

Los fundamentos de la Cristalografía: una reseña histórica

Carlos M. Pina

Resumen: La Cristalografía es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y formación de los cristales, así como la interacción de éstos con la radiación. El desarrollo de la Cristalografía como una ciencia moderna es el resultado de un esfuerzo experimental y teórico que abarca más de trescientos años de investigación. Desde las primeras mediciones de las caras de cristales de cuarzo realizadas por Nicolaus Steno en el siglo XVII hasta las recientes determinaciones de las estructuras cristalinas de complejas moléculas biológicas, los científicos han recorrido un apasionante camino en el que poco a poco se han ido revelando los secretos del orden y las propiedades de los cristales. En este artículo presento una breve historia de la Cristalografía y explico algunos de los descubrimientos que han contribuido de forma decisiva al desarrollo de esta ciencia.

Palabras clave: Cristalografía, 32 clases de simetría, 14 redes de Bravais, 230 grupos espaciales, difracción de rayos X, crecimiento de cristales.

Abstract: Crystallography is the science that studies the structure, properties and formation of crystals, as well as their interaction with radiation. The development of Crystallography as a modern science is the result of more than three hundred years of experimental and theoretical efforts. From Nicolaus Steno's first measurements of quartz crystals in the XVII century to the recent determination of crystal structures of complex biological molecules, scientists have undertaken an amazing journey in which the ordering and properties of crystals have been progressively revealed. In this article, I present a brief history of Crystallography and I explain some of the discoveries which have decisively contributed to the development of this science.

Keywords: Crystallography, 32 symmetry classes, 14 Bravais lattices, 230 space groups, X-ray diffraction, crystal growth.

INTRODUCCIÓN

La Asamblea General de las Naciones Unidas declaró el año 2014 como **Año Internacional de la Cristalografía**. La elección se debió fundamentalmente a que se cumplían cien años de la concesión del premio Nobel de Física a Max von Laue por su descubrimiento de la difracción de los rayos X por los cristales¹.

Lo que consiguió Laue hace un siglo fue demostrar que buena parte de la materia que podemos observar a nuestro alrededor está constituida por átomos ordenados de forma periódica en las tres dimensiones del espacio y que su disposición puede conocerse empleando los rayos X. La importancia de este hallazgo es difícil de exagerar pues proporcionó tanto una evidencia del tipo de organización atómica de los cristales como una herramienta poderosísima para investigarla. En realidad, el descubrimiento de Laue representa un final y un principio: un final porque con él culminó el desarrollo de la Cristalografía que podemos denominar geométrica o descriptiva; y un principio porque abrió una puerta a un nuevo e inmenso campo de investigación experimental.

¹ En el Año Internacional de la Cristalografía también se conmemoran las observaciones que hizo Johannes Kepler hace cuatro siglos sobre la simetría de los cristales de hielo.



C. M. Pina

Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense de Madrid. Instituto de Geociencias IGEO (UCM-CSIC) c/ José Antonio Novais, 2. E-28040 Madrid C-e: cmpina@geo.ucm.es

Recibido: 14/09/2014. Aceptado: 22/10/2014.

En las páginas que siguen presentaré una breve historia de los principales descubrimientos e ideas que han dado lugar al desarrollo de la Cristalografía, una ciencia que constituye uno de los pilares fundamentales de nuestro actual conocimiento y empleo de la materia sólida².

CRISTALOGRAFÍA GEOMÉTRICA

Si bien las formas poliédricas que presentan muchos cristales han fascinado siempre a la humanidad, no fue hasta los siglos XVII y XVIII cuando se divulgaron las primeras ideas verdaderamente científicas sobre la naturaleza de los cristales que no eran el resultado de meras especulaciones sino de rigurosas mediciones hechas sobre cristales naturales. La primera de estas ideas se debe a Niels Stensen (Nicolaus Steno en la versión latina de su nombre), un polifacético investigador danés que en su libro *De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus*,^[1] publicado en Florencia en 1669, enunció la que se considera la primera ley de la Cristalografía: **la ley de la constancia de los ángulos diedros**. Esta ley afirma que los ángulos entre las caras homólogas de cristales de la misma especie son constantes, independientemente de la extensión y desarrollo relativo de dichas caras (ver Figura 1).

Steno dedujo su ley de constancia de los ángulos diedros a partir de medidas sobre cristales de cuarzo. Más de un siglo después, el científico francés Jean-Baptiste Romé de l'Isle midió un gran número de caras de cristales de

² El lector que quiera saber más sobre la historia de la Cristalografía y sus descubrimientos puede encontrar interesantes los siguientes libros: 1) *La gran aventura del cristal. Naturaleza y evolución de la ciencia de los cristales*. J. L. Amorós. Editorial de la Universidad Complutense. 1978. 2) *A través del cristal. Cómo la cristalografía ha cambiado la visión del mundo*. Varios autores. M. Martínez-Ripoll, J. A. Hermoso, A. Albert (coordinadores). Editorial CSIC y Catarata. 2014.

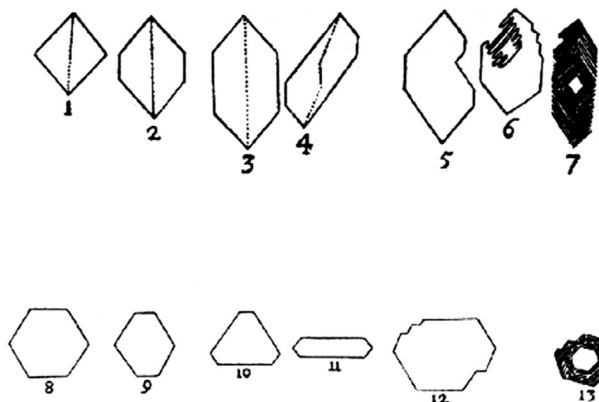


Figura 1. Dibujos de secciones de distintos cristales de cuarzo realizados por Steno. En las secciones de los cristales 2 y 3 se puede apreciar de forma especialmente clara cómo sus ángulos internos son iguales, a pesar de que el cristal 3 sea más alargado que el 2. Dibujos procedentes de *De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus*. Nicolaus Steno (1669)

distintas sustancias y generalizó la ley de Steno en su libro *Cristallographie*,^[2] publicado en París en 1783. Casi al mismo tiempo, otro científico francés, René Just Haüy enunció otra importante ley de la Cristalografía en su libro *Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux*,^[3] publicado en París en 1784. Se trata de **la ley de los índices racionales**, que nos dice que los cocientes entre las intersecciones de todas las caras posibles de un cristal con los tres ejes de coordenadas son siempre números racionales sencillos. Haüy llegó a esta conclusión tras analizar en detalle la manera en que se podían reproducir las caras de los cristales mediante el apilamiento de paralelepípedos sencillos (tales como cubos, prismas o romboedros). Esta idea de construcción de un cristal mediante apilamiento de unidades sencillas, las denominadas por Haüy *moléculas integrantes*, es de gran importancia pues constituye el origen de la concepción actual de los cristales como el resultado de la repetición de un motivo formado por átomos, iones o moléculas por una red infinita (ver Figura 2).

