

Jornada Docente sobre Cristalografía y Crecimiento de Cristales



Capacitación docente en el marco del Año Internacional de la Cristalografía y del Primer Concurso de Crecimiento de Cristales para Colegios Secundarios de la AACr.



Patrocinan y auspician:



Ministerio de
Ciencia, Tecnología
e Innovación Productiva
Presidencia de la Nación

Jornada Docente sobre Cristalografía y Crecimiento de Cristales



Programa de la jornada

- ❖ Unidad 1: Introducción a la Cristalografía y revisión histórica
- ❖ Unidad 2: Materiales sólidos y elementos de Cristalografía
- ❖ Unidad 3: Crecimiento de Cristales: Conceptos generales
- ❖ Unidad 4: Creciendo cristales en el colegio: aspectos prácticos

Jornada Docente sobre Cristalografía y Crecimiento de Cristales



Unidad 1: Introducción a la Cristalografía y revisión histórica

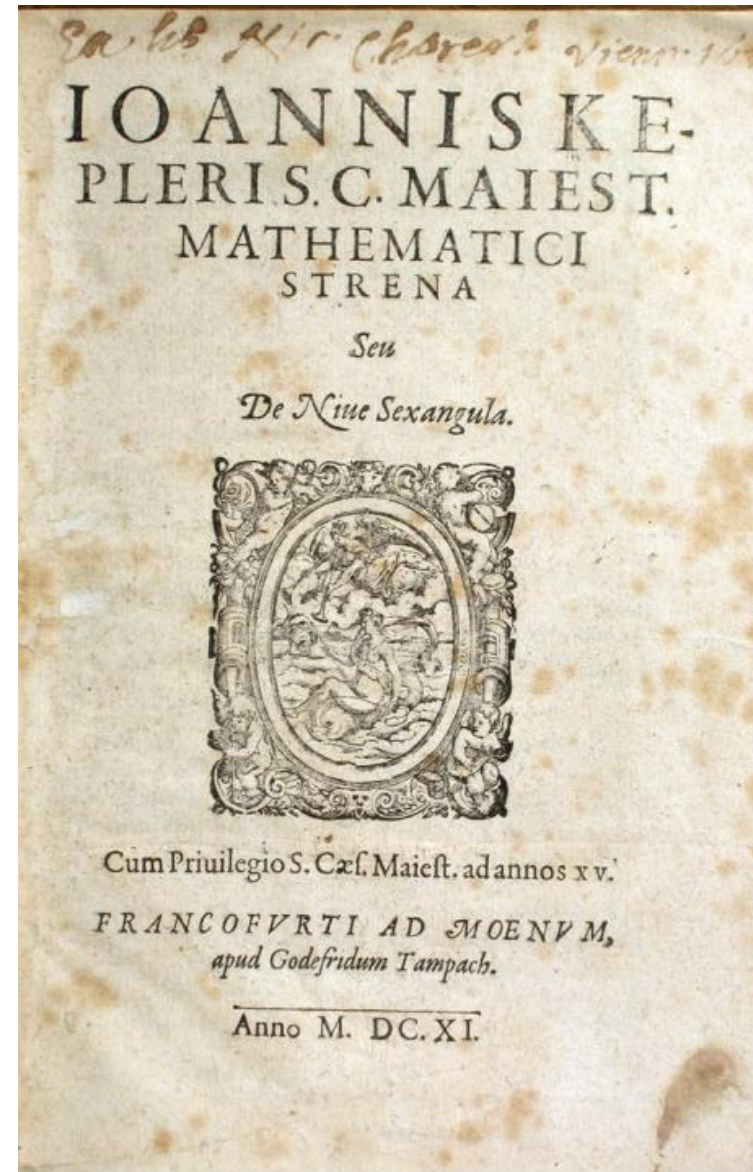
- ❖ **Introducción a la Cristalografía. Materiales cristalinos vs. materiales amorfos. La difracción de rayos X.**
- ❖ **Historia de la Cristalografía moderna: Desde el descubrimiento de los rayos X hasta nuestros días.**
- ❖ **Aplicaciones de la Cristalografía en la actualidad.**
- ❖ **Celebración del Año Internacional de la Cristalografía en el 2014: motivos y actividades.**

¿A qué llamamos Cristalografía?

Entendemos por Cristalografía el estudio de los Cristales.

Inicialmente era **descriptiva** y se dedicaba a registrar las formas de los minerales. Los primeros usos se remontan a miles de años. Por ejemplo, en China se les atribuía propiedades medicinales.

Primer estudio escrito de las simetrías de los cristales: "El copo de nieve de seis ángulos" ("Strena Seu de Nive Sexangula") de Johannes Kepler, realizado en 1611.

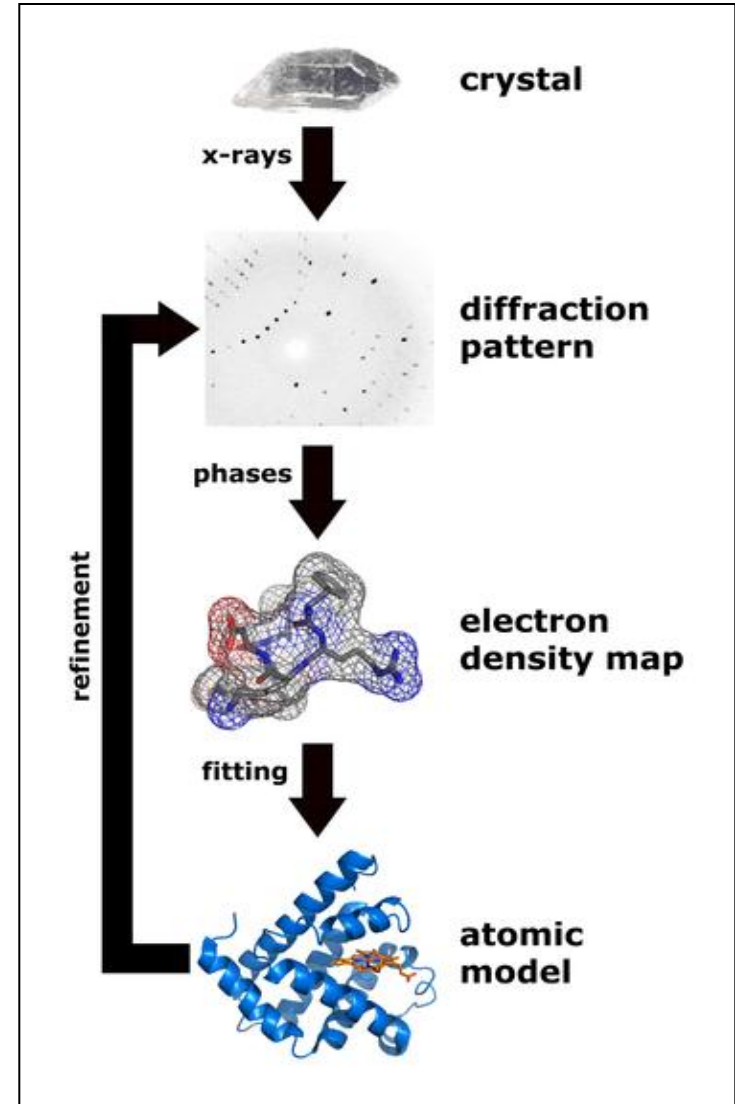


¿Qué es la Cristalografía hoy?

En la actualidad la Cristalografía es la Ciencia que estudia la estructura de los materiales a nivel atómico o molecular, ya que esta información se relaciona fuertemente con las propiedades de los mismos.

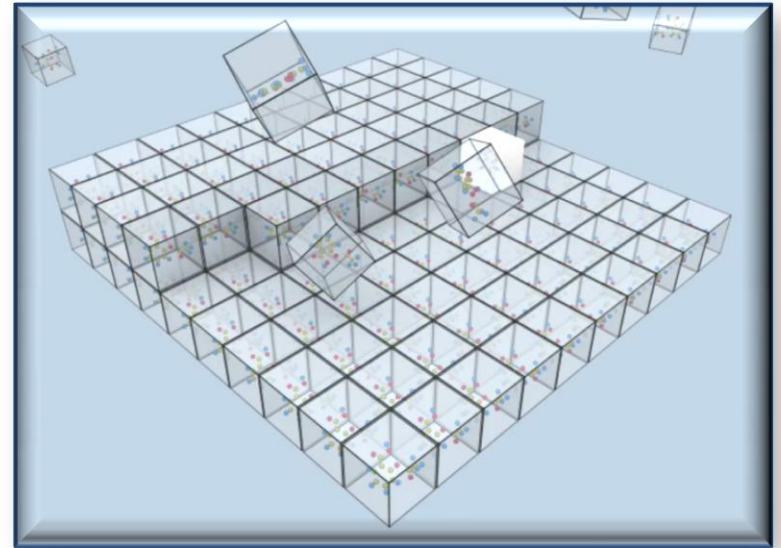
Si bien su desarrollo fue a partir de estudios por difracción de rayos X, hoy en día también abarca las técnicas de difracción de neutrones y de electrones.

Se aplica a todo tipo de material y en muchas áreas.



¿A qué llamamos “cristal”?

Denominamos cristal o material cristalino a aquél en el que los átomos, iones o moléculas que lo conforman están ordenados en forma periódica, es decir que hay un patrón de ordenamiento que se repite a lo largo de todo el material



**Estructura ordenada
y periódica**

Formada por átomos,
iones o moléculas en las
3 direcciones del espacio

Algunos cristales...



Cuarzo



El rubí

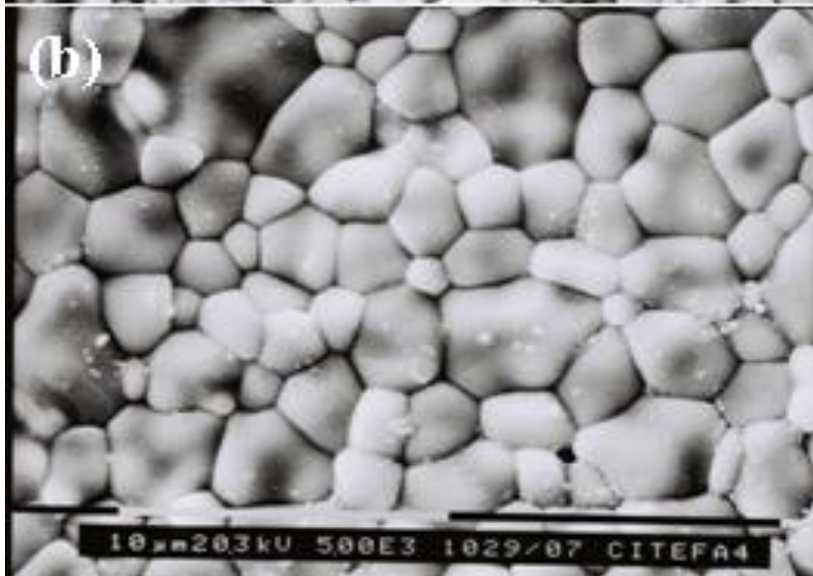
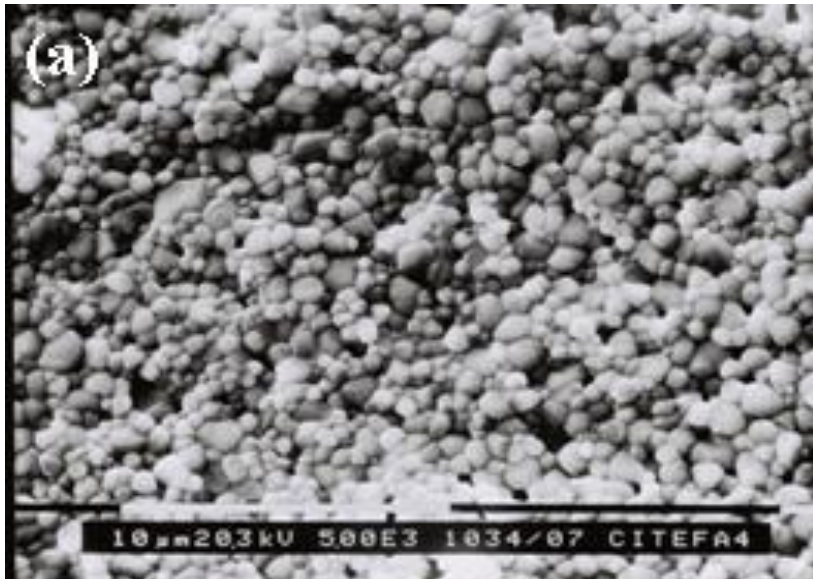


