

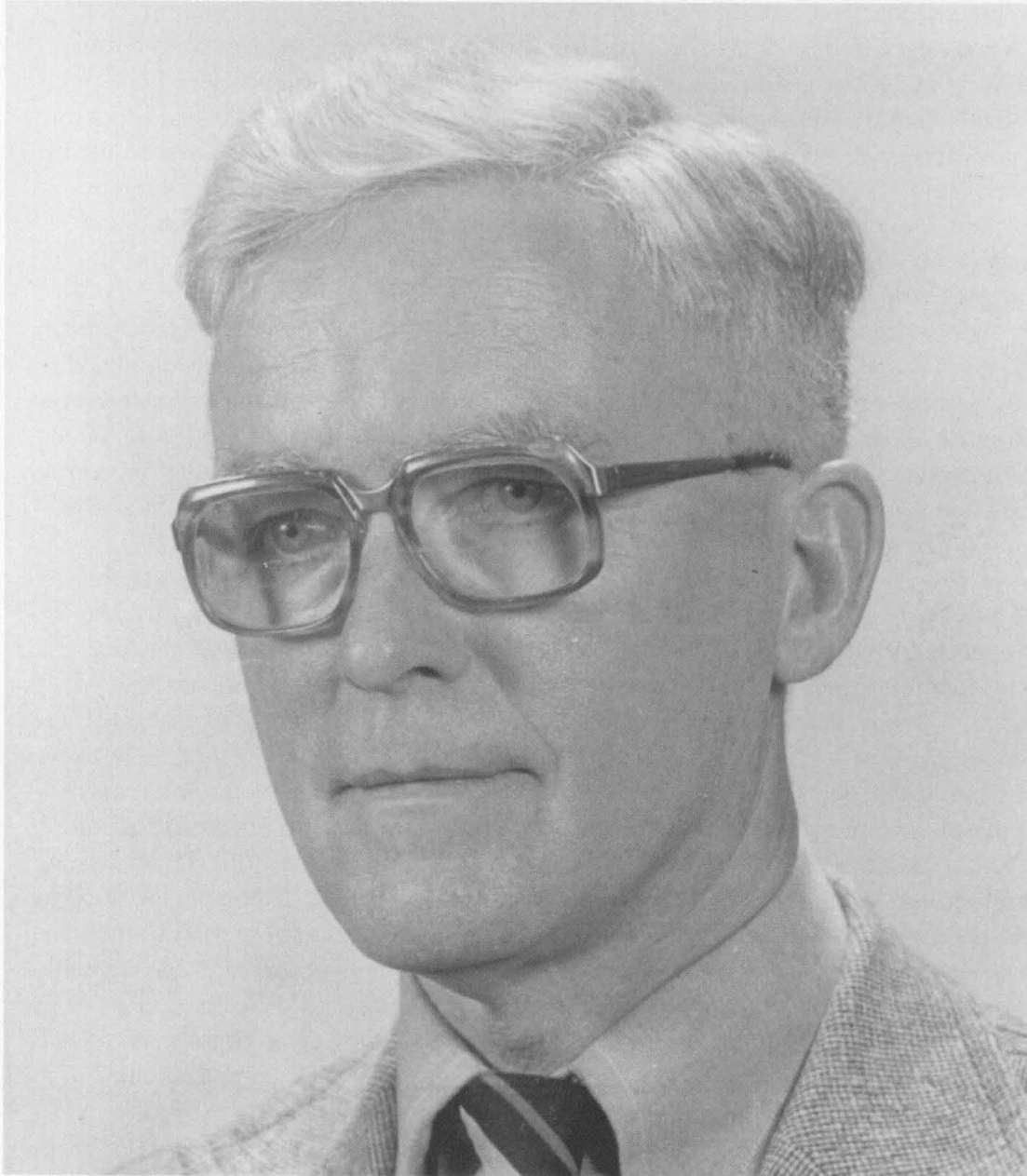
Citation:

Looijenga-Vos A., Levensbericht P.M. de Wolff, in:
Levensberichten en herdenkingen, 1999, Amsterdam, pp. 51-56

