

X線結晶構造解析と フーリエ変換

X-ray crystal structure analysis and Fourier transform

Contents

前回の復習

前回の復習

前回、こんな式が現れたのを覚えていますか？

$$F(x) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}(a_n \cos nx + b_n \sin nx)$$

これを、**フーリエ級数展開**といましたね。

前は周期を 2π で固定していましたが、周期を T_0 として、そこから求まる基本周波数を f_0 、基本角周波数を ω_0 とすると、

$$f(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\{a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)\}$$

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{2\pi}{T_0}$$

となります。

前回の復習

そして、このフーリエ級数展開の式

$$f(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)\}$$

の a_n と b_n をフーリエ係数といたしましたね。

フーリエ係数は、前回の周期 2π 縛りを外すと、

$$a_n = \frac{2}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) \cos(n\omega_0 t) dt$$

$$b_n = \frac{2}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) \sin(n\omega_0 t) dt$$

となります。

複素フーリエ級数展開 とフーリエ変換

複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

フーリエ級数展開の式は、**オイラーの公式**($e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$)から**複素フーリエ級数展開**として表現することができます。

$$\cos(n\omega_0 t) = \frac{1}{2}(e^{in\omega_0 t} + e^{-in\omega_0 t}), \sin(n\omega_0 t) = \frac{1}{2i}(e^{in\omega_0 t} - e^{-in\omega_0 t}) \text{ より、}$$

$$f(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos(n\omega_0 t) + b_n \sin(n\omega_0 t)\} \text{ は、}$$

$$f(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\omega_0 t} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-in\omega_0 t} \right)$$

$$f(t) = \frac{1}{2}a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (A_n e^{in\omega_0 t} + B_n e^{-in\omega_0 t}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{in\omega_0 t}$$

複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

係数 A_n, B_n を求めるには、

$$a_n = \frac{2}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) \cos(n\omega_0 t) dt$$

$$b_n = \frac{2}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) \sin(n\omega_0 t) dt \text{ より、}$$

$$A_n = \frac{1}{2}(a_n - ib_n) = \frac{1}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) e^{-in\omega_0 t} dt$$

$$B_n = \frac{1}{2}(a_n + ib_n) = \frac{1}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) e^{in\omega_0 t} dt \text{ となり、}$$

$$C_n = \frac{1}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} f(t) e^{-in\omega_0 t} dt$$

複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

最終的に、次のようになります。

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{in\omega_0 t}$$

$$C_n = \frac{1}{T_0} \int_{-T_0/2}^{T_0/2} f(t) e^{-in\omega_0 t} dt$$

複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

次に、フーリエ変換への拡張を考えます。

周期 $T_0 \rightarrow \infty$ の極限を考えると、

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{2\pi}{T_0} \text{ より、}$$

$$\Delta f \rightarrow \frac{1}{\infty}$$

複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

$\Delta f \rightarrow \frac{1}{\infty}$ を利用すると、

$$C_n = \frac{1}{T_0} \int_{-\frac{T_0}{2}}^{\frac{T_0}{2}} x(t) e^{-in\omega_0 t} dt = \Delta f \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi f t} dt \quad \text{より、}$$

$$x(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n e^{in\omega_0 t}$$

$$= \lim_{T_0 \rightarrow \infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \Delta f \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi f t} dt \right\} e^{i2\pi f t}$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi f t} dt \right\} e^{i2\pi f t} df \quad \text{となり、}$$

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(f) e^{i2\pi f t} df \quad \text{を} x(t) \text{のフーリエ逆変換、}$$

$$X(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi f t} dt \quad \text{を} x(t) \text{のフーリエ変換と呼びます。}$$

複素フーリエ級数展開とフーリエ変換

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(f) e^{i2\pi f t} df \quad \text{:フーリエ逆変換}$$

$$X(f) = \int_{-\infty}^{\infty} x(t) e^{-i2\pi f t} dt \quad \text{:フーリエ変換}$$

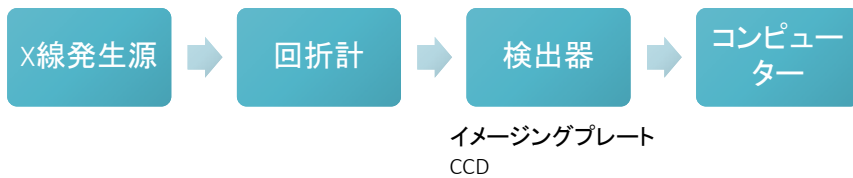
これまでは、時間の関数 t として議論してきましたが、周期関数が位置 x (長さの次元)の関数についても当然そのまま適用できます。

