fizikai szemle

2014/10

A virágszerű kép egy AlMn ötvözet elektronmikroszkópos felvétele. Érdekessége, hogy az ötvözetben ikozaéderes kvázikristályos rend alakult ki. A felvételt Csanády Ágnes és munkatársai 1985-ben készítették a Magyar Alumíniumipari Tervező és Kutató Intézetben.

Fizikai Szemle

MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT

A Mathematikai és Természettudományi Értesítőt az Akadémia 1882-ben indította
A Mathematikai és Physikai Lapokat Eötvös Loránd 1891-ben alapította

Az Eötvös Loránd Fizikai Társulat havonta megjelenő folyóirata. Támogatók: a Magyar Tudományos Akadémia Fizikai Tudományok Osztálya, az Emberi Erőforrások Minisztériuma, a Magyar Biofizikai Társaság, a Magyar Nukleáris Társaság és a Magyar Fizikushallgatók Egyesülete

Főszerkesztő:

Szatmáry Zoltán

Szerkesztőbizottság:

Bencze Gyula, Czitrovszky Aladár, Faigel Gyula, Gyulai József, Horváth Gábor, Horváth Dezső, Iglói Ferenc, Kiss Ádám, Lendvai János, Németh Judit, Ormos Pál, Papp Katalin, Simon Péter, Sükösd Csaba, Szabados László, Szabó Gábor, Trócsányi Zoltán, Turiné Frank Zsuzsa, Ujvári Sándor

Szerkesztő:

Füstöss László

E szám szerkesztője:

Faigel Gyula

Műszaki szerkesztő:

Kármán Tamás

A folyóirat e-mail címe:

szerkesztok@fizikaiszemle.hu
A lapba szánt írásokat erre a címre kérjük.

A folyóirat honlapja:

http://www.fizikaiszemle.hu

A címlapon:

A mexikói Naica-barlang óriás gipszkristályai.

TARTALOM

Hartmann Ervin: A krisztallográfia forrásainál 330

Bombicz Petra, Kálmán Alajos: Egy kísérlet, amely megváltoztatta a természettudományok fejlődését 333

Oszlányi Gábor, Sütő András: Egy meglepően egyszerű algoritmus kristályszerkezetek meghatározására 339

Dódony István, Cora Ildikó: Elektron-krisztallográfia a Krisztallográfia Nemzetközi Évében 347

Kovács László: Miért jó a kristály, ha hibás? 351

Faigel Gyula: A szerkezetkutatás új útjai 354

A FIZIKA TANÍTÁSA

Sükösd Csaba: XVII. Szilárd Leó Nukleáris Tanulmányi Verseny – beszámoló 1. rész 358

E. Hartmann: The first years of crystallography

P. Bombicz, A. Kálmán: An experiment, followed by radical changes in the way how sciences develop

G. Oszlányi, A. Sütő: A surprisingly simple algorithm determining crystal structures

I. Dódony, I. Cora: Electron crystallography in the "International Year of Crystallography 2014"

L. Kovács: What makes crystals with certain defects useful?

G. Faigel: New ways of structure research

TEACHING PHYSICS

Cs. Sükösd: Report on the XVII. Leo Szilárd Contest in nuclear physics – part I

E. Hartmann: Die ersten Jahre der Kristallographie

P. Bombicz, A. Kálmán: Ein Experiment, in dessen Folge sich die Entwicklung der Naturwissenschaften grundlegend verändert hat

G. Oszlányi, A. Sütő: Ein überraschend einfacher Algorithmus zur Bestimmung von Kristallstrukturen

I. Dódony, I. Cora: Elektron-Kristallographie im „Jahr der Kristallographie 2014"

L. Kovács: Wozu werden Kristalle mit gewissen Fehlern brauchbar?

G. Faigel: Neue Wege der Strukturforschung

PHYSIKUNTERRICHT

Cs. Sükösd: Bericht über den XVII. Leo-Szilárd-Wettbewerb in Kernphysik – Teil I.

Э. Гартман: Первые годы кристаллографии

Л. Бомбиц, А. Кальман: Эксперимент – основа изменений в развитии наук

Г. Ослани, А. Шютэ: Простой алгоритм для определения структуры кристаллов

И. Додонь, И. Кора: Электронная кристаллография в так называнном «году Кристаллографии 2014»

Л. Ковач: Польза кристаллов с несовершенной структурой

Д. Файгель: Новые пути исследования структур

ОБУЧЕНИЕ ФИЗИКЕ

Ч. Шюкёшд: Отчет о XVII. студентском конкурсе им. Л. Силарда по ядерной физике – часть первая

Fizikai Szemle
MAGYAR FIZIKAI FOLYÓIRAT
megjelenését támogatják:

NATIONAL INSTRUMENTS
MOL
ERICSSON
KNORR BREMSE
A FIZIKA BARÁTAI

A KRISZTALLOGRÁFIA FORRÁSAINÁL

Hartmann Ervin
MTA Wigner FK SZFI

A krisztallográfia kifejezést ma általában olyan értelemben használjuk, hogy az a tudományterület, amely a kristályokkal, szűkebb értelemben azok atomi szerkezetével foglalkozik. E cikkben a krisztallográfia kifejlődéséhez vezető utat próbálom bemutatni. Tehát nem a fent említett szűkebb értelemben vett krisztallográfiáról fogok írni, hanem a kristályokról a régi korok hétköznapjaiban, majd arról, hogy miként jelentek meg a kristályok a tudományos kutatásban. A leíráshoz néhány, a kristályokhoz nem szorosan kapcsolódó tudománytörténeti érdekességet is hozzáfűzök az egyes személyek és korok jobb megismerése végett.

A kristály szó a görög κρύσταλλος szóból ered, amely eredetileg jeget jelentett és már *Homérosz Iliászában* is megtalálható (XXII. ének, *Devecseri Gábor* fordításában):

„Egy forrás langyos vízzel bugyog, és körülötte száll a magasba a gőz, mint füst, ha lobognak a lángok; másiknak vize nyáron hűvös, akárcsak a jégnek zápora, vagy mint hó, vagy mint kristályba fagyott víz."

Idősebb Plinius (23–79) az ókor természettudományi ismereteit összegező munkájának XXXVII. könyvében kristály alatt a hegyikristályt (kvarcot) érti. Így ír róla [1]:

„Esővízből és tiszta hóból kell keletkeznie. Ezért nem állja a meleget, csak hideg italhoz használható. Miért hatszögűek az oldalai, arra, nehéz magyarázatot adni, annál is inkább, mert csúcsai nem ugyanúgy néznek ki, másrészről pedig oldalainak simasága annyira tökéletes, hogy azt semmiféle műgonddal nem lehetne utolérni." Néhány további mondata a kvarcról: „Ez is Keletről származik, minthogy az indiainál nincs kiválóbb. Előfordul Ázsiában is, valamint Cipruson, ezek igen silányak, viszont Európában az Alpok gerinceiről igen jók származnak… A legnagyobb méretű, amit eddig láttunk, az volt, amit Augusztus felesége, Lívia, a capitoliumi szentélynek ajánlott fel, súlya körülbelül 150 font volt. … Sok hiba csökkentheti értékét: érdes lerakodás, felhőfolt, valamikor belekerült zárvány… Előfordul valamiféle vörhenyes rozsda is, más darabokban repedéshez hasonlító hajszálér – ezt a mesterek a csiszolásnál eltüntetik. A teljesen hibátlan példányokat inkább érintetlenül hagyják, ezeket makulátlannak nevezik: nincs bennük semmi elszíneződés, olyanok, mint a tiszta víz. … Azt találom az orvosoknál, hogy szerintük a test elhamvasztásának az a leghelyesebb módja, ha egy kristálygömböt a nap sugarai felé fordítva gyújtjuk meg a tűzet. … A kristályokhoz megtévesztésig hasonlóak az üvegedények, de csodálatosképpen, míg ezek ára növekedett, a kristályoké nem csökkent." Gyakran kis történeteket is fűz mondanivalójához: „Néró, amikor hírét vette, hogy elvesztette hatalmát, végső haragjában két kristálykelyhet tört össze a földhöz vágva. Ez volt a bosszúja, hogy korát megbüntesse: nehogy más is ihasson belőlük." Alig van ma is név szerint ismert drágakő, amelyről Plinius meg nem emlékezett volna. Tárgyalta színüket, keménységüket, megmunkálhatóságukat, felhasználási (köztük az orvosi) lehetőségeiket, értéküket, származási helyeiket. Plinius munkája sok évszázadig hatással volt az európai kultúrára. Csak *G. Agricola* (1494–1555) merte leírni, hogy az igazság hatalmasabb Pliniusnál is.

Az első, talán tudományosnak nevezhető kristályokon való vizsgálat az arab *Albiruni* (973–1048) nevéhez fűtődik. Ő elsőként határozta meg több kristály (zafír, rubin, smaragd, kvarc) sűrűségét.

Néhány száz évvel később a kristályok növekedésével foglalkozott a dán *N. Steno* (1638–1686). Szerinte „a kristály úgy nő, hogy a már kialakult kristály külső lapjaira új kristályanyag rakódik rá. Eszerint semmi figyelmet nem érdemel azoknak a véleménye, akik azt állítják, hogy a kristályok úgy nőnek, mint a növények és hogy táplálékot vesznek magukba azon a végükön, amellyel az alapkőzethez tapadnak, úgy, hogy abból folyékony anyagot felszíva, azt a kristály még meg nem szilárdult belsejébe juttatják, hogy az ott a kristály már meglévő részecskéi közé sorakozhasson." A dolgozatához mellékelt rajzok magyarázatában leszűri: az újabb kristályanyagnak a kristály lapjaira való ránövése által változhat „az oldalak hosszsza és száma, anélkül, hogy a szögek is megváltoznának". „Non mutatis angulis" – lapszögek állandóságának törvénye. Steno (latinul Nicolai Stenosis) *De Solido intra solidum…* című 1669-es munkája messze kimagaslik az őt megelőző és jó darabig az őt követő munkák közül. Steno jelentős eredményeket ért el az őslénytanban és az anatómiában is. Bejárta Európát, Magyarországra is eljutott. Mivel katolizált, a koppenhágai egyetemen nem kaphatott állást, főleg külföldön dolgozott. Figyelme később a teológia felé fordult, 1677-ben püspök lett. *Szent II. János Pál* pápa 1988-ban boldoggá avatta.

Ugyancsak 1669-ben jelent meg a dán *Erasmus Bartholinus* (1625–1698) *Experimenta crystalli islandici…* című munkája Koppenhágában. Már a könyv címe is mutatja, hogy a kristály szó fogalma kiszélesedett. Kristályon nemcsak kvarckristályt, hanem mészpátot (kalcium-karbonátot) is értettek. Bartholinus tizenhét kísérletet ír le, amelyekben megfigyelte a hasadást (ütés hatására a kristály meghatározott lapok mentén válik részekre), a keménység anizotrópiáját, a triboelektromosságot és az optikai kettőstörést. Bartholinus vérbeli kísérleti fizikus volt, ezt mutatják finom megfigyelései, kérdésfeltevései. Könyve előszavában így ír: „Az emberek nagyra tartják a gyémántot, a drágaköveket és a gyöngyöt. Ezek azonban csak az ujjak és a nyak díszítésére szolgálnak. Azoknak az embereknek, akik a szokatlan jelenségek megismerésében lelik örömüket, úgy gondolom, nem kisebb

1. ábra. A *Crystallographia Hungarica* 240 éves.

örömet okoz a nemrégiben Izlandból hozott átlátszó kristály, amely a természet legnagyobb csodája lehet. Sokáig foglalkoztam ezzel a figyelemre méltó anyaggal, és sokféle kísérletet végeztem vele. Eredményeimet szívesen megosztom a természetkedvelőkkel és más érdeklődőkkel, mivel úgy gondolom, hogy okulásukra vagy legalábbis beszédtémául szolgálhatnak." Bartholinus több helyre (közte a londoni Royal Societynek) elküldte könyvecskéjét. Az elismerés két évtizedig váratott magára. Ekkor a holland *Christian Huygens* (1629–1695) igazolta Bartholinus megfigyeléseit és az optikai kettőstörést kvarckristályon is kimutatta. Bartholinus tíz évig különböző egyetemeken tanított. A koppenhágai egyetemen először a matematika majd a medicina professzora lett. Érdekességként megemlítendő, hogy veje *Olaf Römer* a fénysebesség meghatározója volt.

A krisztallográfia szót először *Moritz Anton Cappellers* svájci orvos használta egy 1719-ben megjelent kristályosodással foglalkozó művében.

„Észak Pliniusa" a svéd *C. Linné* (1707–1778) nemcsak a flórával, faunával, hanem az ásványok világával (Regnum lapideum) is részletesen foglalkozott. Fő műve a *Systema Naturae* először 1735-ben tizenkét oldalon Hollandiában jelent meg. A könyv 12. latin kiadása 2400 oldalra nőtt. A harmadik kötetben, amelyet 1768-ban Stockholmban adtak ki, 236 oldalon tárgyalja az ásványokat. Sok ábrát közölt. Az ásványtan irodalmának részletes jegyzékét is megadja. Új lényeges eredményt azonban nem tudott elérni. Legnagyobb érdeme így abban rejlik, hogy többeket buzdított a kristályok tanulmányozására. Linné az uppsalai egyetemen végzett, három évig külföldi tanulmányúton volt. 1741-ben nevezték ki az uppsalai egyetem orvosprofesszorává.

„A Habsburg birodalom Linnéje", *G. A. Scopoli* (1723–1788) orvosként eredményesen foglalkozott botanikával, rovartannal, higanybányákban a higanymérgezéssel. Tíz esztendőn át volt tanár Selmecbányán (ma Banská Štiavnica). Itt írta *Crystallographia Hungarica* (*1. ábra*) című művét. Százharminckilenc oldalon és tizenkilenc rézmetszetű táblában 222 ábrán mutatta be legszebb kristályait. Rendszerezte őket, majd az egyes példányok leírását adta latin nyelven, rövid német nyelvű jellemzéssel. A kristályok több fizikai jellemzőjére, mint a szín, az optikai kettőstörés is utalt. A könyv előszavában így ír (fordította *Tóth Péter* [2]):

„Alig hiszem, hogy másutt is vannak ezen a földkerekségen bányák, amelyek nagyobb gazdagságában bővelkednének a legkülönfélébb kristályoknak, mint az Alsó-Magyarországon fekvő selmeciek. … Amikor ennek az országnak lettem lakosa, a dolgok megdöbbentő változatosságától késztetvén annyi követ és képződményt gyűjtöttem össze, írtam le, vizsgáltam meg és raktam végül rendszerbe, amennyit csak tudtam. … Átnyújtom az olvasónak a Magyar Kristálytan első részét, amely a földtermészetű kristályokat mutatja be három rendbe csoportosítva; a rendek közül az első a mész-, a második a gipsz-, a harmadik pedig a kova- vagy kvarckristályokat öleli fel. Valamennyi kristály leírása rövid, nehogy túlságosan is nagy terjedelművé növekedjék e könyv, hiszen a ritkább kristályok rajzolatait is csatoltam a leírásokhoz."

„Sok kísérletet is végeztem – amelyeket a *Historia Naturae* (2) 5. évfolyamában közöltem is a tudományos világgal – abból a célból, hogy a fémek és ércek kialakulásáról vallott, császári megbízatás alapján a hallgatóknak is átadandó nézeteim ne mások tapasztalataira, hanem saját megfigyeléseimre támaszkodjanak. Mindazonáltal – lévén, hogy a rosszindulatú emberek mindent rossz értelművé csavarnak – voltak némelyek, akik elolvasván a kénről nyilvánosságra hozott kísérleteimet, nyíltan hirdették, hogy alchimiával foglalkozom, s hogy az istentagadók tömegéhez kell engem is sorolni. … Rágcsálják csak ellenségeim rosszindulatú fogukkal írásaimat, ameddig akarják: számomra az a törvény, hogy türelmesen elviseljek mindent, ami reám méretik, mivel nagyon jól tudom, hogy soha senkinek sem ártottam és – ha szabad ezt mondani – mindig megelégedtem azzal, ami a tudomány világának és a reám bízott tisztségnek megfelel."

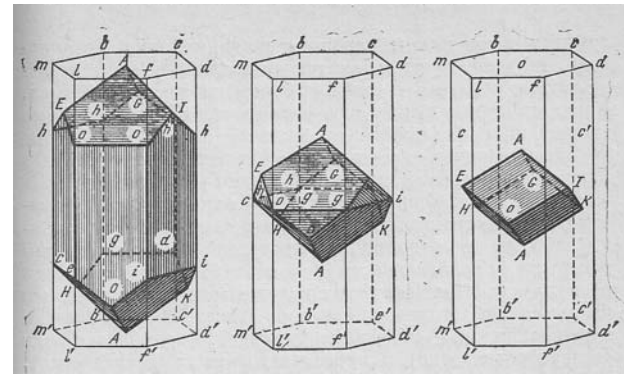
„Nem kímél az irigység élőket, csak a holtak
díja, jutalma a hír s név, amit az érdemük ád."

„Kiadtam Selmecen, az 1774. esztendőben, január kalendája előtti napon."

Scopoli olasz származású, Dél-Tirolban született, az innsbrucki Egyetemen szerezte orvosi diplomáját, 1769-ben nevezték ki a jó nevű selmeci bányász-kohász akadémia professzorává. C. Linnével levelezésben állt. 1779-ben a páviai egyetemen a kémia és botanika professzor lett, ott is halt meg.

J. B. L. Romé De l'Isle (1736–1790) a lapszögek állandóságának törvényét, amelyet a *krisztallográfia első törvényének* is neveznek, sok más kristályra is kiterjeszti: „A kristály lapjai különfélék lehetnek alakjuk és viszonylagos nagyságuk szerint; de ugyanezeknek a lapoknak egymáshoz való hajlásszöge állandó és változhatatlan minden egyes fajra nézve." Romé De l'Isle tudása a közvetlen tapasztalatban gyökerezett. A lapszögek mérésére munkatársa „*Carangeot* úr kitalálta és *Vincard* úrral elkészíttette azt a műszert, amelynek Goniométer vagy Mesurangle nevet adott." Ezen kis műszerrel azután igen sok kristályt megmértek. Az *Essay de Cristallograhie* 1772-ben megjelent munkájában 110 krisztallográfiai képződményt ír le. Az első kiadás vékony kötete az 1783-ban megjelent második kiadásnál (*Cristallographie*) négy testes kötetre gyarapodott, amelyekben 444 kristály képét és leírását közli. Munkájának negyedik kötetében a fontosabb lapszögek táblázatát is közli, amely dolog a maga nemében az első kísérlet volt. Kristályképei hasonlóak voltak Linnééhez, és mindketten a kristály poliéderek hálózatait is megszerkesztették. A kristályokra vonatkozó axiómák és általános elvek között megtalálhatjuk még a szimmetriára, az ikerkristályokra, a zónabeli kapcsolatokra, valamint pszeudomorfózákra vonatkozó sejtelmeket vagy határozott kijelentéseket. „Ha egy kristályon egy vagy több beugró szög van, arra kell következtetni, hogy az nem egyszerű kristály, hanem két vagy több kristály csoportja, vagy éppen egy kristály két, fordítva összenőtt fele. Az ilyen kristály neve: iker." A kristályok belső szerkezetéről így ír: „Éppen azért, mert sok kristályt láttam, nem hiszem, hogy rövidesen tudhatnánk valami elméletet odavetni átalakulásaik belső, rejtett menetéről és módjáról. Valamikor talán mégis eljuthatunk odáig…"

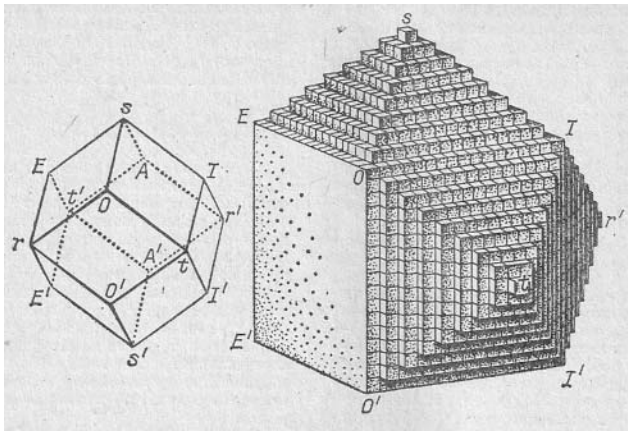
Romé De l'Isle tüzértiszt volt, eljutott Indiába és Kínába. Franciaországba 1764-ben tért vissza. Munkáinak kiadása után szakkörökben méltatták. Igaz, 1780-ban a francia királyi akadémia nem fogadta tagjai közé. Ellenfelei az mondták róla, hogy csak kristálykatalógus-készítő. Annyiban volt igazuk, hogy gazdag franciák magángyűjteményeit katalogizálta (ebből élt). Mindenhonnan igen sok adatot közöltek vele, sőt kristályokat is küldtek hozzá. Kristálygyűjteménye a legkiválóbbá fejlődött. Büszke volt Linné hozzá írt levelére: „Az ebben az évszázadban kidolgozott ásványtani munkák között a te Kristálytanod kétségen kívül elsőrangú. Bizonyságot tesz a te éles elmédről, megfigyeléseid óriási számáról, bámulatos olvasottságodról, s ami ritkaság, irántam mégis megőrzött jóindulatodról. Bizonyosan jó sok kristályod van, amelyeket én nem láttam és amelyek mégsem csak változatok; isteni műveddel közkinccsé tetted s úgy rajzoltad le és úgy ismertetted meg, hogy még a vak is tanulhat belőle, és ezzel az eddig lenézett kristálytant olyan tekintélyhez juttattad, hogy ezentúl mindenki élvezettel fog vele foglalkozni. … A napokban a te összes kristályaidat tömör fából kifaragtattam, hogy mint ezelőtt a magaméit, valamennyit együtt és egyszerre szemlélhessem…"



2. ábra. Haüy „kristályaprítása".

Kristálytana második kiadásának előszavát így végzi: „Hála Istennek! Ha vagyon nélkül is és akkor, amikor az észlelések aggodalmas pontossága s a munka folytonossága miatt már szemem világa forog veszedelemben, legalább megmarad az édes elégtétel, hogy elmondhatom *Horatiusszal:* Ércnél maradandóbb emléket állítottam… Nem halok meg egészen." Fiatalabb és elismerésekben bővelkedőbb kortársa, *R. J. Haüy* 300-szor hivatkozott rá, és megemlékezést írt róla 1795-ben.

René Just Haüy (1743–1822) tette önálló, egzakt tudománnyá a krisztallográfiát. Ő mondta ki az indexek racionalitásának tételét, amelyet paramétertörvénynek, illetve *a krisztallográfia második törvényének* is neveznek. Megmutatta, hogy a racionalitás tétele a szabályos ikozaédert a kristályformák köréből kizárja. A szimmetriatengely fogalmát a következőkép határozta meg: „Tengelynek nevezem általában a kristály középpontján keresztülmenő egyenes vonalat, amelynek oly iránya van, hogy a kristálynak minden része reá vonatkoztatva részarányosan van elhelyezve." A kristálylapok jelölésére módszert adott. A pirit {100} *Miller*-indexű lapját *M* betűvel, az {121} lapokat ($^{1/2}AG^2C^1$), a {321} lapokat ($^{3/2}AG^2C^1$) jelölésekkel adta meg. Bebizonyította, hogy a zafír és rubin a korund változata. Foglalkozott sűrűségméréssel, piroelektromossággal. Kimutatta, hogy kocka, oktaéder és rombododekaéder alakú kristályok nem mutatnak kettőstörést. Haüy maga írja le azt a szerencsés véletlent, amely a kristályok szerkezetére vonatkozó elképzelései kifejlődéséhez vezetett. Egy gazdag amatőr ásványgyűjtőtől kapott egy hatszögalapú kalcit prizmát. „A prizmán az alaplap egyik élén volt egy törési lap, amely mentén a kristályt letörték a szomszédos kristályról. Ahelyett, hogy a gyűjteményembe helyeztem volna, alakítgattam. Megpróbáltam feldarabolni más irányokban. Több kísérlet után sikerült kibontanom a romboéder magját… (*2. ábra*). Ez meglepett, és azt a reményt adta, hogy ezen első lépés után előrejuthatok." Haüy hasadási felülettel rendelkező más kristályokon is megfigyelte a poliéderes „magot". Ezen kísérletei miatt nevezték gúnyosan kristályaprítónak (cristalloclaste). Szerinte az elemi formák poliéderek, amelyek a kristályokból kihasíthatók; a kristály magja a legkisebb elemi forma; az elemi forma a felépítő molekulákból áll; a felépítő molekulasorok leapadása



3. ábra. Rombododekaéder felépítése kockaalakú molekulákból.

(décroissement) magyarázza a szekundér formák kialakulását (*3. ábra*).

Haüy abbé kezdetben latint tanított, de erősen érdeklődött a botanika, a kémia, a mineralógia és a kísérleti fizika iránt. Első cikke a gránát kristályok szerkezetéről harminckilenc éves korában, 1782-ben jelent meg. A következő évben a francia királyi akadémia tagjává választották. Székfoglaló előadásán a szárított virágok természetes színének megőrzéséről beszélt. Húsz éves egyházi szolgálat után nyugdíjba vonult, hogy csak ásványtannal, kristálytannal és fizikával foglakozzon. A kristályok szerkezetének elméletéről szóló első könyvét 1783-ban publikálta. 1794-ben az *École Normale* fizikaprofesszora lett. 1809-től a *Sorbonne* ásványtanprofesszora. *Napóleon* megbízta, hogy fizikakönyvet írjon a francia líceumok számára. A *Traité de Cristallographie* halála évében, a *Traité de Minéralogie* második kiadása a halálát követő évben jelent meg. Összesen 147 munkáját nyomtatták ki.

A *Merriam-Webster* szótár szerint a „crystallography" angol szó először 1802-ben tűnt fel. (Természetesen ez nem azt jelenti, hogy angol szerzők korábban nem foglalkoztak volna kristályokkal. Talán elég csak *R. Hooke Micrographia* 1665-ben, vagy *R. Boyle An essay about the origine and virtues of gems* 1672-ben kiadott műveire emlékeztetni.)

A történeti visszatekintést ezen a ponton befejezem, hiszen a modern krisztallográfiáról szólnak e szám további cikkei.

A fenti cikkhez számos (köztük internetes) forrást felhasználtam. Az összefoglaló történeti művek sorszámait, a szétforgácsoltság csökkentése végett, a szövegben nem jeleztem.

Irodalom

1. C. Plinius Secundus: *Naturalis historia – Természetrajz*. Enciklopédia Kiadó, Budapest, 2001.
2. Scopoli G. A.: *Magyar kristálytan*. Nehézipari Műszaki Egyetem, Miskolc, Rudabánya, 1988.
3. Schmidt S.: *A kristálytan története*. Kir. Magyar Természettudományi Társulat, Budapest, 1911. (posztumusz kiadás).
4. Shafranovskii I. I.: *A krisztallográfia története*. (oroszul). Nauka, Leningrád, 1978.
5. Kahr B., Shtukenberg A. G.: *Histories of Crystallography*. http://nanocrystallography.net/InTech-Histories_of_crystallography.pdf
6. Laue M.: *A fizika története*. Gondolat Kiadó, Budapest, 1960.

EGY KÍSÉRLET, AMELY MEGVÁLTOZTATTA A TERMÉSZETTUDOMÁNYOK FEJLŐDÉSÉT

Bombicz Petra, Kálmán Alajos
MTA Természettudományi Kutatóközpont, Budapest

Az utóbbi évek gyakorlatát[1] folytatva, az ENSz a 2014-es évet a *Krisztallográfia Nemzetközi Évének* nyilvánította. A Nemzetközi Krisztallográfiai Unió (International Union of Crystallography, IUCr) együttműködve az UNESCO-val nemzeti és nemzetközi rendezvényekkel, konferenciákkal, az alkalomhoz illő kiadványokkal stb. emlékezik meg azokról a tudomány történetében fordulópontot jelentő felfedezésekről, amelyek 1912 áprilisában kezdődtek és az elkövetkező pár évben (1912–1920) megváltoztatták az anyagi világunkról alkotott tudásunkat. A szilárd kristályokat felépítő atomok (kisebb és nagyobb molekulák) létezése elvont fikcióból mérhető, számokban kifejezhető egzakt ismeretté vált.

A centenáriumi ünnepségek legfontosabb eseményei a röntgen-krisztallográfia 1912-ben történt születéséről való megemlékezés és az évszázadokra visszanyúló, a kristályokkal kapcsolatos munkákkal összegyűjtött ismeretek felelevenítése, seregszemléje. A következőkben a modern krisztallográfia kialakulásának rövid történeti áttekintése után beszámolunk a Krisztallográfia Nemzetközi Éve nyitóünnepségéről.