Levensbericht door Aafje Looijenga-Vos

Pieter Maarten de Wolff

23 juli 1919 – 10 april 1998



Pieter Maarten de Wolff

Pieter Maarten de Wolff: een veelzijdig kristallograaf

De bijdragen van ons op 10 april 1998 overleden lid Pieter Maarten de Wolff tot de röntgenkristallografie kunnen moeilijk worden overschat. Zijn wetenschappelijke loopbaan geeft blijk van een brede belangstelling. Hij begint met het ontwerpen van goede apparatuur, verbetert daarna de methoden om de experimentele gegevens te interpreteren en eindigt ten slotte met een theoretische analyse van de symmetrie van gemoduleerde kristalstructuren.

Pieter Maarten de Wolff werd op 23 juli 1919 geboren te Bandoeng op Java (Nederlands-Indië). Zijn ouders zijn Maarten de Wolff, een weg- en waterbouwkundig ingenieur gespecialiseerd in het bouwen van bruggen, en Hermine Elizabeth van Vliet. Pieter is de jongste van hun vier kinderen. Met zijn broer en twee zussen trekt hij niet veel op. Wel met een vriendinnetje en een vriend die hij leert kennen nadat het gezin in februari 1929 in Medan op Sumatra is komen wonen. De terugkeer van de familie naar Nederland in 1932 maakt geen diepe indruk op hem, hoewel hij daardoor het HBS onderwijs op twee plaatsen heeft moeten volgen, één jaar in Medan en de rest in Den Haag.

Na het behalen van het eindexamen gaat hij in 1936 natuurkunde studeren aan de Technische Hogeschool (TH) te Delft. Tijdens zijn afstudeeronderzoek maakt hij in de groep van H.B. Dorgelo kennis met de röntgen-poederdiffractie. Daar overtuigt de leider van de röntgenafdeling ir. J.S. Woldringh hem van het grote belang van goede instrumenten voor de natuurkunde. Dit leidt De Wolff tot het ontwerpen van een fotometer waarmee de intensiteiten van de lijnen op een röntgen-poederdiagram nauwkeurig kunnen worden gemeten.

In 1941 behaalt hij – juist voor de sluiting van de TH door de Duitse bezetters – zijn ingenieursdiploma. In datzelfde jaar wordt op instigatie van Dorgelo de Technisch Fysische Dienst TNO-TH, kortweg aangeduid als TPD, opgericht. Dit TNO-instituut is bedoeld als schakel tussen de Afdeling Natuurkunde en het bedrijfsleven. De staf die aanvankelijk bestaat uit vier ingenieurs, verricht naast onderzoek voor derden ook vrij speurwerk. In 1942 volgt De Wolff ingenieur J.M.L. Janssen op als hoofd van de röntgenafdeling. Discussies met vakgenoten, waaronder vooraanstaande onderzoekers als Carolien MacGillavry, W.G. Burgers en J. Bouman, vinden plaats in de door Dorgelo georganiseerde röntgencolloquia. Tijdens zo'n colloquium komt de focussing volgens Guinier ter sprake. Camera's die volgens dit principe zijn gebouwd, geven poederdiagrammen die, in vergelijking met de klassieke Debye-Scherrer methode, zeer scherpe lijnen en een zeer goede signaal-ruis verhouding bezitten. Op suggestie van Burgers besluit De Wolff zich aan zo'n camera te wagen. Door zeer zorgvuldig te werk te gaan, weet hij optimaal van het door Guinier gegeven principe gebruik te maken. Daarbij blijkt, dat men het focusserende monochromatorkristal niet volgens een cirkel, maar volgens een logaritmische spiraal moet krommen. Bij de bouw van de camera spelen G. Fraese

Storm en de instrumentmakers van de röntgenafdeling van het Laboratorium voor Technische Fysica, een belangrijke rol. Een bijkomend voordeel van het nieuwe instrument is de mogelijkheid om de diffractiepatronen van vier verschillende preparaten tegelijk op eenzelfde film scherp op te nemen. Dit maakt de opnamen direct vergelijkbaar. Later uit De Wolff zijn enthousiasme over de invoering van de nieuwe camera met de woorden: 'Het was net of je nu eindelijk de goede bril te pakken had om naar poederdiffractie te kijken. Hierdoor werden onderzoeken mogelijk die men vroeger voor vrijwel uitgesloten hield'. De camera is onder de naam Guinier-De Wolff camera door de firma Enraf-Nonius in de handel gebracht. Een kleine duizend exemplaren hebben hun weg gevonden naar laboratoria overal ter wereld, waar ze nog steeds worden gebruikt.

