

Instituto de Investigaciones en Materiales. UNAM

2014
Año de la
cristalografía



2014
Año de la
cristalografía



Nueva época, año 1, número 2, febrero de 2015, revista fundada en 2003.

MATERIALES AVANZADOS

En portada...



La cristalografía en nuestra vida cotidiana.

50

Directorio



Universidad Nacional Autónoma de México

Dr. José Narro Robles

Rector

Dr. Eduardo Bárzana García

Secretario General

Dr. Carlos Arámburo de la Hoz

Coordinador de la Investigación Científica



Instituto de Investigaciones en Materiales

Ana María Martínez Vázquez

Directora del Instituto de Investigaciones en Materiales

Enrique Lima Muñoz

Editor Responsable

COMITÉ EDITORIAL

Patricia Guadarrama Acosta

Francisco Morales Leal

Estrella Ramos Peña

Ernesto Rivera García

Gabriel Torres Villaseñor

PRODUCCIÓN

Editorial Terracota, S.A. de C.V.

Edición: Pilar Tapia

Editor Científico: Antonio Reina Tapia

Diseño: Raymundo R. Vázquez

Los editores autorizan la reproducción de los artículos que se publican en *Materiales Avanzados* siempre y cuando se cite la fuente.



Materiales Avanzados, Publicaciones UNAM, es una publicación semestral del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM. Editor Responsable: Enrique Lima Muñoz. Reserva de derechos al uso exclusivo del título ante el Instituto Nacional del Derecho de Autor de la Secretaría de Educación Pública 04-2003-041612533600-102. Certificado de licitud de título 12619, Certificado de licitud de contenido 10191, expedidos por la Comisión Calificadora de Publicaciones y Revistas Ilustradas de la Secretaría de Gobernación. ISSN 1665-7071.

Presentación

Materiales Avanzados es una revista universitaria de carácter científico, con arbitraje, de periodicidad semestral, dedicada a la difusión de artículos que contribuyen a la comprensión de la ciencia y la ingeniería de materiales.

Esta publicación, en su número 23, contribuye a un mejor entendimiento de la cristalografía, que explica el maravilloso mundo de los cristales, en el marco del Año Internacional de la Cristalografía que se celebra este 2014.

La revista se estructura en tres bloques de contenido.

La primera sección está dedicada a las biografías de los pioneros de la cristalografía; en estos textos se cuentan los fascinantes descubrimientos de principios del siglo xx que dieron origen a la cristalografía moderna, pues permitieron observar la estructura atómica de los cristales. Entre la física, la química, la biología y las matemáticas, la cristalografía está en el principio de numerosas aplicaciones y en la concepción de nuevos materiales.

En la segunda y corta sección publicamos algunas noticias que nos sugieren temas modernos de cristalografía para ampliar nuestros conocimientos sobre esta disciplina.

Finalmente, en la tercera sección encontramos los artículos que habitualmente publicamos en Materiales Avanzados, claro está que esta vez tienen como eje principal la cristalografía. Así, encontraremos tres artículos que hacen el recuento de cómo se origina y evoluciona la cristalografía hasta encontrarla hoy en nuestras vidas, ya sea en el arte o en los sistemas vivos.

Después de los artículos de introducción a la cristalografía, está el texto “Simetría puntual en cristales y proyección estereográfica”, con cuya lectura aprenderemos a describir cristales trazando ejes, planos y proyecciones. Enseguida presentamos un artículo que describe el método cristalográfico más utilizado para elucidar estructuras: la difracción de rayos X. Por último, las técnicas de caracterización avanzan y la cristalografía se actualiza, ayudada por estas técnicas, y en el artículo final se describe cómo la microscopía electrónica y la difracción de electrones se han convertido en una herramienta muy poderosa para hacer cristalografía.

Materiales Avanzados es el resultado de la participación de todos los miembros del Comité Editorial. En esta ocasión, también agradecemos sinceramente a los miembros de la Sociedad Mexicana de Cristalografía, que participaron muy amablemente en la preparación de este número. Gracias a María Elena Villafuerte, Gonzalo González, José Chávez y Lauro Bucio por su participación. Los invitamos a ustedes, estimados lectores, a disfrutar de este número especial de nuestra revista.



Wilhelm Röntgen y los rayos X

Wilhelm Röntgen nació en marzo de 1845 en Lennep, Prusia, hoy Remscheid, actual Alemania. A los tres años su familia se trasladó a Apeldoorn, Holanda. Ingresó en la Escuela Técnica de Utrecht, y durante su estancia fue acusado de realizar la caricatura de uno de sus profesores, hecho que él jamás reconoció, y fue expulsado por esta causa cuando tenía 17 años. Tomó algunos cursos como oyente en la Universidad de Utrecht, por no cumplir con los requisitos necesarios. En 1865, a los 20 años, ingresó en la Escuela Politécnica de Zurich para estudiar ingeniería mecánica.

Ahí se despertó su interés por la física, debido, quizá, a la influencia de profesores como Julius Clausius, considerado uno de los fundadores de la termodinámica, y Kundt, reconocido científico especializado en trabajar en el campo de la luz y el sonido. De hecho, Röntgen fue asistente de Kundt en la cátedra de física, reorganizaron juntos el laboratorio de física experimental y cuando Kundt se trasladó a la



Wilhelm
Röntgen
(1845-1923)

Universidad de Würzburg se llevó a Röntgen, quien aún no podía tener un puesto académico por no haber aprobado los exámenes de griego y latín. Se graduó en 1869.

Más tarde, en 1872, ambos se trasladaron a la Universidad de Estrasburgo, en donde Röntgen recibió el nombramiento de profesor en 1874. Ahí trabajó en la determinación del calor específico de los gases, en la conductividad térmica de los cristales y en la rotación del plano de polarización de la luz por los cristales. Un año más tarde aceptó ser profesor de matemáticas y química en la Academia Agrícola de Hohenheim, pero regresó a Estrasburgo, donde ocupó un puesto de profesor asociado de física teórica que le permitió dedicar mucho tiempo a la investigación. Esta fue una de las etapas más productivas de su trabajo científico.

En 1879 aceptó el cargo de profesor y director del Instituto de Física de la Universidad Hessian-Ludwigs, en Giessen, Alemania. Este puesto le permitió, por primera vez, tener una posición más cómoda para desarrollar su trabajo, disponiendo de buenas instalaciones y presupuesto. Trabajó buscando una relación entre la luz y la electricidad.

Como una ironía de la vida, la Universidad de Utrecht, que en su momento no lo había aceptado como alumno, le ofreció la cátedra de física, ¿puede imaginarse el lector cuál fue la respuesta? La rechazó. Contaba entonces con 43 años y una buena reputación como profesor e investigador.

En 1888 ocupó la cátedra de física de la Universidad de Würzburg (de la que llegó a ser rector), con un impresionante instituto de física con varios laboratorios, aulas, salas de conferencias e incluso una residencia para su director. En este periodo estudió los efectos de la presión en las propiedades de los líquidos y sólidos. En 1894 fallecieron tres de sus amigos, todos ellos hombres de ciencia: August Kundt —quien fue su profesor—, Heinrich Rudolf Hertz —descubridor, entre otras cosas, del efecto fotoeléctrico— y Hermann Ludwig F. Von Helmholtz —el inventor del oftalmoscopio.

En 1895, mientras hacía experimentos con corrientes eléctricas en el seno de un tubo de cristal al vacío (tubo de rayos catódicos), observó que una muestra de cartón recubierta de cristales de platinocianuro de bario colocada cerca del tubo emitía luz cuando el tubo estaba en funcionamiento y desaparecía cuando se desconectaba la corriente. Logró determinar que los rayos se propagaban en línea recta, y también demostró que eran de alta energía, pues ionizaban el aire y no se desviaban por los campos eléctricos ni magnéticos. Al no presentar ninguna de las propiedades comunes de la luz, como la reflexión y la refracción, Röntgen pensó erróneamente que estos rayos no estaban relacionados con ella. En razón, pues, de su extraña naturaleza, denominó a este tipo de radiación rayos X.

Para explicar el fenómeno Röntgen argumentó que, cuando los rayos catódicos (electrones) chocan con el cristal del tubo

se forma algún tipo de radiación capaz de desplazarse hasta el compuesto químico y provocar en él la luminiscencia.

Descubrió que esta radiación era capaz de pasar a través de algunos objetos, como el papel, la madera y una delgada capa de aluminio; descubrió además que esta radiación velaba las placas fotográficas.

También se dio cuenta de que al sostener un aro de plomo con sus dedos, no sólo veía el aro, sino los huesos de la mano. Se le ocurrió que podía “imprimir” la imagen en una placa fotográfica. Fue así como hizo la primera radiografía.

El 28 de diciembre de 1895 Röntgen hizo llegar a una revista científica y a los principales físicos de Europa un documento en el que detallaba su descubrimiento, acompañado de una radiografía de su propia mano. Entre los científicos que recibieron la comunicación se encontraba Poincaré, quien, el 24 de enero de 1896, lo mostró en la reunión semanal de la Académie des Sciences de París, y sugirió a su colega y amigo Antoine-Henri Becquerel, que estaba trabajando en las propiedades de las sales de uranio y de otras sustancias que manifestaban fluorescencia, que si los rayos X podían causar fluorescencia, tal vez algunas sustancias fluorescentes podrían emitir rayos X. No pasó mucho tiempo antes de que la noticia apareciera en todos los periódicos y diarios de gran difusión, produciendo un gran efecto entre el público en general. Röntgen intuyó inmediatamente la posibilidad de la aplicación del descubrimiento al campo de la medicina, y

llevó a cabo él mismo la primera observación radiográfica de los huesos.

En febrero de 1896 Röntgen tomó una radiografía de un brazo fracturado y la envió al British Medical Journal para probar el extraordinario poder diagnóstico de su hallazgo. El trabajo salió publicado ese mismo mes. Sin embargo, no se ocupó más de su descubrimiento en lo que se refiere a su utilidad médica, su interés siguió concentrado en el campo de la física. Este hallazgo le acarreó reconocimientos, premios, condecoraciones y diversos nombramientos honoríficos en todo el mundo, que se alargaron hasta su muerte. En 1901 recibió el primer premio Nobel de Física y donó todo el dinero a la Universidad para apoyar la investigación.

El descubrimiento de los rayos X supuso una revolución en los campos de la física y la medicina, y buena parte del mundo científico se volcó en su estudio. Su descubrimiento hizo que la radiología fuera contemplada como una rama de la ciencia y señaló el comienzo de la era de la electrónica, además de proporcionar a la medicina un nuevo método de diagnóstico.

Por otra parte, las noticias falsas acerca de las extraordinarias propiedades de los rayos X tuvieron un gran eco social. Algunos ignorantes detractores intentaron vetarlos (decían que con ellos era posible ver a las mujeres desnudas), y los mercachifles se aprovecharon del desconocimiento general, al extremo de que varios fabricantes de ropa interior se



Radiografía de la mano de Anna Bertha Röntgen

enriquecieron notablemente vendiendo prendas anti-rayos X. El absurdo llegó hasta los legisladores; en el estado de Nueva Jersey se prohibió instalar rayos X en los gemelos de teatro para salvaguardar la intimidad de las coristas.

El inventor e industrial norteamericano Thomas Edison, enterado de la existencia del descubrimiento, se puso en contacto con Röntgen, insistiendo para comprarle la patente de los rayos X, a lo que Roentgen se negó rotundamente, pues consideraba los beneficios de su invento patrimonio de la humanidad. Aunque se resignó a no conseguir la patente, Edison instaló en la Exposición Eléctrica de Nueva York, de 1896, una atracción en la que por unas monedas se podía meter la mano frente a un aparato de rayos X que proyectaba los huesos sobre una pantalla fluorescente. El encargado de la atracción, después de unas semanas de trabajo, perdió la piel de la mano por quemaduras profundas y falleció a causa de la subsecuente infección; fue la primera víctima en la historia de la radiación.

Después de este importante descubrimiento, muchos otros investigadores intentaron atribuirse el logro. No obstante, Röntgen nunca ocultó que se basó en el trabajo de otros, como J. Plucker (1801-1868), J.W. Hittorf (1824-1914), C.F. Varley (1828-1883), E. Goldstein (1850-1931), William Crookes (1832-1919), H. Hertz (1857-1894) y Von Lenard (1862-1947). Algunos físicos pudieron producir estos rayos pero no fueron capaces de reconocer la importancia del fenómeno. En cambio,

Phillip Lenard, quien ideó el tubo con un orificio que permitía que los rayos catódicos escaparan, no recibió el reconocimiento que le correspondía.

Como era fácil producir los rayos X, pronto se popularizaron en comercios y lugares públicos, siendo utilizados de forma banal, hasta que se dieron cuenta de su peligro. Entonces se restringió su uso a la medicina. Importantes empresas pretendieron obtener la patente para producir aparatos de rayos X. Sin embargo, era tradición en la universidad alemana que los descubrimientos de los profesores pertenecían a la humanidad y no debían ser ni controlados, ni patentados, ni limitados.

En 1900 Röntgen decidió aceptar el cargo de profesor en la Universidad de Múnich, donde permaneció hasta su muerte. Allí aumentaron los temas administrativos de los que se tuvo que ocupar y disminuyeron los científicos. Entre 1900 y 1921 sólo publicó siete trabajos sobre la conductividad eléctrica, las radiaciones y las propiedades físicas de los cristales.

En 1914 estalló la Primera Guerra mundial y Röntgen se refugió en una casa de campo que tenía en Wilhelm, en los Alpes bávaros. Durante ese tiempo murió su mujer Bertha (1919) y también se esfumó su fortuna tras el colapso del marco después de la guerra. A partir de entonces vivió modestamente, renunció a su plaza de profesor y su salud empezó a resentirse. Murió en 1923 en Múnich a consecuencia de un cáncer intestinal.

Los hallazgos de Röntgen abrieron un extraordinario campo en medicina y pronto fueron un instrumento de diagnóstico de gran importancia que dio origen al desarrollo de una ciencia y una práctica radiológica. Su obra es un reflejo de la importancia que tiene la investigación experimental en ciencias básicas.

Bibliografía

J.L. Fresquei, Universitat de Valencia, Epónimos Médicos, disponible en: <http://www.historiadelamedicina.org/Roentgen.html>

Röntgen, tomado de: <http://www.biografiasyvidas.com/biografia/r/roentgen.htm>

J. Brordley, A. Harvey, *Two Centuries of American Medicine*, W.B. Saunders, 1976.

F. Carranza, *Revolucionarios de la ciencia*, Buenos Aires, Ediciones B.

Deutschen Röntgen-Museum, disponible en: <http://www.roentgen-museum.de/>

F.H. Garrison, *History of Medicine*, W. B. Saunders, 1929.

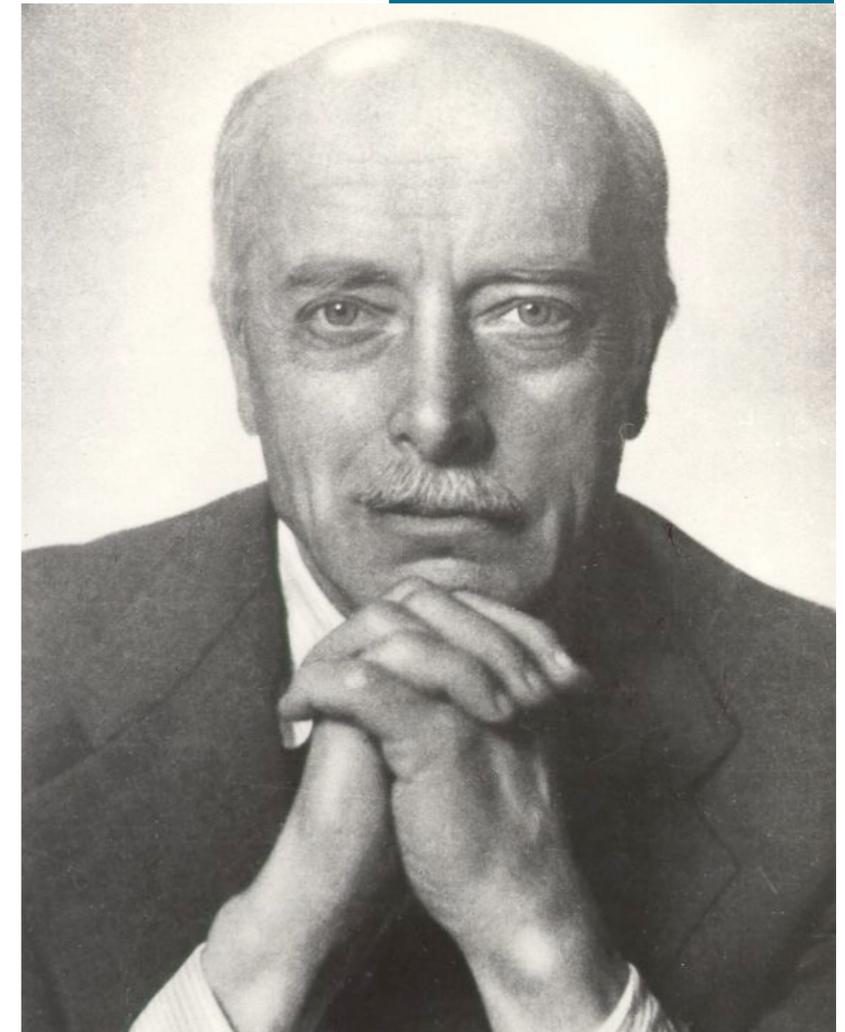
W.C. Röntgen, *Zur Geschichte der Physik an der Universität Würzburg, Festrede... gehalten am 2ten Januar 1894*, von Dr. W.C. Röntgen,... Würzburg, Druck von H. Sturitz, 1894.

Wilhelm Conrad Röntgen. Biography. Nobel e-museum, disponible en: <http://www.nobel.se/physics/laureates/1901/rontgen-bio.html>

Max von Laue

Max Theodor Felix von Laue nació en Pfaffendorf, Alemania, el 9 de octubre de 1879. Era hijo de un funcionario de la administración militar alemana que heredó un título nobiliario en 1913 y que fue enviado a menudo a diferentes pueblos, por esta razón Max von Laue pasó su juventud en Brandeburgo, Altona, Posen, Berlín y Estrasburgo, yendo a la escuela en estas últimas tres ciudades. En 1898 dejó los estudios y durante un año hizo su servicio militar.

Luego fue a la Universidad de Estrasburgo, donde estudió matemáticas, física y química; pero pronto se trasladó a la Universidad de Gotinga, donde trabajó con los profesores W. Voigt y W. Abraham, quienes tuvieron una fuerte influencia sobre él. Después de un semestre en la Universidad de Múnich se fue, en 1902, a la Universidad de Berlín para trabajar con el profesor Max Planck. Ahí asistió a conferencias a cargo de O. Lummer sobre espectroscopia de interferencia y radiación de calor, cuya influencia se advierte en la tesis de Von Laue en fenómenos de interferencia en planos.



Max
von Laue
(1879-1960)

Después de obtener su doctorado en Berlín en 1903, Von Laue regresó durante dos años a la Universidad de Gotinga. En 1905 se le ofreció el puesto de asistente de Max Planck en el Instituto de Física Teórica de Berlín. Trabajó en la aplicación de la entropía en campos de radiación y sobre el significado termodinámico de la coherencia en ondas de luz.

En 1909 se trasladó a la Universidad de Múnich, donde dio clases de óptica, termodinámica y teoría de la relatividad; en 1912 se convirtió en profesor de física en la Universidad de Zurich y dos años más tarde se trasladó como profesor de física a Fráncfort. Desde 1916 se dedicó a hacer trabajos relacionados con la guerra en la Universidad de Wurzburg, con tubos de alto vacío utilizados para la telefonía y la comunicación inalámbrica. En 1919 fue nombrado profesor de física en la Universidad de Berlín, donde permaneció hasta 1943, momento en el que las reiteradas imposiciones políticas de que fue objeto por parte del partido en el poder, el nacionalsocialista, con cuyas ideas no comulgaba, le hicieron dimitir de su cargo. A partir de entonces se desempeñó como consultor de la Physikalisch-Technische Reichsanstalt (Instituto Imperial de Física y Tecnología) en Berlin-Charlottenburg.

En 1951 Von Laue fue elegido director del Instituto Fritz Haber de Físicoquímica de Berlín-Dahlem, donde trabajó en óptica de rayos X.

Aparte de los trabajos científicos que ya se mencionaron, el interés de Von Laue se extendía sobre un amplio campo. Al principio de su carrera estaba emocionado por la teoría de la relatividad de Einstein y, entre 1907 y 1911, publicó ocho trabajos sobre la aplicación de esta teoría. En 1911 publicó un libro sobre la teoría restringida y en 1921 otro sobre la teoría general, ambos cuentan con varias ediciones. Sin embargo, la obra más reconocida y por la cual recibió el Premio Nobel en 1914 fue el descubrimiento de la difracción de los rayos X en cristales.

En su tiempo se creía que los rayos X, descubiertos por Röntgen, eran sólo ondas electromagnéticas con una longitud de onda especialmente corta; también se pensaba que los átomos se distribuían de forma ordenada, lo cual tenía que ver con su estructura externa. La innovación de Von Laue consistió en sugerir que el espacio existente entre los átomos debería superar la magnitud de 10^{-10} m para que fuese posible la difracción de los rayos X. Este descubrimiento se originó, como él mismo relató en su discurso al recibir el Nobel, cuando él estaba discutiendo problemas relacionados con el paso de las ondas de luz a través de un arreglo periódico y cristalino de partículas. Aunque sus colegas Sommerfeld, W. Wien y otros, con quien discutió la idea durante una expedición de esquí, plantearon objeciones. W. Friedrich, uno de los ayudantes de Sommerfeld y P. Knipping probó experimentalmente y, después de algunos fracasos,

logró demostrar que el planteamiento era correcto.

Diecisiete años después del descubrimiento de los rayos X, al experimentar con un haz de rayos X en una plancha de metal, se obtuvo un patrón de difracción. Los experimentos se llevaron a cabo en la Universidad de Múnich, donde Von Laue enseñaba en el departamento del profesor Sommerfeld, que estaba interesado en la naturaleza de estos rayos, mientras que Von Laue lo estaba en los fenómenos de interferencia.

En la Universidad también se hallaba Paul Heinrich Groth, un eminente cristalógrafo; este grupo de distinguidos científicos, con intereses parecidos, comenzó a investigar con la intención de confirmar la naturaleza ondulatoria de los rayos X, por la difracción de los mismos en las moléculas de los cuerpos cristalinos, lo cual reveló, además, la estructura reticular de los cristales por medio de dichos rayos. En 1931 edificó la teoría dinámica de las interferencias producidas por redes tridimensionales. Estos estudios que, entre otros logros, sentaron las bases del ulterior estudio de la cristalografía, le merecieron a Von Laue el Premio Nobel de Física en 1914.

Von Laue elaboró la formulación matemática de la investigación y el descubrimiento fue publicado en 1912, estableciendo el hecho de que los rayos X son de naturaleza electromagnética; eso abrió el camino para el trabajo posterior de William y Lawrence Bragg. Más tarde Von Laue hizo otras contribuciones en este campo.

También destacan en la obra de Von Laue los estudios sobre superconductividad que hizo siendo profesor de física teórica en la Universidad de Berlín. En ese momento Walther Meissner (Physikalisch-Technische Reichsanstalt) estudiaba la notable desaparición de la resistencia óhmica mostrada por muchos metales cuando se encuentran a temperaturas del orden de la del helio líquido. Una contribución especialmente valiosa de Von Laue fue la explicación, en 1932, del hecho de que el umbral del campo magnético aplicado que destruye la superconductividad varía con la forma del cuerpo, ya que, cuando se establece el campo magnético después de la superconductividad, el campo magnético se deforma por supercorrientes inducidas en la superficie del metal que se utiliza. Esta explicación se confirmó y abrió el camino para el descubrimiento subsecuente de Meissner de que un superconductor elimina todo el campo magnético en su interior y esto se convirtió en la idea básica de la teoría de la superconductividad de los hermanos Fritz y Heitler London. Von Laue publicó un documento en colaboración con F. y H. London y entre 1937 y 1947 publicó un total de 12 ponencias y un libro sobre este tema.

Entre los muchos honores y distinciones que recibió están la Medalla Ladenburg, la Medalla Max Planck y la Medalla de Oro Bimala-churn-Ley de la Asociación India de Calcuta. Se le otorgaron doctorados honorarios de las Universidades de Bonn, Stuttgart, Múnich, Berlín, Manchester y Chicago, fue

miembro de la Academia Rusa, de la Academia de Ciencias de Berlín, de las Sociedades Alemanas de Física y de Matemáticas, de la Sociedad Kant, de la Academia de Ciencias de Viena, de la Sociedad Americana de Física, de la Sociedad Francesa de Física y de la de Mineralogía y Cristalografía. También fue senador honorario de la Sociedad Max Planck y miembro honorario de la Sociedad Alemana Röntgen, miembro de las Academias de Ciencias de Gotinga, Múnich, Turín, Estocolmo, Roma, Madrid y la Royal Society de Londres. En 1948 fue nombrado presidente honorario de la Unión Internacional de Cristalógrafos, en 1952 Caballero de la Ordre Pour le Mérite, en 1953 recibió la Gran Cruz con Estrella de Servicios Federales y en 1957 se convirtió en oficial de la Legión de Honor de Francia.

Muy estimado por sus contemporáneos debido a su carácter y buen juicio, las opiniones de Von Laue ejercieron una gran influencia sobre la dirección y el desarrollo del trabajo científico alemán. Entre sus características está el profundo amor y admiración que sentía por Prusia y un fuerte sentido de la justicia y el juego limpio. Cuando Hitler y el Partido Nacionalsocialista estaban en el poder, defendió, aun a riesgo de amonestación o lesiones personales, puntos de vista científicos, como la teoría de la relatividad, que no eran bien vistos por el partido. Cuando Einstein renunció a la Academia de Berlín y el vicepresidente de la Academia declaró que no se trataba de ninguna pérdida, Von Laue fue el único miembro de la Academia que protestó.

Le gustaba esquiar, el montañismo, la navegación y el automovilismo. Amante de la velocidad, era famoso como automovilista en Berlín, llegando en moto y después en automóvil a sus conferencias. No había tenido ni un solo accidente hasta que un choque fatal terminó con su vida.

En su honor se le puso su nombre al mineral laueíta, descubierto en 1954

En sus últimos años sufrió de ataques de depresión y tenía la sensación de ser perseguido por científicos y autoridades militares, que le desagradaban intensamente. Por lo general, sin embargo, superó con éxito estos ataques y recuperó su sentido del humor y la alegría por la vida. No practicó ningún arte, pero se interesó sobre todo en la música clásica; leyó mucho sobre historia y filosofía de la ciencia. Pensó en las estrellas, los picos de las montañas y los logros del ser humano con respeto y humildad. En el fondo era un hombre profundamente religioso. Pidió que su lápida llevase la declaración de que él murió confiando firmemente en la misericordia de Dios. Su obra más importante es *Das Relativitätsprinzip (El principio de la relatividad)*, publicada en 1911.

El 8 de abril de 1960, cuando conducía hacia su laboratorio, un motociclista, que sólo había recibido su licencia dos días antes, chocó con el coche de Von Laue. El motociclista murió

instantáneamente, el auto de Von Laue volcó en la autopista de Berlín y él tuvo que ser sacado de abajo del auto por el Cuerpo de Bomberos. A pesar de haber mostrado algunos signos de recuperación de sus lesiones, murió como consecuencia de las heridas el 24 de abril, a la edad de 80 años.

Cuando Alemania invadió Dinamarca durante la Segunda Guerra Mundial el químico húngaro George de Hevesy disolvió las medallas de los premios Nobel Max von Laue y James Franck en agua regia, para así evitar que los nazis las robaran, colocando esta solución en una estantería de su laboratorio del Instituto Niels Bohr. Tras la guerra volvió al laboratorio y precipitó el oro para sacarlo de la mezcla. El oro fue retornado a la Real Academia de las Ciencias de Suecia y la Fundación Nobel dio nuevas medallas a Von Laue y a Franck.

Bibliografía

Max von Laue, Biographical. *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 8 Sep 2014. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1914/laue-bio.html>

Los Bragg

Los premios Nobel consecutivos de 1914 y 1915 fueron entregados a científicos que tienen que ver con los rayos X y los cristales. Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre los dos galardones: el de Max von Laue fue por utilizar cristales para desentrañar la naturaleza de los rayos X, el de los Bragg fue por usar los rayos X para “observar” el interior de un cristal.

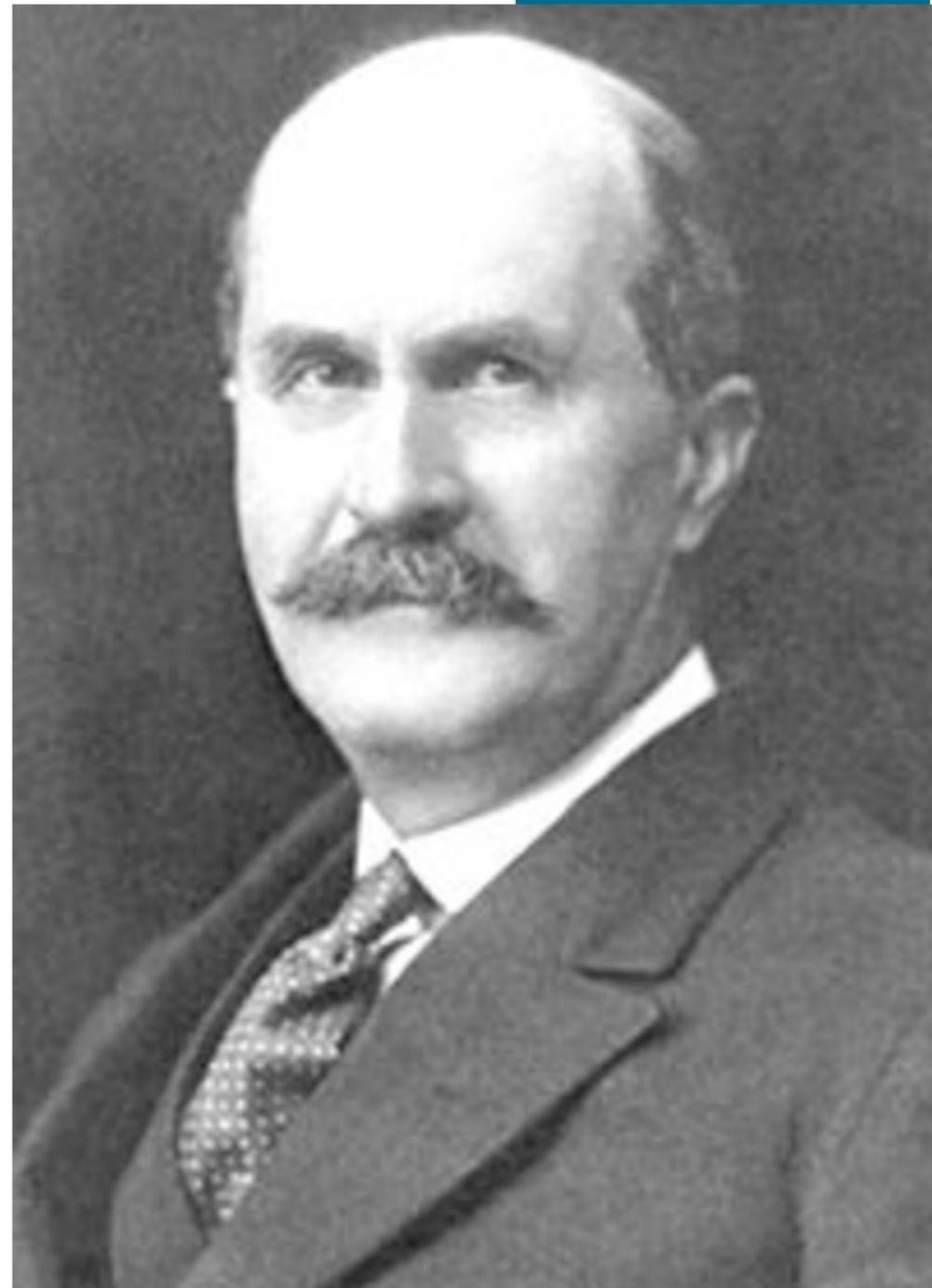
William Henry Bragg estudió matemáticas. En 1885, con sólo 23 años, abandonó su Inglaterra natal para trasladarse a la otra punta del Imperio Británico, a la Universidad de Adelaida en Australia (que por entonces era un desierto científico, pero Bragg hizo mucho por cambiar eso). En Adelaida se despertó en él un gran interés por la física, pero especialmente por la punta de lanza de la investigación de entonces: las “nuevas” radiaciones electromagnéticas y, especialmente, los rayos X.



El descubrimiento de los rayos X por parte de Wilhelm Röntgen impresionó a Bragg, que se dedicó a realizar sus propios experimentos en Adelaida. Por azares del destino su hijo, William Lawrence —en adelante simplemente Lawrence—, el otro héroe de nuestra historia, se rompió una pierna con cinco años de edad, justo al año siguiente del descubrimiento de los rayos Röntgen. Henry examinó la fractura con ayuda de los por entonces misteriosos rayos, y supongo que eso ayudó a mantener su interés en la radiación X.

Tal vez también ayudó la amistad entre Henry y un viejo conocido nuestro, Ernest Rutherford —quien obtuvo el Nobel de Química de 1908—. Rutherford hizo lo contrario que Bragg: nació en Nueva Zelanda y luego viajó a la madre patria (en su caso a Cambridge) en 1895. Ese año, en el viaje hacia Europa, Rutherford hizo una parada en Adelaida y entabló amistad con Henry Bragg, una amistad que probablemente influyó en el interés de Bragg por la física moderna.

Fuera como fuese, el matemático se dedicó con gran entusiasmo a la investigación física. Hizo experimentos ionizando gases en tubos de rayos catódicos, con sales radiactivas como el peligroso bromuro de radio (RaBr_2) y, por supuesto, una vez que conoció la producción de rayos X por parte de Röntgen, con rayos X. Publicó varios artículos en el *Philosophical Magazine* y en 1907 entró a formar parte de la Royal Society.

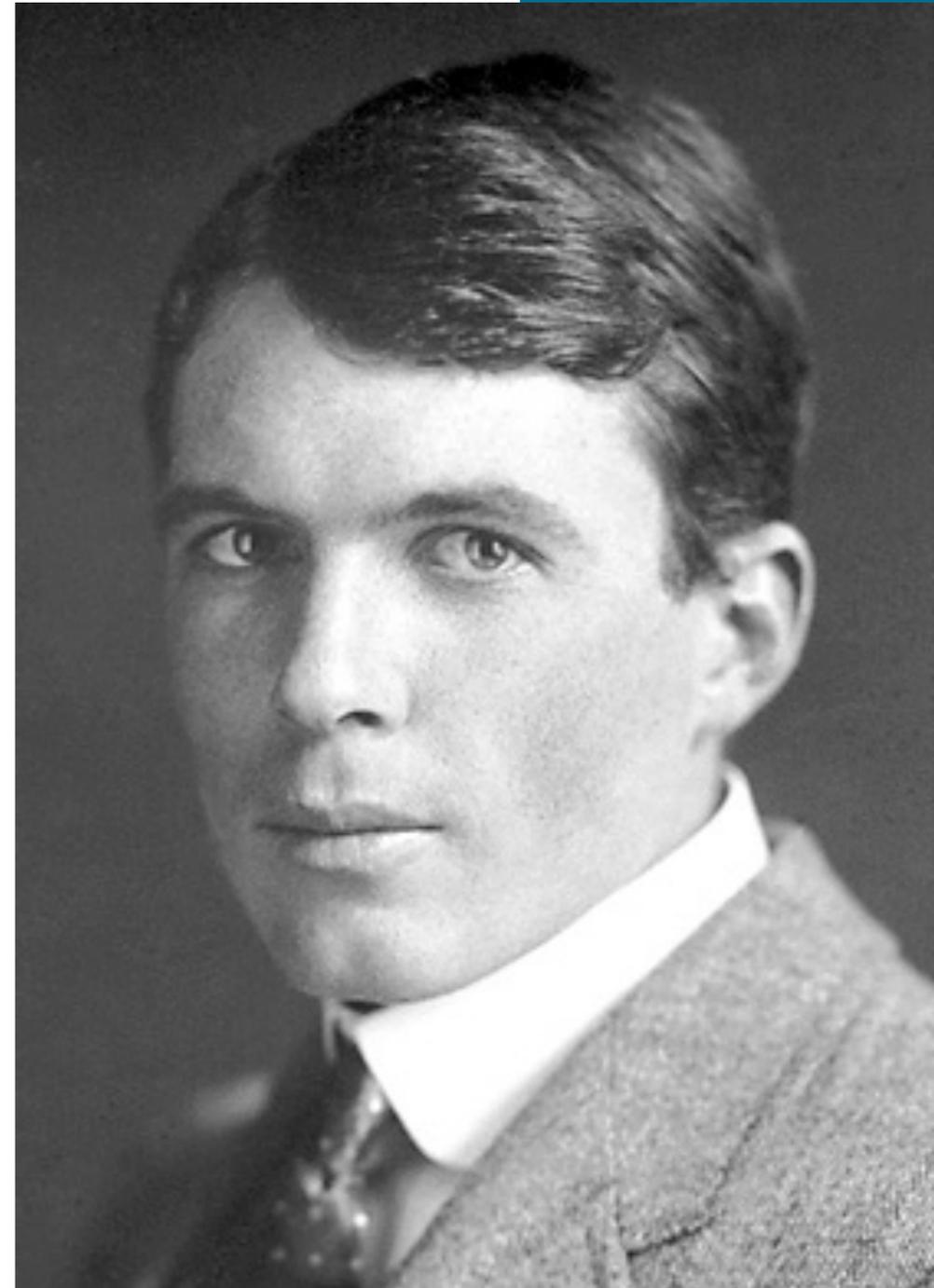


William
Henry Bragg
(1862-1942)

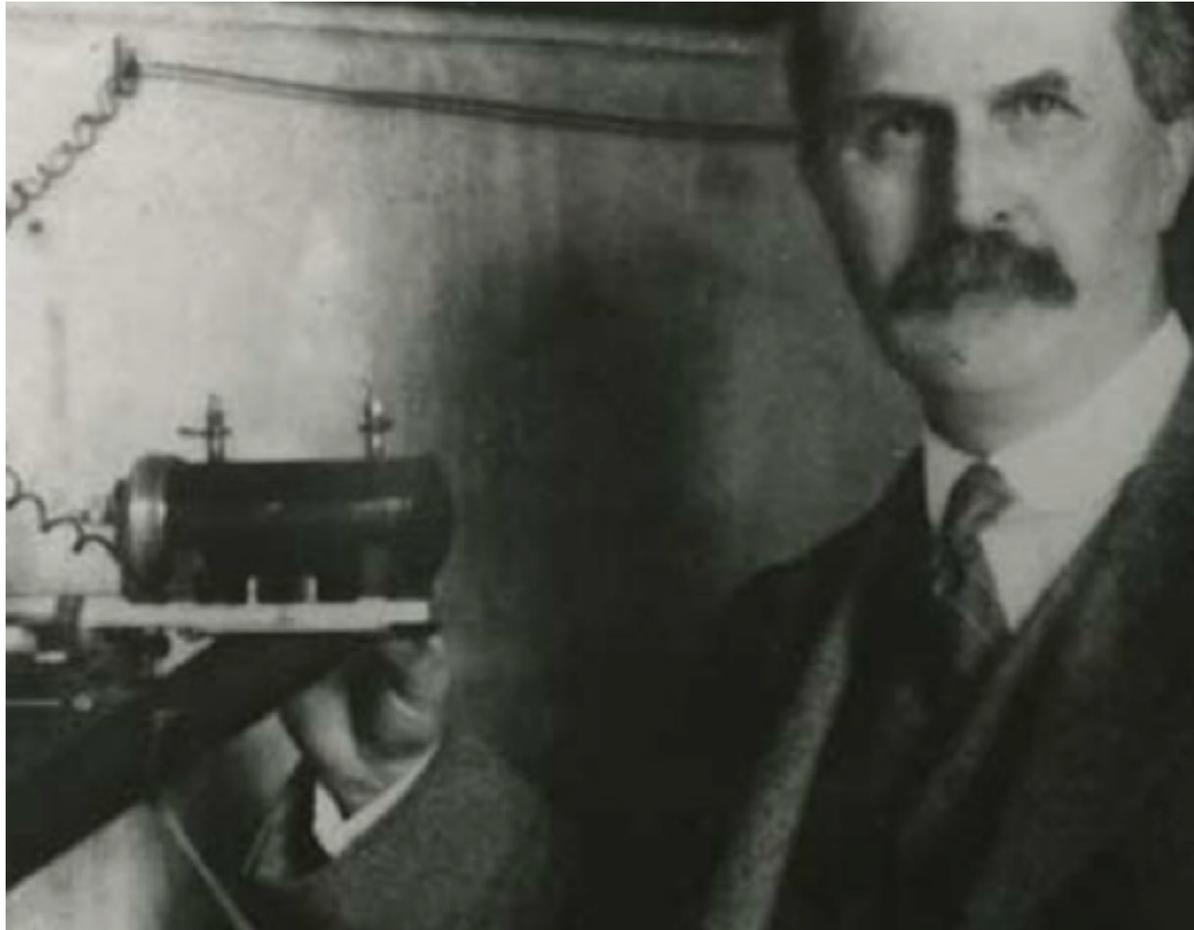
Pero la contribución fundamental de Henry Bragg a la física no se produjo en Australia sino en Inglaterra. En 1908 Bragg volvió a su isla natal y en 1909 se convirtió en catedrático de física en la Universidad de Leeds. Allí siguió investigando sobre rayos X aunque, irónicamente, su intuición sobre ellos estaba completamente errada. Dado que los rayos X eran capaces de ionizar gases, algo típico de las partículas y no las ondas, Henry pensaba que los rayos X no eran una onda electromagnética sino un chorro de partículas (algo en cierto sentido cierto, como demostraría posteriormente Einstein con su teoría fotónica).

