

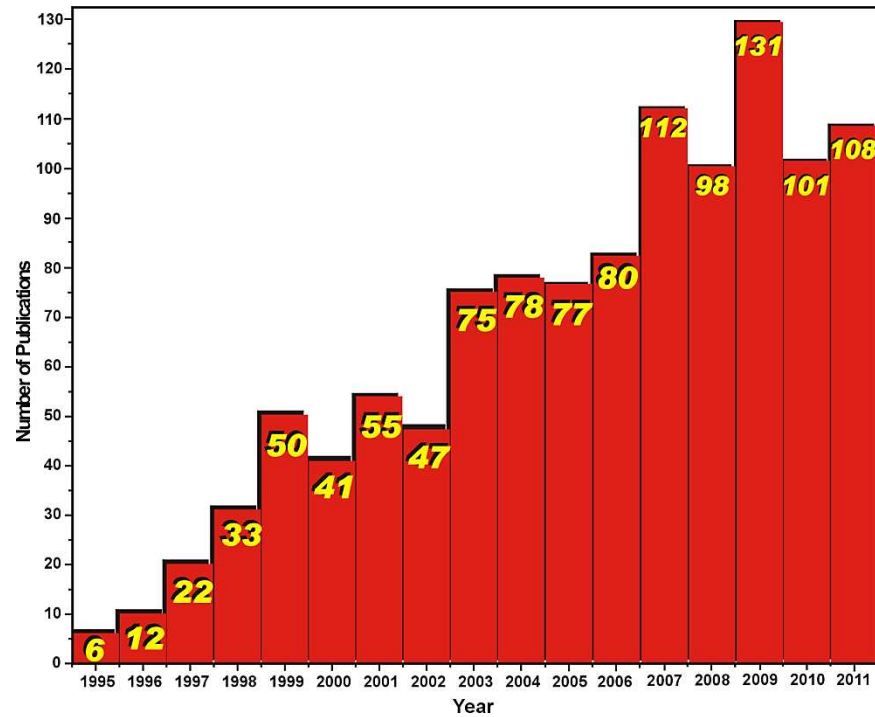
В. П. Дмитриев

**Многофункциональные синхротронные линии
для комплексных *in-situ*
диффракционных и спектроскопических исследований**

(Опыт работы Швейцарско-Норвежских станций SNBL
на Европейском Источнике Синхротронного Излучения)

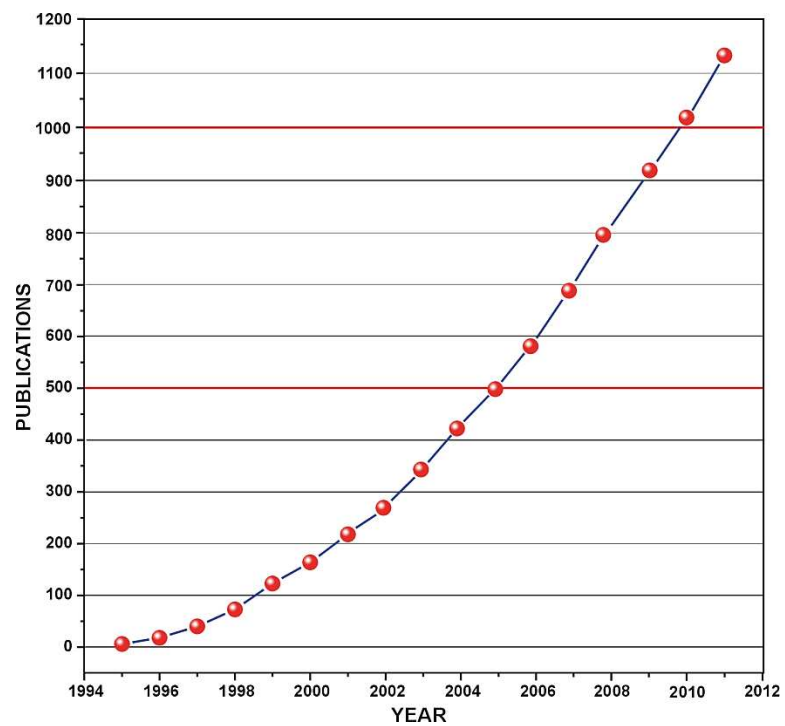
Публикации

Более 1100 опубликованных статей используют данные, полученные на SNBL



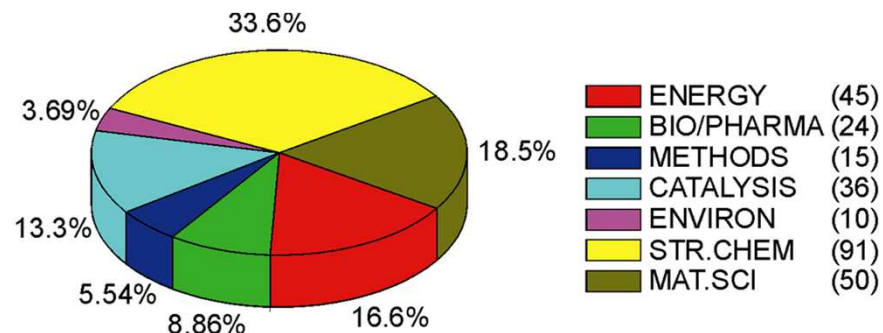
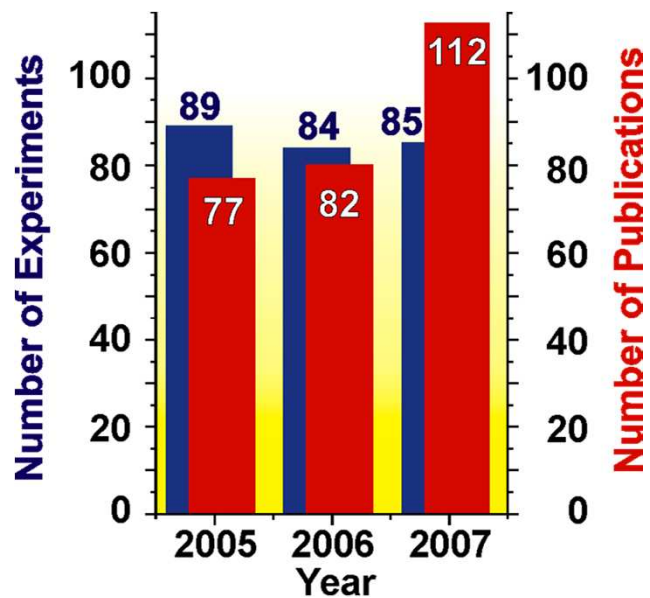
Публикации

