

100 Años de una disciplina que cambió al mundo

Por Leopoldo Suescun*

En 1912, hace 100 años, se demostró experimentalmente que los cristales están formados por redes de átomos ordenados. La experiencia fue sugerida e interpretada por el físico alemán Max von Laue, quien obtuvo un Premio Nobel por su descubrimiento en 1914. Tomando esa fecha, la Asamblea General de Naciones Unidas decidió proclamar 2014 como el Año Internacional de la Cristalografía.

La estructura atómica de la materia es la base del conocimiento indispensable para entender su comportamiento. Se requiere un conocimiento preciso a esa escala, sub-microscópica, para poder entender muchas de las propiedades observadas o para predecir otras, resultantes de cambios en el material o cambios en las condiciones en que se encuentra.

En particular, la determinación de la estructura atómica de los materiales sólidos ha sido un problema difícil de abordar por la complejidad y variedad con que estos se muestran: están los metales, las sales, las tierras (óxidos), las gemas, los compuestos sólidos sin forma propia (amorfos) y los de geometrías definidas (cristales).

La complejidad mencionada está dada por el carácter estático y muchas veces ordenado de los átomos en el sólido que permite que se comporten de distinta manera en diferentes direcciones (por ejemplo: un cristal de cobre es más resistente cuando se lo tracciona en una dirección que en otra, uno de zinc conduce el calor más rápidamente en una dirección que en otra). Esto no es así en gases y líquidos en los cuales, debido al constante movimiento de los átomos, domina el desorden y las propiedades tienden a ser iguales en todas partes y en cualquier dirección que se los mire.

Recién después del descubrimiento de la difracción (1) de los rayos X que inciden sobre un cristal, por Max von Laue, y a los posteriores desarrollos de la cristalografía de rayos X (ciencia interdisciplinaria que utiliza dichos rayos para la determinación del ordenamiento cristalino) es que se puede decir que se entienden las propiedades de los materiales sólidos.

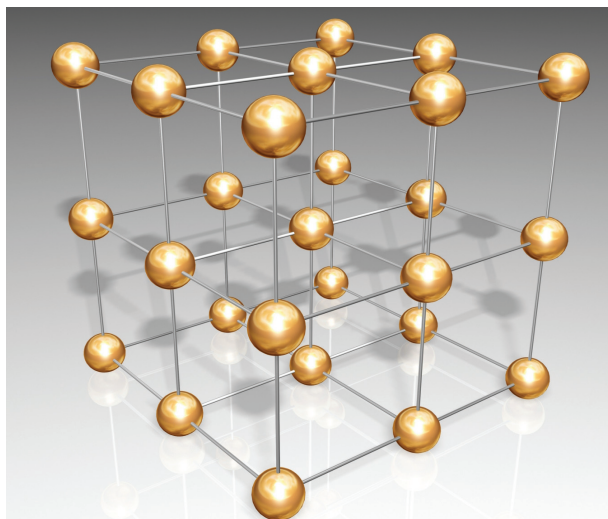
Contexto histórico

La cristalografía surge como resultado del estudio de las peculiares formas geométricas de los minerales. Ya a fines del siglo XVIII, la observación y caracterización de la forma externa de los cristales de minerales sugería a los investigadores la existencia de un ordenamiento interno. Tan es así, que el mineralólogo francés René Just Haüy (1743-1822) -padre de la cristalografía- había propuesto antes de 1800 que los cristales estaban formados por pequeños bloques de escala microscópica que se repetían en todo el volumen del cristal (como fichas de lego en un juego infantil o las baldosas en el piso). En el siglo XIX esta ciencia crece ajustando sus definiciones conceptuales e instalando las bases de la cristalografía estructural como un resultado inevitable de la teoría atómica de John Dalton (propuesta en 1805).