En Leeds Henry Bragg trabajó con su hijo Lawrence, quien por entonces era muy joven: había nacido en Australia en 1890; sin embargo, pese a su juventud resultó tener una inteligencia aún mayor que la del padre. Juntos formaron un equipo extraordinario: la experiencia y sosiego del padre junto con el entusiasmo y la intuición del hijo. Ambos intentaron primero comprobar la naturaleza de los rayos X, para ver si realmente eran partículas, pero en 1912 Von Laue no dejó lugar a dudas de que los rayos X eran una onda. La ionización de gases por la radiación X había confundido a Henry Bragg.

La razón de que los rayos X sí pudieran ionizar gases, a diferencia de todas las demás radiaciones electromagnéticas conocidas hasta entonces, era simplemente el hecho de que era una radiación mucho más energética que las otras; dicho en términos modernos



William
Lawrence Bragg
(1890-1971)



William Henry Bragg junto a su espectrómetro.

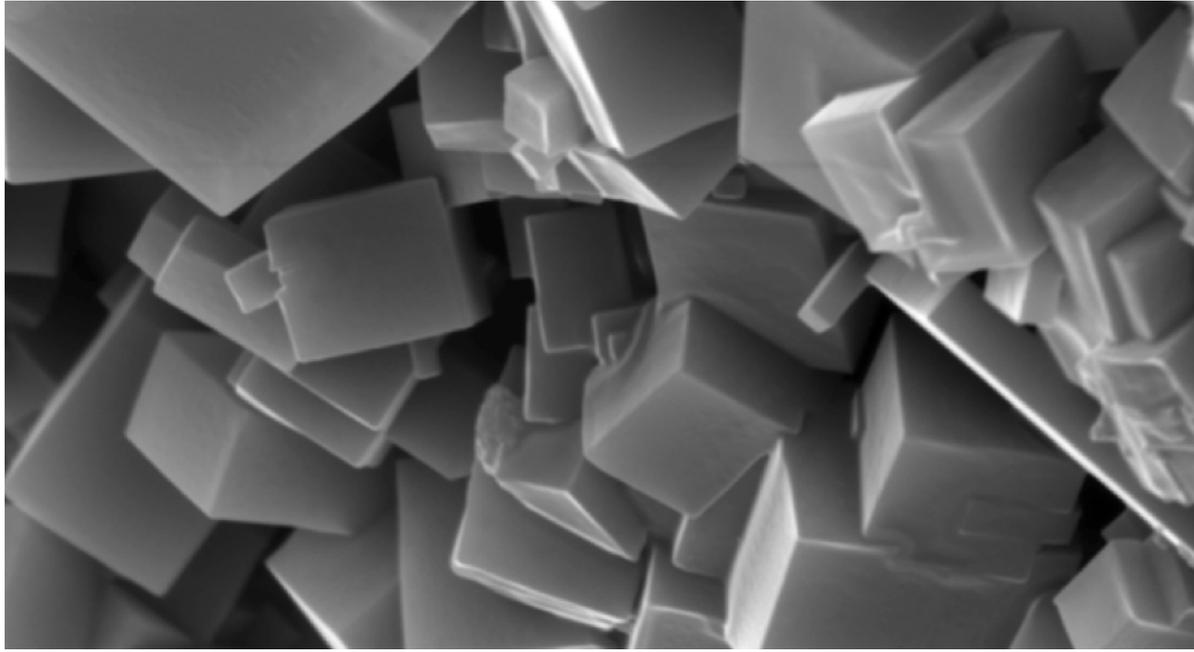
y posteriores a los Bragg y Von Laue, la energía de cada fotón de rayos X era suficiente para arrancar electrones de los átomos de gas, mientras que los fotones de luz común no tenían la suficiente energía.

Podría pensarse que los Bragg se darían por vencidos, pero no fue así: quedaba mucho por descubrir. Para empezar, a finales de 1912 Henry diseñó un instrumento nuevo que fabricó el mecánico jefe de la Facultad de Física de Leeds, un aparato extraordinario: un espectrómetro de rayos X, que era capaz de

determinar las longitudes de onda de un haz de rayos X al hacerlo reflejarse en un cristal conocido, como los empleados por Von Laue. Por entonces los Bragg ya habían aceptado la hipótesis de Von Laue sobre la naturaleza ondulatoria de la radiación X.

Al diseñar su espectrómetro, Bragg padre continuaba el trabajo de Max von Laue: utilizaba un cristal para obtener información sobre los rayos X, en este caso sobre su longitud de onda. Sin embargo su hijo pronto le dio la vuelta a la tortilla e hizo justo lo contrario: utilizar los rayos X para obtener información sobre los cristales. La razón fue el hecho de que los rayos X reflejados en muchos cristales se comportaban de una manera extraña: en vez de ser reflejados en todas direcciones, como parecería lógico y sucede con un espejo normal, aparecían haces en determinadas direcciones “especiales”, como bandas de luz — para entendernos, porque los rayos X no son visibles para el ojo humano— rodeadas de sombra.

Aunque no se conocieran los detalles de la estructura cristalina por entonces —eso se lo debemos precisamente a los Bragg—, sí se sabía que la diferencia entre los cristales y otras sustancias era el hecho de que en un cristal las partículas están ordenadas. En 1912 se pensaba que los cristales de sal estaban formados por una especie de red de moléculas de NaCl, a diferencia de sustancias no cristalinas como, por ejemplo, el puré de papas, en las que las partículas están situadas donde les da la gana.



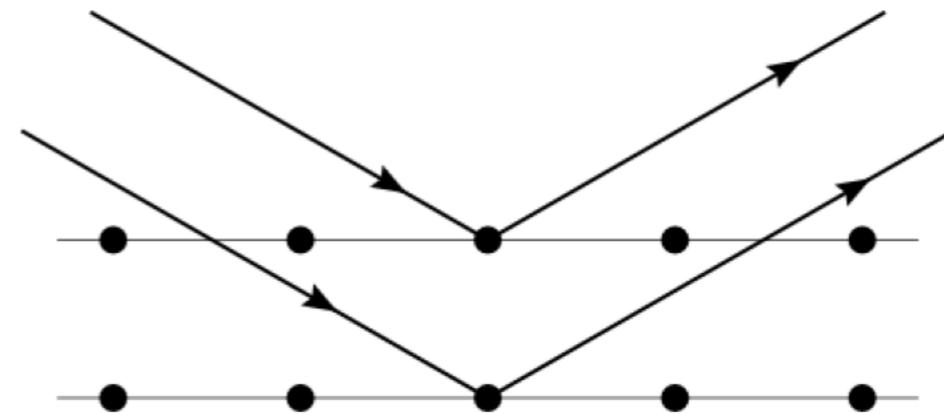
Cristales de NaCl vistos al microscopio (Microscopy and Imaging Facility de la Universidad de Calgary).

Esto significa —pensó Bragg— que existen direcciones privilegiadas dentro de un cristal. Podríamos imaginar un cristal de sal, por seguir con el mismo ejemplo, como una serie de planos paralelos formados por una infinidad de partículas cada uno. Las distancias entre estos planos y las partículas en cada uno, por supuesto, son minúsculas: para que te hagas una idea, observa la marca de 5 micras en la foto. En esa línea cabrían veinte mil átomos del cristal, porque la distancia interatómica en el cloruro de sodio es de unos 0.25 nanómetros.

Es importante entender lo minúsculo de esta distancia por la siguiente razón: la luz que vemos con los ojos tiene una longitud de onda de entre 400 y 700 nanómetros, imiles de

veces la distancia interatómica de antes! Esto significa que cuando un haz de luz normal incide sobre un cristal de este tipo el tamaño de la onda es descomunal comparado con el de los huecos entre átomos. Lo que se encuentra la luz es casi un continuo. Así, la luz se refleja en la superficie y punto.

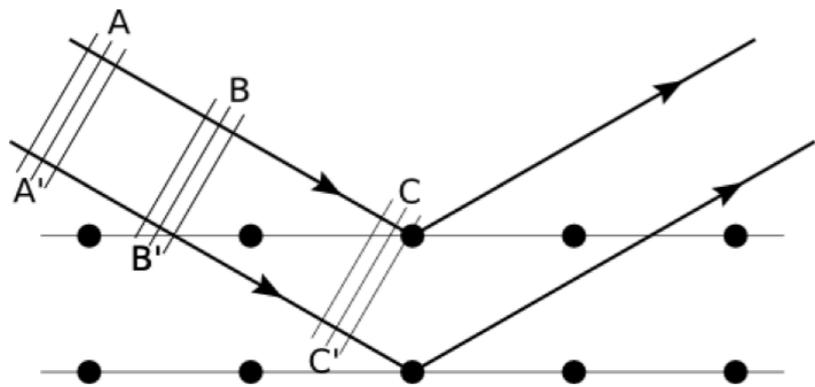
La longitud de onda de los rayos X es muchísimo más pequeña: entre 0.01 y 10 nanómetros; por lo tanto el comportamiento de la radiación X al incidir sobre la superficie de un cristal es bien distinta. Los rayos X no se topan con una superficie casi continua sino con una especie de “malla” con partículas separadas entre sí una distancia que puede ser bastante mayor que su propia longitud de onda. La consecuencia es que no se produce una reflexión en bloque contra la superficie, sino que algunos rayos pueden “colarse” entre los átomos y avanzar hacia el interior del cristal antes de reflejarse en el siguiente plano de átomos. Si nos fijamos en dos rayos cercanos paralelos, sería algo así:



Modificado a partir de esta imagen de Hydrargyrum (*Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 License*).

Un rayo “rebota” en el plano superior, que es la superficie del cristal propiamente dicha, y el otro lo hace en el siguiente plano. Esto puede parecer algo irrelevante: al fin y al cabo la distancia entre esos dos planos de partículas es absolutamente ridícula. A escala macroscópica la “superficie” del cristal está formada por —me invento un número— los primeros cien planos de átomos, cuyo grosor total sigue siendo microscópico, y listo.

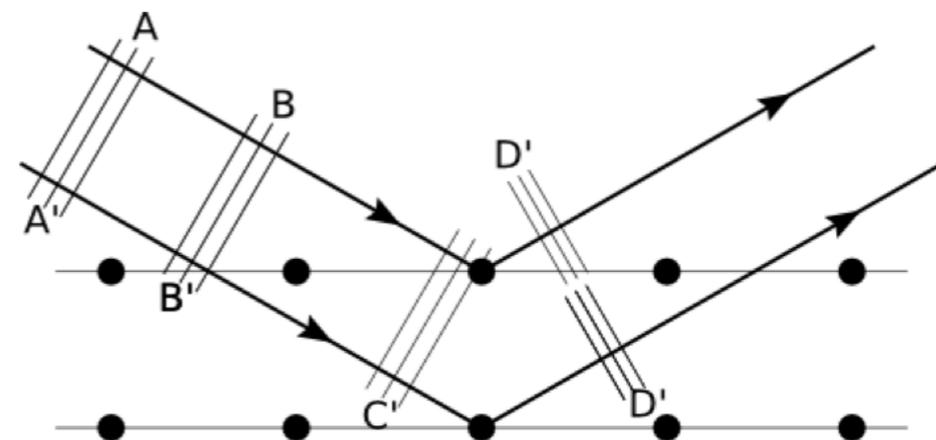
Pero sí existe una diferencia esencial en lo que le sucede a esos dos rayos: ya no son iguales en un sentido fundamental. La razón es que esos rayos son, al fin y al cabo, de una onda, y una onda es una oscilación (en el caso de los rayos X, la oscilación del campo electromagnético). Antes de llegar al cristal, la parte de la onda correspondiente a cada rayo estaba oscilando exactamente igual. Si quieres tener una imagen mental de esto, imagina que ambos rayos son ondas en el agua, de modo que lo que se acerca hacia el cristal es una ola que viaja hacia la playa, que representamos como unas líneas paralelas (como si fueran las crestas de la ola) avanzando hacia el cristal:



Modificado a partir de esta imagen de Hydrargyrum (Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 License).

En los puntos A y A', B y B', C y C' la ola hace exactamente lo mismo. Pero —y éste es el *quid* de la cuestión— los puntos C y C' son los últimos en los que pasa esto. En el punto C el rayo superior choca contra el átomo del cristal y rebota (se refleja), pero el rayo inferior se ha “colado” entre átomos, con lo que continúa su camino como si no hubiera llegado a la playa.

Es algo así como si parte de la ola chocase con la playa pero otra parte siguiese hasta encontrarse con otra “playa” un poquito más allá y finalmente rebotase en ella. Cuando el agua se reencuentra tras estos dos rebotes la ola se ha roto. Observa los puntos D y D' a la vuelta del rebote:

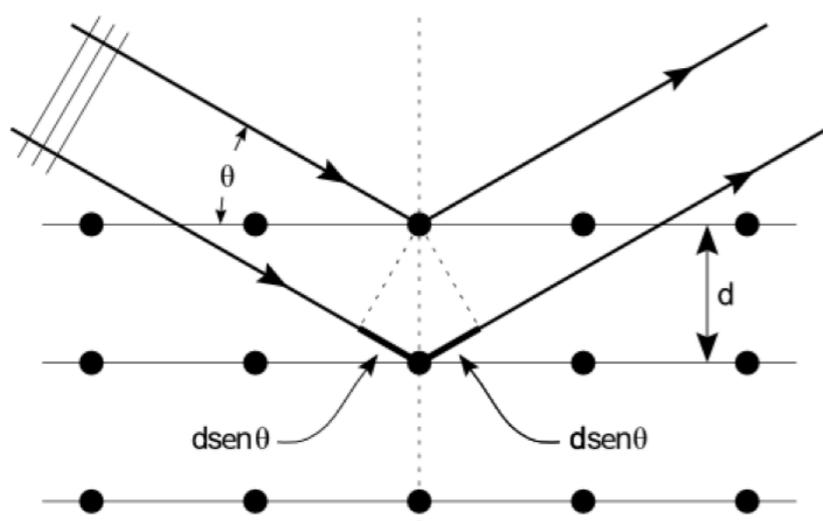


Modificado a partir de esta imagen de Hydrargyrum (Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 License).

Donde antes había una sola “ola” (con una cresta común en ambos rayos) ahora hay dos: la onda se ha roto porque un rayo ha recorrido más distancia que el otro por el mero hecho de penetrar un poquito en el cristal. Puede ser una distancia muy

pequeña, pero el caso es que ahora es posible que en vez de haber una cresta en ambos rayos exista una cresta en uno y un valle en el otro, o algo intermedio. Dicho de un modo más técnico, es posible que al otro lado de la reflexión se produzca una interferencia destructiva entre ambos rayos, o una interferencia constructiva —que es lo que sucedía antes de llegar al cristal, cuando crestas coincidían con crestas— o algo ni fu ni fa. Continuando con el vocabulario técnico, esta interferencia del haz consigo mismo se denomina difracción. Para notar estos efectos no hace falta que la diferencia de recorrido entre los dos rayos sea grande ni mucho menos: las ondas son extraordinariamente sensibles a esto.

¿De qué depende que los dos rayos terminen con interferencia destructiva o constructiva? Pues de varias cosas: de la distancia entre los planos del cristal, del ángulo con el que incida el haz, de la longitud de onda de la radiación... Afortunadamente no es difícil utilizar un poco de trigonometría para determinar la diferencia de recorrido de los dos rayos (si no entiendes la figura no tiene importancia, pero lo incluyo para quienes recuerdan senos y cosenos y disfrutan llegando al fondo de la cuestión):



Modificado a partir de esta imagen de Hydrargyrum (Creative Commons Attribution-Sharealike 3.0 License).

La diferencia de recorrido es $2d \sin \theta$, donde d es la distancia entre los planos y θ el ángulo que forman los rayos con la superficie del cristal. Si esa distancia es un múltiplo de la longitud de onda, es decir, la distancia entre dos crestas de la onda, la interferencia al otro lado será constructiva. Si se encuentra justo en el punto medio entre dos de esos múltiplos coincidirán la cresta de una onda con el valle de la otra, y la interferencia será entonces destructiva. Lawrence Bragg enunció por lo tanto una ley que se conoce como ley de Bragg y es la razón de que recibiese el Nobel. Esa ley no es más que la expresión matemática de lo que acabamos de decir: se producirá interferencia constructiva cuando $2d \sin \theta = n\lambda$, donde λ es la longitud de onda de los rayos X.

¿Por qué se producían entonces las alternancias de luz y sombra que veían los Bragg? Porque no estaban iluminando el cristal con un haz de rayos paralelos, sino en muchas direcciones diferentes. Imagina que en vez de los dos rayos de arriba hay conjuntos de unos pocos rayos paralelos, pero cada conjunto tiene una dirección distinta: algunos de ellos sufrirán interferencia constructiva y formarán una luz intensa después de reflejarse, otros sufrirán interferencia destructiva y no producirán luz al otro lado —insisto en que hablo de luz para entendernos, pero que se trata de rayos X que no pueden verse—. Qué conjuntos de rayos sufren una cosa u otra depende del ángulo con el que inciden sobre el cristal: de ahí que haya franjas de luz y sombra, que se corresponden con los ángulos de incidencia de interferencia constructiva (los de luz) o destructiva (los de sombra).

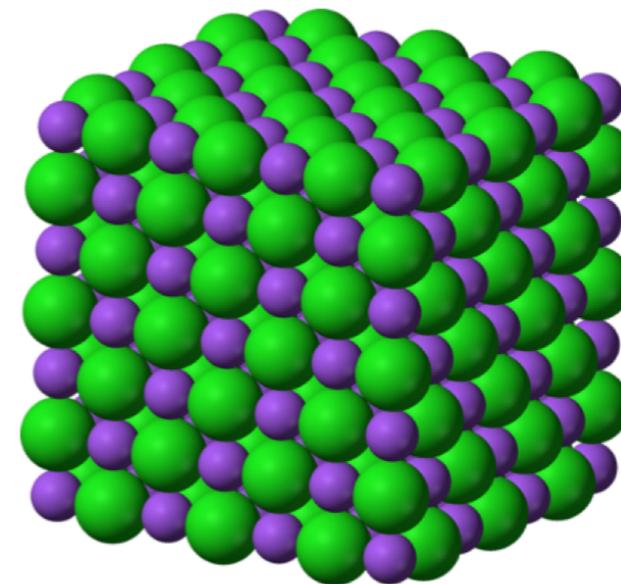
Para terminar el razonamiento y comprender el alcance de la ley de Bragg te pido que ahora pienses al revés: si te fijas en las bandas de luz y sombra, *¿estarán muy juntas o muy separadas?* Pues depende, pero, *¿de qué depende?* Depende de la longitud de onda de los rayos X y depende de la distancia d entre planos del cristal. Si pudiéramos conocer una de las dos variables seríamos capaces de determinar la otra.

Pero Henry Bragg había diseñado el invierno anterior un espectrómetro capaz de medir exactamente la longitud de onda de los rayos X. Utilizando ese espectrómetro era posible determinar la distancia entre partículas del cristal. Ahí está el genio de los Bragg: en ser capaces de emplear los rayos X para desentrañar el secreto microscópico de los cristales, ¡una distancia miles de veces más pequeña que la de una célula viva!

Ah, pero es que la cosa no acaba aquí: aún queda lo más interesante. Armados con el espectrómetro de Henry y la ley de Lawrence, padre e hijo empezaron a destripar todo cristal que se les puso por delante, ya que eran capaces de determinar con una precisión apabullante la posición de las partículas que formaban cada cristal, las distancias entre ellas, etc. Y al hacerlo se encontraron con grandes sorpresas, ¡una de ellas con la humilde y discreta sal común! Como dijimos al principio, la idea a principios del siglo XX era que la sal común o cloruro de sodio formaba cristales en los que las moléculas de NaCl equidistaban unas de otras. Sin embargo, en 1914 los Bragg se dieron cuenta de que esto no era exactamente así.

La estructura de la sal parecía al principio ser bastante más compleja de lo esperado: ¡las distancias entre partículas no eran todas iguales! Esto era raro, pero los Bragg se plantearon una solución alternativa: *¿y si no había una red de partículas sino dos?*, *¿y si las partículas que constituían la red del cristal no eran las moléculas de NaCl, sino que los átomos de Na y los de Cl estaban cada uno por su lado?*

Los resultados experimentales serían exactamente los que se observaban si se suponía que, efectivamente, los cristales de sal estaban formados por dos redes cristalinas intercaladas: los átomos de cloro —más grandes que los de sodio— formaban una red en la que todos equidistaban unos de otros, como si cada uno estuviera en el centro de un pequeño cubito. Y cada átomo de cloro estaba rodeado de seis átomos de sodio, situados en los vértices de un octaedro. Esto significaba también que cada átomo de sodio estaba rodeado de seis átomos de cloro:



Red cristalina de la sal común: en verde los átomos de cloro, en morado los de sodio.

Esta estructura explicaría además la enorme temperatura necesaria para fundir la sal (unos 800 grados centígrados): las uniones electrostáticas entre los átomos de sodio —cargados positivamente— y los de cloro —cargados negativamente— le proporcionarían una estabilidad tremenda. Al mismo tiempo se explicaría lo fácil que es, aunque parezca contradictorio, romper cristales de sal: un pequeño impacto podría desplazar un bloque de átomos respecto al otro, enfrentando así átomos de sodio con otros de sodio y átomos de cloro con otros de cloro en vez de estar, como antes, intercalados. De suceder eso, en vez de atracciones entre cargas opuestas se producirían repulsiones entre cargas del mismo signo y el cristal se rompería fácilmente, ¡que es lo que pasa en la realidad!

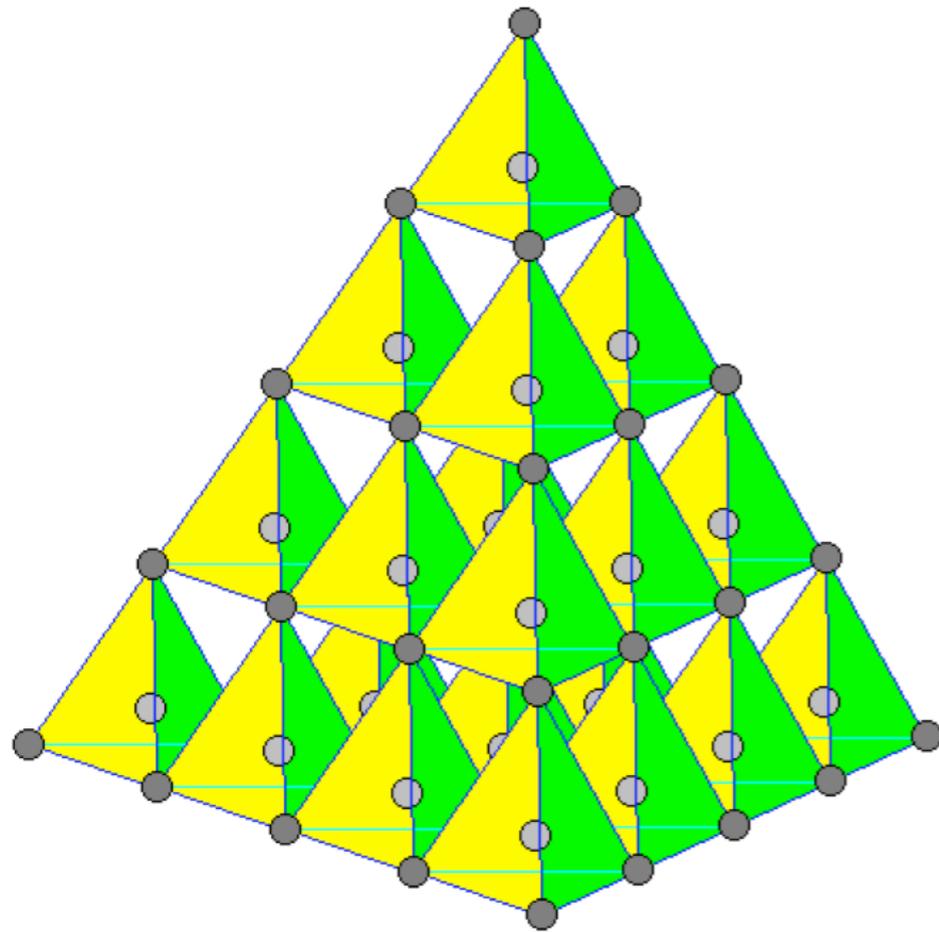
Pero los Bragg no se detuvieron con el cloruro de sodio: estudiaron fluorita (CaF_2), piritita (FeS_2), calcita (CaCO_3)... y diamante. El diamante resultó tener una estructura muy diferente de todos los demás, algo nada sorprendente porque el resto de cristales están formados por cationes y aniones entrelazados, mientras que el diamante sólo está formado por átomos de carbono.

Para poder escudriñar el interior del diamante hacía falta un cristal de buena calidad, y no era tan fácil conseguirlo para los Bragg. Afortunadamente, Lawrence consiguió la colaboración de Arthur Hutchinson, que trabajaba en el Instituto de Mineralogía de Cambridge. El catedrático William Lewis no permitía que ningún mineral abandonase la colección y saliese

de Cambridge, pero Hutchinson estaba tan interesado en descubrir la estructura cristalina del diamante que sacó a escondidas un cristal de gran calidad de la colección —no sé cuánto costaría el diamante, pero me imagino que una barbaridad— y se lo entregó a Lawrence Bragg para que éste pudiera estudiarlo, además de cristales de otras rocas menos valiosas. En palabras de Lawrence:

Nunca olvidaré la amabilidad de Hutchinson al organizar un mercado negro de minerales para ayudar a un joven estudiante imberbe. Conseguí todos mis especímenes iniciales a través de él, además de consejo, y mucho me temo que el profesor Lewis nunca descubrió la fuente de mis muestras

Gracias a la rebeldía y generosidad de Hutchinson —afortunadamente para él, el imberbe experimentador le devolvió todos los minerales intactos— Lawrence pudo determinar las distancias interatómicas y las posiciones de los átomos de carbono en el diamante. Cada átomo de carbono estaba rodeado de otros cuatro átomos en los vértices de un tetraedro:



Estructura cristalina del diamante: los átomos de carbono en los centros de los tetraedros en gris claro y los de los vértices en gris oscuro (*University of Wisconsin - Green Bay*).

A mediados de 1913 los Bragg publicaron varios artículos con los resultados de sus investigaciones —todos presentados ante la Royal Society, por supuesto—. El primero fue el que “rompió el hielo” con la comunidad científica y proporcionó enorme fama a Lawrence, su autor: “The Structure of Some Crystals as Indicated by their Diffraction of X-rays” (“La estructura de algunos cristales revelada por su difracción de rayos X”). Padre e hijo también publicaron conjuntamente el artículo en el que explicaban la estructura del diamante que

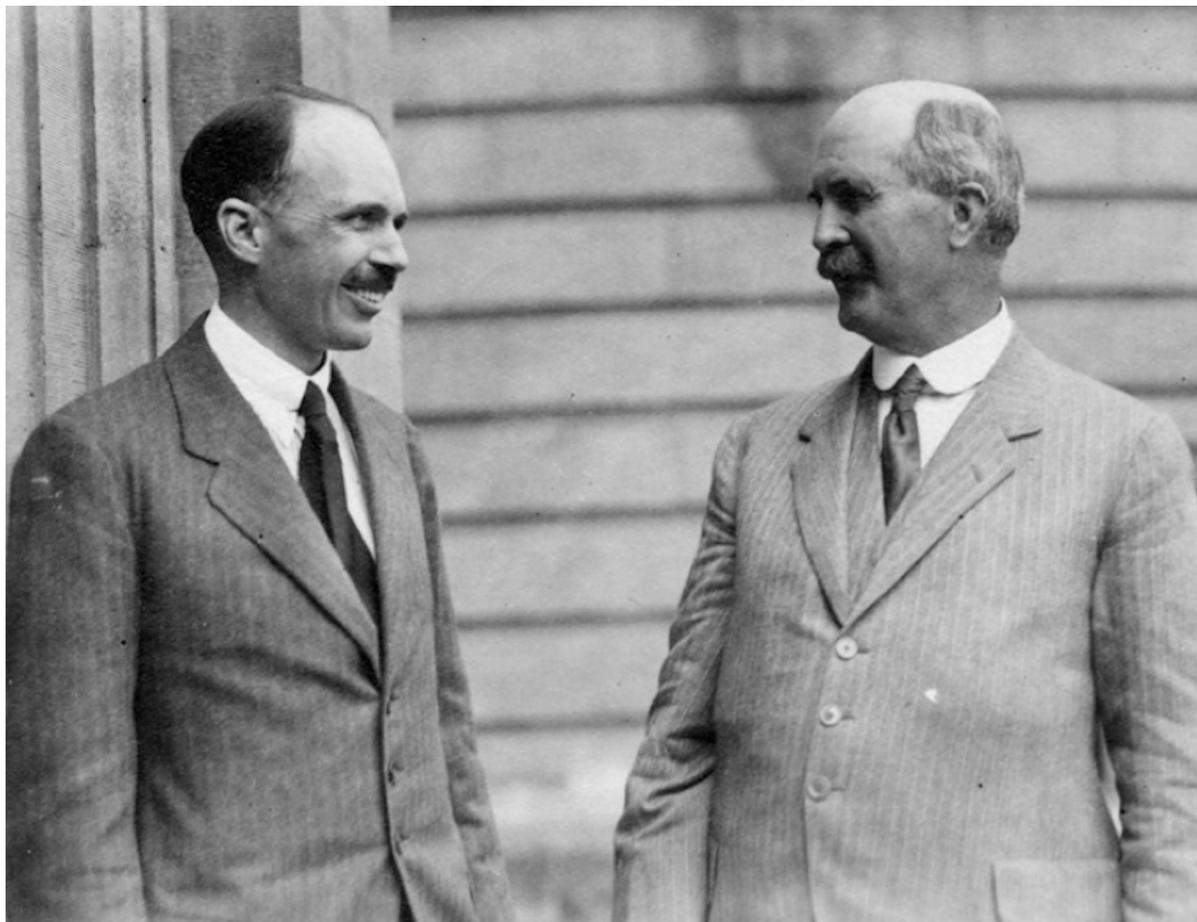
acabamos de mencionar, “The Structure of the Diamond” (“La estructura del diamante”).

Durante el resto de 1913 padre e hijo siguieron trabajando febrilmente y escribiendo como locos: antes de terminar el año habían publicado otros tres artículos en los que detallaban el funcionamiento del espectrómetro de Henry, las estructuras de una docena de cristales diferentes y —algo esencial en ciencia— los detalles e instrucciones necesarios para que cualquier otro laboratorio del mundo pudiera replicar sus experimentos.

El mundo científico se rindió a ellos

Con el tiempo, además de los Bragg muchos otros científicos seguirían desentrañando los secretos de los cristales y proporcionándonos una visión extraordinaria de la estructura microscópica de la materia. Sin ese conocimiento hubiera sido muy difícil avanzar no sólo en cristalografía, sino también en la física y la química en general. El trabajo de los Bragg es un ejemplo más de la tendencia, desde finales del siglo XIX, a encontrar mecanismos para observar el Universo que van mucho más allá de nuestros sentidos: ¿quién le hubiera dicho a Röntgen que sus rayos servirían para determinar la posición de los átomos en un cristal?

Sin embargo, por desgracia el trabajo de los Bragg sufrió una interrupción debida a la Gran Guerra: Lawrence se alistó en el



William Lawrence (izq.) y William Henry (der.) Bragg.

ejército británico y, aunque siguió escribiendo, no estaba en la universidad y no podía continuar experimentando. Uno de sus hermanos murió en la contienda y poco después de recibir esta terrible noticia la familia recibió una buena —que no compensó la otra, por supuesto—: el padre y el hijo habían recibido el Nobel de Física de 1915 por su trabajo en cristalografía.

Respecto al mérito, creo que el Nobel conjunto es justo: aunque Lawrence fue quien más hizo avanzar la ciencia

personalmente, el espectrómetro de rayos X de su padre fue la herramienta experimental básica para poder realizar esos descubrimientos, y Henry siempre estuvo junto a su hijo para proporcionarle la experiencia de la que el joven carecía. De hecho este Nobel, además de ser único por la unión padre-hijo, también lo es por la juventud de William Lawrence Bragg: lo recibió a los 25 años y sigue siendo hoy en día el científico más joven en obtener un Nobel.

Bibliografía

El Tamiz. Si no eres parte de la solución eres parte del precipitado, Premios Nobel-Física 1915 (William Henry Bragg y William Lawrence Bragg), 2013/09/04, disponible en: <http://eltamiz.com/2013/09/04/premios-nobel-fisica-1915-william-henry-bragg-y-william-lawrence-bragg/>

Dorothy Crowfoot: Un libro puede cambiar todo...

Tenía quince años cuando su madre le regaló el libro escrito por uno de los padres de la cristalografía: William Henry Bragg, titulado *Concerning the Nature of Things*, un homenaje al famoso libro del siglo I a.C. del romano Tito Lucrecio Caro, *De la naturaleza de las cosas*, poema en seis cantos que describe en verso la visión atomista de Demócrito. El libro de Bragg hablaba del uso de los rayos X para “ver” los átomos y las moléculas y su disposición en los cristales. Parece ser que esto marcó o afianzó de alguna manera la atención de la joven Dorothy Crowfoot quien, en 1964, obtuvo el Premio Nobel por la determinación de rayos X de la estructura de moléculas tan complejas como la de la vitamina B12. Ésta es su biografía.

Nació el 10 de mayo de 1910 en El Cairo, ya que su padre, John W. Crowfoot, trabajaba para el Servicio Egipcio de Educación. En 1916 se trasladó a Sudán, donde su padre había sido nombrado director adjunto de Educación. Durante este tiempo, Dorothy y su madre, Grace M. Hood,



Dorothy
Crowfoot
Hodgkin
(1910-1994)

tuvieron tiempo para fomentar sus aficiones: coleccionismo y dibujos de flores (actualmente donados al jardín botánico de Kew), expediciones arqueológicas, amor por el arte —especialmente los textiles antiguos, de los que llegó a ser una experta internacional—. Durante esta época se alentó su afición por los colores y los patrones, que fueron de utilidad para su posterior trabajo en cristalografía. Durante la Primera Guerra Mundial, Dorothy y sus hermanas menores —Joan y Betty, que nacieron en Sudán— se trasladaron a vivir con sus abuelos en Worthing (Inglaterra). El interés de Dorothy por la ciencia, especialmente por la química, empezó muy pronto, a los diez años ya realizaba experimentos sencillos en su casa y a los 15 años leyó el libro *The Nature of Things*, escrito por William H. Bragg.

Me gustaba cómo se impartía la asignatura en el colegio, aprendí a hacer crecer cristales y me parecía una ocupación fascinante

Dorothy estudió química en la Universidad de Oxford (1928-1932), asistiendo a clases de química orgánica impartidas por Robert Robinson (Premio Nobel de Química en 1947) y de química física con Cyril N. Hishelwood (Premio Nobel en 1956) y con excelentes conferenciantes como Ernest Rutherford (Premio Nobel de Química en 1908), Niels Bohr

(Premio Nobel de Física en 1922) y Peter Debye (Premio Nobel de Química en 1936). La conferencia que más la impresionó fue la de un joven cristalógrafo de la Universidad de Cambridge, John D. Bernal (1901-1971), con el que más adelante haría su tesis doctoral. Durante su estancia en Oxford, Dorothy inició su investigación en cristalografía y publicó con Herbert M. Powell su primer artículo sobre la estructura de los haluros de dialquitalio (*Nature*, 1932, 130: 131-132).

