

Krystallografi

- kemikerens genfundne redskab

Krystallografi betyder kort og godt "måling af krystaller". De seneste årtier er krystallografien blevet genfødt som disciplin og er i dag et af kemikerens allervigtigste værktøjer til at afsløre den grundlæggende opbygning og struktur af alverdens faste stoffer.

Det er et veletableret faktum indenfor al materialekemi, at *struktur* og *egenskaber* hænger sammen. Med "struktur" mener man den atomare opbygning af materialerne. Under "egenskaber" hører bl.a. alt det, der gør materialer værdifulde for vort samfund. For at forstå egenskaberne skal man altså forstå opbygningen på et meget grundlæggende plan. Det er den, der er roden til alt det, vi kan se, føle og opleve i alle faste stoffer, vi har omkring os i vor hverdag. For bare at nævne nogle få eksempler: farver, lysbrydning, hårdhed, elasticitet, smeltning og fordampning, elektrisk eller termisk ledningsevne, halvleder-egenskaber, magnetisme, katalytisk aktivitet og al kemisk reaktivitet i øvrigt.

Når man skal udforske nye og forbedrede materialer, skal man derfor først forstå strukturen for dernæst (med kemiske metoder) at ændre den, så egenskaberne følger med – i retning af det ønskede.

Krystallografi er en af de mest fremragende metoder, vi har, til at bestemme struktur i materialer. Faktisk er indsigten endnu mere fundamental: Det er de enkelte *elektroner* i materialet, som opspores vha. krystallografi. Da de fleste elektroner er bundet tæt omkring atomernes kerner, afslører elektronerens position automatisk atomernes placering. Men elektroner er også "kemiens lim": De er essensen af alle de kemiske bindinger, der holder vores verden sammen. Krystallografisk kan man altså studere elektron-tæthederne i materialet – med andre ord "se" de kemiske bindinger mellem atomerne, hvor stærke de er, "lone-pair" elektroner, ikke-bindende elektronskyer og alt ind imellem.

Det eneste krav til selve materialet er normalt, at strukturen skal være krystallinsk. Hermed siger man blot, at atomerne skal sidde "pænt" i et ordnet 3D-gitter. Et sådant gitter er intet andet end et simpelt, grundlæggende mønster af atomer (kaldet *enhedscellen*), som gentages igen og igen i alle tre

dimensioner, og til sidst udspænder en krystal, vi både kan se og røre ved.

Krystallinitet er heldigvis et meget udbredt arrangement – ikke kun for de materialer, vi er vant til at tænke på som krystaller som fx smykkesten. Stort set alle metaller og legeringer, keramiske stoffer, mineraler, organiske stoffer og biomolekyler danner krystaller. Bordsalt fra køkkenet, isen i fryseren, chokoladen i slikskålen eller sukkeret, vi drysser på morgenmaden, er krystallinsk. Vore knogler, tændernes emalje og magneterne på køleskabet er krystallinske. Selv papiret i printerne er delvist krystallinsk. Årsagen er gennemgående, at den krystallinske konstruktion fra naturens hånd udgør den mest optimale "pakning" af atomer og molekyler. Det betyder, at den også bliver den mest energetisk favorable.

Krystallografi i grundtræk

I fysikundervisningen i gymnasiet har mange gennemført en øvelse, der involverer en helium-neon laser, et gitter og ca. 5 lyspletter på en væg. Disse lyspletter er resultatet af konstruktiv og destruktiv interferens, der opstår, når laserstrålen brydes igennem gitteret. Når man har et materiale og ønsker at kende strukturen, benytter man samme slags eksperiment. Her udnytter man imidlertid, at gitteret ikke behøver være et 2D-gitter – det kan også være et 3D-gitter, såsom en krystal, herunder ethvert krystallinsk materiale.