Diamante

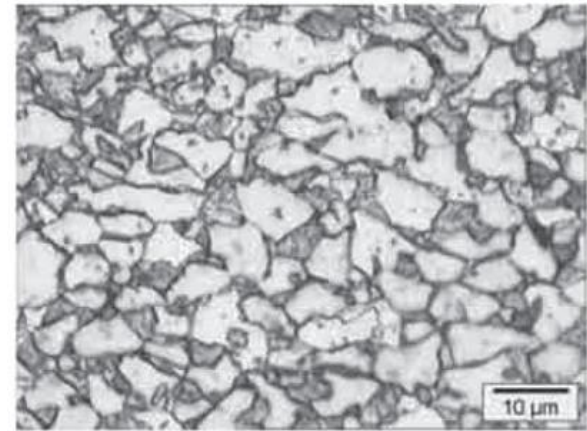


Los grandes cristales de Naica (México)

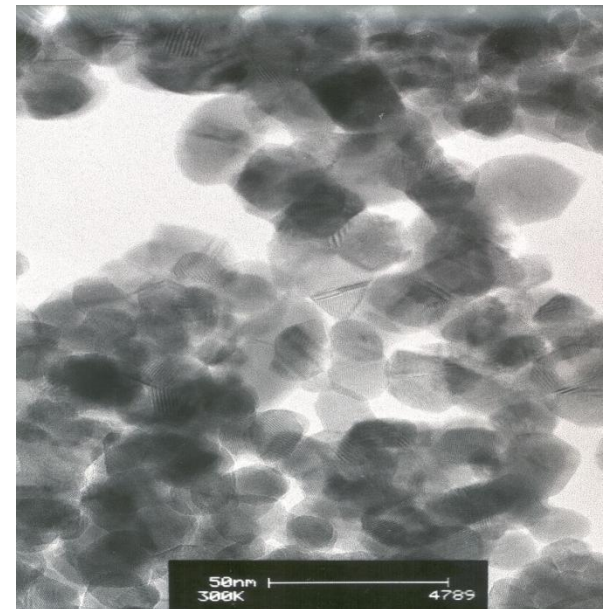
También son cristales (policristales)



Cerámicos de circonia



Chapa de acero

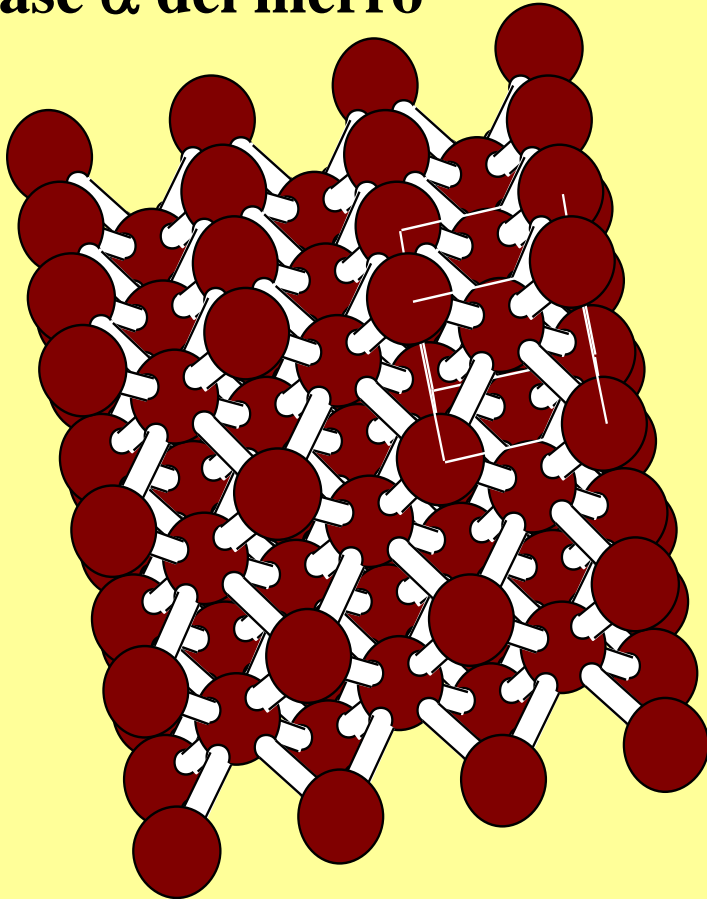


Nanomateriales!!

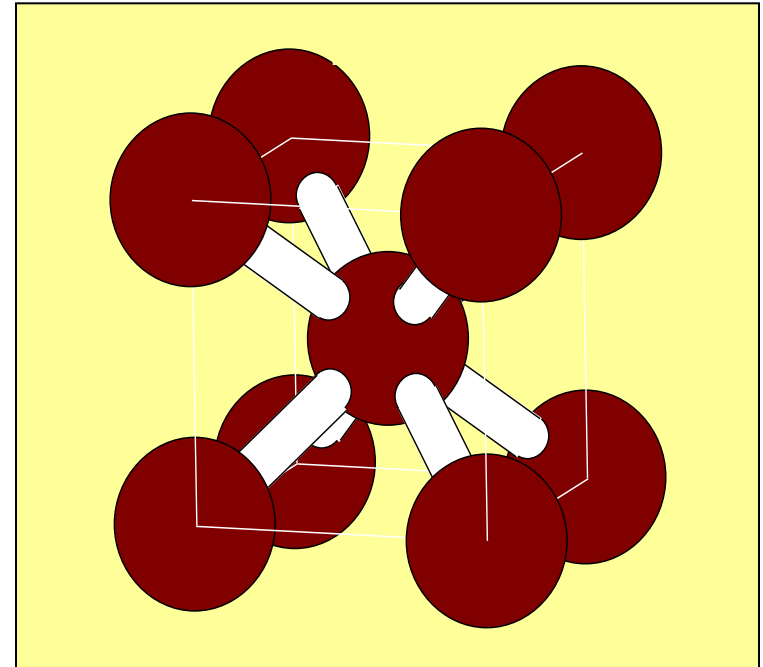
Estructura cristalina de los sólidos

Ejemplo 1: Hierro α (estructura BCC)

Fase α del hierro



Celda unidad

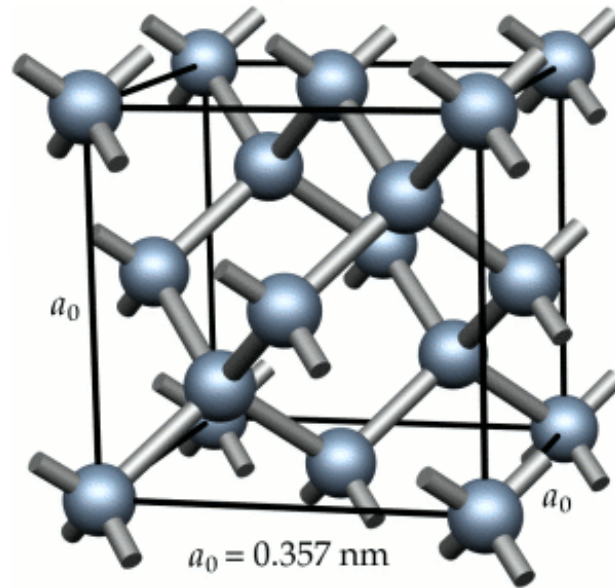


Las propiedades de los materiales están muy relacionadas con su estructura cristalina!!

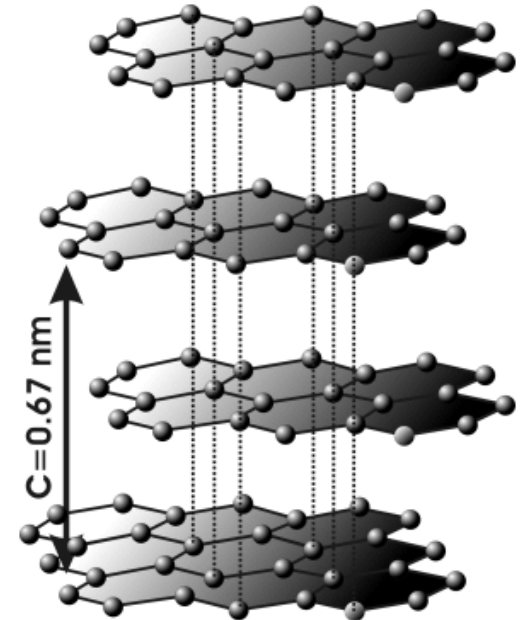
Ejemplo 2: Diamante vs. Grafito

El diamante y el grafito son dos formas del carbono, pero tienen propiedades físicas muy distintas.

El diamante es más duro y transparente. El grafito es mejor conductor y lubricante.

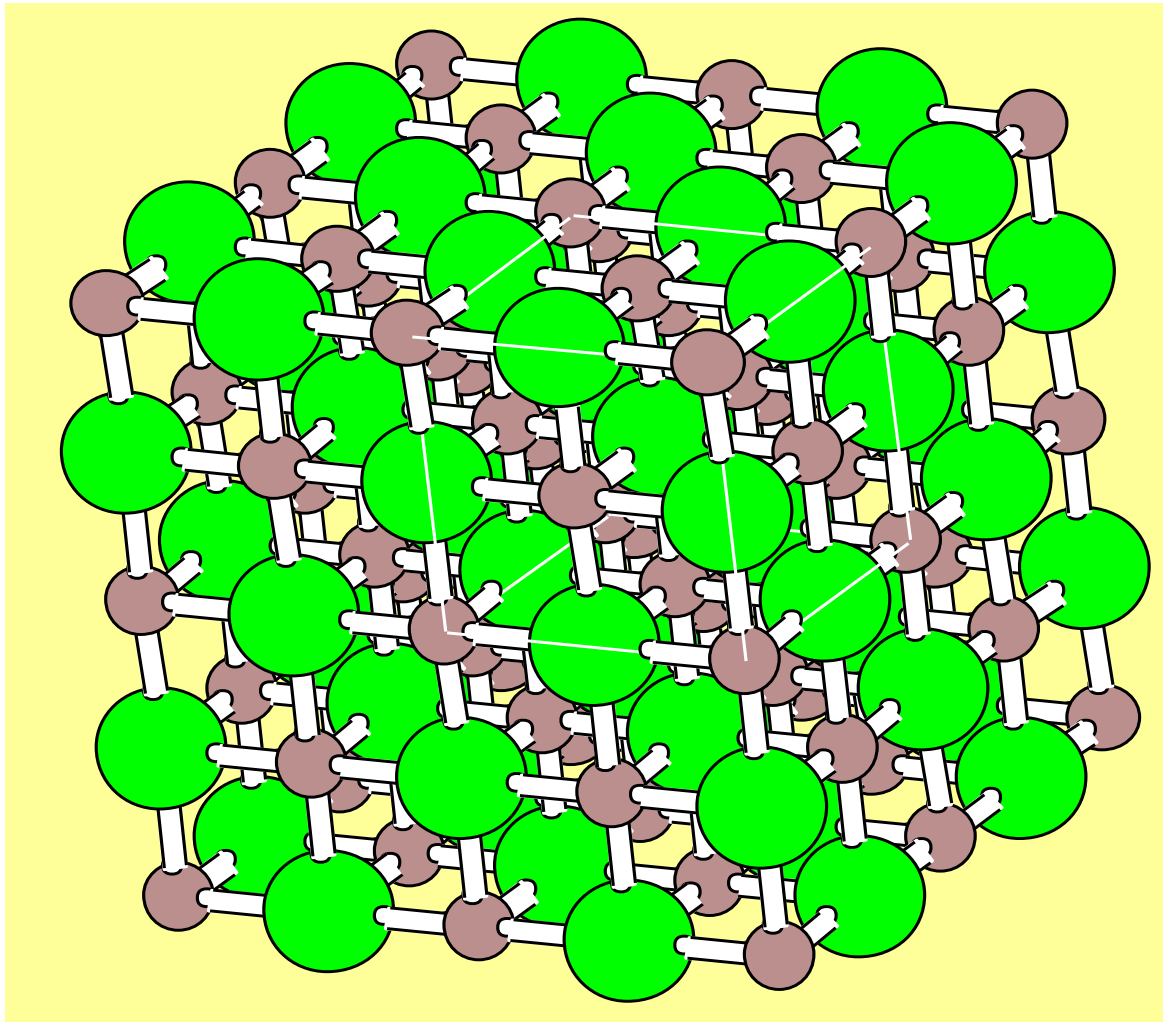


Diamante

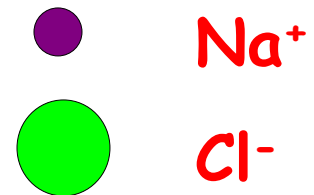


Grafito

Ejemplo 3: Cloruro de Sodio (NaCl)

