

El cristal, la red tridimensional natural de difracción

Crystal, natural three-dimensional diffraction grating

Dr. C. Armando Augusto Paneque-Quevedo

aapaneque@quimica.uh.cu

*Departamento de Química Inorgánica, Universidad de La Habana,
Ciudad de La Habana, Cuba*

Recibido: 31 agosto de 2014

Aprobado: 6 diciembre 2014

Resumen

La vasta información estructural obtenida a partir de los estudios de los materiales cristalinos se puede considerar el pedestal de los grandes descubrimientos logrados por la ciencia desde principios del siglo XX. Como reconocimiento a estos aportes se ha concedido un total de 29 Premios Nobel, y por su importancia, la Asamblea General de Naciones Unidas proclamó el 2014 “Año Internacional de la Cristalografía”. La materia cristalina, aunque no perfecta, continuará siendo la red natural para difractar los rayos-X. El cristal seguirá constituyendo el medio donde encontrar la información más precisa, a partir de la cual continuemos construyendo materiales; la base de información para realizar estudios estructura-actividad y explicar la reactividad química y propiedades catalíticas de muchas sustancias de interés. Con este trabajo se pretende resaltar los logros más importantes y reconocer los aportes de todos los que han trabajado en esta área del saber científico.

Palabras clave: rayos X, cristalografía, estructura, sólidos, simetría.

Abstract

The vast structural information obtained from studies of crystalline materials can be considered the pedestal of the great discoveries made in science since the early twentieth century. As recognition for these contributions have been awarded a total of 29 Nobel Prizes and its importance, the United Nations General Assembly proclaimed 2014 the "International Year of Crystallography". The crystalline material, although not perfect, will continue to be, the natural diffraction to diffract X-rays. Crystal will continue to be the medium in which to find the most accurate information from which to continue building materials, information base to structure-activity studies and explain the chemical reactivity and catalytic properties of many substances of interest. This paper aims to highlight the most important achievements and recognize the contributions of all those who have worked in this area of scientific knowledge.

Keywords: X-ray, crystallography, structure, solids, symmetry.

El conocimiento de las propiedades de una sustancia es clave para su identificación, caracterización y aplicabilidad en diversos campos científicos. Estas propiedades dependen de su composición química (naturaleza y proporción relativa de las especies químicas constituyentes) y de su estructura (disposición de sus entidades químicas en el espacio), pero realmente es la estructura la que, en última instancia, dicta las propiedades de las sustancias [1].

Lo anterior se constata al comparar el diamante con el grafito. El diamante, es uno de los materiales más duros que se conoce, en cambio, el grafito es tan suave, que se utiliza en la fabricación de lápices y como lubricante.

Las notables diferencias entre uno y otro se explican al analizar sus respectivas estructuras. En el diamante los átomos se ensamblan en una red compacta tridimensional; en el grafito están dispuestos en capas paralelas y basta con tan solo una pequeña fuerza para causar el deslizamiento de estas capas [1, 2].

El desarrollo alcanzado en diversos campos de la química, la física y la biología ha demostrado el papel determinante que juega la estructura en las propiedades de las sustancias. Un conocimiento exacto de la estructura permite explicar las propiedades de las sustancias y predecir aquellas aún desconocidas [3].

Las sustancias, comúnmente se clasifican en tres estados: gaseoso, líquido y sólido. Las únicas diferencias entre los tres estados de una misma sustancia son el movimiento térmico de sus partículas constituyentes y el grado de interacción entre estas.

En los sólidos, las partículas tienden a empaquetarse y formar lo que se conoce macroscópicamente como materia condensada. Estas pueden asumir una disposición al azar, dando lugar a los sólidos amorfos o líquidos sobrenfriados; sin embargo, una disposición ordenada es siempre más probable por corresponder al estado de menor energía. Esta disposición ordenada y periódica de átomos, iones o moléculas en el espacio se conoce como estado cristalino, y se denomina cristal a toda sustancia perteneciente a él [2].

La vasta información estructural obtenida a partir de los estudios de los materiales cristalinos se puede considerar el pedestal de los grandes descubrimientos logrados por la ciencia desde principios del siglo XX. Como reconocimiento a estos aportes se han concedido veintinueve Premios Nobel.