Более 1100 опубликованных статей используют данные, полученные на SNBL

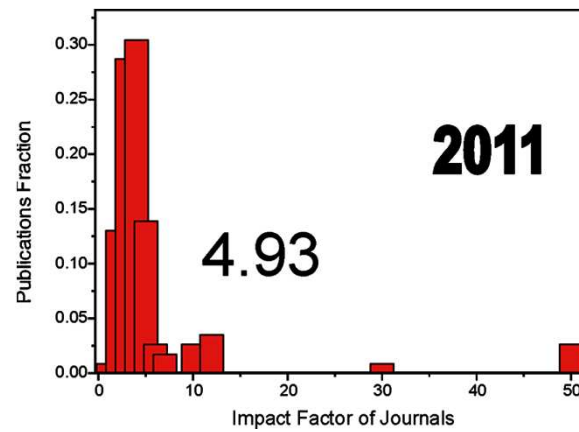
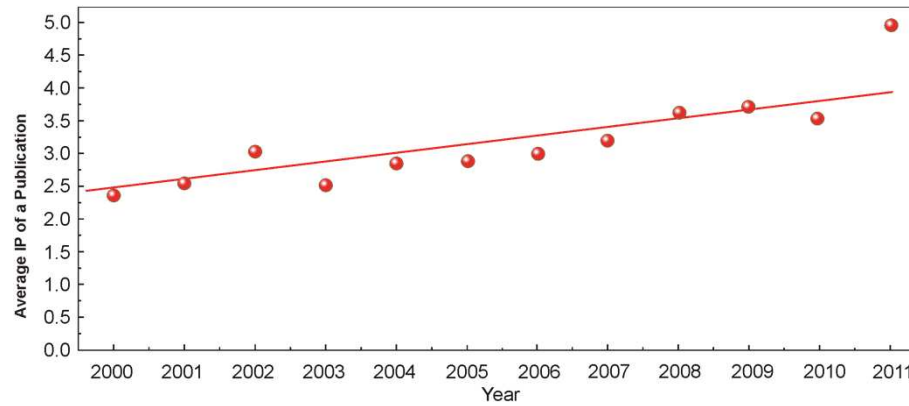


Публикации

Более 1100 опубликованных статей используют данные, полученные на SNBL

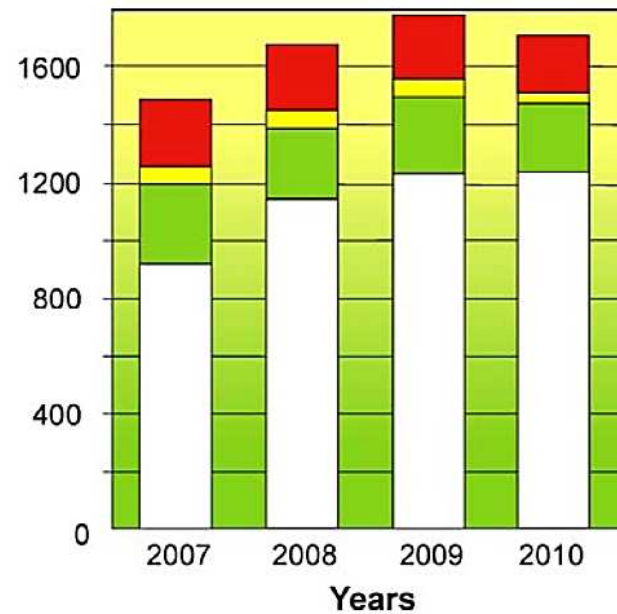


Публикации (Импакт-Фактор)

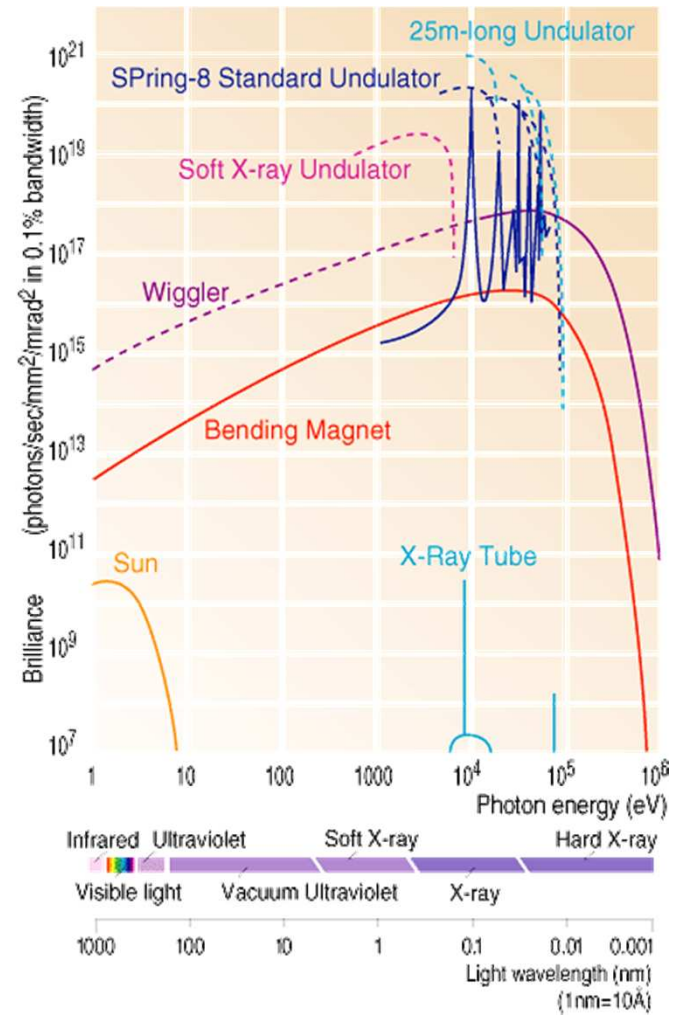
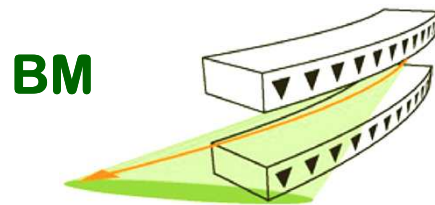
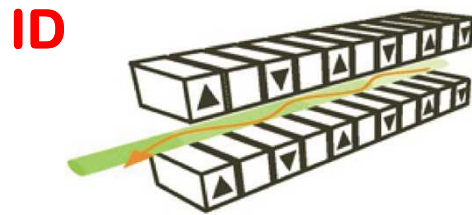


Бюджет

EXPENDITURE (in kCHF)



