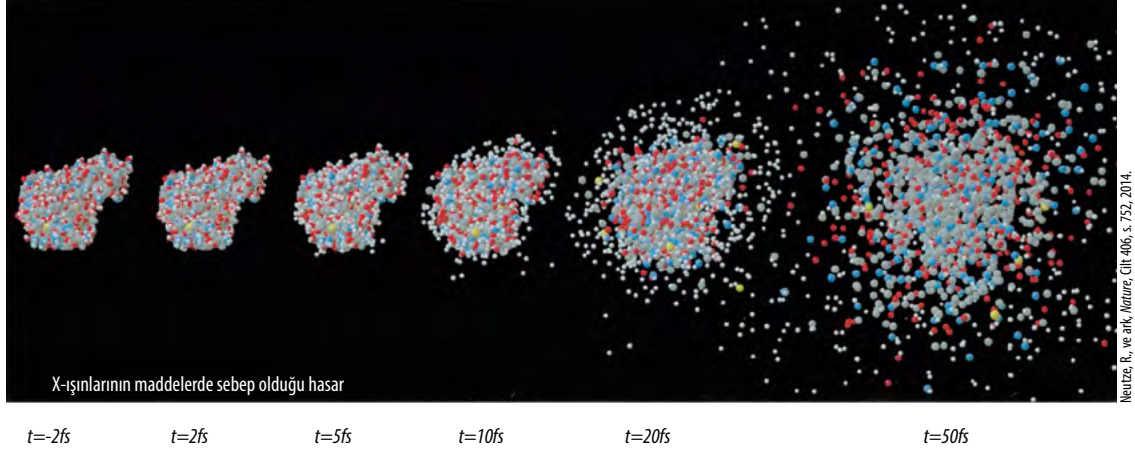


# Zaman-Çözümlemeli Kristalografi

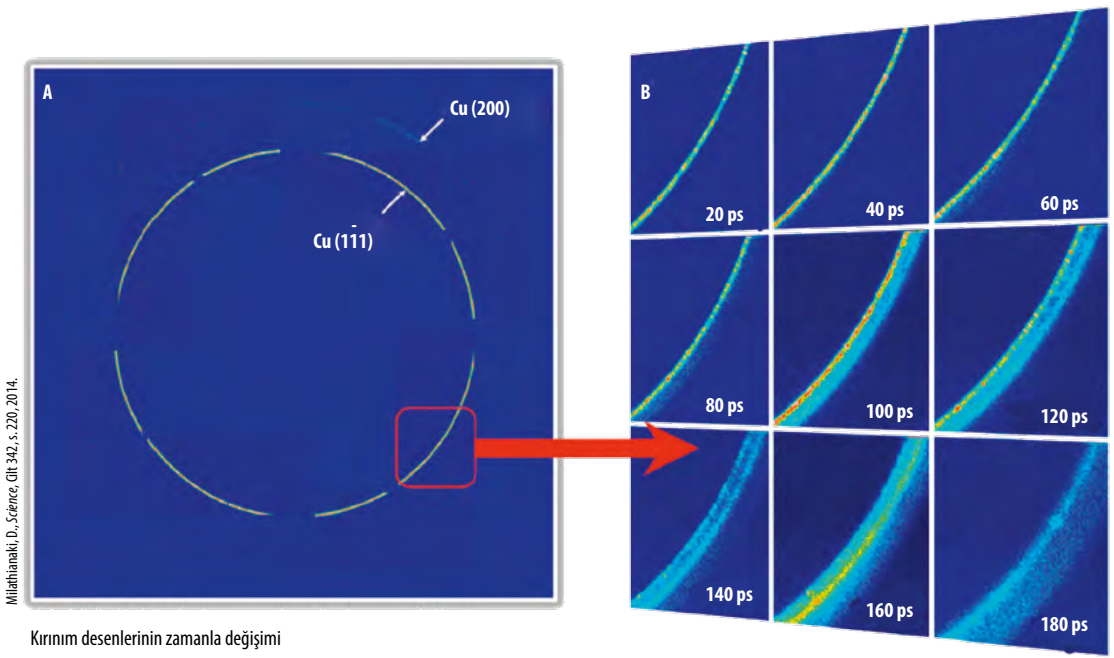


**K**imyasal süreçlerin başlangıcındaki ve sonundaki maddeler uzun bir süre aynı durumda kalabilir. Bu yüzden incelenmeleri kolaydır. Ancak süreç meydana gelirken sistemdeki değişiklikleri takip etmek çok daha zordur. Çünkü oluşan ara ürünler kararsızdır ve kısa süre içinde bozunarak başka maddelere dönüşürler. Ara ürünlerin incelenmesi pek çok bakımdan önemlidir. Bu maddelerin yapılarının anlaşılması kimyasal ve biyolojik süreçlerin nasıl gerçekleştiğinin daha iyi kavranmasını sağlar. Böylece yeni kimyasal maddelerin geliştirilmesi ve üretilmesi kolaylaşır. Örneğin biyolojik süreçlerin nasıl gerçekleştiğinin ayrıntılı bir biçimde kavranmasıyla pek çok hastalığın tedavisi için yeni ilaçlar ve yöntemler geliştirilebilir.

Kimyasal süreçlerin nasıl gerçekleştiği ve bu süreçlerdeki ara ürünlerin yapıları, ilke olarak kuramsal hesaplarla da bulunabilir. Ancak pek çok biyolojik süreçte yer alan moleküller, kuramsal hesap yapılmasını imkânsızlaştıracak kadar çok sayıda parçacık içerir. Bu yüzden ara ürünlerin yapılarının belirlenebilmesi için yapılması gereken şey gerçekleştikleri sırada süreçlerin fotoğrafını çekmektir. Farklı zamanlarda çekilen fotoğrafların art arda eklenmesiyle kimyasal süreçlerin videoları da yapılabilir. Geçmişte kimyasal süreçlerin zaman-çözümlemeli olarak incelenmesini zorlaştıran en önemli etken ara ürünlerin çok kısa ömürlü olmasıydı. Örneğin normal koşullar altında bir kimyasal bağın kırılması ortalama olarak 100 femtosaniye ( $10^{-13}$  saniye) sü-