Forfattere



Bo Brummerstedt Iversen er professor og leder af CMC
bo@chem.au.dk



Jacob Becker er Center Manager for CMC
jbecker@chem.au.dk



Jacob Overgaard er Senior Scientist og krystallograf
jacobo@chem.au.dk

Baggrundsbillede:
Mogens Christensen

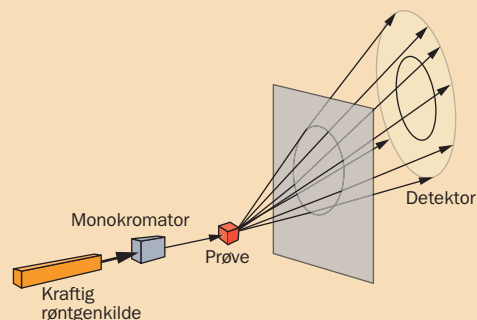
Center for Materialekrystallografi

Aarhus Universitet er en af de institutioner i verden, der er i front med udvikling og udnyttelse af materialekrystallografi. Forskningen er her samlet i *Center for Materialekrystallografi*, forkortet CMC efter centerets engelske navn, under ledelse af professor Bo Brummerstedt Iversen. Centeret er baseret på en stor bevilling fra Danmarks Grundforskningsfond og samler flere af feltets internationalt førende forskere og faciliteter – bl.a. ved synkrotroner – fra Tyskland, Italien, USA, Japan og Australien.

Krystallografens værktøj

Krystallers diffraktion måles ikke overraskende ved hjælp af *diffraktometre*. De består først og fremmest af en kilde til røntgenstråling samt en *monokromator*, der piller en enkelt bølgelængde ud af den samlede stråling. Det betyder, at kun en lille del af strålingen kommer igennem, og det er derfor vigtigt at have så intense kilder til at begynde med som muligt.

Ved hjælp af spejle fokuseres den monokromatiske stråling på det materiale, man måler på. Noget af strålen passerer upåvirket lige igennem prøven, men en del bliver til diffraktion. Bag ved prøven sidder et røntgenkamera – en detektor – der opfanger diffraktionsmønstret. Detektoren er ofte baseret på samme CCD-teknologi som den, vi kender fra almindelige digitalkameraer. Prøven er monteret på en motoriseret holder, så den kan vendes og drejes på forskellig måde alt efter hvilken metode, man benytter. Tilsvarende vil der også være en anordning til at nedkøle prøven, typisk til -173°C , som er lidt over temperaturen af flydende kvælstof.



Det gør man for at dæmpe atomernes termiske vibration. Diffraktionseksperimentet giver ikke nogen eksakt position af hvert atom, men blot et tidsgennemsnit af positioner henover det område, atomet vibrerer i. Det giver dårligere data ved højere temperatur og derfor mere besværlig strukturbestemmelse end for data målt ved lave temperaturer.

Spredningsfænomenet fra krystallinske materialer kaldes for *diffraktion* og laves med monokromatisk røntgenstråling i stedet for en laser. Det komplekse 3-dimensionelle gitter betyder, at man ikke længere får blot en håndfuld diffraktionspletter som i laser-eksperimentet. Man har en hel stjernehimmel, og får endnu flere, efterhånden som man vender og drejer krystallen. Til slut kan man bruge en computer til at regne sig tilbage til præcis, hvordan gitteret ser ud – i alle 3 dimensioner. Og da gitteret jo er opbygget af de enkelte atomer, afslører diffraktionsintensiteterne præcis, *hvor* atomerne og alle deres elektroner sidder i enhedscellen – og derfor i hele materialet, fra ende til anden.

