

Holografikus módszerek a szerkezetkutatásban

2005-2009

Szakmai beszámoló

A szilárd anyagok belső atomi szerkezetének vizsgálatára a röntgensugárzást használják a legáltalánosabban. A hagyományos röntgenszórás kiértékelését azonban nehezíti a fázisprobléma, vagyis az, hogy a szórt sugárzásnak csak az intenzitását tudjuk mérni, a fázisát nem. A Gábor Dénes által fél évszázada feltalált holográfia erre ad megoldást, de a hologramok felbontása a közelmúltig meg sem tudta közelíteni az atomi méreteket.

Az atomi felbontású röntgen holográfia elméleti alapjait 1991-ben dolgoztuk ki [1] és néhány évvel később végeztük el az első sikeres kísérletet [2]. Az azóta eltelt években a módszert továbbfejlesztettük és megtettük az első lépéseket a gyakorlati alkalmazás felé [3]. Ebben nagy segítségünkre volt az OTKA 1997-ben és 2001-ben elnyert támogatása (T022041 és T034284). E pályázatok fő célkitűzéseit sikerült maradéktalanul megvalósítani. Az alkalmazhatóság egyik legnagyobb gátja a méréshez szükséges idő hosszúsága (az első mérésnél közel két hónap) volt, amit sikerült néhány órára csökkenteni. Ehhez, a laboratóriumi forrásoknál sokkal erősebb szinkrotronsugárzás alkalmazásán kívül szükség volt a mérőberendezés és az adatgyűjtő rendszer teljes átalakítására. Egy másik probléma volt az atomok rekonstruált képének irányfüggő felbontása, amit a mért szimmetria elemek felhasználásával sikerült kiküszöbölni. Az így kapott irányfüggetlen felbontás megközelíti az elméleti határértéket [4]. A mérés pontosságát sikerült annyira megjavítanunk, hogy nem csak távolabbi atomok, hanem közeli könnyű (oxigén) atomok helye is meghatározható [5]. Az atomi felbontású röntgen holográfia egyik első alkalmazása egy kvázikristály lokális szerkezetének mérése volt [6].

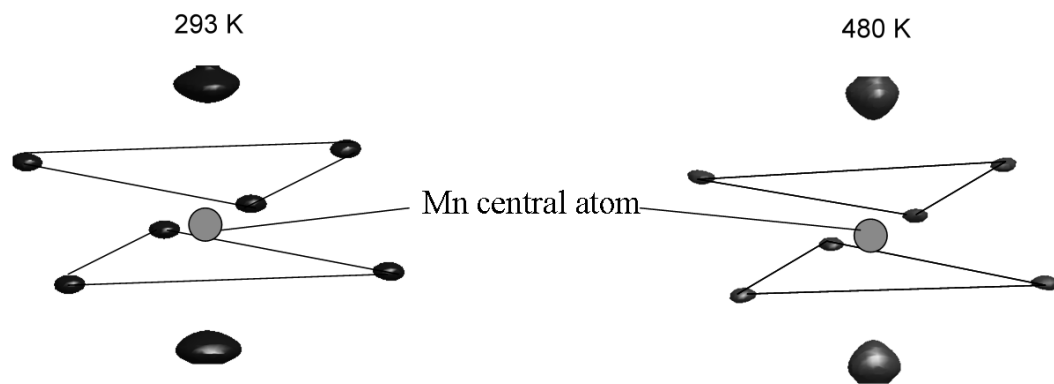
Néhány éve M. Kopecky és munkatársai javasoltak egy mérési módszert [7], amivel állításuk szerint ugyanolyan hologramot lehet mérni, mint a fluoreszcens holográfiával, viszont sokkal jobb a jel-háttér arány. A változtatás lényege, hogy nem a mintából kijövő fluoreszcens sugárzást mérik a minta szögének függvényében, hanem a mintán áthaladó nyaláb gyengülését. Mi azonban kimutattuk, hogy elhanyagoltak egy, a hologramnál sokkal erősebb effektust, a minta koherens szórását [8]. Egy további cikkünkben azt is megmutattuk, hogy ezt az információt, tehát a minta által koherensen szórt teljes intenzitást is fel lehet használni az atomi szerkezet meghatározására. Az új mérési módszer – a szögátlagolt rugalmas szórás – alkalmazhatóságát röntgen és neutron mérésekkel is igazoltuk [9].