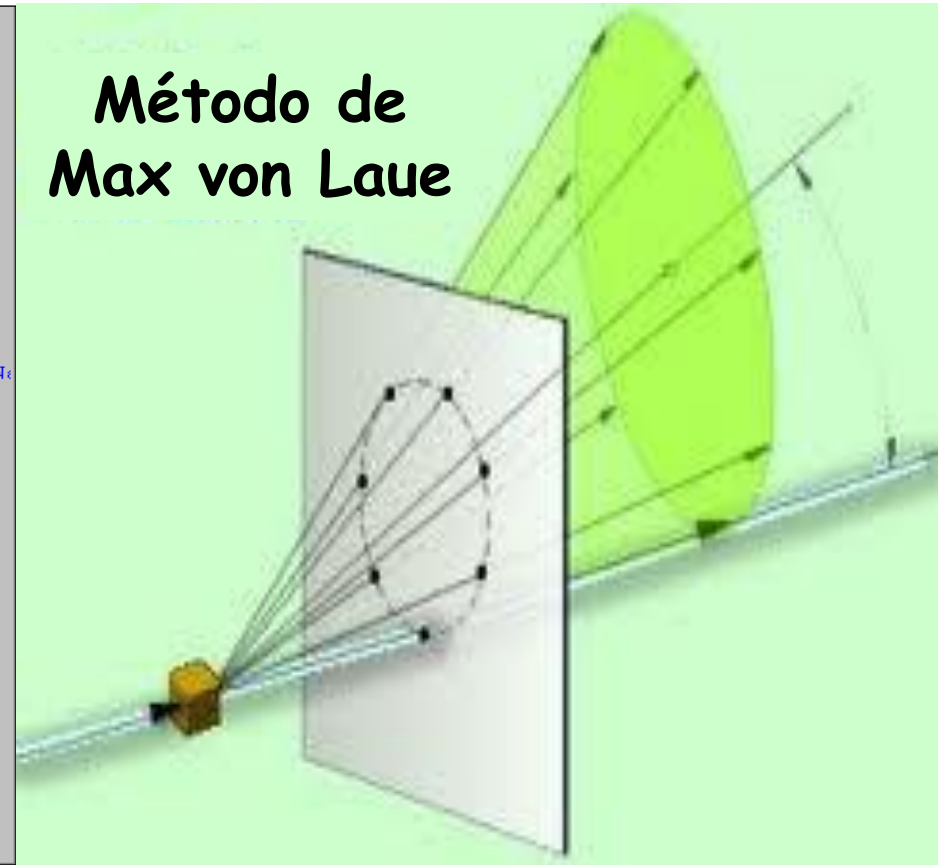
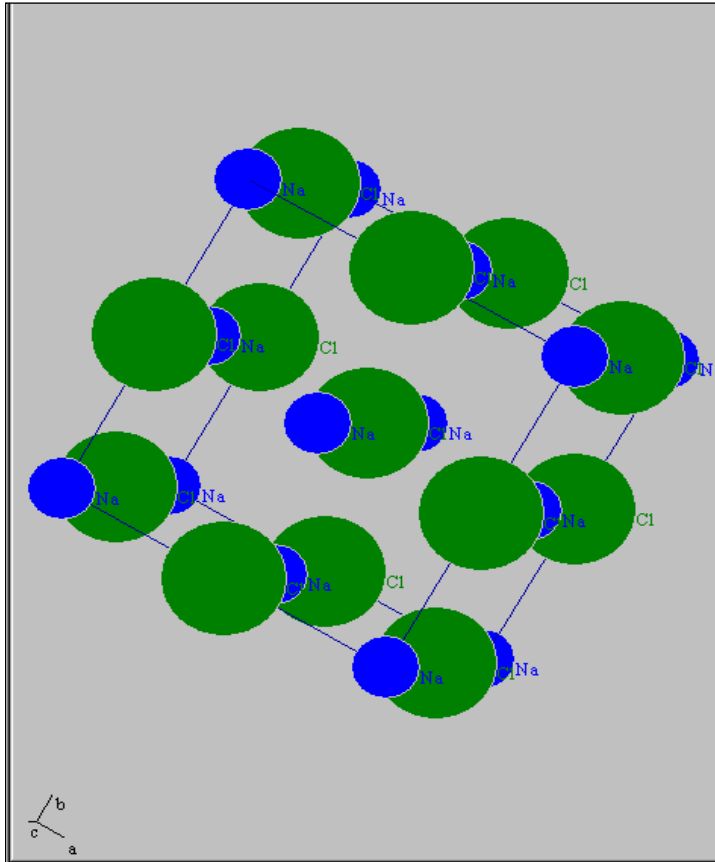


Red Cúbica
Centrada en
las Caras



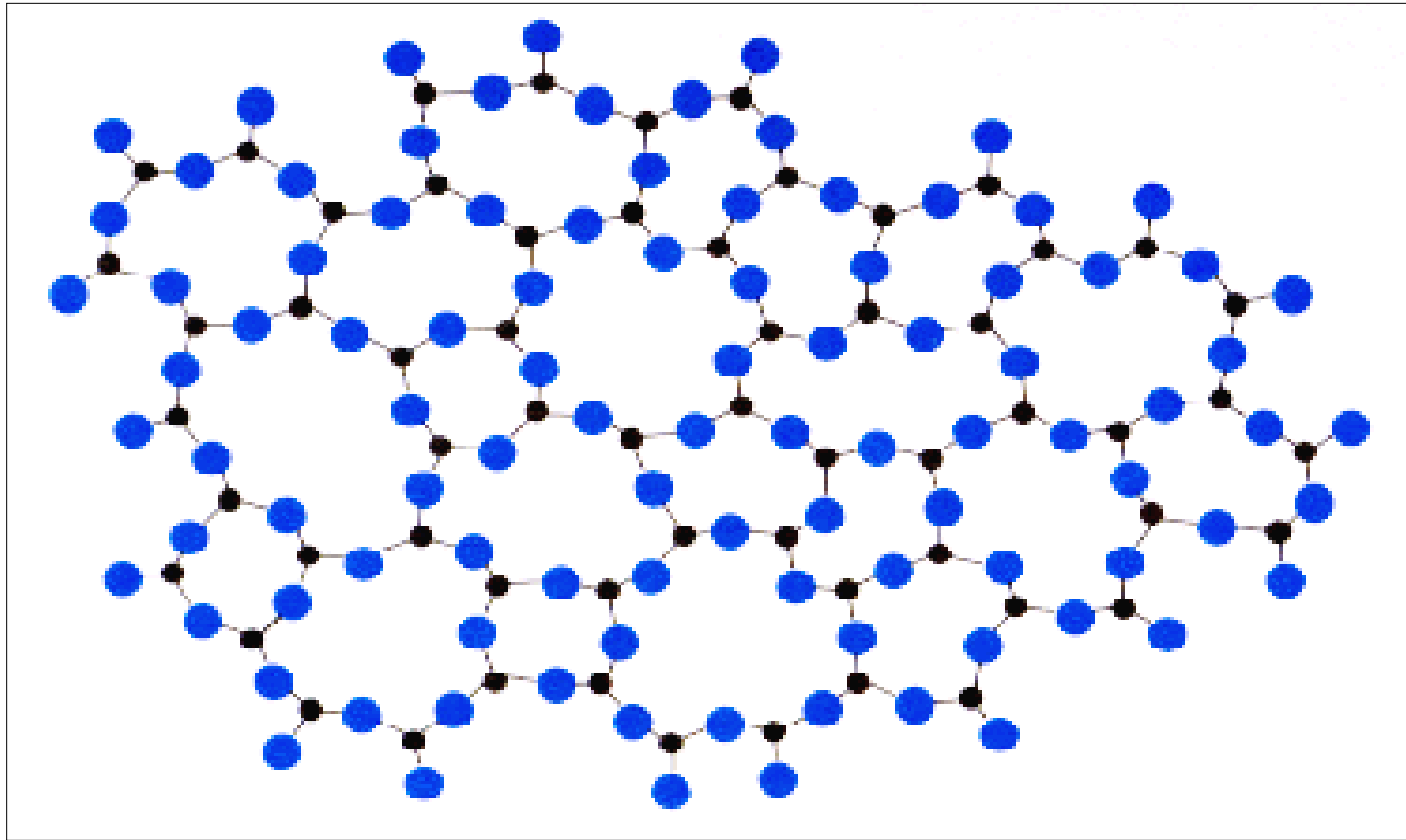
Primera estructura resuelta por difracción
de rayos X (W.L. Bragg, 1913)

La Difracción de rayos X



Las longitudes de onda de los rayos X son similares a las distancias interatómicas en los sólidos. Esto permite analizar el ordenamiento de los átomos a través del fenómeno de difracción.

Los materiales “amorfos”



En algunos materiales, llamados “amorfos”, los átomos se encuentran desordenados. Por ejemplo, éste es el caso de los vidrios. En estos materiales, el patrón de difracción es difuso.

¿Por qué nos interesa la Cristalografía?

Las propiedades de los materiales dependen de:

- ✓ La composición química del sólido
- ✓ Las uniones químicas entre los átomos presentes
- ✓ El ordenamiento que presenten los átomos

El secreto de las propiedades físicas, químicas o biológicas de un material muchas veces reside en el ordenamiento atómico

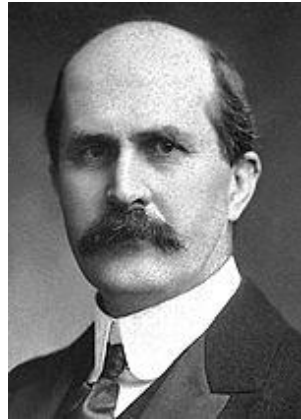
Muchos compuestos presentan polimorfismo (pueden ordenarse de diferentes formas) y es importante asegurar la presencia del polimorfo de interés.

