

# MAS ALLA DE LA FORMA

María Eugenia Mendoza, Cristóbal Tabares\*

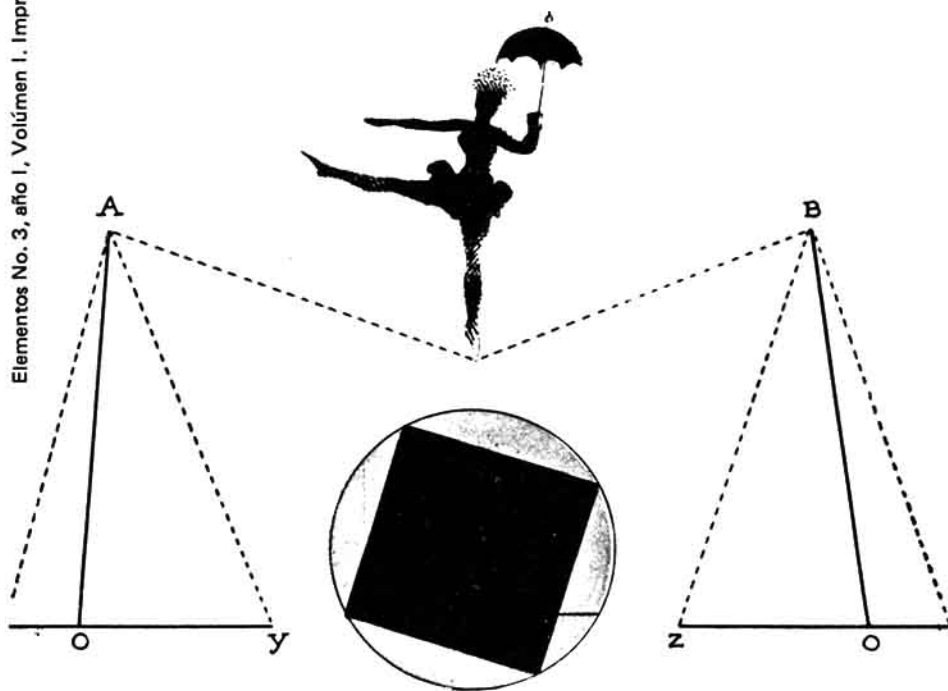
En su historia la humanidad ha pasado por diversas edades: la de piedra, la de bronce, la de hierro. . . Hoy vivimos una época que bien podría llamarse "la edad de los materiales", ya que se caracteriza por la utilización masiva de materiales fabricados "sobre medida". Debido a este uso generalizado su presencia pasa desapercibida, sin embargo los encontramos desde el cuchillo "cromo-molibdeno-vanadio" usado en la cocina hasta el televisor "estado sólido", pasando por la gran variedad de cintas magnéticas, los relojes de cuarzo, las calculadoras, etc. . . Ni la aventura espacial, ni el desarrollo de la aeronáutica, ni los trasplantes de órganos en los seres vivos (por mencionar algunos ejemplos remarquables) hubiesen sido posibles sin el desarrollo de materiales adecuados a ciertas condiciones de utilización. La capacidad de diseñar materiales para uso "tecnológico" se ha extendido a otros campos, y así, actualmente se puede hablar de la existencia del diseño de proteínas y de drogas.

En los cimientos de este desarrollo explosivo de la fabricación y utilización de materiales está el mejor conocimiento de la estructura cristalina de los sólidos.

En los sólidos existe un orden, que puede ser local o "infinito". En el primer caso el orden existe a cortas distancias y el resultado es un sólido llamado amorfo; si el orden se extiende a todos los átomos del sólido lo que se tiene es un cristal. Al ordenamiento periódico de los átomos se le llama estructura. La existencia de este ordenamiento fue probada experimentalmente en 1912 con el célebre experimento de difracción de rayos X por cristales de sulfato de cobre.

