

CRONOLOGÍA COMENTADA DE LA CRISTALOGRAFÍA Y LA QUÍMICA ESTRUCTURAL

MIQUEL ÀNGEL CUEVAS-DIARTE¹ Y SANTIAGO ALVAREZ REVERTER²

¹GRUP DE CRISTAL·LOGRAFIA. UNIVERSITAT DE BARCELONA. C/MARTÍ I FRANQUÈS S/N 08028 BARCELONA. ESPAÑA.

²GRUP D'ESTRUCTURA ELECTRÒNICA. UNIVERSITAT DE BARCELONA. C/MARTÍ I FRANQUÈS 1-11, 08028 BARCELONA. ESPAÑA.

Cristal proviene del griego *krýos* que significa "frio helado" o "agua supercongelada" (siglo VIII aC). Los griegos utilizaban la palabra *krýstalloi*, que significa "hielo" y que en una segunda acepción denominaba el "cristal de roca", una variedad de cuarzo.

Con motivo del Año Internacional de la Cristalografía y del centenario de la concesión de los premios Nobel relacionados con el descubrimiento de la difracción de rayos X, la Biblioteca de Física y Química de la Universitat de Barcelona organizó el año 2014 una [exposición](#) sobre el desarrollo histórico y el fondo editorial de la biblioteca sobre estos dos temas estrechamente relacionados.

Esta cronología, lejos de pretender ser exhaustiva, es la base conceptual de la exposición aportando fechas, autores e hitos. Este resumen está en parte basado en las siguientes fuentes (los términos en azul contienen enlaces a la fuente citada):

[La Gran Aventura del Cristal](#). J. L. Amorós, ed. Universidad Complutense de Madrid, 1978.

[Historical Atlas of Crystallography](#), ed. J. Lima-de-Faria, The International Union of Crystallography, Dordrecht-Boston-Londres: Kluwer Academic Publishers, 1990.

[A través del cristal](#), M. Martínez Ripoll, J. A. Hermoso, A. Albert, eds., capítulo 2: "Una historia con claroscuros plagada de laureados Nobel". M. Martínez Ripoll, Madrid: CSIC, 2014.

[Early Days of X-Ray Crystallography](#). A. Authier. Oxford University Press, 2013.

"2014: Anno della Cristallografia. Quattro secoli di avventura", D. Aquilano. [Emmeciquadro](#), nº 52, marzo 2014, 1-7.

[Timelines of Crystallography](#). Página web de la International Union of Crystallography.

S. IV aC - Platón (427-374 aC)

Antes del cristal

- Los sólidos platónicos

Geometriza la materia. Las matemáticas, y en particular la geometría, constituyen la base de todo fenómeno físico. Propone los cinco poliedros que se conocen como *sólidos platónicos*: tetraedro (fuego), octaedro (aire), icosaedro (agua), y cubo (tierra), a los que se añadiría posteriormente el dodecaedro para representar al universo.



Poliedros prehistóricos esculpidos en piedra, Ashmolean Museum, Oxford. Foto: S. Alvarez



S. III aC - Teofrasto (372-287 aC)

Antes del cristal

- Descripción de cristales

Este filósofo griego, discípulo de Aristóteles, describe la forma regular de los cristales en su tratado *De lapidibus* (edición en inglés y griego, 1965).

7 aC - Strabo (ca 64 aC – 24)

Antes del cristal

- Introducción del término cristal

Escribe *Geographika*, en 17 volúmenes, donde describe el mundo desde el Atlántico al río Indo. Habla de la existencia del cuarzo en las Indias e introduce el uso de la palabra griega *krystallos* (cristal).

S. I dC - Plinio el Viejo (23-79)

Antes del cristal

- Morfología de los cristales, exfoliación

Gran recopilador de la ciencia romana en su *Historia Natural*. Escribe sobre piedras y gemas. Se refiere a la morfología de los cristales. No se explica cómo es que el cuarzo está formado por caras hexagonales. Reconoce la regularidad del diamante. Habla de la exfoliación.

1476 - Alberto Magno (1193 - 1280)

Antes del cristal

- Minería y Metalurgia

De Mineralibus Libre Quinque, Augsburgo: Sigmund Grim[m] y Marx Wirsung, 1519. Este libro es uno de los tratados medievales más importantes sobre minería y metalurgia, y contiene observaciones sobre piedras preciosas y alquimia. La primera edición impresa de este libro apareció en 1476. (Gutenberg inventa la imprenta en 1450).

1546 - Georg Agricola (1494 – 1555)

Antes del cristal

- Mineralogía, Minería, Metalurgia

De Ortu et Causis Subterraneorum [y otras obras]. Basilea: Hieronymus Frobenius y Nikolaus Episcopus, 1546 (en la UB, edición de 1558). Primer manual moderno sistemático de mineralogía. La mayor parte de esta edición de cinco obras de Georg Agricola sobre mineralogía, geología y minería es una refutación de las ideas de los antiguos filósofos, los alquimistas y los astrólogos.

1550 - Girolamo Cardanus (1501 – 1576)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- Forma cristalina y empaquetamiento de esferas

Forma, geometría y estructura cristalina

Posiblemente el primer intento de explicar la forma de los cristales como un empaquetamiento compacto de esferas. *De Subtilitate*, Nuremberg: John Petreius, 1550.

1597 - Andreas Libavius (1571-1630)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Geometría de los cristales

Primer manual sistemático de química, *Alchymia*, Frankfurt: J. Saurius, 1606. Libavius fue el primero en reconocer las características geométricas de los cristales y en identificar las sales depositadas por la evaporación de aguas minerales a partir de las formas de los cristales.

1600 aprox. - Inventor desconocido

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Microscopio óptico*

Se cree que los primeros microscopios ópticos se construyeron en Holanda por parte de fabricantes de gafas hacia finales del S. XVI. Giovanni Faber acuñó el nombre *microscopio* para el instrumento de Galileo el año 1625, mientras que Galileo lo llamaba "occholino" u "ojito".

1611 - Johannes Kepler (1571-1630)

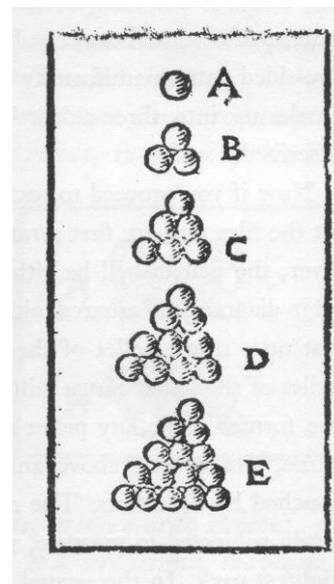
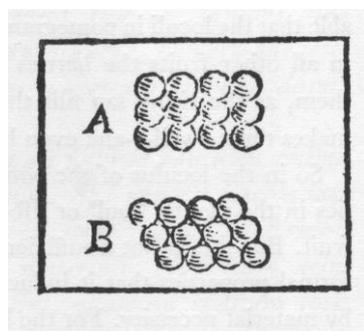
Átomos, empaquetamiento, enlaces

- *Los copos de nieve*

Forma, geometría y estructura cristalina

Se interesa por las formas hexagonales de los cristales de nieve, e intenta justificarlas a partir de conceptos geométricos. Realiza sus observaciones gracias a un nuevo instrumento científico que Pierre Gassendi (1592-1665) denomina *engyscopio*, el microscopio. El interés de Kepler por los cristales de nieve podría deberse a una consideración neoplatónica: ¿cómo es que los cristales de nieve son hexagonales cuando según los platónicos el ideal de la perfección estaba representado por los sólidos platónicos, poliedros regulares de simetría cúbica? [Strena Seu de Nive Sexangula, Frankfurt: Gottfried Tampach, 1611.](#)

Siguiendo el redescubrimiento del atomismo de los griegos, para explicar la simetría hexagonal de los cristales de nieve, Kepler estudia el empaquetamiento de esferas idénticas de la forma más compacta posible. Así, llega a la conclusión de que cada esfera es vecina en el plano de otras seis a la misma distancia, y en total doce si añadimos las capas inferior y superior. En este momento Kepler ha descubierto el empaquetamiento compacto de esferas.



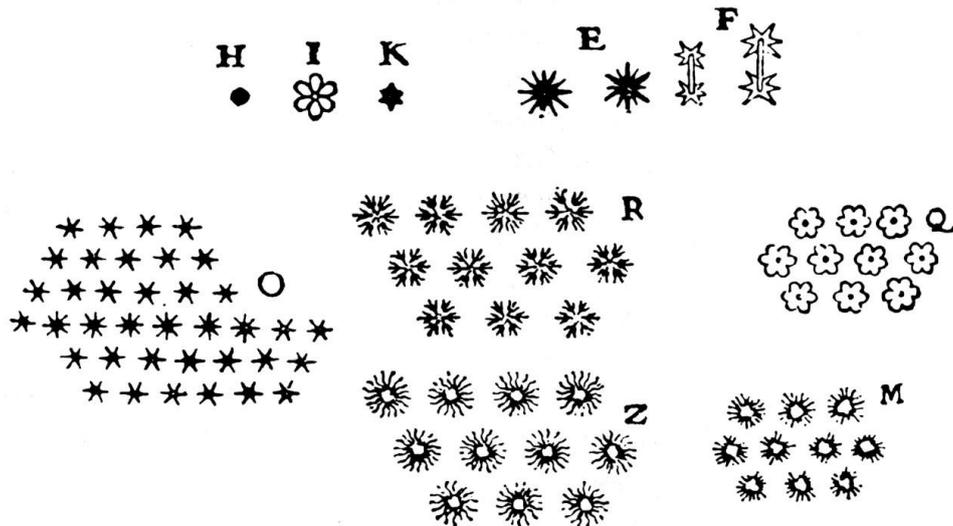
1637 - René Descartes (1596 - 1650)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- *Copos de nieve*

Forma, geometría y estructura cristalina

También el filósofo y matemático francés publica estudios sobre copos de nieve y se ocupa del apilamiento regular de las partículas constituyentes de los cristales.

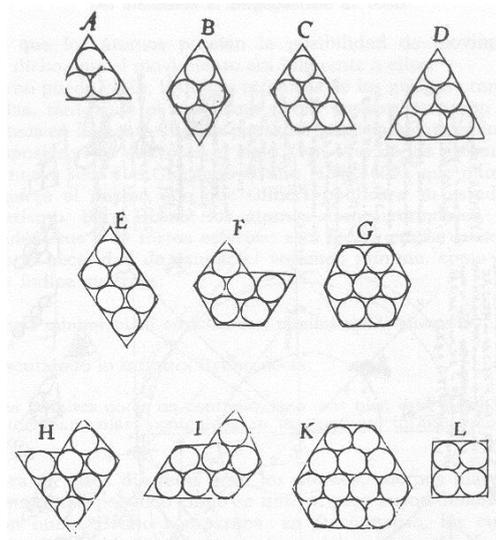


1665 - Robert Hooke (1635-1703)

Átomos, empaquetamiento, enlaces
Forma, geometría y estructura cristalina

- Figuras generadas por esferas

Hooke, discípulo de Robert Boyle (1626-1691), experimentando con perdigones concluye que todas las figuras que parecen diferentes derivan de unas pocas distribuciones de partículas. Intenta explicar la morfología cristalina a partir del apilamiento de átomos. En su obra *Micrographia* reporta la regularidad de los pequeños cristales de cuarzo observados en el recientemente inventado microscopio y propone que están formados por esférulas.



1669 - Nicolás Stensen o Nicolaus Steno (1638-1686)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Los ángulos entre las caras cristalinas

Las observaciones sobre la morfología cristalina le conducen a la constatación de que ciertos ángulos entre caras de los cristales de una misma especie natural son constantes. Es la primera aproximación cuantitativa en el estudio de los cristales y puede considerarse el punto de partida de la cristalografía como disciplina independiente. *De Solido intra Solidum* (*On Solids within Solids*), Florencia: Ex



Typographia sub Signo Stellae, 1669. Stensen también aventuró hipótesis sobre el crecimiento de los cristales a partir de soluciones.

1690 - Christiaan Huyghens (1629-1695)

Átomos, empaquetamiento, enlaces
Forma, geometría y estructura cristalina

- **Átomos elipsoidales y exfoliación**

Propone átomos elipsoidales para explicar la exfoliación de la calcita.

La luz y los cristales

- **Polarización de la luz**

Descubre la polarización de la luz por el espato de Islandia: *Traité de la Lumière*, Leiden: Pierre van der Aa, 1690.

1723 - Moritz Anton Cappeller (1685-1769)

Forma, geometría y estructura cristalina

- **Primer tratado de cristalografía**

El físico suizo Maurice Capeller (Kappeler, o Moritz Anton Cappeller) publica *Prodromus Crystallographiae* en Lucerna, el primer tratado sobre formas cristalinas. Se le atribuye la introducción del término *cristalografía*.

1735 - Carl Linnaeus (1707-1778)

Forma, geometría y estructura cristalina

- **Clasificación morfológica de cristales**

Conocido por su sistema de clasificación de especies biológicas, Linneo describe 40 formas de cristales minerales en *Systema Naturae*.

1772 - Jean Baptiste Romé de l'Isle (1736-1790)

Forma, geometría y estructura cristalina

- **Bases conceptuales de la cristalografía**

Este cristalógrafo y mineralogista francés publica en 1772 *Essai de cristallographie*, y en 1783 *Cristallographie ou description de formes propres a tous les corps de règne minéral*, que son dos pilares de una ciencia propia. En *Christallographie* incluye más de 450 descripciones y dibujos de cristales. Delisle (como también se le conoce) define así el cristal:

“Cristales son todos los cuerpos del reino mineral, que tienen forma poliédrica y geométrica, formada por caras planas y que forman ángulos determinados”

Considera que la forma cristalina es la consecuencia de la agrupación de partículas elementales, a las que se refiere como moléculas integrantes, que tienen forma específica, probablemente poliédrica. Generaliza la ley de la constancia de los ángulos enunciada por Steno para los cristales de cuarzo:

“Los cristales tienen una forma poliédrica o geométrica más o menos perfecta, pero sus ángulos mantienen unos valores constantes y determinados en cada especie”

En 1773, en *Description Méthodique d'une collection de Minéraux* presenta una clasificación de su colección personal de minerales y distingue seis tipos de formas cristalinas. Diferencia minerales que previamente se confundían, como el rubí y la espinela.

1773 - Tobern Bergman (1735-1784)

Forma, geometría y estructura cristalina

- *Clasificación de minerales*

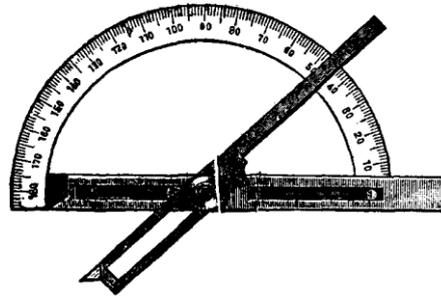
Químico y mineralogista, discípulo de Linnaeus, describe las formas cristalinas de la calcita. También desarrolla una clasificación de los minerales basada en características químicas, y con subclases basadas en las formas externas.

1780 - Arnould Carangeot (1742-1806)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Goniómetro de contacto*

Primer instrumento que permite medir los ángulos entre las caras de un cristal y, por tanto, una descripción geométrica cuantitativa.

