

IMPORTANCIA DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN LA QUÍMICA

María A. Castellanos Román*

Una sección dedicada a la historia de la química, para ser empleada en la enseñanza.

En 1992, se cumplieron 80 años del descubrimiento de la difracción de rayos X, fenómeno en el cual se basan los análisis por rayos X. Durante estos años, las aplicaciones técnicas e instrumentos se han diversificado y perfeccionado paulatinamente, hasta llegar —entre otros avances— a los modernos difractómetros de alta resolución para polvos, los cuales incorporan programas de computación que les confieren una versatilidad y rapidez asombrosa. Así, es posible visualizar casi instantáneamente en una pantalla todo un difractograma completo de rayos X, para luego proceder a su interpretación utilizando el banco de datos integrado e identificar el o los compuestos químicos presentes en la muestra. Esto es una ganancia enorme si se compara contra los 30 minutos promedio invertidos tan sólo en el registro de un difractograma común. Por ejemplo, hoy bastan segundos si se desea confirmar la presencia de rutilo o anatasa, polimorfos del TiO_2 , en la materia prima para fabricar pigmentos.

Los fundamentos de los análisis por difracción de rayos X son diferentes a los que habitualmente maneja un químico. En este trabajo, se presenta una sinopsis de los acontecimientos que llevaron al descubrimiento de la difracción de rayos X y a la primera determinación de la estructura cristalina, así como una breve reseña sobre las estructuras cristalinas cuya determinación fue decididamente significativa para la Química. Con esto se espera hacer énfasis en la importancia que tiene la aplicación de los rayos X en el análisis químico y estructural, bajo diversas técnicas. Éste, por ejemplo, permitió conocer estructuras como la de la hemoglobina, el ADN, la seda, el carburo de silicio y otras, además de aplicarse cotidianamente en el estudio de todo tipo de materiales sólidos: cementos, minerales, refractarios, metales, polímeros y muchos más, ya sea en caracterización e identificación de sustancias sólidas, en análisis para control de calidad y proceso o en desarrollo de investigación.

Para que suceda un fenómeno físico, es necesario que converjan un agente y un medio donde se realice. El fenómeno de difracción de un haz de rayos X en un medio cristalino, descubierto por Max Von Laue en 1912, no fue producto de la casualidad, sino de la gran capacidad de síntesis de este investigador. En esa época

y desde su descubrimiento el 8 de noviembre de 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, se especulaba sobre la naturaleza de los rayos X. Había evidencia que su longitud de onda podría ser de 10^{-8} a 10^{-7} cm. El número de Avogadro también se conocía aproximadamente, por lo que a partir de la densidad de sustancias sólidas, era posible estimar que las distancias interatómicas en un sólido deberían ser de 10^{-8} cm.

Respecto a los cristales, Niels Stensen —en 1667— había hecho la observación sobre la constancia de los ángulos en las caras cristalinas (primera Ley de la Cristalografía), pero no fue sino hasta la invención del goniómetro de contacto en 1780 por Carangeot (Figura 1) que comienza la cristalografía como disciplina científica, desarrollando un sistema completo de clasificación de cristales con base en su forma externa, lo cual condujo a planteamientos matemáticos como el de la Ley de las Zonas de Franz Neumann en 1826, la primera enumeración completa de las 32 clases cristalinas en 1830 por J. F. C. Hessel y el *Treatise on Crystallography* de W.A. Miller en 1839. El desarrollo sistemático de la teoría de grupos espaciales comenzó con Augusto Bravais en 1849; finalmente la teoría matemática de la simetría cristalina ya había sido totalmente elaborada y la aceptación de tan sólo 230 grupos espaciales como referencia para cualquier organización simétrica de puntos en el espacio tridimensional (Figura 2) había sido demostrada independientemente por Arthur Schoenflies (matemático alemán, 1853-1928), E.S. Fedorov (cristalógrafo ruso, 1853-1919), y William Barlow (cristalógrafo inglés, 1845-1934). Estos resultados

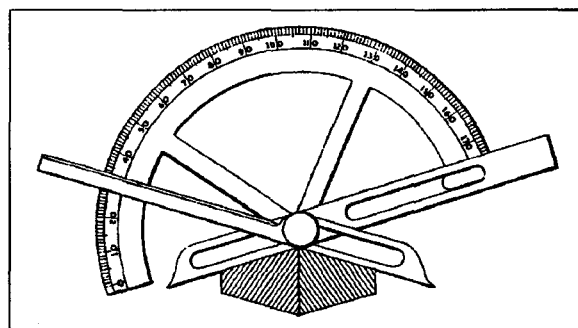


Figura 1. Versión de un goniómetro de contacto, inventado por Carangeot en 1780.

*División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

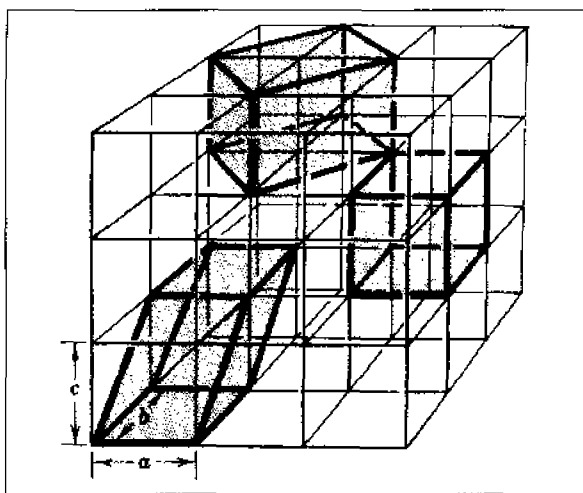


Figura 2. Red cúbica tridimensional, mostrando tres opciones para celdas unitarias.

permanecieron como un desarrollo teórico sin confirmación y sin ninguna indicación de su posible aplicación en cristales. Sin embargo, Haüy desde 1784, había planteado la posibilidad de que los cristales deberían estar basados en estructuras de red con espaciamentos regulares de hileras y columnas entre sus puntos, así como de que debería existir una unidad fundamental, generadora del cristal, cuya simetría debería ser la misma que la del cristal macroscópico correspondiente

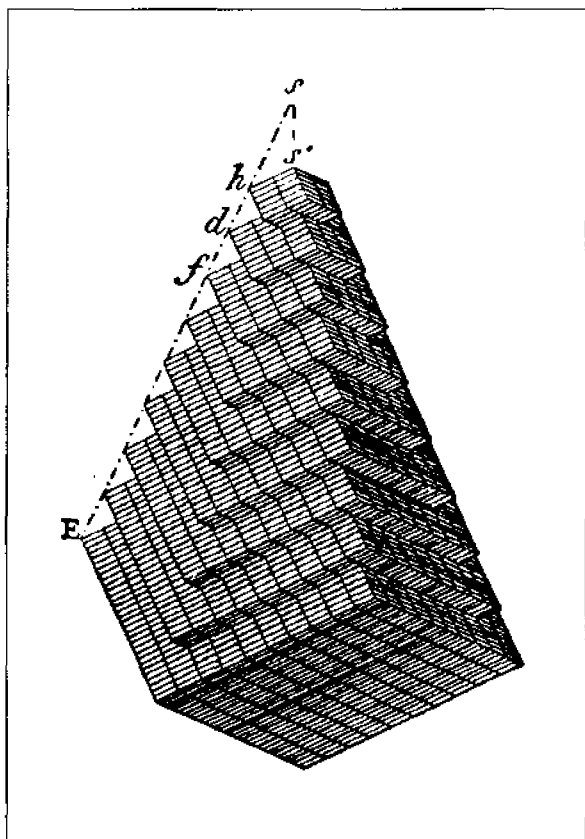


Figura 3. Figura de Haüy mostrando cómo un cristal puede considerarse como si estuviera construido con unidades de la misma simetría pero mucho más pequeñas.