In 1951 promoveert De Wolff bij H.B. Dorgelo op een proefschrift getiteld: *Contributions to the theory and practice of quantitative determinations by the X-ray powder diffraction method*. Naast de experimentele techniek wordt daarin aandacht geschonken aan factoren die de intensiteiten van de lijnen in het poederdiagram beïnvloeden. Zo wordt, bijvoorbeeld, de absorptie door poeders met gemengde samenstelling uitgebreid geanalyseerd. De verkregen mogelijkheden van de poederdiffractie manifesteren zich duidelijk in een door de TPD uitgevoerde röntgendiffractie-analyse van magnesiëtvloeren. Identificatie (poederopname als vingerafdruk) en kwantitatieve fasenanalyse laten zien welke verbindingen aanwezig zijn en in welke mengverhouding ze in verschillende vloeren voorkomen. Tot zijn verbazing vindt De Wolff naast een aantal verwachte magnesiumverbindingen, ook twee basische magnesiumcarbonaten, kennelijk ontstaan door inwerking van het kooldioxyde uit de lucht. Dit stimuleert hem om voor enkele van de opgespoorde verbindingen de kristalstructuur te bepalen. Het meest markante voorbeeld is de röntgenanalyse van de laagsymmetrische kristallen van een gehydrateerd basisch magnesiumchloride. Hierbij wordt met behulp van de corresponderende chloor- en broomverbindingen voor het eerst de methode van isomorfe vervanging op poederdiagrammen toegepast. Het is zijn eerste kristalstructuuranalyse – 'een ervaring die in gewicht weinig onderdoet voor de eerste lange broek, de eerste sigaret en dergelijke'.

In 1954–1955 brengt De Wolff een verlofperiode van een half jaar door in het Philips Research Laboratorium te Irvington-on-Hudson, NY (Verenigde Staten). Daar werkt hij bij doctor W. Parrish met de Bragg-Brentano poederdiffractometer die de gediffracteerte intensiteiten met behulp van een telbuis registreert. Als eerste bestudeert hij de invloed van korrelgrootte op de absorptie door voor verschillende poederpreparaten de door de invallende bundel opgewekte röntgen-fluorescentiestraling te meten. Daarnaast geeft zijn analyse van de kristalliet-verdeling in het poeder een verbeterde schatting van de verlaging van de meetfout die men verkrijgt door het preparaat te laten roteren. Uit latere publicaties van zijn hand, waarin ook verdere foutenbronnen zoals voorkeursorientatie worden besproken, blijkt dat voor

het verkrijgen van optimale meetresultaten een nieuw type diffractometer nodig is. Zelf bouwt hij zo'n apparaat niet, omdat hij zijn hart heeft verpaid aan op film geregistreeerde diffractiepatronen. Dergelijke opnamen zijn immers, zoals ingenieur J.J. de Lange al in de jaren dertig aangaf, te beschouwen als 'kiekjes' die de ware aard van het poedermonster onthullen. Bij goed kijken, vallen details op die je bij het meten met een telbuis zouden ontgaan. Een voorbeeld is het onderzoek aan gamma-mangaandioxyde. Naast scherpe intense lijnen, vertoont het poederdiagram zwakkere enigszins verbrede lijnen. Dit wijst op wanorde in de kristalstructuur. Bovendien blijken de zwakke lijnen op de opnamen van verschillende monsters enigszins ten opzichte van elkaar te zijn verschoven. Om zoiets te zien, zijn Guinier-De Wolff plaatjes nodig! De verschuiving is te wijten aan het feit dat de twee typen lagen die in de structuur in willekeurige volgorde op elkaar gestapeld zijn, in wisselende aantallen voorkomen. Dit is geen uitzonderlijk voorbeeld. In zijn toegepaste diffractiewerk heeft De Wolff herhaaldelijk imperfecte kristalstructuren ontmoet en met succes aangepakt.

