

## CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

## INHOUD

	Bladz.		Bladz.
<b>Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.</b>	81	<b>Verenigingsnieuws.</b>	104
Prof. Dr. J. M. Bijvoet, 40 jaren röntgendiffractie.		Mededelingen van het Secretariaat. — Viering 50-jarig bestaan. — Secties. — Chemische Kringen. — Commissies.	
Mevrouw Prof. Dr. C. H. MacGillavry en Prof. Dr. E. H. Wiebenga, Wegen der röntgen-analyse.		<b>Mededelingen van verwante verenigingen.</b>	105
Dr. G. D. Rieck, Ontwikkeling van de diffractie apparatuur.		<b>Mededelingen van verschillende aard.</b>	106
Dr. J. C. Schoone, Technische hulpmiddelen bij röntgen-analytische berekeningen.		<b>Wij ontvingen.</b>	107
<b>Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.</b>	104	<b>Vraag en Aanbod.</b>	107
<b>Personalia.</b>	104	<b>Aangeboden betrekkingen</b>	108
		<b>Gevraagde betrekkingen.</b>	108
		<b>Correspondentie.</b>	108
		<b>Mededelingen van de Redactiecommissie.</b>	108
		<b>Agenda van vergaderingen</b>	108

## Symposium over „Veertig jaren röntgenanalyse”

gehouden op Vrijdag 13 Juni 1952 te Utrecht door  
de Sectie voor Fysische Chemie en Kolloïdchemie

## 40 jaren röntgendiffractie

door J. M. Bijvoet.

548.735 : 541.6

De 8e Juni 1912 bood *von Laue* aan de Bayerische Akademie der Wissenschaften zijn beroemde verhandeling „Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen” aan. De 40e verjaardag van deze grote ontdekking gedenken wij heden. Zij maakte de meting van atoomafstanden en röntgengolflengte in elkaar mogelijk en had grootse gevolgen in twee richtingen: Voor de röntgenspectroscopie en daarmee voor de kennis van de atoombouw; hierop wil ik niet ingaan. Voorts voor de bepaling van de werkelijke preciese ligging der atomen in moleculen en kristallen. Uit de resultaten op dit gebied verkregen, welke voor de anorganische chemie een nieuw leven betekenen, zal mijn voordracht U dan een, willekeurige, greep brengen.

Bij deze herdenking van de geboorte der röntgenanalyse leek het mij echter wel passend ook stil te staan bij die allereerste tijd der röntgenanalyse, waarin de eerste onderzoeken van *von Laue* en de *Braggs* de principiële moeilijkheden te overwinnen hadden, die zich voordeden, nadat de geniale conceptie der roosterdiffractie was uitgesproken.

In 1914 werd *von Laue* de Nobelprijs verleend. Bij de Nobelvoordracht welke hij na de oorlog, in 1920, te Stockholm hield, vertelt *von Laue* hoe *Ewald* met hem de voortplanting van electromagnetische golven in een ruimterooster besprak en dat bij hem daarbij

de vraag opkwam, hoe de golven zich zouden gaan gedragen, wanneer de golflengte klein werd t.o.v. de roosterconstante. „Und hier sagte mir mein optisches Gefühl sogleich: dann müssen Gitterspektren auftreten.” In de eerste verhandeling vindt men dan de afbuigingsvoorwaarde voor zulke golven, in de z.g. *Laue-voorwaarden*, geformuleerd en ook reeds verschillende intensiteitsfactoren aangeduid. Principiële onzekerheid vindt men echter omtrent de aard van het verstrooiings-proces en daarmee een interpretatie der afbuigingsdiagrammen, die nog aanzienlijk afwijkt van die, welke in de spannende tijd dier eerste ontwikkelingsjaren, vooral door de onderzoeken der *Braggs*, de definitieve zou worden.

Ik moge U even eraan herinneren, hoe deze bekende verklaring der *Laue*-diagrammen eruit ziet: Een bundel röntgenstralen, welke een gebied van golflengten omvat, valt op een stilstaand kristal. Volgens de afbuigingswet, die *W. L. Bragg* in 1913 zou opstellen, overzien wij het gemakkelijkst de afbuigingsrichtingen:

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

Elk netvlak ( $d$  en  $\theta$  bepaald; derhalve  $n\lambda$ ) reflecteert de passende golflengte( $n$ ) uit het invallende spectrum.

Wij nemen dus aan — en vatten dit op als vanzelfsprekend — dat een atoom elke opvallende golflengte kan verstrooien. Immers de sfeerelectronen gaan meetrillen, in takt met de opvallende straling, en verstrooien deze. In 1912 echter moest het atoommodel van Bohr nog een jaar wachten voor ontdekt te worden en von Laue tastte over het primair verstrooiingsproces geheel in het duister. Von Laue blijkt nu de voorstelling te prefereren, dat een bepaald atoom slechts bepaalde fluorescentie-golflengten kan afbuigen. Als argument hiervoor noemt hij in de eerste verhandeling, dat een verandering van de hardheid der invallende straling de interferentiestippen niet doet verplaatsen. Een verandering van golflengte in een buigingsverschijnsel zou toch, redeneert hij, met verandering van afbuigingsrichting gepaard moeten gaan. Wij hebben echter boven voor elke roosterafbuiging de constante richting (en constante gereflecteerde golflengte) in overeenstemming gezien met de vrije keuze van  $\lambda$  door het reflecterende rooster. Bragg toonde met zijn spectrometer ook direct aan, dat de afbuiging door het kristal niet tot fluorescentiestraling beperkt kan zijn: Een netvlak reflecteert, bij draaiing van het kristal in een opvallende bundel witte straling, in elke stand. De gereflecteerde golflengte verandert dus *continu*.

In een tweede verhandeling (1913) voerde von Laue als argument voor het fluorescentie karakter der afgebogen straling aan, dat wanneer ieder netvlak zijn gepaste  $\lambda$  kon reflecteren, de gehele film gezwart zou moeten worden. Met de spectrometer vonden echter Moseley en Darwin, dat in een röntgenbundel het gebied van golflengten beperkt is, n.l. tot een ondergrens  $\lambda_{\min}$ . De netvlakken, die hierbij aan de wet van Bragg kunnen voldoen, blijken dan ook beperkt. Deze omstandigheid maakt dat von Laue's redenering niet opgaat.

Deze  $\lambda_{\min}$  kan uit de quantenvoorwaarde

$$eV = h\nu_{\max}$$

berekend worden (V spanning aan de röntgenbuis aangelegd).

Von Laue's aanvankelijke interpretatie van zijn diagrammen was dus vrij afwijkend van het spoedig daarna verkregen inzicht: Niet een klein aantal fluorescentie-golflengten worden afgebogen — bij belichting van ZnS, Zn- en S-stralen — waarbij dan aan de afbuigingsvoorwaarden slechts bij benadering kan worden voldaan. Maar *preciese* afbuigingsvoorwaarden worden in de proef van von Laue gesteld aan een *continu* gebied van weerkaatsbare straling.

Voor interferentie tussen de golven, afgebogen door verschillendsoortige atomen van het kristal — en op dergelijke interferentie zou de gehele structuuranalyse gaan berusten — is het noodzakelijk dat eenzelfde golflengte door deze verschillende atomen verstrooid wordt. Ook dit is met de fluorescentieopvatting niet te verenigen.

Voor U nu van de resultaten te vertellen moet ik mij kwijten van de enige taak, welke mij door de Symposiumcommissie is opgedragen, d.i. U in kennis te brengen met de z.g. structuurfactor, de voornaamste intensiteitsfactor, waarom de gehele structuurbepaling cirkelt. Doel van de structuuranalyse is het bepalen van de ligging der atomen in de kristalcel. In de trial-and-error-methode gebeurt dit door in aanmerking komende configuraties af te zoeken, telkens uit te rekenen — zie onder — hoe voor de verschillende afbuigingen de samenwerking uitvalt tussen de straling, afgebogen door de verschillende

atomen en hiermede door te gaan tot een configuratie gevonden is, waarvoor de aldus berekende intensiteiten met de waargenomen overeenstemmen (wat als bewijs voor de juistheid der configuratie mag worden aangenomen). Wil dit programma bij enigszins aanmerkelijk aantal atomen kunnen worden afgewerkt, dan zal:

- 1e. de keuze der te toetsen configuraties tactisch moeten worden ingeperkt. Dit vormt het onderwerp der laatste voordracht;
- 2e. mechanisch de uitvoering der berekeningen versneld worden, het onderwerp der voorlaatste voordracht.

#### Afleiding structuurfactor.

Om de intensiteit van een afbuiging bij een bepaalde atomen-configuratie te vinden, heeft men de golven verstrooid door de afzonderlijke atomen samen te stellen. Noem  $f_i$  de amplitude der golf, verstrooid door atoom  $i$  (uitgedrukt in de amplitude verstrooid door een vrij electron als eenheid, noemt men dit *het verstrooiende vermogen* van het atoom) en  $\varphi_i$  zijn phase (afgeteld van de phase van de straal verstrooid in het hoekpunt der cel). De resultante der golven met amplitude  $f_i$  en phase  $\varphi_i$  wordt gevonden door de bekende vectoradditie, waarin de vectoren van modulus  $f_i$  en phasehoek  $\varphi_i$  met de X-as — d.z. de vectoren  $f_i (\cos \varphi_i + i \sin \varphi_i)$  — worden samenge-steld. Resultaat:

$$F = \sqrt{(\sum f_i \cos \varphi_i)^2 + (\sum f_i \sin \varphi_i)^2}$$

Deze grootheid F, de amplitude der golf in de beschouwde richting door de cel verstrooid, noemt men de structuurfactor der reflectie. De intensiteit is evenredig met  $F^2$ .

$\varphi_i$  zal afhangen enerzijds van de plaats van atoom  $i$  in de cel ( $x_i, y_i, z_i$ ; deze coördinaten willen wij uitdrukken in de overeenkomstige celribben als eenheid), anderzijds de richtingen van opvallende en afgebogen bundel. Laat een verplaatsing van het verstrooiende punt over één celribbe in de X-richting de phase van de straal doen toenemen met  $h$  cirkel-omtrekken, van één celribbe in de y-richting met  $k$ , in de z-richting met  $l$  cirkelomtrekken, dan geldt:

$$\varphi_i = h x_i + k y_i + l z_i \quad \text{derhalve}$$

$$F_{hkl} = (\sum f_i \cos (hx_i + ky_i + lz_i))^2 + (\sum f_i \sin (hx_i + ky_i + lz_i))^2 \dots (1)$$

$$\text{en } I_{hkl} \sim F_{hkl}^2 \dots (2)$$

Volgens deze formules wordt I berekend bij opgeworpen waarden,  $x_i, y_i, z_i$ , der coördinaten der atomen voor de verschillende reflecties hkl. Bij deze berekening moet de grootte der verstrooiende vermogens  $f_i$  bekend zijn. Op formule (1) zal in de verdere voordrachten voortgebouwd worden.

Een geheel andere methode der structuurbepaling, die der Fourier-synthese, stelt zich ten doel de electronenverdeling in de kristalcel te berekenen. De plaats der atomen volgt dan direct uit zulk een verdeling. De principiële moeilijkheid dezer fraaie methode is in vele gevallen door algemene methodes te boven te komen — in tegenstelling tot de situatie bij de trial-and-error-methode, waar tactiek i.p.v. strategie treedt —. De bespreking dezer methode blijft uitgesteld tot de tweede voordracht.

Door alle configuraties af te zoeken zou men dus in principe elke structuur kunnen bepalen. Hierop

lijkt een interessante uitzondering te bestaan. Bij optisch actieve verbindingen lijkt de vraag niet op te lossen of een bepaalde antipode een model of zijn spiegelbeeld toekomt, m.a.w. de *bepaling der absolute configuratie* lijkt onmogelijk. Immers uit de structurfactor, in algebraïsche of grafische voorstelling, lezen wij af dat celvulling en geïnverteerde vulling dezelfde diffractie-intensiteiten geven. Bij inversie toch blijven alle interatomaire afstanden gelijk en evenwijdig (keren alleen van zin om), derhalve ook alle interatomaire faseverschillen (uitgezonderd in teken). De resulterende amplitude blijft gelijk in grootte.

Door een kunstgreep bleek echter ook deze beperking der röntgenanalyse op te heffen en wel door „anomale” omstandigheden te kiezen voor het verstrooiende vermogen van een der atomen in het kristal. Wij zagen dat de electronen met de opvallende straling gaan meetrillen en onder invloed hiervan straling uitzendend van de frequentie der invallende straling. Het verstrooiende vermogen zal zo ruw evenredig zijn met het aantal electronen van het atoom en afnemen met toenemende afbuigingshoek uit hoofde van de wegverschillen tussen de electronen, die zich daarbij meer en meer doen gevoelen. Dit laatste merkte ik op hoofdzakelijk om U te tonen hoe scherp *von Laue* in zijn eerste verhandeling dit reeds aanduidt: „Wäre, wie man es in der Optik gewohnt ist, das Atom klein gegen die Wellenlänge, so wäre  $f$  eine Konstante. Hier aber muß man mit der Möglichkeit rechnen, und die Versuchsergebnisse legen die Vermutung nahe, das infolge der mit der Wellenlänge vergleichbare Abmessung des Atoms Richtungsunterschiede auftreten”. Onder de omstandigheden ener röntgenanalyse zijn (bijna) alle electronen met kleinere frequentie gebonden aan die der invallende straling. Zij trillen met fase tegengesteld aan die der opvallende straling. Zulk een phasesprong in het primaire verstrooiingsproces aller atomen is van geen invloed op de onderlinge, tussen de atomen bij een afbuiging werkzame, faseverschillen en zij kan dus genegeerd worden in de berekening der afbuigingsintensiteiten. Uitzondering vormen alleen de K-electronen van eventuele zware atomen — d.w.z. van atomen met atoomnummer hoger dan dat van het anode-materiaal der Röntgenbuis, welks straling wordt gediffracteerd. Voor deze K-electronen is de fase der verstrooiing tegengesteld aan die der andere electronen. Dit heeft dan een (kleine) correctie op het verstrooiende vermogen van het atoom tengevolge, daar de K-electronen het totale verstrooiende vermogen van het atoom nu niet vermeerderen doch verminderen. Interessant wordt de situatie als de opvallende straling juist aan de harde kant van de absorptiegrens van een atoom ligt, zijn K-electronen juist kan „aanslaan”. Dit doet zich bijv. voor als een kristal dat een Rb-atoom bevat, wordt bestraald met Zr-straling. Men is dan in het gebied van golflengten waarin de fase, waarmee het atoom verstrooit, overgaat van  $-\pi$  naar 0.

Een proef met gekoppelde slingers illustreerde deze verschillende omstandigheden van verstrooiing.

Zulk een phasesprong levert een term in de interatomaire faseverschillen optredend bij de diffractie:

$$\varphi_B - \varphi_A = \underbrace{(\varphi_B - \varphi_A)}_{\text{uit wegverschil}} + \underbrace{(\varphi_B - \varphi_A)}_{\text{uit primair verstrooiingsproces}} \dots (3)$$

Voor model en inversie keert bij anomale diffractie

alleen de eerste term van het rechterlid van (3) van teken om, het totale faseverschil verschilt nu voor beide antipoden en daarmee de intensiteit hunner overeenkomstige reflecties. Dit geeft de mogelijkheid hun absolute configuratie te bepalen. Met behulp van zulke speciale keuze van golflengte, nl. bij de diffractie van Zr-stralen door NaRb-tartraat-kristallen, is het onlangs gelukt de absolute configuratie te bepalen.

Een meer uitvoerige uiteenzetting van dit punt is door de heren *Peerdeman* en *van Bommel* gegeven in Chem. Weekblad 48, 988—991 (1952).

Bezien wij thans enige resultaten. Op het gebied der anorganische chemie leidde de bepaling der atoomstapelingen tot geheel nieuwe inzichten in de aard der chemische binding. Slechts de ouderen onder ons zullen zich herinneren — begrijpen slechts moeilijk meer — hoe voor sommige chemici het nieuwe structuurbeeld voor NaCl totaal onaanvaardbaar leek. De röntgenanalyse had hier de omringing van Na door zes Cl, van Cl door zes Na aan het licht gebracht, *Kossel* (1916) had de chemische binding verklaard door de electrostatische aantrekking der tegengesteld geladen ionen. Het afstand doen van de aloude voorstelling der één tot één binding, voor één-waardige elementen, ontmoette hier en daar hartstochtelijk verzet!

Een anorganische structuurchemie ontstond. Uit de ruimtelijke configuratie der atomen, welke de röntgenanalyse voor ogen brengt, leerde men fysieke en chemische eigenschappen aflezen. Anderzijds de aard der stapeling doorzien en soms zelfs voorspellen uit de eigenschappen van ionen en atomen — straal, polariseerbaarheid, valentiehoeken —. Zo kon men voor een aantal categorieën van anorganische verbindingen het ideaal der chemische structuurleer benaderen, d.i. van de chemische *samenstelling*, via de aard der atoomconfiguratie, besluiten tot de *eigenschappen* der verbinding. Het is welhaast onnodig hier te herhalen hoe op het gebied der silicatchemie de onderzoekingen voornamelijk van *W. L. Bragg* de chemische formules zo leerde lezen, dat de mineralogische eigenschappen eruit te voorschijn komen. Steeds wordt Si door 4 O tetraëdrisch omringd. Bij samenstelling  $\text{SiO}_3 = \text{SiO}_2(\text{O}_{1/2})_2$  heeft elke zuurstof-tetraëder met ieder van twee andere tetraeders een hoekpunt gemeen, wat tot strengenbouw voert (vezelsplijting). Bij samenstelling  $\text{Si}_2\text{O}_5 = \text{SiO}(\text{O}_{1/2})_3$  hangt iedere tetraëder met drie andere samen, wat tot een samenhang in vlakken voert (bladsplijting) enz.

Blijven we anderzijds eens bij verbindingen van samenstelling  $\text{ABO}_3$ , bijv.  $\text{CaCO}_3$ — $\text{CaSiO}_3$ — $\text{CaTiO}_3$  dan valt het op, dat de grote overeenkomst in samenstelling met groot verschil in kristaleigenschappen gepaard gaat. Dit kan geheel verklaard worden door het verschil in straal tussen C, Si en Ti. Het kleine C kan door 3 O omringd worden, het grotere Si door 4 O, het nog grotere Ti door 6 O. Men heeft dientengevolge afzonderlijke vlakke  $\text{CO}_3$ -groepen, samenhangende  $\text{SiO}_4$ -tetraeders, een ruimtenet van samenhangende  $\text{TiO}_6$ -octaeders. De kationen kitten de groepen (strengen) of vullen de mazen van het ruimtenet. De NaCl-achtige stapeling der Ca- en  $\text{CO}_3$ -ionen verklaart de rhomboëdrische splijting van calciet; de evenwijdige oriëntatie der vlakke  $\text{CO}_3$ -groepen de negatieve dubbele breking; de strengenbouw van het metasilicaat zijn vezelsplijting en positieve dubbele breking; de ruimtelijke mazenstructuur de afwezigheid van splijting en van uitgesproken anisotropie bij het titanaat.

