

De röntgendiffractie-analyse

Ontrafeling van kristalstructuren door middel van röntgenstralen

Deel 1. Principe.

Hans Bongaerts

H. Bongaerts, Rector van de Boornlaan 13, 6061 AN Posterholt

De röntgendiffractie-analyse wordt in de mineralogie vaak aangeduid als het bepalen van de 'vingerafdruk van mineralen'. De methode is al decennialang een nuttig gereedschap voor het onderzoeken van kristalstructuren en het onderscheiden van mineraalfasen. Was het vroeger een arbeidsintensieve bezigheid, tegenwoordig zijn door het gebruik van computers de uitvoering en verwerking van de resultaten sterk vergemakkelijkt. In twee artikelen wordt een overzicht gegeven van de röntgendiffractie-analyse. In dit artikel wordt het principe van buiging van röntgenstralen in kristalroosters behandeld terwijl in het volgende deel de historische ontwikkeling en de diverse technieken van deze analyse worden toegelicht. De complexiteit van deze materie laat hier slechts een oppervlakkige behandeling toe; de nadruk ligt op de toepassingen in het mineralogisch onderzoek.

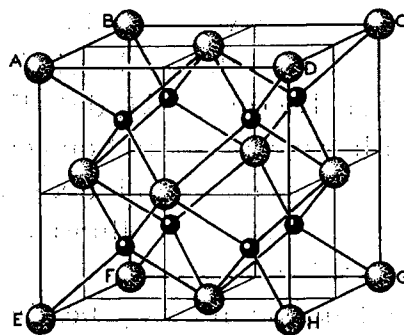
Inleiding

De introductie van de röntgendiffractie-analyse, vaak afgekort als XRD (X-ray diffraction analysis) is de grootste impuls die de kristallografie en mineralogie ooit hebben gehad. Honderden jaren lang werden kristallen bestudeerd aan de hand van geometrische, fysische en optische eigenschappen. In een eerder in dit tijdschrift verschenen artikel heeft de auteur enkele bijzonderheden over het leven van René-Just Haüy (1743-1822) gegeven. Hij was één van de beroemdste kristallografen die aan de hand van deze eigenschappen nieuwe inzichten verschafte over kristalstructuren (Bongaerts 1993). Pas na introductie van de röntgendiffractie-analyse was het voor het eerst mogelijk een duidelijk beeld te verkrijgen over de reële structuur van kristallen zoals de atoom-posities en defecten in het kristalrooster. Aan de ontwikkeling ervan hebben nogal wat bekende namen in de fysica bijgedragen. Zo vinden we maar liefst 6 Nobelprijswinnaars onder de wetenschappers die in de eerste jaren na de ontdekking belangrijk onderzoek hebben verricht.

Principe:

kristallen en kristalroosters.

Het is slechts enkele jaren geleden dat men internationaal tot concrete afspraken kwam over het definiëren van mineralen. Dit resulteerde in een publicatie van de International Mineralogical Association (IMA) (Nickel 1995). Eén van de belangrijkste voorwaarden waaraan een mineraal volgens de definitie moet voldoen is de aanwezigheid van een kristalstructuur waarin de atomen van een stof geometrisch geordend zijn (Afb. 1).



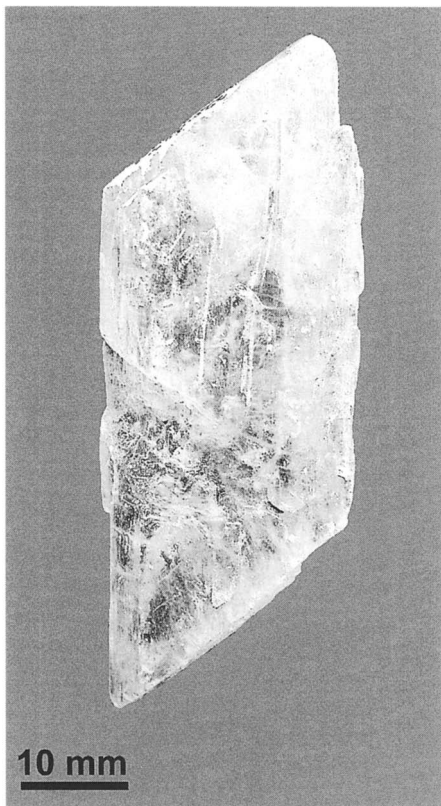
Afb. 1. Kristalstructuur van fluoriet (CaF_2) in Escher's 'Algemeene mineralogie en kristallografie' uit 1935. De calcium-atomen zijn weergegeven als grote bolletjes, de fluor-atomen zijn de kleinere zwarte bolletjes.