SNBLs = BM01

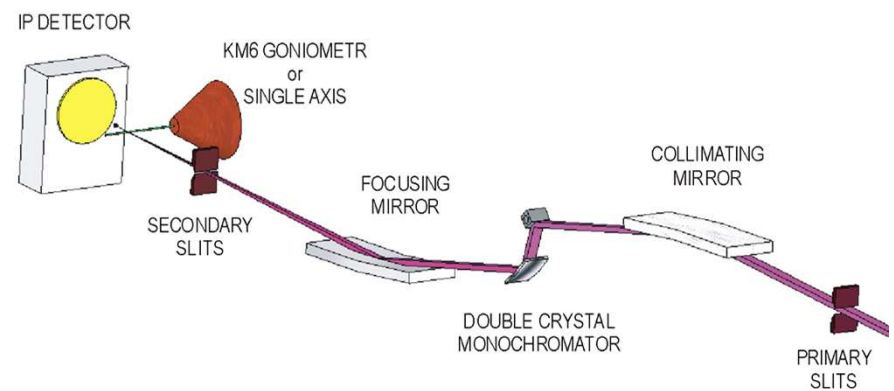
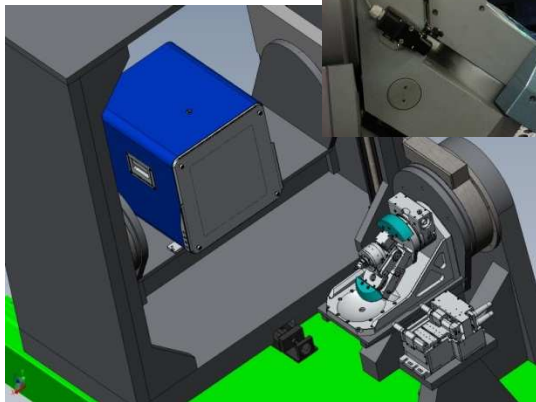
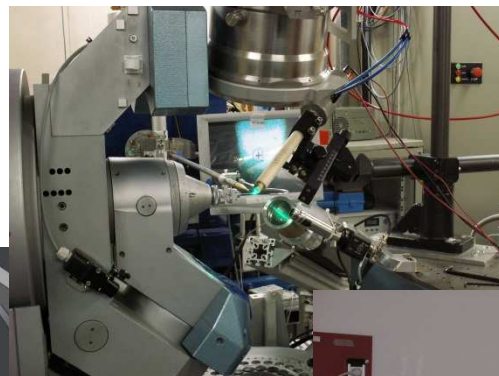


Оборудование SNBL

SNBL состоит из двух станций:

Станция А :

- Монокристалльная диффракция
- Порошковая диффракция
- Кристаллография при высоких давлениях



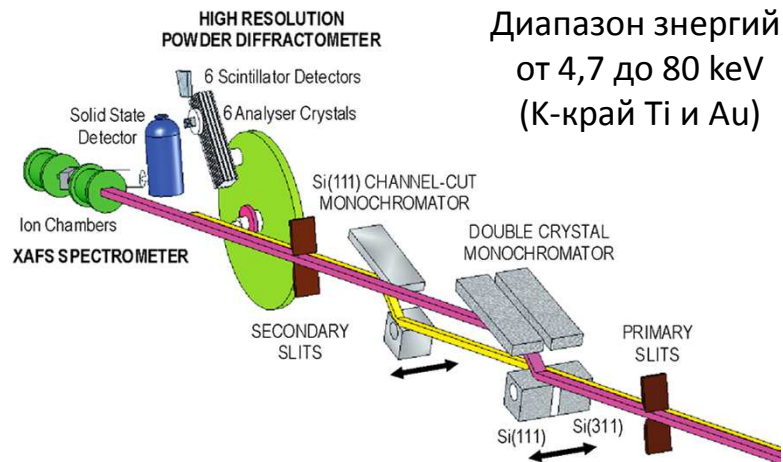
Диапазон энергий от 8 до 22 keV
(1.55 – 0.56 Å)

Спектрометр КР



Оборудование SNBL

SNBL состоит из двух станций:



Диапазон энергий
от 4,7 до 80 keV
(К-край Ti и Au)

Станция В:

- Порошковая диффракция высокого разрешения
- Рентгеновская спектроскопия (EXAFS)



Спектрометр КР



Оборудование SNBL

SNBL состоит из двух станций:

First Branch (A-Line) dedicated to:

- Single Crystal Diffraction
- Powder Diffraction
- High Pressure Experiments

Second Branch (B-Line) for:

- High Resolution Powder Diffraction
- EXAFS

Специализированное вспомогательное оборудование:

Low Temperature:

- N₂ Cryo Stream (100 - 500K)
 - HeliJet (20-300K)
 - Cryostat (4-300K)

Gas Mixing Systems (50 bar)

High Temperature:

- Gas Blower (300 - 1300K)
- Coil Furnace (300-1200K)

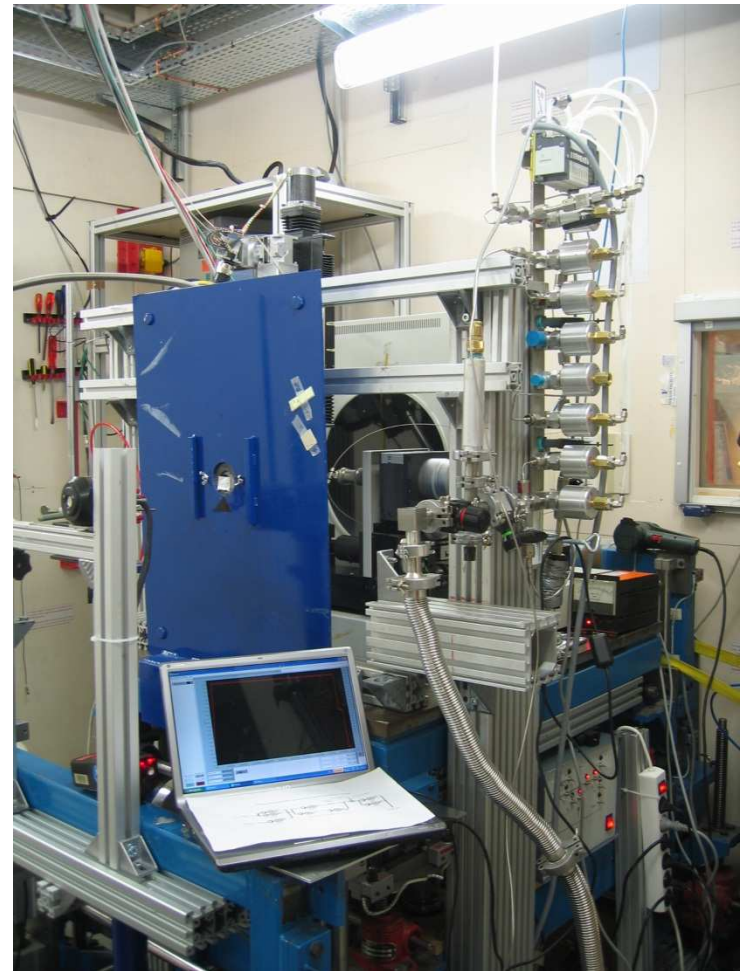
High Pressure:

- Diamond Anvil Cells
(0-50 GPa)



Оборудование SNBL

Gas Mixing and Flow Control Systems



**Окислительно-восстановительные реакции
и
радиационные повреждения в металлопротеинах**



Радиационные повреждения

Мощное рентгеновское (синхротронное) излучение, используемое в протеиновой кристаллографии, само по себе является причиной повреждения исследуемых кристаллов.

- Только 10% излучения, взаимодействующего с кристаллом, диффрагирует – энергия остальных 90% фотонов диссипирует в кристаллической решетке, в том числе за счет фотоэлектронных эффектов.
- Фотоэлектроны и образовавшиеся радикалы способны разрушить кристаллическую решетку и изменить активность окислительно-восстановительных центров.