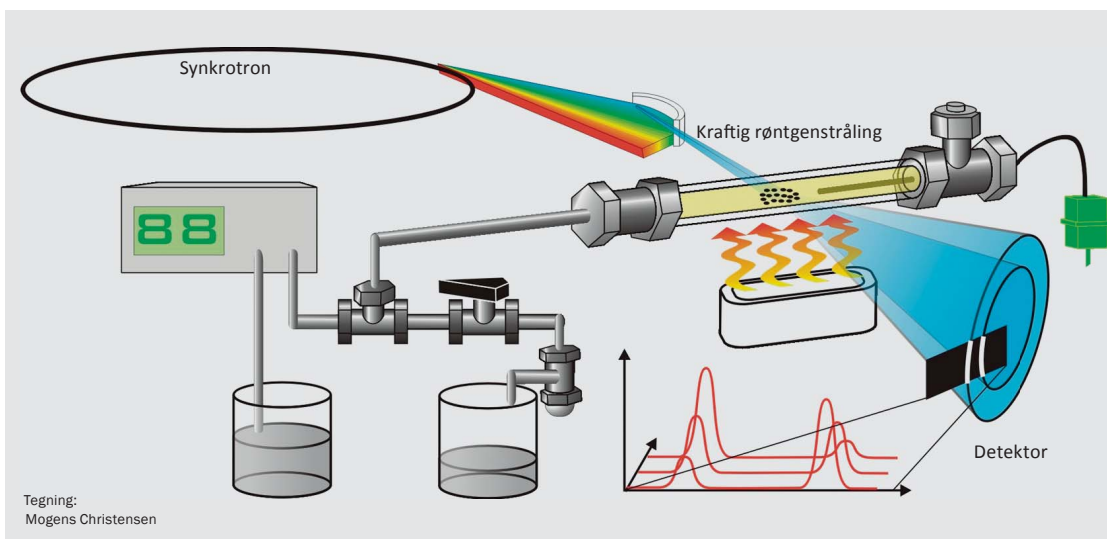
Nye horisonter

For et par årtier siden var krystallografi på vej i mølposen, dømt ude som en lidt begrænset teknik i et udtømt forskningsfelt. Heldigvis tog man fejl. Gennem det seneste årti er krystallografi ikke blot blevet genfødt men udviklet og avanceret i ekstrem

grad. Fremkomsten af store computere har fx betydet, at man kan overstå strukturbestemmelse, der før tog uger og måneder, på blot få timer. Samtidig er der udviklet stadig større, kraftigere og bedre røntgen-kilder. Blandt de bedste er *synkrotroner* – kæmpemæssige maskiner, typisk på størrelse med et fodboldstadion, og derfor ikke hvermandseje. De få, der findes, har imidlertid betydet en revolution af al materialevidenskab. Indenfor krystallografien er det blevet muligt at udføre eksperimenter, som tidligere var utænkelige.

Ved *Center for Materialekrystallografi* (CMC) søger vi at forbedre vor grundlæggende indsigt i sammenhængen mellem kemisk binding, struktur og de utallige materialeegenskaber. Det kræver, at forskerne bedriver krystallografi på nye og udfordrende måder, ofte ved hjælp af unikt apparatur og metoder, centeret selv har udviklet. Krystallografien kobles desuden til en lang række andre målinger og analysemetoder, der direkte belyser og kvantificerer materialeegenska-

Den eksperimentelle opstilling bag "live"-optagelserne af nanokrystallers fødsel og opvækst. Cirklen øverst repræsenterer synkrotronen, hvorfra røntgenstråling kommer ud og rammer den opvarmede, tryksatte mini-reaktor, hvori nanokrystallerne dannes. Deres "fingeraftryk" fanges på detektoren.



Enkrystaller og pulvere

Der er to dominerende målemetoder indenfor krystallografi: *Enkrystal-diffraktion* og *pulver-diffraktion*.

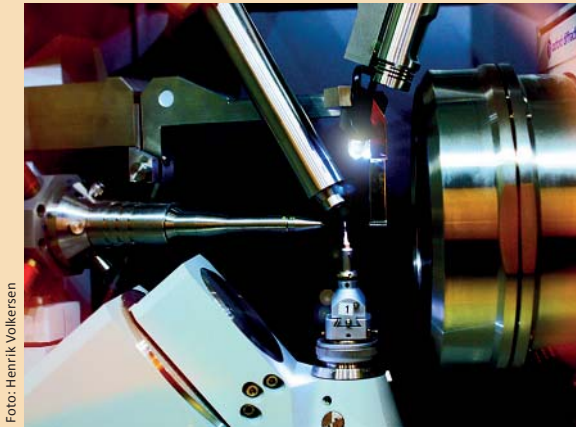
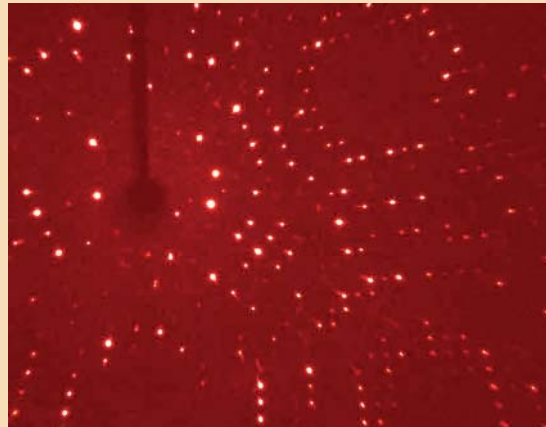


Foto: Henrik Volkersen

Et kig ind i et enkrystal-diffraktometer. Krystallen, der er ca. 0,3 mm stor, sidder fast på den lille, hvide nålespids i centrum af billedet. Røntgenstrålen kommer fra venstre, detektoren sidder til højre og ovenfra (fra venstre) kommer en strøm af N_2 -gas, som nedkøler prøven til $-196^\circ C$.

