

De röntgendiffractie-analyse; ontrafeling van kristalstructuren door middel van röntgenstralen

Deel 2. Ontwikkeling en technieken

Hans Bongaerts

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

In het vorige deel (G&H nr. 5, 2001) werd een beeld geschetst van kristalroosters, röntgenstraling en de buigingseffecten van deze straling in kristalroosters. Onderstaand volgt een overzicht van de met name instrumentele ontwikkeling van de röntgendiffractie-analyse

Ontdekking van röntgen-diffractie; experimenten door von Laue

Uit het vorige artikel is duidelijk geworden dat de oorsprong van röntgendiffractie bij de ontdekking van röntgenstraling ligt. In het begin waren de eigenschappen van deze straling nog onbekend. Maar in de jaren na de ontdekking verkreeg men hiervan veel kennis door intensief onderzoek.

De ontdekking van buiging van röntgenstraling in kristallen werd in gang gezet door een aantal fysici en kristallografen aan de Universiteit van München en het daar uitgevoerde onderzoek naar het gedrag van zichtbaar licht in kristallen. Aan deze universiteit werkte Max von Laue bij het Instituut voor Theoretische Fysica van Arnold Sommerfeld. Hij was op diens verzoek bezig met een artikel

over optica, en raakte geïnteresseerd over het mogelijke gedrag van de pas ontdekte röntgenstraling in kristalroosters. Hij besloot tot experimenten. Om met zijn overige werk door te kunnen gaan verzocht hij Sommerfeld's assistent Walter Friedrich om ze onder zijn supervisie uit te voeren, later met hulp van de student Paul Knipping. Zij bouwden een eenvoudige opstelling waarbij de eerste proef mislukte. Na aanpassing van de opstelling lukte een tweede poging op kopersulfaat. De uittrede secundaire röntgenstraling liet men op een fotografische plaat vallen, waarop na belichting een symmetrisch diffractie-patroon zichtbaar was. De beide onderzoekers voerden hierna nog meer proeven uit. Laue zag, na het zien van de belichte platen meteen zijn ideeën bevestigd. Er werden meerdere experimenten uitgevoerd, waaronder de bekende diffractie-opname van sfaleriet. Deze staat in veel literatuur afgebeeld.

Laue bracht zijn ontdekking op 14 juni 1912 in de openbaarheid tijdens een vergadering van de Physikalische Gesellschaft in Berlijn. Eén van de aanwezigen was de beroemde fysicus Max Planck: *'...man sah auf der photographischen Platte neben der zentralen Durchstossungsstelle der Primärstrahlen ein paar kleine sonderbare Flecken, da schauten die Zuhörer gespannt und erwartungsvoll, aber doch wohl nicht ganz überzeugt auf das Lichtbild an der Tafel. Aber als nun jene Figur 5 sichtbar wurde (waarmee de opname van sfaleriet wordt bedoeld), das erste typische Lauediagramm...da ging ein allgemeines "ah" durch die Versammlung. Und jeder von uns fühlte dass hier eine grosse Tat vollbracht war.'*

Summary

The development of XRD analysis was initiated directly after the discovery of X rays by W.C. Röntgen. The first experiments were conducted under the supervision of M. von Laue, who directed a continuous X ray at a crystal and documented the deflected rays on photographic film. This method, commonly referred to as the Laue method, has now become obsolete. Much research was carried out, following upon von Laue's experiments, by father and son, W.H. Bragg and W.L. Bragg. Not only did the Braggs build a spectrometer which they used to study deflection effects, they also conducted the first real structural analyses. An important step was the powder method of P. Debije and P. Scherrer. Here, instead of a single crystal, a certain amount of powder is used, with the assumption that within a larger amount of crystalline particles there is always a particle in such a position that there is compliance with Braggs equation (see Part 1).

For a long time, the deflected X rays were documented on photographic film; nowadays, counters are used which send the data directly to computers which plot them as graphics (the diffractogram) on screen or supply a print-out for visualisation. The huge amount of structural data obtained over the years is contained in data bases. The largest of these is the PDF (Powder Diffraction File) of the International Centre for Diffraction Data, with currently 131,000 phases. With this data base at hand, unknown phases resulting from analyses may be comparatively rapidly identified by comparison.

Het verschijnsel van diffractie en de driedimensionale kristalroosterstructuur was aangetoond, en werd door het drietal in een publicatie

Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen.