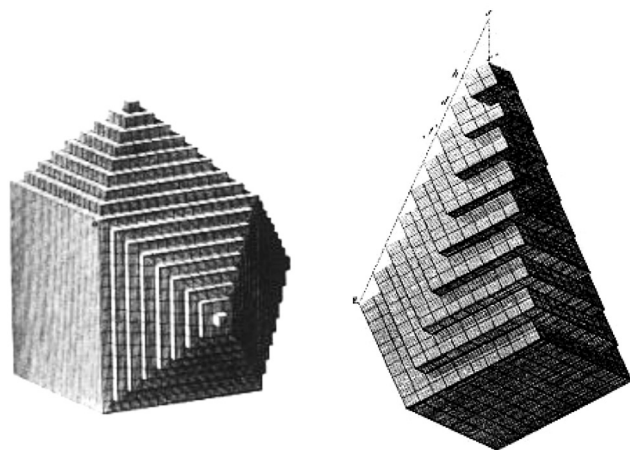


Figura 2. Dos formas cristalinas generadas mediante el apilamiento de las *moléculas integrantes* de Haüy, una visionaria idea de lo que actualmente conocemos como celdas unitarias. Dibujos procedentes del *Traité de Cristallographie*. René Just Haüy (1822)

Pero una vez enunciadas las leyes de la Cristalografía anteriores, quedaban todavía muchas cuestiones por resolver. Si los cristales estaban realmente formados por la repetición de unas celdillas paralelepédicas que contienen átomos, ¿cuántas simetrías esencialmente diferentes podrían presentar los cristales en la naturaleza?, ¿cuántas redes tridimensionales distintas permitirían rellenar el espacio completamente con esas celdillas?, ¿cuáles serían todos los posibles esquemas de estructuras cristalinas?

La primera de estas cuestiones fue resuelta por Johann F. C. Hessel, un profesor de Mineralogía de la Universidad de Heidelberg, quien, empleando argumentos geométricos y teniendo en cuenta las restricciones que impone la ley de los índices racionales de Haüy, dedujo en 1830 las **treinta y dos clases de simetría cristalina**.^[4] Estas clases de simetría representan las únicas posibles combinaciones de elementos de simetría que pueden mostrar los cristales³ (ver Figura 3). La constatación de que cualquier cristal que encontremos en la naturaleza, o que podamos cristalizar en el laboratorio, poseerá una simetría que puede clasificarse dentro de alguna de las treinta y dos clases de simetría cristalina es de gran importancia, pues demuestra que la forma externa de los cristales responde a un orden interno consistente con el apilamiento de celdas idénticas; es decir, los cristales en su interior son medios periódicos tridimensionales cuya periodicidad puede describirse mediante redes.

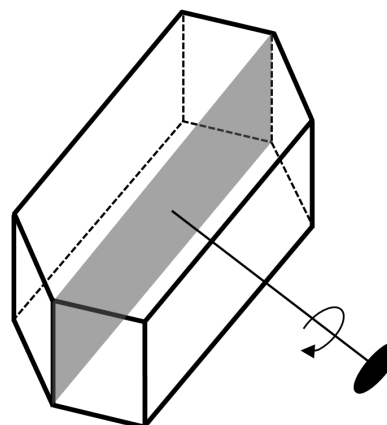


Figura 3. Ejemplo de un cristal perteneciente a la clase de simetría 2/m. Como puede verse, esta forma cristalina posee un plano de simetría (representado en gris) y un eje de rotación de 180° (rotación binaria) perpendicular a él

En el espacio bidimensional existen sólo cinco redes: la red oblicua, la rectangular, la rómbica, la cuadrada y la hexagonal. Estas redes planas son las únicas maneras

³ El trabajo de Hessel sobre las 32 clases cristalinas apareció publicado por primera vez en 1830 como un artículo con el título "Krystall" dentro del *Gehlers Physikalisches Wörterbuch* (Diccionario de Física de Gehler). Sin embargo, las ideas de Hessel fueron poco conocidas hasta que su trabajo fue publicado en 1897 como un libro titulado *Krystallometrie, oder Krystallonomie und Krystallographie* dentro de la colección de libros *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften* (Los clásicos de Ostwald de las Ciencias Exactas).

posibles de rellenar el espacio bidimensional con paralelogramos idénticos y sin dejar huecos. En tres dimensiones, las redes posibles son más numerosas pero también son limitadas. En concreto existen **catorce redes cristalinas** que permiten rellenar el espacio tridimensional y que se pueden derivar apilando redes planas de forma que se conserven o no determinados elementos de simetría (ver Figura 4). August Bravais, físico, mineralogista, astrónomo y marino francés, dedujo en 1848 las catorce redes cristalográficas que actualmente llevan su nombre.^[5] Teniendo en cuenta la simetría de las redes de Bravais, éstas pueden clasificarse en los denominados **siete sistemas cristalinos: triclínico, monoclinico, rómbico, tetragonal, cúbico, hexagonal y trigonal**⁴.

Una vez deducidas las treinta y dos clases cristalinas y las catorce redes de Bravais quedaba todavía por resolver el importante problema de combinar y hacer compatibles las simetrías que ellas presentan. Asumiendo que los cristales están compuestos por celdillas de átomos, la simetría externa de los cristales descrita por las treinta y dos clases de simetría tiene que tener una correspondencia en la estructura del cristal, de tal modo que deberán existir átomos que sean equivalentes mediante simples operaciones de simetría (rotaciones y reflexiones). Por ejemplo, si giramos un cristal con la morfología de un prisma hexagonal según el eje senario de ese prisma obtendremos seis veces la misma vista del cristal en una rotación completa de 360° (una vez cada 60°) y, obviamente, todas las posiciones de los átomos que componen ese cristal coincidirán cada vez que lo giremos 60°. Sin embargo, y aunque esta coincidencia de átomos es compatible con la periodicidad tridimensional de la estructura del cristal, la actuación del eje de simetría senario no nos permite relacionar los átomos contenidos en una celdilla unidad con los contenidos

en las celdillas contiguas o en celdillas sucesivas. En este caso, para relacionar un átomo con sus homólogos a lo largo de las tres direcciones del espacio debemos recurrir a las traslaciones impuestas por la red de Bravais hexagonal. De igual modo sucede cuando se consideran cada una de las treinta y dos clases de simetría cristalina y las redes compatibles con ellas. Así, mientras la simetría de cada clase cristalina permite obtener las posiciones de átomos equivalentes dentro de una celdilla unitaria –pero no nos informa de cómo éstas se repiten en el espacio–, la simetría de las redes de Bravais nos describe dicha repetición, pero no nos proporciona todos los átomos simétricamente equivalentes.

