

Zobaczyć świat w innym świetle

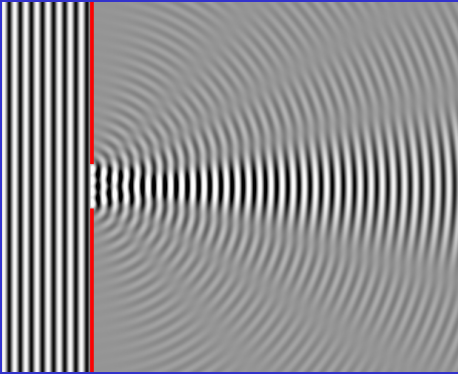


Daniel Kamiński

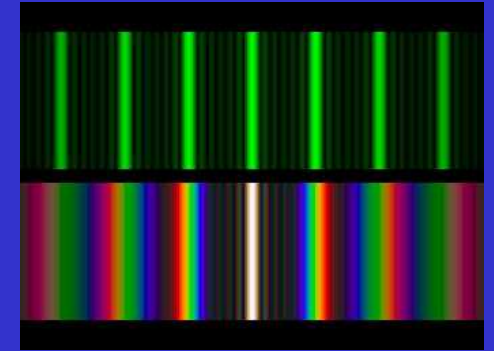
Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii
Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie

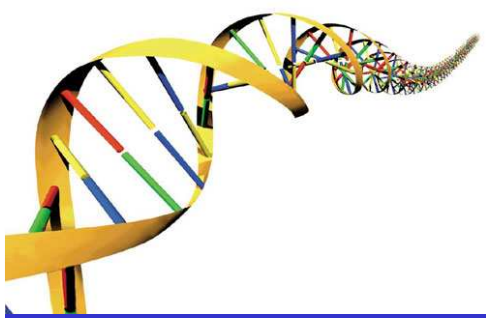
- Dyfrakcja
- Promieniowanie synchrotronowe
- Dyfrakcja powierzchniowa
- Tajemnica kryształów KDP
- 200-u letnia zagadka kryształów NaCl
- Przyszłość chemii Free Electron Laser

Dyfrakcja



Dyfrakcja (ugięcie fali) to zjawisko fizyczne zmiany kierunku rozchodzenia się fali na krawędziach przeszkód oraz w ich pobliżu.

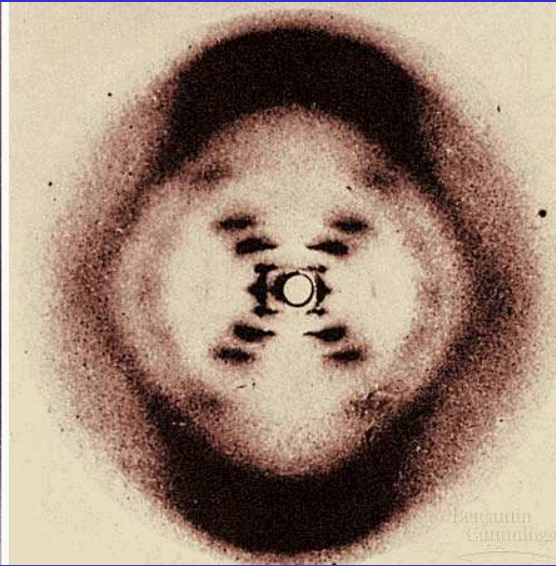




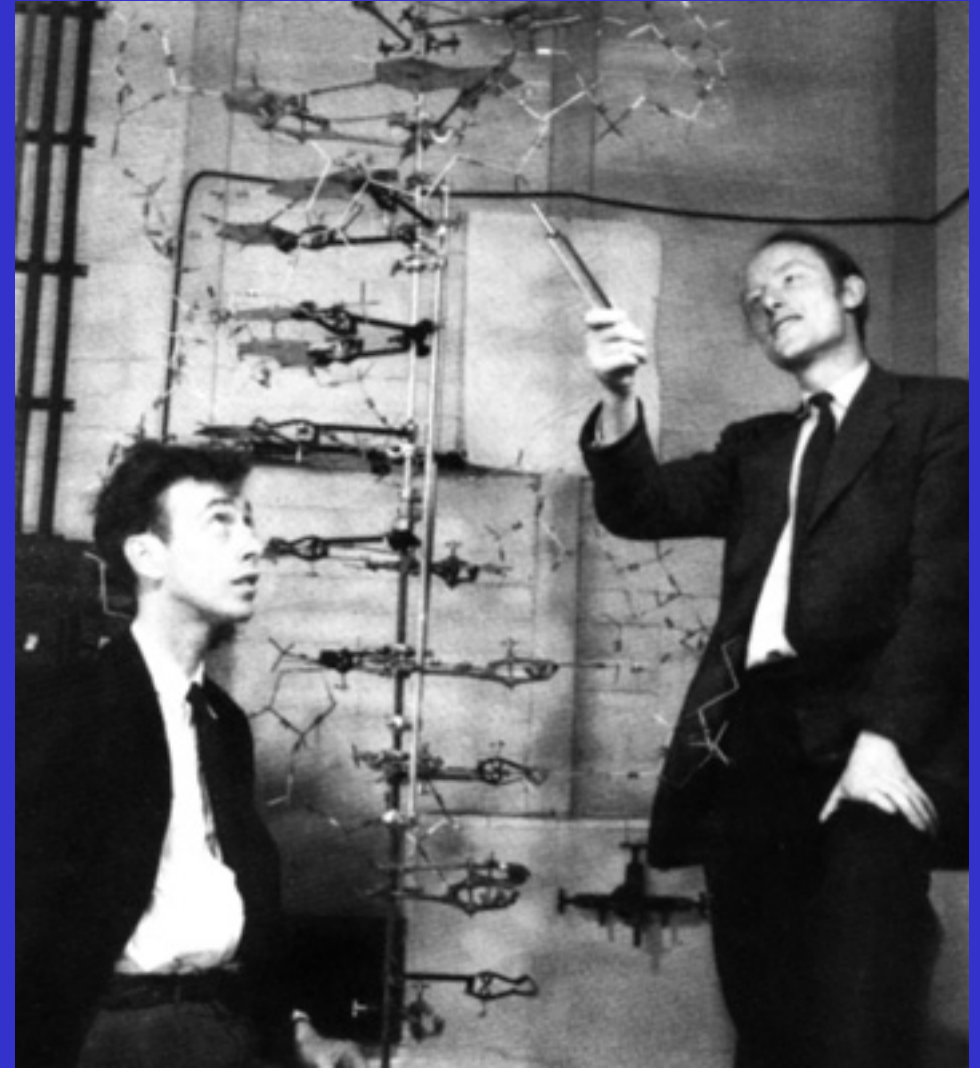
Odkrycie DNA



Rosalind Franklin



Słynne zdjęcie 51



Francis Crick i James Watsona

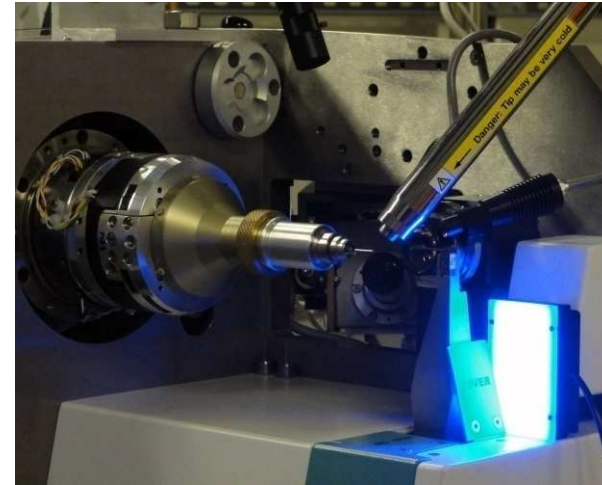
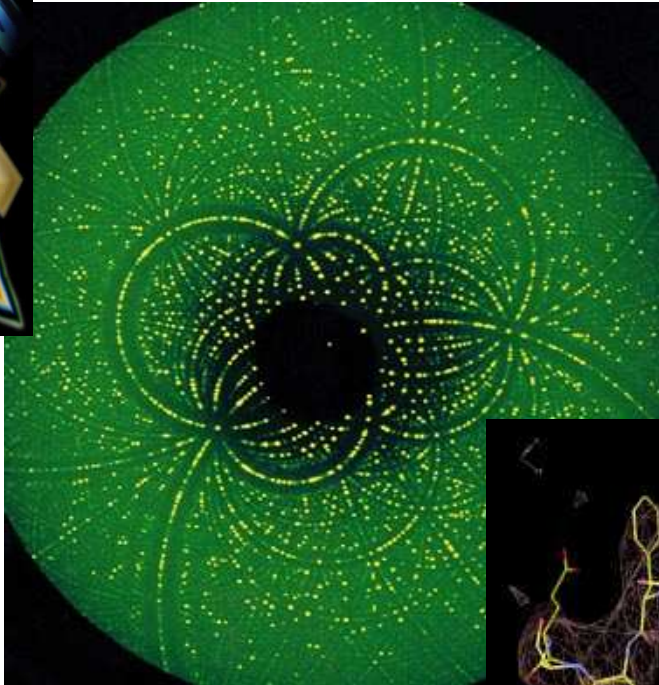
Wilkins

Krystalografia białek



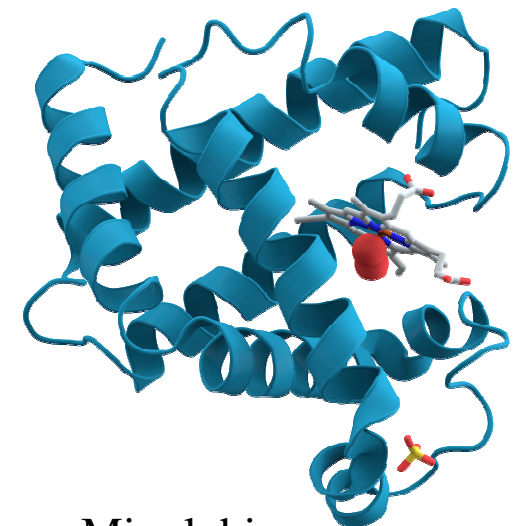
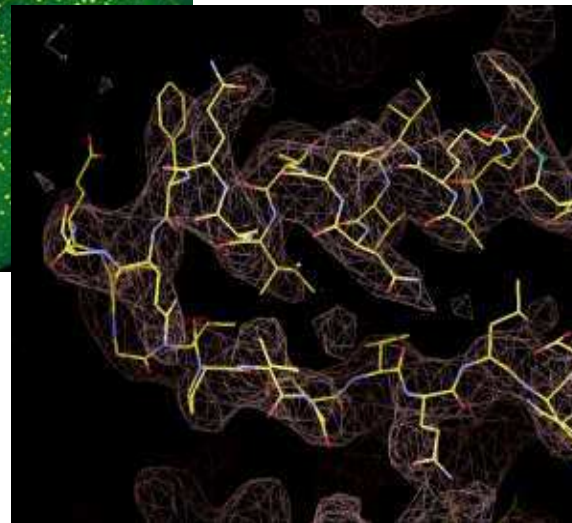
Kryształy

Obraz dyfrakcyjny



metodzie podstawienia izomorficznego
metodzie podstawienia cząsteczkowego
dostrojona dyfrakcja anomalna,

Krystalografia białek pojawia się w annałach nauki w roku 1840, kiedy to Hünefeld opisał powstałe na drodze przypadku kryształy hemoglobiny dżdżownicy, które nazwał "kryształami krwi" [1]. Warto odnotować, że na początku XX wieku Reichert i Brown opublikowali imponującą monografię o krystalizacji hemoglobiny, udokumentowaną około 600 zdjęciami mikroskopowymi kryształów [2]. W roku 1946 Nagrodą Nobla w dziedzinie chemii przyznaną w istocie za krystalizację białek, podzielili się Sumner, Northrop i Stanley.



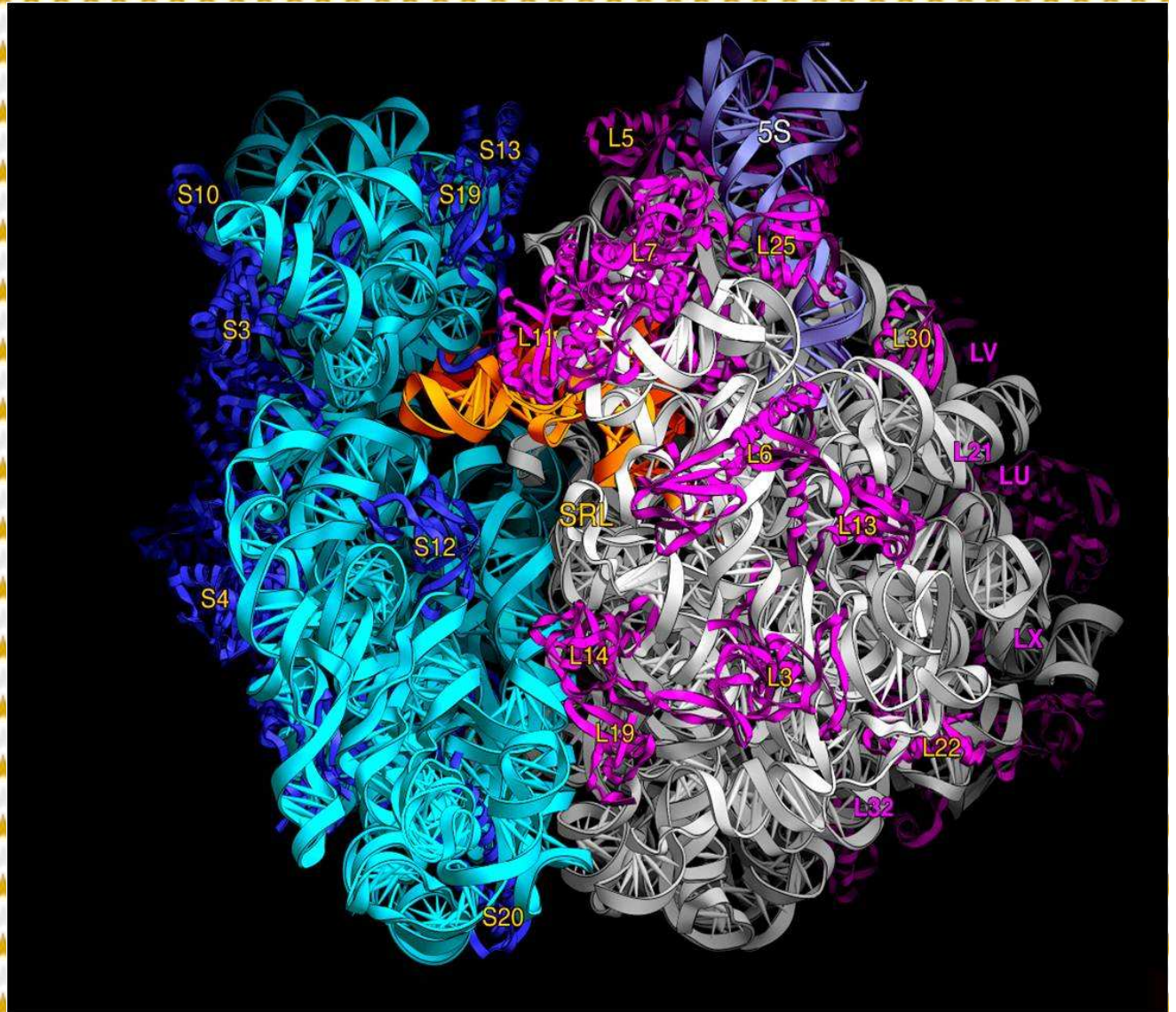
Mioglobina

The Nobel Prize in Chemistry 2009

"for studies of the structure and function of the ribosome"



Ada E. Yonath





Promieniowanie synchrotronowe

Długość fal [m]

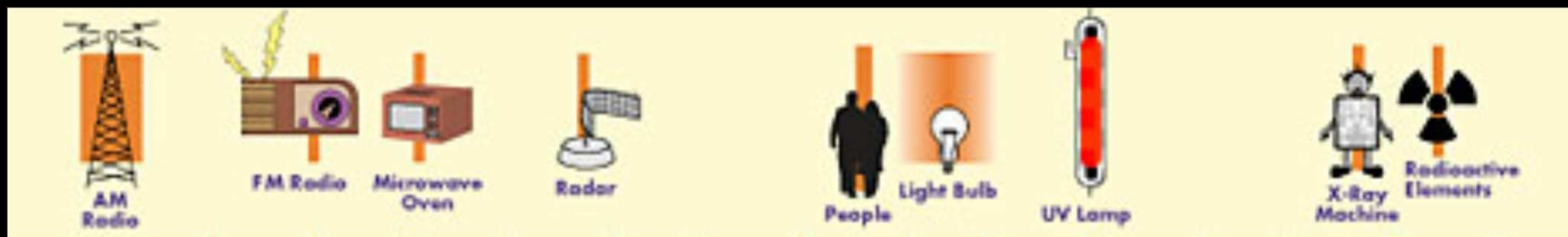
10^3 10^2 10^1 10^0 10^{-1} 10^{-2} 10^{-3} 10^{-4} 10^{-5} 10^{-6} 10^{-7} 10^{-8} 10^{-9} 10^{-10} 10^{-11} 10^{-12}

fale radiowe mikrofałe podczerwień UV x-ray & gamma



Źródło

źródła promieniowania synchrotronowego



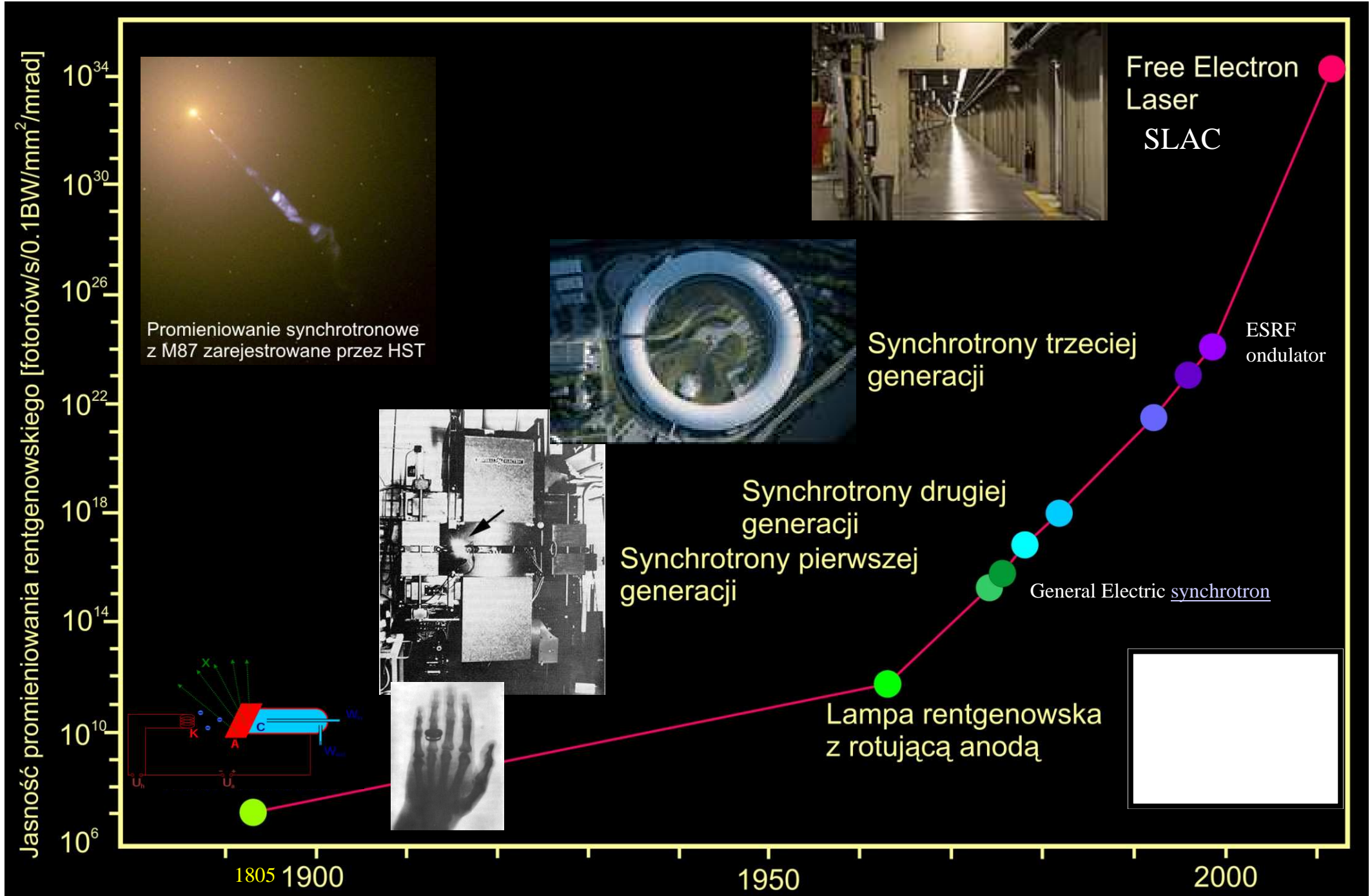
Częstotliwość [Hz]

