

Þáttur silfurbergs í röntgengeisla–rannsóknnum og á skyldum sviðum eðlisfræðinnar

Leó Kristjánsson

Jarðvísindastofnun Háskólans, Háskóla Íslands

Vefútgáfa: 25.06.12

Ágrip — Kristallar af steindinni kalsít hafa flýtt fyrir þróun ýmissa sviða í raunvísindum síðan á sautjándu öld; sér í lagi átti það við um svonefnt *silfurberg* sem unnið var úr námu við Reyðarfjörð fram til 1924. Silfurberg var notað í margskonar tilraunum sem juku skilning á eðli bæði ljóss og efna, sem og á víxlverkunum þar á milli. Þessi grein kynnir stuttlega einn anga þessarar sögu, nefnilega þátt silfurbergs í rannsóknnum á röntgengeislum, frá því geislarnir voru uppgötvaðir 1895 og þar til um 1960. Kristallarnir voru þar ekki síst í hlutverki mælistaðals fyrir bylgjulengdir, sem var mikilvægt að þekkja nákvæmlega, meðal annars við mat á grundvallar–fastasterðum í eðlisfræðinni. Þeir voru einnig oft notaðir við greiningu ýmissa atriða í úteislunar– og deyrirófum þessarar geislunar, sem veittu upplýsingar um innri rafeindahvel frumenda í meirihluta frumefnanna og nýttust síðar sem aðferð við efnagreiningu. Að auki áttu kalsítsýni þátt í mælingum á öldubroti röntgengeisla í efnun, á Compton–hrifum, og á prófun kenninga um það hvernig geislar berast gegnum gallalaus kristalla.

1. Inngangur

Í ritverkum varðandi sögu vísindanna var áður fyrir oft lögð áhersla á hlutverk einstakra frumkvöðla innan þeirra (Bell 1937). Áherslan hefur svo færst yfir á að rekja þræði í sögu hugmynda eða kenninga, uppgötvana, skóla eða rannsóknastofnana. Hinsvegar er varla algengt, að sjónun sé beint til dæmis að áhrifum tiltekins tækjabúnaðar eða mæliaðferðar á sögu vísindagreina eða þaðan af stærri geira þjóðlífsins. Það verður þó reynt í þessu greinarkorni, sem er að mestu stýtt úr nýlegri skýrslu höfundarins (Kristjánsson 2010, kaflar 36.1–36.6). Umfjöllunarefni skýrslunnar er einkum þáttur kristalla af svonefndu silfurbergi í rannsóknnum á mörgum sviðum vísinda og tækni á árabílinu 1780 til 1930. Hana má nálgast á vefsíðunni http://www.raunvis.hi.is/~leo/vef_rit_icelandspar.html, ásamt öðrum skrifum um þetta málefni.

Hinn fjölhæfi danski vísindamaður R. Bartholin (1669) vakti upphaflega athygli vísindamanna á kristöllum frá Íslandi, sem nefndir voru silfurberg. Þeir höfðu sérkennileg áhrif á áfallandi ljós, þannig að ljósgeisli skiptist í tvennt á leið gegnum þá. Það fyrirbrigði samrýmdist vel þeirri skoðun kunningja Bartholins, Hollendingens Ch. Huygens (1690) að ljós væri bylgjuhreyfing. Þótt Huygens væri mikils metinn fyrir önnur vísindastörf sín, lá kenningin í láginni í meira en öld, uns hún var endurvakin af

þriðja fjölfræðingnum, Th. Young (1802) í London. Í rauninni hafa flestar kristallaðar steindir ofanefndan tvíbrotis–eiginleika, en yfirleitt í litlum mæli. Tilvist hans leiddi síðar til ályktana um að bylgjuhreyfingin færi fram þvert á útbreiðslustefnu ljóssins, fremur en langsum eins og í hljóðbylgju.

Með heitinu silfurberg (e. Iceland spar, optical calcite) er oftast átt við hrein, litlaus og ógölluð eintök af kristöllum steindarinnar kalsít (þ. Kalkspat). Þessi steind er úr kolsúru kalki, CaCO_3 . Stórir kristallar af sérstakri skáflötungs–lögum sem var eftirsótt til ýmissa rannsókna og til nota í ljósfræðitækjum, komu lengi vel aðeins úr námu við Helgustaði norðan Reyðarfjarðar. Skipuleg vinnsla til útflutnings fór fram þar öðru hverju á árunum 1850–1924, mest 1863–72 (Kristjánsson 2003, 2010). Lítið er vitað um það hvernig kristallarnir dreifðust svo til tækjasmiða, eðlisfræðinga og annarra notenda.

Silfurbergskristallarnir (og frá 1829 sérstök prisma sniðin úr þeim) voru einkum notaðir til að framleiða og greina „skautað“ ljós. Geisli af skautuðu ljósi er frábrugðinn venjulegu ljósi frá sólu eða eldsloga að því leyti, að sveiflustefna þess er föst eða breytileg á ákveðinn hátt fremur en tilviljanakennd. Snemma á 19. öld fundu menn einnig, að þessi áhrif silfurbergs á geislun báðum megin utan hins sýnilega litrófs ljóss voru alveg hliðstæð við áhrifin á sýnilegt ljós. Styrkti það þá skoðun, að hin

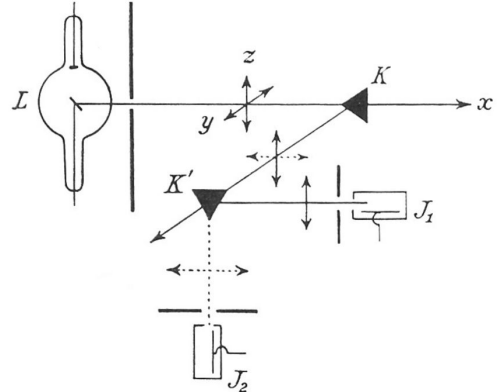
ósýnilega (innrauða) varmageislun og (útfjólubláa) efnavirka geislun væru sama eðlis og sýnilega ljósið. Skautunarástand geislunar getur tekið breytingum við hverskonar víxlverkanir hennar og efna; rannsóknir á því sviði hröðuðu framförum í þekkingu á innra eðli efnanna.

Það er jafnframt ljóst af sögunni, að kristallar af silfurbergi tengdust náíð þróun hugmynda um hina smásæju byggingu kristalla almennt allt frá um 1780 (Hauy 1784), og flokkun þeirra eftir samhverfueiginleikum snemma á 19. öld. Megin-samhverfuflokkarnir eru sjö, oft kallaðir „kerfi“ (e. crystal systems). Í því kerfi sem mesta hefur samhverfu og sem teningslaga kristallar tilheyra, hegðar ljós sér eins og í gleri, vatni eða öðrum einsátta efnum. Í þrem kerfum hefur ljóshraðinn (og raunar allir stefnuháðir eiginleikar þeirra kristalla) einn samhverfuás, og í þrem kerfum er málið flóknara. Þetta mátti nota til að auðvelda mjög tegundargreiningu steinda.

Að öllu samanlögðu er óhætt að fullyrða (Kristjánsson 2010, 2012), að án hins íslenska silfurbergs væri þróun margra sviða náttúruvísinda og tækni komin áratugum skemur áleiðis nú en raunin er. Af öðrum steindum voru það líklega aðeins tvær sem gerðu eðlisfræðingum álíka mikið eða meira gagn yfirleitt en silfurbergið: bergkristall (glært kvars, SiO_2) og demantur (hreint kolefni, C). Bergkristall hefur (auk minniháttar tvíbrots) óvenjulegan ljóseiginleika sem nefndur var skautsnúningur (e. optical activity). Ef skautaður ljósgeisli er sendur gegnum bergkristalls-sýni eftir samhverfuás kristalgrindarinnar, snýst skautunarstefna geislans smátt og smátt á leið sinni. Brutu vísindamenn löngum heilann um orsakir þessa eiginleika og könnuðu hann með hjálp silfurbergsprisma; hafði það talsverð áhrif á þróun bæði kristallafræði og ljósfræði.