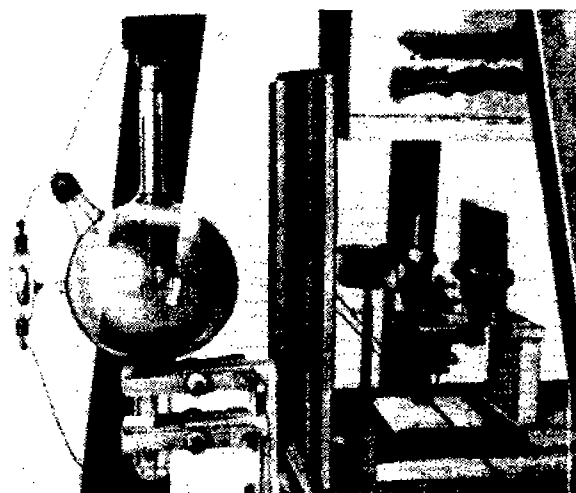


Figura 4. Aparato de rayos-X utilizado por Friedrich y Knipping, donde se llevó a cabo la primera difracción de rayos X.

(Figura 3). En este sentido, desde 1897, Barlow especulaba si los cristales de compuestos simples como el cloruro de sodio consistirían de una red simétrica de átomos arreglados en una estructura cúbica compacta, en la cual se alternarían átomos distintos.

Entonces surgió la excelente idea de Laue: "Si los rayos X fueran ondas, y si los átomos en los cristales estuvieran regularmente espaciados, los órdenes de magnitud serían los apropiados para que el cristal constituyera una rejilla tridimensional de difracción y se produjera un efecto de interferencia." Esta idea nace albergada por la comunidad científica de Munich, interesada por la investigación de los rayos X, recientemente descubiertos.

Röntgen fungía como director del Instituto de Física Experimental, el eminente cristalógrafo von Groth encabezaba el Instituto de Mineralogía; von Laue trabajaba en el Instituto de Física Teórica, dirigido por Sommerfeld quien a su vez asesoraba a Paul Ewald en su tesis doctoral. El tema de la tesis era un estudio matemático de la teoría de la dispersión de las ondas de luz al cruzar un arreglo tipo red de átomos polarizables.

Ewald consultó a Laue acerca de su tesis y Laue concibió de inmediato la idea de investigar si ocurriría un fenómeno de interferencia producido entre un cristal y una radiación de una longitud de onda más corta que la de la luz y que quizá los rayos X cumplieran ese requisito.

Friedrich y Knipping, estudiantes de Röntgen que estaban familiarizados con las técnicas de rayos X, llevaron a cabo experimentalmente la sugerencia de Laue (Figura 4). La predicción hecha por él se verificó ampliamente con el descubrimiento de la difracción de rayos X en los patrones obtenidos a partir de cristales de sulfato de cobre y blenda de zinc principalmente (Figura 5). Von Laue elaboró la teoría general para difracción de rayos X por una rejilla tridimensional; no obstante, se presentaron incertidumbres y complicaciones en relación con el arreglo real de los átomos en los

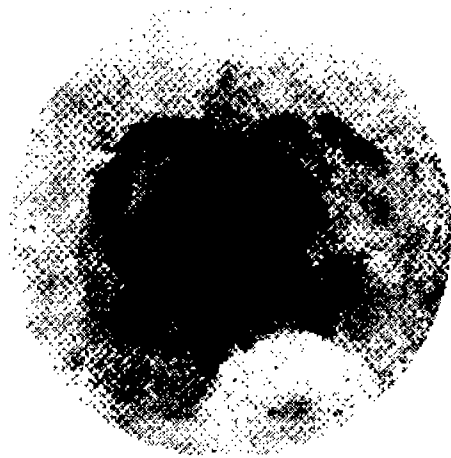


Figura 5. Primera placa fotográfica de la difracción de rayos X obtenida de un monocristal de sulfato de cobre.

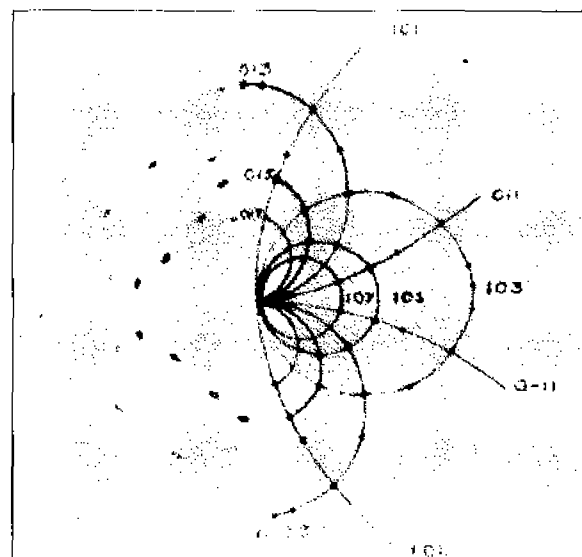


Figura 7. Reinterpretación de la placa de ZnS de Von Laue *et al.*, por W.L. Bragg, quien asignó los puntos de las reflexiones de rayos X atribuyendo una red FCC al ZnS y la difracción de una longitud de onda monocromática seleccionada del espectro continuo del haz de rayos X incidente.

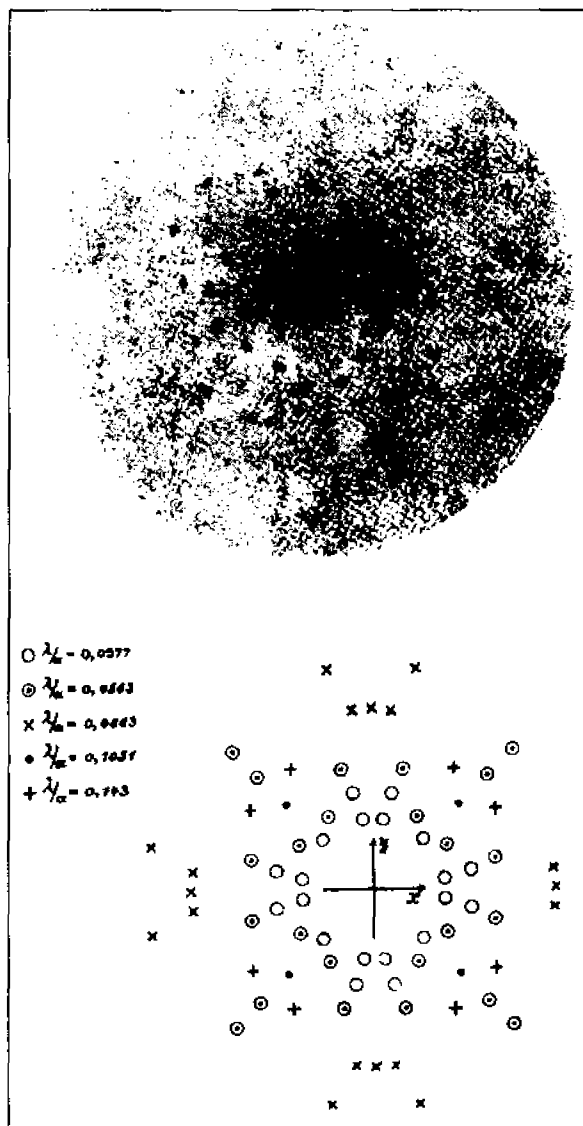


Figura 6. Placa de difracción de rayos X de ZnS (blenda), obtenida por Von Laue, Friedrich y Knipping, tomada a lo largo de uno de los ejes del cubo y con asignación de puntos para cinco diferentes longitudes de onda de rayos X.

