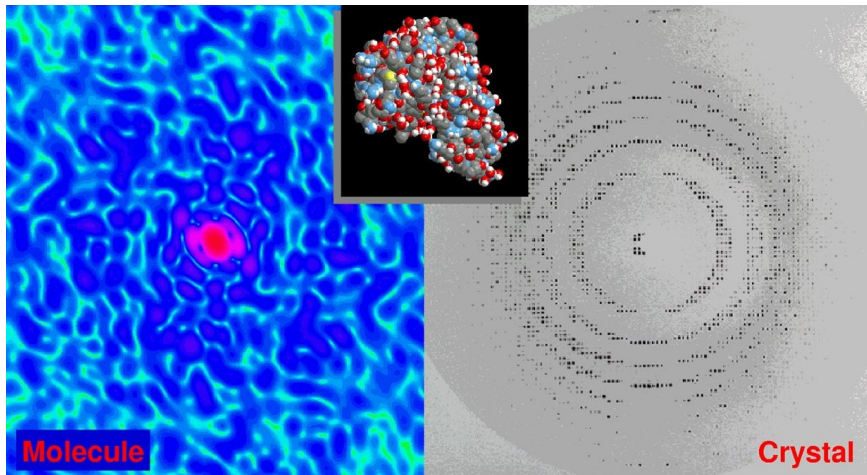


Coherent Diffraction Imaging (CDI) mit X-Ray FELs

- Rekonstruktion der 3D Struktur nicht-periodischer molekularer Strukturen (z.B. Proteine) aus dem Beugungsbild



Coherent Diffraction Imaging (CDI)

- Abbildung ohne Linse:
iterativer Algorithmus ersetzt Linse, um aus Beugungsbildern im reziproken Raum Abbildungen im Ortsraum zu erzeugen (Nature 400, 342 (1999))

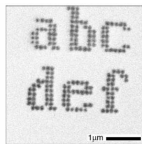


Figure 1 A scanning electron microscope image of the specimen. The specimen was fabricated by depositing gold dots, each ~100 nm in diameter and 80 nm thick, on a silicon nitride membrane.

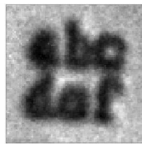


Figure 3 An optical microscope image of the specimen.

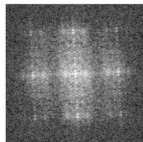


Figure 2 A diffraction pattern of the specimen (using a logarithmic intensity scale). The central 15-pixel-radius circular area is supplied by the squared magnitude of the Fourier transform of the optical microscope image (Fig. 3).

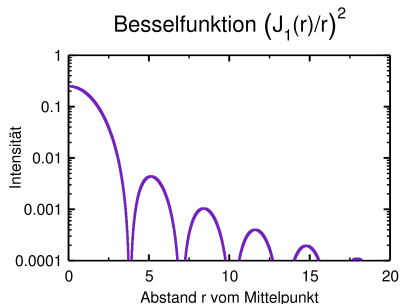


Figure 4 The specimen image as reconstructed from the diffraction pattern of Fig. 2.

- Auflösung ist beugungsbegrenzt (keine Aberationen)!

Coherent Diffraction Imaging (CDI)

- Das Bild eines Lichtpunkts, das von einer kreisförmigen Linse endlicher Größe abgebildet wird, ist nicht ein Punkt, sondern ein Beugungsscheibchen, umgeben von konzentrischen Ringen. Dieses Phänomen wird nicht durch Abbildungsfehler, sondern durch Beugung des Lichts am Rand der Linse hervorgerufen!