rer. Dolayısıyla bu hızlarla gerçekleşen süreçleri takip edebilmek için femtosaniye ölçeğinde fotoğraf çekebilmek gerekir. Son zamanlarda X-ışını ve elektron kaynaklarında yaşanan gelişmeler, atomların hareketlerinin kristalografiyle incelenmesini mümkün kılmaya başladı, ancak hâlâ çözülmesi gereken teknik sorunlar var.

Tüm kristalografi deneylerindeki en önemli sorun X-ışınlarının kristallere hasar vermesi. Ancak hasarların oluşması zaman alıyor ve bilgisayarlarla yapılan hesaplar, femtosaniye ( $10^{-15}$  saniye) ve attosaniye ( $10^{-18}$  saniye) zaman aralığında lazer atımları üreten cihazlar sayesinde kristallerde önemli bir hasar oluşmadan önce yeterli miktarda veri elde edilebileceğini gösteriyor. Atomlar arası mesafeler angstrom ölçeğinde olduğu için kullanılacak kaynakların X-ışınları ya da yüksek enerjili elektronlar olması gerekir. Ayrıca görüntüler çok kısa süre içinde alınacağı için kaynakların parlaklığının yüksek olması da gerekir. X-ışınlarıyla pikosaniye ( $10^{-12}$  saniye) zaman ölçeğinde yapılan ilk deneylerde lazer-tabanlı X-ışını plazma kaynakları kullanılmıştı. Bu kaynakların parlaklığı zaman içinde moleküllerin yapılarında meydana gelen değişiklikleri çözümlmek için yeterli değildi. Ancak üçüncü nesil senkrotronlardaki ışık kaynakları, çözünürlüğün atom ölçeğine kadar inmesini sağladı. Atom ölçeğindeki hareketlerin görüntülenmesi açısından bugüne kadar yaşanan en önemli gelişmenin, X-ışını serbest-elektron lazerlerinin geliştirilmesi olduğu söylenebilir.