Después de trabajar con el profesor H.M. Powell en cristalografía de rayos X, se fue a Cambridge para especializarse con el brillante cristalógrafo John Desmond Bernal (Premio Lenin de la Paz) —antecesor de los descubridores del ADN— bajo cuya dirección produciría Crowfoot sus primeros trabajos importantes sobre difracción de rayos X en moléculas. “¡Por esto te van a dar el Premio Nobel!” le dijo Bernal, a lo que ella contestó: “preferiría ser miembro de la Royal Society”, “eso es mucho más difícil” señaló el profesor. En la Royal Society, la más antigua sociedad científica del Reino Unido, sólo para hombres, fue aceptada en 1947.

Bernal está considerado como uno de los científicos británicos más brillantes del siglo XX, capaz de trabajar en múltiples temas. Durante su estancia en el grupo de Bernal, Dorothy Crowfoot aprendió que no hay fronteras entre las ciencias, que se puede realizar una investigación entre la química, la bioquímica, la física y la cristalografía.

Tras finalizar su tesis doctoral en 1934, Dorothy volvió a la Universidad de Oxford, donde permaneció durante el resto de su vida, siendo una de las científicas más queridas (debido a su generosidad) y admiradas de su época, creando una escuela de investigadores en cristalografía con intereses multidisciplinarios. Desde 1937, tras su matrimonio con Thomas Hodgkin, su apellido cambió a Crowfoot-Hodgkin.

La investigación de Dorothy Crowfoot-Hodgkin se extendió casi hasta su muerte —el 29 de julio de 1994—, y su trabajo de casi 60 años ejerció una inmensa influencia en cristalografía, química y bioquímica. Con su investigación, la cristalografía se convirtió en una herramienta poderosa de determinación estructural de moléculas complejas, a partir de la cual se podían obtener datos importantes para entender las propiedades biológicas (lo que hoy se conoce como relación estructura-actividad).

Dorothy Crowfoot empezó a trabajar en una época en la que no existían computadoras, las intensidades se tenían que “determinar a ojo” y las estructuras se tenían que “calcular a mano”, por lo que contribuyó a desarrollar métodos que facilitasen el trabajo de “traducir” el dato experimental (intensidad de señales que corresponde a densidades electrónicas) en posiciones atómicas. El desarrollo de algoritmos para este fin y la disponibilidad de computadoras potentes facilitó el trabajo de los cristalógrafos de generaciones posteriores.

Además, Dorothy Crowfoot-Hodgkin desplegó una intensa actividad como activista por la paz, al intentar establecer lazos científicos y sociales con Extremo Oriente (especialmente China), y promover el papel de la mujer en la ciencia. Formó parte activa de la fundación International Union of Crystallography. También fue miembro activo de la Conferencia de Pugwash, movimiento fundado por Bertrand Russell, cuyo objetivo era el desarme nuclear y la paz mundial, siendo su presidenta en el periodo 1975-1988. Una frase que decía (y que la define) es “tener enemigos es una pérdida de tiempo y energía”.

“Como científica me siento absolutamente responsable. He entrado en estas organizaciones porque los científicos, en general, se ven envueltos en este tipo de problemas y opino que las organizaciones científicas deberían intentar oponerse al uso del resultado de sus investigaciones para el desarrollo de las armas”

Dorothy Hodgkin desarrolló la técnica de difracción de rayos X para aplicarla en la búsqueda de la estructura

tridimensional exacta de moléculas orgánicas complejas. Determinó la estructura de la pepsina, los esteroides, la penicilina y la vitamina B12, que posee más de noventa átomos distribuidos en una estructura compleja.

En 1969 descubrió la estructura cristalina de la insulina, medicamento fundamental en el tratamiento de la diabetes mellitus. Cinco años antes, en 1964, había sido galardonada con el Premio Nobel de Química por sus estudios sobre la difracción de rayos X de la estructura de importantes sustancias bioquímicas. Entre sus obras cabe destacar *Sobre los esteroides, vitaminas y antibióticos* (1932).

Bibliografía

Hodgkin, Dorothy, “The X ray Analysis of Complicated Molecules”, *Science*, 150 (1965): 979-988.

Marilyn Ogilvie, Joy Dorothy Harvey (eds.) (2000), *Biographical Dictionary of Women in Science*, Londres, Routledge.

Hodgkin, D.C., C.H. Carlisle (1945), “The Crystal Structure of Cholesteryl Iodide”, *Proceedings of the Royal Society A*184: 64.

“Dorothy Crowfoot-Hodgkin: científica excepcional”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, disponible en: <http://www.losavancesdelaquimica.com>



Rosalind Franklin y la historia de la imagen 51

Cuando la estructura del ADN fue descubierta, hace sesenta años, nadie se imaginó que en aquel importante descubrimiento científico, reconocido con el Premio Nobel de Fisiología y Medicina de 1962, faltara alguien por ser homenajeado. Y en verdad, ¡faltaba alguien!, Rosalind Franklin. La cristalógrafa británica, que moriría en 1958 a causa del cáncer, es la creadora de la famosa imagen 51. Esta imagen juega un papel fundamental, pues revelaba datos sobre la estructura del ADN que aún no habían sido descifrados.

Por lo que, a espaldas de Rosalind, Wilkins (el jefe asistente de su laboratorio) le enseñó a Watson (investigador de otro laboratorio) las fotos decisivas que ésta había obtenido del ADN y cuyos resultados aún no había publicado. Esa imagen sería la pista definitiva para que se propusiera la doble hélice como la estructura en la cual se deposita nuestra información genética, el secreto de la vida. En los años cuarenta los científicos sabían que el ADN era el factor que transportaba la información hereditaria desde un organismo hacia sus descendientes. Sin embargo, ellos no tenían idea de cómo se llevaba a cabo esta tarea. La forma de X que se ve en la imagen 51 era en efecto una doble hélice, la cual le permite a la



Rosalind
Franklin
(1920-1958)

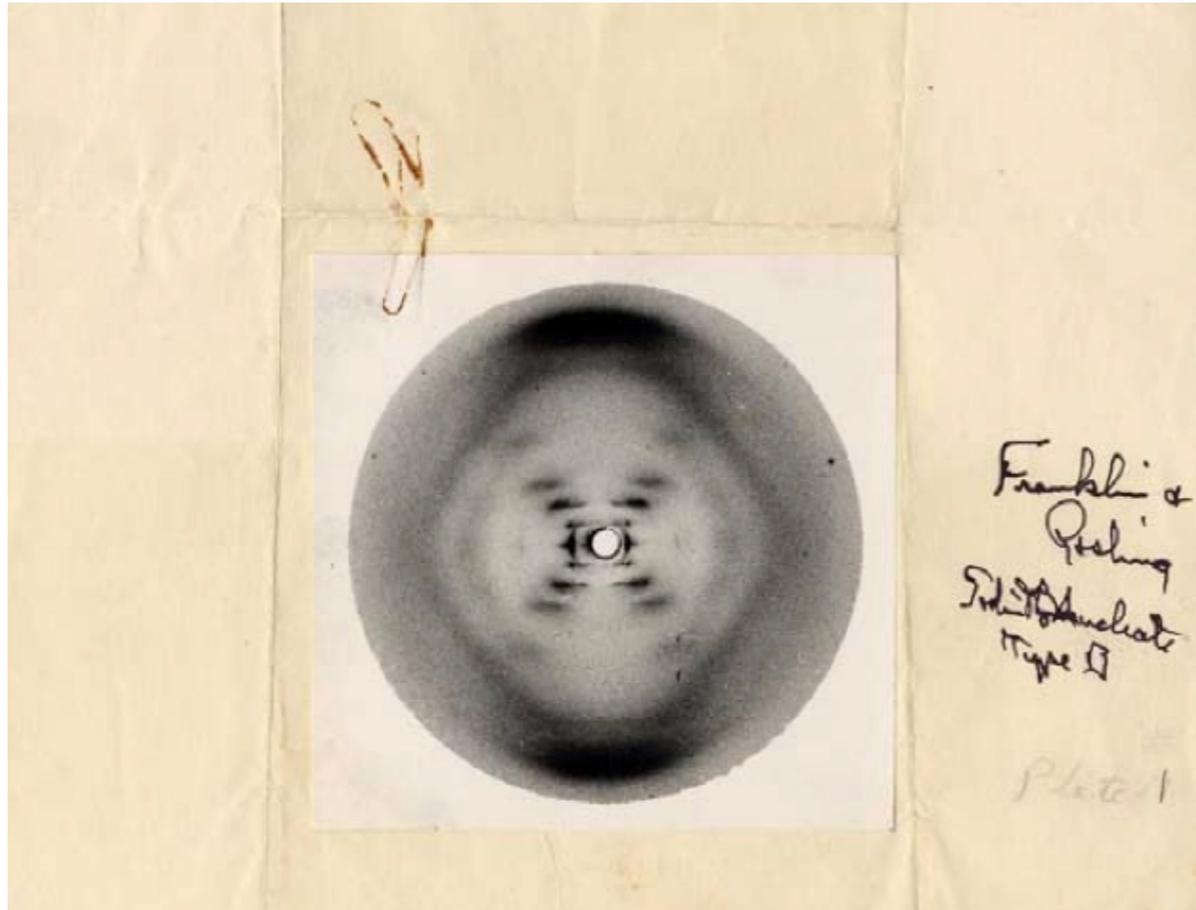


Imagen 51. Tomado de “¿Quién fue Rosalind Franklin?” de Lucy Mar Camacho.

molécula actuar como una copiadora biológica, capaz de transmitir imágenes proyectadas de información de una célula hermana a otra, de un padre a un hijo.

Franklin murió antes de que Wilkins, Watson y Crick recibieran el Nobel por este descubrimiento. Es controvertida la discusión alrededor del tema de la contribución de Rosalind Franklin a este descubrimiento, además, el Nobel es para científicos vivos, sin embargo, existirá siempre la duda en la comunidad científica de que no sólo fue la muerte la que robó a Rosalind Franklin lo que por derecho le correspondía.

Tal fue la contribución a la ciencia de Rosalind Franklin que son varias las instituciones y premios a los que da nombre, como la Rosalind Franklin University o los premios Royal Society Rosalind Franklin Award Lecture, que premian la labor de la mujer en la ciencia.

Rosalind Franklin

Rosalind Elsie Franklin nació en el seno de una influyente familia judía de Notting Hill, Londres, el 25 de julio de 1920; fue la segunda de cinco hijos. Dueña de una inteligencia asombrosa, a muy corta edad se hizo evidente su habilidad para las matemáticas, las ciencias y los idiomas (hablaba inglés, francés y alemán). A los 16 años ya había decidido dedicarse a las ciencias. Al principio su padre, banquero, desapruaba la idea, pero lo cierto es que Rosalind se salió con la suya y se convirtió en una figura destacada en la ciencia. En 1938, con 18 años decide estudiar química en el Newnham College, uno de los dos únicos colegios femeninos de la Universidad de Cambridge. En esa época a las mujeres que estudiaban en Cambridge no se les otorgaba un título universitario, sólo se les expedía un certificado equivalente al grado de licenciatura (*Bachelor of Arts*). Una de sus biógrafas, Ann Sayre¹ retrata un ambiente totalmente hostil para el desarrollo de su trabajo, no es de dudarse, la mujer inglesa podía estudiar en la universidad, pero lo hacía en el entendido de que no ejercería su carrera, de tal manera que Rosalind Franklin era una figura extraña en su contexto histórico. Franklin se especializó en fisicoquímica. Debido a la Segunda Guerra Mundial muchos

profesores, sobre todo en las ciencias, habían sido obligados a realizar su trabajo en temas relacionados con la guerra. Cambridge recibió refugiados de guerra, incluyendo al científico francés Adrienne Weill, quien llegó a Newnham en 1940 y se convirtió en mentor y amigo de Franklin. Al terminar sus estudios en 1941, Franklin recibe una beca para trabajar en el laboratorio de G.W. Norris, un pionero de la fotoquímica. En 1942, ella se ve obligada a trabajar en un tema asociado con la guerra, fue entonces cuando orientó su trabajo de doctorado a la elucidación de la microestructura de diferentes formas de carbón, explicando por qué algunos tipos son más permeables al agua, gases o disolventes y cómo el calentamiento y la carbonización afectan la permeabilidad. Encontró que los poros en el carbón tienen obstáculos a nivel molecular que se incrementan con el calentamiento y que varían de acuerdo con el contenido de carbón de la muestra. Estos poros actúan como “coladeras” moleculares, bloqueando el paso de sustancias de acuerdo con su tamaño. Franklin fue la primera en identificar y medir estas microestructuras, su trabajo hizo posible clasificar el carbón y predecir su rendimiento con un alto grado de precisión. De su trabajo en British Coal Utilisation Research Association (BCURA) se produjo su tesis doctoral en 1945 y cinco artículos científicos. Al terminar la guerra, Franklin buscó un trabajo diferente. Adrienne Weill, uno de sus profesores del Newnham College estaba en Francia y le ayudó a instalarse en el Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat en París. Ahí se hizo una experta en la técnica de análisis de difracción de rayos X. Su trabajo detallando estructuras de grafitización y no grafitización de carbono ayudó a formar la

base para el desarrollo de las fibras de carbono y de nuevos materiales resistentes al calor, además, le permitió ganarse una reputación internacional entre los químicos del carbón. Se dice que disfrutó mucho su estancia en este laboratorio y que allí formó amistades para toda la vida.

Regresó a Inglaterra en 1949, su amigo Charles Coulson, un químico teórico, le sugirió orientar su trabajo al estudio de moléculas biológicas con la técnica de difracción de rayos X. En 1950 fue galardonada con la beca Turner and Newall para trabajar tres años en la Unidad de Biofísica de John T. Randall en el King's College de Londres. Randall había planeado que Franklin trabajase en el análisis de proteínas, pero, a sugerencia del jefe asistente del laboratorio, Maurice Wilkins, Randall pidió a Franklin que trabajase en ADN. Wilkins había iniciado el trabajo de difracción de rayos X con muestras de muy buena calidad de ADN. Él suponía que trabajarían juntos, probablemente interpretó que ella sería su ayudante, pero Randall aclaró específicamente a Franklin que sólo ella y el estudiante de doctorado Raymond Gosling trabajarían en ADN. A partir de esta situación la relación de Franklin con Wilkins quedó dañada sin remedio. El trabajo con Gosling fue fructífero, Franklin logró tomar cada vez mejores fotografías de rayos X de ADN y rápidamente descubrió que podía tener dos formas —seca e hidratada— llamadas A y B, respectivamente, con imágenes de difracción de rayos X muy diferentes. Se dio cuenta de que probablemente la forma B era helicoidal, con los grupos fosfato en el exterior de las cadenas de ribosa. Sus análisis

matemáticos de la forma A, sin embargo, no mostraban una estructura helicoidal, y pasó más de un año tratando de resolver las diferencias.

Box 2. The Helix Funeral Invitation

Maurice Wilkins insisted that DNA was helical before there was clear evidence. That greatly annoyed Rosalind Franklin, as did so many things about him. Franklin was well aware that the x-ray diffraction photographs of the A form, unlike those of the B form, lacked the clear X-shaped pattern indicative of a helix. Instead, they displayed a detailed and confusing assortment of reflections that she could only interpret through the complicated and daunting procedure of cylindrical Patterson analysis. Therefore, when, over a period of about five months starting on 18 April 1952, Franklin recorded some misleading, apparently asymmetrical double orientation data in the A form, she got perverse pleasure out of possibly annoying Wilkins with her result. As a joke, she penned the "death of the helix" funeral invitation reproduced here. That she wrote the invitation is clearly substantiated in interviews with Raymond Gosling and Wilkins and in many other professional accounts.

IT IS WITH GREAT REGRET THAT WE HAVE
TO ANNOUNCE THE DEATH, ON FRIDAY 18TH JULY 1952
OF D.N.A. HELIX (CRYSTALLINE)
DEATH FOLLOWED A PROTRACTED ILLNESS WHICH
AN INTENSIVE COURSE OF BESSERLIES INJECTIONS
HAD FAILED TO RELIEVE.
A MEMORIAL SERVICE WILL BE HELD NEXT
MONDAY OR TUESDAY.
IT IS HOPED THAT DR. M.H.F. WILKINS WILL
SPEAK IN MEMORY OF THE LATE HELIX
R. E. Franklin R. Gosling

The extent and significance of the distribution of the invitation is another matter. During interviews, only diffraction expert Alec Stokes said that he had received one. A few people said that they saw an invitation posted on a bulletin board, and most said that they had never even seen one. That testimony is incompatible with the often repeated claim that a multitude of these cards were sent out. Historians Horace Judson and Robert Olby argued that the invitation indicated Franklin was antihelical, although Olby notes it was a joke as well.^{10,11} To the contrary: Franklin's student Raymond Gosling is adamant that Franklin considered the B form, with its striking x-ray pattern, to be helical. Examinations of Franklin's notebooks have led to the same conclusion, although it is also clear that, for a while, Franklin definitely had her doubts about the helicity of the A form.

Como detalle curioso, Franklin invitó a una "celebración pública" para conmemorar el funeral de la teoría helicoidal de la forma A, invitando a dirigir los rezos al mismísimo Wilkins, quien había propuesto un modelo helicoidal para la forma A. En 1953 se corroboró que también esta estructura es helicoidal y a Franklin no le quedó otro remedio que admitirlo.

Tomado de Lynne Osman Elkin, "Rosalind Franklin and The Double Helix", *Physics Today*, marzo de 2003, pp. 42-48.

Mientras tanto, también en Cambridge, pero en el Cavendish Laboratory, Francis Crick y James Watson trabajaban en un modelo teórico de ADN. Watson y Crick no habían parado de especular sobre el ADN y mantenían una estrecha comunicación con Wilkins para averiguar todo lo posible acerca de los avances en la determinación de la estructura del ADN realizados en el King's College. En enero de 1953, presionados por la publicación de Pauling de un modelo de tres hélices (similar al que ellos habían propuesto en 1951), decidieron que debían proponer su modelo antes de que Pauling o cualquier otro lo hiciera. Dos pruebas del trabajo de Franklin fueron cruciales para su modelo correcto: la primera, una nítida foto de la forma B tomada en mayo de 1952 y rotulada "51" que Gosling (estudiante de Franklin) había dado a Wilkins como parte de su trabajo experimental de doctorado y que Wilkins mostró a Watson sin que Franklin lo supiese; y la segunda el informe al Medical Research Council (Consejo de Investigación Médica, MRC por sus siglas en inglés) que le fue facilitado a Watson y a Crick por Max Perutz, miembro del comité del MRC que evaluaba el trabajo en el laboratorio de Randall. El informe tenía detalles del trabajo (no publicado) de Franklin, incluyendo su identificación de la celda unitaria como perteneciente al grupo espacial cristalográfico C2. La foto confirmaba el patrón helicoidal, y el tipo de la celda unitaria le indicaba a Crick, un físico con más conocimientos teóricos de cristalografía que Franklin, que las hélices iban en direcciones opuestas. Al iniciarse el mes de marzo ellos ya tenían su modelo. Watson y Crick nunca dijeron a Franklin que habían visto este material y no reconocieron directamente

su deuda con ella cuando publicaron su modelo en *Nature*, en abril. Algún tiempo después Crick declaró que, en la primavera de 1953, Franklin estaba a dos pasos de la interpretación correcta de la estructura.

Por aquel entonces, Franklin había arreglado su transferencia al laboratorio de cristalografía de J.D. Bernal en el Birkbeck College, donde dedicó sus investigaciones a la estructura de virus de plantas, en particular el virus del mosaico del tabaco (TMV, por sus siglas en inglés). Trabajó con un equipo en el que estaba nada menos que el futuro premio Nobel Aaron Klug. En este grupo Franklin también logró desarrollar un trabajo destacado. Hizo meticulosas fotos de difracción de rayos X de los virus. Su análisis de las imágenes de rayos X revelaba, entre otras cosas, que el material genético del ADN (ARN) está embebido en la pared interior de la concha proteica. Franklin hizo dos largas visitas a Estados Unidos en 1954 y 1956. Colaboraba con muchos investigadores de virus en Estados Unidos y estableció una red de contactos, incluyendo a Robley Williams, Barry Commoner y Wendell Stanley. Su experiencia en determinar estructuras de virus fue reconocida por la Royal Institution of Great Britain en 1956, cuando el director de dicha institución la honró con una solicitud para construir modelos de virus a gran escala para la Feria Mundial de Ciencias de Bruselas en 1958.

En el otoño de 1956 a Franklin le diagnosticaron cáncer de ovario. Durante los siguientes 18 meses se sometió a cirugías y tratamientos; tuvo varios periodos de remisión, durante los cuales continuó trabajando en su laboratorio y buscando

financiamiento para su equipo de investigación. Finalmente, murió en Londres el 16 de abril 1958, a los 37 años.

A lo largo de sus 16 años de carrera, Franklin publicó 19 artículos sobre carbón, cinco de ADN y 21 sobre virus. Durante sus últimos años de vida, recibió un número creciente de invitaciones para dictar conferencias en todo el mundo, y es muy probable que su trabajo sobre virus hubiera ganado premios y otros reconocimientos profesionales si hubiera vivido para continuarlos.

Los logros científicos de Franklin, tanto en la química del carbón como en la estructura de los virus fueron reconocidos en vida y después de su muerte por sus compañeros. Pero sin duda es su papel en el descubrimiento de la estructura del ADN el que ha cosechado la mayor atención pública. Crick, Watson y Wilkins compartieron el Premio Nobel de Fisiología y Medicina en 1962 por su trabajo sobre la estructura del ADN. En ese momento ninguno dio crédito a Franklin por su contribución. El trabajo de Franklin en el ADN pudo haber permanecido como una nota al pie en esa historia si Watson no la hubiera caricaturizado en su libro de memorias, *The Double Helix*, publicado en 1968. Ahí presentó a Franklin como Rosy, una intelectual de mal genio, arrogante, que guardaba celosamente sus datos de los colegas, a pesar de no ser competente para interpretarlos. Su libro fue muy popular. Muchos de los que aparecen en la historia —incluyendo a Crick, Wilkins y Linus Pauling— protestaron por el tratamiento de Watson a Franklin.

Uno de los profesores de Rosalind en Cambridge, Frederick Dayton, declaró en alguna ocasión que a ella le faltaba la capacidad de lograr que el receptor de sus ideas viese que los hechos hablaban por sí mismos. Crick interpretó esto como una carencia de capacidad especulativa, lo que ciertamente a él y a Watson no les faltaba. Lynne Osman Elkin opina que Rosalind no desarrolló esa capacidad especulativa porque no tenía nadie en el King's College con quien discutir. Pero quizá a Rosalind Franklin le faltó sobre todo categoría en el escalafón para poder ser escuchada, algo que Crick y Watson sí tenían y que les permitía tener conexiones e informaciones que es muy posible que Rosalind nunca tuviese. ²

Se desprende de los cuadernos de Rosalind y del borrador del artículo que escribió antes de tener idea del modelo que propusieron Watson y Crick, que llegó a deducir la estructura de doble hélice de manera independiente y puede que a la vez que la célebre pareja. Le faltó sin embargo un aspecto fundamental, que explica la propiedad del ADN de contener la información genética de manera que su replicación genera automáticamente dos copias que llevan exactamente la misma

información. Es lo que se conoce como “apareamiento de las bases”, el que frente a timina sólo cabe que se coloque la adenina, y que la guanina se enfrente siempre a citosina. Si creemos a Watson, a él se le ocurrió haciendo recortables con la forma de los cuatro compuestos y jugando a hacer casar unas con otras. Watson y Crick menospreciaron la contribución de otros colaboradores en su descubrimiento, Jerry Donohue, químico que le hizo ver a Watson que la forma química de las bases en el ADN no era la que él pensaba sino otra (la forma correcta es la que los químicos llaman ceto y no la enol) tampoco recibió ningún reconocimiento.²

the fibre-diagram of structure B, we may state the following conclusions. The structure is probably helical. The phosphate groups lie on the outside of the structural unit, on a helix of diameter about 20A. The structural unit probably consists of two co-axial molecules which are not equally spaced along the fibre axis, their mutual displacement being such as to account for the variation of observed intensities of the intermost maxima on the layer-lines; if one molecule is displaced from the other by about 3/8 of the fibre-axis period this would account for the absence of the 4th layer-line maxima and the weakness of the 6th. Thus our general ideas are consistent with the model proposed by Crick and Watson. The conclusion that the phosphate groups lie on the outside of the

Adición al manuscrito de *Nature*. Rosalind sólo tuvo que hacer pequeñas correcciones al manuscrito que ya tenía preparado para enviarlo a la revista *Nature* cuando Watson y Crick enviaron su modelo. Quizá con un exceso de modestia escribió (penúltima línea de la figura): “Así, nuestra idea general es coherente con el modelo propuesto por Watson y Crick”. *The Rosalind Franklin Papers*.

Tomado de Miguel Vicente, *La dama ausente: Rosalind Franklin y la doble hélice*.

No se puede terminar este escrito sin mencionar que en el mismo volumen de la revista *Nature* de 1953 aparecen los artículos de Watson y Crick proponiendo su modelo, uno de Wilkins y el artículo de Rosalind Franklin y Raymond Gosling alrededor del ADN.

Cronología

1920: Nace Rosalind Elsie Franklin en Londres, el 25 de julio.

1931-1938: Asiste al colegio St. Paul's para niñas, en Londres.

1938: Ingresa al Newnham College de la Universidad de Cambridge.

1941: Obtiene el título de Bachelor in Arts en fisicoquímica en la Universidad de Cambridge.

1941-1942: Desarrolla una investigación sobre cinética de reacciones de polimerización en el Laboratorio de Fisicoquímica de Cambridge.

1942-1946: Desarrolla investigación sobre las propiedades coloidales de carbón mineral y coque en el British Coal Utilisation Research Association.

1945: Recibe el título de doctora en fisicoquímica de la Universidad de Cambridge.

1947-1951: Trabaja en un grupo de investigación de difracción de rayos X en carbón en el Laboratoire Central des Services Chimiques de l'Etat en París.

1951-1953: Implementa un laboratorio de difracción de rayos X en el King's College de la Universidad de Cambridge. Realiza investigación sobre la estructura del ADN y descubre que éste puede presentarse en dos formas: seca (A) e hidratada (B). Es la autora de la fotografía del patrón de difracción de rayos X de la forma B del ADN que confirma la teoría de Watson y Crick de la estructura de doble hélice del ADN.

1953: James Watson y Francis Crick anuncian su descubrimiento de la estructura de doble hélice del ADN en la revista *Nature* el 25 de abril de 1953. En el mismo número de la revista aparece un artículo de Franklin y Gosling sobre el patrón de difracción de rayos X de la forma B del ADN, con una nota que menciona que este patrón confirma la teoría de Watson y Crick de la estructura de doble hélice del ADN.

1953-1958: Por invitación de J.D. Bernal, trabaja en el Birkbeck College en Londres, para estudiar virus de plantas, en particular, en el virus del mosaico del tabaco, del que logró determinar dónde estaba localizado su ARN.

1954-1956: Visita Estados Unidos en dos ocasiones y tiene contacto con muchos laboratorios de investigación en virus.

1956: Le diagnostican cáncer en un ovario.

1958: Muere en Londres el 16 de abril.

Si te interesa saber cómo se pasa de tener la imagen 51 a la estructura del ADN, consulta el artículo: “Metodologías para determinar estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos” en esta revista.

Bibliografía

1 Anne Sayre, *Rosalind Franklin and DNA*, Nueva York, W.W. Norton & Company, 1975.

2 Miguel Vicente, “La dama ausente: Rosalind Franklin y la doble hélice”, disponible en:

www.madrimasd.org/blogs/microbiologia/2008/08/10/98464

3 Miguel Vicente, “Jaque a la Dama”, 2008, disponible en:
<http://www.madrimasd.org/blogs/microbiologia/2008/08/10/98464>

4 Lynne Osman Elkin, “Rosalind Franklin and The Double Helix”, *Physics Today*, marzo de 2003, pp. 42-48.

5 Lucy Mar Camacho, “¿Quién fue Rosalind Franklin?”, *Mujeres en la Ciencia*, enero-febrero, 2007, año 4, núm. 18

6 Brenda Maddox, “The Double Helix and the Wronged Heroine”, *Nature*, 2003, 421(23).





Antecedentes de la cristalografía

José A. Chávez Carvayar

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

La mayoría de los sólidos posee una estructura cristalina conformada por el arreglo interno de sus átomos, iones o moléculas que, salvo algunas excepciones, se repiten de manera ordenada en el espacio y cuya distribución muestra relaciones de simetría de acuerdo con determinados tipos de redes cristalinas. Este orden, que da a estos materiales su consistencia y la mayor parte de sus propiedades, constituye el campo de estudio de la cristalografía.

Qué es la cristalografía

La cristalografía es la ciencia que se ocupa del estudio de la materia cristalina, de las leyes que rigen su formación, así como de sus propiedades geométricas, químicas, físicas y la resolución de estructuras cristalinas. Es posible clasificar la cristalografía en cristalografía geométrica, cristalografía química o cristalografía física o cristalofísica.

La cristalografía geométrica se encarga del estudio de la morfología externa de los cristales y su simetría, así como de la geometría y simetría de las redes. Si bien desde el punto de vista macroscópico se considera la materia cristalina como un medio homogéneo y continuo, anisótropo y simétrico, desde el punto de vista microscópico es un medio homogéneo, discreto, anisótropo y simétrico.

La cristalografía química estudia la relación entre la composición química, el ordenamiento atómico y las fuerzas de enlace entre átomos, al considerar el concepto de cristal real, ya que se deben tomar en cuenta sus imperfecciones.

En la cristalofísica se estudian las propiedades físicas de los cristales y su relación con la composición química y la estructura.

Algunos de los métodos de análisis más importantes para la cristalografía son la difracción de rayos X, difracción de electrones y de neutrones. Estas poderosas técnicas permiten conocer la disposición de los átomos en un material para determinar su estructura cristalina y aún más, entender y, bajo ciertas condiciones, predecir sus propiedades. “¿Por qué el agua hierve a 100°C y el metano a -161°C ? ¿Por qué la sangre es roja y la hierba es verde? ¿Por qué el diamante es duro y la cera es blanda? ¿Por qué los glaciares fluyen y el hierro se endurece al golpearlo? ¿Cómo se contraen los músculos? ¿Cómo la luz del sol hace que las plantas crezcan y cómo los organismos vivos han sido capaces de evolucionar

hacia formas cada vez más complejas? Las respuestas a todas estas preguntas se obtienen del análisis estructural”, según dijo Max Perutz en 1996.

Surgimiento de la cristalografía

La cristalografía, al igual que el origen de los elementos químicos y su ordenamiento, tanto microscópico como macroscópico, está relacionada con el génesis del cosmos. Desde los primeros intentos por conocer el Universo, un aspecto fundamental en la investigación científica realizada por el hombre se refiere a la elaboración de modelos que conduzcan a una descripción del mundo físico en términos de átomos y moléculas. Estos modelos intentan incluir no sólo arreglos atómicos espaciales sino también su comportamiento dinámico, que permita describir las propiedades físicas y químicas de los materiales. Esto ha sido logrado, en buena medida, gracias a la cristalografía.

Sin embargo, surge una serie de preguntas: ¿Cómo se crearon las partículas elementales, los átomos, los elementos, los arreglos u ordenamientos atómicos que observamos en las sustancias cristalinas y que les confieren sus propiedades físicas?

Los primeros instantes del Universo... y de la cristalografía

En cosmología física, la teoría del Big Bang, o de la gran explosión, trata de explicar, a partir de una singularidad espaciotemporal, el origen y evolución del Universo. Según esta teoría nuestro Universo empezó como un punto que poseía una densidad y una energía inconcebibles, 10^{38} Kg/dm³ y T 10^{32} K, y en el cual las cuatro fuerzas fundamentales — gravitacional, nuclear fuerte, débil y electromagnética— constituían una sola, la superfuerza. En cierto instante, el Big Bang suscita la expansión de la materia en todas direcciones, surgen el tiempo, el espacio, la energía, el origen mismo de nuestro Universo.

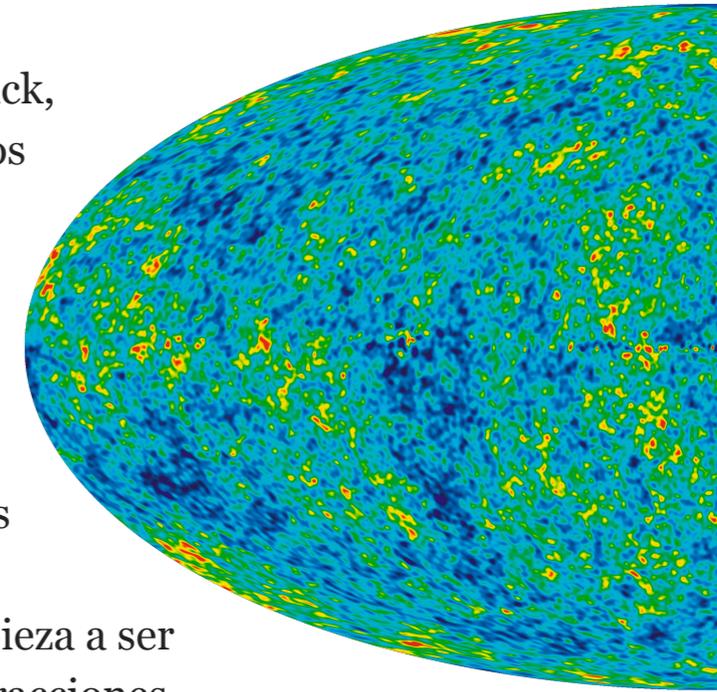


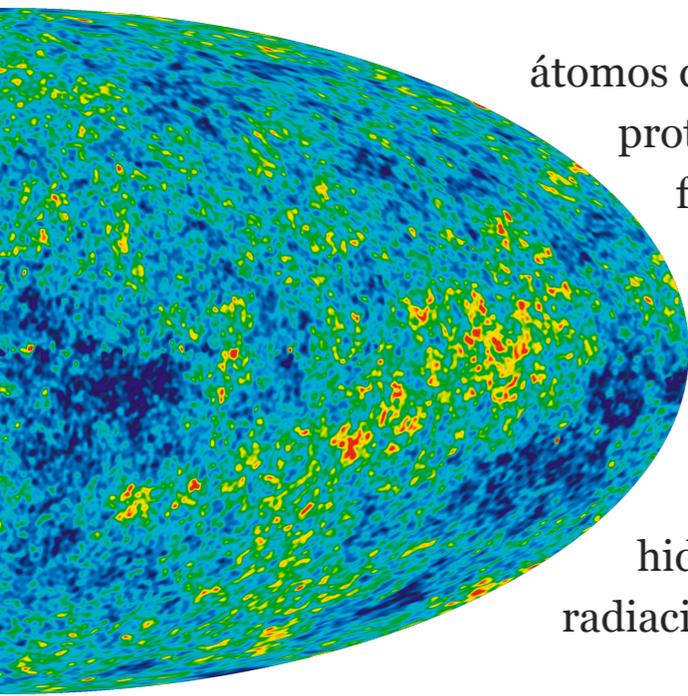
Figura 1. Recreación del Big Bang, ocurrido hace unos 13 810 millones de años.

Durante la era o tiempo de Planck, aproximadamente 10^{-43} segundos después del Big Bang, el Universo primigenio tenía una temperatura característica de 10^{32} K, con un volumen esférico de unos 10^{-33} cm de radio, casi 100 trillones de veces más pequeño que un átomo. En estos instantes la gravedad empieza a ser una fuerza relevante en las interacciones cuánticas.

Posteriormente, en el instante 10^{-36} segundos se produce la ruptura espontánea de la simetría, las fuerzas nuclear fuerte y electromagnética se separan; la temperatura es de unos 10^{27} K. El volumen del Universo sufre una rapidísima expansión, a una velocidad mayor que la de la luz, instante conocido como periodo inflacionario.

A los 10^{-32} segundos termina la época inflacionaria y surge plasma ionizado de materia y radiación. En el instante 10^{-12} segundos ocurre la separación de la fuerza débil del electromagnetismo. La temperatura es 10^{15} K. Al llegar a 10^{-6} segundos, grupos de tres quarks se unen para formar los primeros protones, neutrones y electrones, a continuación se forman los núcleos y finalmente los átomos, $T = 10^{13}$ K. Posteriormente, protones y electrones forman los primeros





átomos de hidrógeno, $T = 10^9$ K. Los protones y los neutrones se unen y forman núcleos de helio. En este instante, 10^2 segundos, el Universo está compuesto de 25% de núcleos de helio y 75% de hidrógeno, $T = 10^8$ K. Entonces la formación de hidrógeno neutro dio origen a la radiación cósmica de fondo.

Figura 2. Radiación de fondo (microondas) en nuestro Universo.

Trescientos mil años después, 10^{12} segundos, se inició la época de las formaciones estructurales: la materia se condensa en galaxias y estrellas. Mil millones de años después, 10^{16} segundos, aparecen las protogalaxias y se forman los cúmulos globulares, $T = 10^5$ K. En las estrellas se forman los elementos

químicos restantes: carbono, oxígeno, nitrógeno, silicio, magnesio, hierro, etc., los cuales son esparcidos por estrellas moribundas en forma de supernovas. Comienza la época de los cuásares y se forman los supercúmulos.

Además del *Big Bang* han surgido otras teorías para explicar el origen y evolución del Universo; Afshordi y su equipo, en el año 2000, propusieron un modelo completamente diferente al afirmar que nuestro Universo es una membrana tridimensional que fue expulsada de un agujero negro de cuatro dimensiones. Sin embargo, el lunes 17 de marzo de 2014, John Kovac, del Centro de Astrofísica de la Universidad de Harvard y del Instituto Smithsonian, jefe del equipo BICEP2 (Background Imaging of Cosmic Extragalactic Polarization 2) anunció la primera observación de ondas gravitacionales que recorrieron el espacio durante la fase llamada inflación cósmica, e indicó que éste es “un

Figura 3. Estrellas y galaxias en nuestro Universo.