Окислительно-восстановительные реакции

Протеиновая кристаллография
не даёт полной картины

Протеиновая кристаллография
с одновременной
in-situ спектроскопией
(УФ поглощение и КР)

X-rays

Спектроскопические методы
позволяют точно определить
такие параметры кристалла как
степень окисления, спиновые
состояния и пр.

Радиационные повреждения
приводят к изменению
степени окисления протеиновых
кристаллов

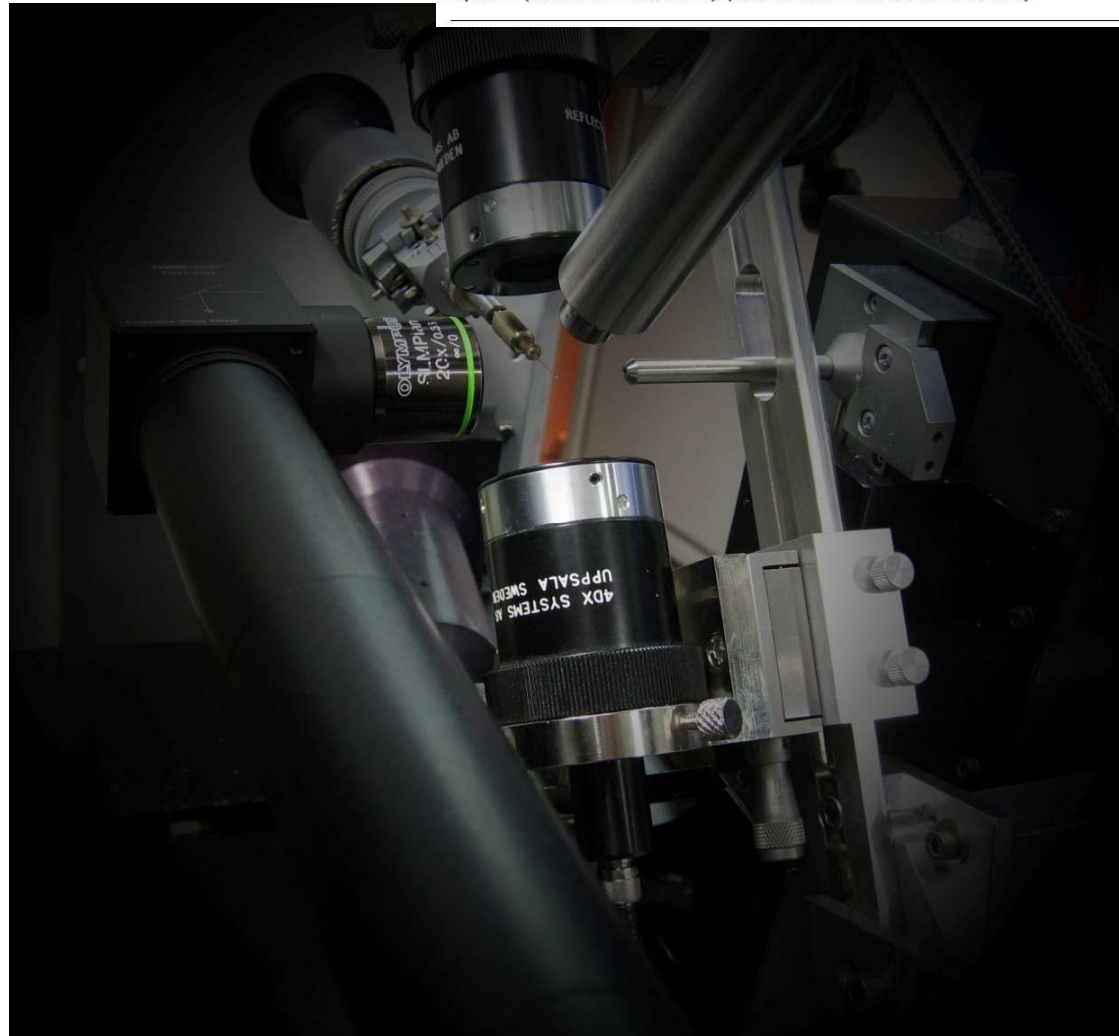




How different oxidation states of crystalline myoglobin are influenced by X-rays[☆]

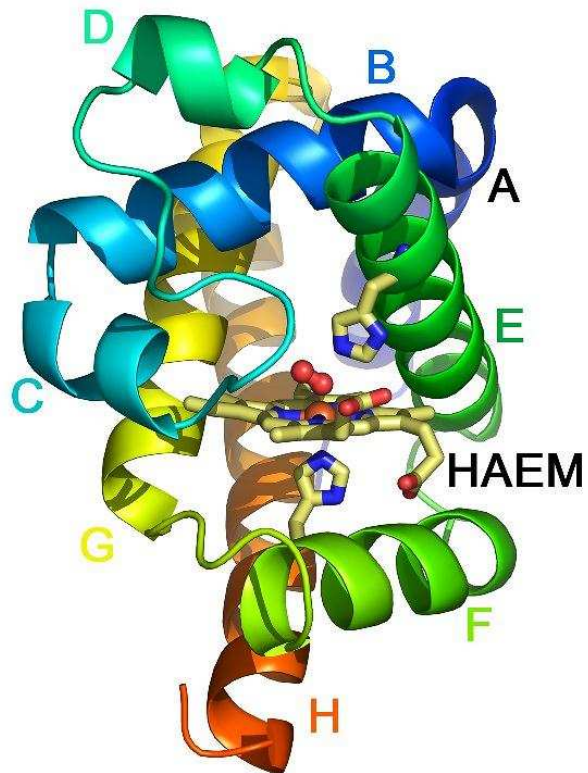
Hans-Petter Hersleth^{*}, K. Kristoffer Andersson^{*}

Department of Molecular Biosciences, University of Oslo, P.O. Box 1041 Blindern, NO-0316 Oslo, Norway



МИОГЛОБИН (Mb)

Миоглобин — кислород-связывающий белок скелетных мышц и мышц сердца. Основной биологической функцией миоглобина является стабилизация содержания кислорода в тканях.