La historia de la Cristalografía moderna

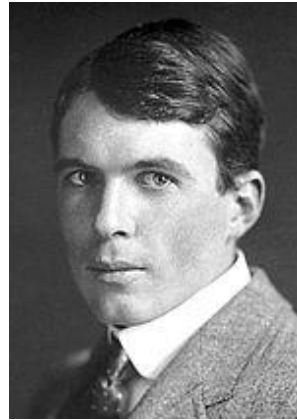
Cien años sorprendentes



M. von Laue



W.H. Bragg



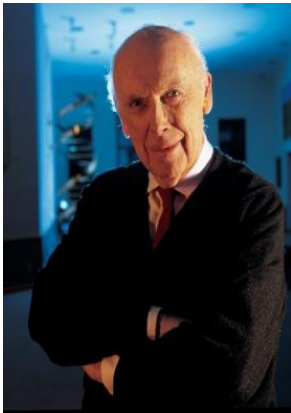
W.L. Bragg



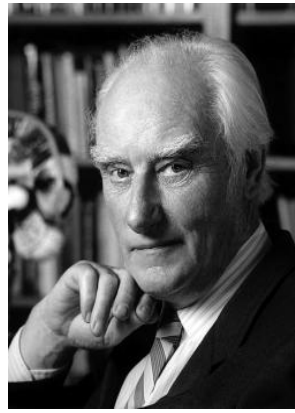
M. Perutz



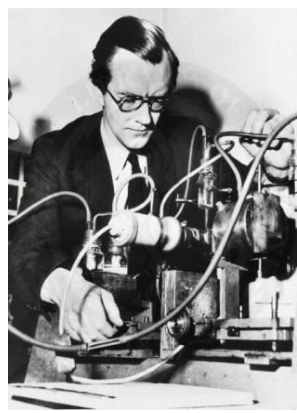
J. Kendrew



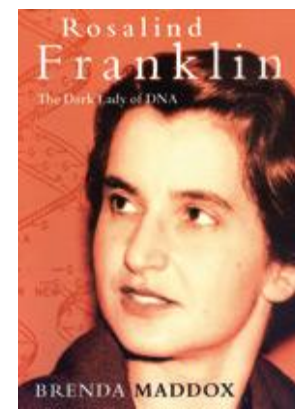
J. Watson



F. Crick



M. Wilkins



R. Franklin



D. Shechtman



Wilhelm Röntgen (1845-1923)

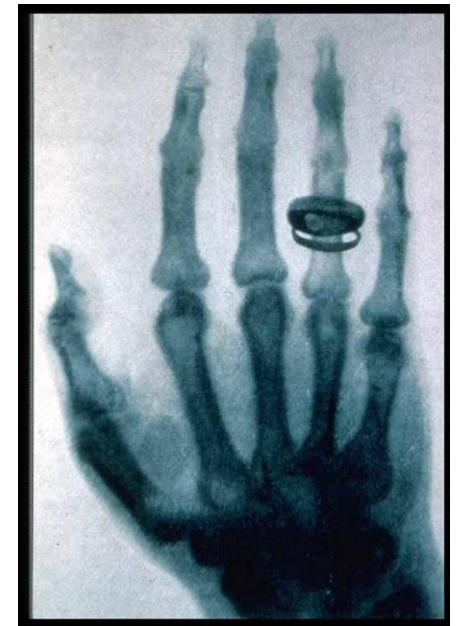
Premio Nobel en Física 1901 por el descubrimiento de los rayos X.

Descubrió (accidentalmente?) los rayos X el 8 de noviembre de 1895.



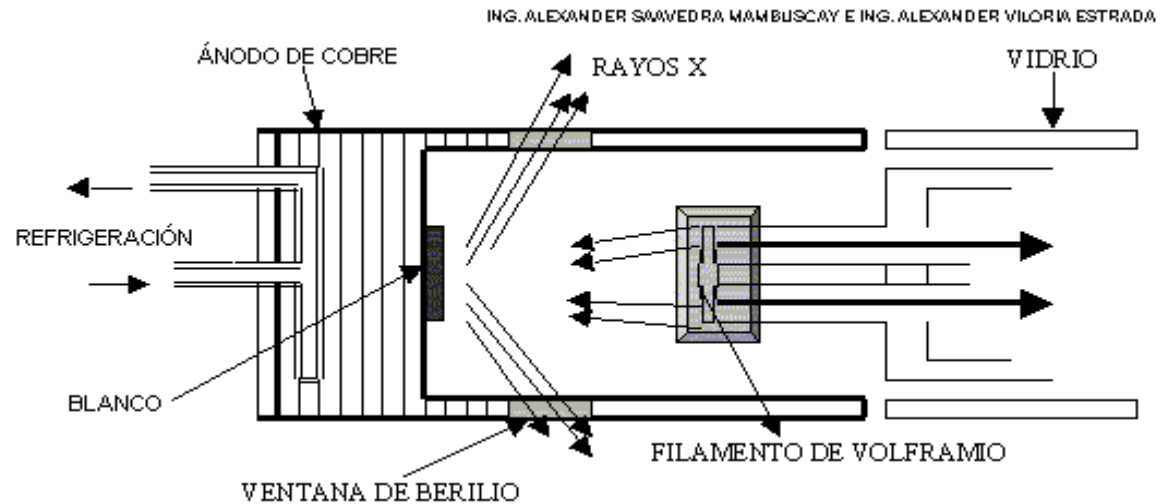
22 de diciembre
de 1895

Realizó la primera radiografía (analizó la mano de su esposa Berta) el 22 de diciembre de 1895. En pocos días mejoró mucho su calidad.

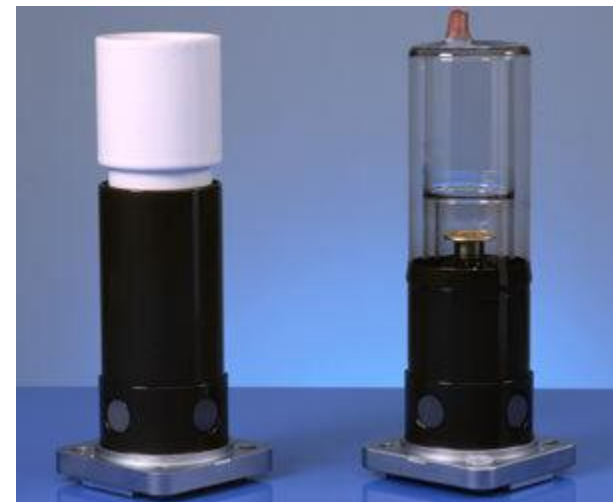


Presentada el
1 de enero de 1896

Los tubos de rayos X (1895-...)



Los tubos de rayos X que se utilizan hoy en día tienen el mismo principio que los de Röntgen.

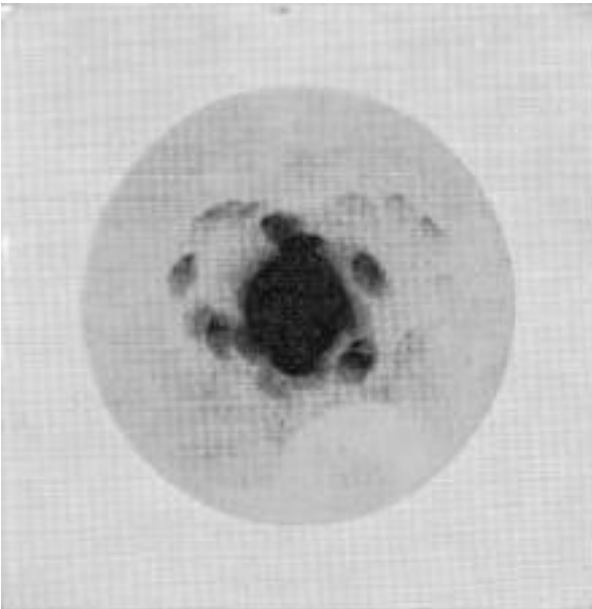




Max von Laue (1845-1923)

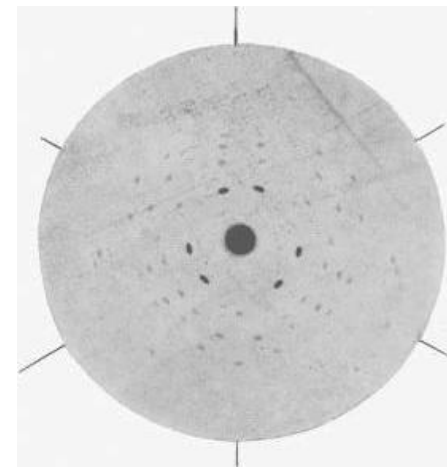
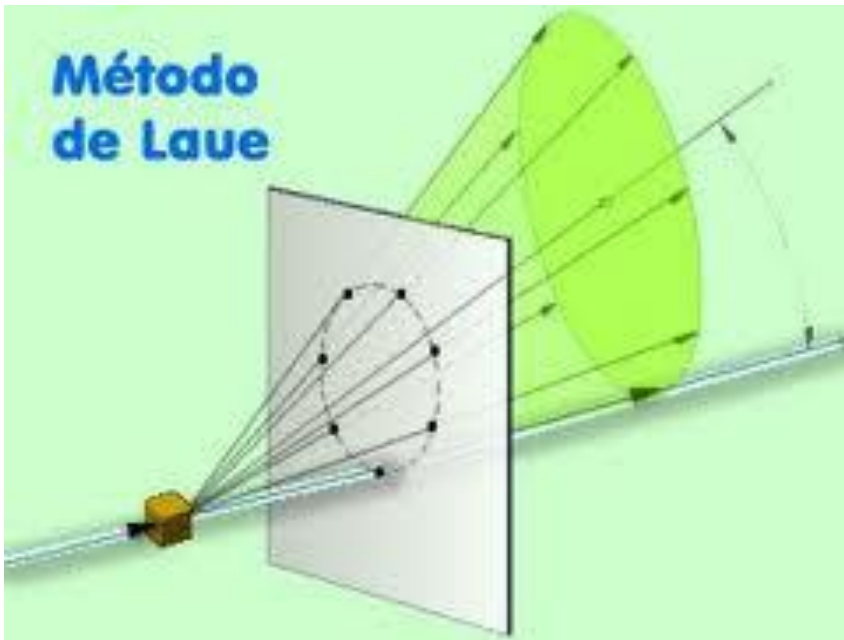
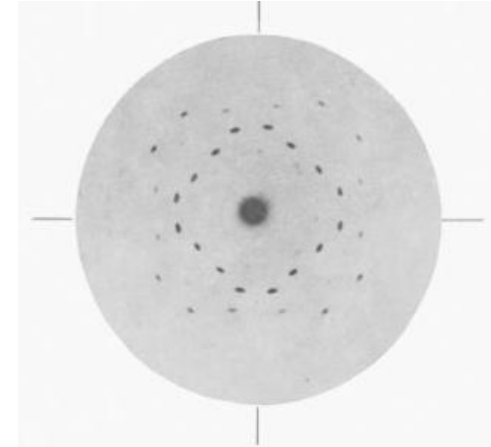
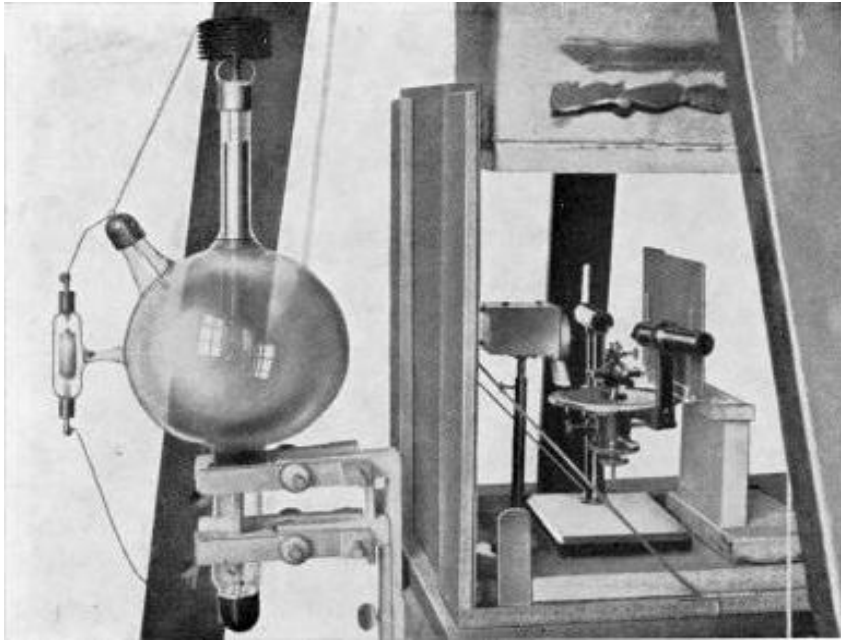
Premio Nobel en Física 1914 por el descubrimiento de la difracción de los rayos X a través de los cristales.

