

# 100 år med røntgendiffraktion

Røntgendiffraktion er en disciplin, der har stor betydning for kemien. Disciplinen blev etableret for 100 år siden.

Svend Erik Rasmussen,  
Geologisk Institut, Aarhus Universitet

Universitetet i München var i året 1912 kendt for at have en usædvanlig høj standard. Den første nobelpristager i fysik, W. C. Röntgen var professor i eksperimentel fysik, A. Sommerfeld underviste i teoretisk fysik og havde som assistenter P. Debye og Max von Laue, begge senere nobelpristagere. P. Groth, som var professor i krystallografi og mineralogi, var kendt for en banebrydende indsats for at systematisere mineralogien.

En af Sommerfelds studenter, P. P. Ewald, arbejdede på den tid med at beregne lysbrydningen i et system af resonatorer anbragt i et tredimensionalt gittersystem, som man antog kunne være en model for en krystal. Han konsulterede Laue om et matematisk problem, men fik kun et modspørgsmål om, hvad der ville ske, hvis lysets bølgelængde var af samme størrelsesorden som afstanden mellem resonatorerne. Ewald var ikke interesseret i spørgsmålet, men Laue grublede videre over det. Han fik den tanke, at hvis røntgenstråling var en bølgebevægelse, kunne den være af en bølgelængde, der svarede til atomafstande i krystaller. Hvis atomerne var arrangeret systematisk i et tredimensionalt gitter, ville strålingen spredes efter et interferensprincip, så spredningen var begrænset til bestemte vinkler. Han fik to eksperimentalfysikere, P. Knipping og W. L. Friedrich til at foretage et eksperiment, hvor røntgenstrålen passerer gennem krystallen (figur 1).

Eksperimentet var en succes, og man kunne heraf drage to konklusioner:

1: Røntgenstråling måtte opfattes som en bølgebevægelse.  
2: Krystallers atomer er arrangeret systematisk, som i et gitter. Laue gav en detaljeret teori for eksperimentet og fik i 1914 nobelprisen i fysik.

W. L. Bragg, der var student i Cambridge, viste i 1913, at spredning af røntgenstråling kan opfattes som en refleksion af strålingen fra planer gennem krystallen, og at betingelsen for refleksion kan udtrykkes vha. strålingens bølgelængde  $\lambda$ , refleksionsvinklen  $\theta$ , og afstanden,  $d$ , mellem de reflekterende planer (figur 2).

Ligningen indeholder kun en direkte observerbar størrelse  $\theta$ . Ud fra en bestemmelse af de relative atompositioner i udvalgte krystaller af simpel struktur, kunne han vha. Avogadros tal beregne absolut værdier for  $d$  og dermed absolutbestemmelser for bølgelængden  $\lambda$ . Hermed var to nye grene af videnskaben etableret:

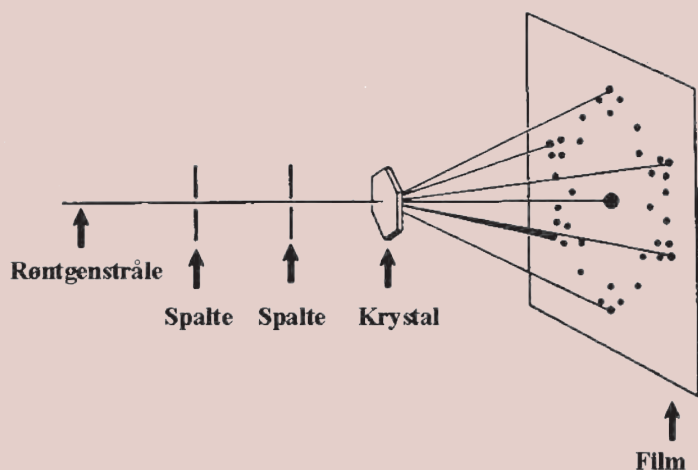
1. Krystalstrukturanalyse
2. Røntgenspektroskopi