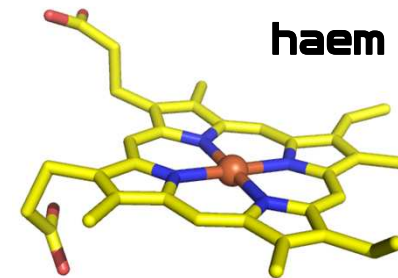
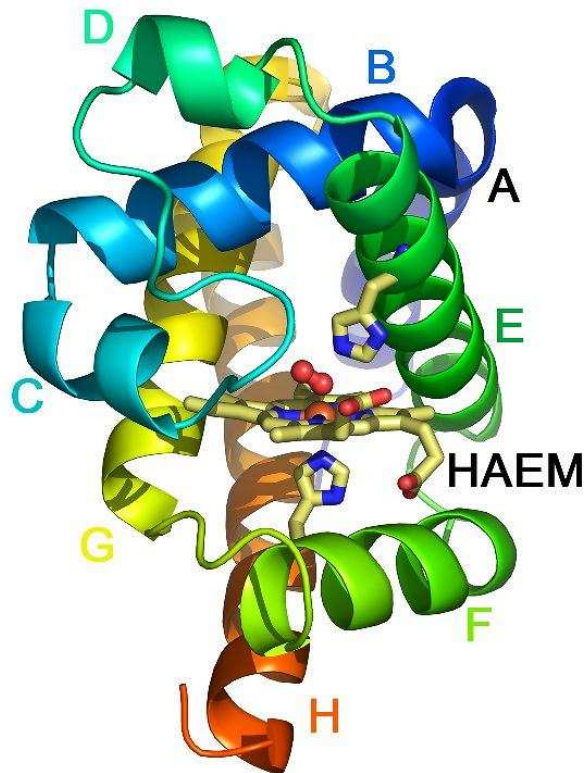
Миоглобин:

- Накапливает и доставляет кислород в мышечные и сердечные ткани
- Удаляет активные кислородные комплексы (H_2O_2 , $\text{O}_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} , ...), защищая таким образом от повреждений сердечные ткани.



МИОГЛОБИН (Mb)

Миоглобин — кислород-связывающий белок скелетных мышц и мышцы сердца. Основной биологической функцией миоглобина является стабилизация содержания кислорода в тканях.

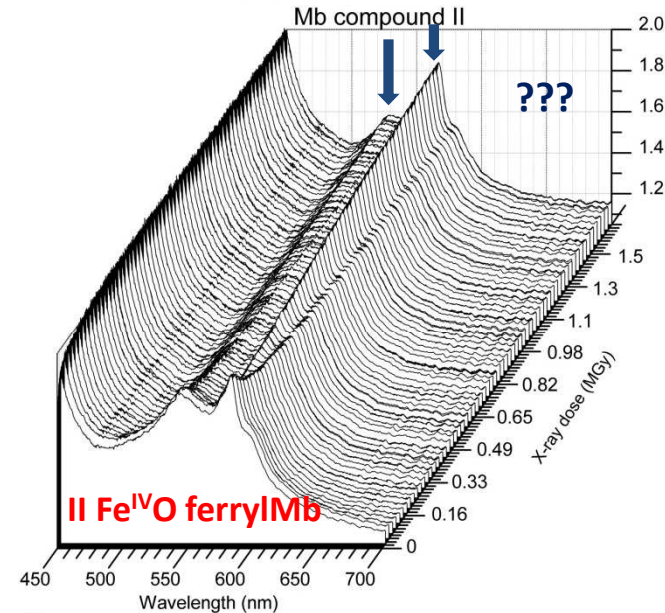
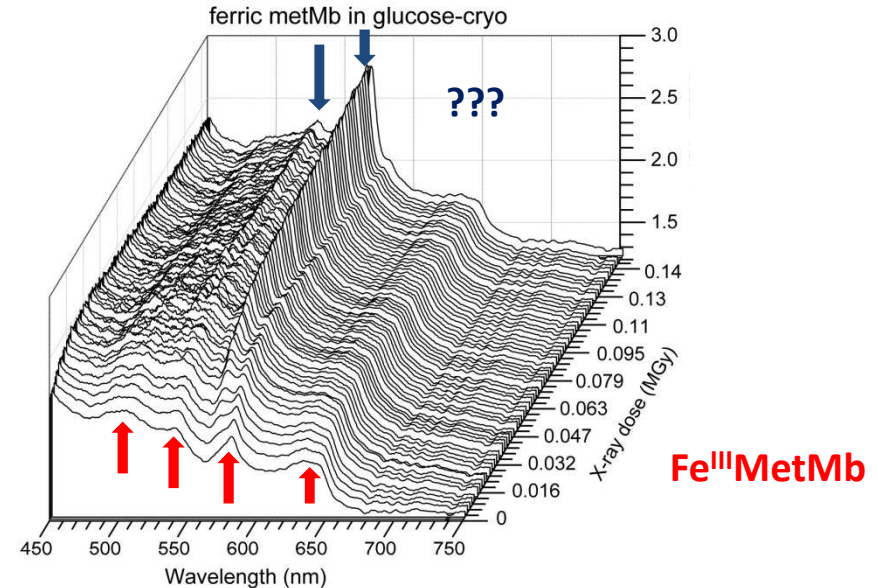
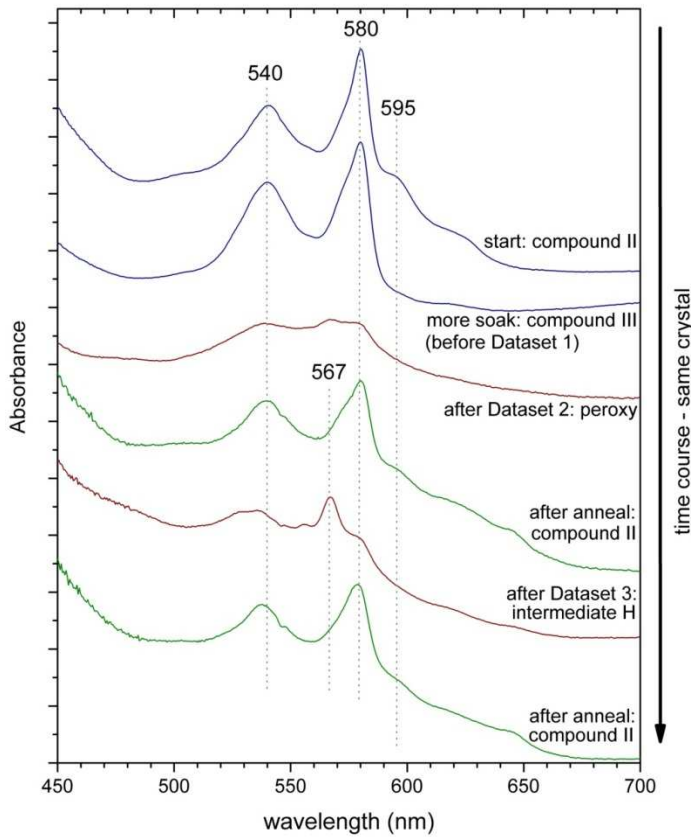


Гем — протетическая (небелковая) часть многих белков: гемоглобина, миоглобина и т.д. **Гем** представляет собой комплекс протопорфирина с **двухвалентным железом**.