BICEP2 B-mode signal

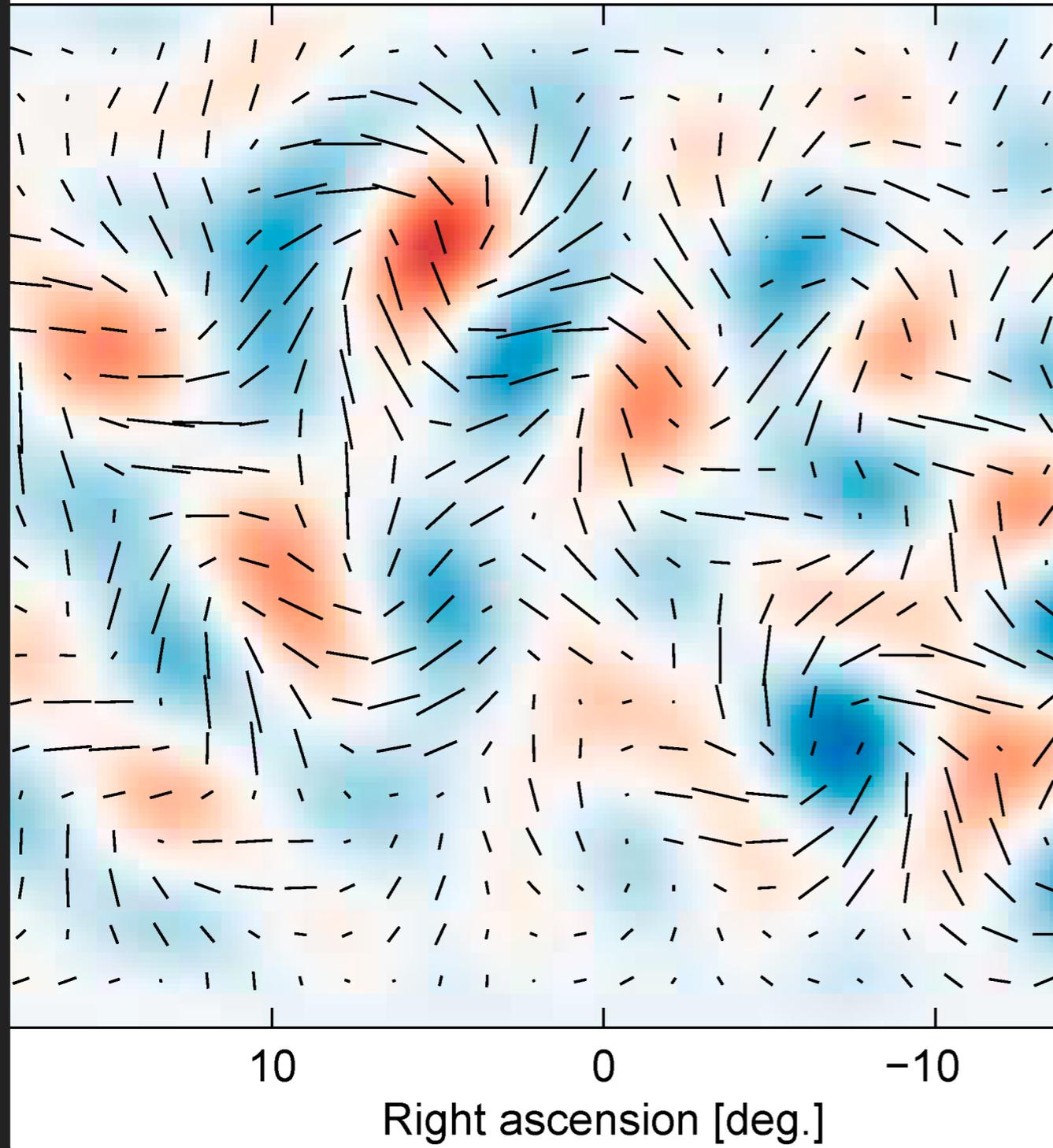


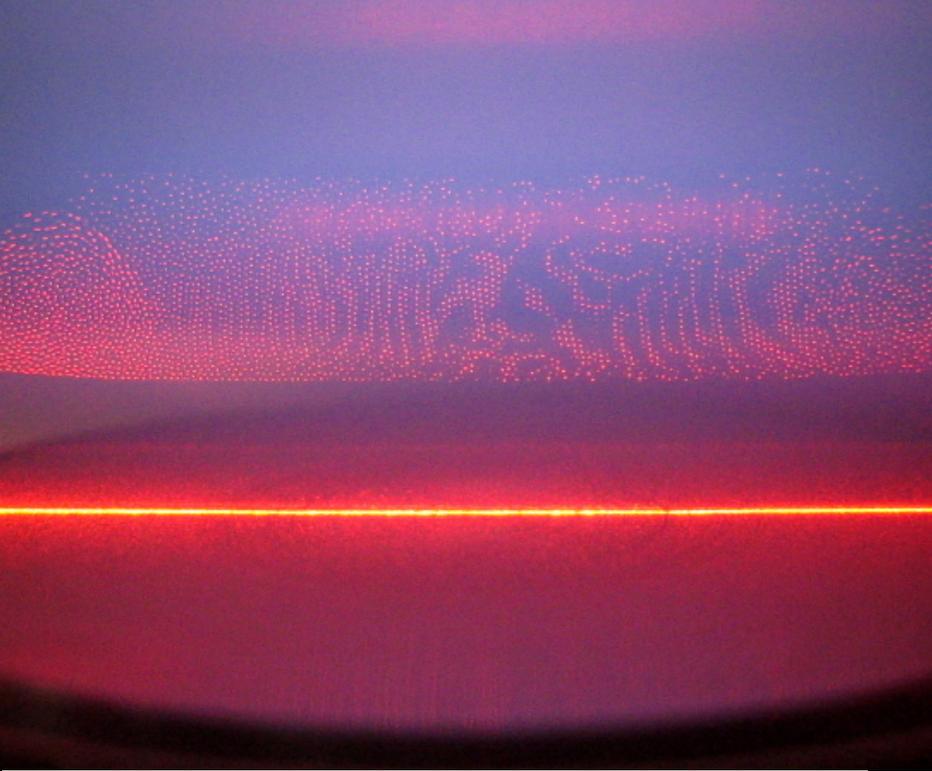
Figura 5. Instantes posteriores al Big Bang, captados por el Telescopio BICEP2.

descubrimiento histórico que consolida la teoría del origen del Universo (*Big Bang*) ocurrido hace unos 14 mil millones de años”.

En la actualidad, unos 13 810 millones de años después del *Big Bang*, la temperatura en el Universo es de unos 2.725 K, la esfera que lo envuelve —cuyo radio era de unos 10^{-33} cm en la era de Planck— ahora tiene un radio de unos 10^{29} cm, unos 100 000 millones de años luz y, lo más importante, conocemos algo más de un centenar de elementos químicos, de los cuales la mayoría presenta un ordenamiento atómico estructural intrínseco bajo condiciones normales de laboratorio. De hecho, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) reconoce 109 aun cuando se han obtenido 118 elementos.



Figura 6. Campo ultra profundo del Hubble el cual exhibe: a) Galaxias de alguna era antigua y b) Una joven galaxia en formación, lo cual indica que nuestro Universo continúa con su evolución.



Metodologías para determinar estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos

J. Rodríguez-Hernández, L.F. del Castillo Dávila, J. Balmaseda

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

¿Te has preguntado cómo se pasa de tener un material policristalino a decir cómo es su estructura cristalina?

Para responder esta pregunta, en el siguiente artículo se explica a grandes rasgos el método de polvos, una de las técnicas para la determinación de la estructura cristalina a partir de la difracción de rayos X.

Resumen

El desarrollo alcanzado en la instrumentación y en la informática de la difracción de rayos X ha ampliado considerablemente el alcance del método de polvos en la resolución de estructuras cristalinas de materiales policristalinos; convirtiéndola en una potente herramienta que, asistida por técnicas espectroscópicas, permite la caracterización fina a escala atómica de sólidos cristalinos.

Introducción

La difracción de rayos X por el método de polvos juega un papel importante en la determinación estructural de nuevos materiales cristalinos de los que no es posible obtener monocristales. Esto conlleva una serie de etapas que son mucho más complejas que las de la determinación estructural a partir de datos de difracción de monocristales.

A partir de la posición angular, la intensidad y la forma de los máximos de difracción en un patrón de difracción de rayos X de polvos (figura 1), se puede obtener información estructural del sólido cristalino que se estudia, tomando en cuenta: a) la posición angular: parámetros de celda, sistema cristalino, grupo espacial de simetría, b) la intensidad: estructura cristalina, posiciones atómicas, factores térmicos y de

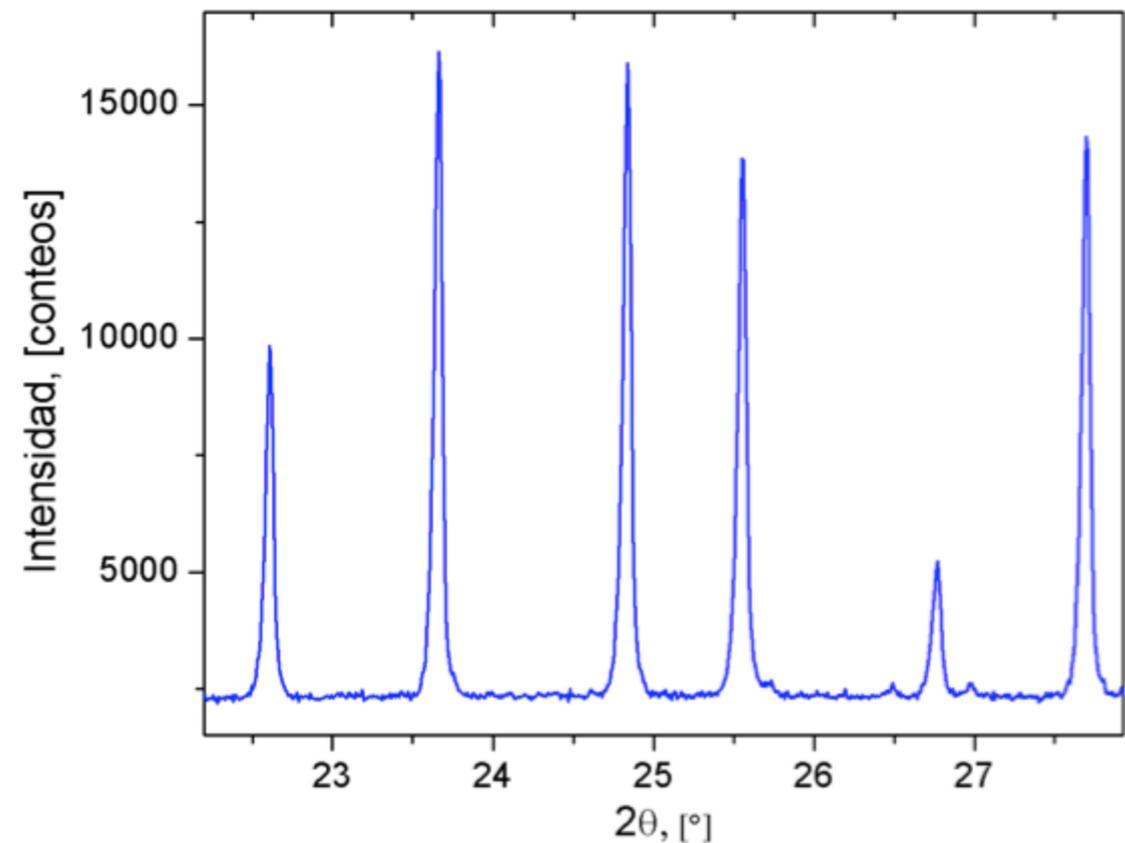


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de polvos. A partir de la posición, la intensidad y el ancho de los máximos de difracción se puede extraer información estructural del sólido cristalino que se estudia.

ocupación y c) el ancho: información microestructural, tamaño de cristalita, tensiones.

¿Cómo proceder a obtener la información estructural contenida en un patrón de difracción de rayos X y utilizarla para determinar la estructura cristalina de un nuevo material cristalino?

La determinación y refinamiento estructural a partir de datos de difracción de polvos de un sólido cristalino se divide en tres etapas (figura 2).

Determinación de los parámetros de celda, simetría cristalina y el grupo espacial de simetría

Un prerequisite esencial para la determinación estructural es el conocimiento de los parámetros de celda y el grupo espacial de simetría. La obtención de los parámetros de celda a partir de los patrones de difracción de polvos requiere la determinación cuidadosa de las posiciones angulares de los máximos de difracción. Si los datos son de alta calidad, los parámetros de celda pueden determinarse a partir de los primeros máximos de difracción, que se usan en programas de adjudicación de índices de Miller, como TREOR,¹ Dicvol² y Crysfire.³

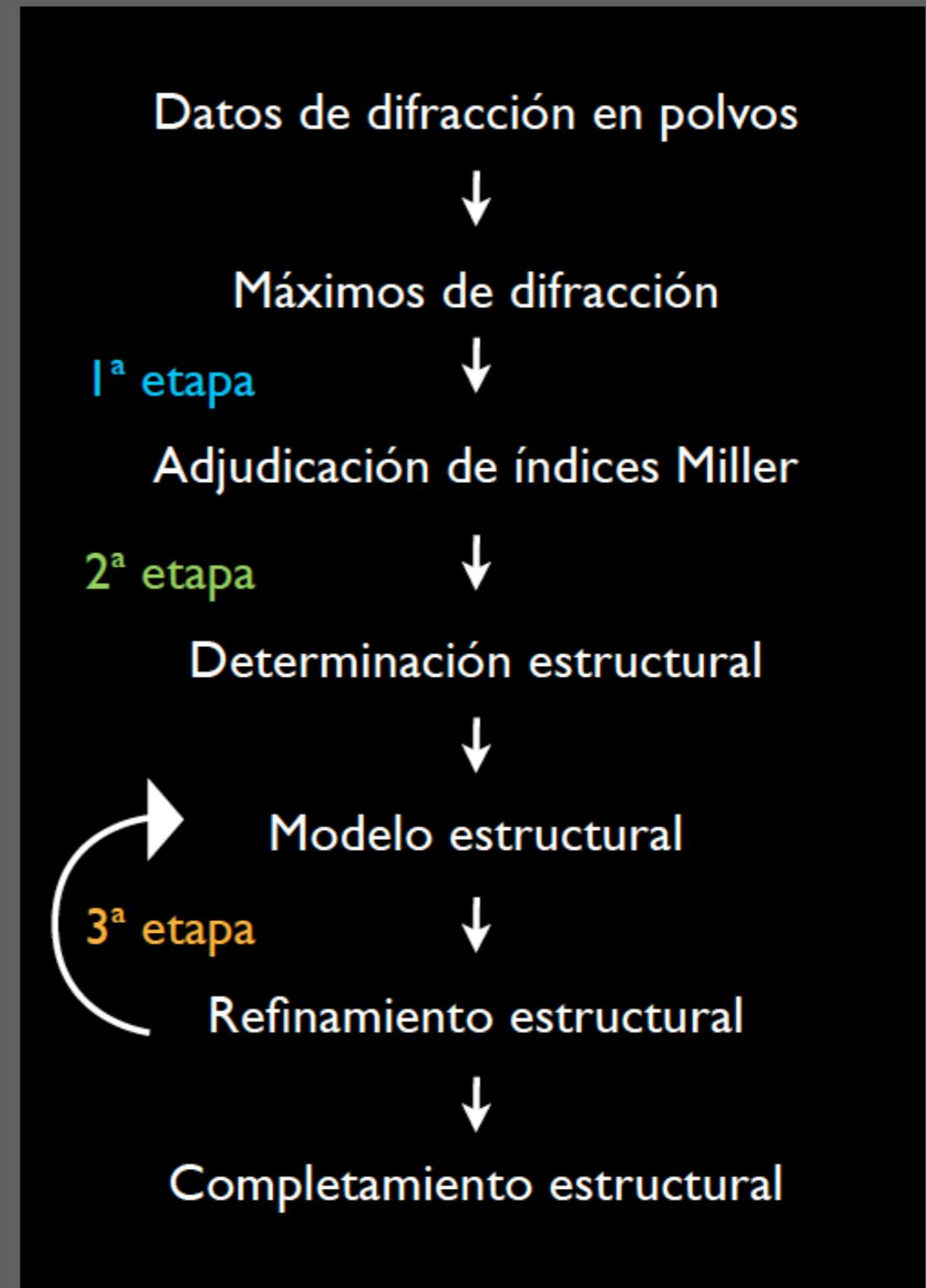


Figura 2. Diagrama de bloque en la metodología empleada para la determinación y refinamiento estructural.

El grupo espacial de simetría se determina al identificar las ausencias sistemáticas en el patrón de difracción de polvos de máximos de difracción con determinados índices de Miller. Si no es posible asignar un único grupo espacial, es necesario tomar el cálculo de la solución estructural en paralelo para los diferentes grupos espaciales de simetría posibles.

Determinación estructural

El traslape de los máximos de difracción en los patrones de difracción de polvos limita la complejidad de estructuras que se pueden determinar con éxito. No obstante, el método tradicional para la determinación estructural a partir de datos de difracción de polvos es la extracción de las intensidades de los máximos individuales directamente del patrón experimental.

Para ello se han desarrollado diferentes métodos de descomposición de patrones, entre los que destaca el de Le Bail.⁴ En este método, el patrón de difracción de polvos se descompone en un paso sin información estructural previa. El método de Le Bail adopta una aproximación de mínimos cuadrados, donde se ajusta un perfil calculado para el patrón de polvos experimental por refinamiento de los parámetros de celda, el cero instrumental, los parámetros de perfil, los parámetros que definen el fondo y las intensidades individuales. El método de descomposición de patrones se encuentra implementado en programas como GSAS⁵ y Fullprof.⁶

Las intensidades integradas pueden, entonces, determinarse a partir del perfil ajustado y estos datos se usan en los diferentes métodos para la determinación estructural, como el método de Patterson y los métodos directos.

En principio, las posiciones de los átomos en la celda unitaria podrían deducirse a partir del conjunto de vectores interatómicos representado en el mapa de Patterson. En muchos casos, el método de Patterson se utiliza satisfactoriamente en la determinación de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de polvos cuando la estructura contiene un número pequeño de átomos pesados; por lo tanto, los vectores interatómicos entre estos átomos dominarán en el mapa de Patterson y se obtienen así las posiciones de dichos átomos. El método de Patterson también se emplea para determinar la posición de un fragmento de geometría bien definido.

A diferencia del método de Patterson, los métodos directos no tienen que contar con la presencia de una dispersión dominante o el conocimiento previo de un fragmento estructural de geometría bien definida y en principio éste se aplica a variados problemas estructurales. Estos métodos se utilizan con datos de difracción de polvos a través de programas desarrollados para datos de difracción de monocristales, como: SHELXS,⁷ DIRDIF⁸ y SIR.⁹

Una alternativa que difiere considerablemente de los métodos tradicionales de determinación de estructuras

crystalinas a partir de datos de difracción de polvos son los métodos de Monte Carlo y *simulated annealing*, en los que no se requiere la extracción de los factores de estructura y se trabaja en el espacio directo.

La estrategia es postular modelos estructurales independientemente de los datos de difracción de polvos. Esto conlleva a la generación de una serie de modelos estructurales mediante el movimiento aleatorio de un fragmento estructural dentro de la celda unitaria a través de un algoritmo de optimización global, aceptando o rechazando cada estructura de prueba mediante la comparación directa entre los patrones de polvos calculado y experimental. A partir del número de estructuras generadas, la mejor estructura se selecciona como modelo estructural inicial para el posterior refinamiento estructural. Este algoritmo está implementado en los programas FOX¹⁰ y EXPO.¹¹

Refinamiento estructural

En casos favorables, las posiciones de todos los átomos en la unidad asimétrica pueden conocerse en la etapa de la determinación estructural, aunque generalmente sólo se obtiene un modelo parcial de la estructura. En tales casos las posiciones de los átomos restantes se encuentran por síntesis de diferencia de Fourier.¹² El mapa de diferencias de Fourier revela la discrepancia en el espacio directo entre los

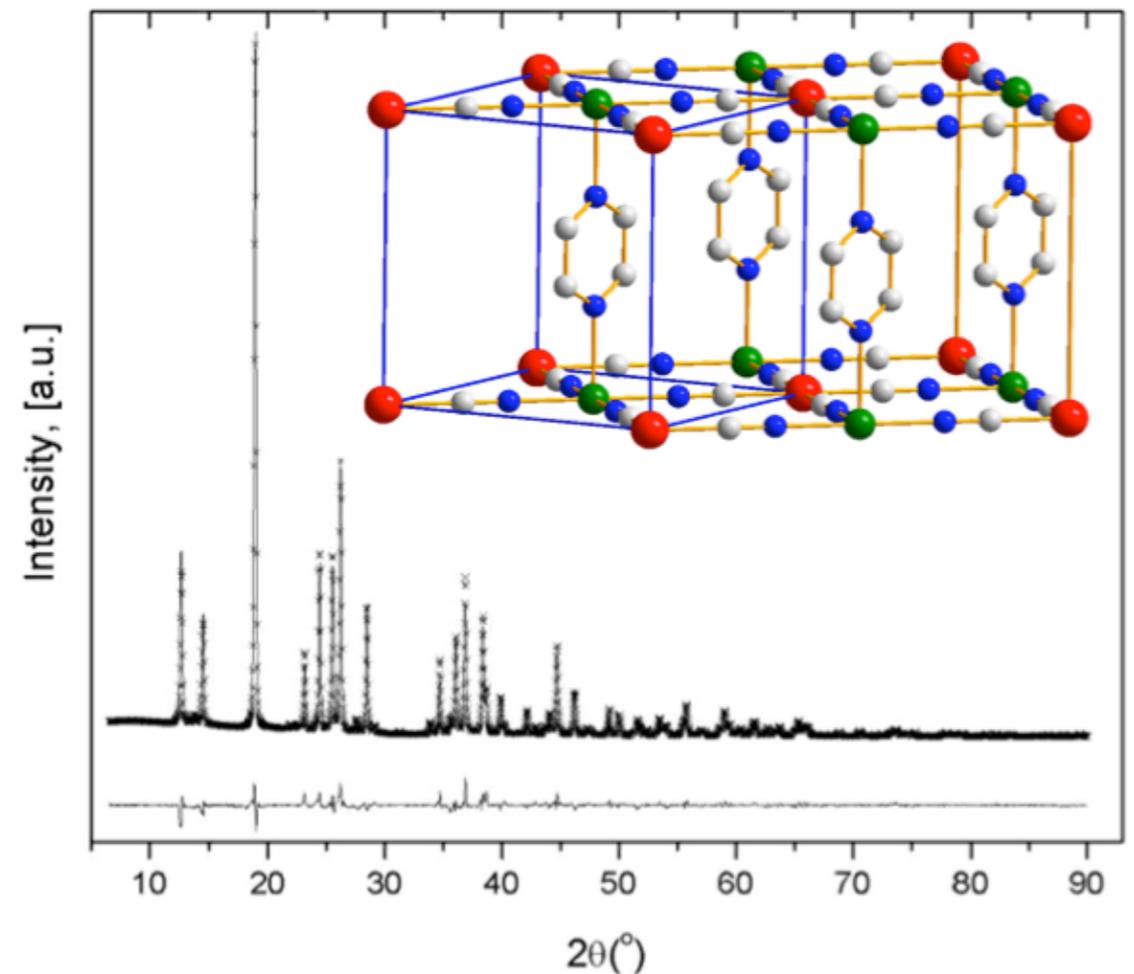


Figura 3. Ajuste final del perfil total por el método de Rietveld. La diferencia entre el perfil calculado (línea continua) y experimental (cruces) se muestra en la parte inferior. En el interior se muestra el modelo estructural obtenido de la fase de determinación estructural.

datos experimentales y los calculados a partir del modelo estructural. Este tiene máximos para posiciones en las que el modelo estructural tiene un déficit de densidad electrónica, por ejemplo cuando un átomo falta en el modelo, y la intensidad es mínima para posiciones en las cuales el modelo estructural tiene un exceso de densidad electrónica, por ejemplo cuando se asigna un átomo de

mayor número atómico que el correcto o una posición atómica es incorrecta en el modelo estructural.

El método de refinamiento de Rietveld^{13,14} consiste en minimizar, mediante un algoritmo de mínimos cuadrados, la diferencia entre el patrón de polvos experimental y el calculado. El perfil de este último se obtiene con información de los parámetros de celda, las posiciones atómicas y los parámetros de desplazamiento, funciones analíticas que dependen de 2θ que describen la forma y ancho del máximo de difracción y una descripción del fondo del patrón de difracción.

En el refinamiento de Rietveld, el patrón de difracción de polvos calculado se compara punto a punto con el patrón de difracción de polvos experimental, y los parámetros seleccionados que definen el modelo estructural y otros que describen el perfil se ajustan por el método de mínimos cuadrados (figura 3).

El ajuste entre los patrones de difracción de polvos experimental y calculado puede corroborarse según los criterios de bondad de ajuste (R_{wp} , R_p , R_{exp} y χ^2).¹⁴ R_{wp} —error residual con peso— refleja cuán cerca se encuentra el patrón teórico del experimental, éste contiene tanto la

contribución de los errores del modelo como la de la estadística de conteo; R_{exp} refleja la parte de la diferencia entre el patrón experimental y el teórico que se debe solamente a la estadística del experimento; χ^2 —bondad del ajuste— brinda una idea de la magnitud de los errores del modelo respecto a los errores puramente estadísticos.

Para que el refinamiento de Rietveld sea adecuado, el modelo estructural inicial debe ser una buena aproximación a la estructura cristalina. Si el modelo estructural no está cerca del real, el refinamiento puede dar resultados falsos en el ajuste y generar una estructura incorrecta, o el refinamiento puede divergir, ocasionando una variación drástica en los parámetros definidos en el modelo estructural.

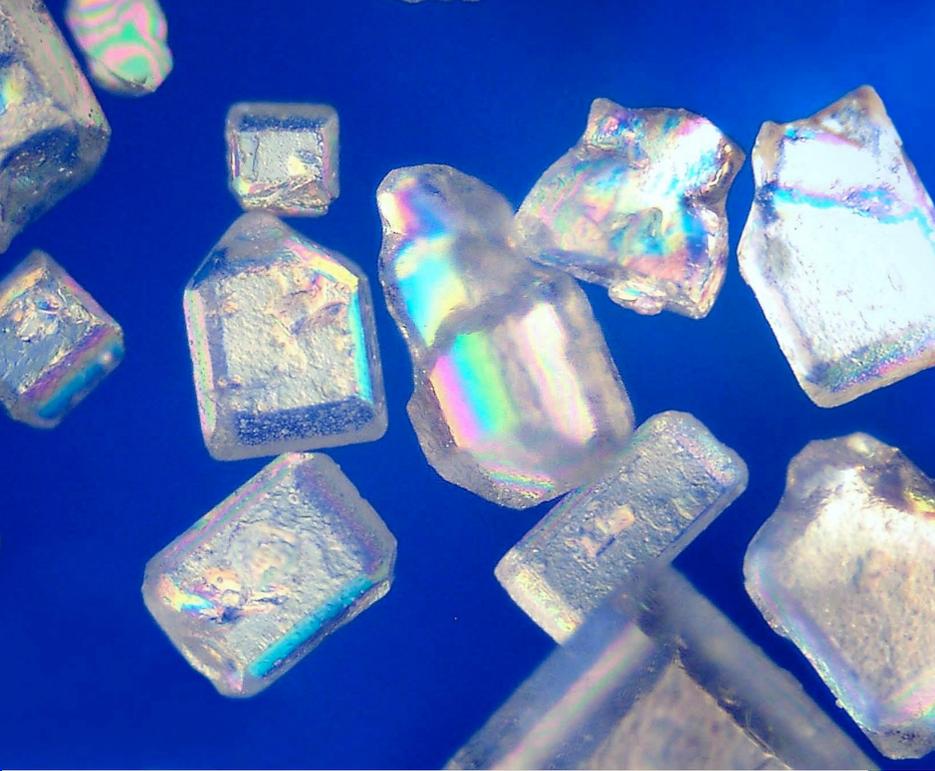
En muchos casos el refinamiento se estabiliza al introducir restricciones geométricas basadas en datos experimentales de estructuras conocidas. Esto permite que se refine un número mayor de parámetros y, generalmente, que el resultado sea mejorado en el caso de refinamiento estructural usando datos que no tengan buena calidad. De esta manera, se intenta dar una visión general de la metodología para determinar y refinar estructuras

cristalinas para nuevos materiales a partir de datos de difracción de rayos X en polvos.

Referencias

- 1 P.E. Werner, L. Ericksson, M. Westdahl, "TREOR, A Semi-exhaustive Trial-and-error Powder Indexing Program for All Symmetries", *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985): 367-370.
- 2 A. Boultif y D. Louer J., "Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method", *Appl. Cryst.*, 24 (1991): 987-993.
- 3 R. Shirley, *Crysfire2002*, Sunset Beach, The Lattice Press, 2002.
- 4 A.L. Bail, H. Duroy y J.L. Fourquet, "Ab-initio Structure Determination of LiSbWO_6 by X-ray Powder Diffraction", *Mater. Res. Bull.*, 23 (1988): 447-452.
- 5 A.C. Larson y R.B.V. Dreele, Los Alamos Laboratory, 2000.
- 6 J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof2000*, Saclay, Institute Leon Brillouin, 2000.
- 7 G.M. Sheldrick, *Program for Crystal Structure Determination*, Gotinga, Institut fur Anorg. Chemie, 1997.
- 8 P.T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, S. Garcia-Granda, R.O. Gould, R. Israel, J.M.M. Smits, *Crystallography Laboratory*, Países Bajos, University of Nijmegen, 1999.
- 9 M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, D.J. Viterbo, *Appl. Crystallogr.*, 21 (1988): 571.
- 10 V. Favre-Nicolin y R. Cerny, "FOX, 'Free Objects for Crystallography': A Modular Approach to *ab initio* Structure Determination from Powder Diffraction", *J. Appl. Cryst.*, 35 (2002): 734-743.
- 11 A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero y A. Falcicchio, "EXPO2013: A Kit of Tools for Phasing Crystal Structures from Powder Data", *J. Appl. Cryst.*, 46 (2013): 1231-1235.
- 12 C. Giacovazzo, *Fundamentals in Crystallography*, Oxford, Oxford University Press, 1992.
- 13 H.M.J. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *Appl. Cryst.*, 2 (1969): 65.
- 14 R.A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford, Oxford University Press, 1992.

e-mail: joelis.rh@gmail.com



La cristalografía en nuestras vidas

María Elena Villafuerte y José Á. Chávez Carvayar

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Vivimos en un siglo en el que el avance tecnológico ocurre día a día, es tan acelerado que no lo percibimos, ya estamos acostumbrados. Es común relacionar tecnología con dispositivos electrónicos, sin embargo, hay áreas de estudio de la ciencia que están íntimamente asociadas con tecnología que no se reconocen de forma tan inmediata, en esta ocasión se hablará de la cristalografía, ciencia que se dedica al estudio de estructuras cristalinas. Para sensibilizar al lector al respecto, basta pensar en los minerales, la mayoría de los cuales adoptan formas cristalinas cuando se forman en condiciones favorables. La cristalografía es, entonces, el estudio del crecimiento, la forma y la geometría de estos cristales.

La cristalografía está presente en cada uno de los aspectos de nuestra vida cotidiana. Según palabras del experto en el área Juan Manuel García-Ruiz, del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC): “Todo está basado en la tecnología del cristal. Abres los ojos y ves que el despertador marca las 6:30 en

unos números dibujados por cristales líquidos, te levantas de la cama gracias a un esqueleto de cristales de fosfato cálcico, tomas un café, lo endulzas con cubos de azúcar cristalizada y te cepillas los dientes con una pasta basada en nanocristales”. A continuación mencionaremos aspectos específicos de nuestras vidas en los que los cristales y la cristalografía juegan un papel importante.

Los cristales en los seres vivos

Podría pensarse que los cristales están asociados sólo con materiales inertes, sin embargo, están presentes de muchas maneras en los seres vivos.

En el cuerpo humano podemos encontrar muchos ejemplos de cristales: la hidroxiapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, mineral que contiene calcio y que constituye los huesos; carbonato de calcio CaCO_3 , contenido en el oído y responsable del equilibrio, por ejemplo.

Existe también un grupo de compuestos conocidos como biocerámicas —son un tipo de material biocompatible—, diseñados específicamente para utilizarse en la fabricación de implantes quirúrgicos, prótesis y órganos artificiales, así como para cumplir una determinada función fisiológica en el cuerpo humano, que es la base fundamental de un material biocerámico. De estas biocerámicas, la hidroxiapatita es una

de las más importantes, ya que es el principal mineral del que están compuestos el esqueleto humano y los dientes. Así, los biomateriales tratan de imitar la estructura de la hidroxiapatita para construir prótesis.

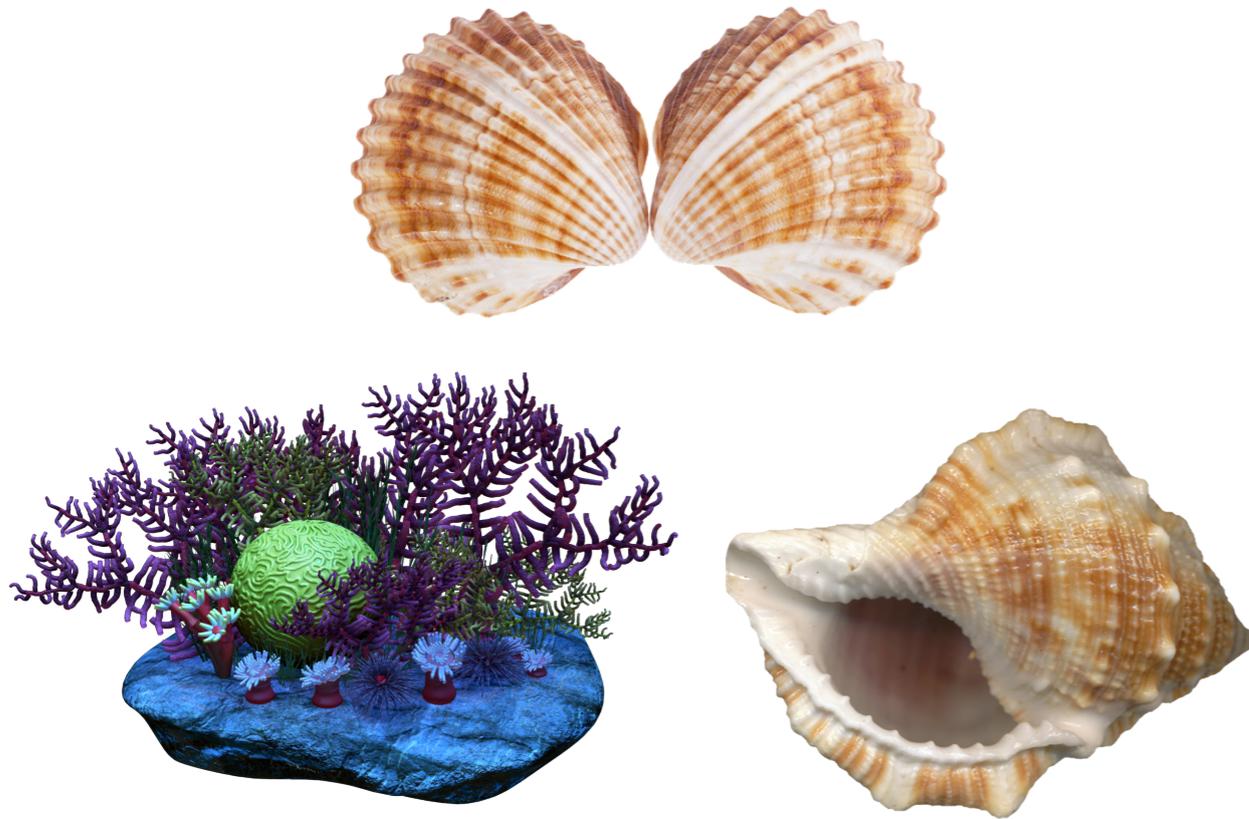
Vale la pena mencionar que, a pesar del gran número de estructuras minerales que se han identificado en los organismos vivos, existen cuatro formas de minerales de calcio que son las más frecuentes: aragonita, calcita, dahlita e hidroxiapatita.

El carbonato de calcio, en diversas formas cristalinas, está presente en el reino animal: en los cascarones de huevo, en las conchas de los animales marinos, en los corales de los arrecifes, en las perlas. En todos estos ejemplos, el carbonato de calcio es parte de un proceso llamado biomineralización, que puede definirse como una secuencia de eventos en los cuales los minerales secretados en solución por células especializadas cristalizan y se estructuran según un plan de construcción determinado. Todos los elementos resultantes de este proceso tienen una característica común, están compuestos por una fase inorgánica, frecuentemente sales de calcio, y una fase orgánica que puede estar compuesta por proteínas (fosfoproteínas, glicoproteínas), polisacáridos, lípidos y con frecuencia por una mezcla de ellos.