Von W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 6. Juni 1912.

Theoretischer Teil

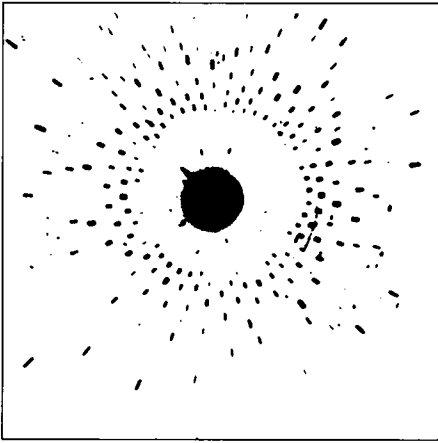
von M. Laue.

Einführung. Barkla's) Untersuchungen in den letzten Jahren haben gezeigt, daß die Röntgenstrahlen in der Materie eine Zerstreung erfahren, ganz entsprechend der Zerstreung des Lichtes in trüben Medien, daß sie aber noch daneben im allgemeinen die Atome des Körpers zur Aussendung einer spektral homogenen Eigenstrahlung (Fluoreszenzstrahlung) anregen, welche ausschließlich für den Körper charakteristisch ist.

Andererseits ist schon seit 1850 durch Bravais in die Kristallographie die Theorie eingeführt, daß die Atome in den Kristallen nach Raumgittern angeordnet sind. Wenn die Röntgenstrahlen wirklich in elektromagnetischen Wellen bestehen, so war zu vermuten, daß die Raumgitterstruktur bei einer Anregung der Atome zu freien oder erzwungenen Schwingungen zu Interferenzerscheinungen Anlaß gibt; und zwar zu Interferenzerscheinungen derselben Natur wie die in der Optik bekannten Gitterspektren. Die Konstanten dieser Gitter lassen sich aus dem Molekulargewicht der kristallisierten Verbindung, ihrer Dichte und der Zahl der Moleküle pro Grammmolekül,

) C. O. Barkla, Phil. Mag., s. B. 22, 296, 1911.

Afb. 1. De aanzet tot de röntgendiffractie-analyse; de publicatie van Friedrich, Knipping & von Laue uit 1912.



Afb. 2. Buigingspatroon van elbriet dat op een fotografische film is vastgelegd. De grote zwarte cirkel in het midden markeert de rechtdoorgaande primaire röntgenstraal, de kleinere vlekjes daar omheen de gebogen röntgenstralen. Laue-opname Universiteit München.

vastgelegd (Friedrich et al. 1912, zie Afb. 1). Al snel werd Laue's grote ontdekking erkend met de Nobelprijs voor fysica in 1914. De techniek die Friedrich, Knipping en von Laue gebruikten is bekend geworden als de Laue-methode, maar deze is tegenwoordig in onbruik geraakt. Het principe hiervan is dat een röntgenstraal met continue spectrum op een stilstaand kristal wordt gericht dat in een bepaalde stand is geplaatst, al naar gelang de kristallografische richting die men wil onderzoeken. De

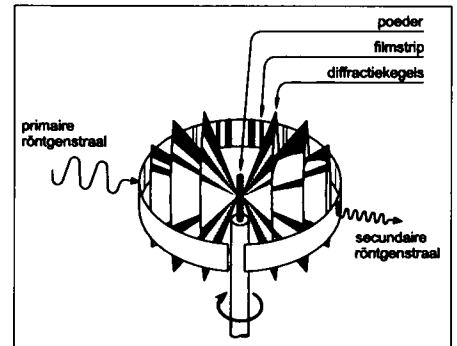
uittredende (secundaire) stralen vallen op een fotografische film voor of achter het kristal. Op de belichte film ontstaat daardoor een verzameling puntjes rondom de plaats van de niet omgebogen, rechtdoorgaande primaire straal (Afb. 2). Uit de ordening van de puntjes is de kristalsymmetrie af te leiden van de richting waarin het kristal was georiënteerd.