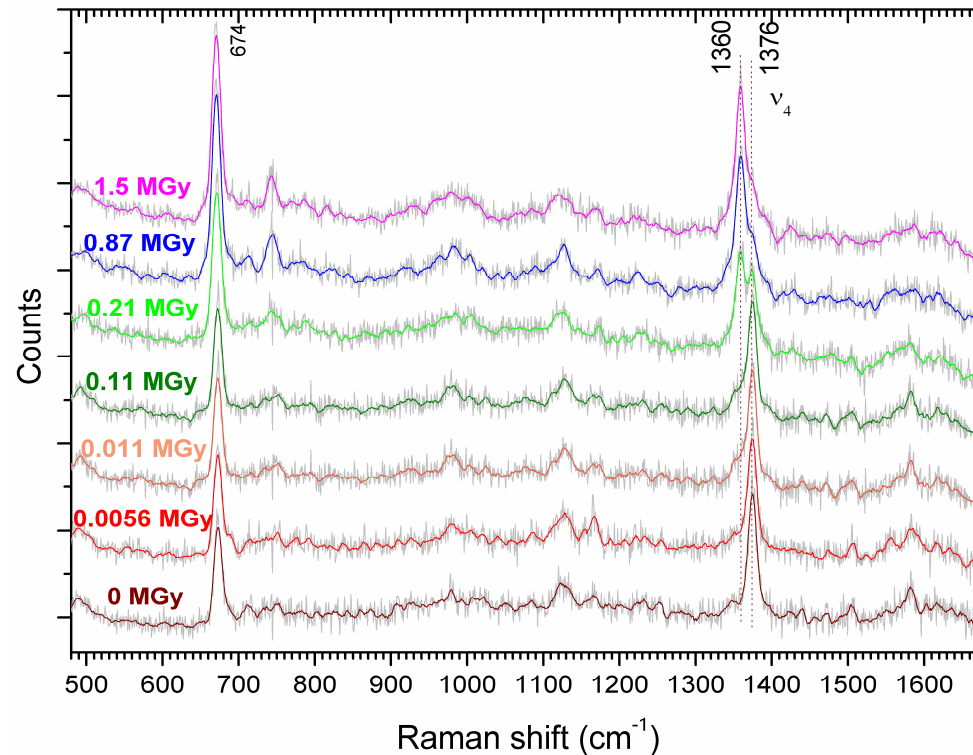
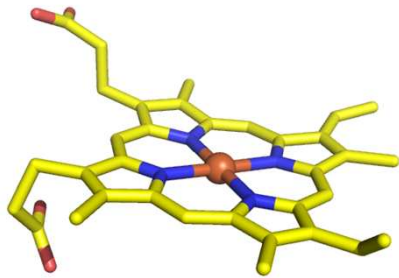
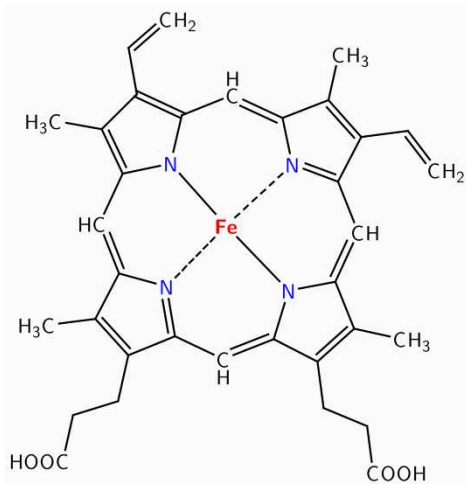


Различные состояния миоглобина Mb

Спектры поглощения света разными формами миоглобина

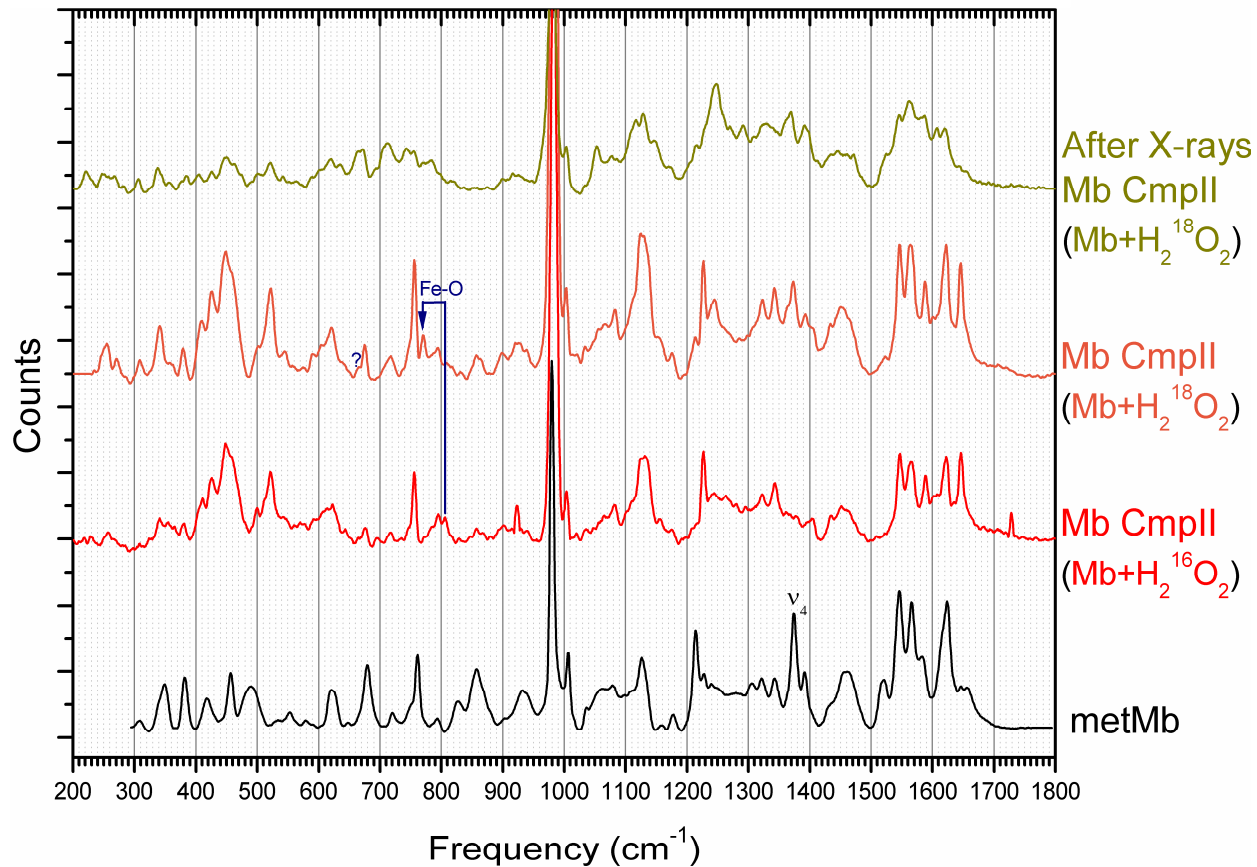


Различные состояния миоглобина Mb: Монокристалльное КРС



При малой мощности лазерного излучения можно проследить за восстановительным процессом – сдвиг полосы ν_4 (C-N) указывает на понижение валентности железа.

Различные состояния миоглобина Mb: Монокристалльное КРС



Shows Fe=O in compound II myoglobin crystals.



