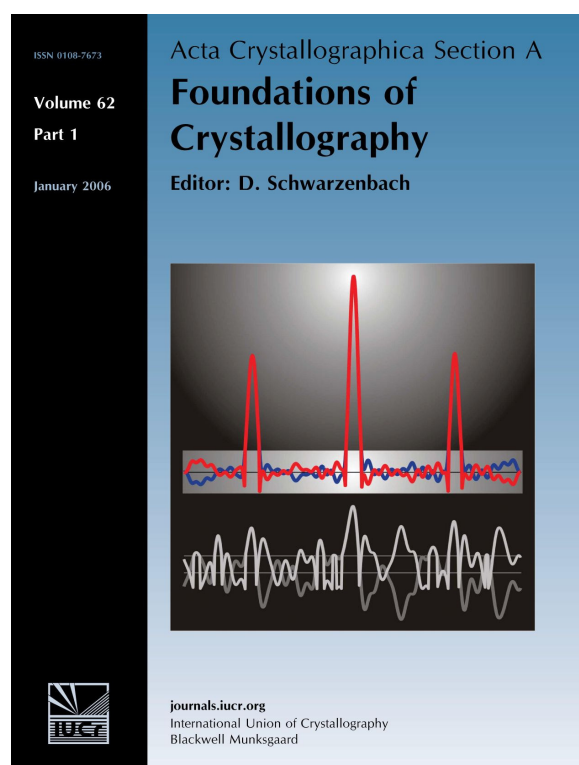


A kutatás eredményeinek összefoglalója

A kristályos anyagok szerkezetének *ab initio* meghatározásához megkerülhetetlen a krisztallográfiai fázisprobléma megoldása. Kutatásunk során erre a feladatra dolgoztunk ki új eljárást, amely a klasszikus direkt módszertől teljesen különböző elven működik. A töltésalternáló (charge flipping) módszer meglepően merész alapfeltevése az, hogy kellően jó felbontás esetén a megoldáshoz nincs szükség sem előzetes kémiai vagy szimmetria ismeretekre, sem az atomicitás elvére vagy statisztikus fázisösszefüggésekre. Szükségesek viszont a cella ürességét kihasználó gyenge perturbációk, amelyekkel a hiányzó fázisok terének nagy dimenziószámát le lehet csökkenteni. A megvalósított algoritmus a valós és reciprok terek között gyors Fourier-transzformációval iterál, a valós térben az elektronsűrűség előjelét egy kis küszöbszint alatt megváltoztatja, míg a reciprok térben csak a gyenge reflexiók fázisait tolja el. Az iterációs folyamat nem igényel külső beavatkozást, a megoldást valamely jósági tényező hirtelen zuhanása jelzi.



Könnyű adaptálhatóságának köszönhetően a töltésalternálás módszere az első közlemény megjelenése óta rohamosan terjed. Hatékonysága mára a diffrakciós szerkezetmeghatározás több területén nyert bizonyosságot; az alkalmazások listáján egykristály és pordiffrakciós adatok, periodikus, pszeudoszimmetrikus és modulált szerkezetek, ill. kvázikristályok is szerepelnek. Az algoritmust már három felhasználói programcsomag kínálja alternatívaként nehéz esetek elemzésére. A kedvező nemzetközi fogadtatást jelzi több meghívott előadás az Európai és Nemzetközi Krisztallográfiai Unió konferenciáin, ez a módszer illusztrálta az *Acta Cryst. A – Foundations of Crystallography* folyóirat teljes 2006. évfolyamának címlapját, és részletes tárgyalása bekerült egy krisztallográfiai tankönyvbe is.

Az eredmények részletes tárgyalása a publikációk szerinti csoportosításban:

1. Új módszerek a krisztallográfiai fázisprobléma megoldására

Az első cikkcsoport az eredeti kutatási terv céljainak pontosan megfelelő eredményeket tartalmazza a krisztallográfiai fázisprobléma megoldására. Megjegyezzük, hogy ilyen fokú egyezés kutatási terv és megvalósult eredmények között csak a témavezető OTKA szerződést megelőző többéves előkészítő munkája miatt volt lehetséges, így előzetes (finanszírozatlan) befektetését is a kutatás forrásaihoz kell számítani.