Summary

Late in the nineteenth century, W.C. Röntgen discovered X rays (roentgen rays), which in subsequent years turned out to be of vital importance to crystallographic research. Rays directed at a crystal are deflected; X rays emanating from the crystal are secondary radiation which for a large part originates from displacements of electrons at certain energy levels. The deflection effects relate to grid surfaces present within the crystal structure and the distances between them, which means that from this deflection data may be gained on the actual crystal structure. XRD analysis is an indispensable method of studying crystalline materials. In the second part of this paper the history of the XRD analysis and a few of the techniques applied will be discussed.

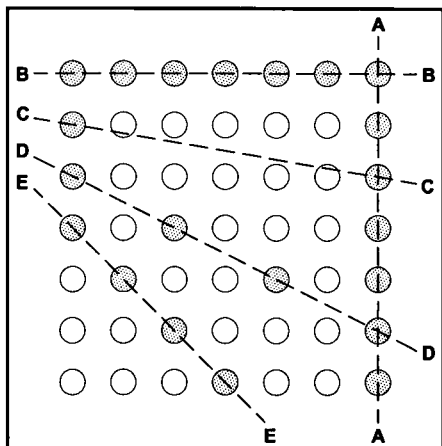
Indien de atomen ongeordend aanwezig zijn, zoals in glas, wordt deze stof betiteld als amorf. Mineralen waarbij een kristalstructuur niet aangetoond kon worden en die toch door de IMA zijn erkend behoren echter tot de uitzonderingen.

Onder bepaalde omstandigheden kunnen mineralen tot kristallen uitgroeien die geheel of gedeeltelijk begrensd worden door kristalvlakken (Afb. 2). Deze vlakken zijn ook inwendig in het kristal aanwezig en worden roostervlakken genoemd. De kristalvlakken representeren dus zichtbaar aan de buitenzijde gelegen roostervlakken. Zij herhalen zich op bepaalde afstanden van elkaar naar het binnenste van het kristal toe. De afstanden tussen deze roostervlakken kunnen met röntgendiffractie-analyse worden bepaald en worden uitgedrukt in Ångström. Dit is een niet tot het SI-stelsel behorende eenheid die echter in de kristallografie algemeen wordt gebruikt en gelijk is aan 0.1 nanometer ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$).



Afb. 2. Kristal met voor het blote oog zichtbare kristalvlakken. Gips uit een vroeg Oligocene kleiafzetting van de voormalige groeve Francart bij Tongeren, Belgisch Limburg. Coll. Bongaerts, reg. nr 127.

Behalve de als kristalvlakken zichtbare roostervlakken kunnen er nog veel meer roostervlakken in de kristalstructuur worden onderscheiden (Afb. 3 en 4).



Afb. 3. Schematische weergave van een kristalrooster waarin vijf roostervlakken zijn geprojecteerd (A t/m E). De atoomdichtheid van de vlakken A en B is het grootst, en de dichtheid van vlak C het laagst. Dominerende vlakken van kristallen zijn vaak roostervlakken met een hoge dichtheid.

Naast gegevens van kristalroostervlakken wordt ook informatie over de elementaire eenheidscel in het röntgenkristallografisch onderzoek verkregen. Dit is een groep atomen met de symmetriekenmerken van de kristalstructuur; een kristalrooster bestaat dus uit een driedimensionale herhaling van de eenheidscel.