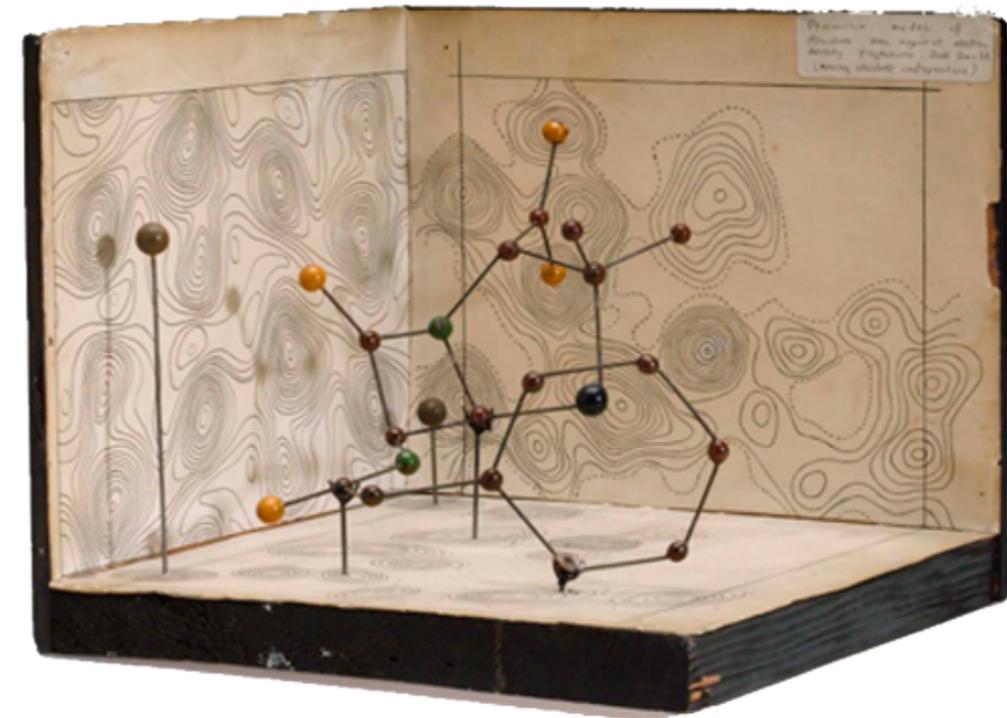
En todo sistema biomineralizado se encuentran dos fases: una matriz orgánica y una fase mineral cristalina, razón por la cual

Los cristales en la formación de la vida

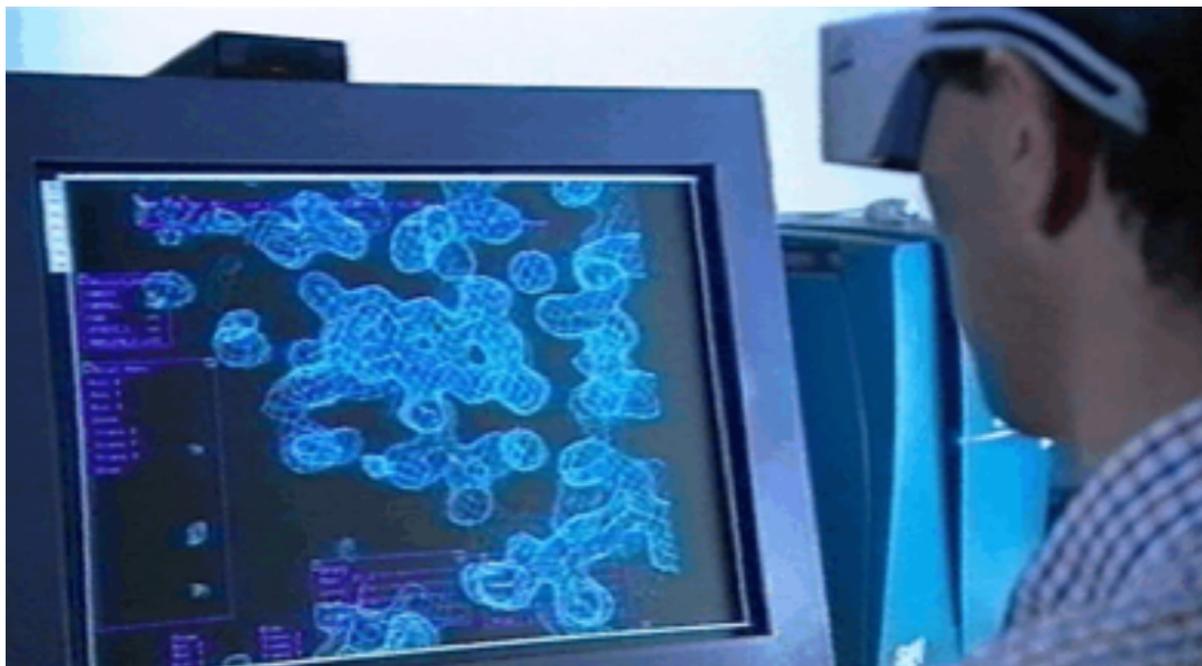
¿Cómo se descifró la molécula de la vida, el ADN? Gracias al desarrollo de técnicas de difracción para entender las macromoléculas biológicas se pudo resolver la estructura cristalina de los ácidos nucleicos y las proteínas. Y ese fue el primer paso del entendimiento de procesos biológicos, como el funcionamiento de la insulina, la resistencia metabólica de la malaria a los insecticidas, el centro activo de la proteína involucrada en el virus del sida y el descubrimiento de nuevos fármacos inhibidores de virus, por ejemplo.



los sistemas biomineralizados se consideran como biocerámicas.¹ Generalmente, estas biocerámicas se forman en un medio acuoso, a temperaturas relativamente bajas y en todos los casos estudiados su formación está regulada por una matriz orgánica. La velocidad de depósito de la parte inorgánica de estas biocerámicas varía desde unos pocos gramos al año, como ocurre en la formación del nácar de la concha de los moluscos, hasta el extremo de cinco gramos de calcio al día como ocurre en la cáscara de huevo. Esto hace de la cáscara de huevo un modelo muy conveniente para el estudio del apasionante tema de la biomineralización,² que forma parte del desarrollo de los embriones, en el huevo, y en la transformación de los alimentos en los crustáceos y caracoles, entre otros.



Modelo tridimensional de la estructura de la penicilina basado en el uso de tres mapas bidimensionales de densidad electrónica, como lo usó Dorothy C. Hodgkin, laureada con el Premio Nobel en 1964.



Aspecto de un procesador gráfico para visualizar estructuras moleculares en tres dimensiones. El procesador y la pantalla gráfica se complementan con un transmisor de radiación infrarroja (caja negra sobre la pantalla) y unos lentes que utiliza el cristalógrafo.

Los cristales en la belleza y el arte

Desde el antiguo Egipto, entre 2000 y 1200 a.C., hay evidencia del uso de cosméticos. Análisis químicos y cristalográficos realizados en polvos cosméticos que fueron encontrados en contenedores de alabastro permitieron la identificación de dos compuestos naturales: la galena (PbS) y la cerusita (PbCO_3). Además se caracterizaron dos compuestos no esperados: la laurionita (PbOHCl) y la fosgenita ($\text{Pb}_2\text{Cl}_2\text{CO}_3$), ya que no son de origen natural sino que son sintéticos, manufacturados por química “húmeda”.³

Además, en el periodo grecorromano se usaban técnicas para tintes de cabello que aún se usan actualmente, reportados también por autores árabes durante el medievo como mezclas de PbO con Ca(OH)_2 con pequeñas cantidades de agua para formar una pasta o cristales de galena, donde el azufre proviene de los aminoácidos de la queratina del cabello.⁴ En los cosméticos actuales se emplean pigmentos de monocristales en forma de plaquetas de óxidos metálicos (de hierro) y monocristales de hexaferrita de bario y de estroncio que ejercen un efecto estimulante sobre la circulación sanguínea; también se utilizan nanoesferas de cerámica en pinturas para uñas y en cremas para el cutis.

Ya que tanto en los cosméticos como en el arte el color es importante, en estas áreas se utiliza una diversidad de pigmentos con estructuras cristalinas, como el ocre rojo (Fe_2O_3) y el ocre amarillo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) en pinturas rupestres. El carbonato de plomo (PbCO_3) $_2\text{Pb(OH)}_2$, conocido como “blanco de plomo” y el azul egipcio, silicato de calcio y cobre se fabricaron a partir de un cristal coloreado con un mineral de cobre, como la malaquita; estos pigmentos fueron usados al menos desde el segundo milenio a.C. Es posible ahondar mucho más en el tema de los pigmentos al hablar de su aplicación en los textiles y en el área del diseño en general.

En el reino animal, la interferencia de la luz con la estructura cristalina de la quitina de las alas de las mariposas o de las plumas de las aves produce sus maravillosos colores.

Los cristales en los alimentos

En la actualidad se sabe que el uso de la sal en los alimentos es costumbre desde la prehistoria. Los romanos la utilizaban como moneda, de ahí la palabra “salario”, sin embargo no fue sino hasta principios del siglo XX cuando se conoció su estructura cristalina, gracias a los estudios realizados por sir William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, quienes fueron galardonados con el Premio Nobel en 1915 por la determinación de las estructuras cristalinas del NaCl y el diamante. Las variedades de sal que se conocen, como la sal común, la Maldon o la Fleur de sel, difieren en los precios debido a que cristalizan en forma diferente. De igual manera, el azúcar, ya sea de caña o de remolacha, puede cristalizar como azúcar blanca o, al variar el proceso, como azúcar morena, con sabor y precio diferentes.

La manteca de cacao, que se usa para la fabricación del chocolate, está compuesta por triglicéridos, que solidifican en formas variadas dependiendo de la velocidad y la temperatura. Existen seis formas polimórficas en las cuales los cristales individuales se pueden empaquetar, sin embargo, sólo una de esas seis es la indicada para obtener un buen sabor y brillo en el chocolate, lo cual es más atractivo para el consumidor.



Sal de mar



Sal tipo “Maldon”



Fleur de sel



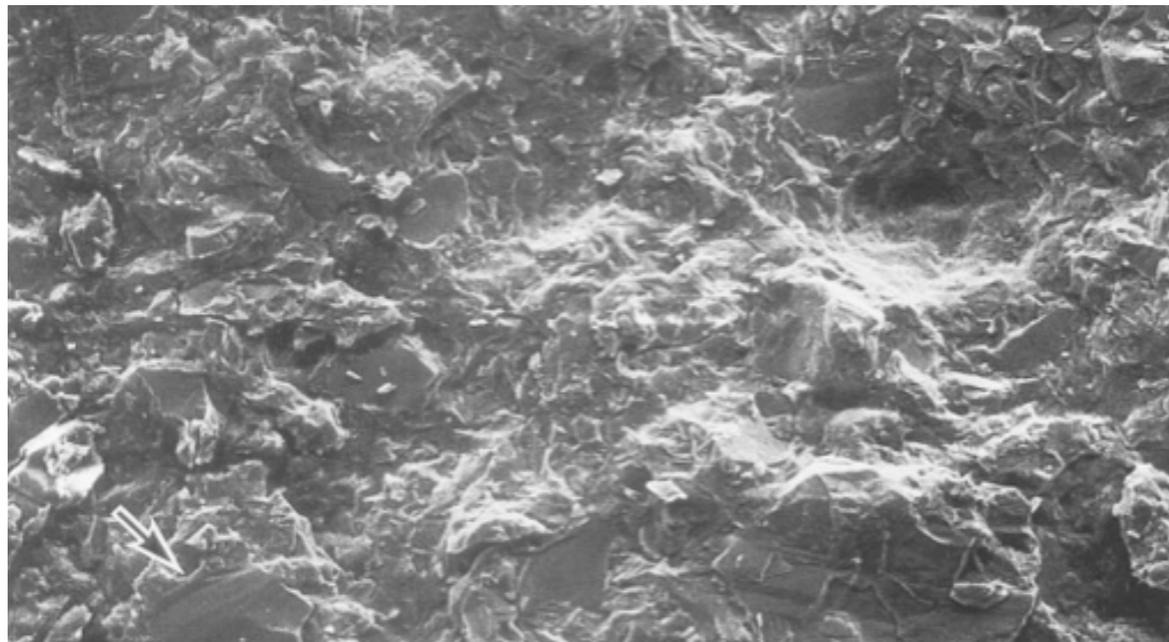
Azúcar refinada



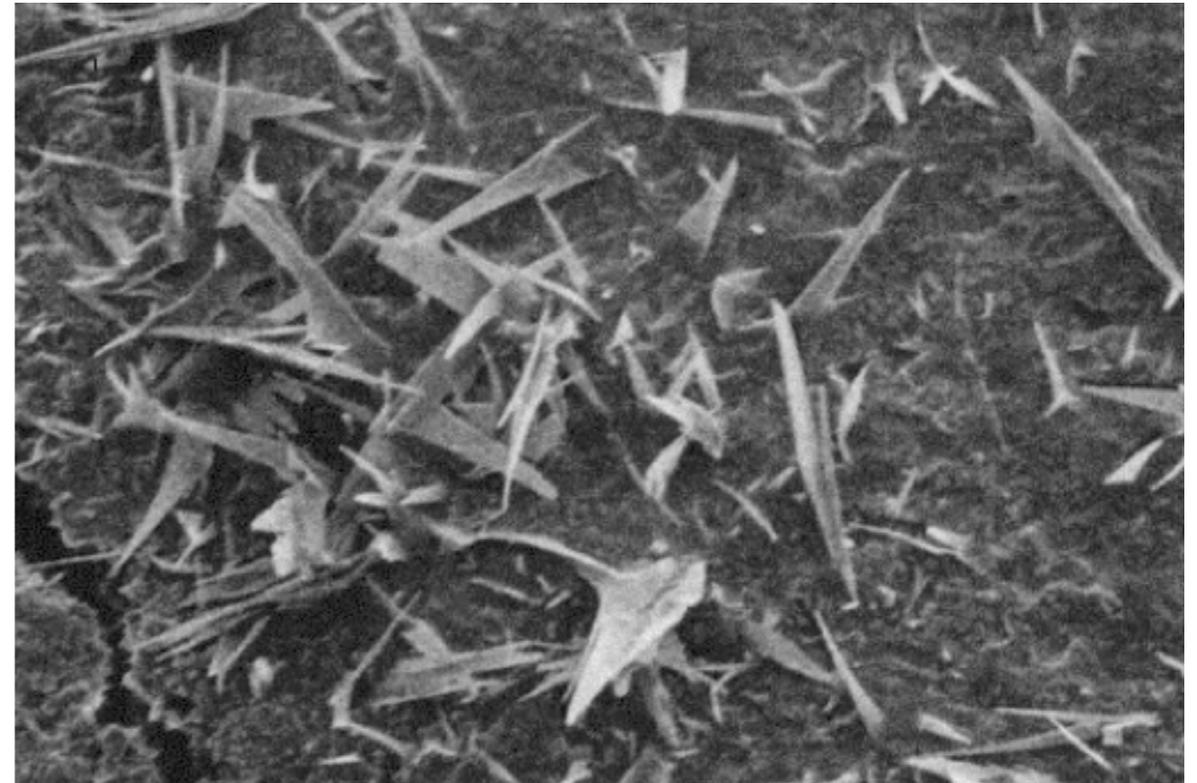
Azúcar morena

Un factor muy importante en la fabricación del chocolate es la temperatura. El polimorfo V, que es el adecuado, se funde a 33.8 °C; si la temperatura rebasa este punto de fusión, la manteca de cacao se transforma en grasas no deseadas que alteran el sabor y el aspecto del chocolate.^{5,6}

Se puede decir que el chocolate es un compuesto terciario de tres sólidos en disolución: los sólidos de cacao, el azúcar cristalizada y la manteca. Tiene un punto de fusión entre 34 y 38 °C (93 y 100 °F), que le proporciona al chocolate solidez a temperatura ambiente pero se derrite fácilmente en la boca. Cuando la grasa no es la adecuada o el chocolate está viejo o no se cristalizó en la forma apropiada, aparece un polvo blanquecino conocido como eflorescencia o *fat bloom*, que en realidad son cristales de grasa. Los chocolates que están expuestos al sol desarrollan este fenómeno muy rápidamente.



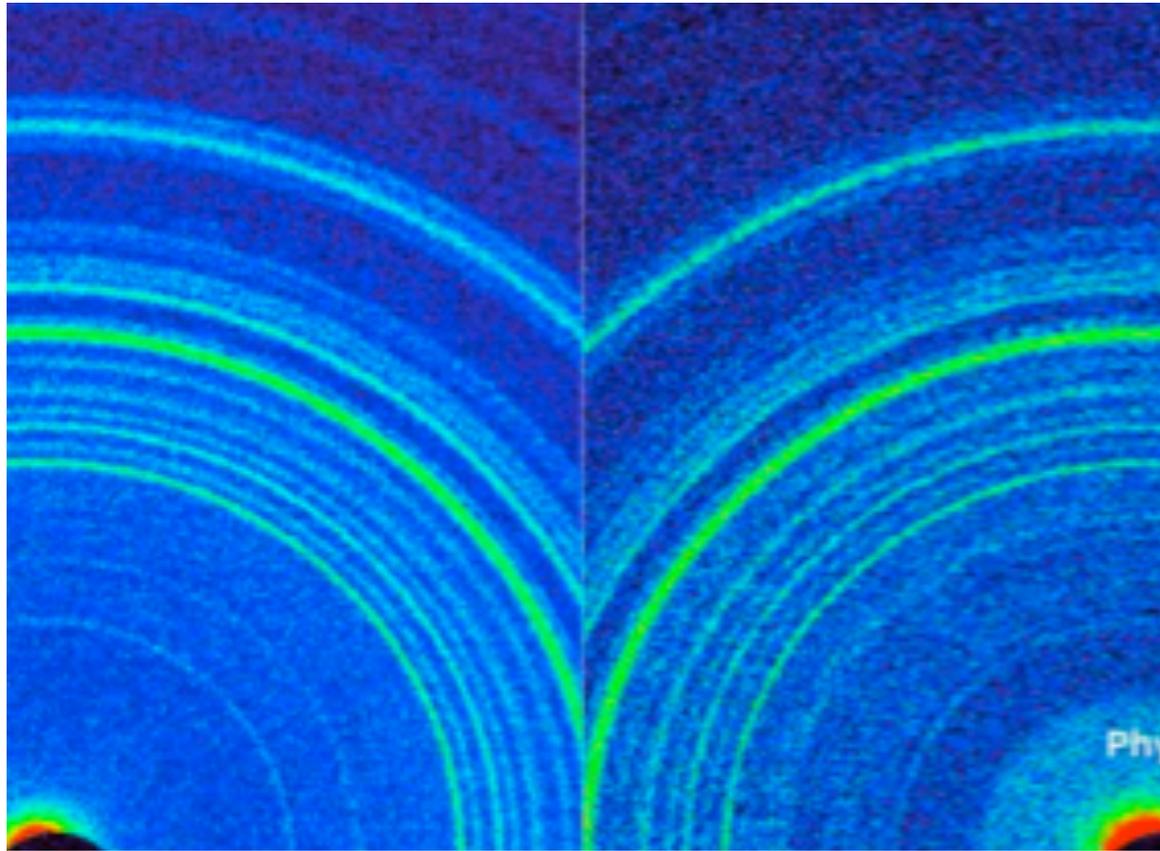
Cristales de cacao



Eflorescencias de grasa que reducen la calidad del chocolate.
(Profesor Sato, Universidad de Hiroshima).

La cristalografía en Marte

En la inauguración del Año Internacional de la Cristalografía en la sede de la UNESCO en París, el doctor David Bish, de la Universidad de Indiana en Bloomington, impartió una interesantísima conferencia sobre su trabajo en la Administración Nacional de Aeronáutica y el Espacio (NASA, por sus siglas en inglés) dentro el proyecto del *Curiosity* en Marte. Éste consistió en la adecuación de un difractómetro de rayos X, compacto, en el *Curiosity*. En este proyecto el interés principal no era conocer la composición de los minerales del suelo marciano, sino su estructura cristalina, porque es la



Primer difractograma enviado desde el espacio.

estructura cristalina la que determina sus propiedades y provee información de las condiciones en las que éstos se formaron, es decir la historia del mineral.

El difractómetro en el *Curiosity* proporcionó el primer análisis del suelo marciano y envió el primer patrón de difracción de polvo y arena extraterrestre al que llamaron rocknest. Los polvos estudiados fueron similares al mineral basáltico, con cantidades significantes de feldespato, piroxeno y olivina, además de un material no cristalino como vidrio volcánico (http://www.nasa.gov/mission_pages/msl/news/msl20121030.html).

Los cristales en el láser

En 1969 Theodore Maiman construyó el primer láser, con un cristal de rubí sintético como medio activo. El rubí es un cristal compuesto por óxido de aluminio (Al_2O_3) con una concentración de 0.05% de Cr^{3+} en solución sólida.

El diamante sintético

El diamante sintético lo obtuvo por primera vez en 1954 la General Electric utilizando altas presiones, de 50 a 50 kbar, y altas temperaturas de 1300 a 1600 °C. Otro método de síntesis que no requiere de presiones y temperaturas tan elevadas es el de deposición química en fase de vapor (CVD), en este caso como fuente de carbono se utiliza gas metano, que se mezcla con hidrógeno y se ioniza mediante un plasma. Los iones de carbono se depositan sobre una superficie para crear una capa muy fina de diamante. Estas películas de diamante tienen importantes aplicaciones tecnológicas.



Los monocristales de silicio

El silicio es el elemento más abundante en la Tierra después del carbono. Suele estar presente como silicato y se encuentra en varios suelos, rocas y arcillas. El silicio se obtiene por reducción del sílice (arena, SiO_2), con carbono. El silicio existe en dos formas alotrópicas: el silicio marrón es un polvo y el silicio cristalino (metálico) de color gris que es el más utilizado debido a las diferentes aplicaciones industriales; por ejemplo, en la industria de los semiconductores se utiliza silicio de ultra alta pureza (pureza superior a 1×10^9). También se emplea en la elaboración de algunas aleaciones (por ejemplo ferrosilicio, aleación de hierro y silicio que se utiliza para introducir silicio en acero y en fundición). También tiene aplicaciones en la fabricación del vidrio.

Circuitos monolíticos: Están fabricados en un solo monocristal, habitualmente silicio, pero también existen de germanio, arseniuro de galio y silicio-germanio, entre otros.



Referencias

- 1 A.H. Heuer, D.J. Fink, V.J. Laraia *et al.*, “Innovative Materials Processing Strategies: A Biomimetic Approach”, *Science*, 255(5048), (1992): 1098-1105.
- 2 J.L. Arias, D.J. Fink, S.Q. Xiao, A.H. Heuer, A.I. Caplan, “Biom mineralization and Eggshells: Cell-mediated Acellular Compartments of Mineralized Extracellular Matrix”, *Int. Rev. Cytol.*, 145 (1993): 217–250.
- 3 P. Walter, P. Martinetto, G. Tsoucaris, R. Brniaux *et al.*, “Making Make-up in Ancient Egypt”, *Nature*, 397 (1999): 483-484.
- 4 P. Walter, E. Welcomme, P. Hallégotet *et al.*, “Early Use of PbS Nanotechnology for an Ancient Hair Dyeing Formula”, *Nano Lett.*, 6 (10) (2006): 2215-2219.
- 5 C. Loisel, “Phase Transitions and Polymorphism of Cocoa Butter”, *Journal of the American Oil Chemists' Society* (SpringerLink), 75(4) (2000): 425-439. DOI:10.1007/s11746-998-0245-y,
- 6 T. Beckett, Stephen (ed.), *The Science of Chocolate*, Londres, Royal Society of Chemistry, 2000, ISBN 0-85404-600-3.

josech@unam.mx



La cristalografía con electrones

J. Arenas Alatorre y Gonzalo González

El ser humano siempre ha estado fascinado por aquello que no puede ver, pero que intuye que existe, ya sea porque se trate de objetos muy lejanos, como las estrellas, o porque sean objetos sumamente pequeños, como los átomos. La búsqueda de esos objetos da origen a la fabricación de telescopios y microscopios. Es curioso notar que la escala de tamaño propia de la cristalografía es 10^{-9} m, que es tan lejana como la de las galaxias cercanas 10^9 m (véase <http://htwins.net/scale2/>), sin embargo el mundo de los átomos y su manera de organizarse nos parece más “cercano”.

Entre los microscopios más modernos que ha creado el hombre, encontramos los llamados microscopios electrónicos; gracias a la información que estos aparatos nos proporcionan, podemos entender mejor el mundo físico en que vivimos. Nuestra comprensión del universo físico se basa en una visión multi-escala de los diferentes niveles de organización de la materia. Se pasa de un simple átomo a un arreglo periódico de éstos para formar cristales, y después a un grupo de cristales

para formar un policristal. El comportamiento del policristal no se resume a la simple “suma” de efectos de cada uno de sus elementos, sino que es producto de la convolución (así se describen estas funciones matemáticamente), que toma en cuenta las interacciones con átomos vecinos, la orientación cristalográfica de cada cristal y, por último, la forma en que las propiedades de interés varían con la orientación del cristal (descrita por un tensor).

Uno de los objetivos principales de la cristalografía es describir cómo la materia está organizada a nivel atómico y ésta no ha sido una empresa sencilla; de hecho, durante mucho tiempo se consideró como un objetivo imposible. La resolución de un dispositivo óptico, descrita por Rayleigh, que habla de la mínima “distancia” distinguible con un aparato que use luz como fuente de iluminación, está dada por la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin \beta}$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación y $\mu \sin \beta$ son parámetros del microscopio, cuyo valor es cercano a la unidad, con lo cual la mínima distancia distinguible con un



Louis de Broglie.

microscopio óptico es cercana a $\lambda/2$, lo cual daría un valor alrededor de 300 nm como límite teórico de los microscopios ópticos; este valor está muy lejos del necesario para poder “ver” la distancia entre dos átomos en un sólido típico, que es de alrededor de 0.15 nm.

Debido a lo anterior, estaba claro que no podríamos “ver” el arreglo atómico con un microscopio óptico y que era necesaria una revolución conceptual muy importante para poder imaginar otro tipo de microscopio para tal fin. Tal revolución ocurrió en 1924, cuando en su tesis doctoral, el físico francés Louis de Broglie postuló que los electrones, que en muchos aspectos tenían propiedades de partículas, también podían tener propiedades ondulatorias dadas por la ya célebre expresión:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

en la que se relacionan la longitud de onda de los electrones λ , la constante de Planck h y el momento lineal del electrón p .

Por ser partículas cargadas negativamente, los electrones se pueden acelerar mediante una diferencia de potencial y por lo tanto se puede cambiar su momento lineal; además, mediante lentes electromagnéticas se puede cambiar su trayectoria.

Esta idea abrió la puerta para que los electrones fueran usados como “luz” y se construyeran los primeros microscopios electrónicos unos años más tarde. El primer microscopio electrónico fue pensado y construido por Ruska y Knoll en 1932 y la comercialización de estos instrumentos se realizó a partir de 1936.

Además de su esperada capacidad de resolución, que nos permite “ver columnas atómicas”, los microscopios electrónicos actuales permiten realizar análisis de composición química de zonas nanométricas. También es posible generar, mediante técnicas de reconstrucción y apilamiento de fotos, imágenes 3D de la muestra, así como determinar patrones de difracción a nivel muy local, necesarios para la determinación estructural de las zonas de interés.

La difracción, vista como una técnica de análisis, tiene limitaciones ligadas con su principio y que son sumamente importantes para comprender sus alcances, una de ellas es el llamado problema de la determinación de las fases de las ondas difractadas, que se discute a continuación.

Principio físico y problema de las fases en cristalografía

Para entender el principio físico del problema de las fases en cristalografía, en el caso de la difracción de electrones, es necesario conceptualizarlo como un fenómeno de interferencia constructiva y destructiva de un haz de electrones (simulado por un frente de onda), que interacciona con un arreglo periódico de átomos. Al llegar el frente de onda a cada uno de los átomos, ubicado en una posición r_i , una onda esférica se emitirá a un tiempo t_i . El detector idealmente tiene como misión capturar las ondas provenientes de cada uno de los centros dispersores o átomos, es decir, para cada onda difractada, conocer la pareja (t_i, r_i) . El problema radica en que no existe detector alguno capaz de identificar individualmente el tiempo t_i en que fue emitida la onda ni la posición exacta r_i de cada centro dispersor. Además, la energía de una sola onda no es suficientemente grande para ser identificada. Así, es técnicamente imposible acceder a la información del componente temporal y espacial de la fase de la onda difractada, en lugar de ello conocemos únicamente su amplitud. Esto se conoce como el problema de las fases en cristalografía y es aplicable a todo tipo de difracción (RX, electrones y neutrones).

Patrones de difracción

De manera conceptual, podríamos decir que el patrón de difracción de un arreglo periódico de átomos, asimilado a un cristal, es un arreglo periódico de puntos, cuya simetría está relacionada con la simetría del cristal. La distancia entre puntos es inversamente proporcional a la distancia interplanar (hkl) del plano referido (figura 1).

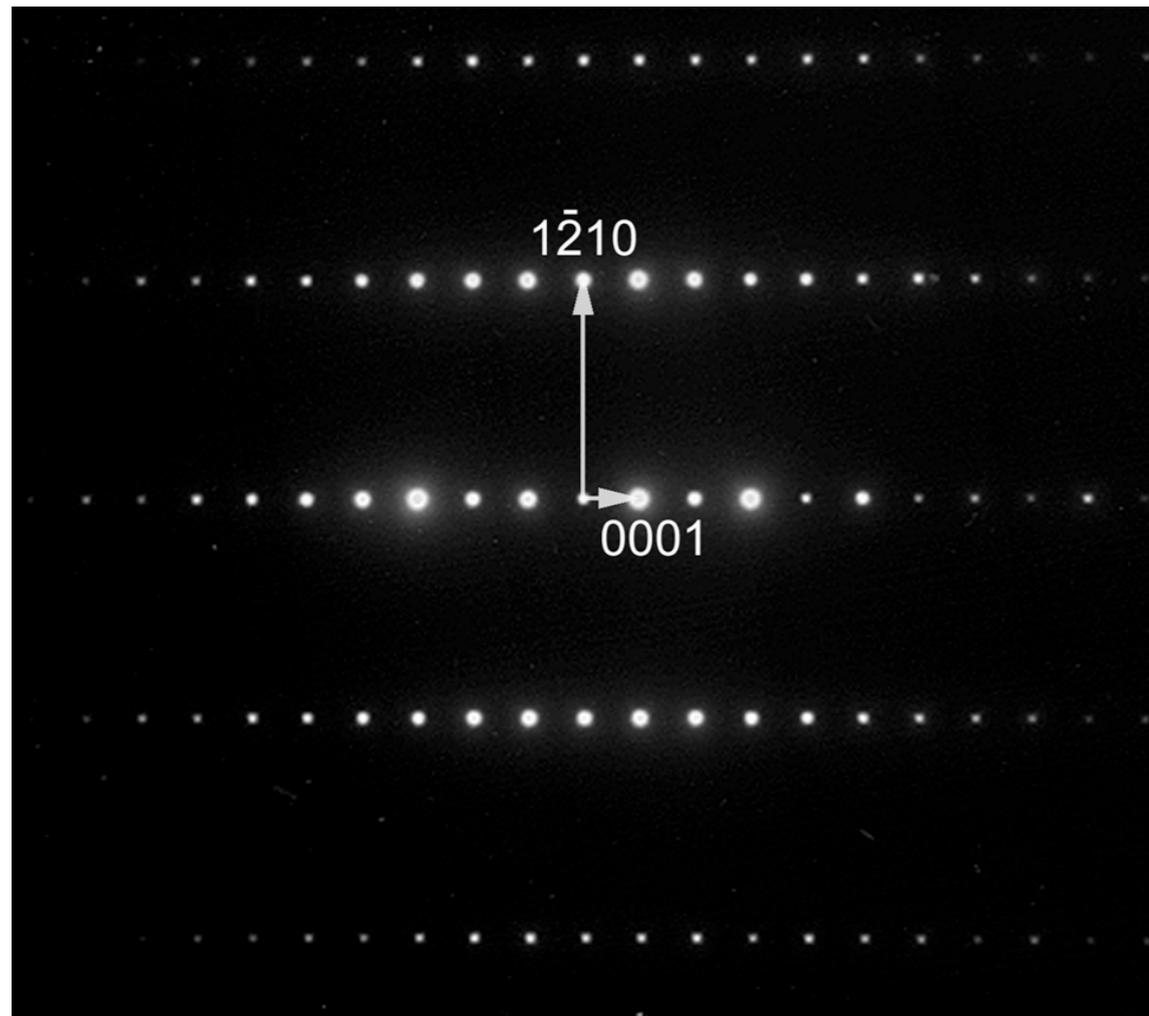
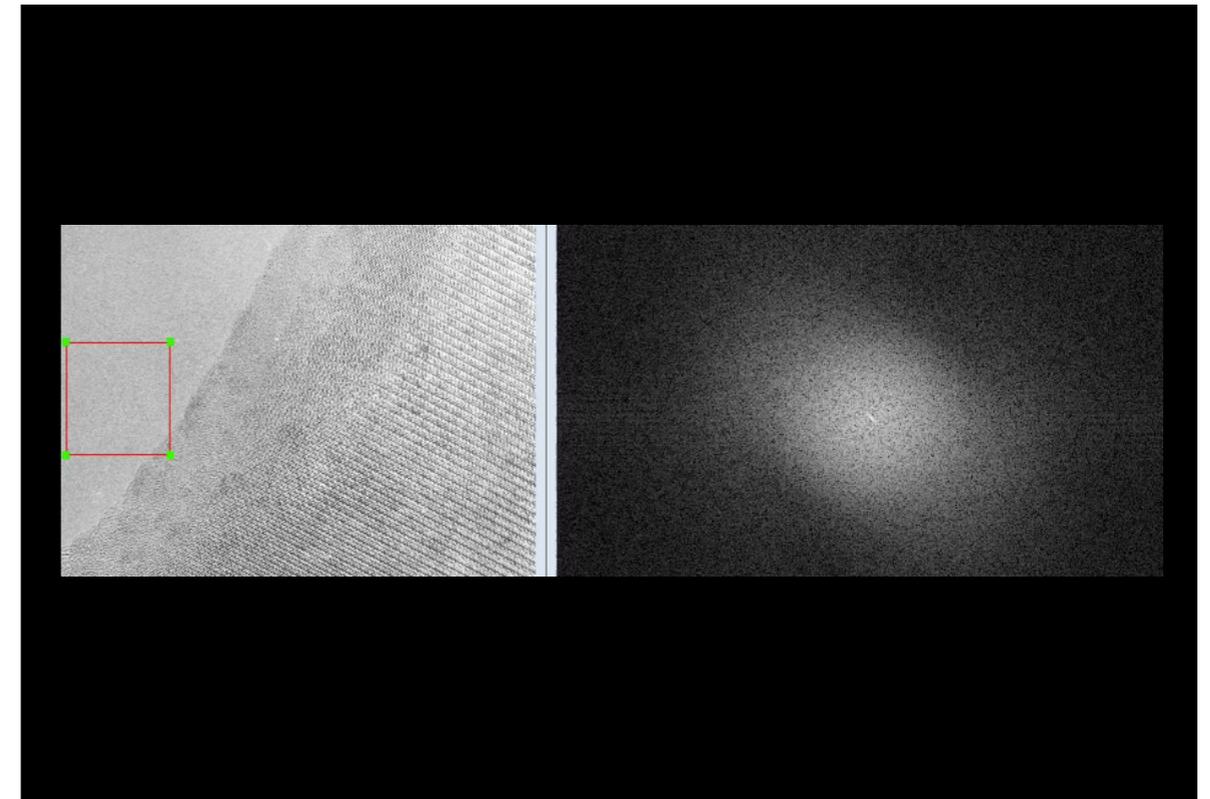


Figura 1. Patrón de difracción de electrones de una fase hexagonal.

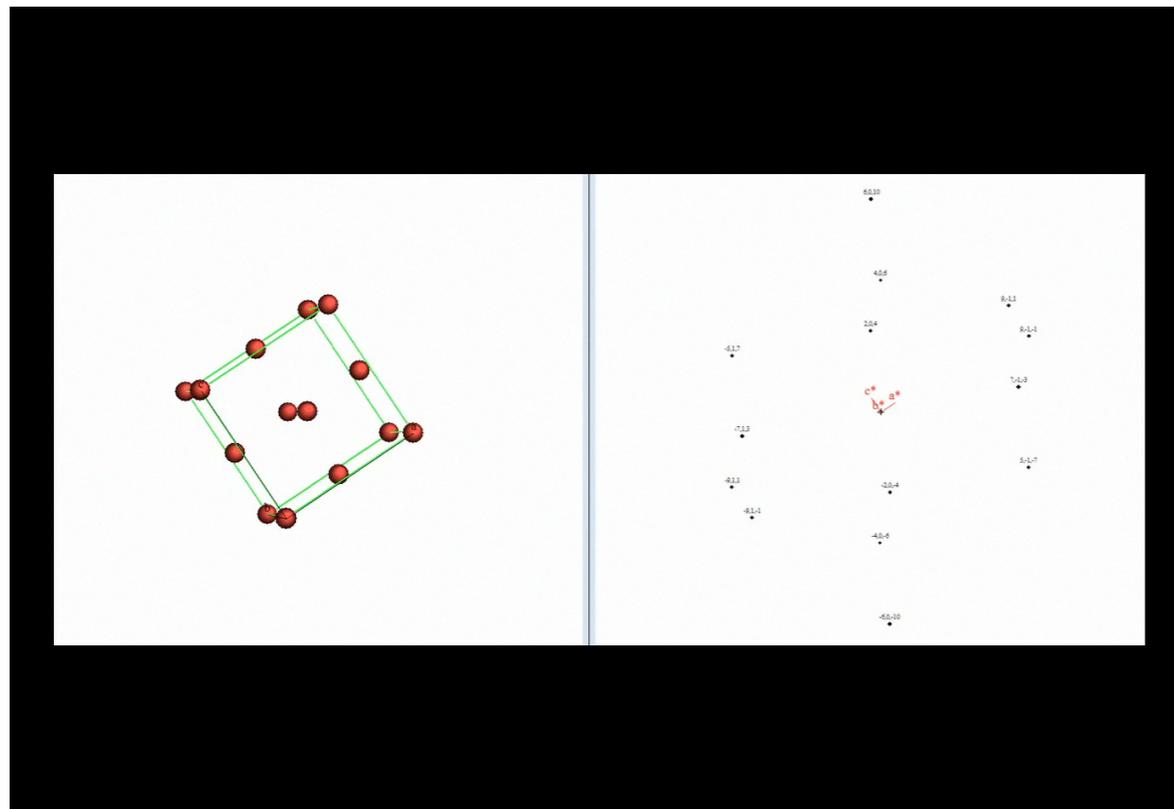
Para cada orientación respectiva del cristal, corresponde un patrón de difracción, que con su simetría nos da información sobre la orientación del cristal en el espacio real. Podemos imaginar mejor esto a través de la siguiente animación.



Por otro lado, desde el punto de vista matemático, un patrón de difracción se asimila a la transformada de Fourier del espacio real en la zona analizada, excepto que la transformada de Fourier sí contendría la información de las fases, mientras que el patrón de difracción sólo contiene la amplitud de la onda difractada. Es posible construir un patrón de difracción a partir de una transformada de Fourier de una imagen, y de esa forma visualizar los cambios de orientación cristalográfica en un policristal.

Herramientas para interpretar patrones de difracción

Para conocer la fase cristalina del material que se está analizando a través de su patrón de difracción, debemos realizar su indexación, que consiste en etiquetar cada una de las reflexiones observadas en el patrón de difracción (puntos observados en el patrón de difracción, véase figura 1), con la familia de planos cristalinos que representa y cuya identificación se realiza a través de sus índices de Miller correspondientes (hkl) o Miller-Bravais (hkil) en el caso de cristales hexagonales. El análisis “tradicional” de un patrón de difracción monocristalino consiste en recopilar toda la información posible sobre el material, por ejemplo si se tiene un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por las siglas en inglés de *transmission electron microscopy*) con espectrómetro de energía (EDS, por las siglas en inglés de *energy dispersive spectroscopy*), se identifican los elementos presentes (recordemos que EDS no identifica elementos con número atómico $Z < 5$) y se recopilan todas la tarjetas de difracción de polvos (PDF, *powder diffraction file*) con las posibles fases cristalinas y combinaciones entre los elementos identificados, lo cual puede dar como resultado un número muy grande de posibilidades de fases presentes en la muestra bajo estudio, lo que en muchas ocasiones hace tediosa la identificación de fases, ya que para el caso de patrones de difracción monocristalinos, además de que deben coincidir las



En la segunda animación podemos ver la transformada de Fourier específica de una pequeña región de la muestra, la misma que dio origen a la figura 1. Así nos damos cuenta de la reciprocidad de las distancias del espacio de Fourier, en donde las distancias grandes en espacio directo corresponden a distancias pequeñas en el espacio de Fourier, por esta razón también se habla del espacio “recíproco” para referirse al espacio de Fourier. Es importante señalar que se puede entender cualitativamente la transformada de Fourier como un “monitor” de periodicidad del espacio directo y si en éste no existiera periodicidad, no se vería aparecer ningún patrón de puntos. Por esta razón “navegar en el espacio recíproco” es la mejor manera de conocer la simetría de los cristales.

distancias interplanares d_{hkl} de la tarjeta PDF en cuestión, debe considerarse que el ángulo entre los planos correspondientes sea realmente el correcto y, finalmente, se debe comprobar que el producto entre los valores de la dirección calculada $[uvw]$ y cada uno de los planos cristalinos identificados (h_ik_ili) sea igual a cero ($[uvw] \cdot (h_ik_ili) = 0$).