Eerste structuuranalyses

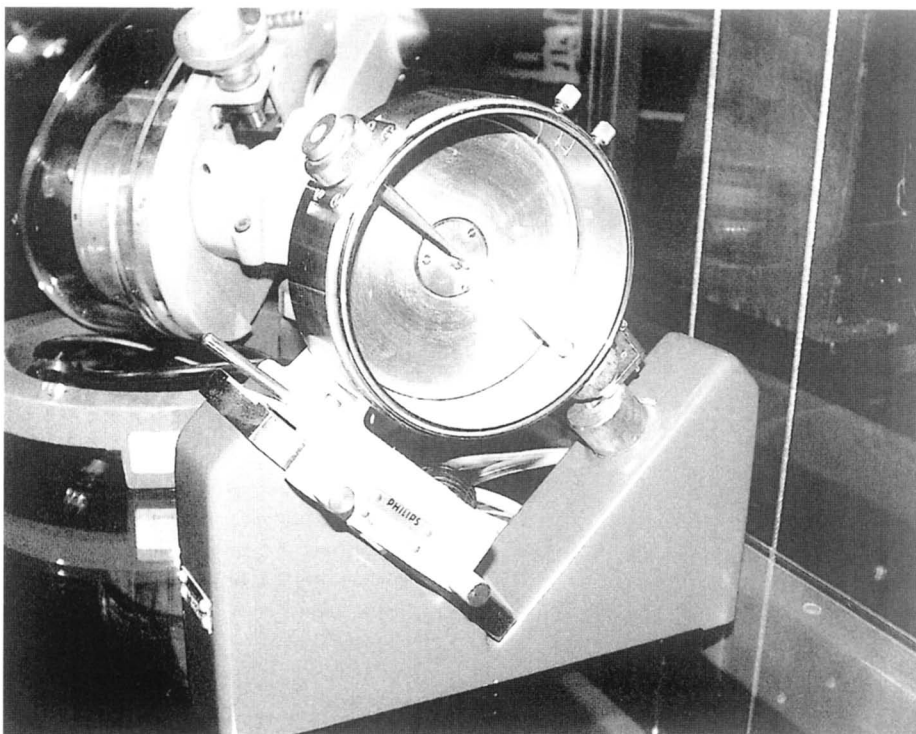
De stap om met behulp van röntgendiffractie kristalstructuren te onderzoeken werd gezet door de Engelsen William Henry Bragg en William Lawrence Bragg (vader en zoon). In hetzelfde jaar dat Friedrich, Knipping en von Laue de resultaten van hun onderzoek in de openbaarheid brachten, vinden we in het tijdschrift Nature een artikel van W.L. Bragg. Hieruit blijkt dat deze hun experimenten herhaald heeft. Hij concludeerde op basis daarvan, dat de breking veroorzaakt moest worden door roostervlakken in de kristalstructuur (Bragg 1912). De Bragg's bouwden een eigen röntgenspectrometer waarmee de aard van röntgenstraling en breking bestudeerd kon worden.

De eerste echte structuuranalyse werd uitgevoerd door William Lawrence. Deze bestond uit een via röntgendiffractie verkregen bevestiging van een eerder rond 1880 opgestelde

theorie over de regelmatige opbouw van atomen in kristallen. In korte tijd volgden analyses van diverse mineralen zoals diamant, fluoriet, pyriet en calciet. De Bragg's verrichten voortreffelijk onderzoek waardoor veel informatie werd verkregen over het gedrag van röntgenstraling in kristalstructuren. Beiden werden in 1915 onderscheiden met een Nobelprijs, William Lawrence was toen pas 25 jaar!



Afb. 4a. Principe van de Debije-Scherrer methode. Op de plaatsen waar de buigingskegels de filmstrip snijden ontstaan streepjes die een patroon opleveren zoals in afb. 4b.

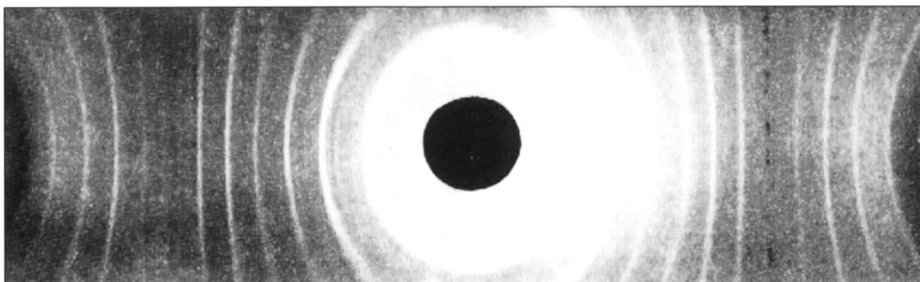


Afb. 3. De Debije-Scherrer-camera in het museum; in een opstelling met instrumenten die op een of andere manier te maken hebben met röntgenstraling, vinden we een Philips PW1024/10 poedercamera. Industrion, Kerkrade.

