

# En dansk pioner i røntgenkrystallografi

I røntgenkrystallografiens barndom fordrede det en stor viljestyrke og arbejdsindsats at udføre de nødvendige beregninger. Kun stærkt motiverede personer var i stand til at gennemføre dem. Aksel Tovborg Jensen var en sådan person. Han søgte ikke de lette opgaver.

Af Svend Erik Rasmussen, Geologisk Institut, Aarhus Universitet

Røntgenkrystallografi er i dag en af de mest anvendte metoder til bestemmelse af kemiske forbindelsers strukturer. Anvendelsesområdet strækker sig fra strukturbestemmelser af enkle forbindelser til opklaring af proteiners og andre makromolekyleres strukturer. Mange nobelpriser er blevet givet til både fundamentale arbejder over røntgenkrystallografi og til anvendelser af dens metoder. Det kan derfor synes rimeligt at mindes den danske pioner i røntgenkrystallografisk strukturbestemmelse, Aksel Tovborg Jensen, i hundredåret for hans fødsel.

Aksel Tovborg Jensen blev født den 8. februar 1911 i Gudum nær Lemvig. Hans forældre var gårdejer Kristen Touborg Jensen og Ane Marie født Bjerre Jacobsen. Faderen ejede gården Klostermølle, hvor den unge Aksel voksede op, som den yngste i en børneflokk på 11, med 7 brødre og 3 søstre, i et politisk engageret grundtvigiansk hjem. Faderen var en ledende skikkelse i det Radikale Venstre, og moderens familie talte flere kendte malere. Mange af tidens førende politikere og kunstnere, bl.a. Thøger Larsen og Jeppe Aakjær, kom på besøg på gården. Aksel Tovborg Jensen kaldet Tovborg blandt venner og kolleger, voksede op i et hjem med klaver. Han var en habil pianist og fik tidligt øjnene op for god kunst og litteratur. Barndomshjemmet, Klostermølle, er og har været i slægtens eje i flere generationer og drives nu som økologisk landbrug af Aksel Tovborg Jensens nevø, SF-politikeren, Kristen Touborg.

Det var næsten givet, at nogle af børnene i så stor en børneflokk måtte søge væk fra landbruget. Tovborg fortalte mig en gang, at han blev sat til at læse, fordi han ikke duede til at være landmand. Han blev student på aftenkursus i 1929, og trods sin overvejende humanistiske baggrund valgte han at studere på Polyteknisk Lærestanstalt, i dag Danmarks Tekniske Universitet. I 1934 blev han kemiingeniør med udmærkelse, hvilket svarer til et gennemsnit mellem 11 og 12. Hans 16 år ældre broder Sigurd var også blevet kemiingeniør. Han beholdt sin tilknytning til landbruget og blev i 1931 professor på Landbohøjskolen i agrikulturkemi og jordbundslære. Lillebror Aksels hu stod mere til grundvidenskabeligt arbejde. Efter endt eksamen arbejdede han nogle måneder uden løn hos professor i fysisk kemi, J. N. Brønsted. Arbejdet førte til en publikation over syre-basefunktioner i ikke-vandige medier. Derefter blev også Tovborg ansat på Landbohøjskolen, dog ikke hos broderen, men hos den internationalt kendte kemiprofessor, Niels Bjerrum, måske den største kemiker, Danmark hidtil har haft. Han forskede især i



Aksel Tovborg Jensen.

fysisk kemi og havde en udpræget evne til at inspirere sine medarbejdere.

Niels Bjerrum havde, nogle år før Tovborg kom til Landbohøjskolen, med støtte fra Carlsbergfondet anskaffet røntgenapparat. Mineralogen Hans Clausen var begyndt at anvende udstyret som et analytisk hjælpemiddel, men forlod relativt hurtigt dette arbejdsområde.

Bjerrum opfordrede sin nye, unge assistent til at videreudanne sig i røntgenkrystallografi, og med Tovborg begyndte en æra, hvor røntgenkrystallografien blev anvendt på mangfoldige opgaver, især for første gang i Danmark på strukturkemiske problemer.