Entre estos lauros es obligado comenzar citando los reconocimientos otorgados a varios científicos, cuyos estudios fundamentales significaron un gran progreso en el desarrollo de la cristalografía actual; en esta categoría se incluyen los premios en Física a Max von Laue en 1914, quien llevó a cabo el primer experimento satisfactorio de difracción de rayos X y en 1915, a William Henry y Lawrence Bragg por la formulación de la ley de reflexión de los rayos X cuando inciden en una superficie cristalina; los premios en Química en 1936 a Peter Debye por sus contribuciones al conocimiento de las estructuras moleculares, y en 1985 para Herbert A. Hauptman y Jerome Karle, por el desarrollo de los métodos directos para la resolución de estructuras cristalinas [4-6].

En 1991 se le otorgó el Nobel de Física a P. G. Gennes por sus estudios sobre el orden de sistemas simples aplicados a cristales líquidos, lo que significó una ampliación conceptual de la cristalografía, y en el 2011 se le concedió el de Química a D. Schechtman por el descubrimiento de los cuasicristales. El adelanto más trascendente durante las décadas de los 60 y 70 fue el reconocimiento de la cristalografía de proteínas y de moléculas involucradas en procesos biológicos en general como área de investigación clave en la biología molecular.

El año 1962 marcó un hito al ser otorgados dos premios Nobel por los resultados obtenidos usando métodos cristalográficos en esta área: el premio Nobel de Química fue concedido a Max Perutz y John Kendrew por sus estudios cristalográficos de las proteínas hemoglobina y mioglobina, y el premio Nobel de Medicina a Francis Crick, James Watson y Maurice Wilkins por descubrir que el ADN forma una doble hélice [7]. En 1964, Dorothy Hodgkin también lo obtuvo por la determinación de varias estructuras de importancia biológica, como la penicilina, la vitamina B12 y la insulina, entre otras [8].

Tras cuatro décadas de expansión, la cristalografía de macromoléculas empezó a contribuir de manera significativa al esclarecimiento de muchos procesos clave en la biología molecular y celular: en 1997, P. D. Boyer, J. E. Walker y J. C. Skou recibieron el Nobel de Química por elucidar el mecanismo de la síntesis del trifosfato de adenosina (ATP, por sus siglas en inglés); Roderick MacKinnon obtuvo dicho premio en 2003, por sus estudios de los canales de potasio en la membrana celular y Roger Kornberg en 2006, por el análisis de la maquinaria de transcripción genética. En 2009 fue otorgado a V. Ramakrishnan, T. A. Steitz y A. Yonath por el estudio de la estructura y función del ribosoma, complejo celular que lleva a cabo la síntesis de proteínas, y

en 2012, a R. J. Lefkowitz y B. Kobilka por la investigación sobre los receptores acoplados a proteínas G, las que permiten a las células detectar y responder a cambios en su entorno exterior [8].

En el campo de la química inorgánica, la cristalografía ha contribuido a la obtención de la estructura de los boranos, por cuyo estudio la Academia recompensó a Herbert Brown con el Nobel de Química en 1979. Asimismo, la técnica se ha usado para determinar la estructura de los fulerenos. En 1996, H. W. Kroto, R. Smalley y R. F. Curl recibieron el premio por el descubrimiento de estas moléculas [5, 8].

Por la importancia de la cristalografía, la Asamblea General de Naciones Unidas proclamó el 2014 “Año Internacional de la Cristalografía”, conmemorando de esta manera no solo el centenario de la difracción de rayos X como herramienta para el estudio de la materia cristalina, sino también el 400 aniversario de la observación de simetría en los cristales de hielo, que dio comienzo al estudio profundo de la simetría en los materiales. Con el presente trabajo se pretende resaltar los logros más importantes y reconocer los aportes de todos los que han trabajado en esta área del saber científico [9].

La cristalografía se puede ubicar en la frontera de la física, la química y las matemáticas. En sus inicios alrededor del año 1500, se encontraba íntimamente ligada a la mineralogía, por el interés de los minerólogos y cristalógrafos en las características morfológicas de los minerales.

Niels Steensen fue uno de los pioneros en observar la constancia de las formas externas bien desarrolladas de los cristales, a partir de lo cual llegó a postular, en 1669, la primera ley fundamental de esta ciencia “Ley de la constancia de los ángulos diedros”. Posteriormente, experimentos realizados por otros científicos sirvieron de base para que en 1784 René Just Haüy enunciara la segunda ley de la cristalografía “Ley de la racionalidad de los índices de las caras del cristal”. Los cristales se encuentran formados por paralelepípedos pequeños que dan origen a las caras, y cuya posición en el espacio se puede expresar por tres números enteros racionales y generalmente sencillos. Cada especie cristalina tiene su forma primitiva y red [10-15].