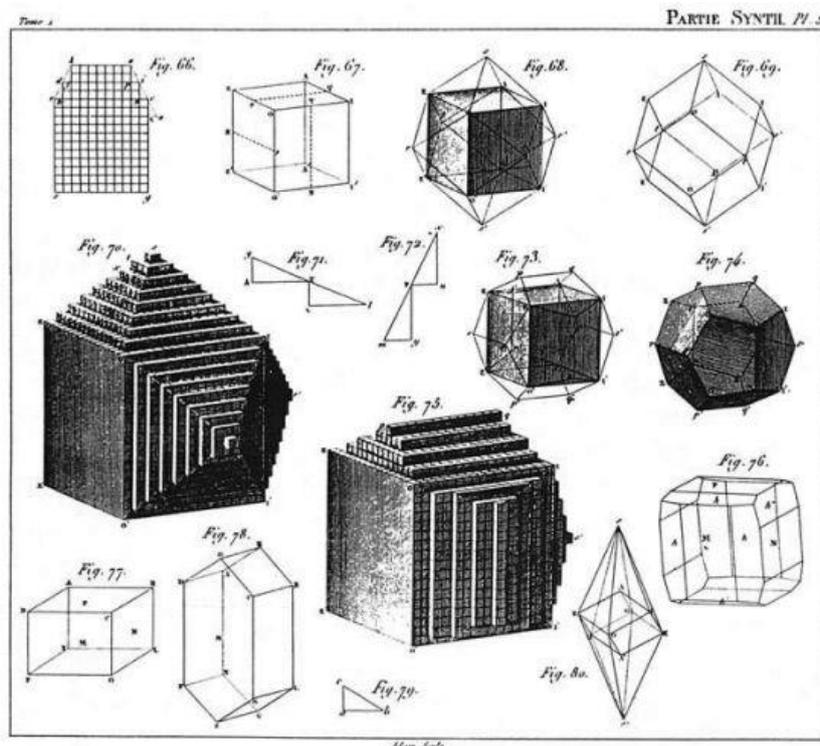


1781 - René-Just Haüy (1743-1822)

Simetría

- *Uno de los fundadores de la cristalografía moderna*

En 1781 presenta su primer trabajo en la Academia de Ciencias de París sobre la estructura del granate, seguido de una teoría general sobre la estructura de los cristales. En 1822 publica su [Traité de Crystallographie](#), Paris : Bachelier et Huzard.



Entre las múltiples aportaciones de Haüy, destaca la ley de simetría. Se trata más de una intuición que de una verdadera ley científica, pero a partir de ella los cristalógrafos se aperciben de que la simetría es real. Uno de sus diversos enunciados:

“Un decrecimiento dado se repite en todas aquellas partes del núcleo que tienen la característica de poderse sustituir entre sí cuando al cambiar la orientación del núcleo en relación con la dirección de la mirada, no deja de mostrarse de la misma manera, considerándose estas partes como idénticas”

Según Haüy, tan solo era necesario determinar la forma primitiva a partir de las exfoliaciones y aplicar decrecimientos diferentes en las aristas y en los vértices del paralelepípedo primitivo. De esta manera se podría introducir una escritura simbólica que describiría, sin ambigüedad, la morfología de un cristal. Esta propuesta es el embrión de lo que después han constituido los símbolos de caras y aristas.

En 1784, en *Théorie sur la Structure des Cristaux*, exploró cómo las aristas, ángulos y caras de un cristal se relacionan por simetría. [Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux](#), Paris: Chez Gogué & Née de la Rochelle, 1784.

1801 - René-Just Haüy (1743-1822)

Forma, geometría y estructura cristalina

- **La celda unitaria**

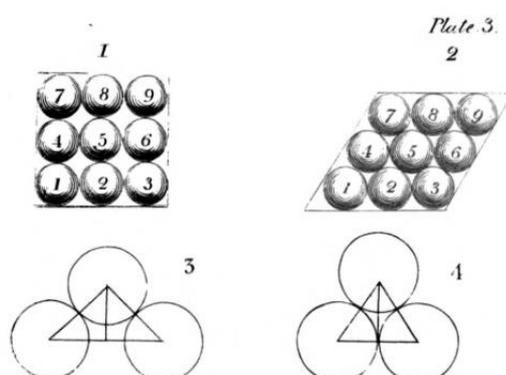
En su *Traité de Minéralogie*, publicado en 1801, Haüy describe cómo la Ley de los índices racionales establece relaciones entre las orientaciones de las caras del cristal, y explica que los sólidos cristalinos están formados por réplicas de una celda unitaria.

1808 - John Dalton (1766-1844)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- **La teoría atómica**

Químico y físico británico, desarrolla la teoría atómica de la materia. En su histórico libro [A New System of Chemical Philosophy](#), Londres: R. Bickestraff, los cristales los entiende como una coalescencia periódica de átomos esféricos.

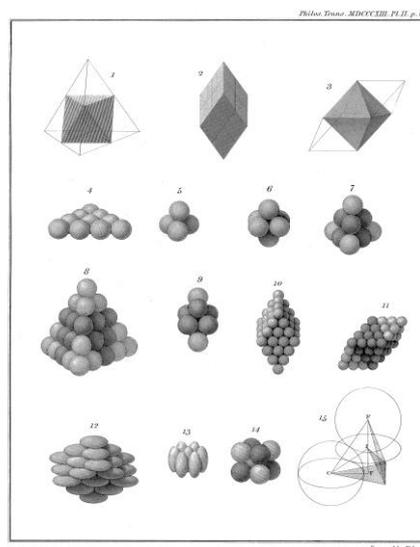


1808 - William Hyde Wollaston (1766-1828)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación
Átomos, empaquetamiento, enlaces

- *El invento del goniómetro de reflexión*
- *Modelo de empaquetamiento de esferas*

Discípulo de Dalton, inventa el goniómetro de reflexión, basado en la reflexión de la luz por las caras del cristal, mucho más preciso que el de contacto, y que permite medir los ángulos entre caras en cristales mucho más pequeños. Trabaja sobre el empaquetamiento de esferas que considera un buen modelo para explicar la estructura de los cristales, a pesar de que se queda a nivel de hipótesis.



1811 - François Jean Dominique Arago (1786-1853)

La luz y los cristales

- *Rotación de luz polarizada por el cuarzo*

Arago observa la **rotación de la luz polarizada** en los *cristales de roca* (una variedad transparente del cuarzo). Estudió, junto con Frenkel, la luz polarizada, inventa el primer filtro polarizador en 1812 y diseña el primer polarímetro.

1815 - David Brewster (1781-1868)

La luz y los cristales

- *Isotropía y anisotropía óptica de los cristales*

Simetría

- *Propiedades ópticas y simetría cristalina*

Este físico escocés clasifica los cristales, en función de sus propiedades ópticas, como *isótropos*, *uniáxicos*, o *biáxicos*.

Expresa la ley de los ángulos de polarización que había sugerido Malus, y al sistema de anillos de colores los denomina *figuras de interferencia de la luz* por los cristales. Observa dos casos: en uno la figura consiste en una serie de círculos concéntricos, atravesados por una cruz negra, y en el otro, la figura consiste en una serie de elipses distorsionadas con dos centros muy claros. La cruz negra se transforma en dos hipérbolas cuando la preparación gira, al contrario que en el primer caso en el que queda fija durante la rotación. Establece que el carácter de las propiedades ópticas de un cristal depende de su simetría.



Sus observaciones, sobre un número muy considerable de especies cristalinas, demuestran que los cristales cúbicos son isótropos, que los cristales tetragonales, hexagonales y romboédricos son uniáxicos, y que los cristales rómbicos, monoclinicos y triclinicos son biáxicos. *A Treatise on Optics*, 2ª ed., Filadelfia: Carey, Lea & Blanchard, 1838.

1815 - Jean Baptiste Biot (1884-1826)

La luz y los cristales

- Poder rotatorio de compuestos orgánicos

Observa, por primera vez, que ciertos compuestos orgánicos, como el alcanfor, los azúcares y el ácido tartárico también hacen girar el plano de polarización de la luz, como sucede en los cristales de cuarzo. En 1818 establece la relación entre la magnitud de la rotación de la luz polarizada, la longitud del camino óptico y la longitud de onda, y define el *poder rotatorio* molecular $[\alpha]$. También constata que unos cristales de cuarzo desvían la luz a la derecha, mientras otros lo hacen a la izquierda: *Ann. Chim. Phys., 2me Sér.*, 9 (4), 372-389 (1818); accesible en [versión digital](#).

1815 - Augustin Jean Fresnel (1778-1827)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Teoría de la difracción de la luz

Extiende la teoría ondulatoria de la luz a la doble refracción y a la difracción, y establece las leyes de interferencia de los rayos de luz polarizada. "Mémoire sur la diffraction de la lumière", *Ann. Chim. Phys.*, 11, 246-295, 337-378 (1819); disponible en [versión digital](#).

En experimentos sobre la óptica de los cristales biáxicos deduce que el índice de refracción, o su equivalente la velocidad del rayo ordinario no es constante en estos cristales. Explicó la doble refracción y los fenómenos asociados. Propone que las propiedades ópticas de un cristal se pueden describir con un elipsoide de revolución (hoy denominado *indicatriz óptica*) en los cristales uniáxicos, y de tres ejes en los cristales biáxicos. *Oeuvres complètes d'Augustin Fresnel*, Bordeaux: Bergeret, 1995.

1816 - Samuel Christian Weiss (1780-1856)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Ejes cristalográficos

Geólogo y mineralogista alemán, Weiss propone cuatro sistemas cristalinos, y considera dos más como derivados de estos cuatro. Introduce un nuevo enfoque en el estudio de la morfología cristalina consecuencia directa de la tendencia que había transformado la geometría en geometría analítica a partir de los trabajos de Descartes, Fermat, de la Hire, Bernouille, y Euler, entre otros. El cálculo cristalográfico utilizando la trigonometría esférica queda incorporado al estudio de los cristales gracias a una estrecha colaboración entre cristalógrafos y matemáticos.

Una de las aportaciones más importantes de Weiss es la selección de ciertos ejes de magnitud y dirección definidas por la propia inclinación de las caras del cristal. Los denomina ejes del cristal, y los llama *a*, *b* y *c*, nomenclatura que ha perdurado. Define una serie de sistemas cristalinos, basados en la existencia de formas cristalinas diferentes que requieren ejes con dimensiones y direcciones específicas. Idea un conjunto de transformaciones que partiendo del cubo permiten generar un prisma triclinico.

Establece la *ley de las intersecciones racionales* (basándose en los trabajos de Haüy), y el concepto de zona y la *ley de zonas* a partir de la observación de que la mayoría de las caras de los cristales se disponen paralelas a una misma dirección.

Weiss aporta un método que permite describir las caras de un cristal de manera clara y universal, utilizando las intersecciones de la cara con los ejes cristalinos. La longitud de las intersecciones (parámetro) no es constante, sino que depende del tamaño del cristal. Lo que sí es constante para una cara son las relaciones entre estos parámetros. Weiss utiliza esta *relación paramétrica* como símbolo de la cara.

1819 - Eilhard Mitscherlich (1794-1863)

Forma, geometría y estructura cristalina - *Polimorfismo e isomorfismo, la gran controversia*

Trabajando con fosfatos, sulfatos y arseniatos, muestra que diferentes composiciones químicas pueden dar la misma forma cristalina, en contradicción con la propuesta de Haüy.

El análisis químico de un mineral abundante en Molina de Aragón, el aragonito, había mostrado que su composición era la misma que la de la calcita, carbonato de calcio. Que dos especies minerales tuvieran la misma composición era difícil de aceptar según los postulados de Haüy.



Eilhard Mitscherlich

René Just Haüy

Jöns Jacob Berzelius

A partir de Mitscherlich se acepta que pueden existir formas cristalinas iguales en sustancias químicamente diferentes (*isomorfismo*), y que una misma sustancia química puede presentarse en formas cristalinas de simetrías diferentes (*polimorfismo*).

"Über die Kristallisation der Salze, in denen das Metall der basis mit zwei Proportionen Sauerstoff verbunden ist", *Abh. K. Akad. Wiss. Berlin*, 427-437 (1819).

1822 - René-Just Haüy (1743-1822)

Forma, geometría y estructura cristalina - *Polimorfismo e isomorfismo, la gran controversia*

Haüy postula que "a cada sustancia específica de composición química definida, capaz de existir en una forma cristalina, le corresponde una forma que es específica y característica de esta sustancia".



1822 - John Herschel (1792-1871)

Simetría

- Lateralidad de los cristales y rotación óptica

La luz y los cristales

Propone una relación causal entre la lateralidad de cristales de cuarzo (de derechas o de izquierdas) y el sentido de su rotación óptica. "On several remarkable Instances of deviation from Newton's Scale in the Tints developed by Crystals, with one Axis of Double Refraction, on exposure to Polarized Light", *Trans. Cambridge Philos. Soc.*, **1**, 21-53 (1822).

1822 - Friedrich Mohs (1773-1839)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Los siete sistemas cristalinos

Mineralogista alemán, enumera los siete sistemas cristalinos, o tipos de poliedros que se empaquetan regularmente llenando todo el espacio.

1830 - Johann Friedrich Christian Hessel (1796-1872)

Simetría

- Clases cristalinas

Desarrolla el método de deducción de las posibles combinaciones de elementos de simetría en los cristales a partir de la ley de los índices racionales de Haüy, y llega a la conclusión de que son 32, que constituyen las denominadas *clases cristalinas*. *Kristallometrie oder Krystallonomie und Krystallographie*. Este resultado pasó desapercibido durante 60 años, y fue derivado de forma independiente por Aksel Gadolin en 1867. *Abhandlung über die Herleitung aller krystallographischer Systeme*.

1833 - Franz Ernst Neumann (1798-1895)

Simetría

- Simetría cristalina y propiedades

Propone que cualquier simetría presente en un cristal ha de reflejarse también en la simetría de todas sus propiedades físicas: "Die thermischen, optischen und krystallographischen Axen des Krystalsystems des Gypses", *Ann. Phys.*, **103**, 240-274 (1833).

1839 - Willian H. Miller (1801-1870)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Indexación de las caras de los cristales

Introduce una notación sencilla que relaciona las caras del cristal con ejes de coordenadas, los índices de Miller. Mohs, Levy (1825) y Neumann (1826) habían propuesto previamente notaciones menos prácticas. Los índices de Miller se utilizan también para describir planos reticulares y, cuando se descubre la difracción de rayos X, para indexar diagramas de difracción. W. Miller: *Treatise on Crystallography*, Cambridge: J. and J. J. Deighton, 1839.

1840 – Friedrich Ludwig Hünefeld (1799-1882)

Cristaloquímica

- Primera cristalización de una proteína

Primera cristalización de una proteína de que tenemos constancia, la hemoglobina de la lombriz de tierra. En su libro *Der Chemismus in der thierischen Organisation*, explica como obtuvo unos cristales laminares al colocar sangre de una lombriz entre dos porta muestras. El nombre de "hemoglobina" lo

introdujo Felix Hoppe-Seyler en 1864 para referirse a la "sustancia colorante de la sangre". Su papel como transportador de oxígeno fue propuesto por el fisiólogo Claude Bernard hacia 1870. F. L. Hünefeld, *Der Chemismus in der thierischen Organisation* (Propiedades químicas en la organización animal, p. 160-161), Leipzig: F. A. Brockhaus, 1840.