Enkrystal-diffraktion benyttes især, når man vil finde strukturen af et nyt, ukendt materiale. Metoden bruger en enkelt, veldannet krystal af stoffet, ca. 0,3 mm stor. Difraktionen kommer ud som enkeltstående, skarpe stråler, som giver et pletmønster ("stjernehimmel") på diffraktometerets detektor. Hvis man roterer krystallen en smule, får man en ny stjernehimmel, fordi andre dele af krystalgitteret nu bringes ind i en



Kredit: Espen Eikeland

Et enkrystal-diffraktogram i rå form, lavet på forbindelsen $C_{60}H_{116}Ba_2O_{24}$ og optaget under Grundkurset i Krystallografi ved Aarhus Universitet – et lille stykke grundforskning udført af studerende.

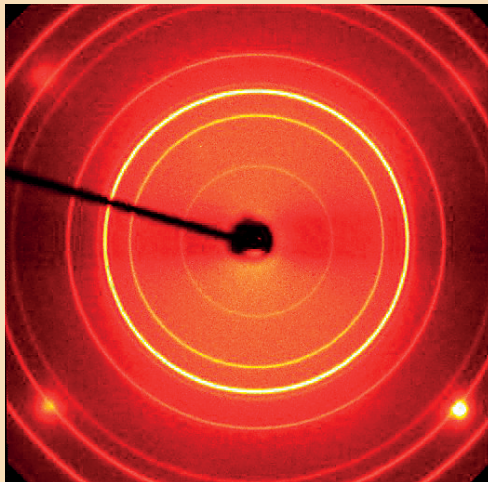
position, hvor det kan sprede den indkommende røntgenstråling. Fortsætter man nogle tusind gange til andre, nye positioner, og har man et kamera (en detektor) til at optage placeringerne og intensiteterne af alle diffraktionspletterne undervejs, kan en computer efterfølgende stedsbestemme alle elektronerne i materialet, og derigennem afsløre placeringen af alle atomer og kemiske bindinger.



Foto: Henrik Volkersen

Et kig ind i et pulverdiffraktometer. Prøven monteres på en glasplade, der sidder i centrum af opstillingen, midt i billedet. Til venstre sidder røntgenkilden, til højre sidder detektoren.