A pesar del gran éxito de la cristalografía en cuanto a la sistematización del conocimiento sobre los cristales, aún no se encuentra respuesta a qué es lo que hace a un determinado sólido tomar la forma de cristal. Con el progreso de los métodos de investigación químico-físicos, se aprecia que las propiedades cristalinas se presentan

también en materiales irregulares, sin forma externa geométrica, con lo cual se comienza a dar mayor relevancia a otros factores.

Más adelante la cristalografía se asocia con la química cuando se observa que la forma externa de los cristales depende en gran medida de su composición química y, además, ciertas propiedades solo pueden explicarse a partir de conceptos atómico-moleculares [10].

Los físicos y matemáticos, asumiendo, a priori, un orden atómico en los cristales, comienzan a utilizar métodos de cálculos basados en la idealización matemática del cristal y la creación de modelos que faciliten la comprensión de algunas de sus propiedades. Diversos investigadores, como Kepler (1611), Hook (1665), Huygens (1690), Haüy (1784), entre otros, dibujaron diagramas del cristal con una construcción de unidades básicas que iban desde esferas hasta celdas [16].

Diversas aproximaciones han sido utilizadas con éxito a partir de tres enfoques diferentes: químico-físico estático (esferas rígidas), físico o dinámico (red dinámica) y matemático (función densidad electrónica) [17-19].

El modelo de átomos de esferas rígidas considera que los iones o átomos esféricos se empaquetan, de forma tal que en cada unidad de volumen se agrupe el menor número de los mismos. Esta aproximación constituye uno de los patrones estructurales fundamentales de la naturaleza. Se observa su forma más simple en los gases nobles sólidos, en una diversidad de óxidos y halogenuros iónicos, donde se puede considerar que los pequeños cationes ocupan intersticios dentro de un empaquetamiento compacto de los aniones esféricos de mayor tamaño, y en los metales donde la disposición de iones metálicos compactamente empacados está penetrada por una nube de electrones desplazados que las unen entre sí [17].

El modelo físico que describe la dinámica del cristal parte del supuesto que el cristal está constituido por un elevado número de átomos ($N = 10^{23}$); estos, a su vez, están formados por un núcleo rodeado de un número de electrones característicos de cada especie química. Cuando los átomos se unen para formar el cristal, los electrones más externos de cada átomo interactúan tan intensamente con los de sus vecinos más próximos que su estado se ve modificado respecto al que tendrían en el átomo aislado. A los electrones de los átomos cuyo estado cambia notablemente al condensarse el sólido se les llama electrones de valencia, al resto, electrones internos [18].

Un sólido se considera formado por dos subsistemas: red de iones, constituidos por los núcleos atómicos más los electrones internos, y un conjunto de electrones de valencia. Debido a que casi toda la masa de un átomo está contenida en el núcleo, ocurre que los iones son mucho más pesados que los electrones de valencia, en consecuencia, las dinámicas iónicas y electrónicas ocurren en escalas de tiempo muy distintas. Por ello, el estudio de los cristales se descompone en dos problemas: las redes de iones y la de los sistemas de electrones de valencia.

Las propiedades del cristal resultan entonces de la superposición de las contribuciones de cada uno de estos subsistemas. Un estudio completo de la red de iones de un cristal tiene, por consiguiente, que incluir la dinámica de las redes cristalinas. El análisis de este movimiento colectivo del cristal, según los principios de la mecánica cuántica, resultan en una dinámica definida mediante la enumeración de una colección de modos de vibración característicos del mismo, definidos por su frecuencia y por el grado de excitación de cada modo, medido por el número de fonones que hay en el mismo. Aplicando las técnicas de la física estadística se obtiene entonces la contribución de las vibraciones de la red a las propiedades del sólido.

El enfoque matemático describe al cristal con una función matemática llamada densidad electrónica, que posee los atributos de ser periódica, positiva y adquirir valores máximos alrededor de las posiciones atómicas. Este enfoque constituyó las bases primarias que permitieron el desarrollo de los métodos directos de determinación de estructura. Además, contribuyó a una mejor interpretación del espectro de difracción, ya que este no es otra cosa que la transformada de Fourier de la función densidad electrónica [19].