crisales, las cuales no pudieron ser dilucidadas por este tratamiento, pues además Von Laue y colaboradores creyeron erróneamente que los rayos X difractados correspondían a los rayos X característicos, policromáticos, que se generaban en el interior del cristal-muestra bajo la influencia del haz de rayos X incidente. (Éste fue uno de los motivos por el cual se eligió el sulfato de cobre como el primer cristal para indagar sobre la posible difracción de rayos X). Von Laue no consideró la idea de que rayos X monocromáticos difractados pudieran ser obtenidos por acción selectiva del cristal sobre la radiación policromática incidente (Figura 6). Efectivamente, von Laue descubrió el fenómeno de la difracción de rayos X, comprobando así plenamente la naturaleza electromagnética de los rayos X y el orden existente entre los átomos que conforman un cristal. Para noviembre de 1912, William Lawrence Bragg, un joven inglés de 22 años, se percató que era posible interpretar el patrón de difracción obtenido en Alemania en términos de reflexiones originadas por los planos internos del cristal, donde la radiación incidente del espectro continuo de rayos X era selectivamente difractada por el cristal mismo, "reflejando" sólo aquellas longitudes de onda monocromáticas que se ajustaban a los requerimientos de orientación y espaciamiento interplanar impuestos por los diferentes grupos de planos internos (Figura 7). W.L. Bragg reformuló las condiciones para difracción derivadas por Von Laue, transformándolas en una relación directa y sencilla entre la estructura cristalina y su patrón de difracción:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Donde:

n = orden de la difracción, un número entero
 λ = longitud de onda de la radiación X incidente
 d = espaciamento interplanar
 θ = ángulo de incidencia

Esta ecuación se conoce como Ley de Bragg (Figura 8) y fue totalmente verificada cuando W.L. Bragg obtuvo reflexiones de las superficies de distintos planos cristalográficos de cristales de cloruro de sodio inicialmente y de cloruro de potasio después. Estos experimentos se llevaron a cabo en un instrumento llamado "espectrómetro de ionización", inventado en 1913 por William Henry Bragg, padre de W.L. Bragg (Figura 9). Las mediciones realizadas permitieron comprobar cuantitativamente la eficacia de la ecuación, al aplicarla para la determinación de la estructura cristalina del NaCl.

La estructura del cloruro de sodio es un arreglo de simetría cúbica en el cual los iones de sodio y cloro se encuentran en planos con distintas orientaciones. De la Figura 10 es posible observar que los planos pueden ser de dos clases: 1) aquéllos designados como (200), (400), (600) y (220), (440), (660) y que se caracterizan por tener igual número de iones sodio y cloro; 2) planos del tipo (111), (222), (333), etcétera, en los cuales se encuentran láminas alternadas que contienen únicamente sodio o cloro. En la Figura 11 se aprecian los primeros registros de las intensidades de las reflexiones más importantes para cloruro de sodio. Es ilustrativo comparar los registros obtenidos de sal gema (NaCl) y de la silvina (KCl) cuando se utiliza radiación de molibdeno K_{α} de 0.71 Å. En los diagramas de la Figura 12, los máximos de intensidad para los planos (100) y (110) de los cristales de sal gema y silvina muestran tres picos, *ABC*, *DEF*, *JKL* y *LMN*. Si los valores de los ángulos θ_A , θ_B , θ_C , etcétera a los cuales los picos *A*, *B*, *C*, etcétera, aparecen, se sustituyen en la ecuación de la Ley de Bragg, despejada para d :

$$d = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

Tomando en cuenta el error experimental, se encuentran las siguientes relaciones:

$$\text{Sal gema } d_{(100)} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_A} = \frac{2\lambda}{2\text{sen}\theta_B} = \frac{3\lambda}{2\text{sen}\theta_C}$$

$$d_{(110)} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_D} = \frac{2\lambda}{2\text{sen}\theta_E} = \frac{3\lambda}{2\text{sen}\theta_F}$$

$$\text{Silvina } d_{(100)} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_I} = \frac{2\lambda}{2\text{sen}\theta_J} = \frac{3\lambda}{2\text{sen}\theta_K}$$

$$d_{(110)} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta_L} = \frac{2\lambda}{2\text{sen}\theta_M} = \frac{3\lambda}{2\text{sen}\theta_N}$$

De estas relaciones es posible apreciar que cada uno de los cuatro grupos de tres picos *ABC*, *DEF*, *JKL*,

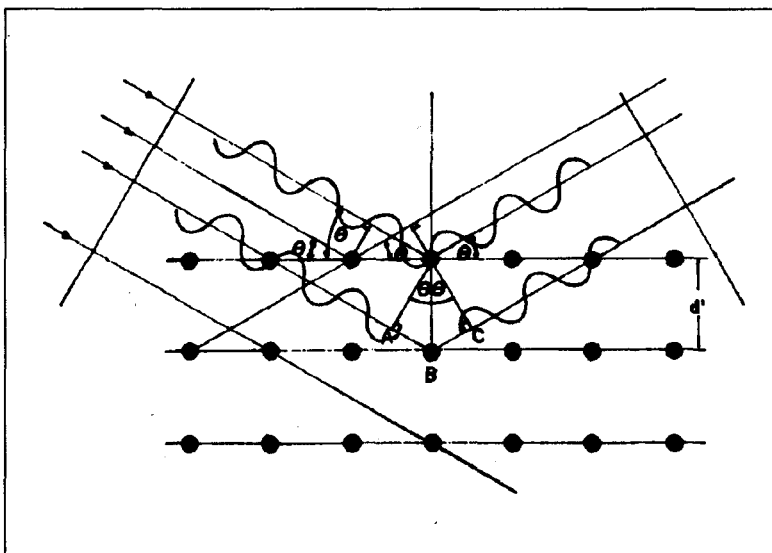


Figura 8. Esquema de la Ley de Bragg.

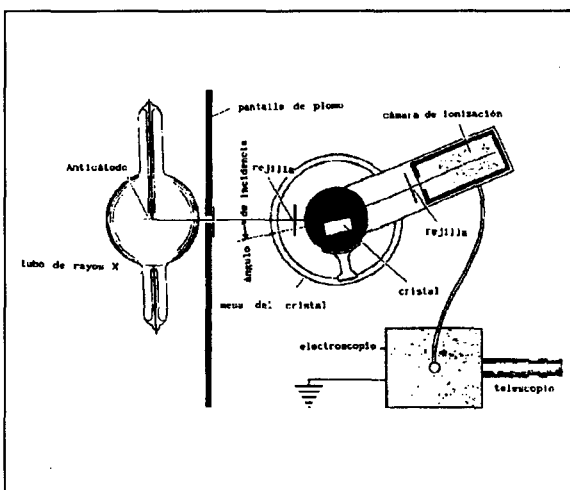


Figura 9. Espectrómetro de ionización, con electroscopio de hojas de oro. La dureza o blandura de la radiación X, producida en el tubo de rayos X, se controlaba introduciendo en su interior humo de cerillo o mica las investigaciones acerca del espectro hechas por W.H. y W.L. Bragg se realizaron en este equipo, siendo el antecedente del trabajo de H.G.J. Moseley. En este mismo equipo, W.L. Bragg realizó las primeras determinaciones de estructuras cristalinas.

