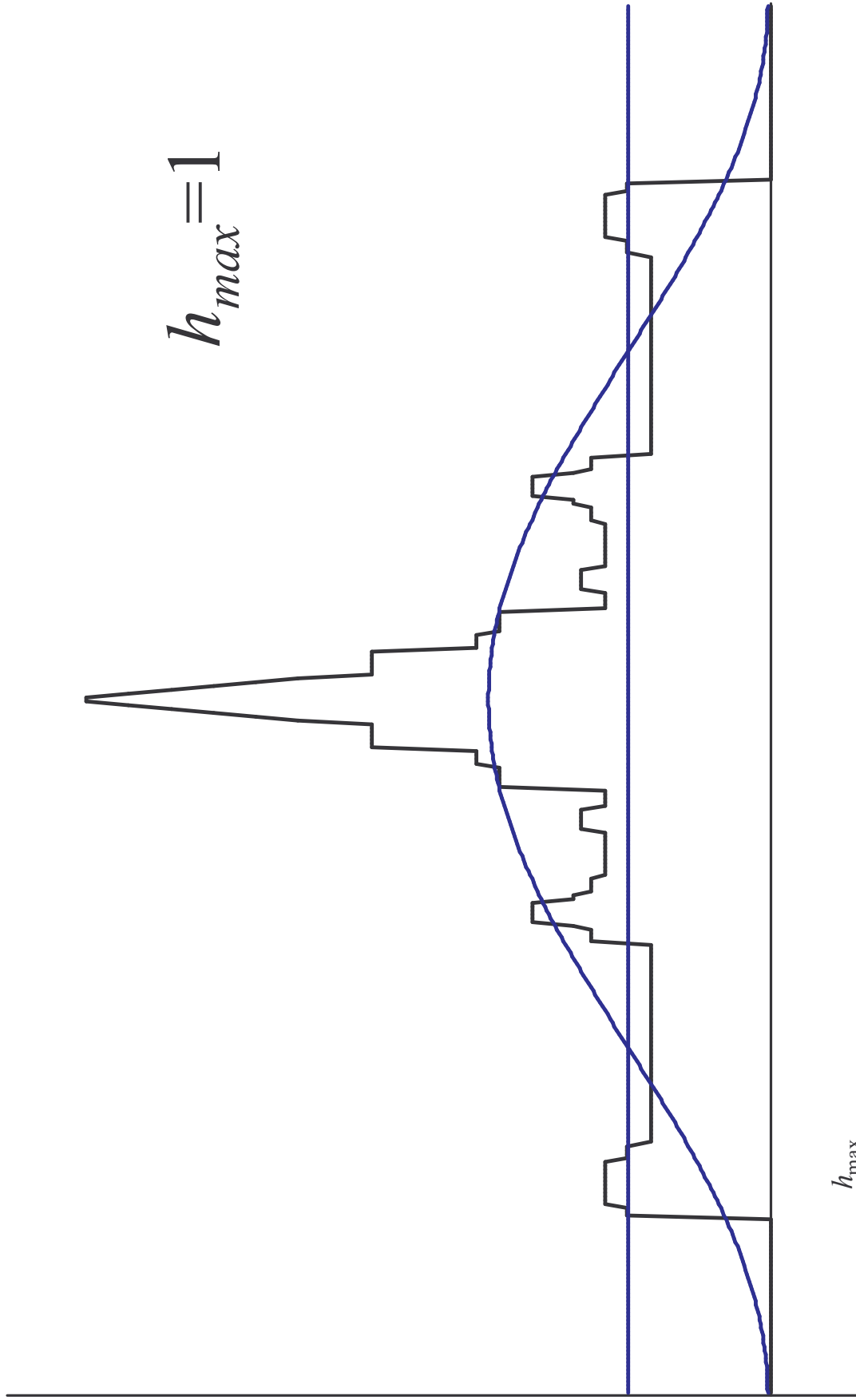
- 0.46
- 0.06
- 0.15
- 0.32
- 0.05
- 0.12
- 0.32
- 0.34
- 0.20
- 0.00
- 0.26
- 0.00

+ ...