## Røntgenkrystallografiens barndom

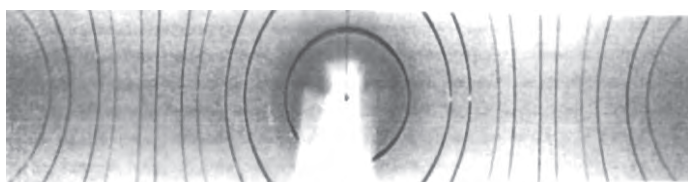
I 1912 fandt M. von Laue sammen med P. Knipping og W. L. Friedrich, at røntgenstråling spredes fra krystaller efter et interferensprincip, så spredningen er begrænset til bestemte vinkler. Heraf kunne der drages to konklusioner:

1. Røntgenstråling måtte opfattes som en bølgebevægelse.
  - 2: Krystallers atomer er arrangeret systematisk, som i et gitter.
- W. L. Bragg viste i 1913, at spredningen af røntgenstråling kan opfattes som en refleksion af strålingen fra planer gennem krystallen. Betingelsen for refleksion kan beregnes vha. afstanden,  $d$ , mellem de reflekterende planer, strålingens bølgelængde,  $\lambda$ , og refleksionsvinklen,  $\theta$ . Han udledte formlen:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Ligningen, som kaldes Braggs lov, har vist sig at være nyttig og betydningsfuld.

Laues og Braggs eksperimenter blev udført med énkrystaller. I 1916 viste Debye og Scherrer i Göttingen, at man også kan få ►



Figur 1. Debye-Scherrer diagram af silicium.

røntgeninterferenser fra krystalpulvere. Et pulverdiagram optaget med et apparat af Debye-Scherrer-typen er vist i figur 1. Diagrammer fra pulvere kan bruges til at identificere krystal-linske faser, både i én-og flerfasesystemer, hvorimod diffraktion fra enkeltkrystaller normalt anvendes til at bestemme atomernes placering i krystaller.

## Uddannelse i og arbejde med røntgenkrystallografi

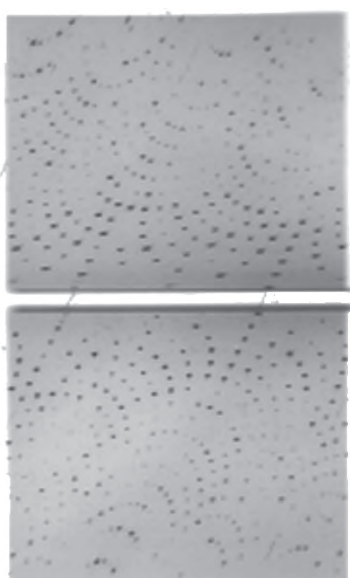
Da Tovborg begyndte at arbejde med røntgenkrystallografi, var der ingen undervisning inden for området i Danmark. Han uddannede sig derfor ved et studieophold i 1936 hos nobelpristageren W. L. Bragg i Manchester, hvor C. A. Beevers og H. Lipson blev hans tutorer. I 1940 skulle han igen have været i England, men krigen gjorde det umuligt, og i stedet tog han til Gunnar Hägg i Uppsala, hvilket førte til et langvarigt samarbejde og venskab.

Der skal her erindres om de vilkår, der gjaldt for arbejde med røntgenkrystallografisk strukturanalyse i 1930'erne og indtil 1950'erne. Først måtte man finde en passende énkrystal, hvilket i øvrigt stadig er tilfældet og ikke altid lige let. Derefter skulle man optage et antal røntgendiagrammer, hvilket normalt blev gjort ved at registrere røntgenreflekserne på film. Derefter fulgte et møjsommeligt arbejde med at måle et stort antal intensiteter af de reflekser, man havde observeret på diagrammer af typer som vist i figur 2.

Som regel havde man fra 10 til 50 diagrammer at udmåle, hvilket man gjorde ved visuel sammenligning med en kalibreret skala. Dernæst begyndte det egentlige arbejde: Beregningerne! På den tid var der ingen elektroniske computere. Hjemmecomputeren var en regnestok, og selv elektromekaniske regnemaskiner var sjældenheder på kemiske laboratorier. En nogenlunde avanceret regnemaskine kunne koste op mod en halv årsløn for en ung videnskabelig medarbejder.

| $2\pi x$ (°) | 0  | 6  | 12 | 18 | 24 | 30 | 36 | 42 | 48 | 54 | 60 | 66 | 72 | 78 | 84 | 90 |
|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| F            | 19 | 18 | 15 | 13 | 6  | 0  | 6  | 13 | 15 | 18 | 19 | 18 | 15 | 13 | 6  | 0  |
| h            | 3  | 19 | 18 | 15 | 13 | 6  | 0  | 6  | 13 | 15 | 18 | 19 | 18 | 15 | 13 | 6  |

Figur 3. "Beevers-Lipson strip" for  $19x\cos 2 \cdot 3x$  for  $x=0^\circ$  til  $90^\circ$  med  $6^\circ$  interval.



Figur 2. Énkrystalldiagram af Weissenberg-typen.