1849 - Moritz L. Frankenheim (1801-1869)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Las redes de Bravais

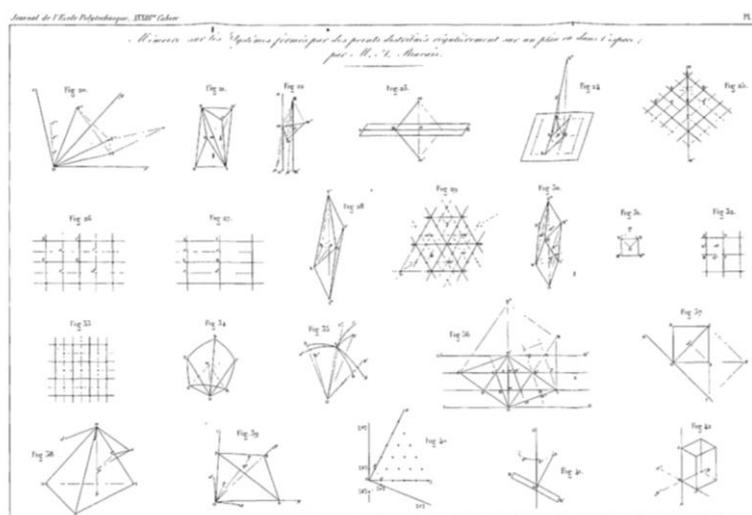
En su "Crystallonomische Aufsätze" (Ensayos en cristalografía), *Isis*, 19, 497-515, 542-565 (1826), Frankenheim asigna elementos de simetría a los sistemas cristalinos definidos por Weiss y Mohs, y define 32 grupos puntuales cristalográficos (clases cristalinas) que clasifica en cuatro sistemas cristalinos (el regular, el cuaternario, el binario y el sexenario). A partir de sus observaciones derivó 15 tipos de redes cristalinas.

1850 - Auguste Bravais (1811-1863)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Las redes de Bravais

Reduce a 14 el número de redes cristalinas propuestas por Frankenheim, que hoy conocemos como las *14 redes de Bravais*. Independientemente de Hessel estudia las relaciones de simetría existentes en los poliedros, basándose en la distribución simétrica de los vértices de un poliedro. Deducir las relaciones existentes entre los elementos de simetría. Propone también 32 clases cristalinas.



Precursor de la teoría reticular del cristal, Bravais considera un sistema de puntos o *nodos reticulares* a intervalos idénticos que denomina *hilera*. Por repetición equidistante y paralela de una hilera obtiene un *plano*, y por apilamiento de los planos obtiene la *red*. La red así definida es infinita y homogénea, y el volumen del paralelepípedo definido por tres traslaciones no coplanares es constante.

El año 1851 publica *Études cristallographiques* donde desarrolla la idea de que un cristal es el resultado de la agregación de moléculas de la misma especie, que se mantienen en sus posiciones de equilibrio por la acción de fuerzas atractivas y repulsivas. A. Bravais, *Études Cristallographiques*, París: Gauthier-Villars, 1866.

1849 – Thomas Young (1773-1829)

La luz y los cristales

- *Interferencia de la luz-onda*

En un experimento, con una aguja hizo dos agujeros en un papel negro, y mirando cerca de los agujeros a una cierta distancia de una fuente de luz observó una serie de anillos alternativamente brillantes y oscuros. Con este experimento descubre la interferencia de la luz, que interpreta a partir de la hipótesis ondulatoria. Ver *Miscellaneous works of the late Thomas Young*, vols.1 y 2, General Books, 2009.

1847 - Louis Pasteur (1822-1895)

Simetría

- *Disimetría y resolución óptica de enantiómeros*

Descubre uno de los conceptos más trascendentales en cristalografía: el concepto de *disimetría*. *Oeuvres de Pasteur*. "Mèmoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire", *C. R. Acad. Sci.* **26**, 535-538 (1848).

A partir de unos trabajos de Mitscherlich sobre paratartrato y tartrato de sodio y amonio en los que parecían sustancias idénticas con actividad óptica diferente, Pasteur realiza un trabajo que entrega a Biot, ya de avanzada edad, para ser presentado a la Academia de Ciencias de Paris. Leído el original, Biot invita a Pasteur a repetir los experimentos en su propia casa. Prepara la solución y la deja cristalizar. Pocos días después selecciona los dos tipos de cristales: de derechas y de izquierdas. Biot determina personalmente la actividad óptica de los cristales, y comprueba la previsión de Pasteur: los de derechas eran ópticamente dextrógiros y los de izquierdas eran levógiros.

Pasteur demuestra que todos los tartratos que en solución eran ópticamente activos son hemiédricos, y que el paratartrato, que era inactivo, en realidad es una combinación del mismo número de moléculas de los dos tartratos idénticos, uno ópticamente de izquierdas y el otro de derechas, con actividades ópticas opuestas que se anulan entre sí. También demostró que los cristales de una especie eran la imagen especular de la otra:

"Como existe una mano derecha idéntica pero no superponible a la mano izquierda".



Observa que existen dos tipos de sustancias ópticamente activas. Unas, como el cuarzo, en las que es el cristal el que es ópticamente activo mientras la sílice no lo es y debe su actividad a la distribución espacial de las unidades estructurales en el cristal. Y otras, como las sales del ácido tartárico, en las que es la disimetría molecular la que da lugar a la actividad óptica.



“Todos los productos artificiales obtenidos en el laboratorio tienen una imagen superponible. Por el contrario, la mayoría de los productos orgánicos naturales, yo casi diría que la totalidad si tengo que citar tan solo los que juegan un papel importante en los fenómenos de la vida vegetal y animal, son disimétricos y es lo que hace que existan disimetrías que hacen que sus imágenes no se puedan superponer”.

1874 - Jacobus Henricus van 't Hoff (1852-1829)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- Carbono tetraédrico

Van 't Hoff y Le Bel proponen, de manera independiente, la forma tetraédrica del átomo de carbono en las moléculas orgánicas. [Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuur-formulas in de ruimte](#) (Propuesta para extender las fórmulas estructurales utilizadas actualmente en Química en el espacio) Utrecht, 1874.

ca. 1870 - Évariste Galois (1831-1832), Camille Jordan (1838-1922)

Simetría

- La teoría de grupos

La teoría de grupos fue desarrollada por Évariste Galois (1831-1832), que murió a los 21 años en un duelo sin haber publicado su obra. Hacia 1870, Camille Jordan generaliza el trabajo de Galois utilizando la teoría de representaciones, y se ocupa de la aplicación de los grupos de Galois a los cristales, introduciendo así la teoría de los grupos espaciales de simetría cristalina. De los 230 grupos espaciales de simetría, combinaciones únicas de los 32 grupos puntuales con las 14 redes de Bravais, Jordan llega a describir 16 grupos bidimensionales y 174 tridimensionales

1879 - Leonhard Sohncke (1842-1897)

Simetría

- Grupos espaciales quirales

Deduce los 65 grupos espaciales que contienen tan solo operaciones propias de simetría (rotaciones, traslaciones y roto-traslaciones), es decir, los grupos quirales. [Entwicklung einer Theorie der Krystalstruktur](#), Leipzig: B. G. Teubner, 1879.

1883 - William Barlow (1845-1934)

Simetría

- Los grupos espaciales

Deduce los 230 grupos espaciales independientemente de Fedorov y Schönflies: "Probable nature of the internal symmetry of crystals", *Nature* (London), **29**, 186-188, 205-207, (1883).

1890 - Evdraph Stepanovitsch Fedorow (1893-1919)

Simetría

- Los grupos espaciales

Es el primero en describir la mayor parte de los grupos espaciales (228), pero publicó (1885, 1880 y 1890) sus trabajos en ruso, y no tuvieron difusión. Tan solo cuando Schönflies publica su propuesta en 1891, Fedorov envía un resumen a una revista alemana. W. W. Niktin, [La méthode universelle de Fedoroff](#), Ginebra: Atar, 1914. [La méthode universelle de Fedoroff: Atlas](#), 1914.

1891 - Arthur M. Schönflies (1893-1928)

Simetría

- Los grupos espaciales

Encuentra 227 grupos espaciales independientemente de Fedorov, al cual le reconoce la prioridad en el descubrimiento. Tras un intercambio de correspondencia llegan, conjuntamente a establecer los 230 grupos espaciales. *Krystallsysteme und Krystalstruktur*, Leipzig: B. G. Teubner, 1891.

1894 - Pierre Curie (1859-1906)

De las redes a los grupos espaciales

Simetría

- Planos de deslizamiento

El principio de Curie establece que la simetría de una causa se transmite a los efectos: *"Cuando ciertas causas producen ciertos efectos, los elementos de simetría de las causas deben encontrarse en los efectos producidos"*.

Posteriormente, este principio se formularía como: Los efectos pueden tener la misma simetría o una más alta que las causas, pero estas no pueden tener una simetría más alta que los efectos producidos. *Oeuvres de Pierre Curie*, París: Gauthier-Villars, 1908.

Curie también deduce nuevos elementos de simetría, como el plano de deslizamiento, indispensable para la completa deducción de los grupos espaciales de simetría.

1895 - Wilhelm Röntgen (1845-1923)



Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Descubrimiento de los rayos X

A finales de este año Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923), profesor de la Universidad de Würzburg, hace públicas unas fotografías que muestran los huesos de una mano de su esposa. Esta imagen la había obtenido con unos nuevos rayos que tenían un gran poder de penetración, y cuya naturaleza estaba por determinar, razón por la que propuso bautizarlos como "rayos X". La nueva radiación salía del extremo de un "tubo de descargas" cuando se hacían incidir los rayos catódicos producidos en el tubo. Por este descubrimiento recibió el primer premio Nobel de Física el año 1901. "On a New Kind of Rays", *Science*, 3, 227-231 (1896).



1905 – Charles Barkla (1877-1944)



Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - *Naturaleza electromagnética de los rayos X*

Barkla reproduce, con rayos X los experimentos realizados en 1808 por Étienne-Louis Malus para mostrar la polarización de la luz, y llega a la conclusión de que los rayos X son ondas electromagnéticas transversales. También observa que al hacer incidir rayos X sobre una sustancia, ésta emite nuevos rayos X "secundarios" característicos, y da lugar al nacimiento de la espectroscopía de rayos X, descubrimiento que le valió el premio Nobel de Física de 1917. C. G. Barkla, "Polarised Röntgen Radiation", *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **204**, 467-479, 1905; C. G. Barkla, "Secondary Röntgen Radiation", *Nature*, **71**, 440.

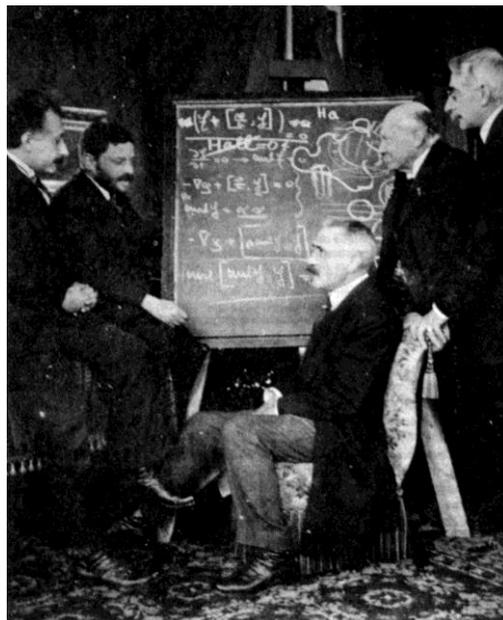


1905 – Paul Langevin (1872-1946)

Cristalofísica

- *Teoría del Magnetismo*

Langevin es el primero que avanza la teoría del diamagnetismo. Cada especie iónica tiene una susceptibilidad diamagnética específica, y consecuentemente existe un diamagnetismo atómico, iónico, y molecular así como cristales iónicos diamagnéticos. P. Langevin, "Sur la théorie du magnétisme", *J. Phys. Theor. Appl.*, **4**, 678-693 (1905).



Albert Einstein, Paul Ehrenfest, Paul Langevin, Heike Kamerlingh Onnes y Pierre Weiss en casa de Kamerlingh Onnes, en Leiden.



1906- William Barlow (1845-1934), William Jackson Pope (1870-1939), Paul Heinrich Ritter von Groth (1843-1927)

Cristaloquímica

- Composición química y forma cristalina

Barlow y Pope desarrollan los principios de empaquetamiento y deducción de estructuras de compuestos sencillos: W. Barlow, W. J. Pope, "Development of the Atomic Theory which Correlates Chemical and Crystalline Structure", *J. Chem. Soc., Trans.*, 89, 1675-1744 (1906). "The relation between the crystalline form and the chemical constitution of simple inorganic substances", *J. Chem. Soc., Trans.*, 91, 1150-1214 (1907). "The Relation Between the Crystal Structure and the Chemical Composition, Constitution, and Configuration of Organic Substances", *J. Chem. Soc., Trans.*, 97, 2308-2388 (1910).

Paul Heinrich von Groth hace una clasificación sistemática de minerales basada en la composición química y la estructura cristalina. *Chemische Kristallographie*, 5 Vols., Leipzig: Engelmann, 1906-1919. *Einleitung in die chemische Kristallographie*, Leipzig: Engelmann, 1904. *The Optical Properties of Crystals*, New York: John Wiley, 1910.

1907 - Georges Friedel (1865-1933)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Evidencia experimental de la ley de Bravais

La "ley de Friedel" establece que los diagramas de difracción reflejan 11 simetrías, que corresponden a los grupos centrosimétricos. Establece la primera clasificación de cristales líquidos, un estado mesomorfo entre sólido y líquido, con una cierta periodicidad. Distingue entre cristales líquidos "nemáticos" o formas de barra, "esmécticos" con formas en capas, y "colestéricos" o formas derivadas del colesterol. Las aplicaciones de los cristales líquidos en pantallas, relojes, etc. están muy desarrolladas.

G. Friedel, "Études sur la loi de Bravais", *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, 20, 326-455 (1907). G. Friedel, "Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen", *C. R. Acad. Sci.*, 157, 1533-1536 (1913). G. Friedel, "Les états mésomorphes de la matière", *Ann. Phys. (Paris)*, 18, 273-474 (1922). G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, Berger Levrault, París, 1926.

1908 - Yury Viktorovich Wulff (1863-1925)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Hábito cristalino

Wulff asume que la velocidad de crecimiento de un cristal en la dirección normal a una cara del cristal es inversamente proporcional a la densidad reticular de esta cara. También introduce la "falsilla de Wulff" en la proyección estereográfica. G. Wulf, "Zur Theorie der Kristallhabitus", *Z. Kristallogr.* 45, 433, (1908).

1907 - Vito Volterra (1860-1940)

Cristalofísica

- Dislocaciones

Primer trabajo importante sobre dislocaciones. V. Volterra, "Sur l'équilibre des corps élastiques multiplement connexes", *Ann. Ec. Norm. Super. Paris*, 24, 401-517 (1907).



1909 - Erwin Madelung (1881-1972)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- El enlace en cristales iónicos

Los primeros modelos para explicar la energía de enlace en un cristal son muy próximos en el tiempo a los primeros experimentos de difracción de rayos X. Madelung formula el modelo que significa uno de los triunfos de la teoría electrostática del estado sólido, aplicable a cristales iónicos como los haluros alcalinos, en los que los iones pueden ser considerados como cargas puntuales. *Die Mathematischen Hilfsmittel des Physikers*, 1936 (3a. ed.). "Das elektrische Feld in Systemen von regelmäßig angeordneten Punktladungen", *Phys. Z.*, **19**, 524-533 (1918). Este modelo sería refinado en 1918 con la ecuación de Born-Landé, y más tarde con la ecuación de Born-Mayer.

1909 -Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928)



Átomos, empaquetamiento, enlaces

- El enlace metálico

Enuncia la teoría electrónica de la materia. Fue galardonado con el Premio Nobel de Física de 1902. *The Theory of Electrons*, 1952 (traducción inglesa de *Resultats et problèmes de la theorie des electrons*, 1909).