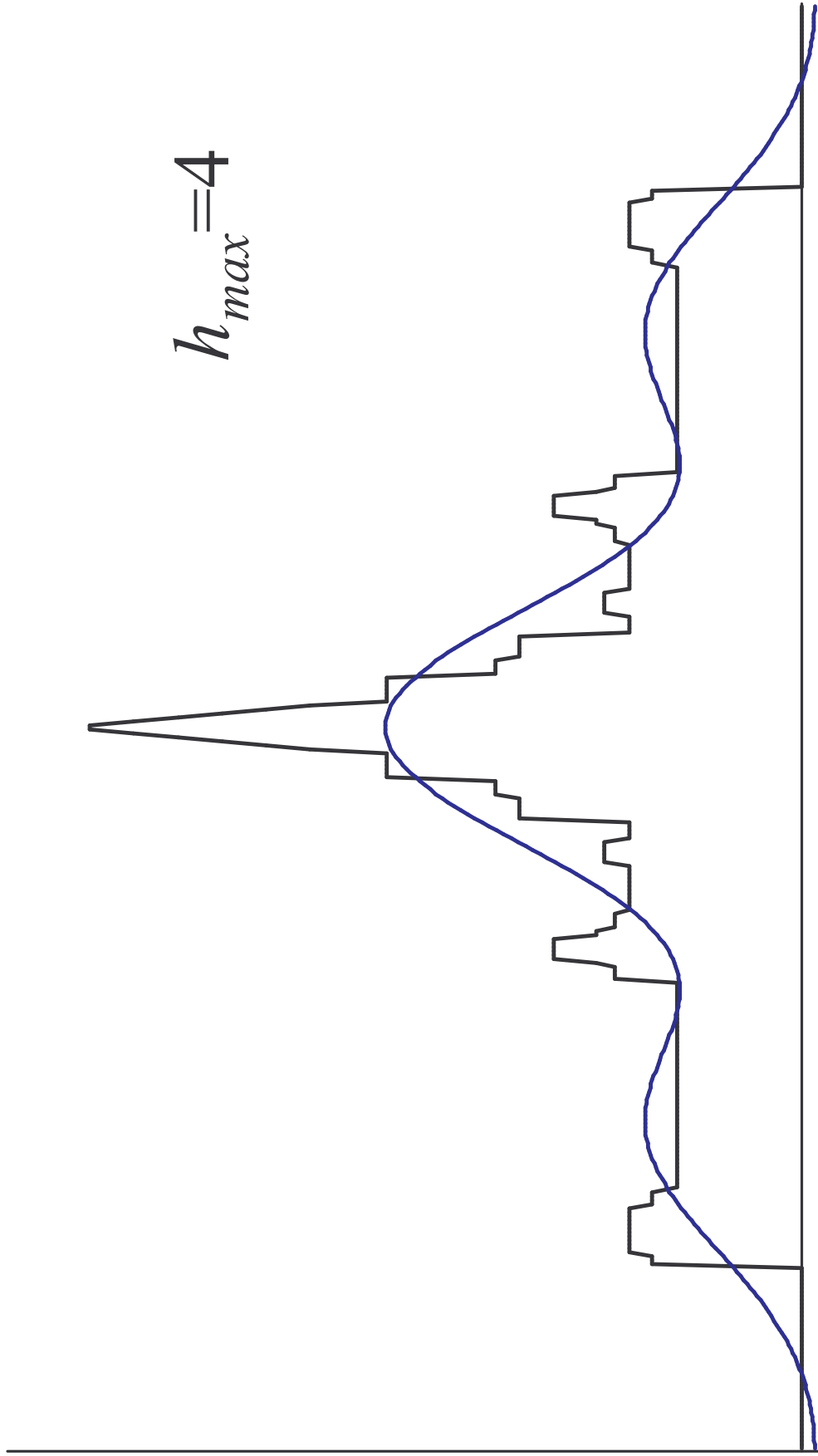






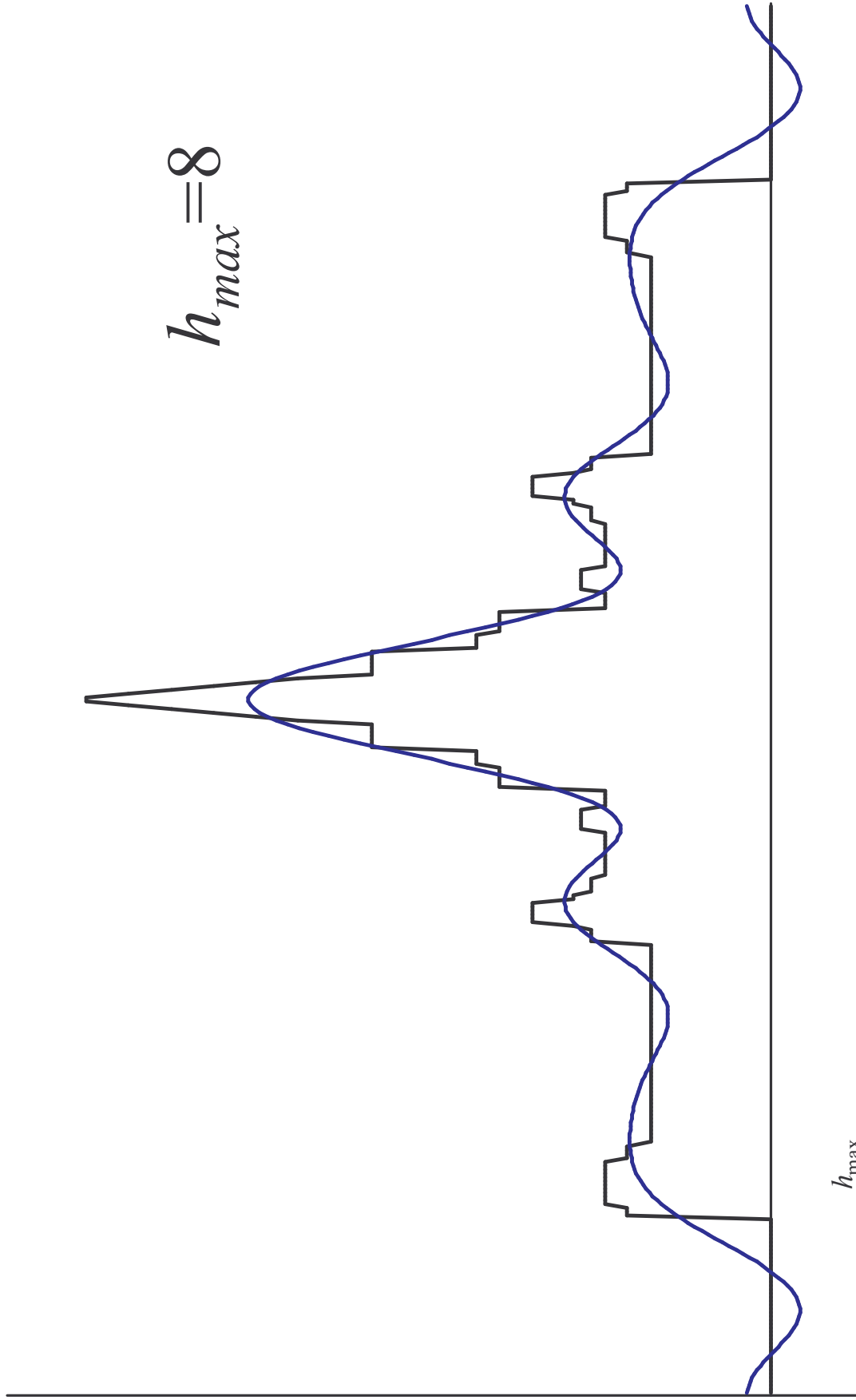
$h_{max} = 1$

$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



$h_{max} = 4$

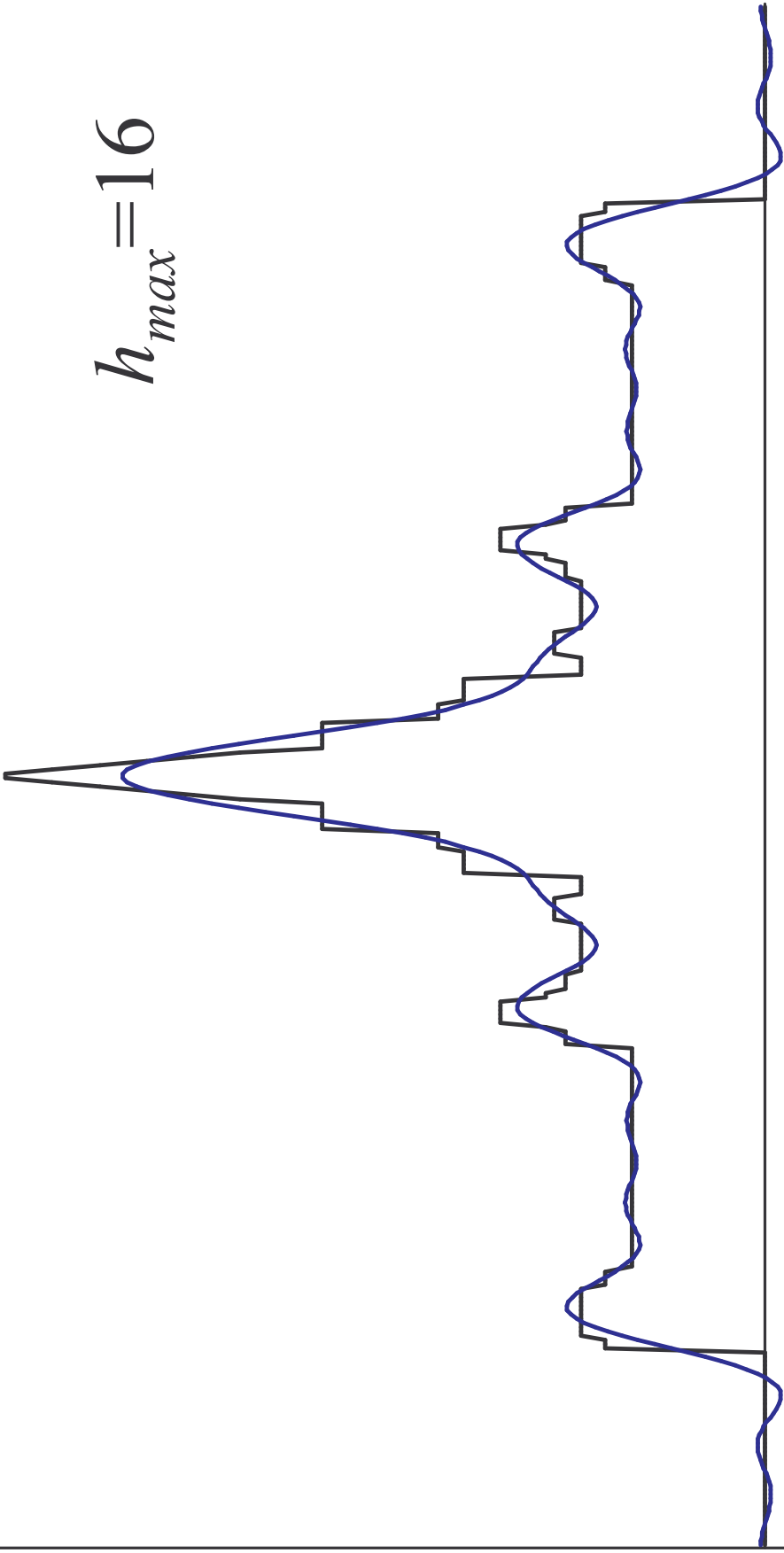
$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