Para entender las características del orden cristalino viajemos al pasado y re-

\* Laboratoire de Chimie Appliquée, Sciences II  
30 quai Ernest Ansermet  
CH-1211 Genève 4 Suisse



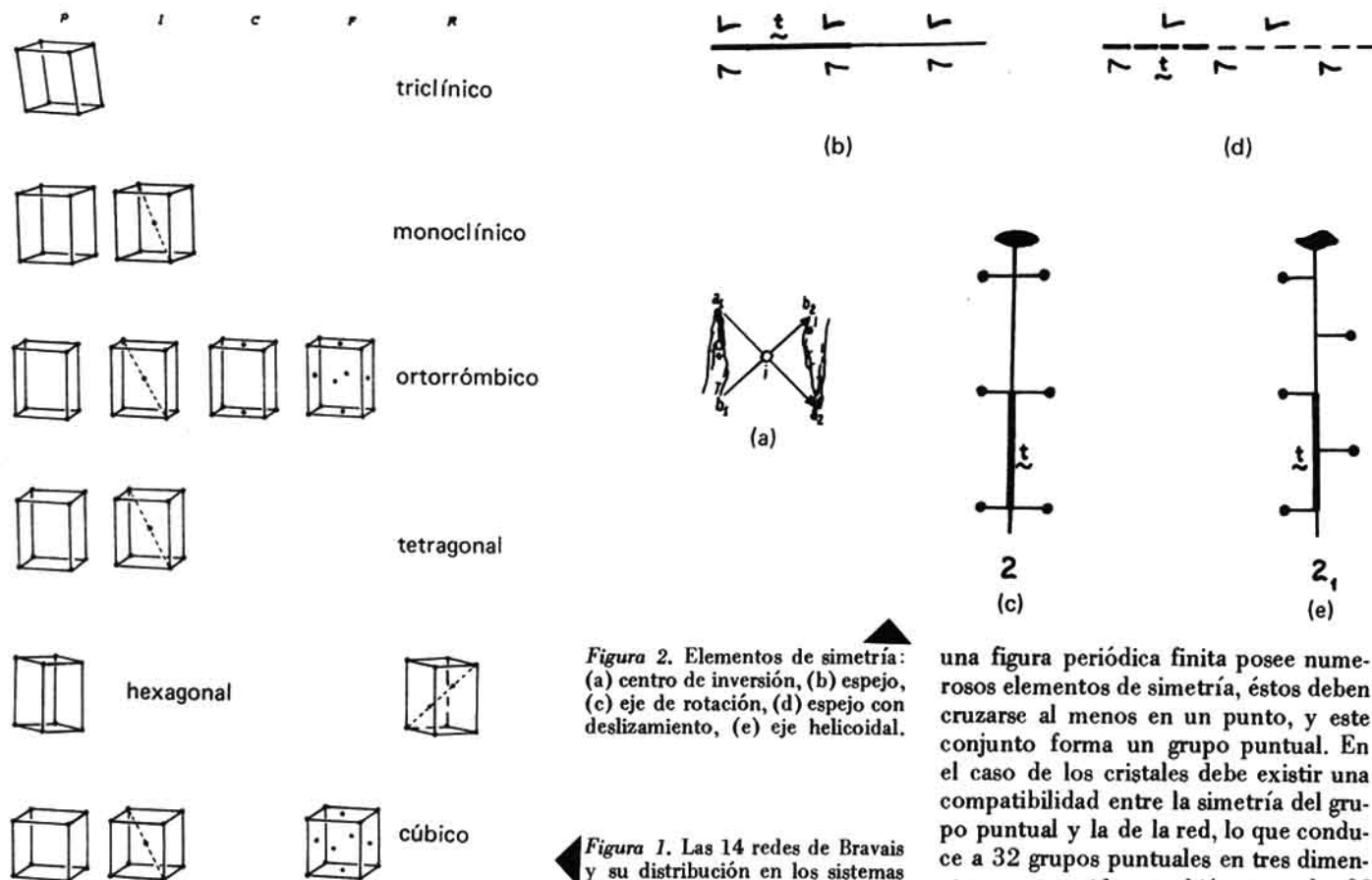


Figura 2. Elementos de simetría: (a) centro de inversión, (b) espejo, (c) eje de rotación, (d) espejo con deslizamiento, (e) eje helicoidal.