1912 - Max Theodor Felix von Laue (1879-1960)



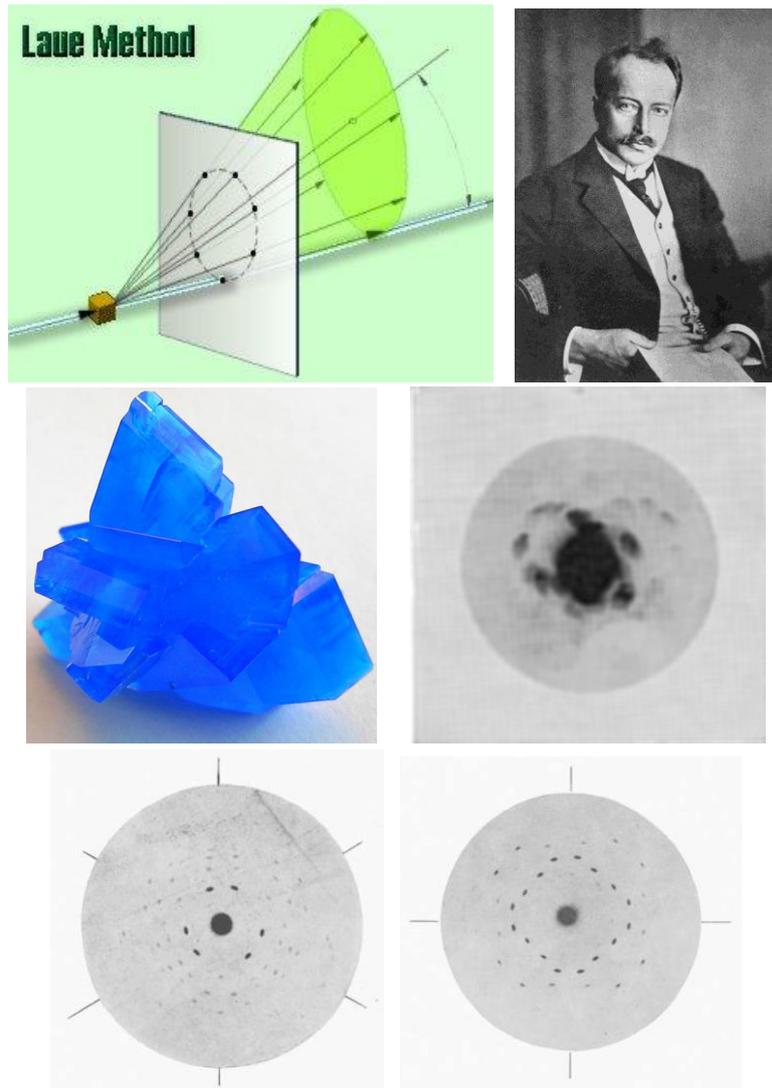
Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Difracción de rayos X

Laue hace su tesis doctoral con Planck y posteriormente se incorpora al Instituto de Física Teórica de la Universidad de Munich que dirige Sommerfeld. Allí, cuando la naturaleza de la radiación recientemente descubierta aun no estaba clara, basándose en el trabajo de Ewald, y en colaboración con Walter Friedrich y Paul Knipping, observa el efecto del paso de un haz fino de rayos X a través de un cristal de blanda de cinc, la difracción de rayos X, que prueba tanto el carácter de radiación electromagnética de estos rayos como la estructura reticular del cristal. Laue recibe el premio Nobel de Física en 1914 por este descubrimiento.

"Si la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la separación entre los átomos en los cristales, entonces debería obtenerse una especie de difracción al pasar esta radiación por el cristal"

Francisco Pardillo, catedrático de la Universitat de Barcelona, el mismo año del descubrimiento de la difracción de los rayos X por Max Von Laue, escribe en el *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.* **13**, 336-339 (1913): "En el Instituto de Física Teórica de la Universidad de Múnich se han realizado a principios del corriente año una serie de experimentos de tan gran importancia para la cristalografía, que no puedo sustraerme al deseo de contribuir a divulgarlos [...]. Los rayos X pueden servir, tal vez, para determinar la red propia de una sustancia cristalina..." (Salvador Galí, Exposició Centenari del Departament CMDM-UB).



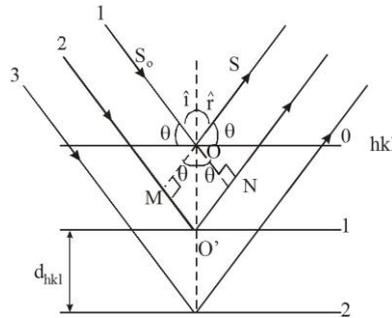
Fotografías de Laue de la blenda de zinc según los ejes de orden tres y cuatro: W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue; *Sitz. ber. Bayer. Akademie d. Wiss.*, 303-322, 8 de Junio 1912; reproducido en P. P. Ewald, ed., *50 Years of X-ray Diffraction*, Utrecht: Oosthoek (1962).

1912 - William Lawrence Bragg (1890-1971)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Ley de la difracción de rayos X*

Establece la fórmula que relaciona los diagramas de difracción con la estructura cristalina, conocida como ley de Bragg. Repitiendo el experimento de Laue, deduce que los rayos X son reflejados por planos en el interior de la estructura del cristal. W. L. Bragg, "The specular reflexion of X-rays", *Nature (London)*, **90**, 410 (1912).



1912 - Heinrich Baumhauer (1848-1926)

Cristaloquímica

- Politipismo

En su estudio de las tres variedades de carburo de silicio, propone el término "politipismo" para denotar la existencia de una sustancia en modificaciones diferentes pero relacionadas. Se trata de un caso particular de polimorfismo, en el que dos estructuras difieren tan solo en el empaquetamiento de capas de átomos. "Über die Kristalle des Carborundums", *Z. Kristallogr.*, **50**, 33-39 (1912).

1912 - William Henry Bragg (1862-1942)



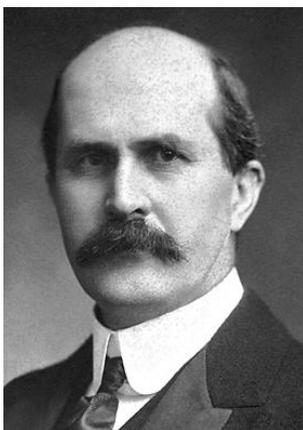
y William Lawrence Bragg (1890 - 1971)



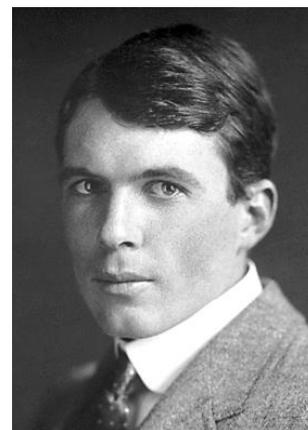
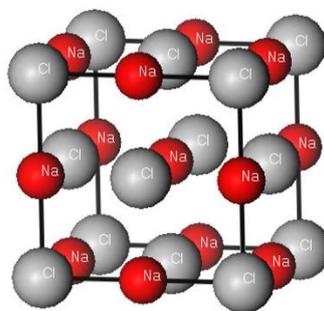
Cristaloquímica

- Ley de Bragg / Primeras estructuras cristalinas

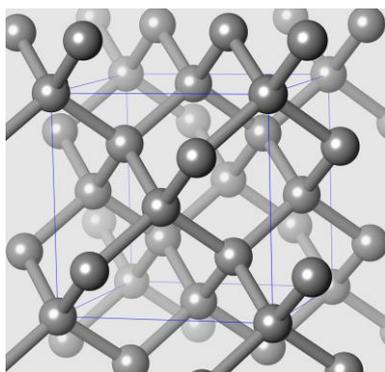
Padre e hijo determinan la estructura atómica subyacente en los cristales a partir de sus diagramas de difracción de rayos X. En sus primeros trabajos confirman la estructura del cloruro de sodio propuesta por Pope y determinan la del diamante. En 1915 recibirían conjuntamente el premio Nobel de Física. W. H. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals. (II)", *Proc. R. Soc. A*, **89**, 246-248 (1913); W. L. Bragg, "The Structure of Some Crystals as indicated by Their Diffraction of X-rays", *Proc. R. Soc. A*, **89**, 248-277 (1913); W. H. Bragg, W. L. Bragg, "The Structure of the Diamond", *Proc. R. Soc. A*, **89**, 277-291 (1913); W. H. Bragg, "The X-ray spectrometer", *Nature*, **94**, 199-200 (1914); W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X-rays and Crystal Structure*, Londres: Bell and Sons, 1916; W. L. Bragg, G. F. Claringbull, *Crystal Structure of Minerals*, Londres: G. Bell and Sons, 1965; W. L. Bragg, *Atomic Structure of Minerals*, Londres: Cornell University Press, 1937.



William Henry Bragg



William Lawrence Bragg



Representación actual de la estructura del diamante (izquierda) y modelo de W. H. Bragg (derecha), Museum of the Royal Institution, Londres (foto de A. Authier).

1913 – Henry G. J. Moseley (1887-1915) y Antonius van der Broek (1870-1926)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- Emisión de rayos X y número atómico

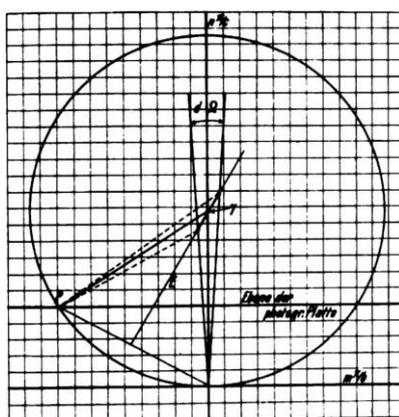
Moseley estudia los rayos X emitidos por diversos elementos y descubre la ley que lleva su nombre, que relaciona la longitud de onda de la radiación emitida con el número atómico propuesto por Van der Broek. Este hecho representa la consolidación tanto de la espectroscopía de rayos X como del sistema periódico. A. Van der Broek, "Intra-atomic charge", *Nature*, **92**, 372–373 (1913). H. G. J. Moseley, "The high-frequency spectra of the elements", *Phil. Mag.*, **26**, 1024 (1913).

1913 - Paul P. Ewald (1888-1985)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Red recíproca

Definiendo la red recíproca hace una interpretación geométrica de la ley de Bragg. P. P. Ewald, "Zur Theorie der Interferenzen der Röntgenstrahlen in Kristallen", *Phys. Z.*, **14**, 465-472 (1913). P. P. Ewald, "Das "reziproke Gitter" in der Strukturtheorie", *Z. Kristallogr. A*, **56**, 129-156 (1921). P. P. Ewald, ed.; *50 Years of X-ray Diffraction*, Utrecht: Oosthoek (1962).



Red recíproca y construcción de Ewald según el autor (1913).

A. Authier, *Acta Cryst.*, **A68**, 40-56, (2012).

1913 - Georges Friedel (1865-1933)

Cristaloquímica

- Estados mesomórficos



Cristales líquidos y cristales plásticos. G. Friedel, "Les états mésomorphes de la matière", *Ann. Phys. (Paris)*, **18**, 273-474 (1922). G. Friedel, *Leçons de Cristallographie*, París: Berger Levrault (1926).

1916 - Gilbert Newton Lewis (1875-1946)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

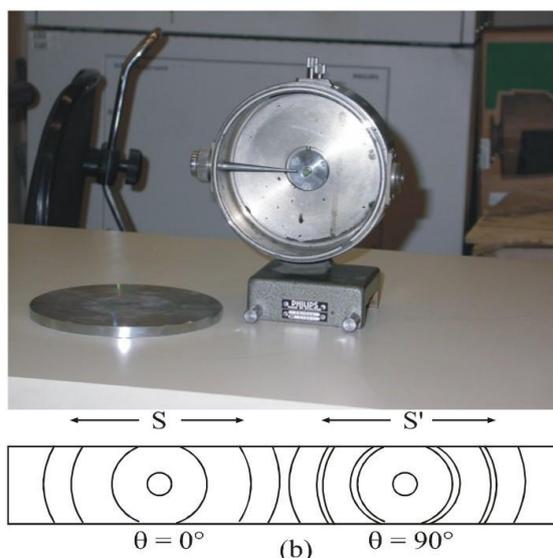
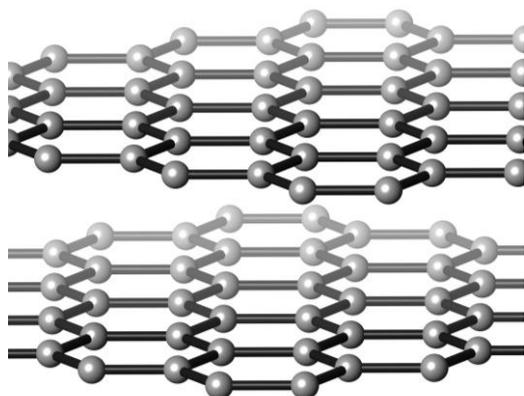
- *El enlace covalente por parejas de electrones*

Desarrolla la idea de que un enlace covalente consiste en un par de electrones compartidos. G. N. Lewis, "The atom and the molecule", *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 762-785 (1916); *L'àtom i la molècula*, Barcelona: Societat Catalana de Química, 2004 (traducción e introducción de J. Castells).

1916 - Peter Debye (1884-1966)  **y Paul Scherrer (1890-1969)**

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - **Difracción de rayos X por polvo cristalino**
Cristaloquímica

Muestran que los cristales pulverizados presentan un diagrama de difracción, y desarrollan el método de Debye-Scherrer para registrar la difracción del polvo cristalino (*The Collected Papers of Peter J. W. Debye*). Resuelven la estructura del grafito: "Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Roentgenlicht", *Phys. Z.*, **17**, 277-283, 291-301 (1916). Peter Debye recibiría el Premio Nobel de Química del año 1936 por sus estudios de difracción de rayos X y de electrones en gases.



1916 – Jan Czochralski (1885-1953)

Cristalofísica

- **Crecimiento cristalino a partir de un fundido**

El método Czochralski es un procedimiento para la obtención de monocristales. Es muy conocido como método de obtención de silicio monocristalino a partir de un cristal semilla depositado en un baño de silicio. Se utiliza mucho en la industria para la obtención de obleas (wafers) destinadas a la fabricación de transistores, circuitos electrónicos o células fotovoltaicas. El método consiste en utilizar un crisol que contiene el semiconductor fundido. La temperatura se mantiene justo por encima del punto de fusión para que no empiece a solidificar. En el crisol se introduce una varilla que gira lentamente y que en el extremo tiene un pequeño monocristal del mismo semiconductor, que actúa como semilla. Al contacto con la superficie del semiconductor fundido, este se agrega a la semilla, solidificando con su red cristalina orientada de la misma forma, con lo que el monocristal crece. La varilla se va elevando muy lentamente y en su extremo inferior se va formando un monocristal cilíndrico. J. Czochralski; "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", *Z. Phys. Chem.*, **92**, 219-221 (1918).

1919 - Paul Niggli (1888-1953)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - **Grupos espaciales y extinciones sistemáticas**

A pesar de que los grupos espaciales habían sido descritos mucho antes, la información que contienen no había sido utilizada en el estudio de las estructuras cristalinas hasta que Niggli, a partir



de descripciones gráficas y analíticas de los grupos espaciales describe las implicaciones en la difracción de rayos X, esencialmente las extinciones sistemáticas. *Geometrische Kristallographie des Diskontinuums*. Leipzig: Germans Bornträger, 1919. *Handbuch der Experimentalphysik*, Vol. 7, Part 1, *Kristallographische und strukturtheoretische Grundbegriffe*, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1928.