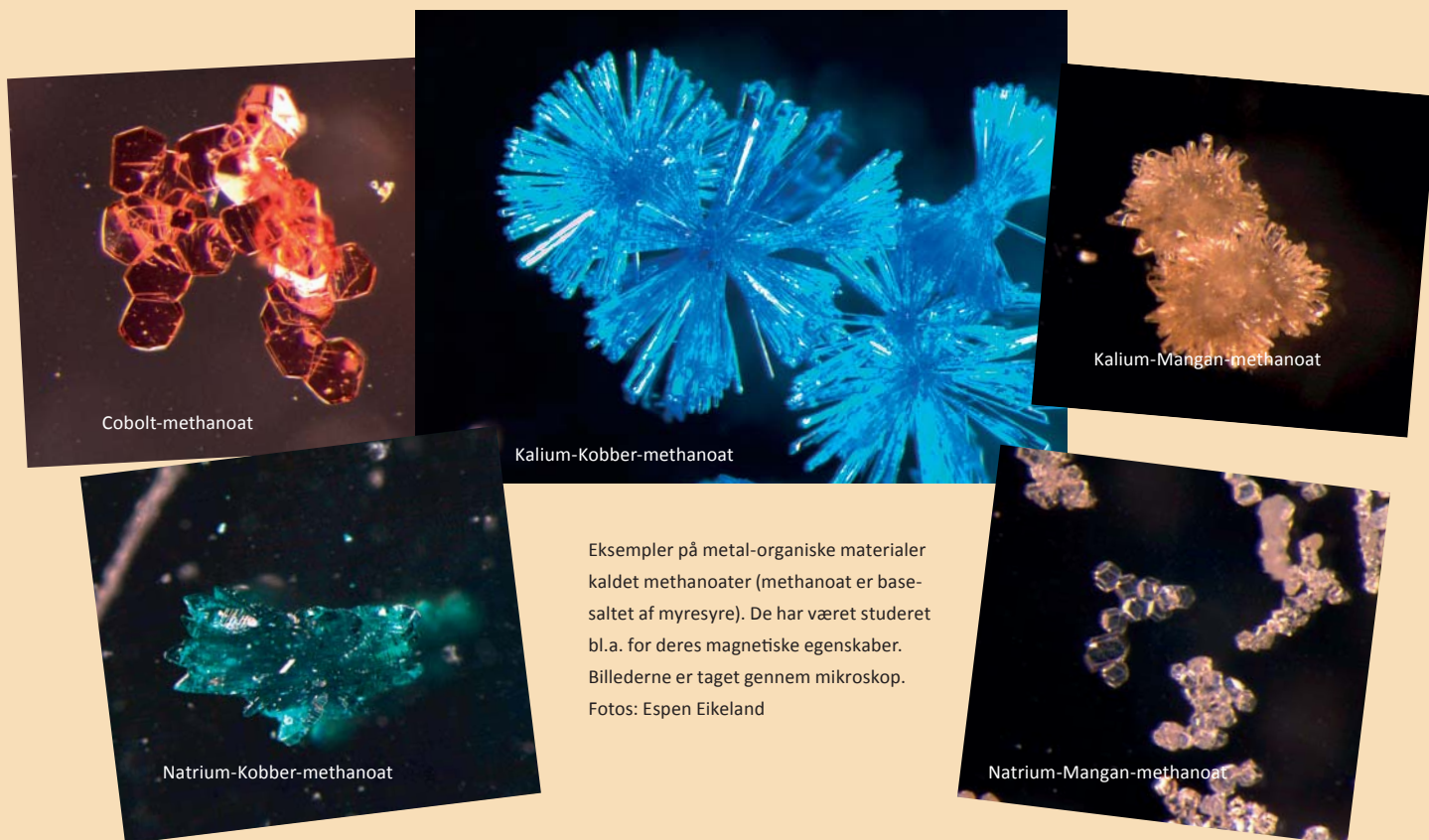
Pulver-diffraktion benytter et krystalpulver, dvs. der måles *samtidigt* på mange tusind bittesmå krystallitter af det samme stof. Den kollektive diffraktion *gør*, at mønsteret på detektoren nu ikke længere er pletter, men koncentriske ringe med den direkte (ikke-sprede) røntgenstråle som fælles centrum. Pulverdiffraktion anvendes knap så ofte til at udforske ukendte strukturer, men benyttes i vidt omfang til at analysere



Kredit: Henrik L. Andersen

Råt pulver-diffraktogram af $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanopartikler, et magnetisk materiale. De enkeltstående diffraktionspletter kommer fra prøveholderen, som er en safirkrystal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

struktur og egenskaber i allerede kendte materialer. Metoden er hurtig og nem og en måling, der tager 10 minutter kan efterfulgt af et hurtigt opslag i en database fx straks afsløre, om et synteseprodukt er det ønskede stof eller noget andet. Det svarer til at tage et "fingeraftryk" af materialet. Yderligere analyse kan fx afsløre størrelsen af krystallitterne, enhedscellens dimensioner, spændinger i krystalgitterne og meget mere.



Eksempler på metal-organiske materialer kaldet methanoater (methanoat er base-saltet af myresyre). De har været studeret bl.a. for deres magnetiske egenskaber. Billederne er taget gennem mikroskop. Fotos: Espen Eikeland

Forbedrede materialer

Studier af materialer har stor betydning for udviklingen af bedre materialetyper, der er vigtige for samfundet:

Magneter er hjertet i enhver elmotor i vores samfund. Vi har magneter i biler, køleskabe, ventilatorer og stort set alle eldrevne husholdningsmaskiner samt indeni alle el-generatorer. Bedre magneter betyder bedre motorer samt bedre kraftværker, vindmøller, etc.

Solcellematerialer er et intenst forskningsområde. I dag laves de fleste solceller af ultra-rent silicium, som er dyrt og krævende at fremstille. Man undersøger derfor i stigende grad potentielt billigere materialer i form af ikke-metalliske celler, der fx kan være baseret på TiO_2 (et keramisk stof, kendt fra bl.a. solcreme) eller metal-sulfider som $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.

Termoelektriske materialer kan omdanne en temperaturforskelle direkte til en spændingsforskelle. Dermed kan materialerne omdanne spildvarme direkte til strøm, fx spildvarmen i bilmotorer. Omvendt kan man ved at "tilsætte strøm" få en temperaturforskelle ud af det og dermed et miniature-kølemodul. De seneste års forskning på Aarhus Universitet har bragt store fremskridt til denne klasse af materialer.