Blijven wij, als voorbeeld uit de vele typen verbindingen, welker kristalchemische eigenschappen uit hun atoomstapelning duidelijk werd, vandaag eens bij deze minder vaak besproken mazenstructuren. Men vindt ze bij verbindingen als  $\text{Cs}(\text{Ag}, \text{Au})\text{Cl}_3$  en het tripelnitriet  $\text{K}_2\text{PbCu}(\text{NO}_2)_6$ , die als microchemisch reagens op het alkali-ion gebruikt worden. Het specifieke der reactie zal men hierdoor kunnen begrijpen, dat het in te vangen alkali-ion juist in deze mazen, gevormd door de overige ionen, moet passen. Dergelijke honingraatroosters vindt men ook bij de merkwaardige verbindingen, door middel waarvan het Powell gelukte de edele gassen „chemisch” vast te leggen. Twee kooiroosters van door H-bindingen samenhangende quinolmoleculen doordringen elkaar hier, holten vormend waarin het vreemde molecule tijdens de kristallisatie wordt ingesloten (bijv.  $\text{A}3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ ). De chemische paradox, een stabiele verbinding van een inert gas, ziet men hier tot stand gebracht.

De bekende verbinding waarmede Na wordt aangetoond, natrium-pyro-antimonaat, werd geformuleerd als  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5 \text{ aq}$ . Röntgenanalytisch blijkt het te bestaan uit Na-ionen en octaëdrische  $\text{Sb}(\text{OH})_6$ -ionen, zodat de genoemde formulering dus vervangen dient te worden door de doorzichtige formulering  $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ . Ook hier kan, zij het minder opvallend, in de samenhang der anionen door H-bindingen kooivorming worden gezien.

De resultaten der structuurbepaling met technisch oogmerk zijn wederom te veelvuldig om anders dan door een enkel willekeurig gekozen voorbeeld geïllustreerd te kunnen worden. In verschillende spinellen — spinel =  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , isomorfe vervanging mogelijk bijv. van Mg door  $\text{Fe}^{2+}$ , Al door  $\text{F}^{3+}$  e.d. — is de verdeling van de twee- en driewaardige ionen vastgesteld en het verband nagegaan tussen deze verdelingen en de elektrische en magnetische eigenschappen (Verwey c.s.). Dit gaf richtlijnen voor de keuze van de samenstelling van nieuwe verbindingen, bijv. van het magnetische materiaal ferroxcube, gebruikt in de hoogfrequent techniek.

In de organische chemie had de bepaling der structuren niet behoeven te wachten op de röntgenanalyse. Hier liggen de resultaten der röntgenanalyse hoofdzakelijk op twee gebieden: In de bepaling van de structuren van ingewikkelde verbindingen welke men zal ondernemen daar waar de chemische structuurbepaling moeilijk en de röntgenanalyse — dit afhankelijk van de omstandigheden — mogelijk uitvoerbaar lijkt. Met succes bekroonde voorbeelden leveren bijv. de structuurbepaling van penicilline — waar de röntgenanalyse de vierring aantoonde — en van sommige alkaloiden. Spannend is welk aandeel de chemische methode, welk de röntgenanalytische (Hodgkin) zal krijgen in de opheldering van de structuur van het vitamine  $\text{B}_{12}$ . In het centrum van de belangstelling van een aantal röntgenanalytische onderzoekingscentra staat het probleem van de bepaling van de structuur der eiwitten. „De oplossing staat om de hoek van de deur” heeft Sir Lawrence Bragg ons verleden jaar verteld. Andere onderzoekers staan minder optimistisch ten opzichte van dit geweldige probleem. Het laatste opmerkelijke resultaat, een jaar geleden door Pauling en Corey gegeven, is de nieuwe vorm der gecontraheerde polypeptide keten, waarvoor in plaats der vlakke plooiing een spiraalstructuur met grote waarschijnlijkheid naar voren is gebracht.

Het tweede gebied op organisch terrein is de nauwkeurige meting in zeer zorgvuldige analyses van interatomaire afstanden, waarbij een nauwkeurigheid van 0.01 Å bereikt kan worden. De interpretatie van deze afstanden is van belang in verband met bindings- (mesomerie)-vragen. Het is merkwaardig dat, ondanks de onvolmaaktheid der golfmechanische berekeningen, de precisering der experimentele afstanden uit de allerlaatste tijd (Cox) deze bijna steeds nog beter met de berekende waarden blijkt te doen overeenstemmen.

Is de mate van ingewikkeldheid van de problemen, welke de röntgenanalyse vermag aan te pakken in haar 40-jarige ontwikkeling gestadig toegenomen, ditzelfde geldt, gestuwd door de hoger te stellen eisen, voor de verfijning en uitgebreidheid van het instrumentarium. In de laatste voordracht van deze ochtend zult U kunnen genieten van de fraaie moderne apparaten. Voor het berekenen der röntgenopnamen gebruikte men vroeger uitsluitend een sinus-tafel, tegenwoordig zijn er grote, speciaal voor dit doel gebouwde, sommatie-machines. De voordracht van Dr. Schoone zal U hierover vertellen.

Dit rhapsodische overzicht wil ik besluiten met een uitbreiding te memoreren welke zich in weer andere richting voltrok, nl. in de aard der afgebogen straling. Na de afbuiging der röntgenstralen in 1912 volgde in 1927, juist in de tijd van het ontstaan der golfmechanica, de ontdekking (Davisson en Germer, Thomson) dat een bundel electronenstralen door een kristal op volkomen dezelfde wijze afgebogen wordt als een röntgenbundel.

Röntgenstralen worden door de meetrillende electronen afgebogen, electronenstralen hoofdzakelijk door de kernladingen. Daar in beide gevallen de atomen de centra der verstrooiing vormen en deze toeneemt met het atoomnummer, gelijken de opnamen met röntgen- en electronenstralen zeer veel op elkaar. In het bijzonder zijn electronenstralen geschikt om de structuur van oppervlaktelagen te bepalen, daar zij weinig diep in het diffracterend kristal doordringen. Interessant is het op te merken dat Stark reeds in 1923 voorstelde na te gaan of een bundel electronenstralen door een kristal zou worden afgebogen! En wel geenszins met het oogmerk een golfkarakter der electronenstralen aan te tonen — voor zulk een opzet was de tijd nog niet rijp — maar, omgekeerd, met de wens het deeltjeskarakter der röntgenstraling te bewijzen! „De proef van von Laue bewees het golfkarakter der röntgenstraling.” Toch was dit bewijs aanvankelijk voor hen, die een corpusculaire theorie voorstonden, niet zo overtuigend. Stark bijv. meende dat de corpuscula de kanalen in de kristalstructuur volgen en zo de afgebogen bundels tot stand komen. Hij stelde voor von Laue's diffractieproef te herhalen met een electronen- i.p.v. een röntgenbundel. Ware dit gedaan en was in de aller-eerste tijd der röntgendiffractie reeds de electronendiffractie ontdekt, zou dit dan, vraagt men zich af, het ontstaan der golfopvatting der materiële deeltjes vervoeged hebben of omgekeerd de ontwikkeling der röntgenanalyse vertraagd?

Stark stelde ook voor, als experimentum crucis, de spanning aan de röntgenbuis te veranderen. Volgens hem zouden daarbij de corpusculaire stralen, die immers de roosterkanalen volgen, hun afbuigingsrichtingen onveranderd behouden; de van golfengte

afhankelijke interferentierichtingen daarentegen zouden moeten veranderen. Ware de proef genomen, dan zouden de plaatsstippen onveranderd gevonden zijn! Wij zagen boven dat Bragg's reflectiewet dit voor de röntgengolven eist.

W. H. Bragg formuleerde reeds in 1912 dat men, met de praestaties van corpusculaire en golfvoorstelling der röntgenstraling voor ogen, niet moest trachten tussen beide te kiezen, doch daarentegen ze beide te verenigen.

In 1936 volgde de afbuiging van *neutronenbundels*. De verstrooiing van neutronen heeft weer hoofdzakelijk door de kern plaats, maar hier is het verstrooiende vermogen — afhankelijk o.a. van de kernspin — een grootheid die op en neer springt met de plaats van het atoom in het periodieke systeem. Zo is het verstrooiende vermogen van het H-atoom voor neutronen — in tegenstelling tot dat voor röntgen- of electronenstralen — van dezelfde grootte als dat van de andere elementen. De belangrijkste toepassing der neutronen-diffractie in structuurbepalingen ligt zo in de localisatie van de H-atomen, welke tot voor kort aan de röntgenanalyse geheel ontsnapten. Ook voorts in de onderscheiding tussen atomen, welke in het atoomnummer weinig verschillen en daardoor in röntgen- of electronenverstrooiing ongeveer gelijkwaardig zijn.

Het verstrooiende vermogen voor neutronen blijkt voor sommige atomen (bijv. H) negatief. Ook het

magnetische moment der electronensfeer levert een bijdrage tot de verstrooiing. Bij antiferromagnetische stoffen heeft dit tengevolge dat de afwisselende instelling van het magnetische moment onder het Curie-punt de elementaire afstand — magnetische oriëntatie in aanmerking genomen — verdubbelt. Aan de röntgendiffractie ontsnapt dit volkomen, daar het verstrooiende vermogen niet verandert met de instelling van het atoom. Neutronen-opnamen aan MnO tonen deze verdubbeling onder het Curie-punt, waar de „magnetische” periode tweemaal de „chemische” wordt, ten duidelijkste.

Ik zweeg in het bovenstaande over de uitbreiding van de besproken kinematische theorie der kristalverstrooiing — waarin elk electron stralend wordt gedacht onder invloed louter van de opvallende bundel — tot de dynamische — waarin met de wisselwerking der stralende deeltjes onderling rekening wordt gehouden. Voorts over zeer vele andere gebieden der röntgendiffractie, zoals zijn belangrijke technische toepassingen, waaronder het vaststellen en verklaren van wat zich afspeelt bij de vervorming en rekristallisatie van metalen (W. G. Burgers).

Toch hoop ik in dit overzicht U een indruk ervan te hebben gegeven, hoe de röntgendiffractie haar vijfde decennium ingaat als machtige en steeds groeiende wetenschap.

## Wegen der röntgen-analyse

door C. H. MacGillavry en E. H. Wiebenga.

548.735 : 541.6

Nadat uit de richtingen der door het kristal afgebogen röntgenstralen de *afmetingen der elementaire cel* zijn afgeleid, een vraagstuk dat geen enkele principiële moeilijkheid biedt, volgt in elke volledige structuuranalyse de bepaling van de *plaats der atomen in de cel* uit de intensiteiten der afgebogen bundels. Het eigenaardige der structuurbepaling is nu, dat voor deze étappe der bepaling geen algemeen toepasbaar, direct voorschrift gegeven kan worden. In de loop der jaren is een aantal zeer verschillende methodes uitgewerkt en toegepast, die in elegance, bruikbaarheid en mathematische werkwijze sterk uiteenlopen. Dikwijls worden deze methodes in combinatie gebruikt, waaruit volgt, dat de tactiek in de röntgenanalyse een belangrijke rol vervult. In dit artikel zullen eerst de afzonderlijke methodes besproken worden, daarna komt de tactiek ter sprake.

### § 1. Methodes der structuuranalyse.

Van de hoofdwegen, waarlangs men tot de configuratie der atomen in het kristal kan komen, geeft het schema fig. 1 een overzicht.

Men ziet in dit schema, dat men het einddoel van twee kanten kan benaderen: (A) door middel van methodes die onmiddellijk voeren tot de atoomposities  $r_i$ ; (B) door methodes die via de fasen  $\alpha_i$  der afgebogen bundels en de Fouriersynthese, de electronendichtheid  $\rho$  in elk punt van de cel doen kennen. Deze dichtheidsverdeling der electronen is de meest volledige informatie die men uit de röntgenintensiteiten over de structuur kan verkrijgen; behalve de ligging der atoom-middelpunten (maxima in de dichtheidsverdeling), vindt men er ook eventueele afwijkingen van de bolsymmetrie der atomen, zoals zij in het kristal voorkomen.

Het wezenlijke van elke methode is in het diagram vermeld; het valt op dat bij de methodes B1 en B2 slechts het atomaire karakter van het „zwarte”, resp.

isomorf vervangbare, atoom bekend wordt verondersteld, benevens zijn verstrooiend vermogen, bij alle andere beproefde methodes wordt veel meer a priori aangenomen. Bij de precisering der coördinaten en bij de beoordeling van het uiteindelijke resultaat wordt echter in alle gevallen van het volledige atomaire model gebruik gemaakt.

#### A.1. Methode van trial and error.

Met de oudste methode, die van trial and error, hebben wij in de voordracht van Prof. Bijvoet reeds kennis gemaakt. Zij komt daarop neer, dat de intensiteiten voor vele, chemisch plausibele, atoomliggingen ( $r_i$ ) worden berekend, totdat tenslotte overeenstemming tussen berekende en waargenomen intensiteiten is bereikt. Meer dan de andere methodes vereist deze scherpzinnigheid en intuïtie van de onderzoeker. In § 4 zullen de verschillende aspecten ervan nader worden besproken.

A. Plaatsbepaling.

B. Phasenbepaling.

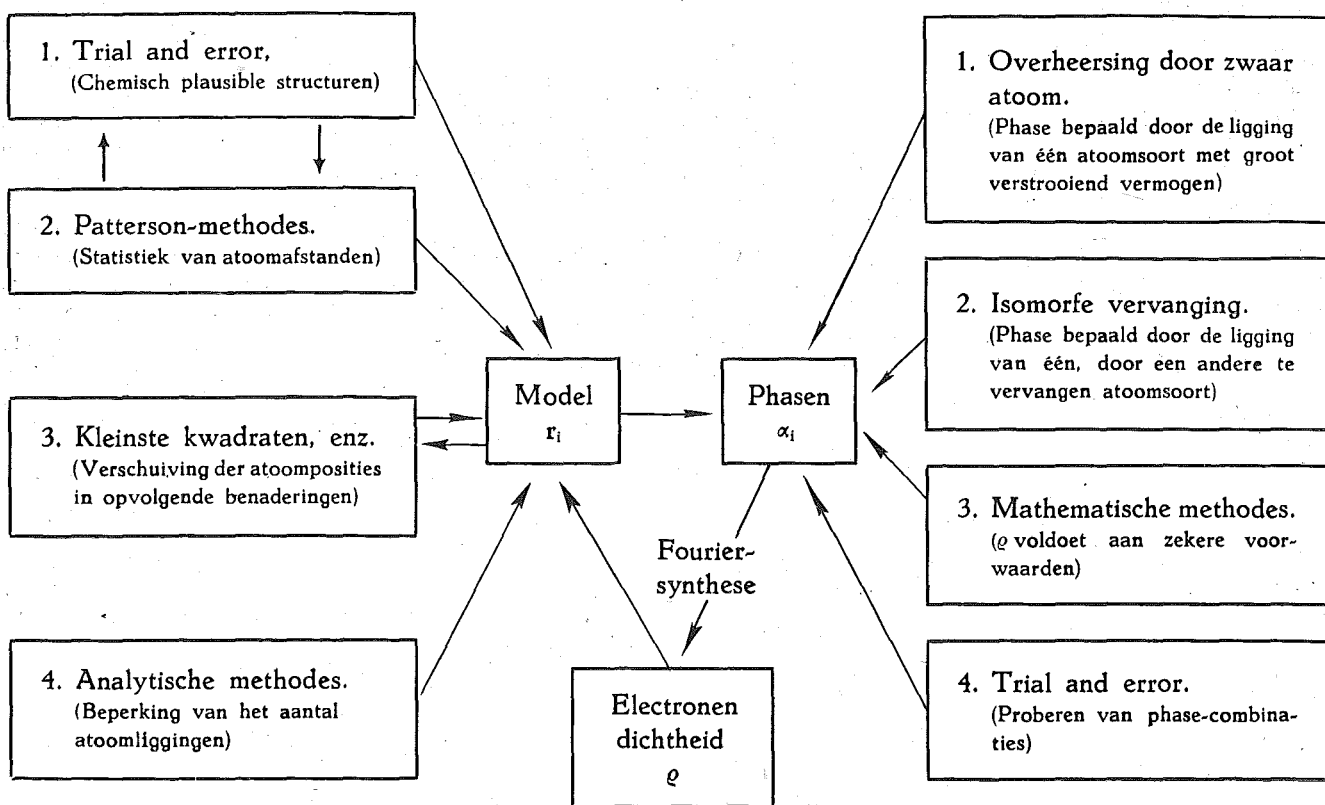


Fig. 1. Wegen der structuur-analyse.

A.4. *Analytische plaatsbepaling.*

Men zal zich echter onmiddellijk afvragen of dit „proberen” nodig is; of men niet door oplossing van de vergelijkingen

$$I_{hkl} = C \left[ \left\{ \sum_i f_i \cos (hx_i + ky_i + lz_i) \right\}^2 + \left\{ \sum_i f_i \sin (hx_i + ky_i + lz_i) \right\}^2 \right] \dots (1)$$

waarin C een bekende functie van de afbuigingshoek voorstelt, de posities  $x_i, y_i, z_i$  der atomen direct kan vinden<sup>1)</sup>. Men heeft nl. in vrijwel alle gevallen de beschikking over een aantal intensiteiten, dus vergelijkingen, dat enige malen groter is dan het aantal onbekenden  $x_i, y_i, z_i$ . Men moet echter bedenken, dat deze in de vergelijkingen voorkomen in het argument van periodieke functies, zodat, wanneer bijvoorbeeld alle onbekenden op  $x_j$  na gegeven zouden zijn, uit één vergelijking (1) nog verschillende waarden voor  $x_j$  zouden kunnen volgen. Hoewel al oud, heeft het denkbeeld om uit de vergelijkingen (1) de atoomcoördinaten direct op te lossen nog weinig of geen succes gehad.

Nieuw is een statistische methode<sup>2)</sup>, verwant aan de theorie der Brown-beweging. Volgens deze worden in het phasediagram fig. 2, dat de samenstelling der bijdragen van de afzonderlijke atomen tot de structuurfactor toont, de verstrooiingsfasen  $\varphi_i$  der atomen als willekeurige grootheden beschouwd. De verstrooiingsfase van het eerste atoom kan men willekeurig = 0 nemen; dit legt de oorsprong van het coördinatensysteem vast:  $x_1 = y_1 = z_1 = 0$ .

De vraag naar de lengte van  $F$  wordt nu het

probleem van de „dronkemanswandeling”; bij gegeven  $f_i$ 's en willekeurige  $\varphi_i$ 's is er een bepaalde kans voor een zekere lengte van  $F$ . Omgekeerd: de experimenteel gegeven waarden van  $F$  leggen restricties op aan de waarden der  $\varphi_i$ 's, zoals men voor twee atomen direct inzielt.

Ook ziet men dat bij groter aantal atomen, d.i. bijdragen tot  $F$ , groter vrijheid aan de  $\varphi_i$ 's door één betrekking (1) gelaten wordt. Door gebruik te maken van alle  $F$ 's vindt men echter scherpe maxima voor de kans op een bepaalde afstand tussen twee atomen. De methode is nog slechts voor een model-structuur toegepast (waarvan eerst de intensiteiten berekend

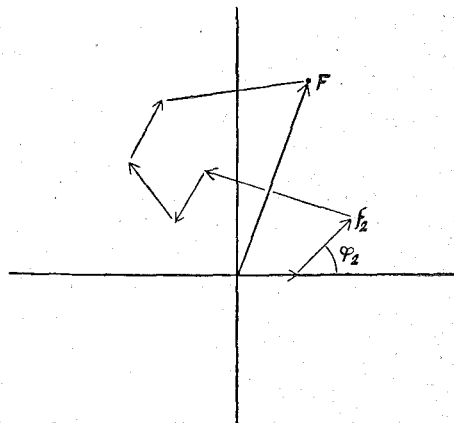


Fig. 2. Samenstelling van de structuurfactor  $F$  uit de bijdragen der afzonderlijke atomen.

worden, en daarna hieruit weer de atoomcoördinaten); zij wordt hier desondanks genoemd omdat zij een geheel nieuwe weg inslaat en omdat het denkbaar is haar te mechaniseren. Dit laatste is wel nodig, want het rekenwerk is enorm. Een groot bezwaar lijkt, dat de methode bij een structuur met alle dezelfde atomen niet méér inlichtingen geeft dan de Patterson-synthese (A.2).