## Røntgenspektroskopi

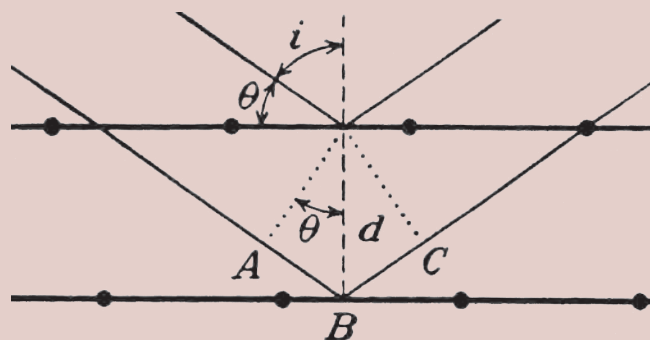
W. L. Braggs fader, W. H. Bragg, der også var fysiker, konstruerede et spektrometer bygget på princippet, som sønnen havde fundet. Det målte både refleksionsvinklen  $\theta$  og intensiteten af den spredte stråling (figur 3).

W. H. og W. L. Bragg delte i 1915 nobelprisen i fysik.

Røntgenstråling genereres ved, at elektrisk ladede partikler, ioner eller elektroner ved høj spænding rettes mod en metalplade. De skarpe linjer fremkommer ved de ladede partiklers



Figur 1. Fra Bijvoet, J.M., Kolkmeier, N.H. & MacGillavry, C. H. (1951) X-Ray Analysis of Crystals.



Figur 2. Vinklen,  $\theta$ , for den indfaldende stråling med bølgelængde  $\lambda$  er lig refleksionsvinklen. Afstanden mellem de reflekterende planer er  $d$ . Hvis to successive bølgetog skal forstærke hinanden, skal vejforskellen være et helt antal bølgelængder, hvilket udtrykkes ved ligningen:  $\lambda = 2d \sin \theta$ , kaldet Braggs lov.

bombardement af metalpladen, og den kontinuerte stråling ved bremsningen af f.eks. elektronerne. De skarpe linjers bølgelængder afhænger af, hvilket grundstof metalpladen består af. En ung engelsk fysiker, H. G. J. Moseley, viste i 1913, at en række grundstoffers røntgenbølgelængder afhænger af atomnummeret efter følgende formel:

$$\frac{1}{\lambda} = k(Z - \sigma)$$

Hvor  $Z$  er atomnummeret ifølge det periodiske system. Det gav et enestående ekstra hjælpemiddel til at fastlægge grundstoffernes atomnumre og til at finde de grundstoffer, der endnu ikke var fundet. Det blev snart klart, at røntgenspektrene kunne forklares ud fra Bohrs teori om elektronovergange inden for de inderste elektronskaller.

#### Grundstof nr. 72

Røntgenspektre spillede en afgørende rolle for opdagelsen af grundstof nr. 72. Mange havde forgæves ledt efter det blandt de sjældne jordarter, men Bohrs teori om elektronkonfigurationer viste, at nr. 72 måtte være kemisk beslægtet med grundstof nr. 40, zirkonium.

Coster og Hevesy, der arbejdede på Bohrs institut, fandt i 1922, at røntgenspektre fra zirkoniumminerale viste linjer, der kun kunne stamme fra grundstof nr. 72. Det fik navnet hafnium, efter den by hvor det blev påvist. Også nr. 75, rhenium, blev

fundet vha. røntgenspektret. Derimod ledte man forgæves efter nr. 43. Det er senere fundet blandt fissionsprodukter og alt tyder på, at der ikke findes isotoper med så lang halveringstid, at det kan forekomme i naturen. Det fik derfor navnet technetium.