2. Röntgengeislar 1895–1912

W.C. Röntgen prófessor í Würzburg var orðinn þekktur sem eðlisfræðingur 1895, ekki síst fyrir rannsóknir þar sem silfurberg var ómissandi þáttur tækjabúnaðar. Þar var meðal annars um að ræða athuganir á tvíbroti ljóss í efnum af völdum rafsviðs, svonefnd Kerr-rafhrif og Pockels-rafhrif; bæði höfðu þau mikla tæknilega þýðingu síðar. Hinir ósýnilegu geislar sem hann svo uppgötvaði síðla þess árs (Röntgen 1895), vöktu gríðarlega athygli. Röntgen sjálfur sem taldi þá geta verið einhverskonar langsbylgjur, gerði nokkrar prófanir á áhrifum silfurbergs á þá og á áhrifum þeirra á silfurberg, en það hafði ekki neina sérstaka eiginleika að því leytnu.

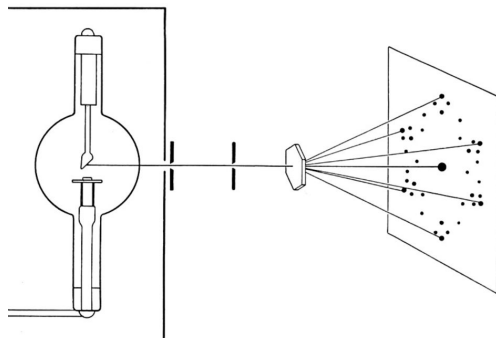


Mynd 1. Tilraun Barklas (1905) til að sýna fram á skautun röntgengeislunar við dreifingu hennar frá ögnum. Einfölduð teikning úr kennslubók (Tomaschek 1934, bls. 52).

Á áratugunum á undan höfðu verið gerðar merk- ar uppgötvanir sem flýttu fyrir skilningi á eðli geisla Röntgens. Tyndall (1869) sýndi fram á það með hjálp silfurbergsprisma, að venjulegt ljós úr mjóum geisla verður skautað við dreifingu (e. scattering) þess til hliðanna frá frjálsum efnisögnum. Rayleigh (1881) leiddi svo út fræðilega, að skautunin kæmi heim við kenningu Maxwells (1865) um ljósið sem rafsegul- bylgju. Hertz (1888) og aðrir sannfærðu síðan flesta eðlisfræðinga um ágæti þeirrar kenningar með til- raunum, og gaf það til kynna að róf rafsegulbylgna næði yfir mjög mörg tugaprep í tíðni. Á þessu öllu gat Barkla (1905) byggt við að sýna fram á skaut- un dreifðra röntgengeisla og þar með rafbylgju-eðli þeirra.

Í tilraunum Barklas við Liverpool-háskóla (Mynd 1) bárust röntgengeislar frá lofttæmdum lampa L. Í honum er rafeindum hraðað með hárrí jafnspennu uns þær rekast á flöt úr til dæmis þungmálmi. Þá gefa rafeindirnar frá sér röntgengeisla þegar hraði þeirra breytist mjög oft og snögglega í árekstrum við eindir málmsins. Þaðan var mjór geislavöndur látinn falla á hlut K úr léttu frumefni. Sveiflustefna í geislunum á leiðinni til K var óreglubundin í allar mögulegar áttir (tvær eru sýndar, lárétt og lóðrétt). Í samræmi við fræðin um ljósdreifingu var sveiflustefnan í þeim geislum sem fóru lárétt til hliðar frá K, að mestu lóð- rétt. Í öðrum eins hlut K' dreifðust geislarnir aftur, en þá fóru þeir aðallega í lárétta stefnu. Það staðfesti tilraunin, því að rafstraumur gegnum þunnt loft í jón- unarklefa á staðnum J_1 varð mun meiri en á staðnum J_2 , við sömu rafspennu.

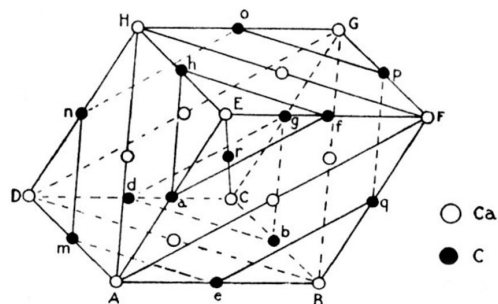
Ófantalín aðferð hefur alla tíð síðan verið sú helsta til framleiðslu röntgengeisla, með jafnspennu oft á bilinu 10–250 kV. Lítið var vitað um það næstu árin



Mynd 2. Tilraun Friedrichs o.fl. (1912). Röntgengeislur dreifast í afmarkaðar stefnur við að fara gegnum kristalplötu. Mynd úr Bijvoet o.fl. (1940, bls. 4).

eftir tilraunir Barklas, hvernig geislarnir úr lampu eins og L á Mynd 1 skiptust niður á mismunandi bylgjulengdir: var þar til dæmis um samfellt róf að ræða, eða línuróf eins og í ljósi frá gastegundum? Þekkt hafði verið í nokkrar aldir, að sýnilegt ljós sem fer gegnum þrístrent glerprisma, breytir um stefnu. Stefubreytingin er mjög háð bylgjulengdinni, og er þetta önnur helsta aðferðin til litrófsgreiningar ljóss. Hún dugði ekki á röntgengeisla, því að engu stefubreytingu þeirra í prismum tókst að mæla fyrir en upp úr 1920. Önnur rófgreiningaraðferð sem þróuð var á 19. öld, byggir á samliðun ljóss eftir að það lendir á gler- eða málmfleti með mjög þéttstrikuðum beinum samsíða rispum (raufagleri, e. diffraction grating). Hin einfalda jafna $d \sin \theta_n = n\lambda$ tengir saman raufabilið d , bylgjulengd ljóss λ og stefubreytingu þess θ_n við að lenda hornrétt á raufaglerinu. Þar eru n heilar tölur, oftast minni en 10. Snemma árs 1912 fór M. Laue í München að velja því fyrir sér hvort eitthvað svipað mætti gera við röntgengeisla, til þess að mæla bylgjulengdir þeirra og rófdreifingu. Var honum þá bent á að mætti nota kristalla, því að svo gæti hittst á að vegalengdir milli einda innan þeirra væru hæfilega stórar til að mælanleg stefubreyting yrði.

Tilgátan var prófuð af Laue og samstarfsmönnum um þáskana 1912, réttíri öld áður en þessi samantekt er skrifuð. Þarna er mun flóknara að reikna út, hvað verður um geislunina, heldur en í raufaglerinu: nú dreifist hún frá þrívíðri grind frumeinda. Til að byrja með þótti eflaust sjálfsagt að nota til prófunarinnar kristalla úr áður nefndu tenings-samhverfukerfi, svo sem sínkblendir (ZnS) og matarsalt (NaCl). Þegar röntgengeislur höfðu „speglast“ frá slíkum kristalli eða farið gegnum þynnu af honum og lent svo á ljósmyndaplötu, kom fram mynstur af blettum á henni (Mynd 2). Þessi uppgötvun (Friedrich o.fl. 1912) var mjög merk. Hún gaf ekki bara möguleika á finna róf



Mynd 3. Afstaða kalsín- og kolefnis-frumeindanna í kristalgrind kalsíts samkvæmt W.L. Bragg (1914). Kantlengd þessa skáflötungs er 6.42 Å. Þrjár súrefnisfrumeindir (ekki sýndar) eru stutt frá hverri kolefniseind.

röntgengeisla af hverskyns uppruna, heldur einnig á að nota þá til að kanna frumeinda-byggingu kristalla. Tóku fleiri eðlisfræðingar strax til við rannsóknir á þessu sviði. Meðal þeirra sem náðu þar einna mestum árangri voru auk München-hópsins feðgarnir W.H. og W.L. Bragg í Englandi, M. Siegbahn í Lundi (síðar í Uppsala) í Svíþjóð, og Bandaríkjamennirnir W. Duane við Harvard, B. Davis við Columbia-háskóla, og A.H. Compton sem lengst af starfaði í Chicago. Verður hér sagt frá þætti kalsíts í þeim rannsóknum. Aðeins er vitnað til mjög lítils hluta þeirra greina sem birtust um þær, og sleppt að lýsa mörgum tækni- og fræðilegum vandamálum sem upp komu. Frásögnin nær fram til um 1960; að nokkru leyti verða hér notuð hugtök frá fyrri hluta aldarinnar, þótt þau séu nú úrelt.