En hovedopgave for en krystallograf var og er også i dag beregning af Fourierrækker, dvs. beregning af et udtryk som:

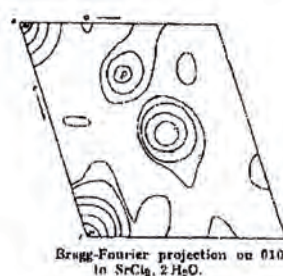
$$\Sigma (A(h)\cos 2\pi hx + B(h)\sin 2\pi hx,)$$

for en række  $x$ -værdier, hvor  $A(h)$  og  $B(h)$  samt heltallet  $h$  er kendte størrelser fra røntgendiagrammerne. Formålet med disse Fourierberegninger er at danne et billede af elektrontætheden i krystallen, dvs. at lokalisere atomernes tre rumlige koordinater,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Regnearbejdet gjorde man, i tiden før computeralderen, overkommeligt ved at projicere elektrontætheden ned på to eller flere planer. Derfra konstrueredes atomernes tredimensionale koordinater.

Det er i dag svært at forestille sig det arbejde, som krystallografer stod over for i 1930'erne og et stykke ind i 1950'erne, ja måske længere. En summation i 2000 punkter af ovennævnte udtryk kræver for 500 reflekser 1 mio. summationer foruden arbejdet med at beregne de trigonometriske funktioner.

Beregningerne af  $A(h)\cos 2\pi hx$  og  $B(h)\sin 2\pi hx$  er i princippet en engangsberegning, f.eks. for heltalsværdier af  $A(h)$  og  $B(h)$  fra 1 til 99 og for  $h$ -værdier fra 0 til 20. De ovennævnte engelske fysikere, C. A. Beevers og H. Lipson, beregnede i 1935-1936 udtrykkene  $A(h)\cos 2\pi hx$  og  $B(h)\sin 2\pi hx$  i et vinkelinterval fra  $0-90^\circ$ , med  $6^\circ$ -intervaller og trykte resultaterne på papstrimler. Et eksempel er vist i figur 3.

Kun det indrammede felt var trykt på strimlerne. I eksemplet er tallet 19 en værdi for  $A(h)$ , bogstavet C viser, at der er tale om cosinus-værdier, og tallet 3 er værdien for  $h$ . Samlingen af strimler gik under navnet Beevers-Lipson Strips. Vha. disse kunne man spare en stor mængde tabelopslag og multiplikationer. Men beregning af elektrontætheder var stadig et stort arbejde. Figur 4 viser en projektion af elektrontætheden i form af niveaukurver på en plan fra Tovborgs arbejde over strukturen af  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Figur 4. Figur fra Tovborgs afhandling over  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Strontium er placeret i nulpunktet, hvorom niveaulinjerne ligger tættest. Chloratomet er placeret ca. midt i billedet med den næststørste elektrontæthed, og oxygenatomet, der har endnu færre elektroner, findes i den øverste del af projektionen. Hydrogenatomerne kunne ikke placeres.

Det fordrede en stor viljestyrke og arbejdsindsats at udføre denne type beregninger, og kun stærkt motiverede personer var i stand til at gennemføre dem. Tovborg var en sådan person. Han søgte ikke de lette opgaver.

I dag er både måleprocedurer og beregninger stærkt automatiserede.

I årene op til 1945 løste Tovborg krystalstrukturerne af salthyraterne:  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Han sammenfattede resultaterne fra disse og andre strukturanalyser i disputatsen fra 1948: *Krystallinske salthyrater, en oversigt*.

### Praktiske anvendelser af røntgenkrystallografi

I samme tidsrum arbejdede han også med mere praktiske anvendelser af røntgenkrystallografi fra pulvere. Han viste, hvordan metoden kan være et hjælpeværktøj inden for mange tilsyneladende ikke relaterede videnskabsgrene. F.eks. fandt han, at nyresten hos nogle patienter bestod af apatit,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ , og han udførte sammen med flere medarbejdere en række røntgenundersøgelser på tandemaljer og tandsten, hvor de påviste eksistensen af flere calciumfosfater.

Også arkæologi nød godt af hans viden. I 1949 fandt han, at en udblomstring af hvide krystaller på skeletdele fra Asser Rigs og fru Inges grave bestod af brushit,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Han forklarede ud fra sin omfattende viden om calciumfosfater dannelsen af brushit som en følge af den relative tørhed, der herskede i disse grave, kombineret med at den eneste virksomme syre var fosforsyre.

Han hjalp også det nyoprettede firma Haldor Topsøe med røntgenkrystallografiske undersøgelser af katalysatorer, bl.a. ved at benytte forbreddning af linjer i et pulverdiagram til bestemmelse af partikelstørrelse.