1920 – Jan Valasek (1926-1968)

Cristalofísica

- Ferroelectricidad

A partir de estudios anteriores sobre la piezoelectricidad de la sal de Rochelle, Valasek propone el mismo tipo de comportamiento cuando se registra la polarización eléctrica en función de un campo eléctrico aplicado, propiedad denominada ferroelectricidad, análoga al comportamiento magnético conocido como ferromagnetismo. La siguiente sustancia ferroeléctrica descubierta fue el KDP (dihidrogenofosfato de potasio). J. Valasek, "Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt", *Phys. Rev.*, **15**, 537-538 (1920).

1920 - William Lawrence Bragg (1890-1971)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- El tamaño de los átomos

Bragg introduce el concepto de radio covalente: "The arrangement of atoms in crystals", *Phil. Mag.*, **40**, 169-189 (1920); disponible [versión electrónica](#).

1920 - Alfred Landé (1888-1976)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- El tamaño de los iones

Arnold Sommerfeld, de la Universidad de Munich y director de tesis de Landé lo envió en 1913 a la Universidad de Göttingen como asistente especial de Física de David Hilbert para reemplazar a Paul Peter Ewald, enviado también por Sommerfeld en 1912. Landé también estuvo en contacto directo con Max Born. En 1920 introdujo el concepto de radios iónicos. "Bemerkung über die Grösse der Atome", *Z. Phys.*, **2**, 87-89 (1920).

1920 - Evgraf Stepanovich Fedorov (1853-1919)

Cristaloquímica

- Análisis cristaloquímico

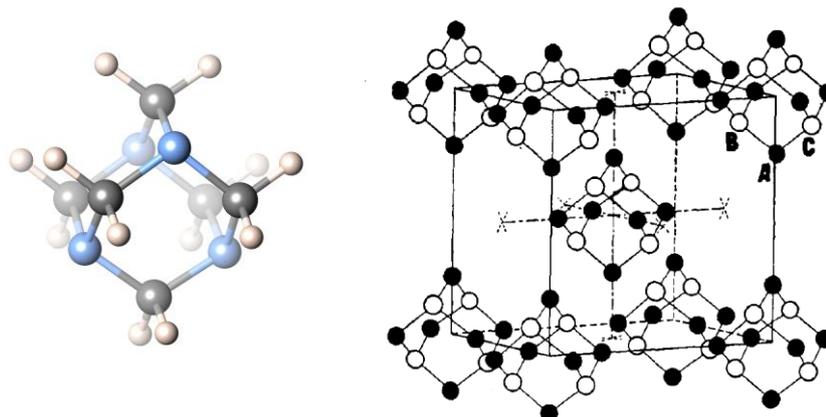
Fedorov se dedicó a las matemáticas, cristalografía y mineralogía. En 1893 publica su clásico trabajo "El método teodolítico en mineralogía y petrología". En su monumental obra de 1920 Fedorov utiliza sus ideas estructurales para deducir los parámetros de red de un gran número de especies cristalinas a partir de datos morfológicos. E. S. Fedorov; *Das Krystallreich: Tabellen zur Krystallochemischen Analyse*, St. Petesburg: Academy of Sciences, 1920.

1922 - Roscoe G. Dickinson (1894-1945) y Albert L. Raymond

Cristaloquímica

- Primera estructura molecular 3D

Determinan la estructura de la hexametilentetraamina, primera estructura tridimensional de una molécula: "The Crystal Structure of Hexamethylene-Tetramine", *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 22-29 (1922). Presentada como Master Thesis de Raymond en Caltech en 1923.



Otras estructuras moleculares primerizas: D-manitol, K. Backer, H. Rose, "Röntgenspektroskopie an organischen Verbindungen", *Z. Phys.* 14, 369 (1923); acetato y propionato de berilo, W. Bragg, T. Morgan, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **104**, 437-451 (1923).

1922 - Ralph W. G. Wyckoff (1897-1994)

Simetría

- *Tablas de simetría espacial*

En 1919 Wyckoff presenta su Tesis sobre la resolución cristalográfica de las estructuras del NaNO_3 y $\text{Cs}(\text{ICl}_2)$. En 1922 publica un libro que contiene tablas con las coordenadas de las posiciones generales y especiales permitidas por los elementos de simetría, y que fueron el embrión de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X, que aparecieron en 1935. Las posiciones generales y las posiciones especiales también se denominan posiciones Wyckoff en honor suyo. R. W. G. Wyckoff; *The analytical Expression of the Results of the Theory of Space Groups*, 180 pp., Washington, DC: Carnegie Institute of Washington, 1922.

1922 - Aleksei Vasilevich Shubnikov (1887-1970)

Cristaloquímica

- *Ley de la cristalografía química*



Una formulación actual de la ley de Shubnikov podría ser: el número de átomos de diferentes especies está relacionado con los otros como multiplicidades de sistemas regulares de puntos, es decir como el inverso de los correspondientes órdenes de simetría u órdenes de los grupos puntuales. Como consecuencia de esta ley dedujo 13 posibles formulaciones químicas de compuestos binarios y 65 de compuestos ternarios. "Fundamental law of Crystal chemistry", *Bull. Acad. Sci. USSR*; 515-524 (1922).

1912 - Max Born (1882-1970)

Cristaloquímica

- Teoría atómica del estado sólido

Los trabajos de Born significan un punto de inflexión en la aproximación teórica al estado sólido. Desarrolla la base de la dinámica de red, aplicó la teoría cuántica a las vibraciones de los átomos en la red cristalina e hizo aportaciones a las frecuencias características, el calor específico en función de la temperatura, la expansión térmica y otras propiedades. M. Born, *Atomtheorie des festen Zustandes*, Leipzig: Teubner (1923). M. Born, T. von Karman, "Schwingungen in Raumgittern", *Phys. Z.*, **13**, 297-309 (1912). "A thermo-chemical application of the lattice theory". *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, **21**, 13-24 (1919); M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford: Clarendon Press, 1954; E. Madelung, "Molekulare Eigenschwingungen", *Nachr. Ges. Wissen. Göttingen*, 100-106 (1909).

1924 - Karl Weissenberg (1893-1976)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Método fotográfico de Weissenberg

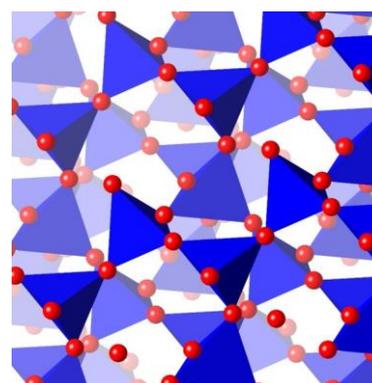
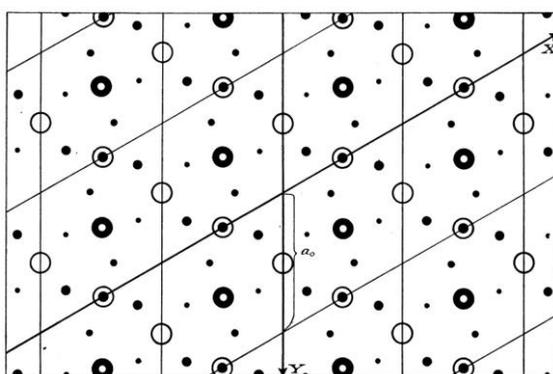
En 1924 Weissenberg, tan solo 12 años después del descubrimiento de la difracción de los rayos X, establece el *método Weissenberg*, que ha inspirado todos los otros métodos de difracción con monocristal. El método Weissenberg permite indexar completamente el diagrama de difracción y, midiendo las intensidades de los máximos de difracción, remontar a las posiciones atómicas. K. Weissenberg, "Ein neues Röntgengoniometer", *Z. Phys.*, **23**, 229-238 (1924).

1926 - Ralph W. G. Wyckoff (1897-1994)

Cristaloquímica

- Estructura del cuarzo β

Wyckoff estudia por primera vez los cambios de estructura que tienen lugar entre dos formas polimórficas, las del cuarzo que pasa de la forma α a la β a 575°C. "Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β Quarz", *Z. Krist.*, **63**, 507-537 (1926); [versión digital](#).



1926 - Yakov (J.) Il'ich Frenkel (1894-1952)

Cristalofísica

- Vacantes y defectos cristalinos

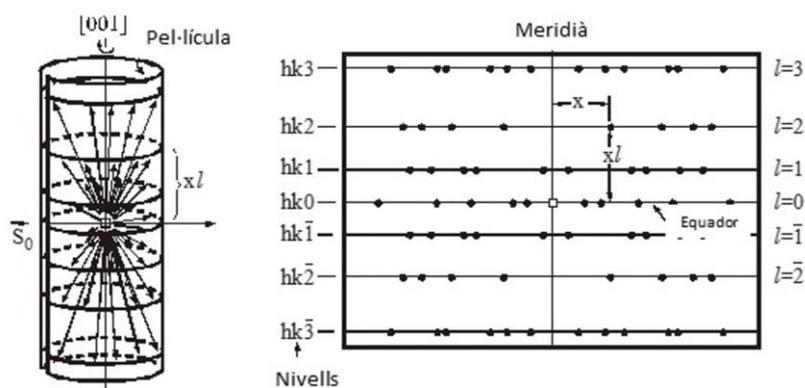
Propone la noción de "vacante", y contribuye al estudio de los defectos cristalinos, y de las deformaciones. Sus teorías han resultado importantes para el estudio de las dislocaciones. "Zur Theorie der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit kristallinischer Körper", *Z. Phys.*, **37**, 572-609 (1926).

1926 - John Desmond Bernal (1901-1971)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Red recíproca y método oscilatorio de cristal único*

Bernal muestra una nueva dirección en el análisis de las estructuras cristalinas. Aporta la base para futuros desarrollos, en particular de los métodos con película móvil, pero también de los difractómetros para monocristal. Con su trabajo, basado en Bravais y Ewald, la red recíproca pasa a ser el núcleo de todos los trabajos de difracción de rayos X. J. D. Bernal, "On the interpretation of X-Ray single-crystal rotation photographs", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **113**, 117-160 (1926). J. D. Bernal, D. Crowfoot, "X-ray photographs of crystalline pepsin"; *Nature (London)*, **133**, 794-795 (1934).



1927 - Clinton Davisson (1881-1958) y George Paget Thomson (1892-1975)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Difracción de electrones por cristales*

Comprueban que los cristales también difractan los electrones, demostrando así la naturaleza ondulatoria de los electrones. Recibieron el Premio Nobel de Física en 1937. C. Davisson, L. H. Germer, "The Scattering of Electrons by a Single Crystal of Nickel", *Nature*, **119**, 558-560 (1927); G. P. Thomson, A. Reid, "Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film", *Nature*, **119**, 890 (1927).

1927 - Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947)

Cristaloquímica

- *Reglas cristaloquímicas*

Asumiendo que en el NaCl los iones están en contacto, Goldschmidt calcula el radio del catión a partir del ya conocido radio aniónico. También propone que un incremento en el número de coordinación va acompañado de un incremento en la distancia interatómica.

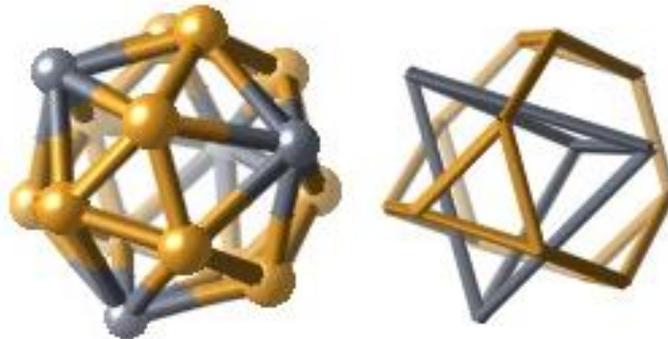
V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Vol. 8, Untersuchung über Bau und Eigenschaften von Kristallen, pp. 1-156, Oslo: Norske Videnskaps-Akademi, 1927.

1927 - James Byron Friauf (1896-1972)

Forma, geometría y estructura cristalina

- *Poliedros de Friauf*

Estructura cristalina de dos compuestos intermetálicos, Cu_2Mg y CuAl_2 : "The Crystal Structures of Two Intermetallic Compounds", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 3107-3114 (1927). Un poliedro de 16 vértices con caras triangulares presente en esta estructura es frecuente en cristales de aleaciones metálicas y se denomina poliedro de Friauf.

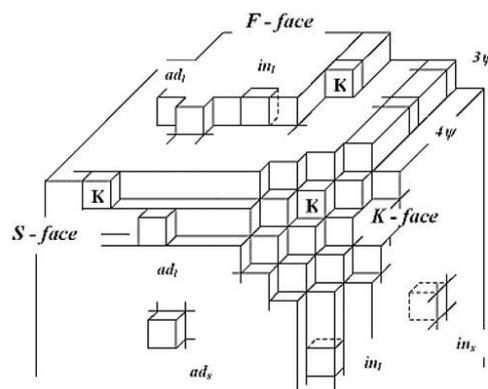


1927 – Walther Ludwig Julius Kossel (1888-1956)

Cristalofísica

- *Teoría del crecimiento cristalino*

En 1928, Kossel propone la teoría cinética del crecimiento cristalino, que posteriormente será conocida como modelo Kossel-Stranski. W. Kossel; "Zur Theorie des Kristallwachstums", *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Math. Phys.*, 135-143 (1927).



1928 – Ivan Nikolov Stranski (1897-1979)

Cristalofísica

- *Teoría del crecimiento cristalino*

Stranski, juntamente con Kossel con el que trabajó, están considerados como los padres de la investigación en crecimiento cristalino. I. N. Stranski, "Crystal Growth", *Z. Phys. Chem.* **136 A**, 259-278 (1928).

1928 - Felix Karl Ludwig Machatschki (1895-1970)

Cristaloquímica

- Clasificación estructural de los silicatos

El desarrollo de la determinación estructural permite la clasificación de familias de compuestos como los silicatos. Se admite que el grupo tetraédrico SiO_4 puede polimerizar compartiendo vértices. Se describen estructuras con dímeros, trímeros, anillos, cadenas sencillas y dobles, planos, y estructuras tridimensionales. "Zur Frage der Struktur und Konstitution der Feldspate", *Zentralbl. Mineral. Geol. Paläontol. A*, 97-104, 1928.

1929 – Pierre-Ernest Weiss (1865-1940) y Robert Forrer

Cristalofísica

- Experimentación en ferromagnetismo

Weiss y Forrer descubren que algunos óxidos mixtos presentan propiedades ferromagnéticas. P. Weiss, R. Forrer, "La saturation absolue des ferromagnétiques et les lois d'approche en fonction du champ et de la temperature", *Ann. Phys. (Paris)*, **12**, 279-372 (1929).

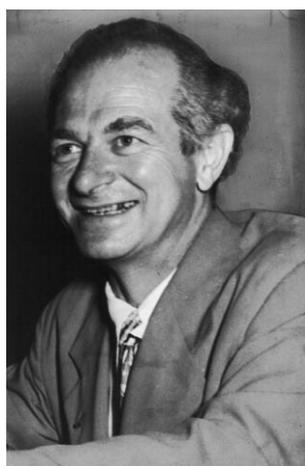
1929 - Linus Carl Pauling (1901-1994)



Cristaloquímica

- Reglas de Pauling

En un trabajo publicado en 1927 utiliza los radios iónicos para intentar explicar la estabilidad relativa de estructuras diferentes (como cloruro de sodio y cloruro de cesio). Este trabajo acaba dando lugar a las conocidas "cinco reglas de Pauling" que permiten predecir la estructura de los sólidos iónicos, todavía utilizadas actualmente. Pauling recibió el Premio Nobel de Química en 1954 por sus estudios sobre el enlace químico y por la elucidación estructural de sustancias complejas. L. Pauling, "The size of ions and the structure of ionic crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 765-790 (1927). L. Pauling, "The principles determining the structure of complex ionic crystals", *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010-1026 (1929). L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.