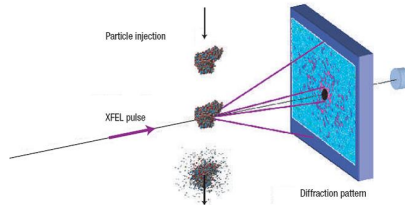
- Abbe'sche Auflösungsgrenze:

$$d_{min} = \frac{\lambda}{2 \cdot NA} \quad (1)$$

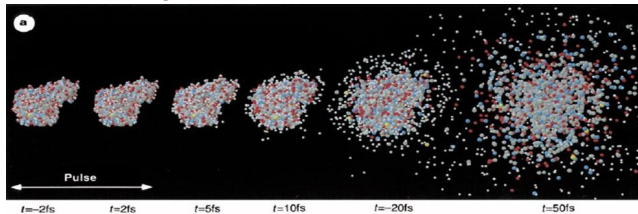
mit $NA = n \cdot \sin \alpha$

Coherent Diffraction Imaging (CDI) mit X-Ray FELs

- Abbildung im Einzelschuss (Nature 406, 752 (2000))



- kurze fs-Pulse ermöglichen "molekulare Filme"



- Auflösung ist dosisabhängig

Grundlagen zur Strukturanalyse

- Wie lassen sich geometrische Strukturen experimentel bestimmen ?
 - Röntgenbeugung
 - Elektronenbeugung
 - Neutronenbeugung
 - Spektroskopie

Grundlagen zur Strukturanalyse

- **Beugungsexperimente:**

Die Wellenlänge sollte in der Größenordnung der atomaren Abstände liegen

- Wellenbild

de Broglie Wellenlänge $\lambda = \frac{h}{p}$

- Röntgenbeugung

$$\lambda = \frac{12.4}{h\nu[\text{keV}]} \cdot 10^{-10} \text{m}$$

$$10 \text{ keV} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{m}$$

- Elektronenbeugung

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{12}{\sqrt{E_{kin}[\text{eV}]}} \cdot 10^{-10} \text{m}$$

$$100 \text{ eV} = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{m}$$

Grundlagen zur Strukturanalyse

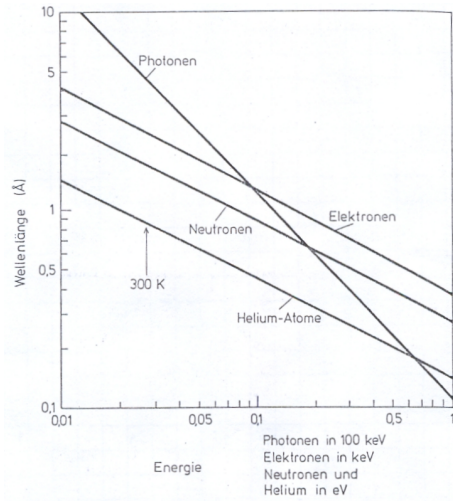
- Neutronenbeugung

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{0.28}{\sqrt{E_{kin}[eV]}} \cdot 10^{-10} m$$

$0.08 \text{ eV} = 80 \text{ meV} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m} \Leftrightarrow$ thermische Neutronen aus
einem Forschungsreaktor

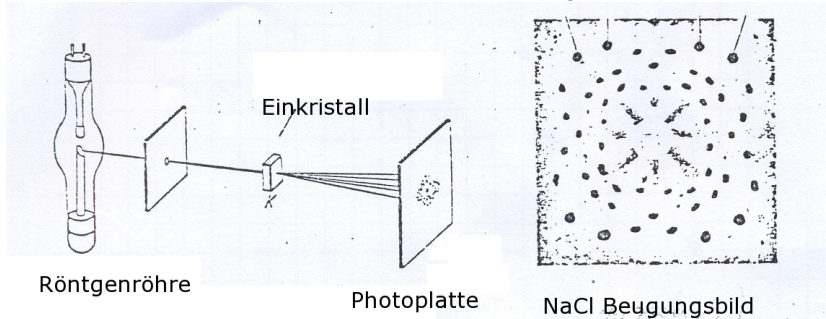
ILL Grenoble, FRM II in Garching bei München