Al tomar en consideración lo anterior, se aclara que con frecuencia es necesario invertir un largo periodo para realizar la correcta indexación de un patrón de difracción; por fortuna, a principios de los años noventa apareció software comercial que facilita la indexación de un patrón de difracción, sobre todo cuando el material en estudio no es cúbico y cuando se desconocen las fases cristalinas presentes. Sin duda su introducción también fue importante para facilitar el proceso de la enseñanza de la cristalografía, en particular de la difracción electrónica. Algunos de estos softwares como el simulatEM,¹ el ProcessDiffraction,^{2,3} el QSTEM⁴ y el Vesta⁵ son de acceso libre, otros softwares comerciales son el Materials Studio, el Crisp y el Carine, ente otros. Algunos de estos softwares además de ayudar a indexar un patrón de difracción, pueden importar y crear una estructura a partir de un proceso de búsqueda previo, así como reproducir imágenes obtenidas por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) o por campo oscuro con detector anular a gran ángulo en alta resolución (HR-HAADF). En la figura 2 se muestra el procesamiento digital para obtener la información cristalina con electrones de una nanopartícula de plata, con ayuda del programa SimulatEM.

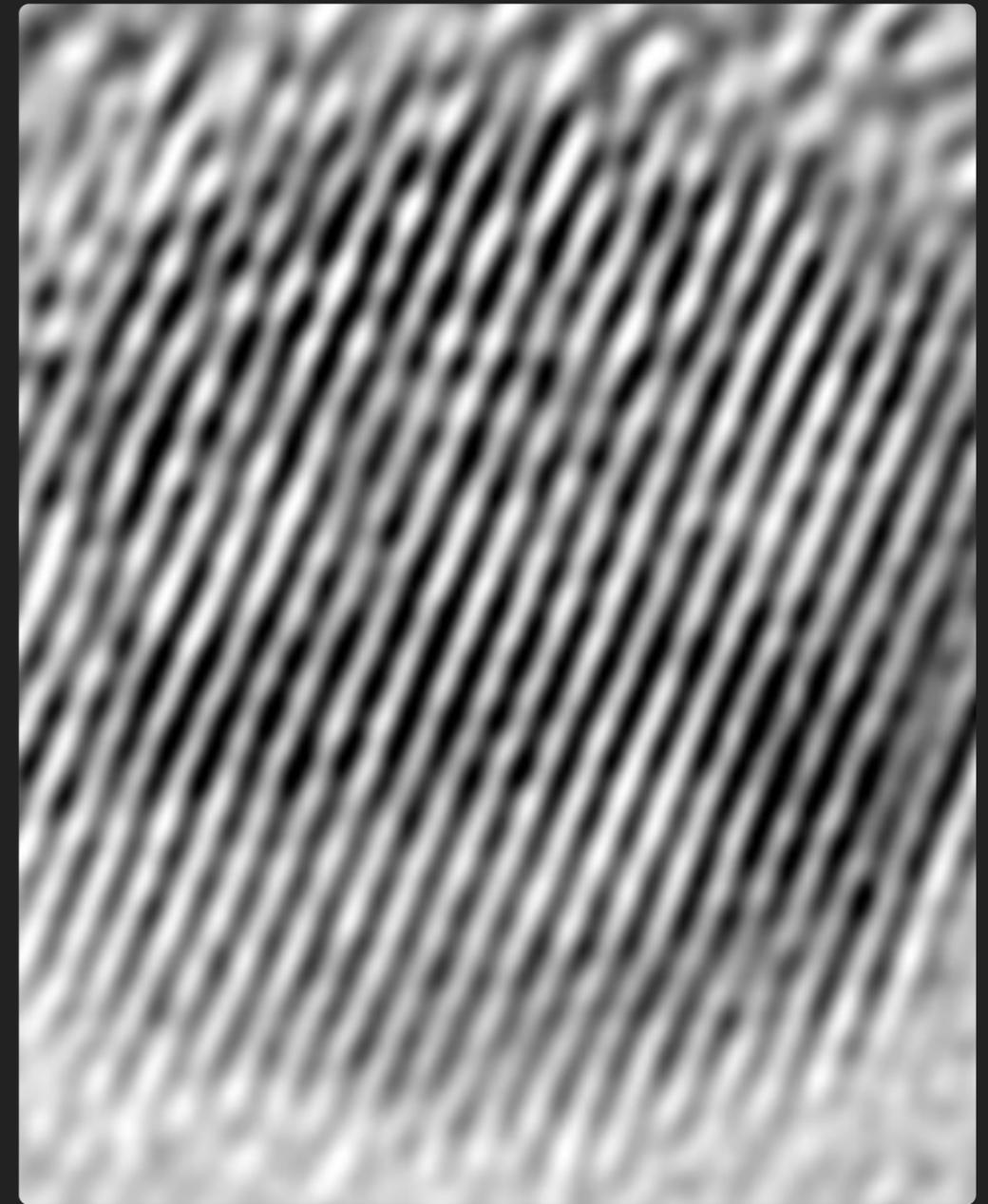


Figura 2.- Procesamiento digital para obtener la información cristalina con ayuda del programa simulatEM, a) Imagen experimental obtenida por HRTEM, b) Simulación molecular de la nanopartícula, c) Imagen teórica de HRTEM del cristal, y d) Patrón de difracción de electrones.

En la figura 3 se muestra un cuadro con las capacidades de análisis del programa Crisp, que facilita la medición de distancias interplanares entre las reflexiones del patrón de difracción y los ángulos entre ellos, el ejemplo corresponde a una película delgada de Au.

Futuro de la microscopía electrónica

Como ya se mencionó, el desarrollo de las técnicas de microscopía electrónica a través de la historia es paralelo al progreso de la ciencia y la tecnología. Su contribución al conocimiento de los detalles de la materia orgánica e inorgánica ha llevado no sólo a lograr avances en las ciencias biológicas y fisicoquímicas sino que ha encontrado aplicación en diversas ramas del quehacer humano y ha permitido el avance de la ciencia pura.

La microscopía electrónica dada a conocer por Knoll y Ruska en la década de 1930, permitió no sólo alcanzar el nivel de resolución espacial que muchos investigadores de diversas disciplinas demandaban, sino que fundó una rama de investigación que, a pesar de ser relativamente joven, ha avanzado de una manera vertiginosa en la ciencia contemporánea, hasta alcanzar hoy una resolución espacial en equipos de transmisión de emisión de campo de hasta 0.05 nm, una resolución inimaginable cuando se dio a conocer el primer microscopio electrónico, cuya resolución era de 50 nm.

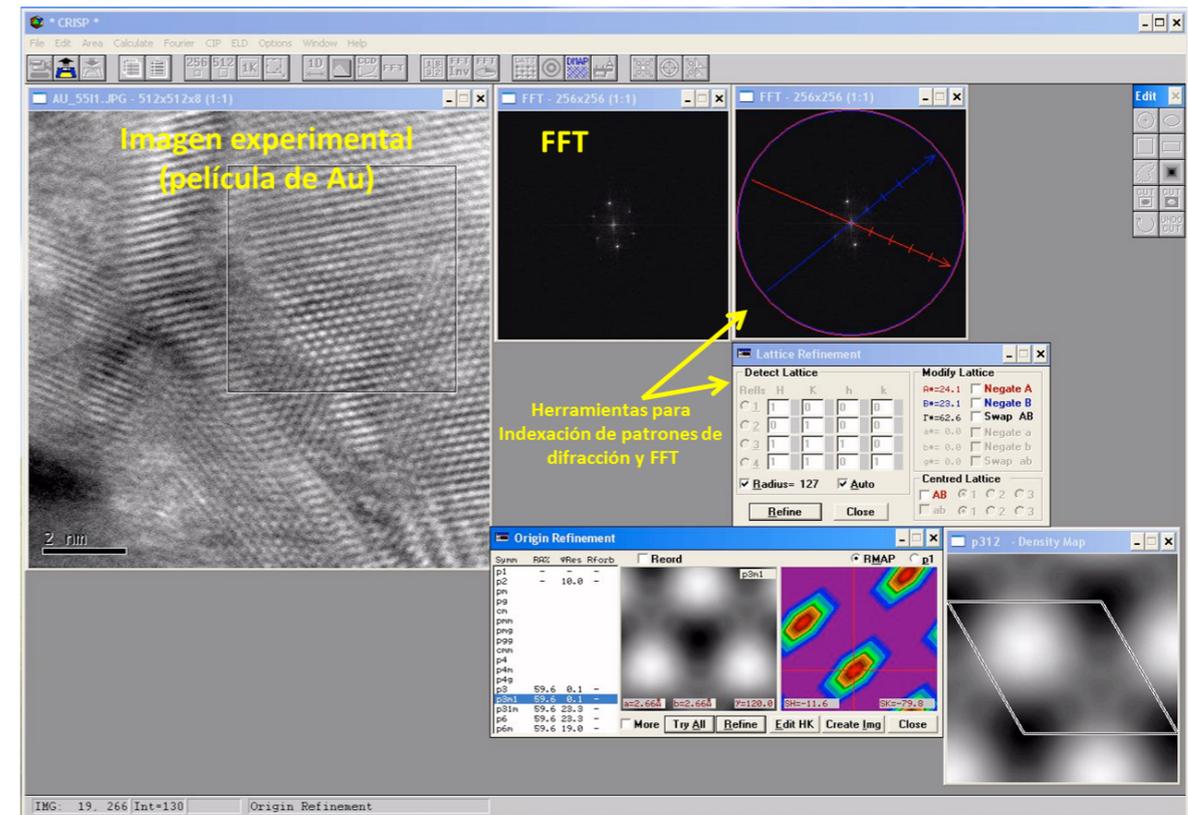


Figura 3.- Representación del programa Crisp que facilita la indexación de la transformada de Fourier y un patrón de difracción obtenido con electrones.

La microscopía electrónica se ha convertido en una fuente inagotable de información y desarrollo, no sólo por la resolución alcanzada sino también por las capacidades analíticas de las técnicas asociadas a un microscopio electrónico moderno, como la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS), la espectroscopía por dispersión de longitud de onda (WDS, por las siglas en inglés de *wavelength dispersive spectroscopy*) y la espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS, por las siglas en inglés de *electron energy loss spectroscopy*) entre otras.

En el transcurso de los últimos años, la microscopía electrónica de barrido (SEM, siglas de *scanning electron microscopy*) y de transmisión (TEM) se han convertido en técnicas muy poderosas para el análisis de materiales cristalinos, con capacidad de identificación de fases cristalinas hasta la escala de nanómetros. En un SEM, cuya resolución actual en tecnologías de emisión de campo llega a 0.5 nm, se puede acoplar la modalidad de difracción de electrones por retrodispersión (EBSD, siglas de *electron backscatter diffraction*) que facilita el análisis textural de muestras metálicas y cerámicas. Por su parte, la microscopía electrónica de transmisión ofrece alcances únicos en sus diferentes modos de operación, tales como TEM convencional, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, del inglés *high resolution transmission electron microscopy*), microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM, del inglés *scanning electron transmission electron microscopy*), difracción electrónica y más recientemente campo oscuro anular a alto ángulo o contraste-Z (HAADF, del inglés *high angle annular dark field*). Estos modos de operación nos proporcionan información del tamaño, morfología, estructura cristalina de los materiales y homogeneidad de la composición química de la muestra, hasta una escala del orden de 0.05 nm. Cabe destacar esta última técnica, que se vislumbra como el futuro de la microscopía electrónica de transmisión, ya que con su modalidad de alta resolución (HR-HAADF) actualmente se realizan cálculos cuantitativos con ayuda de software especializado como el STEM-CELL,⁶ que en un gran número de

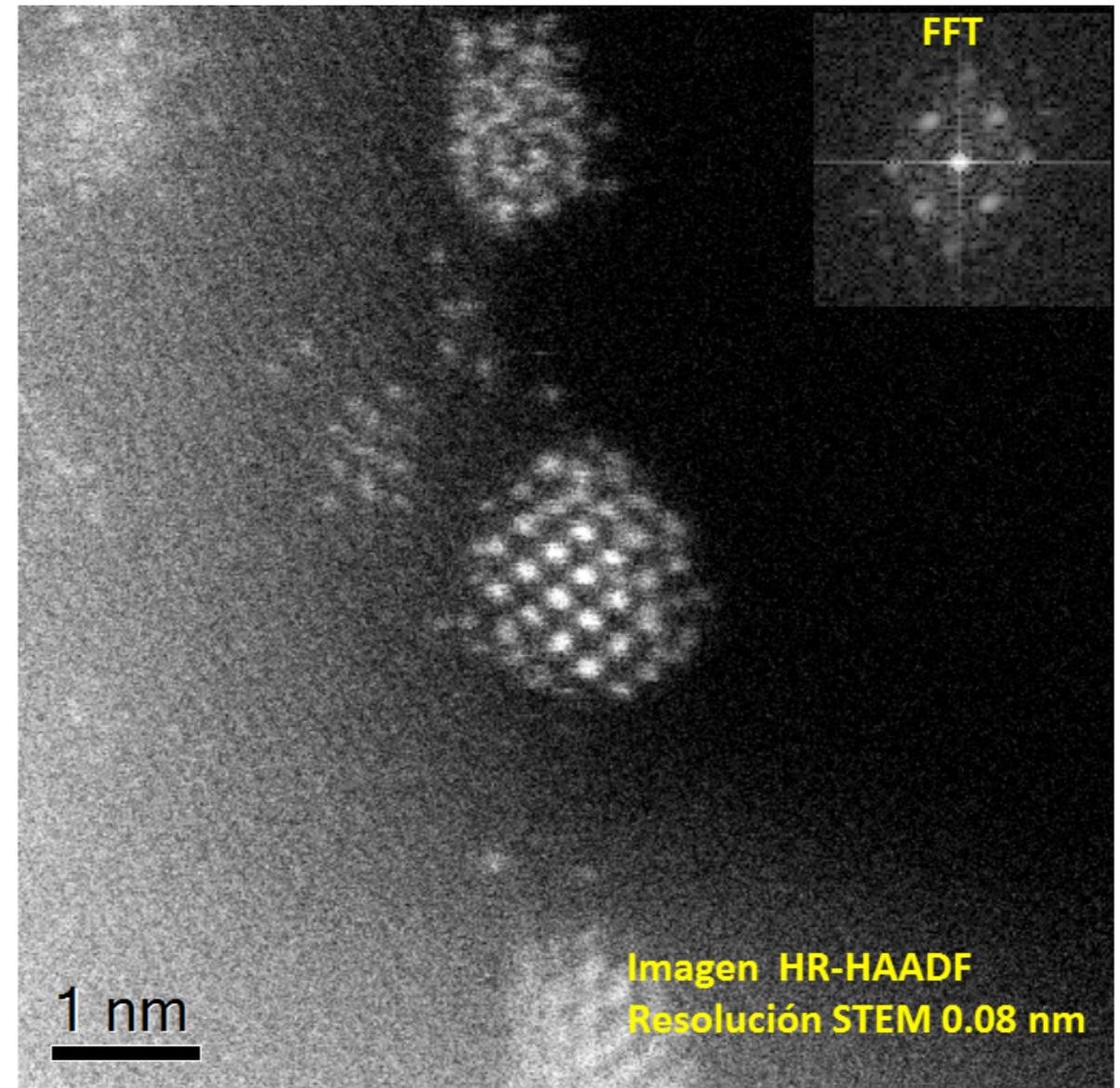


Figura 4.- Imagen obtenida con la técnica HR-HAADF de un catalizador Au-Ir/TiO₂, en un equipo cuya resolución en la unidad STEM es de 0.08 nm.

casos permite calcular el tipo y número de átomos que hay en una columna atómica. En los congresos internacionales especializados en microscopía electrónica se dice que estos alcances de las técnicas HAADF y TEM en su modalidad de alta resolución son el futuro de dicha técnica, ya que las imágenes

se generan por un haz que barre la muestra, que no es tan agresivo como el modo de HRTEM, el cual puede llegar a alterar las características cristalinas de las muestras estudiadas, debido al calentamiento ocasionado por el haz de electrones. Por otra parte, la interpretación de una imagen de STEM, HR-HAADF es mucho más sencilla, ya que los puntos observados representan posiciones atómicas, en tanto que una imagen obtenida por HRTEM es el resultado del potencial cristalino de la muestra y no necesariamente un punto brillante representa una posición atómica. En la figura 4 se muestra una imagen de HR-HAADF de un catalizador bimetálico Ir-Au/TiO₂, con una equipo TEM de última generación al que se ha acoplado una unidad STEM con corrector de aberración esférica, con resolución de 0.07 nm.

Por último, cabe hacer la siguiente reflexión, si hoy nos sorprende que desde que aparecieron los correctores de aberración esférica, a principios de este siglo, la resolución de un TEM ha alcanzado los 0.05 nm (50 pm), seguramente en un futuro cercano esta resolución será superada conforme se vayan desarrollando los correctores de aberración esférica, considerando para ello que la longitud de onda (λ), al trabajar a 200 kV es de 0.00251 nm.

Referencias

- 1 A. Gómez Rodríguez, L.M. Beltrán del Río, R. Herrera Becerra, “SimulTEM: Multislice simulations for general objects”, *Ultramicroscopy*, 110 (2010): 95-104.
- 2 J.L. Lábár, “Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part I: Principles”, *Microsc. Microanal.*, 14(4) (2008): 287-295.
- 3 J.L. Lábár, “Electron Diffraction Based Analysis of Phase Fractions and Texture in Nanocrystalline Thin Films, Part II: Implementation”, *Microsc. Microanal.*, 15(1) (2009): 20-29.
- 4 K. Momma y F. Izumi, “Vesta 3 for Three-dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data”, *J. Appl Crystallogr.*, 44 (2011): 1272-1276.
- 5 V. Grillo y E. Rotunno, “STEM-CELL: A Software Tool for Electron Microscopy: Part I: Simulation”, *Ultramicroscopy*, 125 (2013): 97-111.
- 6 D.B. Williams y C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Londres, Springer, 2009.

Simetría puntual en cristales y proyección estereográfica

Lauro Bucio

Laboratorio de Cristalofísica y Materiales Naturales, Instituto de Física, UNAM

En la naturaleza, el desarrollo de caras y aristas en minerales, como el cuarzo, la calcita, la magnetita, el granate, etc., es un rasgo característico de los cristales, que ha ejercido fascinación entre los seres humanos (figura 1).

Johannes Kepler trató de explicar la forma hexagonal de los cristales de copos de nieve al considerar un empaquetamiento de corpúsculos esféricos en su obra *De Nive Sexangula (Sobre la nieve hexagonal)*, publicada en 1611. De forma similar, Christiaan Huygens propuso que la forma facetada de cristales, como los que se forman en los copos de nieve, el cristal de roca, el espato de Islandia, etc., se debe a la disposición ordenada de las pequeñas partículas invisibles idénticas que los componen. En la obra *Traité de la lumière*



Figura 1. Cristal de granate.

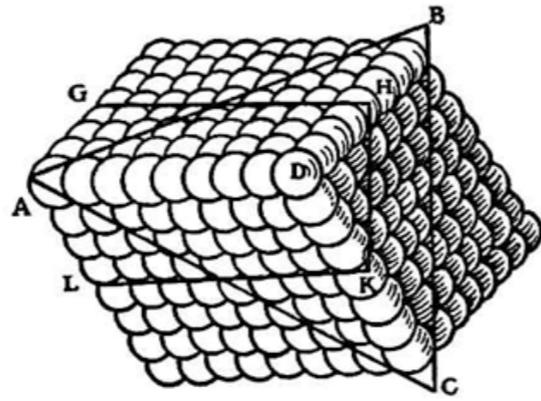


Figura 2. Cristal de espato de Islandia (izquierda). Modelo de Huygens de corpúsculos esferoidales arreglados regularmente en el espato de Islandia (derecha).

(*Tratado sobre la luz*), publicada por Huygens en 1690, aparece dispuesto un arreglo de partículas esferoidales para explicar el arreglo ordenado de un cristal de espato de Islandia, que es una variedad de calcita transparente (figura 2).

El carácter facetado que muestra la morfología externa de un cristal presenta propiedades de simetría que pueden describirse matemáticamente. Por ejemplo, se puede idealizar la morfología de un cristal de fluorita (figura 3a) a través de un modelo de octaedro. Al manipular el octaedro, se pueden verificar las siguientes operaciones de simetría: eje de rotación de 90° (figura 3b), eje de rotación de 180° (figura 3c) y eje de rotación de 120° (figura 3c) entre otras. Las operaciones de simetría básicas para describir las propiedades de simetría de la morfología externa de un cristal se listan en la tabla 1.

Los elementos de simetría son los objetos geométricos (ejes, puntos y planos) necesarios para la descripción de una operación de simetría. En las rotaciones impropias, la

Tabla 1. Operaciones de simetría (rotaciones propias e impropias)

Rotaciones propias			
Símbolo	Operación de simetría	Símbolo geométrico	Elementos de simetría
C_1	giro de 360°		
C_2	giro de 180° (rotación binaria)		eje
C_3	giro de 120° (rotación ternaria)		eje
C_4	giro de 90° (rotación cuaternaria)		eje
C_6	giro de 60° (rotación senaria)		eje

Rotaciones impropias (roto-reflexiones)			
Símbolo	Operación de simetría	Símbolo geométrico	Elementos de simetría
$\sigma (= S_1)$	reflexión		plano
$i (= S_2)$	inversión	o	punto
S_3	roto-reflexión ternaria		eje y plano
S_4	roto-reflexión cuaternaria		eje y plano
S_6	roto-reflexión senaria		eje y plano



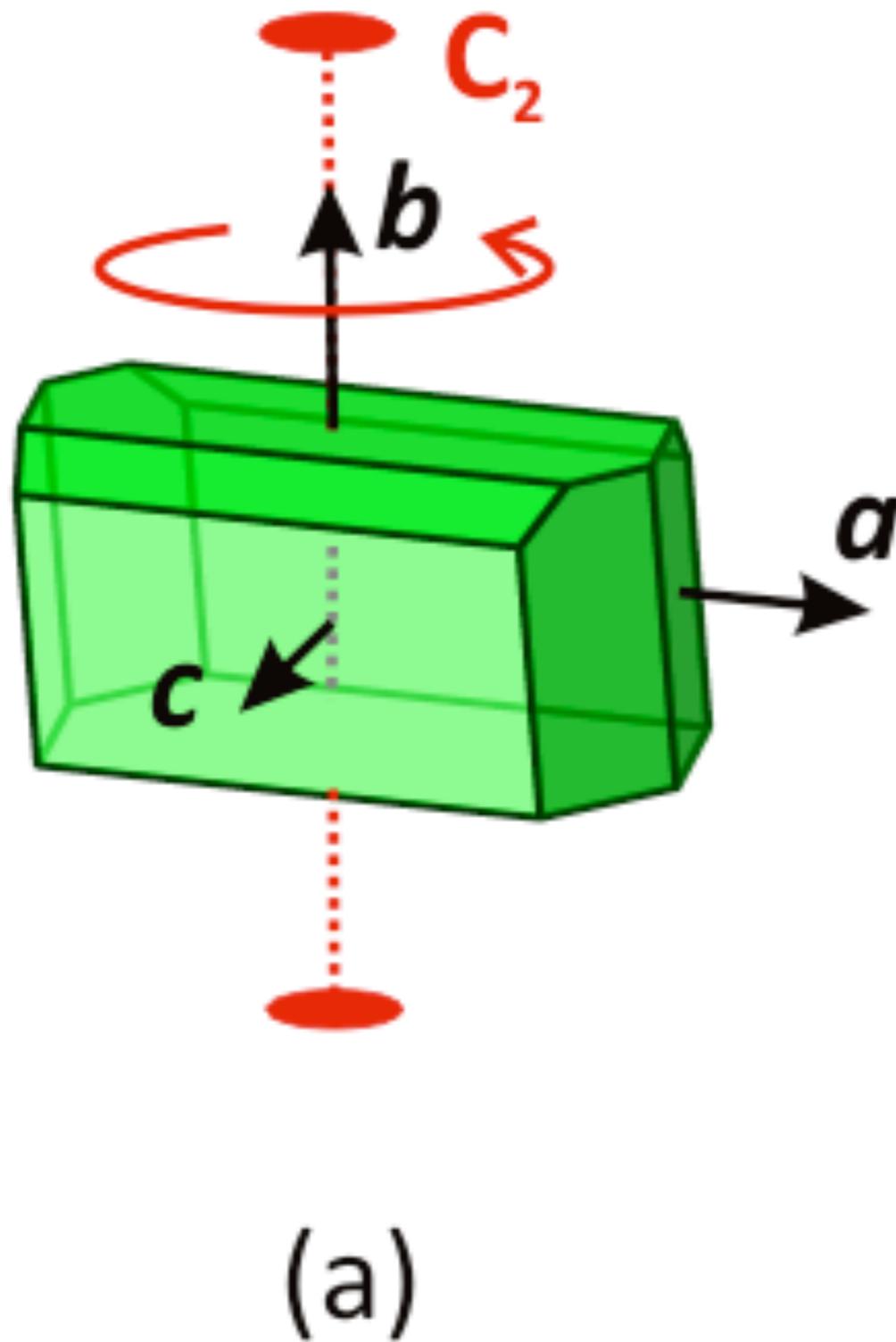
Figura 3. a) cristal de fluorita; b) eje de simetría de rotación de 90° grados que cruza dos vértices opuestos del modelo de octaedro; c) sujeción de dos aristas del octaedro para ilustrar un eje de simetría de rotación de 180° ; d) sujeción de dos caras paralelas del octaedro para mostrar un eje de simetría de rotación de 120° (el eje es perpendicular a las caras seleccionadas del octaedro).

• • • •

rotación se acompaña de una reflexión con respecto a un plano perpendicular al eje de rotación. El punto como elemento de simetría asociado con la operación de inversión, se denomina centro de inversión.

Los ejes, planos y puntos necesarios para aplicar las operaciones de simetría son el criterio para establecer la ubicación y dirección de los ejes de referencia $\{a, b, c\}$ denominados ejes cristalográficos. Estos tres ejes se intersectan en un punto (el origen de coordenadas) y deben escogerse de tal modo que los tres ejes no se encuentren en un mismo plano (figura 4).

En la figura 4 se puede advertir que cuando hay un eje de simetría que destaca particularmente al examinar la morfología de un cristal (por ejemplo el caso de los ejes C_3 , C_4 , C_6 , S_3 , S_4 y S_6), por convención se escoge la dirección del eje principal de simetría como eje c (figura 4b, c, d, h, i). Nótese que en estos casos, los otros dos ejes (el a y el b) son ambos perpendiculares al eje c y son perpendiculares, con mucha frecuencia, a aristas o planos paralelos al eje c (figuras 4b, c, d). En otros casos, no hay caras ni aristas paralelas al eje c ; en su lugar puede haber un plano de simetría (figura 4g) o ejes de rotación C_2 perpendiculares al eje c (figuras 4h, i). En esos casos específicos, también los ejes a y b se escogen perpendiculares al eje c . Por ejemplo, en la figura 4g, los ejes a y b están sobre un plano de simetría (un plano de espejo), pasando por vértices en el cristal (por donde pasa un eje C_2 y un plano de espejo perpendicular al ilustrado, que no se representa en la figura). En las figuras 4h, i; los ejes a y b están en la dirección de dos ejes binarios C_2 . En un cristal con simetría cúbica, los ejes a , b , y c se escogen perpendiculares a las caras del cubo.



(a)

Figura 4. Orientación de los ejes $\{a, b, c\}$ de acuerdo con los ejes, planos y puntos de simetría presentes.

Cuando se tiene un cristal con sólo un eje binario C_2 o sólo un plano de reflexión σ , en general se escoge el eje b en la dirección del eje C_2 (figura 4a), o perpendicular al plano de reflexión (figura 4e).

Si no hay ejes o planos de simetría y sólo existe un centro de simetría (el centro de inversión), se escoge el centro de inversión como origen de coordenadas y los ejes a , b y c perpendiculares a las caras presentes (de preferencia aquellas muy próximas a formar ángulos rectos entre sí) (figura 4f). El sentido positivo y negativo de los tres ejes a , b , y c constituye la llamada cruz axial. Los elementos de simetría (puntos, ejes y planos) siempre pasan por el origen de las coordenadas y, por eso, las operaciones de simetría se denominan operaciones de simetría puntual. El origen de la cruz axial es invariante en la aplicación de las operaciones de simetría puntual del cristal.

Un cristal con cierta morfología puede presentar alta o baja simetría puntual, dependiendo del número de operaciones de simetría puntual que presente el cristal. Afortunadamente, sólo es necesario descubrir un número pequeño de operaciones de simetría a partir de las cuales se pueden deducir todas las demás operaciones de simetría faltantes. Por ejemplo en la figura 5 se encuentra que hay un eje de simetría que corresponde a un giro de 90° como operación de simetría básica (un eje cuaternario C_4).

La simetría puede entenderse como la propiedad de los objetos de poder ser reconstruidos totalmente a partir de

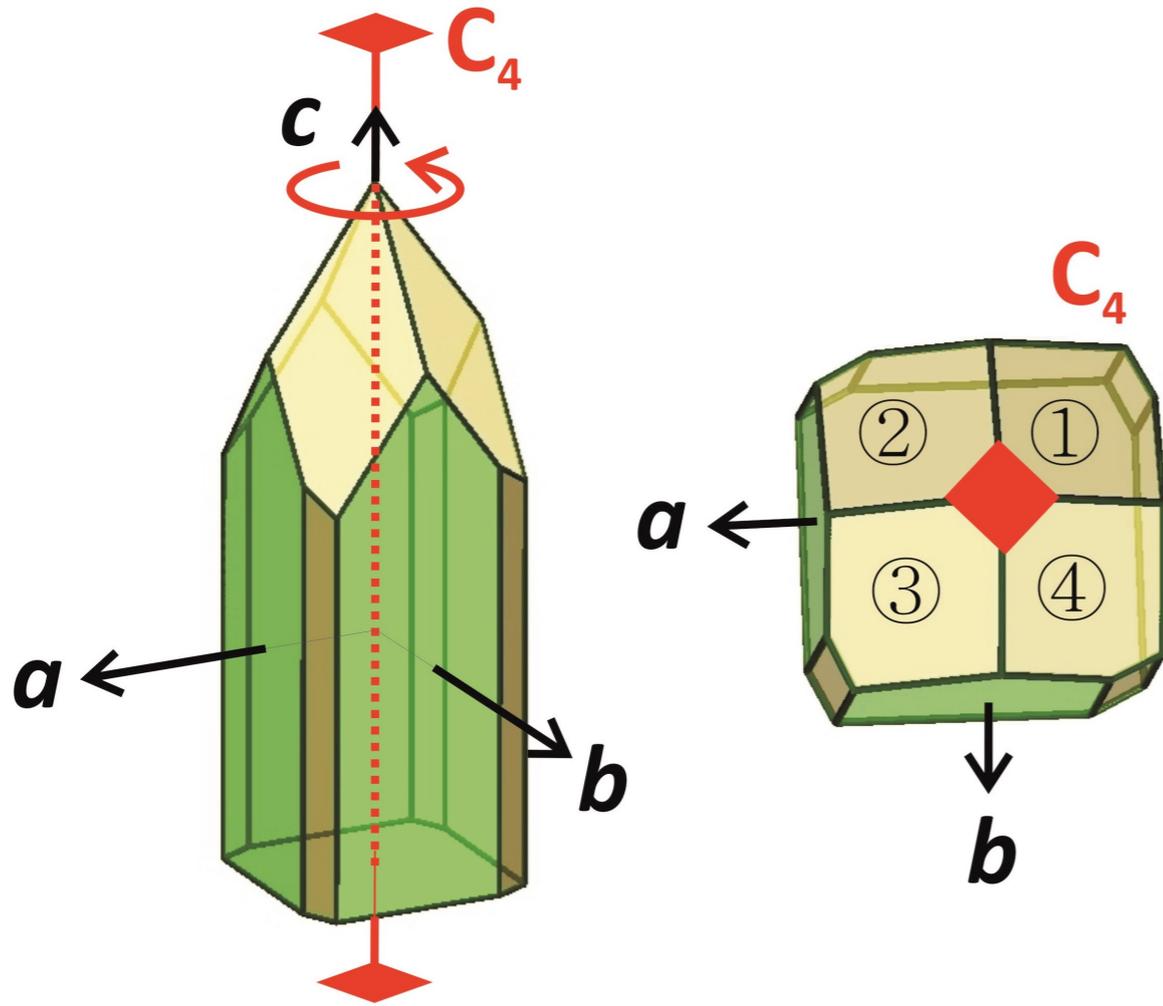


Figura 5. Modelo de cristal con un eje cuaternario de simetría en el eje principal

aplicar todas sus operaciones de simetría a una de sus partes (la unidad asimétrica); entonces, si en el cristal de la figura 5, la porción marcada con un “④” se considera como la unidad asimétrica, las operaciones de simetría puntual aplicadas a la porción “④” necesarias para la reconstrucción total del cristal son las de la tabla 2.

Nótese que no hay planos de simetría de reflexión; tampoco es posible encontrar un centro de inversión (a cada cara

Tabla 2. Operaciones de reconstrucción

Operación de simetría		Se obtiene la porción
C_4	giro de 90°	①
$C_4 \times C_4 = C_2$	giro de 180°	②
$C_4 \times C_4 \times C_4 = C_4^3$	giro de 270°	③
$C_4 \times C_4 \times C_4 \times C_4 = C_4^4 = C_1$	giro de 360°	④

debería de corresponderle una cara paralela, opuesta e invertida: esta correspondencia no existe para ninguna cara del cristal representado en la figura 5). No hay la presencia de ejes binarios, ternarios, cuaternarios ni senarios que no hayan sido incluidos en el listado anterior. Sólo hay, entonces, cuatro operaciones de simetría que constituyen el grupo puntual de simetría que describe la morfología externa del cristal de la figura 5, y se representa de la siguiente manera: $C_4 = \{C_4, C_2, C_4^3, C_1\}$. Estas cuatro operaciones de simetría constituyen lo que se denomina grupo puntual C_4 .

La operación de simetría C_4 es un generador del grupo (puntual), porque todas las operaciones de simetría restantes pueden expresarse en términos de la rotación C_4 .

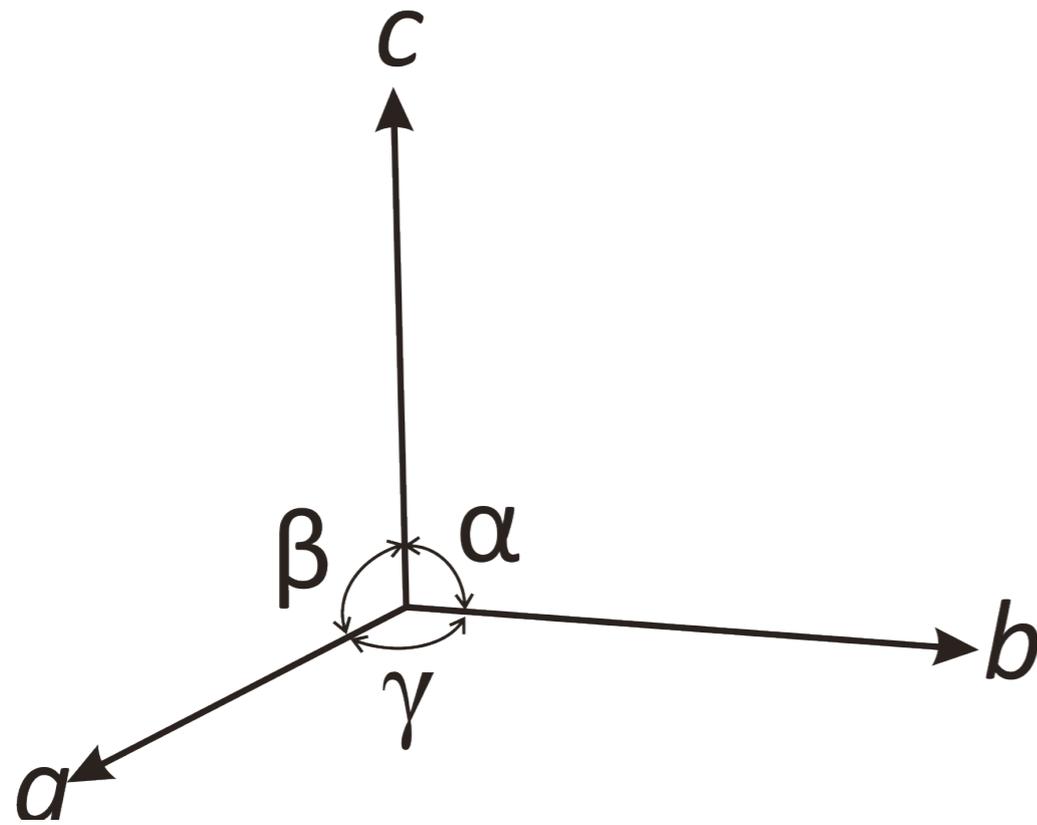


Figura 6. Ejes cristalográficos.

La presencia de ejes, planos y centros de simetría impone condiciones sobre los ejes $\{a, b, c\}$ y los ángulos α, β, γ entre ellos. Estos efectos se pueden analizar con claridad si se consideran las caras cristalinas de un paralelepípedo cuyas aristas son justamente $\{a, b, c\}$ y con ángulos entre aristas α, β, γ definidos como se indica en la figura 6.

El análisis de las condiciones que surgen para los valores de a, b, c y los ángulos α, β, γ , como consecuencia de las propiedades de simetría puntual de los paralelepípedos, conduce a obtener una clasificación en términos de los sistemas cristalinos.

Sistemas triclinico y monoclinico

En un paralelepípedo con aristas $\{a, b, c\}$ y ángulos α, β, γ , el efecto de la presencia de un eje C_2 o un plano de reflexión σ , obliga a que las dos caras paralelas de color verde del paralelepípedo (figura 7), estén exactamente una encima de la otra; eso ocurre cuando el eje b es perpendicular a los ejes a y c , por lo que $\alpha = \gamma = 90^\circ$. No hay un valor específico para el ángulo β .