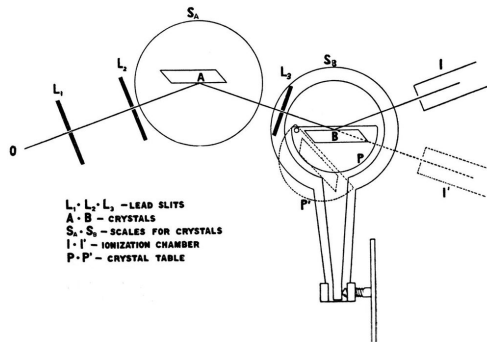
3. Ýmsar rannsóknir 1913-31

Bragg-feðgarnir endurbættu aðferðir við framkvæmd og úrvinnslu rannsókna á kristöllum með röntgengeislum. Fengu þeir til þess ágæt sýni úr háskóla-steindasafni. Brátt kom í ljós að kalsít var mjög heppilegur efniviður til slíkra rannsókna, og auðvelt að kanna innri byggingu þess út frá stefubreytingum og styrk geislanna á Mynd 2: „... no case has yet occurred in which the opportunities for comparison are so direct as in calcite, with its different sets of equally spaced planes“ (W.H. Bragg 1915). Þegar á árinu 1914 birtust fyrstu teikningar af grunn-einingu kalsítgrindarinnar (Mynd 3). Það hjálpaði við túlkun mælinga, að kristallar af nokkrum öðrum málmkarbonötum svo og af natrínsaltþetri eru svipaðir kalsíti að gerð. Gleiðu hornin milli flata í einföldum skáflötungum þeirra eru þannig um 105° í kalsíti, 106° í dólómíti ($\text{Mg,Ca}(\text{CO}_3)_2$) og í NaNO_3 , og 107° í magnesíti, járnsпати, mangansпати, og zinkspati. Áhrif CO_3 -hópsins í þeim á geislana voru svipuð, en áhrif málmanna mismunandi eftir massa.

Kalsít hafði góða greinigetú (e. resolution) fyrir röntgengeisla; sum önnur efni vörpuðu þeim aftur á móti betur frá sér. Það hafði lágan hitaþanstuðul, sem kom sér vel því að kristall gat hitnað meðan á tilraun stóð. Það var heldur ekki rakadrægt, sem til dæmis þótti verulegur ókostur við matarsalt. Stundum er í frumheimildum um röntgengeislarannsóknir sérstaklega tekið fram að um Iceland spar eða síni frá Íslandi hafi verið að ræða, og er þá notað heitið silfurberg hér. Í stöku tilvikum nefna ritin aðra fundarstaði eins og Montana-ríki, Spán eða Argentínu, en oftast kemur ekki fram hvaðan greinikristallarnir voru upprunnir. Líklegt er þó að þau síni sem notuð voru í röntgengreiningum allt fram til 1930 og jafnvel 1950 hafi að mestu verið íslensk. Lágu til þess nokkrar ástæður:

- Bestu íslensku kristallarnir voru stórir og úr alveg hreinu efni (> 99.95% CaCO_3); var áður vitað að þeir voru allir hérumbil eins, hvað varðaði horn milli yfirborðsflata þeirra og fleiri eiginleika.
- Auðvelt var að kljúfa silfurbergskristalla, og komu þá fram mjög slétt yfirborð þar sem innri byggingin hafði ekki aflagast mikið við klofnunina; þó mátti stundum bæta greinigetuna með vægri slípun eða sýrumedhöndlun.
- Síni af flestum náttúrulegum steindum eru í raun samsett þannig að þau líkjast þrívíðri mósaikmynd úr ör-kristöllum, og í byggingu þeirra eru ýmsir gallar. Það var til boga við túlkun rófgreininga, meðan mörg silfurbergssýni mátti líta á sem góða nálgun við fullkomlega reglulega kristalla (sjá kafla um það neðar). Sá eiginleiki jók einnig greinigetuna.
- Auðvelt var að fá góð silfurbergssýni (Siegbahn 1924, bls. 85) frá opinberum söfnum, einkasöfnurum, steindakaupmönnum og ljóstækjasmíðum.

Kalsít í forni silfurbergs varð því vinsælasti kristallurinn til að mæla nákvæmlega bylgjulengdir röntgengeisla frá 5 Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) að 0.1 Å , sjá kafla hér neðar. Sumir rannsakendur komust upp á lagið að nota náttúrulegt eða manngert matarsalt í stað kalsíts, en aðrir sögðu vera afar erfitt að viðhalda góðum yfirborðsflötum á því. Bergkristall var eitt hvað notaður á ofanefndu bylgjulengdabili, þrátt fyrir að kvartanir sjáist meðal annars um breytileika innan sýna, en hann hentaði ásamt glæru gífsi (seleníti) og maríugleri (glimmer, e. mica) betur en kalsít fyrir geisla með bylgjulengdir yfir 5 Å. Kalsít mátti einnig hafa til mælinga á bylgjulengdum minni en 0.1 Å með skertri nákvæmni, jafnvel niður að 0.01 Å í γ -geislun frá geislavirkum efnum (Steadman 1930). Demantar dugðu þó líklega betur þegar þangað var komið.



Mynd 4. Rófgreindir fyrir röntgengeisla (Davis og Stempel 1921, einfaldað), með kalsítkristalli sem hafði verið klofinn í tvennt til að fá fram slétta fleti A og B. Geislar sem koma frá vinstri gegnum rifur í blýþynnunum L, falla fyrst á flötinn A, síðan á B samsíða honum og þaðan í jónunarhylki I. P er snúanlegur pallur, sem horft er ofan á. Með þessari tækni mátti mæla stefnubreytingu geislanna í A tífalt nákvæmar en en áður.

Tilgátur komu fram 1919 um að ljósbrot röntgengeisla ætti sér stað í föstum efnum. Það gat skýrt kerfisbundin frávik (frá jöfnu hliðstæðri við $d \sin \theta_n = n\lambda$, eftir því sem n óx), í niðurstöðum mælinga á gífskristöllum og síðar á silfurbergi (Siegbahn 1921, Davis og Terrill 1922). Fljótlega tókst svo að gera beinar mælingar á brotnun geislanna í prismum úr málmsílfíðum, málumum og kvasi. Meðal annarra notuðu Davis og Slack (1926) rófgreini af nýrri gerð (Mynd 4) þar sem geislunin skall fyrst á öðrum helmingi fersks klofningsflatar silfurbergs, svo á hinum eftir að hafa farið gegnum álprisma. Höfundarnir töldu gæði flatanna hafa verið mjög mikilvæg, því að brothornið var aðeins fáeinir bogasekúndur. Brotstuðlar þéttfna reyndust afar lítið frábrugðnir 1 og í raun minni en 1 (oft um 1–5 hluta af milljón við 1 Å), sem kom heim við fræði um víxlverkun geislanna við rafeindir efnisins. Þetta gaf möguleika á aspeglun röntgengeisla. Ýmsir eðlisfræðingar gerðu síðar óbeinar mælingar á brotstuðlum með hjálp kalsíts, og Compton (1931) mældi brotstuðul þess sjálfs með endurbættu tæki sem innihélt tvo kristalla „cleaved from an optically perfect sample of Iceland spar“.

Schiebold (1919) gerði ítarlegar rannsóknir á sýnum af íslenskum uppruna, og dró af þeim ályktanir um klofnunar- og skriðfleti, tvíburakristalla o.fl. í kalsíti. Kalsít var einnig meðal fyrstu kristalla þar sem reynt var að gera fræðilega útreikninga á jafnvægisástandi frumeinda–grindarinnar til samanburðar við lögum kristallanna (W.L. Bragg og Chapman 1924), sem og útreikninga til þess að skýra ástæður fyrir

Ljósbrots-eiginleika þess (W.L. Bragg 1924). Nies (1926) notaði íslenskt silfurberg til að skoða hvernig endurkast röntgengeisla breyttist við lágt hitastig, til samanburðar við kenningu P. Debyes og annarra um varmasveifur í kristallagrindum. Fleira mætti tína til, enda segir Wyckoff (1924, bls. 356) í yfirlitsriti um rannsóknir á kristallabyggingu, að kalsít sé meðal þeirra kristalla sem langmest hafi verið kannaðir.