In 1959 wordt De Wolff hoogleraar in de theoretische en toegepaste natuurkunde aan de TH Delft. In samenwerking met zijn opvolger bij de TPD, drs. J.W. Visser, blijft hij aandacht besteden aan het ontwikkelen van methoden om poederdiagrammen te ontrafelen. Voor opnamen van een onbekend kristal moet worden nagegaan van welke netvlakkenscharen de reflecties gegeven door de waargenomen lijnen afkomstig zijn. Bij dit zogenaamde indiceren kan slechts gebruik gemaakt worden van de netvlaksafstanden d die volgens de wet van Bragg uit de afbuigingshoeken van de lijnen volgen. Gelukkig wijzen regelmatigigheden in de $1/d^2$ -waarden op relaties tussen de indices van de netvlakkenscharen. De Wolff ontwikkelt een zo grote virtuositeit in de toepassing van deze verbanden, dat hij zelfs voor laag-symmetrische kristallen de indiceerpuzzel in enkele uren kan oplossen. Ook is dan de eenheidscel en in gunstige gevallen tevens de symmetrie van het kristal bekend. De TPD gebruikt de grote ervaring met poederdiffractie voor de productie van talloze zeer betrouwbare 'vingerafdrukken' voor de Joint Committee Powder Data File. De Wolff steunt dit onderzoek met de formulering van betrouwbaarheidscriteria. Als lid van de Commission on Crystallographic Data van de International Union of Crystallography heeft hij jarenlang ook internationaal een rol gespeeld bij het verzamelen van kristallografische gegevens.

De toevallige ontdekking in 1964 van scherpe, maar relatief zwakke satellietlijnen op poederopnamen van gamma-natriumcarbonaat vormt het begin van een nieuw terrein van onderzoek: de bestudering van incommensurabel gemoduleerde kristallen. Visser en Brouns bij de TPD zijn de eersten die de extra lijnen zien. De Wolff begrijpt snel, dat de satellieten wijzen op een periodieke structuurverstoring waarvan de golflengte niet op de perioden van het basisrooster past. Dit betekent dat het in de kristallografische wereld geaccepteerde tralieprincipe niet meer voor alle richtingen van het kristal op gaat. Om dit fundamentele probleem nader te

bestuderen, besluit hij de structuur van gamma-natriumcarbonaat te gaan bepalen. De structuuranalyse vordert traag totdat De Wolff in 1970 ontdekt, dat voor de beschrijving van de symmetrie een vierde dimensie nodig is.

Vanaf die tijd wordt modulatie steeds meer het centrale onderzoeksthema van de vakgroep. Men speurt naar verbindingen die in enig temperatuurgebied modulatie vertonen en bestudeert hun structuren en fase-overgangen. Als voorzitter van de Afdeling Technische Natuurkunde (1971–1973) en van de Vakgroep Natuurkundig Practicum (1974–1980) besteedt De Wolff een deel van zijn tijd aan bestuurlijke taken. Daarnaast werkt hij samen met studenten en staf aan het natriumcarbonaat probleem. De structuur van de gamma-fase wordt opgehelderd (met behulp van éénkristal-röntgendiffractie!) en de fase-overgangen worden gemeten. Daarbij blijkt onder andere dat de gamma-modificatie bij hogere temperatuur zijn modulatie verliest en overgaat in de basisstructuur. Voor De Wolff die gewoonlijk alleen werkt, is deze gezamenlijke activiteit een bijzondere nieuwe ervaring, waarop hij later met plezier terugkijkt.