Batterimaterialer omfatter fx de Lithium-ion batterier, der gennem de seneste to årtier har vundet indpas i alt fra bærbare computere, mobiltelefoner og tablets til elbiler. En ny milepæl vil være at udvikle store, stationære Li-ion batterier, der egner sig som "buffer" i elforsyningen. Det er særlig vigtigt, når man baserer energiforsyningen på vedvarende energi (fx sol og vind), hvor produktionen ikke altid passer med forbruget.

ber. Avanceret materialekemi kræver derfor en stor besætning af forskelligt måleudstyr.

Se kemien på film

Takket være synkrotronerne kan pulver-diffraktionsmålinger nu udføres på blot 1-2 sekunder. Det betyder, at man kan studere kemiske reaktioner "live", blot de har en aktivitet, der udfolder sig på en lidt længere tidsskala. Et eksempel på sådanne reaktioner er syntesen af nanopartikler eller "nanokrystaller", der heldigvis spreder røntgenstråling lige så glimrende som større krystaller.

En af de rigtig gode metoder til at fremstille nanopartikler er solvothermal syntese – dvs. kemi ved trykkogning. Det er samme kemi, som man ellers ville lave det i et bægerglas, men overført til trykbehol-

dere, så man kan hæve temperaturen af opløsningsmidlet til langt over dets normale kogepunkt. Varmen sætter de kemiske reaktioner i gang, som fører til, at der dannes fast stof i form af nanopartikler.

Indenfor CMC har vi udviklet "mini-reaktorer", som man kan skyde direkte igennem med røntgenstråling. I dem kan man lave synteser ved op til 500°C og 300 atmosfærers tryk. Når reaktorerne bruges ude ved synkrotronerne rundt om i verden, bliver hvert måleresultat – hvert *diffraktogram*, som det kaldes – til et enkelt billede i en speciel "film". Disse film viser fødslen og opvæksten af nanokrystaller indeni reaktoren med en tidsopløsning på nogle få sekunder. Den videre dataanalyse afslører udviklingen af partikelstørrelser, strukturændringer, enhedscellens dimensioner og meget mere.

Atomer parvist

Til live-studierne af nanokrystallerne nævnt ovenfor anvender vi også en metode kaldet *pair distribution function* analyse (forkortet PDF-analyse). Opsætningen er næsten den samme som til pulverdiffraktion. Men i stedet for blot at være interesseret i den stråling, der kommer ud som diffraktion, opsamler man *al* den spredte stråling fra materialet, ofte ud til meget høje spredningsvinkler. Ved en særlig form for dataanalyse kan disse målinger laves om til et kort over de afstande, der er mellem atomer i materialet. Vel at mærke *alle* afstande mellem *alle* atomer i materialet målt ud i ångstrøm (10^{-10} meter). Hver afstand giver en top i PDF'en. Jo flere gange afstanden gentager sig i materialet, desto højere bliver toppen. Det betyder, at fx nærmeste naboer blandt atomerne bliver stærkt repræsenteret, og man kan derfor straks gennemskue det kemiske miljø, der omgiver ethvert atom i materialet – både nært og fjernt.

PDF-analyse har den enorme fordel, at den ekstraordinært *ikke* kræver et krystallinsk materiale. Alle kemiske stoffer kan undersøges. I "live"-studierne betyder det fx, at man kan studere selve udgangskemikalierne indbyrdes strukturer og reaktioner i opløsningen, fx som metal-organiske komplekser, *før* nanopartiklerne overhovedet dannes. Dermed kan man gennemskue langt mere af kemien bag synteserne.

Ekstrem syntese, ekstreme materialer

Ved CMC udforsker vi også helt nye eller meget sjældne strukturer, som kun dannes i materialer, der opstår under ekstreme betingelser. Et eksempel er ekstremt højt tryk. Tryksætning kan nemlig drive en kemisk reaktion, eller en struktur-omdannelse, på samme måde som høje temperaturer. Til formålet bruger vi en ultra-højtryks-

presse, som kan generere tryk på op til 250.000 atmosfærer – samme tryk som findes nede i jorden i flere hundrede kilometers dybde. Det gør det muligt at danne geologisk relevante materialer, som ellers aldrig ville opstå på jordoverfladen. Det kan give indsigt i, hvilke kemiske reaktioner der foregår i undergrunden. Takket være specielle prøveceller kan forbindelserne også monteres direkte på et af CMC's enkeltkrystal-diffraktometre, mens de er sat under tryk, så struktur-omdannelse kan studeres direkte som funktion af trykforholdene.