10^6 10^7 10^8 10^9 10^{10} 10^{11} 10^{12} 10^{13} 10^{14} 10^{15} 10^{16} 10^{17} 10^{18} 10^{19} 10^{20}

Energia fotonu [eV]

10^{-9} 10^{-8} 10^{-7} 10^{-6} 10^{-5} 10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 10^{-1} 10^0 10^1 10^2 10^3 10^4 10^5 10^6

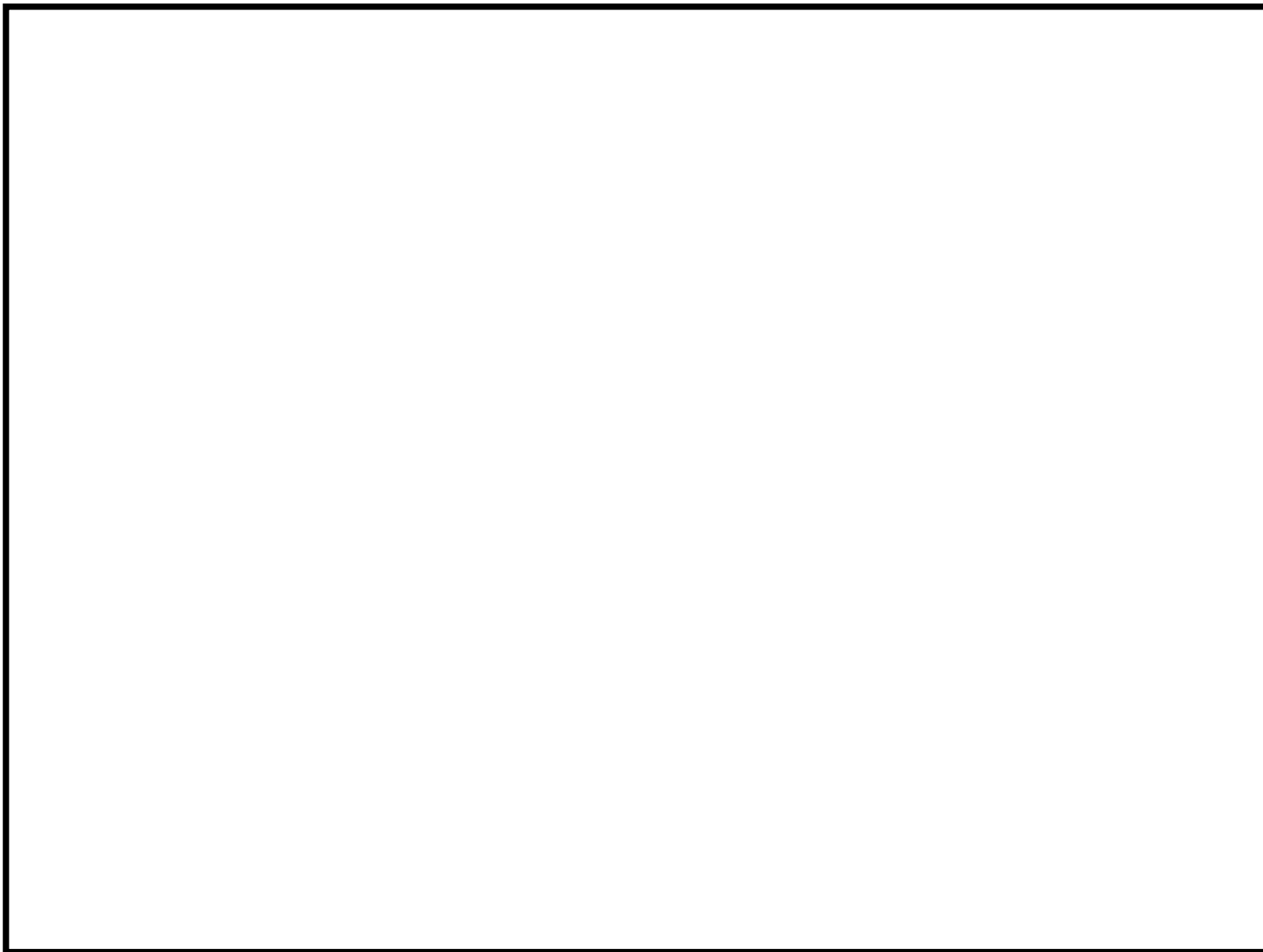
Historia promieniowania rentgenowskiego



Zalety promieniowania synchrotronowego

- Szeroki zakres widma
- Duża intensywność promieniowania
- Łatwość zmiany zakresu promieniowania
- Promieniowanie spolaryzowane
- Impulsy promieniowania ściśle zdefiniowane w czasie

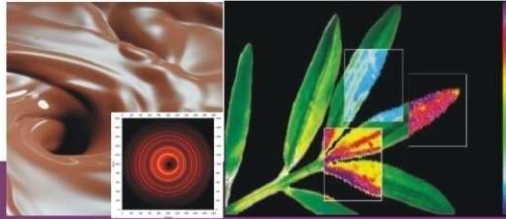
Kliknij ramkę, żeby obejrzeć film ...



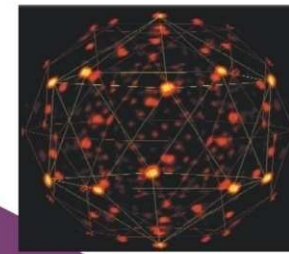
I wiele innych



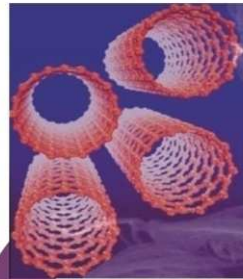
Dyfrakcja powierzchniowa



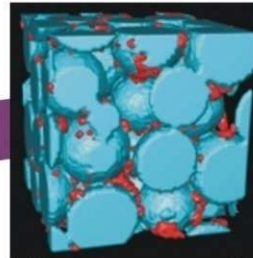
Zywność (czekolada Cadbury, zawartość pierwiastków)



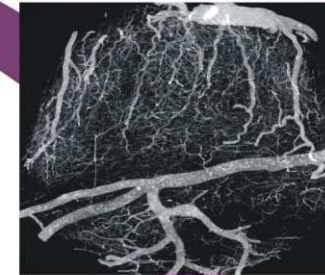
Dyfrakcja z kryształów i materiałów niekryształicznych



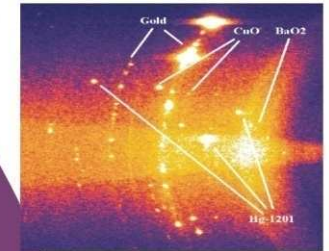
Nanoinżynieria



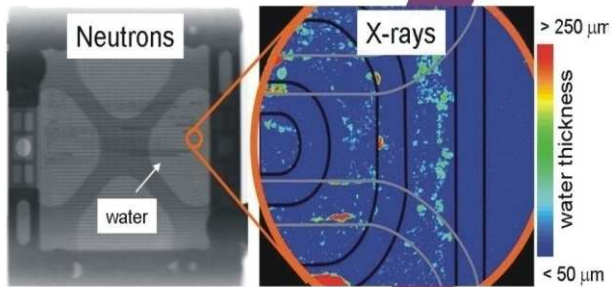
Mikrotomografia



Medycyna

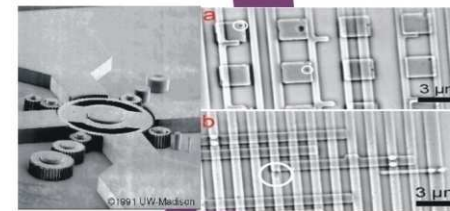


Dyfrakcja w warunkach ekstremalnych

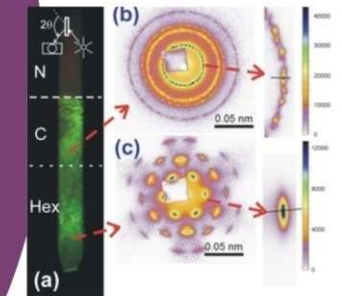


Elektrochemia (ogniwa paliwowe, ogniwa słoneczne, korozja)

Badania synchrotronowe



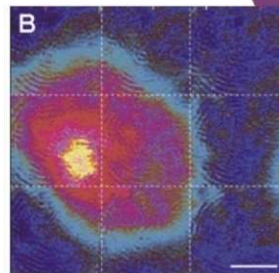
Mikroskopia rentgenowa, litografia i nanoelektronika



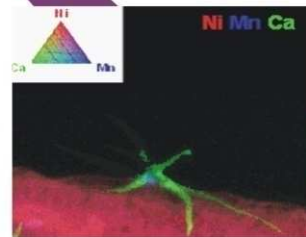
Polimery (pampersy)



Magnetyzm



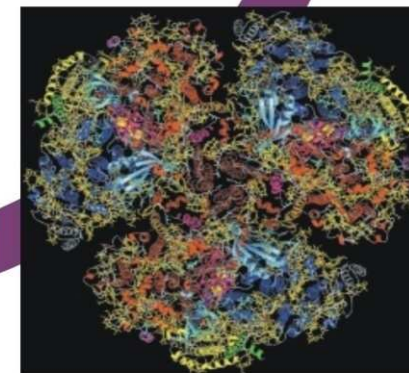
Spektroskopia FTIR



Fluorescencja rentgenowska i UV



Archeologia, sztuka

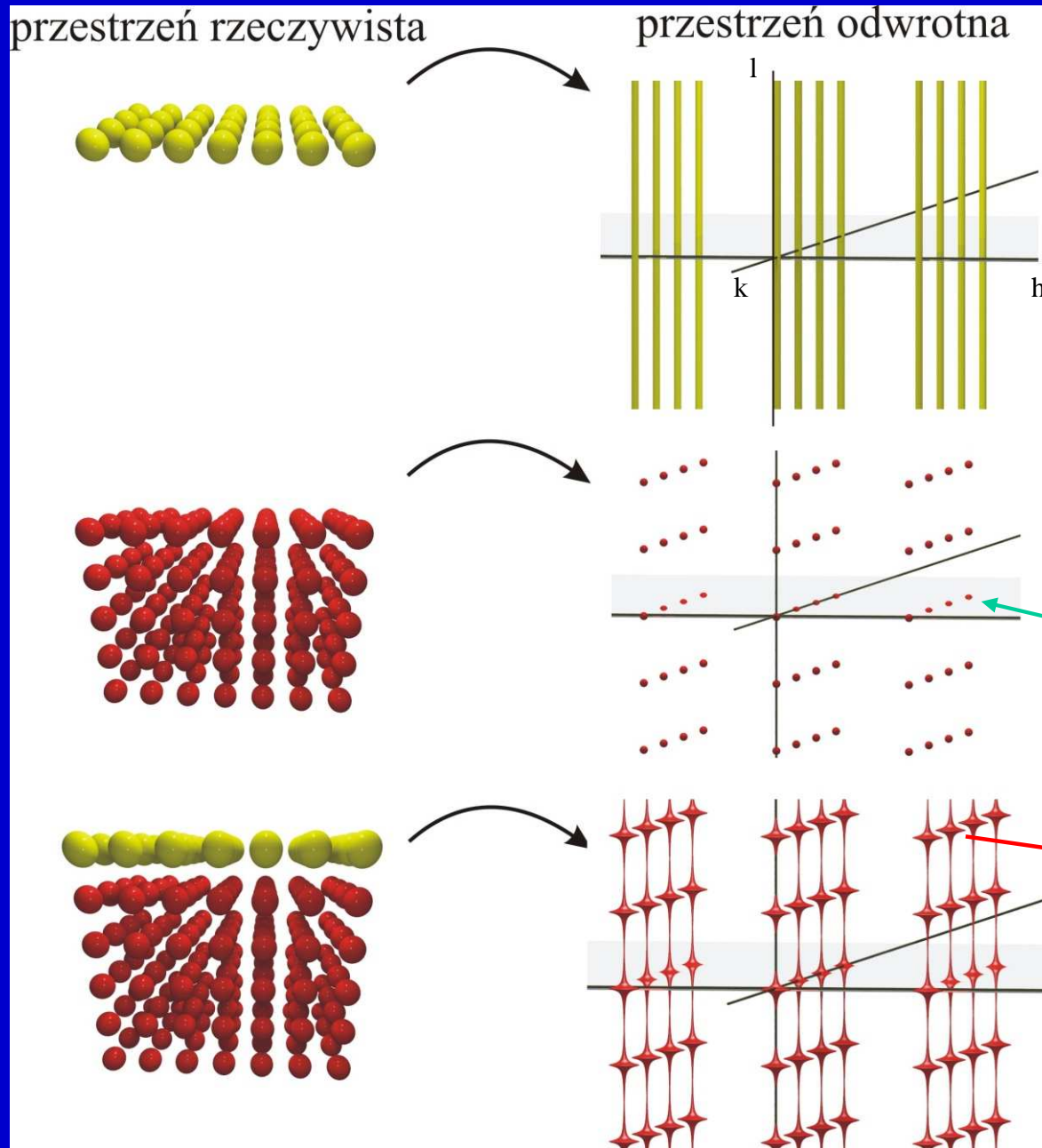


Biologia (proteiny, wirusy)