Figura 1. Las 14 redes de Bravais y su distribución en los sistemas cristalinos.

corramos el camino seguido por quienes se interesaron en tal problema. Kepler y Hooke (siglo XVII) trataron de encontrar una relación entre la forma externa de los cristales y la regularidad interna de los mismos. Ambos enfocaron el problema desde un punto de vista geométrico; en otras palabras, trataron de resolverlo estudiando cuáles eran las posibilidades de llenar el espacio. De esta forma llegaron a explicar ciertas formas cristalinas como el alumbre y los copos de nieve. Herederos de estas ideas fueron Guglielmini, R. de l'Isle y Haüy (siglo XVIII) quienes, además, las enriquecieron al proponer que el espacio debe ser llenado completamente por el apilamiento regular de pequeñas unidades poliédricas idénticas.

A mediados del siglo XIX, Frankenheim y Bravais afinaron los trabajos anteriores y llegaron a definir las diferentes posibilidades para estas unidades poliédricas. Recordemos que todo este trabajo se desarrollaba teóricamente, pues no había aún medios de experimentación. Ellos suponían que existe una unidad que al repetirse produce una

estructura. El grupo de traslaciones de una figura periódica puede ser concreto considerando los extremos de los vectores que representan las traslaciones. El conjunto de estos puntos forma una red. La malla de la red es el paralelepípedo construido con 8 nodos, es decir, con 3 vectores que tienen el mismo origen y son "no coplanares". Los conjuntos de nodos que constituyen las redes poseen simetría en diferentes grados. Los diferentes tipos de redes se llaman modos; estos modos muestran toda la simetría de la red y los modos de la misma simetría se agrupan en un sistema.

Las redes tridimensionales pueden construirse yuxtaponiendo paralelepípedos para los cuales existen solo 7 simetrías diferentes (son los 7 sistemas cristalinos) que se subdividen en 14 modos de redes conocidos como redes de Bravais (figura 1).

La celda (paralelepípedo elemental) está definida por las longitudes de sus lados  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y por los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , que son los ángulos formados entre pares de lados.

Por otra parte se sabía que cuando

una figura periódica finita posee numerosos elementos de simetría, éstos deben cruzarse al menos en un punto, y este conjunto forma un grupo puntual. En el caso de los cristales debe existir una compatibilidad entre la simetría del grupo puntual y la de la red, lo que conduce a 32 grupos puntuales en tres dimensiones, conocidos también como las 32 clases cristalinas. Estas se diferencian por sus elementos de simetría: centro de simetría, espejos y ejes de rotación (figura 2). Una operación de simetría —la inversión a través de un centro, la reflexión en un plano y la rotación por un ángulo definido alrededor de un eje respectivamente— convierte al cristal en una forma indistinguible de la que poseía antes de que la operación se efectuase.

En 1890-1895 Sohncke, Fedorov, Schönflies y Barlow caracterizaron el ordenamiento cristalino mediante el conjunto de movimientos en el espacio que dejan invariante el arreglo; para ello consideraron no sólo los elementos de simetría de las 32 clases cristalinas sino también elementos de simetría con traslación: espejos con deslizamiento y ejes helicoidales (figura 2). De esta manera llegaron a establecer el número de diferentes clases de arreglo posibles en las estructuras cristalinas. Este se eleva a 230 grupos de simetría conocidos como los 230 grupos espaciales.

Consideremos ahora un cierto número de cristales conocidos y veamos cómo es su distribución en los diferentes sistemas cristalinos:

Sistema	Inorgánicos	Orgánicos	Proteínas	Total (%)*
Triclínico	2	6	2	4
Monoclínico	14	49	35	27
Ortorrómbico	18	30	43	23
Tetragonal	14	6	6	11
Trigonal	12	4	6	9
Hexagonal	11	2	2	7
Cúbico	30	4	5	20

\* Los porcentajes están basados en 5572 compuestos inorgánicos, 3217 orgánicos y 224 proteínas; *Crystal Data*, No. 6, 1967.

Los cristales inorgánicos son preponderantemente cúbicos, ¿cómo explicarlo? Una primera razón es que los compuestos binarios son más abundantes que los ternarios y cuaternarios y estos últimos en general producen simetrías más bajas que la simetría cúbica. Otra razón, más bien práctica, es que primero se intentan resolver las estructuras fáciles y las más difíciles (a menudo triclínicas) se dejan para más tarde.