A civilizáció fejlődésének egyik fontos kísérője volt az emberi környezetben fellelt kristályos anyagok felismerése, gyűjtése, majd különböző formában történő hasznosítása. A „korai adatgyűjtés" hosszú, több évszázados periódusa után *Georgius Agricola* (német orvos) már 1556-ban szín, átláthatóság, csillogás, keménység, hajlékonyság, illetve hasadás szerint osztályozta az ismert, *ásványoknak* (minerals) nevezett, alakjukat megőrző szilárd anyagokat. A gyarapodó

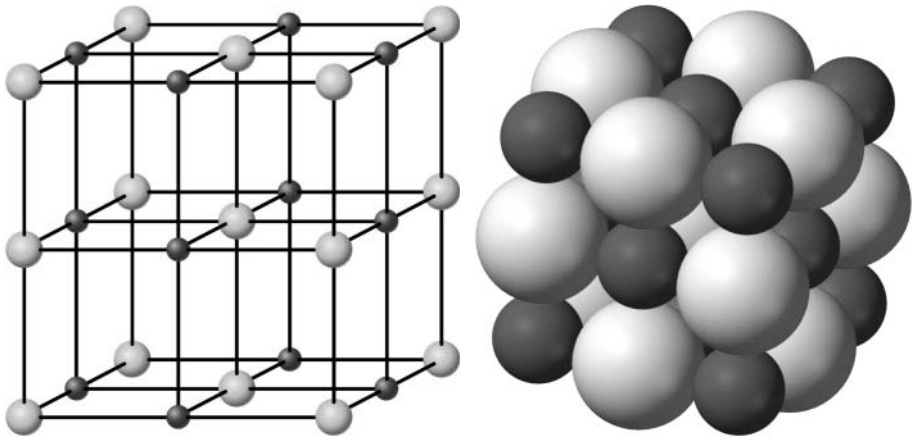
[1] 2009 a csillagászat, 2010 a Földbolygó, míg 2011 a kémia nemzetközi éve volt.

megfigyelések alapján *Niels Stensen* (dán természetbúvár) ismerte fel (1669), hogy a kristályokat (konvex poliéderek) körülzáró síkok különböző szimmetriákkal jellemezhetők és az általuk bezárt szögek a lapok méretétől függetlenül állandóak. A *lapszögek állandóságának* törvényét követve, szögmérővel, majd optikai goniométerrel elvégzett szögmérések vezettek a felismeréshez, hogy tükrözések, továbbá forgástengelyek (gírek) által összekapcsolt lapformák hét tengelykeresztben értelmezhetők (*Christian S. Weiss* 1815, majd *Friedrich Mohs* 1825). Az inverzió ($\bar{1}$) kombinálása a gírekkel (2, 3, 4, 6) három újabb szimmetria műveletet eredményez: $\bar{2} = m$, $\bar{3}$, $\bar{4}$). Ha a nyolc műveletet a hét rendszernek elnevezett tengelykeresztben (triklin, monoklin, rombos, trigonális, tetragonális, hexagonális és szabályos) értelmezzük, 32 kristályosztályhoz (más néven pontcsoporthoz) jutunk, amit először *Johann Hessel* írt le (1830). Ez egyben a kristályok vizuális leírásának, karakterizálásának határát jelentette. Ezt tekintjük a klasszikus kristálygeometriának.

A morfológiai vizsgálatok természetesen folytatódtak. *René Just Haüy*-t a kalcit ($CaCO_3$) kitűnő romboéderes hasadásának tanulmányozása vezette (1784) egy újabb mérföldkövet jelentő felismeréshez. Szerinte a folytatólagos hasítás – legalábbis elvileg – oly apró parallelepipedonokra vezethet, amelyek sem szemmel, sem nagyítóval nem láthatók. Elméletében a kristályok legapróbb részei (*molécules intégrantes*) az illető kristályra jellemző alakú elemi parallelepipedonok, s ezek szoros illeszkedéséből épül fel a kristály. A *molécules intégrantes* alakja az illető kristályrendszer legegyszerűbb formájának felel meg. Haüy elméletéből kiindulva *Gabriel Delafoss* (1840) kimondta, hogy a *molecules intégrantes* fizikai, illetve kémiai jellemzőktől független geometriai elem. 1848-ban *Auguste Bravais* a 32 kristályosztály ismételt levezetése mellett 14 térrácsot javasolt. A spekulatív (azaz vizuálisan nem igazolható) rácselmélet alapja a transzlációval létrehozott végtelen pontsor. A pontsor ortogonális vagy nem ortogonális (oblique) transzlációjával történő megsokszorozása adja a síkrácsot. A síkrácsok azonos távolsággal történő egymásra helyezése adja a térrácsot, amelynek egysége az elemi cella. A három dimenzióban értelmezett pontsorok ortogonalitása, illetve annak hiánya alapján kimutatta, hogy a 14 rács hét különböző rácsszimmetriát foglal magában. Ezek a korábban felismert hét kristályrendszer *primitív* elemi cellái. A további hét úgynevezett *centrált* rács pedig úgy jön létre, hogy a primitív cellák (például triklin vagy monoklin) társításával (2 vagy 4 cellát felhasználva) a megnövelt térfogatban további szimmetriaműveletek értelmezhetők. Bravais *transzlációkra* épülő térrácsa a tércsoportelmélet előfutára. *Leonhard Sohncke* 1879-ben két új szimmetriaelemet ismert fel: a csavartengelyt és a csúszósíkot. Ezt követően az orosz *E. S. Fedorov* elsőként vezette le (1885) a 230 tércsoportot. Fedorovtól függetlenül ugyanerre az eredményre jutott *Arthur Schönflies* német matematikus (1891), majd harmadikként az angol *William Barlow,* aki modellkísérletek alapján közölte (1883) öt köbös rendszerű kristály, köztük a kősó szerkezetét. Sohncke ezek helyességét megkérdőjelezte. Barlow válaszként ugyancsak levezette a 230 tércsoportot (1894). Azonban ez is kevés volt az utolsó fő kérdés megválaszolására, hogy az elemi cellában hogyan rendeződnek el az atomok.

Időközben a lapszögek optikai méréséből levezetett, a hét rendszerre (triklin → szabályos) jellemző kristálytani tengelyarányok (és pontos hajlásszögek) a gyarapodó *kémiai ismeretek* birtokában ugyancsak értékes felismerésekhez vezettek. 1809-ben *W. H. Wollaston* lapszögmérésekből felismerte, hogy a kalcit, a magnezit és a sziderit (Ca-, Mg-, Fe-karbonátok) kissé eltérő méretű síkokkal határolva romboéderes kristályok alakjában kristályosodnak. 1819-ben *Mitscherlich* megállapította, hogy bizonyos sópárok, mint a KH_2PO_4, KH_2AsO_4, $NH_4H_2PO_4$ és $NH_4H_2AsO_4$ hasonló kémiai összetétel mellett azonos kristályformákban növekednek. A különbség egy atom cseréje egy másikkal. Ezeket a párokat *izomorfnak* nevezte el. E felismerés haszna a kémiában jelentkezett, *Berzelius* (Mitscherlich tanára) a szelén atomsúlyát a Na_2SO_4, Ag_2SO_4, Na_2SeO_4 és az Ag_2SeO_4 izomorfiája alapján határozta meg. Ugyancsak Mitscherlich ismerte fel (1821), hogy a kalcit és az aragonit azonos kémiai összetétel ($CaCO_3$) mellett kristályformájukban (romboéderes, illetve rombos) és fizikai tulajdonságaikban különbözőek. A polimorfiának elnevezett jelenség a 20. század hatvanas évei óta folyamatosan az ipar (festék, gyógyszer és robbanószer) érdeklődésének középpontjában áll.

Az 1870-es évektől *Paul von Groth* fejlesztette tovább az izomorfia kritériumára vonatkozó ismereteket, és egyebek között megállapította, hogy a szerves kristályok izomorfiája különbözik Mitscherlich szervetlen sóinak izomorfiájától. Optikai mérésekkel (1870–1919) szerves kristályok ezreinek határozta meg a pontcsoportját. A pontosan mérhető hajlásszögek mellett a kristálytani tengelyeknek csak az arányát határozhatta meg. Ezért a vizsgált szerves vegyületek molekulasúlyát elosztotta a mért sűrűséggel, majd a tengelykereszteket ezzel a molekulatérfogattal (V^*) normálta. Erre alapozva kísérelte meg atomokkal (Cl, Br, I), illetve atomcsoportokkal (CH_3, C_2H_5, NO_2 stb.) történő hidrogénszubsztitúció kémiailag rokon kristályokra való morfológiai hatását leírni. Az észlelt alakváltozást morfotrópiának nevezte. Mivel Groth becslései a kristályosztályok és a tengelyarányok ismeretére korlátozódtak, módszerének alapvető korlátja a molekulatérfogat alkalmazása. Csak a röntgenkrisztallográfia deríthette ki, hogy a tényleges elemicella-térfogatok (V) 1,66 Z-vel nagyobbak Groth V^* értékeinél, azaz a kristály tércsoportjától függően az elemi cellában egynél több molekula is lehet. Ezek számát Z adja meg. Így természetesen 1912 előtt Groth nem ismerhette a primitív és a (lapon)centrált rácsok tényleges különbségét sem. Ezért azután *Sommerfeld* doktoranduszának, *Paul Peter Ewaldnak* a fény optikai kettőstörésének számításaihoz Groth a



1. ábra. A kősó szerkezete.

modellként választott anhidrit ($CaSO_4$) rácsát primitívnek adta meg. Szerencsére ugyanezen időben Ewald és *Max von Laue* találkozása (München) és konzultációja 1912 áprilisában elvezetett az utóbbi nevéről világhírt nyert kísérlethez.

Ehhez azonban a röntgensugárzás felfedezése (1895) is kellett, amelynek valódi természetéről, bár a kérdéssel foglalkozók közül többen is kaptak Nobel-díjat (*Wilhelm Conrad Röntgen, Charles Glover Barkla, Wilhelm Wien*) 1912-ig csak ellentmondó sejtések voltak. A történelmi jelentőségű Laue-kísérlet azután egyszerre igazolta az X-sugárzás hullámtermészetét, interferenciája pedig a kristályok rácsszerkezetét. Ebből kiindulva *William Henry Bragg* és *William Lawrence Bragg* (apa és fia), a Barlow–Pope féle modellek segítségével már 1912 végéig értelmezték az első kristályokról (NaCl, KCl stb.) készült röntgenfelvételeket, többek között kimutatva, hogy Barlow spekulatív szerkezeti modelljei közül csak a gyémánt volt hibás.

A röntgensugár kristályon bekövetkező interferenciájának geometriai feltételét Laue a három dimenziós rács t_1, t_2, t_3 transzlációjának megfelelően három egyenlettel írta le, amelyek jobb oldala rendre a sugárzás λ hullámhossza, illetve annak felharmonikusai $m\lambda$, $p\lambda$ és $q\lambda$. E hosszúság dimenziójú mennyiségek trigonometrikus kapcsolata nem segített az atomi méretek felderítésében, elsősorban a röntgensugár hullámhosszának meghatározásában. Ugyanez a helyzet Ewaldnak a diffrakciós kép reciproktérben történő rendkívül szemléletes leírásával. Ezen a 22 éves William Lawrence Bragg segített. A Cambridge Phylosophical Society 1912. november 11-én tartott ülésén Bragg *The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by Crystals* című dolgozatát *J. J. Thomson* mutatta be. Bragg brilliáns matematikai felkészültséggel mutatott rá Laue tévedéseire, többek között arra, hogy a köbös ZnS szerkezetének felállításában hol és miben tévedett. A diffrakció jelenségét egyszerűen leíró és ebben zseniális probléma kezelése abban áll, hogy síkokba rendezett atomokat egymástól azonos távolságú (d) párhuzamos tükröknek tekintette. Az ezekről, adott beesési szögek (α) mellett tükröződő nyalábok akkor erősítik egymást maximálisan, ha útkülönbségük a hullámhossz egész számú többszöröse, matematikailag megfogalmazva $n\lambda = 2d\cos\alpha$.

W. L. Bragg hamarosan a máig használt Bragg-egyenletben praktikus okból a beesési szöget pótszögével (θ) helyettesítette, így $n\lambda = 2d\sin\theta$, ahol d a rácsállandó. Ebből a felírásmódból válik láthatóvá a diffrakciós kép archimédeszi fixpontja: a diffraktált sugár (s) mindig 2θ szöget zár be a primer (s_0) sugárral. W. L. Bragg felismerte, hogy egy szépen fejlett kristálylapon tükrözött röntgensugárzás eltérítésének szögét (2θ) megfelelő detektorral (ionizációs kamra) mérve, továbbá a tükrözésre használt kristálylap rácsállandóját (d) ismerve, a röntgensugár hullámhossza meghatározható. W. L. Bragg már tudta, hogy a kősó köbös laponcentrált rácsában négy NaCl ($Z = 4$) alkotja az elemi cellát, így annak térfogata a sűrűség (ρ) ismeretében kiszámítható.

$$V = 1{,}66\,\frac{MZ}{\rho},$$

ahol M a NaCl moláris tömege, 1,66 pedig az Avogadro-számnak ($6{,}0228\cdot10^{23}$) a dimenzió rendezése utáni maradéka. A kocka élhossza a térfogat köbgyöke, és ennek fele az analizátor kristályának d értéke (*1. ábra*). Történelmi jelentősége, hogy ez az első kísérleti úton meghatározott (Na-Cl) atomtávolság. Ezzel megnyílt a kísérleti röntgenkrisztallográfia diadalútja: az atomok és az általuk képzett vegyületek, molekulák mérete az ember alkotta hosszúságskálán (nm, Å, pm) értelmezhetővé vált. Mivel a kősó higroszkópos, hamarosan áttértek a tiszta, jól kristályosodó kalcitra, amelynek romboéderes hajlásszögét (46°7') optikai goniométerrel kellő pontossággal kimérhették.

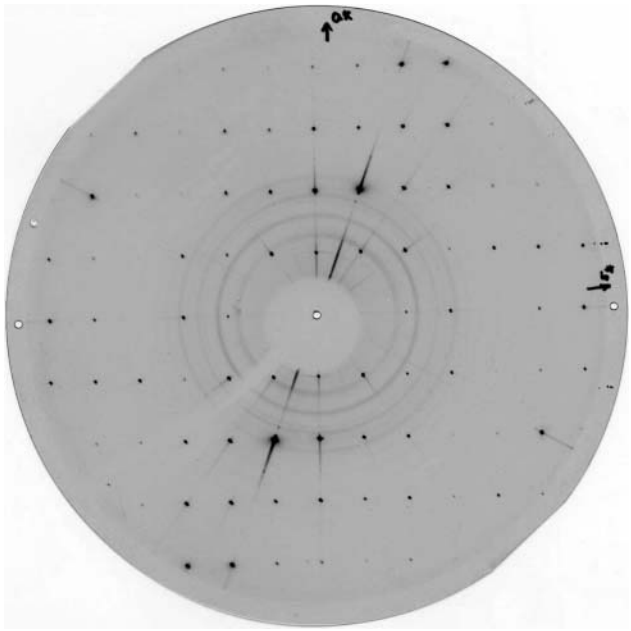
Ha az $1/\lambda$ modulusú primer (s_0) és diffraktált sugár (s) által bezárt 2θ szög alkotta egyenlő szárú háromszögből az *átfogót,*

$$S = \frac{2}{\lambda}\sin\theta,$$

míg a Bragg-egyenletből a rácsállandót

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{\lambda}\sin\theta$$

kifejtjük, kitűnik, hogy a θ-val a 0 és $2s_0$ között változó S-vektor reciproka a rácsállandónak. Az általa alkotott vektorteret Ewald után reciproktérnek nevezzük (*2. ábra*). Amint azonban arra *Ernest Rutherford* (kémiai Nobel-díj) egyik tanítványa, *Charles Galton Darwin* rámutatott (1914), a röntgendiffrakció Laue, Bragg és Ewald által adott geometriai értelmezése figyelmen kívül hagyta a kristályból kilépő reflexióknak a belső atomi rendre utaló intenzitását. E kérdésre keresve a választ Darwin elsőként dolgozta ki a röntgensugárzás szóródásának dinamikus elméletét.



2. ábra. Egykristályról készült röntgendiffrakciós felvétel.

A röntgensugárzás hullámhosszának mérhetősége lehetőséget adott Rutherford másik tanítványának, *Henry Gwyn-Jeffreys Moseley-nek* arra, hogy az elemek rendszámára vonatkozó elméletét igazolja. 1913 végén Manchesterben kimérte a kalcium és a cink közötti 11 elem karakterisztikus sugárzását, amelyből felállította a nevét viselő törvényt: „a *K*-vonalak hullámszámának négyzetgyöke lineárisan változik az atomok rendszámával".

A Krisztallográfia Nemzetközi Évének 2014-es deklarálása elsősorban az 1912–1914 közötti időszak újabb és újabb felfedezéseinek állít emléket. Nem feledkezik meg azonban az emberi géniusz évszázadokon keresztül gyűjtött tudományos eredményeiről sem. Így *Paul Niggli* már 1919-ben kimondja, hogy a *homogén diszkontinuumnak* nevezett kristályrácsok szerkezetének leírásához nélkülözhetetlen a 230 tércsoport. A tércsoportok bonyolult összefüggéseit az *International Tables for Crystallography* I. kötetének 1935-től egyre bővülő kiadásaiból a gyakorló krisztallográfusok ma is tanulmányozzák.

A röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározások modelljei az első évtizedekben az ásványok kristályai. A krisztallográfiai fázisprobléma megoldásának nehézségei – a primitív felvételtechnikával súlyosbítva – a szerves kristályok vizsgálatát késleltették. Fellendülés csak a II. világháborút követő években indult meg. Az első kiemelkedő eredmény az *abszolút konfiguráció* meghatározása, amely igazolta *Emil Fischer* (1902. évi kémiai Nobel-díj) zseniális megsejtését. Ugyanis az *anomális diszperzió* gerjesztésével (*Johannes Martin Bijvoet* és munkatársai, 1949–1951) érvénytelenné válik a Friedel-törvény, amely szerint a röntgendiffrakciós kép a kristály eredeti szimmetriájától függetlenül centroszimmetrikus.

A két Bragg, apa és fia, 1915-ben kapták meg a Nobel-díjat, azóta közel 20 Nobel-díjat ítéltek oda krisztallográfiai munkáért. A modern genetika, a gyógyszertervezés, az anyagtudomány stb. valahogy mind az egyszerűségében zseniális Bragg-egyenletből nőttek ki. Leghétköznapibb alkalmazása ma is a polikristályok diffraktométeres vizsgálata. Ebben az elrendezésben a diffrakciós képnek csak egy független változója van, a Bragg-szög (2θ). Csábítónak, de egyben lehetetlennek tűnik az eltelt további 90 év újabb és újabb világraszóló eredményeit ismertetni. Az egyre nagyobb felbontású (negyedik generációs) szinkrotronok és a még biztatóbb, az alig öt éve elérhető szabadelektron-lézerek ma még elképzelhetetlen eredményekkel gazdagíthatják és fogják gazdagítani az emberiséget. Mindezek mögött azonban mindig is ott van a szorgalommal (szerénységgel) ötvözött emberi zsenialitás. Ennek illusztrálására szolgáljon egy nagyszerű ember *Dame Dorothy Crowfoot Hodgkin* (kémiai Nobel-díj, 1964) kiemelése (*3. ábra*).

A Krisztallográfia Nemzetközi Éve nyitóünnepsége

A Krisztallográfia Nemzetközi Évét (http://www.iycr2014.org) 2014. január 20–21-én ünnepélyes keretek között nyitotta meg a Nemzetközi Krisztallográfiai Unió (IUCr) (*4. ábra*) és az Egyesült Nemzetek Szö-

3. ábra. Dorothy Crowfoot Hodgkin 50 évvel ezelőtt kapta a Nobel-díjat biokémiai anyagok (például B_{12} vitamin, penicillin) szerkezetének meghatározásáért.

vetségének Nevelésügyi, Tudományos és Kulturális Szervezete az UNESCO párizsi főhadiszállásán a Place de Fontenoy-ban. Az UNESCO tevékenységének általános célja, hogy megteremtse a civilizációk, kultúrák és emberek közötti, a közös értékek iránti tiszteleten alapuló párbeszédhez szükséges körülményeket. Ehhez a programhoz illeszkedik, hogy a 2014-es évet, a Laue-kísérletért adományozott Nobel-díj, valamint W. H. Bragg és W. L. Bragg által az első kristályszerkezetek publikálásának centenáriumát a krisztallográfiának dedikálták.

A résztvevőket videóüzenetben köszöntötte *Ban Ki-moon,* az ENSz főtitkára. *Nicole Moreau,* a IUPAC volt elnöke a Kémia 2011-es Nemzetközi Éve szervezőbizottságának elnöke, beszédében megemlítette, hogy az átlagemberek többsége inkább tart a kémiától, de a kristályok világát csodálatosnak tartja. *John Dudley* az Európai Fizikai Társaság elnökeként beszámolt a 2015-ös rendezvény, a Fény Nemzetközi Évének előkészületeiről. Ünnepi beszédet mondott még *Soumaia Benkhaldoun,* a marokkói felsőoktatási és kutatási miniszterhelyettes, *Alain Fuchs,* a francia Nemzeti Tudományos Kutatási Centrum (CNRS) elnöke, *Walter Maresch,* a Nemzetközi Minerológiai Szövetség elnöke és *Gregory Petsko,* a Biokémia és Molekuláris Biológia Nemzetközi Uniójának elnöke.

Irina Bokova, az UNESCO főigazgatója megnyitó beszédéből a következő gondolatokat emeljük ki:

„Napjainkban a röntgendiffrakció az anyag atomi, illetve molekuláris szintű megismerésének vezető technikája. A krisztallográfia hozzájárul az élet alapjainak megértéséhez, jelentősen formálta a 20. századot. Mára a krisztallográfia a tudomány számos területének meghatározó módszere lett: a bányászat, mezőgazdaság, gyógyszeripar, számítástechnika, űrkutatás stb. számára elengedhetetlenül szükséges új anyagok kifejlesztéséhez. De még mindig vannak országok, ahol nincs megfelelő tapasztalat ezen a területen. Ezért fogott össze az IUCr és az UNESCO, hogy a krisztallográfia az érdeklődés homlokterébe kerüljön, amely összefogáshoz minden országnak hozzá kell járulnia. A krisztallográfia a fenntartható fejlődés motorja lehet, támogatja a nők szerepvállalását a tudományban, és serkenti az észak-dél együttműködést. A krisztallográfia mindenki számára elérhető, egyetemi, kutatóintézeti körülmények között is művelhető. Minden nemzet jelentős szociális és gazdasági előnyökre tehet szert viszonylagosan nem nagy beruházás árán."

Claude Lecomte, az IUCr alelnöke a következőkről számolt be:

„Noha a krisztallográfia magas szintű tudomány, alkalmazásának eredményeit mindenki élvezi és elismeri. Az IUCr és az ENSz széleskörű programokat szervez ebben az évben az iskolásoknak meghirdetett kristálynövesztési versenytől a kutatóknak és tudománypolitikusoknak szervezett csúcstalálkozókig."

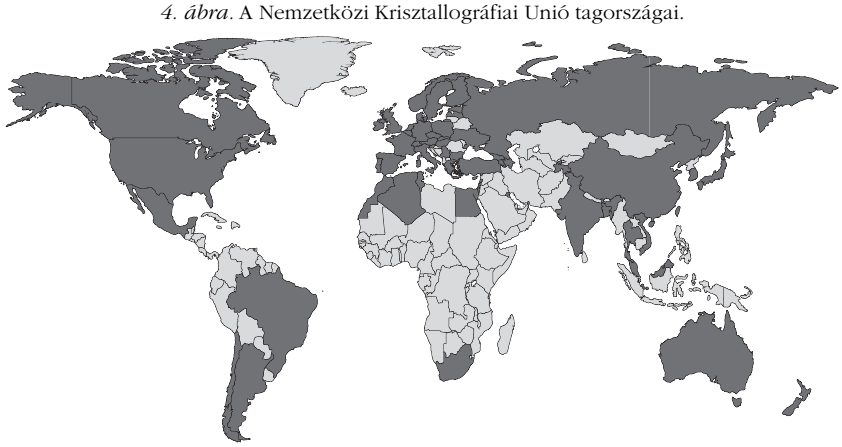
„A Krisztallográfia Nemzetközi Éve globális kezdeményezés, amely eredményeképp az életminőség mindenki számára javulni fog" – foglalta össze *Guatam R. Desiraju,* az IUCr elnöke.

Az elsősorban Afrikában, Dél- és Közép-Amerikában, Dél-Ázsiában több, mint 20 országot érintő „nyitott laboratórium" program indul a krisztallográfia terjesztése céljából a világ minden részében. Az első ilyen laboratóriumokat Argentínában, Elefántcsontparton, Marokkóban, Dél-Afrikában és Uruguay-ban nyitották meg. A kezdeményezést felkarolták a nagy műszergyártó cégek, a Bruker, a Panalytical, az Agilent, a STOE, a Dectris, a Xenocs valamint a CCDC.

Jenny Pickworth Glusker krisztallográfia-történeti kirándulásra hívta a nyitóünnepség résztvevőit, de bemutatta a jelent és kitekintést adott a krisztallográfia jövőjébe is. Érdekességként említette a vikingek krisztallográfiai ismereteit, akik a kalcit kettőstörését használták fel a navigálásban a Nap helyzetének meghatározására borús napokon; vagy *Robert Hooke-ot,* aki már 1665-ben arról elmélkedett, hogy a kristályformák szabályossága utal a belső tartalom szabályos elrendeződésére. Bemutatta az évek előrehaladásával az anyag belső szerkezetének megértéséhez vezető utat, valamint a matematikai és technológiai fejlődést, amely lehetővé tette a diffrakciós mintázatok, az atomok térbeli elrendeződésének értelmezését. Ma már a krisztallográfusok számára egyre kisebb méretű egykristályok vizsgálata is lehetségessé válik, ugyanakkor olyan nagy molekulák, mint a vírusok szerkezetét is meg tudják határozni.

Tehetséges fiatal, de már nem pályakezdő krisztallográfusokkal beszélgetett *Philip Ball,* aki a *Nature* folyóirat szerkesztője volt 20 éven keresztül. Philip Ball bevezetőjében kiemelte a krisztallográfia területén kimagasló eredményt elért kutatónők: Dorothy Crowfoot Hodgkin, *Kathleen Lonsdale* és *Rosalind Franklin* munkásságát. Bemutatott egy fényképet, amely a Solvay-konferencián készült 1913-ban Brüsszelben, ahol együtt látható M. von Laue, W. L. Bragg, *Marie Curie* és *Albert Einstein,* különböző országokból meghívott tudósok között. E konferencia témáját kikerülhetetlenül határozták meg az új krisztallográfiai ismeretek.

4. ábra. A Nemzetközi Krisztallográfiai Unió tagországai.



A 2012. évi kémiai Nobel-díjat *Brian Kobilka Robert J. Lefkowitz-cal* megosztva kapta „a G-protein-kapcsolt receptorok felfedezéséért és működésük leírásáért". Kobilka orvosként kezdte pályáját, de hamar rájött, hogy a krisztallográfia alapvetően szükséges kutatásaihoz. A megnyitó ünnepségen tartott előadásában leírta a G-protein-kapcsolt receptorokon, a sejtmembránon való jelátvitelért felelős anyagokon végzett kutatómunkáját. Ezek az anyagok részt vesznek a látásban, szaglásban és az ízlelésben, a ma használatos gyógyszerek közel fele ilyen típusú receptorokon hat. Szerkezetük ismeretében még specifikusabb gyógyszerek állíthatók elő, kevesebb mellékhatással. Az inaktív és aktív állapotú szerkezetek megoldásáig számos akadályt kellett leküzdeni, elegendő fehérjét kellett előállítani, tisztítani, oldani, kristályosítani. A különböző – kollaboráló vagy gyakran rivális – kutatócsoportokban felhalmozódó ismereteknek és az Európai Szinkrotron Sugárforrásnál lévő mikrofókuszos mérőállomásnak köszönhető, hogy a szerkezetmegoldás lehetővé vált.