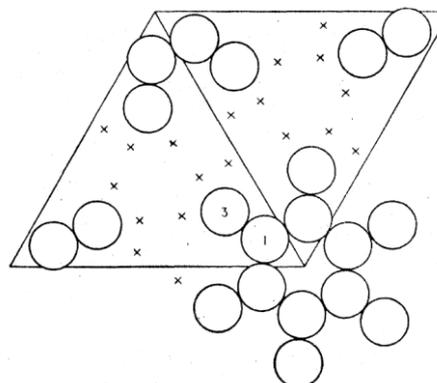
1929 - Kathleen Yardley (Lonsdale) (1903-1971)

Cristaloquímica

- Estructura del benceno

Estructura del hexametilbenceno, una de las primeras determinaciones estructurales completas de un cristal molecular. Esta estructura demuestra la conjetura de Kekulé de 1865: el benceno es una

molécula anular hexagonal, plana y simétrica, con todos los enlaces C-C iguales. K. Lonsdale, "The structure of the benzene ring", *Nature (London)*, **122**, 810, 1928.



G. Ferry, *Nature*, **505**,609 (2014).

1930 – Léon Brillouin (1890-1970)

Cristalofísica

- *Teoría de zonas de los cristales*

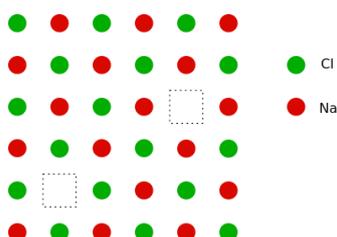
Todos los puntos de la red recíproca próximos al origen están unidos al origen por líneas rectas. Estas líneas están cortadas perpendicularmente por planos, y la intersección de estos planos forma la primera zona de Brillouin. Otras zonas se definen con los siguientes vecinos. Estas zonas dan lugar a las bandas en la teoría de bandas. Cada estado electrónico se representa por un vector dibujado desde el origen en una dirección perpendicular al frente de onda electrónico, y de longitud inversamente proporcional a la longitud de onda. La superficie que pasa por el final de los vectores más largos se denomina superficie de Fermi. L. Brillouin, "Les électrons libres dans les métaux et le rôle des réflexions de Bragg", *J. Phys. Radium*, **1**, 377-400 (1930). L. Brillouin, *Wave Propagation in Periodic Structures*, Nova York: McGraw-Hill, 1946.

1930 – Carl Wilhelm Wagner (1901-1977) y Walter Hermann Schottky (1886-1976)

Cristalofísica

- *Defectos de Schottky*

Wagner y Schottky proponen uno de los primeros modelos de los mecanismos de difusión en materiales cristalinos. El primer mecanismo es el *intercambio* que obligatoriamente implica algunos movimientos de los vecinos más próximos. El segundo es un *defecto de Frenkel*, que implica el movimiento de un átomo a una posición intersticial. Finalmente, el movimiento puede producirse a una vacante ya existente, que se denomina *defecto de Schottky*. C. Wagner, W. Schottky, "Theorie der geordneten Mischphasen", *Z. Phys. Chem. B*, **11**, 163-210 (1930).



1931 - Fritz Laves (1906-1978)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Principios de estabilidad

Deduce las 11 redes que forman polígonos en el plano, que habían sido propuestas por Kepler. F. Laves, "Ebenenteilung und Koordinationszahl", *Z. Kristallogr.*, **78**, 208-241 (1931).

1931 - Wilson A. Bentley (1865 - 1931)

Forma, geometría y estructura cristalina

- Otra vez los copos de nieve

Snow Crystals, New York: McGraw-Hill, 1931. Primera edición de uno de los libros más destacables escrito por un científico aficionado. Aportó la evidencia científica de que "no hay dos copos de nieve iguales". [Wilson Bentley](#) tomó fotografías en la granja de su familia, en Jericho, Vermont y consiguió publicarlas en un libro, justo pocos días antes de morir de un ataque de neumonía.

1931 – Wolfgang Berg (1908-1984)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Topografía de rayos X

La topografía de rayos X es un método basado en la difracción de Bragg. Las imágenes de topografía registran el perfil de intensidad de un haz de rayos X difractado por un cristal. Representan un mapa bidimensional de intensidades. Las topografías revelan las irregularidades en una red cristalina no ideal. Se utiliza para monitorizar la calidad cristalina y visualizar defectos en diversos materiales cristalinos. W. Berg, "An X-ray method for study of lattice disturbances of crystals", *Naturwiss.*, **19**, 391-396 (1931).

1933 – Ernst August Friedrich Ruska (1906-1988)



Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Microscopio electrónico

Ruska postula que los microscopios que utilizan electrones con longitud de onda 1000 veces más corta que la de la luz visible, pueden aportar imágenes más detalladas de los objetos que los microscopios que utilizan luz, en los que la magnificación está limitada por la magnitud de las longitudes de onda. Premio Nobel de Física de 1986.





1934 - John Desmond Bernal (1901-1971)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - Difracción de rayos X por proteínas y virus

A principios de la década de 1930 comienzan a aparecer resultados sobre la determinación de la estructura cristalina de moléculas orgánicas complejas. Los cristales de proteínas, aunque en algunos casos pueden obtenerse, son inestables debido a que contienen mucha agua de cristalización. Además, pierden orden interno al deshidratarse en el aire o por efecto de los rayos X. Bernal y Crowfoot demuestran que es necesario montar los cristales de proteína con sus aguas madre para obtener un buen diagrama de difracción. J. D. Bernal, I. Fankuchen, D. P. Riley, "Structure of the crystals of tomato bushy stunt virus preparation", *Nature*, **142**, 1075 (1938). J. D. Bernal, I. Fankuchen, "X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations", *J. Gen. Physiol.*, **25**, 111-65 (1941).

1934 - Arthur Lindo Patterson (1902-1966)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - Función de Patterson

La función de Patterson supone un gran avance en la resolución de estructuras cristalinas. Esta función hace posible el análisis de estructuras orgánicas complejas. Utilizando la teoría de Fourier para analizar las intensidades de un diagrama de difracción, Patterson propuso una función tridimensional, una serie de Fourier, que utilizando los cuadrados de los factores de estructura no requiere información sobre la fase. A. L. Patterson, "A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals", *Phys. Rev.* **46**, 372-376 (1934). A. L. Patterson, "A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals", *Z. Krist.*, **90**, 517-542 (1935). A. L. Patterson, G. Tunell, "A method for the summation of Fourier series used in the X-ray analysis of Crystal structures", *Am. Mineral.*, **27**, 655-679 (1942).

$$P(u, v, w) = \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 e^{-2\pi i(hu+kv+lw)}.$$

1934 - Martin Julian Buerger (1903-1986)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - Interpretación datos de difracción de rayos X

A partir de 1934 la mayor parte de cámaras Weissenberg aplican el método de igual inclinación propuesto por Buerger que facilita la indexación completa de los diagramas de difracción. M. J. Buerger, "The Weissenberg reciprocal lattice projection and the technique of interpreting Weissenberg photographs", *Z. Krist.*, **88**, 356-380 (1934). M. J. Buerger; *The Precession Method in X-ray Crystallography*, Nova York: John Wiley, 1964.

1935 - Charles Mauguin (1878-1958) y Karl Hermann (1895-1961)

Simetría - Símbolos para los grupos espaciales

Publican unos símbolos sencillos para la notación de los grupos espaciales, los símbolos de Hermann-Mauguin que todavía hoy se utilizan: C. H. Hermann, C. Mauguin; *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Vol. 1, C. H. Hermann, ed., Berlin: Germans Bornträger, 1935.



1936 - Kathleen Yardley (Lonsdale) (1903-1971) y Kariamanickam Srinivasa Krishnan (1989-1961)

Cristalofísica

- *Propiedades diamagnéticas de cristales moleculares*

Lonsdale y Krishnan miden las propiedades diamagnéticas de un gran número de cristales moleculares aromáticos. A partir de estos resultados pudieron determinar las principales susceptibilidades magnéticas de moléculas individuales. K. Lonsdale, K. S. Krishnan, "Diamagnetic anisotropy of crystals in relation to their molecular structure", *Proc. R. Soc. London*, **156**, 597-613 (1936).

1937 - Hermann Arthur Jahn (1907-1979) y Edward Teller (1908-2003)

Cristaloquímica

- *El efecto Jahn-Teller*

Estudian las distorsiones de los poliedros de coordinación. El efecto Jahn-Teller describe la distorsión geométrica de moléculas no lineales en ciertas circunstancias. Se acostumbra a observar en complejos octaédricos de metales de transición, y es muy común en complejos hexacoordinados de cobre (II). H. A. Jahn, E. Teller, "Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. Orbital degeneracy", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **161**, 220-235 (1937).

1937 - André Guinier (1911-2000)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Difracción de rayos X con polvo cristalino*

Guinier, con otros autores, desarrolla el método Debye-Scherrer de difracción con polvo cristalino, utilizando radiación monocromática. A. Guinier, "Rayons-X-dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intenses avec un rayonnement monochromatique", *Compt. R. Acad. Sci.*, **204**, 1115-1116 (1937). A. Guinier, "La diffraction des rayons X aux tres petits angles: application à l'étude de phénomènes ultramicroscopiques", *Ann. Phys. (Paris)*, **12**, 161-238 (1939).

1937 - Joseph D. H. Donnay (1902-1994) y David Harker (1906-1991)

Cristaloquímica

- *Relación estructura-morfología*

Continuando los trabajos de Bravais, Donnay y Harker muestran que muchas anomalías en la relación entre estructura y morfología se pueden resolver teniendo en cuenta que los elementos de simetría con un componente de traslación (planos de deslizamiento y ejes helicoidales) reducen el espaciado interplanar, y por tanto la densidad reticular, de los planos perpendiculares al elemento de simetría. Demuestran que la morfología es función de la geometría y del grupo espacial al mismo tiempo. J. D. H. Donnay, D. Harker, "A new law of Crystal morphology extending the law of Bravais", *Am. Mineral.*, **22**, 446-467 (1937).

1938 - Powder Diffraction File

Cristaloquímica

- *Compilación de datos de difracción de polvo*

La Dow Chemical Company permite que sus datos, publicados inicialmente por Hanawalt, Rinn y Frevel en 1938, se reimpriman en fichas de 3 x 5 pulgadas, bajo los auspicios de la American Society for Testing and Materials (ASTM), y que aparecieron en 1941 como el primer conjunto de datos del Powder Diffraction File (PDF). J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, "Chemical Analysis by X-Ray Diffraction", *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 457-512 (1938).

1939 - Linus Pauling (1901-1994)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- Los radios de Van der Waals

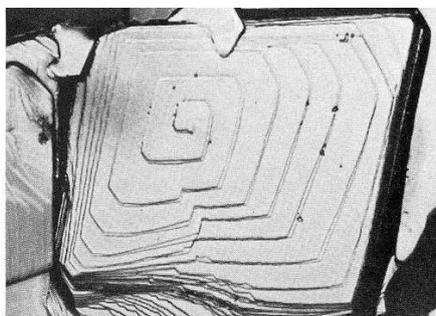
La publicación del libro de Pauling ejerce una gran influencia en las ideas del momento sobre la Química estructural, que repercuten en los estudios cristalográficos con rayos X. *The Nature of the Chemical Bond*, Ithaca, NY: Cornell University Press, 1939.

1939 - Johannes (Jan) Martinus Burgers (1885-1981)

Cristalofísica

- Dislocaciones helicoidales

Burgers introduce un tratamiento general que engloba las dislocaciones lineales y helicoidales. J. M. Burgers, "Some considerations on the fields of stress Connected with dislocations in a regular crystal lattice I", *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **42**, 293-325 (1939). J. M. Burgers, "Some considerations on the fields of stress Connected with dislocations in a regular crystal lattice II. Solutions of the equations of elasticity for a non-isotropic substance of regular crystalline symmetry", *Proc. K. Ned. Akad. Wet.* **42**, 378-399 (1939).



D. Aquilano, *J. Cryst. Growth*, 37, 215 (1977).

1939 - Max Volmer (1885-1965)

Cristalofísica

- Teoría atómica del crecimiento cristalino

Los trabajos de Volmer son uno de los pilares del desarrollo conceptual del crecimiento cristalino basado en el modelo teórico TLK (Terrace – Ledge – Kink). M. Volmer, *Kinetic der Phasenbildung*, Dresden y Leipzig: Steinkopf (1939).

1944 - Gopalasamudram Narayana Ramachandran (1922-2001)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Topografía por rayos-X

Ramachandran desarrolla algoritmos que incrementan extraordinariamente la calidad de los resultados obtenidos con topografía de rayos X y reducen el tiempo de computación para la reconstrucción de la imagen. Realiza los primeros experimentos con cristales de diamante. G. N. Ramachandran, "X-ray topographs of diamond", *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, **19**, 280-294 (1944).

1945 - Heinrich Heesch (1906-1995) y Alexei Vasil'evich Shubnikov (1945-)

Simetría

- Antisimetría y grupos magnéticos

Introducen la antisimetría con el objeto de poder considerar átomos con espín, dando lugar a los 1651 grupos espaciales de Shubnikov, necesarios para describir la estructura magnética de cristales

formados por átomos o moléculas con espín. En contra de lo que su nombre sugiere, la antisimetría (o *simetría coloreada*) es un tipo especial de simetría, que consiste en repetir los componentes básicos al mismo tiempo que se invierte alguna propiedad, por ejemplo, cambiando el color de blanco a negro, como hizo en un buen número de sus obras Mauritius Escher. A. V. Shubnikov, *Simetría y Antisimetría de Figuras Finitas* (en ruso) Moscú, 1951; traducido al inglés en A. V. Shubnikov, N. V. Below, *Colored Symmetry*, W.T. Holser, ed., Oxford. Pergamon Press, 1964.

1946 - Ernest Omar Wollan (1902-1984) y Clifford Glenwood Shull (1915-2001)



Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Difracción de neutrones

Los neutrones se incorporan al abanico de la difracción de la mano de Wollan y Shull. Esta técnica permite la localización de los núcleos atómicos en los cristales, mientras que la difracción de rayos X localiza la densidad electrónica. La difracción de neutrones es especialmente útil para determinar la posición de los átomos de hidrógeno, aunque esta técnica requiere el uso de un acelerador de partículas. Fueron de los primeros en proponer los neutrones para investigar la estructura de materiales. En 1944 solicitaron permiso al director de los Clinton Laboratories (ahora Oak Ridge National Laboratory) para utilizar los neutrones que salían del reactor X-10 para estudiar la difracción de neutrones por monocristales. Instalaron un espectrómetro y realizaron observaciones en un cristal de yeso. Shull recibió el premio Nobel de Física en 1994, no así Wollan, que ya había fallecido.



Clifford Shull (derecha) y Ernest O. Wollan con un espectrómetro de neutrones de doble cristal, en el reactor ORNL X-10 de grafito, en 1949.

1946 - Walter Guyton Cady (1874–1974)

Cristalofísica

- Piezoelectricidad

La vibración de los cristales bajo la influencia de un campo eléctrico fue utilizada por Cady en 1918 para producir un resonador piezoeléctrico. Este dispositivo puede producir vibraciones de alta frecuencia que tienen muchas aplicaciones en relojes de cuarzo y en controladores de frecuencia para radio y televisión, entre otras. El libro de 1946 recoge todo su trabajo. W. G. Cady, *Piezoelectricity*, Nova York: McGraw-Hill, 1946.