ここからは、X線結晶構造解析において、どのようにフーリエ変換が利用されているかを見ていきましょう。

X線結晶構造解析の原理

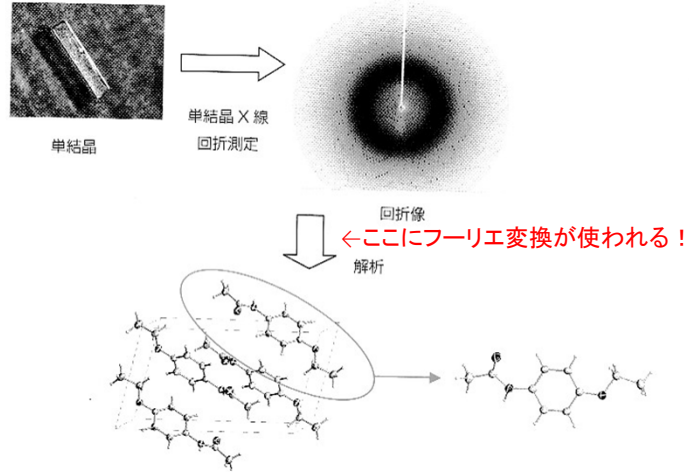
X線結晶構造解析の原理

装置



X線結晶構造解析の原理

流れ



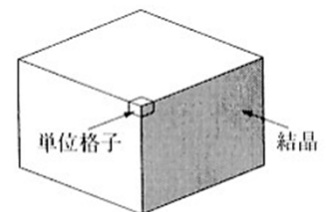
X線結晶構造解析の原理

単結晶は分子が三次元的に規則正しく配列した状態のものをいいます。

X線を単結晶に照射すると、ブラッグの条件に従った方向にX線が回折され、結晶構造を反映したパターンが生じます。

単結晶中では分子が結晶格子という空間的な単位を繰り返す形に配列しており、その最小単位を単位格子といいます。

入射したX線は、ブラッグの条件と、ミラー指数と呼ばれる結晶面の規則性を反映した方向に回折されます。



X線結晶構造解析の原理

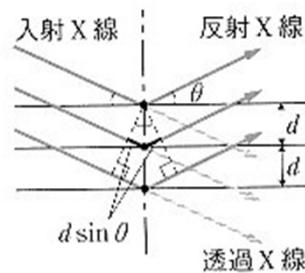
ブラッグの条件

結晶にX線(波長 λ)を当てると結晶内の原子によって散乱されたX線が干渉して、回折像(ラウエ斑点)が得られます。

光が強め合う条件は、光路差が波長の整数倍であればよいので、

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

となります。



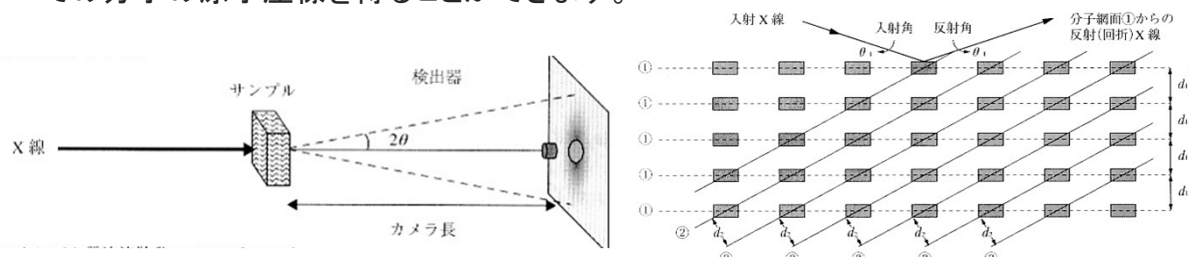
X線結晶構造解析の原理

ブラッグの条件

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

ここで、 d は結晶面の間隔、 θ はX線の入射面と結晶面の角度です。

ある結晶面からの回折強度だけでは、その結晶面からの情報しか得られないので、数千個程度の回折面からの情報を総合的に解析することで、その単結晶内のすべての分子の原子座標を得ることができます。