Jelen pályázat fő célja a fentebb ismertetett két módszer, az atomi felbontású röntgen holográfia és a szögátlagolt rugalmas szórás továbbfejlesztése és alkalmazása volt. A pályázat munkaterve három pontból állt: röntgen holográfia mérés CMR anyagokon, a holográfia kiértékelési módszerének továbbfejlesztése és szögátlagolt

rugalmas szórás mérések. A célkitűzésekből csak az elsőt sikerült maradéktalanul megvalósítani, a másik két témában fontos részeredmények születtek. Az okok részben technikaiak (nem sikerült elkészíteni a neutron polarizátort és a hozzá tartozó mágneses neutronvezetőt), részben tudományosak (a kiértékelési módszerek fejlesztése numerikus stabilitási problémák miatt nehezebb feladatnak bizonyult, mint ahogy azt előre láttuk). Ezért a munkatervet új, de a pályázat témájához szorosan kapcsolódó feladatokkal egészítettük ki: elektron holográfia mérés pásztázó elektron mikroszkóppal és az egyetlen molekulán femtoszekundumos időskálán végzett röntgendiffrakció kiértékelési problémái. Ezek miatt a változtatások miatt kértük a pályázat futamidejének további egy évvel történő meghosszabbítását. Az alább ismertetett eredményeket színvonalas nemzetközi folyóiratokban publikáltuk.

Röntgen holográfia perovszkit kristályon

$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ anyagon végeztünk röntgen holográfia méréseket. Ez az anyag kolosszális mágneses ellenállással (CMR) rendelkezik. Az anyag 470 K hőmérsékleten fázisátalakulást mutat [10], amely az elektronszerkezetben is jelentkezik. EXAFS mérések arra utaltak, hogy ez a fázisátalakulás együtt jár a kristályszerkezet Jahn-Teller torzulásával [10]. A mangán atomok K-alfa sugárzásával végeztünk röntgen holográfia méréseket egy egykristály mintán két hőmérsékleten, a fázisátalakulás alatt és felett. A mangán atomok rekonstruált környezetében nem találtunk kimutatható változást az atomi pozíciókban. Ez azt jelenti, hogy statikus Jahn-Teller torzulás nincs a rendszerben. Méréseink nem zárják ki a dinamikus torzulás lehetőségét. Eredményeinket az X-ray Spectrometry folyóiratban publikáltuk [11].



2. ábra. A mangán atomok hologramból rekonstruált környezete a fázisátalakulás alatti és feletti hőmérsékleten. Az ábrán csak a legerősebben szóró La/Sr atomok láthatók.

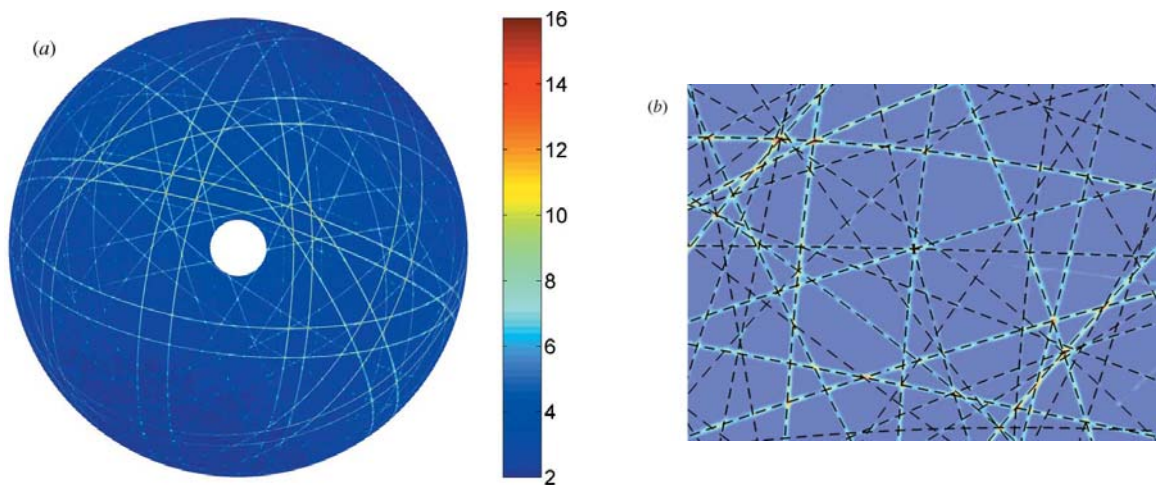
A holográfia mérések eredményeiből egy összefoglaló cikk jelent meg a *Journal of Alloys and Compounds* folyóiratban [12], valamint (meghívott) előadást tartottunk egy

nemzetközi konferencián [13]. Ugyanebből a témakörből egy ismeretterjesztő cikket közöltünk a *Fizikai Szemlében* [14].