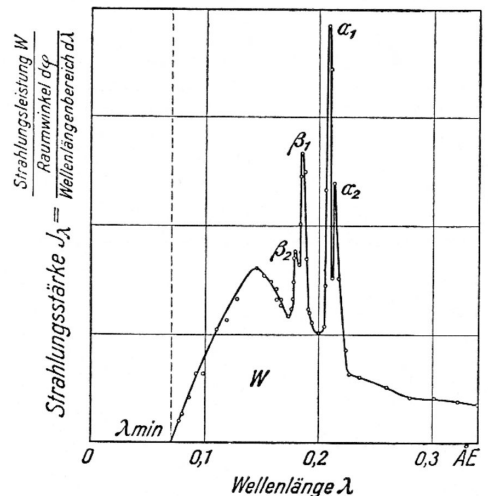
4. Grunn-stærðirnar h og e í eðlisfræði

Í upprunalegri gerð skammtakenningarinnar, sem M. Planck í Berlín setti fram árið 1900 til þess að skýra lögun rófs varmageislunar frá svokölluðum svarthlutum við hátt hitastig, kom fyrir formúla með nýrri fastastærð h . Planck áætlaði tölugildi hennar, og þessi stærð er við hann kendd. A. Einstein gaf Planck-fastanum síðan annað mikilvægt hlutverk í eðlisfræðinni á árinu 1905, með því að gera ráð fyrir ljósögnum með orku $E = h \cdot f$ þar sem f er tíðni ljóssins. Ekki var hlaupið að því að mæla h eitt og sér, en um 1920 voru tiltækar þrjár aðferðir til mælinga á hlutfallinu h/e út frá jöfnunni $e \cdot V = h \cdot f$. Þar er V rafspenna en e hleðsla rafeindarinnar, og var hún talin allvel þekkt úr tilraunum R.A. Millikans í Chicago sem birtust 1910–17. Ein þessara h/e -mæliaðferða var ljósrofing (e. photoelectric effect) málma, sem hinn sami Millikan prófaði fyrstur með sýnilegu og útfjólubláum ljósi 1914–16. Í annari aðferð var mæld sú orka sem þurfti til að losa rafeind frá frumeind (svo sem af vetni), í samræmi við kenningu Bohrs (1913) um skammtaðan hverfipunga. Þriðju aðferðinni sem var stundum kölluð „öflug ljósrofing“, hafði verið beitt strax 1907 til að áætla bylgjulengdir röntgengeisla út frá vitneskju þess tíma um gildin a og h . Núna var hinsvegar hægt að mæla nákvæmlega, með kristallagrindum til kvörðunar, stystu bylgjulengdina λ_{min} sem varð til við tiltekna rafeinda-hröðunarspennu V . Á Mynd 5 sést rófdreifing geisla frá wolfram-málmi þegar V er 168 kV, og má lesa af henni að λ_{min} sé þá rúm 0.07 Å. Siegbahn (1924, bls. 200) telur upp sex tilraunir sem höfðu metið h/e með þessari aðferð upp á 3 til 4 tölustafi. Fjórar þeirra, þar með sú fyrsta (Duane og Hunt 1915) notuðu kalsít til mælinga á bylgjulengdinni. Öllum ofantöldum aðferðum bar um það leyti þokkalega saman um gildið á h , og styrkti það trú manna á skammtakenninguna sem sumir höfðu haft efasemdir um. Samræmið milli hinna ýmsu aðferða við mat á grundvallarstærðum eðlisfræðinnar átti þó eftir að batna á næstu árum, einkum eftir að tókst að búa til raufaplötur til greiningar röntgengeisla (með speglun undir innfallshorni $> 89^\circ$) um 1925.

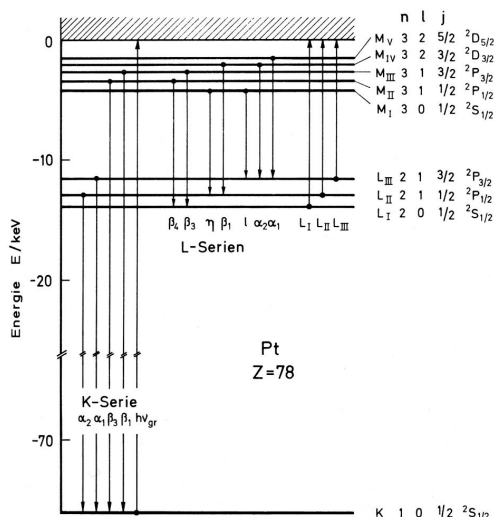
Bylgjulengdamælingar með plötum 1928–29 bentu til þess að skekkja upp á rúmlega hálf þúsund prósent gæti verið í mælingu Millikans í rafeindarhleðslunni, og var hún loks leiðrétt 1935. Niðurstöður um réttar bylgjulengdir röntgengeisla gáfu endurbætt gildi á stærð grunn-einingar kalsítkristalla (á Mynd 3). Það gildi ásamt þekktum mæligildum á Faraday-fastanum (raffhleðslu í einu móli rafeinda eða jóna, sem er e sinnum Avogadros tala), mólþunga kalsíts og eðlismassa þess, mátti svo nota í nýrri leið til að meta e (DuMond og Bollman 1936). Jafnframt var haldið áfram að mæla h/e út frá ofanefndri orkujöfnu fyrir stystu bylgjulengd útgeislunarrófa, með bættri tækni og ráðstöfunum gegn skekkjuvöldum. Niðurstaðan vék minna en 0.1% frá nútíma-gildinu í mælingum Panofskys o.fl. (1942) með kalsítkristöllum. Nákvæmmin var svo orðin sex stafir í rannsókn Beardens og Schwarz (1950), með sömu silfurbergsýnum og Bearden hafði notað löngu áður (sjá neðar; raufaplötur voru óhentugar til slíkra nota). Vert er svo að minna á að rafeindarmassann m var ekki hægt að mæla beint, heldur aðeins hlutfallið e/m út frá hreyfingu rafeinda í raf- eða segulsviðum. Bætt þekking á e skilaði sér því í betri upplýsingum um m .

5. Silfurberg sem bylgjulengdakvarði fyrir útgeislun

Af tilraunaniðurstöðum (Mynd 5) má ráða, að útgeislunarróf þungs frumefnis af röntgengeislum sé samsett úr tvönnskonar rófum af mismunandi uppruna. Annað

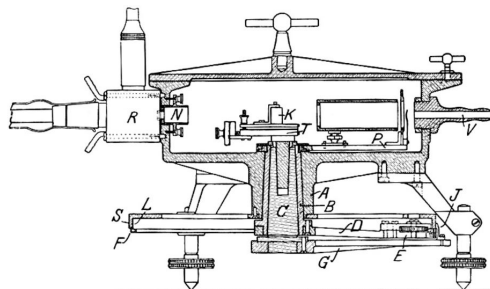


Mynd 5. Útgeislunarróf röntgengeisla frá wolfram-málmi sem orkumiklar rafeindir skella á. Úr Pohl (1954, bls. 242). Á lárétta ásnum er bylgjulengd, en á þeim lóðrétta styrkur geislunar.



Mynd 6. Stúlfært skema yfir orkustig þriggja innstu raf-eindahvela í platínúmálm, með skammtatölur $n = 1, 2$ og 3 og tilheyrandi leyfð gildi á skammtatölunum l og j . Tvær rafeindir komast fyrir á hverju orkustigi. Við færslu milli þeirra má l bara breytast um ± 1 og j um 0 eða ± 1 (Haken og Wolf 1990, bls. 321). Örvarnar sem stefna upp, samsvara orku skarpra gleypni-brúna.

þeirra er nokkuð samfellt, og teygist æ lengra til vinstri þegar hröðunarspenna lampans (í Myndum 1 og 2) er aukin. Það róf (þ. Bremsstrahlung) má hugsa sér að háorku-rafeindir straumsins gefi frá sér við að rekast hver um sig oft á frumeindir málmnsins og stöðvast. En kringum kjarna hvers efnis sitja rafeindir á hvelum við mismunandi orku, og ráða sætistala frumefninsins Z og skammtatalan n úr líkani Bohrs (1913) mestu um hana. Við árekstrana losna rafeindir af öllum hvelunum burt frá frumeindunum. Þegar aðrar rafeindir falla frá ytri hvelum inn í átt að kjörnunum til að fylla lausu sætin, senda þær frá sér línu-litróf. Bylgjulengdir þess eru óháðar hröðunarspennu lampans en segja til um mismun upphafs- og lokaorku hinna innfallandi rafeinda. Hverju hveli tilheyrna nokkur orkustig sem liggja þétt saman (Mynd 6). Á Mynd 5 er lokaástandið á innsta hveli frumefninsins; sú venja komst á að nefna það K-hvel. Rafeindir sem falla þangað af næstu hvelum með nöfnunum L og M, senda út geisla í rófs-toppunum sem hér eru merktir α og β . Heitin á þessum toppum munu hafa verið eitt-hvað breytileg framan af. Orka þeirra röntgengeisla sem rafeindir gefa frá sér við að falla úr kyrrstöðu utan frumeindar niður á neðsta orkustig K-hvels hennar, eykst nokkurnvegin í hlutfalli við $(Z - 1)^2$. Fyrir úran sem er þyngsta náttúrulega frumefnið, er sú orka um 116 keV og bylgjulengd geislanna um 0.11 Å.