A principios del siglo XIX y basándose en las ideas de Haüy se propone que hay solo 32 tipos de simetría de cristales (llamados grupos puntuales cristalográficos) y para mediados de siglo XIX, Auguste Bravais (1811-1863) establece que un conjunto de elementos (átomos) iguales pueden disponerse periódicamente en el espacio únicamente de 14 formas distintas (llamadas Redes de Bravais). Queda latente entonces a fines de ese siglo, que los cristales están formados por átomos ordenados en redes periódicas tridimensionales en una de 14 formas distintas resultando ésta en una de 32 simetrías de cristales macroscópicos.

La hipótesis reticular se pudo confirmar experimentalmente en abril de 1912, hace 100 años, cuando el físico alemán Max von Laue (1879-1960), pretendiendo demostrar la naturaleza ondulatoria de los rayos X





(que habían sido descubiertos por Wilhelm Röntgen en 1895), sugirió que si éstos rayos fueran una forma de radiación como la luz, tenían que ser de muy pequeña longitud de onda y, por consiguiente, sólo sería posible su difracción empleando rendijas muy pequeñas, como las que se suponía existían entre los átomos de los cristales.

Siendo von Laue un físico teórico sugirió a sus compañeros Walther Friedrich y Paul Knipping que hicieran el experimento, que resultó exitoso. Von Laue interpretó el resultado proponiendo correctamente que los cristales estaban formados por átomos ordenados periódicamente y que los rayos X eran una forma de radiación, como la luz, pero de onda más corta y del mismo tamaño que la separación entre los átomos del cristal, aproximadamente 10^{-10} m (la décima parte de una millonésima de milímetro), y que por eso sufría difracción en la magnitud que lo hacía.

El descubrimiento de von Laue le valió un Premio Nobel de Física (1914) pero fueron William Lawrence y su padre William Henry Bragg quienes demostraron, mediante la proposición y aplicación de una elegante y simple ley que lleva su nombre y que vincula la longitud de onda de la radiación incidente con la distancia entre los planos del cristal y con el ángulo de desviación del haz difractado, la potencialidad de la difracción de rayos X para la determinación de la estructura atómica de los compuestos cristalinos, lo que les valió también el Premio Nobel de Física en 1915.

Ley de Bragg

La estructura de un cristal puede visualizarse, según la interpretación de Bragg, como formada por “familias” de planos atómicos paralelos entre sí y caracterizados por una distancia de separación constante, distinta para cada familia. Como ejemplo bidimensional puede pensarse en una hoja de papel cuadriculado formada por una familia de líneas rectas horizontales (que pueden asimilarse a planos en un cristal tridimensional) y otra de líneas verticales perpendiculares a las primeras. En

este caso la distancia entre las líneas es la misma para las dos familias. Pero también puede verse otra familia fácilmente, por ejemplo, la de las líneas formadas al trazar diagonales de los cuadrados, y otra familia formada uniendo las diagonales de dos cuadrados adyacentes, etc. En esos casos la distancia entre líneas será diferente.

En un material tridimensional habría infinitas familias de planos. Cada familia de planos puede verse como un conjunto de espejos semitransparentes que “reflejan” la radiación incidente pero solo en ciertas direcciones privilegiadas.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los átomos del mismo reemiten la radiación en todas direcciones pero, debido a que las ondas reflejadas por diferentes átomos interfieren entre sí constructiva y destructivamente, dan lugar a un conjunto de direcciones privilegiadas hacia las cuales se emiten los haces de rayos. A estos haces se les llama “reflexiones” del cristal.

La ley de Bragg permite determinar cuáles son las direcciones privilegiadas en las cuales la radiación que incidió sobre el cristal, y que es reemitida por los átomos de este, interferirá constructivamente produciendo una “reflexión” máxima. El conjunto de todas las reflexiones constituye el llamado “patrón de difracción del cristal” y contiene, en principio, toda la información necesaria para reconstruir la estructura de la molécula que lo originó.