La deducción de todas las maneras posibles en que se pueden ordenar periódicamente objetos idénticos (como, por ejemplo, átomos, iones o moléculas) en el espacio tridimensional se basa en la idea de combinar de manera sistemática las treinta y dos clases de simetría con las catorce redes de Bravais, de tal modo que cada punto del objeto tenga el mismo entorno de puntos pero sin que necesariamente éstos estén orientados de igual modo con respecto a los nudos de la red. Esta deducción tuvo como resultado la derivación de los **230 grupos espaciales**, la cual fue llevada a cabo de manera independiente a finales del siglo XIX por el matemático alemán Arthur Moritz Schoenflies, el mineralogista ruso Evgraf Stepanovich Fedorov y el científico inglés William Barlow.^[6-8] Estos 230 grupos espaciales representan todos los posibles esquemas estructurales que pueden mostrar los cristales. Cualquier compuesto químico, por muy complejo que sea, si cristaliza lo hará de tal modo que la simetría de la disposición de sus átomos podrá adscribirse a uno de los 230 grupos espaciales.

Con la derivación matemática de los 230 grupos espaciales culminaba un esfuerzo de investigación extendido durante más de dos siglos que proporcionaba un robusto y consistente edificio teórico a la ciencia de los cristales. Sin embargo, este edificio no tenía todavía, a pesar de su coherencia, una base sólida. Todas las ideas sobre cómo debían ser las estructuras de los cristales estaban basadas en la observación de la morfología externa de cristales reales, pero el siglo XIX acabó sin que se hubiera probado que los cristales estaban constituidos por átomos ordenados periódicamente siguiendo una serie de patrones determinados. No fue hasta el año 1912 cuando se demostró de forma irrefutable que los átomos en el interior de los cristales se disponían según redes tridimensionales. Pero esta demostración únicamente pudo llevarse a cabo gracias al previo descubrimiento de los rayos X.

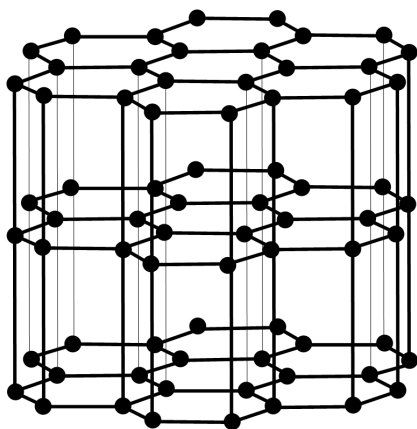


Figura 4. Red de Bravais hexagonal formada por apilamiento de redes hexagonales bidimensionales. Los nudos de la red, representados por puntos negros, definen un patrón de repetición tridimensional de un motivo el cual puede estar constituido por un átomo, un ion, una molécula o un conjunto de ellos

⁴ El físico, geógrafo y cristalógrafo alemán, Moritz Ludwig Frankenheim (1801-1869) derivó 15 redes tridimensionales, las cuales fueron reducidas a 14 por Bravais tres años después. Frankenheim también fue capaz de derivar las 32 clases de simetría cristalina, las cuales agrupó en cuatro sistemas cristalinos.

CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

En 1895, Wilhelm Conrad Röntgen, mientras experimentaba con un tubo de rayos catódicos en su laboratorio de la Universidad de Würzburg, observó una extraña radiación que era capaz de atravesar los sólidos e impresionar placas fotográficas. Con mucha cautela y modestia, Röntgen llamó a esa nueva radiación “rayos X”, pues desconocía su origen y su naturaleza. En 1900, Röntgen fue nombrado catedrático de Física y se trasladó a la Univer-

sidad de Múnich. Poco después, en 1906, el físico Arnold Johannes Wilhelm Sommerfeld también se incorporó a la Universidad como catedrático y en 1909, el discípulo de Max Planck, Max von Laue fue contratado como profesor asistente de Sommerfeld, uniéndose al grupo de investigación sobre rayos X. Uno de los objetivos que tenía este grupo era confirmar la naturaleza ondulatoria de los rayos X mediante la determinación de su longitud de onda. Esta determinación podría hacerse midiendo las distancias sobre un patrón de difracción generado al atravesar los rayos X una rejilla de tamaño similar al de su longitud de onda. El problema es que parecía que los rayos X tenían una longitud de onda tan pequeña que no era posible fabricar una rejilla con las dimensiones necesarias para que se observara la difracción.

Así estaban las cosas cuando a principios de 1912, Paul Peter Ewald defendió en la Universidad de Múnich su tesis doctoral sobre la interferencia de la luz con un modelo de cristal compuesto por resonadores. Poco antes de la defensa de su tesis, Ewald comentó a Laue algunos aspectos de su trabajo y Laue comenzó a pensar sobre lo que ocurriría si se utilizara un cristal como una rejilla para difractar los rayos X. La idea fue discutida entre algunos científicos de la Universidad de Múnich y no parecía que se llegara a un acuerdo sobre ella. Si se partía de la idea de que los cristales estaban formados por una disposición periódica de átomos con distancias entre ellos del orden de la longitud onda de los rayos X, entonces sería posible observar algún fenómeno de difracción. Sin embargo, la vibración térmica de los átomos los haría oscilar respecto a sus posiciones de equilibrio en la red cristalina, lo que podría impedir que se produjera una difracción coherente.

La mejor manera de salir de dudas sobre si un cristal podría difractar los rayos X o no era realizar un experimento. Este experimento consistió en colocar un cristal de sulfato de cobre delante de un haz de rayos X previamente colimado y ver qué es lo que quedaba impresionado en unas placas fotográficas situadas detrás del cristal. El experimento basado en la idea de Laue fue realizado por Walter Friedrich, asistente de Sommerfeld, y por el doctorando Paul Knipping, quienes diseñaron también el dispositivo experimental. La fuente de rayos X fue proporcionada por Röntgen y el cristal por Paul Heinrich von Groth, un catedrático de Mineralogía que desde hacía tiempo defendía que los cristales estaban constituidos por átomos situados en posiciones dadas por las redes tridimensionales.