Kerekasztal-beszélgetés keretében nyerhettünk bepillantást a „BRICS országok" (Brazília, Oroszország, India, Kína és Dél-Afrika) krisztallográfiai teljesítményébe. Példaképnek állították ezeket az államokat, mint jelentős teljesítményt mutató, gyorsan fejlődő hatalmakat a krisztallográfiában. A képviselők – nagykövetek, tudománypolitikusok és krisztallográfusok – meg vannak győződve a tudományos kutatás és a gazdasági növekedés szoros kapcsolatáról, és ennek megfelelően növelték az országok beruházásaikat a tudományba. Az első brazil szinkrotron 1997-ben épült, a második 2016-ra készül el. India és Dél-Afrika erős a szupramolekuláris kémiában és a kristályépítészetben. Oroszország a 19. századig visszanyúló hagyományokra támaszkodhat. Kínában is sorra nyitják a műszeres centrumokat, és jelentős eredményeik vannak a fémorganikus vázszerkezetű anyagok (MOF), nem-lineáris optikai anyagok, molekuláris nanomágnesek, fehérjék vagy a SARS vírus szerkezetének meghatározása területén.

Külön szekció foglalkozott a krisztallográfia társadalmi szerepével és jövőbeli lehetőségeivel. *John Spence* foglalta össze a röntgenkrisztallográfia történetét Röntgen korai munkáitól a szinkrotronforrásokon keresztül a legújabb fejlesztésű röntgen szabadelektron-lézerekig (XFEL). Az első XFEL berendezés 2009-ben kezdett működni Stanfordban, 10^{12} fotont szolgáltatva pulzusonként, 1,9 Å-ös felbontást elérve. Az XFEL új módszerek kifejlesztését teszi lehetővé a fehérje-krisztallográfiában. A kristály „diffraktál, majd szétrobban" elven alapuló mérések paradox módon nyújtanak megoldást a sugár okozta károsodás problémájára: nagyon rövid, femtoszekundumos, de nagy intenzitású röntgenimpulzust alkalmaz. Ez a módszer lehetővé teszi, hogy egyedi molekuláról, például vírusról kapjunk szórási képet. Szobahőmérsékleten végezhetjük a mérést az eredeti kristálykörnyezetben a minta lefagyasztása nélkül, vagy molekuláris mozit készíthetünk időben lejátszódó folyamatokról, mint például a fotoszintézis.

Martijn Fransen magához ragadta a figyelmet a mexikói Naica-barlang hatalmas kristályainak bemutatásával, majd visszahozta a hallgatóságot a laboratóriumi méretekhez, bemutatva a röntgendiffrakció (leginkább pordiffrakció) gyakorlati jelentőségét a cementiparban, ércek analízisében, gyógyszeriparban, mikroelektronikában, repüléstechnikában stb. *Juliette Pradon* előadást tartott a krisztallográfiai kutatásról a fejlődő világban. Beszámolt a Cambridge-i Krisztallográfiai Adatközpont és a Kinshashai Egyetem közötti együttműködésről. A polgárháború súlytotta Népi Demokratikus Kongóban az egyetemen stabil körülmények között dolgoznak az együttműködésben kapott Cambridge-i Szerkezeti Adatbázissal és más kémiai számítástechnikai eszközökkel a Cambridge-ben kiképzett majd hazatért szakemberek és tanítványaik. *David Bish* és *David Blake* nagyon érdekes előadást tartott a krisztallográfia szerepéről az Univerzum kutatásában, bemutatva az első röntgendiffrakciós felvételeket, amelyek egy másik bolygón készültek. 20 év alatt fejlesztették ki a miniatürizált, cipősdoboz méretű XRD és XRF készüléket, amelyet a Curiosity-űrhajó vitt a Mars felszínére, és amely az első röntgendiffraktogramokat 2012 októberében küldte a Földre. Egy homokdűnéből származó minta analízise amorf tartalmat mutatott, hasonlót a hawaii Mauna Kea vulkán bazaltos talajához. A második minta az Éleshegy egy furatából származott és agyagásványokat, hidratált ásványokat mutatott ki. Ez bizonyítja, hogy korábban víznek kellett lennie a Mars bolygón.

Több előadás foglalkozott a krisztallográfia, a szimmetria és művészetek kapcsolatával. *Philippe Walter* szólt a röntgendiffrakció alkalmazásáról a műtárgyak vizsgálatában. A cél, hogy nagyon apró mintamennyiség felhasználásával nyerjenek információt például szinkrotronnál, vagy hogy szállítható röntgen-diffraktométert lehessen vinni a vizsgálat helyszínére a Mars-expedícióhoz hasonlóan. A módszer alkalmazásának alapja, hogy a legtöbb pigment kristályos. A krisztallitok összetétele és alakja vizsgálható diffrakcióval. Megtudható, hogy (1) milyen pigmenteket alkalmaztak egy adott helyen egy adott periódusban, (2) a pigmentek származása a szennyezőkből, így feltérképezhetők a kereskedelmi útvonalak, (3) feltárhatók a festék fizikai tulajdonságai, (4) követhetők a festékben az idővel bekövetkező változások. Az iszlám ornamentikus művészetek szimmetriájába *Abdelmalek Thalal* és *Emil Makovicky* vezette be a hallgatóságot. A periodikus csempézetek a síkszimmetriákkal leírhatók, amelyek összefoglalása a Nemzetközi Táblázatokban megtalálható. De kvázi-periodikus iszlám csempeminták is készültek már a középkorban ötös és tizes szimmetriával. *Peter J. Lu,* a Harvard Egyetemről, a középkori iszlám építészetben található modern matematika mélységeit tárta fel.

Maciej Nalecz, az UNESCO Alap és Mérnöki Tudományok Osztálya igazgatójának zárszavával fejeződött be a Krisztallográfia Nemzetközi Évének megnyitó ünnepsége, amelyen a krisztallográfusok nagy családjából több mint 800-an vettek részt.

EGY MEGLEPŐEN EGYSZERŰ ALGORITMUS KRISTÁLYSZERKEZETEK MEGHATÁROZÁSÁRA

Oszlányi Gábor, Sütő András
MTA Wigner FK, Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Ha egy új anyag bármilyen kristályos formája rendelkezésre áll, az atomi felbontású szerkezet meghatározásának első és mindmáig legfontosabb kísérleti módszere a röntgendiffrakció. A diffrakciós kísérletben a röntgennyaláb áthatol a kristályon, az atomokon szóródva interferenciaképet hoz létre, és a szerkezeti információt a Bragg-reflexiók irányába, intenzitásába és fázisába kódolja. A mérés során azonban a szórt hullámok fázisa elvész, e nélkül pedig az atomok térbeli helyzete nem rekonstruálható. Ez a krisztallográfia több mint száz éves fázisproblémája, megoldása eddig bonyolult matematikai módszereket, a felhasználók számára pedig fekete dobozként működő programcsomagokat jelentett.

Meglepő, hogy egy ilyen klasszikus tudományterületen is van esély új metodikai felfedezésre – az általunk kifejlesztett töltésalternáló algoritmus erre ad példát [1–4]. Az eljárás az elemi cella kitöltésének „ritkaságán" alapul, amelyet a direkt és reciprok terek között iteráló Fourier-ciklussal használunk ki, felváltva alkalmazva az elektronsűrűség egy speciális perturbációját és a mért adatokat. Az algoritmus működése teljesen *ab initio,* nincs szükség sem az atomtípusok, sem a kémiai összetétel, sem a kristályszimmetriák előzetes ismeretére. Egyszerűségének és hatékonyságának köszönhetően a módszer mára általánosan elfogadottá vált. Alkalmazhatósága a diffrakciós szerkezetmeghatározás számos területén nyert bizonyosságot (egykristályok, polikristályok, modulált szerkezetek, kvázikristályok, zeolitok, fehérjék), tárgyalása minden új krisztallográfiai tankönyvben szerepel.

Diffrakciós alapismeretek

Mi a diffrakció? Erre az optika tankönyvek *Sommerfeld* általános meghatározását adják: a fényhullám minden olyan eltérülése az egyenes vonalú terjedéstől, amely nem tükröződés és nem fénytörés. A leírás alapja a Huygens–Fresnel-elv. A hullám egyes objektumokkal való kölcsönhatását szórásnak, a szórt hullámok útkülönbségen alapuló interferenciáját diffrakciónak nevezzük. A diffrakció elengedhetetlen feltétele a rugalmas szórás, a hullámhossz nem változhat meg a szórásfolyamat során. A jelenség kísérletileg akkor figyelhető meg könnyen, ha az objektumok periodikusan rendezettek, a hullámhossz és a szóró objektumok távolsága összemérhető, ekkor szinte mindenütt teljes kioltás, míg néhány kitüntetett irányban nagyfokú erősítés észlelhető. A továbbiakban mindig a szórócentrumoktól távol, síkhullám-közelítésben tárgyaljuk a diffrakciót.

A látható fényhez képest, az elektromágneses spektrumban itt most több mint három nagyságrendet váltunk. A kemény röntgensugárzás hullámhossza tipikusan ~1 Å, ez éppen az atomok közötti kémiai kötéstávolságok nagyságrendjébe esik. A röntgensugárzás azért is ideális anyagvizsgálatra, mert a sugárzás-anyag kölcsönhatás elég erős ahhoz, hogy már ~100 μm méretű egykristályok is jól mérhetők legyenek, ugyanakkor nem túlságosan erős, így a mérés értelmezését például az elektrondiffrakció esetén jelentősen megnehezítő többszörös szórás jelensége itt elhanyagolható vagy könnyen kezelhető. Ugyancsak kedvező a rugalmatlan Compton-szórás és a fotoelektromos abszorpció hatáskeresztmetszete, ez adja a röntgensugárzás nagy behatolóképességét és a tömbi információ megszerzésének lehetőségét.

Röntgensugárzás esetén a rugalmas szórási folyamat a szabad töltések klasszikus elektrodinamikában megismert Thomson-szórása. Ennek egyik fontos tulajdonsága, hogy a szórt elektromágneses tér amplitúdója a szóró objektum tömegével fordítottan arányos, így a szórást az atom elektronjai dominálják, az atommag járuléka elhanyagolható. Bár a Thomson-szórás szabad töltéseket ír le, az atom elektronjai pedig kötöttek, az alkalmazhatóság feltételei mégis teljesülnek, mert a röntgenfoton energiája a kötési energiaszintektől távol van. Egy Z rendszámú atom elektronjainak szórása abban tér el egy ekvivalens ponttöltésétől, hogy az elektronburok térbeli kiterjedése miatt útkülönbség lesz annak különböző részeiről szórt sugárzás között. Az összes elektron azonos fázisban csak előre szór, teljes járulékuk (az atomszórási tényező) a szórási szög növekedésével folyamatosan csökken.

A diffrakciós kísérletben mért intenzitás a szórt elektromágneses hullám amplitúdójának négyzetével arányos. A gyakorlatban szinte mindig relatív intenzitást detektálunk, ezért a röntgenforrás erősségétől, a sugármenet abszorpciójától, a minta térfogatától, a Thomson-szórás abszolút skálájától és a szórt intenzitás $1/r^2$-es távolságfüggésétől mind eltekinthetünk. Két tényezőt azonban mindenképpen korrigálni kell, hogy megkapjuk a kristályszerkezet meghatározásában alapvető szerepet játszó, a későbbiekben tárgyalt szerkezeti tényezőket. Ezek egyike a szórt intenzitás polarizációfüggése, a másik az úgynevezett Lorentz-

A cikk a 2013. évi Magyar Fizikus Vándorgyűlésén elhangzott előadás szerkesztett változata. Készült az OTKA K81348 kutatási szerződés támogatásával.

O. G. köszöni *Faigel Gyulának, Tegze Miklósnak* és *Bortel Gábornak* hosszú évek mindig hasznos beszélgetéseit a röntgendiffrakcióról.

faktor, amely azt írja le, hogy a kristály egyes reflexiói a mérés során mennyi időt töltenek szórási helyzetben. Szerencsére mindkét tényező geometriailag jól számolható és az intenzitás kifejezéséből kiemelhető.

Direkt és reciprok terek

A kristályszerkezet leírása direkt térben történik. Ideálisan rendezett esetben ehhez elegendő a háromdimenziós kristályrács geometriájának és az ismétlődő térfogategység (az elemi cella) tartalmának ismerete. A rácspontokat

$$\boldsymbol{R} = n_1\boldsymbol{a}_1 + n_2\boldsymbol{a}_2 + n_3\boldsymbol{a}_3$$

adja meg, ahol $\boldsymbol{a}_1$, $\boldsymbol{a}_2$, $\boldsymbol{a}_3$ az elemi cellát kifeszítő bázisvektorok, míg n_1, n_2, n_3 a kristály térbeli kiterjedését leíró egész számok. Az elemi cella tartalmát atomi koordinátákkal, az atomok egyensúlyi helyzet körüli mozgását hőmozgási tényezőkkel szokás megadni. Mindez azonban csak egy hasznos kémiai interpretáció, a szerkezetmeghatározás nyers eredményeként nem atomokat, hanem az elektronok számának térfogati eloszlását jelentő elektronsűrűség-térképet kapunk. Az elektronsűrűség egy atomi modellnél kevésbé kötött leírás, hiszen itt nem kell például az atomok gömbszimmetriáját feltételeznünk. Ugyancsak fontos, hogy ha a kristály egyes celláinak tartalma egymástól kissé eltér, a normál diffrakciós mérés csak az átlagszerkezetről nyújt információt. Ez az átlag a rekonstruált elemi cella elektronsűrűségében közvetlenül megjelenik, míg a rendezetlenség atomi interpretációja gyakran nehézséget okoz.

A diffrakciós adatok leírása reciprok térben történik. A reciprok tér a direkt térből származtatható matematikai konstrukció, amelynek dimenziója a direkt térével azonos, a hosszúság mértékegysége 1/(direkt hosszúság), a tér orientációja pedig a direkt térbeli kristályhoz van csatolva. Ha a szóráskísérletben a bejövő és kimenő síkhullámok hullámszámvektorai $\boldsymbol{k}_{be}$, illetve $\boldsymbol{k}_{ki}$ (hosszuk $1/\lambda$, egymással bezárt szögük 2θ), akkor a szórási vektor:

$$\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k}_{ki} - \boldsymbol{k}_{be}.$$

Ez az a „helyzetjelző”, amely független a laboratóriumi koordináta-rendszertől, és amelynek függvényében a diffrakciós intenzitást mérjük. A szórási vektor a teljes reciprok térben él, a direkt térbeli periodicitás miatt azonban csak bizonyos helyzetekben, a Bragg-reflexióknál lesz mérhető intenzitás. A Bragg-reflexiók egy új rács rácspontjain helyezkednek el. A reciprok térbeli rácsot

$$\boldsymbol{K} = h_1\boldsymbol{b}_1 + h_2\boldsymbol{b}_2 + h_3\boldsymbol{b}_3$$

adja meg, ahol $\boldsymbol{b}_1$, $\boldsymbol{b}_2$, $\boldsymbol{b}_3$ a bázisvektorok, míg h_1, h_2, h_3 (gyakori jelöléssel: *h, k, l*) egész számok. A direkt és a reciprok rács bázisvektorai közötti kapcsolat:

$$\boldsymbol{b}_1 = \frac{\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3}{V}, \quad \boldsymbol{b}_2 = \frac{\boldsymbol{a}_3\times\boldsymbol{a}_1}{V}, \quad \boldsymbol{b}_3 = \frac{\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2}{V},$$

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j = 1, \quad \text{ha } i = j,$$

$$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j = 0, \quad \text{ha } i \neq j,$$

ahol $\cdot$ a skalárszorzás, $\times$ a vektorszorzás művelete, V pedig a direkt térbeli elemi cella térfogata.

Fontos megjegyezni, hogy míg a direkt térben az elemi cella tartalma a rácsperiodicitás szerint ismétlődik, a reciprok tér bázisvektoraiból kifeszíthető paralelepipedonnak ilyen tulajdonsága nincs. A „reciprok elemi cella” üres, a kristályszerkezetről az információt a rácspontokon mérhető Bragg-reflexiók hordozzák. A tökéletes leíráshoz a végtelen reciprok tér minden egyes rácspontjára szükség volna, ez azonban soha nem érhető el. Egy λ hullámhosszat használó monokromatikus mérésben csak a $k_{\max} = 2/\lambda$ sugarú gömbön belüli Bragg-reflexiók mérhetők, de általában ezek sem hiánytalanul. A mérőberendezés és a mintakörnyezet bizonyos térfogatokat korlátozhat/kitakarhat, a reciprok rács origója pedig elvileg sem mérhető, mivel itt a bejövő és a szórt nyaláb egybeesik.

Végül álljon itt a $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{K}$ szórási vektor és a jól ismert $2d\sin\theta = n\lambda$ Bragg-törvény kapcsolata. A szórási vektor iránya a Bragg-féle tükröző síkokra merőleges, a vektor hossza pedig $|\boldsymbol{k}| = 1/d_n$, azaz a tükröző síkok távolságának reciprokával egyenlő. Krisztallográfus konvenció szerint a reflexió rendjét a $d_n = d/n$ kifejezésbe sűrítettük. Ugyancsak krisztallográfus konvenció szerint a reciprok rács és a szórási vektorok definíciójából elhagytuk a 2π szorzótényezőt, ezeket célszerűbb a Fourier-transzformáció kifejezésében expliciten feltüntetni, így összességében kevesebb prefaktorra kell emlékeznünk.

A szerkezeti tényező

A kristályszerkezet ismeretében az ideális diffrakciós adatok közvetlenül számolhatók. Mivel relatív intenzitást mérünk, a korábban említett tagokat elhagyva, a számolásban is csak a szerkezetmeghatározás szempontjából leglényegesebb tényezőre koncentrálunk. Rögzítsük a kristály origóját, és az előreszórt hullám fázisát tekintsük nullának. A szórt hullám nagyságát és fázisát egyszerre leíró komplex amplitúdó a szórási vektor függvényében:

$$A(\boldsymbol{k}) = \int_{V_{kristály}} \rho(\boldsymbol{r})\,\exp(2\pi i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V.$$

Az integrál a kristály teljes térfogatára történik, az integrált fizikai mennyiség pedig a lokális elektronsűrűség és egy komplex fázistag szorzata. A fázistag oka az origó és egy tetszőleges $\boldsymbol{r}$ pont közötti távolság, pontosabban az ezeken a pontokon szórt hullámok között a forrástól a detektorig jelentkező útkülönbség. A szerkezetmeghatározás során tehát mindig egy ön-

kényesen választott origóhoz viszonyított, azaz relatív fázisról van szó.

A kristály elektronsűrűsége a direkt ráccsal és az elemi cella elektronsűrűségével kifejezve:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{n_1, n_2, n_3} \rho_{cella}(\boldsymbol{r} - n_1\boldsymbol{a}_1 - n_2\boldsymbol{a}_2 - n_3\boldsymbol{a}_3).$$

Ha ezt az összeget $A(\boldsymbol{k})$ kifejezésébe helyettesítjük, akkor a szórt amplitúdó két tag szorzatára bontható. Az egyik a

$$\sum_{\boldsymbol{R}} \exp(2\pi i\boldsymbol{k}\boldsymbol{R})$$

rácsösszeg, a másik a komplex szerkezeti tényező. A rácsösszeg egy rendkívül éles maximumokkal bíró függvény, amely egyrészt szűrőként, másrészt erősítőként működik. Szűrőként a $\boldsymbol{k}$ szórási vektor folytonos értékeiből ez választja ki a már korábban bevezetett $\boldsymbol{K}$ reciprok rácsot, azaz a Bragg-reflexiók helyzetét. Erősítőként pedig ez erősíti fel mérhető értékre a Bragg-reflexiók komplex amplitúdóját, amelyet azonban információtartalom szempontjából kizárólag a szerkezeti tényező határoz meg. A szerkezeti tényező kifejezése:

$$F(\boldsymbol{k}) = \int_V \rho_{cella}(\boldsymbol{r}) \exp(2\pi i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V,$$

ahol az integrálás az elemi cella térfogatára történik. A szerkezeti tényező tehát egyetlen elemi cella komplex szórási amplitúdóját adja meg. Ha az elektronsűrűség valós (azaz nincs rezonanciaszórás), a szerkezeti tényező az $F(-\boldsymbol{k}) = F(\boldsymbol{k})^*$ Friedel-szabálynak is eleget tesz. Mivel az elemi cellán belül $\rho(\boldsymbol{r}) = \rho_{cella}(\boldsymbol{r})$, és a továbbiakban mindig a cellán belüli elektronsűrűségről lesz szó, a megkülönböztetést elhagyjuk. A $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{K}$ megkülönböztetést is elhagyjuk, $\boldsymbol{k}$ szórási vektoron a továbbiakban mindig a Bragg-reflexiók helyzetét értjük.

A krisztallográfiai fázisprobléma

Az elemi cella elektronsűrűsége és a szerkezeti tényezők halmaza egymást kölcsönösen meghatározzák. Matematikai kapcsolatuk Fourier-, illetve inverz Fourier-transzformáció:

$$F(\boldsymbol{k}) = \int_V \rho(\boldsymbol{r}) \exp(2\pi i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\,\mathrm{d}V,$$

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}} F(\boldsymbol{k}) \exp(-2\pi i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}).$$

A fázistag előjelén kívül az integrálás-összegzés aszimmetria oka, hogy az elektronsűrűség folytonos függvény, a szerkezeti tényezők pedig diszkrét értékek. A gyakorlatban az elektronsűrűséget is egy elemi cellán belüli finom rácson ábrázoljuk, így mindkét mennyiség és mindkét transzformáció diszkrét lesz. Ennek előnye, hogy alkalmazhatjuk a gyors Fourier-transzformáció algoritmusát, amely a numerikus számításokat jelentősen felgyorsítja.

1. ábra. Felső sor: Jerome Karle és Herbert Hauptman (az 1985. évi kémiai Nobel-díjasok) fotója. Alsó sor: a két kép felcserélődése a szövegben leírt eljárás hatására. Forrás: http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/course.html

Ismert kristályszerkezet esetén tehát a $\{\rho(\boldsymbol{r})\}\leftrightarrow\{F(\boldsymbol{k})\}$ kölcsönösen egyértelmű kapcsolat jól működik. A diffrakciós kísérletben mért intenzitás azonban $F(\boldsymbol{k})$ abszolút értékének négyzetével arányos, ezért $\rho(\boldsymbol{r})$ rekonstrukciójához $F(\boldsymbol{k})$ helyett csak az $|F(\boldsymbol{k})|$ értékek állnak rendelkezésre, a fázisok nem. Ez a krisztallográfia híres fázisproblémája, amelynek megoldása sokakat foglalkoztatott és foglalkoztat. Hogy érzékeltessük a probléma nehézségét és azt, hogy az elveszített fázisok információtartalma mennyire jelentős, egy kétdimenziós modellszámolást mutatunk be. Vegyük a két professzor fotóját (*1. ábra*). Kétdimenziós sűrűségtérképként tekintve, számítsuk ki mindkettő Fourier-transzformáltját! A $\boldsymbol{k}$ indexeket nem jelölve, ezek legyenek $A\exp(i\alpha)$, illetve $B\exp(i\beta)$. Most cseréljük fel a fázisokat, $A\exp(i\beta)$, illetve $B\exp(i\alpha)$, és végezzük el az inverz Fourier-transzformációt! A professzszorok láthatóan felcserélődtek. Ez a sokkoló eredmény óvatosságra int – a mérhető fizikai mennyiség sokkal kevesebb információt hordoz a mérhetetlennél. A fázisprobléma megoldásának matematikai módszerei ezért mind valamilyen módon információt pótolnak, nem tetszőleges objektumokat rekonstruálunk, hanem csak olyanokat, amelyekről valamit már előzetesen tudunk. A probléma megoldása így is épp elég nehéz.

Korszakok és megoldási módszerek

Egy évszázad alatt számos megoldási lehetőség merült fel, ezek részletes áttekintésére itt nincs módunk. Négy korszakot és megközelítést azonban érdemes elkülöníteni. Az első az 1913–1934 közötti periódusra volt jellemző, modellalkotásnak, okos próba-hiba módszernek nevezhetjük. Nagyban épített a mineralógia és a makroszkopikus optikai krisztallográfia korábbi eredményeire, a megoldott szerkezetek pedig tipikusan sók és más egyszerű szervetlen anyagok voltak. Ekkor még semmi esély nem látszott a kristályszerkezetek modell nélküli, kizárólag adatokból történő szisztematikus megoldására.

A második korszak 1934-ben kezdődött, és *Arthur Lindo Patterson* nevéhez fűződik. Az úgynevezett Patterson-térkép a kristály autokorrelációs függvénye (vigyázat, nem az elemi celláé!), előnye, hogy közvetlenül az adatokból számolható. A Patterson-tér az elemi cellával azonos méretű vektortér, és nagyon sűrű. Tűatomok esetén az atompárok rendszámmal súlyozott relatív helyvektorait ábrázolja egy közös origó körül, így egy N atomos szerkezet elemi cellájában az origón kívül $N(N-1)$ csúcs lesz. Valódi atomok esetén ráadásul a csúcsok kiszélesednek, átlapolnak, így a Patterson-térkép közvetlen kémiai interpretációja csak akkor egyszerű, ha egy vagy legfeljebb néhány nehéz atom dominálja a szórásképet. Korlátai ellenére a Patterson-technika hatalmas előrelépés volt, lényegesen bővítette a megoldható szerkezetek körét, és számos változata ma is hasznos, különösen a fehérje-krisztallográfia területén.

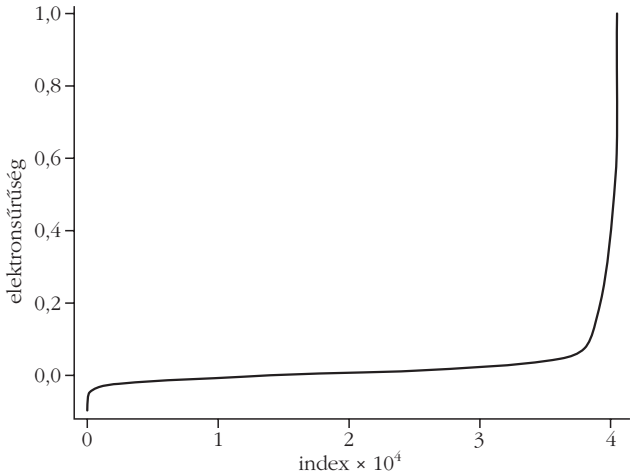
A harmadik korszak kezdete már nem ilyen éles. A klasszikus direkt módszer megszületése az 1950-es évek elejére tehető, de körülbelül 1970-ig tartott, amíg általánosan elfogadottá és könnyen alkalmazhatóvá vált. A módszer tisztán a reciprok térben működik, és közvetlenül a szerkezeti tényezők fázisát határozza meg. A legelegánsabb egyenlet *David Sayre* nevéhez fűződik, ennek alapja, hogy egy különálló, azonos atomokból álló szerkezet négyzetre emelve továbbra is különálló objektumokból fog állni. A Sayre-egyenlet önkonzisztens, egyetlen $F(\boldsymbol{k}_1)$ komplex szerkezeti tényező kifejezésében az összes olyan $F(\boldsymbol{k}_2)F(\boldsymbol{k}_3)$ szorzat szerepel, amelyre $\boldsymbol{k}_1+\boldsymbol{k}_2+\boldsymbol{k}_3 = 0$. Ezek az úgynevezett szórásivektor-triplettek, jelentőségük azon alapul, hogy az $F(\boldsymbol{k}_1)F(\boldsymbol{k}_2)F(\boldsymbol{k}_3)$ szorzatok fázisa független az origó megválasztásától, és bizonyos feltételekkel egy nulla körüli eloszlásfüggvényt ad. A fázisok önkonzisztens kifejezésére szolgáló, a gyakorlatban ma is használt tangensképletet *Jerome Karle* és *Herbert Hauptman* vezette be, az atomok véletlenszerű eloszlásából kiindulva, valószínűségi megfontolások alapján. Eredményükért Karle és Hauptman 1985-ben kémiai Nobel-díjat kaptak. A direkt módszernek számos változata létezik, közös jellemzőjük, hogy az eljárás mindig iteratív. A kezdő fáziskészlet megválasztására igen érzékeny a fázisfa felépülése, általában sok fáziskészlet kipróbálására van szükség, és sok futást kell korán elvágni, hogy a számítógép idejét hatékonyan felhasználva eljussunk a megoldáshoz. A klasszikus direkt módszerekkel megoldható mérettartomány korlátozott, ennek elvi oka, hogy a valószínűségi eloszlásfüggvények a méret növekedésével ellaposodnak. A direkt módszerek ezért főként a kis molekulás szerkezetmeghatározásban használatosak, ott viszont ma is dominánsak.