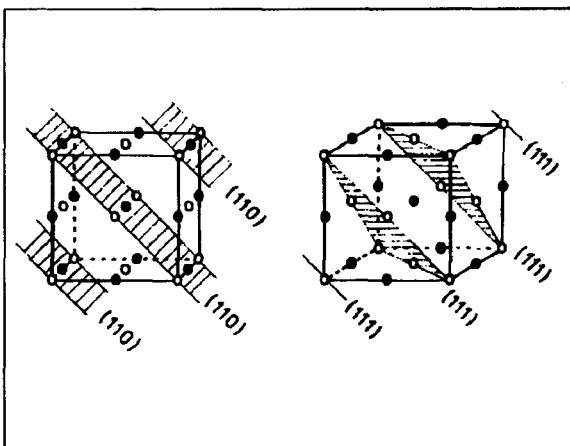


Figura 10. Estructura del NaCl mostrando planos con distintas orientaciones.

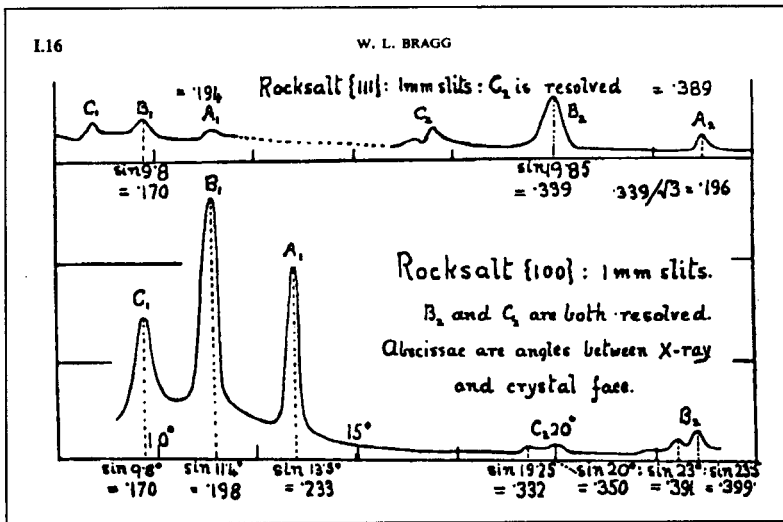


Figura 11. Primeras gráficas de difracción de rayos X (difractograma) de NaCl. Las reflexiones de rayos X fueron obtenidas de caras de cristales cuyos índices cristalográficos eran (111) y (100). Los picos dobles en cada posición se deben a las líneas K_{α} y K_{β} del paladio utilizado como anticátodo.

y LMN son el primero, segundo y tercer orden ($n=1, n=2, n=3$) de los máximos de difracción del doblete K_{α} del molibdeno difractado desde los planos (100) y (110). Otras relaciones que se encuentran son:

$$\text{Sal gema } d_{(100)}:d_{(110)}:d_{(111)} = 1 : 1/(2)^{1/2} : 1/(3)^{1/2}$$

$$\text{Silvina } d_{(100)}:d_{(110)}:d_{(111)} = 1 : 1/(2)^{1/2} : 1/(3)^{1/2}$$

Las relaciones entre estos espaciamentos interplanares indican que existen, en estos cristales, planos atómicos paralelos a las caras cristalinias (100), (110) y (111) que tienen espaciamentos respectivamente proporcionales a $1, 1/(2)^{1/2}$, y $1/(3)^{1/2}$. Esto es de esperarse de una red cúbica, donde los planos (110) descansan sobre la diagonal de la cara, dividiendo a ésta en dos, y los planos (111) dividen la diagonal en el cuerpo del cubo en tres partes iguales.

Hasta aquí se pudo haber pensado que las redes cristalinias de la sal gema y de la silvina podrían pertenecer a un arreglo cúbico primitivo de átomos. Esto es

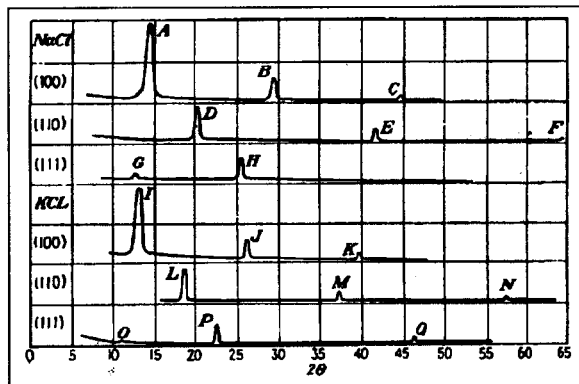


Figura 12. Gráfica de difracción de rayos X de NaCl y KCl utilizando radiación de molibdeno K_{α} .

particularmente cierto para la silvina donde, al observar de la Figura 12, que en el diagrama para los planos (111), el pico Q es el máximo de segundo orden correspondiente al pico P si éste es un máximo de primer orden. La señal en O es irrelevante. No obstante, el registro para el plano (111) de la sal gema no concuerda con esta teoría, ya que: 1) no está presente un pico de segundo orden correspondiente al pico de primer orden H, si es que en verdad H es un pico de primer orden; 2) H mismo está situado en un ángulo θ donde un pico de segundo orden debería aparecer si al pequeño pico G se le representara como un máximo de primer orden. Si la estructura de la sal gema fuera un arreglo cúbico centrado en las caras con los iones sodio y cloro en un arreglo atómico idéntico pero interpenetrado, como el propuesto por Barlow, se tendría a los planos (100) y (110) presentando contenidos iguales de sodio y cloro a diferencia de los planos (111), los cuales consisten en láminas de sodio alternadas con láminas de cloro. Suponiendo que los cloros ($Z = 17$) sean difusores de rayos X más efectivos que los sodios ($Z = 11$), la reflexión de rayos X que se produzca desde los planos (111) se verá disminuida, debido a que entre ellos existe una diferencia de trayectoria de una longitud de onda completa entre planos de cloro, fuertemente reflectores, que interfieren destructivamente con las ondas reflejadas por las láminas o planos de sodio intermedios y débilmente reflectores; por tanto, la reflexión 111 será débil. La red cúbica centrada en las caras posee puntos de red iguales en los vértices y en los centros de las caras, lo cual implica que los índices de los planos deben ser todos pares o todos impares. Esta observación se puede generalizar estableciendo que las reflexiones producidas en planos con índices pares serán de mayor intensidad que aquéllas producidas en planos con índices impares. Éstas son algunas de las más importantes consideraciones que W.L. Bragg pudo confirmar experimentalmente a través del espectrómetro de ionización, con la medición de las intensidades y de las distancias interplanares de las reflexiones de los cloruros de sodio y potasio, para deducir su arreglo estructural como pertenecientes a un arreglo cúbico centrado en las caras.

Para 1913, y luego del éxito obtenido en la aplicación del método de W.L. Bragg en la determinación de las estructuras cristalinias de la sal gema y la silvina, padre e hijo se dedicaron a determinar la estructura del diamante. Encontraron que cada átomo de carbono está rodeado tetraedralmente por otros cuatro átomos de carbono a una distancia de 1.54 \AA , a diferencia del grafito donde los átomos de carbono forman arreglos hexagonales en capas. La estructura del grafito fue determinada en 1924 por Hassel y Mark e independientemente por Bernal, en el mismo año. Esto contribuyó a explicar la diferencia en propiedades físicas, como la dureza, entre los dos alótropos del carbono (Figura 13). Bragg hijo continuó con el estudio de las

estructuras de KBr, ZnS (blenda), FeS (pirita), CaF₂ (fluorita), y CaMg(CO₃)₂ (dolomita) en 1913-1914. Padre e hijo lograron además la medición absoluta de longitudes de onda de los rayos X desde 1913. Una de las primeras consecuencias en el ambiente de los químicos, al conocerse la estructura del cloruro de sodio que Bragg propuso, fue de rechazo, pues la idea de que en el sólido no existiera la molécula de NaCl como tal era inaceptable. Sin embargo, este hecho condujo a la revisión de los conceptos de enlace existentes y al desarrollo de los conocimientos sobre los compuestos iónicos o no-moleculares. El estudio de cristales simples por difracción de rayos X se popularizó rápidamente entre los físicos, aunque aparentemente no utilizaban explícitamente la teoría de grupos espaciales. Fue el eminente cristalógrafo Niggli quién demostró la eficacia de la difracción de los rayos X para utilizarla como herramienta en la investigación de grupos espaciales.