1947 - Nikolai Vasilyevich Belov (1891-1982)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- Empaquetamiento y grupos de simetría

La teoría del empaquetamiento enunciada por Barlow en 1883 es desarrollada por Belov para estructuras inorgánicas, y por Kitaigorodskii para estructuras orgánicas. También trabaja con Shubnikov sobre la simetría de color. N. V. Belov, *Structures of Ionic Crystals and Metallic Phases* (en ruso), Moscou: Izd-vo An SSSR, 1947. A. V. Shubnikov, N. V. Belov, *Colored Symmetry*, W.T. Holser, ed., Oxford: Pergamon Press (1964).

1947 - General Electric

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Radiación sincrotrón

Primera observación de luz producida por un sincrotrón en Schenectady. F. R. Elder, A. M. Gurewitsch, R. V. Langmuir, H. C. Pollock, "Radiation from Electrons in a Synchrotron", *Phys. Rev.*, **71**, 829-830 (1947).

1948 - Paul Ewald y Julio Garrido

Cristaloquímica

- Nacimiento de la revista *Acta Crystallographica*

Se inicia la publicación de la revista *Acta Crystallographica* por parte de la International Union of Crystallography, nacida el año anterior de su primera Asamblea General, que escogió a Sir Lawrence Bragg como presidente del Comité Ejecutivo y a Paul Ewald como editor de la revista. El precio de la suscripción se fijó en \$ 10 por volumen y se confió la impresión a la *Cambridge University Press*. El primer artículo del primer número de esta revista es de Julio Garrido, del Instituto Nacional de Física y Química de Madrid: J. Garrido, "Observations sur la diffusion des rayons X par les cristaux de ClO_3Na ", *Acta Crystallogr.*, **1**, 3-5 (1948). En el mismo número también aparece una [recensión](#) del libro de Garrido y Orland, *Los rayos X y la estructura fina de los cristales: fundamentos teóricos y métodos prácticos*, Madrid: Dossat (1946).

1948 - Louis Eugène Félix Néel (1904-2000)

Cristalofísica

- Teoría del antiferromagnetismo

Desarrolla la teoría del ferrimagnetismo. Supone que, igual que en el grupo antiferromagnético, hay dos redes interpenetradas y que los momentos magnéticos de los átomos en las dos redes son opuestos y diferentes. El equivalente antiferromagnético al punto de Curie se denomina "punto de Néel". L. Néel, "Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme", *Ann. Phys. (Paris)*, **3**, 137-198 (1948).

1949 - Clifford G. Shull (1915-2001)  y James Samuel Smart

Cristalofísica

- Estructura magnética

Shull (premio Nobel de Física en 1994) y Smart realizan la primera determinación de una estructura magnética, la del MnO , utilizando difracción de neutrones: C. G. Shull, J. S. Smart, "Detection of Antiferromagnetism by Neutron Diffraction", *Phys. Rev.*, **76**, 1256 (1949). I. W. Ruderman, "The Scattering of Slow Neutrons by Paramagnetic Crystals", *Phys. Rev.*, **76**, 1572 (1949).

1949 - Andrew W. Lawson (1861-1952) y Ting-Yuan Tang

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Yunques de diamante

Después de un intento poco exitoso de utilizar celdas de berilio para hacer experimentos de difracción a alta presión, Lawson y Tang diseñan una celda con dos yunques de diamante, transparente a los rayos X, que les permite determinar la estructura del cerio a alta presión (15 kbar): A. W. Lawson, T.-Y. Tang, "A Diamond Bomb for Obtaining Powder Pictures at High Pressures", *Rev. Sci. Instrum.*, **21**, 815 (1950).

1949 - Tei-ichi Ito (1898-1980)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - Indexación fotografías de difracción de polvo

Desarrolla algoritmos para la correcta indexación de los diagramas de difracción de rayos X obtenidos por el método del polvo cristalino. T. Ito, "A general powder X-ray photography", *Nature (London)*, **164**, 755-756 (1949).

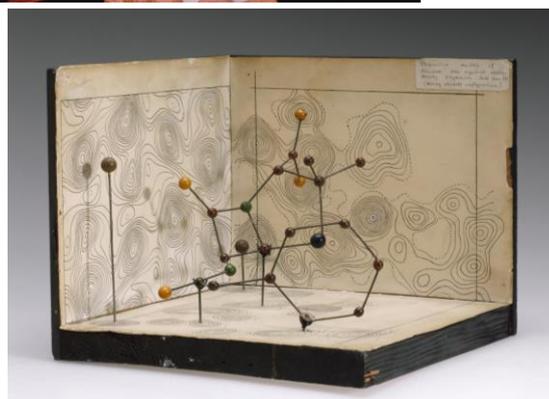
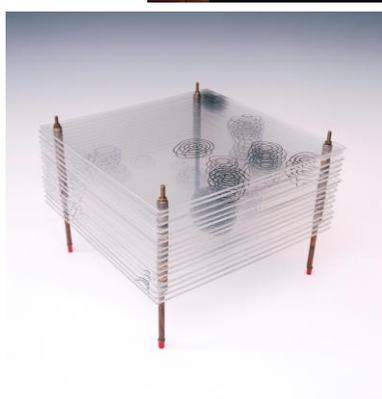
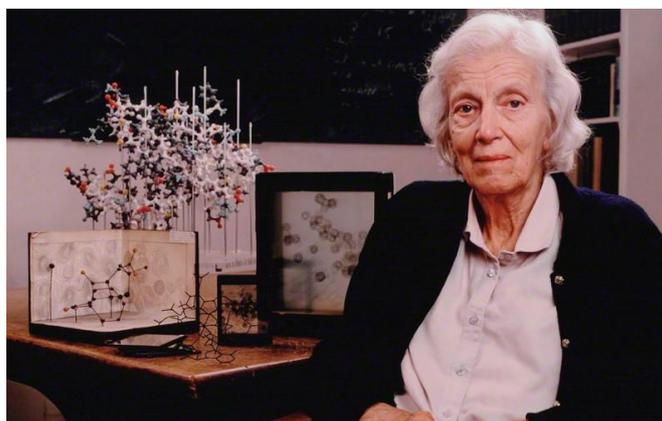
1949 - Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910 - 1994)



Cristaloquímica

- Estructura de la penicilina

Dorothy Hodgkin resuelve la estructura de la penicilina en 1945, pero su trabajo no se publica hasta 1949. Recibiría el premio Nobel de Química en 1964 "por su determinación, utilizando técnicas de rayos X, de las estructuras de importantes sustancias bioquímicas", haciéndose mención específica de la penicilina y la vitamina B₁₂. D. Crowfoot, C. W. Bunn, B. W. Rogers-Low, A. Turner-Jones, "X-ray crystallographic investigation of the structure of penicillin", a H. T. Clarke, J. R. Johnson, R. Robinson, eds.; *The Chemistry of Penicillin*, Princeton University Press, p. 310 (1949). Imágenes: Wikimedia.



1951 – Charles Kittel (1916-)

Cristalofísica

- Antiferroelectricidad

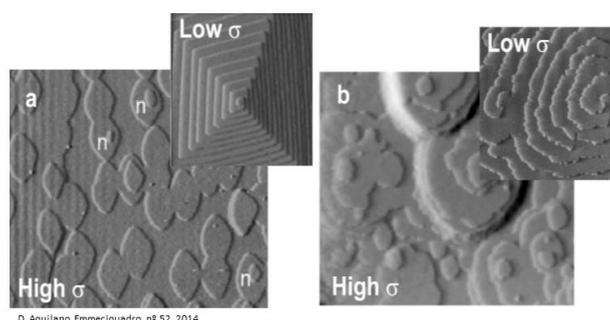
Introduce nuevos conceptos en la teoría de la elasticidad. Igualmente trabaja en la antiferroelectricidad. Deduce que esta última puede aparecer o desaparecer (más habitualmente disminuir) en función de la temperatura, presión, campos eléctricos, método de crecimiento y otros factores externos. C. Kittel, "Theory of antiferroelectric crystals", *Phys. Rev.*, **82**, 729-732 (1951). C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Nova York: Wiley, 1966.

1951 – W. R. Burton, Nicolás Cabrera (1913-1989) y Frederick Charles Frank (1911-1998)

Cristalofísica

- Dislocaciones helicoidales y crecimiento cristalino

El trabajo de Burton, Cabrera y Frank en 1951 es, todavía hoy, una referencia obligada en los estudios del crecimiento cristalino. Contrariamente a la nucleación 2D que permite que la superficie del cristal crezca tan solo a altas sobresaturaciones, una sola dislocación explica el crecimiento del cristal a muy bajas sobresaturaciones. La teoría de Burton, Cabrera y Frank (BCF) ha sido muy importante para muy diversas aplicaciones, ya que controlando la densidad de dislocaciones se puede condicionar el grado de perfección y la velocidad de crecimiento de las caras cristalinas. W. R. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, "The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces", *Phil. Trans. R. Soc. London Ser. A*, **243**, 299-358 (1951).



D. Aquilano. Emmequadro, nº 52, 2014

1951 – Martin Julian Buerger (1903-1986)

Cristaloquímica

- Clasificación estructural de las transiciones polimórficas

Transiciones de fase y cristalografía están íntimamente relacionadas en el trabajo de Buerger, tomando en cuenta fenómenos como orden-desorden (rotacional o sustitucional), transiciones displacivas, transiciones reconstructivas, esferas de coordinación afectadas, relaciones de simetría entre polimorfos, efecto de la temperatura, del tipo de enlace, tamaño del cristal y perfección. M. J. Buerger, "Crystallographic aspects of phase transformations", a *Phase Transformations in solids*, R. Smoluchowski, ed., Nova-York: John Wiley, 1951, pp. 183-211.

1951 – Morris Cohen (1911-2005)

Cristaloquímica

- Transiciones martensíticas

Las transformaciones martensíticas son de gran importancia en la industria del acero. Mientras que la mayoría de transformaciones polimórficas tienen lugar por nucleación y crecimiento, en las

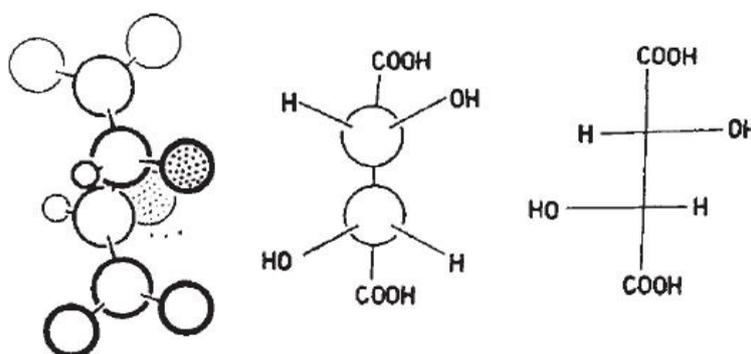
martensíticas el mecanismo no comporta una difusión atómica. Más bien debe considerarse un movimiento de bloques. Las aleaciones con memoria de forma son también materiales con este tipo de polimorfismo. M. Cohen, "The martensite transformation", a *Phase Transformations in Solids*, R. Smoluchowski, ed., Nueva York: John Wiley, 1951, pp. 588-660.

1951 – Johannes Martin Bijvoet (1892-1980)

Cristaloquímica

- Configuración absoluta

Determina, por primera vez, la configuración absoluta de un compuesto, a pesar de los débiles efectos de la dispersión anómala: la del anión tartrato (D)- y (L)- en su sal de sodio y rubidio, y poco después en la sal de amonio. J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. Van Bommel, "Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by Means of X-Rays", *Nature*, **168**, 271 (1951). A. J. van Bommel, J. M. Bijvoet, "The Crystal Structure of Ammonium Hydrogen D-tartrate", *Acta Cryst.*, **11**, 61-70 (1951).



1951 - Linus Pauling (1901-1994)



Cristaloquímica

- Modelo de la hélice α en proteínas

Pauling se convierte en uno de los pioneros en la interpretación de datos de difracción de rayos X de proteínas. Sus modelos permiten proponer soluciones a partir de los primeros datos de α - y β -queratina. Pauling construye una hélice α con enlaces de hidrógeno en el eje de la hélice. L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, "The structure of proteins: two hydrogen-bonded helical configurations of the polypeptide chain", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **37**, 205-211 (1951).

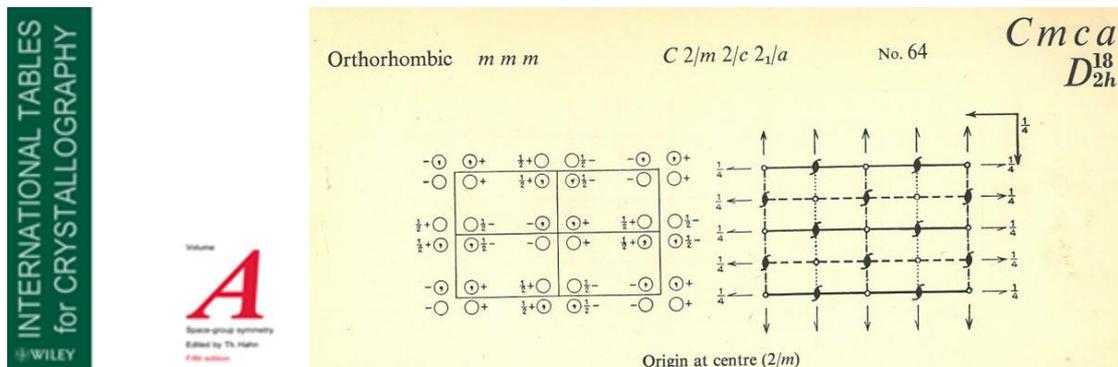
1952 - Norman Fordyce McKerron Henry (1909-1983) y Kathleen Yardley (Lonsdale) (1903-1971)

Simetría

- Tablas Internacionales de Cristalografía

La representación de los grupos espaciales de una manera útil para los cristalógrafos llegó a ser un problema urgente cuando se reconoció la importancia de los mismos en la determinación estructural. Las diferentes aportaciones, junto con la representación gráfica de los grupos espaciales, fueron presentadas en el primer volumen de las *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* editado por Hermann en 1935. La versión inglesa fue editada en 1952 por Henry y Lonsdale, y Theo Hahn fue el editor de una nueva edición aparecida en 1983. C. H. Hermann, ed., *Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen*, Vol. 1, Berlin: Hermanos Bornträger, 1935. J. S. Kasper, K. Lonsdale, J. A. Ibers, W. C. Hamilton, eds., *International Tables for X-ray*

Crystallography, Vol. 1. *Symmetry Groups*, Birmingham: Kynoch Press, 1952. T. Hanh, ed., *International Tables for Crystallography, Vol. A. Space Group Symmetry*, Dordrecht: D. Reidel, 1983.



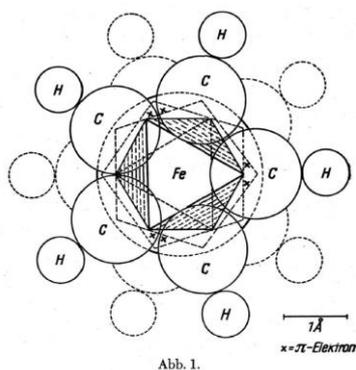
1952 –Ernst Otto Fischer (1918-2007)



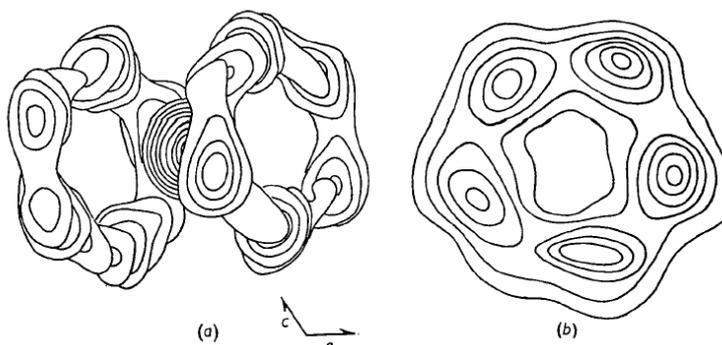
Cristaloquímica

- Estructura del ferroceno

Ernst Otto Fischer y Wolfgang Pfab, a partir de las extinciones sistemáticas del patrón de difracción obtenido con una cámara de Weissenberg, deducen el grupo espacial. Del volumen de la celda elemental, calculado a partir de la densidad medida experimentalmente, dedujeron que había dos moléculas por celda. Por lo tanto, de acuerdo con la fórmula, $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$, el átomo de Fe debe estar situado sobre un centro de simetría, y esto les permitió concluir que la molécula ha de tener la estructura de sándwich que representan de esta manera y que confirma la estructura propuesta por Wilkinson y Woodward el mismo año a partir del espectro de RMN. Fischer recibió el premio Nobel de Química en 1973 juntamente con Geoffroy Wilkinson por sus trabajos en química organometálica.