Primer experimento exitoso de difracción de rayos X: 21 de abril de 1912.



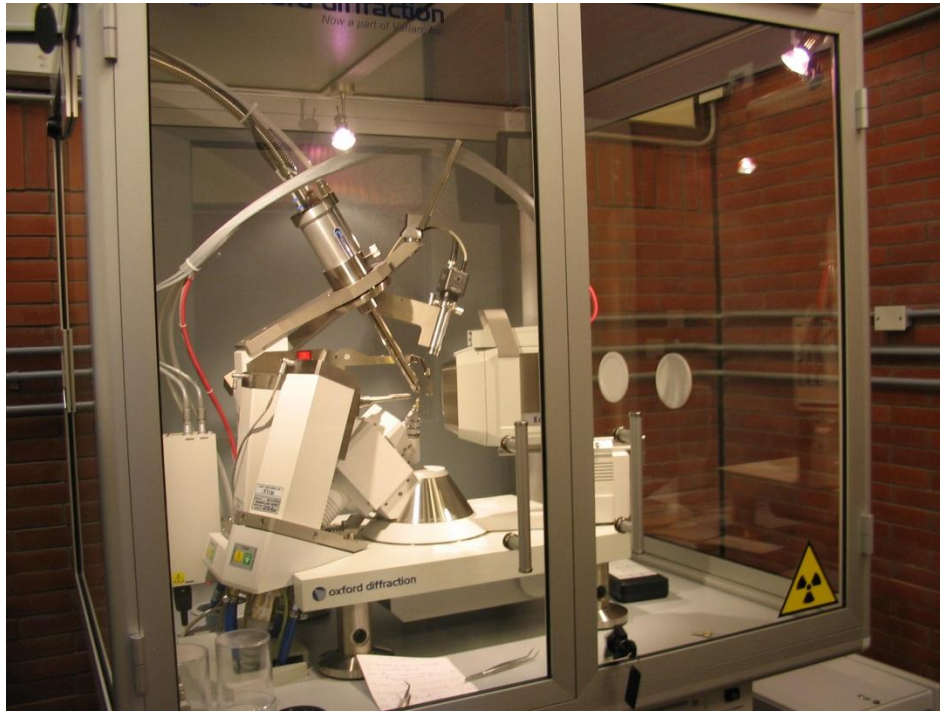
Primer patrón medido por Walter Friedrich y Paul Knipping, asistentes de Laue, que demuestra la existencia del fenómeno de difracción.

El experimento...

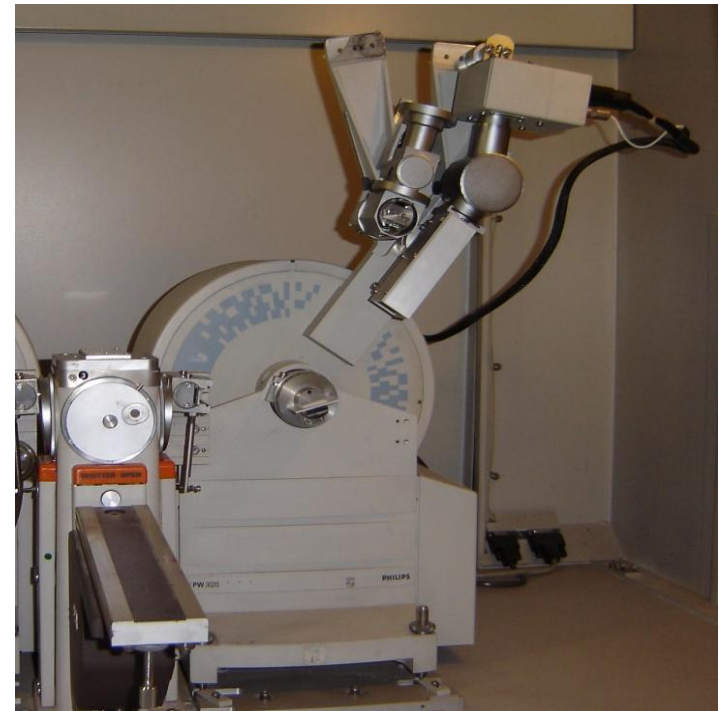


Ejes de rotación de orden 3 y 4 observados por Laue en ZnS

Los difractómetros de rayos X hoy...



Difractómetro para monocristales



Difractómetro para policristales

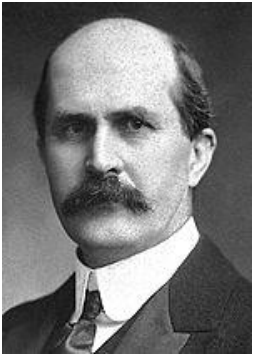


¿Por qué el experimento de Laue fue tan importante para la Cristalografía?

Con su experimento, Laue demostró simultáneamente dos hechos muy importantes:

1) Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda muy corta.

2) La materia está formada por estructuras ordenadas en forma periódica (átomos o moléculas) con distancias características del mismo orden.



William H. Bragg (1862-1942)

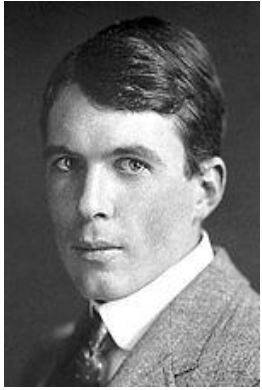
William L. Bragg (1890-1971)



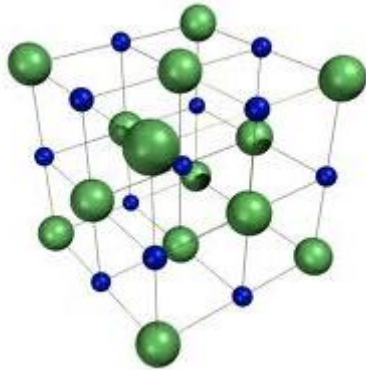
Los Bragg, padre e hijo, recibieron el **Premio Nobel en Física 1915** por sus aportes en el análisis de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

W.L. Bragg es la persona más joven que recibió un Premio Nobel (a los 25 años!!).

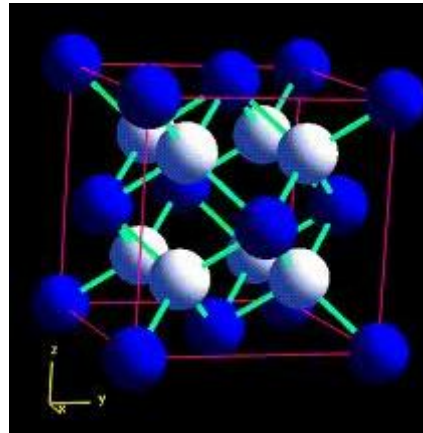
Los aportes más importantes fueron de W.L. Bragg, que logró resolver la estructura de varios compuestos inorgánicos analizando su patrón de difracción de rayos X. **La primera estructura resuelta fue la del cloruro de sodio.**



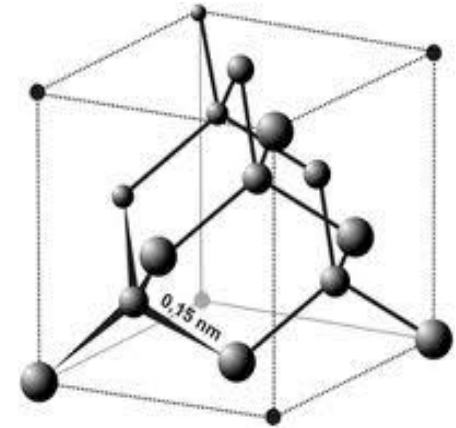
W.L. Bragg publicó en 1913 la resolución de la estructura cristalina de NaCl, KCl, KBr, ZnS, CaF₂ y CaCO₃.



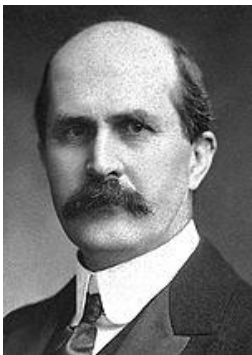
NaCl;KCl;KBr



CaF₂

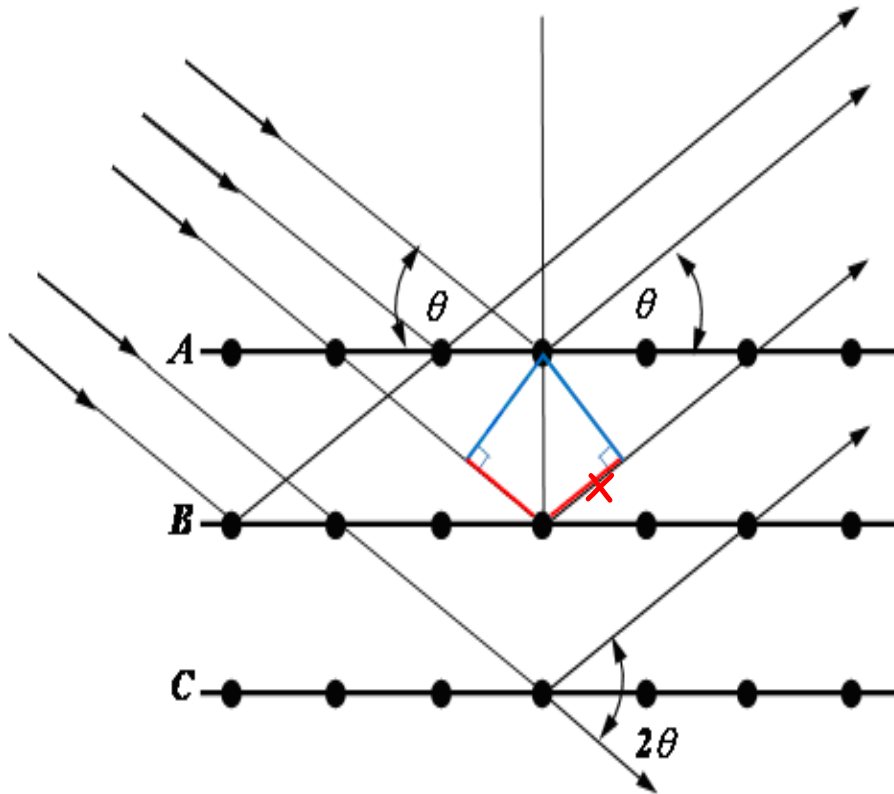


Diamante



W.H. Bragg hizo importantes aportes en el arreglo experimental que permitieron medir con más precisión. Además, resolvió la estructura cristalina del diamante.

Difracción de rayos X: La ley de Bragg



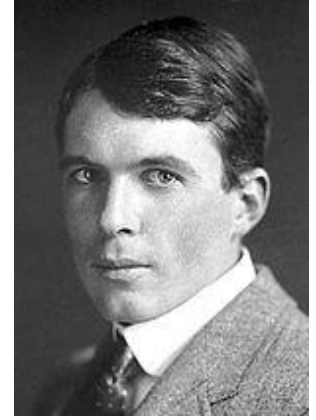
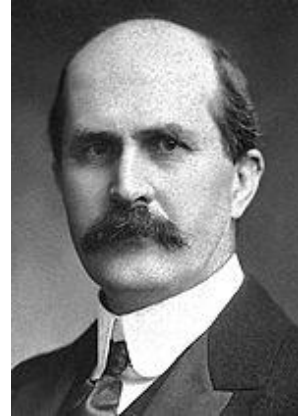
Diferencia de camino óptico: $2x$

$$\text{sen } \theta = x/d \quad x = d \text{ sen } \theta$$

Se produce interferencia constructiva si se cumple:

$$2x = m\lambda$$

Ley de Bragg: $m \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$



W. Röntgen

M. von Laue

W.H. Bragg

W.L. Bragg

Con estos grandes científicos nace la **Cristalografía moderna** o "**Cristalografía de rayos X**" y se fundan los principios de la **Física y Química del Sólido**, la **Ciencia de Materiales**, etc. Sus investigaciones revolucionaron muchos campos de la **Ciencia**.

