

# (Nie)prawdopodobne izotopy

Piotr DITTWALD\*



Pisząc „masa” mam tu na myśli masę atomową.



Elektrony (właśnie z powodu ich bardzo małej masy względem masy nukleonów) będziemy dalej w naszej analizie pomijać.

W niniejszym artykule skoncentrujemy się tylko na izotopach stabilnych, tj. niepodlegających samoczynnemu rozpadowi, jak to dzieje się w przypadku izotopów promieniotwórczych.



Wyobraźmy sobie fabrykę cząsteczek składających się z dwóch atomów wodoru ( $H_2$ ). Inżynier obsługujący skomplikowaną maszynę zgłasza do magazynu zapotrzebowanie na dwa atomy wodoru, jednak okazuje się, że dostępne są dwa typy atomów wodoru (które oznaczymy jako  $^1H$  oraz  $^2H$ ), różniące się masą (dla typu  $^1H$  wynosi ona  $M_{H,1}$ , zaś dla typu  $^2H$  masa jest równa  $M_{H,2}$ ). Dodatkowo, inżynier otrzymuje każdy z tych typów atomów wodoru z właściwym temu typowi prawdopodobieństwem (odpowiednio  $p_{H,1}$  oraz  $p_{H,2}$ , przy czym zachodzi równość  $p_{H,1} + p_{H,2} = 1$ ).

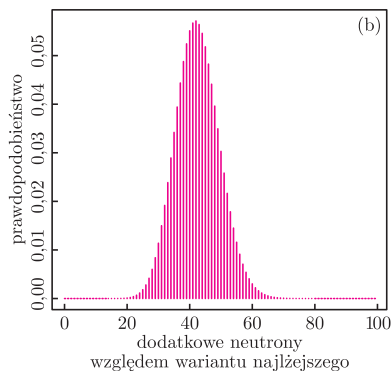
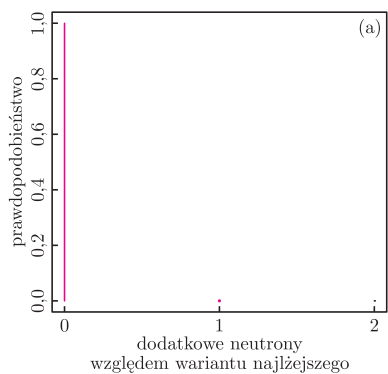
W rezultacie teoretycznie ta sama cząsteczka  $H_2$  może być wyprodukowana w różnych odmianach. Załóżmy, że inżynier chciałby dowiedzieć się, którą cząsteczkę otrzymał, a jedynym narzędziem, które ma pod ręką, jest odpowiednio dokładna waga. Tak więc (pomijając kolejność atomów, która nie wpływa na masę) możliwe są trzy sytuacje: (a) dwa atomy  $^1H$  (o łącznej masie  $2M_{H,1}$ ); (b) jeden atom  $^1H$  oraz jeden atom  $^2H$  o łącznej masie  $M_{H,1} + M_{H,2}$ ; (c) dwa atomy  $^2H$  (o masie  $2M_{H,2}$ ). Jeśli inżynier powtórzy swoje obserwacje dla dostatecznie dużej liczby cząsteczek, to częstości wystąpienia każdej z sytuacji (a), (b), oraz (c) będą odpowiadać prawdopodobieństwom wynoszącym odpowiednio  $(p_{H,1})^2$ ,  $2p_{H,1}p_{H,2}$ , oraz  $(p_{H,2})^2$ . Warto podkreślić ciche dotąd założenie, że każdy z wodorów dostarczany jest niezależnie, więc prawdopodobieństwa się wymnażają; dwójka w wariancie (b) wiąże się z dwiema możliwymi konfiguracjami, których nie rozróżniamy w naszej analizie, tj.  $^1H^2H$  oraz  $^2H^1H$ .

Jak się ma nasza wyobrażona sytuacja do rzeczywistości? Być może pamiętamy z lekcji chemii, że atomy (wbrew ich nazwie pochodzącej od greckiego słowa *átomos*, oznaczającego coś, czego nie da się już podzielić) składają się z jeszcze mniejszych cegiełek: protonów i neutronów (zwanymi nukleonami, gdyż tworzą jądro atomowe) oraz dużo od nich lżejszych elektronów. Niektóre pierwiastki chemiczne mają swoje odmiany – izotopy – różniące się liczbą neutronów. W przypadku wodoru, podobnie jak w powyższej historyjce z inżynierem, obserwujemy dwie odmiany izotopowe: prot (jądro składa się z pojedynczego protonu) i deuter (w jądrze występuje jeden proton i jeden neutron), oznaczane właśnie jako  $^1H$  oraz  $^2H$ . Występują one w danym środowisku w ustalonych proporcjach.