Om een indruk te geven van de afmetingen van de elementaire eenheidscel; bij het mineraal vivianiet (dat in Nederland regelmatig voorkomt) zijn de afmetingen $a=10.086$ $b=13.441$ $c=4.703$ Å (Fejdi et al. 1980, Afb. 5). Met de letters worden de drie kristallografische assen van het monokliene stelsel aangeduid waarin vivianiet kristalliseert.

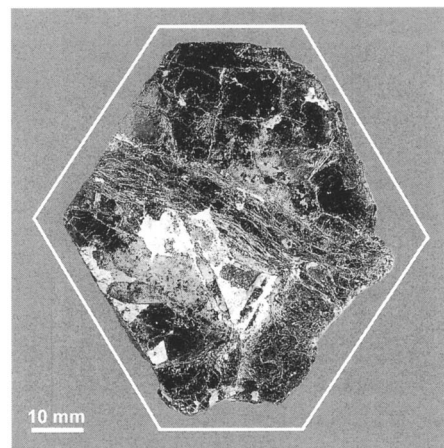
Röntgenstraling

De röntgenstraling, die het röntgenkristallografisch onderzoek uiteindelijk mogelijk maakt, werd aan het einde van de 19de eeuw min of meer toevallig tijdens experimenten ontdekt door Wilhelm Conrad Röntgen (Afb. 6). Hij noemde ze zelf 'X-Strahlen', vanwege de typische verschijnselen en onbekende aard van de straling. Het is een energierijke straling met een golflengte van 0.001 tot 10 nanometer en bevindt zich tussen ultraviolette- en gammastraling in het elektromagnetische spectrum. Bij onderzoek van kristalstructuren wordt een relatief klein gedeelte uit dit bereik gebruikt, meestal tussen 0.03-0.5 nanometer.

De straling kan worden opgewekt in een zogenaamde röntgenbuis waar een kathode aan het gloeien wordt gebracht, wat emissie van elektronen tot gevolg heeft. Door middel van een hoge spanning worden de elektronen versneld, en via een focuseerinrichting valt deze elektronenbundel op een anode; de target. De energie die dan vrijkomt bestaat uit hitte (daarom moet de target gekoeld worden) en röntgenstraling. Deze straling treedt uit de buis door vensters van speciaal materiaal (b.v. beryllium).

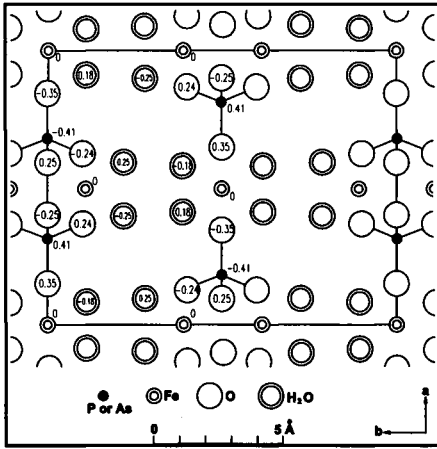
Het spectrum van röntgenstraling bestaat uit twee componenten; een basis van zogenaamde 'witte-straling' en enkele duidelijk daarvan te onderscheiden scherpe pieken. De witte röntgenstraling ontstaat op het moment dat de elektronen de target raken en wordt ook wel remstraling genoemd. Deze remstraling wordt voor het huidige röntgenkristallografisch onderzoek niet gebruikt.

Rondom de atoomkernen bewegen de elektronen zich in bepaalde niveaus; de tweede component van de röntgenstraling ontstaat doordat elektronen zich verplaatsen van het ene naar het andere niveau. De elektronenbundel die op de target valt, slaat bij voldoende energie elektronen uit de binnenste (K-) schillen weg. De zo ontstane open plaatsen worden opgevuld met elektronen uit schillen die daarbuiten liggen, zoals de L- en M-schillen. Tijdens deze verplaatsing naar niveaus met een lagere energie ontstaat een energieoverschot dat resulteert in röntgenstraling waarvan de golflengte afhankelijk is van het materiaal van de target. Veel gebruikte materialen zijn molybdeen, koper, kobalt of chroom.