Grundlagen zur Strukturanalyse



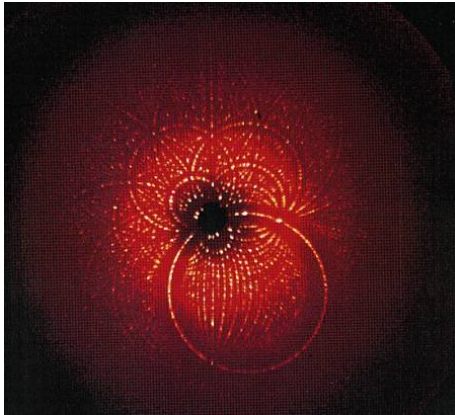
Grundlagen zur Strukturanalyse

- Es gibt verschiedene Methoden mittels Röntgenbeugung die Struktur von Materie zu bestimmen
- Für Einkristalle wird das Laue-Verfahren angewandt

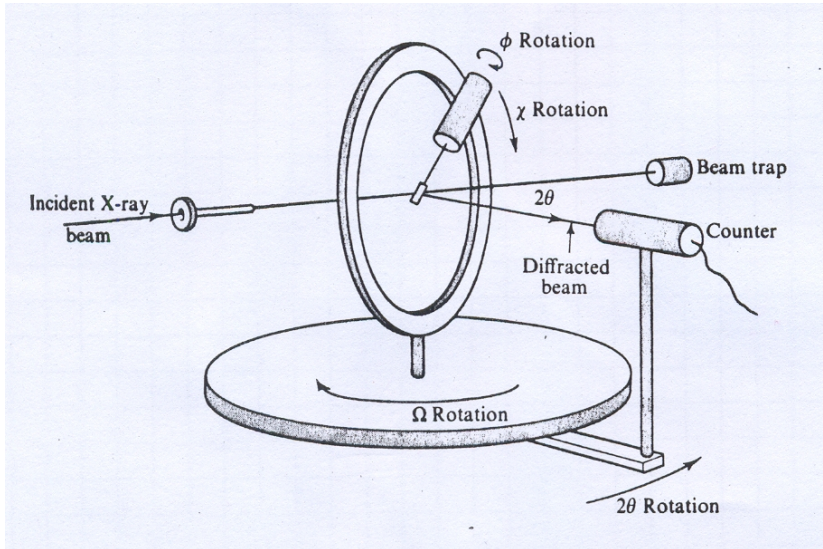


Beugung – Laue Verfahren

- Beugungsbild eines Myoglobin-Kristalls mit CO-Ligand (MbCO) aufgenommen mit einem einzigen 150ps Synchrotronlicht Puls
- $\Delta r = 0.18\text{nm}$ (Größe des CO-Moleküls)
ESRF Highlights 1996/1997

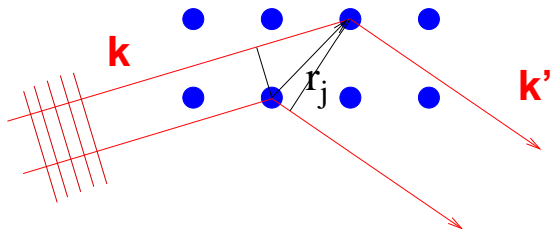


Beugung – Laue Verfahren



Beugung am Kristall

- Wie können wir das Zustandekommen von Beugungsbildern verstehen und wie lässt sich aus den Beugungsbildern die Information über die Kristallstruktur gewinnen
- Wir betrachten die Bewegung von Wellenfronten (kinematische Theorie)



- Phasenunterschied der am Ursprung und am Punkt r_j gestreuten Strahlen

$$\Delta\phi(\vec{r}_j) = \vec{k} \cdot \vec{r}_j - \vec{k}' \cdot \vec{r}_j = \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}_j \quad (2)$$

Streuamplitude

- **Streuamplitude F**

Amplitude der gestreuten Welle durch Summation der Beiträge aller Gitterpunkte unter Berücksichtigung der Phasen

$$F = \sum_{r_j} f_j e^{-i\Delta\phi(r_j)} \quad (3)$$

- f_j Streuvermögen der Struktureinheit am Gitterpunkt
Ist für alle Gitterpunkte gleich

- **Beispiel:**

Intensität der gebeugten Welle für einen würfelförmigen Kristall der durch die Basisvektoren \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} aufgespannt wird.