G. Oszlányi, A. Sütő

Ab initio structure solution by charge flipping

Acta Cryst. A **60**, 134-141 (2004)

Ez a cikk a legalapvetőbb eredményünk és minden további, a fázisprobléma megoldásával foglalkozó publikációnk alapja. A cikk a töltésalternáló (charge flipping = CF) algoritmus definícióját, szintetikus adatokon végzett részletes tesztjét és matematikai elemzését tartalmazza. A módszer lényege annak felismerése, hogy az elemi cella elektronsűrűsége meglepően üres, és az üres tartomány nagy felbontású adatok esetén csak kis amplitúdójú oszcillációkat mutat. Ennek a tartománynak a pontos rekonstrukciója az atomi szerkezet szempontjából kevésbé fontos, és megfelelő algoritmus-választással fel lehet áldozni annak érdekében, hogy a szerkezeti információ lényegét hordozó nagy elektronsűrűség értékeket meghatározzuk. A duális terekben működő iteratív algoritmus részletes tárgyalása a cikkben található, itt a módszer névadó lépését emeljük ki: a valós félciklusban az elektronsűrűség előjelét egy kis pozitív küszöb alatt újra és újra megváltoztatjuk, miközben a reciprok félciklusban csak a mért adatokat állítjuk vissza. Megjegyezzük, hogy a CF algoritmus rokonságot mutat a nem-periodikus objektumok rekonstrukciójában jól ismert Gerchberg-Saxton-Fienup algoritmussal. Azonban míg a kristályok periodicitása mérés technikailag könnyítést jelent ($\sim 10^{30}$ hardware erősítő), ugyanaz egyszerre információelméleti nehezítés is, hiszen a Bragg-reflexiók nem mintavételezik elégségesen az elemi cella tartalmának folytonos Fourier-transzformáltját. Ezért volt szükség kristályok esetén egy, a GSF algoritmustól lényegesen különböző eljárás kifejlesztésére.

G. Oszlányi, A. Sütő

Ab initio structure solution by charge flipping

European Crystallographic Society, ECM22 Conference Budapest, August 27-30, 2004

Poszter

Párhuzamos közlése a friss eredményeknek.

G. Oszlányi, A. Sütő

Ab initio structure solution by charge flipping II. Use of weak reflections

Acta Cryst. A **61**, 147-152 (2005)

Itt közöltük az algoritmus alapvető módosítását, gyorsítását, amelyet ezernél is több szerkezet szintetikus adatainak megoldásával fejlesztettünk ki. Lényege a fázisér

dimenziószámának további hatékony csökkentése, amelyet a reciprok térben a gyenge reflexiók speciális perturbációjával értünk el. Ennek során a reflexiók 20-50%-át az iteráció során külön kezeljük, az egyes iterációs ciklusokban a számított szerkezeti tényezők modulusát szabadon hagyjuk változni, míg fázisaikat egy konstans $\pi/2$ értékkel eltoljuk. Ez azt is jelenti, hogy a gyenge reflexiók kísérletben meghatározott amplitúdóit nem használjuk a reflexiók kiválasztásán kívül más célra. A gyorsítás valóban látványos, az egy megoldáshoz szükséges ciklusok száma akár század részére is csökkenhet, miközben korábban megoldhatatlan szerkezetek is megoldhatóvá válnak.

G. Oszlányi, A. Sütő

Ab initio structure solution without the use of atomicity

Acta Cryst. A **61**, C31 (2005)

meghívott előadás és cikk

International Union of Crystallography (IUCr) XX. Conference

Firenze, Olaszország (2005 augusztus 23-30)

Párhuzamos közlése a friss eredményeknek.

G. Oszlányi, A. Sütő, M. Czugler, L. Párkányi

Charge flipping at work: A case of pseudosymmetry

J. Am. Chem. Soc. **128**, 8392-8393 (2006)

Itt a módszer hatékonyságát mutattuk be vegyészeknek valódi adatokon és egy szerencsésen kiválasztott molekuláris kristályon. 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 csúcskereséssel 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.

G. Oszlányi, A. Sütő

How can we cope with negative scattering density?

Acta Cryst. A **62**, s88 (2006)

meghívott előadás és cikk

23-rd European Crystallographic Meeting (ECM23)

Leuven, Belgium (2006 augusztus 6-11)

Első közlése a friss eredményeknek.