### A.3. Kleinste kwadraten.

Ook is het denkbaar dat men door een systematisch mathematisch proces de coördinaten  $r_i$  zodanig varieert, dat een grootheid als  $\sum_{hkl} (I_{hkl, \text{ber.}} - I_{hkl, \text{exp.}})^2$  steeds kleiner wordt, en men aldus uitgaande van willekeurige coördinaten, in opvolgende benaderingen tot de juiste atoomliggingen komt. Deze methode, die van de kleinste kwadraten met zijn verschillende varianten, wordt veel gebruikt voor het preciseren van een model dat al dicht bij de waarheid ligt (zie § 2), het is echter nog de vraag of zij mogelijk of lonend is in gevallen waar men met willekeurige posities der atomen moet beginnen<sup>3)</sup>. Het rekenwerk is omvangrijk en zal, bij toepassing in algemene vorm, moderne rekenmachines vereisen.

### A.2. Patterson-methodes.

Deze hebben haar nut bewezen, vooral ter bekorting van het proces van trial en error. Speciaal zijn zij van groot belang als de kristalcel een of meer atomen bevat waarvan het verstrooiend vermogen sterk over dat van de andere overheerst. Wij willen daarom op het principe van de Patterson-synthese iets nader ingaan.

Stel  $U$  voor, dat wij met een vector, waarvan de ontbondenen langs de drie coördinaat-assen van het kristal  $u_1$ ,  $v_1$  en  $w_1$  bedragen, door de elementaire cel wandelen. Het beginpunt van deze vector laten wij de gehele cel doorlopen, daarbij de vector evenwijdig aan zich zelf verschuivend. Op elk moment nu vermenigvuldigen wij met elkaar de waarden die de electronendichtheid heeft aan de twee uiteinden van de vector en tellen de aldus verkregen producten bij elkaar op. Wij hebben dan de grootheid

$$\int \rho(x,y,z)\rho(x+u_1,y+v_1,z+w_1) dx dy dz \equiv P(u_1,v_1,w_1)$$

gevormd. Het is duidelijk dat deze grootheid alleen dan een aanzienlijke waarde kan aannemen, als er in de cel atomen voorkomen, die zich juist op de afstand  $u_1$ ,  $v_1$ ,  $w_1$  van elkaar bevinden en wel is de uitkomst des te groter naarmate er meer, of zwaardere atomen op deze onderlinge afstand te vinden zijn. Kennen wij dus  $P(u,v,w)$  voor alle vectoren  $u,v,w$ , dan hebben wij de beschikking over een statistiek der atoomafstanden. Het blijkt nu, dat men deze afstandsstatistiek steeds onmiddellijk uit de intensiteiten der reflecties kan samenstellen. Men kan nl. bewijzen dat

$$P(u,v,w) = \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos(hu + kv + lw)$$

Daar  $|F_{hkl}|^2$  op een bekende factor na gelijk is aan  $I_{hkl}$ , levert dus de sommatie van cosinus-golven met de bekende amplituden  $|F_{hkl}|^2$  en met fasen nul, dwz. met het maximum in de oorsprong, de verlangde statistiek.

Een directe vertaling van afstands-statistiek in atoomligging levert bij gecompliceerde structuren grote moeilijkheden op; wel beperkt het Patterson-diagram het aantal atoomliggingen dat men zal gaan

proberen in de uitsluit-methode (A.1.). Van deze atoomliggingen moet nl. in ieder geval worden verlangd, dat hun interatomaire vectoren in overeenstemming zijn met het Patterson-diagram.

Bevat de cel een gering aantal atomen, die een grote electronendichtheid hebben t.o.v. de andere, dan zullen de afstanden tussen deze zware atomen in het Patterson-diagram duidelijk naar voren komen. Gebruik makend van de symmetrie van de kristal-cel is het dan meestal mogelijk de ligging van deze enkele zware atomen uit het Patterson-diagram af te leiden.

Bij aanwezigheid van zware atomen komt men vaak nog verder. De vectoren zwaar atoom-licht atoom zullen nog uitsteken boven de vectoren licht atoom-licht atoom, ook al worden zij soms door deze laatste, als er verscheidene van samenvallen, ter zijde gestreefd en daardoor enigszins gemaskeerd. Heeft men te doen met slechts één zwaar atoom, dan geven de vectoren zwaar atoom-licht atoom direct de ligging der lichte atomen in de cel. Er is dan slechts de complicatie, dat in het Patterson-diagram behalve een vector zwaar-licht, ook de tegengesteld gerichte vector licht-zwaar voorkomt, zodat er een maximum verschijnt, zowel op de positie die een licht atoom in de cel inneemt, als op de geïnverteerde positie.

Zijn er meer zware atomen, dan vertoont het Patterson-diagram veel meer vectoren zwaar-licht. Het is dan zonder meer niet mogelijk uit te maken, van *welk* der zware atomen een bepaalde vector zwaar-licht uitgaat (fig. 3 en 4). In zulke gevallen

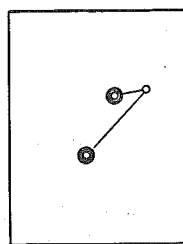


Fig. 3.

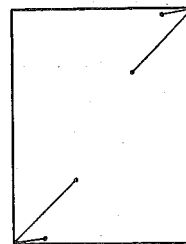


Fig. 4.

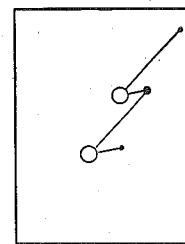


Fig. 5.

Fig. 3. Structuur, bestaande uit twee zware atomen en een licht atoom.

Fig. 4. Patterson-diagram overeenkomende met de structuur van fig. 3 (de afstandsvector tussen de twee zware atomen is voor de overzichtelijkheid weggelaten).

Fig. 5. Superpositie van het Patterson-diagram fig. 4; de oorsprong is gelegd in elk der zware atomen. Dit vectorconvergentie-diagram vertoont geen centrum van symmetrie doordat terwille van de overzichtelijkheid de helft der vectoren is weggelaten.

kan men vaak met succes de *vector convergentie methode* te hulp roepen, die daarin bestaat, dat men het Patterson-diagram enige malen op zichzelf superponeert, telkens met de oorsprong op de plaats van een ander zwaar atoom. Zoals fig. 5 laat zien, worden daardoor de werkelijke atoomposities aangedikt. Fig. 6 geeft een voorbeeld van de toepassing van deze methode, die in verschillende vormen in de literatuur is beschreven<sup>4)</sup>.

### Fourier-synthese.

Komen wij thans tot de bespreking van de methodes onder (B), waarvoor het nodig is  $U$  eerst het principe der Fourier-synthese in herinnering te brengen.

De electronendichtheid in het kristal is een periodieke functie van de coördinaten, die in een Fourier-



Fig. 6. Vectorconvergentie-diagram van ergine. De getrokken lijnen stellen het Patterson-diagram voor, de gestippelde geven dit Patterson-diagram na verschuiving weer. Het ergine-molecuul past op de maxima (zwarte gebieden) in het vectorconvergentie-diagram.

reeks, d.w.z. in dichtheidsgolven elk evenwijdig aan een bepaald netvlak ( $hkl$ ), ontleed kan worden.

$$\rho(x,y,z) = \sum_{hkl} A_{hkl} \cos(hx + ky + lz - \alpha_{hkl})$$

Men kan nu bewijzen, dat  $A_{hkl}$  op een factor  $1/V$  na ( $V =$  volume van de cel) gelijk is aan de grootte  $|F_{hkl}|$  van de structuurfactor, en dat  $\alpha_{hkl}$  gelijk is aan de fase van  $F_{hkl}$ .

Dit betekent fysisch, dat voor de intensiteit van de reflectie tegen het netvlak ( $hkl$ ) alleen de dichtheidscomponent evenwijdig aan dit netvlak maatgevend is.

Dat andere golven niet bijdragen ziet men in fig. 7. Verdeelt men n.l. de ruimte tussen twee opeenvolgende netvlakken ( $hkl$ ) in onderling even dikke schijfjes evenwijdig aan het netvlak, dan ziet men dat elk dezer schijfjes van een niet bij dat netvlak behorende dichtheidsgolf evenveel bevat. Voor de reflectie tegen ( $hkl$ ) gedraagt zo'n golf zich dus als een homogene elektronenverdeling; deze buigt niet zijdelings af.

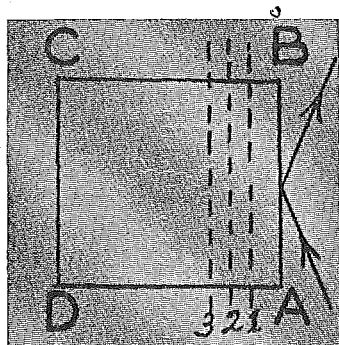


Fig. 7. De dichtheidsgolf AC draagt niet bij tot de reflectie tegen het netvlak AB.

Elke intensiteit levert ons dus direct de amplitude van één der dichtheidsgolven. Kende men ook de fasen  $\alpha_{hkl}$ , d.w.z. wist men hoe men de dichtheidsgolven t.o.v. elkaar moest superponeren, dan zou men  $\rho(x,y,z)$ , dus de kristalstructuur, steeds direct uit de reflectie-intensiteiten kunnen afleiden, n.l.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos(hx + ky + lz - \alpha_{hkl})$$

In een centro-symmetrisch geval, waar om reden van symmetrie de fasen of  $0^\circ$  of  $180^\circ$  moeten zijn (d.w.z. dat elke

golf of zijn maximum of zijn minimum in het centrum heeft) gaat deze uitdrukking over in

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} \cos(hx + ky + lz)$$

waarin  $F_{hkl}$  positief of negatief is.

Voor de projectie van de electronendichtheid op bijv. het  $xy$ -vlak geldt analoog

$$\rho(x,y) = \frac{1}{0_{xy}} \sum_{hk} |F_{hko}| \cos(hx + ky - \alpha_{hko}),$$

voor de projectie op een lijn, bijv. de  $x$ -as, geldt

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_h |F_{h00}| \cos(hx - \alpha_{h00})$$

Helaas echter zijn de fasen in het gewone röntgenogram verloren gegaan ( $I \sim |F_{hkl}|^2$ ).

In twee groepen van gevallen, het domein der methodes B.1 en B.2, kan op zeer eenvoudige en elegante wijze informatie over de fasen verkregen worden; een *directe* structuurbepaling, d.w.z. een structuurbepaling zonder trial and error is dan mogelijk.

### B.1. Overheersing door zware atomen.

Deze methode kan worden gebruikt als de structuur enkele zeer sterk verstrooiende atomen, bijv. jodium, bevat in wier configuratie een centrum van symmetrie aanwezig is. Men bepaalt dan door Patterson-synthese de plaats van deze zware atomen; is deze bekend geworden, dan is hun bijdrage  $F_I$  tot de structuurfactoren naar grootte en teken te berekenen. Zie fig. 8. Men neemt nu aan, dat voor de reflecties

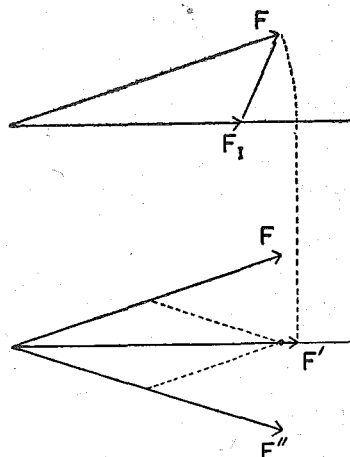


Fig. 8. Boven: Bijdrage  $F_I$  der zware atomen, tot de structuurfactor  $F$ . Onder:  $F'$  is bij benadering gelijk aan de resultante van  $\frac{1}{2} F$  en  $\frac{1}{2} F''$ .

waarin de zware atomen sterk bijdragen, de fasen in eerste benadering gelijk zijn aan die van de bijdrage  $F_I$  der zware atomen ( $0^\circ$  of  $180^\circ$ ) en voert een Fourier-synthese uit met deze fasen van  $F_I$ , doch met de amplitudes  $F$ . Is nu de gehele structuur centro-symmetrisch, dan vindt men op deze wijze reeds een ruw beeld van de structuur (ruw omdat voor die reflecties waar de bijdrage  $F_I$  klein is, het teken niet kan worden gevonden). Bevat alleen de configuratie der zware atomen een centrum en de totale structuur niet, dan vindt men een (eveneens ruw) beeld van de structuur met hierover gesuperponeerd de geïnverteerde; in elk der gesuperponeerde structuren zijn de atomen half zo zwaar als in werkelijkheid. Men ziet dit in door te bedenken, dat bij de



Fourier-synthese  $F$  vervangen is door  $F'$ , en  $F'$  bij benadering gelijk is aan de resultante van  $\frac{1}{2}F$  en  $\frac{1}{2}F''$ , waarbij  $F''$  de structuurfactor voor de geïnverteerde structuur voorstelt. Chemische overwegingen moeten dan de in elkaar gestrengelde structuren ontwarren, d.w.z. uitmaken welke maxima tot welke der beide structuren behoren.

Deze „overheersingsmethode” eist een redelijk nauwkeurige intensiteitsmeting; de configuratie der lichte atomen wordt immers bepaald door de relatief geringe bijdrage, die deze tot de structuurfactor leveren.

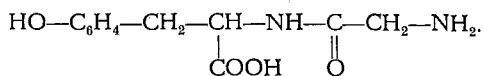
De methode verliest zijn toepasbaarheid als het aantal lichte atomen, vergeleken met het aantal zware, te groot wordt; slechts voor enkele reflecties kan dan verwacht worden, dat de laatste de fase beheersen.

### B.2. Isomorfe vervanging.

De methode der isomorfe vervanging is in zoverre verwant aan de overheersings-methode B.1., dat het voor haar toepassing nodig is de ligging van enkele atomen, wier configuratie een centrum van symmetrie bevat, te kennen.

Indien men gebruik kan maken van een door Schoone (diss. Utrecht 1950) aangegeven uitbreiding der methode, waarvoor drie isomorfe verbindingen nodig zijn, behoeft deze symmetrie-eis niet te worden gesteld.

Zij voert echter, althans in gunstige gevallen, tot een betere benadering der structuur, omdat de fase voor meer reflecties kan worden bepaald. Wij willen haar toelichten met het voorbeeld van de structuur-bepaling van het glycyl-tyrosine molecuul (*D. W. Smits*).



Van het glycyl-*l*-tyrosine werden twee derivaten gemaakt, nl. het HCl-zure en het HBr-zure zout. De celafmetingen zijn voor deze beide derivaten praktisch

gelijk, zodat men mag veronderstellen dat de atomen in beide dezelfde posities innemen. De ligging van

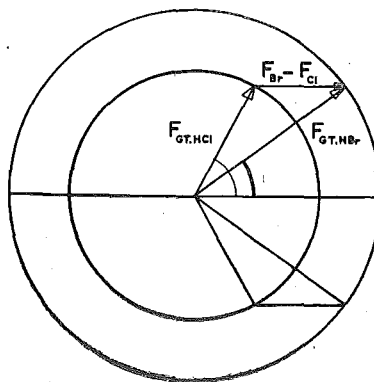


Fig. 9. De te berekenen vector  $F_{\text{Br}} - F_{\text{Cl}}$  moet gelijk zijn aan het vectoriële verschil van  $F_{\text{GT.HBr}}$  en  $F_{\text{GT.HCl}}$ .

de Br-ionen in het HBr-zure zout werd door Patterson-synthese bepaald; hiermede was dus tevens die van de Cl-ionen in het HCl-zure zout bekend. Beschouwen wij nu een bepaalde reflectie van het HCl-zure zout ( $\text{GT} \cdot \text{HCl}$ ) en de overeenkomstige van het HBr-zure zout ( $\text{GT} \cdot \text{HBr}$ ) dan wordt de grootte van  $F_{\text{GT.HCl}}$  en  $F_{\text{GT.HBr}}$  direct uit de intensiteiten gevonden. De fasen van beide structuurfactoren kunnen nu, afgezien van het teken, met de constructie van fig. 9 worden bepaald. Immers het vectoriële verschil van  $F_{\text{GT.HCl}}$  en  $F_{\text{GT.HBr}}$  moet gelijk zijn aan het verschil tussen de bijdragen  $F_{\text{Cl}}$  en  $F_{\text{Br}}$  tot de structuurfactor, hetwelk, aangezien de ligging dezer atomen in de cel bekend is, naar grootte en teken is te berekenen. De fase-hoeken  $\alpha_{\text{GT.HCl}}$  en  $\alpha_{\text{GT.HBr}}$  zijn daarmede gevonden. Evenwel voldoen de hoeken  $-\alpha_{\text{GT.HCl}}$  en  $-\alpha_{\text{GT.HBr}}$  evenzeer aan de constructie. Men kan nu echter een Fourier-synthese van een der derivaten, bijv. het  $\text{GT} \cdot \text{HCl}$ , uitvoeren waarbij men elke term

$$|F_{\text{hkl}}| \cos (hx + ky + lz - \alpha_{\text{hkl}})$$

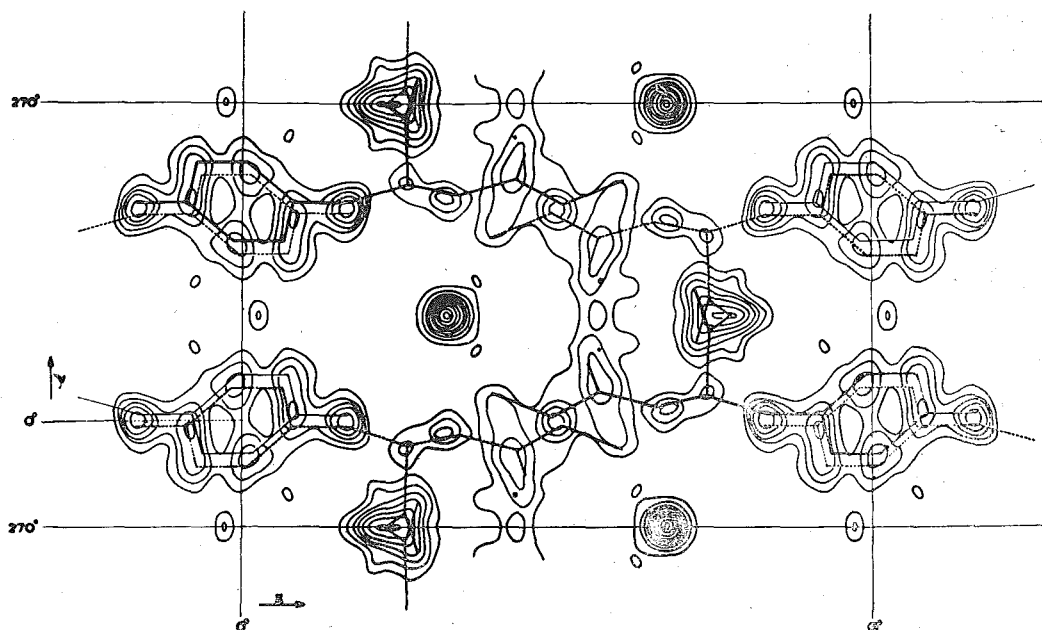


Fig. 10. Glycyltyrosine.HCl. Projectie langs de  $c$ -as. De volgens fig. 9 bepaalde fasen werden zowel met het positieve als met het negatieve teken in de Fouriersynthese verwerkt. Het getrokken model geeft de structuur weer, het gestippelde de geïnverteerde structuur.