$h_{max} = 8$

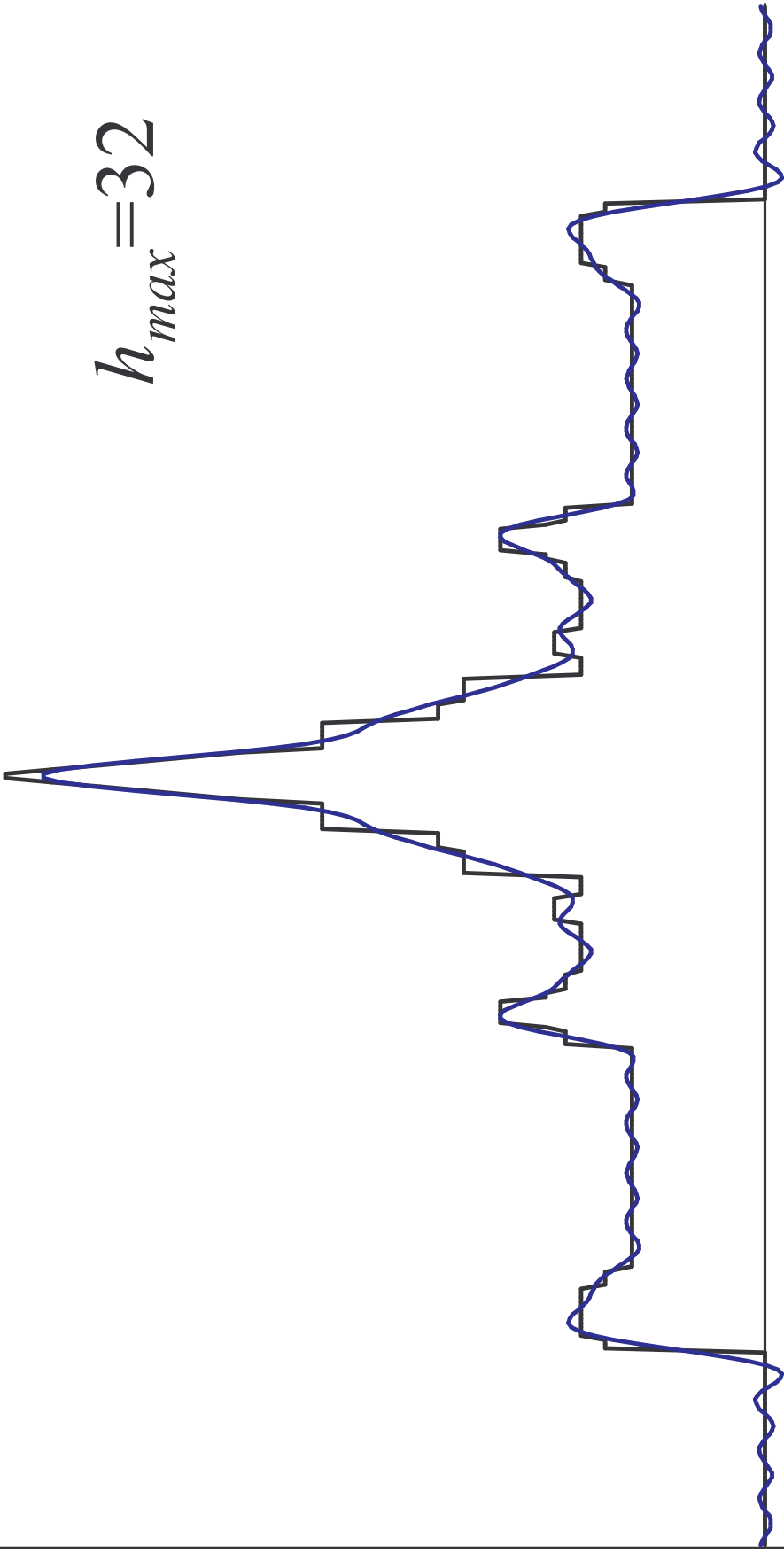
$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

$$h_{max} = 16$$



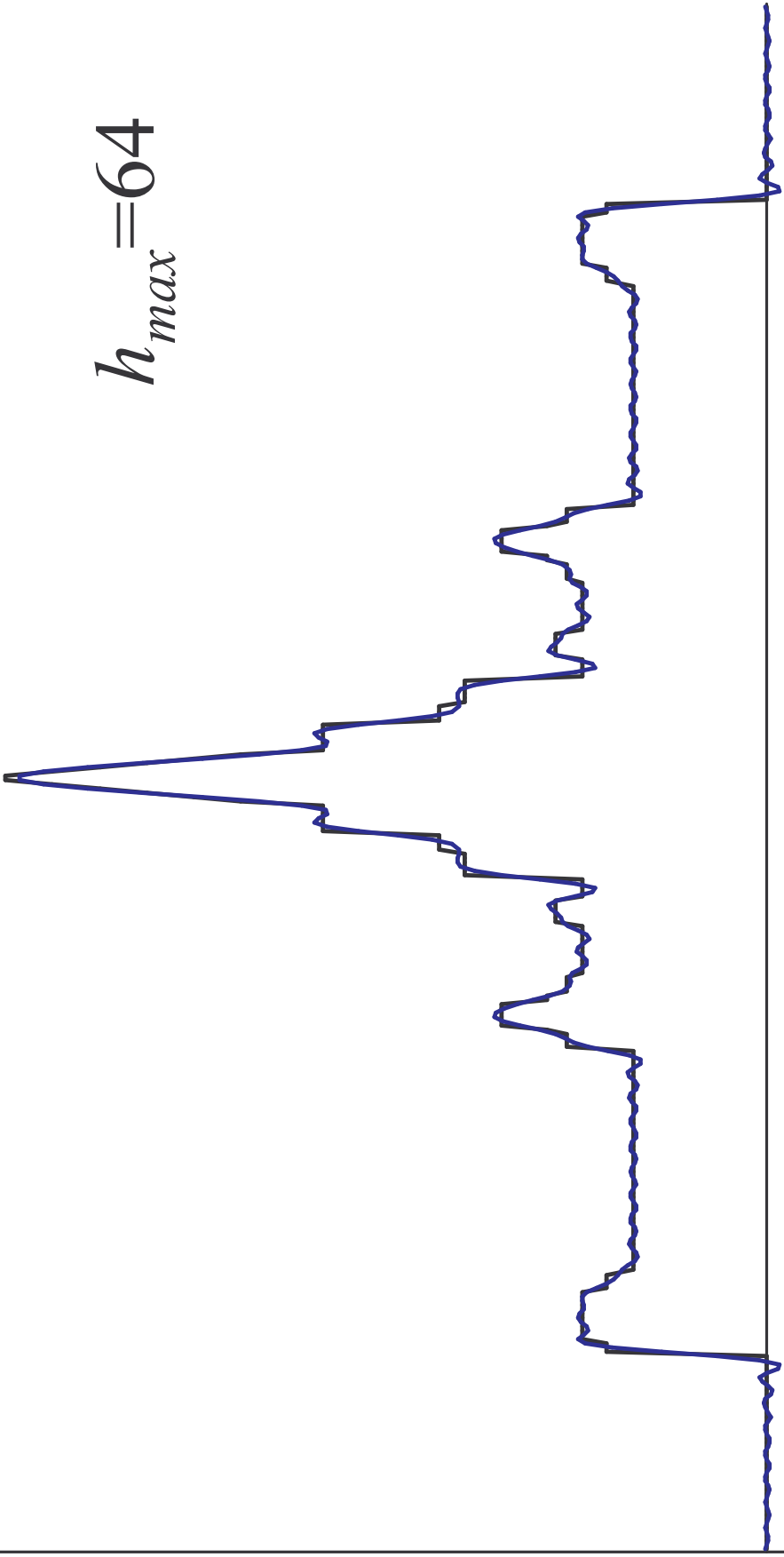
$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

$$h_{max} = 32$$



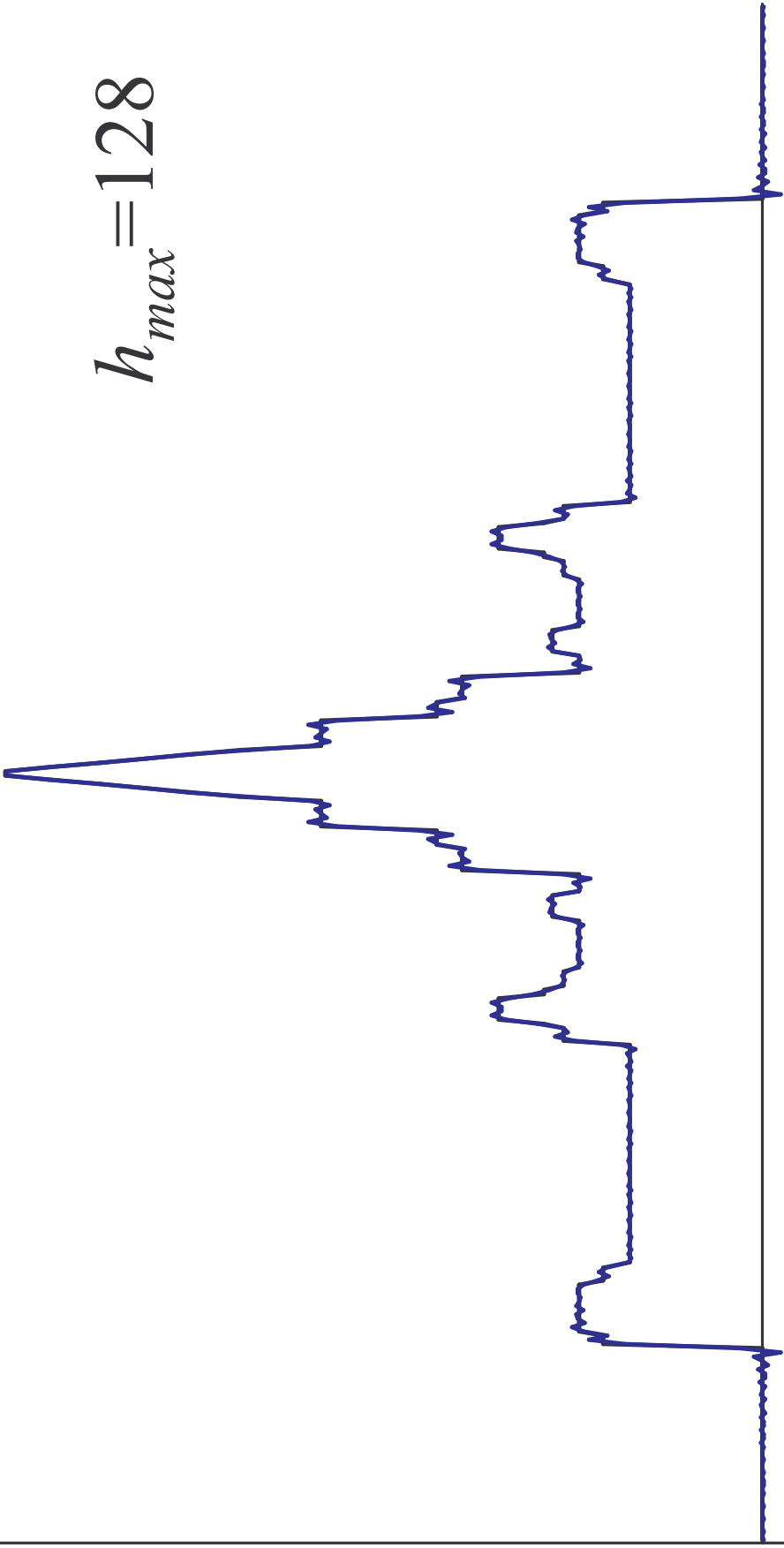
$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