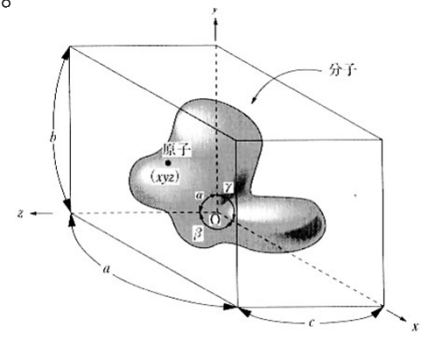


X線結晶構造解析の原理

ミラー指数(面指数)

結晶面を考えるためにはそれぞれの結晶面の**ミラー指数**が必要になります。

単位格子は右手系といわれる座標をとり、箱の辺の長さ a, b, c とそれらの間の角度 α, β, γ で表します。この6個の定数を格子定数と呼びます。



X線結晶構造解析の原理

ミラー指数(面指数)

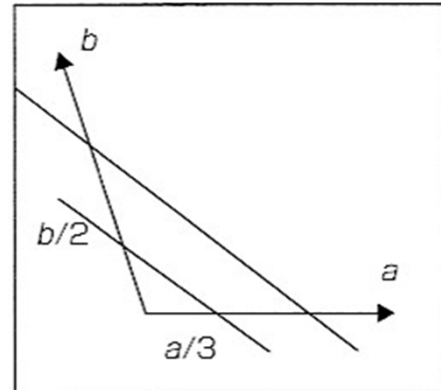
結晶の外形面の方位は $(h k l)$ の三つの定数を用いて表します。

$(h k l)$ と単位格子軸 a, b, c の間には結晶面が a, b, c の各軸と交わる平面を考えたとき、それぞれの切片が $X = a/h, Y = b/k, Z = c/l$ によって定義されます。

X線結晶構造解析の原理

ミラー指数(面指数)

例として、図のように a 軸と $a/3$, b 軸と $b/2$, c 軸に平行な結晶面を考えると、この面指数は $(3\ 2\ 0)$ となります。



X線結晶構造解析の原理

回折X線の方法は三次元座標で一般的に表現できますが、結晶にX線を当てると、方向が整数で表記できるような離散的方向にしか回折されません。

回折X線の方法を表す三次元空間(逆格子空間)を考えると、 h, k, l が整数の点(格子点)においてのみ回折X線が観察されます。

X線結晶構造解析の原理

各回折X線 $F(hkl)$ と単位格子中の原子の座標との間には次のような関係が成り立ちます。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N \underbrace{f_j}_{\text{原子散乱因子}} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

構造因子

x_j, y_j, z_j は分子中の j 番目の原子の座標を表します。この場合は単位格子中に N 個の原子があるということです。

f_j は j 番目の原子がどれだけX線を散乱できるかを示すX線散乱能であり、原子散乱因子と呼ばれます。

$F(hkl)$ は構造因子とも呼ばれます。

X線結晶構造解析の原理

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

この式で注目される点は、どの回折X線 $F(hkl)$ をとっても、そこには N 番目までのすべての原子からの情報が伝わっているということです。

つまり、この式の意味は、結晶中のすべての原子の位置 x_j, y_j, z_j が既知ならば、その結晶から回折されるX線はどの方向(どの h, k, l)についても、計算で求めることができるということです。

しかし、X線結晶構造解析の目的はその逆です。

結晶にX線を当てて、結晶から回折されるX線 $F(hkl)$ を観測し、それに基づいて各原子の座標 x_j, y_j, z_j を求めたいわけです。

X線結晶構造解析の原理

原子の座標とは、原子核の座標ですが、水素原子を除いて、原子核の位置と原子内の電子密度の極大点はほぼ一致します。

X線解析で決める原子位置は、実は原子核の位置ではなく、電子密度極大の位置なのです。

X線結晶構造解析の原理

単位格子中の任意の点 (x, y, z) の電子密度を $\rho(xyz)$ とすると、先ほどの $F(hkl)$ に対して、

$$\rho(xyz) = \sum_{-h}^h \sum_{-k}^k \sum_{-l}^l F(hkl) e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