Afb. 4. Fragment van een biotietkristal uit Tvedalen bij Larvik (Noorwegen). Met lijnen is de zeszijdige kristalomtrek aangegeven terwijl de zichtbare oppervlakte een slijtvlak is. De kristalstructuur heeft bij deze mineralen een laagsgewijze opbouw waarvan de onderlinge binding van de lagen zwak is. De zeer goede slijtbaarheid van biotiet, laat ons dus iets zien van de kristalstructuur. Coll. Natuurhistorisch Museum Maastricht, reg. nr 1993003-15.

De diverse niveau-overgangen van de elektronen veroorzaken ieder een bepaald type straling. Bij overgangen van de L- naar K-schil ontstaan pieken van $K\alpha_1$ - en $K\alpha_2$ -straling, bij M-K overgangen ontstaan pieken van $K\beta_1$ - en $K\beta_2$ -straling. Voor het kristallografisch onderzoek gebruikt men röntgenstraling van één bepaalde golflengte, zogenaamde monochromatische straling.



Afb. 5. Kristalstructuur van vivianiet en sympathesiet, projectie loodrecht op de c-as (Mori & Ito, 1950). Met een rechthoek is de elementaire eenheidscel ingetekend.

Om een monochromatische bundel te verkrijgen past men filters toe. Het materiaal waaruit de filters bestaan is afhankelijk van de stof waaruit de target bestaat. Voor de meeste toepassingen wordt een filtermateriaal gekozen dat de $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ -straling en een groot deel van de remstraling absorbeert. Er blijft dan een röntgenbundel over die voor praktische toepassingen als monochromatisch gezien kan worden en kortweg wordt aangeduid als $K\alpha$ -straling.

Röntgendiffractie.

Wanneer atomen van een kristalstructuur worden blootgesteld aan röntgenstraling, zullen zij secundaire röntgenstraling gaan uitzenden die weliswaar zwakker is, maar dezelfde frequentie en golflengte heeft als de primaire straling. Ieder atoom fungeert als een bron van secundaire röntgenstraling die vooral ontstaat door overgangen van de elektronen; het aandeel dat de atoomkernen produceren is verwaarloosbaar. De secundaire straling die zich als bolvormige golven vanuit de atomen verspreidt, verdwijnt grotendeels door interferentie. Een klein deel van deze röntgenstralen die door de atomen wordt uitgezonden is echter in fase, versterkt zich onderling, en treedt uit het kristalrooster. Mede doordat de golflengte van de gebruikte röntgenstraling ongeveer vergelijkbaar is met de afstanden tussen de atomen in het kristalrooster, treedt er buiging (diffractie) op.

In overeenstemming met de reflectie van zichtbaar licht op een glad oppervlak is de hoek waaronder een invallende röntgenstraal het kristaloppervlak raakt gelijk aan de hoek van de uitvallende (gebogen) straal met dit oppervlak. Deze hoek wordt aangeduid met Θ (thêta), de hoek tussen in- en uitvallende straal is dus 2Θ . Men spreekt bij de buiging van de röntgenstralen daarom ook wel van reflectie. Er is echter een belangrijk verschil tussen de buiging van een röntgenstraal en van een reflecterende lichtbundel. In tegenstelling tot zichtbaar licht treden diffracties van een röntgenstraal alleen onder bepaalde hoeken op die de primaire straal met het kristalroostervlak maken (zie verder).