één keer met de phase-hoek  $+\alpha$  en één keer met de phasehoek  $-\alpha$  meeneemt, en krijgt dan, evenals bij B.1., de superpositie van twee onderling geïnverteerde structuren (zie fig. 10).

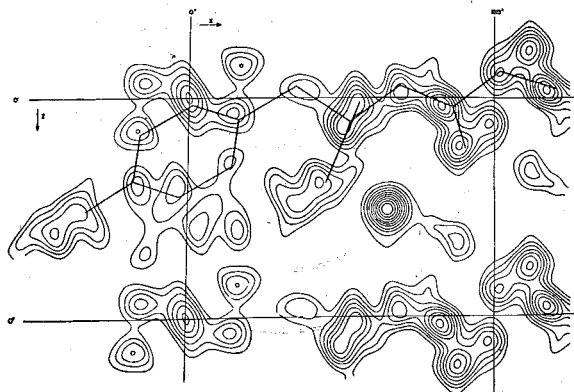


Fig. 11. Glycyltyrosine.HCl. Projectie langs de b-as. De tekens der structuurfactoren werden door vergelijking van GT.HCl en GT.HBr direct gevonden.

Bij een centro-symmetrische projectie vallen, daar  $\alpha = 0^\circ$  of  $180^\circ$ , de mogelijkheden  $\pm\alpha$  samen; daar krijgt men dus door Fourier-synthese onmiddellijk één structuur (fig. 11).

Ook de methode B.2. eist nauwkeurige intensiteitsmetingen, de phase volgt immers uit het, relatief kleine, verschil van twee structuur-factoren.

Bovendien hangt haar toepasbaarheid, evenals trouwens die van B.1., af van de plaats der phase-bepalende atomen. Is deze toevallig zodanig, dat voor een groot deel der reflecties de bijdrage dezer atomen tot de structuur-factor systematisch nul is, zoals bij penicilline, dan brengt de isomorfe vervangingsmethode het niet verder dan een vaag beeld van het molecuul (fig. 12). In gunstige gevallen

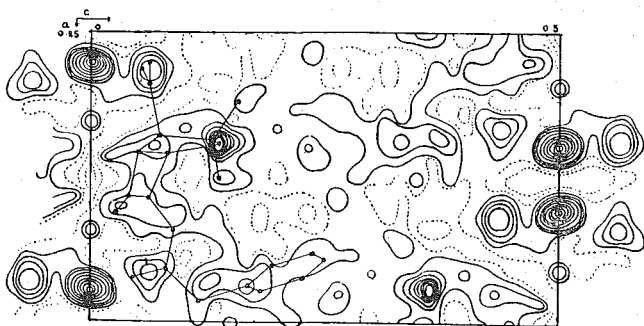


Fig. 12. Directe Fouriersynthese van het kaliumzout van penicilline. Projectie volgens de b-as. Het uiteindelijk gevonden model is ingetekend, de maxima werden echter aanvankelijk anders geïnterpreteerd.

echter, zoals het phtalocyanine, een structuur met ongeveer evenveel onbekende atoom-coördinaten, en in vele andere gevallen, voerde zij tot een volledig succes.

### B.3. Analytische phasenbepaling.

Wist men a priori niets over de eigenschappen der electronendichtheid  $\rho$ , dan ware het principeel onmogelijk om uit de intensiteiten alléén der röntgen-diffractie, via Fourier-synthese tot deze grootte te komen.

Immers in

$$\rho(x,y,z) = \sum_{hkl} |F_{hkl}| \cos(hx + ky + lz - \alpha_{hkl}) \quad (2)$$

zijn alleen de F's bepaald, de  $\alpha$ 's volkomen willekeurig (behoudens fysische kunstgrepen, zie B.1. en B.2.); de uitkomst der sommatie hangt dan geheel van de keuze der  $\alpha$ 's af. Men weet echter dat  $\rho$  aan bepaalde fysische eisen moet voldoen:

- In de meeste gevallen treedt geen anomale verstrooiing op (zie voordracht Prof. Bijvoet);
- $\rho$  is aan de symmetrie-eisen van het kristal gebonden;
- $\rho$  is positief;
- $\rho$  is in goede benadering opgebouwd te denken uit de bijdragen van afzonderlijke atomen. Dit is dus dezelfde onderstelling, die aan alle methodes A, voor primaire coördinaatbepaling, ten grondslag ligt.

Elk dezer voorwaarden kan „vertaald” worden in mathematische eisen, gesteld aan het phaseverband der Fourier-coëfficiënten F. Zo leidt men direct uit (2) af, dat de symmetrievoorwaarde: „ $\rho$  vertoont centra van symmetrie” eist dat alle phasen  $\alpha$  hetzij  $0^\circ$  of  $180^\circ$  zijn. Ook de voorwaarde a) blijkt gemakkelijk te vertolken; zij leert dat

$$\alpha_{hkl} = -\alpha_{-h, -k, -l}$$

en brengt hiermede het aantal onbekende phasen tot de helft terug.

Veel ingewikkelder is de vertolking van de voorwaarden c) en d); eerst in de laatste vier jaren heeft men dit gebied verkend<sup>5)</sup>.

c) leidt tot ongelijkheidsbetrekkingen tussen de structurfactoren (met inbegrip van hun phase). Bijvoorbeeld geldt voor een structuur met centra van symmetrie:

$$F_{2h, 2k, 2l} \geq F_{000} (2F_{hkl}^2 / F_{000}^2 - 1)$$

Men ziet, dat als  $F_{hkl}^2$  ten minste gelijk is aan de helft van zijn maximale waarde  $F_{000}^2$ , de reflectie van tweede orde tegen dat netvlak zeker met positief teken in de Fourierreeks moet worden opgenomen.

In alle ongelijkheden komt de grootte  $F_{000}$  voor; dit spreekt vanzelf, daar de ongelijkheden zelf volgen uit de voorwaarde  $\rho$  is positief, en de nulterm het niveau van  $\rho$  vastlegt.

Daar in enigszins ingewikkelde gevallen de nulterm bijna steeds veel groter is dan enig andere F, zijn de ongelijkheden in deze vorm meestal van zeer weinig praktische waarde. De fysieke betekenis van het bovenstaande voorbeeld ziet men in fig. 13. Hier bepaalt een sterke modulatie 020, die in fig. a het positieve, in fig. b het negatieve teken heeft, in beide gevallen het positieve teken van de Fourier-term 040.

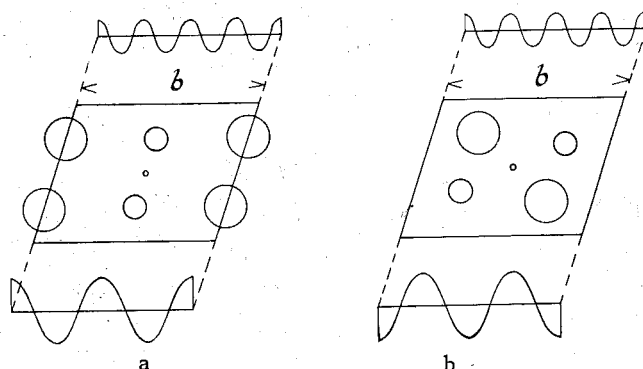


Fig. 13. Als  $F_{020}$  groot is (hetzij positief of negatief) is  $F_{040}$  positief.

- tenslotte leidt tot betrekkingen  $D(F) = 0$ ,

waarin D een determinant van structuurfactoren is, van des te hogere rang naarmate het aantal atomen per cel groter is<sup>6)</sup>. Zowel de gelijkheden als de ongelijkheden zijn mathematisch moeilijk te hanteren, zodat deze methodes nog weinig praktische resultaten hebben opgeleverd. In gevallen met tot 10 onbekende atoom-posities hebben zij tot de opheldering der structuur bijgedragen. Ook dan is het meestal ondoenlijk om het gehele phaseverband langs deze weg te bepalen; dit is bovendien onpractisch, daar, zoals wij zagen, het aantal onbekende fasen bijna steeds enige malen groter is dan het aantal onbekende atoomparameters. Men tracht bijv. van enige sterke reflecties het teken langs de aangegeven wegen te vinden, voert dan een Fourier-synthese uit en tracht deze op grond van chemische gegevens te interpreteren.

#### B.4. Phasenbepaling door trial en error.

De mogelijkheid, bij een centro-symmetrische structuur, eenvoudig allerlei fasen (teken) combinaties te proberen, vindt men besproken in § 4.

### § 2. Precisering der atoom-coördinaten.

#### I. Fourier-methode.

De wegen A en B leiden alle naar de centrale driehoek van het schema (fig. 1), die aangeeft hoe men de atoom-coördinaten van een ruw model door Fourier-syntheses in opvolgende benaderingen kan preciseren.

Het ruwe model levert nl. benaderde waarden voor  $\alpha_{hkl}$ . Gebruikt men nu deze  $\alpha_{hkl}$  in een Fourier-synthese met de juiste  $F_{hkl, \text{exp}}$ , dan krijgt men een dichtheidsverdeling, waaruit waarden voor de coördinaten volgen, die beter zijn dan die van het uitgangsmodel. Hiermede berekent men dan opnieuw de fasen  $\alpha_{hkl}$  etc.

Opgemerkt moet worden, dat bij aanwezigheid van een centrum van symmetrie in de structuur, men zich in een wezenlijk gunstiger positie bevindt, dan bij afwezigheid van een centrum. Dit geldt vooral als, bijv. tengevolge van een anisotrope warmtebeweging der atomen, een model met bolsymmetrische atomen slechts gebrekkig de ware structuur representeert. Bij aanwezigheid van een centrum waar het model slechts dient om tussen twee mogelijkheden  $\alpha = 0^\circ$  en  $\alpha = 180^\circ$  te beslissen, zal men bij een niet al te grote onvolkomenheid van het model, nog de juiste keuze treffen. De Fourier-synthese met en de juiste  $\alpha$ 's en de juiste F's toont dan volledig de afwijking van de bolsymmetrie der atomen. Bij afwezigheid van een centrum daarentegen, worden de op grond van het gebrekkige model berekende waarden der  $\alpha$ 's in de Fourier-synthese verwerkt. Weliswaar worden de juiste waarden der F's gebruikt, de op grond van bolsymmetrische atomen berekende  $\alpha$ 's belemmeren echter het volledig tot uiting komen der anisotrope warmtebeweging in de resulterende dichtheidskaart. Men kan slechts hopen dat de dichtheidskaart geneigd is, althans een aanduiding te geven van de afwijking der bolsymmetrie.

Tegen de Fourier-precisering der coördinaten zijn twee principiële bezwaren aan te voeren:

1. De methode der Fourier-synthese levert alleen een waarheidsgetrouwe dichtheidsverdeling als alle termen der Fourier-reeks, dus ook de zeer zwakke en die met zeer hoge waarden van hkl, in de reeks worden opgenomen. Dit is nu om praktische redenen (bepaalde gevoeligheid van de detectie-methodes voor

röntgenstralen, het feit dat reflecties waarvoor  $2\theta > 180^\circ$  niet kunnen worden waargenomen) nooit mogelijk.

Het resultaat van de onvolledigheid van de reeks is, dat ongewenste rimpels in de elektronenverdeling optreden en dat de maxima daardoor kunnen zijn verschoven. Er bestaan echter verschillende methodes om dit effect min of meer in rekening te brengen.

Gaat het erom de afbreekfouten in de liggingen der maxima te schatten, die enige honderdsten  $\lambda$  kunnen bedragen, dan wordt de volgende, van Booth afkomstige methode veel toegepast<sup>7)</sup>.

Voor het model dat de werkelijke structuur het best benadert worden  $|F_{hkl}|$  en  $\alpha_{hkl}$  berekend. Daarna voert men een Fourier-synthese uit met  $\alpha_{hkl}$  en de berekende  $|F_{hkl}|$ . Hierbij laat men dezelfde termen weg die op experimentele gronden in de preciserings Fourier-synthese met *experimentele*  $|F_{hkl}|$  moesten worden weggelaten. Het resultaat is dat men de oorspronkelijke model-coördinaten niet precies terug vindt, maar tengevolge van het afbreekeffect verschoven. Men neemt dan aan dat ongeveer dezelfde verschuivingen tengevolge van het afbreek-effect in de Fourier-synthese met  $|F_{\text{exp}}|$  zijn opgetreden en kan deze dus in rekening brengen.

Het afbreek-effect wordt automatisch in rekening gebracht bij de  $(F_{\text{ber.}} - F_{\text{exp.}})$ -synthese, welke wij hier echter niet zullen bespreken<sup>8)</sup>.

2. Men kan aantonen (Cochran<sup>9)</sup>) dat precisering door middel van de Fouriermethode vrijwel neerkomt op het zo klein mogelijk maken van de grootte

$$\sum_{hkl} \frac{(|F_{hkl, \text{exp.}}| - |F_{hkl, \text{ber.}}|)^2}{\bar{f}} \quad (3)$$

waarin  $\bar{f}$  het gemiddelde verstrooiend vermogen der atomen voorstelt, dat afneemt met de afbuigingshoek. Dit is uit oogpunt van de foutentheorie onbevredigend, als men zich tot einddoel stelt de overeenstemming tussen berekende en waargenomen structuurfactoren zo goed mogelijk te maken. Men zal dan liever zoeken naar het minimum van een grootte

$$R \equiv \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_{hkl, \text{exp.}}| - |F_{hkl, \text{ber.}}|)^2 \quad (4)$$

waarin  $w_{hkl}$  een gewichtsfactor voorstelt, die klein gekozen wordt voor reflecties waarvan de intensiteit slechts onnauwkeurig bepaald kon worden. Bij de Fourier-methode is deze factor (verg. (3) en (4)) gedwongen gelijk aan  $1/\bar{f}$ ; d.w.z., dat reflecties waarvan de intensiteit onzeker is, bijv. tengevolge van extinctie, gelijkwaardig met andere worden beschouwd, terwijl aan de hoge reflecties, die wegens hun geringe intensiteit ten hoogste met dezelfde absolute nauwkeurigheid als de andere gemeten kunnen worden, zelfs een overmatig gewicht wordt toegekend.

Op een methode om bij de Fourier-precisering aan dit bezwaar tegemoet te komen<sup>9)</sup> willen wij niet ingaan.

#### II. Analytische preciserings-methodes.

Deze zijn niet aan de onder (1) en (2) genoemde bezwaren onderhevig.

Analytisch wordt gezocht naar de waarden van de coördinaten  $r_i$ , waarvoor een functie als bovenstaande R minimaal is.

Wat voor soort functie R als criterium moet worden gekozen, vormt een punt van onzekerheid. Ter illustratie van de verschillende analytische preciseringsmethodes is in fig. 14 zulk een functie voor het irreëel eenvoudige geval van slechts twee te fixeren coördinaten  $x_1$  en  $x_2$  door middel van (ongeveer

elliptische) hoogtelijnen voorgesteld. Het punt  $P'$  (coördinaten  $x_1'$  en  $x_2'$  uit het ruwe model) zij ons uitgangspunt. In het vlak  $x_2 = x_2'$  is dan  $R$  in de buurt van  $P'$  als volgt te ontwikkelen:

$$R = R_{P'} + (x_1 - x_1') \left( \frac{\partial R}{\partial x_1} \right)_{P'} + \frac{1}{2} (x_1 - x_1')^2 \left( \frac{\partial^2 R}{\partial x_1^2} \right)_{P'} + \dots$$

Het minimum ( $P''$ ) van  $R$  in het vlak  $x_2 = x_2'$  is te vinden uit de voorwaarde  $\partial R / \partial x_1 = 0$  en ligt, als wij de hogere machten in de reeksontwikkeling verwaarlozen, bij

$$x = x_1' - \left( \frac{\partial R}{\partial x_1} / \frac{\partial^2 R}{\partial x_1^2} \right)_{P'}$$

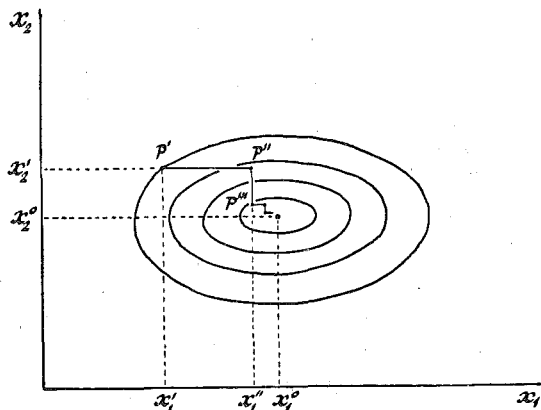


Fig. 14. Achtereenvolgende precisering van  $x_1$  en  $x_2$ .

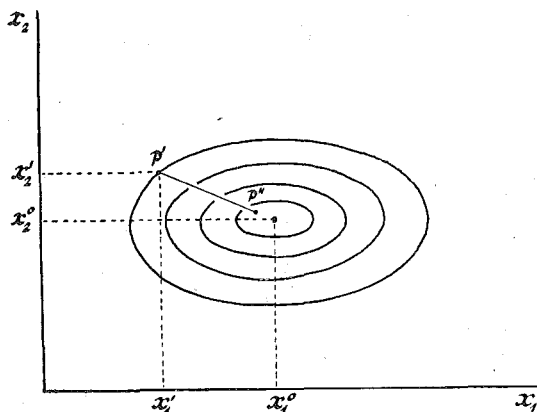


Fig. 15. Methode der kleinste kwadraten.

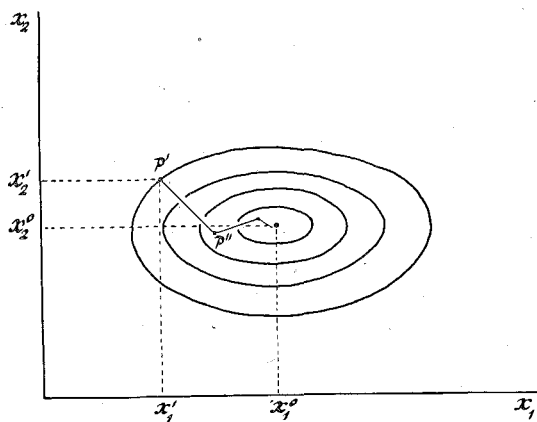


Fig. 16. Methode van de steepest descents.

Daar de grootheden  $F_{\text{hkl, ber.}}$  bekende functies der coördinaten zijn, kan men  $\partial R / \partial x_1$  en  $\partial^2 R / \partial x_1^2$  bepalen

en vindt men de plaats van het minimum  $P''$ . Op analoge wijze kan men van  $P''$  uit, het minimum  $P'''$  in het vlak  $x_1 = x_1''$  berekenen en zo in *vele* opeenvolgende stappen tot het doel ( $x_1^0, x_2^0$ ) naderen.

De methode der *kleinste kwadraten*<sup>10)</sup> is in principe de zo juist besprokene, maar toegepast op alle

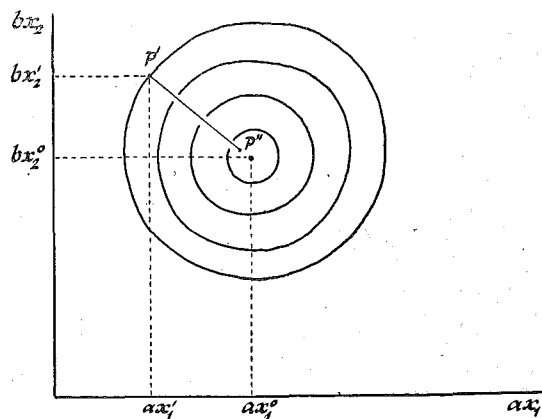


Fig. 17. Modificatie der steepest descents-methode volgens Qurashi.

coördinaten tegelijk. Dit, in zijn niet vereenvoudigde vorm, zeer bewerkelijke procédé voert dan van  $P'$  recht op het doel af tot bijv.  $P''$  (fig. 15). Dat het doel niet in één stap wordt bereikt, is een gevolg van de verwaarlozing van de hogere machten in de reeksontwikkeling van  $R$ .