Por esa época, en Manchester el modelo del átomo de Rutherford-Bohr comenzaba a consolidarse; mientras que Moseley trabajaba sobre los rayos X característicos emitidos por los átomos cuando diferentes elementos metálicos eran usados como anticátodos en el tubo de rayos X. Esto también, como consecuencia de la difracción de los rayos X, aplicándola para realizar el análisis del espectro de rayos X de los elementos. El fruto de los experimentos de Moseley fue el descubrimiento de los números atómicos, lo cual fue un firme soporte para la teoría cuántica de los átomos, que además permitió predecir la existencia y/o el descubrimiento de los elementos tecnecio, prometio, hafnio, renio y francio. Para los químicos significó contar con una tabla periódica de los elementos establecida con absoluta certeza. La ecuación de la Ley de Moseley permitió desarrollar el análisis químico elemental cualitativo y cuantitativo mediante el método de "espectrometría de rayos" o "espectrometría de emisión secundaria de rayos X" o "espectrometría de fluorescencia de rayos X", del cual Moseley dio el fundamento desde 1913. Este método tiene el mérito de poder realizar análisis de manera no destructiva sobre una gran diversidad de formas y tipos de muestras, es vigente en la actualidad y fue uno de los métodos seleccionados cuando el hombre llegó a la Luna para realizar análisis *in situ*. Actualmente existen versiones de equipos para realizar el análisis cuantitativo de hasta 24 elementos en aproximadamente 2 minutos; por lo mismo, se les encuentra frecuentemente en fábricas automotrices, cementeras, vidrieras, petroquímicas, industrias siderúrgicas y de minerales o bien instituciones académicas, forenses, y en muchos otros lugares.

Los eventos posteriores al análisis estructural hecho por Bragg se dieron muy rápida y sucesivamente; entre ellos destacan:

- El desarrollo de tratamientos teóricos para evaluar las intensidades de las reflexiones de rayos X obtenidas de los cristales (W.H. Bragg, Darwin, Ewald,

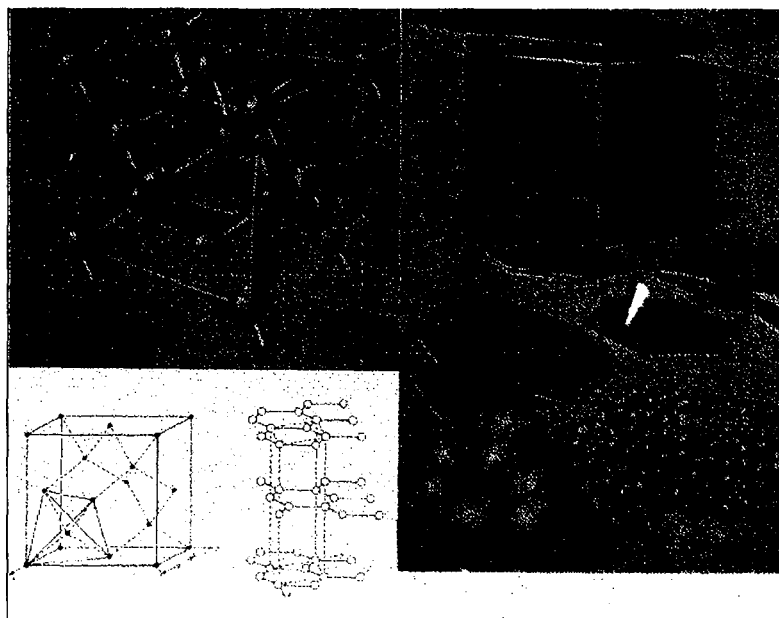


Figura 13. Estructuras del diamante y del grafito.

1914), el cual permitió el descubrimiento de la estructura tipo mosaico en la mayoría de los cristales. Con esto se comienza a percibir el campo de los cristales reales.

- La posibilidad de estudiar materiales policristalinos, en ausencia de un monocristal, gracias al desarrollo de los métodos de estudio de polvos por difracción de rayos X debidos a Debye y Scherrer (1916) y Hull (1917), cuya aplicación en un 80% o más se orienta a la identificación de fases cristalinas de elementos y compuestos estequiométricos y no-estequiométricos, ya sea puros o en mezclas.

El método de polvos por difracción de rayos X ha evolucionado en sus versiones instrumentales a tal punto, que actualmente se encuentran asociados a sistemas computarizados con programas para manejar los equipos en forma automática y para tratamiento de datos, que en su conjunto les permiten, por ejemplo:

- Registrar un difractograma y paralelamente realizar un tratamiento de datos.
- Registros nítidos a bajos ángulos, para facilitar la investigación de compuestos con celdas unitarias grandes, por ejemplo productos farmacéuticos o minerales arcillosos.
- Portamuestras ajustable para montar muestras de películas de polímeros, láminas de metal, papel, madera, etcétera.
- Análisis cualitativo y cuantitativo mediante la utilización de varios programas de computación y un banco de patrones de difracción integrado al equipo.
- Cambiador de muestras automático para analizar hasta 98 muestras en forma continua.
- Estudios a alta y baja temperatura o presión, con

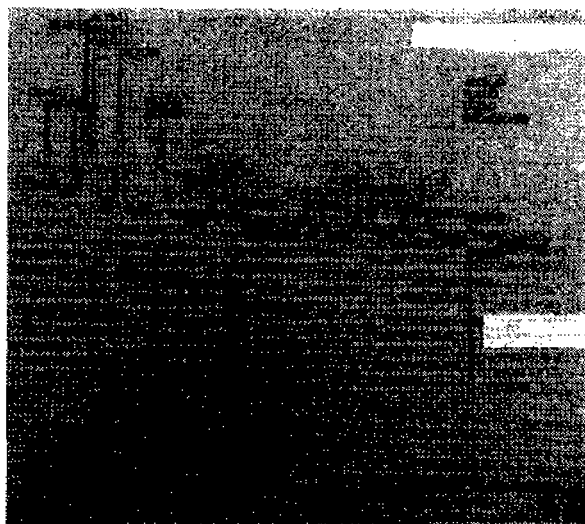


Figura 14. Difractograma de bronce y sus productos de corrosión.

aditamentos para la elaboración del difractograma en segundos.

Características como éstas hacen de los difractómetros de polvos instrumentos indispensables para el estudio de catalizadores, productos de corrosión, grado de cristalinidad en polímeros, materias primas para la industria cerámica: cementos, vidrios, refractarios, loza, porcelanas, pigmentos, etcétera; industrias metalúrgica y petroquímica y muchas otras (Figura 14).