Ontwikkeling poedermethode

Bij één van de belangrijkste ontwikkelingen komen we een Nederlander tegen; Peter Debije (1884-1966). Samen met de Zwitserse fysicus Paul Scherrer (1890-1969) bouwde Debije in 1916 een röntgendiffractie-camera waarbij in plaats van een enkel kristal een hoeveelheid poeder van het te onderzoeken materiaal werd gebruikt. Deze methode is internationaal bekend geworden als de Debye-Scherrer-methode. Hoewel het oorspronkelijke principe van de poedercamera in de loop der tijd gehandhaafd bleef, werden vele verfijningen en aanpassingen doorgevoerd. Zo verkorte men onder andere de belichtingstijd en verbeterde de afleesbaarheid van de film. Deze ontwikkelingen betekenden ook een grote verbetering voor de praktische toepassing van het röntgenkristallografisch onderzoek in het algemeen.

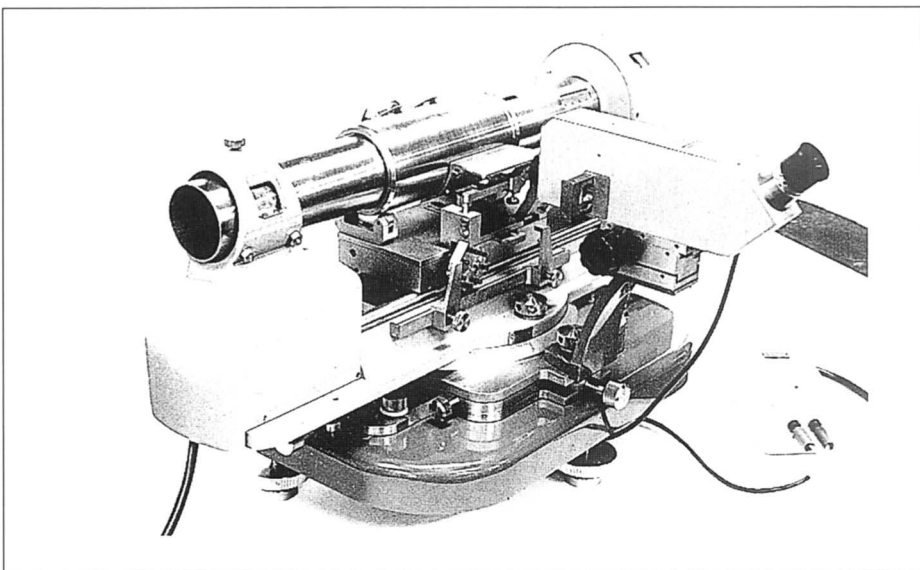
Bij deze methode wordt het te onderzoeken kristal tot poeder vermalen en vervolgens op een monsterhouder gebracht. Deze houder kan bestaan uit een stift, busje of vlak plaatje. De röntgenstraal wordt op het verpoederd monster gericht. Door de grote hoeveelheid kristallijne deeltjes,



Afb. 4b. Poederopname van steenzout. Uit: Kolkmeijer et al., 1928.

komen er altijd deeltjes in een zodanige stand, dat diffractie van de straal plaatsvindt. De mogelijkheid bestaat dat bij mineralen met één goede spijtrichting, zoals mica's, de deeltjes een voorkeurs-oriëntering op de monsterhouder aannemen. Dit bekende verschijnsel veroorzaakt een onjuist diffractiepatroon. Als men de nodige voorzorgsmaatregelen bij de preparatie van het monster in acht neemt, dan is dit bij moderne instrumenten geen probleem meer.

De gebogen secundaire röntgenstralen worden bij de methode van Debye en Scherrer vastgelegd op een smalle filmstrip. Deze is aan de binnenzijde van een trommelvormige camera bevestigd (Afb. 3). Zoals vermeld in deel 1 treden de gebogen secundaire röntgenstralen als kegels uit het monster. Op de plaatsen waar de kegels de filmstrip snijden ontstaan na belichting zwarte streepjes (zie Afb. 4a en 4b). Na de introductie van de poedercamera vonden diverse aanpassingen en verbeteringen plaats (belichtingstijden, focusering e.d.) door onder andere Seeman, Guinier en de Wolff.