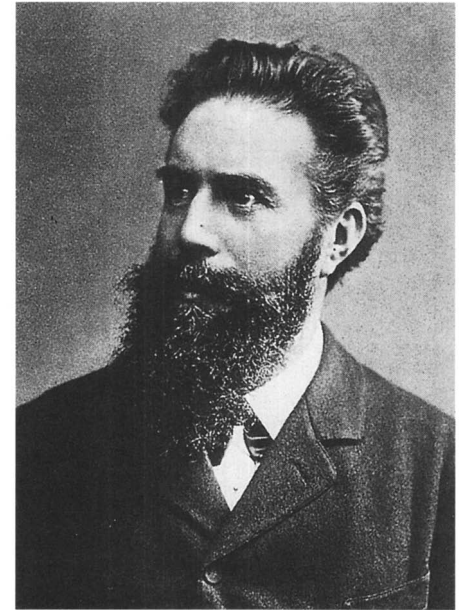
Indien een kristalroostervlak zich een zodanige positie ten opzichte van de primaire röntgenstraal bevindt waardoor buiging optreedt, dan zal het totale golffront de vorm van een kegel aannemen met de top bij de oorsprong van de buiging. De driedimensionale opbouw van kristalroosters resulteert in drie kegels. De snijlijn van deze kegels representeert de uittredende gebogen röntgenstraal die gedetecteerd kan worden. De wiskundige vergelijkingen van deze buigings-kegels werden door de Duitse fysicus Max von Laue vastgelegd, hier wordt verder niet op ingegaan. Een in de kristallografie zeer bekende vergelijking werd door de Brit William Lawrence Bragg opgesteld, deze is bekend als de Wet van Bragg:

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

$n\lambda$ = een geheel aantal (n)
golflengten λ veelvoud in fase tussen de röntgenstralen
 d = afstand tussen de roostervlakken
 Θ = hoek tussen primaire of secundaire röntgenstraal en kristalroostervlak

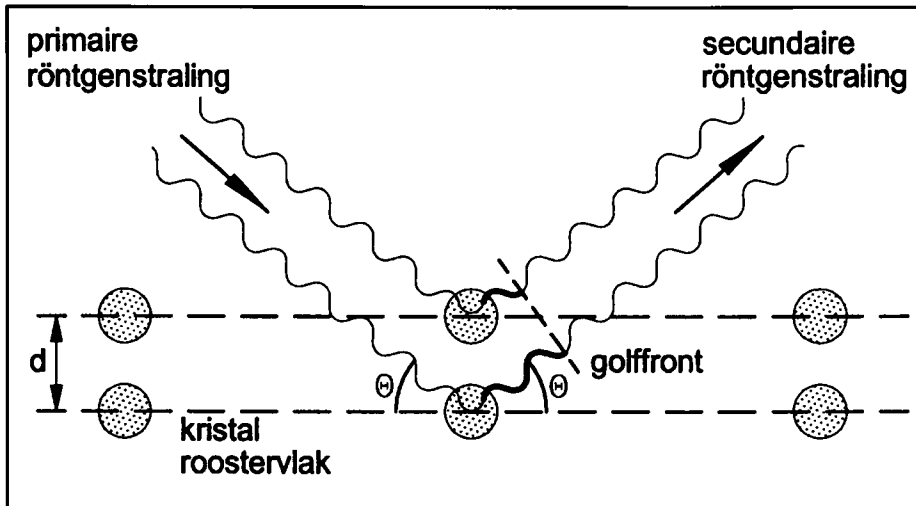
Als er wordt voldaan aan bovenstaande vergelijking, zullen roostervlakken een invallende bundel röntgenstraling buigen. Dezelfde roostervlakken kunnen dus meerdere keren een reflectie opleveren, bijvoorbeeld $n=1$, $n=2$ en $n=3$. Men spreekt dan van een eerste, tweede en derde orde reflectie. Van belang is dat er steeds een geheel aantal golflengten verschil is tussen de secundaire röntgenstralen onderling, die door een bepaalde set van roostervlakken gebogen worden (Afb. 7). Zoals in afbeelding 3 schematisch is weergegeven, is de atoom-dichtheid van de verschillende kristalroostervlakken wisselend; de grootste dicht-

heid hebben de vlakken A en B, de geringste dichtheid heeft het vlak C. Omdat de secundaire straling vrijwel geheel ontstaat als gevolg van de elektronen-activiteit, is de hoeveelheid of intensiteit van secundaire straling gerelateerd aan het roostervlak. De vlakken A en B zullen dus in een röntgendiffractie-analyse intensieve reflecties opleveren.