Todas estas aplicaciones no hubieran sido posibles sin el desarrollo del análisis estructural, consecuencia de los trabajos de W.L. Bragg. Al determinar la estructura de la calcita, CaCO_3 , en 1913, propuso el arreglo planar del ión carbonato, con tres átomos de oxígeno equivalentes y un átomo de carbono en un grupo discreto, el anión, dentro de la estructura cristalina, algo muy novedoso para su tiempo, que ocasionó debates pero estableció la estructura de una sal verda-

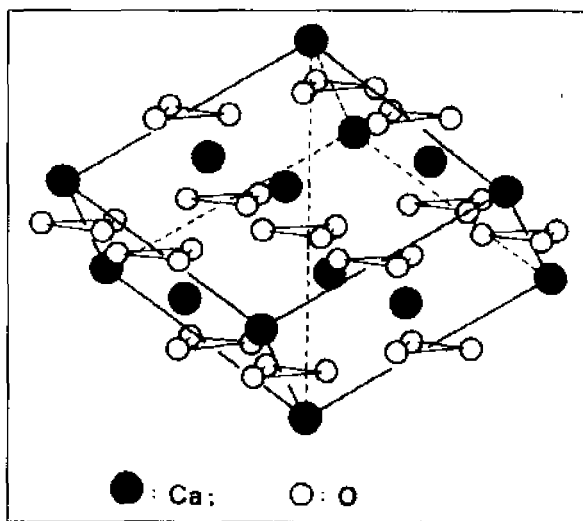


Figura 15. Estructura de la calcita (CaCO_3). W.L. Bragg (1913).

dera en estado sólido (Figura 15).

Los cristales de minerales eran descritos con base en su morfología y en sus propiedades químicas, aunque con las fórmulas habituales conteniendo un gran número de elementos, sin que aparentemente hubiera preocupación por saber cómo se mantenían unidos. A sugerencia de su padre, en 1929 Bragg comenzó a utilizar las series de Fourier en dos dimensiones para las determinaciones de los parámetros de la estructura de la diopsida, $(\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6])$, Figura 16. La labc que desarrolló en el cálculo de esta estructura fue enorme; baste considerar que sólo para hacer la proyección en el eje b tuvo que calcular el valor de cada uno de 26 términos diferentes en 288 puntos separados y luego tuvo que sumar 7,488 números, y en total para toda la estructura 17,760. Esto fue el nacimiento de las proyecciones de Fourier, que se utilizaron para resolver cientos de estructuras cristalinas hasta el advenimiento de las computadoras digitales 30 años después, lo que hizo posible el cálculo de las series de Fourier. De esta manera, W.L. Bragg encontró por primera vez que los silicatos, los cuales forman aproximadamente el 90% de la corteza terrestre, poseen estructuras basadas en tetraedros $[\text{SiO}_4]$, aislados o enlazados por sus vértices. Posteriormente contribuyó con una clasificación racional, basada en las estructuras cristalinas de los silicatos naturales, sin tener que recurrir a la existencia de ácidos hipotéticos.

En 1927, se desarrolló el método de sustitución isomorfa con átomos pesados, con lo cual pudo estudiar la familia del alumbre $\text{AB}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. La estructura de la hemoglobina fue resuelta 25 años después siguiendo esta técnica.

Después de la determinación de la estructura del diamante por difracción de rayos X, fue posible tener la primera verificación puramente física de los postulados de valencia en Química Orgánica. El trabajo en cristales orgánicos se inició en los años veinte, cuando W.H. Bragg publicó un informe de sus mediciones en cristales de nafataleno y antraceno. No se logró la determinación de la estructura completa, pero por primera vez se dio la evidencia de que las moléculas postuladas por los químicos orgánicos tenían una existencia real dentro del cristal, conformando lo que actualmente se conoce como cristales moleculares.

Por los años veinte, la Química Orgánica estructural estaba muy desarrollada y aunque se conocían arreglos espaciales relativos de las moléculas, se desconocían las longitudes de enlace y era necesario confirmar varios aspectos estereoquímicos. No obstante, analizar compuestos cristalinos orgánicos por difracción de rayos X implicaba varias dificultades, debido a que: 1) la mayoría de los cristales orgánicos presentan baja simetría, a diferencia de las primeras estructuras de compuestos inorgánicos estudiados, donde las posiciones de los átomos están fijadas por simetría, o cuando mucho uno o dos parámetros tenían que ser determinados por

rayos X; 2) el número de parámetros —tres por átomo— fluctúa entre 20 y 100 aun para moléculas orgánicas de tamaño promedio.

La primera determinación de una estructura orgánica completa se debe a Dickinson y Raymond (1923), quienes obtuvieron una medida exacta de la distancia C—N (1.44 Å) en cristales de hexametilentetramina. Con esto se demostró de una manera absoluta el arreglo molecular en el cristal, probando por primera vez que la fórmula química de la Figura 17 es la correcta.

Kathleen Lonsdale (1928-1929), emprendió el estudio del hexametilbenceno [C₆(CH₃)₆], un cristal de menor simetría, triclinico, donde todos los átomos se encuentran confinados en el plano (001), y estableció con gran certidumbre cada una de sus posiciones. Al resolver esta estructura quedó plenamente confirmada la geometría planar del anillo bencénico, proporcionando así la clave para la resolución de las estructuras de las moléculas aromáticas.

Robertson, en 1933, utilizando el método de Fourier para la refinación de estructuras, pudo determinar completamente las estructuras del naftaleno y el antraceno por medio de proyecciones de densidad electrónica en dos dimensiones (Figura 18).

Por esta época, generalmente se resolvían estructuras de compuestos orgánicos de los cuales ya se conocía su fórmula estructural. Para tratar de resolver estructuras de las cuales no se tuvieran datos en detalle, era necesario buscar métodos fundamentales con otras aproximaciones. El problema básico consiste en determinar las fases relativas de las ondas dispersadas o difractadas. Si estas fases son encontradas, entonces las ondas dispersadas pueden ser recombinadas matemáticamente por el método de Fourier para obtener una imagen exacta de la estructura.

Para 1934, B.E. Warren aplicó por primera vez la técnica de difracción de rayos X en el estudio de la estructura del vidrio, un material amorfo o no cristalino, proponiendo la estructura de la Figura 19.

Patterson en 1934, propuso un método vectorial, con el cual muestra toda la información que puede ser obtenida mediante las magnitudes de los factores de estructura únicamente. Este método se utiliza desde entonces.

Un método alternativo y de índole química fue aplicado por Robertson en 1935, a través de sustituciones isomorfas de átomos pesados, aplicándolo en las ftalocianinas, donde el átomo central de níquel puede ser eliminado o reemplazado por otro átomo sin perturbar el resto de la estructura. Con esto se logra alterar la amplitud de la onda difractada resultante, causando diferencias de fase medibles más fácilmente. Siguiendo este método se hizo la determinación de la estructura de la ftalocianina sin necesidad de ninguna suposición química previa (Figura 20).

Ya desde 1920, el análisis de fibras de seda, pelo, músculo, etcétera, por difracción de rayos X presentaba

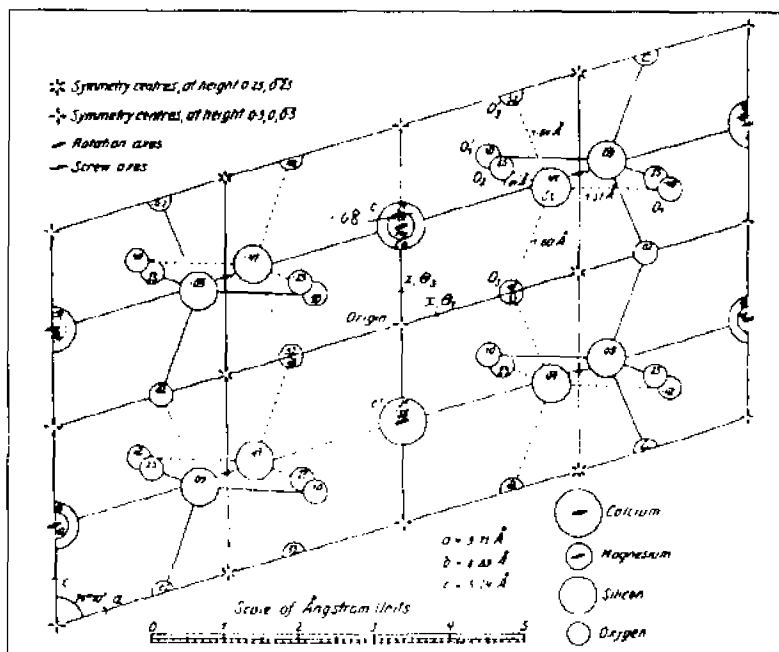


Figura 16. Proyección de la estructura de la diopsida (CaMg(Si₂O₆)), en el plano (010). W.L. Bragg (1929).

un patrón característico de rayos X. A través de los años se encontró que las cadenas de polipéptidos, en algunas fibras, se encontraban dobladas; esto se confirmó en 1950, cuando la hélice alfa fue descubierta.