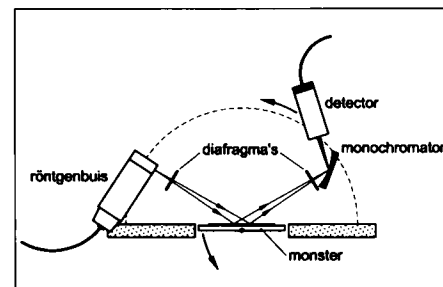
Afb. 5. Weissenberg-camera. De liggende buis is de camera waarin het te onderzoeken kristal geplaatst kan worden. Daaromheen is de mantel zichtbaar waar de film in geplaatst wordt en de geleiding van de film langs het diafragma.

Indexeringsproblemen en Weissenberg

Lange tijd waren er grote problemen bij het indexeren van de belichte films. Iedere reflectie is de functie van een driedimensionaal kristalrooster die op een filmvlak valt waarop punten in een x- en y-richting aangegeven worden. Met name in de tijd toen men de kristallen ging roteren tijdens de opname, kwam het probleem naar voren en werd intensief naar oplossingen gezocht. Het kristal slechts een gedeelte van 360° draaien, droeg bij aan de oplossing. Deze zogenaamde 'zwenk-opnamen' beperken de grote hoeveelheid reflecties zodanig, dat indexering makkelijker wordt.

Een belangrijke verbetering van indexering, en een grote stap voorwaarts in de ontwikkeling van de röntgendiffractie, is de methode van Weissenberg die in 1924 gepubliceerd werd. Bij deze methode wordt een camera gebruikt met de vorm van een liggende cilinder (Afb. 5). Een deel van de secundaire straling valt door een diafragma op de film. Door de film tijdens de opname langs het diafragma te bewegen worden de reflecties over

een groot vlak van de film verdeeld. Zowel de beweging van de film en het kristal, als de oriëntering van het kristal zijn bekend. Hierdoor zijn ook de belichte plaatsen op de film en de kristalstructuur gecorreleerd. De vervorming van bepaalde reflecties van het zogenaamde reciproque rooster (een rekenmodel van het kristalrooster) op het filmvlak was een nadeel. Dit leidde tot de ontwikkeling van nieuwe camera's als de Jong-Bouman- en de precessiecamera, die een onvervormde opname mogelijk maakten. Met name van de precessiecamera's werd veel gebruik gemaakt.