Dyfrakcja powierzchniowa

Dyfrakcja powierzchniowa

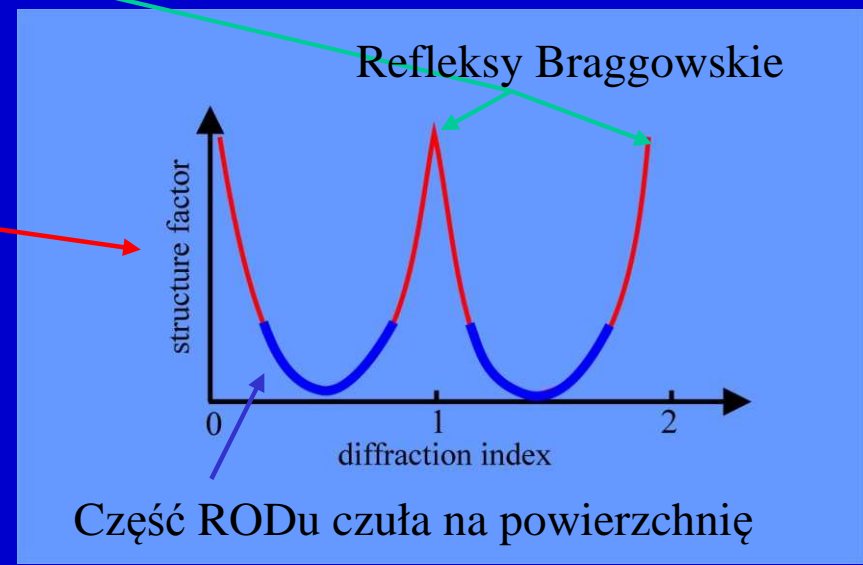


$$F_{sum} = F_{surf} + F_{bulk}$$

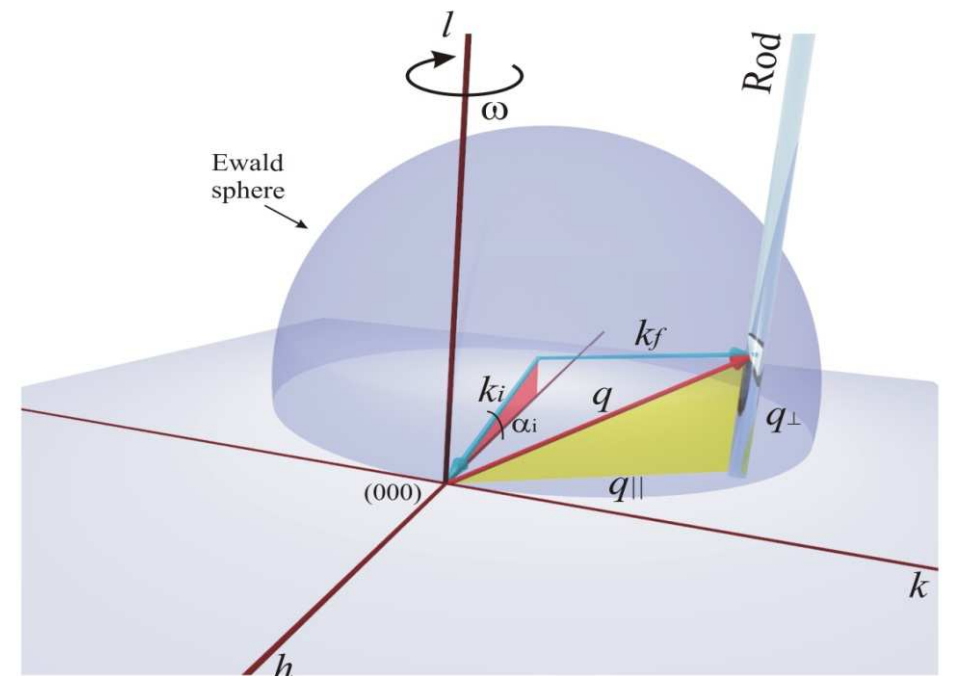
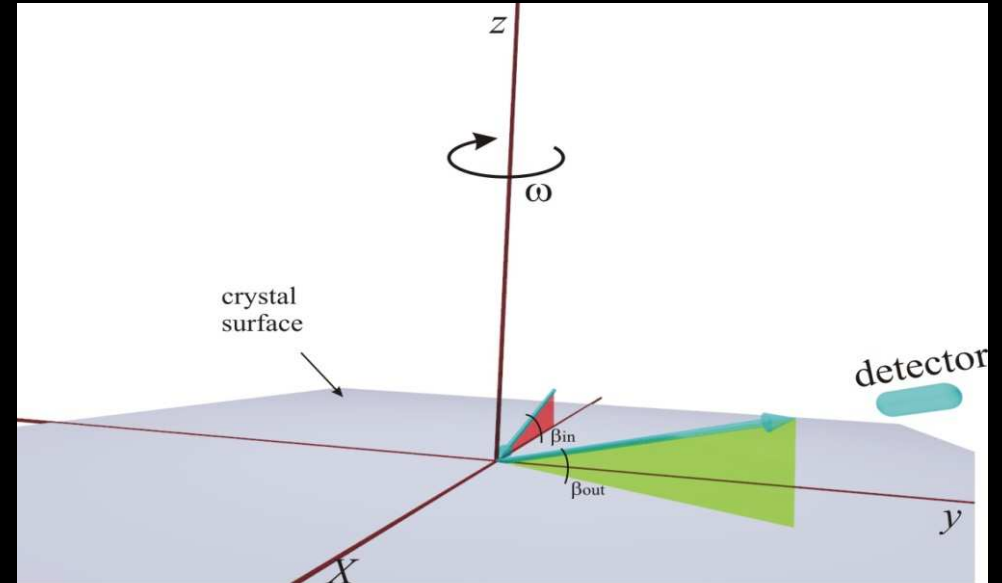
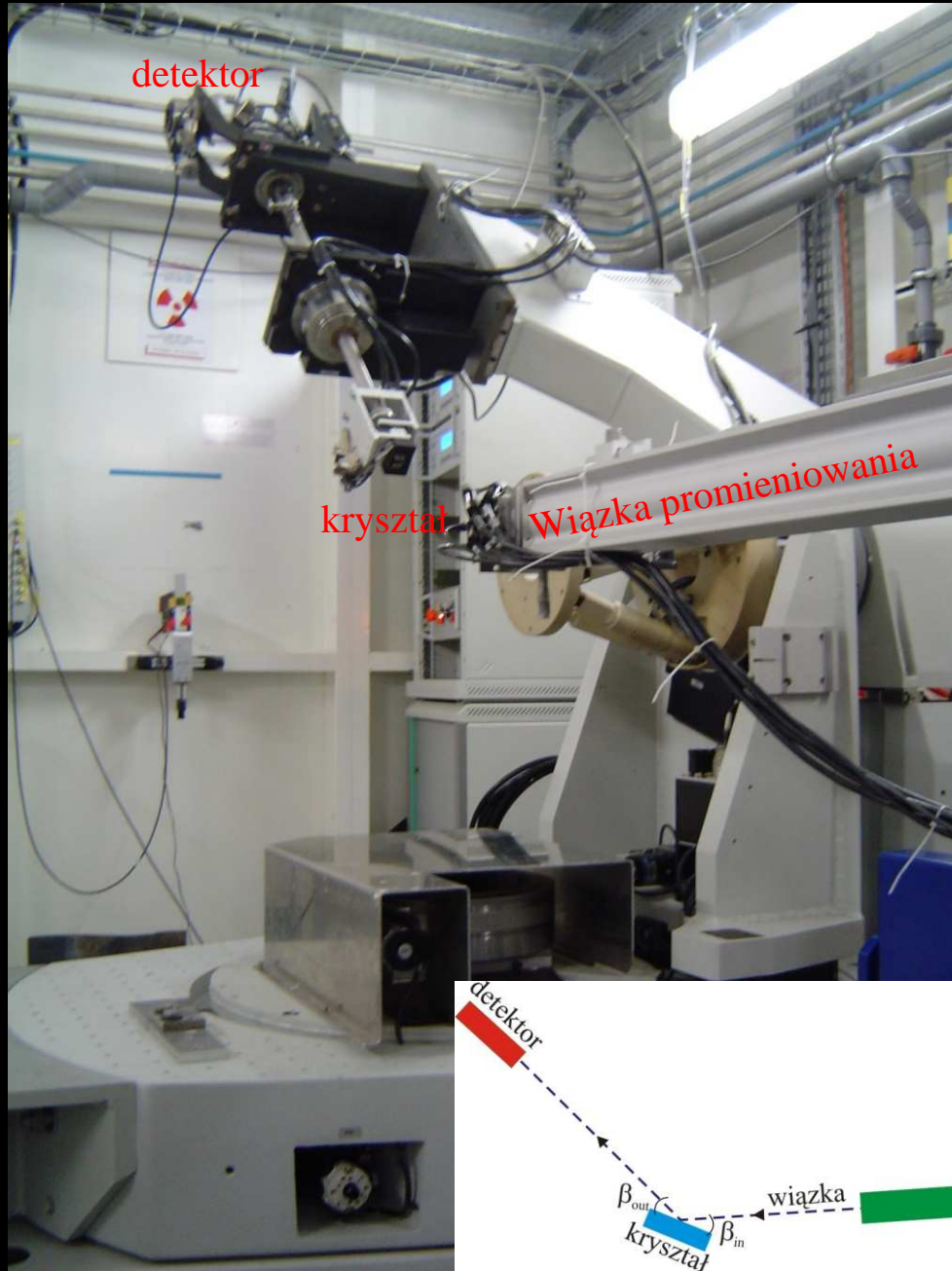
$$F_{surf} = \sum_j^{surface\ unit\ cell} f_j \theta_j e^{-B_j Q^2 / (16\pi^2)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$

$$F_{bulk} = \sum_{j=-\infty}^0 F_u e^{2\pi i l j} e^{j\alpha} \rightarrow F_{bulk} = F_u \frac{1}{1 - e^{-2\pi i l} e^{-\alpha}}$$

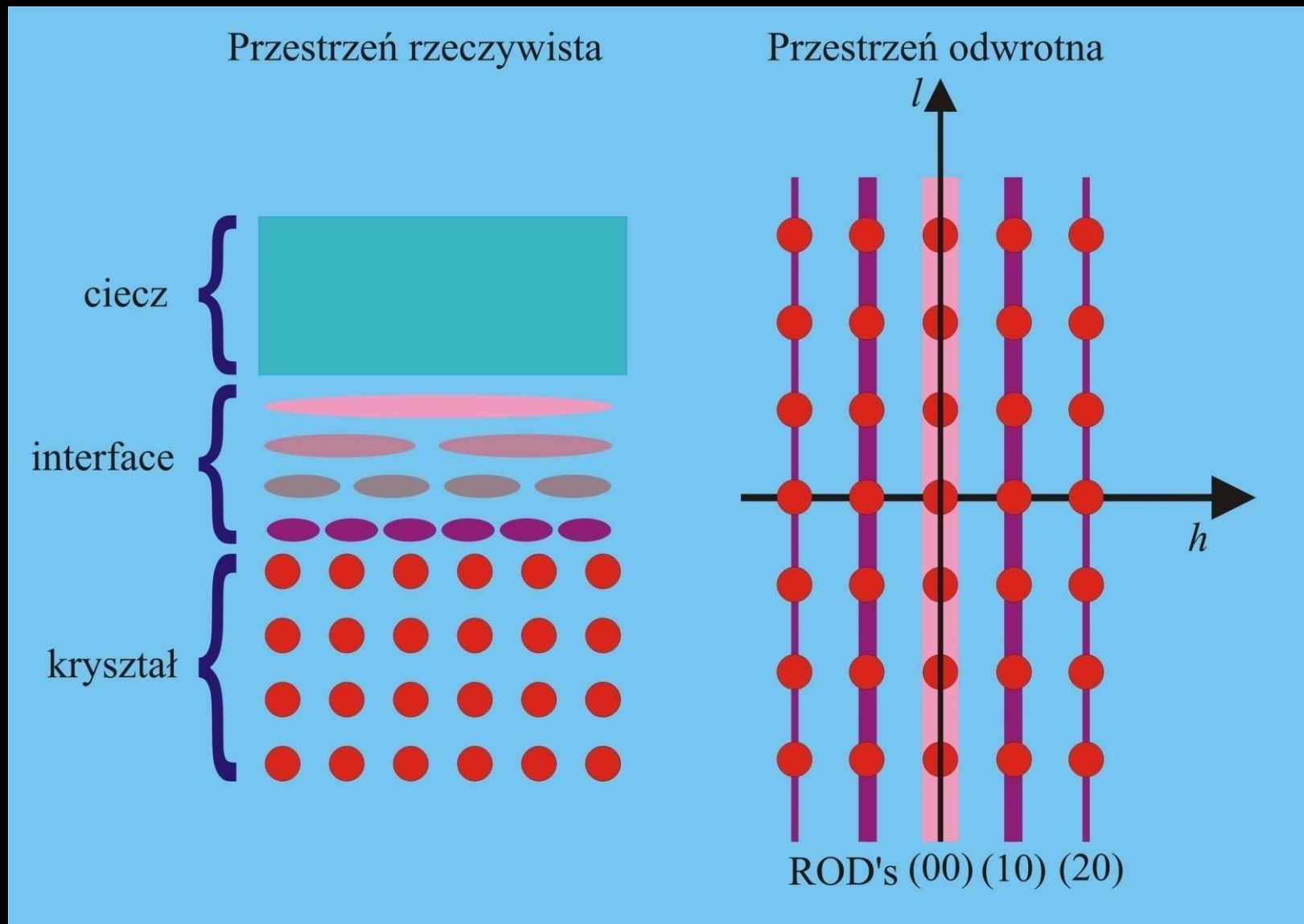
$$F_u = \sum_j^{bulk\ unit\ cell} f_j e^{-B_j Q^2 / (16\pi^2)} e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}$$



Dyfrakcja powierzchniowa

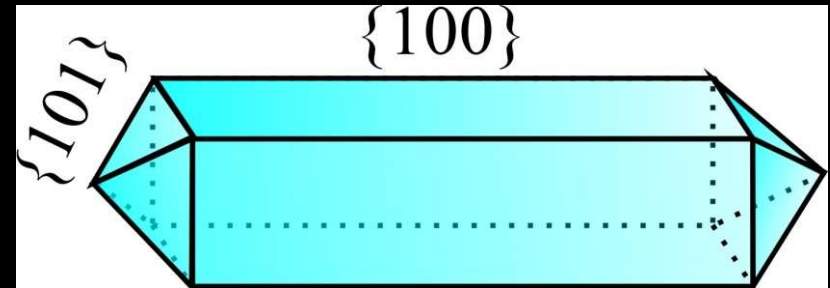


Powierzchnia i interfejs

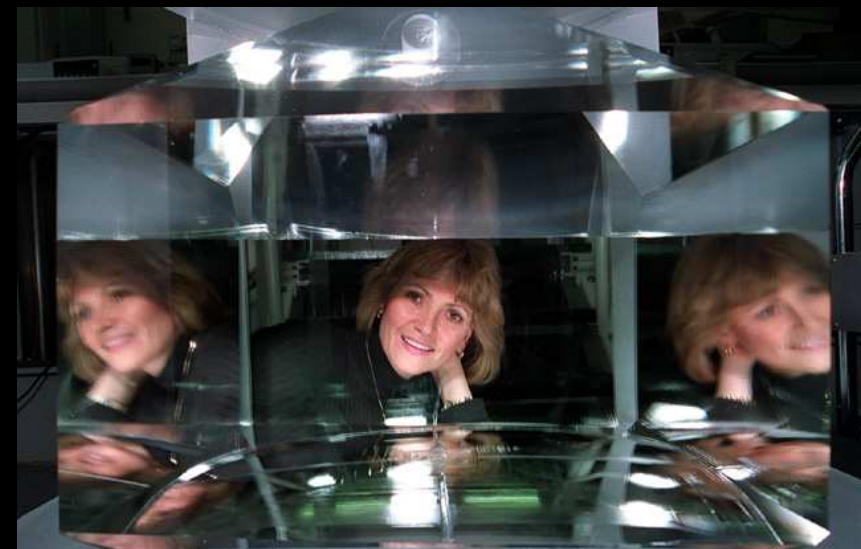


- Specular rod (00): najsilniejszy wpływ od cieczy
- Pełna struktóra: pomiar wszystkich RODów

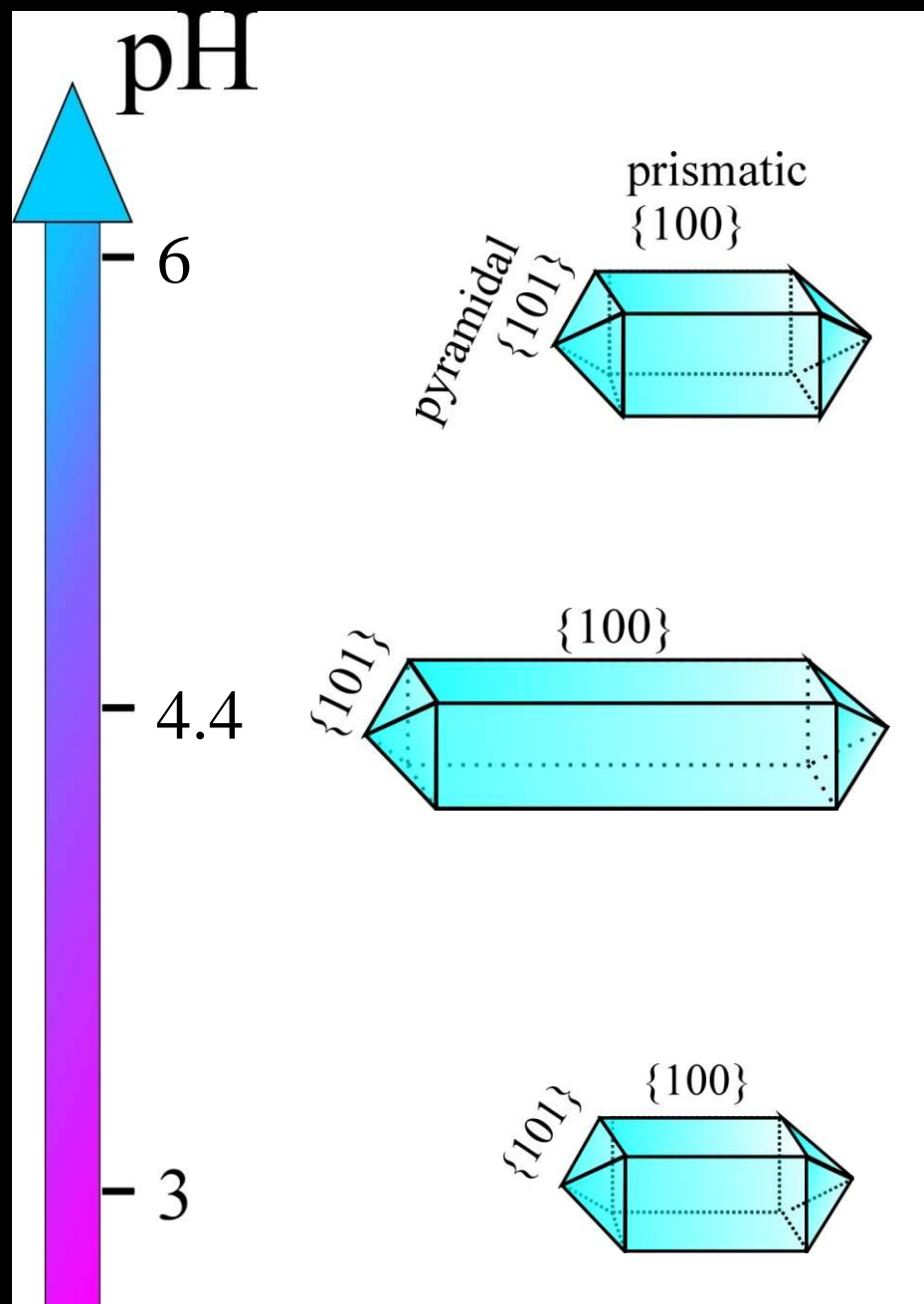
Kryształy KDP



- Dwu wodoro orto fosforan(V) potasu (KH_2PO_4)
- Podwajanie częstotliwości
- Urządzenia elektryczno-optyczne
- Idealny system do badania wzrostu kryształów
- ściany {101} zakończone jonami K^+



Zależność morfologii kryształu od pH

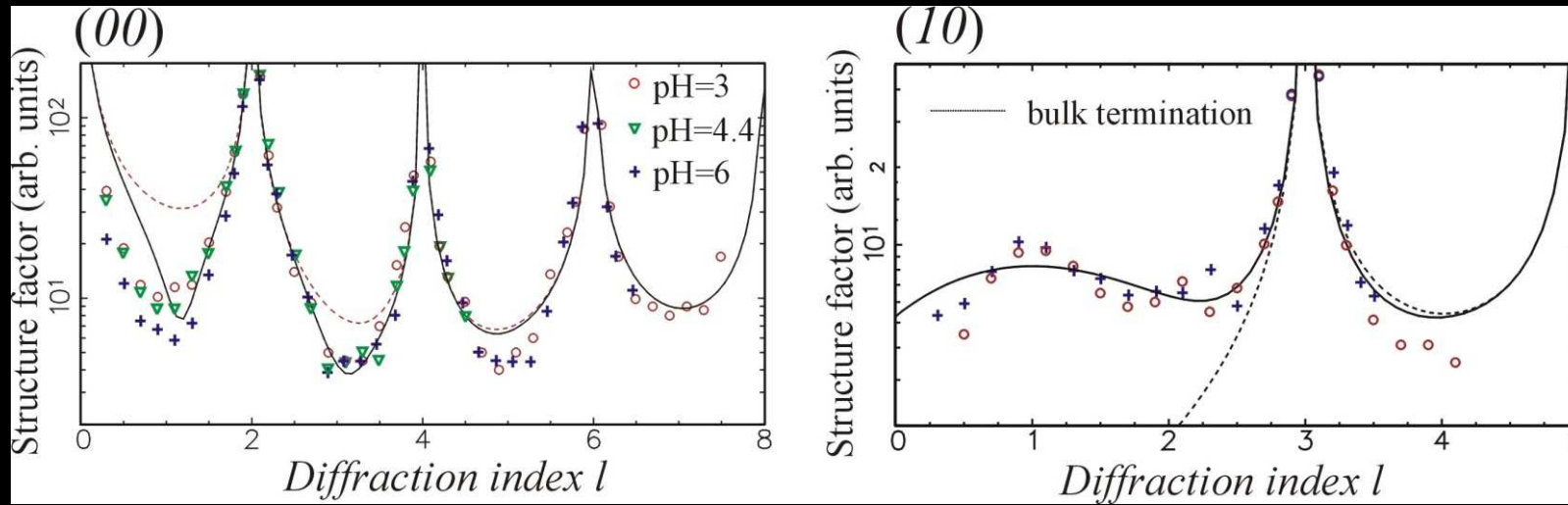


Co się dzieje?