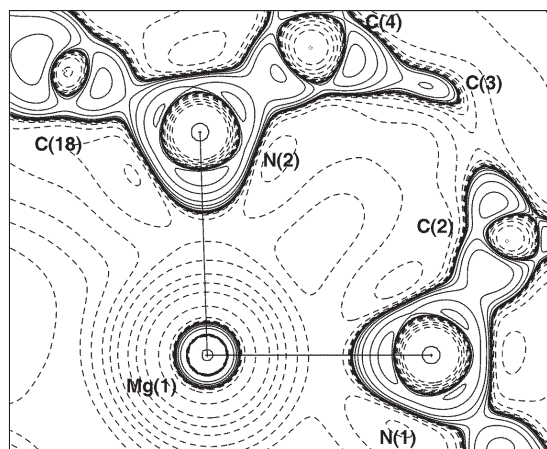
Ny teknologi – nye gennembrud

Med arsenalet af avancerede metoder har vi opnået mange spændende resultater. Fx har forskere ved CMC for nylig vist eksperimentelt, at selv de inderste elektroner i materialer – altså dem, der sidder helt inde ved atomkernerne – faktisk også påvirkes af kemisk binding. Det strider imod gængse lærebøger i kemi, hvor man typisk antager, at kemiske reaktioner *kun* involverer de yderste elektroner, og at de inderste elektronskyer er helt upåvirkede og derfor sfæriske/kugleformede.

Det eksperimentelle gennembrud er sket takket være et nyt og unikt pulver-diffraktometer, som CMC har udviklet sammen med firmaet J.J. X-ray og Københavns Universitet. Her sidder krystalpulveret, man måler på, i et tyndt kapillarrør af glas, som er sat op i et komplet vakuum. Luft spredt nemlig også røntgenstråling, og det var hypotesen, at man ved at fjerne luftspredning samt alle andre støjfaktorer, kunne opnå så gode pulver-diffraktogrammer, at de kunne afdække faconen af de inderste elektronskyer. Efter mere end 3 års udviklingsarbejde lykkedes det og grænserne for, hvad vi er i stand til at "se" i kemiens verden er endnu engang blevet rykket. ■

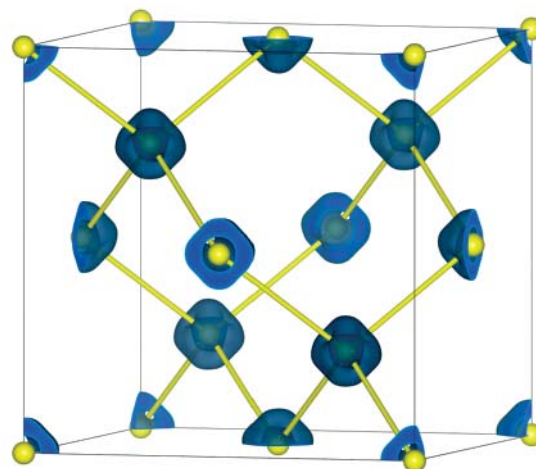
Videre læsning:

År 2014 er udnævnt til krystallografiens år. Læs mere på: www.iycr2014.org



Udsnit af et kort over elektronkoncentrationer, der laves som tværsnit igennem strukturens enhedscelle. Jo kraftigere linjerne er, desto højere er elektronkoncentrationen. Bemærk, hvor tydeligt man ser atomerne (her Magnesium, Nitrogen og Carbon), alle bindingerne imellem dem og de to lone-pairs (dvs. ikke-bindende elektroner), der peger fra Nitrogen ind mod Magnesium.

Illustration: Jacob Overgaard



Enhedscellen i diamant. De gule kugler viser atomernes placering. De blå skygger illustrerer afvigelsen mellem kugleformede og ikke-kugleformede elektronskyer inde nær atomkernerne. Ifølge gængs teori skulle der ikke være nogen afvigelse overhovedet; den skyldes imidlertid de kemiske bindinger. Data er optaget med CMC's vakuum-diffraktometer. Illustration: Niels Bindzus