

Obsah

1	Úvod	9
2	Symetrie látek	11
2.1	Základní operace symetrie a bodové grupy	11
2.2	Makroskopické vlastnosti krystalů	12
2.3	Hustota a složení krystalů	12
2.4	Symetrie difrakčního obrazu	13
2.5	Primitivní, Buergerova, Niggliho a Bravaisova buňka	14
2.6	Prvky symetrie prostorových grup	16
3	Difrakce rentgenového záření na krystalu	18
3.1	Interakce rentgenového záření s látkou	18
3.1.1	Thompsonův rozptyl	19
3.1.2	Comptonův rozptyl	20
3.2	Interference rozptýlených vln	21
3.3	Rozptyl záření na atomech	23
3.4	Teplotní faktor	24
3.5	Rozptyl rentgenového záření molekulou nebo elementární buňkou	26
3.6	Difrakce na krystalu	28
3.6.1	Difrakce na konečném krystalu	29
3.6.2	Strukturní faktor	30
3.6.3	Braggova rovnice	31
3.6.4	Ewaldova a limitní koule	32
3.7	Symetrie v recipročním prostoru	32
3.7.1	Friedlův zákon	33
3.7.2	Vliv operátorů symetrie v recipročním prostoru	33
3.7.3	Určování Laueho tříd	34
3.7.4	Centrosymetrické reflexe	35
3.7.5	Systematické absence	36
3.8	Intenzita difraktovaného záření	37
3.9	Anomální disperze	39
3.10	Fourierova syntéza a fázový problém	40
4	Experimentální metody v rtg krystalografii	42
4.1	Zdroje rentgenového záření	42
4.1.1	Konvenční zdroje	42
4.1.1.1	Zdroj typu rotační anoda	45
4.1.2	Synchrotronové záření	46
4.1.2.1	Generování rentgenového záření v synchrotronech	46
4.1.2.2	Laser s volnými elektrony	49
4.1.3	Srovnání konvenčního a synchrotronového záření	50
4.2	Monochmatizace a kolimace rentgenového záření	51
4.2.1	Filtry	51
4.2.2	Krystalové monochromátory	53
4.2.3	Kolimátory	54
4.2.4	Rentgenová zrcadla	54
4.3	Měření intenzity rentgenového záření	55

4.3.1	Fotografické filmy	56
4.3.2	Plynem plněné detektory, proporcionální detektor	57
4.3.3	Scintilační detektor	58
4.3.4	Amplitudová analýza pulzních signálů	59
4.3.5	Pozičně citlivé detektory	60
4.3.5.1	Mnohadrátové proporcionální detektory	60
4.3.5.2	Obrazové desky	61
4.3.5.3	Plošné detektory s polovodičovými prvky	62
4.4	Nestandardní experimentální podmínky při difrakčním experimentu	63
4.4.1	Měření za nízkých teplot	63
4.4.2	Měření za vysokých teplot	64
4.4.3	Měření za vysokých tlaků	65
4.4.4	Účinek laseru	65
4.5	Sběr difrakčních dat s monokrystalickými vzorky	65
4.5.1	Laueho metoda	66
4.5.2	Monokrystalové difraktometry	67
4.5.2.1	Monokrystalový difraktometr s jednokanálovým detektorem	67
4.5.2.1.1	Orientační matice	68
4.5.2.1.2	Indexace reflexí	70
4.5.2.1.3	Upřesňování orientační matice	71
4.5.2.1.4	Měření integrálních intenzit	72
4.5.2.1.5	Výpočet integrálních intenzit	73
4.5.2.2	Rotační metoda	73
4.5.2.3	Monokrystalový difraktometr s plošným detektorem	76
4.5.2.3.1	Difraktometr a rotační metoda	77
4.5.2.3.2	Difraktometr a metoda stacionárních snímků	78
4.6	Redukce dat	78
4.6.1	Lorenzova korekce	78
4.6.2	Polarizační korekce	79
4.6.3	Absorpční korekce	80
4.6.4	Opravy s ohledem na radiační rozpad	82
5	Fázový problém	84
5.1	R-faktory	84
5.2	Statistická analýza strukturních amplitud	87
5.2.1	Pravděpodobnostní rozložení strukturních faktorů	87
5.2.1.1	Centrosymetrická struktura	87
5.2.1.2	Necentrosymetrická struktura	89
5.2.2	Jednotkové a normalizované strukturní faktory	89
5.2.3	Škálovací konstanta, střední izotropní teplotní faktor	91
5.3	Pattersonova funkce	92
5.3.1	Zaostřené Pattersonovy funkce	94
5.3.2	Symetrie Pattersonovy funkce, Harkerovy řezy a přímky	96
5.3.3	Metoda těžkého atomu	97
5.3.4	Příklad řešení struktury metodou těžkého atomu	98
5.3.5	Pattersonovský režim v programu SHELXS-86	99
5.4	Přímé metody	100
5.4.1	Nezápornost elektronové hustoty	100
5.4.2	Strukturní invarianty a semiinvarianty	102
5.4.2.1	Tripletové invarianty a pozitivita elektronové hustoty	104
5.4.3	Pravděpodobnostní metody	105