- Maxima der Intensität $|F|^2$ erhält man für

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{a} = h \cdot 2\pi$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{b} = k \cdot 2\pi$$

$$\Delta\vec{k} \cdot \vec{c} = l \cdot 2\pi$$

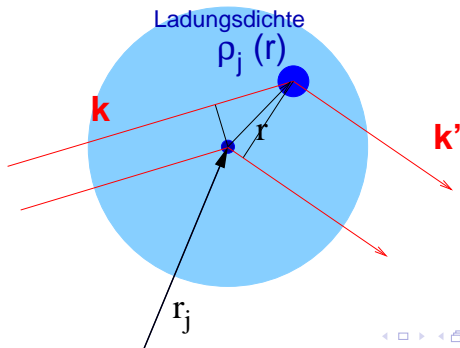
Streuamplitude

- Realer Kristall aufgebaut aus Atomen, Ionen, Molekülen . . .
- 1. Schritt: Bestimmung des Streuvermögens der Struktureinheit, also z.B. eines Atoms oder Moleküls (Basis)
- Besteht die Basis aus mehr als einem Atom ergibt sich der Strukturfaktor aus der Summation über die Atome der Basis
- 2. Schritt: Summation über alle Gitterpunkte

Atomformfaktor

- 1. Schritt
- Streuung von Photonen erfolgt an den gebundenen Elektronen
→ Streuung wird bestimmt durch Elektronenverteilung der Atome
- Phasenverschiebung zwischen den auslaufenden Strahlen

$$\Delta\phi(\vec{r}) = \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}$$



Atomformfaktor

- Integration über die gesamte Ladungsverteilung $\rho_j(\vec{r})$ des Atoms ergibt den Atomformfaktor

$$f_j = \int_V \rho_j(\vec{r}) e^{-i\Delta\vec{k}\cdot\vec{r}} dV \quad (4)$$

- Kugelsymmetrische Ladungsverteilung: $\rho_j(\vec{r}) = \rho_j(r)$ ergibt

$$f_j = 4\pi \int_0^{R_{Atom}} \rho_j(r) \frac{\sin \Delta kr}{\Delta kr} r^2 dr \quad (5)$$

- Streuung in Vorwärtsrichtung: $\Delta k = 0$

$$f_j = 4\pi \int_0^{R_{Atom}} \rho_j(r) r^2 dr = Z_j \quad (6)$$

ergibt also die Gesamtladung des Atoms

Streuamplitude

- 2. Schritt
Streuamplitude

$$F = \sum_{r_j} f_j e^{-i\Delta\phi(r_j)}$$

für identische Bausteine mit $f_j = f$

$$F = f \sum_{r_j} e^{-i\Delta\phi(r_j)}$$

- Im Allgemeinen erfolgt also die Summation über:
 - die Ladungsverteilung des einzelnen Atoms → Atomformfaktor
 - die Basis → Strukturfaktor
 - über alle Gitterpunkte → Streuamplitude

Phasenproblem

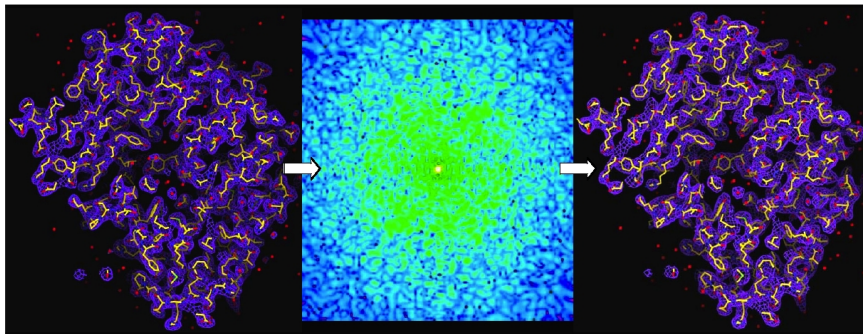
- Gemessen wird die Position und die Intensität $|F|^2$ möglichst vieler Reflexe
- Bei der Intensitätsmessung geht jedoch die Phaseninformation verloren !
- Bestimmung der Struktur bzw. Ladungsverteilung nicht mehr eindeutig !