El resultado del experimento no dejó lugar a dudas: la placa fotográfica mostraba una distribución de manchas alrededor de una mancha central más grande producida por la incidencia directa del haz de rayos X (ver Figura 5). De esta forma quedaban demostrados dos hechos fundamentales: el carácter ondulatorio de los rayos X y el orden periódico de las estructuras de los cristales.^[9] La segunda de estas conclusiones del experimento de Laue ponía el broche experimental a toda la teoría cristalográfica desarrollada desde el siglo XVII, proporcionándole una sólida base física. Por ello Max von Laue obtuvo el premio Nobel de Física en 1914. Pero quedaba todavía mucho por hacer. Una vez que se había demostrado que los cristales estaban

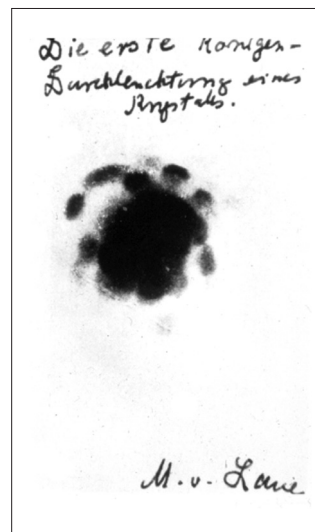


Figura 5. Fotografía de la primera difracción de rayos X firmada, por Max von Laue. Esta difracción se realizó empleando un cristal de sulfato de cobre. La mancha central corresponde a la impresión de la placa fotográfica por el rayo directo mientras que el resto de las manchas fueron producidas por los rayos X difractados por los planos del cristal

constituidos por una disposición ordenada y periódica de átomos, se planteó la posibilidad de determinar las posiciones de esos átomos. El principal problema con el que se enfrentaron entonces los cristalógrafos fue que no existen lentes para rayos X y, por tanto, no se puede construir un microscopio que empleando los rayos difractados por los cristales sirva para obtener imágenes ampliadas de sus estructuras. Debido a ello, la reconstrucción de una estructura cristalina a partir de rayos que ésta difracta ha de hacerse mediante métodos matemáticos.

Los primeros que propusieron un modelo de estructura cristalina a partir de patrones de difracción experimentales fueron William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg.^[10] En 1912 los Bragg presentaron la ecuación que lleva su nombre y demostraron que mediante el análisis de las medidas de los ángulos y de las intensidades de rayos difractados por un cristal era posible obtener las posiciones de los átomos que lo constituían⁵. En poco tiempo, los Bragg determinaron los parámetros de las celdas unitarias (el equivalente a las *moléculas integrantes* de Haüy) y las posiciones atómicas de las estructuras de compuestos sencillos como la sal común (NaCl), la blenda (ZnS) o el diamante (C). Por ello William Henry Bragg y William Lawrence Bragg fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 1915.

Las aportaciones de los Bragg condujeron rápidamente al desarrollo de lo que se hoy se conoce como Cristalografía de rayos X, una fructífera rama de la Cristalografía que se ocupa de determinar las estructuras cristalinas de todos los compuestos, tanto los que se encuentran en la

⁵ La ecuación de Bragg suele escribirse de la siguiente forma: $\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$, en donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es el espaciado de los planos cristalinos que difractan dicha radiación y θ es el ángulo que forman los rayos difractados con estos planos cristalinos. La ecuación de Bragg es, sin duda, una de las ecuaciones más importantes de la Cristalografía.

naturaleza como los que se sintetizan. Gracias al análisis de infinidad de patrones de difracción actualmente se conocen las estructuras cristalinas de aproximadamente un millón de compuestos químicos, los cuales se clasifican en minerales, aleaciones metálicas, compuestos inorgánicos sintéticos, compuestos orgánicos más o menos simples, y macromoléculas biológicas. Toda esta información estructural se encuentra disponible en diversas bases de datos y constituye un conocimiento extraordinario sobre la organización de buena parte de la materia que forma el mundo en el que vivimos. El conocer con precisión cómo son las estructuras de los materiales naturales y sintéticos cristalinos nos permite dar explicación a muchas de sus propiedades químicas, mecánicas, térmicas, ópticas, electrónicas y magnéticas. Esa información puede emplearse, además, como punto de partida para buscar y sintetizar nuevos compuestos con estructuras específicas que posean propiedades deseadas.

A medida que las técnicas y los métodos de análisis de estructuras cristalinas mediante difracción de rayos X fueron perfeccionándose, la complejidad de los compuestos químicos investigados aumentó. Ya en los años cuarenta y cincuenta del siglo xx los avances de la Cristalografía de rayos X hicieron posible el descubrimiento de las estructuras de algunas macromoléculas orgánicas formadas por cientos de átomos. En el lapso de unos pocos años se publicaron las estructuras de moléculas biológicas de gran importancia, como la penicilina (1945),^[11] la vitamina B12 (1955)^[12] y la mioglobina (1958).^[13] En esa época, los conocimientos cristalográficos y sobre el fenómeno de la difracción también hicieron posible el descubrimiento de la estructura de la molécula de codificación genética: el ácido desoxirribonucleico (ADN), cuya forma de doble hélice constituida por pares de nucleótidos complementarios juega un papel fundamental en su sorprendente capacidad de autorreplicación.^[14] (Ver Figura 6).

Estos primeros éxitos de la Cristalografía de rayos X en la larga tarea de desvelar la estructura de las princi-

pales biomoléculas tuvieron su reflejo en algunos de los premios Nobel otorgados a principios de los años sesenta. Así, en 1962 el premio Nobel de Química fue concedido a Max Perutz y John Kendrew por sus estudios cristalográficos de las proteínas hemoglobina y mioglobina y el de Medicina a Francis Crick, James Watson y Maurice Wilkins por descubrir la estructura del ADN. Poco después, en 1964, Dorothy Hodgkin fue galardonada con el premio Nobel de Química por la determinación de las estructuras de la insulina, la penicilina, la vitamina B12 y otras grandes moléculas biológicas. Todos estos premios Nobel pueden ser considerados como “cristalográficos”.