Aproximadamente un 80% de las estructuras inorgánicas y un 60% de las orgánicas son céntricas, tal vez porque algunas de las fuerzas interatómicas importantes son fuerzas centrales. Las fuerzas iónicas dependen de la distancia interatómica pero no del ángulo. Los enlaces covalentes dependen del ángulo y así el porcentaje de cristales acéntricos es mayor en los sólidos orgánicos. En los compuestos biológicos la simetría de inversión y los espejos son prácticamente inexistentes, tal vez porque la mayoría de los seres vivos tienen quiralidad. Esta proviene del proceso de replicación en el cual las hélices de ácidos nucleicos transmiten el código genético. Estas hélices poseen la simetría de los ejes helicoidales, de modo que muchos cristales de origen biológico contienen esta simetría. Como ejemplo de cristales biológicos se encuentran las proteínas, que son una de las clases más importantes de moléculas biológicas. Ellas incluyen las enzimas, las hormonas y los anticuerpos. Actualmente se sabe que las diferentes funciones biológicas de estas moléculas complejas están determinadas por y dependen de su estructura tridimensional y de la habilidad de tales estructuras para responder a otras moléculas con cambios en la forma.

Tratando de encontrar relaciones entre las estructuras que se conocían se introdujo el concepto de tipo de estructura. Dos estructuras que tienen el mis-

mo número de átomos diferentes (por ejemplo TiC y LiF) se llaman isotípicas cuando muestran una analogía en su arreglo geométrico, es decir, cuando poseen: el mismo grupo espacial, eventualmente medidas diferentes de la celda pero las relaciones  $c/a$ ,  $a/b$ ,  $b/c$  y los ángulos de la malla alfa, beta y gama similares o iguales, y el mismo número de átomos en la malla en posiciones puntuales ( $x, y, z$ ) iguales o similares.

El isotipismo no implica una semejanza en el enlace químico o en la capacidad de formar enlaces mixtos.

Regresemos a nuestro análisis global de estructuras preguntándonos ahora, ¿cuántos tipos de estructura se conocen para los cristales? El número total de tipos de estructura para los compuestos inorgánicos se eleva a más de 2 000. De ellos se conocen 31 tipos de estructuras de elementos, 73 tipos de compuestos equiatómicos (AB) y 98 tipos de compuestos AB<sub>2</sub>. Algunos ejemplos importantes de tipos de estructura inorgánicos son las estructuras de: cobre (poseída también por Al, Ni, Pt, Pb, Ag y Au);



diamante (presentada por el Ge), cloruro de sodio (estructura muy común, encontrada en los haluros alcalinos, excepto CsCl, CsBr y CsI); en los óxidos, sulfuros, selenuros de Mg, Ca, Sr y Ba; en óxidos de los metales de transición como el FeO, y en muchos compuestos intermetálicos. La estructura de zinc-

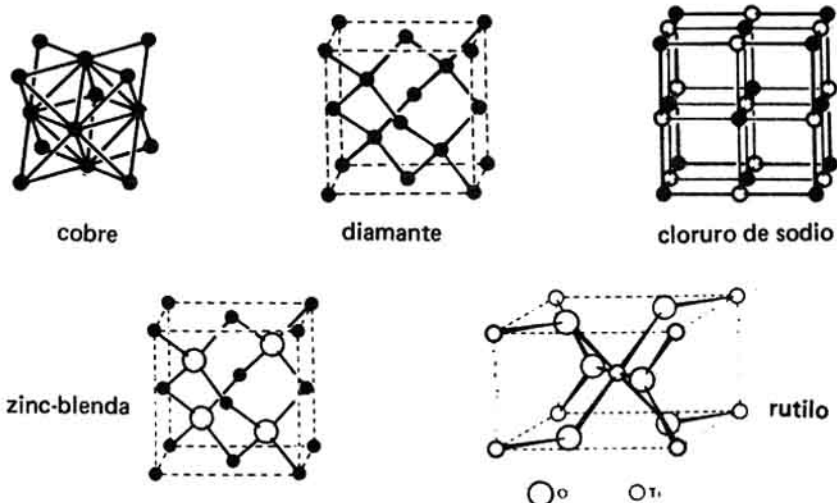


Figura 3. Algunos ejemplos de tipos de estructura simples.



blenda la presentan una gran variedad de compuestos, tales como BeS, CdS, GaAs y InSb.

Para los compuestos orgánicos, cada compuesto cristaliza según su propio tipo y se conocen más de 30 000 tipos diferentes. En cuanto a las proteínas, el número de estructuras conocidas con alta resolución es muy pequeño para intentar clasificarlas en términos de un número finito de arquetipos.