Aplicaciones

El análisis de la difracción de rayos X por un cristal, además de confirmar los aspectos ondulatorios de la luz y la teoría atómica, permitió deducir las estructuras de sales binarias como la sal común (cloruro de sodio) o la pirita (sulfuro de hierro, también conocida como oro de los tontos), determinación llevada a cabo por los Bragg en 1913. Posteriormente permitió determinar estructuras de moléculas pequeñas de importancia biológica o industrial como la vitamina B12 o algunos azúcares, determinadas por Dorothy Hodgkin.

Un avance fundamental que abrió paso al desarrollo de la moderna biología molecular, fue la determinación de la estructura de la doble hélice del ADN, gracias a la interpretación de James Watson y Francis Crick de los diagramas de difracción obtenidos por Rosalind Franklin (quien falleció -supuestamente a causa de los efectos nocivos de los rayos X- antes de que se otorgara el Premio Nobel a sus colegas en 1962) y Maurice Wilkins. Entre otros muchos logros, se determinó la existencia de una estructura secundaria y terciaria de las proteínas, las complejas estructuras de los virus, así como también las mínimas distorsiones en distancias interatómicas Cobre-Oxígeno responsables de la superconductividad en los superconductores cerámicos de alta temperatura crítica. En resumen, se determinaron las estructuras de cerca de medio millón de compuestos naturales (minerales, biológicos) y sintéticos en los 100 años de vida de la técnica.

Cristalografía en Uruguay

En Uruguay la cristalografía física fue introducida en Facultad de Ingeniería y Agrimensura por el ingeniero uruguayo Stephenson Caticha Ellis a fines de los años 50, quien había realizado estudios de posgrado en la Universidad de Glasgow y en el paradigmático Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge, Reino Unido; y por Sven V. Furberg (proveniente de Noruega) en Facultad de Química gracias a un proyecto de UNESCO.

Caticha Ellis incursionó en varios aspectos de la cristalografía tanto teóricos como experimentales, publicando en la revista científica de referencia para los cristalógrafos, *Acta Crystallographica*. En 1967 publicó la primera resolución de una estructura por difracción de rayos X de monocristal realizada por un uruguayo, trabajo que llevó a cabo en colaboración con colegas en los *Bell Telephone Laboratories* en *New Jersey*, USA. Se trataba de un proceso que en los años 50 y 60 requería meses de intensos cálculos que solo podían hacerse con lápiz y papel.

Poco después Caticha Ellis dejó Uruguay para afincarse en Brasil pero la cristalografía estructural se mantuvo viva, en Facultad de Química. Fue allí donde a principios de los 60 los profesores Adolfo G. Amit y Raúl A. Mariezcurrena comenzaron a trabajar en el estudio estructural de compuestos sintéticos sintetizados por colegas de la Facultad. Ambos salieron del país a fines de los 60, hacia Noruega y Dinamarca respectivamente.

Amit permaneció trabajando en Europa retirándose en 1996 en el Institut Pasteur de París, mientras que Mariezcurrena regresó a la Facultad de Química para encargarse del Laboratorio de Cristalografía. Bajo su dirección y gracias a colaboraciones con colegas de Dinamarca, España y Chile se logró resolver media docena de estructuras y formar en el tema a varios colaboradores: Laura Fornaro, Oswaldo Gomes y Oscar Alfredo González, que permitieron que el Laboratorio mantuviera cierta visibilidad en relación a la resolución de estructuras cristalinas por difracción de rayos X de monocristal. (2)

Maestrías

Durante los años 80 el Laboratorio de Cristalografía logró equiparse con aparatos relativamente modernos gracias a donaciones conseguidas de Suiza y Francia. A fines de los 80 y bajo la dirección de Mariezcurrena los primeros estudiantes de maestría del laboratorio, Alvaro W. Mombrú y Nelson Victoria comenzaron sus trabajos de tesis en difracción de rayos X de monocristal y de polvo respectivamente utilizando el equipamiento adquirido.