Afb. 6. Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923).

Naast de genoemde afstanden tussen de roostervlakken en elementaire eenheidscel worden verder symmetrie en atoomlocaties met röntgendiffractie-analyse onderzocht. Hoewel met diverse andere methoden eveneens informatie over de structuur verkregen kan worden, is de röntgendiffractie-analyse al een kleine honderd jaar een in het kristallografisch en mineralogisch onderzoek veelvuldig toegepaste techniek.



Afb. 7. Schematische weergave van de breking van röntgenstralen op twee kristalroostervlakken en enkele in de tekst genoemde termen.

Literatuur

- Bongaerts, H., 1993. René-Just Haüy, 1743-1822. Grondb. Hamer, 47 (3): 86-88.
- Escher, B.G., 1935. Algemeene mineralogie en kristallografie. 's-Gravenhage, G.Naeff. 504 pp.
- Fejdi, P., J.-F. Poullen & M. Gasperin, 1980. Affinement de la structure de la vivianite $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Bull. Minéral., 103: 135-138.
- Mori, H. & T. Ito, 1950. The structure of vivianite and symplectite. Acta Cryst., 3: 1-6.
- Nickel, E.H., 1995. The definition of a mineral. Can. Min., 33: 689-690.

Jaartallen bij Starings Geologische Kaart van Nederland 1:200.000

Erno Oele

Dr E. Oele, Kagerdreef 188, 21727 HR Sassenheim, e-mail e_oele@planet.nl

In een artikel met betrekking tot bovengenoemde kaart in het vorige nummer van Grondboor & Hamer (55, 4) is in het kort de opzet van de kaart beschreven en zijn verschijningsdata genoemd van enkele kaartbladen. Door een ongelukkige samenloop van omstandigheden zijn daarbij niet de meest recente gegevens vermeld, die inmiddels uit het Rijksarchief verkregen waren. In de jaarverslagen van het Topographisch Bureau van het Ministerie van Oorlog, die de kaart uitgaf, wordt namelijk gerapporteerd over de stand van zaken aangaande de productie van de kaart. De op vele kaartbladen ontbrekende verschijningsdata zijn in de archieven teruggevonden, waardoor de eerder gegeven opsomming kan worden verbeterd.

De samenstelling en de jaartallen van de Geologische Kaart van Nederland

De complete Geologische Kaart van Nederland is een atlas in liggende vorm van in totaal 28 bladen. Zij is uitgegeven door het Topographisch Bureau van het Ministerie van Oorlog en bestaat uit:

- 19 geologische kaarten 1:200.000, samen landsdekkend gedrukt en uitgegeven in de periode 1858-1867;
- 1 bijkaart 1:50.000, Limburg en omgeving Kwartier afgedekt, jaar van uitgifte 1868, verschenen in 1869;
- Titelblad (2 bladen), nl. over twee tegenoverliggende bladzijden afgedrukt, verschenen in 1868;
- Bladwijzer (1 blad), jaar van uitgifte 1869, verschenen in 1870;
- Legenda (2 bladen), naar onderen uitslaand, verschenen in 1868;
- Hoogtekaart 1: 600.000 (2 bladen), naar onderen uitslaand, verschenen in 1868;
- 1 Blad: 'Nederland: de dijken weggedacht, en overstroomd bij den gewonen vloed door zeewater; en bij den hoogst mogelijke rivierstand door rivierwater', ter perse 1869, verschenen in 1870.

Bij de kaart behoort, tot slot, een verklarend tekstboekje.

Voltooiing van de kaart 1869, van de atlas 1870

Het overzicht bevestigt het vermoeden dat de kaart weliswaar was voltooid in 1869, maar de atlas pas in 1870.

Literatuur

Rijksarchief, Topographisch Bureau van het Ministerie van Oorlog, Jaarverslagen 1865-1870. Verbaal archief 2.13.46, inv. 1.