Otro factor importante en el desarrollo de la cristalografía ha sido la elaboración de la teoría del crecimiento cristalino, en la que se relacionan cristalografía, termodinámica y fisicoquímica, y que supone un gran progreso científico, puesto que permite la obtención de materiales sintéticos con propiedades que los hacen interesantes desde el punto de vista aplicativo y tecnológico, como semiconductores, superconductores, cristales optoelectrónicos y ópticos de gran precisión, materiales nanoestructurados, etcétera; además, permite ensayar nuevos métodos de estudios de estructuras y propiedades físicas de los materiales [10, 20-22].

La periodicidad interna de los cristales se describe por una celda unidad, la cual contiene todos los átomos, iones o moléculas en una unidad específica que se repite

traslacionalmente para generar el cristal. La celda unidad se caracteriza mediante tres vectores a , b , c , que definen sus bordes y tres símbolos α , β , γ , que denotan los ángulos entre ellos. Existen siete formas básicas para la celda unidad, que se corresponden con los siete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico [23-25].

Para describir la estructura interna de los cristales los matemáticos introdujeron el concepto de red espacial o red cristalina, la cual considera la geometría de la repetición y no las propiedades que se repiten. Si las partículas se repiten periódicamente a intervalos a , b , c a lo largo de tres direcciones no coplanares, la geometría del periodo puede ser completamente descrita por una secuencia de puntos separados a intervalos a , b , c a lo largo de estas tres direcciones.

Existen en total catorce tipos de redes tridimensionales, llamadas redes de Bravais, que representan todos los posibles ordenamientos periódicos de puntos en tres dimensiones, tales que el entorno de cualesquiera de ellos es idéntico a todos los demás a lo largo de una dirección determinada. Dichas redes pueden ser clasificadas de acuerdo con su simetría en siete grupos, correspondiendo a los siete sistemas cristalinos [26].

Debido a la naturaleza periódica de los cristales, en estos aparecen determinados elementos de simetría. Su simetría interna fue objeto de estudio de los minerólogos a través del siglo XIX, quienes llegaron a la conclusión, fundamentada en restricciones cristalográficas, de que las únicas operaciones de simetría posibles en un cristal son el centro de inversión, ejes de rotación, ejes de rotación-inversión con diversos órdenes y planos de simetría.

Sin embargo, la periodicidad interna de las entidades químicas en la estructura cristalina tiene que ser necesariamente representada por operaciones de simetría que involucren traslación, lo cual da origen a los ejes helicoidales o tornillos con diversos órdenes y a los planos de deslizamiento.

La enumeración de todas las posibles combinaciones de elementos de simetría con operaciones de simetría que involucren traslación y que son compatibles con la periodicidad en tres dimensiones conduce a un total de 230 grupos espaciales [23].

La disposición que las entidades químicas adoptan en el espacio no solo es consecuencia de las fuerzas cohesivas existentes en el medio cristalino, fuerzas que obligan a una repetición monótona de las agrupaciones atómicas, sino que dependen también de la simetría propia que posee la unidad estructural que la forma [23].

En dependencia de cómo los átomos, iones o moléculas llenen la celda elemental, existirá en estas celdas una serie de elementos de simetría propios de estas partículas elementales, que deben ser congruentes entre sí, es decir, que no sean mutuamente antagónicas. Por ejemplo, muchas moléculas, particularmente las biológicas, son enantiomorfas, es decir, no pueden hacerse coincidir más que por reflexión. Esta condición implica que la molécula debe carecer de plano, centro o eje cuaternario de inversión. Lo propio acontece con los cristales, los cuales son llamados cristales racémicos o enantiomorfos. Dichas moléculas solo pueden cristalizar en un reducido número de grupos espaciales, que sean compatibles con su simetría interna [23].

La aparición de nuevas técnicas de estudio y la evolución de los métodos analíticos experimentales a principios del siglo XX consolidaron la idea de que la estructura cristalina estaba formada por unidades de átomos de forma esférica que ocupan posiciones geométricas definidas, pero faltaba una confirmación experimental.

En 1912, von Laue sugirió que si los cristales estaban constituidos por un ordenamiento regular de átomos, entonces los rayos-X deberían ser difractados por un cristal de forma similar a como una red difracta la luz visible. Su hipótesis fue verificada ese mismo año por dos jóvenes físicos: W. Friedrich y P. Knipping [5, 27].

El experimento de Laue provocó el tránsito, y a la vez sirvió de puente entre la etapa morfológica y la estructural. En la primera, el cristal era considerado un objeto geométrico limitado por sus caras planas y constituido por pequeñas unidades cuya geometría estaba relacionada con la del cristal en su conjunto; en la segunda, la materia cristalina era el objeto, considerada como una disposición tridimensional y periódica de sus partículas constituyentes [10].