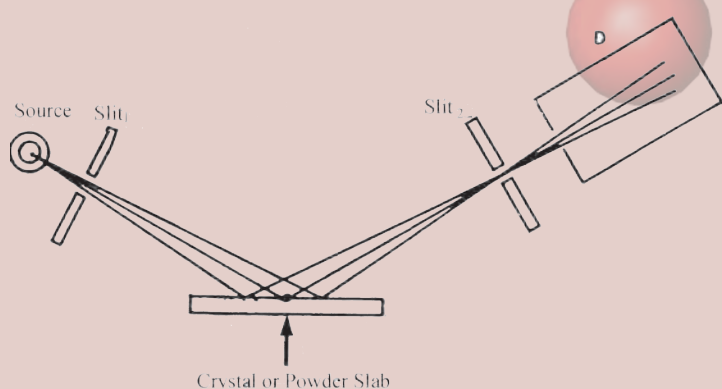
#### Strukturanalyse

Den anden anvendelse af Braggs lov bygger på brugen af en ren spektrallinje. For simple krystaller med høj symmetri såsom grundstoffer og binære forbindelser er atomernes placering fuldstændigt fastlagt ud fra symmetrimønstret, men for lidt mere komplicerede forbindelser må man, for at kunne bestemme atomernes placering i krystallen, måle sammenhørende værdier for  $d$  og intensiteten af den stråling, der er knyttet til  $d$ .

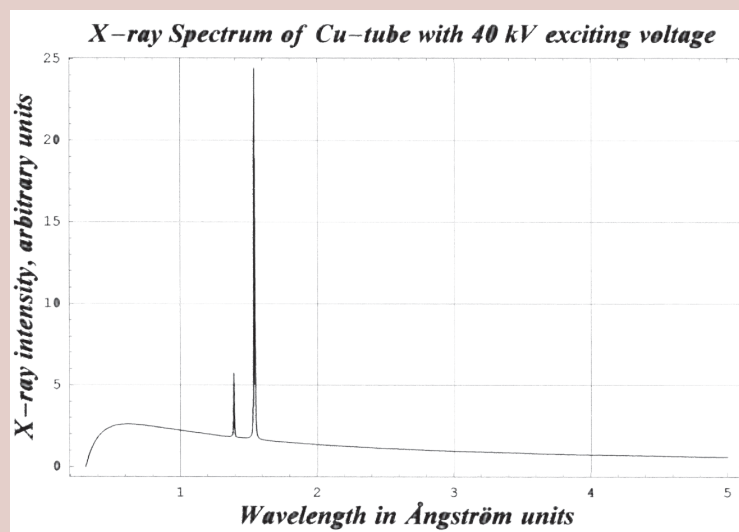
Den detaljerede teori for røntgendiffraction fører til veldefinerede ligninger, der gør det muligt ud fra krystalstrukturen at beregne den spredte strålingsintensitet. Beregningen den modsatte vej er ikke simpel, da man mister information ved selve måleprocessen.

I begyndelsen analyserede man simple strukturer, hvor atomernes placering var bestemt af symmetriforholdene, så beregningsarbejdet var minimalt. Da de tidlige røntgenrør gav ret svage intensiteter, måtte man have ret store krystaller til røntgenundersøgelse for at få målelige reflekser. Store krystaller fandt man som regel i mineralsamlinger, og mange mineraler blev derfor tidligt underkastet strukturanalyse. Det blev hurtigt klart, at mange uorganiske forbindelser ikke var opbygget af enkelte molekyler.

Analyse af silikater viste, at i de fleste var siliciumato-



Figur 3. Vha. en spalte udvælges et snævert bundt af den indfaldende stråling, og en anden spalte afgrænser et tilsvarende snævert bundt af den reflekterede stråling. Krystallen roteres om en akse parallel med krystalplanen, og detektoren roteres ligeledes, således at indfaldsvinkel og refleksionsvinkel er lige store. På den måde fandt man frem til, at røntgenstråling indeholdt både skarpe linjer og et kontinuert spektrum som skitseret i figur 4.



Figur 4. Beregnet røntgenspektrum med Cu som grundstof.