pH soli KH_2PO_4

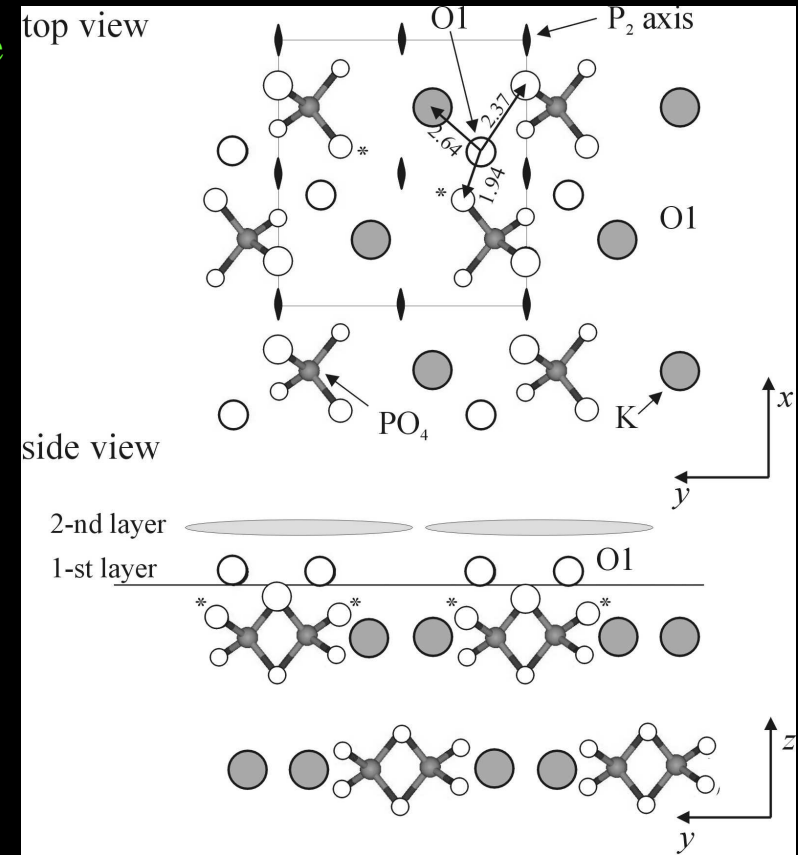
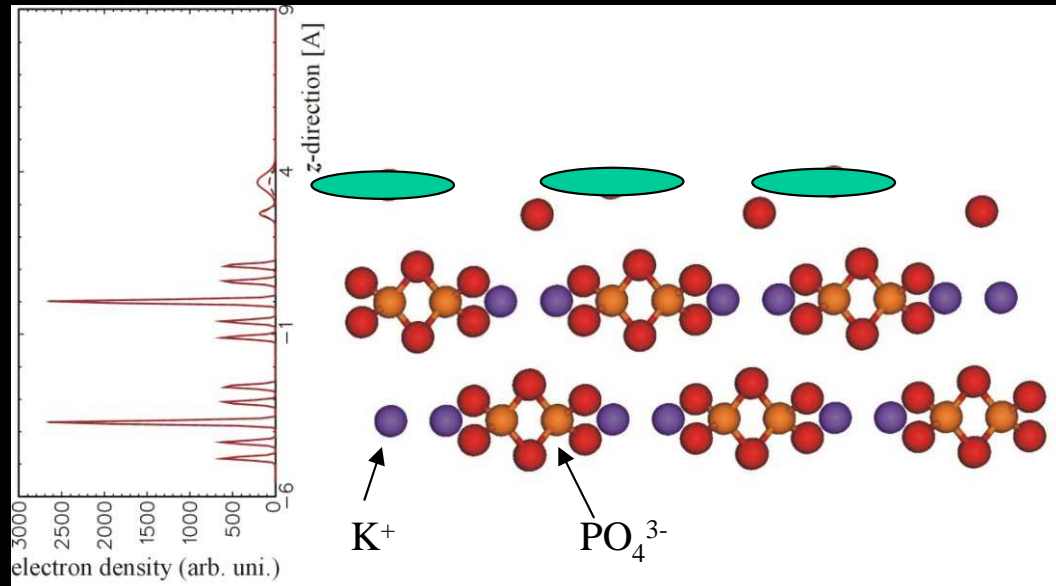
Powierzchnie {100}

Dane pomiarowe



Rozwiązanie

Model



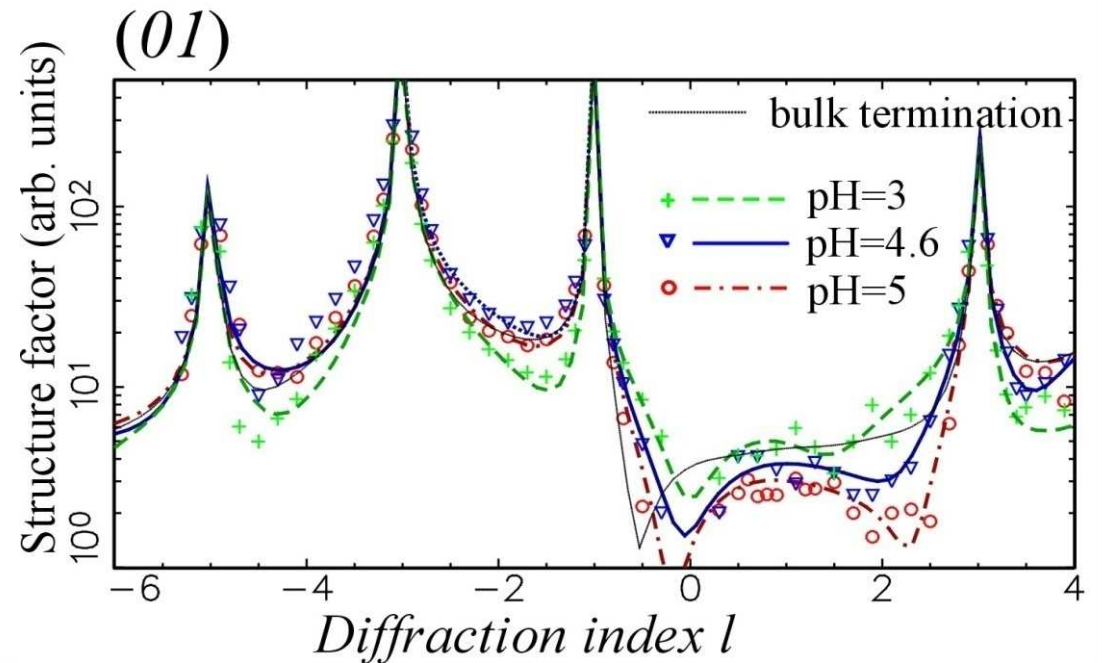
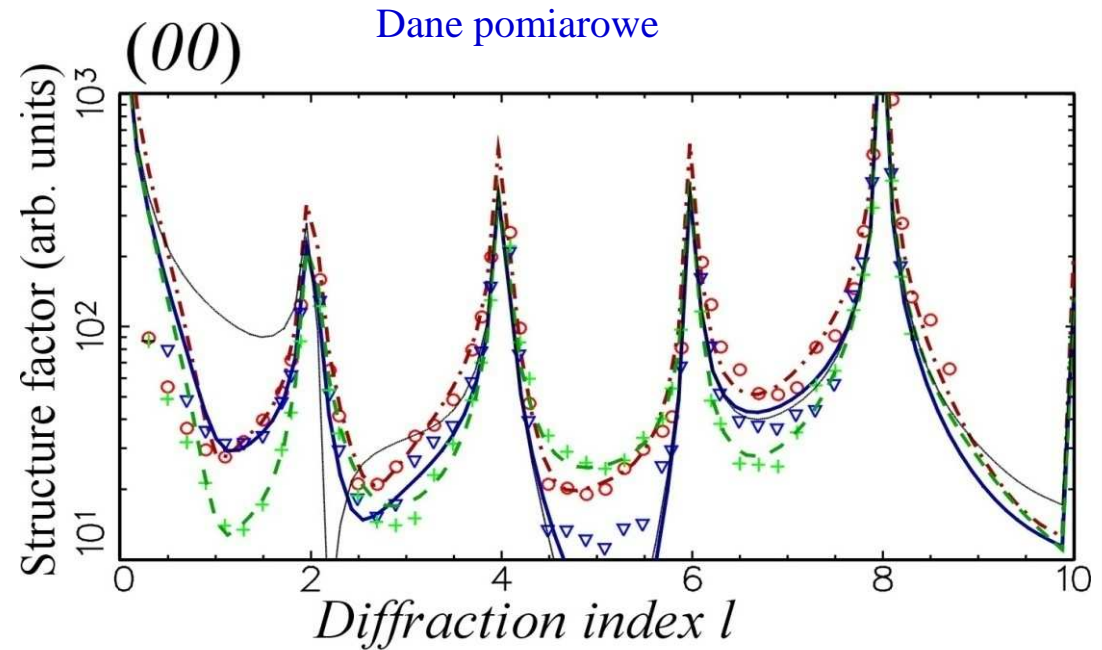
Powierzchnie {101}

Specular rod (00):

- *Poziome uporządkowanie*
- *Powierzchnia nie jest zakończona atomami potasu jak w przypadku próżni!*

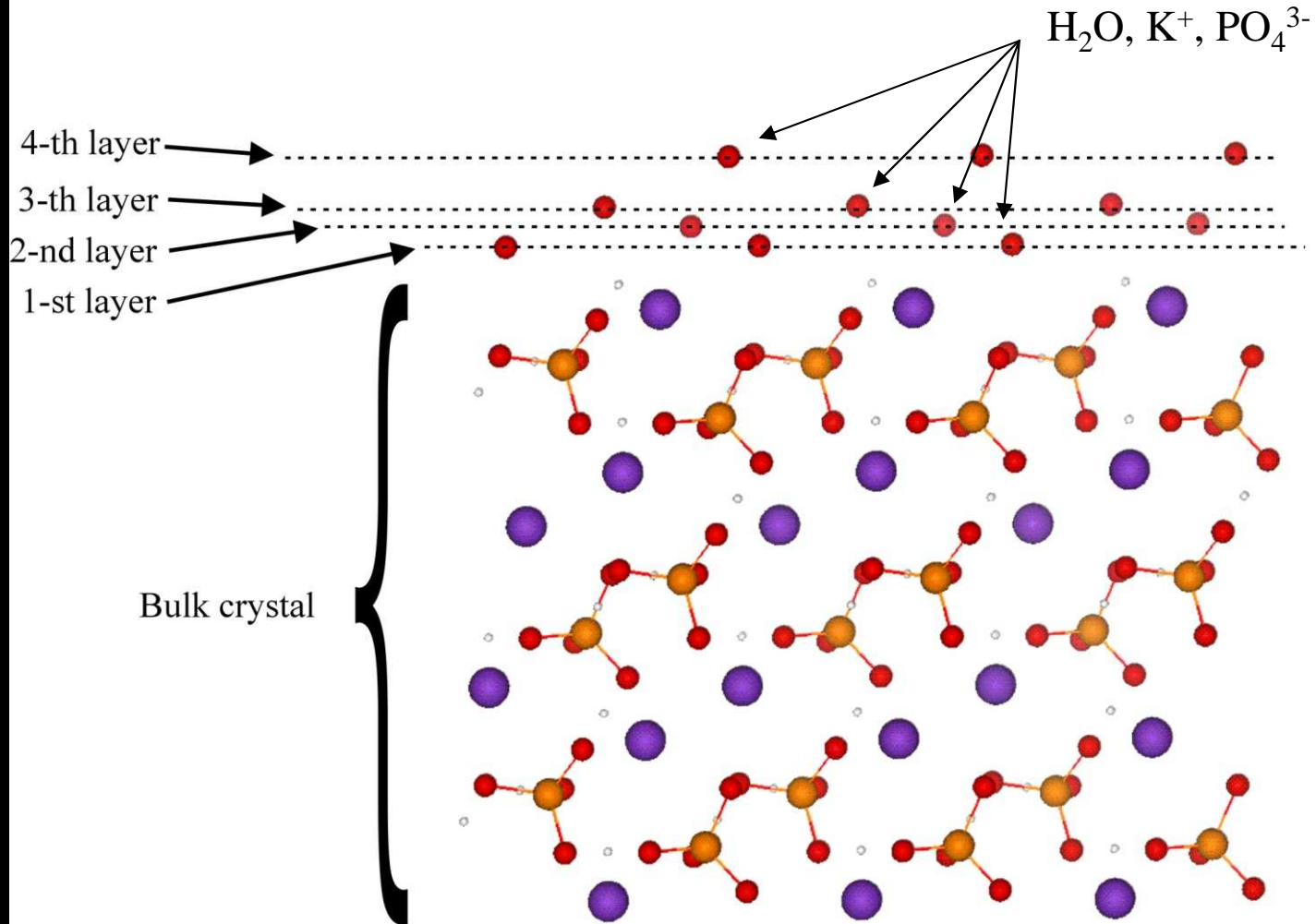
Pozostałe rod'y:

- *Uporządkowanie w płaszczyźnie*
- *wyraźne różnice!*

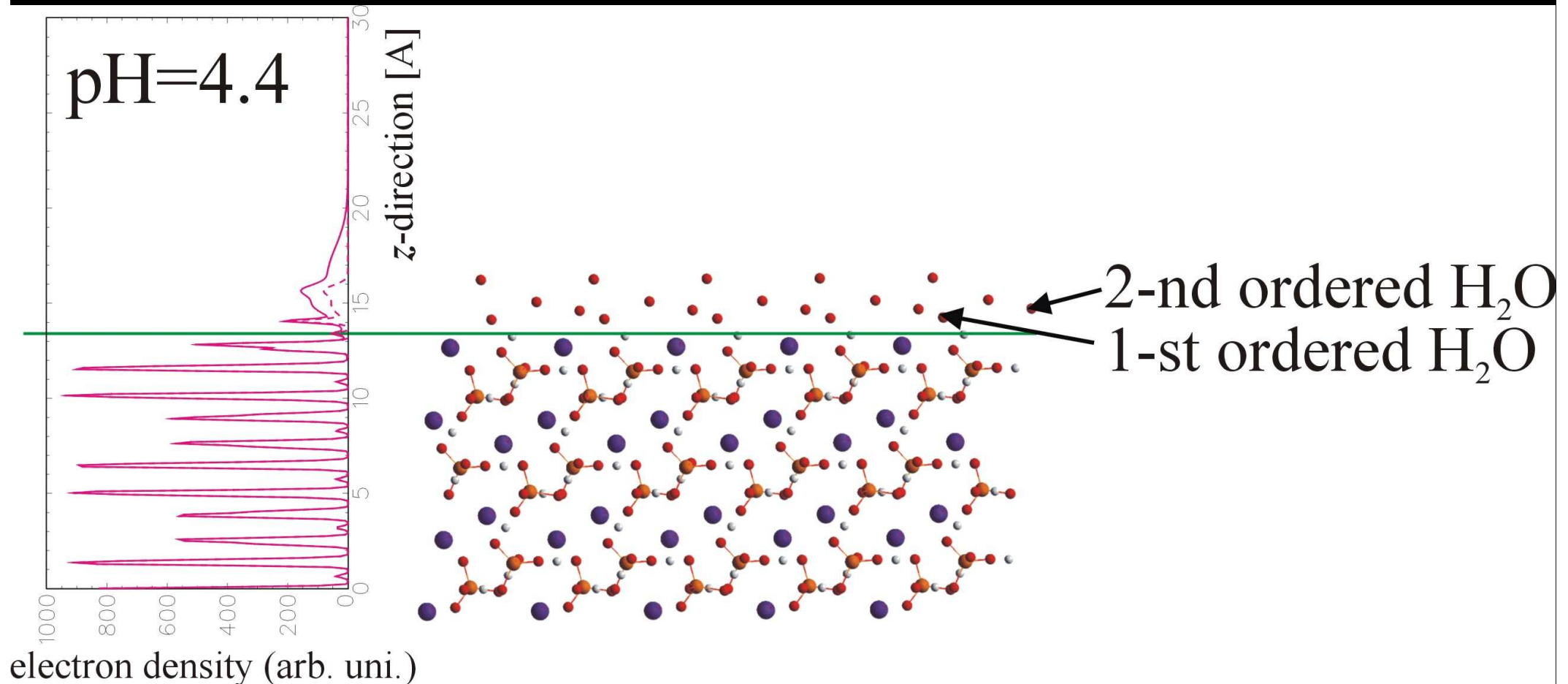


Modelowanie powierzchni {101}

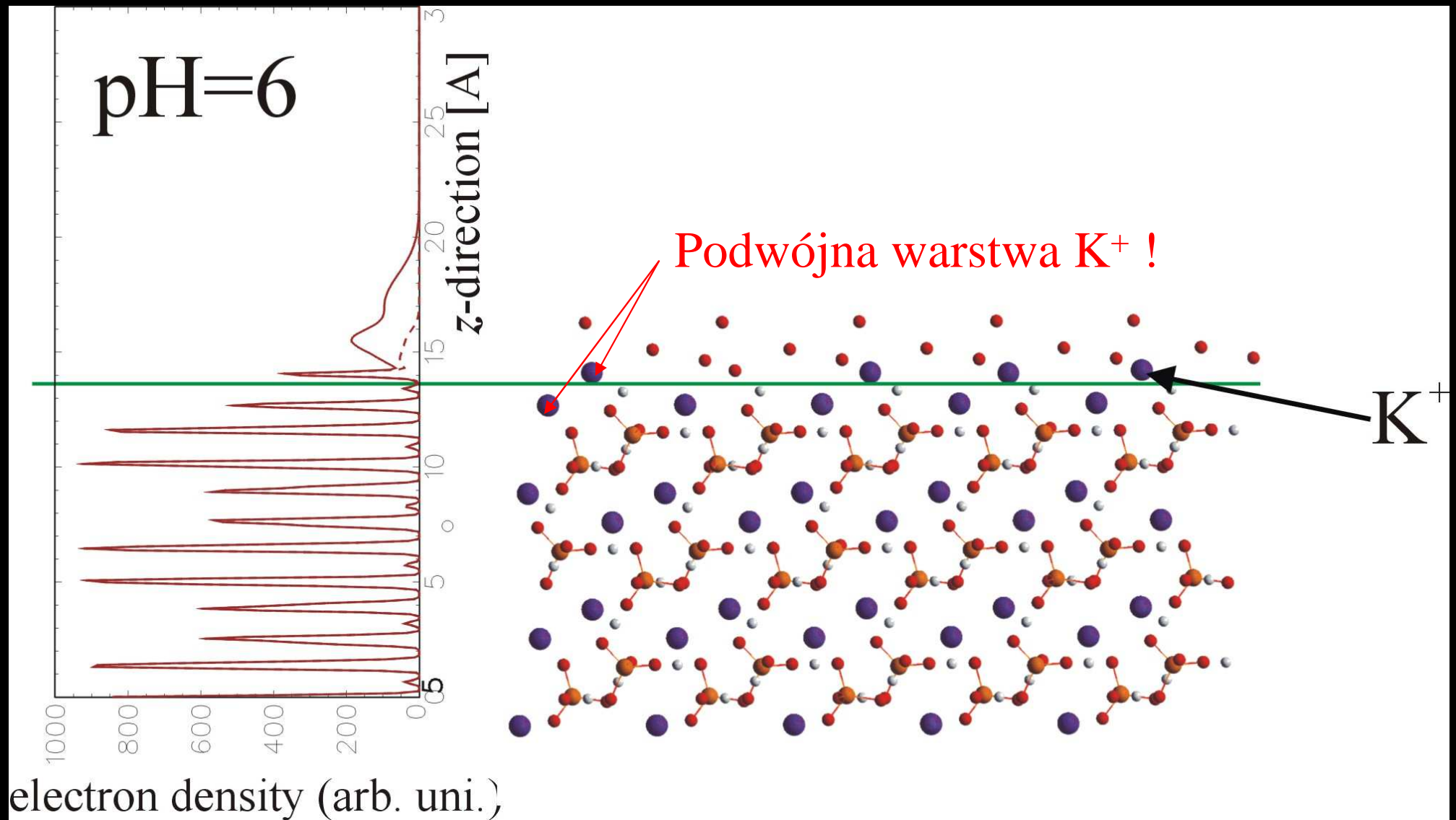
Interface



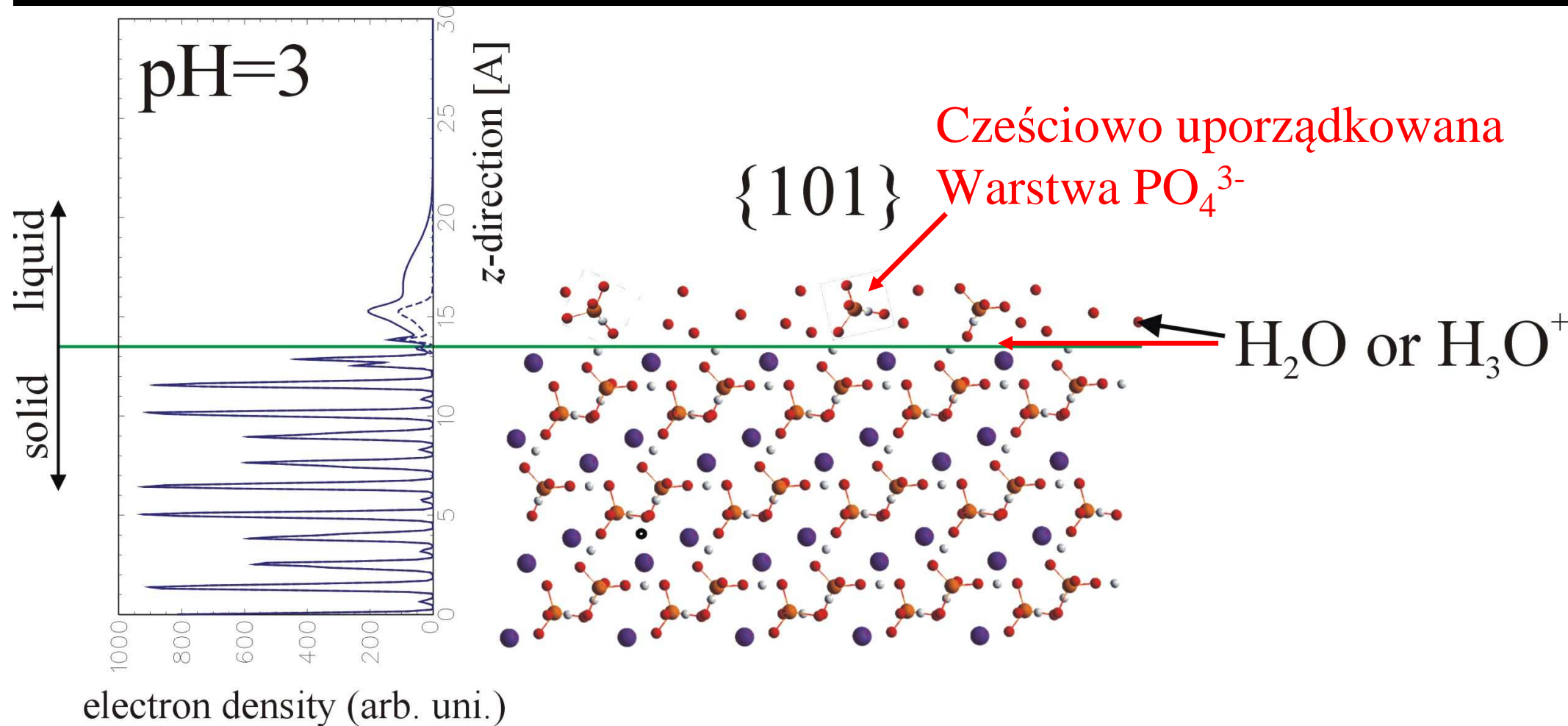
Powierzchnia {101}, pH=4.4 (normalne)



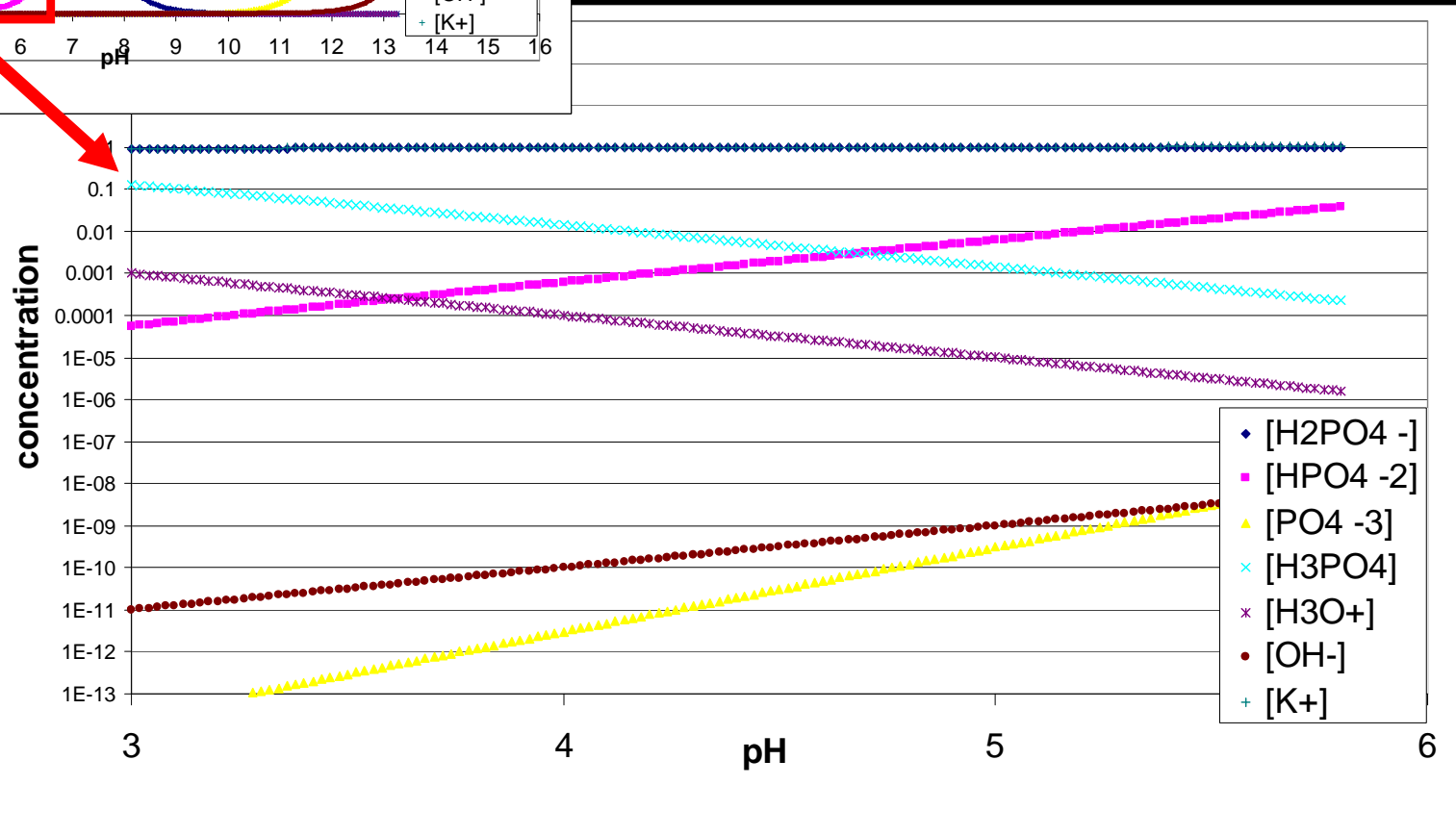
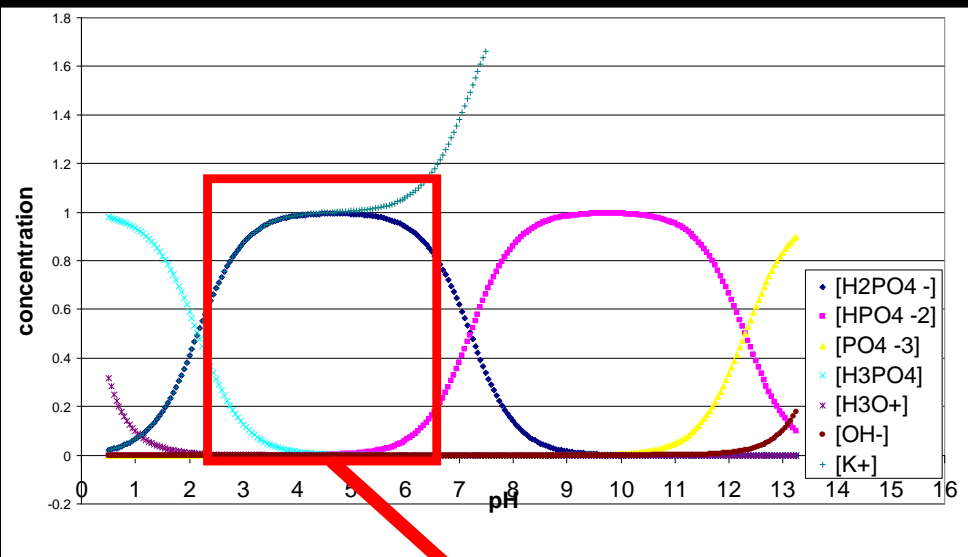
Powierzchnia {101}, pH=6



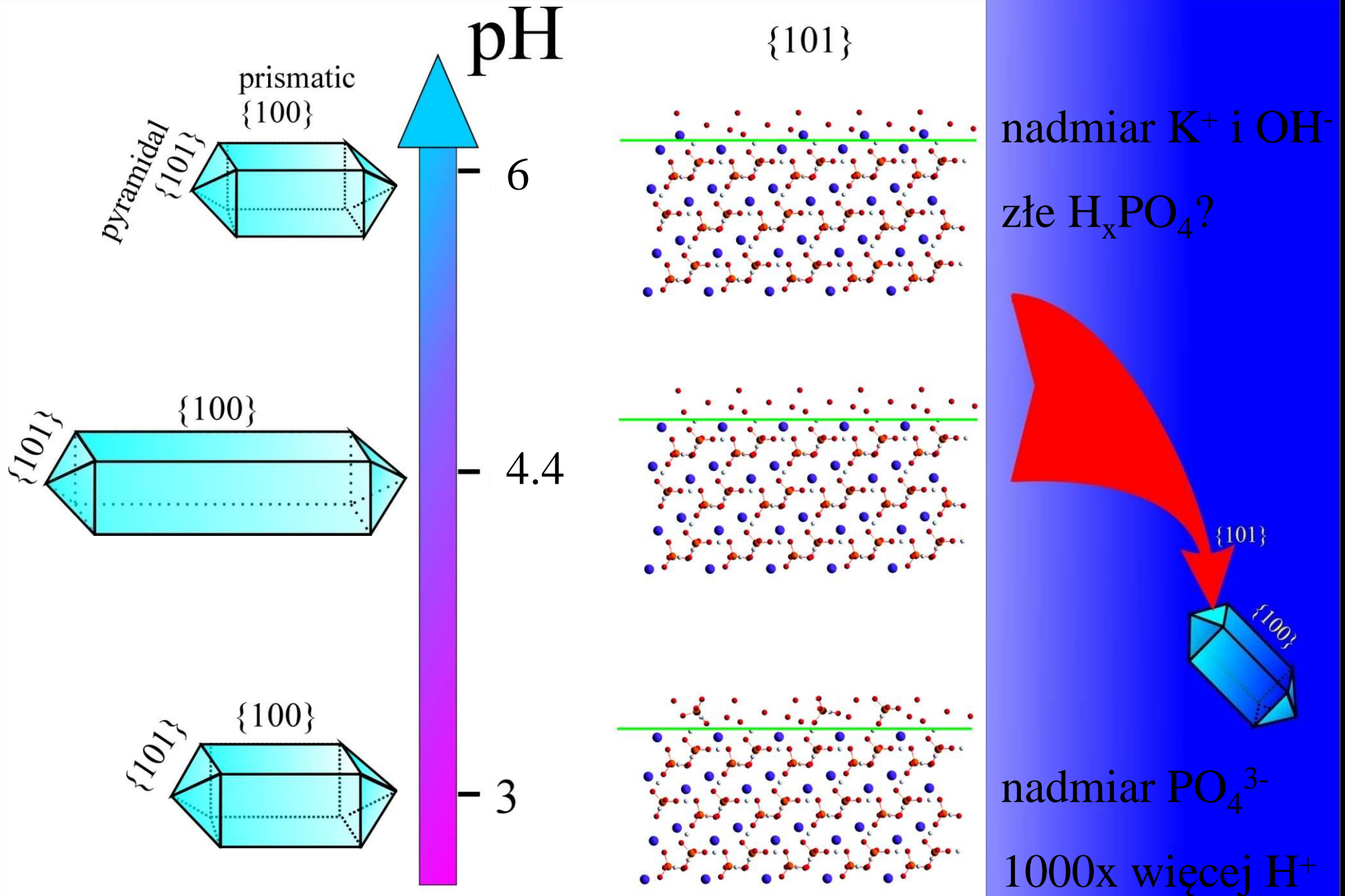
Powierzchnia {101}, pH=3



Koncentracja jonów vs. pH



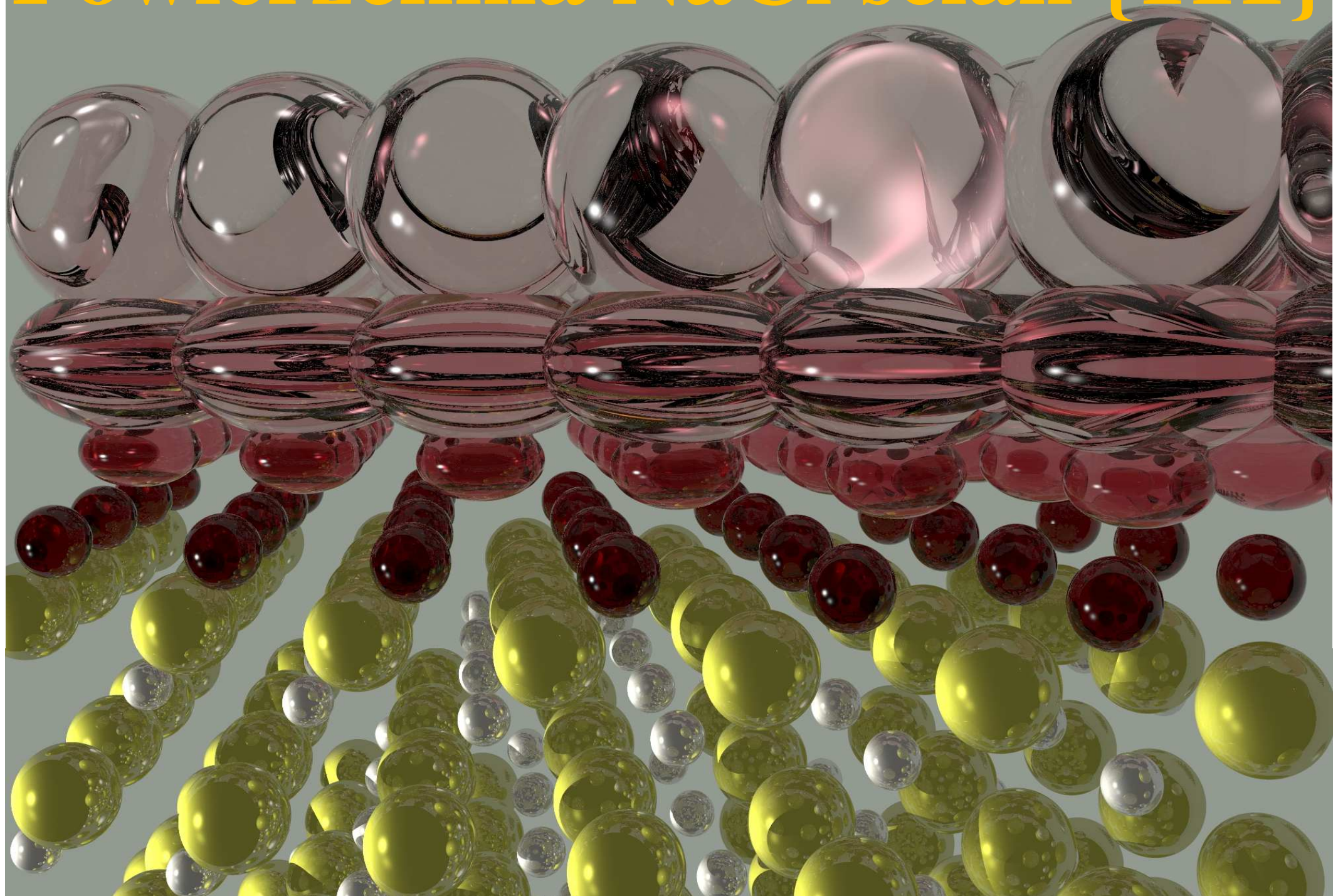
Rola pH



Wnioski KDP

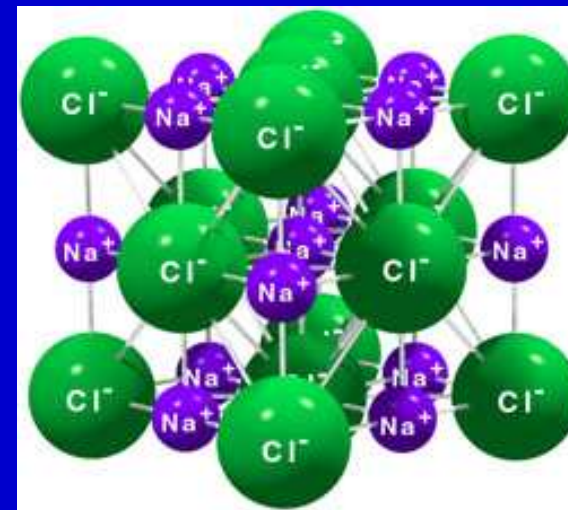
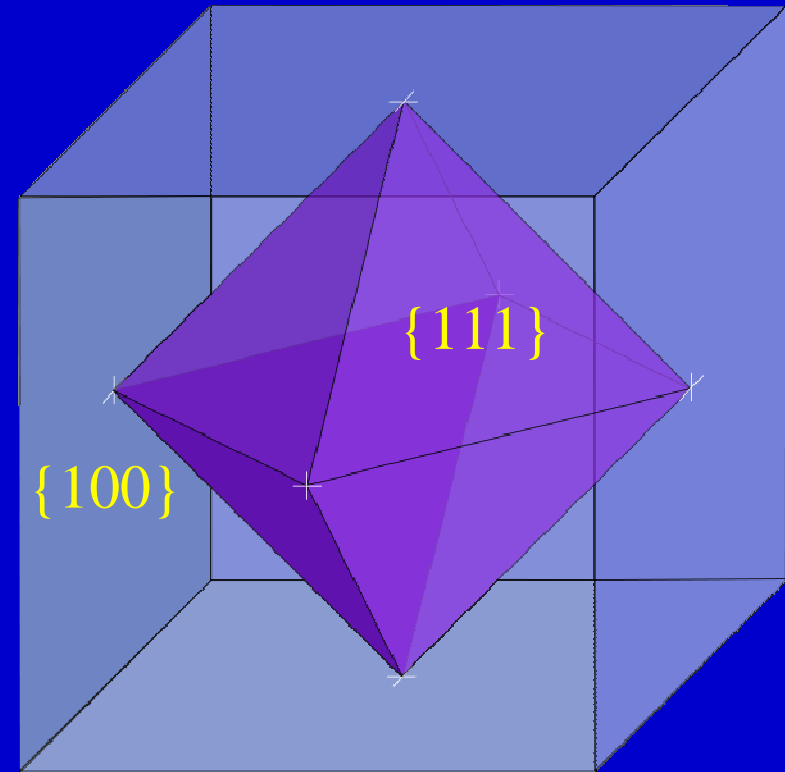
- Morfologia KDP zależy od spowolnienia wzrostu powierzchni $\{101\}$
- $\text{pH} \Leftrightarrow$ nadmiarowe jony H^+ i OH^- jako regulatory wzrostu („impurities”)
- Pierwsza obserwacja wstępnego uporządkowania (pre-ordering)
- Powierzchnie $\{100\}$ nie ulegają zmianie w różnym pH
- Powierzchnie $\{100\}$ zakończone wodą