También recordemos a Paul P. Ewald (1888-1985)



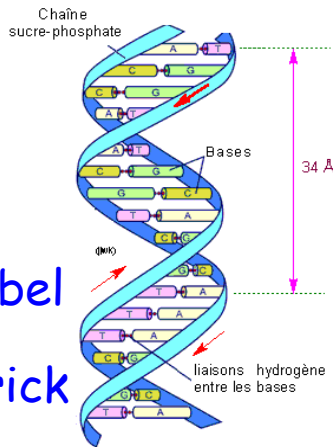
P. P. EWALD

For his lifelong work in X-ray crystallography, Paul Peter Ewald (1888-1985) received the Max Planck Medal in 1978 for extraordinary achievements in Theoretical Physics from the German Physical Society (DPG), the oldest and largest physical society in the world. The unprecedented event marked the first unanimous election of a medalist in the society's history. Esteemed as "a faithful servant of science," Ewald's groundbreaking 1917 thesis, "On the Foundations of Crystal Optics," launched an entirely new field of science using X-ray images to determine the atomic structure of matter. Ewald's work was the first detailed, rigorous theoretical explanation of X-ray diffraction effects. In time, his name-the eponym for the Ewald sphere and Ewald construction-became synonymous with the discipline he helped established. A prolific researcher, writer and editor, Ewald spanned the life sciences and physical sciences by providing new insights on the atomic structures that underpin modern science and solid state physics. In the run up to World War II, Ewald resigned his position as Rector and Professor at Technische Hochschule in Stuttgart, Germany after a law was promulgated by which all Jewish professors were dismissed. Owing to increasing difficulties with National Socialist members of the faculty, whom he opposed with great personal courage, Ewald emigrated west, to the University of Cambridge, and later to Brooklyn, as Head of the Physics Department at the Polytechnic Institute of New York from 1949 to 1958.

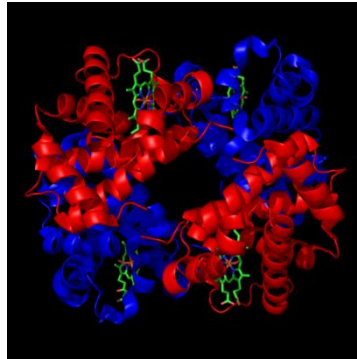
"Crystallography borders, naturally, on pure physics, chemistry, biology, mineralogy, technology and also on mathematics, but is distinguished by being concerned with the methods and results of investigating the arrangement of atoms in matter, particularly when that arrangement has regular features." Paul P. Ewald, *Acta Crystallographica*, 1948

¿Qué pasó después?

¡Se encontraron aplicaciones sorprendentes!



El ADN:
Premio Nobel
1962
Watson, Crick
y Wilkins

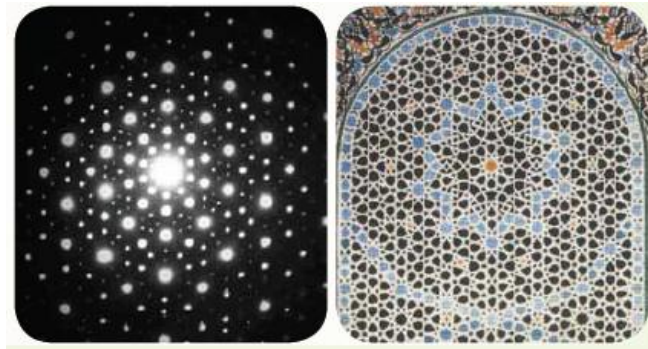
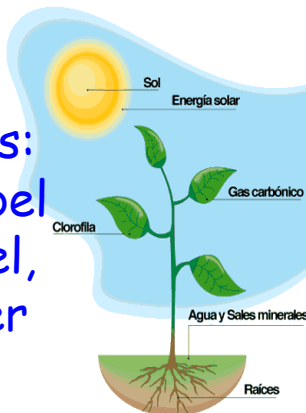


La hemoglobina: Premio
Nobel 1962 M. Perutz



La penicilina y la insulina:
Premio Nobel 1964
D. Hogkin

La
fotosíntesis:
Premio Nobel
1988 Michel,
Deisenhofer
y Huber



Los cuasicristales: Premio
Nobel 2011 D. Shechtman



¡La Cristalografía
llega a Marte!



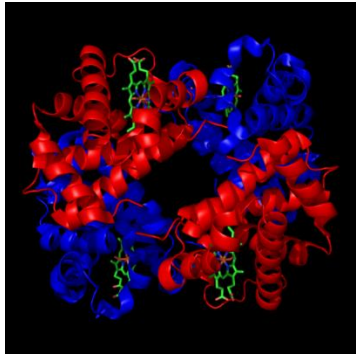
M. Perutz

1937-1960

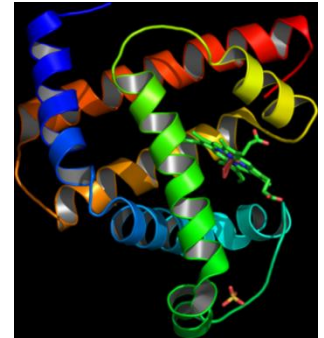
Se comienza a estudiar
la estructura cristalina
de proteínas!!



J. Kendrew



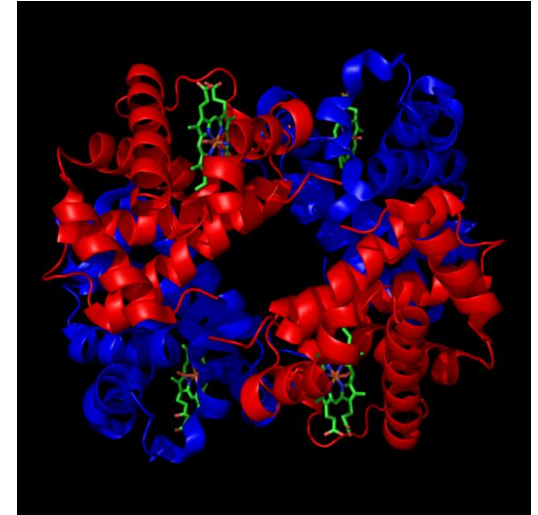
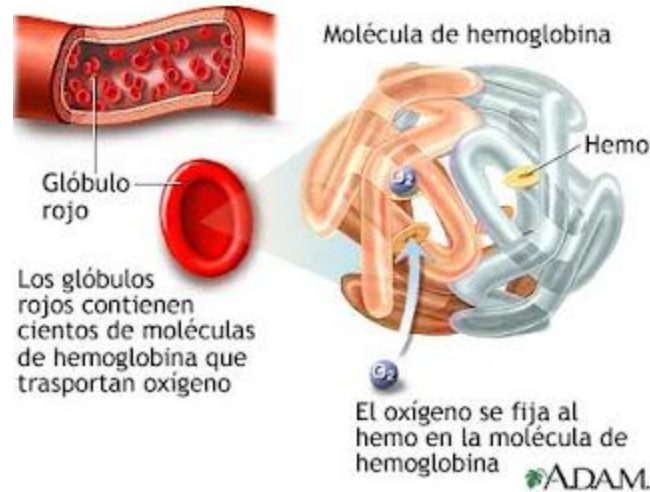
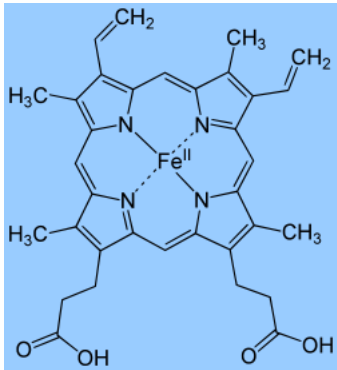
Max Perutz (1914-2002)
John Kendrew (1917-1997)



Premio Nobel en Química 1962

por sus estudios en proteínas globulares
(Perutz estudió la hemoglobina y Kendrew la mioglobina)

Max Perutz (1914-2002)

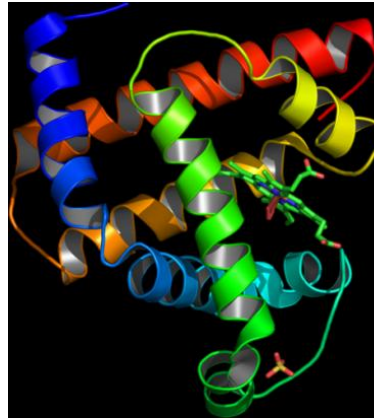


Hemoglobina: Peso molecular de 64.000 Daltons

- Fue un pionero en el estudio de la estructura de proteínas por difracción de rayos X (comenzó en 1937!!).
- Eligió la hemoglobina, una proteína globular de estructura cuaternaria con 4 cadenas polipeptídicas (cadenas de globina) y un grupo hemo ligado a cada una de las cadenas de globina. Fue resuelta en 1959, con baja resolución. La estructura de alta resolución se obtuvo en 1970.
- La función de la hemoglobina es absorber y transportar el oxígeno en la sangre y liberarlo en los tejidos. Esto ocurre gracias a la capacidad de los átomos de hierro de combinarse reversiblemente con el oxígeno.



John Kendrew (1917-1997)



Mioglobina:
Peso molecular de
17.000 Daltons

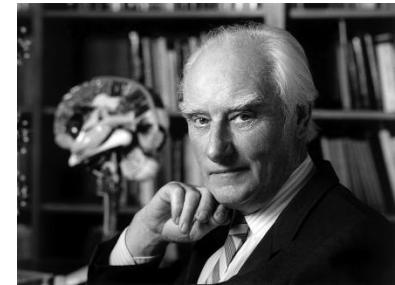
- Comenzó a trabajar en estructuras de proteínas varios años después de Perutz y en parte fue el propio Perutz quien le dio las herramientas para sus investigaciones (ambos pertenecieron al Laboratorio Cavendish de la Universidad de Cambridge, dirigido por W.L. Bragg).
- Fue el primer investigador en resolver la estructura de una proteína por difracción de rayos X (fue en 1957, mientras que Perutz concluyó su estudio de baja resolución de la hemoglobina en 1959).
- Kendrew tuvo el acierto de elegir una proteína más simple, la mioglobina. Tiene una única cadena polipeptídica y un grupo hemo con un átomo de hierro. Funcionalmente es muy similar a la hemoglobina.



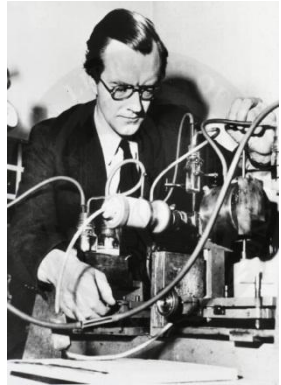
J. Watson

1953

La Cristalografía de rayos X permite resolver la estructura del ADN!!