A negyedik korszak a jelenbe vezet. A korszakhatár 1993, az új megközelítés a Shake-and-Bake (SnB) algoritmus megjelenéséhez köthető [5]. Az SnB algoritmus a fázisproblémát egy speciális célfüggvény megkötéses minimalizálásaként fogalmazza meg. Míg a Patterson-térkép lényegében a direkt térben, a klasszikus direkt módszerek pedig tisztán a reciprok térben működnek, az SnB mindkét teret aktívan használja. Az ilyen típusú módszereket duálistér-módszereknek nevezzük. Érthető, hogy bizonyos megkötéseket csak az egyik térben lehet hatékonyan előírni, például az elektronsűrűség pozitivitását a direkt térben, vagy a szerkezeti tényezők abszolút értékét a reciprok térben. Bár korábban is léteztek duálistér-módszerek, ezek a már valamilyen szinten megoldott elektronsűrűség-térképek minőségének javítására szolgáltak. Az SnB megjelenése tette lehetővé a kis fehérjék szerkezetének meghatározását egyetlen kristály, egyetlen normál méréséből, *ab initio* módon. Természetesen a fehérje-krisztallográfia más módszerei is igen hatékonyak, de alkalmazásukhoz vagy több, kissé módosított kristályszerkezet (izomorf helyettesítés), vagy rezonanciaszórással történt mérések (anomális diffrakció), vagy még gyakrabban, hasonló szekvencia-sorrendű modellek ismerete (molekuláris helyettesítés) szükséges.

A töltésalternáló algoritmus

Bár a töltésalternáló algoritmus (elterjedt angol nevén: charge flipping) több szálon is beilleszthető a krisztallográfia fejlődéstörténetébe, megalkotását kizárólag a nem-periodikus optikai fázisprobléma megoldási módszerei inspirálták. Ezek közül is a Gerchberg–Saxton-, illetve a Fienup-algoritmusok [6, 7], amelyek bár duális terekben működnek, a direkt térbeli objektumok módosítását egy más jellegű mellékfeltételre alapozzák. Ez annak a bennfoglaló térfogatnak az ismerete, amelyen kívül az objektum már zérusnak tekinthető (precízen fogalmazva, ez a $\rho(\boldsymbol{r})$ függvény tartója). A krisztallográfiában ilyen mellékfeltétel általában előzetesen nem áll rendelkezésünkre, atomi felbontású adatok esetén ($k_{\max} = 1/d_{\min}$, $d_{\min} < 1$ Å) azonban célul tűzhetjük ki az atomokat bennfoglaló bonyolult térfogat megtalálását és ezzel a szerkezet megoldását.

A töltésalternáló algoritmus alapötletét legjobb egy ábrával illusztrálni. Vegyünk egy ismert kristályszerkezetet, számítsuk ki a szerkezeti tényezőket egy $k_{\max} = 1/0{,}8$ Å sugarú reciprok gömbön belül, majd inverz Fourier-transzformációval állítsuk vissza az elemi cella elektronsűrűségét egy $\Delta L = 0{,}4$ Å fel-



2. ábra. Egy tipikus molekulakristály elektronsűrűségének eloszlása 0,8 Å felbontású adatokból, 0,4 Å felosztású rácson számolva. A térfogati minták értékeit normáltuk, és nagyság szerint sorba rendeztük.

osztású finom rácson mintavételezve. Ezután az elektronsűrűség értékeit rendezzük növekvő sorrendbe és ábrázoljuk a sorszám függvényében (*2. ábra*). Mint látható, túlnyomórészt nulla körüli értékeket kapunk, azaz az elemi cella kitöltése nagyon ritka. Az atomi elektronsűrűség csupán néhány százaléknyi pontban koncentrálódik, a szerkezetmeghatározás legfontosabb lépésében elég ezeket meghatározni, a nulla körüli értékekről pedig elég azt tudni, hogy kicsik. A sűrűségeloszlás alján előfordulnak még nem-fizikai, negatív értékek is, ami a Fourier-sor véges összegzésének következménye. Minél jobb felbontású adatkészletet tudunk mérni, annál kisebb lesz ez az effektus. A töltésalternáló algoritmus célja, hogy iteratív módon olyan elektronsűrűséget állítson elő, amely egyrészt az előzőekben leírt jellegű, másrészt a diffrakciós adatokkal is összhangban van. Az eljárás lényegében feláldozza a kis elektronsűrűség pontos rekonstrukcióját az atomokról információt hordozó néhány százaléknyi nagy elektronsűrűségért cserébe.

Egy duális terekben működő iteratív algoritmus megtervezéséhez számos döntésre van szükség. Ilyen az adatok és a szimmetriák kezelése, az iteráció kezdőpontjának megválasztása, az elektronsűrűség és a szerkezeti tényezők elemi módosítása, ezek megfelelő kombinációja, az algoritmus paramétereinek megválasztása, a konvergencia detektálásának módja, a megoldás utólagos javítása stb. Itt csak a legegyszerűbb algoritmusváltozat részleteit adjuk meg, ezek alapján azonban már bárki meg tud írni egy működőképes szerkezetmeghatározó programot.

A legegyszerűbb esetben a mért $F_{obs}(\boldsymbol{k}) = |F(\boldsymbol{k})|$ szerkezeti tényezőket módosítás nélkül használjuk fel. Hiányzó adatokkal azonban akkor is foglalkoznunk kell, ha a mért reciprok gömb teljes, el kell dönteni, hogy (i) mit tegyünk a reciprok rács soha nem mérhető $F(\mathbf{0})$ origójával, illetve (ii) a gömbön kívüli rácspontokkal. Mivel az elemi cella teljes töltése $F(\mathbf{0})$, a töltésalternáló algoritmus ennek értékét kezdetben zérusnak veszi, majd az iteráció során szabadon hagyja változni. De miért kell a gömbön kívüli térrésszel foglalkozni? A gyors Fourier-transzformáció (*FFT*) mindig a két duális tér egy-egy paralelepipedonját transzformálja egymásba, akkor is, ha például az adatok nem ilyen térrészt töltenek ki. Egy adott irányban az egyik tér paralelepipedonjának L élhossza, illetve rácspontjainak ΔL távolsága határozza meg a másik tér rácspontjainak $1/L$ távolságát, illetve paralelepipedonjának $1/\Delta L$ élhosszát. Direkt térben az elemi cella élhossza adott, ezzel a reciprok rács rácspontjainak távolsága is rögzített. Az elemi cellán belüli finom rács rácspontjainak ΔL távolsága szabadon megválasztható, de a választásnak csak úgy van értelme, ha a megfelelő reciprok paralelepipedonba a mért adatok gömbje belefér. Tipikus érték a ΔL = 0,2–0,4 Å, de mindenképpen $\Delta L < 1/(2k_{\max}) = d_{\min}/2$. A kettes faktor annak következménye, hogy egy $1/k_{\max}$ hullámhosszú hullám maximuma és minimuma csak akkor különböztethető meg, ha a rácspontok távolsága legfeljebb $1/(2k_{\max})$.

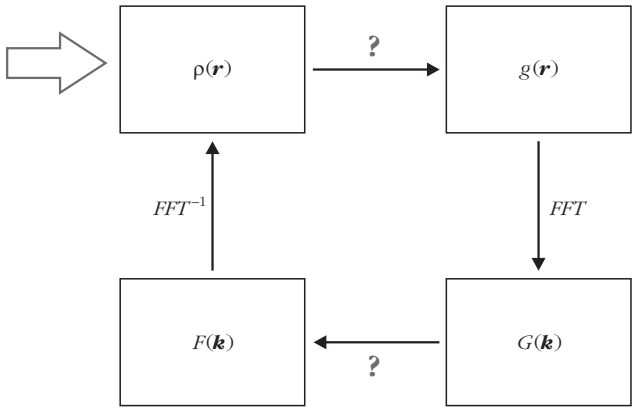
A kristályszimmetriák kezelése hasonlóan kritikus része az algoritmusnak. A szimmetriák miatt bizonyos

$$F(\boldsymbol{k}) = F_{obs}(\boldsymbol{k}) \exp\bigl(i\varphi(\boldsymbol{k})\bigr)$$

szerkezeti tényezők nem függetlenek egymástól, mind a nagyságuk, mind a fázisuk között kapcsolat van. Az $F_{obs}(\boldsymbol{k})$ értékek kapcsolata mindig a mért adatokba van kódolva, a meghatározandó $\varphi(\boldsymbol{k})$ fázisok közötti összefüggések többsége azonban csak akkor érvényes, ha a szerkezet origója rögzített. A szimmetriák aktív használata látszólag előnyös, mert kevesebb fázist kell meghatároznunk. A rögzített origó azonban egy nagy hátránnyal is jár, a megoldandó szerkezet az elemi cellában csak egyetlen helyen keletkezhet. Ha a szimmetriák aktív használatáról lemondunk, a szimmetriákat nem tartalmazó $P1$ tércsoport ugyan több változót, de nagyobb szabadságot is nyújt. A fázisok ekkor megkötés nélkül változhatnak, így a periodikus elektronsűrűség az elemi cella bármely pontján keletkezhet. Úgy tűnik, ez utóbbi tényező fontosabb a változók számánál, a fázisok szabad kezelése nagyban hozzájárult a töltésalternáló algoritmus sikeréhez.

Az előzőekben abból indultunk ki, hogy a kristály összes szimmetriáját leíró tércsoport ismert, és csak arról kell dönteni, hogy használjuk-e az információt. Ez azonban nincs így, a diffrakciós adatok gyakran nem határozzák meg egyértelműen a tércsoportot. A gyakorló krisztallográfus számára ez azt jelenti, hogy az összes reális lehetőséget végig kell próbálni, és csak a végül megoldott szerkezet lehet a helyes tércsoportválasztás bizonyítéka. A töltésalternáló algoritmus ettől a megsokszorozott munkától is megszabadít.

Most pedig következzék az algoritmus folyamatábrája (*3. ábra*). Kezdőpontunk az aktuális $\rho(\boldsymbol{r})$ elektronsűrűség. Az iteráció egyetlen ciklusa négy lépésből áll. Az első a direkt térbeli perturbáció, amely csak egy kis pozitív δ küszöbszint felett fogadja el az elektronsűrűséget reális modellként, míg alatta meg-



3. ábra. A töltésalternáló algoritmus egyetlen ciklusának folyamatábrája, a direkt és reciprok térbeli beavatkozások, illetve a kezdőpont jelölésével.

változtatja az előjelét (ez az algoritmus névadó lépése). A módosított elektronsűrűség:

$$g(\boldsymbol{r}) = \rho(\boldsymbol{r}), \quad \text{ha } \rho(\boldsymbol{r}) \geq \delta,$$
$$g(\boldsymbol{r}) = -\rho(\boldsymbol{r}), \quad \text{ha } \rho(\boldsymbol{r}) < \delta.$$

Az így kapott elektronsűrűségből ezután gyors Fourier-transzformációval szerkezeti tényezőket számolunk:

$$G(\boldsymbol{k}) = FFT\big(g(\boldsymbol{r})\big).$$

Harmadik lépés a reciprok térbeli beavatkozás, amely a mért adatok és a számolt fázisok kombinálásával új szerkezeti tényezőket állít elő, miközben szabadon hagyja változni $F(\mathbf{0})$ értékét, és lenullázza a nem mért tartományt:

$$F(\boldsymbol{k}) = G(\boldsymbol{k}), \qquad \text{ha } k = 0,$$
$$F(\boldsymbol{k}) = F_{obs}(\boldsymbol{k})\exp\big(i\varphi_G(\boldsymbol{k})\big), \qquad \text{ha } 0 < k \leq k_{\max},$$
$$F(\boldsymbol{k}) = 0, \qquad \text{ha } k > k_{\max}.$$

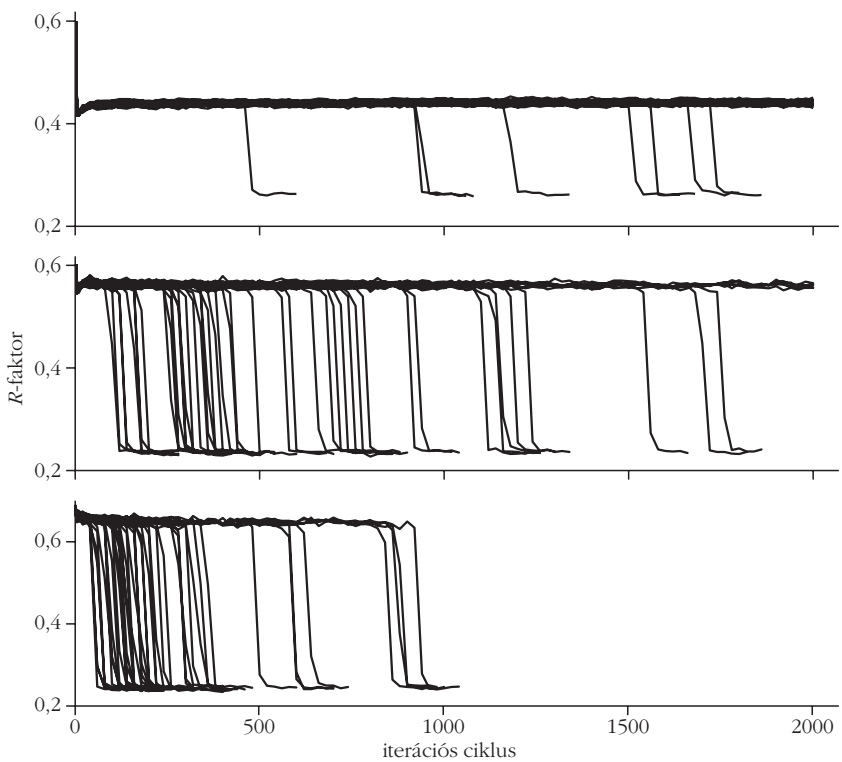
Az iterációs ciklust végül inverz Fourier-transzformációval zárjuk:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = FFT^{-1}\big(F(\boldsymbol{k})\big),$$

ez adja a következő ciklus kiindulópontjául szolgáló elektronsűrűséget.

Az iteráció kezdőpontja tetszőleges $\rho(\boldsymbol{r})$ elektronsűrűség lehet, ezt leggyakrabban az $F_{obs}(\boldsymbol{k})$ adatok és véletlen fázisok kombinálásával állítjuk elő. Mivel az elektronsűrűség valós, a $\varphi(-\boldsymbol{k}) = -\varphi(\boldsymbol{k})$ Friedel-szabálynak eleget kell tenni, így csak a fázisok fele választható szabadon. Ha előzetes ismeretek alapján ennél jobb kezdőpontunk van, használjuk bátran, bármilyen információmorzsa jelentősen gyorsítani tudja a szerkezet megoldását. A következő kérdés az algoritmus egyetlen paraméterének, a δ küszöbszint értékének megválasztása. Ez egyrészt jelentősen befolyásolja a megoldáshoz szükséges iterációs ciklusok számát, másrészt a megoldás minőségét. Jelenleg a legjobb választás, ha a küszöbszint értékét az aktuális $\rho(\boldsymbol{r})$ sűrűségeloszlás σ szórásához kötjük: $\delta = c\sigma$, ahol c egy 1,1 körüli konstans. Bár a δ paraméter megválasztásának nincs igazi elmélete, a tapasztalat szerint ez a kifejezés a szerkezet jellegétől, az adatok felbontásától és a direkt térbeli rács megválasztásától függetlenül is jól működik.

4. ábra. Az *R*-faktor változása az iterációs ciklus függvényében. Az ábrák 100 darab véletlen fáziskészletből induló futás-statisztikákat mutatnak. Az algoritmus δ paramétere fentről lefelé: 0,8 σ, 1,0 σ és 1,2 σ.



Az iterációs folyamat teljesen determinisztikus, és nem használ sem valószínűségi fáziseloszlásokat, sem minimalizálandó célfüggvényt. A konvergencia detektálásához azonban célszerű egy vagy több jósági tényezőt követni. Ezek közül leggyakoribb az *R*-faktor, amely a számolt és mért szerkezeti tényezők nagyságának eltérését jellemzi:

$$R = \frac{\sum_{\boldsymbol{k}} \big| F_{obs}(\boldsymbol{k}) - |F(\boldsymbol{k})| \big|}{\sum_{\boldsymbol{k}} F_{obs}(\boldsymbol{k})}.$$

Az iterációs folyamatban az *R*-faktor változása jellegzetes szakaszokat mutat (*4. ábra*). A kezdeti tranziens után következik egy hosszabb stagnáló szakasz, majd hirtelen csökke-

nés a megoldáshoz érve. Ezután a megoldás már stabil, fontos tulajdonsága, hogy azokkal a perturbációkkal szemben is stabil, amelyek a fázistérben elvezettek a megoldáshoz. Meglepő, de – a megoldás stabilitása mellett – az iterációs folyamat rendkívül érzékeny a kezdőpont megválasztására. Egyetlen véletlen fázis egyetlen bitjének módosítása is drasztikusan megváltoztatja az iteráció lefutását és a megoldáshoz szükséges ciklusok számát. Ez a kaotikus folyamatok jellemzője. Nehezen megoldható szerkezetek esetén szükség lehet egynél több próbálkozásra, ekkor az egyes futások különböző véletlen fáziskészletből indulnak. Egy adott szerkezet megoldásának nehézségét, illetve egy adott algoritmusváltozat vagy paraméter hatékonyságát csak a *4. ábrán* is látható statisztikák jellemezhetik.

A fázisprobléma megoldása után következhet az elektronsűrűség javítása, az atomok és szimmetriák azonosítása, valamint az atomi modell szokásos finomítása a legkisebb négyzetek módszerével. Ezek közül az elektronsűrűség javítása még a töltésalternáló algoritmus felelőssége. A javítást a direkt térbeli beavatkozás módosításával érjük el. Bontsuk fel az elektronsűrűséget $\rho = \rho_1 + \rho_2$ módon, ahol ρ_1 a δ küszöbszint feletti, ρ_2 pedig a küszöbszint alatti járulék. Mivel ρ_2-t folyamatosan perturbáltuk, az nem tekinthető a megoldás részének. A szerkezeti tényezőkhöz adott járuléka azonban jelentős, és a legerősebb reflexiók esetén körülbelül ortogonális a szerkezeti információt hordozó ρ_1 sűrűség járulékára. Kézenfekvő tehát a beavatkozás: töröljük ρ_2-t, és a Fourier-ciklus utolsó három lépését végezzük el az így módosított elektronsűrűséggel. Általában igen látványos javulást kapunk, nehéz atomok mellett korábban nem látható könnyű atomok teljesen tisztán jelennek meg. Az eljárásnak számos változata van, például több ciklus, a δ küszöbszint növelése, a valós térbeli rács felosztásának finomítása, amelyekkel még pontosabb elektronsűrűséget és még pontosabb fázisokat kaphatunk.

Algoritmusváltozatok és alkalmazások

Az elmúlt 10 évben a töltésalternáló algoritmusnak számos változata született. Ezek célja (i) a röntgen egykristály-diffrakciótól eltérő adatok kezelése, (ii) a konvergencia gyorsítása, illetve (iii) az *ab initio* működéstől eltérően, a legkülönbözőbb szerkezeti információk felhasználása volt. Az új algoritmusokból természetesen új alkalmazások is következtek. Teljes áttekintés helyett itt csak néhány példát említünk meg.

Az egykristályok különleges csoportját alkotják a modulált szerkezetek és kvázikristályok, amelyek periodicitását 3 dimenzió helyett csak magasabb dimenziós szupertérben lehet leírni, az atomi tartományok pedig kiterjedtek. *Lukas Palatinus* felismerése volt, hogy a töltésalternáló algoritmus változtatás nélkül működik szupertérben is, és alkalmas az ilyen jellegű szerkezetek megoldására [8]. Ez azért jelentős eredmény, mert ezen a területen a fázisprobléma megoldására korábban egyáltalán nem létezett direkt módszer, egy-egy kristályszerkezet megoldása évekig is eltartott.

Számos új anyag kezdetben nem állítható elő egykristály formában, ezért a gyakorlat gyakran igényli a polikristályokról szerzett szerkezeti információt. Az *ab initio* megoldás nehézsége, hogy a pordiffrakciós adatok egydimenziósak, a teljes reciprok tér a szórási vektor hosszára van vetítve. Mivel több Bragg-reflexió is átlapol, az egyes reflexiók csupán a diffraktogram alapján nem választhatók külön, célszerű egész reflexiócsoportokat közösen kezelni. *Baerlocher* és munkatársai erre az esetre egészítették ki a töltésalternáló algoritmust egy extra ciklussal [9]. Az algoritmus pordiffrakciós változata az iteráció nagy részében változatlanul működik, de bizonyos időközönként a reflexiócsoportok intenzitását újraosztja az aktuális elektronsűrűség alapján. Így lényegében egyszerre történik a fázisok meghatározása az $F_{obs}(\boldsymbol{k})$ adatok egyre javuló becslésével.

Mivel a töltésalternáló algoritmus nem épít sem a direkt, sem a reciprok tér dimenziószámára, ezért az elektrondiffrakciós adatokra jellemző kétdimenziós vetületekben is használható. A röntgen-pordiffrakció, az elektrondiffrakció és az elektronmikroszkópia adatainak kombinálása is számos lehetőséget nyújt, ezeket korábban megoldhatatlan zeolit katalizátorok esetén használták sikerrel. A határokat más szempontból is tovább lehet tágítani. Az előző fejezetben bemutatott eljárás az elektronsűrűség pozitivitását feltételezte. Neutrondiffrakció esetén azonban a szórássűrűség negatív is lehet, ennek kezelésére fejlesztettük ki az algoritmus úgynevezett sávalternáló (band flipping) változatát [10]. Két pozitív elektronsűrűségű, de kissé különböző szerkezet esetén is hasznos ez az algoritmusváltozat, a gyakorlatban gyakran fordul elő az úgynevezett differenciaszerkezetek meghatározásának igénye.

A másik nagy témakör a konvergencia gyorsítása, a megoldható szerkezetek méretének növelése. Itt az első javítási lehetőség a szerkezeti tényezők olyan módosítása, amely a természetes méretű atomokat tűatomokkal helyettesíti. Ezek a normált szerkezeti tényezők fontos szerepet játszottak a klasszikus direkt módszerek elméletében, és a töltésalternáló algoritmus konvergenciáját is jelentősen gyorsítják. Érthető miért: kevesebb pontba koncentrálódó elektronsűrűség kevesebb információhordozó változót jelent. A szokásos normálás azonban mind az atomtípusok, mind a kémiai összetétel előzetes ismeretét igényli, amelyekre eddig nem volt szükségünk. Hogy minél kevesebbet adjunk fel a módszer *ab initio* jellegéből, új normálást vezettünk be, amely csak a szerkezetben előforduló legnehezebb atom típusának ismeretén alapul, és legalább olyan jól működik, mint a klasszikus módszer.

Az alapalgoritmus számos változatát fejlesztettük ki magunk is [1–4, 10], tapasztalatainkról következzék néhány általános megállapítás. A direkt térben a töltésalternálás lokális perturbációt jelent, és ennél nincs igazán jobb választás. Azonban, ha az iteráció a megoldást megakadályozó, metastabil állapotba kerül,

akkor ebből sokkal könnyebb egy reciprok térbeli perturbációval kibillenteni. Ez ugyanis a direkt térben nem-lokális módon hat, azokat a küszöbszint feletti elektronsűrűség-pontokat is módosítja, amelyeket a direkt térbeli lépés nem. A konvergenciát ezért sokféleképpen lehet gyorsítani a reciprok térbeli lépés módosításával, és minden részletnek jelentősége van. Meglepő, de egymástól kis mértékben különböző algoritmusok teljesítőképessége nagyon különbözhet, a megoldáshoz szükséges ciklusok száma több nagyságrendet változhat. Az is jól látszik, hogy az új algoritmusok valóban eltérő elven működnek. A klasszikus direkt módszerekkel összehasonlítva, a töltésalternáló algoritmus az atomok véletlenszerű eloszlását valamivel nehezebben, de a rendezett atomi elrendezéseket és pszeudoszimmetriákat sokkal könnyebben kezeli. Erre egy saját eredmény ad nagyon szép példát [11]. Egy adott feladathoz az optimális algoritmusválasztást végső soron a rendelkezésre álló adatok mennyisége határozza meg, jó felbontású adatok esetén több perturbáció, adathiány esetén azonban óvatosabb beavatkozás vezet célra. Érdekes hibrid a megnövelt perturbáció és a negatív visszacsatolás kombinációja, amely kis szerkezeteket a krisztallográfiai folyóiratokban szokásos adatok tizedével is meg tud oldani [4]. Bizonyos esetekben az adatok mennyisége/minősége nem teszi lehetővé a kristályszerkezetek *ab initio* meghatározását. Ekkor további információk felhasználására kell törekedni, például direkt térben néhány nehéz atom vagy molekularészlet, reciprok térben bizonyos fázisok ismerete segíthet. A töltésalternáló algoritmus minimális változtatással alkalmas az egyszerűbb esetek kezelésére, azonban ezen a területen még számos kihasználatlan lehetőség van.

A kristálygömbbe nézve

„Jósolni nehéz, különösen a jövőre vonatkozóan" (*Mark Twain*). Hogy mi lesz a töltésalternáló algoritmus sorsa, nem tudhatjuk. Mint ahogy azt sem, hogy milyen matematikai/fizikai módszerek haladják majd meg a mai gyakorlatot, és hoznak előrelépést a krisztallográfiai fázisprobléma megoldásában. Az írást ezért egy problémahalmazzal zárjuk, olyan feladatokkal, amelyek megoldásán biztosan érdemes dolgozni. Az első ilyen: nagyon nagy szerkezetek meghatározása, de jó felbontású adatok felhasználásával. Tapasztalatunk szerint valamilyen mérettartományban mindegyik módszer „meghal", mindegyik hirtelen, ám a szerkezetek jellege sokat számít. Tanulságos lenne minél több algoritmust és minél több szerkezetet egységesen minősíteni. A második feladat: kis szerkezetek meghatározása, de rossz felbontású adatok alapján. Az *ab initio* megoldás minimális mellékfeltételei (atomicitás, pozitivitás) itt már biztosan nem elegendők. Hogyan segíthetnek további kémiai jellemzők? Milyen paramétertérben lesz a szerkezet leírása megint ritka? A megoldást lehet-e kvantitatív módon minősíteni abból a szempontból, hogy mi az adat és mi a más jellegű információk járuléka? A fehérje-krisztallográfia feladatai a nagy méret és a rossz felbontás nehézségeit egyszerre hordozzák magukban. Miközben az adatbázisok szerepe egyre nő, az ezek segítségével megoldott szerkezetek a modelltorzítás jelenségét nem kerülhetik el. Az új modellek adatbázisba helyezése ráadásul olyan pozitív visszacsatolást jelent, amely előbb-utóbb már az adatbázisok minőségét veszélyezteti. A modelltorzítás csökkentése ezért halmozottan fontos feladat. Az iterációs eljárást jellemző jósági tényezőkkel is baj van, a fázistér feltérképezésének látszólag stagnáló szakaszában nem elég informatívak. Jó helyen vagyunk? Jártunk már itt? A válaszok minőségileg új párhuzamos programok megírását segítenék. A szimmetriák helyes kezelése sem lezárt kérdés. Mi az oka, hogy bizonyos algoritmusoknál ezek használata kifejezetten káros? Biztos, hogy más esetekben hasznos? Végül, de nem utolsósorban, milyen elvileg is új lehetőségeket hoznak a röntgen szabadelektron-lézerek? A makromolekulák és vírusok szerkezetének meghatározását megszabadítják-e a kristályosítás gyakran reménytelen feladatától, matematikailag pedig magától a fázisproblémától?

Nyitott kérdések sora jelzi, hogy a modern krisztallográfia első évszázada után is maradt elég tennivaló – metodikai szempontból is.

Irodalom

1. G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A 60* (2004) 134–141.
2. G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A 61* (2005) 147–152.
3. G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A 64* (2008) 123–134.
4. G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A 67* (2011) 284–291.
5. R. Miller, G. T. DeTitta, R. Jones, D. A. Langs, C. M. Weeks, H. A. Hauptman, *Science 259* (1993) 1430–1433.
6. R. W. Gerchberg, W. O. Saxton, *Optik (Stuttgart) 35* (1972) 237–246.
7. J. R. Fienup, *Appl. Opt. 21* (1982) 2758–2769.
8. L. Palatinus, *Acta Cryst. A 60* (2004) 604–610.
9. C. Baerlocher, L. B. McCusker, L. Palatinus, *Z. Kristallogr. 222* (2007) 47–53.
10. G. Oszlányi, A. Sütő, *Acta Cryst. A 63* (2007) 156–163.
11. G. Oszlányi, A. Sütő, M. Czugler, L. Párkányi, *J. Am. Chem. Soc. 128* (2006) 8392–8393.