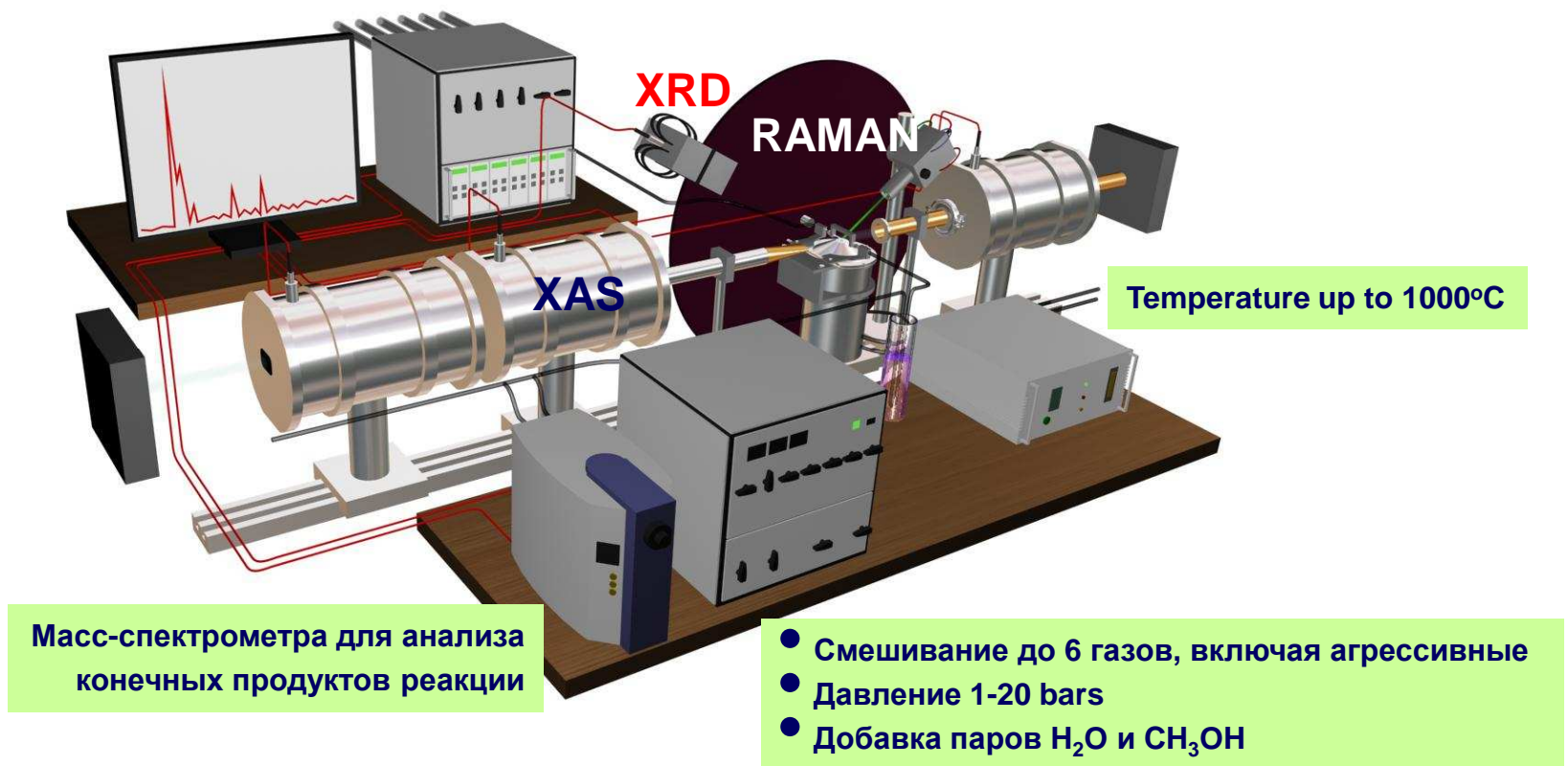
Исследования в области катализа



**Процесс Фишера-Тропша
(Fischer-Tropsch synthesis)**



Каталитические реакции *in situ* / *operando*



Процесс Фишера-Тропша

Принципиальное значение этого процесса — производство синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

Реакция:
$$\frac{2\text{H}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{C}_n\text{H}_m + \text{H}_2\text{O},}{T = 200^\circ\text{C}, p = 20 \text{ bar}}$$

Мотивация: Сингаз CO + H₂ (syngas) может быть получен из природного газа путем парового реформинга [C_xH_y + xH₂O = xCO + (x+0,5y)H₂]

Катализатор: Наноразмерный Co на Al₂O₃

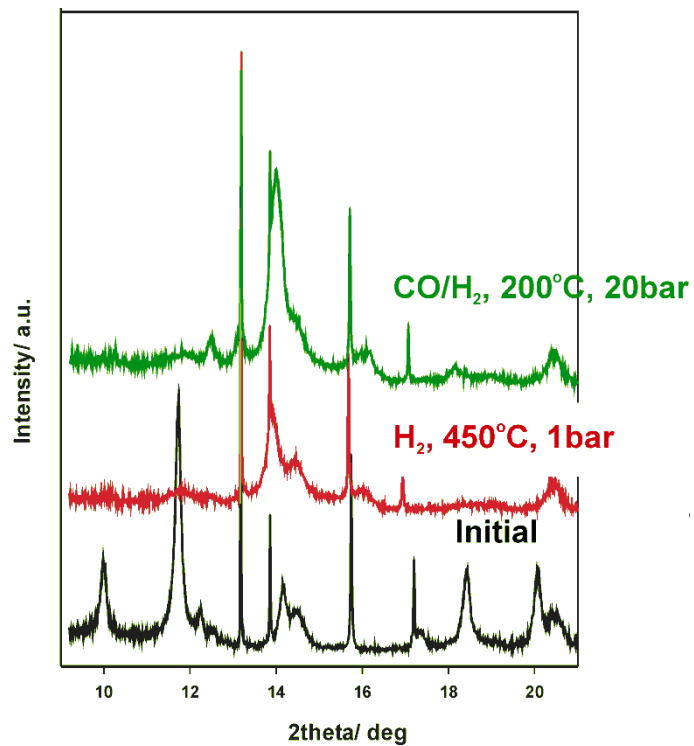
Вопросы : Каково активное состояние (оксид или металл)?
Каков механизм деактивации?