Con los avances logrados, para 1939 Robertson sugirió el análisis de estructuras tan complejas como las de las proteínas, el cual fue necesario postergar hasta la introducción de la computadora electrónica digital en los cincuenta, cuando se resuelve la estructura de la mioglobina que consta de 2,500 átomos. Gradualmente se van resolviendo estructuras químicamente muy complicadas: clatratos (Powell, 1950), Figura 21; penicilina (Hodgkin, 1950), Figura 22; estricnina (Robertson y

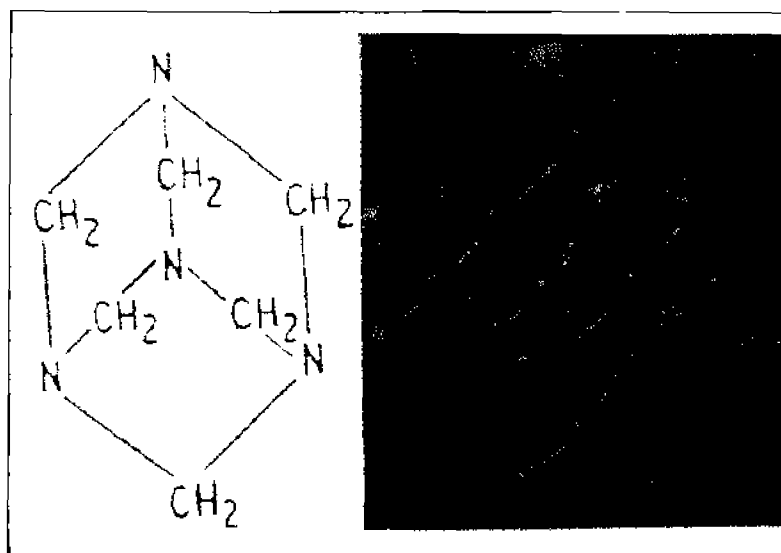


Figura 17. Molécula de hexametilentetramina.

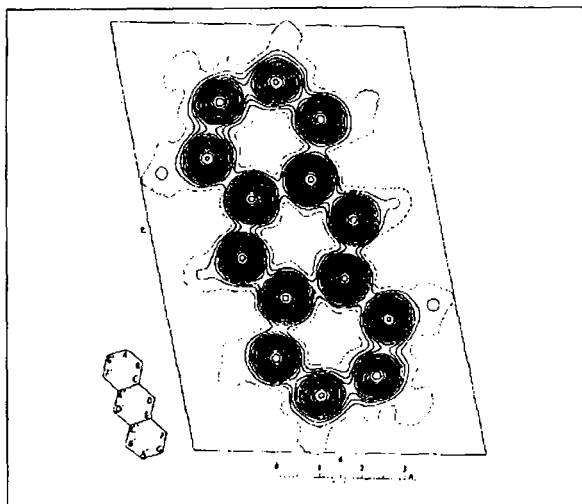


Figura 18. Estructura del antraceno.

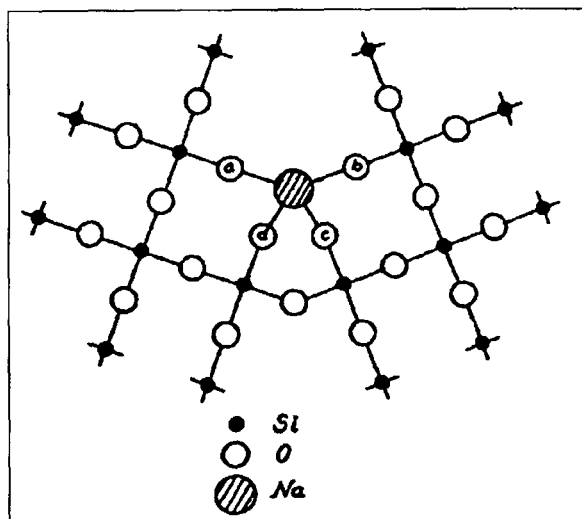


Figura 19. Primera propuesta para la estructura del vidrio. Warren (1934).

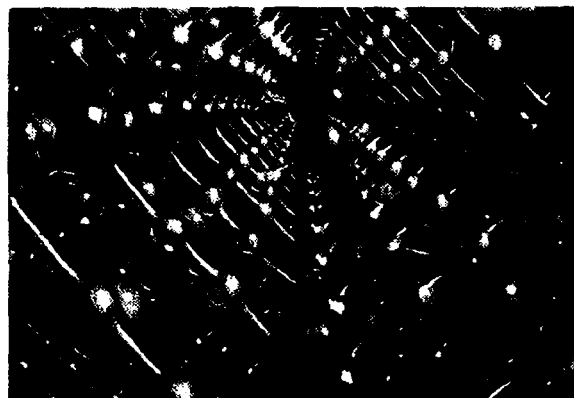


Figura 21. Estructura del azul de Prusia ($KFe_2 [CN]_6 \cdot H_2O$). Se aprecia una molécula de agua en una cámara cúbica y un ión potasio en la siguiente.

Beevers, 1951). Entre éstas, sobresale la determinación de la estructura de la vitamina B_{12} en 1955, por Dorothy Hodgkin y colaboradores, como un ejemplo de determinación de estructura completa, Figura 23, pues de la fórmula, $C_{63}H_{88}O_{14}N_{14}PCo \cdot 24H_2O$ es posible observar la cantidad tan grande de posiciones atómicas a determinar.

En el campo de los productos naturales se logró la resolución de las estructuras de la limonina y de la equitamina. (Robertson, 1963), Figura 23, las cuales habían puesto en jaque a los investigadores por mucho tiempo.

Hoy más que nunca, se está observando un desarrollo vigoroso del análisis cristalográfico, para aplicarlo a la determinación de estructuras por difracción de rayos X, aunque aún persisten problemas de fases, refinamiento, cálculo y otros por resolver. En particular, en los materiales policristalinos, la difracción de rayos X por el método de polvos es una técnica que anualmente sigue incrementando su acervo; en 1992 ascendió a 51,000 el número de patrones clasificados en el JCPDS-ICDD. En la actualidad, el fenómeno de la difracción, no sólo se realiza con rayos X, sino también con electrones y con neutrones, buscando siempre investigar en la estructura cristalina. Esto ha contribuido al nacimiento de métodos como el Rietveld para refinación y determinación de estructuras a partir de polvos cristalinos. Utilizando la técnica de Rietveld por difracción de rayos X y difracción de neutrones, fue caracterizado el compuesto $Ba_2Cu_3YO_7$, primer superconductor con T_c