Az Eötvös Társulat

fönt van a facebook-on!

https://www.facebook.com/pages/Eötvös-Loránd-Fizikai-Társulat/434140519998696?fref=ts

ELEKTRON-KRISZTALLOGRÁFIA A KRISZTALLOGRÁFIA NEMZETKÖZI ÉVÉBEN

Dódony István – ELTE TTK Ásványtani Tanszék
Cora Ildikó – MTA – Miskolci Egyetem Anyagtudományi Kutatócsoport

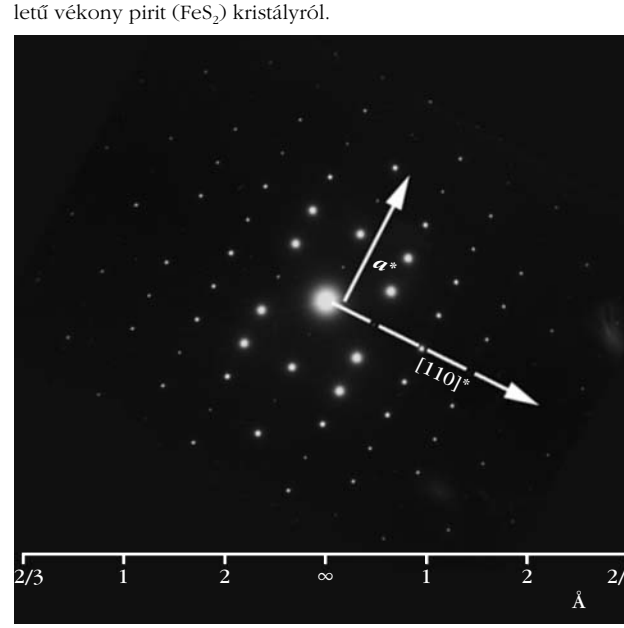
Az elmúlt században a kristályszerkezet meghatározás rutin módszerévé – egyben más módszerek megítélésének viszonyítási alapjává – vált a röntgen egykristály-diffrakciós technika. A szerkezetvizsgálat röntgenes módszerei alkalmazhatósági határait a vizsgált kristályok kis mérete és az ideálistól (transzlációs rendtől) eltérő szerkezete szűkíti. Az elektron-krisztallográfia ezeken a határokon segít átlépni.

L. de Broglie 1924-es hipotézisét gyorsan (1927) követte *C. H. Davisson* és *L. H. Germer* (Bell Lab), valamint az Aberdeeni Egyetemen *G. P. Thomson* diffrakciós kísérlete, amivel bizonyították az elektronsugár hullámtermészetét (megosztott Nobel-díj, 1937). *E. Ruska* és *M. Knoll* már 1931-ben megalkotta az első transzmissziós elektronmikroszkópot (Nobel-díj 1986, Ruska). Röviddel ezután, a 40-es évek végére a korábbi Szovjetunióban *Z. G. Pinsker* és *B. K. Vainshtein* vezetésével teljes vertikumában (kinematikus intenzitásokat közelítve mérő diffraktométertől a röntgen-krisztallográfiában használt módszereket alkalmazó értékelési eljárásokig) kifejlesztették és alkalmazták az elektrondiffrakciós kristályszerkezet meghatározást. Kézikönyveiket nyugati kiadók hamar megjelentették.[1] Munkáikban a nehéz atomok mellett pontosan lokalizálták a hidrogénionokat is $BaCl_2 \cdot H_2O$-ban [1], azonban a röntgenes módszerekre alkalmazott jósági (*R:* reliability) tényező rendkívül rossznak (R = 36%) adódott, ami az elektronsugárra vonatkozó atomi szórástényezők – mai napig is – pontatlan ismeretének rovására írandó. Ausztráliában *J. M. Cowley* és *A. F. Moodie* [2] hamar követték a szovjetek módszerét és pontosították a szórástényező értékeket, valamint eredményesen keresték a dinamikus (többszörös) szórás leírását és annak alkalmazását az elektron-krisztallográfiában. Cowley csoportjában (már az arizonai Tempében) *Iijima* atomi fölbontású (HRTEM) elektronmikroszkópos képeket rögzített [3]. Munkájukat folytatva a HRTEM-képek értelmezésére *O'Keefe* megvalósította a mai napig alkalmazott, úgynevezett soksugaras és többszeletes (many beam multi slice) diffrakciós és HRTEM-kép szimulációs számításokat [4].

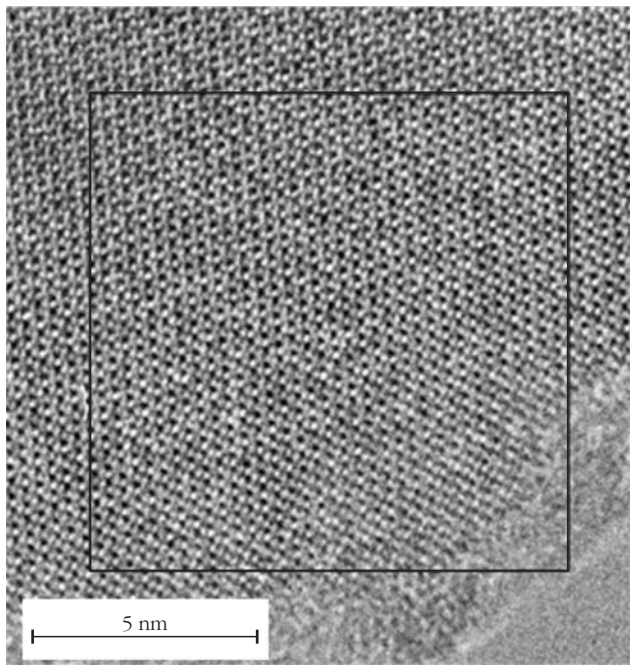
Korábban, a „fázisproblémát" megoldani kívánó röntgenes úgynevezett „direkt módszerek" kidolgozásával szinkronban, *DeRosier* és *Klug* bevezetett egy elektronmikroszkópos képek digitális feldolgozására épülő, 3D-s rekonstrukciós eljárást, ami azon alapul, hogy mind az amplitúdó, mind a fázis mérhető a (HRTEM) képek Fourier-transzformáltján (Nobel-díj, 1982 Aaron Klug) [5]. Alkalmazva a 3D-s rekonstrukciós eljárást *Henderson* és *Unwin* 1975-ben a fotoszintézisben meghatározó szerepet játszó sejtmembrán szerkezetét tanulmányozták akkor rendkívüli – 7 Å-ös – fölbontással [6]. E munkájukat 1988-ban Nobel-díjjal ismertek el. DeRosier és Klug, valamint követői: Henderson és Unwin megalapozták az *Acta Crystallographica* tekintélyes (AC) *F: Structural Biology* és *D: Biological Crystallography* köteteit. 1976-ban *Dorset* és *Hauptman* alkalmazták első ízben, látványos eredménnyel elektrondiffrakciós adatkészleten a direkt módszereket [7]. Lassan húsz éve, hogy az elektron-krisztallográfia pontossága, megbízhatósága a röntgenessel összemérhetővé vált a nanokristályok mérettartományában is [8, 9].

Az elektron-krisztallográfia rendkívül elterjedtté és sokoldalúvá vált az elmúlt két évtizedben. Számos iskolában (például Stockholm, Cambridge, Phoenix-Tempe, Oxford, Antwerpen, Mainz, Toulouse, …) dolgoznak eltérő koncepciók (kristálytani képfeldolgozás [CRISP], rotációs elektrondiffrakció [RED], precessziós elektrondiffrakció [PED], konvergens sugarú elektrondiffrakció [CBED], 3D holográfia, áthaladó elektronhullám rekonstrukció, automata diffrakciós tomográfia [ADT], geometriai fáziselemzés [GPA], …) alapján eredményesen. A mai elektron-krisztallográfia módszereiről és annak irodalmáról hiteles áttekintést kapunk Dorset és *Zou* munkáiban [10, 11]. Az elekt-

1. ábra. Szelektált területű elektrondiffrakciós felvétel [1$\bar{1}$0] vetületű vékony pirit (FeS_2) kristályról.



[1] Z. G. Pinsker: *Electron Diffraction,* 1949 oroszul, 1952 London, Butterworths; B. K. Vainshtein: *Structure Analysis by Electron Diffraction,* 1956 oroszul, 1964 Oxford, Pergamon Press.



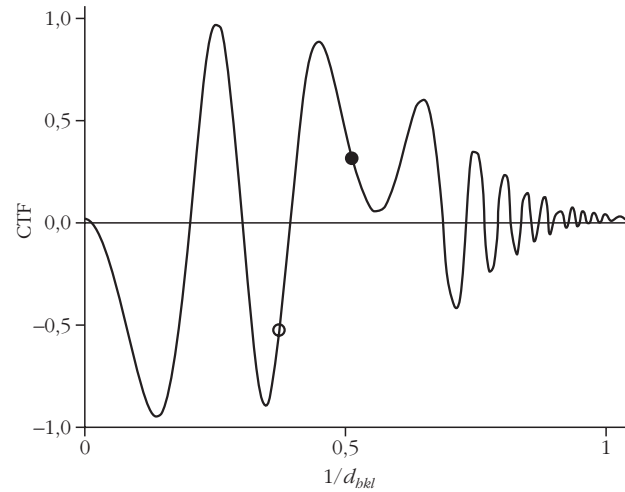
2. ábra. Nagy fölbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) kép a pirit diffrakciós felvételre kiválasztott területéről.

rondiffrakciós technikákról magyarul *Cora* cikkében találunk részleteket [12]. Az 1999-ben Nobel-díjazott *Zewail* és munkatársai az elektron-krisztallográfia negyedik dimenziójára nyitottak ablakot, a kémiai reakciókat és fázisátmeneteket femtomásodperces időbeni és atomi térbeli fölbontással vizsgálva, diffrakciós és spektroszkópos módszerekkel [13].

A terjedelmi korlátok mellett ismereteink, lehetőségeink és gyakorlati tapasztalataink is leszűkítik az itt ismertethető elektron-krisztallográfiai módszerek körét. Vannak eredményeink a PED [14] és az GPA [15] módszerek alkalmazásában is, de most egyszerűsége és hatékonysága miatt a HRTEM-képek kristálytani feldolgozását (CRISP) a pirit (FeS_2, tércsoport: $Pa\bar{3}$, rácsállandó: 5,4 Å) példáján mutatjuk meg.

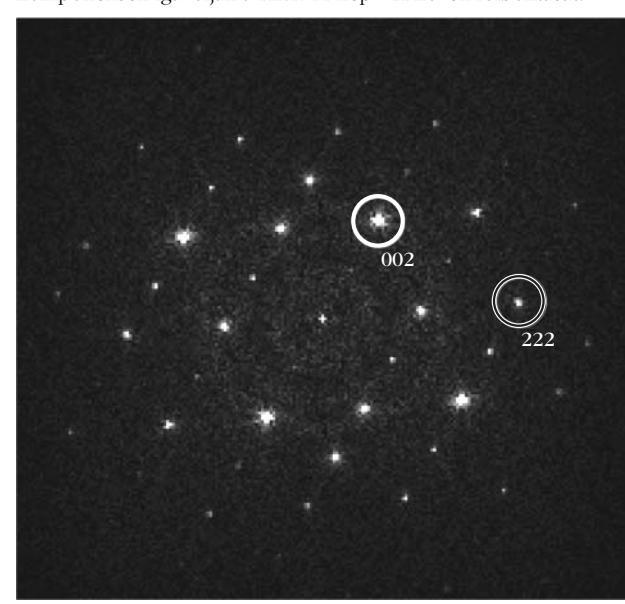
Egy pirit kristály [1$\bar{1}$0] vetületét dokumentálja az *1. ábra* szelektált területről készült diffrakciós felvétele. A felvételen mérhető legkisebb periodicitás értéke fordítottan arányos a minta vastagságával. Az így meghatározható – kisebb mint 60 Å – vastagság megengedi, hogy a kinematikus, tehát az egyszeres szórásra érvényes összefüggéseket használjuk. Ekkor az *1. ábrán* mérhető diffrakciós intenzitások a megfelelő Miller-indexű (*bkl*) szerkezeti tényezők (F_{bkl}) négyzetével arányosak.

A diffrakciós felvételre kiválasztott terület nagy fölbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) képének részlete a *2. ábra*. Amit a röntgenkrisztallográfiában a számítógépek tárnak föl, azt az elektronmikroszkópiában az elektromágneses lencsék (kitüntetetten az objektívlencse) és a detektorok végzik. Ha lencséink ideálisak (gausziak) lennének, akkor a HRTEM-képek a tárgy vetített töltéssűrűségét denzitásarányosan mutatnák a felbontóképesség (ma már szubangströmös) határáig. A lencsék és a leképezés – ahogy lenni szokott – nem ideálisak, a minta különböző periodicitású (d_{bkl}) részleteit nem töltésarányosan jeleníti meg a leképezés. Azt a függvényt, ami a leképezés jóságának értékét és annak előjelét az $1/d_{bkl}$ (1/Å) függvényében írja le kontrasztátviteli függvénynek (CTF: contrast transfer function) nevezzük. Pozitív CTF-értékeknél a nagy töltéssűrűségeket a fényesség, míg negatív értékeknél a denzitás méri. A CTF adott d_{bkl}-re vonatkozó értéke függ az elektronsugár hullámhosszától, koherenciájának mértékétől (divergencia, kromatikus hiba), az objektívlencse gömbi hibájától, a mikroszkóp mechanikai stabilitásától és a kép defókuszálásának értékétől. Az alkalmazott mikroszkóp és a HRTEM-kép beállításának ismeretében a CTF meghatározható. Ha ismerjük az átviteli függ-



3. ábra. Egy 200 kV-os gyorsítófeszültségű, téremissziós sugárforrással működő transzmissziós elektronmikroszkóp kontrasztátviteli (CTF) függvénye (szférikus aberráció koefficiense: 0,5 mm; defókusz-ingadozás: 30 Å; sugárdivergencia: 0,01°; defókusz érték: −1000 Å; asztigmia: 0). A teli és az üres körök a 222, illetve 002 Miller-indexű Fourier-komponensek CTF-értékeit mutatják.

4. ábra. A *3. ábra* HRTEM-képének Fourier-transzformáltja (FFT-je). A még jól látható – és így mérhető – 005 és 333 Miller-indexű komponensek igazolják a HRTEM-kép 1 Å közeli fölbontását.



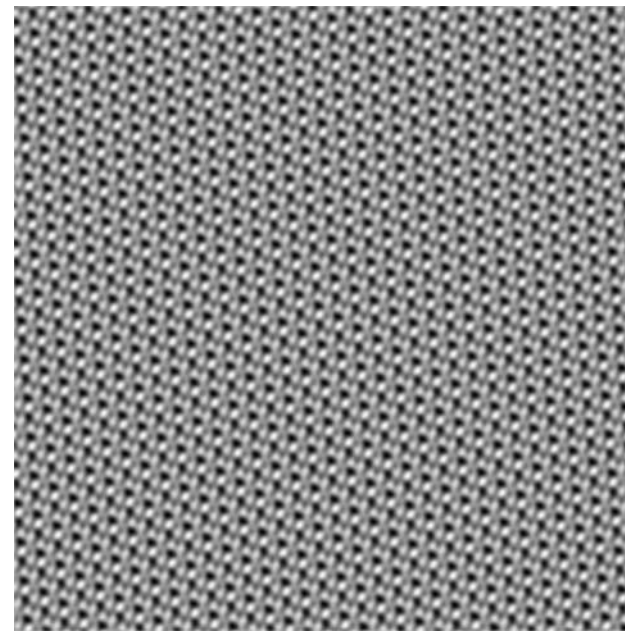
1. táblázat

A 2. ábra FFT-komponenseinek mért amplitúdói (10 000-re normált) és a vizsgált terület közepére választott origó melletti fázisai

h	*k*	amplitúdó	fázis
0	1	1541	−30
0	2	8077	−74
0	3	102	−19
1	0	553	−179
1	1	5634	133
1	−1	5731	2
1	2	986	89
1	−2	1157	153
1	3	484	72
1	−3	463	149
2	0	10000	−34
2	1	3776	10
2	−1	535	48
2	2	1230	−95
2	−2	1982	99
2	3	125	20
2	−3	313	25
3	0	449	−19
3	1	785	−33
3	−1	3409	−169
3	−2	137	155
3	−3	94	−152
4	0	564	164

vényt, ami a torzítás mértékét pontosan jellemzi, akkor annak inverzével rekonstruálhatjuk a valós elektronsűrűség-térképet. A *2. ábra* HRTEM-képét a *3. ábrán* mutatott CTF-függvény torzítja.

A CTF korrekcióját a HRTEM-képen nem tudjuk közvetlenül elvégezni, mert az egyes d_{hkl} értékű részleteket nem tudjuk a képen szeparálni, de mindezt megtehetjük a kép Fourier-transzformáltján (FFT-n; *4. ábra*). Az FFT egyben megmutatja a kép fölbontását (az origótól legtávolabbi még mérhető Fourier-komponens d_{hkl} értékét). Esetünkben (köszönhetően a 200 kV-os, téremissziós elektronforrás koherenciájának) ez az úgynevezett információs limithez közeli, 1 Å körüli érték. Ideális mikroszkópban az egyes Fourier-komponensek az F_{hkl}-ekkel (korrekt amplitúdó és fázis) azonosak. Mivel mikroszkópunk nem ideális, a Fourier-komponensek különböző d_{hkl} értékéhez más-más CTF tartozik (*3. ábra*). A *4. ábrán* a felső karikában a 2,7 Å d_{hkl} értékű 002 Fourier-komponens van, az alsóban a 2,06 Å-ös 222 Miller-indexű komponens. A 002 rácssíkokat képviselő komponens fázishelyesen, de csak az F_{002} érték felével, míg a 222 komponens csak az F_{222} harmadával, és a valóshoz képest ellentétes előjellel



5. ábra. Az [1$\bar{1}$0] vetületű pirit CTF-korrigált Fourier-komponensekkel rekonstruált HRTEM-képe.

járul a HRTEM-képhez. Ilyen jelentős torzítás mellett nem tekinthetjük elektronsűrűség-térképnek a HRTEM-képet. A fenti hibát korrigálhatjuk, ha a jelzett két komponens mért amplitúdóját a CTF-függvény megfelelő értékének reciprokával szorozzuk és a pozitív CTF-értéknél mért fázis előjelét váltjuk. Ha ezt a korrekciót az FFT minden pontjára elvégezzük, akkor az inverz Fourier-transzformációval (IFFT) végzett rekonstrukció a torzítatlan tárgy képét, annak vetített elektronsűrűség-térképét eredményezi. A *2. ábra* FFT-komponenseinek mért amplitúdóit (10 000-re normált) és a vizsgált terület közepére választott origó melletti fázisait listázza az *1. táblázat*.

Itt akár meg is állhatunk, ami nem választás kérdése aperiodikus tárgyak esetén, de kristályrácsokkal dolgozva a szimmetriák további pontosításra kínálnak lehetőséget. Röntgen-krisztallográfiában a szimmetriákat az úgynevezett szisztematikus kioltások vizsgálatával határozzuk meg. Elektron-krisztallográfiában CRISP-et alkalmazva az egyes *hkl* reflexiók (FFT-komponensek) fázisát (φ_{hkl}) is mérjük. A fázisértékek és φ_{hkl}-ek közti összefüggések nagyon érzékenyen jelzik a szimmetriát. Ha a CTF-korrekciót követően vizsgáljuk a fázisokat és a tapasztalt (itt nem részletezett) paraméterek alapján megbizonyosodunk valamilyen szimmetriacsoport mintánkra vonatkozó érvényességéről, akkor a CTF-korrekción átesett HRTEM-képből (*5. ábra*) kapott, az *1. táblázathoz* hasonló adatkészletre alkalmazhatjuk a szimmetriacsoport megkövetelte összefüggéseket. A példánkban szereplő mintára a *pg* síkcsoport-szimmetria adódott, ahol a tizenhárom, 5%-nál nagyobb relatív intenzitású komponensen mért és a következtetett szimmetriára érvényes fázisok közti különbség összege 9°, amit el tudunk fogadni (*2. táblázat*). A *pg* síkcsoport megfelel a pirit vizsgált vetületű tércsoportjának. Látható, hogy a siklatásos tükörsík merőleges az elemi cella élére. A *2.*

2. táblázat

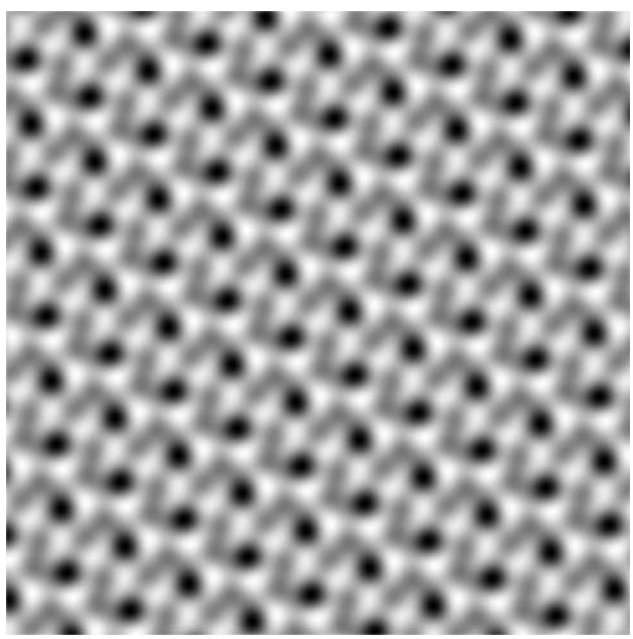
Az 5. ábra FFT-jén mért és meghatározott *pg* síkcsoportra helyettesített amplitúdó- és fázisértékek

h	*k*	amplitúdó		fázis		hiba
		mért	helyettesített	mért	helyettesített	
0	2	7929	7929	−13	−13	
1	0	526	526	−173	180	
1	1	5318	5299	−151	−153	
1	−1	5280	5299	−25	−27	
1	2	909	1010	−179	−140	
1	−2	1111	1010	110	140	
2	0	10000	10000	−1	0	
2	1	3754	2214	−113	−104	
2	−1	675	2214	−137	−76	fázis
2	2	841	1237	−157	132	fázis
2	−2	1633	1237	−103	−132	
3	1	710	1874	111	−25	fázis
3	−1	3038	1874	−146	−155	

táblázatban mutatott értékű Fourier-komponensekkel történő rekonstrukció már egy – pozíciókat és denzitást tekintve – korrekt és hiteles elektronsűrűség-térkép a vizsgált vasszulfidról (*6. ábra*).

A *7. ábra* a végeredmény: a feketével keretezett rész a vetület transzlációs egységét (celláját) mutatja, míg a fehérrel keretezett terület a tapasztaltak alapján számított soksugaras és többszeletes (dinamikus szórást is figyelembe vevő) szimulált töltéssűrűségképet ábrázolja. A szimulált és elektron-krisztallográfiában rekonstruált képek közti egyezés kielégítő. A betűk a vas- és a kénpozíciókat jelzik.

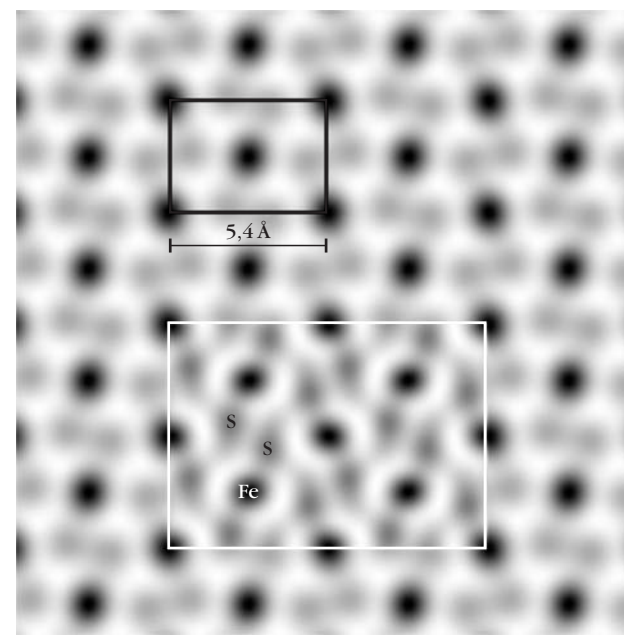
6. ábra. A meghatározott *pg* síkcsoport fázisviszonyait alkalmazva kapjuk az [110] vetületű pirit kísérleti elektronsűrűség-térképét.



Irodalom

1. B. K. Vainshtein, Z. G. Pinsker, *Journ. Phy. Chem. SSSR 23* (1949) 1058.
2. J. M. Cowley, A. F. Moodie: The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Cryst. 10* (1957) 609–619.
3. S. Iijima: High resolution electron microscopy of crystal lattice of titanium-niobium oxide. *J. Appl. Phys. 42* (1971) 5891–5893.
4. M. A. O'Keefe: n-Beam lattice images. IV. Computed two dimensional images. *Acta Cryst. A29* (1973) 389–401.
5. D. J. DeRosier, A. Klug: Reconstruction of three-dimensional structures from electron micrographs. *Nature 217* (1968) 130–134.

7. ábra. A *6. ábra* nagyított részletébe illesztett számított elektronsűrűség-kép (fehér keretben). A számított elektronsűrűség és a CTF- és szimmetriakorrigált kísérleti kép egyezése kielégítő. A vetület elemi celláját fekete keret jelzi.



6. R. Henderson, N. Unwin: Three-dimensional model of purple membrane obtained by electron microscopy. *Nature 257* (1975) 28–32.
7. D. L. Dorset, H. A. Hauptman: Direct phase determination for quasikinematical electron diffraction. *Ultramicroscopy 1* (1976) 195–210.
8. T. Weirich, R. Ramlau, A. Simon, X. D. Zou, S. Hovmöller: A crystal structure determined to 0.02 Å accuracy by electron microscopy. *Nature 382* (1996) 144–146.
9. T. E. Weirich, X. D. Zou, R. Ramlau, A. Simon, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, S. Hovmöller: Structures of nanometre-size crystals determined from selected-area electron diffraction data. *Acta Cryst. A56* (2000) 29–35.
10. D. L. Dorset, S. Hovmöller, X. Zou (eds.): Electron Crystallography. *NATO ASI Series Volume 347* (1997).
11. X. Zou, S. Howmöller, P. Oleynikov: Electron Crystallography. Electron Microscopy and Electron Diffraction. *IUCr Texts on Crystallography 16*. Oxford Science Publications (2011).
12. I. Cora, I. Dódony, P. Pekker: Electron crystallographic study of a kaolinite single crystal. *Applied Clay Science, 90* (2014) 6–10.
13. S. T. Park, D. J. Flannigan, A. H. Zewail: 4D electron microscopy visualization of anisotropic atomic motions in carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc. 134* (2012) 9146.
14. Cora I., Pekker P., Dódony I.: Elektrondiffrakciós technikák a transzmissziós elektronmikroszkópos anyagvizsgálatban. *Anyagvizsgálók Lapja 2013/3–4* 74–84.
15. P. Németh, I. Dódony, M. Pósfai, P. R. Buseck: Complex defect in pyrite and its structure model derived from geometric phase analysis. *Microscopy and Microanalysis 19, 05* (2013) 1303–1307.

MIÉRT JÓ A KRISTÁLY, HA HIBÁS?

Kovács László
MTA Wigner FK SZFI, Kristályfizikai Csoport

„A kristályokban, éppúgy mint az emberekben, nem a tökéletességet tartjuk a legérdekesebbnek. Gyakran hibáik természete és mennyisége határozza meg alkalmasságukat és fontos tulajdonságaikat."[1]

Az idézett mottót először *Watterich Andrea* kolléganőm választotta *Ponthibák adalékolt alkáli-halogenidekben* című könyvéhez 1978-ban [1]. Az azóta eltelt 36 év semmit sem csökkentett az állítás időszerűségén. Azonban a vizsgált anyagok és módszerek köre jelentősen kibővült: a szigetelő egykristályok területén is számtalan további rendszer kutatására került sor. Ezek közül különösen fontosak az oxidok (beleértve az összetett oxianionokat tartalmazó kristályokat is), amelyek kristályhibáikkal együtt a mikroelektronikában, optikában, sugárzások detektálásában, üzemanyagcellákban egyaránt döntő szerepet játszanak.