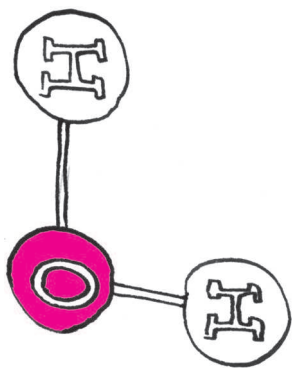
Dodajmy, że przy wyznaczaniu składników mieszanin można posłużyć się bardzo dokładną „wagą”, tj. spektrometrem mas, który jest w stanie zbadać ilość substancji o zadanej masie. Bardziej precyzyjnie, spektrometr mas rozdziela cząsteczki względem wartości współczynnika  $m/z$ , tj. stosunku masy do ładunku – mierzone są tylko naładowane cząsteczki; wartość  $m/z$  oblicza się np. na podstawie czasu, jaki potrzebuje cząsteczka na pokonanie określonej drogi w polu elektrycznym. My założymy dla uproszczenia, że nasz spektrometr mas analizuje cząsteczki naładowane znanym ładunkiem, więc przekształcenie między stosunkiem masy do ładunku a masą jest łatwe.

Podsumowując nasze dotychczasowe rozważania, cząsteczka wodoru ( $H_2$ ) w idealnym eksperymencie będzie widoczna z grubsza w trzech różnych miejscach na osi oznaczającej masę. Masy protonu i neutronu są bardzo zbliżone. Dla uproszczenia założymy, że każdy nukleon waży jednostkę masy (oznaczoną jako dalton, Da), tak więc  $M_{H,1} = 1$  Da;  $M_{H,2} = 2$  Da. Przyjmijmy ponadto, że  $p_{H,1} = 0,999885$ , zaś  $p_{H,2} = 0,000115$  (użyte wartości odpowiadają w przybliżeniu rzeczywistym prawdopodobieństwom występowania poszczególnych izotopów w glebie wg standardu IUPAC, por. z tabelą na str. 7). Dla powyższych wartości możemy naszkicować rozkład prawdopodobieństw wariantów izotopowych wodoru względem ich masy (rysunek a). Od razu widzimy, że wyraźnie najbardziej prawdopodobny (ponad 99,9%) jest wariant najlżejszy.

\*Instytut Informatyki,  
Uniwersytet Warszawski;  
Instytut Chemii Organicznej  
Polskiej Akademii Nauk



Rozkłady izotopowe cząsteczek (a) wodoru ( $H_2$ ) oraz (b) surowiczey albuminy wołowej (BSA;  $C_{2934}H_{4615}N_{781}O_{897}S_{39}$ ).



$^{16}C$	0,9893	$^{16}O$	0,99757
$^{17}C$	0,0107	$^{17}O$	0,00038
$^1H$	0,999885	$^{18}O$	0,00205
$^2H$	0,000115	$^{32}S$	0,9493
$^{14}N$	0,99632	$^{33}S$	0,0076
$^{15}N$	0,00368	$^{34}S$	0,0429
		$^{36}S$	0,0002

Prawdopodobieństwa występowania stabilnych wariantów izotopowych dla pięciu pierwiastków chemicznych wg IUPAC (ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) na podst. raportu Rosman et al., 1998.

Rozpatrzmy czysto hipotetyczną cząsteczkę wodoru składającą się z  $w$  atomów (ozn.  $H_w$ ). Teraz możliwe są następujące warianty izotopowe tej cząsteczki: dla  $0 \leq k \leq w$  istnieje wariant składający się z  $w - k$  atomów  $^1H$  oraz  $k$  atomów  $^2H$  o masie  $(w - k)M_{H,1} + kM_{H,2}$ , oraz o prawdopodobieństwie występowania:

$$(1) \quad q_k = \binom{w}{k} p_{H,1}^{w-k} p_{H,2}^k.$$

Rozpoznajemy tu dobrze znany rozkład dwumianowy. Wprowadźmy wielomian  $Q_{H_w}(I) = \sum_k q_k I^k$ . Zauważmy, że  $Q_{H_w}(I) = (p_{H,1} + p_{H,2}I)^w$ , gdyż po wymnożeniu i zgrupowaniu wyrazów z  $I^k$  otrzymamy właśnie wartość prawdopodobieństwa wariantu o  $k$  neutronów cięższego niż wariant najlżejszy. Funkcję  $Q_{H_w}(I)$  nazywamy funkcją tworzącą rozkładu cząsteczki  $H_w$  (z równania (1) znamy wzór na  $q_k$ , ale w bardziej skomplikowanych przypadkach funkcje tworzące okazują się bardzo wygodne). Ponadto, dla dużych  $w$  najbardziej prawdopodobny wcale niekoniecznie będzie wariant najlżejszy, np. dla  $w = 10\,000$  mamy  $q_0 < q_1$  (sprawdzenie tej nierówności pozostawiamy Czytelnikowi jako proste ćwiczenie; ponadto proponujemy znalezienie najmniejszego takiego  $w$ , dla którego wskazana nierówność zachodzi). Powyższy przykład, choć wykorzystujący cząsteczkę hipotetyczną, miał na celu wyrobienie w Czytelniku intuicji, że nawet jeśli dla pojedynczego atomu wariant najlżejszy jest najbardziej prawdopodobny (w przypadku wodoru różnica wynosi kilka rzędów wielkości), to dla dużych cząsteczek wcale już niekoniecznie.

Rozważmy teraz cząsteczkę wody  $H_2O$ . Tlen ma aż trzy stabilne izotopy, oznaczone jako  $^{16}O$ ,  $^{17}O$ , oraz  $^{18}O$  (wariant najlżejszy składa się z ośmiu protonów i ośmiu neutronów, kolejne warianty mają, odpowiednio, jeden i dwa neutrony więcej). Masy i prawdopodobieństwa poszczególnych izotopów dla rozważanych pierwiastków będziemy oznaczać analogicznie jak w przypadku wodoru. Tak więc w cząsteczce wody rozróżnimy pięć różnych wariantów izotopowych o prawdopodobieństwach:

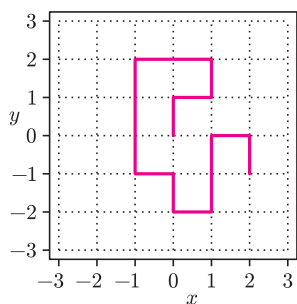
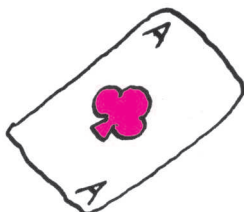
$$\begin{aligned} q_0 &= p_{H,1}^2 p_{O,16}, \\ q_1 &= p_{H,1}^2 p_{O,17} + 2p_{H,1} p_{H,2} p_{O,16}, \\ q_2 &= p_{H,1}^2 p_{O,18} + 2p_{H,1} p_{H,2} p_{O,17} + p_{H,2}^2 p_{O,16}, \\ q_3 &= 2p_{H,1} p_{H,2} p_{O,18} + p_{H,2}^2 p_{O,17}, \\ q_4 &= p_{H,2}^2 p_{O,18}. \end{aligned}$$

Widzimy, że powyższe wzory są już dużo bardziej skomplikowane. Dlatego raz jeszcze przyda się nam zastosowanie funkcji tworzącej, tym razem postaci  $Q_{H_2O}(I) = (p_{H,1} + p_{H,2}I)^2 (p_{O,16} + p_{O,17}I + p_{O,18}I^2)$ . Poszczególne prawdopodobieństwa znów możemy uzyskać ze standardowej reprezentacji wielomianowej, tj.  $Q_{H_2O}(I) = \sum_k q_k I^k$ .

Badane w spektrometrii mas białka składają się głównie z pięciu pierwiastków chemicznych: wodoru, węgla, azotu, tlenu i siarki. Stabilne izotopy wraz z ich masami oraz prawdopodobieństwami występowania przedstawione są w tabelce obok. Dla związku chemicznego o sumarycznym wzorze  $C_v H_w N_x O_y S_z$  ( $v$  to liczba atomów węgla,  $w$  to liczba atomów wodoru itd.) odpowiednia funkcja tworząca ma postać

$$(2) \quad Q(I)_{C_v H_w N_x O_y S_z} = (p_{C,12} + p_{C,13}I^1)^v \cdot (p_{H,1} + p_{H,2}I^1)^w \cdot (p_{N,14} + p_{N,15}I^1)^x \cdot (p_{O,16} + p_{O,17}I^1 + p_{O,18}I^2)^y \cdot (p_{S,32} + p_{S,33}I^1 + p_{S,34}I^2 + p_{S,36}I^4)^z.$$

Warto zdawać sobie sprawę, że w przyrodzie występują białka o olbrzymiej liczbie atomów, np. surowicza albumina wołowa (oznaczana też BSA od ang. *Bovine Serum Albumin*) o wzorze chemicznym  $C_{2934}H_{4615}N_{781}O_{897}S_{39}$  wcale nie należy do największych. Rozkład izotopowy tego białka prezentujemy na rysunku b. Rzeczywiście, mimo znacznej przewagi najlżejszych izotopów



Rys. 1. Przykład SAW-a o długości  $k = 15$ .