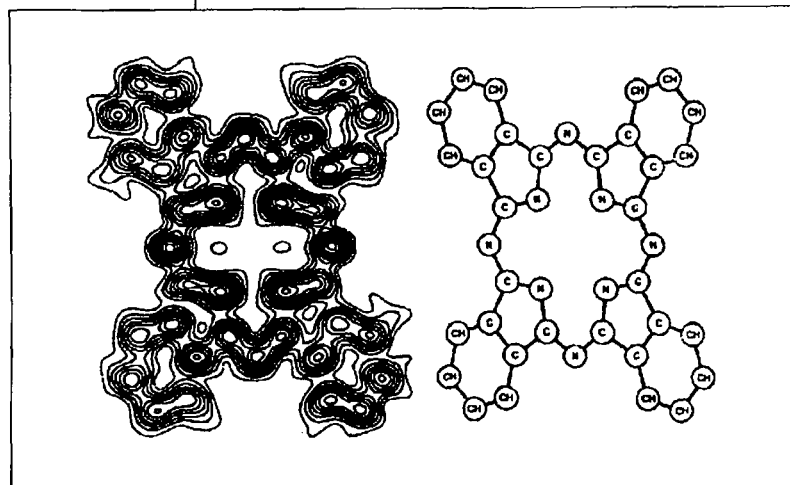


Figura 20. Representación de Fourier de la distribución de la densidad electrónica de una molécula de ftalocianina. Robertson (1935).

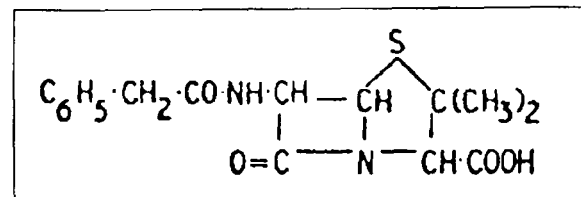


Figura 22. Molécula de penicilina. Hodgkin (1950).

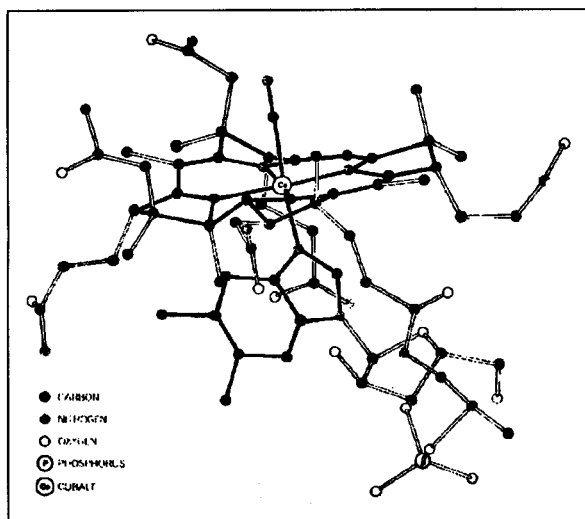


Figura 23. Estructura de la vitamina B₁₂. (C₆₃H₈₈O₁₄PCo·24H₂O). Hodgkin *et al.* (1955).

de 92 K y cuya estructura fue determinada por Iván Schuller (1987), mediante difracción de neutrones (Figura 25). Este compuesto logró impulsar notablemente la investigación en óxidos cerámicos, buscando mejorar sus propiedades eléctricas, con base en su estructura, ya que los superconductores constituyen la gran esperanza del mundo actual en materia de energéticos, si de

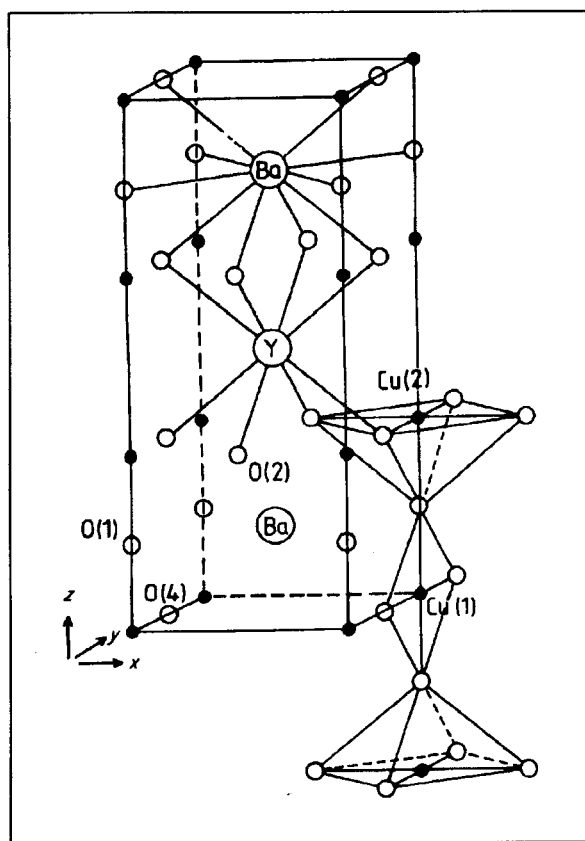


Figura 25. Estructura ideal del superconductor Ba₂Cu₃YO₇ (1987).

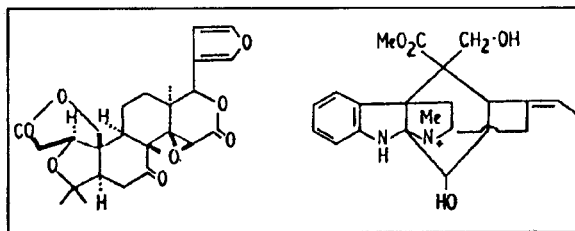


Figura 24. Estructuras de la limonina y la equitamina.

sus polvos se logran fabricar dispositivos electrónicos o de otra índole.

En un principio, al aplicar el análisis cristalográfico, se tenía como objetivo final únicamente la determinación de las posiciones y del arreglo atómico de un compuesto cristalino dado; ahora esto es considerado tan sólo como el paso inicial en el estudio de los estados atómicos en el interior del cristal y de los tipos de fuerzas que lo conforman. El propósito actual es continuar buscando una forma de predecir o diseñar la conducta física de materiales cristalinos frente a estímulos externos de índole mecánica, eléctrica, magnética, etcétera.

Es indudable que el conocimiento detallado de las estructuras cristalinas ha contribuido en gran medida a que la sociedad actual goce y sea testigo de los más formidables adelantos científicos y tecnológicos que el hombre haya desarrollado.

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, D. M., *Inorganic Solids*, J. W. & Sons, Chichester, 1974.
- Ander, P. y A. J. Sonnessa, *Principios de Química*, Ed. Limusa, México, 1989.
- Bleich, A. R., *The story of X Rays from Röntgen to isotopes*, Dover Publications, New York, 1960.
- Bragg, L. Sir, *Scientific American* **219**, 58-70, (1968).
- Bijvoet, J. M., Burgers, W. G. y Hågg, G., *Early Papers on Diffraction of X-Rays by Crystals*. The Netherlands International Union of Crystallography, Vol. I (1969) y Vol. II (1972).
- Buerger, M. J. *Elementary Crystallography*, MIT Press, Cambridge, Mass, 1978.
- Enemark, J. H., *J. Chem. Educ.* **65**[6], 491-493, (1988).
- Escudero, R., comunicación privada.
- Pauling, L. y Hayward, R., *The Architecture of Molecules*, W. H. Freeman and Co., San Francisco, 1964.
- Perutz, M. F., *Acta Cryst.* **A46**, 633-643, (1990).
- Phillips, F. C., *An Introduction to Crystallography*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 1971.
- Robertson, J. M., *Brit. J. Appl. Phys.* **14**, 635-641, (1963).
- Sproull, W. T., *X Rays in Practice*, McGraw-Hill Co., New York, 1946.
- Warren, B. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **17**[8], 249-254, (1934).
- West, A.R., *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, 1988.