G. Oszlányi, A. Sütő

Ab initio neutron crystallography by the charge flipping method

Acta Cryst. A **63**, 156-163 (2007)

Ebben a cikkben azt az alapvető kérdést tettük fel, hogy az atomicitás elhagyása után elhagyható-e a pozitivitás mellékfeltétele is, és elégségesek-e pusztán az elektronsűrűség kiterjedt nulla-értékű platói a fázisprobléma megoldásához. A válasz röviden igen, és ez előfeltétele a látszólagos és fizikai negatív szórásűrűségek kezelésének. Míg az előbbi eset a klasszikus direkt módszer számára is fontos normált szerkezeti tényezőket, az utóbbi a neutrodiffrakciós adatok vizsgálatát jelenti. Azonban mint sokszor, a teljes válasz itt is bonyolultabb. Célszerű a pozitivitást mégis felhasználni az iteráció korai szakaszában. Ez akkor is így van, ha a szórásűrűség nem pozitív, mivel a tér szűkítése gyorsítja a megoldást. A megoldást észrevenni és a teljes szórásűrűséget előállítani azonban már egy másik feladat, és ehhez a CF algoritmusnak a cikkben kifejlesztett sáv-változata nélkülözhetetlen. A cikk lényeges mellékterméke az iterációs folyamatban fellépő csapdák vizsgálata, azonosításuk az algoritmus további javításának kiindulópontja lehet.

A további eredmények a kutatási tervben nem szerepeltek, de szorosan kapcsolódnak az anyagok kristályos alapállapotának megértéséhez és a modern szerkezetmeghatározó módszerek fejlesztéséhez.

2. A kristályos alapállapot matematikai vizsgálata

A. Sütő

Crystalline ground states for classical particles

Phys. Rev. Lett. **95**, 265501-1-4 (2005)

A szerkezetkutatással kapcsolatos legalapvetőbb eredményünk a klasszikus részecskék kristályosodásával kapcsolatos. Először sikerült matematikailag is bizonyítani, hogy megfelelő tulajdonságú transzláció-invariáns párpotenciál esetén az alapállapot kristályos, korábban ilyen eredmény háromdimenziós esetre nem létezett. A felhasznált RKKY-jellegű potenciál meglepő következménye, hogy a modellben egy kritikus sűrűség felett majd minden azonos sűrűségű Bravais-rács energiája ekvivalens.

A. Sütő

From bcc to fcc: interplay between oscillating long-range and repulsive short-range forces

Phys. Rev. B **74**, 104117-1-8 (2006)

Az előző közlemény eredményeit kiterjesztettük lassabban lecsengő és rövid távolságon erősen taszító kölcsönhatásokra. Fő eredményként megmutattuk, hogy a sűrűség növekedtével folytonos átmenet történik egy tércentrált köbös és egy lapcentrált köbös alapállapot között.

3. Más szerkezetmeghatározó módszerek

A harmadik cikkcsoport olyan egzotikus kísérleti és elméleti módszereket tartalmaz, amelyek a klasszikus diffrakciós szerkezetmeghatározás témakörén túlmutatnak.

G. Faigel, M. Tegze, G. Bortel, L. Kőszegi
Angular-integrated elastic scattering : A new tool for structural studies
Europhysics Letters **61**, 201-206 (2003)

Ebben a cikkben közöltük a szögintegrált rugalmas szórás megvalósításáról szóló kísérleti munkánkat. A diffrakciós mérések szórási vektora helyett, a mért intenzitás itt egyetlen (bejövő vagy kimenő) vektor függvényében a másik vektorra integrálva áll rendelkezésre. A kiértékelés pedig a holografikus kiértékelések Helmholtz-Kirchhoff-Barton technikájával a Patterson-függvényhez hasonló információt szolgáltat.

Z. Jurek, G. Oszlányi, G. Faigel
Imaging atom clusters by hard X-ray free-electron lasers
Europhysics Letters **65**, 491-497 (2004)

A diffrakciós szerkezetmeghatározással rokon terület az optikai képfeldolgozás, ezen belül is a Gerchberg-Saxton-Fienup rekonstrukciós algoritmus. Ezt a módszert atomi felbontású diffrakciós adatokra módosítottuk és egy modellszámolás eredményeinek kiértékelésére alkalmaztuk. A modellszámolás a közeljövőben induló röntgen szabadelektron lézerek által szolgáltatott, rendkívül rövid és nagy intenzitású impulzusokban felrobbanó atom klaszter viselkedését követte. Azt vizsgáltuk, hogy mennyire reális egy nem-periodikus rendszerről szerkezeti információt kapni, amennyiben kristályok nem állnak rendelkezésre. A szerkezet sikeres rekonstrukciója reményt keltő eredmény, de intenzitás-bebecsléseink azt mutatják, hogy kísérletileg ez egy nagyon nehéz terület lesz.

G. Faigel, Z. Jurek, G. Oszlányi, M. Tegze
Clusters in the XFEL beam
Journal of Alloys and Compounds **401**, 86-91 (2005)

Az előző munka továbbfejlesztése, a klaszterrobbanás részletesebb vizsgálatával.