Mynd 7. Lofttæmdur rófgreinir fyrir röntgengeisla sem berast úr hylkinu R. K er greinikristallinn, og rófið kemur fram á ljósmyndafilmu hægra megin. Breidd tækisins er innan við 1 metri. Úr Berg (1927, bls. 481).

Mjög flókið var að koma mældum bylgjulengdum margra tuga útgeislunarlína úr hverju frumefni heim og saman við hin ýmsu skammtafræði-líkon sem fram voru sett um orku hvers stigs. Vegna góðrar greinigetú var þá gjarna stuðst við kalsít-kristalla (Leide 1926, Compton 1931), og ekki síður (Williams 1931, Richtmyer o.fl. 1934) þegar menn könnuðu lögun (og hugsanlega klofnun) og styrk róflínanna til að meta líftíma viðkomandi orkustiga og líkindi (e. transition probabilities) á færslum rafeinda milli þeirra.

Samræma þurfti bylgjulengdamælingar milli rannsóknastofa sem höfðu margbreyttan tækjabúnað; má þar nefna að þær skráðu röntgengeislunina ýmist með jónaklefum (Mynd 1), ljósmyndun (Mynd 2 og 7), eða teljurum. Varð þá einkum silfurberg fyrir valinu, vegna þess að treysta mátti því að stærð kristalgrindar þess væri sem næst hin sama í öllum bestu sýnum. Ný lengdareining til að nota í þessu skyni var búin til árið 1922, „X-eining“, skilgreind sem $1/3029.04$ af tilteknu bili milli kristalflata í silfurbergi við 18°C . Hún var þá talin vera nokkurnvegin $1/1000$ úr Ångström. Á Mynd 8 er tafla í X-einingum yfir bylgjulengdir nokkurra róflína úr útgeislunarsyrpum þrettán málna, þegar rafeindir falla niður á L-hvel þeirra (Siegbahn 1924, bls. 112).

X-einingin var hinsvegar háð óvissu í stærð rafeindarhleðslunnar eins og nefnt var hér að ofan, og fleiri skekkjuvaldar leyndust í mælitækninni. Þegar öll kurl komu til grafar, reyndist X-einingin samsvara um $1/998$ Å. Hún var mjög gagnleg fram undir 1960, þótt nákvæmstu mælingar á stefnubreytingum geisla færu að gefa til kynna eftir 1930 að munur væri milli bestu silfurbergssýna af mismunandi uppruna (Bearden 1931). Kalsítið var áfram mikið notað í ýmsum tilgangi, uns góð sýni af kísilmálm og fleiri manngerðum efnum með sambærilega greinigetú fóru að koma til álita í þess stað um 1960. Svo dæmi séu

z-Werte der L-Reihe. Emission.

	92 U	90 Th	83 Bi	82 Pb	81 Ti	80 Hg	79 Au	78 Pt	77 Jr	76 Os	74 W	73 Ta	72 Hf
l	1064,77	1112,41	1312,95	1346,62		1418,3	1456,54	1497,23			1675,05	1724,2	
α_2	920,14	965,24	1153,3	1183,52	1216,03	1249,7	1284,89	1321,21	1359,39	1398,2	1484,52	1529,4	1576,70
α_1	908,33	953,42	1141,15	1172,02	1204,71	1238,5	1273,55	1310,08	1348,34	1388,16	1473,48	1518,25	1566,14
η	802,9		1057,—	1090,2	1125,—	1161,9	1199,5	1240,1			1417,7	1465,5	

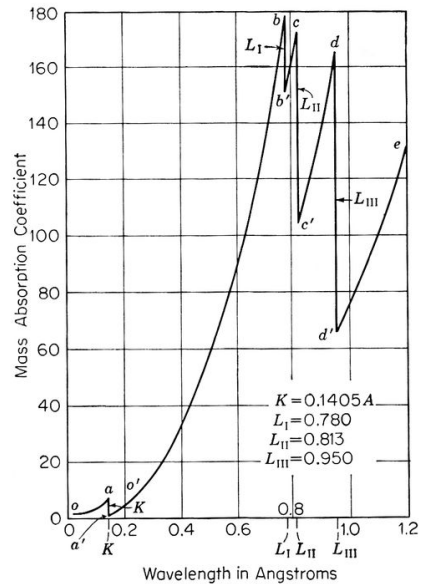
Mynd 8. Bylgjulengdir fjögurra útgeislunartoppa (af yfir 20) í L-syrpum ýmissa þungra málma. Tölurnar eru í X-einingum með allt að 6 stafa nákvæmni, sem byggir á góðri greinigtetu silfurbergs og hverfandi litlum breytileika milli sýna af því. Úr Siegbahn (1924).

tekin frá því seint á sjötta áratugnum, var kalsít í tækjum Merrills og DuMonds (1958) við nákvæmmismælingar á L-línun útgeislunarrófs úrans, og Lefèvre og Authier (1959) einöngruðu með því valdar róflínur útgeislunar frá þungmálum sem var síðan beitt til rannsókna á ýmsum efnum. Um 1960 var þó orðið nokkuð ljóst, að ekki væri lengur heppilegt að nota kristalla sem lengdarstaðla á röntgen-sviði rafsegulrófsins (DuMond 1959). Var svo ákveðið að setja í það hlutverk bylgjulengdir tiltekinna mjórna og nær óbreytanlegra K-útgeislunarróflína frá mólýbden og kopar.

6. Deyfiróf og flúrljómun

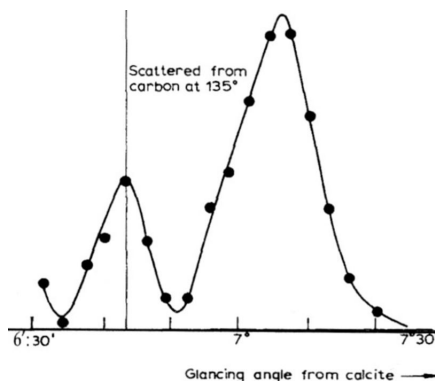
Vöndur röntgengeisla dofnar á leið gegnum öll efni. Deyfingin stafar að hluta af að frumeindir efnanna gleypa geislana, og að hluta dreifast þeir til hliða. Deyfiróf frumefna eru því nokkuð frábrugðin útgeislunar-rófum þeirra. Mynd 9 sýnir deyfistuðul blýs fyrir mismunandi bylgjulengdir vel niður fyrir 0.1 Å; þar eykst orka geislanna til vinstri eins og á Mynd 5. Skörpu brúnirnar (e. absorption edges) á grafinu verða til þegar geislarnir rétt svo ná að losa rafeindir alveg frá viðkomandi frumeind: yfirleitt eru ekki laus sæti á ytri hvelum fyrir þær að hoppa upp í. Skammtafræðilögmál ráða því að aðeins ein brún tilheyrir K-hveli allra frumefna, en þrjár L-hvelinu, fimm M-hvelinu o.s. frv., sjá örvar sem stefna upp á Mynd 6. Þörf var á að mæla bylgjulengdir þessara skörpu gleypni-brúna nákvæmlega fyrir öll frumefnin, ekki síður en toppa útgeislunarrófanna (sem einkum var óhægt að kanna í loftkenndum efnum). Var það iðulega gert með kalsítkristöllum (Duane og Hu 1919, Lindh 1925, og Schocken 1929 sem kveðst hafa notað úrvalsgóð sýni af þeim). Lögun deyfirófanna á bylgjulengdabilunum milli skörpu brúnanna var einnig kortlögð (Hahn 1934, með tveim mjög stórum kalsítkristöllum) og borin saman við ýmsar kenningar. Allar slíkar niðurstöður eru gagnlegar í stjarn-eðlisfræði og við nýtingu kjarnorku.