が成立します。

この式を数学的にいうと、

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{: フーリエ変換}$$

$$\rho(xyz) = \sum_{-h}^h \sum_{-k}^k \sum_{-l}^l F(hkl) e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad \text{: フーリエ逆変換}$$

ということになります。

X線結晶構造解析の原理

$$\rho(xyz) = \sum_{-h}^h \sum_{-k}^k \sum_{-l}^l F(hkl) e^{-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

この式は、すべての回折X線 $F(hkl)$ を観測して、単位格子中の任意の点 (xyz) についてそれらの和をとると、その点 (xyz) での電子密度 $\rho(xyz)$ が求められるということを意味します。

ここで、結晶からの回折X線が $F(hkl)$ という形で測定できれば何の問題もなく上の式が使えるのですが、残念ながら測定可能なのは $|F(hkl)|$ なのです。この二つの間には次のような関係があります。

$$F(hkl) = |F(hkl)| e^{2\pi i\phi}$$

ϕ を位相と呼びます。

X線結晶構造解析の原理

X線は電磁波で、波の一種です。前回勉強したように、波を特長づけるものには波長、振幅、位相がありました。

実験では、波長は一定のものを使うので問題ありません。

また、波の強さ(回折強度)は振幅の二乗に比例するので、振幅の絶対値 $|F(hkl)|$ は測定することができます。

しかし、位相は知ることはできません。

これを**位相問題**といいます。位相問題を解決するためにはいくつかの方法があります。これは、今回扱うと長くなりそうなのでパスしましょう。

X線結晶構造解析の原理

さて、位相が正しく求められ、電子密度が得られれば、原子位置の決定が可能になります。タンパク質のX線結晶構造解析では電子密度の高い部分をつないでポリペプチド鎖の流れをたどります。

回折強度のデータから初期モデルを作り、次に構造精密化を行います。

タンパク質の原子モデルの評価は、実測(observation)された構造因子(回折X線の振幅)を $|F_{obs}|$ 、モデルから計算(calculation)された構造因子 $|F_{calc}|$ を比較することによって行われます。

よく使われる指標 R_{factor} は

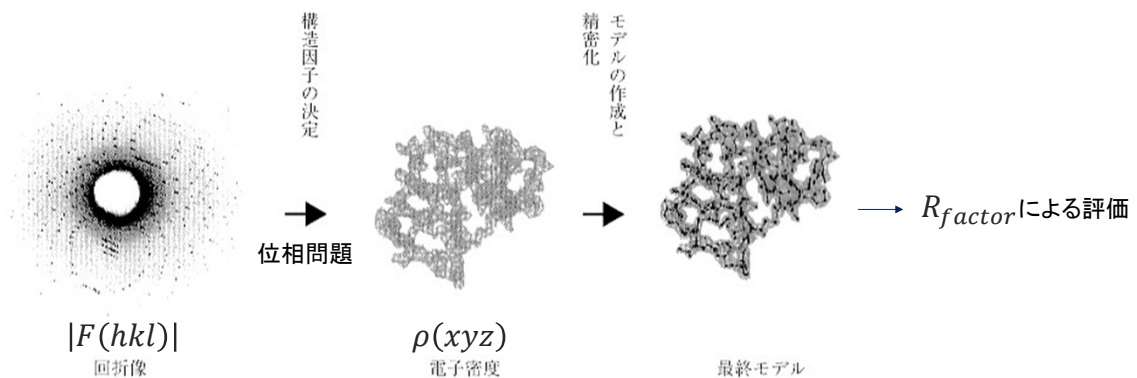
$$R_{factor} = \frac{\sum ||F_{obs}(hkl)| - |F_{calc}(hkl)||}{\sum |F_{obs}(hkl)|}$$

であり、 R_{factor} が0.20*以下であれば、その構造はほぼ間違いないといえます。

R_{free} という指標も合わせて評価します (M.S.)

X線結晶構造解析の原理

最後に、この流れをまとめてみましょう。



おわり