4. Új kristályszerkezetek pordiffrakciós meghatározása

É. Kováts, G. Oszlányi, S. Pekker
Structure of the crystalline C₆₀ photopolymer and the isolation of its cycloadduct components
J. Phys. Chem. B **109**, 11913-11917 (2005)

S. Pekker, É. Kováts, G. Oszlányi, G. Bényei, G. Klupp, G. Bortel, I. Jalsovszky, E. Jakab, F. Borondics, K. Kamarás, M. Bokor, G. Kriza, K. Tompa, G. Faigel
Rotor-stator molecular crystals of fullerenes with cubane
Nature Materials **4**, 764-767 (2005)

Végül korábbi, fullerénnel kapcsolatos kísérleti munkánknak is most érték be az eredményei. Az egyik publikáció a C₆₀ fotopolimerizációjával kapott oligomerek szétválasztásáról és azonosításáról szóló összefoglaló, amelyben a C₆₀ tiszta dimer fázisának szerkezete is szerepel. A másik publikáció egy teljesen új anyagcsalád

előállításáról és kristályszerkezetének pordiffrakciós meghatározásáról szól. A fullerén–kubán szerkezetek felépítési elve a gömbhéjszerű fullerén és kocka alakú kubán molekulák váltakozó pakolása az fcc alapszerkezetben. Miközben a kubán molekulák csapágyszerűen állnak, a közöttük lévő fullerén molekulák szabadon forognak: ez különbözik, mind a teljesen rendezett, mind a plasztikus kristályok viselkedésétől. Ugyancsak lényeges, hogy valódi molekuláris alakfelismerésről van szó, a konvex fullerén és konkáv kubán molekulák illeszkedésének felületi energiája stabilizálja a szerkezetet.

Mi változott a munkatervhez képest és miért ?

Mint említettük, a 2.-4. pontokban felsorolt szerkezetkutatói eredmények nem szerepeltek az eredeti munkatervben. Valódi alapkutatósról lévén szó, ez természetesnek tekinthető.

Az 1. pontban felsorolt eredmények azonban önmagukban lefedik a kutatói tervben felsorolt vállalásainkat – egyetlen kivétellel. Nem mi terjesztettük ki a töltésalternáló módszert pordiffrakciós adatok kiértékelésére. Ezt a kutatás utolsó évére terveztük, amikor már a lehető legjobb algoritmusváltozatot használhatjuk az egykristálynál sokkal rosszabb pordiffrakciós adatok esetén. Eredményeink azonban az irodalomban olyan gyors reakció váltottak ki, hogy nem látszott célszerűnek a különböző kísérleti alkalmazások területén versenybe szállnunk. Ilyen volt a pordiffrakció is, ahol az arizonai Spence csoport és a zürichi Baerlocher csoport futottak versenyt az elsőségért [1,2]. A demonstrációs célon messze túlmutatva pl. Baerlocher és munkatársai a CF segítségével már meghatározták egy 864 atomos zeolit szerkezetét is, amely a világon eddig megoldott két legbonyolultabb zeolit egyike [3]. Eredményüket – a mi eredeti publikációinkra való korrekt hivatkozással – a Science folyóirat is szemlélte [4]. Hasonlóan sikeres alkalmazás volt Palatinus felismerése, amely szerint a töltésalternáló algoritmus kiválóan alkalmazható modulált szerkezetek és kvázikristályok megoldására [5]. Ez egy olyan speciális terület, ahol a magasabb dimenziós leírásban nem alkalmazható az atomicitás elve, és így a klasszikus direkt módszerek sem. Egy alkalmas *ab initio* módszer ezért lényegében versenytárs nélkül fejlődhet. Mindezeknek a fejleményeknek természetesen örülünk, de világosan látjuk, hogy nem az alkalmazások vagy felhasználói programok versenyében kell jeleskednünk. Amire szükség volt és szükség lesz a továbbiakban is: egyszerű új elvekre, amelyek tovább feszegetik ennek a közel száz éves és rendkívül fejlett tudományterületnek a határait.

Hivatkozások

- [1] J.S. Wu, K. Leinenweber, J.C.H. Spence, M. O'Keeffe, *Nature Materials* **5**, 647 (2006)
- [2] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **222**, 47 (2007)
- [3] Ch. Baerlocher, F. Gramm, L. Massüger, L.B. McCusker, Z. He, S. Hovmöller, X. Zou, *Science* **315**, 1113 (2007)
- [4] H. Gies, *Science* **315**, 1087 (2007)
- [5] L. Palatinus, *Acta Cryst. A* **60**, 604 (2004)