El descubrimiento del fenómeno de difracción de los rayos-X también marcó el nacimiento de lo que hoy conocemos como cristalografía de rayos-X. Se reconoció por primera vez, de modo experimental, que la materia se compone de átomos –en la idea propuesta por Dalton– y que estos se disponen regularmente en el espacio según leyes reticulares. Este hallazgo, además, le proporcionó a los químicos un nuevo método para revelar las posiciones de las entidades químicas dentro del cristal y para los físicos constituyó la evidencia experimental del carácter ondulatorio de esta radiación misteriosa, de alto poder penetrante y capaz de ennegrecer una placa fotográfica, evidencia que estaban buscando desde su descubrimiento por Röentgen en 1895, la cual

bautizo con el nombre de rayos-X. La x en ese entonces era un símbolo reservado por los matemáticos para identificar a la incógnita [28].

La posición de los haces difractados por el cristal en la placa fotográfica del experimento de Laue, fue explicada por William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, quienes presentaron un modelo simple que supone que los rayos-X incidentes se reflejan en forma especular por una familia de planos (hkl) paralelos de átomos en el cristal, donde cada plano refleja una pequeña fracción de la radiación. Los haces difractados solo se encuentran cuando la reflexión de los planos paralelos interfieren de forma constructiva.

En el año 1927, los rayos-X perdieron la exclusividad de revelar la estructura interna de los cristales. Se demostró que los haces de electrones también pueden ser difractados por los sólidos ordenados, interaccionando, tanto con el núcleo atómico, como con los electrones que lo rodean. Los factores de estructura cristalinos son unos cuatro órdenes de magnitud mayores que los resultantes de la dispersión elástica de rayos-X, lo que posibilita el estudio de muestras de menor tamaño, tales como películas delgadas y superficies.

En el año 1932 se descubre la existencia del neutrón y en 1936 se demuestra que también puede ser difractado. Los neutrones son reflejados solo por el núcleo y no por los electrones, aunque estos contribuyen indirectamente al factor de forma atómica mediante la creación de campos magnéticos; además, la interacción de la materia con ellos es mucho más débil que con los rayos-X y es necesario usar reactores nucleares para generar haces de neutrones lo suficientemente intensos para obtener difracción cristalina [29].

En 1942, con la aparición del primer reactor nuclear, se lograron haces con las intensidades adecuadas para el estudio de la arquitectura de sólidos. Esta técnica ha ido ganado terreno gracias a las facilidades de acceso que se ofrecen a muchos investigadores en los reactores y está siendo muy útil para la determinación de estructuras, no solo de monocristales, sino también de materiales policristalinos, mediante los métodos de Rietveld y de determinación de estructuras *ab initio*. Además, se ha convertido en una herramienta muy poderosa para estudiar la dinámica de la red y determinar con precisión las posiciones de los átomos ligeros, particularmente en aquellas moléculas orgánicas donde los puentes o intercambio de hidrógeno determinen su función biológica o reactividad química [2, 30, 31].

En esencia, la cristalografía estructural consiste en medir las intensidades de la mayor cantidad posible de haces difractados del espectro de difracción. A partir de las posiciones de estos haces difractados se calculan y se le asignan los índices de Miller a cada reflexión, se determinan los parámetros de la celda unidad y se elige el grupo espacial analizando las ausencias sistemáticas observadas en el espectro.

Posteriormente, se transforman los valores de las intensidades de los haces difractados utilizando factores geométricos, estructurales y de la muestra (reducción de datos) para obtener de ellos los módulos de los factores de estructuras. Con las magnitudes de estos módulos y mediante algún procedimiento de asignación de fases a cada uno de ellos, se construye el mapa de densidad electrónica en la celda elemental, cuyos máximos corresponden a las posiciones atómicas [32].

La relación entre el experimento de difracción (espacio recíproco) y la estructura de un cristal (espacio directo) está mediada por una función matemática del tipo transformada de Fourier que representa la densidad electrónica. La relación entre ambos espacios es holística, es decir, que el valor de dicha función en cada punto de la celda de coordenadas (x, y, z), es el resultado de sumar la contribución de todos los factores de estructuras (haces difractados) que muestra el espectro de difracción, los cuales son muy numerosos (varios miles para una estructura sencilla, y cientos para una estructura de una proteína) [32].

Por esta razón, desde los comienzos del uso de la cristalografía como disciplina fundamental para la determinación de estructuras moleculares y cristalinas, los cristalógrafos han dedicado una especial atención al desarrollo de herramientas de cálculo que faciliten el trabajo a sus colegas.