$h_{max}=64$



$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$

$$h_{max} = 128$$



$$\rho(x) \approx a_0 + \sum_{h=1}^{h_{max}} \{a_h \cos 2\pi(hx) + b_h \sin 2\pi(hx)\}$$



# Вычисление коэффициентов ряда Фурье

Любая функция на отрезке  $[0, 1]$  может быть разложена, при этом единственным образом, в ряд Фурье.

$$\rho(x) = A_0 + 2 \sum_{h=1}^{\infty} \{A_h \cos 2\pi(hx) + B_h \sin 2\pi(hx)\}$$

$$A_h = \int_0^1 \rho(x) \cos[2\pi(hx)] dx \quad B_h = \int_0^1 \rho(x) \sin[2\pi(hx)] dx$$

$$2A_h = a_h \quad , \quad 2B_h = b_h$$

$$\rho(x) \approx A_0 + 2 \sum_{h=1}^{h_{\max}} \{A_h \cos 2\pi(hx) + B_h \sin 2\pi(hx)\}$$

$$A_h = \int_0^1 \rho(x) \cos[2\pi(hx)] dx \quad B_h = \int_0^1 \rho(x) \sin[2\pi(hx)] dx$$

$$A_h \cos 2\pi(hx) + B_h \sin 2\pi(hx) = F_h \cos[2\pi(hx) - \varphi_h]$$

$$A_h = F_h \cos \varphi \quad F_h = \sqrt{A_h^2 + B_h^2}$$

$$B_h = F_h \sin \varphi \quad \operatorname{tg} \varphi_h = \frac{B_h}{A_h}$$

$$\rho(x) \approx F_0 + 2 \sum_{h=1}^{h_{\max}} F_h \cos[2\pi(hx) - \varphi_h]$$

$F_h, \varphi_h$  - модуль и фаза коэффициентов Фурье, отвечающих частоте  $h$

# Сжатие информации

Исходный сигнал

Коэффициенты Фурье

Передача / хранение

Восстановление изображения

Ряды Фурье для функций нескольких переменных

$$\rho(x, y, z) \quad 0 \leq x, y, z \leq 1$$

$$\rho(x, y, z) \approx A_{000} + 2 \sum_{hkl} \{ A_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{hkl} \sin 2\pi(hx + ky + lz) \}$$

Ряды Фурье для функций нескольких переменных

$$\rho(x, y, z) \quad 0 \leq x, y, z \leq 1$$

$$\rho(x, y, z) \approx A_{000} + 2 \sum_{hkl} \{ A_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{hkl} \sin 2\pi(hx + ky + lz) \}$$

$$\rho(x, y, z) \approx F_{000} + 2 \sum_{hkl} F_{hkl} \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi_{hkl}]$$

## Ряды Фурье для функций нескольких переменных

$$\rho(x, y, z) \quad 0 \leq x, y, z \leq 1$$

$$\rho(x, y, z) \approx A_{000} + 2 \sum_{hkl} \{ A_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B_{hkl} \sin 2\pi(hx + ky + lz) \}$$

$$\rho(x, y, z) \approx F_{000} + 2 \sum_{hkl} F_{hkl} \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi_{hkl}]$$

$$A_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cos[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$$B_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \sin[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$$F_{hkl} = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2} \quad \operatorname{tg} \varphi_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}$$

Ряды Фурье для функций нескольких переменных

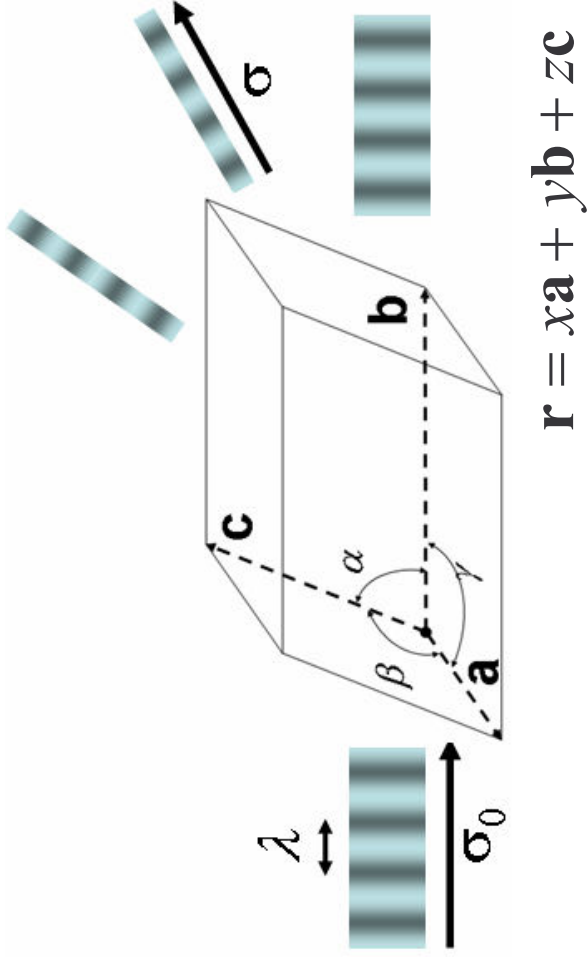
$$\rho(x, y, z) \quad 0 \leq x, y, z \leq 1$$

$$\rho(x, y, z) \approx F_{000} + 2 \sum_{hkl} F_{hkl} \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi_{hkl}]$$

$$A_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cos[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$$B_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \sin[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$$F_{hkl} = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2} \quad \text{tg } \varphi_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}$$



Рентгеновский эксперимент с монокристаллом позволяет измерить интенсивность волн, рассеянных в направлениях, определяемых условиями

$$\left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}, \mathbf{a} \right) = h, \quad \left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}, \mathbf{b} \right) = k,$$

$$\left( \frac{\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma}_0}{\lambda}, \mathbf{c} \right) = l \quad h, k, l - \text{целые}$$

Вклады в амплитуду и фазу рассеянной волны, зависят от распределения электронной плотности в элементарной ячейке и могут быть рассчитаны по формулам

$$F_{hkl} = \sqrt{A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2} \quad \text{tg } \varphi_{hkl} = \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}}$$

$$A_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \cos[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$

$$B_{hkl} = \int_V \rho(x, y, z) \sin[2\pi(hx + ky + lz)] dx dy dz$$



Рентгеновский дифракционный эксперимент с экспериментом с монокристаллом позволяет измерить модули коэффициентов в разложении функции распределения электронной плотности в ряд Фурье.

$$\rho(x, y, z) \approx F_{000} + 2 \sum_{hkl} F_{hkl} \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \varphi_{hkl}]$$

Рентгеновский дифракционный эксперимент с экспериментом с монокристаллом позволяет измерить модули коэффициентов в разложении функции распределения электронной плотности в ряд Фурье.

$$\rho(x, y, z) \approx F_{000} + 2 \sum_{hkl} F_{hkl} \cos[2\pi(hx + ky + lz)] - \varphi_{hkl}$$

Знание значений модулей и фаз дает возможность рассчитать "синтез Фурье электронной плотности"

$$\tilde{\rho}_S(x, y, z) \approx F_{000} + 2 \sum_{(hkl) \in S} F_{hkl} \cos[2\pi(hx + ky + lz)] - \varphi_{hkl}$$

Ряд Фурье для функции, заданной на произвольном отрезке.

$$0 \leq x \leq 1 \quad \rho(x) \approx F_0 + 2 \sum_{h=1}^{h_{\max}} F_h \cos[2\pi(hx) - \varphi_h]$$
$$A_h = \int_0^1 \rho(x) \cos[2\pi(hx)] dx \quad B_h = \int_0^1 \rho(x) \sin[2\pi(hx)] dx$$
$$F_h = \sqrt{A_h^2 + B_h^2} \quad \operatorname{tg} \varphi_h = \frac{B_h}{A_h}$$