Con el rápido aumento del número de estructuras cristalinas conocidas, tanto de compuestos inorgánicos como de orgánicos, se pudo comprobar que la simetría de todas ellas podía adscribirse a alguno de los 230 grupos espaciales, si bien no todos estos grupos estaban representados con la misma frecuencia. Era evidente que la organización de los átomos según diferentes esquemas estructurales dependía de la naturaleza y la fuerza de los enlaces que se establecían entre ellos. El primer intento de establecer los principios químicos que rigen la construcción de las estructuras cristalinas se encuentra en el libro *The Nature of the Chemical Bond*,^[15] publicado en 1939 por Linus Pauling, químico y cristalógrafo americano, premio Nobel de Química en 1954. Basándose en la idea de electronegatividad⁶ y teniendo en cuenta las relaciones entre radios atómicos, Pauling enunció una serie de reglas cristalográficas –en principio sólo válidas para compuestos formados por enlaces iónicos pero que pueden generalizarse para otros tipos de enlaces–, mediante las cuales era posible explicar en términos generales por qué cada compuesto presenta una estructura determinada y no otra⁷. Sin duda, el libro de Pauling es uno de los textos que más ha contribuido al desarrollo de la Cristalografía moderna, la rama de la Cristalografía que estudia las relaciones entre la estructura y la composición química de los cristales. A pesar de ello, y aunque las reglas y conceptos introducidos por Pauling se siguen invocando para explicar las estructuras de los cristales y han supuesto un avance en nuestro conocimiento del estado cristalino, los principios últimos que determinan el ordenamiento atómico dentro de un cristal no son del todo conocidos. Así, la Cristalografía actual no es capaz aún de predecir estructuras cristalinas complejas a partir únicamente del conocimiento de la composición y de la estructura molecular de los compuestos químicos.

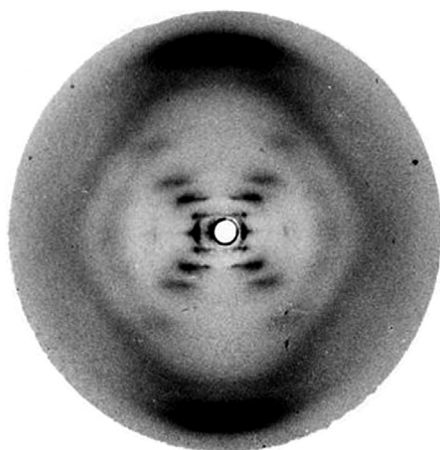


Figura 6. Fotografía de una difracción de rayos X por moléculas de ADN. Esta famosa fotografía (foto nº 51), obtenida por Rosalind Franklin en el King's College de Londres, fue mostrada por Maurice Wilkins a Francis Crick y James Watson, quienes después de interpretarla adecuadamente publicaron en 1953 el primer modelo correcto de la estructura del ADN. La distribución de las manchas con forma de X es indicativa de que la difracción fue producida por una estructura helicoidal

⁶ Según Pauling, la electronegatividad es la fuerza con la que un átomo atrae a los electrones. Así, los átomos altamente electro-negativos tenderán a atraer hacia ellos los electrones de aquellos con una electronegatividad menor, lo que conduce a la formación de enlaces químicos.

⁷ Entre otras cosas, las reglas de Pauling permitieron dar una explicación al hecho de que compuestos similares químicamente presentaran estructuras cristalinas idénticas. Este fenómeno, descubierto por Eilhard Mitscherlich en la primera mitad del siglo XIX, se conoce con el nombre de isomorfismo y tiene su origen en los similares esquemas de coordinación que muestran compuestos análogos.

CRECIMIENTO DE CRISTALES

Una vez que quedó claro que los cristales estaban formados por millones de átomos perfectamente ordenados siguiendo patrones periódicos tridimensionales, los científicos comenzaron a preguntarse acerca de los mecanismos que conducen a tan sorprendente ordenación. Es evidente que la aparición de un primer núcleo de cristal en el seno de un medio desordenado (como un líquido o un gas) se tiene que deber a que, bajo determinadas condiciones de presión y temperatura, una configuración ordenada de unos pocos átomos posee una energía menor que esos mismos átomos moviéndose más o menos libremente dentro del medio desordenado. Esta ventaja energética sólo se puede conseguir cuando el medio está sobresaturado con respecto al sólido cristalino. En el caso de compuestos solubles en agua o en disolventes orgánicos, una solución se encontrará sobresaturada con respecto a dicho compuesto cuando su concentración supere a su solubilidad para una determinada temperatura. Un ejemplo sencillo de generación de sobresaturación lo podemos observar cuando una solución de sal común preparada en caliente la dejamos enfriar. Al disminuir la solubilidad con el descenso de la temperatura a presión constante, llegará un momento en que la concentración de sal inicial sea mayor que su solubilidad. Cuando la sobresaturación así generada supere un cierto valor se comenzarán a formar núcleos de cristales de sal que en poco tiempo se harán visibles. Este simple experimento que podemos realizar en la cocina de nuestra casa demuestra que **la sobresaturación es la fuerza conductora de la cristalización**. Aunque existen diversas maneras de generar sobresaturación (por enfriamiento, por mezcla de disolventes en los que un sólido tiene diferente solubilidad, por mezcla de reactivos, etc.), la observación de núcleos cristalinos nos indicará siempre la existencia de un medio sobresaturado.

Pero una vez que aparece una configuración cristalina energéticamente favorable, surge la siguiente cuestión fundamental: ¿cómo puede ésta aumentar de tamaño hasta producir cristales que incluso pueden observarse a simple vista? En otras palabras, ¿cómo se produce el crecimiento de un cristal a partir de un núcleo inicial? Obviamente, tal crecimiento debe producirse mediante una incorporación secuencial de átomos a determinadas posiciones existentes sobre las superficies de ese núcleo cristalino. Resulta por tanto esencial conocer en primer lugar cómo son esas posiciones y qué ocurre cuando los átomos se fijan a ellas desde el medio de crecimiento.

El primer modelo teórico de la superficie de un cristal en relación al fenómeno del crecimiento cristalino lo desarrollaron el alemán Walter Kossel y los búlgaros Iwan Stranski y Rostislav Kaischew entre los años veinte y treinta del siglo xx.^[16-18] Kossel propuso un sencillo modelo de cristal (el actualmente denominado *crystal de Kossel*) que en cierto modo retoma de nuevo la idea de Haüy de *molécula integrante*. Así, un *crystal de Kossel* cúbico estará formado por pequeños cubos adosados unos a otros de forma análoga a como se disponen las piezas en un juego de *Tetris* tridimensional. Cada uno de esos cubos se considera una unidad de crecimiento y posee seis direcciones posibles de