Mombrú finalizó su tesis en 1991 y recibió el Premio Weizmann de Ciencias para Uruguay el año siguiente, lo que lo llevó a Israel y posteriormente a Inglaterra donde entre 1992 y 1993 realizó una maestría en química del estado sólido en la Universidad de Sussex, trabajando en materiales superconductores (cupratos de tipo perovskita).

En 1993 Victoria recibió su título de maestría continuando su formación en la *Universidade Estadual de Campinas* (UNICAMP) en Campinas, Brasil, lugar donde Caticha Ellis había dejado su huella.

En diciembre de 1994, Mariezcurrena y Mombrú organizaron el XIII Congreso Iberoamericano de Cristalografía y III Escuela Iberoamericana de Cristalografía, eventos que reunieron a dos Premios Nobel de Química, Jerome Karle y Herbert Hauptman, y a destacados científicos y profesores de Argentina, Brasil, Venezuela, Chile y España.

Nuevo equipo

La llegada del primer difractor de monocristal automático (financiado por proyecto CONICYT-BID II, 1994), en enero de 1995, colocó al Laboratorio de Cristalografía en condiciones privilegiadas en la región, siendo uno de los pocos laboratorios de Sudamérica que contaba con equipos automáticos en funcionamiento para trabajar con ambas técnicas (polvo y monocristal).

Gracias a esto, desde 1996 el Laboratorio de Cristalografía desarrolló investigación en determinación de estructuras cristalinas de compuestos naturales y sintéticos de origen nacional y de colaboradores en Argentina, Perú y Colombia por difracción de rayos X de monocristal y también en materiales cerámicos relacionados con los cupratos superconductores.

Nuevos integrantes

En 1996 dos nuevos estudiantes de maestría, Helena Pardo y Leopoldo Suescun (quien escribe) comenzaron a trabajar en el Laboratorio, ambos codirigidos por Mombrú y Mariezcurrena utilizando las dos técnicas disponibles. Durante el quinquenio 1996-2001 hubo un crecimiento explosivo de la producción científica del Laboratorio produciéndose más de 40 artículos científicos que contaron con resultados generados allí.

A impulso de Mombrú se realizan experimentos científicos de difracción de neutrones en el *National Institute of Standards and Technology* (en *Gaithersburg, Maryland, USA*) y difracción de rayos X de radiación sincrotrónica en el *Laboratório Nacional de Luz Síncrotron* (en Campinas, Brasil) que integran los trabajos de tesis de maestría de Pardo y de doctorado en física de Mombrú (finalizado en 2000) y se traducen en los primeros artículos del laboratorio en revistas de química del estado sólido y materiales.

En 1999 Pardo y Suescun finalizaron sus maestrías, que se continuaron naturalmente en estudios de doctorado bajo los mismos codirectores. Ese año comenzó el trabajo de una nueva tesista, Silvia Russi, que recibió su título en 2002 (en 2005 deja el Laboratorio para doctorarse en cristalografía de proteínas en Barcelona, España y actualmente está trabajando en el *European Synchrotron Radiation Facility* en Grenoble, Francia).

En 2001 se retira Raúl A. Mariezcurrena, quien recibió el título de Profesor Emérito de la Facultad de Química en reconocimiento a su trabajo de docencia e investigación de 3 décadas al frente del Laboratorio de Cristalografía, que ese mismo año, bajo la dirección de Mombrú, se transforma en el Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales (*Cryssmat-Lab*).

En 2003 se unen al grupo Federico Rabuffetti y Ricardo Faccio como estudiantes de maestría y doctorado respectivamente y Suescun finalizó su tesis de doctorado.

En 2004 Rabuffetti finaliza su tesis de maestría introduciendo en el grupo una nueva línea de investigación, de química teórica del estado sólido, continuando su formación doctoral en *Northwestern University, Illinois, USA* (actualmente trabaja en *University of Southern California, Los Angeles, California, USA*).