Een methode die inligt tussen die van fig. 14 en fig. 15, en minder bewerkelijk is dan deze beide laatste, is door Booth<sup>11)</sup> aangegeven. Zij is voorgesteld in fig. 16. Men loopt hierbij van een punt  $P$  uit telkens in de richting van de „steepest descent” totdat een minimum van  $R$  wordt bereikt.

Qurashi<sup>12)</sup> transformeert eerst door wijziging van de schaal der coördinaten de elliptische hoogtelijnen tot cirkels en past dan de steepest descents-methode toe.

In deze vorm wordt zij (zoals men uit fig. 17 kan vermoeden) vrijwel aequivalent met die der kleinste kwadraten.

### § 3. Nauwkeurigheid der atoomcoördinaten.

Terwijl men vroeger intuïtief een schatting maakte van de bij een structuuranalyse bereikte nauwkeurigheid, beschikt men thans over een meer objectieve maatstaf voor de precisie der gevonden atoomcoördinaten. Hoe men deze heeft verkregen<sup>13)</sup> willen wij zeer schematisch aangeven.

Beschouwen wij (fig. 18) een maximum in de uiteindelijk verkregen dichtheidsverdeling der elektronen, en laat  $x_0$  de juiste waarde van de atoomcoördinaat  $x$  zijn. Dat  $x_m$  niet samenvalt met  $x_0$  moet men wijten aan een fout in de helling der dichtheidsverdeling ter plaatse  $x_0$ . Deze helling zou nl. bij afwezigheid van fouten gelijk aan nul moeten zijn. De afwijking  $\varepsilon = x_m - x_0$ , die het gevolg is van de hellingsfout, is met de laatste evenredig en verder omgekeerd evenredig met de kromming van de dichtheidsverdeling. Deze kromming leest men direct af, de fout in de helling hangt samen met de fout in de gebruikte  $F$ -waarden.

Het blijkt dat  $\varepsilon$  des te geringer wordt, naarmate de fout in de intensiteiten kleiner is en het maximum scherper. Bovendien is zij omgekeerd evenredig met de wortel uit het aantal reflecties.

Men berekent, voor een met zorg uitgevoerde structuuranalyse van een organische stof, standaarddeviaties in de atoomposities van ongeveer 0.02—0.03 Å, als deze zijn ontleend aan projecties der electronendichtheid op een vlak, en van ongeveer

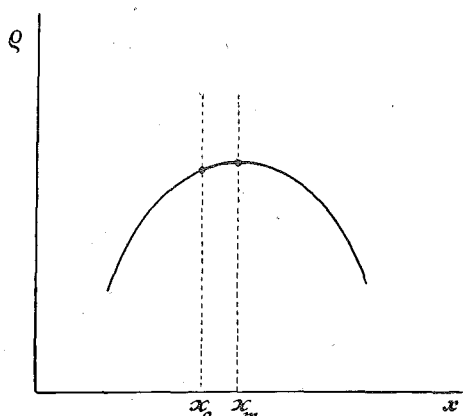


Fig. 18. Ware atoomposities  $x_0$  en ligging  $x_m$  van het maximum in de verkregen electronendichtheidsverdeling.

0.01 Å als driedimensionale Fourier-syntheses zijn uitgevoerd. Voor een atoomafstand, ontleend aan een driedimensionale Fourier-synthese betekent dit, dat de kans dat hij een fout van 0.03 Å of meer bevat, kleiner is dan 1 op 20.

#### § 4. Tactiek der Röntgen-analyse.

Na bespreking der verschillende wegen van het schema fig. 1 zal men zich afvragen, waarom zo veel verschillende methodes gepropageerd zijn om hetzelfde doel te bereiken. Het antwoord op deze vraag moet luiden, dat de omstandigheden bij kristal-analyses zeer sterk verschillend kunnen zijn, afhankelijk van de gecompliceerdheid der structuur, afmetingen der elementaircel, symmetrie, soorten atomen, e.d. Het succes van de röntgenanalyticus hangt daarom in sterke mate af van de keuze van het aanvalswapen voor elk bijzonder geval, dikwijls ook van de juiste combinatie van methodes, en van zijn capaciteit om bijtijds van tactiek te veranderen. In de praktijk is de beste methode diegene, die het snelst tot het doel geraakt; dit hangt natuurlijk ook af van de beschikbare hulpmiddelen. Het heeft geen zin om een groot mathematisch apparaat los te laten op een eenvoudige structuur. Aan de andere kant is het zinloos om een ingewikkeld probleem met simpele methodes te benaderen, en pas na veel tijdverlies tot zwaarder geschut over te gaan. In de tweede plaats kan men zich afvragen, of sommige der beschreven methodes zich lenen tot volledige automatisering, zodat men een grote electronische rekenmachine het werk kan laten doen. De tegenwoordig meest gebruikte methode, de conventionele Fouriermethode lijkt daarvoor principieel weinig geschikt, omdat bij de interpretatie der opeenvolgende electronendichtheid-kaarten het oordeel van de onderzoeker een belangrijke rol speelt. Er treden bijv., vooral in de beginstadia, dikwijls valse maxima, diffractie-„spoken” e.d. op. Laat men nu de machine domweg alle maxima als atoomposities interpreteren, dan komt men verkeerd uit. Ook vloeien in projecties dikwijls de maxima van twee atomen ineen: het gezonde verstand van de onderzoeker wijst hem dan de rechte weg, doch van een machine kan men in dit opzicht niets verwachten. Wel is een machine geconstrueerd (zie voordracht

Dr. Schoone), die twee-dimensionale Fourier-syntheses zeer snel uitvoert, de z.g. X-RAC, doch de interpretatie blijft hierbij noodzakelijk in handen van de onderzoeker. Aan de andere kant is men thans bezig, voor een electronische rekenmachine een programma te ontwerpen, volgens hetwelk deze de precisering van een structuur door kleinste kwadratenmethodes geheel automatisch in opvolgende benaderingen uitvoert. Voor het *beginstadium* der analyse, het vinden der benaderde structuur, schijnt de kans op mechanisering vooralsnog gering; hier zijn de overheersingsmethode en de isomorfe vervangingsmethode de enige, die min of meer automatisch verlopen, waarbij men dan de Fouriersyntheses door X-RAC kan laten doen.

Van groot belang is de *keuze der verbinding*.

Wil men de structuur van een organisch molecuul langs röntgenografische weg bepalen, dan onderzoekt men eerst een aantal derivaten op kwaliteit van kristallen, ruimtgroep, mogelijkheid voor isomorfe vervanging, kans op geschikte projecties der electronendichtheid, enz. Bernal, Crowfoot en Fankuchen verrichtten zulk een oriënterend onderzoek aan meer dan tachtig sterolderivaten, alvorens tot een gedetailleerde analyse van een van deze werd overgegaan. De tijd en moeite besteed aan de goede keuze van object kan men later bij de gedetailleerde analyse met interest terugwinnen.

*Trial methodes.* Deze zijn de enige wegen in het schema fig. 1, die voorlopig nog niet ter sprake kwamen. Dit komt gedeeltelijk omdat zij uiteraard typisch tactische methodes zijn, gedeeltelijk omdat zij, zeker bij ingewikkelde structuren, meestal in combinatie met andere, reeds genoemde methodes worden gebruikt, in het bijzonder de Patterson-methode.

Men kan zowel atoomcoördinaten proberen (A.1.), totdat een redelijke overeenkomst van berekend en waargenomen buigingsbeeld is bereikt, alsook phasenscombinaties proberen (B.4.), totdat het door Fourier-synthese verkregen beeld der electronendichtheid een chemisch redelijke interpretatie toelaat. De laatste methode is alleen bruikbaar wanneer de Fourier-synthese zeer snel kan geschieden, bijv. met behulp van X-RAC. Daar deze machine nog enig in haar soort is, heeft methode B.4. voorlopig nog weinig perspectief. Men heeft haar beproefd a) in het eerste stadium der analyse door alleen verschillende combinaties der allersterkste reflecties te maken, en te zien of een chemisch redelijk te vertolken beeld te voorschijn komt; b) bij reeds verkregen benaderde structuur, door te kijken of door verandering van twijfelachtige tekens verbetering in de kwaliteit van de dichtheidskaart verkregen wordt. Daar het criterium, in tegenstelling met andere methodes, niet a priori, doch achteraf wordt ingevoerd, lijkt de methode voorlopig weinig bevredigend.

De trial methode A.1. eist, vooral bij ingewikkelder structuren, veel virtuositeit en chemisch inzicht. Als elke intuïtieve methode is ze alleen door ervaring te leren, en niet door algemene voorschriften.

Toch kan wel aangegeven worden hoe men door gebruik te maken van alle mogelijke hulpmiddelen haar moeilijkheden kan beperken.

#### *Fysische aanwijzingen over de structuur.*

Elke kristallograaf onderzoekt het *optische gedrag* van zijn kristallen. Sterke dubbelbreking wijst op anisotrope bouwstenen; de trillingsrichting met de grootste brekingsindex is menigmaal de richting van

de dichtste pakking. Anisotropie der lichtabsorptie in het zichtbare gebied („polychroïsme”) kan inlichtingen geven over aanwezigheid en stand van geconjugeerde systemen. Zo weet men uit het optische onderzoek van haemoglobine-kristallen met vrij grote zekerheid de stand van de haem-groep, terwijl de plaats van deze groep in het eiwit-molecuul uit de röntgendiffractie nochtans niet te bepalen is. Ook van vitamine-B<sub>12</sub> weet men door optisch onderzoek dat er een grote platte groep in voorkomt, vermoedelijk om het Co-atoom.

Raman- en infrarood-spectroscopie geven soms aanwijzing over identiteit en symmetrie van kristalbouwstenen. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bijv. bleek röntgenografisch in de vaste fase uit ionen NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en NO<sub>2</sub><sup>+</sup> te bestaan, waardoor een Ramanfrequentie 1400 cm<sup>-1</sup> zonder twijfel aan het nitronium-ion NO<sub>2</sub><sup>+</sup> kon worden toegeschreven. Deze zelfde frequentie werd o.a. in verbindingen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · 3SO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> · 2SO<sub>3</sub> en HNO<sub>3</sub> · 3SO<sub>3</sub> gevonden, hetgeen de aanwijzing gaf, dat deze verbindingen resp. als 2NO<sub>2</sub><sup>+</sup> · S<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> · S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>H<sup>-</sup> en NO<sub>2</sub><sup>+</sup> · S<sub>3</sub>O<sub>16</sub>H<sup>-</sup> opgevat moeten worden.

Bij anorganische verbindingen kan vaak uit *mechanische eigenschappen*, i.h.b. splijting, iets over het structuurtype afgeleid worden. Dit ligt wel zo voor de hand, dat wij hier niet nader op in behoeven te gaan. Mooie voorbeelden voor deze samenhang vindt men bij de silicaten, wier structuur jaren geleden in dit weekblad besproken werd. Organische kristallen zijn meestal in alle richtingen erg bros; soms wijst een duidelijke bladsplijting op platte moleculen, door waterstofbruggen tot vlakke platen verbonden (cyanuurzuur); of een vezelsplijting op in de lengterichting verbonden staafvormige moleculen (barnsteen-zuur).

#### *Chemische aanwijzingen.*

Constructie van *chemisch plausible molecuulmodellen*, en beschouwingen over hun *pakking* beperken het aantal mogelijkheden zeer sterk. Men weet tegenwoordig uit reeds verrichte analyses genoeg over atoomafstanden in alle mogelijke bindingsomstandigheden om een ruw model te kunnen construeren voor elk chemisch type.

*Pauling* en *Corey*<sup>14)</sup> zagen onlangs kans, het aantal waarschijnlijke configuraties van de zo flexibele polypeptideketen tot 3 terug te brengen, op grond van zeer plausible onderstellingen over beperking der vrije draaibaarheid om enkelvoudige bindingen en formatie van waterstofbruggen. Als men bedenkt dat er in de loop der jaren zeker wel 20 à 30 verschillende modellen voor de configuratie dezer ketens zijn gegeven, vaak op min of meer „papierchemische” gronden, dan ziet men van hoeveel waarde zulk een logische gedachten-gang bij het ontwerpen van modelvoorstellingen is.

Bij het maken van modellen moet men er voor waken, tweedimensionaal in plaats van driedimensionaal te denken. Bijna alle vroeger voorgestelde eiwitmodellen leden aan dit euvel; soms was een in oorsprong plat gedacht model later „gegolfd” voorgesteld. Het succes van *Pauling* en *Corey*'s modellen, waarvoor reeds enige röntgenografische bevestigingen zijn verkregen, ligt waarschijnlijk juist in de directe drie-dimensionale conceptie. Zelfs zulke ervaren en bekwame analytici als *Crowfoot* en *Bunn* hebben bij hun onderzoek over penicilline kostbare tijd verspeeld door teveel van een plat model uit te gaan, terwijl toch in een vroeg stadium (fig. 12) de gekromde

vorm van het molecuul al zichtbaar was.

Zelfs met al deze hulpmiddelen zijn de moeilijkheden van de trialanalyse meestal nog zeer groot. Het is daarom nodig om steeds bedacht te zijn op *bijzondere gunstige omstandigheden* wat betreft vorm en ligging van het molecuul. Men moet typische aspecten van het buigingsbeeld leren onderkennen en kunnen vertolken in typische aspecten van de kristalbouw. Algemene regels zijn niet te geven, doch enige vrij veel voorkomende gevallen mogen hier vermeld worden.

a. Een bepaald netvlak reflecteert sterk in alle ordes. De atomen liggen dan vrijwel alle *in* de netvlakken, bijna geen atomen *tussen* de netvlakken. Een dergelijke rangschikking reduceert het probleem der ruimtelijke kristalbouw tot een tweedimensionaal vraagstuk. Voorbeeld: terwijl de analyse van vitamine-A-acetaat zeer moeizaam vordert (ongunstige ruimte-groep, weinig overzichtelijke ligging der moleculen), verliep het eerste stadium der structuurbevestiging van het verwante  $\beta$ -jonylideen-crotonzuur, waar de moleculen in een netvlak liggen, ongewoon vlot.

Men kan dit ook zien als illustratie van het belang van juiste keuze der verbinding.

b. Afgezien van individuele verschillen vertonen de afgebogen röntgenbundels in sommige gevallen een regelmatige afwisseling van (gemiddeld) sterke en zwakke intensiteiten. Dit verschijnsel, door *W. H. Bragg* „enhancement” genaamd, wijst op een kristalbouw die quasi-regelmatigheden bevat met kleinere periode dan de echte roosterperioden. Bijvoorbeeld zijn vele oxyden (o.a. de spinellen) en silicaten opgebouwd uit een dichte stapeling van zuurstofatomen, met in de holtes dier stapeling de kationen en Si-atomen. De „elementaire cel” van de zuurstofrangschikking alleen is dan veel kleiner dan die van alle atomen samen. De zuurstofatomen dragen dan slechts bij tot reflecties tegen die netvlakken, die ook netvlakken der zuurstofpakking zijn. Deze reflecties zijn daardoor extra sterk. Zo kan men uit het diagram direct tot de zuurstofpakking besluiten en het structuurprobleem is dan teruggebracht tot het inpassen der andere atomen in de holtes der zuurstofstapeling.

Ook bij organische kristallen komt dit verschijnsel, in iets andere vorm, dikwijls voor. Grote groepen van organische verbindingen vertonen immers in de bouw van hun molecuul een zekere periodiciteit: paraffinische zigzagketens; carotenoiden met hun geconjugeerd systeem, met om de 4 atomen een zijmethylgroep; gecondenseerde aromatische moleculen (anthraceen, coroneen, ovaleen). Onder gunstige pakkingsomstandigheden komen deze quasi-perioden ook in de röntgenintensiteiten als „enhancement” tot uiting. Het is dan mogelijk, de afmetingen der quasi-perioden, en hun orientatie in de kristalcel direct uit het röntgenogram te bepalen; daarmee heeft men de oriëntatie van de moleculen in grote trekken vastgelegd. Op deze wijze heeft men zelfs in zulke enorm ingewikkelde structuren als van de globulaire eiwitten myosine en haemoglobine al iets over de daarin aanwezige quasi-periode, nl. die van de polypeptideketen, kunnen afleiden; zelfs zijn er aanwijzingen dat de configuratie dezer keten met het spiraalvormige model van *Pauling* en *Corey* overeenkomt. En dit terwijl het in het tegenwoordige stadium volkomen onmogelijk geacht moet worden een gedetailleerde analyse, met volledige plaatsbepaling van alle atomen, van deze proteïnen uit te voeren.

Overzien wij tenslotte, waarin de tegenwoordige

structuuranalyse verschilt van die in de beginjaren, dan valt op:

- a. Steeds ingewikkelder structuren, tot die der eiwit-ten toe, worden aangepakt.
- b. Eenvoudiger structuren worden met de grootst mogelijke zorg (her)onderzocht; aan de ene kant om atoomafstanden nauwkeurig te bepalen en te vergelijken met de afstanden die volgen uit de theorieën der chemische binding; aan de andere kant om de verdeling der valentie-electronen in detail na te gaan, of om de posities van lichte atomen (waterstof) te bepalen.

Welke consequenties dit heeft voor de techniek van het onderzoek is duidelijk. In de gevallen a. probeert men het meestal òf met de isomorfe methode, òf, als dit om de een of andere reden niet mogelijk of gewenst is, met driedimensionale Patterson-synthese. Dit betekent het meten van veel intensiteiten en het uitvoeren van veel sommaties.

Van het onderzoek onder b. vermeld, vormt het uitvoeren van vele opeenvolgende Fourier-syntheses ter precisering van de structuur of/en het uitvoeren

van kleinste-kwadraten berekeningen het piéce de résistance. Om de verlangde nauwkeurigheid te bereiken zijn meestal driedimensionale Fourier-syntheses onontbeerlijk en moet aan de nauwkeurigheid der vele daarvoor te meten intensiteiten hoge eisen worden gesteld.

### § 5. Conclusie.

Er is geen algemeen toepasbare, directe weg om van de buigingsintensiteiten tot de atoomligging in het kristal te komen. Men kan dit zo formuleren, dat men van het buigingsbeeld van de structuur wel de intensiteiten, doch niet het faseverband kan meten. De keuze der methode, eventueel combinatie van verschillende methodes, moet in verhouding tot de ingewikkeldheid van het probleem en de beschikbare hulpmiddelen, naar het inzicht van de onderzoeker bepaald worden.

Als praktische bezwaren komen hoofdzakelijk naar voren de intensiteitsmeting en het vaak enorme rekenwerk. De beide volgende voordrachten zullen laten zien hoe men deze praktische moeilijkheden kan overwinnen.

- 1) Ott, H., Z. Krist. 66, 136 (1928).
- 2) Karle, J. en Hauptman, H., Acta Cryst. 5, 48 (1952).
- 3) Booth, A. D., Nature 160, 196 (1947). Zie echter ook Cochran, W., Acta Cryst. 1, 273 (1948).
- 4) Zie o.a.: Beevers, C. A. en Robertson, J. H., Acta Cryst. 3, 164 (1950); Buerger, M. J., Acta Cryst. 3, 87 (1950).
- 5) Zie o.a.: Harker, D. en Kasper, J. S., Acta Cryst. 1, 70 (1948); Karle, J. en Hauptman, H., Acta Cryst. 3, 181 (1950); Gillis, J., Acta Cryst. 1, 76, 174 (1948); MacGillavry, C. H., Acta Cryst. 3, 214 (1950).
- 6) Banerjee, K., Proc. Roy. Soc. London A 141, 188 (1933). Goedkoop, J. A., Diss. Amsterdam (1952) Chapt. IX.
- 7) Booth, A. D., Proc. Roy. Soc. London A 188, 77 (1946).