Gang einer Strukturbestimmung

- 1 Bestimmung von Position und Intensität möglichst vieler Reflexe
 - 2 Gewinne daraus Aussagen über die Symmetrie und mögliche Strukturen
 - 3 Entwicklung eines Modells \rightarrow Hypothese
 - 4 Berechnung eines Beugungsbildes aufgrund des Modells
 - 5 Vergleich mit dem entsprechenden experimentellen Beugungsbild
 - 6 Verbesserung (Verfeinerung) des Modells und zurück zu 4
- Iteratives Verfahren \rightarrow Programme
 - Wie genau ist die Strukturbestimmung ?

Coherent Diffraction Imaging (CDI): Proteinstruktur

- Wie genau ist die Strukturbestimmung ?



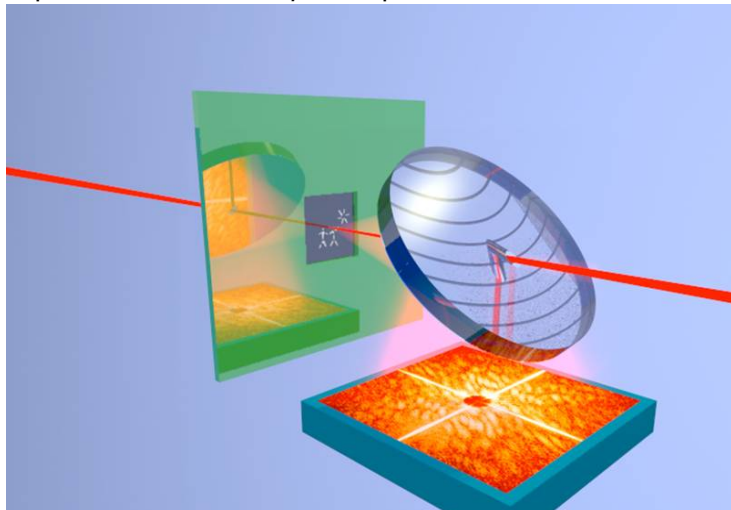
Electron density of
RUBISCO
from the PDB

A section of the 3D diffraction
pattern assembled from
many images (2.5 Å resolution)

The reconstructed
electron density
(with noise)

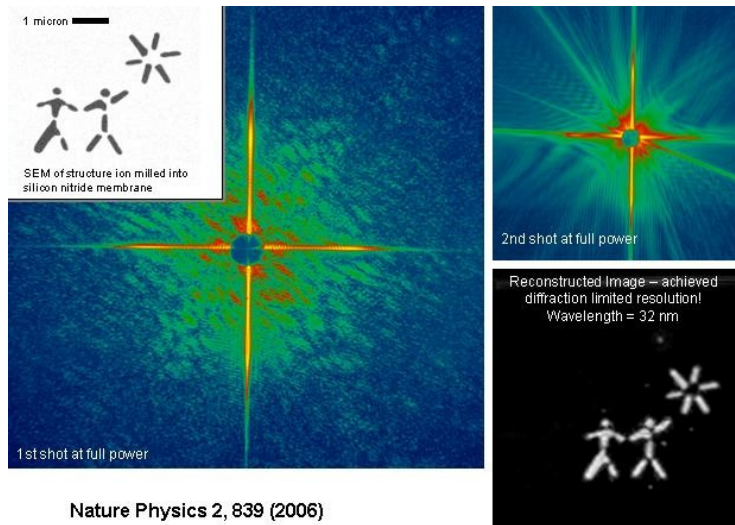
Coherent Diffraction Imaging (CDI) am FLASH

- Kann man Strukturinformation messen bevor die Probe zerplatzt?
- 1. Beispiel: *"Proof of Principle"* Experiment bei $\lambda = 32\text{nm}$



Coherent Diffraction Imaging (CDI) am FLASH

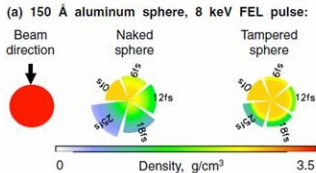
- *Diffract and Destroy !*



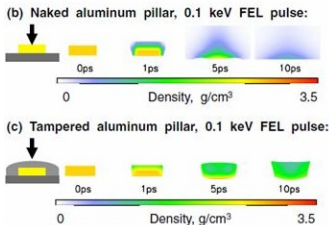
Coherent Diffraction Imaging (CDI) am FLASH