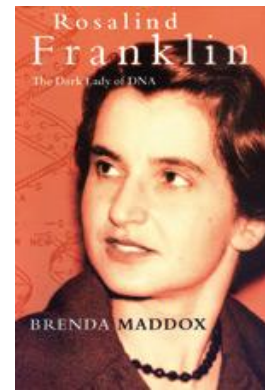


F. Crick



M. Wilkins

James Watson (1928-...)
Francis Crick (1914-2004)
Maurice Wilkins (1917-2004)

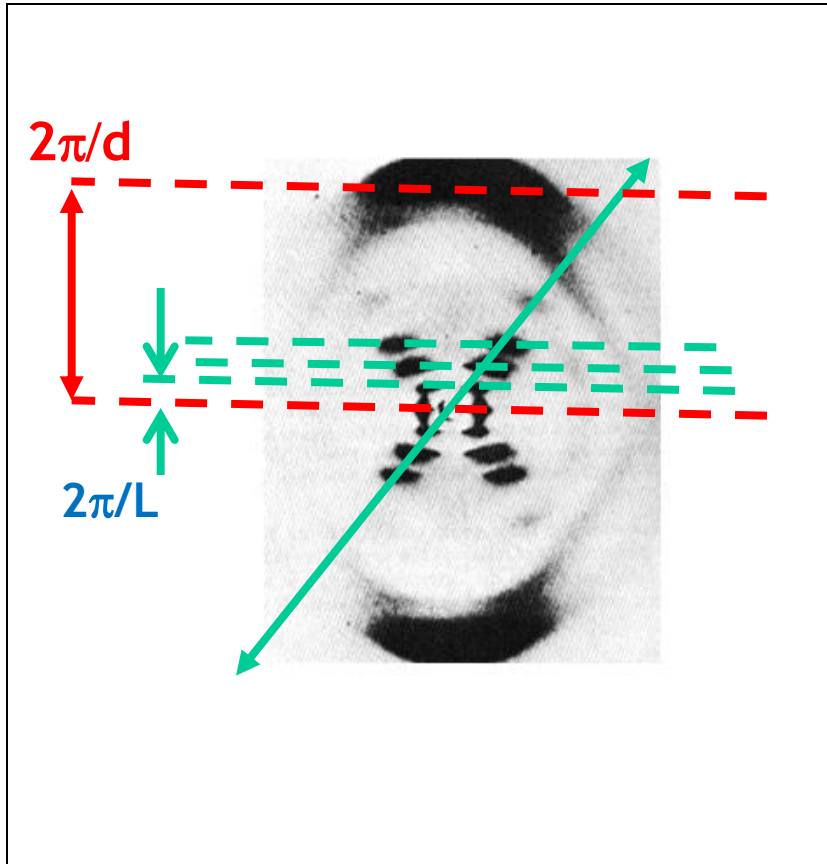


R. Franklin

Premio Nobel en Medicina 1962

Y recordemos a Rosalind Franklin (1920-1958), que fue fundamental

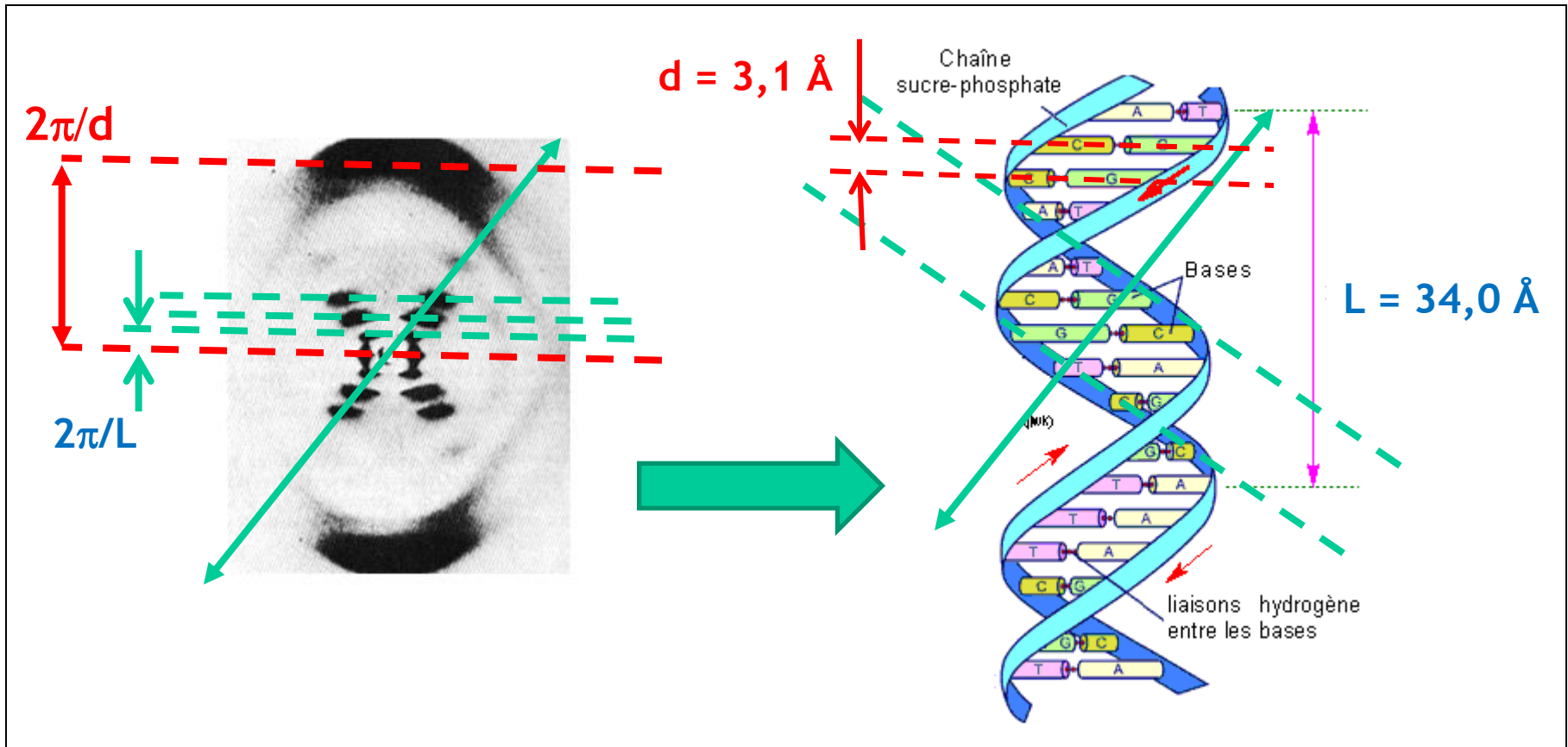
Patrón de difracción de rayos X del ADN (Rosalind Franklin)



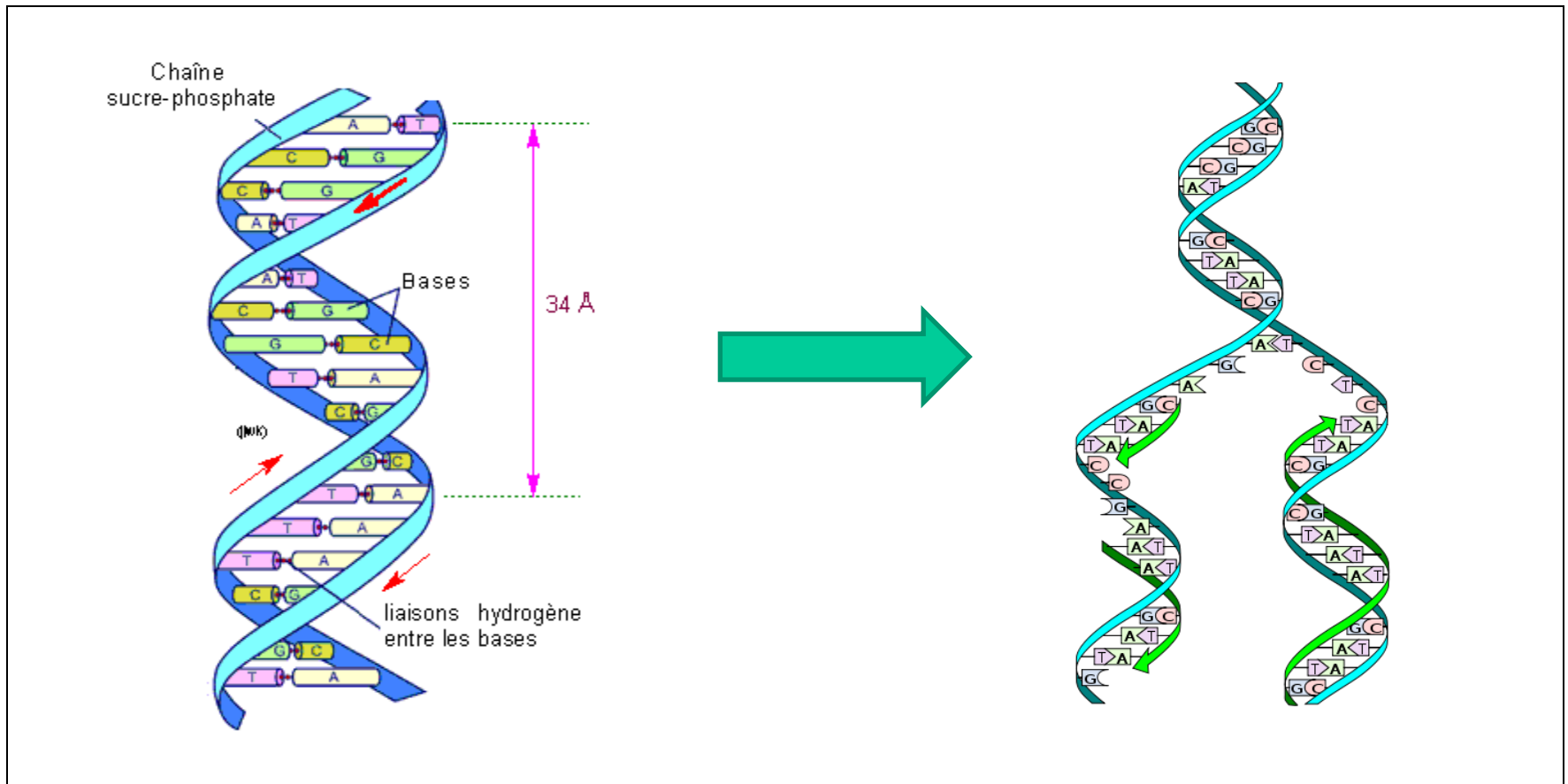
Patrón de difracción
de rayos X del ADN
(Rosalind Franklin)



Modelo estructural
del ADN (doble hélice
de Watson y Crick)



Los autores notaron que la doble hélice sugiere un mecanismo de copiado para el material genético (Nature, 25-4-1953)



La replicación del ADN: La doble hélice se desenrolla y cada hebra hace de plantilla para la síntesis de la nueva cadena. La ADN polimerasa añade los nucleótidos complementarios a los de la cadena original.



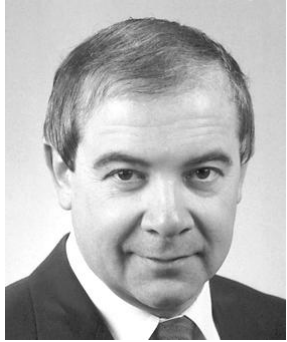
H. Michel

1981-1988

La Cristalografía ayuda a comprender la fotosíntesis!!



R. Huber



J. Deisenhofer

Hartmut Michel (1948-...)
Johann Deisenhofer (1943-...)
Robert Huber (1937-...)

Premio Nobel en Química 1988

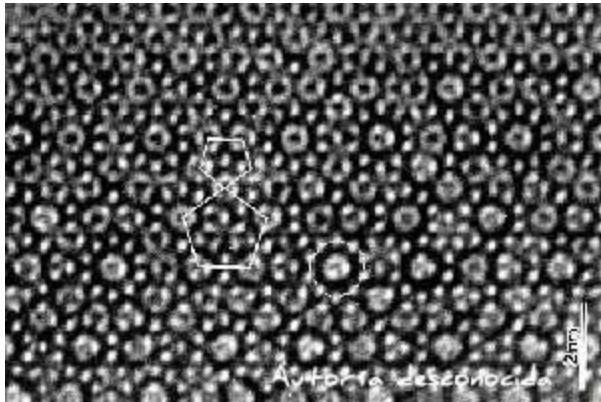
Por la resolución de la estructura tridimensional de la proteína que actúa como centro fotoquímico de la bacteria fotosintética *Rhodospseudomonas viridis* mediante cristalografía de rayos X, descubrimiento muy importante para la comprensión de la fotosíntesis.