- 8) Zie o.a. Booth, A. D., Nature 161, 765 (1948); Cochran, W., Acta Cryst. 4, 408 (1951).
- 9) Cochran, W., Acta Cryst. 1, 138 (1948).
- 10) Hughes, E. W., J. Am. Chem. Soc. 63, 1737 (1941); Schoone, J. C., Diss. Utrecht (1950), pg. 34.
- 11) Booth, A. D., Nature 160, 196 (1947); 161, 765 (1947); Proc. Roy. Soc. London A 197, 341 (1949).
- 12) Qurashi, M. M., Acta Cryst. 2, 404 (1949).
- 13) Booth, A. D., Proc. Roy. Soc. London A 188, 77 (1946); 190, 482 (1947); Cruickshank, D. W. J., Acta Cryst. 2, 72, 154 (1949); Goedkoop, J. A., Diss. Amsterdam (1952).
- 14) Pauling, L. en Corey, R. B., Nature 168, 55 (1951); Proc. Natl. Acad. Sci. 37, 729 (1951).

## Ontwikkeling van de diffractie apparatuur

door G. D. Rieck

539.262

Aangezien het onmogelijk zou zijn in kort bestek een volledig overzicht over alle toestellen en werkwijzen te geven, zullen slechts enkele belangrijke kanten in dit overzicht aangeroerd kunnen worden.

Na de eerste jaren van 1912 tot omstreeks 1925 vinden we in de laatste tientallen jaren niet zozeer principiële nieuwe vindingen als wel een grote technische verbetering, o.a. het bereiken van veel groter precisie.

In het overzicht zal onderscheiden worden:

1. de opwekking van de röntgenstralen;
2. de camera's voor Laue-, draaikristal- en poeder-opnamen;
3. de goniometercamera's;
4. de apparaten met, i.p.v. fotografische registrering, Geiger-Müller-tellers;
5. de meting van reflectie-intensiteiten.

### 1. Opwekking van röntgenstralen.

De belangstelling voor de opwekking van röntgenstralen en alle apparaten hiervoor is bij diegenen die het röntgendiffractie-onderzoek beoefenen meestal beperkt gebleven tot het strikt noodzakelijke, behalve misschien in de eerste tijd.

Wat de buizen betreft; de oude ionen-buizen, waarbij een gasontlading de electronen leverde, welke versneld werden en op de antikathode vallend röntgen-

stralen gaven (fig. 1) zijn bijna geheel verdrongen door de z.g. Coolidge-buizen. Hierin levert een gloeidraad de nodige electronen op eenvoudiger wijze en in groter getale.

Voor deze buizen is een zeer goed vacuum nodig, nl. ongeveer 0.0001 mm kwikdruk. De oudste buizen werden „aan de pomp” gebruikt. Dit doet men nog wel als men speciale anodematerialen wil toepassen of grote metaalmassa's heeft in de buis (vele draai-anode buizen). Veel gebruikt men thans echter de afgesmolten buizen, welke gemakkelijker zijn zowel

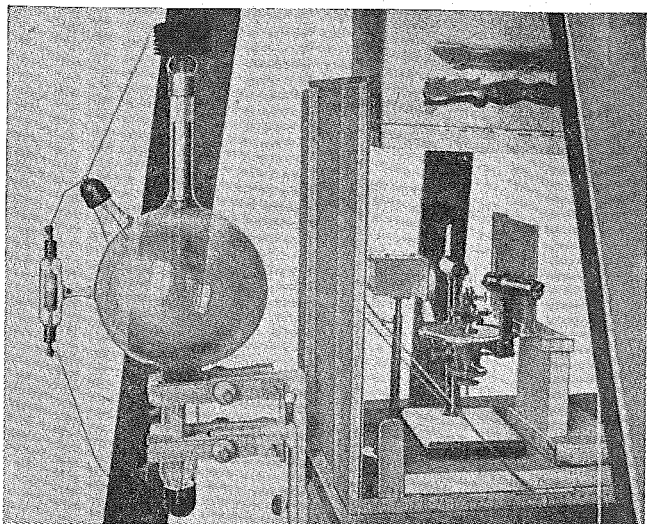


Fig. 1. Oorspronkelijke opstelling van von Laue met ionenbuis.

door het eenvoudige uitwisselen als door het feit dat pompen, vacuüm dicht maken enz. vervallen.

De eisen aan de kwaliteit van straling gesteld, zijn veel hoger geworden. Spectrale zuiverheid en egale „helderheid” van het focus worden geëist.

Ook wenst men grote stralingsintensiteit om korte belichtingstijden mogelijk te maken, ook bij het gebruik van een monochromator.

Een z.g. fijnfocus- of puntfocus-buis heeft verschillende voordelen. Een puntvormige stralingsbron geeft niet alleen scherpere afbeeldingen, maar is voor een bepaald soort opnamen (Guinier-opnamen) zelfs noodzakelijk. Verder is belangrijk dat de belichtingstijd bepaald wordt door de helderheid van het focus waarvan men slechts een klein stukje gebruikt. Een kleiner focus vraagt dus in totaal een geringere belasting, dus geringer vermogen, dan een groter bij gelijke belichtingstijden. Bovendien kan het kleine focus per oppervlakte-eenheid meer belast worden doordat de warmteafvoer beter kan zijn (nl. in alle richtingen even goed!). Een klein „schijnbaar” focus verkrijgt men door de röntgenbundel onder een kleine hoek te laten uittreden. Dit heeft nu weer ten gevolge dat men geen z.g. inbranden van het focus kan toestaan daar hierdoor het oppervlak ruw wordt en de stralingsintensiteit sterk zou afnemen.

Een ander middel om tot kortere belichtingstijden te komen heeft men in de opvoering van de belastbaarheid van de buis door toepassing van een z.g. draaianode. Dit principe was voor doorlichtbuizen en medische buizen reeds eerder toegepast.

Betreffende de hoogspanningsapparatuur zij alleen in het kort iets opgemerkt over de stabilisatie.

Voor alle camera's en spectrometers die verschillende reflecties, na elkaar, en slechts een klein aantal malen, meten, willen we liefst de stralingsintensiteit zo goed mogelijk constant houden. De stabilisatie kan men in verschillende mate bereiken door:

- a) de *ingangsspanning* van het apparaat te stabiliseren;
- b) de *gloeistroom* van de spiraal in de buis constant te houden; of beter:
- c) de *buisstroom* constant te houden: gecombineerd met a) geeft dit reeds redelijke stabilisatie;

d) tevens de *hoogspanning* te stabiliseren: de combinatie van a) c) en d) geeft thans de beste resultaten, waarbij de afwijkingen in de hoogspanning minder dan  $\pm 0.1\%$  zijn en die in de buisstroom minder dan  $\pm 0.2\%$  (fig. 2).

De stabilisatie geschiedt meestal met elektronische hulpmiddelen, soms geholpen door servo-mechanismen.

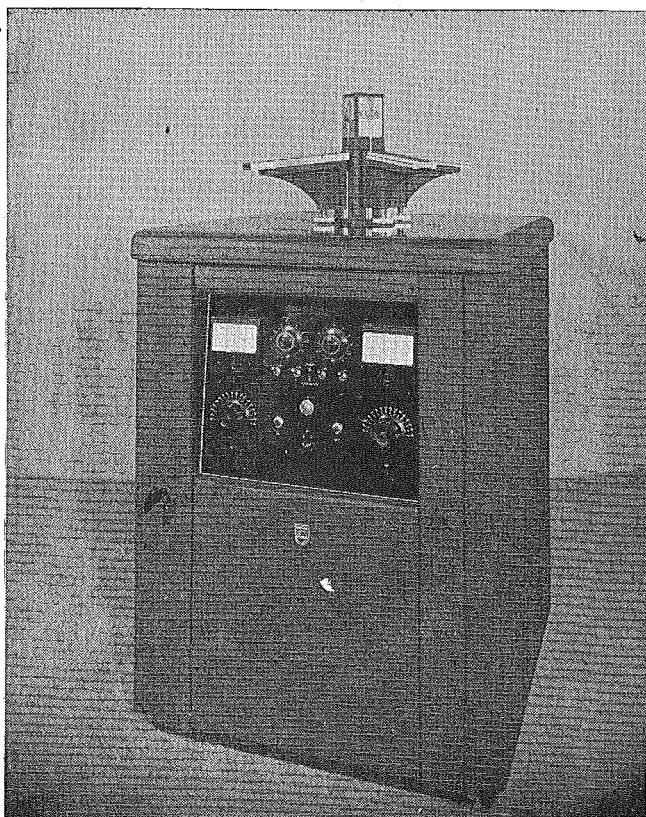


Fig. 2. Nieuw Philips' diffractieapparaat met volledige stabilisatie.

## 2. Camera's.

De camera's voor de z.g. Laue-opnamen, dus van stilstaande kristallen met „witte” röntgenstraling, zijn in principe nog dezelfde gebleven als die uit de begintijd. Ditzelfde geldt ook voor de draaikristal-camera's. Het verdient wel aanbeveling een zekere standaardisatie toe te passen indien men beide opname-methodes gebruikt, bijv. door het goniometerkopje,

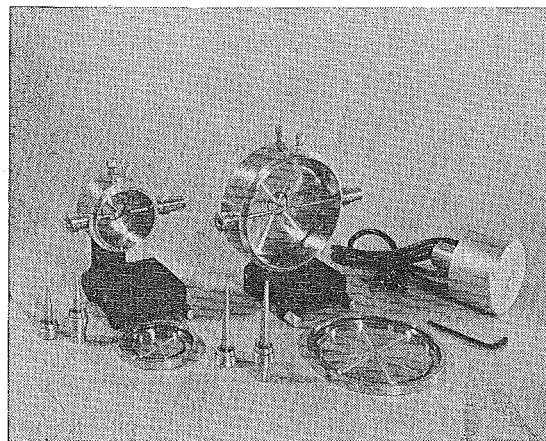


Fig. 3. Moderne poedercamera's.



waarop het kristal gericht wordt passend voor alle camera's te maken.

Wat de camera's voor de poedermethode (die in 1915 ontdekt werd) betreft, hierin zijn ook alleen verbeteringen te constateren voor zover het de kwaliteit van de opnamen betreft (fig. 3).

Een methode die thans veel wordt toegepast berust op het in 1919 door *Seeman* en *Bohlin* gevonden focuseringsprincipe. Dit komt hierop neer (fig. 4)

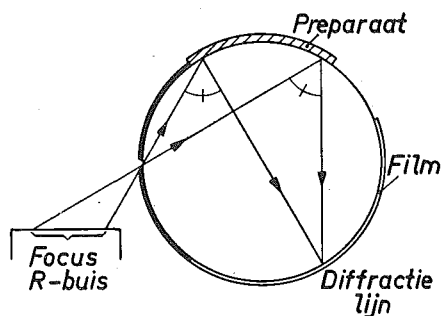


Fig. 4. Schema van het focuseringsprincipe volgens *Seeman-Bohlin*.

dat röntgenstralen, die uitgaan van een punt van een cirkelomtrek en die vallen op een preparaat dat (ten naaste bij) deel uitmaakt van die cirkel, na diffractie ergens op de cirkel weer in één punt samenkomen. De intensiteit geconcentreerd op dat punt komt van de gehele bundel die op het vrij uitgebreide preparaat gevallen is. Men wint dus in intensiteit én in lijnscherpte.

Vooraf voor „terugstraalopnamen” heeft dit principe veel toepassing gevonden. Met deze „terugstraal”-camera's kan men zeer nauwkeurige roosterconstanten bepalen (bijv. 1 : 30 000).

Speciale vermelding verdienen de camera's waarin de straling gemonochromatiseerd wordt en waarin het daarbij ontstane verlies in straling gecompenseerd wordt door gebruik te maken van het focuseringsprincipe. Men maakt dan gebruik van een gebogen kristalmonochromator. *Guinier* construeerde hiermede een diffractiecamera in 1939. Een puntfocusbuis (fig. 5) en de monochromator geven een conver-

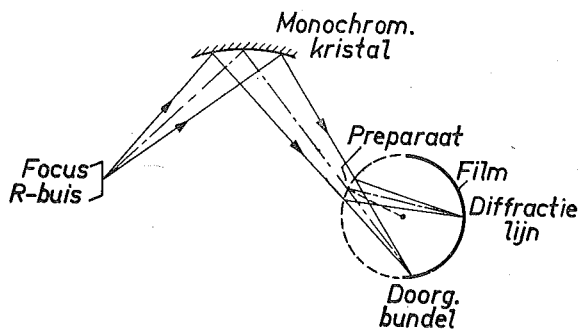


Fig. 5. Schema van een *Guinier*-camera.

gerende bundel die dóór het preparaat valt, dat op één cirkel ligt met het convergentiepunt. De afgebogen bundel convergeert dan ook op deze cirkel.

Op dit principe zijn o.a. door *Hägg* en de *Wolff* camera's geconstrueerd. De *Wolff* heeft een andere manier van buigen van het monochromatorkristal voorgesteld waardoor een puntfocusbuis niet meer nodig is. Door gebruik te maken van de hoogte van de bundel en het kristal is het mogelijk vier poeder-

vormige preparaten tegelijk, boven elkaar te onderzoeken.

Behalve geringe grondzwarting en scherpe lijnen heeft deze camera nog een groot oplossend vermogen.

### 3. Goniometercamera's.

Voor het structuur-onderzoek bleek het al gauw belangrijk om meer inlichtingen over de reflecties en hun intensiteiten ter beschikking te hebben dan een normale draaikristalopname kan geven. Beschouwen we de afgebogen bundels die in het vlak loodrecht op de draaias van het kristal liggen, de z.g. aequator, dan kan het voorkomen dat, terwijl het kristal rond-draait reflecties van verschillende vlakken achtereenvolgens op dezelfde plaats op de film terecht komen. Dit probleem loste men op door het kristal telkens over een kleine hoek te laten draaien en daarbij steeds een nieuwe opname te maken. Dit procédé heeft men continu gemaakt door de film synchroon met de draaiing van het kristal te bewegen. De reflecties die achtereenvolgens plaats vinden komen dan ook op een andere plaats van de film en hun intensiteit is individueel te bepalen. Bovendien wordt de grondzwarting nu uitgesmeerd over een groot oppervlak, wat de intensiteitsmeting ook ten goede komt.

Men kan allerlei bewegingen van de film bedenken die men koppelen kan met het draaien van het kristal. Een van de beste is tevens de oudste. De *Weissenberg*-methode van 1924 bestaat in het verschuiven van een cilindrische film in de richting evenwijdig aan de draaias van het kristal en loodrecht op de röntgenbundel (fig. 6).

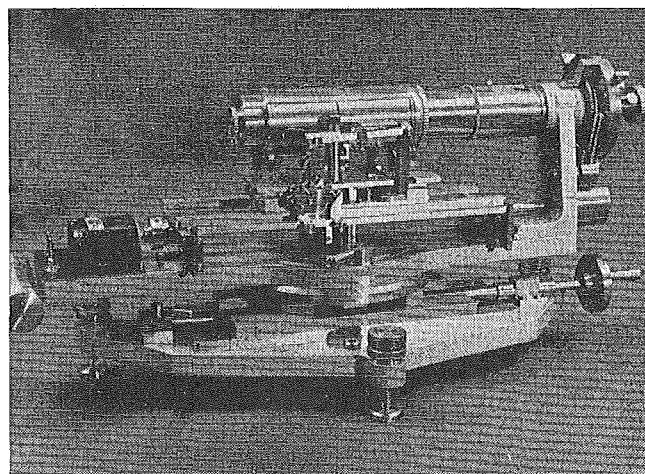


Fig. 6. *Weissenberg*-camera (*Nonius*, Delft).

Vermeldenswaard is nog de omstreeks 1937-'38 door de *Jong* en *Bouman* geconstrueerde „retigraaf”. Hier gebruikt men een vlakke film, zodat niet alle afbuigingshoeken gevonden worden, doch de rangschikking van de reflecties is geheel conform de geometrie van de afbuigingen (we krijgen een „onvervormd reciprook net”) hetgeen bij vele andere camera's niet het geval is.

Op hetzelfde principe heeft *Buerger* de z.g. precessie-camera geconstrueerd.

### 4. Andere registratiemethodes.

De afbuigingshoeken en intensiteiten registreren op andere dan fotografische manier, is vrijwel van het begin van de röntgendiffractie bekend.

Immers *W. H.* en *W. L. Bragg's* spectrometer-

opstelling maakte hiertoe gebruik van een ionisatiekamer.

Deze ionisatiekamers waren echter zeer ongevoelig, zodat gewerkt moest worden met grote kristallen. Door nu deze kamers te vervangen door de veel gevoeliger Geiger-Müller-tellers en door bovendien het reeds genoemde focuseringsprincipe toe te passen kan men nu spectrometers maken, die extreem zwakke reflecties kunnen meten, ook van poederpreparaten of kleine eenkristallen.

De röntgenquanten die in de G.M.-teller vallen, worden elektronisch geteld. Bij een quantenregen van meer dan bijv. 1000 per sec komen er echter afwijkingen in het lineaire registreren van de intensiteit door de G.M.-teller. Men kan er echter een grotere nauwkeurigheid mee bereiken dan met fotografische methodes.

De eerste eenvoudige spectrometer volgens dit principe was die van North American Philips. Een zeer handig apparaat voor eenvoudige onderzoeken, waarmee men echter lang niet de maximale nauwkeurigheid kan bereiken. Thans zijn er twee belangrijke precisie-instrumenten op dit gebied. Die van General Electric Co. heeft een in het horizontale vlak draaiende teller. De nieuwe spectrometer van North American Philips Co. heeft een verticaal bewegende teller, waarbij de andere vensters van de verticaal staande röntgenbuis dus vrij blijven.

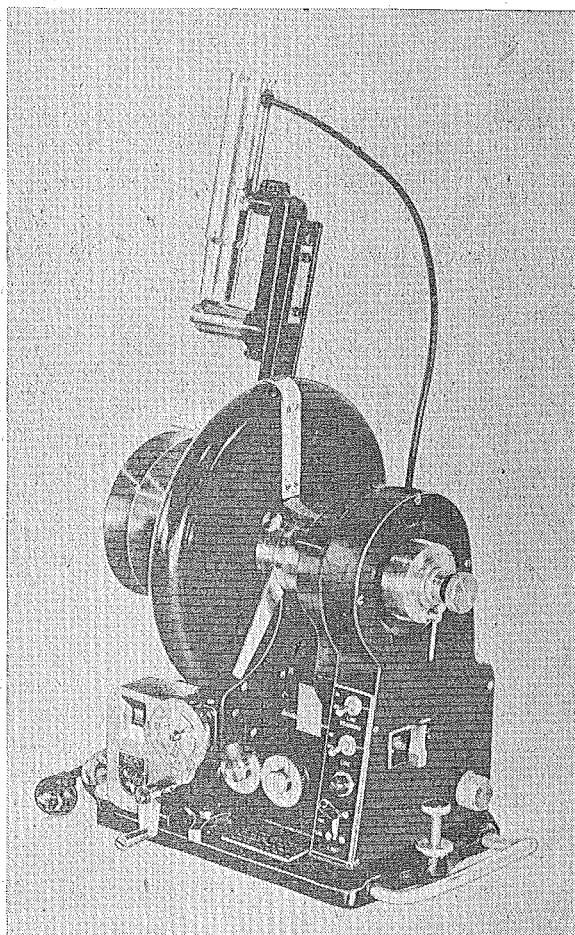


Fig. 7. Röntgenspectrometer van North American Philips.