5.4.3.1	Centrosymetrické pravděpodobnostní metody	105
5.4.3.2	Necentrosymetrické pravděpodobnostní metody	106
5.4.4	Fixace počátku souřadné soustavy a enantiomeru	109
5.4.5	Automatické procedury na stanovení fází přímými metodami	110
5.4.5.1	Normalizace	111
5.4.5.2	Nalezení relací mezi fázemi	111
5.4.5.3	Volba optimální startovní množiny fází	111
5.4.5.4	Výpočet fází strukturních faktorů E_{obs}	113
5.4.5.5	Kritérium správnosti určení fází	114
5.4.6	Přímé metody v programu SHELXS-86	115
5.5	„Kompletace“ a zpřesňování struktury	115
5.5.1	Metoda opakované Fourierovy syntézy	116
5.5.2	Metoda diferenční Fourierovy syntézy	117
5.5.3	Metoda nejmenších čtverců	118
5.5.4	Příklad řešení struktury programem SHELXL	120

6	Proteinová krystalografie	122
6.1	Proteinové krystaly	122
6.2	Krystalizace proteinů	123
6.3	Příprava izomorfních derivátů makromolekul s těžkými atomy	126
6.4	Řešení fázového problému v krystalografii makromolekul	128
6.4.1	Metody izomorfního nahrazení	129
6.4.1.1	Určení poloh těžkých atomů	129
6.4.1.2	Metoda jednoduchého izomorfního nahrazení (SIR)	131
6.4.1.3	Metoda vícenásobné izomorfní záměny (MIR)	132
6.4.1.4	Určení fází z experimentálních, chybami ovlivněných veličin	133
6.4.1.5	Řešení fázové dvojznačnosti pomocí anomálního rozptylu (metody SIRAS, MIRAS)	135
6.4.1.6	Upřesňování parametrů těžkých atomů a fázové upřesňování	137
6.4.1.7	Nalezení vedlejších poloh těžkých atomů – diferenční fourierovská syntéza	139
6.4.2	Metoda vícenásobného měření anomální disperse (MAD)	139
6.4.3	Filtrování v přímém prostoru	142
6.4.3.1	Vyhlažování rozpouštědla (solvent flattening)	142
6.4.3.2	Průměrování molekul	143
6.4.3.3	Použití histogramů	144
6.4.3.4	Atomicita	144
6.4.4	Metoda molekulárního přemístění	145
6.4.4.1	Rotační funkce	146
6.4.4.2	Translační funkce	147
6.4.5	Schéma řešení fázového problému v krystalografii makromolekul	149
6.4.6	Zpřesňování struktur v makromolekulární krystalografii	150
6.4.6.1	Interpretace mapy elektronové hustoty	150
6.4.6.2	Zpřesňování proteinových struktur	150
6.4.6.2.1	„Constrained“ metoda nejmenších čtverců	151
6.4.6.2.2	Restraigned metoda nejmenších čtverců	152
6.4.6.2.3	Molekulová dynamika a simulované žihání	154
6.5	Kontroly správnosti řešení makromolekulárních struktur	157
6.5.1	R-faktory	158
6.5.2	Ramachandranův graf	159
6.5.3	Kvantitativní odhad chyb 3-D modelu	159

6.5.3.1	Luzzatiho graf	159
6.5.3.2	σ_A graf	160
7	Použité symboly	162
8	Rejstřík	164
9	Krystalografie a INTERNET	167