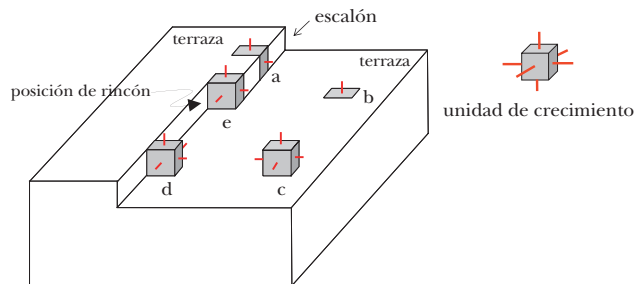


Figura 7. Análisis energético de la superficie de un *crystal de Kossel*. Cuando una unidad de crecimiento con seis enlaces sin saturar se incorpora a alguna de las posiciones disponibles sobre la superficie se producen las siguientes situaciones: (1) la incorporación sucede en un hueco existente sobre un escalón (posición a) y los cuatro enlaces sin saturar del hueco son parcialmente saturados, quedando tras la incorporación solamente dos libres; (2) la incorporación se produce sobre un hueco en una terraza (posición b) y de los cinco enlaces sin saturar del hueco sólo queda uno; (3) la unidad de crecimiento se fija directamente sobre una terraza (posición c) y el enlace sin saturar de la superficie es sustituido por cinco; (4) la fijación tiene lugar sobre el borde de un escalón (posición d), con lo que dos enlaces sin saturar se transforman en cuatro; (5) la incorporación ocurre sobre una posición de rincón (posición e), de tal modo que tres enlaces permanecen sin saturar antes y después de dicha incorporación. Como puede verse en esta última situación se mantiene constante la energía de superficie del *crystal de Kossel*.

enlace que coinciden con las perpendiculares a las caras del cubo (ver Figura 7). Imaginemos ahora la superficie de ese *crystal de Kossel* atravesada por un escalón con la altura de una unidad de crecimiento, el cual separa dos terrazas planas. Imaginemos también que tanto a lo largo de los escalones como de las terrazas existen huecos del tamaño de una o más unidades de crecimiento. Una vez imaginadas estas cosas, podemos proceder a evaluar las variaciones de la energía de esa superficie del *crystal de Kossel* cuando se incorporan unidades de crecimiento a las distintas posiciones disponibles.

Un primer análisis de un *crystal de Kossel* muestra que la incorporación de una unidad de crecimiento en las distintas posiciones sobre su superficie modifica de manera diferente el número de enlaces sin saturar. Asumiendo que el medio de crecimiento está sobresaturado, lo que en principio es una condición necesaria pero no suficiente para que se produzca el crecimiento de un cristal, la única posición que deja invariable el número de enlaces sin saturar es la denominada posición de rincón (*kink site*). La incorporación de una unidad de crecimiento en cualquier otra posición en la superficie, o bien aumenta el número de enlaces sin saturar, lo que hace que el evento de incorporación sea energéticamente poco favorable, o bien lo disminuye. Sin embargo, las posiciones para las que sucede esto último son limitadas y rápidamente se rellenarán, con lo que el crecimiento de cristal se detendrá. De manera diferente, la posición de rincón es repetible, es decir, que una vez que una unidad de crecimiento se incorpora a ella se genera una posición de rincón idéntica y el crecimiento puede continuar mientras la condición de sobresaturación se mantenga.

El concepto de posición de rincón es un concepto fundamental en la teoría del crecimiento de cristales, pues identifica los lugares en donde se va a producir la incorporación de unidades de crecimiento cuando un cristal crece a partir de un medio sobresaturado. Los trabajos de Yakov Frenkel (1945), W. K. Burton y Nicolás Cabrera (1949) demostraron que por encima del cero absoluto los bordes de

los escalones sobre las superficies de los cristales de metales generan espontáneamente un número relativamente elevado de posiciones de rincón.^[19,20] Teniendo en cuenta esto, puede decirse que los escalones cristalinicos incorporarán unidades de crecimiento y avanzarán sobre la superficie del cristal siempre que se encuentren en un medio sobresaturado. Pero, a diferencia de las posiciones de rincón, los escalones no se pueden generar de forma espontánea sobre las superficies de los cristales. Esto plantea un serio problema, pues quiere decir que una vez que los escalones existentes sobre la superficie de un cristal alcanzan el borde de ésta, el crecimiento se debería detener, cosa que no ocurre. Para resolver esta situación paradójica resulta necesario encontrar un mecanismo de generación de escalones sobre la superficie de un cristal.

El primer modelo propuesto para describir el crecimiento de una superficie cristalina mediante la aparición y propagación de escalones fue el resultado de los trabajos de Max Volmer (1922), Walter Kossel (1927) e Iwan N. Stranski (1928) y la posterior formalización matemática llevada a cabo por Richard Becker y Werner Döring (1935).^[21,16,17,22] Según estos investigadores, las superficies de los cristales crecen por un mecanismo llamado **nucleación bidimensional**. Esto quiere decir que, cuando un medio de cristalización está lo suficientemente sobresaturado, sobre la superficie del cristal aparecerán de forma espontánea núcleos bidimensionales con la altura de una unidad de crecimiento. Así, la nucleación bidimensional constituye el buscado mecanismo de generación de escalones, pues los bordes de los núcleos bidimensionales son escalones que poseerán un elevado número de posiciones de rincón. La incorporación de unidades de crecimiento a estas posiciones de rincón existentes en los bordes de los núcleos o islas bidimensionales conducirá a su crecimiento y coalescencia, como si se tratara de gotas de aceite sobre una superficie lisa. Una vez completada una capa de la superficie del cristal, o incluso antes de que esto ocurra, aparecerán nuevos núcleos bidimensionales que a su vez crecerán y coalescerán. De este modo, mediante la nucleación repetida y el crecimiento de los núcleos generados, las superficies cristalinas crecerán dentro de un medio sobresaturado (ver Figura 8).

El modelo por nucleación bidimensional dio una primera explicación completa al fenómeno del crecimiento cristalino. Sin embargo, poco después de proponerse comenzaron a surgir inconvenientes. El mayor de ellos era que para que se produjera la nucleación bidimensional sobre una superficie cristalina eran necesarios niveles de

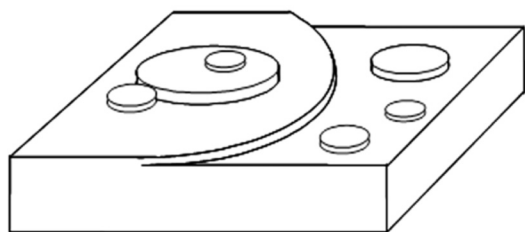


Figura 8. Representación esquemática de nucleación bidimensional sobre la superficie de un cristal. Una vez aparecidas las islas, éstas se propagan por la superficie hasta que coalescen con otras y forman monocapas continuas y homogéneas

sobresaturación bastante elevados, algo que contradecía la evidencia experimental. Los cristales eran capaces de crecer incluso en medios infinitesimalmente sobresaturados, para los cuales la barrera energética para la nucleación bidimensional era tan grande que ésta podía descartarse como mecanismo efectivo de crecimiento. Esta nueva paradoja fue resuelta por W. K. Burton, Nicolás Cabrera y Frederick Charles Frank, quienes durante la reunión de la Faraday Society que tuvo lugar en Bristol en 1949 presentaron un nuevo modelo de crecimiento cristalino basado en la existencia de dislocaciones helicoidales en los cristales.^[23]