Szögátlagolt rugalmas szórás

A szokásos diffrakciós méréseknél a koherensen szórt intenzitást a szórési vektor (a szórt és a direkt nyaláb hullámszámvektorának különbsége) függvényében mérik. Egy korábbi cikkünkben megmutattuk, hogy a minta által koherensen szórt teljes intenzitást is fel lehet használni szerkezetmeghatározásra [9]. Az információt kétféleképpen is meg lehet szerezni: a minta által rugalmasan szórt teljes intenzitást mérjük egy vagy több, a mintát teljesen körülvevő detektorral, vagy pedig a mintán áthaladó nyaláb gyengülését mérjük a minta orientációjának függvényében.

A szögintegrált rugalmas szórás eredményeként kapott kép ugyanazt az információt hordozza, mint a hagyományos egykristály diffrakció során egyenként összegyűjtött intenzitás adatok. Ennek igazolására megmértük (magát a mérést még az előző, T 034284 számú OTKA pályázatunk alatt és támogatásával végeztük) egy C_{60} egykristály szögintegrált rugalmas szórását röntgensugárással, 6 különböző energián (1. ábra). Kidolgoztunk egy eljárást, amivel a mért képekből kinyerhetők az egyes reflexiók intenzitás adatai. Az így kapott intenzitások szolgálták egy szokásos egykristály diffrakció kiértékelő programcsomag (Crystals) bemenő adataiként. A finomítás eredményeként megkaptuk a C_{60} jól ismert szerkezetét kielégítő pontossággal (R-faktor = 4.5%). Az eredményeinket a *Journal of Applied Crystallography* folyóiratban publikáltuk [15].



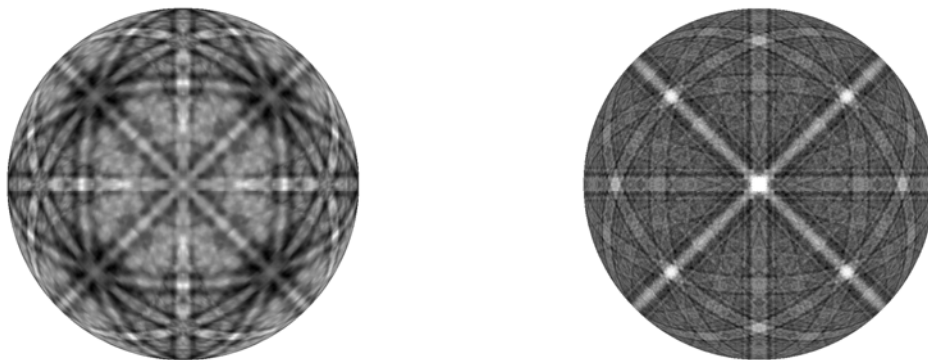
1. ábra. C_{60} szögintegrált rugalmas szórása $Mo K_{\alpha}$ sugárással mérve és gömbfelületen ábrázolva (a). A Kossel-vonal-szerű vonalak pozíciója és intenzitása hordozza a szerkezeti információt. A kinagyított részen (b) jól látszik, hogy a mért vonalak helyzete tökéletesen egyezik az ismert szerkezetből számítottal (szaggatott vonalak).

Elektron holográfia pásztázó elektron mikroszkóppal

Egy pásztázó elektronmikroszkópot átalakítottunk úgy, hogy alkalmas legyen atomi felbontású hologramok mérésére. A mérés lényege, hogy a pásztázó elektronmikroszkóp elektronnyalábja által a mintában keltett röntgensugárzást használjuk fel hologramok készítésére. Ehhez át kellett alakítani az elektronmikroszkóp mintamozgató rendszerét, úgy, hogy az egy független számítógéppel vezérelhető legyen, valamint hozzá kellett építeni egy nagy átmérőjű félvezető detektort. Az új mérésből kapott hologramok előnye a szokásos röntgen-hologramokhoz képest, hogy – mivel a hologramot nem a röntgen-fotonok, hanem az elektronok hozzák létre – a jel-háttér viszony egy nagyságrenddel jobb. Hátránya viszont, hogy a hologramból nem kapható meg egyszerűen az atomok, illetve azok elektronjainak sűrűsége.