Powierzchnia NaCl ścian {111}

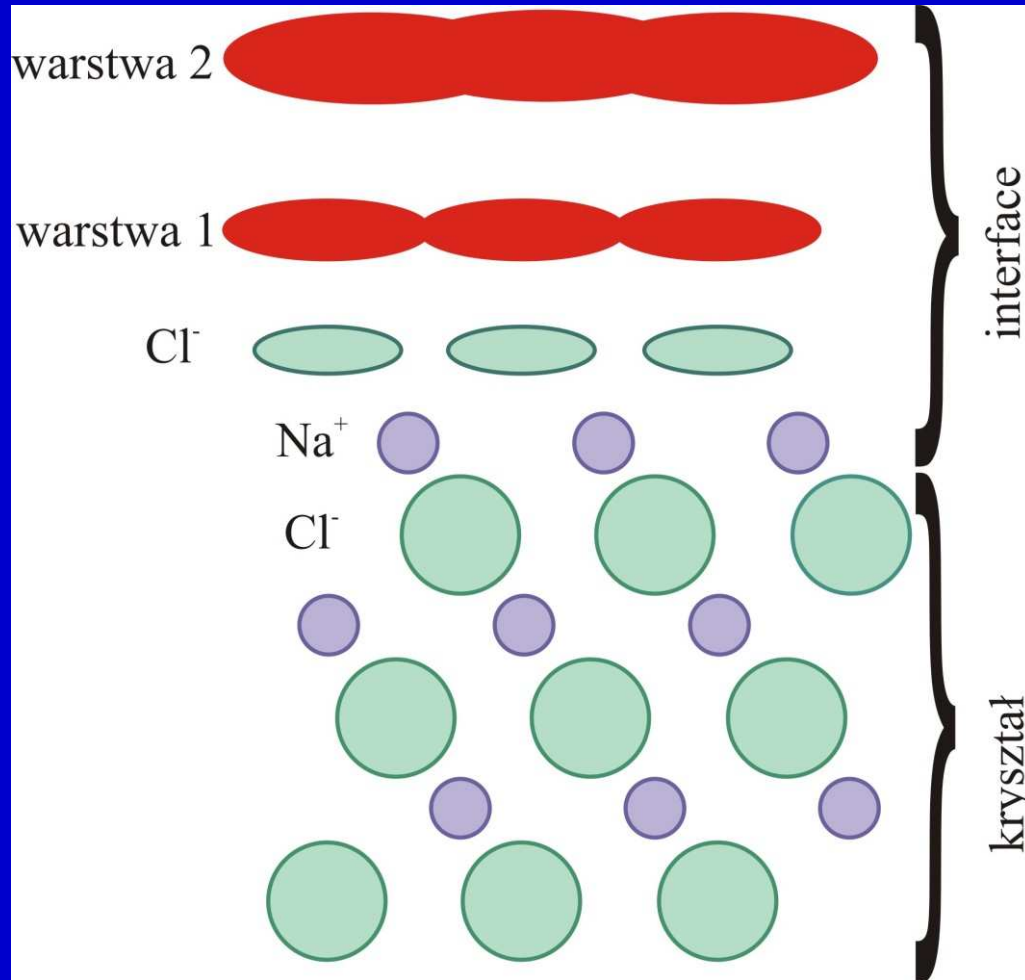


Morfologia kryształu NaCl

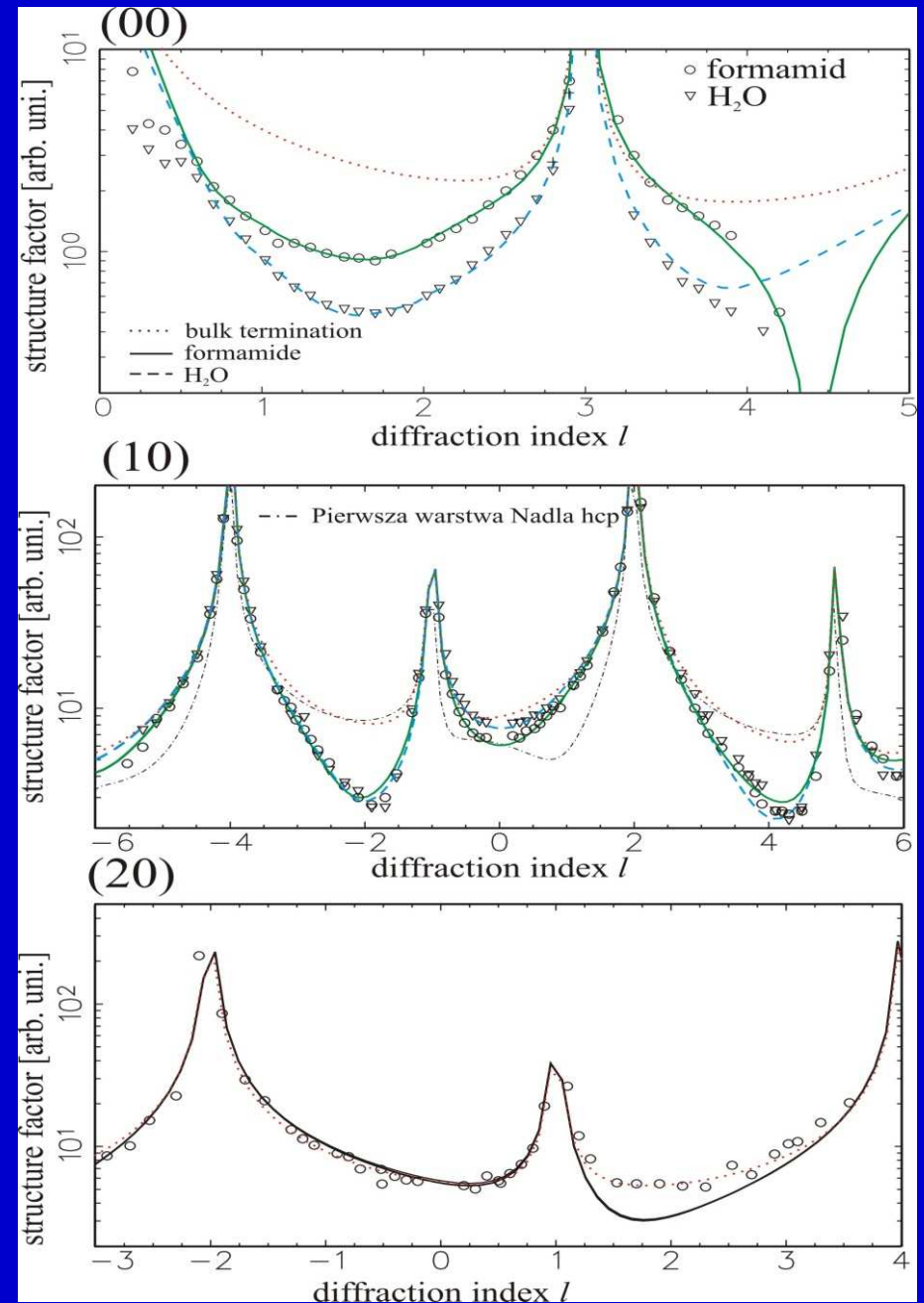
- Rome de l'Isle i 200-u letnia zagadka zmiany morfologii soli kamiennej z kubicznej $\{100\}$ do **oktahedrycznej $\{111\}$** w obecności mocznika
- Zmiana morfologii następuje również w obecności **formamidu** (amid kwasu mrówkowego)



Model oraz dane eksperymentalne

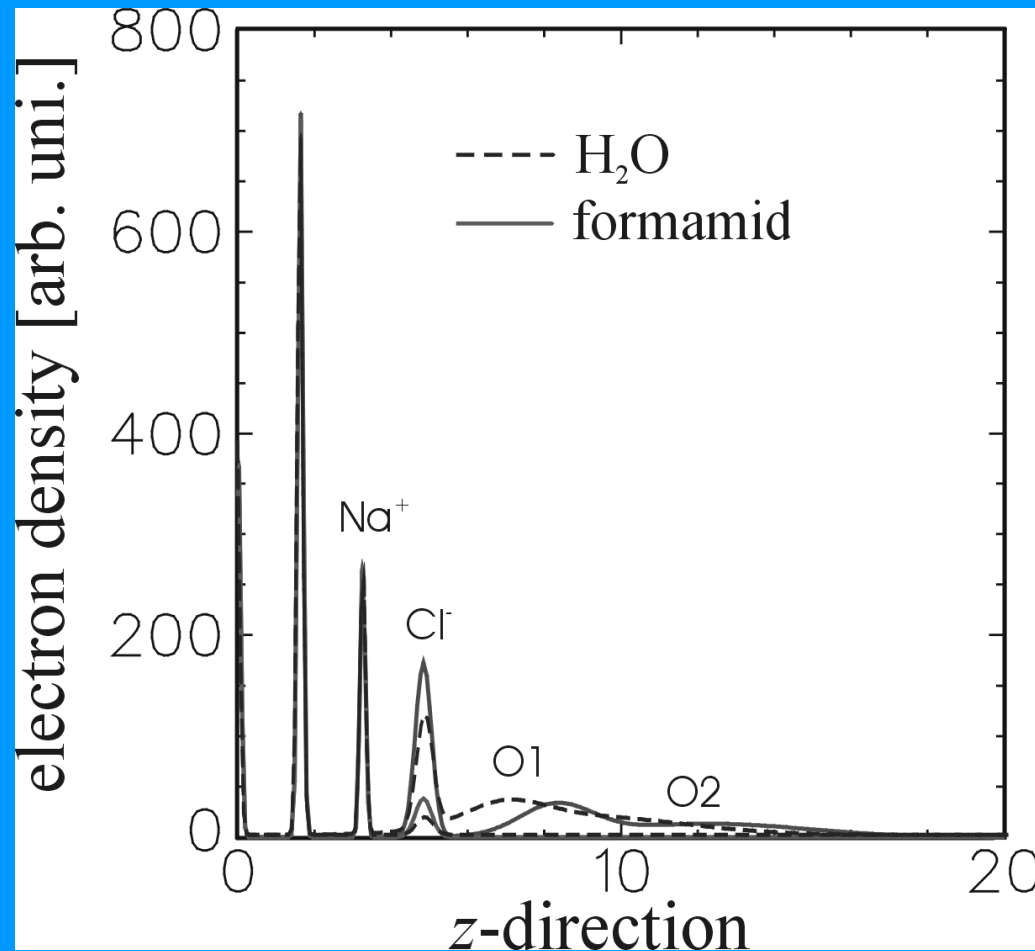


Model powierzchni {111} kryształu NaCl



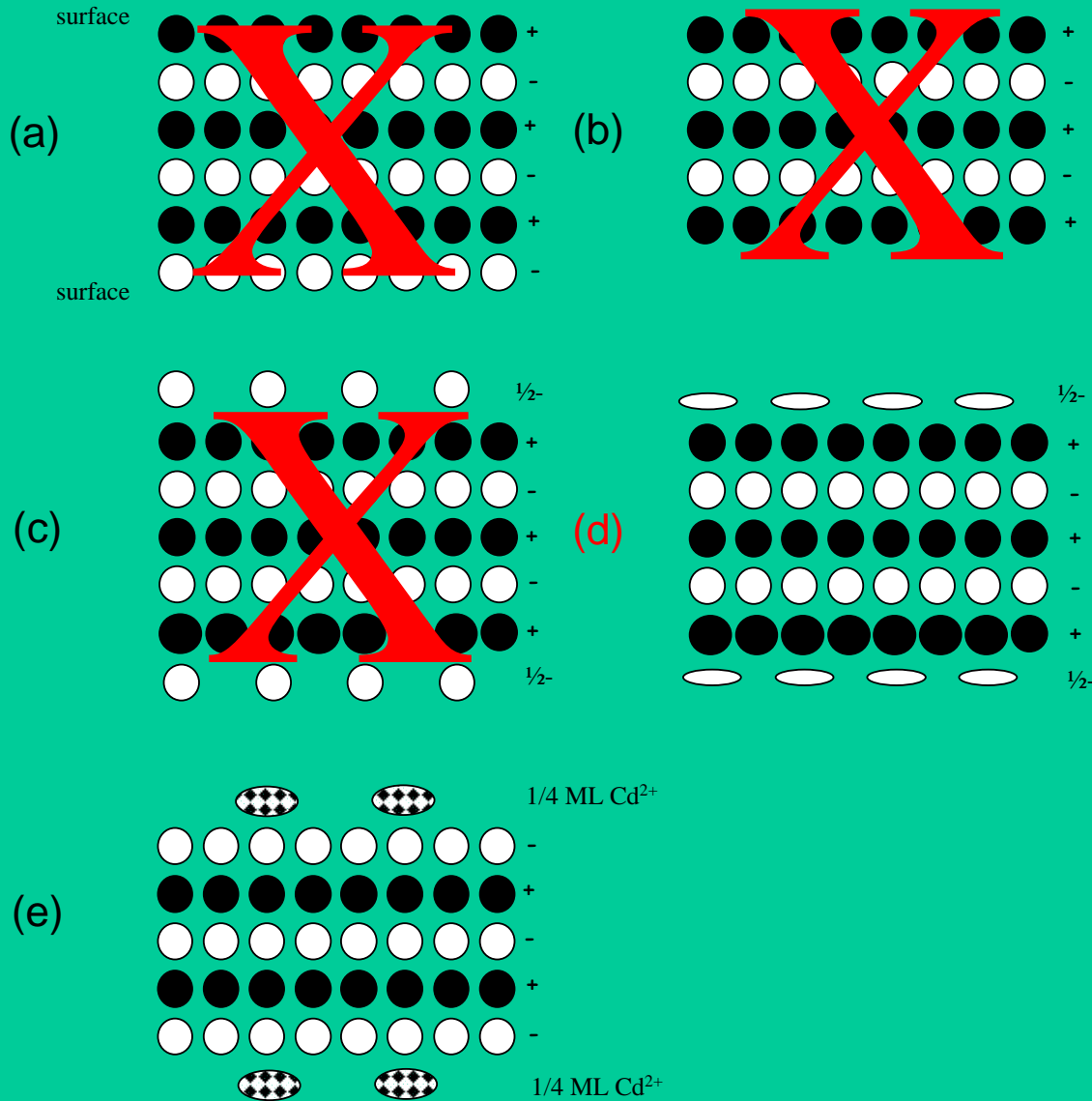
Zmierzone współczynniki struktury

Projekcja gęstości elektronowej w kierunku osi z



$$\rho_z = \sum_i Z_i n_i \exp\left(-Q_{\parallel,i}^2 \frac{B_{\parallel,i}}{16\pi^2}\right) \frac{1}{\sqrt{2\pi\langle u_{\perp,i}^2 \rangle}} \exp\left(\frac{-(z_i - z)^2}{2\langle u_{\perp,i}^2 \rangle}\right)$$

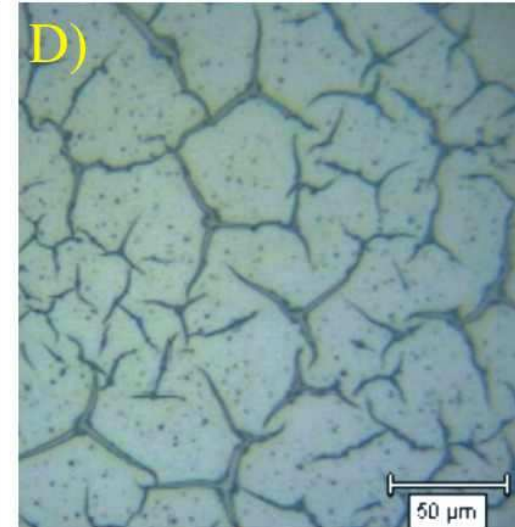
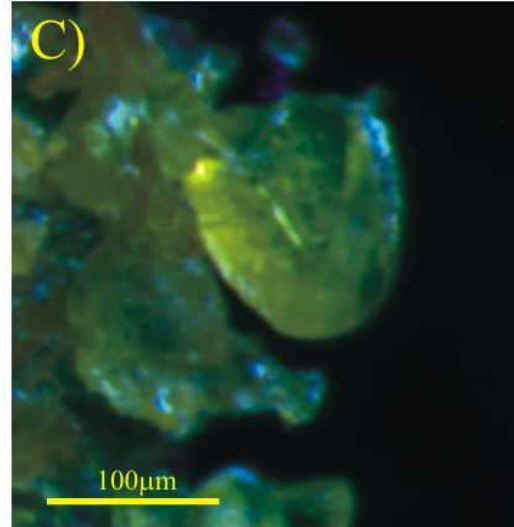
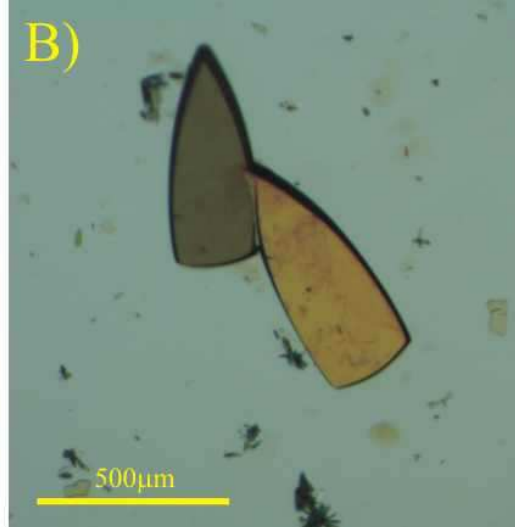
Rozkład ładunku vs. stabilizacja polarnej powierzchni {111} kryształu NaCl