## HISTORISK KEMI

merne omgivet af fire oxygenatomer, der dannede et tetraeder med siliciumatomet i midten. I nogle mineraler, f.eks. olivin,  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , er der isolerede  $\text{SiO}_4^{4-}$ -ioner. I pyroxener, f.eks.  $\text{MgSiO}_3$ , er  $\text{SiO}_4$ -tetrahedrene forbundet i kæder, i andre igen i plane netværk. Kvarts og feldspat er opbyggede som tredimensionale netværk.

Når man arbejdede med røntgenkrystallografisk strukturanalyse i 1930'erne og op til 1950'erne, måtte man finde en passende énkystal. Derefter skulle man optage et antal røntgendia-grammer ved at registrere røntgenreflekserne på film. Så fulgte et tidskrævende arbejde med at måle et stort antal intensiteter af de registrerede reflekser. Det blev gjort ved visuel sammen- ligning med en kalibreret skala.

Dernæst begyndte det egentlige arbejde: Beregningerne! På den tid bestod hjemmecomputeren af en regnestok - selv elektromekaniske regnemaskiner var sjældenheder på kemi- ske laboratorier. Der blev derfor udvist stor opfindsomhed i at lette beregningsarbejdet, f.eks. ved konstruktion af mekaniske hjælpemidler og ved tabellering af hyppigt tilbagevendende beregninger.

Konstitutionen af tusinder af organiske forbindelser var kendt, fra kemiske og fysisk-kemiske data, så et mere kvantita- tivt kendskab til bindingslængder var ikke i første omgang på- trængende. Endvidere var store krystaller af organiske forbin- delser ikke nemme at finde, og høje symmetrier, der kunne lette strukturbestemmelser, forekommer sjældent i organiske stoffer.

### Dorothy Hodgkin

I 1933 begyndte Dorothy Hodgkin, født Crowfoot, at anvende røntgenkrystallografiske metoder på organiske forbindelser. Hun veg ikke tilbage for at undersøge komplicerede forbindel- ser som proteiner, hun havde dog ikke mulighed for at foretage dybtgående strukturanalyser. Derimod havde hun succes med undersøgelser af steroider, f.eks. kolesterol.

I 1942 begyndte hun med en gruppe af medarbejdere på strukturanalysen af penicillin. Mange fremragende kemikere havde forsøgt at bestemme konstitutionen uden at nå til et af- gørende resultat, men Dorothy Hodgkin viste i 1945, hvordan

molekylet var sammensat, hvilket åbnede muligheder for syn- tetiske ændringer af penicillin. Blandt hendes senere arbejder skal fremhæves strukturanalyserne af vitamin B12 og af insu- lin. Hun fik i 1964 som den tredje kvinde nobelprisen i kemi. De to foregående var Marie Curie (1911) og Irene Joliot-Curie (1935).

Dorothy Hodgkins indsats ansporede mange, især kvinder, til at arbejde med strukturanalyse af organiske og biokemiske forbindelser.

### Andre kilder til diffraktion

I 1927 viste Davisson og Germer, at elektronstråler i overens- stemmelse med kvantemekanisk teori har bølgenatur, idet de gav diffraktionseffekter ved passage gennem metalfolier. Det førte til udvikling af apparatur til elektronkrystallografi. Efter 1945 begyndte man at specialbygge kernereaktorer som neutronkilder til neutronfysik og til neutronkrystallografi. En særlig kraftig kilde til røntgenstråling blev synkrotronerne. Der findes nu adskillige specialbyggede synkrotroner til røntgenstråling.

### Computeralderen

Da computeren blev almindeligt tilgængelig for forskere i 1950'erne og 1960'erne, blev regnearbejdet ved krystallografi- ske strukturanalyser stærkt fremmet. Samtidig skete der store teoretiske fremskridt, der littede selve strukturanalysen, ja i de fleste tilfælde automatiserede den. Også dataindsamlingen blev automatiseret og kom under computerkontrol. Målearbejde, der før i tiden tog uger eller måneder, kan nu gøres på timer, og med synkrotronstråling på minutter. Regnearbejde, der før tog uger og måneder, kan nu gøres på sekunder og minutter. Den enorme stigning i computerkapacitet har betydet, at man kan løse krystalstrukturer for større og større molekyler. Struktur- analyser af proteiner anses i dag for rutinearbejde.