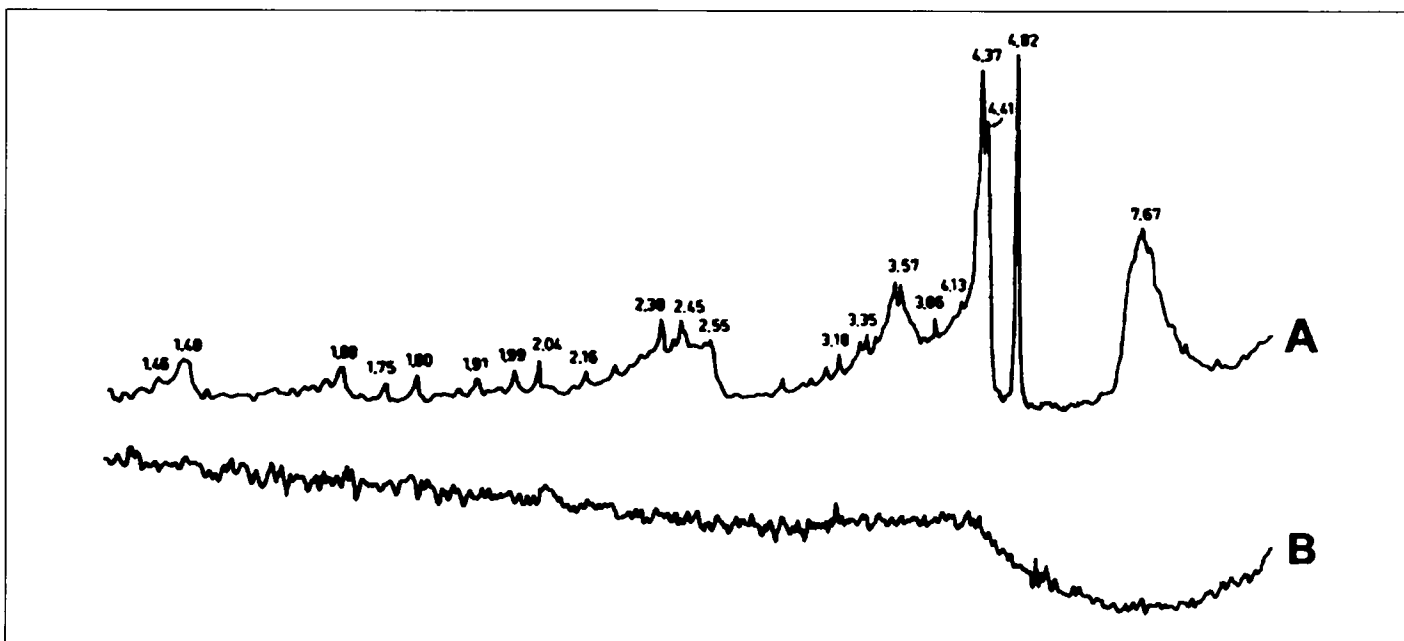


Afb. 6. Schematische weergave van een diffractometer in een zogenaamde Bragg-Brentano $\Theta-2\Theta$ opstelling. De röntgenbuis staat stil terwijl het monster en detector roteren.

Diffractometrie

Het vastleggen van de secundaire gebogen röntgenstraling op fotografische films is de manier die vanaf het begin min of meer voor de hand lag. Op de film ontstaat na belichting, al naar gelang de gebruikte techniek, een bepaald patroon van punten of streepjes. Intensieve reflecties geven relatief grote en heldere belichte plaatsen, terwijl de zwakke en zeer zwakke reflecties de film nauwelijks belichten. Moeilijkheid is dat niet altijd even gemakkelijk de helderheid van deze belichte plaatsen bepaald kan worden.

Al tijdens de Tweede Wereldoorlog werd geëxperimenteerd met tellers om de secundaire röntgenstraling te meten. Momenteel heeft deze techniek (de röntgendiffractometrie) de fotografische opname voor routine-onderzoek vrijwel geheel verdrongen. Hiermee kan nauwkeurig de intensiteit van de straling worden bepaald. Bovendien kunnen de gegevens eenvoudig in computers worden ingevoerd. Afbeelding 6 toont een schematisch voorbeeld van opstelling van röntgenbron, detector en monster. Hier staat de röntgenbron stil en