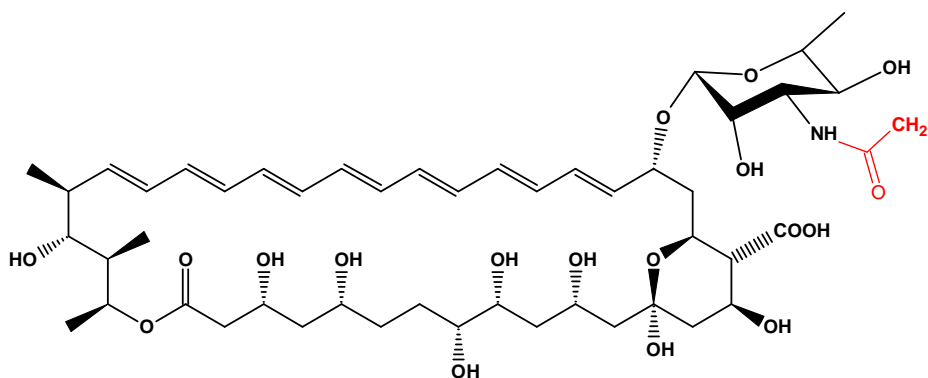
- a) Ładunek jest neutralny ale góra i dół kryształu mają różne zakończenia
- b) Kryształ ma takie samo zakończenie obu powierzchni ale posiada ładunek i wysoką energię elektrostatyczną
- c) Przez umieszczenie 1/2 warstwy Cl⁻ na powierzchni kompletnej warstwy Na⁺ kryształ jest neutralny oraz ma takie samo zakończenie powierzchni
- d) **Jak w c) ale warstwa kompensująca Cl⁻ jest w roztworze**
- e) 1/4 warstwy Cd²⁺ (impurity) na kompletnej powierzchni Cl⁻

Wnioski NaCl {111}

- Głównym mechanizmem stabilizacji polarnych powierzchni {111} w roztworze jest tworzenie się kompensującej ładunek warstwy jonowej w pierwszej ciekłej warstwie roztworu,
- Powierzchnia nie rekonstruuje jak w przypadku próżni gdzie CT lub rekonstrukcja jest jedynym sposobem stabilizacji,
- Zmiana morfologii kryształu z {100} do {111} przez dodanie „impurities” zachodzi w warstwie cieczy i związana jest z tworzeniem się elektrycznej warstwy podwójnej



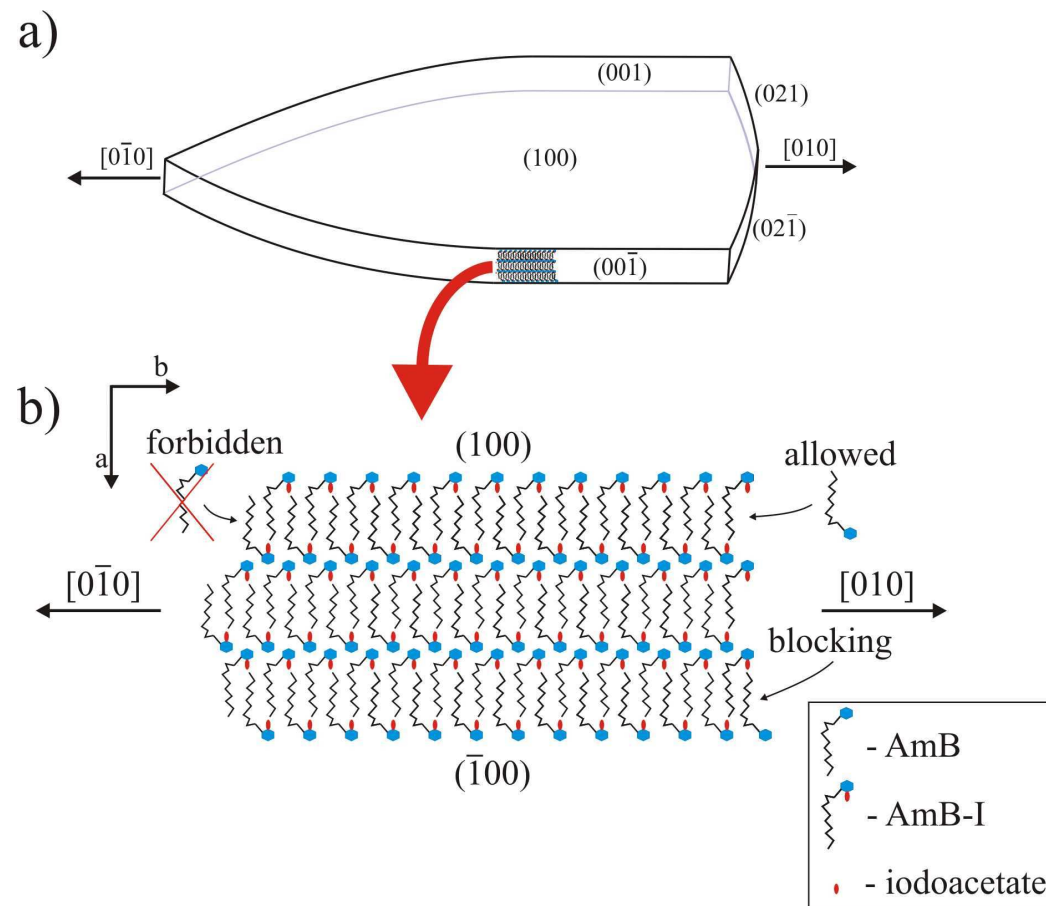
Kryształy AmB



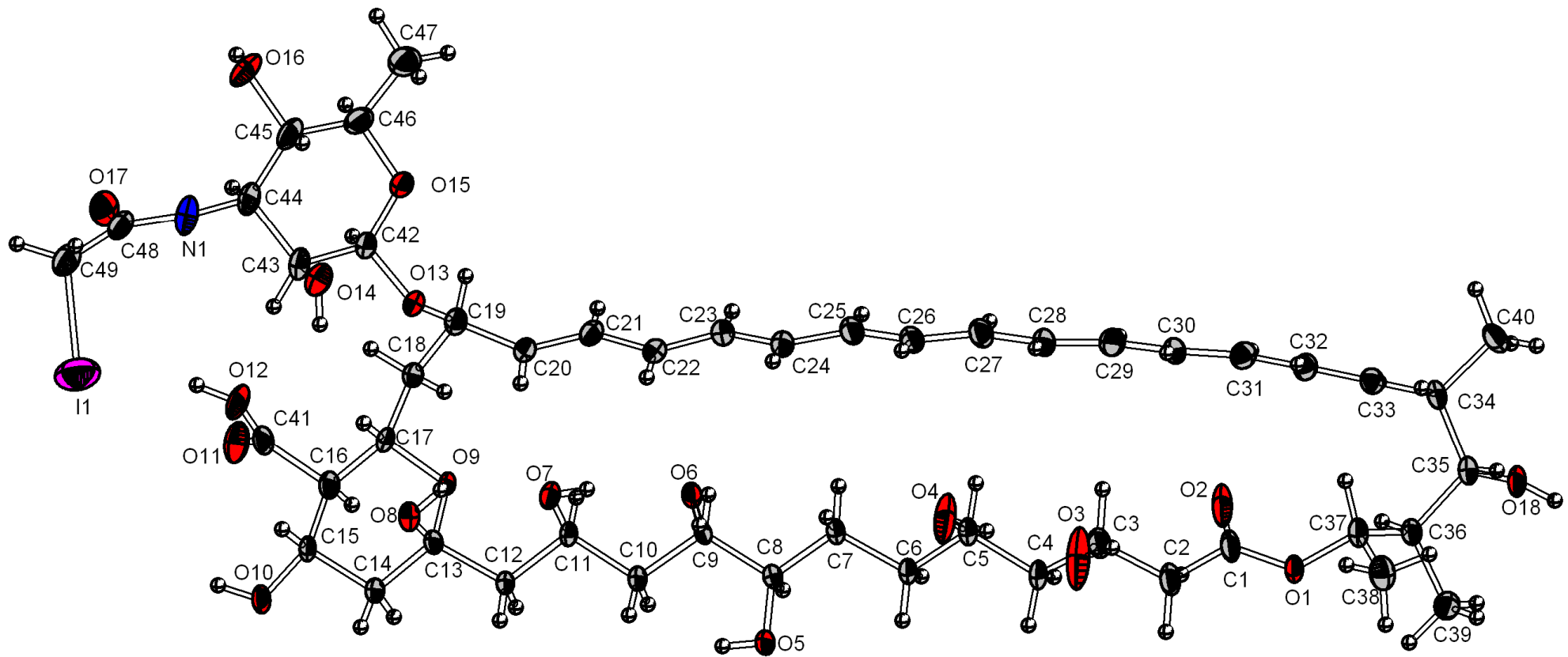
Polyene Macrolide Antibiotic Amphotericin B.¹ Crystal Structure of the *N*-Iodoacetyl Derivative

Paolo Ganis,^{*2,3} Gustavo Avitabile,^{1,4} Witold Mechlinski,^{*5} and Carl P. Schaffner⁵

Contribution from the Polymer Research Institute, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brooklyn, New York 11201, and the Institute of Microbiology, Rutgers University, The State University of New Jersey, New Brunswick, New Jersey 08903. Received October 12, 1970



Nowa struktura AmB po 40 latach



a=18.478

b=8.632

c=20.990

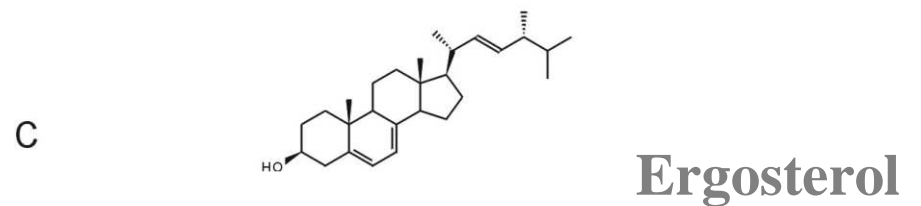
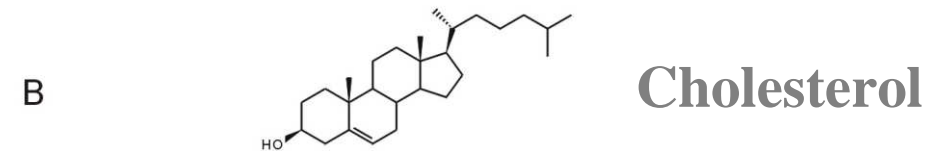
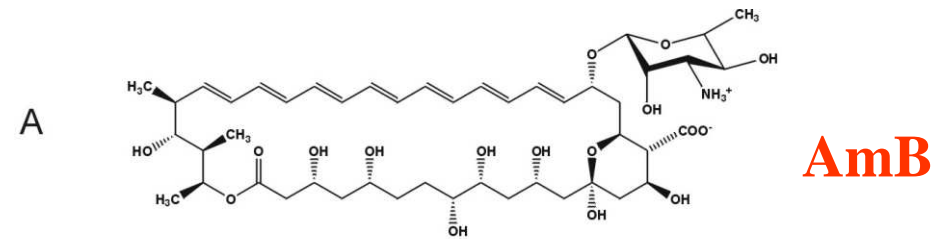
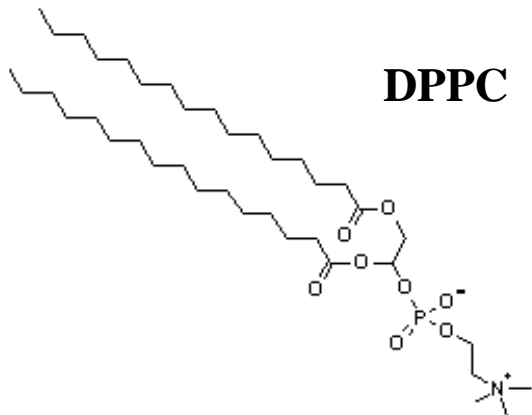
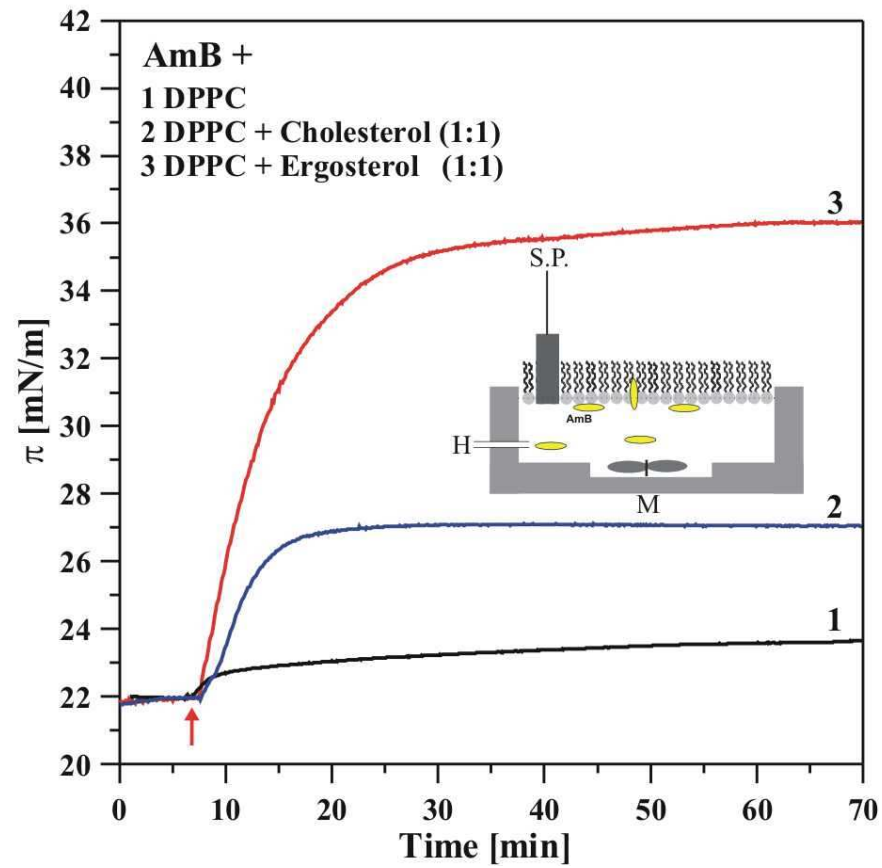
$\alpha=90$