En la actualidad, el cálculo cristalográfico ha llegado a un nivel muy accesible con el uso de computadoras y programas que prácticamente satisfacen la mayor parte de las necesidades de cálculo cristalográfico convencionales.

Finalmente, del modelo estructural (coordenadas de átomos) se deriva directamente todo un conjunto de información adicional que conduce al conocimiento detallado de la estructura en sí, tales como las distancias interatómicas, ángulos de enlace, ángulos de torsión, planos moleculares, momentos dipolares, superficies moleculares, estado térmico vibracional de los átomos, estereoquímica absoluta, empaquetamiento cristalino, entre otras, y en general cualquier detalle que puede ser de utilidad para la comprensión de la funcionalidad y/o propiedades del material objeto de estudio [32].

Es oportuno señalar que lo planteado en este artículo acerca de los cristales se ha referido a sus estructuras perfectas o ideales. Resulta inusual encontrar estructuras perfectas en sustancias reales y aunque los bajos niveles de imperfección tienen escasos efectos sobre la química de los mismos, las propiedades físicas de muchas sustancias (electrónicas, magnéticas, ópticas y mecánicas) se ven a menudo notablemente afectadas por sus imperfecciones [17].

En los sólidos reales dichas imperfecciones pueden ser puramente mecánicas, tales como, las estructuras de mosaico, fallas en el apilado y dislocaciones, todas las cuales están vinculadas con alguna especie de desajuste entre las capas de la red cristalina. Los otros defectos pueden ser estequiométricos, no estequiométricos y defectos que resultan de la presencia de impurezas [17, 23].

La aleación de AlMn es un buen ejemplo de ello. Su difractograma presenta reflexiones repartidas según la simetría de orientación de un icosaedro que posee, entre otros ejes de rotación de orden 5 y una clara geometría incompatible con la periodicidad cristalina. Posteriormente, se observó un creciente número y gran variedad de compuestos que contenían también ejes octogonales, decagonales y dodecagonales [33].

Este fenómeno obligó a efectuar un replanteamiento de la noción de sólido cristalino como material ordenado a largo alcance y no necesariamente periódico como se había establecido hasta el año 1984. La Unión Internacional de Cristalografía redefinió en 1992 el término de cristal: “A partir de ahora por cristal entenderemos un sólido que tenga un patrón de difracción esencialmente discreto”. De este modo, el atributo característico del sólido cristalino se traslada del espacio físico al espacio recíproco y dentro de la familia de los cristales aperiódicos, entendidos estos últimos como cristales en los que está ausente la simetría de traslación periódica, en línea con una antigua (1944) y original propuesta de Erwin Schrödinger [34].

Estos nuevos materiales reciben el nombre de cuasicristales y tienden un puente entre los cristales convencionales y los materiales del tipo vidrios metálicos. Un cuasicristal es una forma estructural que es ordenada pero no periódica [10, 35].

Conclusiones

La materia cristalina, aunque no perfecta, continuará siendo la red natural de difracción de rayos-X, electrones y neutrones, y sacar a la luz los detalles estructurales que esconde celosamente la naturaleza, y sobre los cuales subyacen las enfermedades en los sistemas biológicos y las propiedades más extraordinarias, que aun se desconoce de los materiales.

El cristal seguirá constituyendo el medio donde encontrar la información más precisa a partir de la cual se continúe construyendo materiales de abajo hacia arriba en las nanociencias, la base de información para realizar estudios estructura-actividad y explicar la reactividad química y propiedades catalíticas de muchas sustancias de interés en diversos campos de la química [36, 37].

A partir de los resultados obtenidos por estudios cristalográficos es posible comprender, construir y manejar moléculas; medir y predecir sus propiedades; modelar su comportamiento y aplicarlo al armado en bloques para lograr materiales de propiedades predefinidas, reconocimiento molecular y diseño de dispositivos para la detección e identificación de especies químicas [38].

La cristalografía desempeña un papel crucial en desentrañar el rol que juegan las interacciones mediadas por puentes de hidrógeno, transferencia de carga y fuerzas de Van der Waals en la organización y ensamblado de sistemas moleculares con aplicaciones en células solares, transistores orgánicos, fotodiodos, pantallas de teléfonos móviles, televisores de pequeño formato, ente otros. Además, la cristalografía sirve de soporte, al desarrollo de un campo emergente como el de la química supramolecular, en la comprensión y el conocimiento del montaje de las máquinas moleculares [36].