Ряд Фурье для функции, заданной на произвольном отрезке.

$$0 \leq x \leq 1 \quad \rho(x) \approx F_0 + 2 \sum_{h=1}^{h_{\max}} F_h \cos[2\pi(hx) - \varphi_h]$$

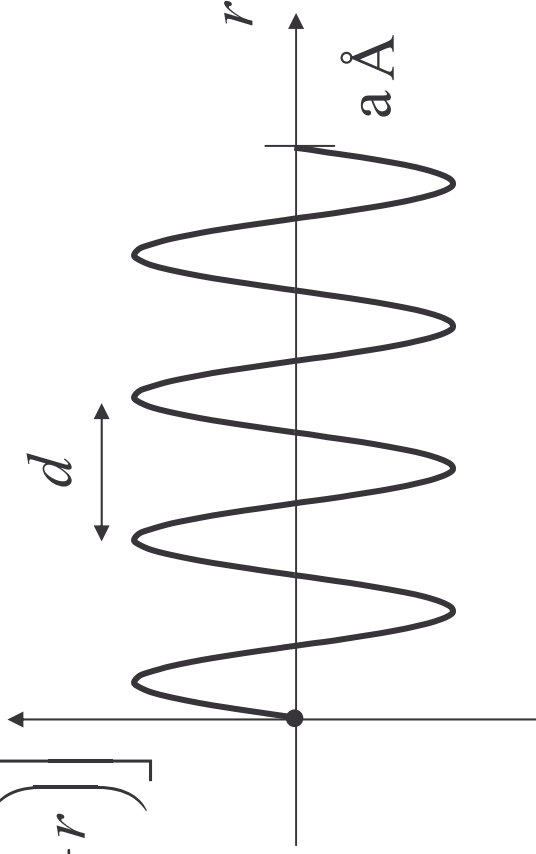
$$A_h = \int_0^1 \rho(x) \cos[2\pi(hx)] dx \quad B_h = \int_0^1 \rho(x) \sin[2\pi(hx)] dx$$

$$F_h = \sqrt{A_h^2 + B_h^2} \quad \operatorname{tg} \varphi_h = \frac{B_h}{A_h}$$

$$\rho(r) \quad 0 \leq r \leq a \text{ (Å)} \quad r = xa \quad \hat{\rho}(x) = \rho(xa) \quad 0 \leq x \leq 1$$

# Разрешение синтеза Фурье

$$\sin \left[ 2\pi \left( \frac{h}{a} r \right) \right]$$



$$d = \frac{a}{h}$$

$\frac{a}{d}$  - максимумов  
на ячейку

$\frac{1}{d}$  - максимумов на  $1 \text{ \AA}$

Разрешение, отвечающее гармонике

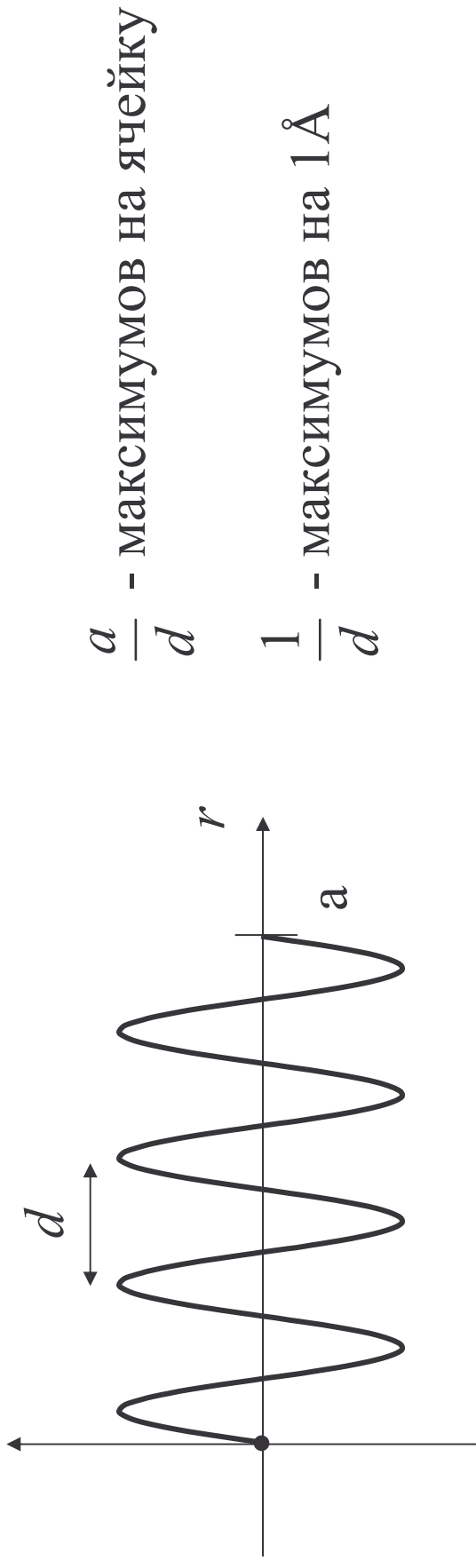
макромолекулярная кристаллография:

$d$  - расстояние между максимумами

низкомолекулярная кристаллография:

$1/d$  - число максимумов на  $1 \text{ \AA}$

# Разрешение синтеза Фурье

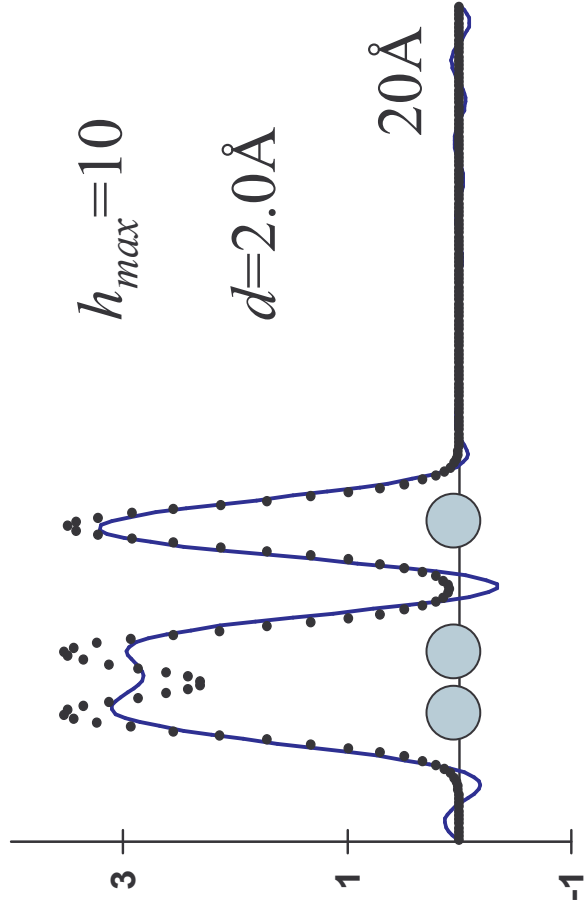
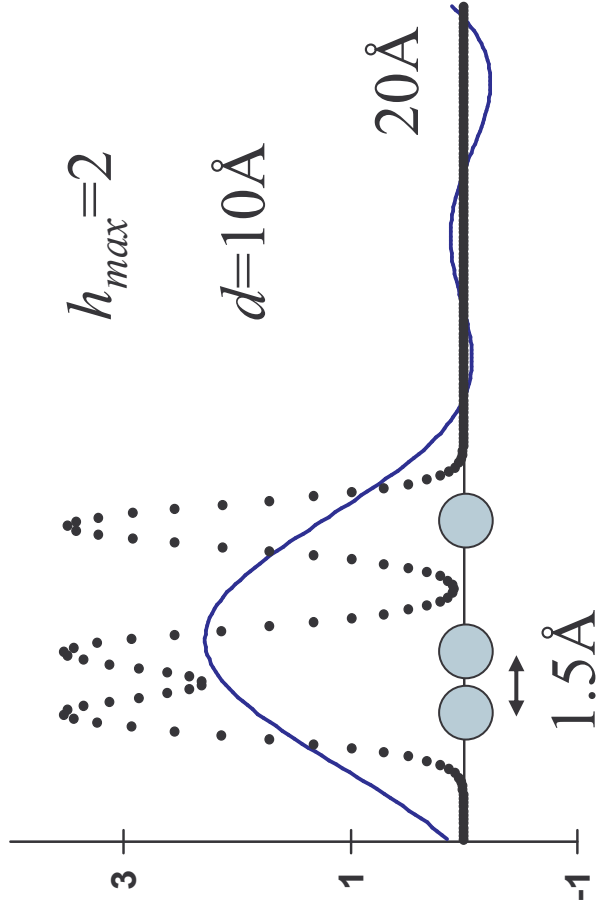
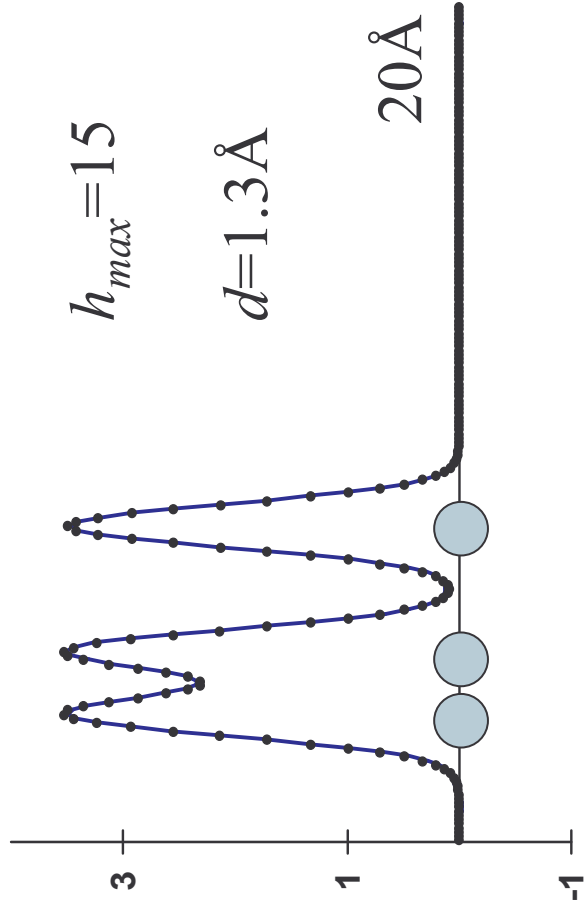
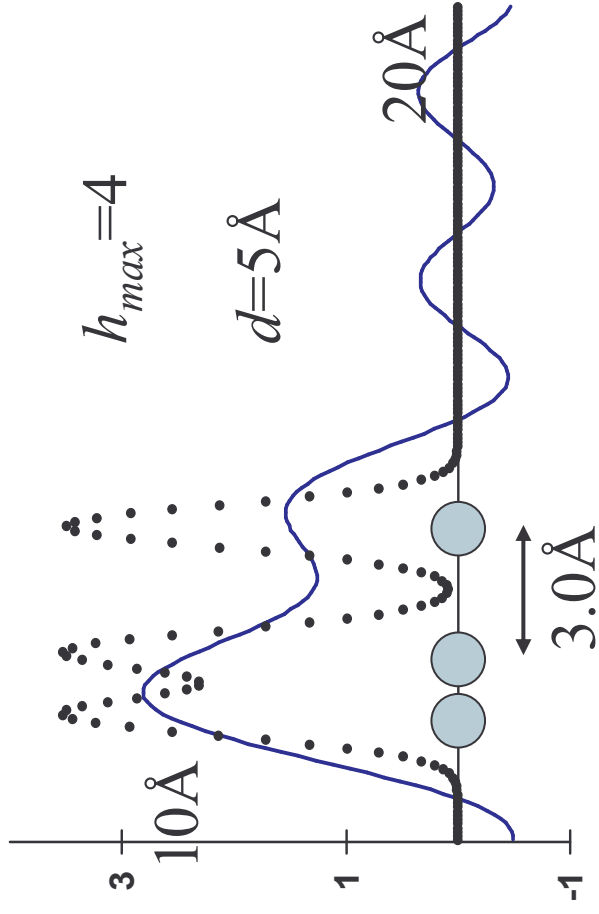


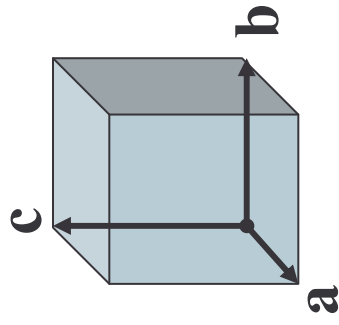
Разрешение, отвечающее гармонике

$d$  - расстояние между максимумами

Синтез Фурье разрешения  $d_{min}$ :

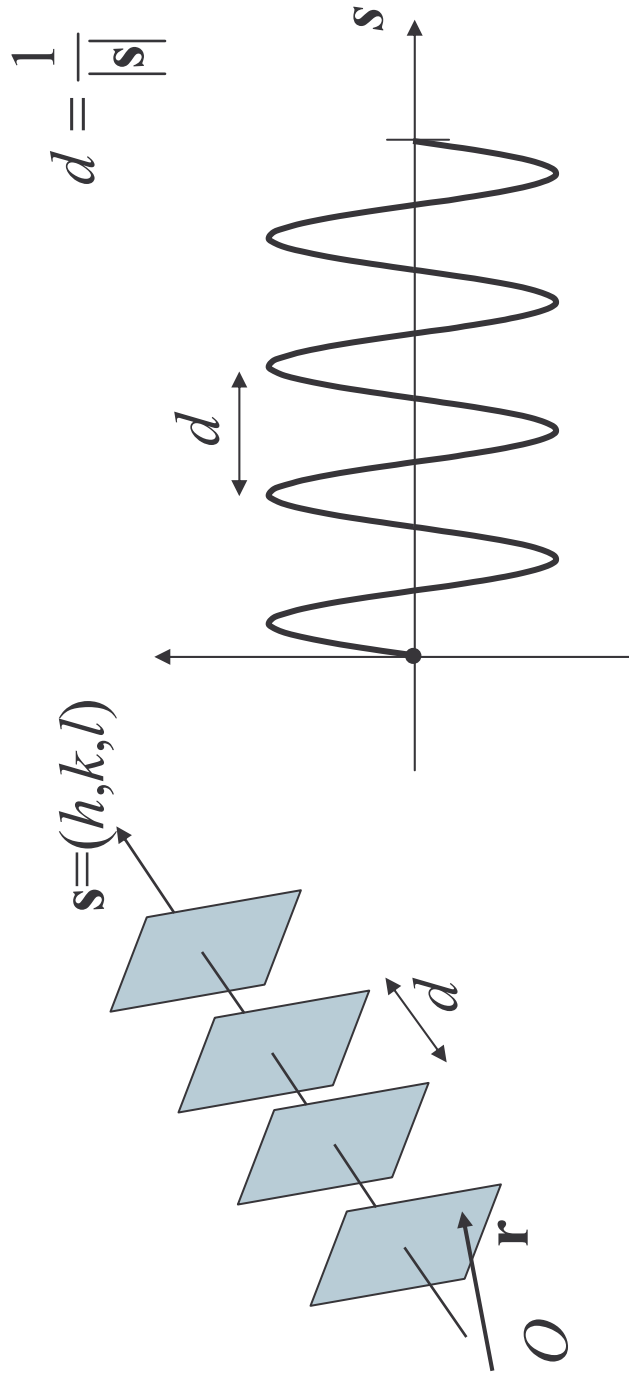
все (почти все) члены ряда с  $d > d_{min}$   
включены в расчет





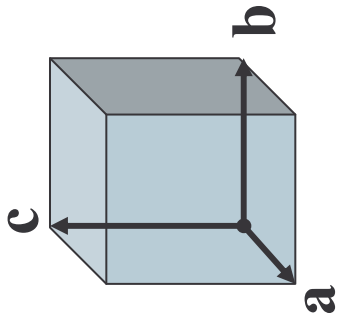
$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$

$$f(x, y, z) = \sin[2\pi(hx + ky + lz)]$$

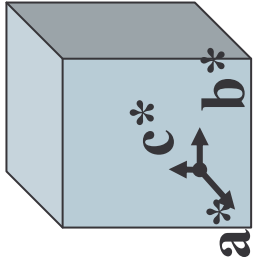


В любой плоскости, перпендикулярной направлению  $s$ , в данный момент времени  $f(\mathbf{r})$  постоянна. Вдоль  $s$  функция  $f(\mathbf{r})$  меняется синусоидально.