De apparaten zijn ook aan te passen aan het gebruik van eenkristallen, doch men zal gewoonlijk speciale instrumenten moeten construeren, om met G.M.-tellers alle eenkristalreflecties te kunnen meten.

## 5. Intensiteitsmetingen.

De eenvoudigste fotografische methode, welke al vrij goede resultaten geeft is het visueel schatten liefst door enkele personen van de zwartingen op de film met als vergelijk een met behulp van hetzelfde kristal gemaakt, en met de film mee ontwikkeld, zwartings-schaaltje.

De ongelijkvormigheid van de stippen is hierbij echter een handicap. Betrouwbaarder in dit opzicht is de fotometer die men kan uitvoeren als integrerende fotometer, zodat het gehele oppervlak van de stip gemeten wordt. Een belangrijke hulp is de multiple filmtechniek, d.w.z. het achter elkaar plaatsen van verscheidene films, zodat men door de in de filmlagen plaatsvindende absorptie een groot intensiteitsbereik kan overzien.

Voor het eenvoudig bepalen van intensiteiten op Weissenbergdiagrammen heeft *Wiebenga* een Weissenberg-camera geconstrueerd (fig. 6) waarbij de reflex herhaaldelijk steeds iets verschoven wordt afgebeeld, zodanig dat een rechthoekig veld ontstaat in het midden waarvan een zwartingsplateau de geïntegreerde zwarting geeft, doordat ieder puntje van de reflectiestip daar eens terecht gekomen is. Men behoeft dan nog maar een zeer eenvoudige fotometer om direct geïntegreerde intensiteiten te meten.

Zover te beoordelen is komen geen van deze methodes tot een grotere nauwkeurigheid dan 5—10 %.

Aan de andere kant staan de ionisatiekamers en G.M.-tellers. De nauwkeurigheid die hiermede bereikt kan worden is zeker groter dan die van de fotografische methode. Bij praktische waarnemingstijden kan men verwachten een nauwkeurigheid van 5 % of beter te behalen.

Een eenvoudige vergelijking tussen film en teller is moeilijk te maken, aangezien de voor- en nadelen sterk afhankelijk zijn van het speciale probleem dat men ermee onderzoekt. Beide zullen naast elkaar bestaansrecht houden. Resumerende kan de volgende vergelijking gegeven worden:

	Film	G.M.-teller
Gevoelig voor:	ca. 10000 quanten	1 quant
Reproduceerbaarheid		+
(Intensiteitsbereik met redelijke moeite)	1 : ca. 1000	schrijvend: 1 : ca. 100 tellend: 1 : ca. 3000
Bereikbare nauwkeurigheid		+
Eenvoud van röntgenapparaat	+	
Snelheid van meten: bij poeder bij eenkristal	+	+

(+ duidt aan dat de vergelijking in het voordeel van de desbetreffende methode uitvalt.)

Eindhoven, Juli 1952.

### Discussie:

Prof. Dr. J. J. Hermans vraagt:

a. Zijn er bepaalde voordelen verbonden aan het gebruik van aluminium als kristal-reflector (*Hägg*, Uppsala), afgezien

van het feit dat aluminium in twee richtingen kan worden gekromd? Gaat het voordeel al of niet gepaard met verlies van scherpte?

- b. Op welk principe berust het vermogen van de „proportional counter” om van de röntgenstralen slechts een nauw golflengtegebied te registreren?

Antwoord:

- a. Voor zover mij bekend is, biedt een Al-kristal hoofdzakelijk voordeel bij gebruik als doorstraal-monochromator (zie de toelichting van Prof. Burgers).
- b. Bij de „proportional counter” heeft men een lagere spanning aangelegd dan bij de G.M.-teller: dan wordt het aantal telkens vrijgemaakte electronen afhankelijk van de grootte van het invallende quant en dus van de golflengte. Door electronische schakeling kan men nu alleen ontladingen laten registreren, waarvan de grootte tussen bepaalde grenzen valt. Ditzelfde is mogelijk met scintillatie-tellers.

Prof. Dr. W. G. Burgers geeft naar aanleiding van de eerste vraag de volgende toelichting:

Het is gebleken (Cauchois, Tiedema en Burgers, Acta Cryst. 3, 372 (1950)) dat aluminium-eenkristalmonochromatoren, gebruikt volgens de doorstralingsmethode van Y. Cauchois, een aanzienlijk grotere (bijv. 10 X) reflexintensiteit kunnen opleveren dan bijv. micakristallen. Het oplossende vermogen is echter geringer. Een en ander hangt waarschijnlijk samen met

de omstandigheid, dat de metaalkristallen plastisch gebogen zijn. Wel zijn zij na de buiging door een geschikte gloeiing „gepolygoniseerd”, maar toch bezitten zij ongetwijfeld gestoorde roostergebieden. Het lijkt mogelijk, dat de grotere reflectiesterkte het gevolg is van een vermindering van de extinctie in het gestoorde kristalrooster. Bij aluminiumkristallen, waaraan aan het oppervlak gereflecteerd wordt, is de intensiteitswinst t.o.v. elastisch gebogen kristallen, voor zover tot nu toe gevonden, veel geringer. De techniek van de bereiding van gebogen metaal-eenkristallen zoals ontwikkeld door Tiedema (Acta Cryst. 2, 261 (1949)), laat echter in principe toe z.g. „Johansson-kristallen” van „onbeperkte” lengte te maken. Ook zal het van belang kunnen zijn kristallen van zwaardere metalen volgens dit principe te vervaardigen, voor reflectie van zeer kortgolvlige straling.

De heer E. L. Eichhorn vraagt of het noodzakelijk is bij nauwkeurige G.M.-metingen voor cosmische straling te corrigeren.

Antwoord:

De cosmische straling geeft in de G.M.-teller ontladingen met een frequentie van de orde van grootte van 1 per sec. Zelfs bij het meten van zeer zwakke reflecties is dit aantal verwaarloosbaar klein. Misschien zou het een rol kunnen spelen bij het nauwkeurig meten van een zwakke ondergrond.

Drs. Braun merkt op dat ook in dit laatste geval de cosmische straling te verwaarlozen is.

# Technische hulpmiddelen bij röntgen-analytische berekeningen

door J. C. Schoone

548.735 : 541.6

In de voordracht van Prof. Wiebenga is uiteengezet wat we verstaan onder de begrippen structuurfactor en electronendichtheid,

$$F_{hkl} = \sum_i f_{i,hkl} \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i) \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{en } \rho(xyz) = \sum_{hkl} F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) \dots \dots \dots (2)$$

indien we ons tot het geval van centrosymmetrische structuren beperken. Beide grootheden moeten bij een structuurbevestiging altijd meermalen berekend worden, hetgeen zonder hulpmiddelen een enorm rekenwerk zou zijn. Een deel van deze hulpmiddelen zal in dit overzicht besproken worden.

Wanneer men nu min of meer ruw een structuur heeft gevonden, dan is de „klassieke” gang van zaken, dat men de waarden van  $F_{hkl}$  berekent, voorzien van teken. Hiervan gebruikt men juist alleen dit teken en neemt voor de absolute waarde van  $F_{hkl}$  de experimenteel gevonden waarde, welke uit de intensiteit der reflectiestippen van de röntgenopname volgt. Met deze grootheden wordt de „Fourier” volgens (2) berekend, uit deze Fourier de nieuwe atoomcoördinaten afgelezen, hiermee nieuwe  $F_{hkl}$ -waarden gevonden en — indien er tekens veranderd zijn — weer een nieuwe Fourier gemaakt etc. Wanneer geen tekens meer veranderen, heeft men, voor deze methode tenminste, de beste overeenstemming gekregen.

Daar men voor een niet al te grote kristalcel gauw 1000 reflecties heeft, komt men dus in de situatie 1000  $F_{hkl}$ -waarden te moeten berekenen, waarbij elke  $F_{hkl}$  bijv. nog uit 20 termen bestaan kan. Het berekenen van  $\rho(xyz)$  is niet minder tijdrovend. Men zal het praktisch voor discrete punten doen en dan is vaak een verdeling van de elementaire perioden in 60 delen wel noodzakelijk, hetgeen voor een 3-dimensionale sommatie zou neerkomen op het berekenen van  $\rho$  in 216000 punten der kristalcel. En vaak is deze verdeling nog aan de grove kant.

Vandaar dat men al gauw naging hoe de berekeningen vereenvoudigd en bekort konden worden. Men

werkt dan als het enigszins mogelijk is, wanneer men niet de uiterste precisie wenst, tweedimensionaal, dus met projecties van de driedimensionale structuur. We zullen ons hier dan ook tot de 2-dimensionale situaties beperken, te meer daar 3-dimensionale berekeningen meestal analoog gaan. Enkele van de in de praktijk gebruikte hulpmiddelen willen wij hier beschouwen.

1 a. Wanneer we een Fourier-projectie langs de z-as willen berekenen, dan moeten we gebruik maken van

$$\rho(x,y) = \sum_2 F_{hko} \cos 2\pi(hx + ky) \dots \dots (3)$$

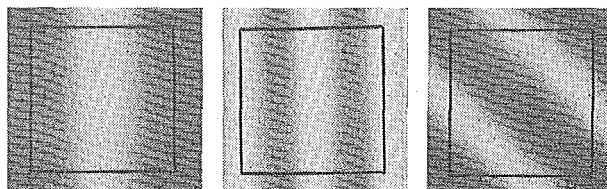


Fig. 1. Twee-dimensionale dichtheidsgolven.

en een simpele manier voor het bepalen van  $\rho(xy)$  is de volgende: De bijdragen  $\cos 2\pi(hx + ky)$  voor alle x en y-waarden kunnen we zien als golven zoals in fig. 1 zijn gegeven.

Er bestaat nu een film waarop deze golven voor vele combinaties h,k voorkomen, allen met gelijke amplitude en zowel positief als negatief. Deze film, die door *Huggins*<sup>1)</sup> in het Kodak-Laboratorium gemaakt is, wordt in een vergrotingskoker geplaatst.

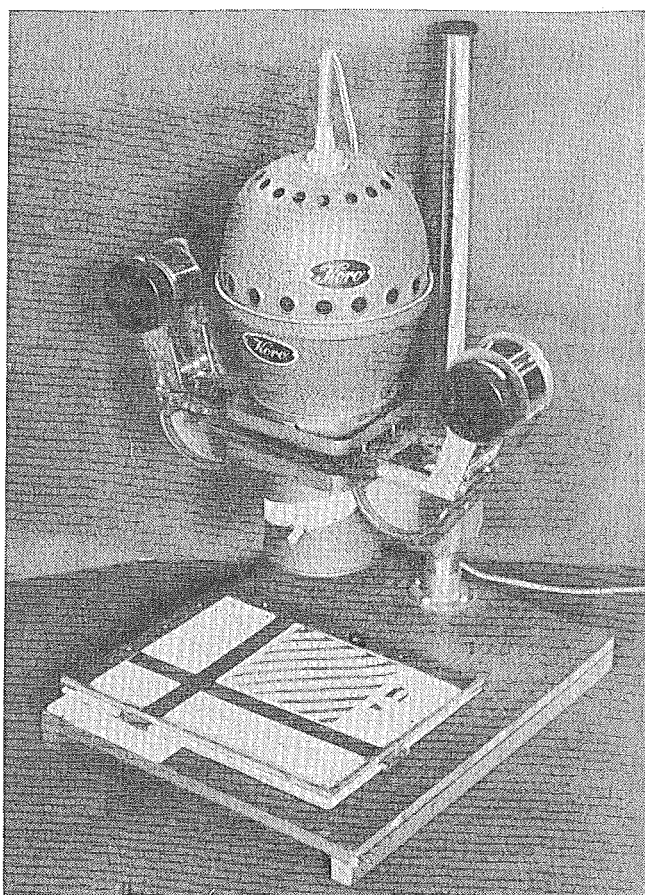


Fig. 2. Vergrotingskoker met Huggins-film.

De sommatie vindt plaats doordat lichthoeveelheden gesommeerd worden. Men projecteert nl. alle golven na elkaar op één stuk fotografisch papier en daarna wordt pas ontwikkeld. De belichtingstijd kiest men evenredig aan de gewenste amplitude. Na ontwikkelen ziet men de Fourier, getransformeerd op een quadratische cel. De methode is wel handig, maar kan door de onnauwkeurigheden in de film alleen in het eerste stadium gebruikt worden.

1 b. Als tegenstelling tot de manier met de Huggins-film een volgende, die werkelijk ideaal is te noemen, de berekening met de X-RAC (X-ray Analog Computer) van *Pepinsky*<sup>2)</sup>. Met deze machine kan men 2-dimensionale Fourier's direct op het scherm van een kathodestraalbuis — zoals in een televisieontvanger voorkomt — produceren. Tussen 2 stel — onderling loodrechte — evenwijdige platen loopt een bundel electronen, die door zaagtandspanningen tussen de platen afgebogen wordt.

Eén van deze spanningen (zie fig. 3 a) dient voor de horizontale afbuiging (1000 per/sec) en de ander voor de verticale afbuiging (1 per/sec) en daar de eerste frequentie 1000 maal groter is dan de tweede wordt in 1 seconde het beeldveld uit 1000 lijnen opgebouwd (zie fig. 3 b).

De intensiteit van de bundel — en daarmee het lichteffect op het scherm — wordt bepaald door de

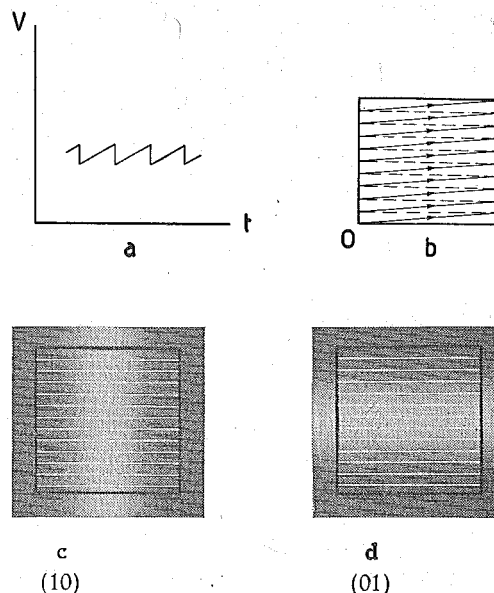


Fig. 3. (a) Zaagtandspanning, (b) gang van de bundel over het scherm door zaagtandspanningen van 1 en 1000 per/sec (slechts 10 lijnen getekend), (c) en (d) resultaat met roosterwisselspanning van 1000 resp. 1 per/sec.

aan het rooster in deze buis aangelegde spanning. Is deze spanning een zuiver-sinusvormige wisselspanning, bijv. met als frequentie ook 1000 per/sec, dan krijgt men eigenlijk 1000 identieke sinusgolven boven elkaar en wordt de verdeling als in fig. 3 c, m.a.w. de dichtheidsgolf  $\cos 2\pi x$ , dus voor de indices (1 0). Is de frequentie daarentegen 1 per/sec dan is er per hor. lijn (dus gedurende 0.001 sec) geen verandering waar te nemen maar wel het golfkarakter in verticale richting. Resultaat is nu de golf  $\cos 2\pi y$  met indices (0 1), zie fig. 3 d. De golf met indices (h k) krijgen we met een modulatiefrequentie  $h \cdot 1000 + k$ . Bijv. voor (1 1), met frequentie 1001, duurt een periode hier iets korter dan 0.001 sec, zodat naar bovengaan de maxima steeds iets meer naar links verschuiven, hetgeen in fig. 1 voorgesteld is. Door nu vele frequenties te genereren en deze met een bepaalde amplitude op te tellen, zien we het totaal der golfjes (h k), dit wil dus zeggen onze Fourier.

Deze machine biedt bovendien nog drie extra voordelen:

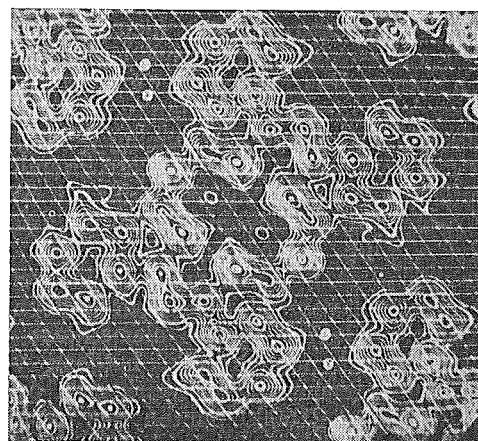


Fig. 4. Fourier van phthalocyanine op het scherm van de X-RAC.

- 1e. Door de twee aftastende zaagtandspanningen te wijzigen, kan elke vorm der cel naar behoefte ingesteld worden, zodat men de Fourier niet meer hoeft te transformeren.
- 2e. Door een trucje is het mogelijk  $\rho$  alleen weer te geven, als deze één of meer voorafingestelde waarden heeft<sup>3)</sup>. Dit komt erop neer, dat een soort hoogtelijnen zichtbaar worden waardoor de plaatsbepaling der maxima nauwkeuriger kan geschieden (zie fig. 4).
- 3e. Tenslotte is het met het apparaat mogelijk om van een willekeurige golf die aan de Fourier meedoet, door een enkele schakelaar het teken te veranderen en *direct* het veranderde resultaat te overzien. Zodoende zal ook evt. het afzoeken van een stel mogelijkheden zeer weinig tijd kosten.

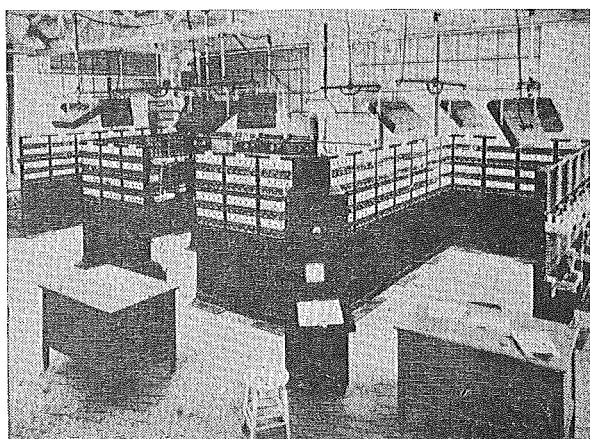


Fig. 5. Overzicht van de X—RAC.

Van een dergelijke machine (fig. 5) is er echter maar één in de hele wereld en de meeste kristallografen zullen zich dus op een andere manier moeten behelpen.

1 c. Een methode die praktisch overal gebruikt wordt, is die met de *Beavers-Lipson* strookjes<sup>4)</sup>. Hiermee berekenen we  $\rho(xy)$  bij elk der punten  $x = 0, 1/60, 2/60, \dots, 59/60$  voor de waarden van  $y: 0, 1/60, 2/60$  enz. Het totaal aantal punten waarvoor  $\rho$  berekend moet worden is dus 3600, of in ons geval met symmetrie-centrum 1800.