2. Beispiel: Nanostrukturen (PRL 104, 064801 (2010))

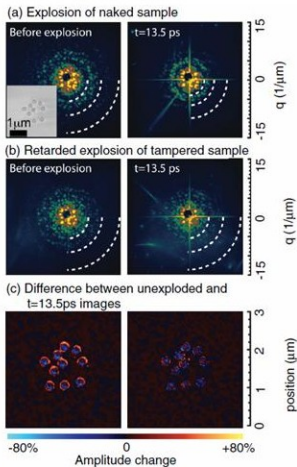
Rechnung: Röntgen-FEL



Rechnung: FLASH (13nm)



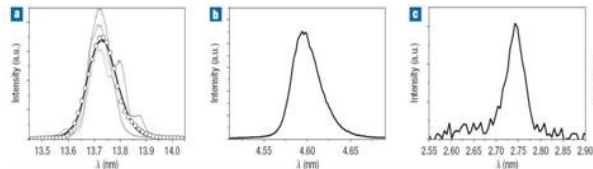
Messung: FLASH (13nm)



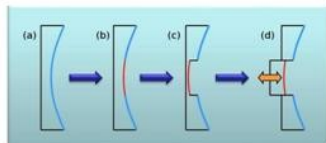
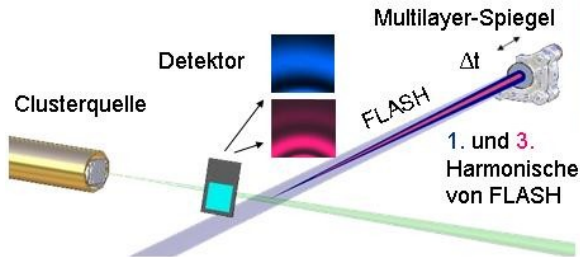
CDI zeigt, dass Expansion der eingelagerten Probe verzögert wird

Coherent Diffraction Imaging (CDI) am FLASH

- Kann man die Expansionsdynamik in Echtzeit "filmen"?
- 3. Beispiel: Clusterexpansion



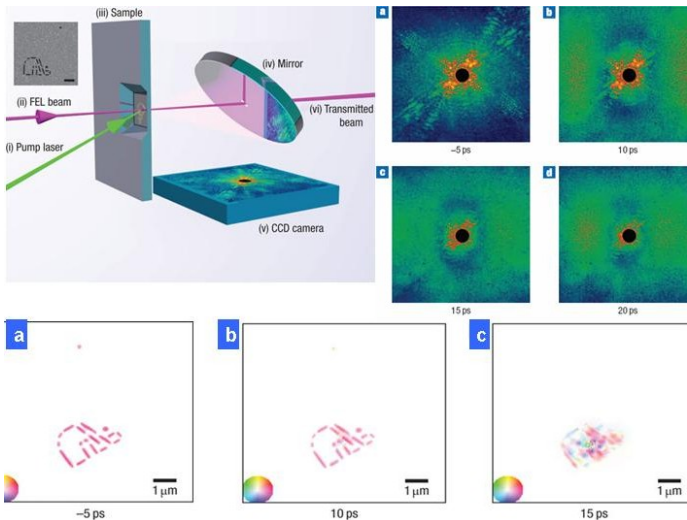
FEL-Harmonische
Nature Photonics 1, 337 (2007)



mit freundlicher Genehmigung
der AG Möller (TU Berlin)

Coherent Diffraction Imaging (CDI) am FLASH

- 4. Beispiel: Nanostrukturen (Nature Photonics 2, 415 (2008))



Coherent Diffraction Imaging (CDI) mit X-Ray FELs

- Das ultimative Ziel: → *Molecular Movie*
Chemische Prozesse mit atomarer Auflösung in Echtzeit "filmen"