\*Instytut Matematyki Stosowanej i Mechaniki, Uniwersytet Warszawski; Wydział Matematyki i Informatyki, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń

w przyrodzie, wariant najlżejszy przestaje być najbardziej prawdopodobny – dominuje natomiast wariant z 42 dodatkowymi neutronami. Tak więc dzięki obliczeniu teoretycznego rozkładu izotopowego łatwo zorientować się, że osoba analizująca BSA spektrometrem mas powinna oczekiwać, że aparat zmierzy substancję cięższą o około 42 Da od masy najlżejszego wariantu tej cząsteczki.

Często istnieje wiele cząsteczek o zadanej masie, każda dodatkowa informacja może więc być przydatna w poprawnej identyfikacji. Taką informacją jest, na przykład, właśnie rozkład izotopowy. Rozważmy dwie cząsteczki: propan ( $C_3H_8$ ) oraz dwutlenek węgla ( $CO_2$ ). Mają one taką samą masę wariantu najlżejszego (44 Da), w obu przypadkach też najwyższe jest prawdopodobieństwo tego wariantu. Gdy obliczymy stosunek prawdopodobieństw  $\frac{q_1}{q_0}$  dla każdego z nich, okaże się, że choć obie wartości są bardzo małe, to jednak w przypadku pierwszej cząsteczki jest ona około trzy razy większa niż w przypadku drugiej (dokładne obliczenia pozostawiamy Czytelnikowi).

Przy przewidywaniu tego, jak będzie wyglądał dla danej cząsteczki wynik pomiaru w eksperymencie wykorzystującym spektrometr mas, pomocne może okazać się więc obliczenie jej rozkładu izotopowego. Problem ten sprowadziliśmy zaś do czysto matematycznego zagadnienia potęgowania wielomianów (por. równanie (2)). To już jednak temat na inną opowieść...

## Monte Carlo, spacer i polimery

Wojciech NIEMIRO\*

Z czym kojarzy się Monte Carlo? Z kasynami, hazardem, ruletką. A więc Monte Carlo jest symbolem potęgi *przypadku*, który jednym pozwala zbijać fortuny, innych rujnuje. Są jednak ludzie, którzy przypadkowość, losowość potrafią okiełznać i wykorzystać z pożytkiem (przynajmniej dla siebie). Oczywiście, takimi ludźmi są właściciele kasyn gry, ale nie tylko. Również matematycy zaprzęgają losowość do pożytecznej roboty. Metody obliczeniowe oparte na generowaniu (symulowaniu komputerowym) zdarzeń losowych nazywają się... oczywiście, metodami Monte Carlo.

*Liczenie przedmiotów* nie wydaje się zadaniem wymagającym wyrafinowanej matematyki, wykraczającej ponad program przedszkolny. Nie widać też, jaką rolę w czynności zliczania miałby odgrywać przypadek. A jednak! Rozważymy pozornie proste zadanie zliczania dróg, w którym ujawnią się nieoczekiwane trudności i pokażemy, jak pomysłowe metody Monte Carlo wynaleziono, aby te trudności pokonać.

Wyobraźmy sobie, że idziemy na spacer. Załóżmy, że mieszkamy w mieście, w którym ulice tworzą regularną, kwadratową siatkę, tak jak na rysunku 1. Ruszamy z punktu początkowego, wybierając jedną z czterech ulic. Idziemy zatem na północ, na zachód, na południe lub na wschód. Przechodzimy do sąsiedniego skrzyżowania i znowu wybieramy jeden z 4 kierunków. Powtarzamy całą procedurę, powiedzmy,  $k$  razy. Przebyta droga jest łamaną składającą się z  $k$  odcinków o jednostkowej długości. Na rysunku 1 mamy przykład drogi o długości  $k = 15$ . Używając układu współrzędnych „zaczepionego w punkcie początkowym”, możemy tę drogę zapisać jako ciąg kolejno odwiedzanych punktów:

$$(0, 0) \rightarrow (0, 1) \rightarrow (1, 1) \rightarrow (1, 2) \rightarrow (0, 2) \rightarrow \dots \rightarrow (2, 0) \rightarrow (2, -1).$$

Inny sposób zakodowania tej samej drogi to podanie kierunków ruchu w kolejnych „krokach”:  $N, E, N, W, W, \dots, E, S$ . Ile jest wszystkich dróg o długości  $k$ ? Odpowiedź jest łatwa:  $4^k$ . Musimy tu wyjaśnić, że licząc drogi wychodzące z tego samego punktu, utożsamiamy drogi z ciągami literek z alfabetu  $\{N, W, S, E\}$ .