Por lo anterior, un cristal que posea como propiedades de simetría únicamente un eje C_2 o un plano de espejo σ , como se ilustra en la figura 7, pertenece al sistema cristalino monoclinico

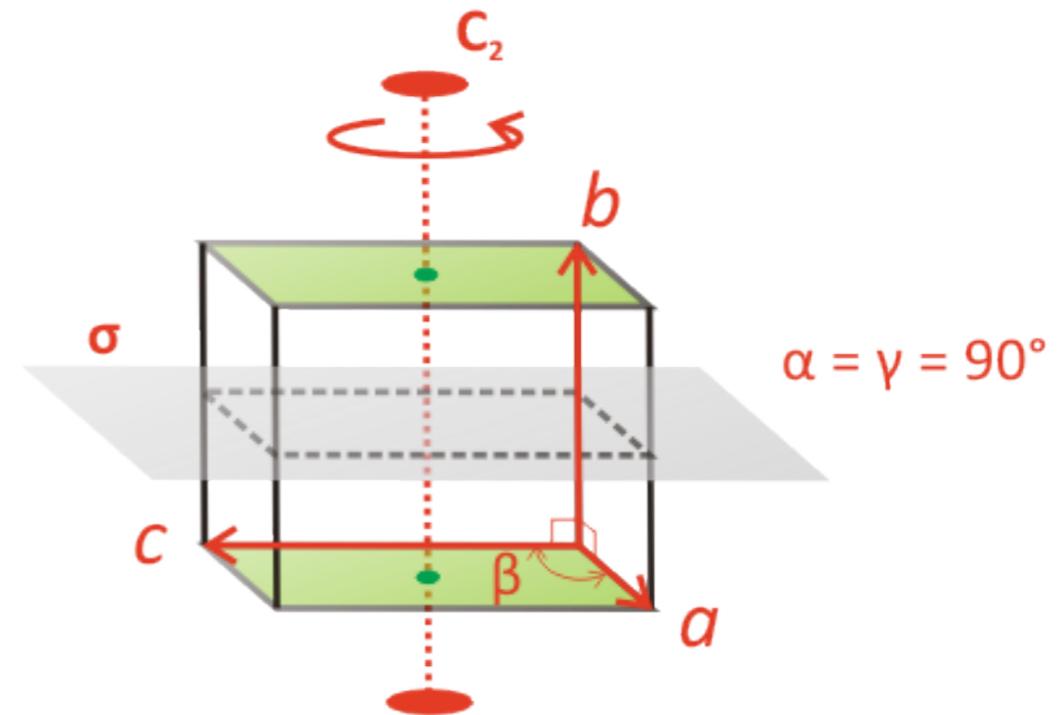


Figura 7. Sistema monoclinico.

(de *mono* = uno, *clin*os = inclinación) por tener dos ángulos rectos y sólo uno “inclinado”. Si las únicas operaciones de simetría que se pueden encontrar en el cristal son un eje C_1 (que siempre está presente) o un centro de inversión i , entonces el cristal pertenecerá al sistema cristalino triclinico (tres ejes “inclinados”).

Sistema ortorrómbico

La combinación de dos ejes C_2 mutuamente perpendiculares hace que los tres ángulos entre las aristas del paralelepípedo sean iguales a 90° (figura 8); este efecto también se puede obtener si se tienen dos planos de espejo mutuamente perpendiculares. (En la figura 8 solamente se ilustra un plano de espejo.) Por tal motivo, los cristales que poseen estas propiedades de simetría (en los que se tenga la combinación de dos ejes binarios mutuamente perpendiculares o dos planos de espejo mutuamente perpendiculares) pertenecen al sistema cristalino ortorrómbico.

Sistema tetragonal

La sola presencia de un eje C_4 (o S_4) causa que el ángulo entre a y b sea $\gamma = 90^\circ$ y que $a = b$. Como las dos caras paralelas coloreadas en verde de la figura 9 deben de estar exactamente una arriba de la otra con la presencia del eje C_4 , los otros dos ángulos deben ser $\alpha = \beta = 90^\circ$. Los cristales con estas propiedades de simetría pertenecen al sistema cristalino tetragonal.

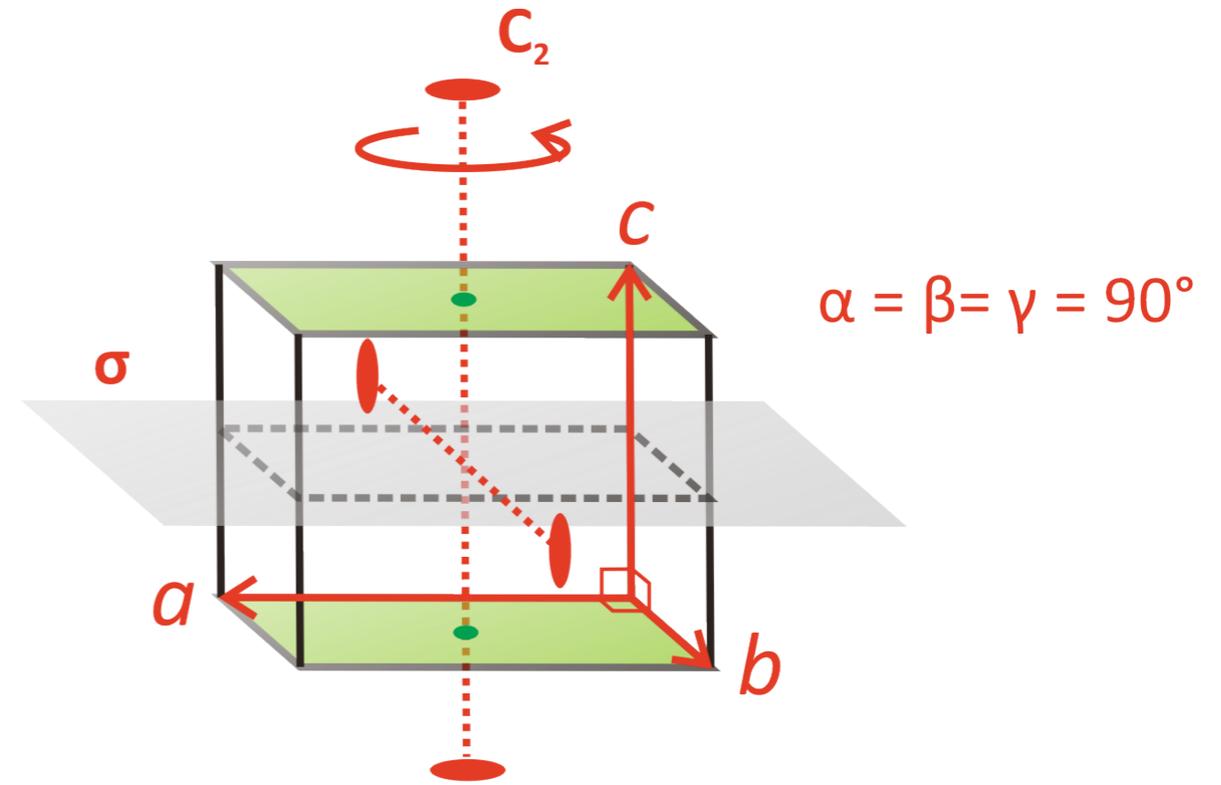


Figura 8. Sistema ortorrómbico.

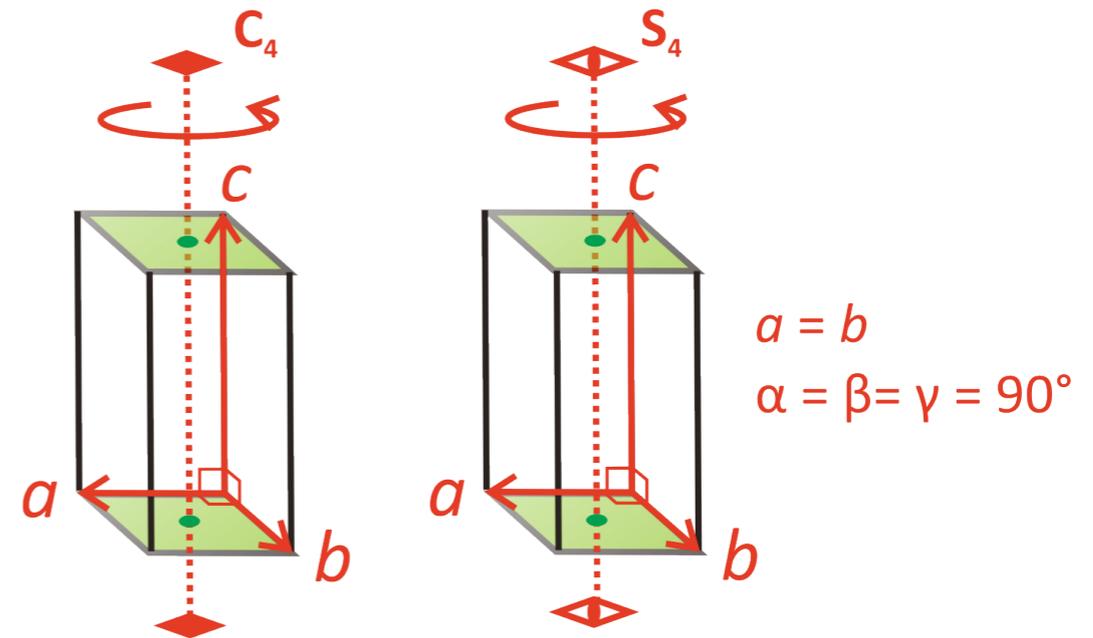


Figura 9. Sistema tetragonal.

Sistema trigonal (romboedral)

Este sistema cristalino se caracteriza por la presencia de un eje C_3 (figura 10) que tiene el efecto de hacer que todos los valores de aristas y ángulos sean iguales (es decir: $a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma$), ya que un giro de 120° mapea el eje a en el eje c ; el eje c en el eje b ; y el eje b en el eje a . Los ejes así descritos se denominan ejes romboedrales (van sobre las aristas de un romboedro).

El sistema de ejes romboedrales es de difícil uso y generalmente se evade su utilización. En su lugar, se prefiere disponer de un sistema de ejes hexagonales, como el que se representa en la figura 11. El eje c hexagonal está orientado en la dirección del eje de simetría C_3 .

Sistema hexagonal

La presencia de un eje C_6 (o S_3) causa que el ángulo entre a y b sea 120° ($\gamma = 120^\circ$) y que $a = b$. Como las dos caras paralelas iluminadas en verde en la figura 12 deben de estar exactamente una arriba de la otra después de hacer un giro con el eje C_6 , se encuentra que los otros dos ángulos $\alpha = \beta$ deben de ser 90° . Los cristales con estas propiedades de simetría pertenecen al sistema cristalino hexagonal. Una rotación S_3 (impropia) también es característica del sistema hexagonal, porque (de acuerdo con la figura 12) este tipo de operación de simetría implica que el objeto que la posee tiene un eje C_3 y un plano de espejo perpendicular al eje (figura 12 derecha, arriba). Eso obliga a que a y b formen 120° entre sí; que $a = b$; y que a y b tengan ángulos rectos con el eje c .

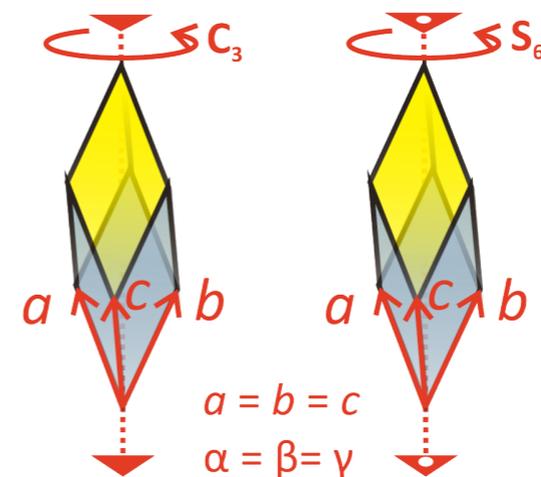


Figura 10.
Sistema trigonal
(ejes romboedrales).

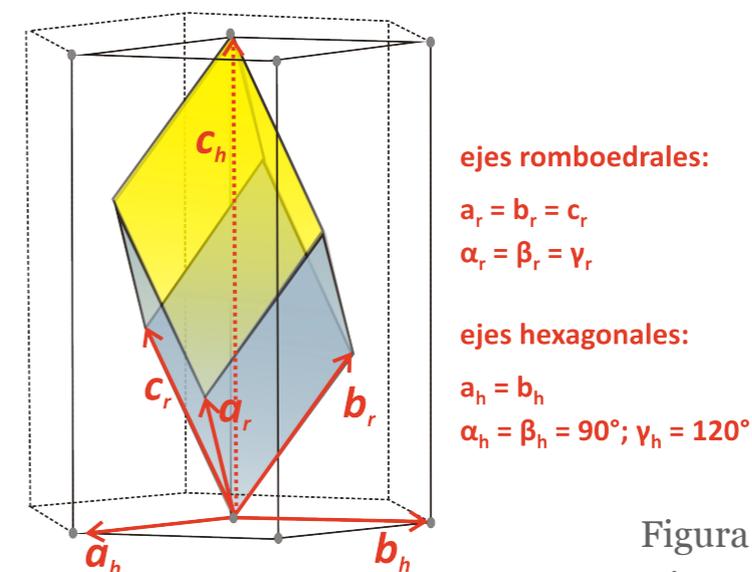


Figura 11. Sistema
trigonal (ejes
hexagonales).

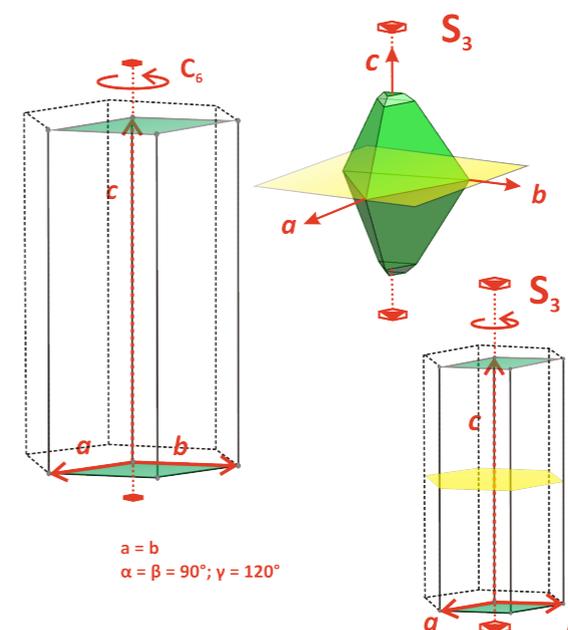


Figura 12.
Sistema hexagonal

Sistema cúbico (isométrico)

La presencia simultánea de más de un eje C_3 ocasiona que $a = b = c$ y que $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. En total, aparecen cuatro ejes C_3 en las cuatro diagonales principales de la celda cúbica. Los ejes a , b y c se escogen de tal manera que sean perpendiculares a las caras del cubo representado en la figura 13. En la tabla 3 se describen la simetría característica y los parámetros de celda para cada sistema cristalino.

Tabla 3. Simetría característica

Sistema cristalino	Simetría característica	Parámetros de la celda
triclínico	Un eje C_1 o un centro de inversión i	
monoclínico	Un eje C_2 o un plano de espejo σ	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
ortorrómbico	Dos ejes C_2 o dos planos σ mutuamente perpendiculares	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	Un eje C_4 o S_4	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
trigonal	Un eje C_3 o S_6	
hexagonal	Un eje C_6 o S_3	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
cúbico	Cuatro ejes C_3	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Proyección estereográfica

Como existe la necesidad de representar los elementos de simetría puntual (puntos, ejes y planos) en un plano de papel, y éstos en la realidad se encuentran en un espacio de tres dimensiones, se ha diseñado un tipo de proyección para representar los elementos de simetría tridimensionales, en un plano (bidimensional). Esta proyección se llama proyección estereográfica y se realiza de la siguiente manera.

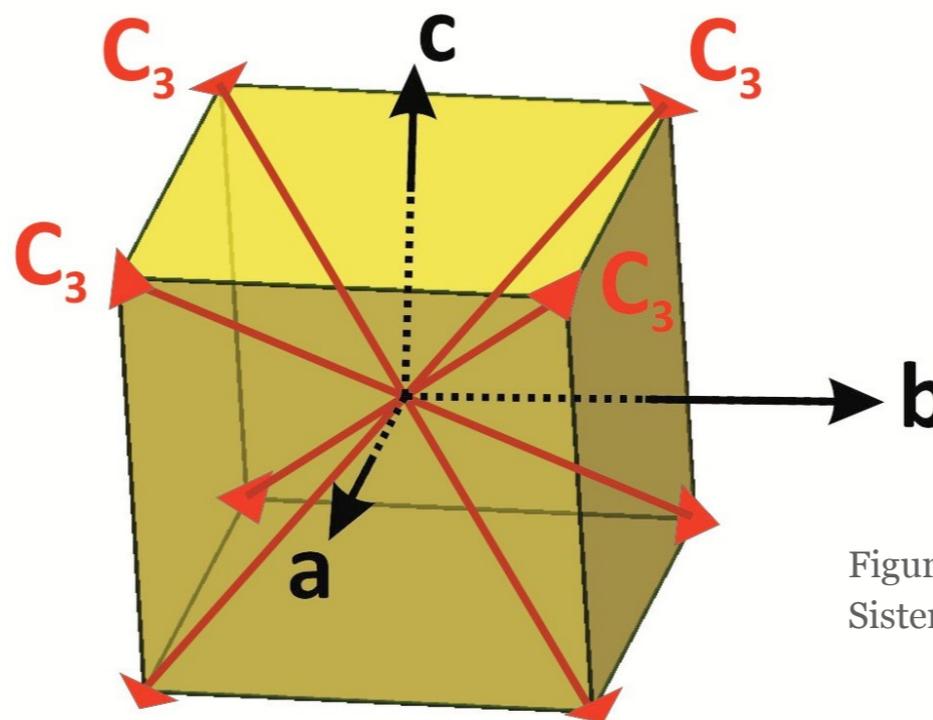


Figura 13.
Sistema cúbico

Proyección de un punto

En la figura 14 se representa una esfera con su polo norte (N), polo sur (S), la línea ecuatorial y un punto P que yace sobre la superficie de la esfera. La línea ecuatorial encierra la región del círculo de proyección —que se representa también a la derecha de la figura 14—. Para la proyección del punto P, se traza una línea desde el punto P hasta conectar con el polo sur. La línea trazada intersecta el círculo de proyección en el punto P'. El punto P' es la proyección estereográfica del punto P en el círculo de proyección, que se conoce como estereograma (figura 14, derecha).

Los puntos que se localizan en el hemisferio sur no pueden proyectarse en el círculo de proyección (figura 15a). En esa figura se puede verificar que el segmento QS trazado desde un punto Q (en el hemisferio sur) hasta el polo sur, no intersecta el círculo de proyección. En estos casos, los puntos del hemisferio sur se proyectan uniendo el punto Q con el polo norte. La línea QN intersecta con el círculo de proyección en el punto Q'. Para distinguir en un estereograma si un punto está en el hemisferio norte o sur, se usa el símbolo “●” para puntos en el hemisferio norte, y “○” para los del hemisferio sur. El polo sur quedaría representado por el punto S' obtenido al intersectar la línea SN en el centro del círculo de proyección (figura 15a). A su vez, para el polo norte, se traza la línea NS, resultando también la intersección en el punto N' en el centro del círculo de proyección (figura 15b). Para

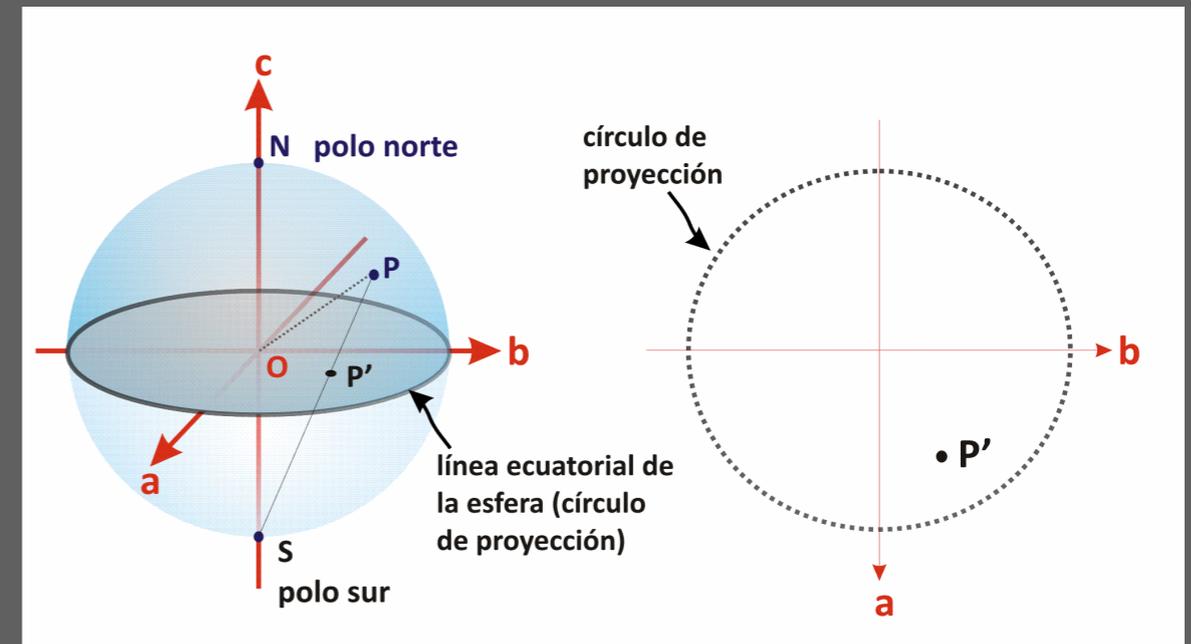


Figura 14. Proyección estereográfica de un punto P en P'

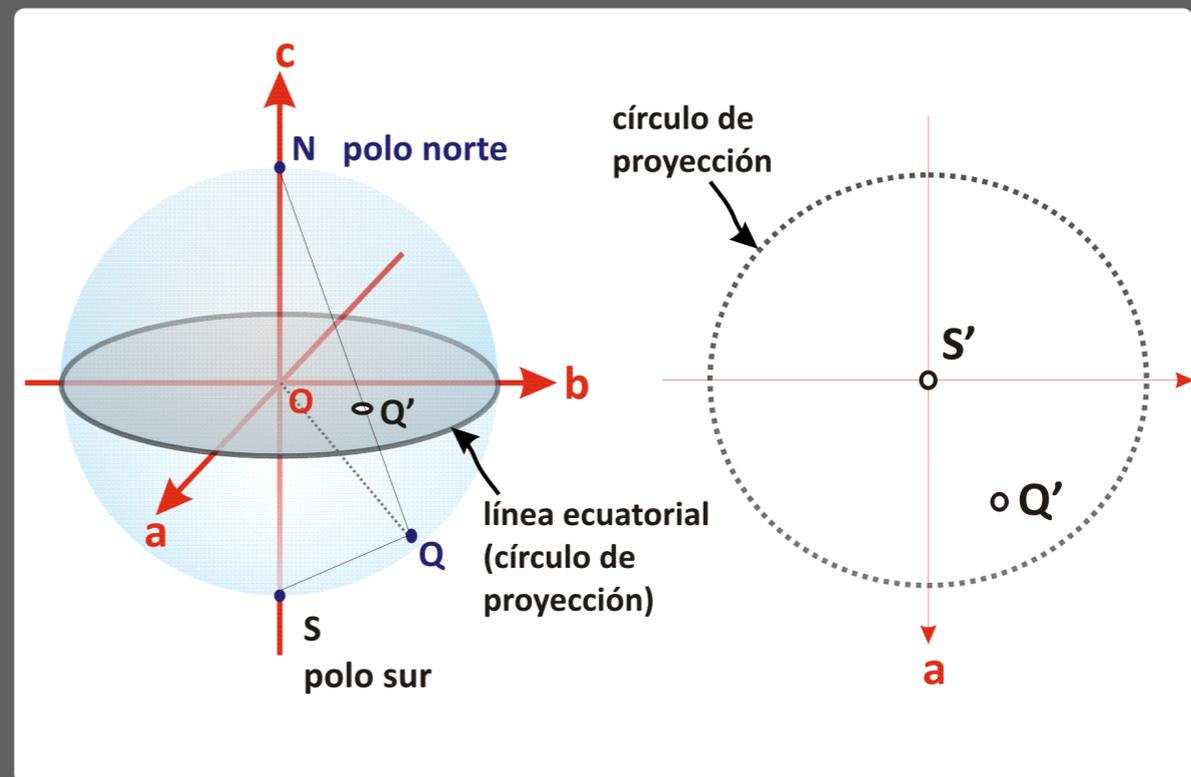


Figura 15. Proyección estereográfica de diversos puntos

representar tanto el polo sur como el norte en un mismo estereograma, se usa el símbolo “”.

Un punto U que en la esfera se encuentra en el ecuador (figura 15b), quedaría proyectado como el punto U' ubicado en la circunferencia del círculo de proyección. En general, sólo los puntos que se encuentren en la superficie de la esfera se pueden proyectar en el estereograma a través del procedimiento expuesto. Sólo existe una excepción: cuando hay un centro de inversión (en el centro de la esfera), éste se representa en el centro del círculo de proyección.

Polos y caras de un cristal

En la figura 16 aparecen, trazadas en negro, tres líneas perpendiculares a tres caras del cristal, que coinciden con la dirección de los ejes *a*, *b*, y *c*. Estas tres líneas se intersectan en la superficie de la esfera en los puntos P_A , P_B y P_C sobre la esfera y se llaman polos (asociados a las caras).

En general, a toda cara del cristal le corresponde un polo, y éste se puede encontrar prolongando una línea perpendicular a la cara que interesa, hasta llegar a la intersección con la superficie de la esfera en un punto (el polo de la cara). Entonces, P_A es el polo que corresponde a la cara perpendicular al eje *a*; mientras que P_B y P_C son polos que corresponden a las caras perpendiculares a los ejes *b* y *c* respectivamente (figura 16).

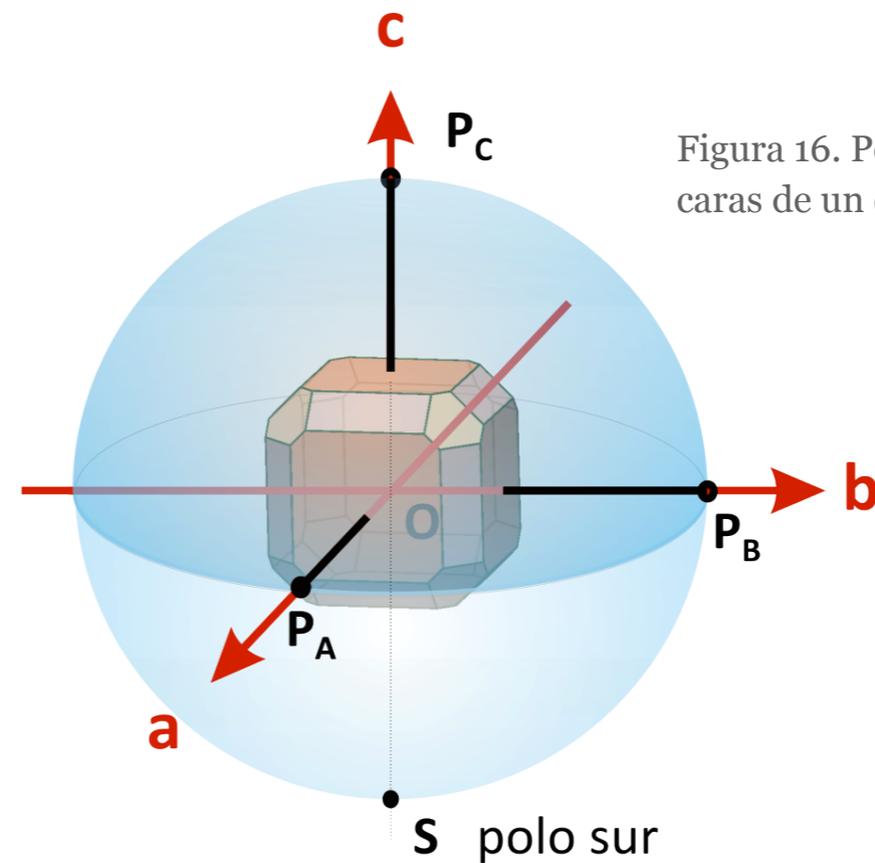


Figura 16. Polos y caras de un cristal.

Proyección de un eje

Como los ejes siempre pasan por el centro de la esfera, para definir un eje sólo es necesario especificar un punto (o polo) sobre la superficie de la esfera. Por ejemplo, en la figura 17 (izquierda) hay un eje cuaternario que intersecta a la esfera en el polo norte y el polo sur, y pasa por el centro de la esfera; por lo tanto, para hacer su proyección, se pone un símbolo en las proyecciones de los polos en el círculo de proyección (uno en el polo norte y el otro en el sur). Como el eje cuaternario C_4 “entra” por el polo sur y “sale” por el norte, y como el polo norte y sur están ambos sobrepuestos en la proyección, en el estereograma de la derecha de la figura 17 sólo aparece un símbolo .

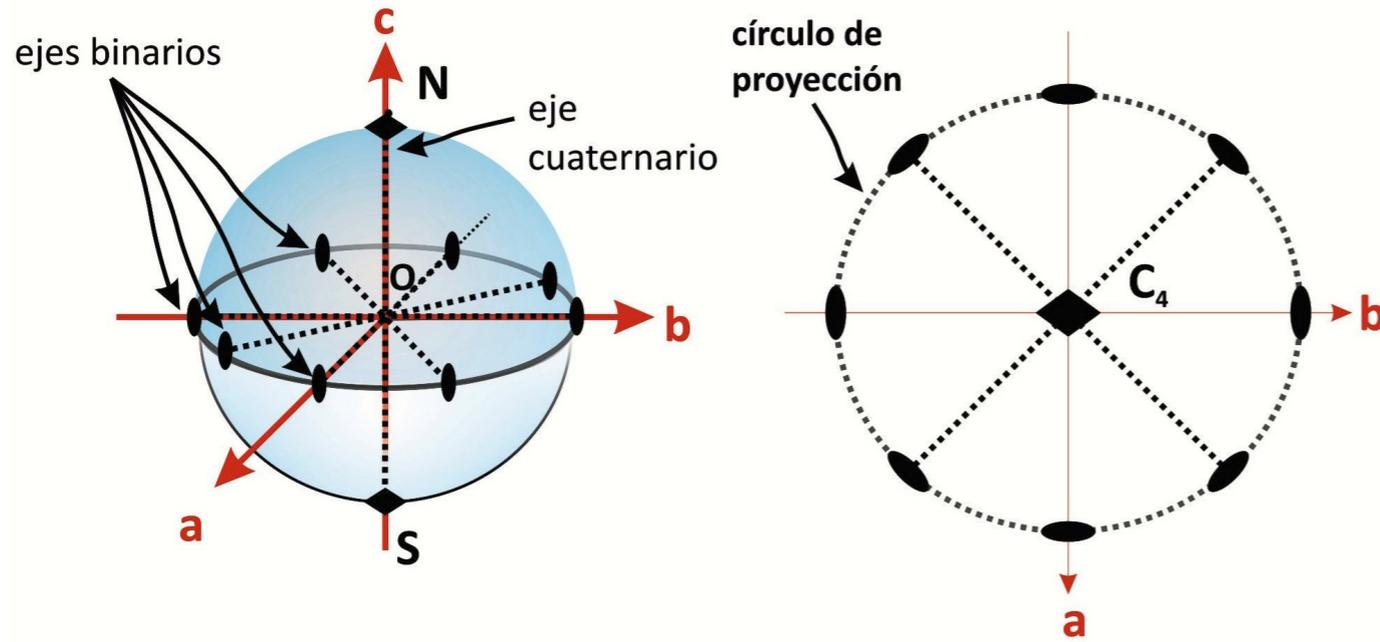


Figura 17. Proyección estereográfica de un eje cuaternario y cuatro ejes binarios. El eje cuaternario está orientado en dirección del eje c ; dos ejes binarios están orientados, uno en dirección del eje a y el otro en dirección del eje b ; los otros dos ejes binarios restantes están orientados diagonalmente, uno siguiendo la bisectriz entre los ejes a y b ; y el otro en la bisectriz entre el eje a , y la dirección negativa del eje b . Todos los ejes binarios yacen sobre el plano ecuatorial.

Como todos los ejes binarios están sobre el plano ecuatorial, “entran” y “salen” en puntos que forman parte de la línea ecuatorial. Por lo tanto, los símbolos de eje binario aparecen formando parte del perímetro del círculo de proyección (figura 17, derecha). Los ejes binarios se orientan en el estereograma de acuerdo con el ángulo que hacen con el eje a (o b) que están también sobre el plano ecuatorial, en el círculo de proyección.

En la figura 18 los ejes a y b forman un ángulo de 120° (sistema hexagonal). El eje ternario está orientado en dirección del eje c , y los tres ejes binarios están sobre el plano ecuatorial, apareciendo, por lo tanto, en el plano del estereograma.

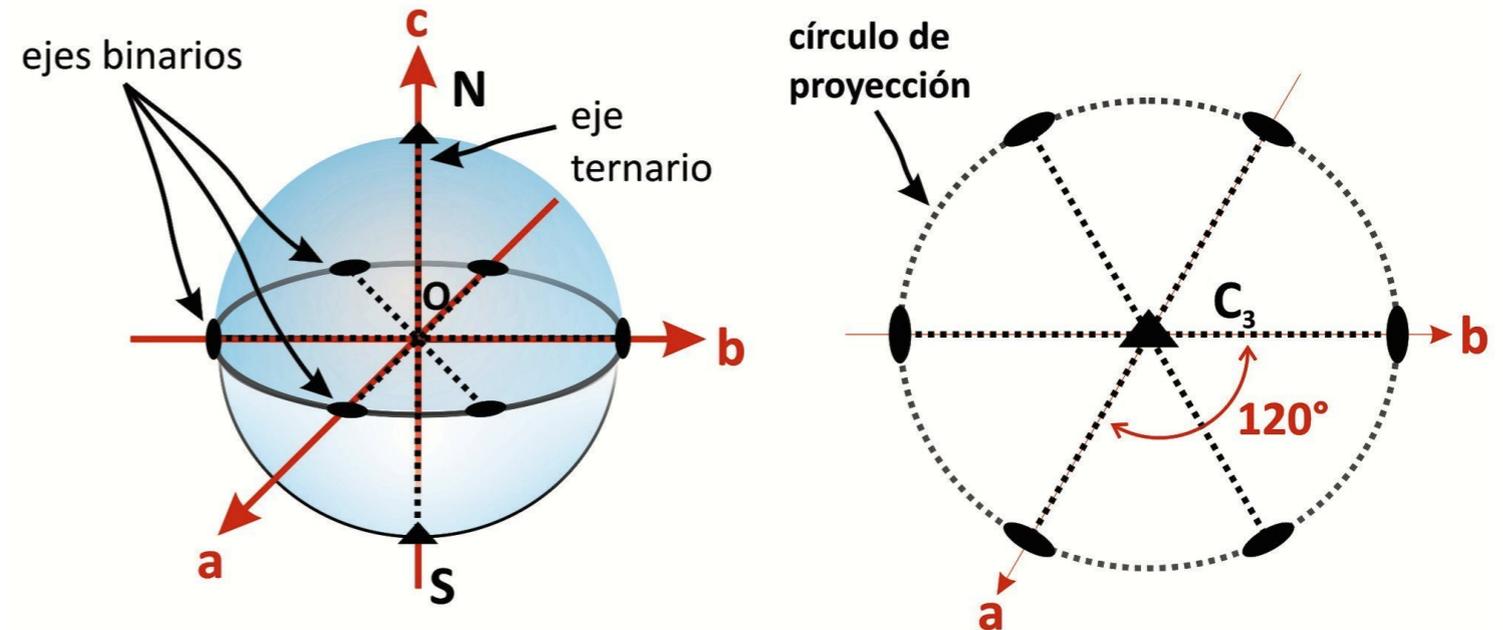
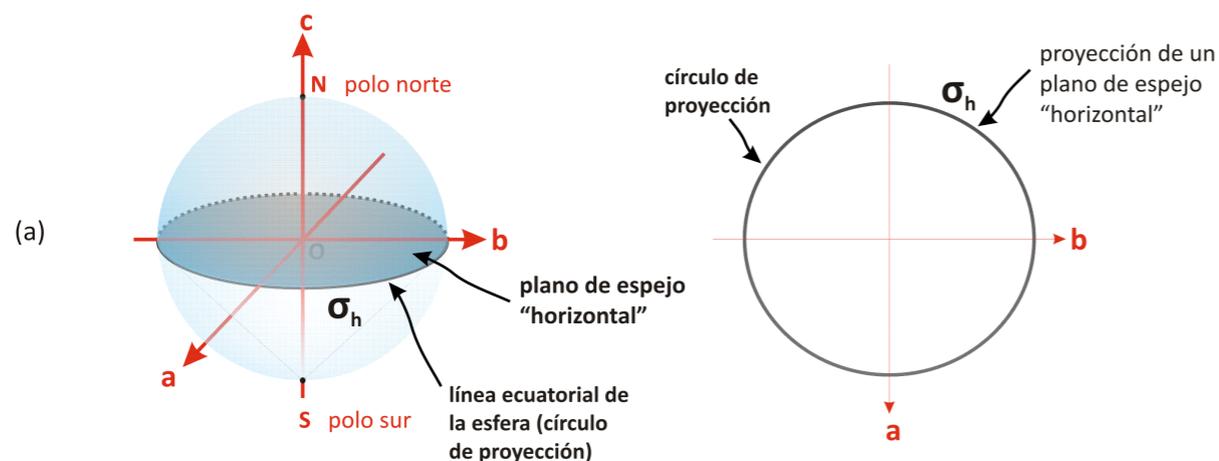


Figura 18. Eje ternario en el eje principal de simetría y ejes binarios perpendiculares al eje principal.