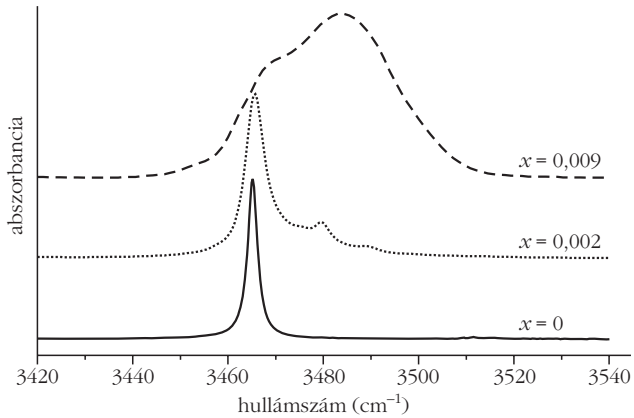
A kristályhibákat méretük (dimenziójuk) alapján négy kategóriába sorolhatjuk: ponthibák (0D), vonalhibák (1D), felülethibák (2D) és térfogati hibák (3D). A ponthibák, mint a rácshiányhely (vakancia), rácsközi idegen vagy saját atom, szennyező atom, vagy ezek kisebb, komplexekbe rendeződött csoportosulásai, az ezeken befogódott elektronok vagy lyukak a kristályok számos makroszkopikus tulajdonságát is jelentős mértékben befolyásolják. Ma már nem csak a ponthibák szerkezetének meghatározása a fő feladat, hanem azok felhasználása a kívánt tulajdonságú kristály előállítására. A közelmúltban e folyóirat hasábjain már bemutattam néhány példát az ezen a területen elért legújabb eredményeinkből [2], most további érdekességeket szeretnék az olvasók elé tárni.

A levegőn előállított oxidkristályok egyik fő szennyezője a hidroxidion (OH^-). Ezek a növesztés során épülnek be a kristályokba a rácsbeli oxigénionok helyére, és nyújtási rezgési sávjuk a ≈2,7–3,0 μm-es közép infravörös (IR) hullámhossztartományban detektálható, ahol az oxidkristályok többsége átlátszó [3]. A megfigyelhető abszorpciós sáv pozícióját, azaz a rezgés frekvenciáját, a hidroxidionok környezetében elhelyezkedő atomok által kialakított potenciál határozza meg. Az abszorpciós sáv alakját (félértékszélességét) pedig az energetikailag enyhén különböző rezgések burkológörbéje, a sáv inhomogén vonalkiszélesedése adja. A rezgési sáv tehát rendkívül érzékeny a hidroxidion környezetében elhelyezkedő többi kristályhibára is, miáltal a kristály hibaszerkezetének szondájaként viselkedik.

A hidroxidionok jelenlétét szinte minden, a Wigner Fizikai Kutatóközpontban előállított oxidkristályban – niobátokban, mint a $LiNbO_3$ és $K_3Li_2Nb_5O_{15}$, borátokban, mint az $YAl_3(BO_3)_4$ és $Li_6Y(BO_3)_3$, vagy a bizmut-oxid alapú kristályokban, mint a $Bi_4Ge_3O_{12}$, $Bi_{12}SiO_{20}$ és Bi_2TeO_5 stb. – megfigyeltük. A legváltozatosabb eredményeket a fotorefraktív tulajdonsága miatt évtizedek óta az érdeklődés középpontjában levő lítium-niobát kristályokon kaptuk. Kiderült, hogy a fény hatására létrejött törésmutató-változással létrehozott hologramok termikus rögzítéséért is a kristálybeli hidroxidionok a felelősek. A különböző összetételű, különböző Li/Nb arányú $Li_{1-5x}Nb_{1+x}O_3$ kristályokban ($0 \le x \le 0{,}01$) a hidroxidionok rezgési sávja is különböző alakot vesz fel. A Czochralski-módszerrel, olvadékból, homogén összetételben növeszthető kongruens kristályban, x ≈ 0,01, ahol mintegy 1% Nb-többlet és 4% Li-vakancia található, az abszorpciós sáv ≈30 cm^{-1} hullámszám-szélességű, és számos egymást átfedő komponensből áll. Ezek a komponensek a különböző hibahelyek környezetében elhelyezkedő hidroxidionok rezgéseitől származnak. A sztöchiometrikus összetételű kristályban, amelyek káliumoxidot mint oldószert tartalmazó olvadékból (fluxból) növeszthetők, és amelyekben a Li-helyet elfoglaló Nb-ionok mennyisége elhanyagolható (Li/Nb ≈ 1, azaz $x \approx 0$), a protonok számára csak egyetlen típusú energetikailag kedvező hely található, így az OH^- sáv egyetlen összetevőből áll, amelynek szélessége 300 K hőmérsék-

Készült a Magyar Tudományos Akadémián *A krisztallográfia nemzetközi éve: 2014* alkalmából rendezett tudományos ülésen, 2014. május 8-án elhangzott előadás alapján.

[1] P. D. Townsend, J. C. Kelly: *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. Sussex University Press, 1973.



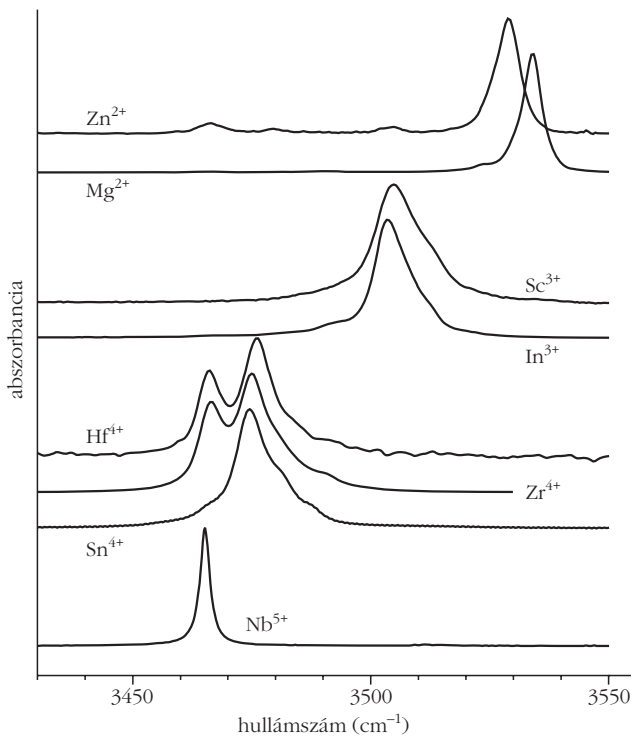
1. ábra. A hidroxidionok abszorpciós sávja a $Li_{1-5x}Nb_{1+x}O_3$ kristályok összetételének függvényében.

leten körülbelül 3 cm^{-1} (*1. ábra*). A rezgési sáv alakjának a hibahelyek számának csökkenése következtében bekövetkező változása lehetőséget nyújt a kristályok összetételének meghatározására egyszerű IR abszorpciós méréssel [4]. A sávok alakjának hőmérsékletfüggéséből a protonok termikus viselkedése is követhető, a folyamat aktivációs energiája ($E_a \approx 1{,}1$ eV) kitűnő egyezést mutat a termikus hologramrögzítés aktivációs energiájával, közvetve bizonyítva a hidroxidionok szerepét ebben a folyamatban.

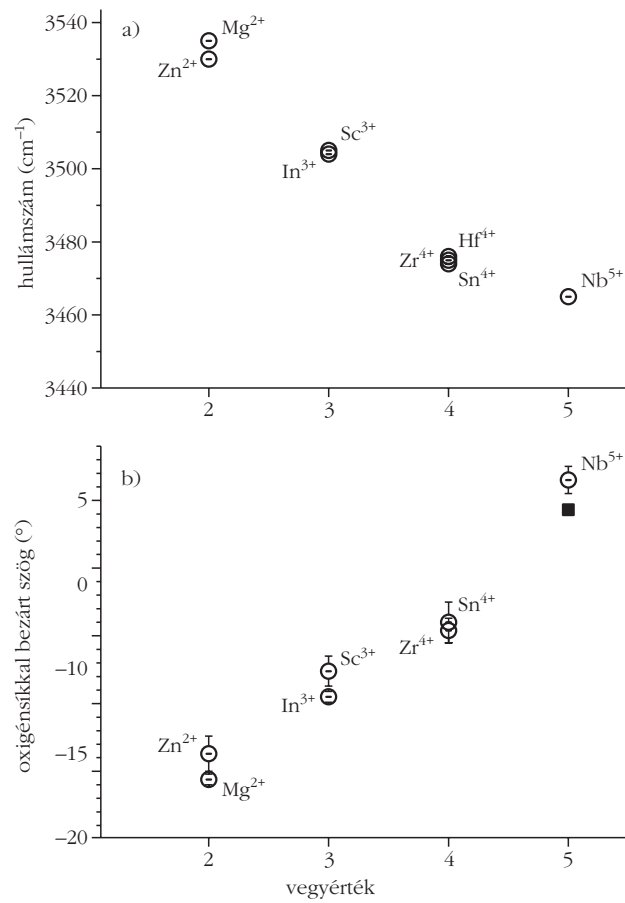
A $LiNbO_3$ kristályokba írt hologramok a fotorefrakció jelenségén, azaz a nagy intenzitású lézersugárzás keltette reverzibilis törésmutató-változáson alapulnak, azonban más lézeres alkalmazások esetén a létrejövő „lézersérülések" hatása általában káros. A lézersérülés elkerülése a leghatékonyabban adalékolással létrehozott kristályhibákkal sikerült. Kiderült, hogy egy bizonyos küszöbkoncentráció feletti magnézium beépítése a kristályba mintegy két nagyságrenddel csökkenti a fotorefraktív sérülést. Kis mennyiségben a Mg lítiumhelyre épül be, kiszorítva az ugyanezen helyre törekvő többlet nióbiumionokat. A Mg-koncentráció növelésével elérhető, hogy az összes „antisite" Nb-ion elfogyjon, és e felett a küszöbkoncentráció felett a Mg már Nb-helyeket is elfoglal a kristályrácsban. Kongruens kristályból kiindulva ez a küszöbkoncentráció mintegy 5 mol%, de a Li/Nb arány növelésével jelentősen csökkenthető. Közel sztöchiometrikus kristálynál akár 0,1 mol%-nál kevesebb is lehet [5]. A kutatások azt mutatták, hogy nem csak a két vegyértékű Mg, hanem a hasonló Zn, a három vegyértékű In és Sc, valamint a négy vegyértékű Hf, Zr és Sn is lézersérülést csökkentő hatást mutat. Minél nagyobb az adalék vegyértéke, annál kisebb a küszöbkoncentráció.

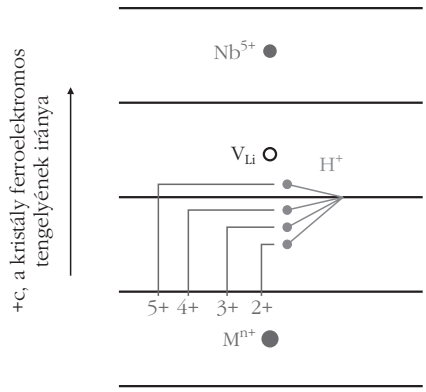
Az adalékolás hatására létrejött hibaszerkezet-változások jól követhetőek a hidroxidionok rezgési spektrumának változásában [6]. Ez egyben lehetőséget ad arra, hogy egyszerű IR abszorpciós méréssel meghatározzuk az egyes adalékokhoz tartozó küszöbértékeket. A küszöbkoncentráció felett ugyanis új OH^- abszorpciós sáv jelenik meg az adalékolatlan kristálybelinél magasabb frekvenciánál (*2. ábra*). Kongruens $LiNbO_3$ esetén az új abszorpciós sáv részben átfed a széles eredetivel, ezért a küszöb meghatározása bizonytalan.

2. ábra. A hidroxidionok abszorpciós sávjai fotorefraktív sérülést gátló adalékokkal növesztett sztöchiometrikus $LiNbO_3$ kristályokban.



3. ábra. Az OH^- rezgési sávok frekvenciája (a) és az OH^- dipólok oxigénsíkkal bezárt szöge (b) a fotorefraktív sérülést gátló adalékok vegyértékének függvényében.





4. ábra. Hibaszerkezeti modell a küszöbkoncentráció feletti adalékok (M) és hidroxidionok beépülésére.

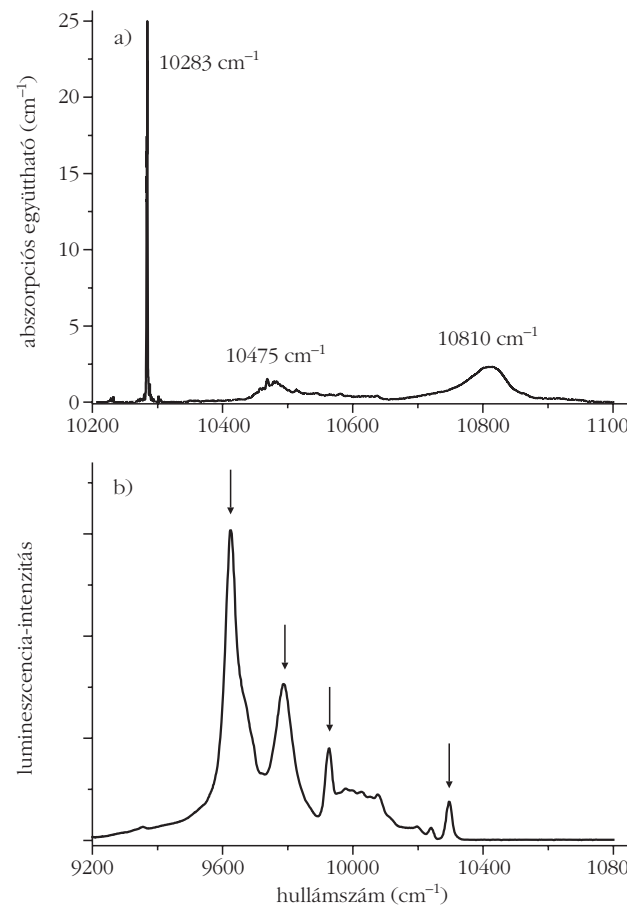
Közel sztöchiometrikus kristályban, ahol a sávok a lényegesen alacsonyabb hibakoncentráció miatt keskenyek, az új sávok azonosítása, és így a küszöb meghatározása egyértelművé válik. A *2. ábrán* jól látszik, hogy az azonos vegyértékű adalékokhoz tartozó küszöb feletti OH^- rezgési sávok frekvenciái nagyjából azonosak, de minél kisebb az adalék vegyértéke, annál nagyobb az új rezgési sáv frekvenciája, amint az a *3.a ábrán* is látható.

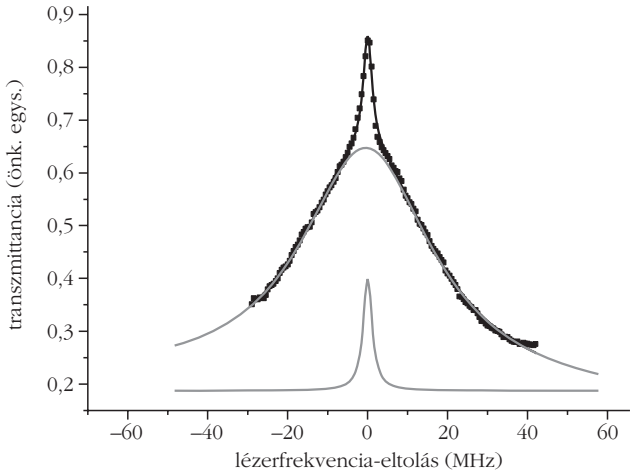
A hidroxidionok, mint dipólmomentummal rendelkező kétatomos molekulák kötésiránya polarizált fénnyel végzett abszorpciós mérésekkel – a kristály szimmetriájától függően – meghatározható. Az optikailag egytengelyű lítium-niobát esetén az optikai tengelyre merőlegesen beeső fénysugár polarizációjának változtatásával azt kaptuk, hogy az OH^- dipólok az optikai tengelyre merőlegesen elhelyezkedő oxigénsíkoktól csak kis mértékben térnek el. Minél kisebb azonban a lézersérülést gátló adalék vegyértéke, az eltérés annál nagyobb (*3.b ábra*). Az ábrán feltüntettem még az adalékolatlan (azaz adalék helyett is öt vegyértékű nióbiumot tartalmazó) kristályban a hidroxidion dipólmomentumának számított és mért irányát is, amely jól illeszkedik a megfigyelt trendhez. Az ezek alapján felállított hibaszerkezeti modellt mutatja a *4. ábra:* a küszöbkoncentráció felett nióbium helyet elfoglaló M^{n+}_{Nb}-adalék és a lítiumvakancia között helyezkedik el a hidroxidion, M^{n+}_{Nb}–OH^- típusú hibakomplexet alkotva.

Az adalékionok mint kristályhibák hasznosításának egy másik fontos példája a ritkaföldfémeket tartalmazó oxidkristályok. Szilárdtestlézerek (például a jól ismert Nd:YAG), neutrondetektorok, szcintillátorok, termolumineszcens dozimeterek, fénykibocsátó foszforok készülnek belőlük. Újabban a koherens kvantumdinamika sikeres anyagai lettek, a prazeodímiummal adalékolt ittrium-szilikát (Y_2SiO_5:Pr) a rezonáns nemlineáris optikai kísérletek egyik legismertebb kristálya. Számos előnyös tulajdonsága mellett a legfőbb hátránya azonban, hogy a koherenskontroll-kísérletekben általánosan használt 605 nm-es Pr hullámhossz környékén nincs hangolható diódalézer. Kísérleteinkhez ezért prazeodímium helyett erbium- vagy itterbiumionokat használtunk, amelyekhez jól illeszkednek a 980 nm körüli diódalézerek. Az itterbium különösen vonzó egyszerű termstruktúrája miatt. A $^2F_{7/2}$ alapállapotú nívó mind a trigonális lítium-niobát, mind a monoklin szerkezetű lítium-ittrium-borát ($Li_6Y(BO_3)_3$, LYB) kristályterében 4 szintre hasad, míg a $^2F_{5/2}$ gerjesztett állapot 3-ra. Az alapállapot energiaszintjeit lumineszcencia, a gerjesztett állapotét abszorpciós spektroszkópia módszerével határozhatjuk meg. Az *5. ábra* a LYB:Yb abszorpciós és lumineszcencia-spektrumait mutatja alacsony hőmérsékleten. Az egyes spektrumvonalak különböző vonalszélessége a kristályhibák és a fononcsatolás okozta inhomogén kiszélesedés eredménye.

A homogén vonalszélesség mérésére a spektrális lyukégetés, vagy más néven szaturációs spektroszkópia módszerét alkalmaztuk. A mérésekből meghatározható a gerjesztett állapot élettartama (T_1) és a koherenciaidő (T_2). A 980 nm-es átmenetnek megfelelő intenzív pumpáló lézerimpulzussal az itterbiumionok egy részét gerjesztett állapotba vittük, majd második lépésben egy változó hullámhosszú próbanyalábbal pásztáztuk végig a kristályt, és mértük az elnyelés csökkenését a hullámhossz függvényében. Így általában egy haranggörbe rajzolódik ki, amelynek szélességét és magasságát (a spektrális lyuk mélységét) a pumpáló impulzus intenzitása, a pumpa és próbaimpulzus között eltelt idő, illetve a minta hőmérséklete függvényében vizsgálva kaphatjuk meg rendre a T_2-t és T_1-et, illetve a fononcsatolás jellemzőit.

5. ábra. 5 mol% itterbiummal adalékolt $Li_6Y(BO_3)_3$ kristály abszorpciós (a) és 920 nm-en gerjesztett lumineszcencia-emissziós (b) spektruma 8 K hőmérsékleten.





6. ábra. $Li_6Y(BO_3)_3$:Yb kristályban a spektrális lyuk két komponense 10 283 cm^{-1}-nél.

A 10 283 cm^{-1}-es átmenetnél különös kettős csúcsot figyeltünk meg az itterbiummal adalékolt LYB kristályokban: a ≈30–50 MHz-es széles csúcsra egy ≈1-2 MHz-es keskeny csúcs rakódott (*6. ábra*). A jelenség pontos magyarázata még nem ismert, szerepe lehet benne a különböző magspinnel rendelkező itterbiumizotópoknak és/vagy az energetikailag különböző, úgynevezett nem-ekvivalens rácshelyeknek, amelyeken az Yb-ionok különböző lokális kristálytérhatásnak vannak kitéve. Nagy Yb-koncentráció esetén például egymáshoz közeli Yb-Yb párok is kialakulhatnak, amelyek létezését elektron paramágneses rezonancia mérésekkel igazolták [7]. A jelenség mégis inkább az adalékionok magspinjére lehet jellemző, mint a mátrixra, mivel hasonló kettős csúcs volt megfigyelhető az itterbiummal adalékolt $LiNbO_3$ kristályokban is [8].

A Wigner Fizikai Kutatóközpont Kristályfizikai Csoportja több évtizede gyűjti tapasztalatait az optikai kristályok előállításában, fizikai tulajdonságainak és hibaszerkezetének kutatásában. A fent felsoroltak a csoport közös munkájának eredményei, így álljon itt a többiek neve is: *Bencs László, Corradi Gábor, Dravecz Gabriella, Földvári István, Hajdara Ivett, Komlai Krisztina, Laczai Nikoletta, Lassányiné Polgár Katalin, Lengyel Krisztián, Mandula Gábor, Péter Ágnes, Szaller Zsuzsanna, Tichy-Rács Éva*. Feltétlenül meg kell még említeni a Kvantumoptikai és Kvantuminformatika Osztály két munkatársát, akik részt vettek a munkákban: *Kis Zsolt* és *Szalay Viktor.*

Irodalom

1. Watterich A.: Ponthibák adalékolt alkáli-halogenidekben. *A szilárdtestkutatás újabb eredményei 4.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978.
2. Kovács L.: Eredmények a magyar kristályfizika utóbbi éveiből. *Fizikai Szemle 63/1* (2013) 7–10.
3. M. Wöhlecke, L. Kovács: OH^- ions in oxide crystals. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 26* (2001) 1–86.
4. G. Dravecz, L. Kovács: Determination of the crystal composition from the OH^- vibrational spectrum in lithium niobate. *Applied Physics B 88* (2007) 305–307.
5. Á. Péter, K. Polgár, L. Kovács, K. Lengyel: Threshold concentration of MgO in near-stoichiometric $LiNbO_3$ crystals. *Journal of Crystal Growth 284* (2005) 149–155.
6. L. Kovács, Zs. Szaller, K. Lengyel, G. Corradi: Hydroxyl ions in stoichiometric $LiNbO_3$ crystals doped with optical damage resistant ions. *Optical Materials* (2014) DOI: 10.1016/j.optmat.2014.04.043
7. V. Jubera, M. Chavoutier, A. Artemenko, P. Veber, M. Velazquez, A. Garcia: Correlation between luminescence and EPR spectroscopy as evidence of ytterbium pair formation in $Li_6Ln(BO_3)_3:Yb^{3+}$ (Ln = Gd, Y) borate single crystals, *Chem. Phys. Chem. 12* (2011) 1288–1293.
8. Zs. Kis, G. Mandula, K. Lengyel, I. Hajdara, L. Kovács, M. Imlau: Homogeneous linewidth measurements of Yb^{3+} ions in congruent and stoichiometric lithium niobate crystals, *Optical Materials,* beküldve.

A SZERKEZETKUTATÁS ÚJ ÚTJAI

Faigel Gyula
MTA Wigner FK, Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

A tudomány és technika fejlődése szorosan összekapcsolódik. Mindkettőt az emberi tényező hajtja, és fontos, hogy megfelelő egyensúly alakuljon ki a két terület között, hiszen a tudomány eredményei nélkül a technikai fejlődés lelassul, míg a technika eredményei (tehát eszközök) nélkül a tudomány fejlődése nehezen képzelhető el. A megelőző cikkekben elsősorban a krisztallográfia mint tudomány fejlődéséről kaptunk információt, viszont kevés szó esett arról, hogy ezt milyen technikai tényezők segítették. Írásomban ezt mutatom be, a végén pedig néhány gondolatban felvázolom, hogy a jelen technikai fejlődés mit vetít előre, milyen lehetőségeket teremt a jövőben a tudomány számára.

A szabadelektron-lézerekkel kapcsolatos kutatásainkat az OTKA (105691, K81348) támogatja.

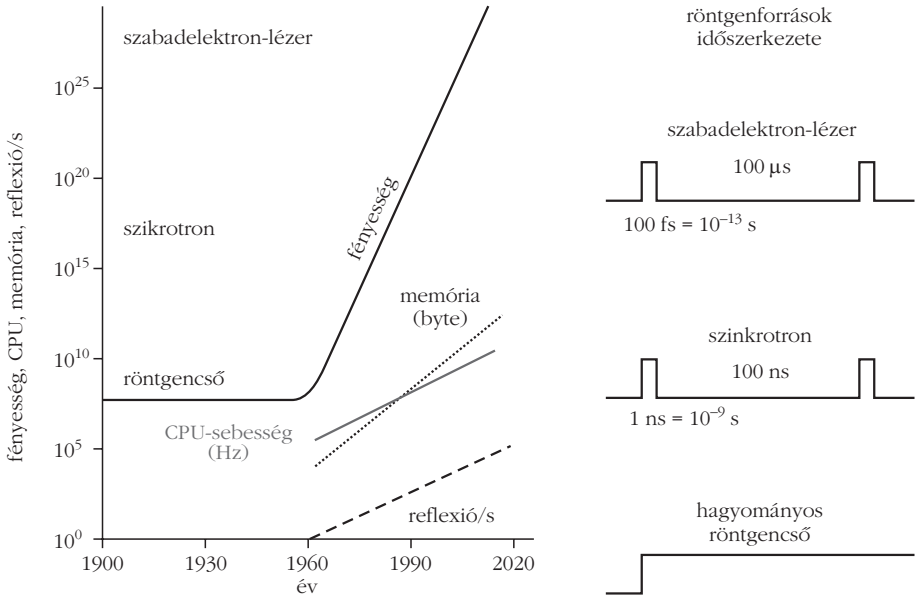
Köszönet illeti munkatársaimat, Bortel Gábort, Oszlányi Gábort és Tegze Miklóst a mindig építő beszélgetésekért.

A krisztallográfia legfontosabb technikai tényezői: a röntgen-sugárforrások, a detektorok és a számítástechnikai kapacitás. Ezek fejlődését az *1. táblázat* foglalja

1. táblázat

A krisztallográfia legfontosabb technikai tényezőinek összhangja

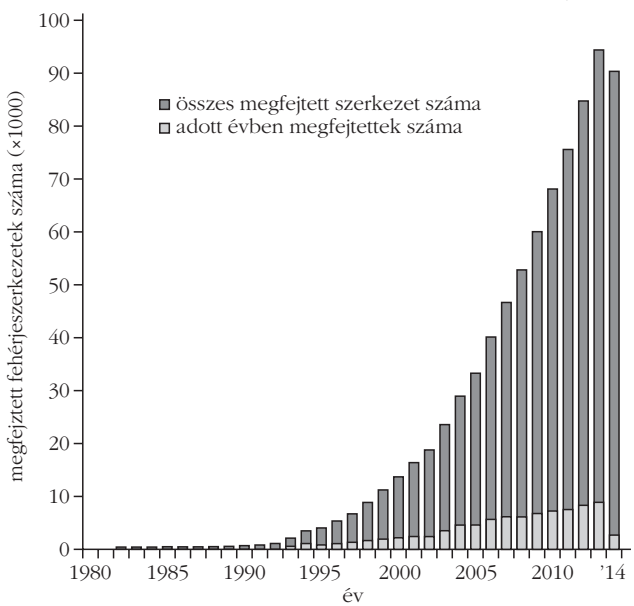
sugárforrások	detektorok	számítástechnika
hagyományos röntgencső	film, pontdetektor (0D)	kézi, analóg, ~kHz
forgóanódos röntgengenerátor	pontdetektor, image plate	MB, MHz, személyi számítógép
szinkrotron	2D gáz és indirekt soros CCD	GB, GHz
szabadelektron-lézer	direkt párhuzamos 2D, kvázi 3D	TB, GHz párhuzamos



1. ábra. Balra a röntgenforrások fényességét, a számítógépek tipikus CPU-sebességét és memórianagyságát, valamint a detektorokkal időegység alatt mérhető reflexiószámot mutatja az ábra. Jobbra a különböző röntgenforrásokból kibocsátott sugárzás tipikus időbeli lefutása látható.

össze, föntről lefelé az 1900-as évek elejétől napjainkig haladva. A táblázat egy-egy sorában lévő eszköztípusok egy-egy kor, illetve méréstípus összetartozó elemei. Az összhang fontos, hiszen hiába volna a legjobb sugárforrásunk például szabadelektron-lézerünk, ha nincs megfelelő detektor és számítástechnikai kapacitás, forrásunkat nem tudjuk optimálisan kihasználni. Ez – bizonyos mértékig – fordítva is érvényes: hiába van például hatalmas számítástechnikai kapacitás, ha nincs elég adat – tehát nincs jó detektorunk vagy jó forrásunk –, akkor újfent csak „félgőzzel" tudunk kutatni. Ez természetesen nem merev szabály, hagyományos forráshoz is érdemes jó detektort és erős számítógépet használni, de szupercsúcs technikára nincs szükség.