Nikkeloxid mintán 9 és 14 keV között 6 elektronenergianál vettünk fel hologramokat. Az elektronnyaláb által a minta Ni atomjaiban keltett karakterisztikus Ni K_{α} sugárzást egy Ge félvezető detektorral mértük a minta orientációjának függvényében. A NiO kristály ismert szerkezetéből kiszámítottuk az elméleti intenzitás eloszlást, és azt találtuk, hogy jól egyezik a kísérleti adatokkal (3. ábra).

A kísérleti adatok kiértékelése és az atomok pozícióinak meghatározása ismeretlen minta esetén nem látszik könnyű feladatnak. Az elsőként próbált direkt invertálás csak zajmentes esetben működik. Több iterációs eljárást is kipróbáltunk. A „maximum entropy” és a „charge flipping” elvén alapuló iterációs módszerek ígéretes első eredményeket adtak. Ezeknek a módszereknek a számítástechnikai igénye elég nagy, tesztelésük és a paraméterek optimalizálása még további munkát igényel.



3. ábra. NiO egykristály elektron hologramja 9 keV energián. Baloldalt a mért, jobboldalt az elméletileg számolt hologram látható.

Holografikus és diffrakciós kiértékelési módszerek

Vizsgálatokat végeztünk arra, hogy milyen, a szokásos Helmholtz-Kirchhoff integrál alkalmazásán túlmutató eljárás lehet célravezető az atomi felbontású röntgen- és

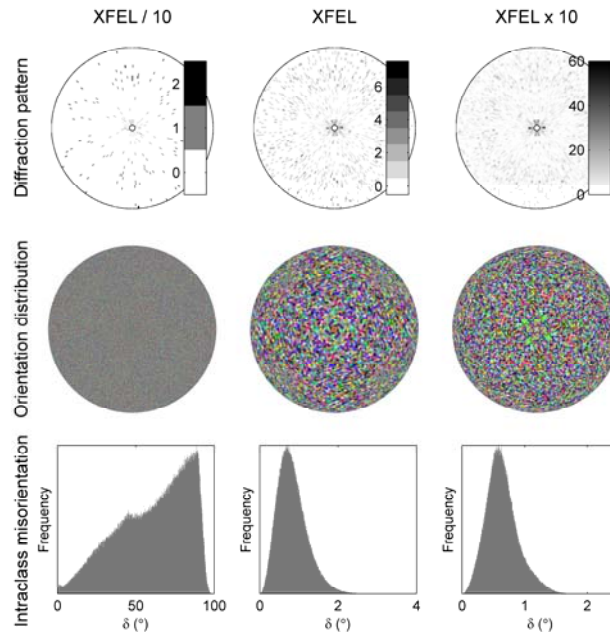
elektron-hologramok kiértékelésére. Két lehetőség merült fel: a lineáris probléma mátrixának invertálása és az iteratív eljárás. Modellszámításokon teszteltük a két lehetséges módszert. Azt találtuk, hogy a mátrixinverzió a zajmentes esetben egy lépésben meg tudja adni a megoldást, de zaj jelenlétében nem működik. Azt is megvizsgáltuk, hogyan függ két szimulált egyatomos hologram eltérése az atomok relatív helyzetétől. A kapott függvény nem monoton, hanem oszcilláló viselkedést mutat. Ez megnehezítheti az iteratív számítások konvergenciáját. Megvizsgáltuk azt is, hogy a kiértékelésben alkalmazott aluláteresztő szűrőnek milyen a hatása rekonstruált képre. Erre vonatkozóan korábban egymásnak ellentmondó adatok jelentek meg az irodalomban. Megmutattuk, hogy az aluláteresztő szűrő fő hatása a látható atomok távolságtartományának a korlátozása és hogy az eljárás nincs hatással a képen jelentkező zajra. Az eredmények a *Physical Review B* folyóiratban jelentek meg [16].

A korábban kidolgozott „charge flipping” módszer [17] alkalmazását vizsgáltuk egy pszeudoszimmetriával rendelkező molekuláris kristályra. Korábban a 271 atomos triklin szerkezet megoldása komoly problémát okozott a klasszikus direkt módszerek számára, amelynek oka a szerkezet többszörös pszeudoszimmetriája. Mivel a pszeudoszimmetria jelenléte a töltésalternálás számára inkább könnyítést jelent: gyors megoldást (12 sec) és tetszőleges véletlen fáziskészletből indulva is 100% hatékonyságot tapasztaltunk. Az *ab initio* megoldás teljessége és pontossága is rendkívüli a klasszikus direkt módszerrel összehasonlítva. A megoldásként kapott elektronsűrűség térkép azonnal értelmezhető volt, a csúskereséssel kapott atomi koordináták átlagos eltérése a szerkezeti finomítástól mindössze 0.06Å. Ezt akkor értékelhetjük igazán, ha tudjuk, hogy egy ekkora szerkezet első modelljében általában az atomok 20-30%-a szokott hiányozni, és a teljes megoldáshoz több napi szakértő munka szükséges. Ennek a munkának az eredményei a *Journal of American Chemical Society* folyóiratban jelentek meg [18].