La cristalografía seguirá constituyendo la fuente de información más fiable para modelar la interacción entre las proteínas y sus receptores, para el estudio del plegamiento de proteínas y el diseño de péptidos con estructuras definidas, por cuanto ofrece herramientas únicas para establecer correlaciones estructura-función en inhibidores de proteínas implicadas, por ejemplo, en angiogénesis, respuesta inmune y actividad antiviral.

Entre los nuevos desafíos de la cristalografía hoy cabe mencionar: la cristalización de sistemas moleculares cada vez más complejos, ofrecer, a través de la química, datos estructurales de mayor precisión, que incluyan detalles tanto estáticos como

dinámicos, que contribuyan a una mejor comprensión del funcionamiento a nivel molecular de la biología y copiar de esta ciencia mecanismos (biomimética) para obtener materiales y energía sustentable con el ambiente [39, 40].

Otro de los retos, en combinación con otros métodos químico-físicos de análisis, constituye la revelación de los mecanismos involucrados en los procesos catalíticos, anclaje de moléculas, reacciones en las interfases que contribuyan a esclarecer el papel de los carbohidratos como señales de reconocimiento.

La cristalografía continúa siendo un apasionante escenario de inagotable interés científico, pues son innumerables los sistemas químicos, físicos y biológicos que esperan por la elucidación estructural de las moléculas individuales y sus complejos con otras moléculas, por el establecimiento de las fuerzas que definen su estructura, su ensamblaje, su estabilidad, así como, su interacción con el medio circundante.

Referencias bibliográficas

1. FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M., *The Feynman Lectures on Physics*, 2nd ed., Reading, Massachusetts, Addison-Wesley, 1963, 1, 3-9.
2. COPLEY, J. R. D., *The Fundamentals of Neutron Powder Diffraction, NIST Recommended Practice Guide*, Washington, U.S. Government Printing Office, 2001.
3. GARBARCZYK, J. B.; JONES, D. W. (ed), *Organic Crystal Chemistry (IUCr Crystallographic Symposia 4)*, Oxford, Oxford University Press, 1991, 7, 74-99.
4. "Laue's Discovery of X-ray Diffraction by Crystals", cap. 4, en EWALD, P. P. (ed.), *Fifty Years of X-ray Diffraction* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.iucr.org/publ/50yearsofxraydiffraction/full-text/laues-discovery>.
5. Nobelprize.org, The Official Web Site of the Nobel Prize, *Facts on the Nobel Prizes in Chemistry* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/facts/chemistry/index.html.
6. CSIC, DEPARTMENT OF CRISTALLOGRAPHY AND STRUCTURAL BIOLOGY, *Premios Nobel concedidos, directa o indirectamente, a través de la Cristalografía* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_10_1.html.
7. LYNNE, O. E., "Rosalind Franklin and the Double Helix", *Physics Today*, 2003, 56(3), 42-48.

8. Nobelprize.org, The Official Web Site of the Nobel Prize, *All Nobel Prizes in Chemistry* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/.
9. IYCr2014, Año Internacional de la Cristalografía, *El Año Internacional de la Cristalografía* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.iycr2014.info/ano-internacional-cristalografia/>.
10. *Historia de la Cristalografía* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www4.uva.es/goya/Intranet/Pages/programas/sintesis/2012-2013/Historia%20de%20la%20Cristalograf%C3%ADa.pdf>.
11. CSIC, DEPARTMENT OF CRISTALLOGRAPHY AND STRUCTURAL BIOLOGY, *Early historical notes about crystals and crystallography* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_1-en.html.
12. AUTHIER, A., "Early Days of X-ray Crystallography", Oxford, Oxford University Press, 2013, 5-15.
13. HOOKE, R., "Micrographia or Some physiological descriptions of minute bodies made by magnifying glasses with observations and inquiries thereupon", London, Jo. Martyn and Ja. Allestry, 1665.
14. HUYGHENS, CH., *Traité de la lumie're*, Leyden, Netherlands, Pieter van der Aa, 1724, 1-5.
15. HAÜY, R. J., *Essai d'une Théorie sur la Structure des Cristaux, appliquée a plusieurs genres de substances cristallisées*, Paris, Chez Gogué & Née de la Rochelle Libraries, 1784, 2.
16. GLUSKER, J. P.; DOMENICANO, A., "Accurate Molecular Structures Their Determination and Importance. X-ray Crystallography: An Introduction, determination and importance", en DOMENICANO, A.; HARGITTAI, I. (ed.), *IUCr Monograph on Crystallography No. 1*, Oxford, Oxford University Press, 1992, 62-84.
17. COTTON, F. A.; WILKINSON, G., *Química inorgánica avanzada*, México, Ed. Limusa, 1986, 20, 43-46.
18. GONZÁLEZ MIRANDA, J., *Iones y Electrones* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.ffn.ub.es/~jgm/IyE.html>.