$$\mathbf{r} = x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$$



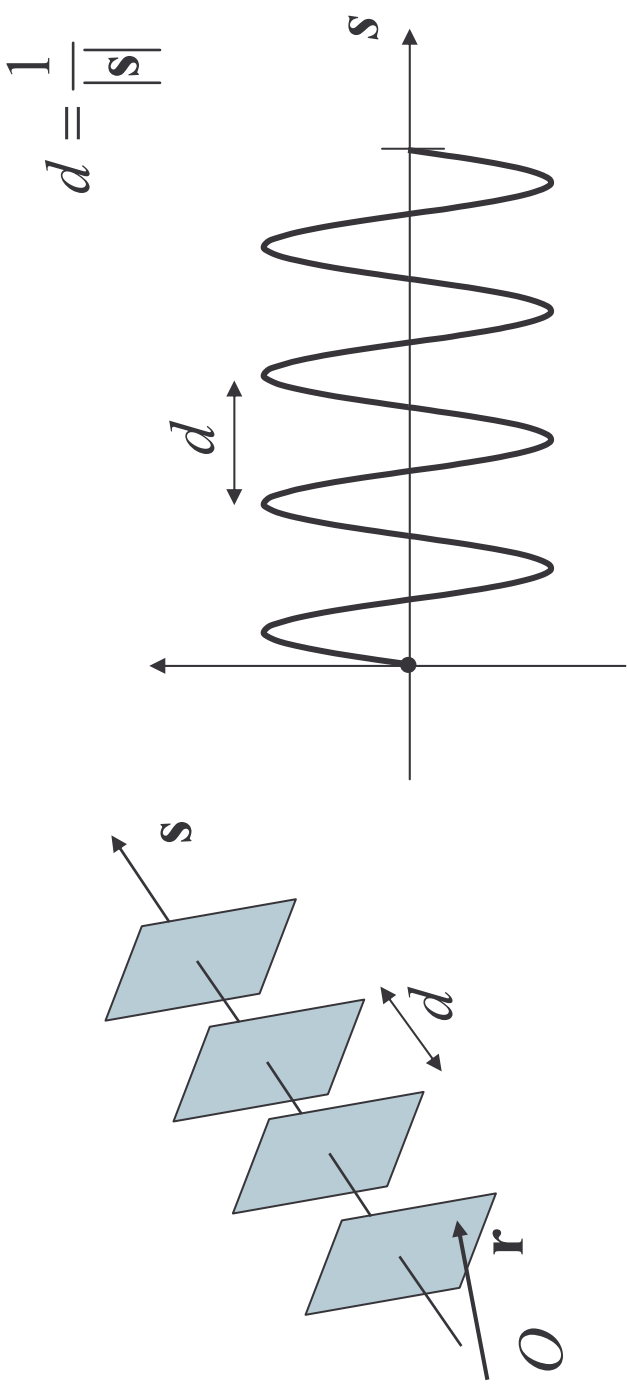
$$\mathbf{s} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{a}^* = \frac{1}{a^2}\mathbf{a}$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{1}{b^2}\mathbf{b}$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{1}{c^2}\mathbf{c}$$

$$f(x, y, z) = \sin[2\pi(hx + ky + lz)]$$

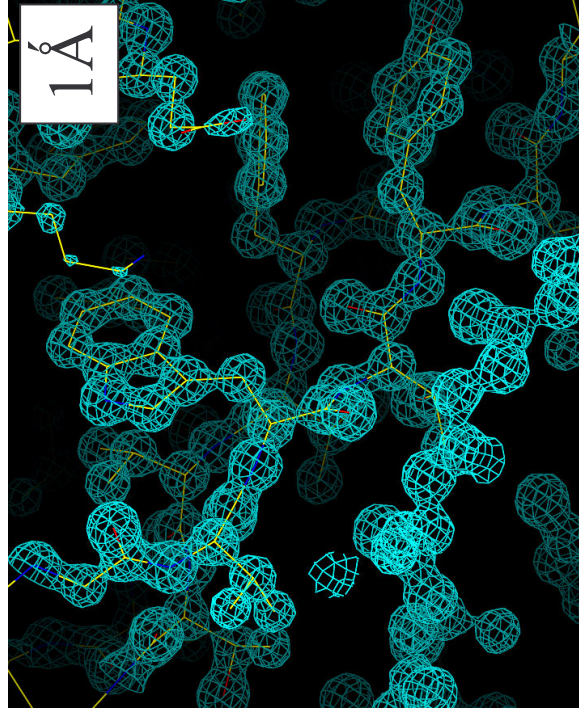
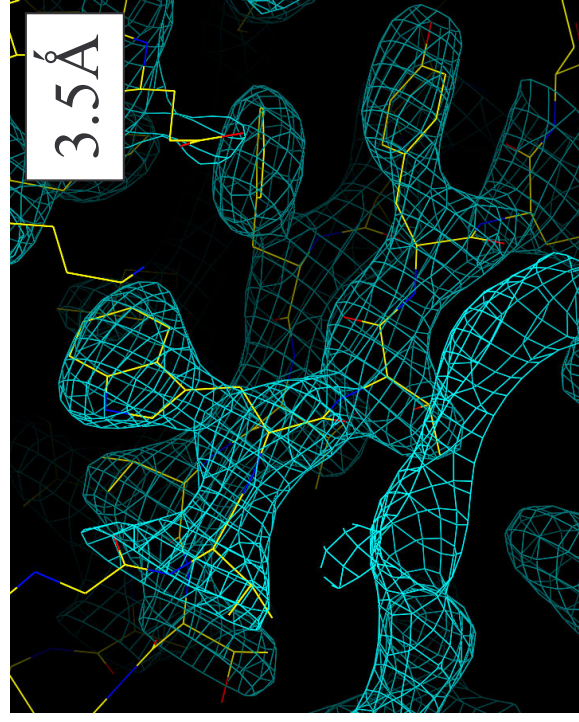
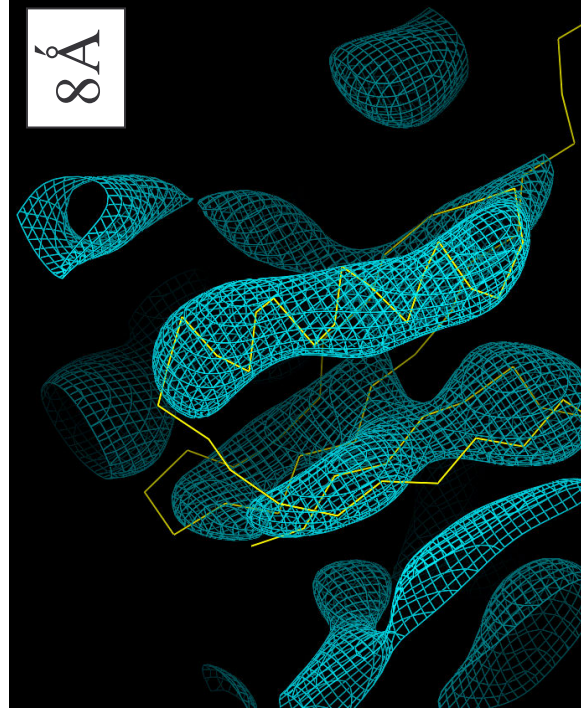
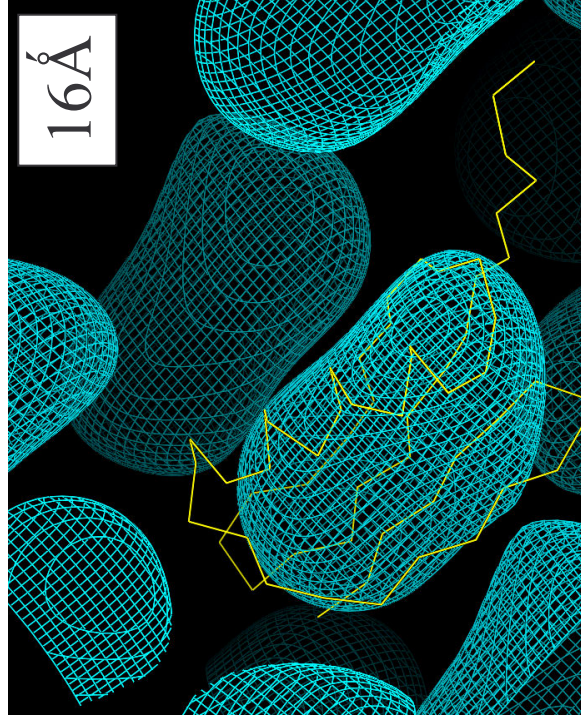


В любой плоскости, перпендикулярной направлению  $\mathbf{s}$ , в данный момент времени  $f(\mathbf{r})$  постоянна. Вдоль  $\mathbf{s}$  функция  $f(\mathbf{r})$  меняется синусоидально.