2. ábra. A grafikon az évenként megfejtett fehérjeszerkezetek számát (világos szürke) és kumulált számát (sötét szürke) mutatja.



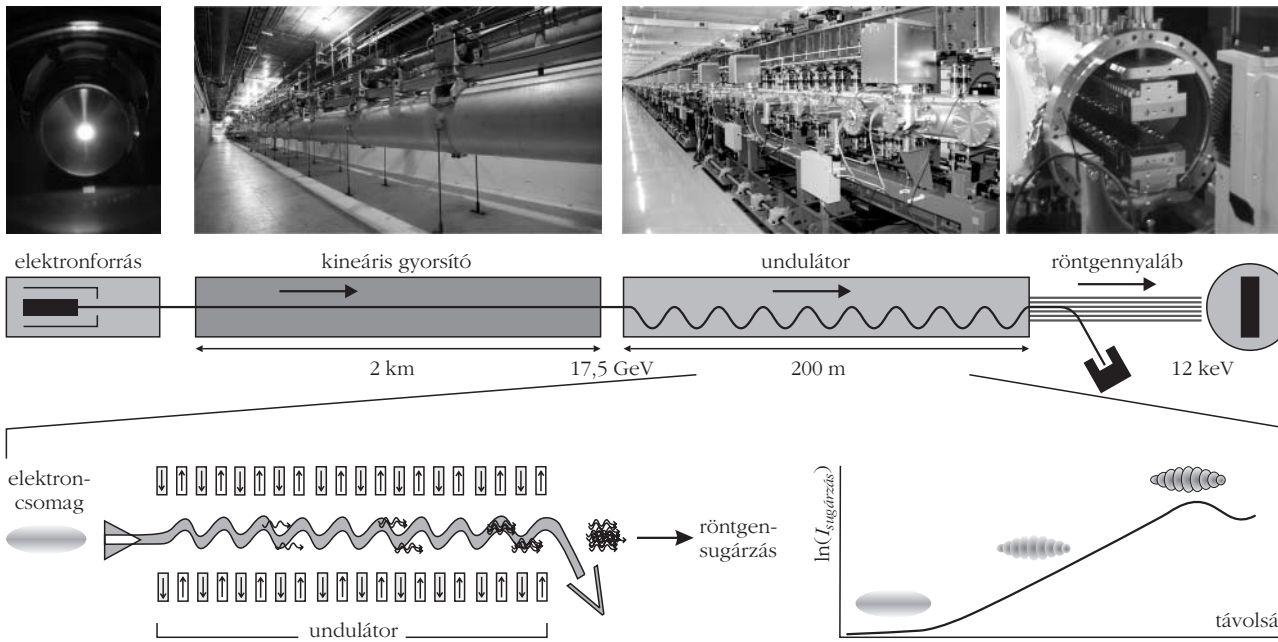
A fenti gondolatmenetet az *1. ábra* szemlélteti. A bal oldali panelen az említett három technikai eszköz néhány fontosabb paraméterének fejlődését láthatjuk az elmúlt bő száz évben. Ábrázoltuk a sugárforrások fényességét, amely az egységnyi idő alatt a forrás egységnyi felületéről egységnyi térszögbe egységnyi energiasávban sugárzott fotonok száma. Továbbá a detektorokkal egységnyi idő alatt mérhető reflexiók számát, valamint a számítógépek memóriakapacitását és a CPU-sebességét is mutatjuk. A jobb oldalon a három alapvetően különböző forrás által kibocsátott röntgensugárzás időbeli lefutását ábrázoltuk. Látható, hogy a technikai fejlődést jelentő függőleges skála logaritmikus és a változások nagyon gyorsak. A röntgencső és a szinkrotronok közötti fényességnövekedés körülbelül 10 nagyságrendű és a szinkrotronok és szabadelektron-lézerek közötti változás is ugyanilyen mértékű. Az első 10 milliárdszoros növekedés merőben új mérési lehetőségekhez vezetett, és azt várjuk, hogy a második ilyen nagy ugrás is új eljárások, mérési módszerek kifejlődését eredményezi majd. Ezek által pedig az anyagok tulajdonságait mind szélesebb skálán ismerjük meg, beleértve az idő-, térbeli és anyagcsaládok szerinti skálát is.

Számos példa adható a szinkrotronok által nyújtott új lehetőségekre. A talán legdinamikusabban fejlődő terület, a fehérje-krisztallográfia fejlődését jellemzi a *2. ábra*. Jól látható, hogy exponenciálisan növekszik az évenként megfejtett szerkezetek száma, ami főleg a szinkrotronok mellett működő nagy számú egykristály-diffrakciós mérőállomásnak köszönhető.

Szabadelektron-lézerek

A szinkrotronok felépítéséről és működéséről a *Fizikai Szemle* hasábjain már korábban is beszámoltunk [1]. Jelen cikkben a negyedik generációs röntgensugárforrások a szabadelektron-lézerek (XFEL, X-ray Free Electron Laser) működését írjuk le röviden. Az XFEL-ek felépítését a *3. ábra* mutatja. Egy nagyon rövid elektroncsomagokat adó elektronforrást követően egy tipikusan 3-20 GeV-os lineáris gyorsító ad az elektronoknak relativisztikus sebességet. Ezután az elektronok egy nagyon hosszú undulátorba kerülnek. Az undulátorok periodikus mágneses eltérítő egységek, amilyenekkel a szinkrotronoknál is találkoztunk, de ott sokkal rövidebb kivitelben.

A hosszú undulátorokban kialakuló önerősítő folyamatot a *3. ábra* alsó, kinagyított része szemlélteti.



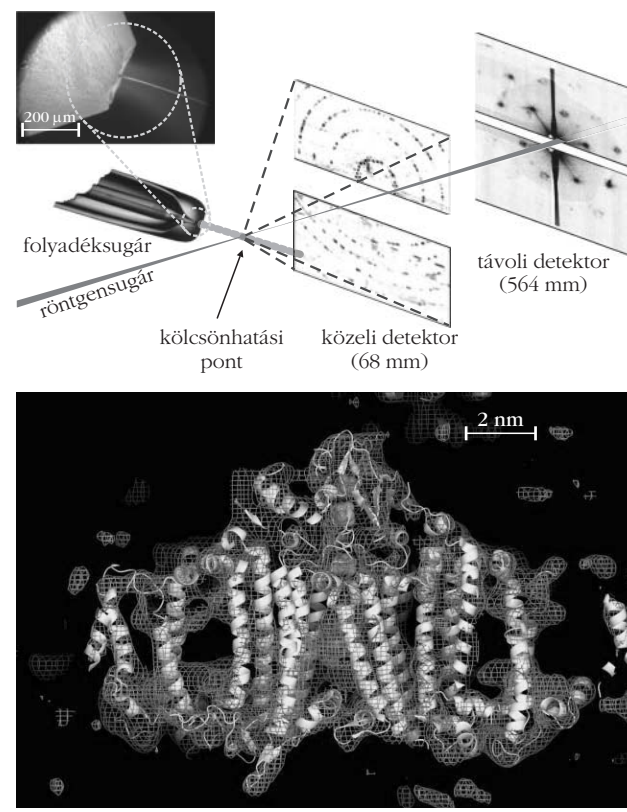
3. ábra. A szabadelektron-lézerek vázlatos elrendezése. A felső rész a teljes berendezést, elektronforrást, gyorsítót és undulátort ábrázolja, míg az alsó azt mutatja, hogy az undulátorban miként alakul ki a lézerhatás.

A térben eredendően homogén elektroncsomag az undulátorban egy vele együtt haladó elektromágneses teret kelt, amelynek nagysága az undulátor mentén haladva folyamatosan nő. Ez az elektromágneses tér egy idő után már olyan erősen hat kölcsön az elektroncsomaggal, hogy az elektronok a tér hullámhosszának megfelelő periodicitással rendeződnek (csomósodnak). Mivel az így kialakuló periodikus töltéssűrűség tökéletesen illeszkedik az elektromágneses térhez, még erősebben hat kölcsön azzal, és fázisban illeszkedő elektromágneses teret (fotonokat) sugároz. Ez a kialakuló tér exponenciális növekedéséhez vezet, kialakul a koherens röntgenlézernyaláb. Végül a sugárzási veszteségek miatt a folyamat telítésbe megy.

Az első, ångström hullámhosszúságú fotonokat szolgáltató röntgen szabadelektron-lézer csak nemrégiben indult (2011, Linac Coherent Light Source, LCLS Stanford, CA, USA), de segítségével máris sok olyan problémát derítettek fel, amelyek megoldása a korábbi eszközökkel elképzelhetetlen volt. Egy új módszert – a soros krisztallográfiát – említjük példaként, amely várhatóan széles körben elterjed, és nagyban segítheti számos tudományterület fejlődését.

Nagyon kis méretű (30-200 nm) krisztallitokat kevernek folyadékba, amit igen szűk lyukon – mint egy spray-ből – a röntgennyalábba lövellnek. Itt az egyedi krisztallitokon szóródik a röntgensugárzás, és egymás után sok (10^5-10^6) diffrakciós kép készül a különböző orientációban érkező krisztallitokról (*4. ábra* felső része). Ezeket a képeket utólag 3D diffrakciós képpé rendezik, ebből határozzák meg a vizsgált anyag atomi szerkezetét. Az ábra alsó része egy, az előbbi módszerrel meghatározott szerkezetet mutat, a fotoszintézisben résztvevő fotorendszer I felépítését. A soros krisztallográfiával olyan anyagok szerkezetét is meg lehet határozni, amelyekből nem állítható elő a hagyományos méréseknek megfelelő, nagy méretű, jó minőségű egykristály, ráadásul a mintát sem kell hűteni. A nagyon rövid mérési idő alatt (10-100 fs egy adott krisztallitra) sugárkárosodás sem alakul ki, amely – különösen a biológiai minták esetén – jelentősen roncsolná a molekula eredeti szerkezetét, azaz meghatározhatóságát. A

4. ábra. Fölül az XFEL-eknél kifejlesztett soros krisztallográfia mérési elrendezése, míg alul ezen elrendezéssel megmért és megoldott fotorendszer I szerkezete látható [2].



módszert szabadelektron-lézerekhez fejlesztették ki, de a modern szinkrotronoknál is alkalmazható, bár nem annyira széles körben és effektíven.

A magyar kutatóknak jó lehetőségük lesz szabadelektron-lézerek használatára, hiszen hazánk tagja a Hamburgban épülő Európai Szabadelektron-Lézer (EU-XFEL) konzorciumnak. Ez a nagyberendezés jelentősen nagyobb kapacitású lesz, mint az amerikai LCLS, ugyanis a hagyományos gyorsító technika helyett szupravezető technológiára épül, amivel sokkal nagyobb impulzussűrűség, azaz forrásfényesség érhető el. Az EU-XFEL előreláthatólag 2017-ben fogad külső felhasználókat.

A szerkezetkutatás jövője

A röntgensugárforrások jelentősen befolyásolják a mérési lehetőségeket, de a szerkezetkutatás jövőjét nem csak a legjobb források – a szabadelektron-lézerek – határozzák meg. A mindennapi kutatásban fontos szerep jut a hagyományos röntgenforrásoknál, illetve szinkrotronoknál végzett méréseknek is. A következőkben – a szabadelektron-lézerek mellett – az ezeknél várható technikai fejlesztésekről is szólunk néhány szót.

A laboratóriumi források jobb kihasználását nagyban segítik a jobb röntgenoptikák és detektorok. Már a mai berendezésekben is gyakran integrálják a röntgenoptikát a röntgencsővel, ezzel csökkenthető a röntgencső össz-teljesítményfelvétele, miközben fényessége nő. A mai mikrofókuszos röntgencsövek teljesítménye mindössze 50 W a régi 2000 W teljesítményfelvételű csövekével szemben, fényességük viszont azokénak többszöröse. A detektorok területén is jelentős a fejlődés. Az egykristály-diffrakciós mérésekben a hagyományos pontdetektorok szerepe csökkent, elterjedtek a 2D helyzetérzékeny, elsősorban CCD-technológiára épült detektorok. Ezekben a röntgenfotonokat először fénnyé alakítják, majd azt érzékelik a CCD-k. Azonban már egyre több helyen alkalmazzák a röntgenfotonokat direkt módon érzékelő CCD-ket, ami nagy mértékben javítja a detektorok érzékenységét, sebességét. Végül meg kell említeni, hogy nő a hagyományos laboratóriumi berendezések integráltsága, ami mind a hardverelemek, mind a hardver-szoftver integrálását is jelenti.

Összefoglalva: a laboratóriumokban várható a mikrofókuszos, integrált optikájú, 2D direkt helyzetérzékeny detektorokkal felépülő berendezések elterjedése. Olyan mérőeszközök kerülnek majd a piacra, amelyekben a szerkezetmeghatározás egyre kevesebb felhasználói beavatkozást igényel. Több méréstípust egyszerre tartalmazó berendezések megjelenése várható, mint például a röntgendiffrakció és az elektronmikroszkópia vagy elemanalízis egy berendezésben stb.

A szinkrotronoknál eddig is jelentős szerepet töltöttek be az extrém körülmények között – mint például nagy nyomáson, magas hőmérsékleten – végzett mérések, vagy a folyamatok időfüggésének (100 ps skálán) nyomon követése. Miközben ezek továbbra is nagy súllyal szerepelnek majd, várható a soros krisztallográfia elterjedése, amivel jelentősen megnő a fehérje-krisztallográfia által vizsgálható szerkezetek száma.

A szabadelektron-lézerek még kisebb krisztallitok mérését teszik lehetővé, sőt várható egyedi, nem kristályosítható molekulák, vírusok, atomfürtök szerkezetének meghatározása is. Kísérletek azt mutatják, hogy az élő sejtek a mérőkamrán keresztül haladva élve maradnak. Ez azt jelenti, hogy a röntgennyaláb ilyen formában találja el ezeket, tehát az élő anyagot tanulmányozhatjuk. Egyúttal az impulzus nagyon rövid hossza garantálja, hogy a mérés alatt a sejt szerkezete nem változik meg. A néhány fs-os időfelbontás lehetőséget nyújt a kémiai kötések kialakulásának követésére, az elektronok átrendeződésének vizsgálatára. Napjainkban e megfigyeléseknek elsősorban elvi jelentősége van, de a különböző kémiai, biológiai folyamatok ilyen részletes ismerete sok új gyakorlati alkalmazás kidolgozására nyújt majd alapot.

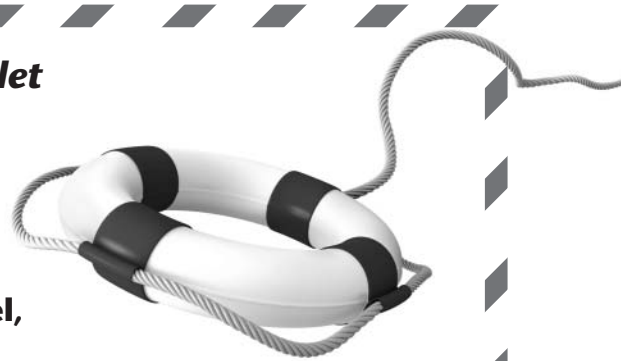
Irodalom

1. *Fizikai Szemle* 2004/11 száma cikksorozatot közölt a szinkrotronokról.
2. H. Chapman et al.: Femtosecond X-ray protein nanocrystallography. *Nature 470* (2011) 73–77.

Jobb egy mentőötlet mint öt mentő egylet

– írta Karinthy Frigyes az egyletistápolás margójára.

Most Társulatunknak lenne szüksége egyletmentő ötletekre!



Ezek az ötletek nem vesznek el, ha a http://forum.elft.hu linken, az ELFT stratégiai vitafórumán adjuk elő.

XVII. SZILÁRD LEÓ NUKLEÁRIS TANULMÁNYI VERSENY

Beszámoló, I. rész

Sükösd Csaba
BME Nukleáris Technika Tanszék

Szilárd Leó születésének centenáriuma alkalmából, *Marx György* professzor kezdeményezésére 1998-ban került először megrendezésre a Szilárd Leó Országos Középiskolai Tanulmányi Verseny. Azóta a Szilárd Leó Tehetséggondozó Alapítvány és az Eötvös Loránd Fizikai Társulat minden évben megrendezi a versenyt. 2006 óta határon túli magyar anyanyelvű iskolák tanulói részére is megnyitottuk a részvétel lehetőségét. Sajnos az idén is kevesen éltek ezzel a lehetőséggel. A Benedek Elek Pedagógiai Líceum (Székelyudvarhely, Románia) három első kategóriás (11–12. osztályos) fiút és egy lányt, valamint egy junior kategóriás lányt, a Magyar Tanítási Nyelvű Magángimnázium (Dunaszerdahely, Szlovákia) pedig két első kategóriás fiút nevezett be a versenybe. Szerbiából és Horvátországból, valamint Kárpátaljáról viszont 2014-ben sem kaptunk nevezéseket. Összesen 202 első kategóriás és 74 junior kategóriás nevezés érkezett. Ezek megoszlását mutatja az *1. táblázat*.

1. táblázat

Nevezések megoszlása 2014-ben, zárójelben a 2013. évi adatok

	I. kategóriás		II. kategóriás	
	fiú	lány	fiú	lány
budapesti	64 (86)	6 (11)	16 (16)	1 (1)
vidéki	112 (116)	14 (15)	50 (42)	6 (8)
határon túli	5 (3)	1 (1)	0 (2)	1 (1)
összesen	181 (205)	21 (27)	66 (60)	8 (10)

A 2014. február 24-én megtartott első forduló (válogató verseny) tíz feladatát az iskolákban lehetett megoldani három óra alatt. Kijavítás után a tanárok azokat a megoldásokat küldték be a BME Nukleáris Technika Tanszékére, ahol a 9–10. osztályos (junior) versenyzők legalább 40%-os, a 11–12. osztályos (I. kategóriás) versenyzők legalább 60%-os eredményt értek el.

Az alábbiakban ismertetjük a válogató verseny valamint a döntő feladatait és röviden a megoldásokat. Valamennyi feladatra 5 pontot lehetett kapni.

A válogató verseny (I. forduló) feladatai és megoldásuk

1. feladat

Fejezzük be az alábbi atommagfolyamatokat leíró egyenleteket:

a) $\tilde{\nu}+{}^{3}\mathrm{He} \rightarrow$
b) $e^{-}+{}^{8}\mathrm{B} \rightarrow$
c) ${}^{6}\mathrm{He} \rightarrow {}^{6}\mathrm{Li}+$
d) $\nu+{}^{12}\mathrm{C} \rightarrow$
e) ${}^{40}\mathrm{K} \rightarrow \nu+$

Megoldás

a) $\tilde{\nu}+{}^{3}\mathrm{He} \rightarrow {}^{3}\mathrm{H}+e^{+}$
b) $e^{-}+{}^{8}\mathrm{B} \rightarrow {}^{8}\mathrm{Be}+\nu$

(Megjegyzés: Mivel a ${}^{8}\mathrm{Be}$ élettartama igen rövid, ezért helyes megoldásnak kell a következőt is elfogadni: $e^{-}+{}^{8}\mathrm{B} \rightarrow {}^{8}\mathrm{Be}+\nu \rightarrow {}^{4}\mathrm{He}+{}^{4}\mathrm{He}+\nu$.)

c) ${}^{6}\mathrm{He} \rightarrow {}^{6}\mathrm{Li}+e^{-}+\tilde{\nu}$
d) $\nu+{}^{12}\mathrm{C} \rightarrow {}^{12}\mathrm{N}+e^{-}$
e) ${}^{40}\mathrm{K} \rightarrow \nu+e^{+}+{}^{40}\mathrm{Ar}$

2. feladat

Hány neutron keletkezik 1 nap alatt a Paksi Atomerőmű egy reaktorában, valamint a BME Oktatóreaktorában? Feltesszük, hogy mindkét reaktor folyamatosan 24 órát üzemel.

Adatok: egy paksi reaktor hőteljesítménye 1485 MW, az oktatóreaktor maximális teljesítménye 100 kW. Egy hasadás során 185 MeV energia szabadul fel, és átlagosan 2,43 neutron keletkezik.

Megoldás

1 MeV = $1{,}6 \cdot 10^{-13}$ J, tehát egy hasadásból 185 MeV = $2{,}96 \cdot 10^{-11}$ J szabadul fel.

Pakson 1 nap alatt $1485 \cdot 10^{6} \cdot 86\,400 = 1{,}28 \cdot 10^{14}$ J energia szabadul fel. Ez azt jelenti, hogy összesen $4{,}33 \cdot 10^{24}$ hasadás történik, ami $1{,}05 \cdot 10^{25}$ számú neutront jelent.

A BME-n 1 nap alatt $100 \cdot 10^{3} \cdot 86\,400 = 8{,}64 \cdot 10^{9}$ J energia szabadul fel. Ez azt jelenti, hogy összesen $2{,}9 \cdot 10^{20}$ hasadás történik, ami $7{,}09 \cdot 10^{20}$ számú neutront jelent.

3. feladat

Mit értünk a termikus neutronok fogalma alatt? Becsüljük meg a sebességüket 27 °C hőmérsékleten!

Megoldás

Termikus neutronoknak alatt a környezetükkel hőmérsékleti egyensúlyban lévő neutrongázban lévő neutronokat értjük. A „termalizált” lassú neutronok átlagsebessége az

$$\frac{1}{2} m v^{2} = \frac{3}{2} k T$$

összefüggésből kapható meg. 300 K hőmérsékleten az átlagsebesség becsült értéke:

$$v = \sqrt{\frac{3\,k\,T}{m}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 1{,}38 \cdot 10^{-23}\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}}\right] \cdot 300\ [\mathrm{K}]}{1{,}675 \cdot 10^{-27}\ [\mathrm{kg}]}} =$$

$$= 2723{,}04\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}\right] = 2{,}72\left[\frac{\mathrm{km}}{\mathrm{s}}\right] = 9805{,}86\left[\frac{\mathrm{km}}{\mathrm{h}}\right].$$

4. feladat

Alapállapotú hidrogénatomokat felgyorsított elektronokkal gerjesztenek.

a) Mekkora legyen az elektronokat gyorsító feszültség legkisebb értéke, hogy a hidrogéngáz színképében pontosan két látható színképvonal jelenjen meg?

b) Ilyen gerjesztés esetén a színkép összesen hány különböző vonalat tartalmaz? Milyen hullámhossztartományba esnek a nem látható vonalak?

c) A színképben megjelenő legkisebb hullámhosszú látható fénnyel egy cézium katódot világítunk meg. Mekkora zárófeszültséggel lehet az elektronok kilépését megakadályozni?

Adatok: a hidrogénatom energiája alapállapotban −13,6 eV, az elektron kilépési munkája a cézium fémből: 0,3 aJ.

Megoldás

a) A H-atom energiaszintjei:

$$E_n = -\frac{13{,}6\ [\mathrm{eV}]}{n^2},$$

ahol (n = 1, 2, 3, …). A látható vonalak a Balmer-sorozat tagjai. Ebben a két, legkisebb energiájú látható vonal az $n = 3 \rightarrow n = 2$ és az $n = 4 \rightarrow n = 2$ elektronátmeneteknél jön létre, ezért az elektronoknak legalább az n = 4 energiaszintre kell gerjeszteni az atomokat. Így a szükséges minimális energia: $Ue = E_4 - E_1$ = 12,75 eV kell legyen. Vagyis az elektronokat gyorsító feszültség értéke 12,75 V.

b) Összesen 6 színképvonal jön létre, az

$$\left.\begin{array}{l} n = 4 \\ n = 3 \end{array}\right\} \rightarrow n = 2 \text{ átmenetek}$$

2 látható vonalat adnak (Balmer-sorozat), az

$$\left.\begin{array}{l} n = 4 \\ n = 3 \\ n = 2 \end{array}\right\} \rightarrow n = 1 \text{ átmenetek}$$

3 vonala UV-tartományba esik (Lyman-sorozat), az

$$n = 4 \rightarrow n = 3 \text{ átmenet}$$

1 vonala infravörös tartományba esik (Paschen-sorozat).

c) A fényelektromos jelenség energiaegyenlete:

$$h f = W_{ki} + e\,U,$$

ahol e az elektron töltésének nagysága ($1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C), U pedig a zárófeszültség. Így kapjuk, hogy U = 0,7 V.

5. feladat

A rádium 226-os tömegszámú izotópja által kibocsátott alfa-részecske energiája 4,87 MeV. Tegyük fel, hogy a rádiumtartalmú kőzetben 1 g hélium keletkezik a radioaktív bomlás következtében.

a) Mekkora lenne a keletkező összes alfa-részecske mozgási energiája?

b) Mekkora tömeget lehetne ezzel az energiával 1 km magasra fölemelni?

Megoldás

a) A hélium atommagja az alfa-részecske, amelynek tömege 4 atomi egység. Így 1 g hélium 1/4 mól, vagyis $1{,}5 \cdot 10^{23}$ darab részecske. 4,87 MeV = $7{,}8 \cdot 10^{-13}$ J, így az összes α-részecske energiája: E = $1{,}5 \cdot 10^{23} \cdot 7{,}8 \cdot 10^{-13}$ J = $1{,}17 \cdot 10^{11}$ J.

b) $E = mgh$, innen

$$m = \frac{E}{g\,h} = \frac{1{,}17 \cdot 10^{11}\ [\mathrm{J}]}{10\left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}\right] \cdot 1000\ [\mathrm{m}]} =$$

$$= 1{,}17 \cdot 10^7\ \mathrm{kg} = 11\,700 \text{ tonna!}$$

6. feladat

Egy felületet 1000 W/m^2 intenzitással $5 \cdot 10^{-7}$ m hullámhosszúságú fotonokból álló fény ér merőleges beeséssel.

a) Hány foton éri a felület 1 m^2-ét egy másodperc alatt?

b) Mekkora az egyes fotonok lendülete?

c) Ha a felület teljesen visszaveri a sugárzást, akkor mekkora nyomás származik a fotonoktól (fénynyomás)?

Megoldás

a) Egy foton energiája:

$$\varepsilon = \frac{h\,c}{\lambda} = 3{,}9756 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J},$$

a fotonok másodpercenkénti száma négyzetméterenként (fotonok fluxusa):

$$\phi = \frac{W}{\varepsilon} = 2{,}515 \cdot 10^{21}\ \frac{1}{\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^2}.$$

Ekkor Δt idő alatt beérkezett fotonok száma az A felületen:

$$N = \phi\,\Delta t\,A = \frac{W \Delta t\,A}{\varepsilon} = 2{,}515 \cdot 10^{21}\left[\frac{1}{\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^2}\right] \cdot \Delta t\,A.$$

b) Egyetlen foton lendülete:

$$I = \frac{\varepsilon}{c} = 1{,}3252 \cdot 10^{-27}\ \frac{\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}}{\mathrm{s}}.$$

c) Visszaverődéskor az átadott lendület egyetlen fotonra: $\Delta I = 2I$, ezért N foton által a felületre gyakorolt erő:

$$F = N\frac{\Delta I}{\Delta t} = \frac{2\,I}{\Delta t},$$

amiből a nyomás:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{N\frac{2I}{\Delta t}}{A} = \frac{\phi\,\Delta t\,A}{A}\frac{2I}{\Delta t} = 6{,}67\cdot10^{-6}\ \text{Pa}.$$

Megjegyzés: ha csak a fénynyomás lett volna a kérdés, akkor nem lett volna szükség még a hullámhossz megadására és a fotonok számának a kiszámítására sem. Elegendő lett volna az 1 m^2 felületre 1 s alatt érkező energia (energiafluxus) ismerete: Φ = 1000 J/(m^2·s). Ebből Δt idő alatt A felületre eső fény lendülete ugyanis

$$I = \frac{\Phi\,\Delta t\,A}{c}.$$

Mivel teljesen visszaverődik, ezért az átadott lendület ennek kétszerese, azaz a felületre kifejtett erő:

$$F = \frac{\Delta I}{\Delta t} = \frac{2I}{\Delta t} = \frac{2\Phi\,\Delta t\,A}{c\,\Delta t} = \frac{2\Phi A}{c}.$$

A nyomás pedig az erő és a felület hányadosa, azaz

$$p = \frac{F}{A} = \frac{2\Phi A}{cA} = 2\frac{\Phi}{c}.$$

Példánkban F = 1000 W/m^2, tehát a fény nyomása: 6,67·10^{-6} Pa.