En 2005 Suescun realiza una estancia postdoctoral en *Argonne National Laboratory, Illinois, USA* regresando en 2008. Durante ese tiempo continúa colaborando con el laboratorio aportando datos de difracción de neutrones que serán usados en la tesis de Faccio.

En ese período los integrantes del *Cryssmat-Lab* participan en proyectos internacionales con investigadores de Argentina y Brasil. Las tesis de Pardo y Faccio, finalizadas en 2007, son las primeras en introducir el estudio de nanomateriales carbonosos y la química teórica del estado sólido de cerámicos y nanomateriales, conectando las líneas antiguas y nuevas del laboratorio.

En 2008 Mombrú y su grupo inauguran el Centro de Análisis por Difracción de Rayos X (CADifRaX) para albergar un nuevo equipo de Difracción de Rayos X de polvo de primera línea (financiado por el Programa de Desarrollo Tecnológico, Ministerio de Educación y Cultura, 2006) que brinda servicios tanto técnicos a la industria (principalmente farmacéutica) como académicos a otros investigadores del país y la región.

Hoy en Uruguay

El grupo del *Cryssmat-Lab* está actualmente conformado por investigadores con un nivel homogéneo de formación y con amplias perspectivas y líneas de trabajo en química del estado sólido, cristalografía y materiales avanzados con aplicaciones a energía limpia y nanomateriales y recién empieza a mostrar todo su potencial.

Se han incorporado los estudiantes de posgrado Luciana Fernández y Mariano Romero, y de grado Santiago Vázquez, Benjamín Montenegro y Sebastián Davyt. Por otro lado, el Dr. Alejandro Buschiazzi, formado en la Universidad de Buenos Aires (doctorado) y el *Institut Pasteur* de Francia (postdoctorado) en el grupo donde trabajara Adolfo G. Amit, dirige la Unidad de Cristalografía de Proteínas, Laboratorio de Biología Estructural del *Institut Pasteur* Montevideo, instalando en Uruguay el área de la cristalografía de macromoléculas biológicas, hasta ese momento no desarrollada en el país.



De izquierda a derecha: Ricardo Faccio, Mariano Romero, Helena Pardo, Álvaro Mombrú, Leopoldo Suescun y Santiago Vázquez, frente al difractor de polvo

En el Instituto de Física de Facultad de Ingeniería el Dr. Daniel Ariosa (quien se formó en la Universidad de Ginebra y luego trabajó por 15 años en la Escuela Politécnica Federal de Lausana, Suiza) reinstaló recientemente un grupo de caracterización de filmes y policristales de materiales avanzados por difracción de rayos X. Además la Dra. Fornaro tiene su grupo de crecimiento de cristales en Facultad de Química y en el Centro Universitario Regional Este, en Rocha, con varios estudiantes de posgrado a su cargo.

Notas

1. Se denomina difracción a la desviación que experimenta un rayo luminoso cuando atraviesa un orificio estrecho o una fina hendidura, y está basada en la propiedad que tienen las ondas de rodear un obstáculo (abertura o punto material) de dimensiones similares a su longitud de onda, convirtiéndose en un nuevo foco emisor de la onda. Cuanto más parecida es la longitud de onda al obstáculo mayor es el fenómeno de difracción. Cuando la abertura u obstáculo y la longitud de onda son de tamaño muy diferente, el fenómeno de difracción se hace imperceptible.

2. Las determinaciones de estructura cristalina se pueden hacer actuando sobre monocristales o sobre polvo microcristalino de la sustancia problema, consiguiéndose diferentes datos en cada caso. Para las aplicaciones que requieren solo una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X del polvo; para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas se prefiere trabajar sobre monocristales.

* El Dr. Leopoldo Suescun es Profesor Agregado en el Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales, Cátedra de Física/DETEMA de la Facultad de Química de la Universidad de la República; e Investigador del Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas, PEDECIBA.