$\beta=105.89$

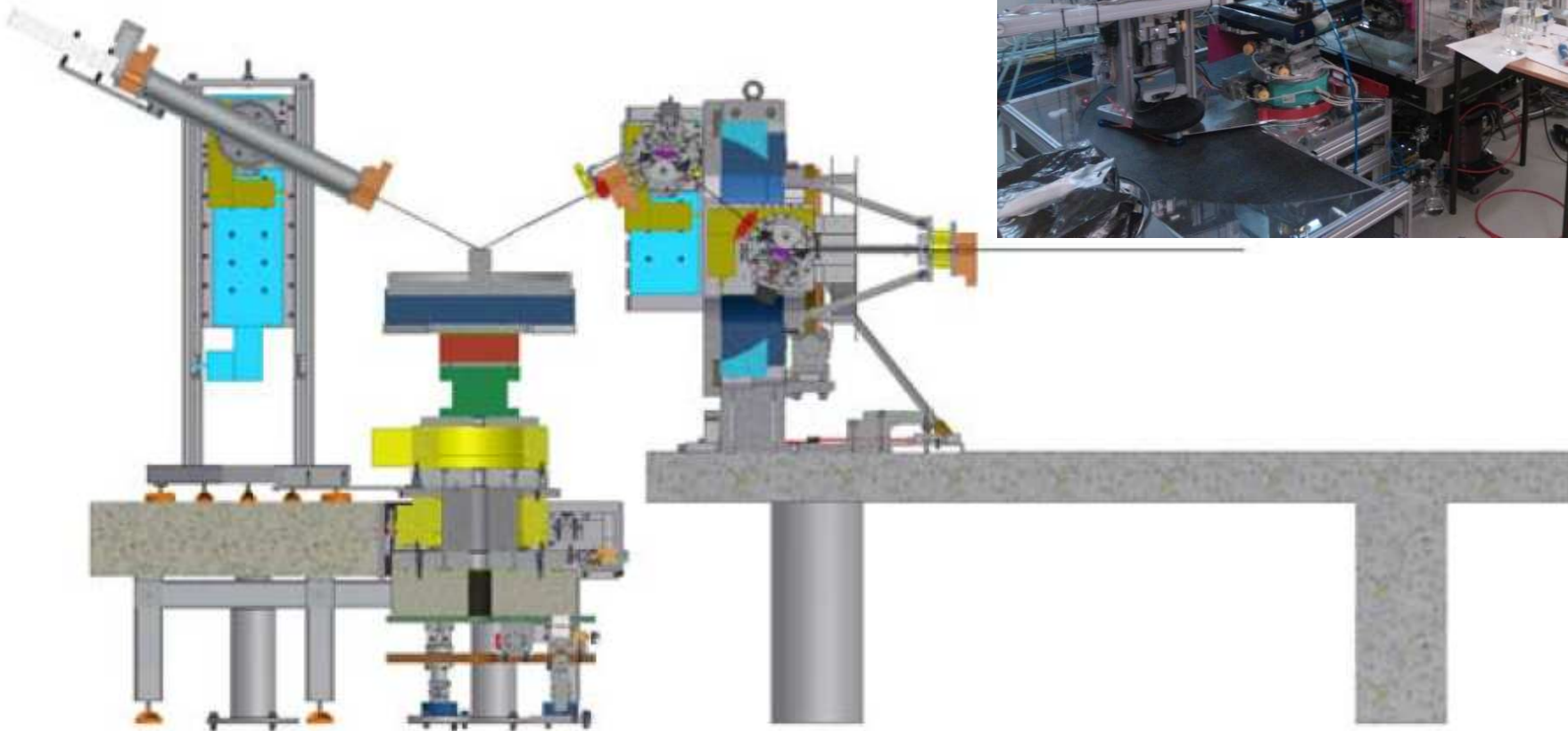
$\gamma=90$

$V=3219.93\text{\AA}^3$

Monowarstwa DPPC

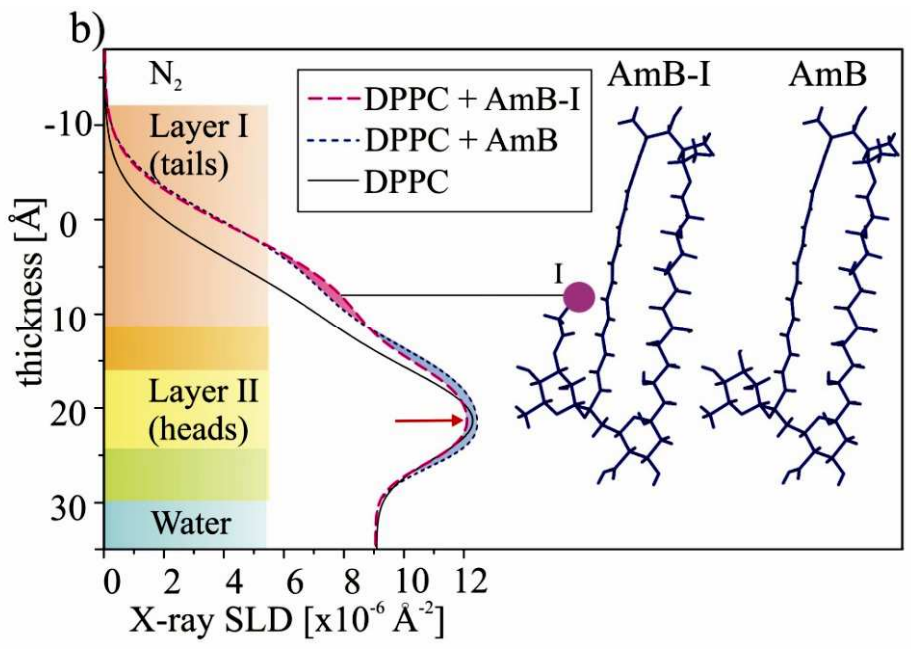
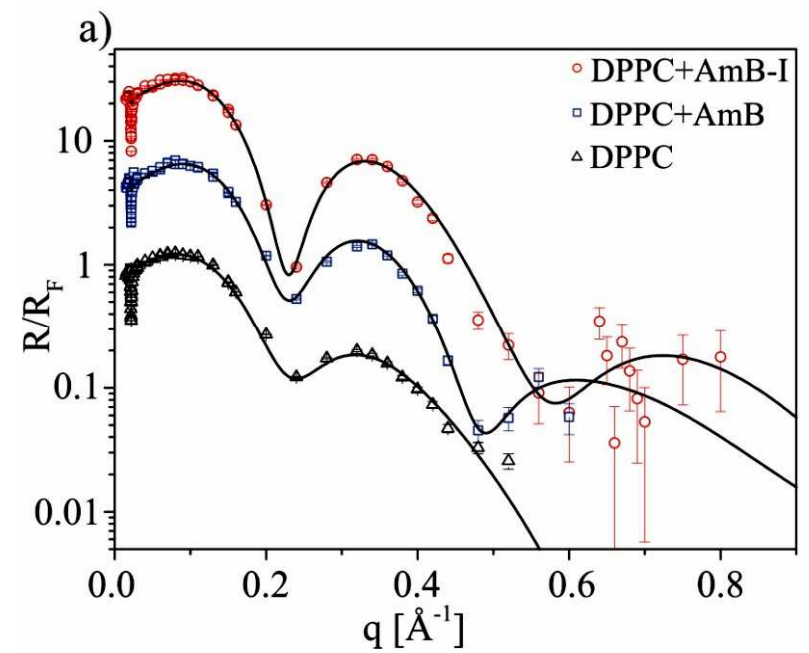
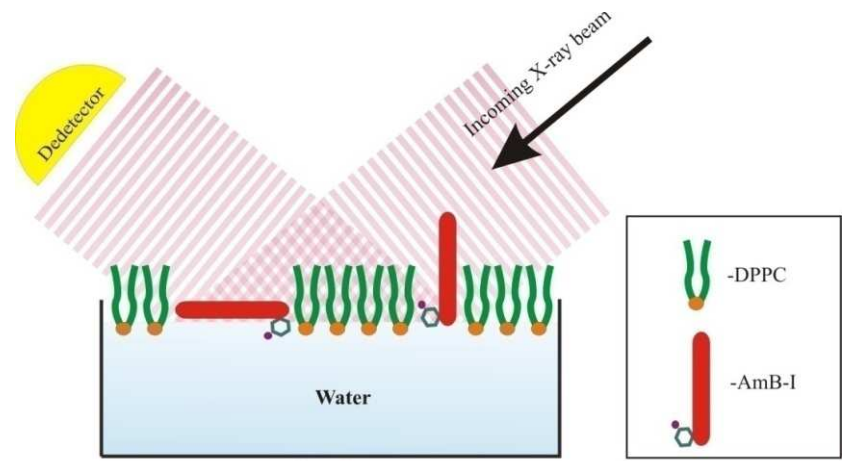
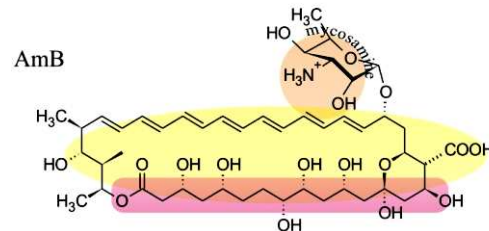
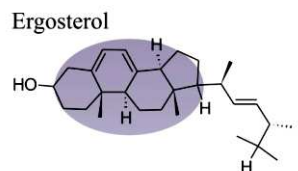
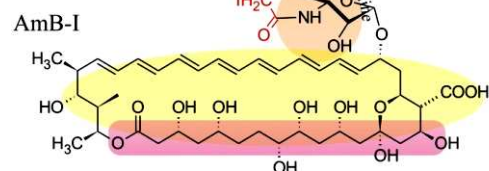
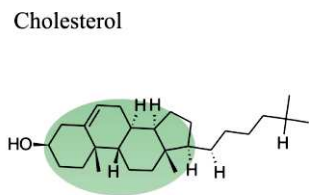
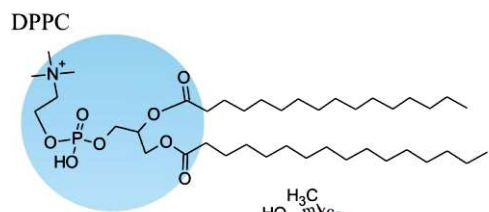


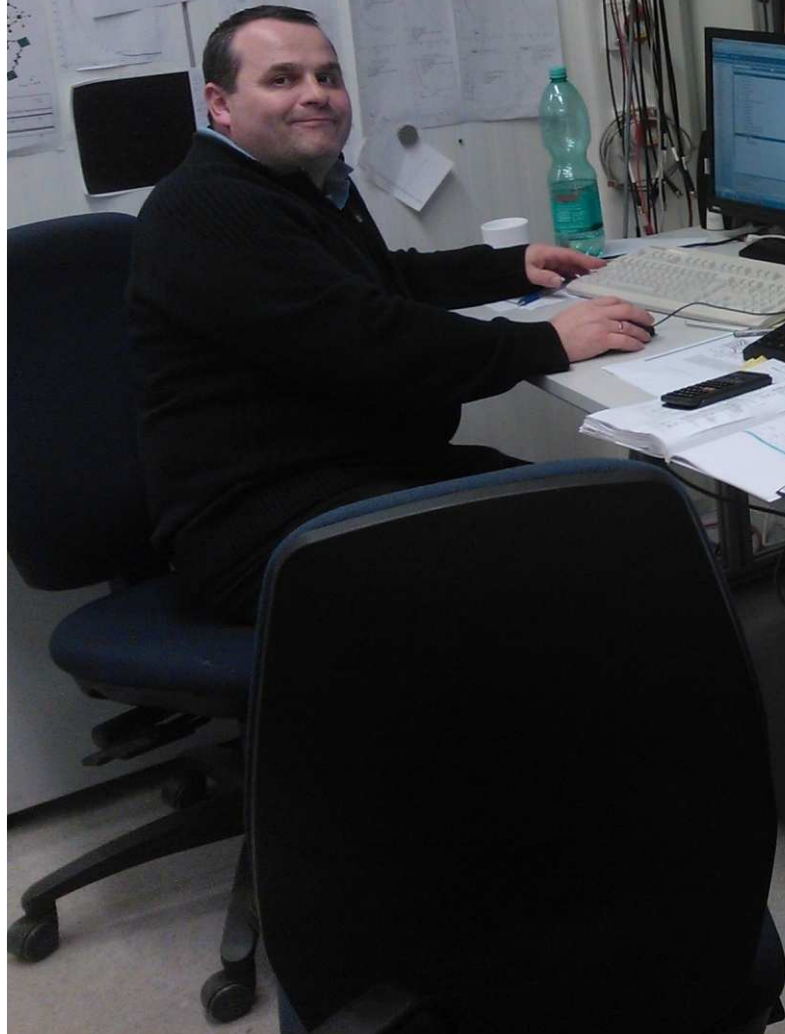
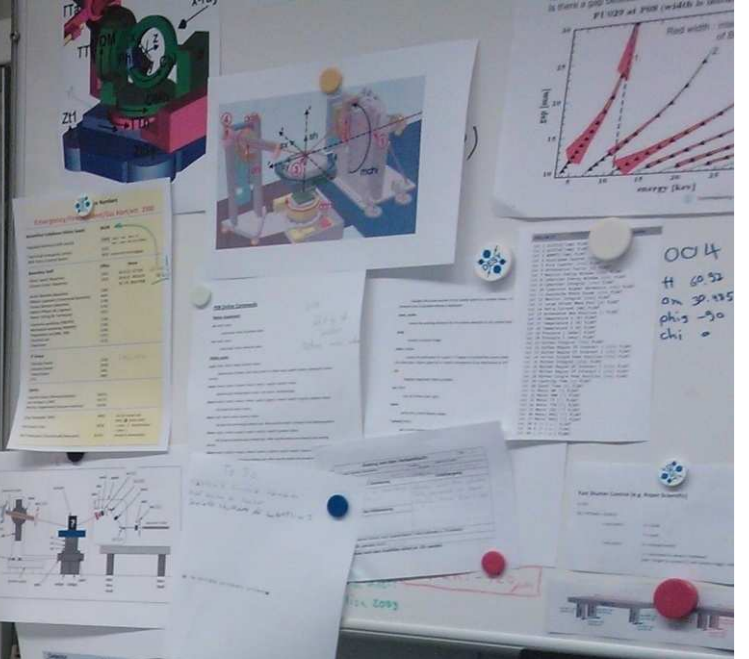
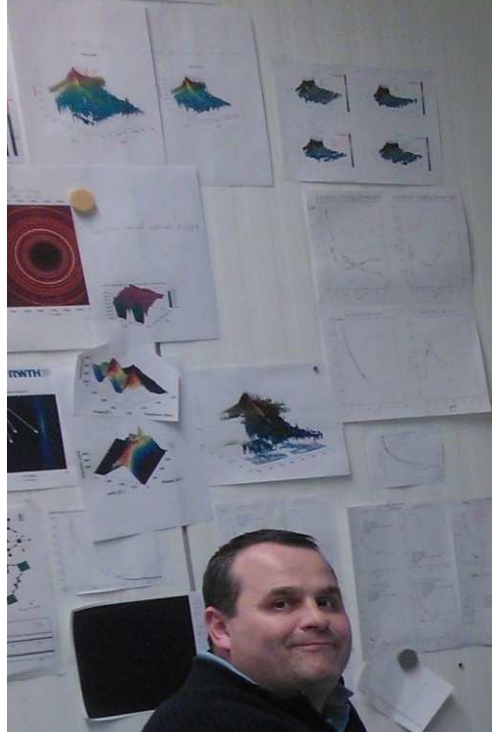
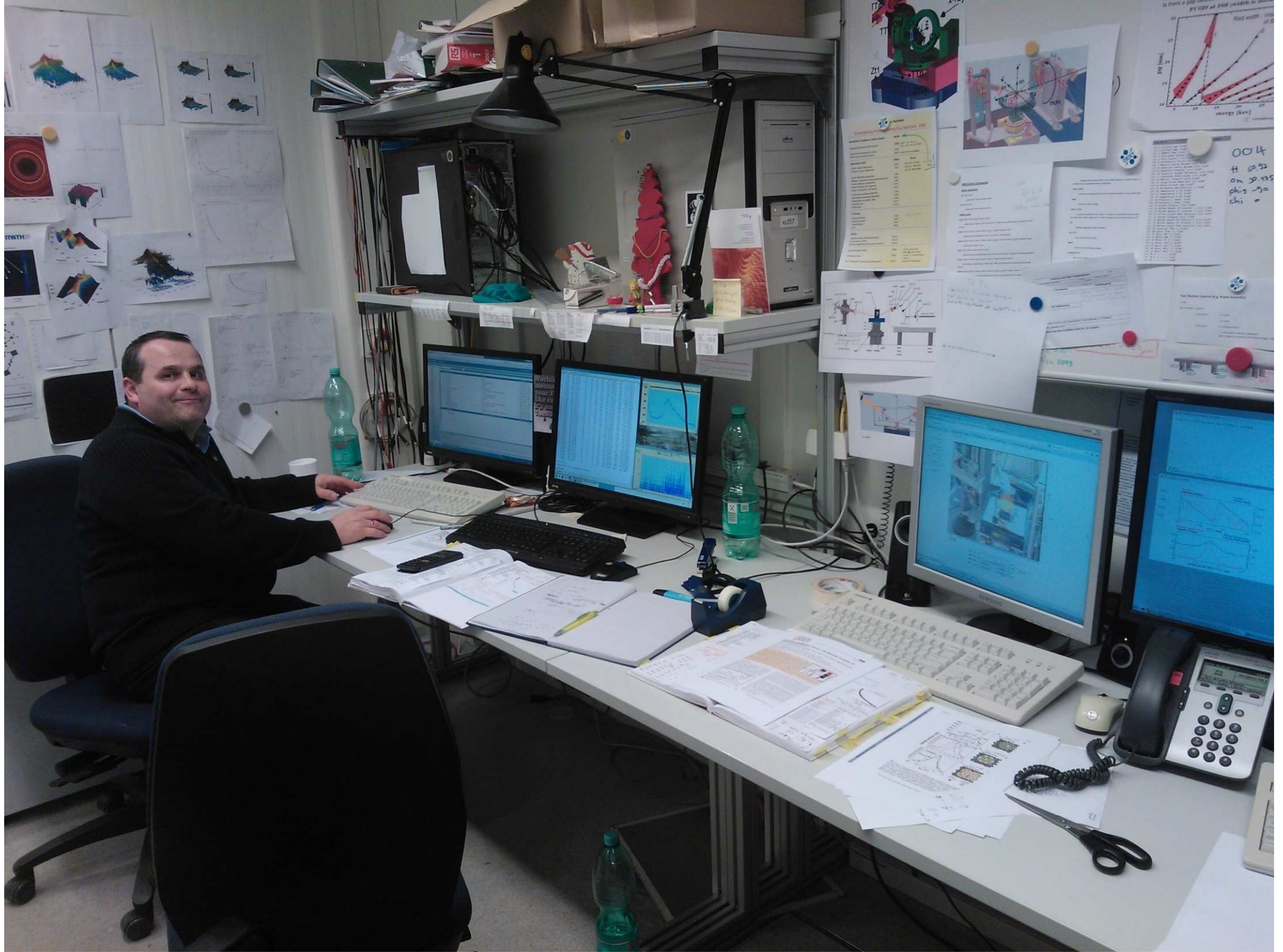
Dyfrakcja z powierzchni cieczy



Section cut through the LISA setup to illustrate the beam path through the three main modules, which are completely mechanically decoupled from each other.

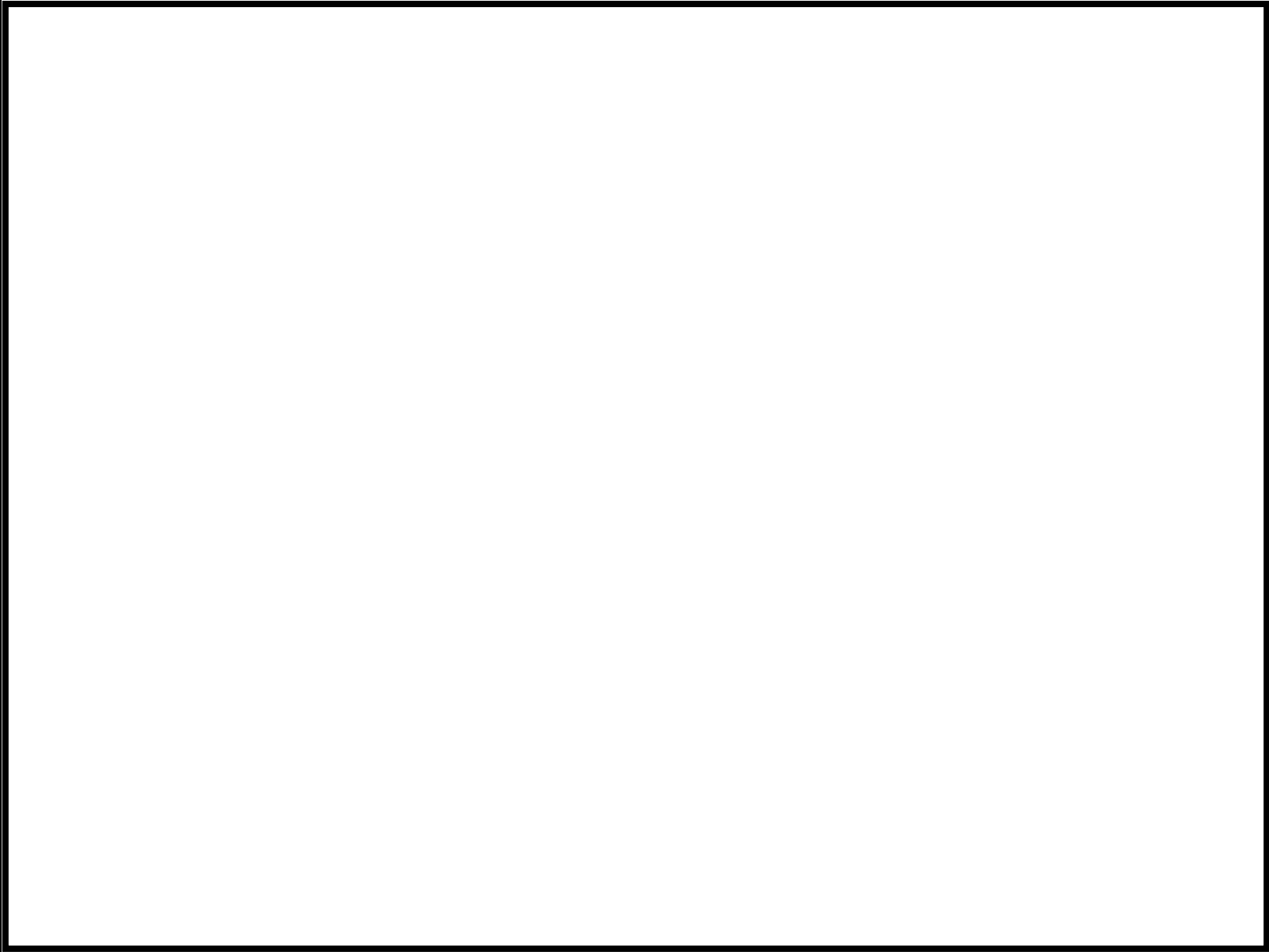
Dyfrakcja z monowarstw lipidowych







Free Electron Laser



Dziękuję