Una dislocación helicoidal es un defecto de ordenamiento atómico que afecta a una fila de la red cristalina y que hace que un plano tenga continuidad dentro de la estructura de un cristal siguiendo una trayectoria similar a la de una escalera de caracol (ver Figura 9a). La importancia de las dislocaciones helicoidales para el crecimiento cristalino radica en que cuando esa imaginaria escalera de caracol emerge en la superficie del cristal genera un escalón con al menos una posición de rincón, lo que permitirá su avance en un medio infinitesimalmente sobresaturado. El avance de ese escalón generará otro escalón, cuyo avance generará otro y así sucesivamente. De esta manera, la incorporación de unidades de crecimiento conducirá al desarrollo de una espiral de crecimiento cuyo origen permanecerá fijo y en donde siempre existirá una posición de rincón en donde se podrán seguir incorporando unidades de crecimiento de forma continua. Este mecanismo se denomina **crecimiento en espiral** y, como puede comprobarse fácilmente, proporciona una fuente inagotable de escalones de crecimiento, cuyo avance dará lugar al crecimiento de la cara sobre la que se generan (ver Figura 9b).

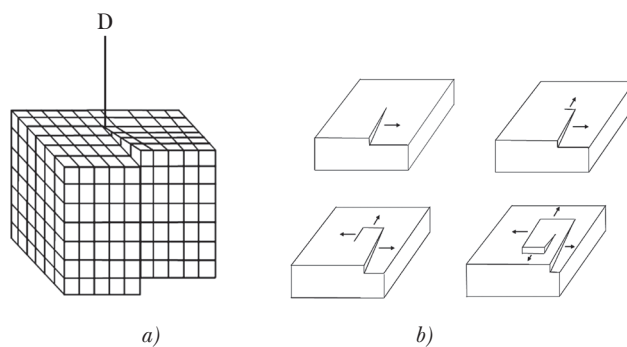


Figura 9. a) Representación esquemática de una red cristalina tridimensional mostrando una dislocación helicoidal. Como puede verse, alrededor de la línea de dislocación (D), un plano cristalino tiene continuidad siguiendo una trayectoria helicoidal alrededor de ella. b) Esquema de desarrollo de una espiral de crecimiento. Las flechas indican el avance de los escalones

La presentación del modelo de crecimiento en espiral generó un intenso debate en el seno de la comunidad científica dedicada al estudio de la formación de los cristales. El principal obstáculo que encontró el nuevo modelo para ser aceptado fue el hecho de que asumía que la existencia de defectos (dislocaciones) era una condición necesaria para que se produjera el crecimiento de un cristal. Teniendo en cuenta que las estructuras cristalinas se consideraban

entonces como perfectas repeticiones periódicas de átomos y que las dislocaciones helicoidales y las espirales de crecimiento no habían sido todavía observadas, es fácil entender el rechazo de los creadores del modelo de crecimiento cristalino por nucleación bidimensional a las nuevas ideas. Los defensores de la nucleación bidimensional consideraban que el crecimiento por espirales, en caso de existir, no sería más que un caso patológico y poco relevante de crecimiento cristalino, pues ¿cómo era posible que la perfección de las estructuras cristalinas requiriera para su formación defectos en su ordenamiento? Esta reticencia, más bien filosófica, fue rápidamente superada, pues poco después de publicarse los trabajos de Burton, Cabrera y Frank se comenzaron a observar espirales de crecimiento en numerosas superficies de cristales. La primera observación de una espiral de crecimiento la llevó a cabo en 1950 L. J. Griffin sobre un cristal de berilo empleando técnicas interferométricas.^[24] Un año después A. R. Verma observó espirales de crecimiento sobre caras de cristales de carburo de silicio (SiC) formados a partir de fundidos^[25] (ver Figura 10). De hecho, las espirales de crecimiento se podían encontrar en las caras de prácticamente cualquier cristal, pero no se habían sabido ver.

Ahora sabemos, que el crecimiento en espiral y la nucleación bidimensional constituyen dos mecanismos de crecimiento cristalino compatibles y efectivos dependiendo de las condiciones de sobresaturación. Así, a altas sobresaturaciones la nucleación bidimensional será el mecanismo predominante, mientras que cerca del equilibrio el desarrollo de espirales será la única manera de que las caras de los cristales crezcan. Sin embargo, estos dos mecanismos no son los únicos posibles. Cuando los niveles de sobresaturación son extremadamente altos, las unidades de crecimiento son tan numerosas que se fijan de manera indiscriminada sobre las caras de los cristales. Esto tiene como resultado el que dichas caras se vuelvan extremadamente rugosas a escala molecular y dejen de ser planas. De esta manera, las caras pierden su identidad y el crecimiento de los cristales depende más de la geometría del aporte de unidades de crecimiento que de las restricciones estructurales impuestas por dichos cristales. Cuando esto sucede, los cristales muestran morfo-

logías redondeadas o dendríticas, como por ejemplo las que presentan los cristales que forman los copos de nieve. Este tipo de mecanismo de crecimiento se denomina **difusivo o continuo** y es característico de condiciones muy alejadas del equilibrio.

Los tres mecanismos de crecimiento descritos anteriormente constituyen tres formas alternativas de construir estructuras cristalinas y son válidos, tanto para compuestos inorgánicos sencillos como para complejas moléculas orgánicas. Pero, independientemente de cuál de estos mecanismos de crecimiento actúe, podemos estar seguros de que el resultado será una estructura perteneciente a uno de los 230 grupos espaciales.