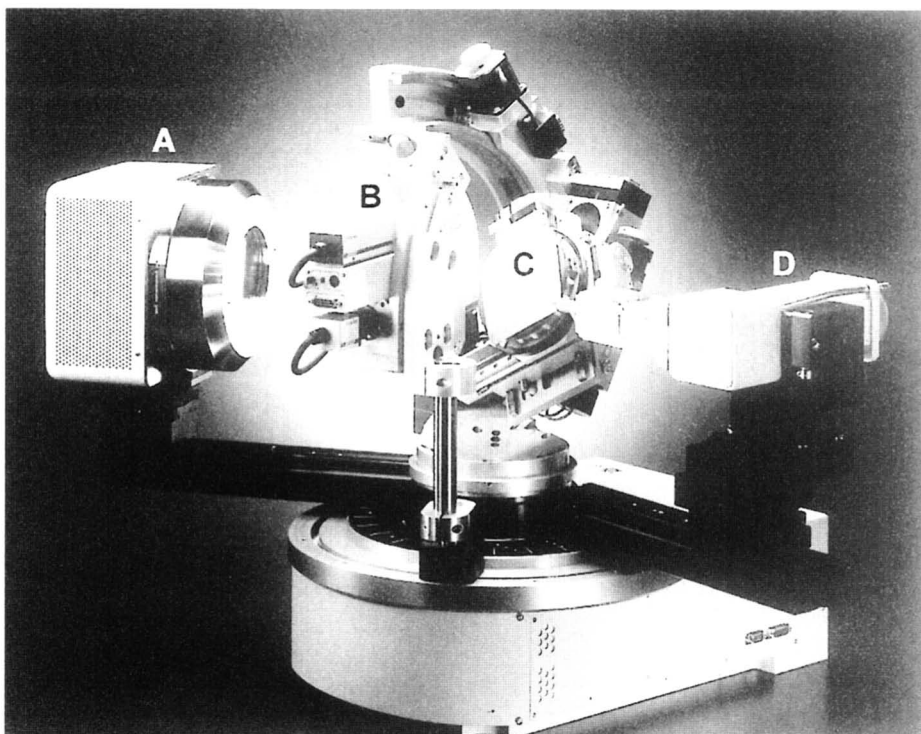


Afb. 7. Twee röntgendiffractogrammen van een halloysiet-gibbsiet mengsel van Florzé, Condroz, België (2θ niet weergegeven). In A het diffractogram met aanduiding van de afstanden tussen de roostervlakken (zie 'd' in afb. 7 van het eerste deel). Daaronder het vlakke diffractogram van hetzelfde monster nadat men het tot 750° verhit heeft. Bij deze temperatuur is de kristalstructuur geheel uit elkaar gevallen. Gewijzigd naar Buurman & van der Plas, 1968.

draaien monster en detector met een bepaalde snelheid en over een bepaald traject. De hoek 2θ verandert steeds tijdens het draaien. Zo komt op den duur elk roostervlak in een stand waarin de primaire straal wordt gebogen. Dit wordt door de detector geregistreerd.

De reflecties worden geplaatst in grafieken met op de horizontale as de 2θ -hoeken en op de verticale as de intensiteiten van de reflecties. Hoe hoger de intensiteit van een reflectie, des te groter de piek. De intensiteiten worden relatief ten opzichte van de

hoogste piek bepaald, die de waarde 100 krijgt (Afb. 7). Het is wat betreft mineralen in de meeste gevallen mogelijk om aan de hand van de drie sterkste reflecties een determinatie uit te voeren. Er zijn veel ontwikkelingen op het gebied van diffractometers. Maar in veel laboratoria wordt voor het routineonderzoek nog gebruik gemaakt van oude instrumenten, die voor dit soort werk uitstekend geschikt zijn. Op afbeelding 8 is een voorbeeld van een geavanceerde moderne diffractometer te zien. De computer maakt er een vast onderdeel van uit.



Afb. 8. Het hart van een geavanceerde diffractometer (Bruker AXS D8 Discover), dit deel dat ook wel de goniometer wordt genoemd, wordt samen met de generator in een kast geplaatst ter afscherming van de röntgenstraling. A: een twee-dimensionale detector, GADDs-systeem (General Area Detector Diffraction Solution). B: met een microscoop kan een videobeeld van het monster worden verkregen op een beeldscherm, de laser (net boven 'B') geeft exact het punt aan dat geanalyseerd wordt. C: monsterhouder gekoppeld aan een 'Cirkel van Euler' waardoor het monster in vele posities te plaatsen is. D: röntgenbuis met grafietmonochromator.

De invloed van de computer in de röntgendiffractie-analyse zien we ook in de door H. Rietveld in 1966 gepresenteerde methode. Een tijd waarin het gebruik van computers nog voorbehouden was aan universiteiten en andere instituten. Zijn methode betekende een grote verbetering voor identificatie van diffractogrammen van poederopnamen. Dit soort opnamen worden gekenmerkt door vele overlappings van reflecties. Hierdoor is een goede determinatie van de structuur moeilijk of onmogelijk. Als er een globale kennis bestaat van de kristalstructuur, is met computerberekeningen een analyse en interpretatie van de kristalstructuur mogelijk, die gelijk is aan een één-kristal analyse.

Kristallografische databases

Na een periode van pionierswerk kwamen vanaf het midden van de 20^{ste} eeuw steeds betere instrumenten op de markt. Hierdoor werd het mogelijk röntgendiffractie voor routinewerk in te zetten. Dit bracht een grote toename aan informatie van kristalroosters met zich mee. In hoog tempo werden kristalstructuren van de bekende en nieuw ontdekte mineraal-soorten onderzocht. Daardoor ontstond al snel de wens om deze gegevens zoveel mogelijk centraal op te slaan. Dat de informatie uit geologische disciplines slechts een deel daarvan uitmaakt zal duidelijk zijn. Binnen de industrie vond men toepassingen voor materiaalonderzoek, terwijl daarnaast veel organische structuren met röntgendiffractie worden onderzocht.

Lange tijd vervulde de American Society for Testing and Materials (ASTM) een belangrijke rol. In 1969 werd het "Joint Committee on Powder Diffraction Standards" (JCPDS, zie Afb. 9) opgericht. Deze organisatie beheert de PDF- (Powder Diffraction) database. Ruim twintig jaar geleden is de JCPDS overgegaan in de ICDD (International Centre for Diffraction Data) die momenteel de grootste database beheert van gegevens uit röntgendiffractie-

analysen. In de nieuwste versie (PDF-2, R 2000), die nu op CD-ROM en DVD wordt geleverd, zijn 131.000 kristallijne fasen opgenomen, waaronder enkele duizenden experimentele fasen.