Nos resta por precisar que para determinar las estructuras cristalinas existen diferentes métodos que podemos clasificar en 2 grandes grupos: los métodos de difracción, y otros diferentes de la difracción. Entre los primeros encontramos rayos X, neutrones, electrones, radiación de sincrotrón, rayos gama y la microscopía electrónica de alta resolución. Entre los métodos que no utilizan la difracción tenemos: la resonancia paramagnética electrónica (RPE), la resonancia magnética nuclear (RMN), el infrarrojo (IR) y la espectroscopía Mössbauer, entre otros.

A continuación trataremos exclusivamente algunos métodos de difracción, por ser los más empleados debido a que proporcionan una mayor cantidad de información.

La difracción de ondas es la base de varios métodos poderosos para la deter-

minación de estructuras. Las ondas son difractadas por objetos con dimensiones comparables a la longitud de onda de la radiación. En el caso de las estructuras cristalinas las ondas deben tener una longitud de onda comparable al espaciamiento entre los átomos, es decir 150 pm en promedio ( $1\text{Å} = 100\text{ pm}$ ).

Los rayos X que se producen al bombardear una placa metálica (anticátodo) con electrones de alta energía, tienen una longitud de onda que depende del elemento que constituye el anticátodo y su valor está comprendido entre 21 y 230 pm. La difracción de rayos X es el método más empleado ya que resulta más económico. Del diagrama de intensidad de rayos X difractados es posible reconstruir un cuadro detallado de las posiciones de los átomos y, aún más, es posible también llegar a determinar la distribución de densidad electrónica en los enlaces individuales. Los rayos X son útiles para detectar casi todos los elementos, excepto los átomos ligeros en presencia de átomos pesados. Igualmente no es posible distinguir la difracción producida por átomos de número atómico cercano, como el Cu y el Zn en el bronce gama.

Los neutrones generados en un reactor nuclear y luego frenados a energías térmicas tienen una longitud de onda

de unos 100 pm. La difracción de neutrones es particularmente útil para la detección de las posiciones de átomos ligeros (en especial los de hidrógeno), para la distinción entre átomos de número atómico cercano, para la investigación de materiales magnéticos (debido a la difusión adicional de neutrones producida por los átomos que poseen momentos magnéticos) y, en fin, para el estudio de sistemas que no presentan un orden perfecto como los líquidos, los gases y los defectos.

Los electrones moviéndose a una velocidad de  $20\,000\text{ km}^{-1}$  (después de ser acelerados por una diferencia de potencial de 4kV) tienen una longitud de onda de 40 pm. La difracción de electrones es mucho más fuerte que la de rayos X, lo cual tiene ventajas y desventajas. La principal desventaja es que la teoría es complicada, lo que dificulta la determinación de la estructura. Sin embargo es un método ampliamente empleado en el estudio de superficies:<sup>1</sup> celdas, posiciones atómicas, defectos, cambios durante el crecimiento de capas delgadas, etcétera.

La radiación de sincrotrón, que es la radiación X emitida por un sincrotrón de electrones, se emplea en estudios tales como la quimisorción (por ejemplo de Br sobre Si y Ge) o la electrodeposición (por ejemplo Cd y Tl sobre Cu).

Así pues, el conocimiento de la estructura de un sólido nos permite en principio responder a las siguientes preguntas:

- ¿Cómo están ordenados los átomos?
- ¿Cómo pudo producirse este ordenamiento?
- ¿Cómo este orden permite ciertos mecanismos de movimiento electrónico y atómico?
- ¿Cómo estos movimientos producen las propiedades observadas?

#### Lecturas recomendadas:

- *Crystal structures: a working approach*, H.D. Megaw, W.B. Saunders Company, 1973.
- *Protein crystallography*, T.L. Blundell & L.N. Johnson, Academic Press, 1976.
- *Thirteenth International Congress of Crystallography*, *Crystallography Abstracts*, 9-18 august, 1984, Hamburg, FRG Edited by U. Bonse. Este libro proporciona una idea del estado actual en el estudio de estructuras.

<sup>1</sup> Existen diferentes variantes del método: difracción de electrones de baja energía (LEED), difracción de electrones en haz convergente (CBED), y otros.