Методы исследования и контроля: XRD + XAS + RAMAN + MS

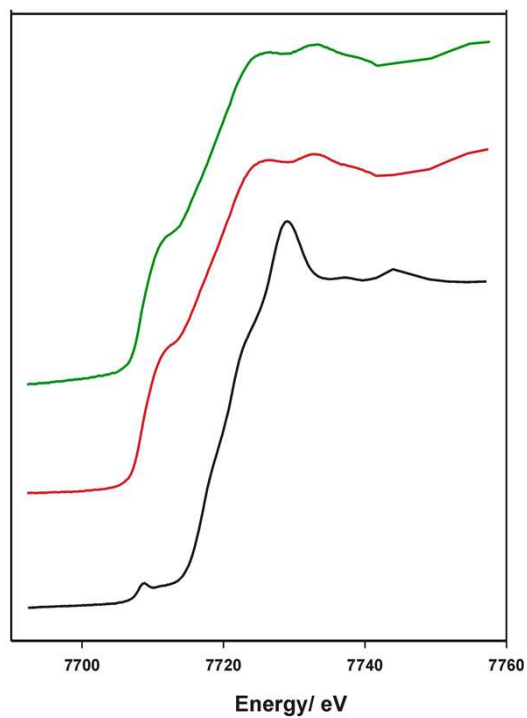


Процесс Фишера-Тропша

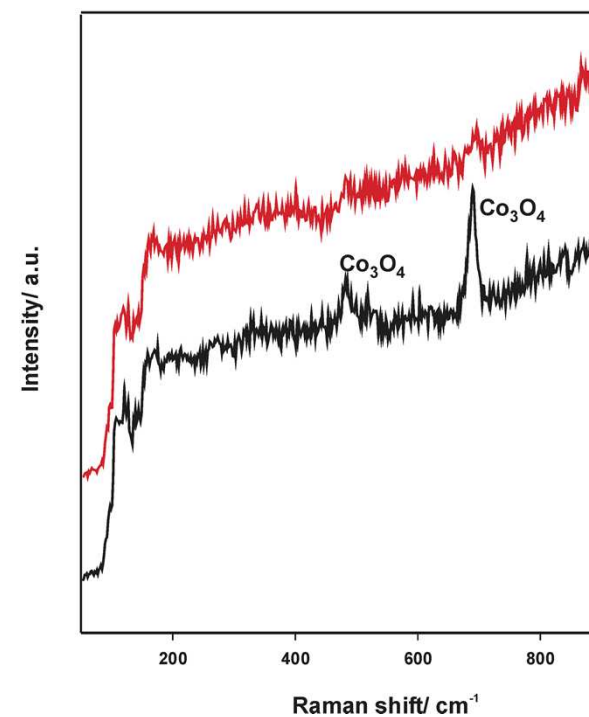
XRD



XAS



Raman

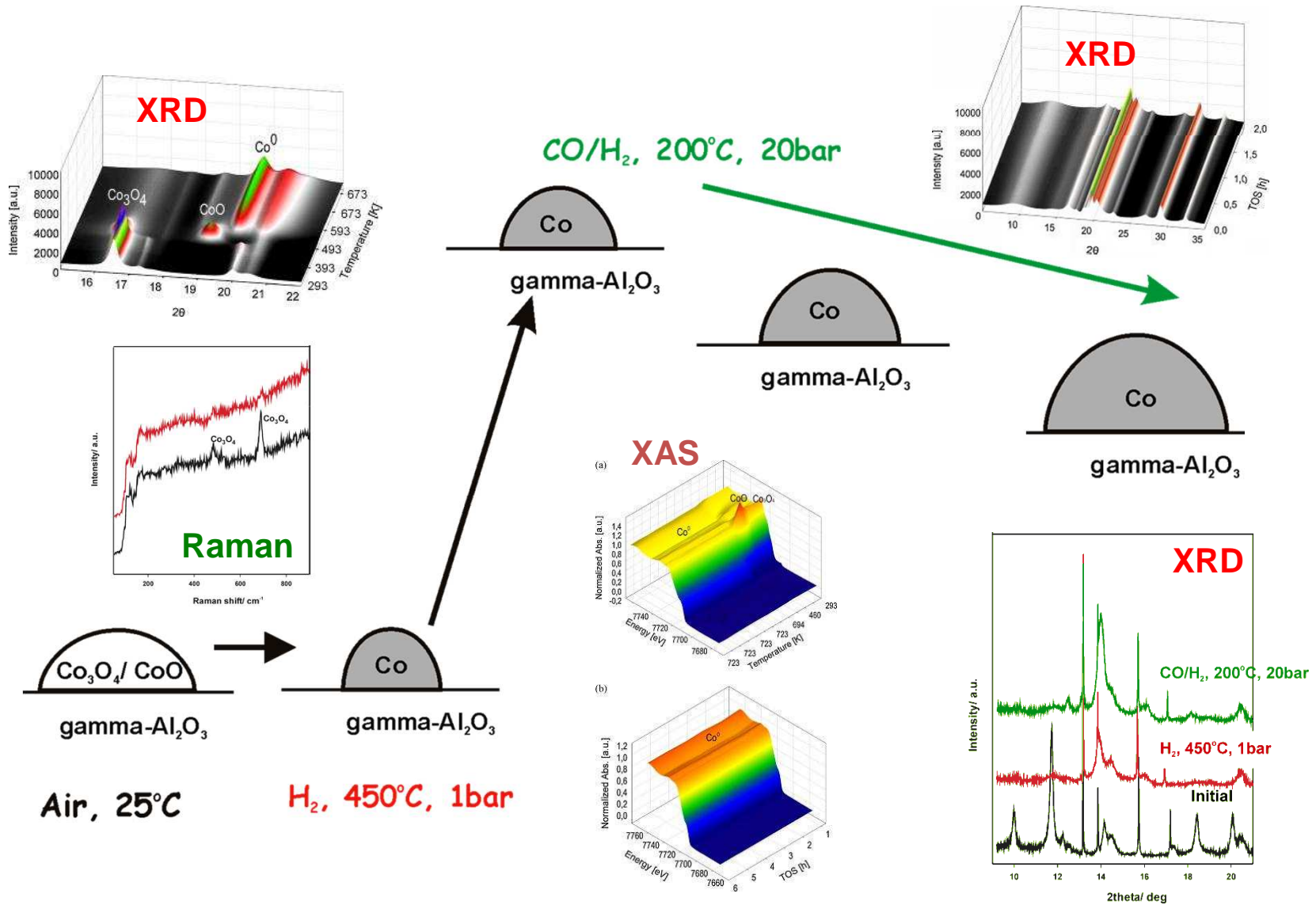


H.Karaca et al. *Chem. Commun.* (2010) **46**, 788.

M. Ronning et al. *Catalysis Today.* (2010) **155**, 289.



Процесс Фишера-Тропша



В чем секрет?

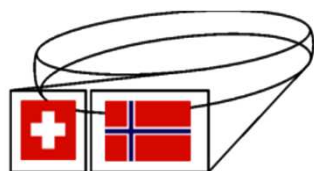


Герб и девиз ФК «Ливерпуль»



Девиз SNBL

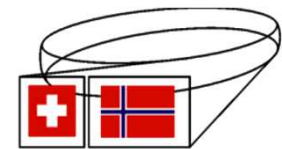




Swiss-Norwegian Beam Lines
at ESRF



Добро пожаловать в Гренобль!



Swiss-Norwegian Beam Lines
at ESRF

The Swiss-Norwegian Beam Lines at the European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France, are supported by the Swiss State Secretariat for Education and Research (Berne), and the Norwegian Research Council (Oslo)