7. feladat

A fényelektromos jelenség vizsgálatához az 546 nm hullámhosszúságú zöld fény kiválóan alkalmas.

a) Mekkora lenne az ilyen hullámhosszúságú elektron sebessége?

b) Mekkora potenciálkülönbség lenne képes erre a sebességre felgyorsítani az elektront?

c) Hasonlítsa össze az azonos hullámhosszúságú zöld foton és az elektron energiáját!

d) Lehetne-e hasonló jelenséget kiváltani – azaz alkáli fémből elektronokat kiszakítani – ugyanekkora hullámhosszúságú elektronokkal is?

Megoldás

a) Az elektron hullámhosszának egyenlőnek kell lennie a zöld fény hullámhosszával, amely 5,46·10^{-7} m, ezt az értéket felhasználva:

$$m\,v = p = \frac{h}{\lambda},\ \text{innen}\ v = \frac{h}{m\lambda} = 1340\ \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

b) Az U potenciálkülönbség által adott mozgási energia:

$$\frac{1}{2}\,m\,v^2 = e\,U,\ \text{innen}\ U = \frac{m\,v^2}{2\,e} = 5{,}1\ \mu\text{V}.$$

c) Az elektron energiája eU = 8,16·10^{-25} J, a foton energiája

$$E = \frac{h\,c}{\lambda} = 3{,}67\cdot10^{-19}\ \text{J},$$

azaz a foton energiája körülbelül 450 ezerszer nagyobb.

d) Emiatt az ilyen hullámhosszúságú elektronnal biztosan nem lehetne kiszakítani elektronokat az alkáli fémből, mivel azok kilépési munkája tized eV (10^{-20} J) nagyságrendű.

8. feladat

Egy orvosi használatra szánt zárt kapszula elektronsugárzó $^{32}_{15}$P izotópot tartalmaz. A kapszulát a kezelés során közvetlenül a daganatba ültetik. A beültetéskor az aktivitás 4,5 MBq, a kibocsátott β-sugárzás átlagos energiája 700 keV. Tegyük fel, hogy a sugárzás energiájának 70%-a nyelődik el a daganatban. Mekkora az összes elnyelt energia egy 14 napos kezelés során?

Adat: a $^{32}_{15}$P felezési ideje 14,3 nap.

Megoldás

A bomlási állandó:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0{,}693}{14{,}3\cdot86\,400\ [\text{s}]} = 5{,}61\cdot10^{-7}\ \frac{1}{\text{s}}.$$

A kezdeti részecskeszám:

$$N(0) = \frac{A}{\lambda} = \frac{4{,}5\cdot10^{6}\left[\frac{1}{\text{s}}\right]}{5{,}61\cdot10^{-7}\left[\frac{1}{\text{s}}\right]} = 8{,}02\cdot10^{12}\ \text{darab}.$$

A részecskék száma 14 nap után:

$$N(t) = N(0)\,e^{-\lambda t} =$$

$$= 8{,}02\cdot10^{12}\cdot e^{-5{,}6\cdot10^{-7}\left[\frac{1}{\text{s}}\right]\cdot1{,}20960\cdot10^{6}\ [\text{s}]} =$$

$$= 4{,}07\cdot10^{12}\ \text{darab}.$$

A bomlások száma:

$$N(0) - N(t) = \Delta N = 3{,}95\cdot10^{12}\ \text{darab}.$$

Az elnyelt energia:

$$E = \Delta N E_{\beta}\,\eta = 3{,}95\cdot10^{12}\cdot7\cdot10^{5}\ [\text{eV}]\cdot0{,}7 =$$

$$= 1{,}936\cdot10^{18}\ \text{eV} = 0{,}31\ \text{J}.$$

9. feladat

A Curie-házaspár 1898-ban felfedezte fel a radioaktív rádium elemet. Ezt követően négy éves fáradságos munkával sikerült a tudós házaspárnak 0,1 g tömegű tiszta rádium fémet kémiai reakciók útján az uránszurokércből előállítani.

a) Ha a 0,1 g tömegű elkülönített rádiumot megőrizték volna, akkor mennyi maradt volna belőle mára?

b) Mennyi volt a kinyert rádium fém sugárzási teljesítménye elkülönítéskor, és mennyi lenne most?

c) Mennyi energia szabadult volna fel az elkülönített rádiumból az azóta eltelt időben?

Adatok: a rádium moláris tömege M = 226 g/mol, felezési ideje: 1600 év. Az alfa-részecske energiája: 4,87 MeV.

Megoldás

Figyelni kell arra, hogy az előállítás éve 4 évvel később van, mint a felfedezés éve, azaz 1902-ben történt. Azóta 112 év telt el.

a) Az eredeti m_0 tömegből

$$m = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{112\ [\text{év}]}{1600\ [\text{év}]}} = m_0 \cdot 0{,}9526,$$

azaz 95,26% maradt meg.

b) Az aktivitás elkülönítéskor:

$$A = \frac{\ln 2}{T_f} N = \frac{\ln 2}{1{,}6 \cdot 10^3 \cdot 3{,}15 \cdot 10^7\ [\text{s}]} \frac{0{,}1\ [\text{g}]}{226\ [\text{g}]} \cdot 6 \cdot 10^{23} =$$

$$= 3{,}65 \cdot 10^9\ \frac{1}{\text{s}},$$

aminek felhasználásával az elkülönítéskori sugárzási teljesítmény:

$$P_0 = E_\alpha A = 4{,}87 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-13}\ [\text{J}] \cdot 3{,}65 \cdot 10^9 \left[\frac{1}{\text{s}}\right] =$$

$$= 2{,}84 \cdot 10^{-3}\ \text{W} = 2{,}84\ \text{mW}.$$

A jelenlegi sugárzási teljesítmény ennek 95,26%-a, így P_{112} = 2,71 mW lenne.

c) Összesen elbomlott 100–95,26 = 4,74%, azaz 0,0474 ·0,1 = 0,00474 g. Ebben volt

$$N = \frac{0{,}00474}{226} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1{,}258 \cdot 10^{19}\ \text{darab}$$

részecske. Ennyi alfa-részecske is bocsátódott ki, egyenként 4,87 MeV energiával. Így a teljes felszabadult energia:

$$E_{\text{összes}} = 1{,}258 \cdot 10^{19} \cdot 4{,}87 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-13}\ \text{J} = 9802\ \text{kJ}.$$

Második megoldás: mivel a felezési idő sokkal nagyobb, mint a 112 év, ezért jól közelíthetjük az exponenciális bomlást egy lineáris függvénnyel, és így számolhatunk átlagos teljesítménnyel is.

$$P_{\text{átlag}} = \frac{P_0 + P_{112}}{2} = 2{,}775\ \text{mW}$$

átlagos teljesítménnyel számolva az összes felszabadult energia:

$$E_{\text{összes}} = P_{\text{átlag}}\, t = 2{,}775 \cdot 10^{-3}\ [\text{W}] \cdot 112 \cdot 3{,}15 \cdot 10^7\ [\text{s}] =$$

$$= 9{,}790 \cdot 10^6\ \text{J} = 9790\ \text{kJ}.$$

10. feladat

Mennyi egy E_n mozgási energiájú (nem-relativisztikus) neutron energiájának legnagyobb változása, amikor az egy nyugalomban lévő A tömegszámú atommaggal rugalmasan ütközik?

Megoldás

A neutron tömege m, sebessége ütközés előtt v_1, ütközés után v_2.

A mag tömege $A\,m$, sebessége (ütközés után) v. Legnagyobb energiaváltozás egyenes ütközéskor következhet be, ezért a továbbiakban csak egyenes ütközést vizsgálunk.

A lendület és az energia is megmarad:

$$m v_1 + 0 = m v_2 + A\, m\, v, \qquad \text{innen: } v_1 = v_2 + A\, v, \tag{1}$$

valamint

$$\frac{1}{2} m v_1^2 + 0 = \frac{1}{2} m v_2^2 + \frac{1}{2} A\, m\, v^2, \qquad \text{innen: } v_1^2 = v_2^2 + A\, v^2. \tag{2}$$

Mivel $E_{n1} = E_{n2} + E_A$, így $E_A = -\Delta E_n$. Az (1) és (2) egyenletből:

$$\left(v_2 + A\, v\right)^2 = v_2^2 + A\, v^2$$

$$\text{innen: } v_2 = \frac{v(1 - A)}{2}$$

és így:

$$E_{n2} = \frac{1}{2} m v_2^2 = \frac{1}{8} m v^2 (1 - A)^2 = E_{n1} + \Delta E_n,$$

amelyből A-val történő beszorzás után kapjuk (mivel $\frac{1}{2} A v^2 = E_A = -\Delta E_n$):

$$\Delta E_n = -E_n \frac{4A}{(1 + A)^2}.$$

Az elődöntő eredményei, a továbbjutók

Az elődöntő feladatait 70 fő I. kategóriás, és 21 fő junior versenyző teljesítette olyan szinten, hogy dolgozataikat a javító tanárok tovább tudták küldeni a BME Nukleáris Technika Tanszékére további rangsorolás végett. Ezek megoszlását mutatja a *2. táblázat*.

Látszik, hogy 2014-ben összességében a pályázók jóval nagyobb százaléka (91/276 = 33,0%) érte el a továbbküldéshez szükséges szintet, mint az előző évben (58/302 = 19,2%). Ez arra utal, hogy az idén az első forduló feladatai könnyebbek voltak, mint az előző évben. Ez egyébként a Feladatkitűző Bizottság

2. táblázat

Az I. forduló után beküldött dolgozatok megoszlása, zárójelben a 2013. évi adatok

	I. kategóriás	II. kategóriás
budapesti	26 (16)	6 (8)
vidéki	44 (24)	15 (10)
határon túli	0 (0)	0 (0)
összesen	70 (40)	21 (18

kifejezett célja is volt. Sajnos a határon túli iskolákban továbbra sem született olyan dolgozat, amely elérte volna a továbbküldési szintet.

A beküldött dolgozatok ellenőrzése után egy egyetemi oktatókból álló bírálóbizottság a legjobb 10 junior versenyzőt és a legjobb 20 első kategóriás versenyzőt hívta be a paksi Energetikai Szakközépiskolában 2014. április 12-én megrendezett döntőre. A kiértesítést követően a pécsi Leöwey Klára Gimnáziumból értesítették a Versenybizottságot, hogy egyik döntőbe jutott tanulójuk (*Fekete Panna*) visszalépett a versenyből, más versennyel való ütközés miatt. A Versenybizottság úgy döntött, hogy helyette a pontszámok alapján soron következő tanulót hívja be a döntőbe. Röviddel a döntő előtt még egy további diák is lemondta a versenyt (*Sárvári Péter,* ELTE Apáczai Csere János Gimnázium, Budapest), így végül 19 fő I. kategóriás, és 10 fő második (Junior) kategóriás diák versenyzett.

Az idén három lány jutott be a verseny döntőjébe: *Stark Lívia* (ELTE Trefort Ágoston Gimnázium, Budapest) és *Huszár Emese* (Bethlen Gábor Református Gimnázium, Hódmezővásárhely) az I. kategóriában, valamint *Németh Flóra* (Vajda János Gimnázium, Keszthely) a juniorok között. A verseny fordulóin mobiltelefon és internet kivételével bármilyen segédeszköz használható volt.

Az Országos Szilárd Leó Fizikaverseny döntőjét – mint eddig minden évben – Pakson, az Energetikai Szakközépiskolában (ESZI) rendeztük. A döntő zökkenőmentes lebonyolításáért *Csajági Sándor* tanár úrnak, valamint *Szabó Béla* igazgató úrnak tartozunk köszönettel.

A döntőt megelőző napon a versenyzők és kísérő tanáraik üzemlátogatáson vettek részt a Paksi Atomerőműben.

A döntő versenyfeladatai

Ezen a versenyen is, mint az első Szilárd Leó Versenyen (valamint 2004 óta ismét), a Junior kategória versenyfeladatai részben eltértek az I. kategória (11–12. osztályosok) feladataitól.

1. feladat kitűzte: *Radnóti Katalin*

Szemelvények egy régi cikkből: „Véleményünk szerint az uraninit egy új kémiai elemet tartalmaz, amelynek a polónium elnevezést ajánlottuk… Az urán, a tórium, a polónium, a rádium és ezek vegyületei a levegőt elektromos vezetővé teszik és a fotólemezeken nyomot hagynak. Mindkét hatás sokkal erősebb a polónium és a rádium esetében, mint az uránnál és a tóriumnál. A rádiummal és a polóniummal már félperces exponálási idő után kielégítő nyomokat kapunk a fotólemezeken; míg az urán és a tórium esetében ugyanolyan eredmény eléréséhez több órára van szükség."

a) Miért teszik a levegőt vezetővé a fenti anyagok?

b) Miért hagynak nyomot a fotólemezen?

c) Miért van különbség a fent leírt effektusokban a különböző anyagok esetében? Milyen fizikai mennyiséggel lehet leírni ezt a különbözőséget?

d) Ki, vagy kik írhatták a cikket, amelyikből az idézet származik?

Megoldás

a) Mert a radioaktív sugárzás ionizálja a levegő molekuláit.

b) Mert a radioaktív sugárzás kölcsönhatásba lép a fotoemulzió molekuláival, és ugyanúgy ionizálja azokat, mint a fény.

c) Azért van különbség, mert azonos anyagmennyiség esetén nem ugyanannyi részecskét bocsátanak ki időegység alatt. Ezt a fajlagos aktivitás írja le.

d) A cikket *Marie Curie, Pierre Curie* és *P. Bémont* írta (elfogadjuk, ha csak Curie-ékat írja valaki)

2. feladat kitűzte:[1] *Sükösd Csaba*

Hány ^{14}C bomlás történik a tüdőben egy nap alatt? Mit jelent ez a sugárterhelés szempontjából?

Adatok: a légkör 0,03 térfogatszázaléka CO_2, a tüdő aktív térfogatát vegyük 3 liternek, a belélegzett levegőt 20 °C-osnak. Egy ^{14}C atomra jutó ^{12}C atomok száma 10^{12}. A ^{14}C felezési ideje 5715 év.

Megoldás

Mivel a ^{14}C felezési ideje jóval nagyobb, mint a vizsgált 1 nap, ezért igazából lényegtelen, hogy a tüdőben lévő levegő hány százaléka cserélődik, hiszen a bent maradt és az újonnan beszívott levegőben is ugyanannyi marad a ^{12}C és a ^{14}C aránya. Más szóval azt kell meghatározni, hogy 3 liter normál állapotú levegőben egy nap alatt hány ^{14}C bomlás történik.

20 °C-on és 1 bar nyomáson (standard állapot) 24,5 literben van mólnyi mennyiségű anyag, azaz összesen $6\cdot10^{23}$ gázmolekula. A térfogatszázalék és az atomszázalék arányosak egymással, azaz ennek 0,03%-a széndioxid: $3\cdot10^{-4}\cdot6\cdot10^{23} = 1{,}8\cdot10^{20}$ molekula van 24,5 liter levegőben. Akkor 3 literben

$$1{,}8\cdot10^{20}\cdot\frac{3}{24{,}5} = 2{,}20\cdot10^{19}$$

széndioxid-molekula található, amelynek mindegyikében egyetlen szénatom van, de az összes szénatomnak csak 10^{-12}-ed része ^{14}C. Emiatt 3 literben $2{,}2\cdot10^{7}$ radioaktív szénatom van.

A 3 liter levegő aktivitása tehát

$$a = N\frac{0{,}693}{T_{1/2}} = \frac{1{,}53\cdot10^{7}}{5717\cdot365\ \text{[nap]}} = 7{,}32\ \frac{1}{\text{nap}}.$$

Azaz egy nap alatt a tüdőnkben lévő levegőben átlagosan mindössze 8 radiokarbon atommag bomlik el, tehát az ebből származó sugárterhelés elhanyagolható.

3. feladat kitűzte: *Vastagh György*

Deuteronokat injektálunk egy ciklotronba, amelyben a mágneses indukció 0,8 T. A duánsok közötti váltakozó feszültség amplitúdója 40 kV.

[1] *Kis Dániel* és *Reiss Tibor* feladatgyűjteménye alapján.

a) Hány fordulat után tesznek szert 0,5 pJ energiára a deuteronok?

b) Legalább mekkora legyen a ciklotron átmérője?

Adat: a deuteron tömege $3{,}3445 \cdot 10^{-27}$ kg.

Megoldás

a) Mivel egy teljes fordulat alatt a deuteronok kétszer gyorsulnak a duánsok között, ezért egy teljes fordulat alatt

$$2\,U q = 2 \cdot 4 \cdot 10^4 \text{ eV}$$

mozgási energiát nyernek. Az n fordulat alatt elért mozgási energia tehát:

$$E_m = 2\,U q\,n,$$

$$0{,}5 \cdot 10^{-12}\ [\text{J}] = 2 \cdot 4 \cdot 10^4\ [\text{eV}] \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} \left[\frac{\text{J}}{\text{eV}}\right] \cdot n,$$

ahonnan $n \approx 39$ fordulat kell.

b) A ciklotron átmérője nagyobb kell legyen, mint a legnagyobb pályasugár, az pedig a

$$q\,v\,B = \frac{m\,v^2}{r}$$

egyenletből, v ismeretében kiszámítható.

A v-t pedig az adott mozgási energia értékéből és a deuteron $m = 3{,}3445 \cdot 10^{-27}$ kg tömegéből határozhatjuk meg:

$$v = \sqrt{\frac{2\,E}{m}},$$

így $v = 1{,}73 \cdot 10^7$ m/s. Ezért az

$$r = \frac{m\,v}{q\,B}$$

kifejezésből $r = 0{,}4514$ m, így a ciklotron átmérőjére 91 cm adódik.

4. feladat kitűzte: *Szűcs József* és Radnóti Katalin

a) Adjuk meg a Föld-pálya térségében az elektromágneses napsugárzás és a részecskesugárzásnak tekinthető, a Napból kiinduló napszél térfogati energiasűrűségének arányát!

b) Hogyan változik a sugárzások energiasűrűségeinek aránya a Naphoz közeledve?

Adatok: a Földre érkező napsugárzás teljesítménye 1370 W/m^2. A napszél köbcentiméterenként 6 részecskét tartalmaz. A napszelet vegyük a Napból kiinduló, 400 km/s átlagos sebességű protonokból álló izotróp sugárzásnak!

Megoldás

A napsugárzás térfogati energiasűrűsége:

$$w_{nf} = \frac{P_N}{c} = \frac{1{,}370 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2}\right]}{3 \cdot 10^8 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]} = 4{,}57 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{J}}{\text{m}^3}.$$

A napszél energiasűrűsége:

$$w_{nsz} = \frac{1}{2}\,\rho_{proton}\,m_{proton}\,v^2 =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot 6 \cdot 10^6 \left[\frac{1}{\text{m}^3}\right] \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-27}\ [\text{kg}] \cdot \left(4 \cdot 10^5 \left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]\right)^2 =$$

$$= 8{,}02 \cdot 10^{-10}\ \frac{\text{J}}{\text{m}^3}.$$

a) Így a sugárzások térfogati energiasűrűségének keresett aránya:

$$q = \frac{w_{nf}}{w_{nsz}} = \frac{4{,}57 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3}\right]}{8{,}02 \cdot 10^{-10} \left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3}\right]} = 5698.$$

b) Az arányuk nem változik, mivel mindkét sugárzás energiasűrűsége a távolság négyzetével fordított arányban csökken.

Megjegyzések

1) Bár a feladat explicit módon nem jelölte meg, a napszél esetében a térfogati energiasűrűségbe csak a protonok mozgási energiájából adódó energiát számítottuk bele, nem pedig a teljes relativisztikus mc^2 energiát. Azonban azok a versenyzők is megkapták a maximális pontot, akik a teljes energiával számoltak, és a számításuk helyes volt.

2) Bár a Versenybizottság nem várta el azt, hogy a versenyzők vegyék figyelembe a gravitáció miatt történő sebességcsökkenést a protonok esetében, sem pedig a gravitációs vöröseltolódást a fotonok esetében, mégis volt olyan versenyző, aki erre a hatásra is gondolt, és ezekre vonatkozóan is adott becslést.

5. feladat kitűzte:[2] *Mester András*

„A nagy rádium botrány" jelzővel illették azt az esetet, amikor 1932. március 31-én *Eben M. Byers* többszörös milliomos, egykori golfbajnok testsúlyának jelentős részét elveszítve, drámai körülmények között meghalt. Byers – egy sérülést követően – roboráló („erősítő") gyógyszerként Radithort fogyasztott. Egy Radithort tartalmazó fél unciás (1 uncia = 28,25 gramm) üvegcse desztillált vízben ^{226}Ra és ^{228}Ra izotópokat tartalmazott. Az izotópok aktivitása nagyjából azonos, egyenként körülbelül 1-1 μCi (~37 kBq) volt.

a) Mennyi volt az egyes izotópok tömege egy üvegcsében?

b) Mennyi volt az egyes izotópok által egységnyi idő alatt leadott energiák aránya?

c) Az ábra Byers csontjaiban havonta elnyelt dózis becsült értékét mutatja. Mire lehet következtetni az ábrából?

Adatok: a ^{226}Ra α-sugárzó, $E_\alpha = 4{,}871$ MeV, felezési ideje 1600 év, a ^{228}Ra β^--sugárzó, átlagos β-energia $\tilde{E}_\beta = 7{,}2$ keV, felezési ideje 5,7 év.

[2] A *Scientific American* folyóirat 1993. augusztusi számában megjelent cikk alapján.

Megoldás

Adatok: $A = 3{,}7 \cdot 10^4$ Bq; $T_{226} = 1600$ év $= 5 \cdot 10^{10}$ s; $T_{228} = 5{,}7$ év $= 1{,}8 \cdot 10^8$ s; $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ 1/mol; $M_{226} = 226$ g/mol; $M_{228} = 228$ g/mol.

a) Az izotóp tömege, ha ismert a moláris tömege, aktivitása és felezési ideje:

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{m}{M} \rightarrow m = N\frac{M}{N_A},$$

$$A = \frac{0{,}693}{T}N \rightarrow N = \frac{A\,T}{0{,}693},$$

$$\Downarrow$$

$$m = \frac{A\,T}{0{,}693}\frac{M}{N_A} = \frac{A\,T M}{0{,}693\,N_A}.$$

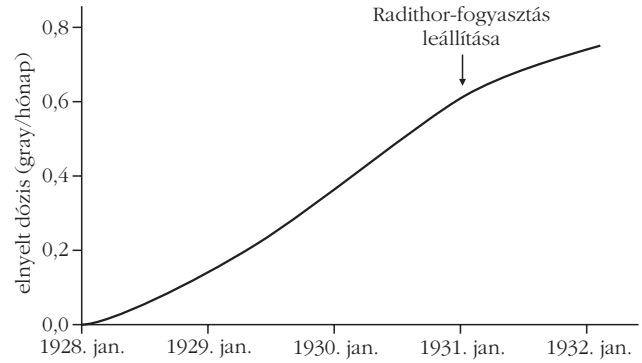
Számítások az egyes izotópokra:

$$m_{226} = \frac{3{,}7 \cdot 10^4 \left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right] \cdot 5 \cdot 10^{10}\ [\mathrm{s}] \cdot 226 \left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right]}{0{,}693 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \left[\frac{1}{\mathrm{mol}}\right]} =$$

$$= 1 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{g},$$

$$m_{228} = \frac{3{,}7 \cdot 10^4 \left[\frac{1}{\mathrm{s}}\right] \cdot 1{,}80 \cdot 10^8\ [\mathrm{s}] \cdot 228 \left[\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}\right]}{0{,}693 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23} \left[\frac{1}{\mathrm{mol}}\right]} =$$

$$= 3{,}64 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{g}.$$



b) Mivel az aktivitások megegyeztek, ezért a közölt energiák aránya megegyezik az α- és a β-részecskék energiájának a hányadosával:

$$\frac{E_\alpha}{E_\beta} = \frac{4{,}871\ [\mathrm{MeV}]}{0{,}0072\ [\mathrm{MeV}]} = 676{,}5.$$

c) Megfigyelhető, hogy az időegység (egy hónap) alatt elnyelt dózis a Radithor fogyasztásának elhagyása után is növekedett. Ennek oka az, hogy a rádium nem ürült ki a csontokból. A ^{226}Ra hosszú felezési ideje miatt biztosan, a ^{228}Ra esetében pedig valószínűsíthetően a gyártás óta a Radithorban még nem állt be a radioaktív egyensúly. Ezért a rádiumizotópokból folyamatosan keletkező leányelemek a minta aktivitásának a folyamatos növekedését okozták. A növekedő aktivitás miatt a dózisteljesítmény (az időegység alatt leadott dózis) is növekedett.

Folytatjuk.

TALÁLD FEL MAGAD!

24. Ifjúsági tudományos és innovációs tehetségkutató verseny – 2014–2015-ös tanév

Jelentkezni a kidolgozandó vagy megoldandó feladat maximum 2 oldalas word doc vázlatával **2014. november 26. 14 óráig** e-mailen lehet.
A pontos feltételeket és nyereményeket a részletes kiírás tartalmazza.

MAGYAR INNOVÁCIÓS SZÖVETSÉG
EMBERI ERŐFORRÁSOK MINISZTÉRIUMA
MTVA

A részletes felhívást keresd a http://fizikaiszemle.hu/archivum/fsz1410/innovacio.pdf helyen!

Szerkesztőség: 1092 Budapest, Ráday utca 18. földszint III., Eötvös Loránd Fizikai Társulat. Telefon/fax: (1) 201-8682
A Társulat Internet honlapja http://www.elft.hu, e-postacíme: elft@elft.hu
Kiadja az Eötvös Loránd Fizikai Társulat, felelős: Szatmáry Zoltán főszerkesztő.
Kéziratokat nem őrzünk meg és nem küldünk vissza. A szerzőknek tiszteletpéldányt küldünk.
Nyomdai előkészítés: Kármán Stúdió, nyomdai munkálatok: OOK-PRESS Kft., felelős vezető: Szathmáry Attila ügyvezető igazgató.
Terjeszti az Eötvös Loránd Fizikai Társulat, előfizethető a Társulatnál vagy postautalványon a 10200830-32310274-00000000 számú egyszámlán.
Megjelenik havonta, egyes szám ára: 800.- Ft + postaköltség.
HU ISSN 0015–3257 (nyomtatott) és **HU ISSN 1588–0540** (online)

Színpadon a természettudomány
http://www.szinpadon-a-tudomány.hu

SCIENCE ON STAGE MAGYARORSZÁG

Természettudomány-tanítási fesztivál

Atomki, Debrecen, 2014. október 11.

Amikor tanárok versenyeznek

- Új ötletek: hogyan tegyük izgalmasabbá a tananyagot
- Látványos kísérletek, érdekes megoldások
- 42 versenyző tanár: a legjobbak kijutnak a nemzetközi megmérettetésre Londonba 2015-ben
- 5 tantárgy: matematika, fizika, kémia, biológia, informatika
- Szigorú zsűri: a szakma legjobbjai

Kiknek szól?

- Tanároknak: ellesni és alkalmazni az ötleteket
- Mindenkinek: tartalmas szórakozás, játszva tanulás
- Gyerekeknek és felnőtteknek: unokáknak, szülőknek, nagyszülőknek

A rendezvény megtekintése ingyenes.
Időpont: 2014. október 11., szombat
Helyszín: MTA Atomki, Debrecen, Bem tér 18/c (bejárat a Poroszlay út felől) www.atomki.mta.hu

A FÉNY NEMZETKÖZI ÉVE 2015

Program

10:00–11:00 Megnyitó

Prof. Dr. Lovász László, Wolf-díjas matematikus, az MTA elnöke, a fesztivál fővédnöke

Papp László, Debrecen város alpolgármestere

Prof. Dr. Szilvássy Zoltán, a Debreceni Egyetem rektora

David Featonby, a nemzetközi Science on Stage Europe vezetőségi tagja

Dr. Sükösd Csaba, a Science on Stage Hungary szervezőbizottságának vezetője

11:00–16:00 A versenyző tanárok újszerű és izgalmas kísérleti bemutatói

„Sokszínű Fizika" busz: mozgó interaktív kiállítás (MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont)

Látványos kísérletek a DÖFI-től (Debreceni Összefogás a Fizikáért Egyesület)

16:30–17:30 myDAQ eszközök bemutatója (National Instruments Hungary Kft.)

17:30– Eredményhirdetés és díjkiosztás
Prof. Dr. Kroó Norbert akadémikus, a zsűri elnöke

RICHTER GEDEON

Gyere el a múzeumba!

A kiállítás korhatár nélkül, fényképes igazolvánnyal **ingyenesen látogatható.**

Nyitva tartás:
hétfő-péntek: 8.00-15.00
szombat: 9.00-13.00
vasárnap: ZÁRVA

Érdeklődni lehet: 75/50-74-32

www.atomeromu.hu

www.facebook.com/paksiatomeromu

ISSN 0015325-7

Atomenergetikai Múzeum

mvm paksi atomerőmű