Athygli vakti á þriðja áratugnum, þegar í ljós kom að staðsetning og lögun (þ. Feinstruktur) kanta



Mynd 9. Graf af deyfistuðli fyrir röntgengeisla á leið þeirra gegnum blý, sem fall af bylgjulengd. Teikning úr Richtmyer o.fl. (1955, bls. 378).

deyfirófanna væri merkjanlega háð efnafræðilegu ástandi viðkomandi frumefna. Með batnandi tækjakosti fóru jafnvel að sjást áhrif á rófin frá kristalla-byggingu efna, og hitastigi þeirra. Könnuðu margir þessi mál og kom kalsít þar oft að röfgreiningum, svo sem hjá Hendricks og Wyckoff (1927) og Hanawalt (1931). Efnafræði-áhrifin á útgeislunarróf voru minni en á deyfirófin, og helst áberandi meðal léttari frumefna; þar var kalsít einnig haft til mælinga lengi fram eftir (Faessler og Schmid 1954). Þegar frumefni verður fyrir gamma- eða röntgengeislun, örvast rafeindir í frumeindum þess líkt og þegar utan-áðkomandi rafeindir skella á efninu, og það gefur þá strax frá sér geislaróf. Ef hin örvandi geislun hefur afmarkaða bylgjulengd, verður útgeislunin af mörgum lengri bylgjulengdum, og svipuð toppunum á Mynd 5. Þesskonar flúrljómunar-fyrirbrigði eru mun algengari

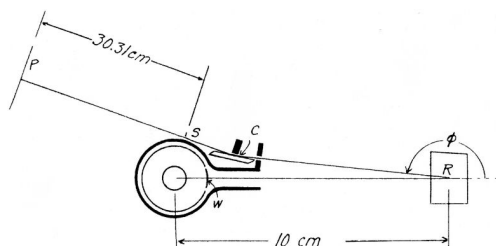


Mynd 10. Útlit mjórrar röntgenrófs-línu frá mólýbdenmálmi í tilraun Comptons (1923), eftir að geislarnir höfðu dreifst á ská til baka frá rafeindum grafíts (hægri toppur) eða frumeindum þess (vinstri toppur, óbreyttar bylgjulengdir). Sjá Mynd 11 af svipaðri uppsetningu tækja.

á röntgengeislasviðinu en í sýnilegu ljósi. Þau voru könnuð sérstaklega, og má þar nefna athugun á lögun og klofnun róflína með kalsítkrystöllum (Shacklett og DuMond 1957, Merrill og DuMond 1958) sem meira að segja náði til plútóns. Á árunum 1922-34 var talsvert reynt að nota ljómunar-rófin til efnagreininga, og að hluta var þá kalsít notað sem greinikristall (Hevesy og Böhm 1927, Eddy o.fl. 1929). Einnig voru sumar af fyrstu athugunum sem staðfestu tilvist hinna mjög sjaldgæfu frumefna hafnín og rhenín í tilteknum steindum, gerðar á þann hátt (Coster 1923, Beuthe 1928), því að vitað var hvaða K-línum mætti búast við í rófum þeirra. Vegna tæknilegra vandkvæða lá svo þessi efnagreiningaaðferð í láginni fram yfir síðari heimsstyrjöldina, en hún hefur orðið mikilvæg á síðustu áratugum.

7. Compton-hrif

Á árinu 1923 setti A.H. Compton fram þá kenningu, að við árekstur röntgengeislaskammts við kyrrstæða (og tiltölulega frjálsa) rafeind tapi geislinn orku til hennar. Bylgjulengd skammtsins muni þá aukast um $(1 - \cos \phi) \cdot 0.024 \text{ \AA}$ þar sem ϕ er stefnubreyting hans (0 til 180°) við áreksturinn. Þetta þýddi jafnframt, að hann hefði skriðþunga í samræmi við fræði Einsteins. Hugmyndir sínar studdi Compton (1923) með mælingum á því hvernig mjó röntgenrófs-lína breyttist við að geislarnir dreifðust í ýmsar stefnur til hliðar frá grafitklumpi (Mynd 10 og 11, með $\phi = 135^\circ$ í Mynd 10). Bylgjulengdirnar voru mældar með endurkasti frá kalsítkrystalli, sem hafði mjög góða greinigetu að sögn Comptons. Í stórum hluta dreifðu geislunarnar höfðu þær lengst eins og hann spáði, en annar hluti hennar var með óbreytta bylgjulengd. Líta



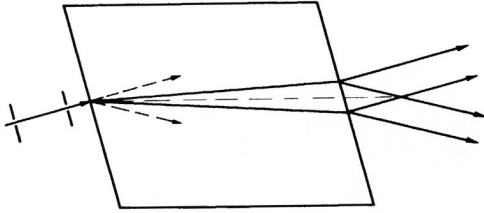
Mynd 11. Einfölduð teikning af búnaði Nuttings (1930), til að kanna betur lögun hægri toppsins í Compton-hrifunum á Mynd 10. Röntgengeislar koma úr kúlunni vinstra megin gegnum glergluggann w og blýrör, og hrökkva sumar til hliðar eða til baka (hér er ϕ haft um 169°) frá ýmsum stöðum í vaxkubnum R. Á kalsítkrystallinum C breyta geislarnir mismikið um stefnu eftir bylgjulengd sinni, og þeir sem komast gegnum mjóa rifu við S mynda róf á ljósmyndaplötunni P.

má svo á, að geislaskammtar síðarnefnda hlutans hafi lent í áreksturum við heilar frumeindir í grafitinu (sjá Richtmyer o.fl. 1955, kafla 160). Nokkrir eðlisfræðingar fengu í byrjun ekki samskonar niðurstöður, eða töldu kenningu Comptons vafasama. Hún var þó staðfest rækilega á næstu árum, oft með silfurbergi sem greinikristalli í tilraunum. Einnig kom það við sögu í frekari rannsóknum á þessum Compton-hrifum á næstu árum, svo sem varðandi lögun hliðræða róftoppisins við ýmsar aðstæður (Mynd 11). Í einu tæki sem notað var í þeim tilgangi, voru 50 litlir kalsítkrystallar (DuMond og Kirkpatrick 1931).

8. Fullkomnir kristallar

Snemma í sögu röntgen-rófgreininga hófu C.G. Darwin í Cambridge, P.P. Ewald í München (seinna í Stuttgart og víðar) og fleiri (sjá Ewald 1923) að þróa ítarlega útreikninga á því hvernig rafsegulgeislun ætti að berast gegnum kristalla. Þessi merku fræði sem gengu undir nafninu „heildstæða kenningin“ (þ. dynamische Theorie), áttu þó bara við um efni með alfullkomna kristallabyggingu. Í ljós kom hinsvegar, að flestir kristallar sem þó litu út fyrir að vera gallalausir, voru í raun samsettir úr ótal smærri svæðum sem ekki stóðust alveg á, líkt og mósaikmynd eða óvönduð mürsteinahleðsla. Einnig voru í þeim aðrar smá-veilur á borð við eyður (e. vacancies), aðskotafrumeindir, og hliðrunarflæti. Fyrir alla þessa ófullkomnu kristalla varð að nota einfaldari kenningu til túlkunar rófgreininga röntgengeisla.

Eftir talsverða leit hafði fundist um 1935, að til voru þó sýni sem nokkurnveginu máttu kallast fullkomin. Ekki ber síðari heimildum alveg saman um hver þau voru, en fyrst og fremst (Allison 1932) virðist þar hafa verið um silfurberg að ræða; einnig



Mynd 12. Mjór röntgengeisli frá vinstri skiptist í tvo, samhverft um stefnu klofnunarflatar, á leið sinni inn í fullkominn kalsít-kristall. Á útleið skiptast þeir svo aftur í tvo geisla hvor. Þetta er einfaldað sértílfelli sem leiða má af heildstæðu kenningunni. Úr Borrmann o.fl. (1955).

einstöku demanta, bergkristalla, og ræktaða kristalla matarsalts og ef til vill sylvins (KCl). Með þessum sýnum tókst að prófa ýmsar afleiðingar heildstæðu kenningarinnar. Eru þar einna þekktastar niðurstöður sem G. Borrmann í Berlín aflaði snemma í síðari heimsstyrjöldinni með bergkristalli og íslenskum silfurbergsmola úr steindasafni, en vegna aðstæðna tókst ekki að sannreyna þær fyrir en allöngu síðar (Borrmann 1950). Næstu árin voru gerðar frekari uppgötvanir á þessu sviði (Borrmann o.fl. 1955), með „a 32 mm Icelandic calcite plate of the highest perfection“ og var þá ekki öðrum betri kristöllum til að dreifa en íslenska silfurberginu samkvæmt greinum um sögu kenningarinnar (Borrmann 1988, Hildebrandt 1995). Meðal þess sem skilur á milli venjulegra og fullkominna kristalla, er að deyfing röntgengeisla á ferð gegnum þá síðarnefndu er mun háðari stefnu miðað við kristalásana. Einnig geta komið fram óvænt fyrirbæri, eins og það sem kallað hefur verið tvöfalt tvíbrot. Dæmi um slíkt er sýnt á Mynd 12, þar sem mjór röntgengeisli fellur á kalsít-kristall.