CONCLUSIÓN

La Cristalografía es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y formación de los cristales, así como la interacción de éstos con la radiación. Desde las primeras observaciones y medidas sobre caras de cristales hasta el actual control de la cristalización de numerosas sustancias, tanto inorgánicas como orgánicas, o la determinación de las estructuras cristalinas de moléculas formadas por cientos o miles de átomos, se ha recorrido un camino de más de trescientos años de apasionante trabajo teórico y experimental. Actualmente, la Cristalografía es una disciplina fundamental para el desarrollo de otras ciencias como la Física, la Química, la Geología o la Biología. También los conocimientos y métodos de la Cristalografía son esenciales para el diseño de nuevos materiales, dispositivos electrónicos o fármacos. Pero la Cristalografía todavía se enfrenta a muchos retos. Una prueba de ello es el reciente descubrimiento de nuevos materiales nanoestructurados, del grafeno⁸, o de los denominados cuasicristales⁹, cuyas peculiares estructuras y propiedades comienzan ahora a investigarse. También hay mucho por hacer en lo que se refiere al diseño de materiales cristalinos “convencionales” con comportamientos mecánicos y electrónicos específicos, y mucho por investigar en el campo de la cristalización de sustancias con nuevas propiedades químicas o farmacológicas. Tampoco se puede dejar de mencionar el inmenso campo de investigación que supone para la Cristalografía la formación de cristales en medios naturales, tanto en la Tierra como en otros planetas. Así, parece que los cristalógrafos, a pesar de dedicarse a una ciencia con casi cuatro siglos de antigüedad, van a seguir teniendo trabajo y entretenimiento durante todavía mucho más tiempo.



Figura 10. Espiral sobre la superficie de un cristal de SiC, una de las primeras espirales de crecimiento observadas después de la publicación de los trabajos de Burton, Cabrera y Frank. A. R. Verma (1951)

⁸ El grafeno, una forma del carbono similar al grafito, podría considerarse un caso de cristal bidimensional en el que la estructura periódica se observa únicamente en dos dimensiones. Los descubridores del grafeno, Andre Geim y Konstantin Novoselov, fueron galardonados en 2010 con el premio Nobel de Física.

⁹ Los cuasicristales son sólidos que presentan un ordenamiento no periódico de sus átomos. En el año 2011 se concedió el premio Nobel de Química a Daniel Shechtman por el descubrimiento de este nuevo tipo de materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. Steno, *De Solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus*. Florentiae ex typographia sub signo Stellae. Florentia, 1669.
- [2] J. B. Romé de L'Isle, *Cristallographie, ou Description des formes propres a tous les corps du regne minéral, dans l'état de combinaison saline, pierreuse ou métallique, avec figures & tableaux synoptiques de tous les cristaux connus*, De l'Imprimerie de Monsieur, Paris, 1783.
- [3] R. J. Haüy, *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux: appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées*. Chez Gogué & Née de la Rochelle, Libraires, Quai des Augustins, près le Pont Saint-Michel, Paris, 1784.
- [4] a) J. C. F. Hessel, *Krystall* en Johann Samuel Traugott Gehlers Physikalisches Wörterbuch. Bd. V. II. Abtheilung. I bis K, E. B. H. W. Brandes (Hrsg.): Schieweckert. Leipzig, 1830. b) J. F. C. Hessel en *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften*, 88, 89, Leipzig, 1897.
- [5] A. Bravais, *J. de l' Ecole Polytech.*, 1850, 19, 1-128.
- [6] A. M. Schoenflies, *Krystallsysteme und Krystallstruktur*. B. G. Teubner, Leipzig, 1891.
- [7] a) E. S. Fedorov, *Zapiski Imperatorskogo S. Petersburgskogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 1891, 2, 28, 1-146. b) E. S. Fedorov en *Symmetry of Crystals*, American Crystallographic Association Monograph No. 7. 50-131. Buffalo, N. Y, 1971.
- [8] W. Barlow, *Z. Kristallogr.u. Mineral*, 1894, 23, 1-63.
- [9] M. V. Laue, *Sitzungsberichte der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Mathematische-Physische Klasse*, 1912, 42, 303-322.
- [10] a) W. L. Bragg, *Camb. Philos. Soc.*, 1913, 17, 43-57. b) W. L. Bragg, *P. Roy. Soc. Lon.*, A89, 1913, 248-277.
- [11] D. Crowfoot, C. W. Bunn, B. W. Rogers-Low, A. Turner-Jones en *Chemistry of Penicillin* (Eds.: H. T. Clarke, J. R.; Johnson, R. Robinson), Princeton University Press. 1949, pp. 310-367.
- [12] a) C. Brink, D. C. Hodgkin, J. Lindsey, J. Pickworth, J. H. Robertson, J. G. White, *Nature*, 1954, 174, 4443, 1169-1171. b) D. C. Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J., Prosen, J. G. White, *Nature*, 1955, 176, 4477, 325-328.
- [13] J. G. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff, D. C. A Phillips, D. C. A Nature, 1958, 181, 4610, 662-6.
- [14] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature*, 1953, 171, 737-738.
- [15] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*. Cornell University Press. New York, 1939.
- [16] W. Kossel, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse S*, 1927, 135-143.
- [17] I. N. Stranski, *Z. Phy. Chem.*, 1928, 136, 259-278.
- [18] I. N. Stranski, R. Kaischew, *Z. Phys. Chem. B*, 1934, 26, 100-113.
- [19] J. Frenkel, *J. Phys.-USSR*, 1945, 9, 392-398.
- [20] W. K. Burton, N. Cabrera, *Discuss. Faraday Soc.* 1949, 5, 33-40.
- [21] M. Volmer, *Z. Phys.* 1922, 9, 193.
- [22] R. Becker, W. Döring, *Ann. Phys.*, 1935, 24, 719-752.
- [23] (a) W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *Nature*, 1949, 163, 398-399. (b) W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, *F. C. Philos. T. Roy. Soc.* 1951, 243, 299-358.
- [24] L. J. Griffin, *Philos. Mag.*, 1950, 41, 196-199.
- [25] A. R. Verma, *Nature*, 1951, 167, 939.

© 2014 Real Sociedad Española de Química

Conferència FÈLIX SERRATOSA 2015


Societat Catalana de Química


Real Sociedad Española de Química

Dilluns, 19 de gener de 2015

LOC: Aula Enric Casassas de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona (C. Martí i Franquès, 1-11, de Barcelona)

17.00 h Presentació de l'acte, a càrrec d'Albert Moyano i Antoni Riera, de la Universitat de Barcelona

17.15 h «Novel directing groups in C-H activation and alkyne functionalization», a càrrec de Juan Carlos Carretero, de la Universitat Autònoma de Madrid

18.30 h «The hydrolytic kinetic resolution reaction», a càrrec d'Eric N. Jacobsen, de la Universitat de Harvard, Cambridge (Massachusetts)

Dimarts, 20 de gener de 2015

LOC: Auditori del Centre de Recerca Matemàtica (CRM), de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona (Edifici C, Campus de Bellaterra).

10.00 h «Anion-binding catalysis», a càrrec d'Eric N. Jacobsen, de la Universitat de Harvard, Cambridge (Massachusetts)

Amb el suport de


 Facultat de Química


 UAB
 Universitat Autònoma de Barcelona


 ICIQ


 CSIC


 Institut de Ciències Químiques