Intussen blijft de symmetrie van de ééndimensionaal incommensurabel gemoduleerde kristallen hem boeien. Daarbij doet zich een opmerkelijke situatie voor. Tijdens het congres van de International Union of Crystallography te Kyoto in 1972 ontdekt hij voor het eerst dat ook de theoretisch fysici A. Janner en T. Janssen te Nijmegen aan vierdimensionale symmetrie werken. Al spoedig resulteert dit in een vruchtbare samenwerking. Een belangrijk gegeven is, dat de basis- en gemoduleerde structuur dezelfde uitwendig waarneembare symmetrie-elementen (in het diffractiepatroon, de kristalvorm en dergelijke) bezitten. De Wolff, Janner en Janssen sluiten in hun symmetrie-classificatie van de gemoduleerde structuren nauw aan bij de beschrijving van de respectievelijke basisstructuren. Dit leidt tot (3+1)-dimensionale superruimtegroepen waarin, naast symmetrie-operaties voor de vierde coördinaat, de bekende groepsstructuur van de driedimensionale ruimtegroepen duidelijk naar voren komt. In de jaren tachtig wordt de symmetrie-classificatie voltooid en in 1992 worden de 775 (3+1)-dimensionale superruimtegroepen opgenomen in de *International Tables for Crystallography*.

In 1984 geeft De Wolff zijn afscheidscollege. De daarvoor gekozen titel *Een incommensurabele passie* geeft trefzeker aan, dat hij geen spijt heeft gekregen van zijn overstap naar de theoretische kristallografie.

Op alle gebieden van zijn onderzoek heeft De Wolff internationale faam verworven, zoals blijkt uit de hem toegekende onderscheidingen: de Gillis Holst Medaille van de KNAW (1976) voor zijn instrumentele werk; het lidmaatschap van onze Akademie (1979); de Zilveren Gottlob-Werner Medaille van de Deutsche Mineralogische Gesellschaft (1986) en het Ereidmaatschap van het International Centre for Diffraction Data (1995) voor zijn bijdragen aan de poederdiffractie. Ten slotte ontvangt hij in het voorjaar van 1998 de Gregori Aminoff prijs van de Zweedse Koninklijke Akademie van Wetenschappen voor zijn werk aan de

gemoduleerde structuren. Omdat hij dan al aan huis gebonden is, komen zijn vrienden Janner en Janssen, die de prijs met hem delen, op 31 maart 1998 naar Delft om hem zijn medaille te overhandigen.

Het zou niet goed zijn Pim de Wolff alleen als wetenschapper te schetsen. Ook andere gebeurtenissen hebben zijn leven sterk gestempeld: zijn trouwen met Jacoba Francina (Co) Koopman in 1946, de geboorte van dochter Maartje (1947) in een huis dat ze wegens de naoorlogse woningnood delen met familie in Voorburg, de komst van Dorine (1951) en Liesbeth (1954) in hun 'eigen' huis in Delft. In de jaren vijftig ijvert hij samen met zijn vrouw voor de oprichting van een Lagere Montessorischool in Delft. Later is hij van die school gedurende enkele jaren bestuursvoorzitter geweest. Zijn grote liefde voor vogels en de natuur weet hij tijdens zondagse wandelingen en kampeervakanties goed op zijn kinderen over te brengen. Eindeloos kan hij naar vogels turen door een verrekijker. Met weinig woorden geeft hij doeltreffende en rake beschrijvingen. Ook bij het speuren naar fossielen in de mergelgroeven bij Gulpen (Zuid-Limburg) of bij het zoeken naar mineralen in de Zwitserse bergen. Graag musicceert hij, vaak samen met zijn vrouw, met dochter Liesbeth of met vrienden. Zijn specialiteit is de blokfluit, die hij door gestaag oefenen in alle variëteiten, van piccolo tot bas, heeft leren bespelen.

Na het overlijden van zijn vrouw in december 1985 heeft hun huisgenoot Jaap Sprenger veel voor hem betekend. Ook in zijn laatste levensjaren toen door ziekte zijn fysieke, en later ook zijn intellectuele mogelijkheden steeds verder zijn afgenomen. Zijn overlijden op 10 april 1998, nog geen twee weken na het bezoek van Janner en Janssen, komt onverwacht. Allereerst voor zijn familie en vrienden, maar ook voor ons, is het een grote schok. Een betrouwbare, behulpzame collega, een bescheiden mens die velen door zijn werk heeft geïmponeerd, is heengegaan.

Met dank aan zijn dochter mevrouw L. de Wolff en aan enkele van mijn collega's voor de verstrekte informatie.