Renninger (1955) staðfestir að silfurberg sé fullkomnasti kristallinn sem menn þekki; hefur það því flýtt talsvert fyrir þróun heildstæðu kenningarinnar á yfir 20 ára tímabili. Um það leytí fóru svo að fást manngerðir kristallar af germanín og kísilmálm til frekari rannsóknar og útvíkkunar á henni, og síðar af mörgum öðrum frumefnum og efnasamböndum. Kenningin hefur haft afar mikla hagnýta þýðingu í nútíma tækni, sem sífellt þarfnast nýrra kristallaðra efna með til dæmis sérhæfða raf-, segul-, varma-, ljós- eða fjaður-eiginleika til nota í margskonar nemum, vélbúnaði, ljóstækni, fjarskiptum, samgöngum, orkunýtingu og víðar.

9. Lokaorð um tengdar framfarir

Hér hefur einkum verið rætt um hagnýtingu kalsíts og þá aðallega silfurbergs í hinum mikilsverðu rannsóknum á og með röntgengeislum fram eftir 20. öldinni. Að auki höfðu ýmsar aðrar framfarir í eðlis-

fræði sem áttu silfurbergskristöllum nokkuð að þakka, margskonar óbein áhrif á þessu sviði. Þar má telja þekkingu manna á kristallafræði allt frá því fyrir 1800, vitneskju frá 1830 eða svo um að ljós sé þverbylgja, tilkomu rafsegulkenninga Maxwells (1865) sem varð að talsverðu leyti vegna uppgötvaða með silfurbergi, og skilning á eðli ljósdreifinga frá um 1870 eins og fjallað var um hér í upphafi. Skammtalíkan Bohrs (1913) um vetnisfrumeindina á einnig að nokkru uppruna sinn í mælingum á litrófum stjarna með silfurbergsprismum (Kristjánsson 2010, kafli 29.8). Ekki má heldur gleyma Zeemanhrifunum, sem fundust 1895 og varða skautun og tíðnihliðrun ljóss frá ljósgjafa í segulsviði. Þau hrif gegndu lykilhlutverki í beitingu skammtafræðinnar á rafeindahvel allra frumeinda.

Komið hefur fram hér að ofan, að röntgengeislaróf voru oft skráð á ljósmýnda-glerplötur eða filmur. Lýst var síðan í gegnum þær á ljósmæli, til að kanna styrk og lögun einstakra toppa í rófunum. Slíkar mælingar, eða tilheyrandi kvörðun á næmi filmu fyrir geislu, voru stundum gerðar með tækjábúnaði byggðum á silfurbergsprismum (Busse 1925).

Á fyrri hluta 20. aldar kom silfurberg einnig nokkuð við sögu rannsókna á kraftsviðum þeim sem verka á frumeindir í kristöllum. Þar á meðal voru mælingar á endurkasti innrauðrar geislunar frá kristöllum; toppar í endurkasts-rófum (þ. Reststrahlen) sýndu vel eiginsveiflutíðni hverrar tegundar frumeinda eða hópa þeirra um jafnvægisstöðu sína í kristalgrindinni. Silfurberg tengdist einnig upphafi rannsókna á Raman-hrifum (frá 1928), sem eru af sama toga.

Um 1924 stakk Frakkinn M. de Broglie upp á því, að efniseindir á ferð gætu hagað sér líkt og bylgjur. Þetta var fljótlega prófað með því að láta þær speglast frá kristöllum eða fara gegnum þá. Kalsít var meðal fyrstu efna sem gáfu niðurstöður í samræmi við kenningar de Broglies, bæði fyrir rafeindir (Kikuchi og Nishikawa 1928), og stuttu síðar róteindir. Þegar svo tókst að rannsaka hvernig nifteindir dreifðust innan kristalla, var meðal annars notað til þess fullkomið sýni af silfurbergi (Rasetti 1940).

Heimildir

- Allison S.K., (1932). The reflecting and resolving power of calcite for X-rays. *Phys. Rev.* **41**, 1–20.
- Barkla C. G., (1905). Polarised Röntgen radiation. *Trans. Royal Soc.* **A204**, 467–479.
- Bartholin R., (1669). *Experimenta Crystalli Islandici Disdiaclastici Quibus mira & insolita Refractio Detegitur*. D. Paulli, Hafniae, 60 bls.
- Bearden J.A., (1931). The grating constant of calcite crystals. *Phys. Rev.* **38**, 2089–2098.

- Bearden J.A. and G. Schwarz, (1950). A precision evaluation of h/e by X-rays. *Phys. Rev.* **79**, 674–684.
- Bell E.T., (1937). *Men of Mathematics*. Simon & Schuster, New York, 592 bls.
- Berg O., (1927). Röntgenspektren. Í: *Handbuch der Physikalischen Optik II(2)*, ritstj. E. Gehrcke. J.A. Barth, Leipzig, 466–554.
- Beuthe H., (1928). Die L-Serie des Rheniums. *Zeitschr. Phys.* **46**, 873–877.
- Bijvoet J.M., N.H. Kolkmeijer und C.H. Gillivray, (1940). Röntgenanalyse von Kristallen. Springer, Berlin, 228 bls.
- Bohr N., (1913). On the constitution of atoms and molecules. *Phil. Mag.* **26**, 1–25.
- Borrmann G., (1950). Die Absorption von Röntgenstrahlen im Fall der Interferenz. *Zeitschr. Phys.* **127**, 297–323.
- Borrmann G., (1988). Aus Kossels Laboratorium. *Naturwiss.* **75**, 399–404.
- Borrmann G., G. Hildebrandt und H. Wagner, (1955). Röntgenstrahl-Fächer im Kalkspat. *Zeitschr. Phys.* **142**, 406–414.
- Bragg W.H., (1915). X-rays and crystal structure. *Phil. Trans. Royal Soc.* **A215**, 253–274.
- Bragg W.L., (1914). The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proc. Royal Soc.* **A89**, 468–489.
- Bragg W.L., (1924). The refractive indices of calcite and aragonite. *Proc. Royal Soc.* **A105**, 370–386.
- Bragg W.L. and S. Chapman, (1924). A theoretical calculation of the rhombohedral angle of crystals of the calcite type. *Proc. Royal Soc.* **A106**, 369–377.
- Busse W., (1925). Das photographische Schwärzungsgesetz für homogene Röntgenstrahlen. *Zeitschr. Phys.* **34**, 11–14.
- Compton A.H., (1923). The spectrum of scattered X-rays. *Phys. Rev.* **22**, 409–413.
- Compton A.H., (1931). A precision X-ray spectrometer and the wave length of Mo $K\alpha_1$. *Rev. Sci. Instr.* **2**, 365–376.
- Coster D., (1923). On the X-ray spectra of hafnium and thulium. *Phil. Mag.* **46**, 956–963.
- Davis B. and W.M. Stempel, (1921). An experimental study of the reflection of X-rays from calcite. *Phys. Rev.* **17**, 608–623.
- Davis B. and H.M. Terrill, (1922). The refraction of X-rays in calcite. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **8**, 357–361.
- Davis B. and C.M. Slack, (1926). Measurement of the refraction of X-rays in a prism by means of the double X-ray spectrometer. *Phys. Rev.* **27**, 18–22.
- Duane W. and E.L. Hunt, (1915). On X-ray wave-lengths. *Phys. Rev.* **6**, 166–171.
- Duane W. and K.-F. Hu, (1919). On the X-ray absorption frequencies characteristic of the chemical elements. *Phys. Rev.* **14**, 516–521, 522–524.
- DuMond J.W.M., (1959). A survey of our present sources of information on the conversion constant Γ and the absolute wavelengths of X-ray lines. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **45**, 1052–1080.
- Dumond J.W.M. and H.A. Kirkpatrick, (1931). Experimental evidence for electron velocities as the cause of Compton line breadth with the multicrystal spectrograph. *Phys. Rev.* **37**, 136–159.
- DuMond J.W.M. and V.L. Bollman, (1936). Tests of the validity of X-ray crystal methods of determining e . *Phys. Rev.* **50**, 524–537.
- Eddy C.E., T.H. Laby and A.H. Turner, (1929). Analysis by X-ray spectroscopy. *Proc. Royal Soc.* **A124**, 249–268.
- Ewald P.P., (1923). *Kristalle und Röntgenstrahlen*. J. Springer, Berlin, 327 bls.
- Faessler A. and F.D. Schmid, (1954). Über die Struktur des Röntgen-K β -Spektrums von Schwefel. *Zeitschr. Phys.* **138**, 71–79.
- Friedrich W., P. Knipping und M. Laue, (1913). *Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Sitzungsber. Bayer. Akad. Wiss. München 1912, 303–322.
- Hahn T.M., (1934). The absorption of monochromatic X-rays of very short wave-length. *Phys. Rev.* **46**, 9–153.
- Haken H. and H.C. Wolf, (1990). *Atom- und Quantenphysik* 4. útg, J. Springer, Berlin, 470 bls.
- Hanawalt J.D., (1931). Der Einfluss der Temperatur auf die K-Absorption des Eisens. *Zeitschr. Phys.* **70**, 293–305.
- Hauy R.J., (1784). *Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux*, Gogué & Née, Paris, 236 bls.
- Hendricks S.B. and R.W.G. Wyckoff, (1927). The positions of the K-absorption limits of vanadium in various of its compounds. *J. Phys. Chem.* **31**, 703–712.
- Hertz H., (1888). Über Strahlen elektrischer Kraft. *Sitzungsber. Akad. Wissensch.* Berlin 1888(II), 1297–1307.
- Hevesy G.v. und J. Böhm, (1927). Die quantitative Bestimmung des Tantals auf röntgenspektroskopischem Wege. *Zeitschr. Anorg. Allgem. Chemie* **164**, 69–80.
- Hildebrandt G., (1995). Early experimental proofs of the dynamical theory. *J. Phys. D: Applied Physics* **28**, A8–A16.
- Huygens C., (1690). *Traité de la Lumière où sont Expliquées ... et Particulièrement dans l'Étrange Réfraction du Cristal d'Islande*. P. van der Aa, Leiden.
- Kikuchi S. and S. Nishikawa, (1928). The diffraction of cathode rays by calcite. *Proc. Imper. Acad. Japan* **4**, 475–477.
- Kristjánsson L., (2003). A little known history of Helgustaðir: type locality of Iceland spar. *Matrix* **11**, 95–107.
- Kristjánsson L., (2010). *Iceland spar and its influence on the development of science and technology in the period 1780–1930*. Skýrsla Raunvísindastofnunar Háskólans RH 20–2010, 400 bls.
- Kristjánsson L., (2012). Iceland spar and its legacy in science. *Hist. Geo-Space Sci.* **3**, 117–126.
- Lefèvre F. et A. Authier, (1959). Influence des dislocations sur les intensités intégrées des réflexions des rayons X par les cristaux de germanium. *J. Phys. Radium* **20**, 691–693.
- Leide A., (1926). Messungen in der K-serie der Röntgenspektren. *Zeitschr. Phys.* **39**, 686–710.
- Lindh A.E., (1925). Über die K- Röntgenabsorptionsspektren der Elemente Si, Ti, V, Cr, Mn