We hebben nu

$$\rho(xy) = \sum_k \sum_h F_{hk} \cos 2\pi(hx + ky)$$

$$= \sum_k \sum_h F_{hk} (\cos 2\pi hx \cdot \cos 2\pi ky - \sin 2\pi hx \cdot \sin 2\pi ky)$$

en gaan over op 1 dimensionale sommaties door bijv. eerst de sommaties over  $h$  uit te voeren

$$\rho(xy) = \sum_k \left\{ \sum_h F_{hk} \cdot \cos 2\pi hx \right\} \cdot \cos 2\pi ky - \sum_k \left\{ \sum_h F_{hk} \cdot \sin 2\pi hx \right\} \cdot \sin 2\pi ky \dots \dots \dots (4)$$

De *Beavers-Lipson* strookjes geven nu de waarden van  $F \cdot \cos 2\pi hx$  en  $F \cdot \sin 2\pi hx$  voor de waarden van  $x$  van 0 tot  $15/60$  voor verschillende waarden van  $F, S$  of  $C$  (voor *sin* resp. *cos*) en  $h$ . Tabel I geeft U hier een paar voorbeelden van.

Tabel I.  
De strookjes  $64 \cos 2\pi 4x, -15 \cos 2\pi 3x$   
en  $15 \sin 2\pi 3x$  voor  $x = n/60$ .

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
64 C 4	64	58	43	20	7	32	52	63	63	52	32	7	20	43	58	64
15 C 3	15	14	12	9	5	0	5	9	12	14	15	14	12	9	5	0
15 S 3	0	5	9	12	14	15	14	12	9	5	0	5	9	12	14	15

Verder toont (4) dat de resultaten der eerste sommatie — hier over  $h$  — de nieuwe amplituden zijn voor de tweede sommatie over  $k$ .

Rechtstreeks kunnen we nu de waarde van  $\rho$  slechts berekenen voor  $x$  en  $y$  waarden tot max.  $15/60$ . Men weet echter dat bijv.:  $\cos 2\pi 16/60 = -\cos 2\pi 14/60$ ;  $\sin 2\pi 17/60 = +\sin 2\pi 13/60$  enz. Door deze verbanden kan men op eenvoudige wijze de waarde van  $\rho$  in de gehele cel vinden.

Het bezwaar van deze manier is alleen een tijdsquaestie; er gaat nl. èn veel tijd in het zoeken van de strookjes èn in het sommeren van alle kolommen zitten. Een grote verbetering wat dit laatste punt betreft, krijgt men door te werken met:

1 d. Ponskaarten-machines<sup>5)</sup> bijv. volgens het *Hollerith* systeem. We hebben hier eigenlijk ook dezelfde strookjes, maar nu in de vorm van ponskaarten. De *cosinus*- en *sinus*-waarden zijn in de kaarten gepost en deze kunnen door de machine snel opgeteld of afgetrokken worden. In fig. 6 is zulk een kaart afgebeeld.

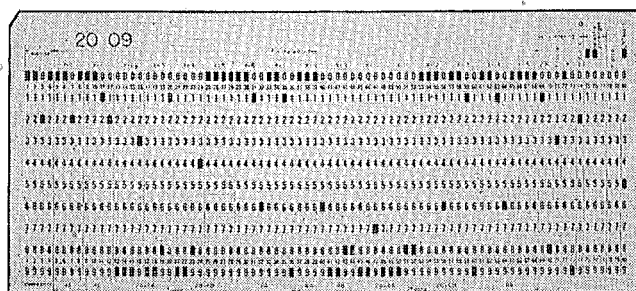


Fig. 6. Ponskaart 20.  $\cos 2\pi 9x$ .

Het wel eens genoemde bezwaar dat deze machines wel fouten maken is voor dit soort werk niet zo heel erg, aangezien men in het golvende verloop van  $\rho$  enige controle heeft en bovendien de gemaakte fouten meestal zo evident zijn, dat ze meteen opvallen. Het eerste bezwaar, het tijdrovende van het uitzoeken der kaarten, blijft bestaan.

1 e. Feitelijk evenzo met strookjes werkend is de machine van *Beavers*<sup>6)</sup> 7). Dit is een soort telefooncentrale, waar de strookwaarden als het ware vast ingebouwd zijn. Men drukt maximaal 4 toetsen — die amplitude, teken en golfgetal bepalen — en in 2 seconden staan de bijdragen van deze golf in de tellers genoteerd.

In grote trekken is de werking als volgt: We hebben hier als belangrijkste onderdelen een impuls-generator en impulstellers. Wanneer we een golf van  $100 \cdot \sin 1$  willen produceren, dan laten we de generatorkiezer draaien, waarbij deze 100 standen doorloopt. De kiezer is nu zo verbonden, dat — zie fig. 7 en tabel II — de bijdragen voor het strookje 1 S 1 ingevoerd worden in stand 1, het verschil tussen

Tabel II.

A	h	n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	S	1	0	0	0	0	0	0	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*	1*
2	S	1	0	0	0	1*	1*	1*	1	1	1	2*	2*	2*	2*	2*	2*	2*
3	S	1	0	0	1*	1	1	1	2*	2*	2*	2	3*	3*	3*	3*	3*	3*
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
99	S	1	0	10	21*	31*	40	50*	58	66	74*	80*	86*	90	94*	97*	98*	99*
100	S	1	0	10	21	31	41*	50	59*	67*	74	81*	87*	91*	95*	98*	99*	100*

2 S 1 en 1 S 1 in stand 2, het verschil tussen 3 S 1 en 2 S 1 in stand 3, enz. Na 100 standen doorlopen te hebben, heeft de generatorkiezer in de 16 draden achter elkaar zoveel impulsen gegenereerd, dat de strook 100 S 1 volledig is opgebouwd. Bovendien kan men nu bijv. bij 87 het impulsmechanisme laten uitschakelen, zodat de golf slechts tot en met 87 S 1 is opgebouwd. Met een gewoon kiesstelsel tot 100 kan men de gewenste amplitude eenvoudig kiezen.

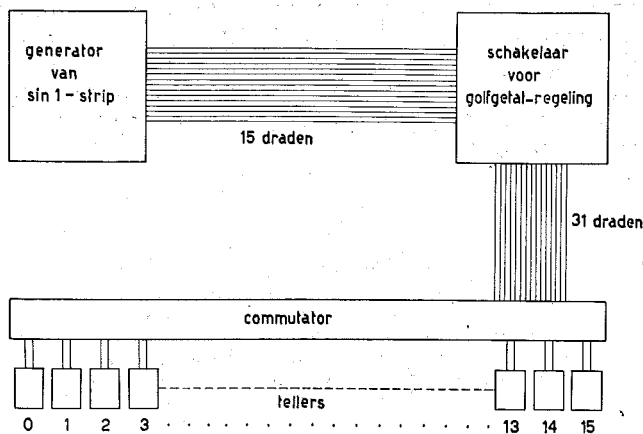


Fig. 7. Schema van de Beevers-machine.

Realiseren we ons dat voor andere golfsoorten steeds dezelfde sinuswaarden terugkomen — zie tabel III —, alleen in andere volgorde en misschien met ander teken, dan zullen we de draden 0—15 dus niet direct aan de tellers verbinden maar via kiezers, waarvan nu de stand bepaalt welke harmonische, cos of sin, men ingesteld heeft. In figuur 7 ziet men ook nog een commutator aangegeven, welke voor de teken-veranderingen moet zorg dragen.

We hebben dan een machine welke meestal per golf ca. 2 seconden nodig heeft, terwijl nu geen strookjes meer gezocht behoeven te worden en de tellers meteen de sommen noteren.

Figuren 8 en 9 geven een indruk van de machine,

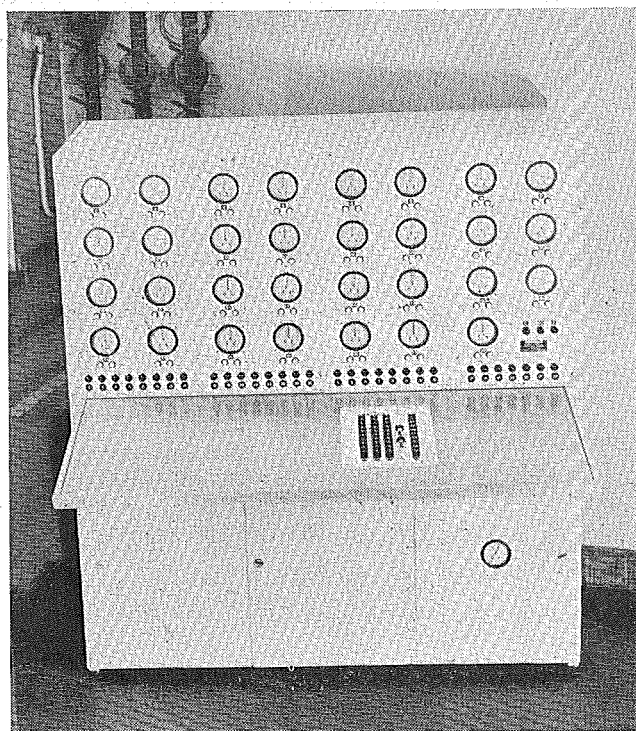


Fig. 8. Vooraanzicht van de Beevers-machine. Men ziet de 31 impulstellers welke nu voor een kwart cel nodig zijn en de drukknoppen op het paneel in de lessenaar voor het instellen van de gegevens.

die in het van 't Hoff-Laboratorium gemaakt is. Deze machine werkt met een verdeling van  $x$  in  $1/120$  in plaats van  $1/60$  en golfgetallen zijn tot 60 beschikbaar. De tellers hiervoor werden door de Rockefeller Foundation geschonken, terwijl de bouw door Z.W.O. werd bekostigd.

Veronderstellen we, dat met een van deze methodes de electronendichtheid in de kristalcel gevonden is en de atoomcoördinaten hieruit afgelezen zijn, dan moeten we de waarden van de structuurfactoren

Tabel III.

A	h	n	0	1	2	3	4	4	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
45	S	1	0	5	9	14	18	22	26	30	33	36	39	41	43	44	45	45
45	S	7	0	30	45	36	9	22	43	41	18	14	39	44	26	5	33	45
45	C	1	45	45	44	43	41	39	36	33	30	26	22	18	14	9	5	0
45	C	10	45	22	22	45	22	22	45	22	22	45	22	22	45	22	22	45

$$F_{hko} = \sum_i f_{i,hko} \cos 2\pi (hx_i + ky_i) \dots (5)$$

berekenen.

De gewone manier is om de hoeken  $2\pi(hx_i + ky_i)$  te berekenen, de cos-waarden op te zoeken en met  $f_i$  te vermenigvuldigen etc. Daar de coördinaten  $x_i$  en  $y_i$

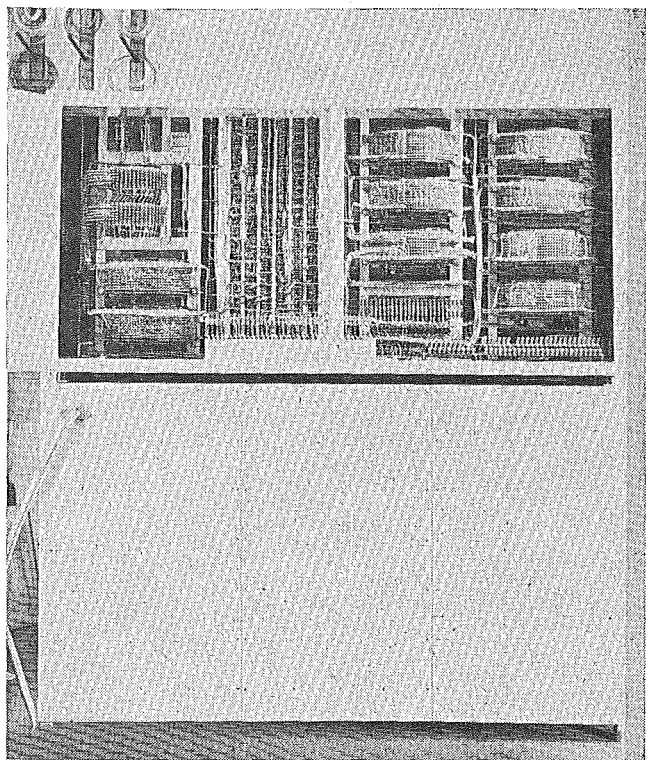


Fig. 9. Achteraanzicht van de Beavers-machine. Links onder de twee generatorkiezers, daarboven de amplitude-kiezers. Geheel rechts de zeven kiezers voor de schakeling van het golfgetal en cos en sin, in het midden de bedieningsrelais.

willekeurig liggen is een meer systematische berekening — zoals bij de Fourier — niet zo eenvoudig. Bovendien — en dit is belangrijker — zijn hier de verstrooiende vermogens  $f_i$  niet alleen een functie van atoomsoort  $i$ , maar ook nog van  $h$  en  $k$ , terwijl bij de Fourier-berekeningen  $F_{hk}$  als amplitude, alléén een functie van  $h$ ,  $k$  is.

2 a. Vluggier gaat de berekening met de zg. Bragg-kaarten<sup>8)</sup>. In fig. 10 zien we in een quadratische cel de lijnen van gelijke waarde van  $\cos 2\pi(hx + ky)$  getekend en voor elk punt met coördinaten  $(x,y)$  kan men dus direct de waarde van de cos aflezen.

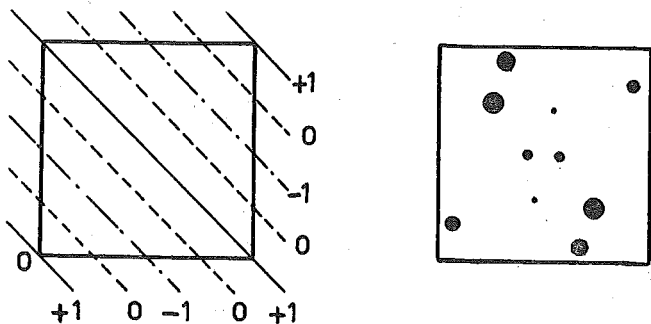


Fig. 10.

Links: Bragg-kaart voor  $\cos 2\pi(x + y)$ , dus voor de golf met  $h = 1$  en  $k = 1$ .

Rechts: Transparent papier met atoomliggingen. Wordt dit papier op de Bragg-kaart gelegd, dan kan men voor alle atomen de cos-waarden aflezen.

Legt men een cel met de atomen erin getekend over de Bragg-kaart heen, dan kan men alle cos-waarden overzien en de som (5) eenvoudig berekenen. Beschikt men dus over de Bragg-kaarten voor de gewenste combinaties  $(h,k)$ , dan zijn alle structurfactoren vrij snel te berekenen.

Bovendien zijn Bragg-kaarten goed te gebruiken, wanneer men wil beginnen met het verfijnen van een structuur. Men heeft nu namelijk een goed overzicht, hoe de waarden van  $F_{ber}$  zullen veranderen als aan de atomen iets andere coördinaten toegekend worden.

2 b. Een elegantere methode is het „vliegenoog”<sup>9) 10)</sup>. Hier herhalen we het gehele diffractie-

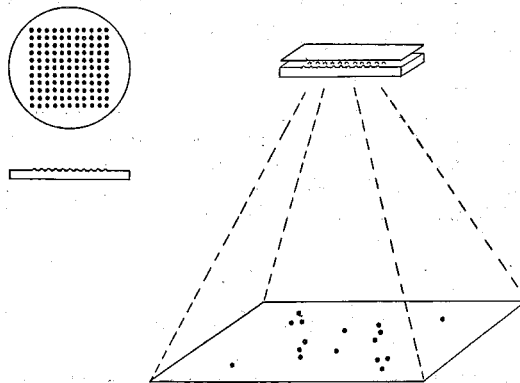


Fig. 11.

Links „Vliegenoog” met dwarsdoorsnede.

Rechts: Eén cel met atomen wordt door het vliegenoog op de fotografische plaat vlak daarboven als tweedimensionaal patroon afgebeeld.

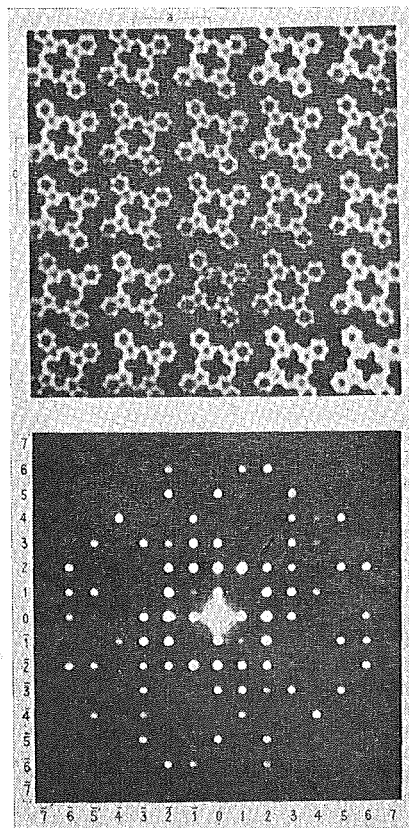


Fig. 12.

Boven: Vliegenoog-photo van phtalocyanine-model.

Onder: Diffractiepatroon van monochromatisch licht aan bovenstaande photo.

proces, zoals zich dat met röntgenstralen afspeelt, nu met zichtbaar licht. Hiertoe moeten we eerst ons kristalrooster imiteren. Dat gebeurt door één cel te vormen, bijv. door donkere schijven op een lichte achtergrond te plaatsen. Om deze te vermenigvuldigen wordt deze cel dan gefotografeerd door het „vliegenoo” (zie fig. 11).

Dit „vliegenoo” is een verzameling aequidistante lensjes, die elk een beeld geven. De eis is nu om al deze beeldjes juist aaneen te laten sluiten zodat een periodiek 2-dimensionaal rooster ontstaat. Laten we monochromatisch licht door dit rooster afbuigen, dan krijgen we, juist als bij de bestraling van het kristal met röntgenlicht, afgebogen bundels (zie fig. 12).

De intensiteit van deze bundels geven inlichtingen omtrent de F-waarden. Meestal zal men dit spectrum

direct met de röntgenopname of de lijst van gemeten F-waarden vergelijken en indien geen voldoende overeenkomst tussen beide diffractie-patronen bestaat, de atomen in de eerste cel wat verplaatsen, weer met het vliegenoo een multifoto maken en hieraan het licht weer laten afbuigen en nagaan of de verandering een verbetering is, ja dan neen.

Men kan de methode het beste gebruiken indien men zich bij een structuurbepaling met trial en error voor een serie mogelijkheden geplaatst ziet en met het vliegenoo vrij gauw kan beoordelen welke richting men moet inslaan.

Met dit overzicht hoop ik U een idee gegeven te hebben van de hulpmiddelen, die de kristallograaf meestal *niet* ter beschikking staan. Hopelijk komt die tijd nog!

<sup>1)</sup> Huggins, M. L., J. Am. Chem. Soc. **63**, 66 (1946).

<sup>2)</sup> Pepinsky, R., J. Applied Phys. **18**, 601 (1947).

<sup>3)</sup> Pepinsky, R. en Sayre, D., Nature **162**, 22 (1948).

<sup>4)</sup> Beevers, C. A. en Lipson, H., Phil. Mag. **17**, 855 (1934); Proc. Phys. Soc. **48**, 772 (1936).

<sup>5)</sup> Zie voor goed overzichtsartikel: Perdok, W. G., Ned. Tijdschr. Natuurkunde **18**, 49 (1952).

<sup>6)</sup> Beevers, C. A., Proc. Phys. Soc. **51**, 660 (1939).

<sup>7)</sup> MacEwan, D. en Beevers, C. A., J. Sci. Instr. **19**, 150 (1942).

<sup>8)</sup> Bragg, W. L. en Lipson, H., Z. Krist. **95**, 323 (1936).

<sup>9)</sup> Bragg, W. L., Nature **154**, 69 (1944).

<sup>10)</sup> Vos, P. J. G. de, Acta Cryst. **1**, 118 (1948).