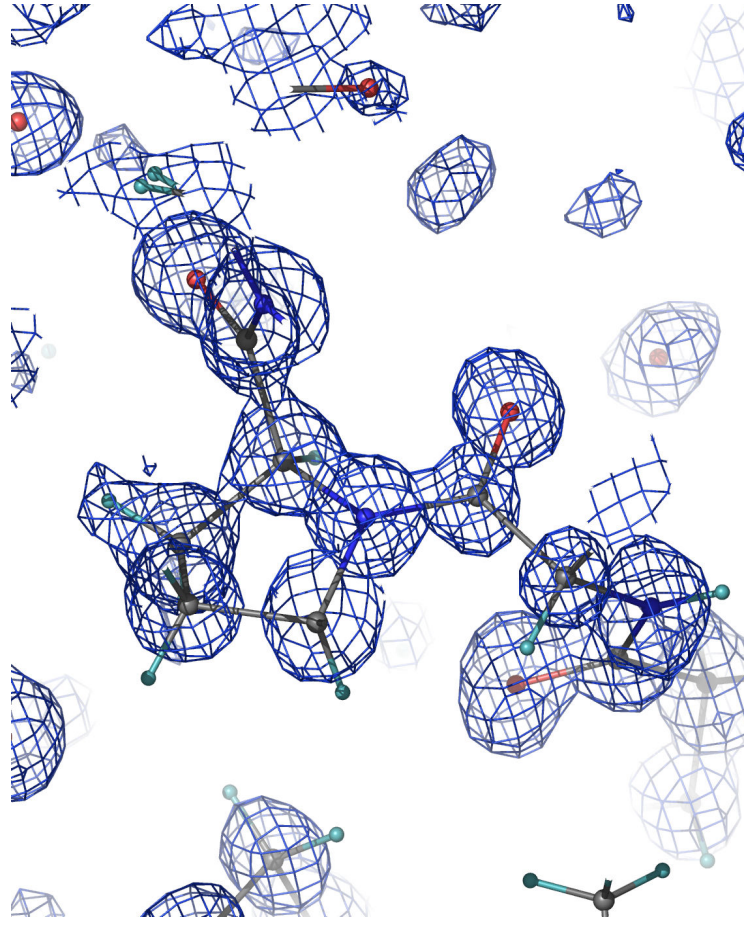
$$d = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

*Views of the high-density region in Protein G constructed on the base of Fourier syntheses of different resolutions.*

*X-ray structure analysis*

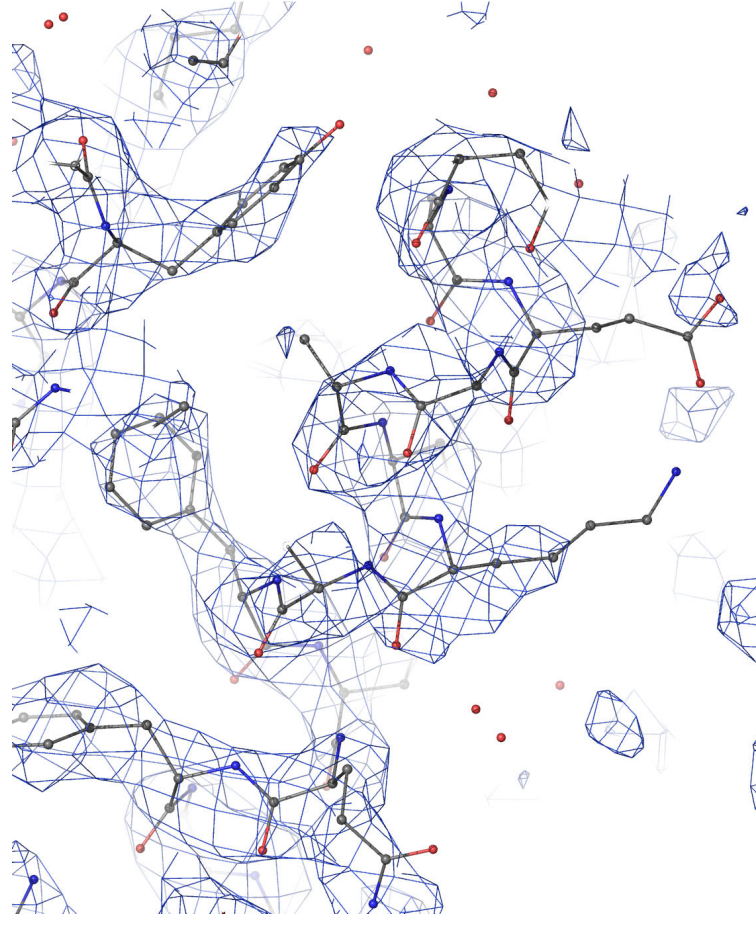






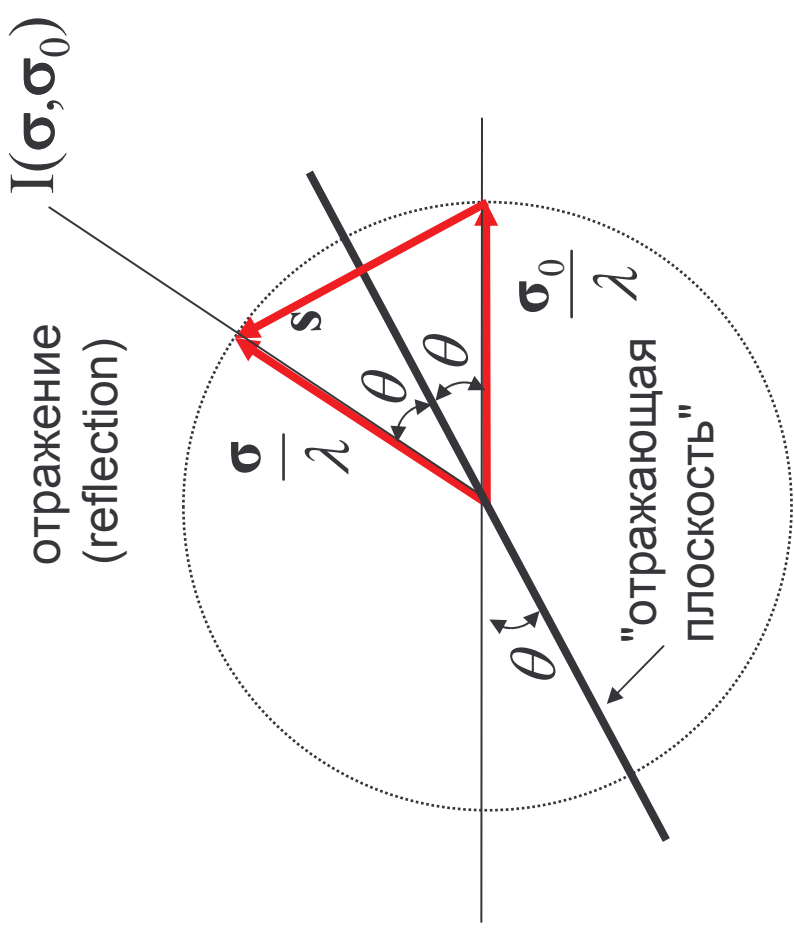
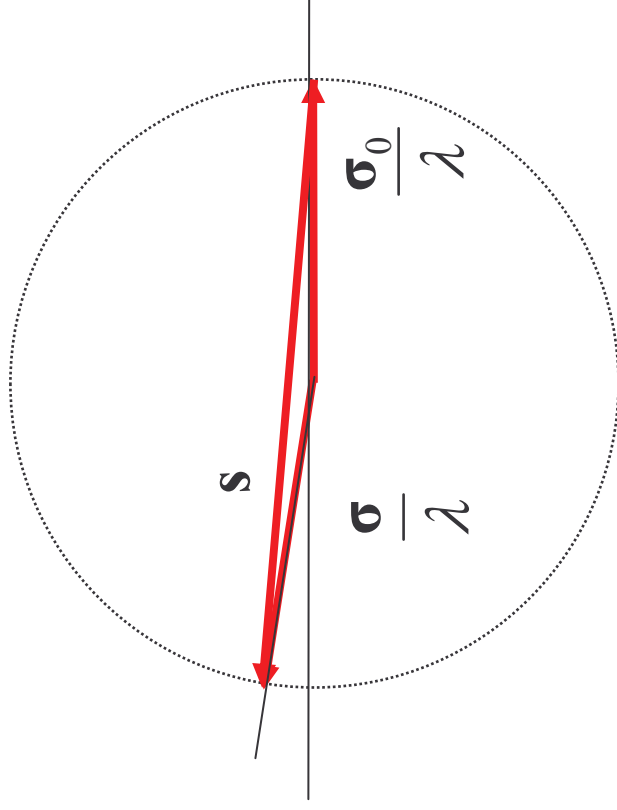
Aldose-reductase  
0.9Å

Protein G  
3.0Å



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

$\theta$  - угол рассеяния



$$d = \frac{1}{|\mathbf{s}|}$$

$$|\mathbf{s}|_{\max} = \frac{2}{\lambda}$$

$$d_{\min} = \frac{\lambda}{2}$$

Рентгеновский эксперимент позволяет восстановить (теоретически) распределение электронной плотности с точностью до деталей порядка половины длины волны используемого излучения

# Рентгеноструктурный анализ

- Выделение и очистка белка
- Кристаллизация
- Дифракционный эксперимент
- Решение фазовой проблемы
- Расчет и интерпретация синтеза Фурье; построение предварительной атомной модели
- Уточнение атомной модели
- Проверка правильности модели