- und Fe. *Zeitschr. Phys.* **31**, 210–218.
- Maxwell J.C., (1865). A dynamical theory of the electromagnetic field. *Phil. Trans. Royal Soc.* **155**, 459–512.
- Merrill J.J. and J.W.M. DuMond, (1958). Precision measurement of the L X-ray spectra of uranium and plutonium. *Phys. Rev.* **110**, 79–84.
- Nies E., (1926). Über den Einfluss tiefer Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kalkspat. *Ann. Phys.* **79**, 673–694.
- Nutting F.L., (1930). The position and structure of the modified line of the spectrum of scattered X-rays. *Phys. Rev.* **36**, 1267–1272.
- Panofsky W.K.H., A.E.S. Green and J.W.M. DuMond, (1942). Precision determination of h/e by means of the short wave—length limit of the continuous x-ray spectrum at 20 keV. *Phys. Rev.* **62**, 214–228.
- Pohl R.W., (1954). *Atomphysik*, 9. útg. J. Springer, Berlin, 356 bls.
- Rasetti F., (1940). Scattering of thermal neutrons by crystals. *Phys. Rev.* **58**, 321–325.
- Rayleigh, (1881). On the electromagnetic theory of light. *Phil. Mag.* **12**, 81–101.
- Renninger M., (1955). Messungen zur Röntgenstrahl-Optik des Idealkristalls. I. Bestätigung der Darwin-Ewald-Prins-Kohler Kurve. *Acta Crystallogr.* **8**, 597–606.
- Richtmyer F.K., S.W. Barnes and E. Ramberg, (1934). The widths of the L-series lines and of the energy levels of Au(79). *Phys. Rev.* **46**, 843–860.
- Richtmyer F.K., E.H. Kennard and T. Lauritsen, (1955). *Introduction to Modern Physics*, 5. útg. McGraw-Hill, New York, 666 bls.
- Röntgen W.C., (1895). Ueber eine neue Art von Strahlen. *Sitzungs-Ber. Würzb. Phys. Med. Gesellsch.*, 1895, 132–141.
- Schiebold E., (1919). Die Verwendung der Lauediagramme zur Bestimmung der Struktur des Kalkspates. *Abh. Math.-Phys. Kl. Sächs. Akad.* **36**, 67–213.
- Schocken K., (1929). Über die Schwächungskoeffizienten einiger Gase für kurzwellige Röntgenstrahlen. *Zeitschr. Phys.* **58**, 39–47.
- Shacklett R.H. and J.W.M. DuMond, (1957). Precision measurements of X-ray fine structure: effects of nuclear size and quantum electrodynamics. *Phys. Rev.* **106**, 501–512.
- Siegbahn M., (1921). Nouvelles mesures de précision dans le spectre de rayons X. *Comptes Rendus Acad. Sci. Fr.* **173**, 1350–1352.
- Siegbahn M., (1924). *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*. J. Springer, Berlin, 257 bls.
- Steadman L.T., (1930). Wave-length measurements of gamma-rays from radium and its products. *Phys. Rev.* **36**, 460–471.
- Tomaschek R., (1934). *Grimsehls Lehrbuch der Physik II(2)*, 6. útg. B.G. Teubner, Leipzig, 426 bls.
- Tyndall J., (1869). On the blue colour of the sky, the polarization of skylight, and the polarization of light by cloudy matter generally. *Phil. Mag.* **37**, 384–394.
- Williams J.H., (1931). An experimental study of the natural widths of the X-ray lines in the L-series spectrum of uranium. *Phys. Rev.* **37**, 1431–1442.
- Wyckoff R.W.G., (1924). *The Structure of Crystals*. Chemical Catalog Co., New York, 462 bls.
- Young T., (1802). The Bakerian lecture. On the theory of light and colours. *Phil. Trans. Royal Soc.* **92**, 12–48.

Summary: The designation "Iceland spar" applies to a transparent and chemically pure variety of the mineral calcite (trigonal CaCO_3). This variety was until 1900 or even 1920 mostly obtained from a single quarry in Iceland. It had unusual optical properties which were instrumental in the advancement of knowledge in physical optics in the 19th and early 20th centuries. Application of that knowledge in turn led to progress in many other fields of the natural sciences and technology, especially through improved understanding of interactions between radiation and matter. The present account, however, focuses on several roles which calcite crystals (in many cases from Iceland) played in various studies involving X-radiation for half a century from 1913. Due to its very regular crystal structure and uniformity of the properties of prime specimens, Iceland spar acted during most of this period as a standard yardstick for the wavelengths of characteristic features of the X-ray emission and absorption spectra of the heavier elements. It also aided in estimation of fundamental quantities like Planck's constant and the electron charge. Calcite's high resolving power for the detailed structure of spectral features was important for testing quantum-mechanical models of atomic energy levels and of transitions between them. Additionally, these crystals were employed in much research on the Compton effect as well as in early attempts of chemical analysis by X-ray fluorescence. Specimens of Iceland spar provided valuable experimental evidence relevant to dynamical theories of X-ray propagation in perfectly regular crystalline lattices, until perfect man-made semiconductor crystals became available in the mid–1950s.

Um höfundinn:

Leó Kristjánsson er jarðeðlisfræðingur við Raunvísindastofnun Háskólans og jafnframt stundakennari við Háskóla Íslands.

leo@hi.is

Móttékin: 09.04.2012