Han publicerede også et rent teoretisk, grundvidenskabeligt arbejde om dette. Den teknologiske udvikling af apparatur og computere har medført, at bestemmelse af partikelstørrelse ved røntgendiffraction i dag bruges i mange industrielle processer.

Tovborg publicerede kun et enkelt, mindre strukturarbejde efter 1948. Han overlod strukturbestemmelser til sine mange elever og støttede dem gennem sin indflydelse i forskellige fonde og andre institutioner. Røntgenkrystallografisk strukturarbejde er i dag rigt repræsenteret på de fleste danske universiteter af Tovborgs elevs elever.

I 1949 blev Tovborg Niels Bjerrums efterfølger som professor ved Landbohøjskolen. Hans videnskabelige indsats var i tiden derefter mere rettet mod landbohøjskolens kerneområder end hans tidligere grundvidenskabelige strukturarbejde, og han inspirerede fortsat unge mennesker til at uddanne sig og til at opleve glæden ved at erhverve ny viden. Han beskæftigede sig bl.a. med mineralsammensætninger i forskellige jorder, sammensætningen af kunstgødninger m.m.

Tovborg var i kraft af sin personlighed og integritet et oplagt emne til besættelse af tillidsposter. Han var f.eks. medlem af eksekutivkomiteen for International Union of Crystallography fra 1954 til 1957. Herhjemme havde han også flere faglige tillidsposter, en af de vigtigste var hans medlemskab af Statens almindelige Videnskabsfond fra 1952-1960. Denne fond var en forløber for det senere Forskningsråd.

I 1952 blev Tovborg medlem af Videnskabernes Selskab og i 1956 blev han indvalgt i Carlsbergfondets direktion, hvorfra han i 1972 trak sig tilbage pga. sygdom. I Carlsbergfondet var han ikke blot naturvidenskabens repræsentant, men også levende interesseret i de humanistiske områder.

Trods et svækket helbred forblev Tovborg aktiv inden for både undervisning og videnskab, indtil han som 70-årig skulle pensioneres. På sin 70-årsdag fik han bl.a. overrakt et bind med hilsner og hyldest fra en række tidligere elever, der nu var hans venner og kolleger. Han fik dog intet otium. Natten efter fødselsdagen den 8. februar 1981 sov han ind.

*Forfatteren takker cand. scient. Ulla Vibeke Hjuler for redaktionel bistand.*

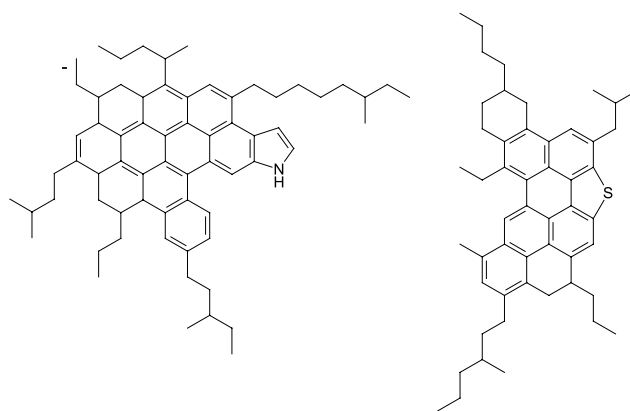
E-mail-adresse

Svend Erik Rasmussen: ser@geo.au.dk



## ... Asphaltener raffinaderiernes kolesterol

Vi kender alle den sidste rest fra petroleumsindustrien dette sorte fluidum asfalt, beg, eller hvad man nu kalder det. Det har i det store og hele ikke haft andre anvendelse end som vejbelægning; men efterhånden som lettere petroleumsprodukter bliver en mangelvare, stiger interessen for at omdanne denne sorte rest, som består af noget, man har kaldt asphaltener, til lettere



olier. Den findes også naturligt i store mængder i oliesand i USA og Canada. Viscositeten af råolie afhænger eksponentielt af indholdet af asphaltener, de har derfor en tendens til at stoppe rørene i olieindustrien, heraf navnet raffinaderiernes kolesterol. På samme måde stopper de revner i underjordiske olieførende klipper, så man ikke kan få olien op. Man har hidtil vidst meget lidt om deres kemiske sammensætning; men har nu fra massespektrometriske undersøgelser fået et større kendskab til dem. De har en molekylvægt på op til omkring 10.000 og består af forbindelser af de ovenfor viste typer.

*Carl Th.*

1. Digging into Asphaltenes, *Chemical and Engineering News*, 21 September 2009, side 12.