1982-1984



D. Shechtman

Se descubren los cuasicristales: cristales no periódicos, pero con cierto orden y que dan patrones de difracción bien definidos.

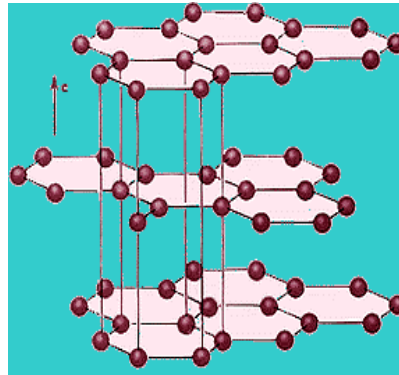


Dan Shechtman (1941-...)

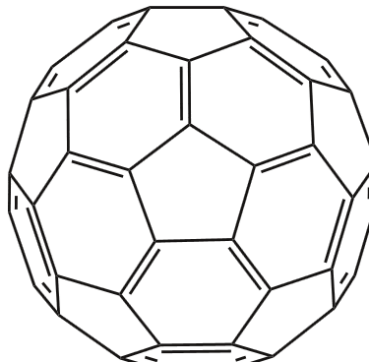
Premio Nobel en Química 2011

por el descubrimiento de cuasicristales, que revolucionó los cimientos de la Cristalografía!!

Nuevos materiales con carbono



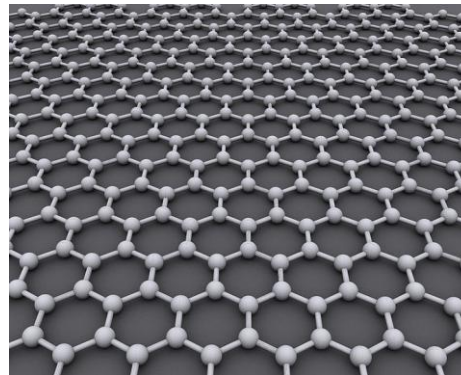
El grafito



Los fullerenos

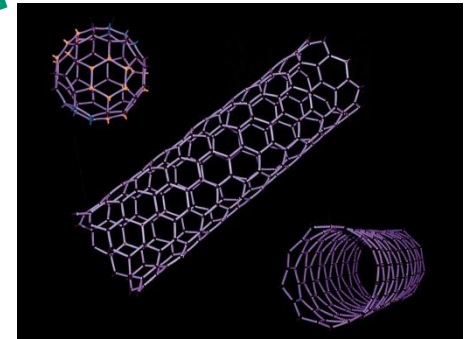
H. Kroto, R. Curl
y R. Smalley

Premio Nobel en
Química 1996



El grafeno

Un cristal bidimensional

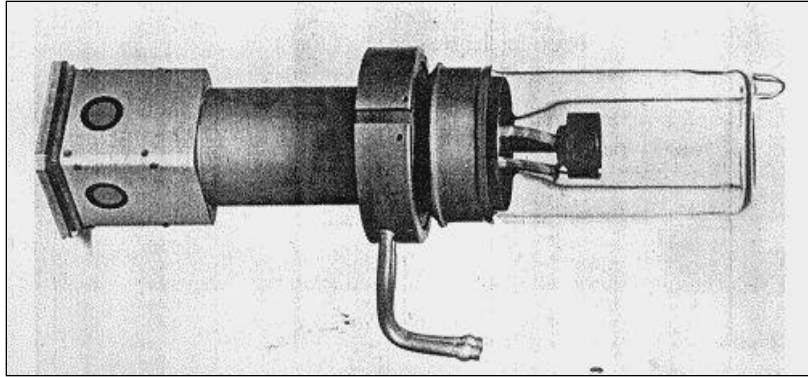


Nanotubos de
carbono

A. Geim y
K. Novoselov

Premio Nobel en
Física 2010

Las fuentes de rayos X

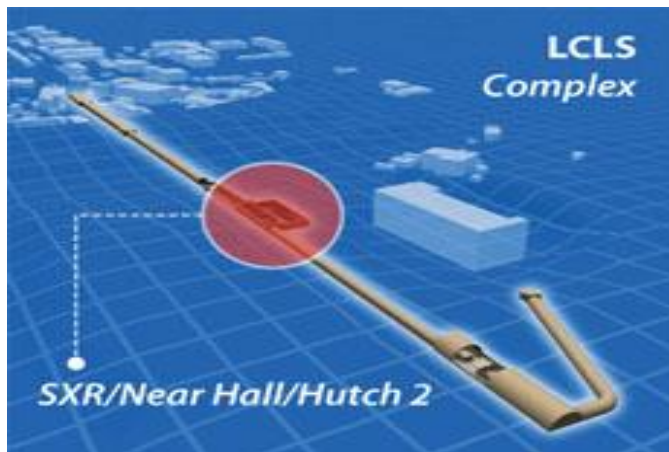
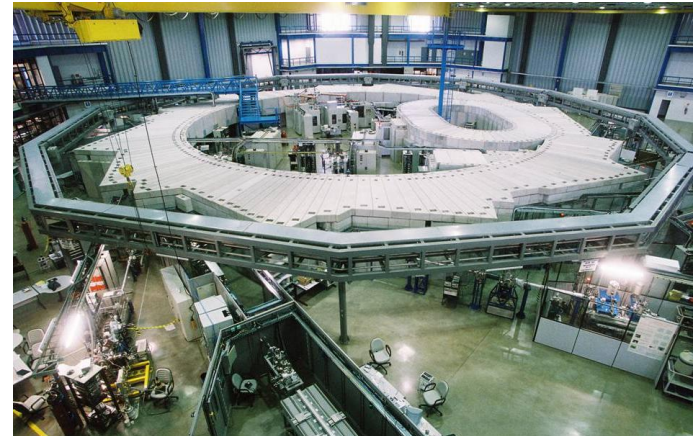


Los tubos de rayos X

1895 - ...

Las fuentes de luz
de sincrotrón

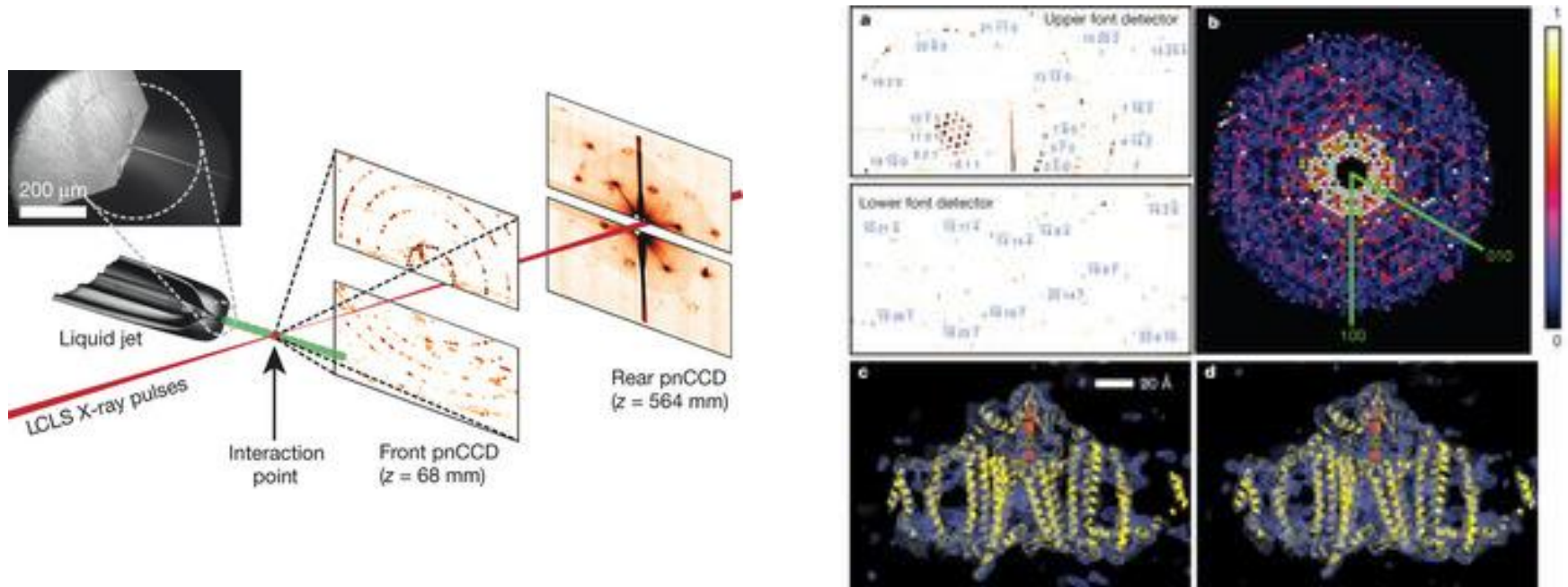
1970 - ...



El láser de rayos X

2009 - ...

La primera estructura determinada a partir de datos de un láser de rayos X (2010)



Nature 470, 73-77 (03 Febrero 2011)

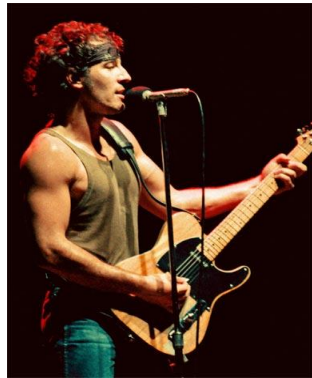
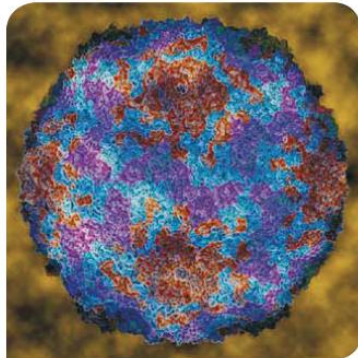
Henry N. Chapman, Petra Fromme, Anton Barty, Thomas A. White, Richard A. Kirian, Andrew Aquila, Mark S. Hunter, Joachim Schulz + 80 autores

Cien años sorprendentes

- 1895** Röntgen descubre los rayos X y aparecen los primeros tubos
- 1912** Laue realiza los primeros experimentos de difracción de rayos X
- 1913** Los Bragg resuelven las primeras estructuras
- 1914** Laue recibe el Premio Nobel de Física
- 1915** Los Bragg reciben el Premio Nobel de Física
- 1937-1960** Estructura de proteínas: Perutz y Kendrew
- 1953** Estructura del ADN: Watson, Crick, Wilkins y Franklin
- 1970** Se desarrollan las fuentes de luz sincrotrón
- 1981-1988** Centro de reacción de la bacteria *Rhodospseudomonas viridis*: Michel, Deisenhofer y Huber
- 1982-1984** Los cuasicristales: Shechtman
- 1985** Los fullerenos: Kroto, Curl y Smalley
- 2004** El grafeno: Geim y Novoselov
- 2009** Comienza a operar el primer láser de rayos X y comienzan a resolverse las primeras estructuras "instantáneas"

¿Dónde está la cristalografía hoy?

¡La Cristalografía está en todo lo que nos rodea!



Aplicaciones de la Cristalografía

- Resolución de estructuras inorgánicas
 - ❑ Relación con propiedades mecánicas: nuevas aleaciones
 - ❑ Relación con propiedades eléctricas (Ej.: energías no convencionales)
 - ❑ Relación con propiedades magnéticas (Ej.: discos rígidos)
 - ❑ Relación con propiedades ópticas (fotónica)
- Resolución de estructuras orgánicas
 - ❑ Proteínas
 - ❑ ADN
 - ❑ Funciones biológicas
 - ❑ Fármacos
 - ❑ Alimentos
- Otras aplicaciones: arte, arqueología, etc.
 - ❑ Estudio de simetrías en distintas culturas (Ej.: Árabe)
 - ❑ Estudio de pigmentos: falsificación de obras, historia del arte
 - ❑ Restauración de obras