De belangrijkste gegevens bestaan uit de afstanden tussen de kristalrooster-vlakken, Miller-indices en relatieve intensiteiten van de reflecties. Daarnaast vinden we o.a. chemische formules, kristalstructuren en mineraalnamen. Computersoftware maakt een snelle toegang mogelijk, waardoor het tijdrovende vergelijken van analyseresultaten met de gegevens van de database tot het verleden behoort.

Dankwoord

Voor hun hulp bij dit artikel een woord van dank aan: Jos van den Biggelaar, laboratorium Zuiveringschap Limburg (Roermond); Diederik Ellerbroek, Bruker Nederland N.V. (Wormer); Dr John W.M. Jagt, Natuurhistorisch Museum Maastricht; Frank van Meurs, Nonius (Delft) en Marcel Storms, Centraal Laboratorium N.V. Koninklijke Sphinx (Maastricht).

Literatuur

- Bragg, W.L., 1912. The specular reflexion of X-rays. *Nature*, 90: 410.
- Buurman, P. & L. van der Plas, 1968. The occurrence of halloysite and gibbsite in peneplain deposits of the Belgian Condroz. *Geol. Mijnbouw*, 47 (5): 345-348.
- Friedrich, W., P. Knipping & M.T. von Laue, 1912. Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Sitzungsberichte der Math. Phys. Kl. K. Bayer. Akademie Wiss. München*: 303-322.
- Kolkmeijer, N.H., J.M. Bijvoet & A. Karszen, 1928. Voordrachten over röntgen-analyse van kristallen. D.B. Centen's Uitgevers-Maatschappij. Utrecht-Amsterdam. 170 pp.
- Weissenberg, K., 1924. Ein neues Röntgengoniometer. *Zt. Phys.*, 23: 229-238.

CALCULATED PATTERN-PEAK HEIGHT											
29-41						29-40					
4.85	4.30	4.33	100	36	18	d A	I/I ₀	h k l	d A	I/I ₀	h k l
Al(OH) ₃						2.389	16	311	1.4042	4	316, 324
Aluminum Hydroxide						2.294	4	312	1.3971	2	322, 328
Gibbsite						2.250	6	022	1.3643	2	026
						2.243	4	303	1.3611	2	134
						2.160	7	312			
Ref. Smith, D. and Fawcay, Annual Report to the Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1977)						2.150	5	114			
						2.052	12	313			
						2.037	8	302			
						1.9973	8	023			
						1.9909	6	410			
Sys. Monoclinic						1.9640	2	222			
S.G. P2 ₁ /n (14) Dx 2.421 2 0						1.9196	5	313, 402			
a ₀ 8.684						1.8074	10	314			
b ₀ 5.078						1.7966	6	412			
c ₀ 9.736						1.7542	9	024			
β 94.54°						1.6871	7	314			
γ 428.0Å						1.6826	5	304			
Ref. Saalfeld, H. and Wodde, Z. Kristallogr., Kristallphys., Kristallogr., Kristallogr., Kristallogr., 130 129 (1974)						1.6591	2	224, 130			
I 1.54050						1.5843	2	224			
I/I ₀ 1.58						1.5891	2	312, 322			
Specimen from Langsundfjord, Norway.						1.5764	2	230, 132			
C.D. cell: a ₀ = 9.736, b ₀ = 5.078, c ₀ = 8.684, β = 94.54°, S.G. = P2 ₁ /n (14), A = 1.917, C = 1.710.						1.4608	5	330			
d A	I/I ₀	h k l	d A	I/I ₀	h k l	1.4428	3	600			
4.853	100	002	3.189	7	112, 211	1.4138	4	332, 302			
4.300	36	110	3.110	3	202	1.4078	2	314			
4.328	18	200	2.471	7	311						
3.365	5	202	2.456	12	021						
3.318	9	112	2.426	4	004						

Afb. 9. Kaart uit de JCPDS-database van gibbsiet. Veel van de in de tekst genoemde gegevens zijn op de kaart terug te vinden; golflengte van de röntgenstraling (λ), d-waardes, intensiteiten (I/I₀) en Miller-indices (hkl).