19. HAUPTMAN, H. A., "History of X-ray Crystallography", *Struct. Chem.*, 1990, 6, 617-620.
20. SPINGLER, B.; SCHNIDRIG, S.; TODOROVA, T.; WILDA, F., "Some thoughts about the single crystal growth of small molecules", *Cryst. Eng. Comm.*, 2012, 14, 751-757.
21. AL KARADAGHI, S., *Protein Crystallization: Basic Approach* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.proteinstructures.com/Experimental/Experimental/protein-crystallization.html>.
22. SUIB, S. L., "Crystal growth in gels", *J. Chem. Educ.*, 1985, 62(1), 81-82.
23. AMORÓS, J. L., *El cristal: morfología, estructura y propiedades físicas*, 4.^a ed., Madrid, Ed. Atlas, 1990, 35-83.
24. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, *Lattice geometry* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/parameters.php>.
25. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, *Unit cell*, [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/unit_cell.php.
26. UNIVERSITY OF CAMBRIDGE, *Lattices* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/crystallography3/lattice.php>.
27. ECKERT, M., "Disputed discovery: the beginnings of X-ray diffraction in crystals in 1912 and its repercussions", *Acta Crystallographica A.*, 2012, 68, 30-39.
28. SCHWARZENBACH, D., "The success story of crystallography", *Acta Crystallographica A.*, 2012, 68(1), 57-67.
29. BLAKELEY, M.; LANGAN, P. N.; NOBUO, P. A., "Neutron crystallography: opportunities, challenges, and limitations", *Current Opinion in Structural Biology*, 2008, 18(5), 593-600.
30. LARSEN, S., "Letter from the president", *IUCR Newsletter*, 2009, 17(2) [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.iucr.org/news/newsletter/volume-17/number-2/letter-from-the-president>.
31. ALTOMARE, A., *et al.*, "Automatic Structure determination from powder data with EXPO2004", *J. Appl. Cryst.*, 2004, 37, 1025-1028.

32. CSIC, DEPARTMENT OF CRISTALLOGRAPHY AND STRUCTURAL BIOLOGY, *Cálculo en Cristalografía* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_09.html.
33. SHECHTMAN, D.; BLECH, I.; GRATIAS, D.; CAHN, J. W., "Metallic Phase with Long Range Orientational Order and No Translational Symmetry", *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 53, 1951-1953.
34. BINDI, L.; STEINHARDT, P. J.; YAO, N.; LUL, P. J., "Icosahedrite, $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$, the first natural quasicrystal", *American Mineralogist*, 2011, 96, 928-931.
35. MACIÁ BARBER, E., "Los cuasicristales: un nuevo orden de la materia", en SILVERA VÁZQUEZ, E., *Blog de Emilio Silvera V., dedicado al universo, la mente y la ciencia en general* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.emiliosilveravazquez.com/blog/2013/09/14/los-cuasicristales-un-nuevo-orden-de-la-materia>.
36. TORRES CEBADA, T., "Nanoquímica y Nanotecnología: Nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares", *Encuentros multidisciplinares*, 2002, 12, 1-6, [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: <http://www.encuentros-multidisciplinares.org/Revistan%C2%BA12/Tom%C3%A1s%20Torres%20Cebada.pdf>.
37. WEISS, J., "Supramolecular approaches to nano and molecular electronics", *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(19-20), 2247-2248.
38. CALVO, E. J., "La química y las superficies: química interfacial", en *Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales* [consulta: 2 de junio de 2014]. Disponible en: http://www.ancefn.org.ar/acciones/docs/quimica/LA_QUIMICA_Y_LAS_SUPERFICIES_QUIMICA_INTERFACIAL.pdf.
39. SOMORJAI, G. A.; LI, Y., "Impact of surface chemistry", *PNAS*, 2011, 108(3), 917-924.
40. GILLISSEN, M. A. J., *et al.*, "Triple Helix Formation in Amphiphilic Discotics: Demystifying Solvent Effects in Supramolecular Self-Assembly", *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136(1), 336-343.