Kırınım desenlerinin zamanla değişimi

Bu lazerlerle üretilen X-ışınlarının parlaklığı üçüncü-nesil senkrotronlar ile benzer seviyelerde. Ancak hem femtosaniye zaman aralığında hem de aynı fazlı lazer atımları üretebiliyorlar. Bu lazerlerin zaman-çözümlemeli kristalografiye çok uygun X-ışınları ürettiği söylenebilir.

Zaman-çözümlemeli deneyleri zorlaştıran diğer bir etken yeterli miktarda numune (analiz edilebilecek şekilde hazırlanmış madde örneği) elde edilmesinin zorluğu. Bu durumun en önemli nedeni farklı zamanlarda görüntüler alınmasının deneyler için gereken örnek miktarını artırmasıdır. Deneyler sırasında kullanılan pompa-sonda yönteminde iki farklı lazer atımı kullanılıyor. Pompa olarak adlandırılan ilk atım, durağan haldeki bir sistemin uyarılarak kararsız bir duruma geçmesini sağlıyor. Kararsızlaşan sistem zamanla evrim geçirmeye başlıyor. Pompa atımından belirli bir süre sonra gönderilen sonda atımı ise kararsız haldeki sistemin fotoğrafının çekilmesini sağlıyor. Pompa ve sonda atımları arasındaki zaman farkının değiştirilmesiyle sistemin farklı zamanlarda hangi durumlarda bulunduğu anlaşılabilir. Sisteme ilk müdahaleyi yapan pompa atımı maddelerde genellikle geri dönüşü olmayan değişikliklere neden olduğu için bütün görüntüler için ayrı bir pompa-sonda deneyi yapmak gerekiyor. Örneğin bir kimyasal sürecin farklı zamanlarda 100 görüntüsü alınmak isteniyorsa, ışınlar örnekler hasar verdiği için, zaman-çözümlemeli kristalografi için gereken örnek miktarı klasik kristalografi deneyle-

ri için gereken miktarın 100 katı olacaktır. Aerosoller içindeki kristalleri püskürten cihazların geliştirilmesi, büyük miktarda örnek gerekmesinin getirdiği zorlukları büyük ölçüde azalttı. Bu aletler yüksek basınç altındaki bir sıvı içinde bulunan kristalleri bir delikten X-ışınlarının üzerine doğru püskürtüyor. Farklı kristallerin X-ışınları ile farklı açılarda çarpışması, verilerin yorumlanmasını zorlaştırıyor, ancak veri analizini hızlı bir biçimde yapabilen bilgisayar programları var.

Atom ölçeğinde çözünürlük sağlayan zaman-çözümlemeli kristalografi henüz başarılabilmiş değil. Fakat teknik sorunlar hızla çözülmeye devam ediyor. Zaman-çözümlemeli kristalografinin karmaşık sistemlere başarıyla uygulanması pek çok bakımdan yararlı olacaktır. Örneğin canlı organizmalarda gerçekleşen karmaşık süreçlerin anlaşılmasıyla bu süreçler kontrol edilebilir, böylece pek çok hastalığa çare bulunabilir. Ayrıca kimyasal süreçlerin fotoğraflarının çekilmesi, bu süreçlerin kuramsal hesaplarla araştırılmasını da kolaylaştıracaktır.

#### Kaynaklar

- Miller, R. J. D., "Femtosecond crystallography with ultrabright electrons and x-rays: capturing chemistry in action", *Science*, Cilt 343, s. 1108, 2014.
- Neutze, R., ve ark., "Potential for biomolecular imaging with femtosecond x-ray pulses", *Nature*, Cilt 406, s. 752, 2000.