Röntgendiffrakció egyetlen molekulán

Az elmúlt évben egy másik (a holográfiával rokon) probléma, az egy molekula leképezés (single molecule imaging) területén is értünk el eredményeket.

A Hamburgban épülő röntgen szabadelektron lézernél (XFEL) tervezett egymolekulás röntgendiffrakciós mérések egyik nagy problémája, hogy az egyes diffrakciós képek egymástól eltérő véletlen orientációjú molekulákról készülnek. Kidolgoztunk egy eljárást, ami lehetővé teszi az alacsony információtartalmú képek osztályozását. Az azonos orientációjú molekulákról készült diffrakciós képeket összeadva a képek információtartalma már elegendő az orientációk meghatározására és a molekula szerkezetének a megoldására. A módszert egy ismert fehérje molekula (RuBisCo, molekula súly: ~538 kDa) adataiból számolt diffraktogramokon teszteltük. Azt találtuk, hogy a Hamburgban épülő XFEL impulzusparamétereinek megfelelő (vagy annál nagyobb) intenzitásnál az osztályozás lehetséges, míg annál tízszer kisebb intenzitás esetén már nem (4. ábra). Az eredmények a *Journal of Structural Biology* folyóiratban jelentek meg [19].



4. ábra. Az osztályozás eredményessége különböző jelszinteknél: A középső oszlop a hamburgi XFEL tervezett paramétereinek felel meg, a tőle balra és jobbra levő oszlopok annál egy nagyságrenddel kisebb ill. nagyobb intenzitáshoz tartoznak. A felső sor a jellemző szórásképre mutat egy-egy példát. A második sorban az egyes orientációs osztályokat jelenítettük meg különböző színekkel. A legalsó sor az orientálás hibaeloszlását ábrázolja.

Irodalomjegyzék

1. M. Tegze, G. Faigel, *Europhys. Lett.* **16**, 41 (1991)
2. M. Tegze, G. Faigel, *Nature* **380**, 49 (1996)
3. G. Faigel, M. Tegze, *Rep. Prog. Phys.* **62**, 355 (1999)
4. M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, A. I. Chumakov, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4847 (1999)
5. M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, O. Ulrich, *Nature* **407**, 38 (2000)
6. S. Marchesini, F. Schmithüsen, M. Tegze, G. Faigel, Y. Calvayrac, M. Belakhovsky, J. Chevrier, A. Simionovici, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4723 (2000)
7. M. Kopecky *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 185503 (2002)
8. M. Tegze, G. Faigel, S. Marchesini, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 279601 (2002)
9. G. Faigel, M. Tegze, G. Bortel, L. Kőszegi, *Europhys. Lett.* **61**, 201 (2003)
10. N. Mannella *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 166401 (2004).
11. G. Faigel, G. Bortel, C. S. Fadley, A. S. Simionovici, M. Tegze, *X-ray Spectrometry* **36**, 3 (2007).
12. M. Tegze, G. Faigel, G. Bortel, S. Marchesini, M. Belakhovsky, A. Simionovici *J. Alloys Compounds*, **401**, 92 (2005).

13. G. Faigel, G. Bortel, and M. Tegze, *Proc. of the NATO Advanced Research Workshop on Brilliant Light Facilities and Research in Life and Material Sciences, Yerevan, Armenia, 17-21 July 2006*, (Springer, eds.: V. Tsakanov, H. Wiedemann) p. 383 (2007).
14. Tegze Miklós, *Fizikai Szemle*, **LV**, 91 (2005).
15. G. Bortel, M. Tegze and G. Faigel, *Journal of Applied Crystallography* **38**, 780 (2005).
16. M. Tegze, *Phys. Rev. B* **73**, 214104 (2006).
17. G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A* **60**, 134 (2004); *ibid.* A **61**, 147 (2005).
18. G. Oszlányi, A. Sütő, M. Czugler, L. Párkányi, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8392 (2006).
19. G. Bortel, G. Faigel and M. Tegze, *Journal of Structural Biology* **166**, 226 (2009).