Proyección de un plano

Todos los planos de simetría pasan por el centro de la esfera, por lo tanto cortarían la esfera en dos mitades: como por ejemplo los hemisferios norte y sur. En tal caso, el corte intersectará la superficie de la esfera en la línea ecuatorial. La proyección estereográfica de la línea ecuatorial es todo el perímetro del círculo de proyección. Así, la representación estereográfica de un plano de simetría “horizontal” σ_h será una circunferencia con línea gruesa a lo largo del perímetro del círculo de proyección (figura 19a derecha). La denominación de “horizontal” se refiere a un plano que es paralelo al horizonte de un observador, y que es perpendicular a la línea de altura que define “arriba” y “abajo”. En muchos cristales donde logra destacar muy claramente un eje de simetría, se suele escoger su dirección como el eje c ; por lo que el eje c queda perpendicular al horizonte (y a un plano de simetría horizontal, si lo hay).



En la figura 19b se muestran dos planos de simetría “verticales” σ_v y σ_v' . Como ambos son perpendiculares al plano ecuatorial de la esfera, deben quedar perpendiculares al plano del círculo de proyección en el estereograma (figura 19b, derecha). En la proyección estereográfica, estos planos se verán como líneas rectas gruesas que unen dos puntos situados en la periferia del círculo de proyección, pasando por el centro del círculo de proyección. Los planos “verticales” son perpendiculares al horizonte, y siempre son paralelos al plano formado por dos ejes cristalográficos: en la figura 19b, el plano de reflexión σ_v está sobre el plano bc ; mientras que el σ_v' está sobre el plano ac .

Los planos de simetría especular conocidos como “diagonales” son paralelos a sólo uno de los ejes cristalográficos. En la figura 20a, el plano σ_d es paralelo al eje c y corta al plano ab en la dirección de la bisectriz del ángulo entre los ejes a y b . Análogamente, en la figura 20b, se ilustra el plano σ_a' (también paralelo al eje c), que corta el plano ab en la

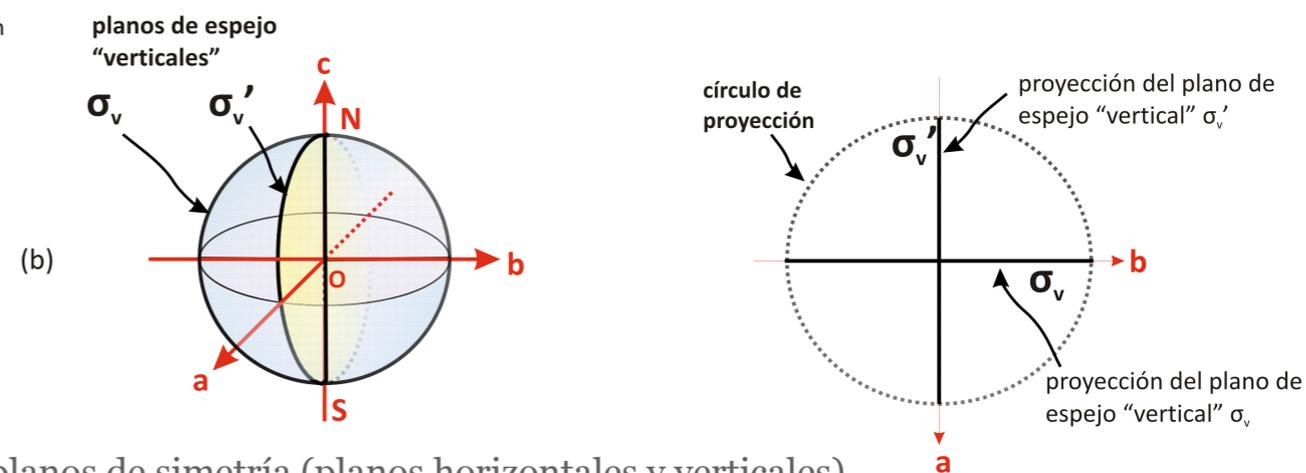


Figura 19. Proyección estereográfica de planos de simetría (planos horizontales y verticales).

bisectriz del ángulo entre el eje a y el sentido negativo del eje b . Ambos planos pasan por el origen y son perpendiculares al plano del ecuador (u horizontal). Por lo tanto, sus proyecciones estereográficas se presentan a la derecha de la figura 20.

Proyecciones especiales de planos en el sistema cúbico

En la figura 21 se muestran diferentes orientaciones de planos en el sistema cúbico y sus correspondientes proyecciones estereográficas. En la figura 21a aparece un plano de simetría horizontal (σ_h) con su correspondiente proyección estereográfica. En las figuras 21b y 22a se ilustran planos de simetría especular verticales. Nótese que todos los espejos verticales son perpendiculares al plano horizontal (el plano ab). Los planos diagonales (σ_d) se ilustran con sus estereogramas en las figuras

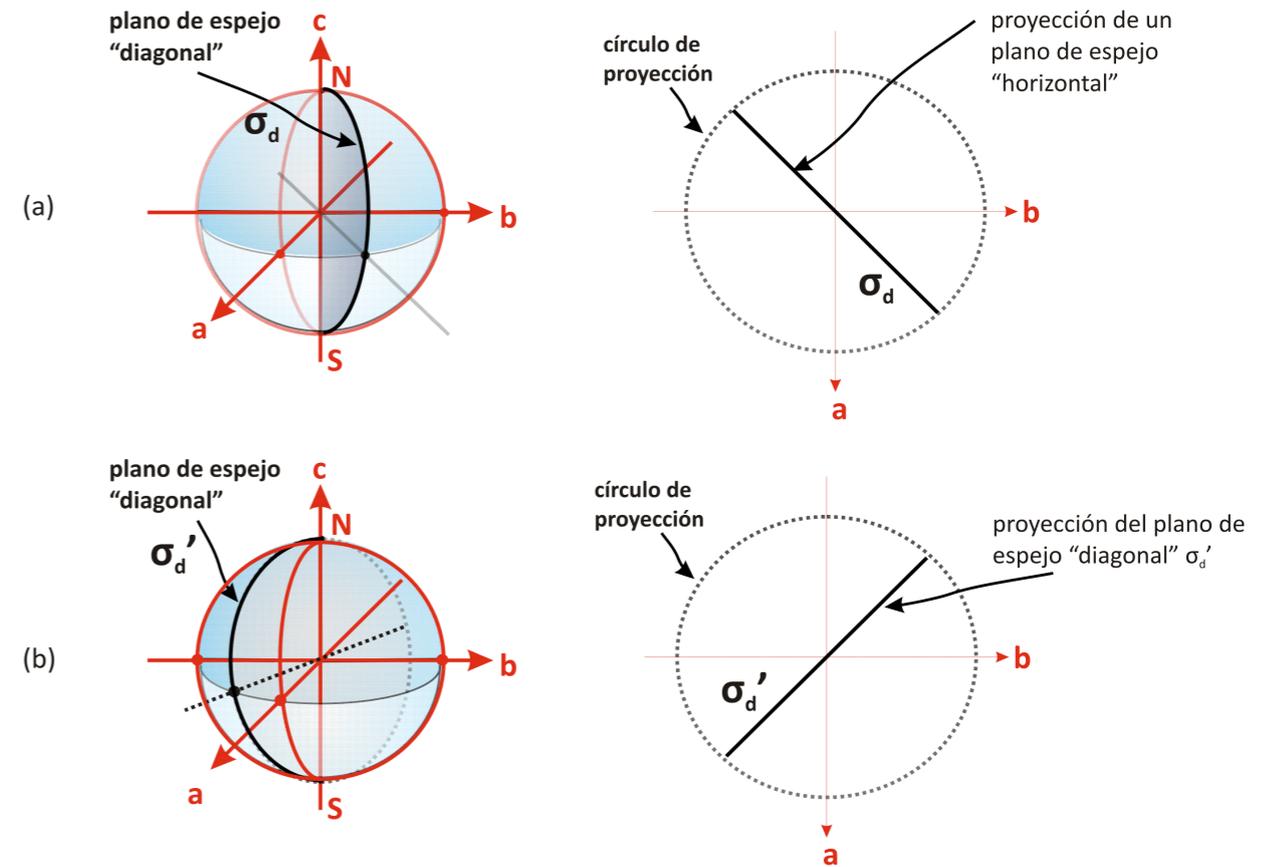


Figura 20. Proyección estereográfica de planos de simetría (planos diagonales).

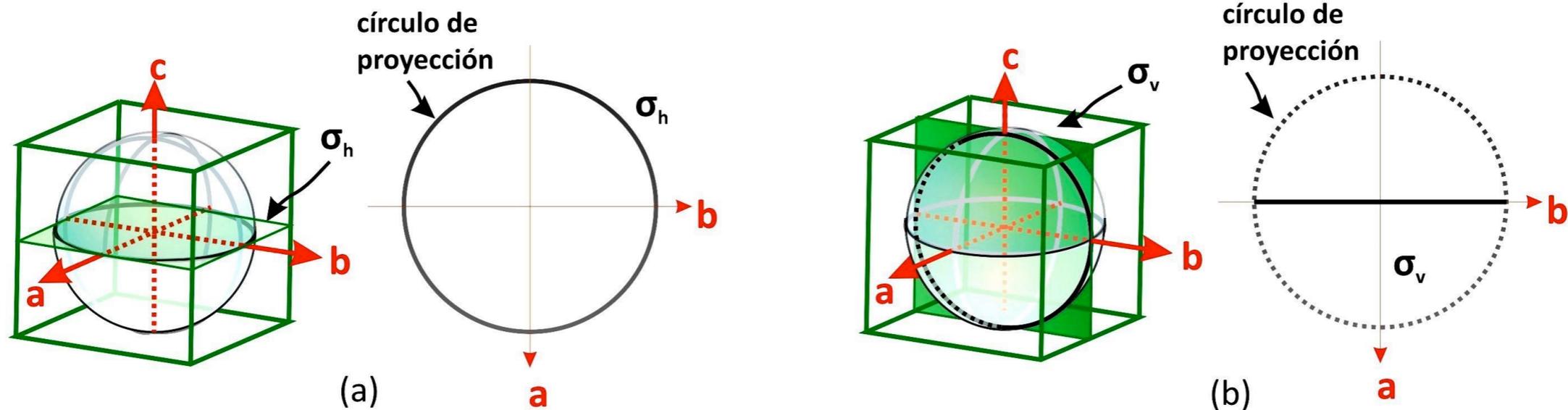


Figura 21. Plano horizontal y un plano vertical en el sistema cúbico y sus proyecciones estereográficas.

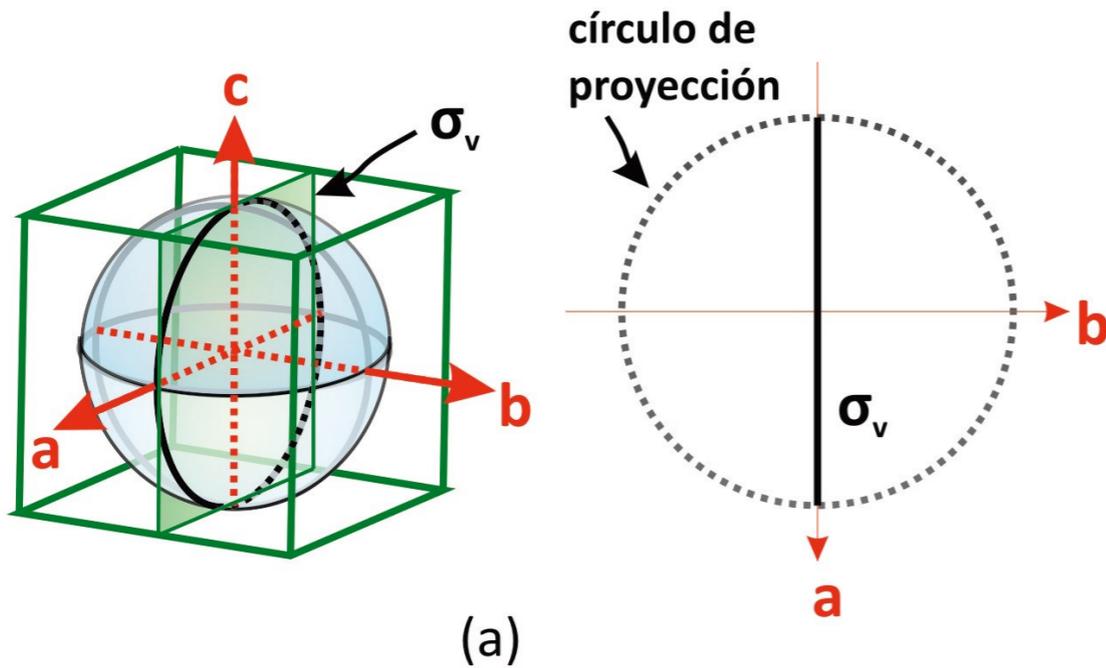


Figura 22. Proyección estereográfica de planos verticales (σ_v), y planos diagonales (σ_d), con diferentes orientaciones en el sistema cristalino cúbico. (La porción de los planos que intersectan el hemisferio sur se han ilustrado mediante una línea punteada).

• • • • •

22b-g. Hay planos diagonales cuya proyección se muestra como una elipse: media elipse corresponde a la porción del hemisferio norte del plano, remarcado en negro, y la otra media elipse corresponde al hemisferio sur, en línea punteada gris (figuras 22d-g).

En general, en el sistema cúbico (por su simetría), la presencia del plano horizontal está acompañada de todos los planos especulares verticales (si está σ_h , entonces están todos los σ_v , como se ilustra en la figura 23a. En total se tiene un σ_h , y dos

σ_v). Por otro lado, si está presente un plano diagonal (σ_d) entonces están todos los σ_d (que suman un total de 6); el estereograma con todos los espejos diagonales aparece en la figura 23b. En la figura 23c se muestra el estereograma con todos los planos de simetría que puede haber en el sistema cúbico: el plano horizontal, los dos verticales y los seis diagonales.

Proyecciones especiales de ejes en el sistema cúbico

Además de las direcciones de los ejes cristalográficos a , b , y c ; en el sistema cúbico hay direcciones especiales que tienen mucha importancia para orientar ejes de simetría. Destacan

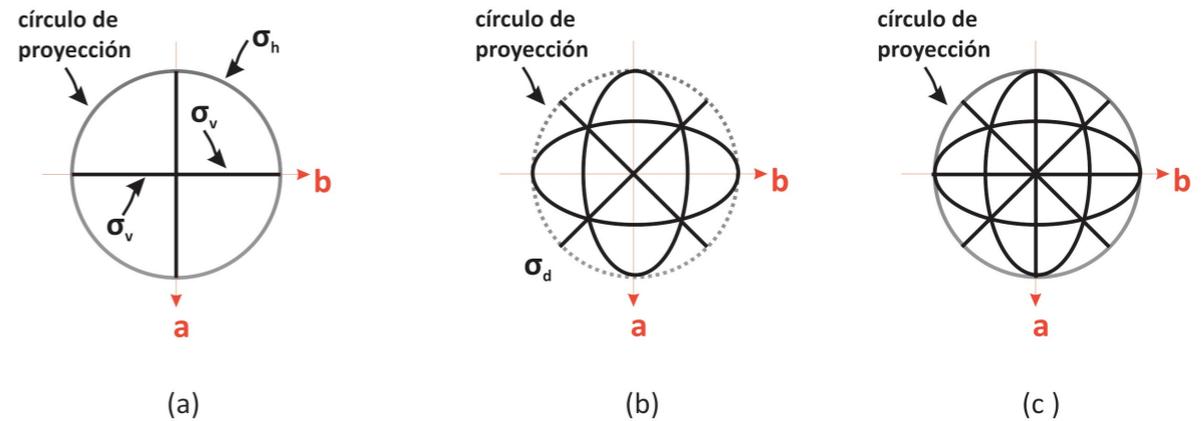


Figura 23. Estereogramas de planos de simetría en el sistema cúbico. a) estereograma de los planos de simetría horizontal y verticales (en el sistema cúbico, siempre se presentan formando un conjunto de 3 planos de reflexión mutuamente perpendiculares). b) estereograma de los planos de simetría diagonal (en el sistema cúbico suman 6). c) estereograma de los planos de simetría horizontal, vertical y diagonal.

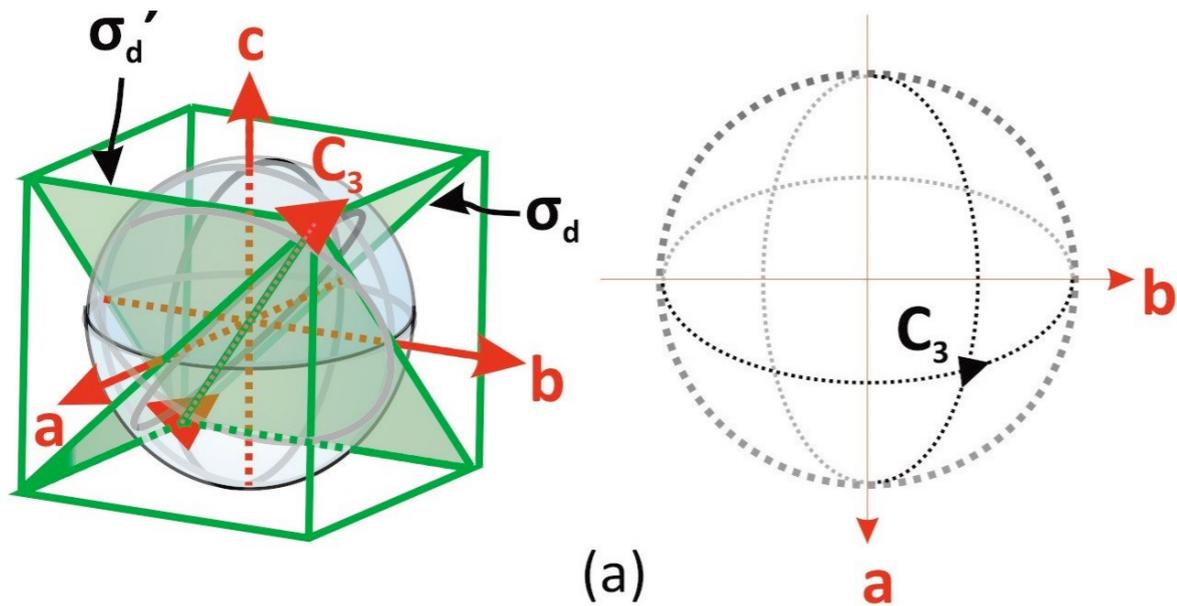


Figura 24. (a) Planos diagonales que se intersectan en la diagonal principal del cubo, que definen la dirección de la diagonal principal, donde aparece orientado un eje de simetría C_3 (la proyección estereográfica aparece a la derecha). (b) Cuatro ejes C_3 en las diagonales principales del cubo y su proyección estereográfica.

las direcciones de las diagonales principales, y las direcciones paralelas a las diagonales de las caras del cubo. En la figura 24a izquierda, aparece un eje C_3 orientado en una de las diagonales principales, justamente en la línea donde se intersectan los planos σ_a y σ_a' representados también en la misma figura. En el estereograma a la derecha de la figura 24a aparecen las proyecciones de los planos σ_a y σ_a' (dos elipses trazadas con línea punteada) que se intersectan en un punto ubicado en el lado positivo de los ejes a y b , donde se aparece el símbolo \bullet . Este punto está sobre la superficie de la esfera (es un polo), por lo tanto el eje C_3 pasa por ese polo y el centro de la esfera. En la figura 24b se muestran las cuatro diagonales principales que

hay en un cubo, con ejes de simetría C_3 en cada una de ellas. La proyección estereográfica de los cuatro ejes C_3 orientados cada uno en las cuatro diagonales principales, se ilustra en la figura 24b.

Las otras direcciones importantes son las que van paralelas a las direcciones diagonales de las caras. En la figura 25a se muestra una cara (en color amarillo) que es perpendicular al eje a . Puede verse claramente que el eje binario C_2 que se ilustra allí, va en dirección paralela a la diagonal de la cara representada en amarillo. En la figura también se muestra el

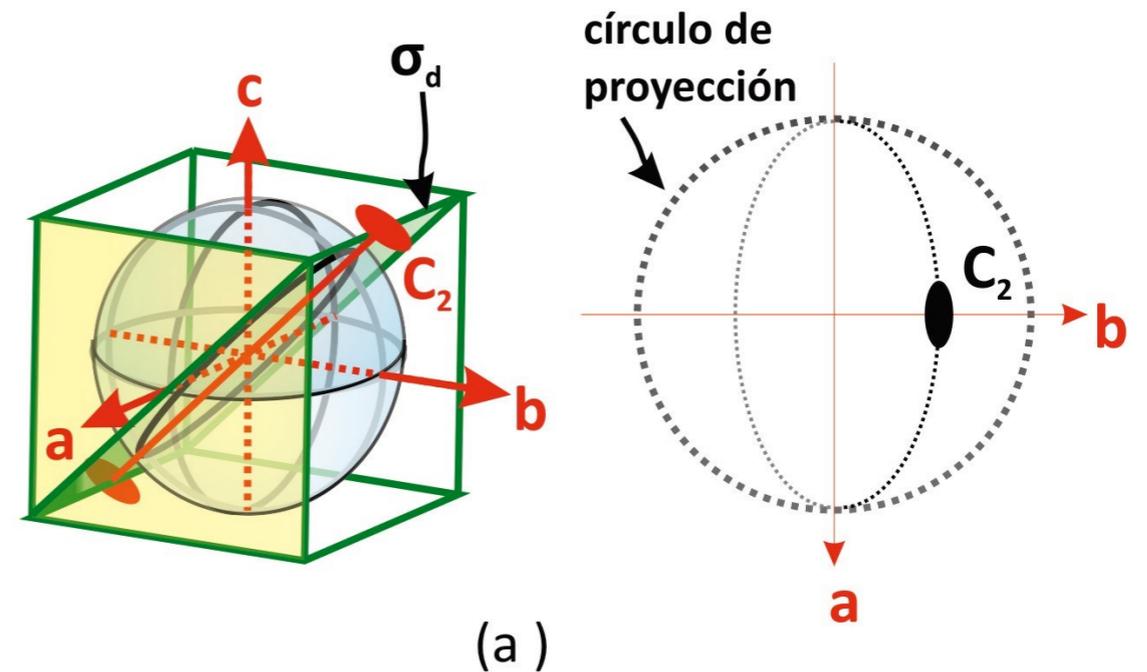


Figura 25. Ejes de simetría C_2 paralelos a planos diagonales y su proyección estereográfica.

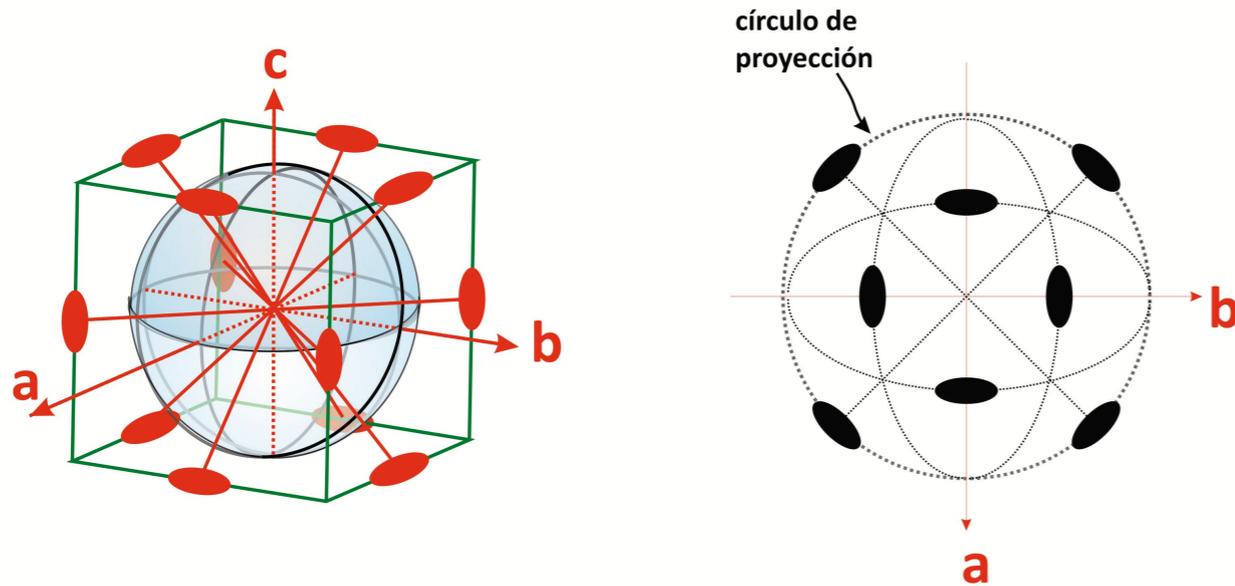


Figura 26. Ejes binarios en diferentes direcciones en el sistema cúbico y su proyección estereográfica.

plano diagonal σ_a , sobre el cual yace el eje C_2 . A la derecha de la figura 25a se tiene la proyección estereográfica del eje C_2 . Otras direcciones diagonales se muestran en la figura 25b-d.

En la figura 26 se presentan todos los ejes binarios en dirección de las diagonales a las caras (suman seis en total). El estereograma correspondiente aparece a la derecha de la figura.

El método de la proyección estereográfica descrito es muy útil para la descripción de las propiedades de simetría de la forma externa de un cristal. Estas propiedades quedan completamente descritas para un determinado cristal en el momento en que se le asigna uno de los 32 grupos puntuales cristalográficos posibles, cuyos estereogramas se representan en la figura 27.

Si un cristal muestra caras suficientemente bien desarrolladas, la información sobre su grupo de simetría se puede derivar de la forma externa del cristal. Esto se puede hacer a través de un goniómetro óptico, con el cual se determinan las caras del cristal que están relacionadas por simetría, incluso para cristales que midan muy por debajo de 1 mm de diámetro. Sin embargo, mediante este procedimiento sólo puede establecerse la simetría propia de la morfología de cristal (que consiste en una sola forma o una combinación de formas cristalinas: cubo, cubo-octaedro, octaedro, dodecaedro, etc.). La determinación del grupo puntual es única en todos los casos cuando la simetría propia de la morfología del

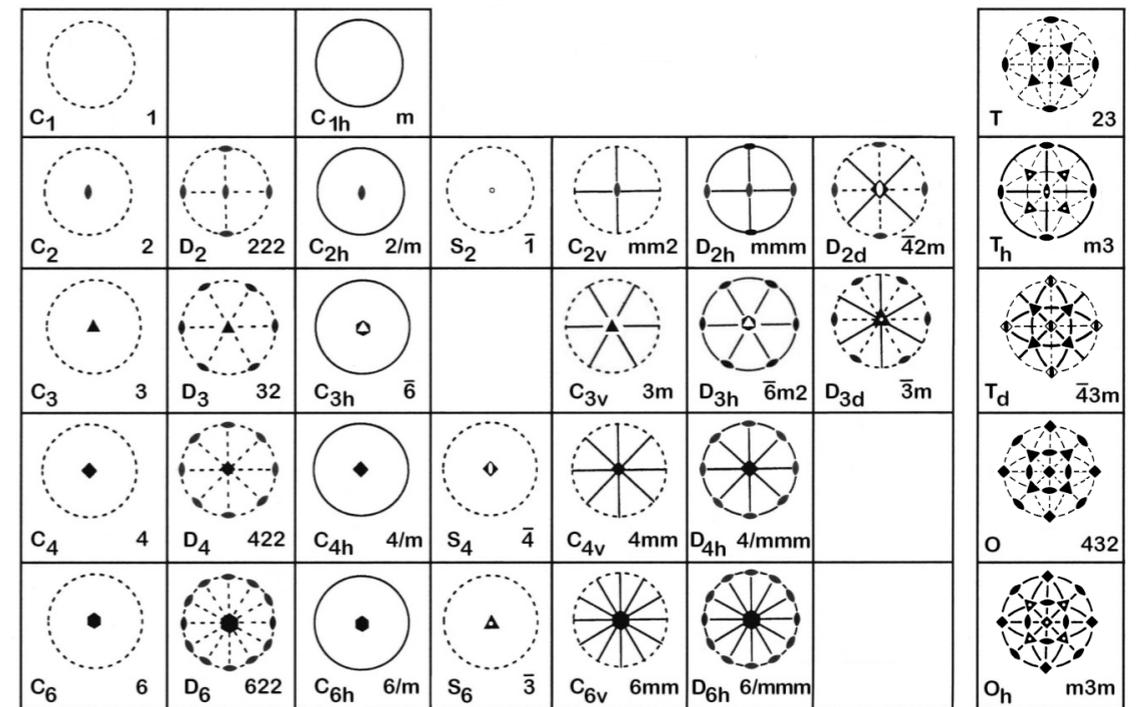


Figura 27. Estereogramas de los 32 grupos puntuales cristalográficos.

crystal es compatible con sólo un grupo que la genere. Por ejemplo, si la morfología de un cristal presenta como forma cristalina el octaedro, esta forma cristalina es compatible con los grupos puntuales O (sin planos de reflexión) y O_h (con planos de reflexión). Entonces, en este caso, la asignación no es única. El grupo puntual para la fluorita (figura 3) es el O_h .

El grupo puntual de un cristal está relacionado con la simetría presentada por todas sus propiedades macroscópicas. El grupo de simetría de cualquier propiedad de un cristal debe incluir las operaciones de simetría del grupo de puntual de simetría del cristal. Esta afirmación se conoce como principio de Neumann, que se utiliza para obtener información sobre la simetría de un cristal a partir de sus propiedades físicas.

Las siguientes propiedades y su dependencia con respecto al grupo puntual de simetría del cristal son especialmente ilustrativas: morfología del cristal, simetría de figuras de grabado, birrefringencia óptica, actividad óptica, enantiomorfismo, piroelectricidad (ferroelectricidad) y piezoelectricidad entre otras.

bucio@fisica.unam.mx

Noticias

Un vistazo al mundo de los **Materiales Avanzados**

¿Cuáles estructuras inorgánicas son las más complejas?

Es bien sabido que los cristales pueden ser de diferente complejidad. No obstante, la cuantificación de esta complejidad no es una tarea trivial. Para cuantificar la complejidad de los cristales se han sugerido muchos parámetros que se relacionan con índices cristalográficos y topológicos, con el número de átomos en una celda unitaria, así como con la complejidad de algoritmos que puedan usarse para generar los cristales a partir de un arreglo desordenado de átomos. Así, hay parámetros de complejidad en los que esta propiedad aumenta con el número de bits/átomo o con el número de bits/celda unitaria.

Se calcularon los parámetros de complejidad de más de dos mil de las estructuras cristalinas reportadas en Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) y se encontró que la estructura cristalina más compleja reportada hasta hoy es la del compuesto $\text{Al}_{55.4}\text{Cu}_{5.4}\text{Ta}_{39.1}$ con un parámetro de 48 538.637 bits/celda unitaria. Otras estructuras muy complejas son los polioxometalatos de Mo, W y V, así como las zeolitas, en las que se necesitan hasta 6766.998 bits por celda unitaria. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 53 (2014): 654-661.

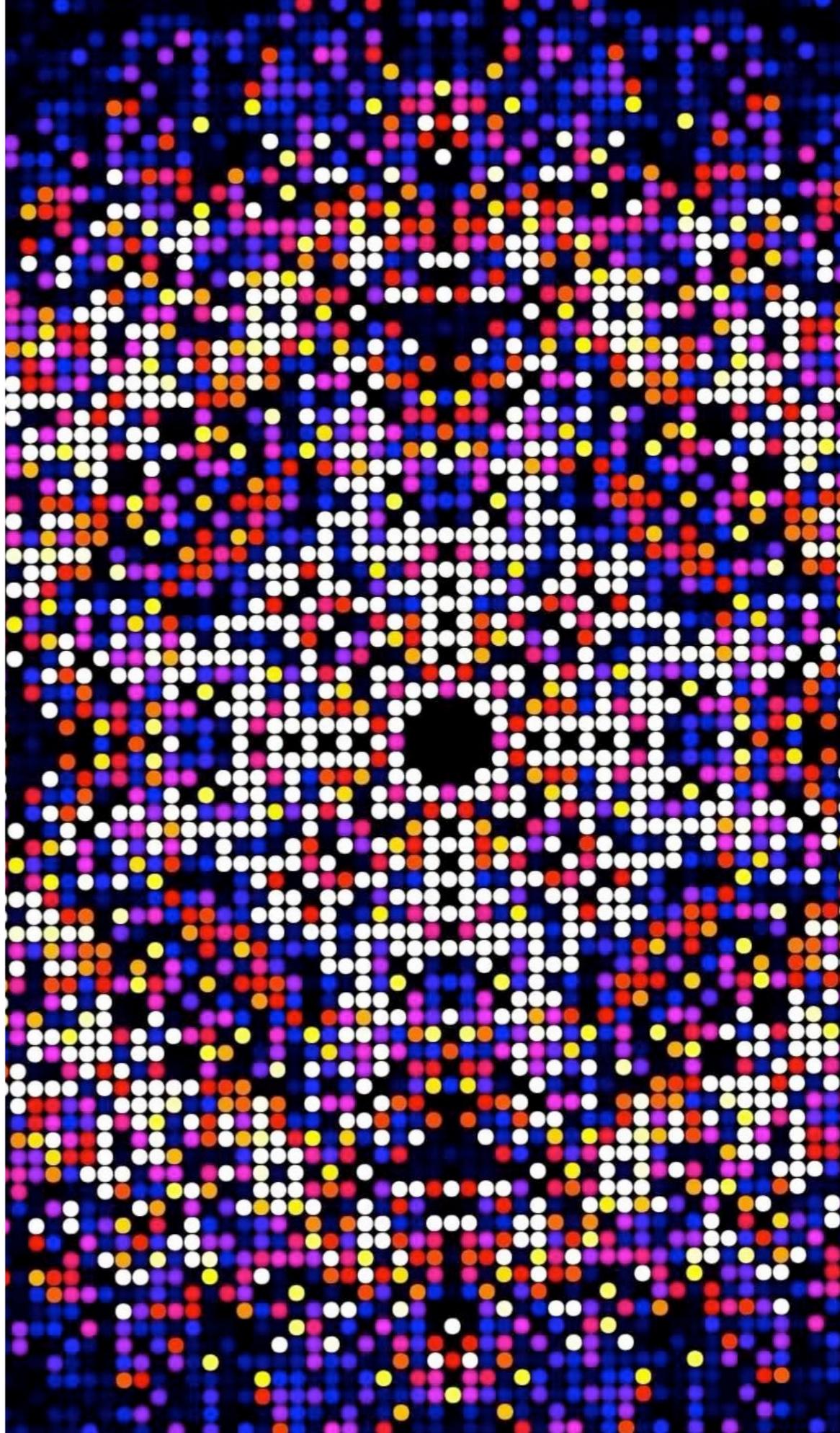
Formación de nanocristales moleculares orgánicos bajo confinamiento rígido

La cristalización en confinamiento rígido es un método prometedor para obtener nanocristales moleculares orgánicos. Sin embargo, el comportamiento de cristalización y los métodos de caracterización relacionados no están bien estudiados. Se reportó un estudio sistemático de la nucleación de nanocristales moleculares orgánicos en poros rígidos de sílice. Se estudiaron cuatro compuestos diferentes: el ibuprofeno, el fenofibrato, la griseofulvina y la indometacina, que van desde moléculas simples hasta complejas. Resultados de resonancia magnética nuclear demostraron la producción nanocristalina de ibuprofeno, fenofibrato y griseofulvina en partículas de sílice porosa con ~ 40 nm poros. Estos nanocristales mostraron una mejora significativa en las tasas de disolución. Estos resultados ayudan a comprender la nucleación en confinamiento rígido y sus aplicaciones potenciales en el desarrollo de nuevas formulaciones en la industria farmacéutica. *CrystEngComm* DOI: 10.1039/



Cristalografía RMN

El método más común para la determinación de la estructura cristalina de un sólido es la difracción de rayos X (XRD). Esto, sin embargo, requiere que el sólido esté en la forma de un monocristal, cosa imposible para muchos sólidos. La difracción de rayos X en polvos (PXRD) también es posible, pero provee menos información que XRD. Una alternativa interesante es conseguir espectros de RMN usando secuencias de recoplamiento de anisotropía de desplazamiento químico (CSA), esto es posible en una muestra de polvos y la información de los tensores de blindaje químicos se puede utilizar para validar estructuras de ensayos simulados a partir de cálculos teóricos. En particular, la cristalografía RMN ha mostrado su potencial en la resolución de estructuras de proteínas y su principal ventaja es su habilidad para observar regiones conformacionales flexibles. Es decir, RMN puede proveer información dinámica. Por ejemplo, el plegamiento de una proteína puede ser fácilmente observado si se caracteriza la dispersión de las señales en un conjunto de espectros heteronucleares ^1H - ^{15}N HSQC. La industria farmacéutica es la que más emplea la cristalografía RMN y realiza experimentos con las formas polimórficas de moléculas farmacéuticamente activas, como el paracetamol, moléculas en las que los diferentes polimorfos tienen distintas propiedades, como la eficacia y la biodisponibilidad. La información estructural es importante para la comprensión de estas propiedades y es vital en el desarrollo de nuevos compuestos farmacológicos. *CrystEngComm*, 15 (2013): 8598-8598.



Instrucciones para los autores

Materiales Avanzados es una revista de divulgación científica, cuyo propósito es mostrar y discutir los descubrimientos en el área de la investigación en materiales. Los artículos recurrirán al lenguaje científico especializado, necesario para mantener el rigor del tema. El principal objetivo de la revista es difundir información sobre materiales entre lectores habituados a los temas de investigación. La revista se publica en español cada seis meses.

ELABORACIÓN DE LOS TEXTOS

Como se trata de una revista de divulgación científica, se recomienda que las fórmulas matemáticas o nomenclatura demasiado especializada se reduzcan al mínimo. El texto deberá tener un título y los nombres de los autores con su filiación y dirección electrónica. Podrá contener, además, un resumen, los subtítulos necesarios y las referencias bibliográficas.

ENTREGA DE LOS TEXTOS

El texto se entregará en un archivo electrónico vía e-mail, en formato word sin sangrías ni tabuladores.

En el texto se especificará el lugar donde deben incluirse las figuras.

La lista de los pies de figura se incluirá al final del texto.

El material se enviará a la siguiente dirección:

revista@iim.unam.mx

El autor responsable de recibir correspondencia se indicará con un asterisco.

FIGURAS Y VIDEOS

Las figuras deben estar en un archivo separado.

Los videos también deben ir por separado.

REFERENCIAS

Para revistas: Inicial del nombre y apellido de los autores, “Título del artículo”, *Nombre de la Revista*, **volumen** (año): página inicial y final.

Para libros: Inicial del nombre y apellido de los autores, *Título del libro*, ciudad, editorial, año.

INFORMACIÓN ADICIONAL

Enrique Lima Muñoz

Editor responsable de Materiales Avanzados
Instituto de Investigaciones en Materiales,
Ciudad Universitaria, UNAM.

04510 México, D.F.

Tel. +52 (55) 5622 4640

lima@iim.unam.mx