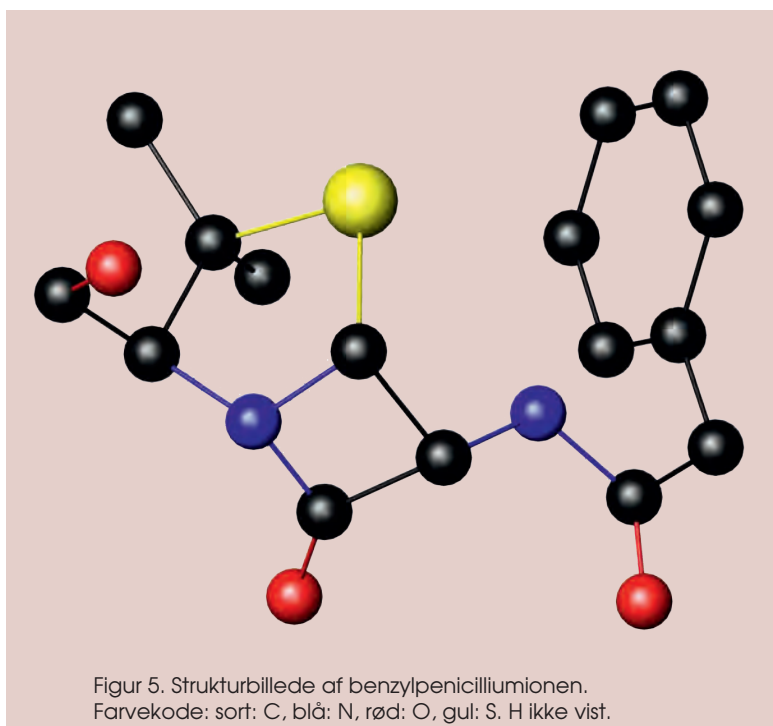
### Har krystallografien sejret sig til døde?

Krystallografi var tidligere et selvstændigt fag på mange uni- versiteter rundt om i verden. I dag er der kun få lærestole til- bage i faget, og selv mineralogien er i dag kun en mindre del af geologistudiet. Der er relativt få steder, hvor der gives en dybt- gående uddannelse i krystalstrukturanalysens teori og metodik. Computerteknologiens udvikling medførte, at det blev muligt at lade instrumenterne til dataindsamling gøre det arbejde, som veluddannede krystallografer tidligere udførte. Elektronik, der fremkom samtidig med computerteknologien, gjorde det muligt at indsamle store datamængder på kort tid. Fremskridtene i teo- rien for strukturanalyse gjorde det sammen med udviklingen af computerkapaciteten muligt at løse strukturer af selv store molekyler med en relativ beskedens indsigt i krystallografiens grundlag.

Det er derfor en glæde for dedikerede krystallografer, at årets nobelpris i kemi blev givet for et fundamentalt arbejde med diffraktion. Daniel Schechtman fik prisen for sit arbejde om kvasikrystaller, hvor han med elektronstråling påviste difrak- tionseffekter fra metalfaser, der ikke havde perfekt krystallinsk periodicitet, men blot en vis regelmæssighed i deres opbygning. Det åbner nye muligheder for strukturanalyser ved diffraktions- metoder også på faste stoffer, der ikke opfylder strenge krav på perfekt periodicitet.

E-mail-adresse:

Svend Erik Rasmussen: [ser@geo.au.dk](mailto:ser@geo.au.dk)



Figur 5. Strukturmodel af benzylpenicilliumionen.  
Farvekode: sort: C, blå: N, rød: O, gul: S. H ikke vist.