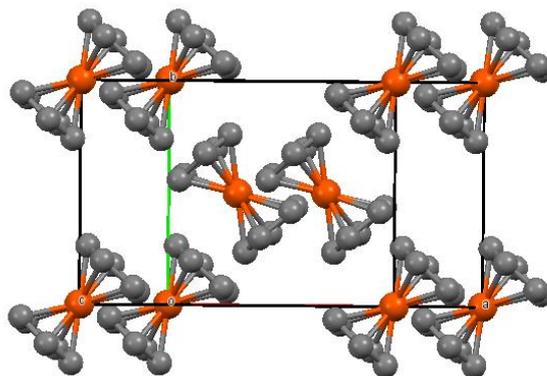


Fischer y Pfab



Orgel y Dunitz

Phillip Frank Eiland y Ray Pepinsky llegan a la misma conclusión de forma independiente dos meses más tarde. Jack Dunitz y Leslie Orgel harían la primera determinación estructural completa de este compuesto en 1956. El ferroceno, descubierto independientemente por Pauson y Miller en 1951, es el primer compuesto sándwich conocido, y su estructura representa un tipo de enlace químico desconocido hasta ese momento. E. O Fischer, W. Pfab, "Cyclopentadien-Metallkomplexe, ein neuer Typ metallorganischer Verbindungen", *Z. Naturforsch. B*, **7**, 377-379 (1952); P. F. Eiland, R. Pepinsky, "X-Ray Examination of Iron Biscyclopentadienyl", *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4971 (1952); J. D. Dunitz, L. E. Orgel, A. Rich, "The Crystal Structure of Ferrocene", *Acta Cryst.*, **9**, 373-375 (1956).



1952 – Cornell University

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Radiación sincrotrón*

Puesta en marcha de la primera línea de sincrotrón en el laboratorio Newman de la Universidad de Cornell, Ithaca, New York. Hartman, Tombouliau y Corson publican los primeros estudios con radiación sincrotrón.

1952 - Frederik William Houlder Zachariasen (1906-1979)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Método del átomo pesado*

Con el método del átomo pesado Zachariasen realiza una gran aportación en un momento en que muchos cristalógrafos tratan de resolver el problema de las fases. W. H. Zachariasen, "A new analytical method for solving complex crystal structures", *Acta Cryst.*, **5**, 68-73 (1952).

1952 - David Sayre (1924-2012)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - *Métodos directos de resolución de estructuras*

Durante la década de 1952 a 1962 el número de estructuras cristalinas conocidas aumenta extraordinariamente. Los métodos directos permiten la resolución de estructuras a partir de la función de Patterson que aporta información sobre las fases a partir de la intensidad medida. Hoy en día, con la ayuda de potentes computadoras, estos métodos son de uso habitual. D. Sayre, "The squaring method: a new method for phase determination", *Acta Cryst.*, **5**, 60-65 (1952).

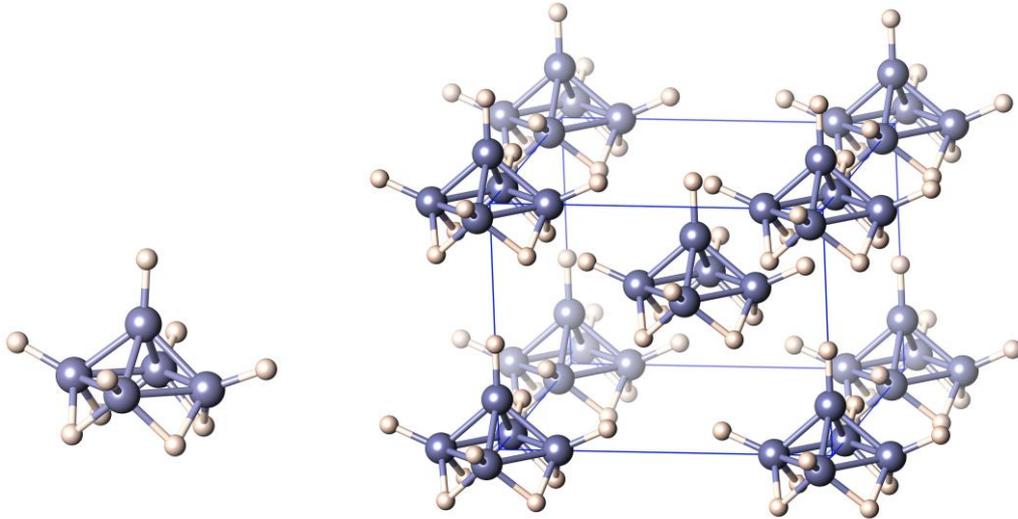
1952 - William Lipscomb (1919-2011)



Cristaloquímica

- *Estructura de los boranos*

Con la estructura del pentaborano Lipscomb inicia su estudio de los boranos que le representaría obtener el premio Nobel de Química en 1976. J. W. Dulmage, W. N. Lipscomb, "The Crystal and Molecular Structure of Pentaborane", *Acta Cryst.*, **5**, 260 (1952).



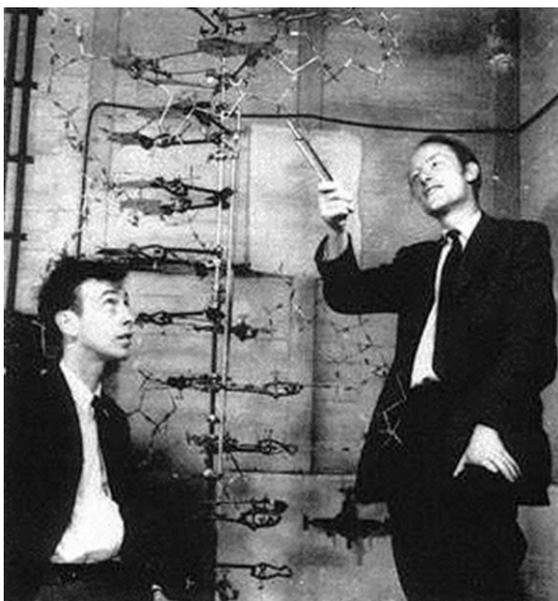
1953 - Francis Crick (1916-2004) , James D. Watson (1928-) , Maurice H. F. Wilkins (1916-2004), Rosalind E. Franklin (1920-1958)

Cristaloquímica

– Estructura del ADN

La imagen de rayos X del ADN obtenida por Rosalind Franklin permite a James Watson y Francis Crick imaginar su famoso modelo de la doble hélice. La estructura del ADN se obtuvo con resolución atómica tan solo en 1980. Crick y Watson obtienen el premio Nobel de Fisiología y Medicina en 1962 por sus descubrimientos en relación con la estructura molecular de los ácidos nucleicos y su importancia en la transmisión de información en materiales vivos.

J. D. Watson, F. H. C. Crick, "Molecular Structure of Nucleic Acids: A Structure for Deoxyribose Nucleic Acid", *Nature (London)*, **171**, 737-738 (1953). J. D. Watson, *The Double Helix: a personal account of the discovery of the structure of DNA*, Londres: Penguin Books, 1970.



1953 – Herbert A. Hauptman (1917-2011)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Desarrollo de los métodos directos*

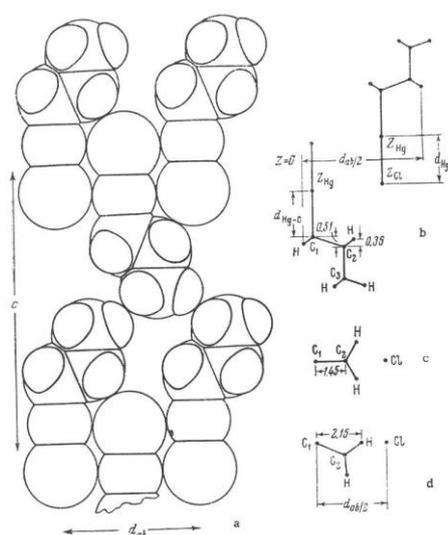
A partir de las propuestas de Sayre, Hauptman y Karle investigan estadísticamente las relaciones entre los signos de las reflexiones relacionadas por simetría. H. Hauptman, J. Karle, "The probability distribution of the magnitude of a structure factor. II. The noncentrosymmetric Crystal"; *Acta Cryst.*, **6**, 136-141 (1953).

1955 - Aleksandr Isaakovich Kitaigorodskii (1914-1985)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- *Empaquetamiento y miscibilidad en estado sólido*

Kitaigorodskii estudia el empaquetamiento de moléculas en compuestos orgánicos. Si los tamaños de las moléculas se definen a partir de los radios de van der Waals de sus átomos constituyentes, Kitaigorodskii muestra la tendencia al empaquetamiento máximo de las moléculas dejando el mínimo espacio vacío, junto con la tendencia a la máxima simetría. El número de coordinación de una molécula es habitualmente 12. Estudia muchas familias de compuestos orgánicos (hidrocarburos, derivados bencénicos, etc.) y realiza muchas aportaciones conceptuales a la miscibilidad en estado sólido entre compuestos orgánicos que servirán de referencia en el futuro. A. I. Kitaigorodsky, *Organic Chemical Crystallography*, Nova York: Consultants Bureau, 1961; A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Nova York: Academic Press, 1973; A. I. Kitaigorodsky, "General View on Molecular Packing", a *Advances in Structure Research by Diffraction Methods*, R. Brill, R. Mason, eds., Oxford: Pergamon Press, 1970, Vol. 3, 173-247; A. I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals*, Berlin: Springer-Verlag, 1984.



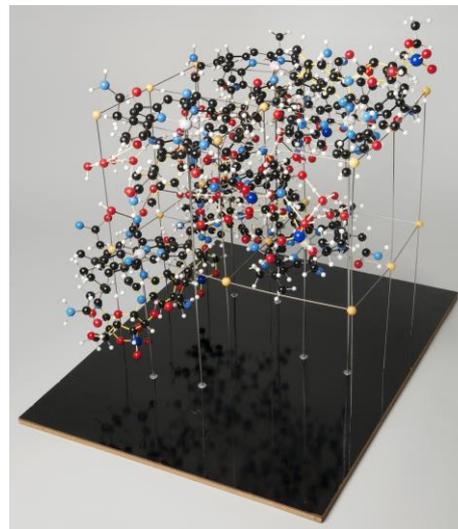
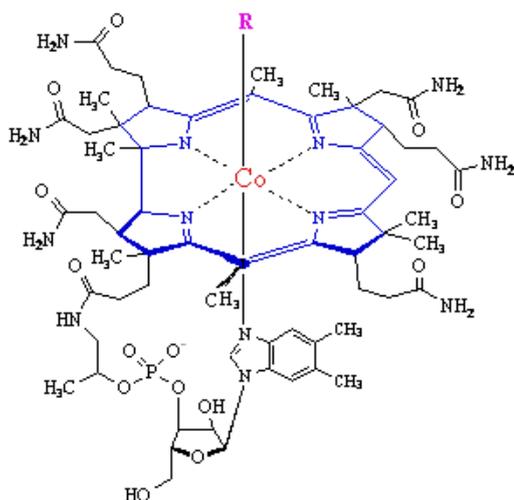
1955 – Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910-1994)

Cristaloquímica

- *Estructura cristalina de la vitamina B₁₂*

La vitamina B₁₂ fue una de las primeras grandes estructuras resueltas utilizando el método del átomo pesado. Los únicos datos conocidos eran la composición elemental, que están presentes el benzimidazol, la ribosa y el fosfato, y que su espectro característico era similar, pero no idéntico, al de las porfirinas. D. C. Hodgkin, J. Pickworth, J. H. Robertson, K. N. Trueblood, R. J. Prosen, J. G.

White, "The Crystal structure of the hexacarboxylic acid derived from B₁₂ and the molecular structure of the vitamin", *Nature (London)*, **176**, 325-328 (1955).



1956 - David Harker (1906-1991)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Determinación de la fase en cristales no centrosimétricos

Ya en 1936, tan solo dos años más tarde del primer artículo de Patterson, Harker señala que, en cristales centrosimétricos, existen ciertas secciones planas y ciertas líneas en la geometría de la función de Patterson en las que idealmente tan solo se pueden hallar picos resultantes de parejas de átomos relacionados por simetría, que se conocen como secciones Harker y líneas Harker. Los átomos situados en ellas son fácilmente localizables. En 1956, Harker aportó una descripción gráfica sencilla del problema específico de los cristales no centrosimétricos, que después sería utilizada en la resolución de estructuras de proteínas. D. Harker, "The application of the three-dimensional Patterson method and the crystal structures of proustite, Ag₃AsS₃, and pyrargyrite, Ag₃SbS₃", *J. Chem. Phys.*, **4**, 381-390 (1936). D. Harker, "The determination of the phases of the structure factors of non-centrosymmetric crystals by the method of double isomorphous replacement", *Acta Cryst.*, **9**, 1-9 (1956).

1957 - John C. Jamieson (1924-1983)

Cristaloquímica

- Estructuras a presión elevada

Discípulo de Lawson, Jamieson diseña una celda de alta presión formada por un único diamante (transparente a los rayos X) al cual practica un agujero que ha de contener la muestra y que permite trabajar a presiones elevadas, de hasta cerca de 24 kbar: "Introductory Studies of High-Pressure Polymorphism to 24,000 Bars by X-Ray Diffraction with Some Comments on Calcite II", *J. Geol.*, **65**, 334-343 (1957). Así muestra que el yoduro de potasio pasa de tener una estructura de tipo cloruro de sodio a una de tipo cloruro de cesio por encima de 18 kbar.

1958 – John Conderly Kendrew (1917-1997)  , **Max Ferdinand Perutz (1914-2002)** 

Cristaloquímica

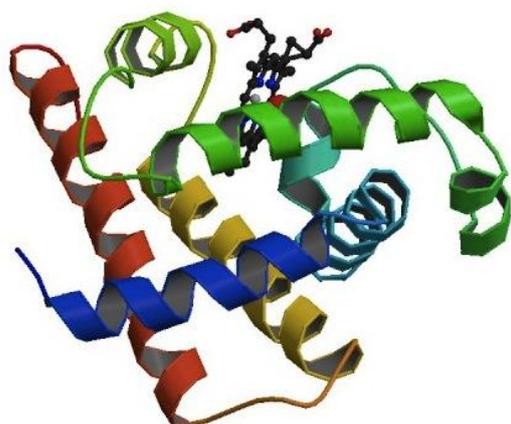
- Primera estructura de una proteína

Primera determinación estructural de una proteína, la mioglobina (Kendrew) y la hemoglobina (Perutz). La determinación estructural de la mioglobina marca el nacimiento de la Biología estructural. Por estos trabajos Perutz y Kendrew recibirían el Premio Nobel de Química de 1962.

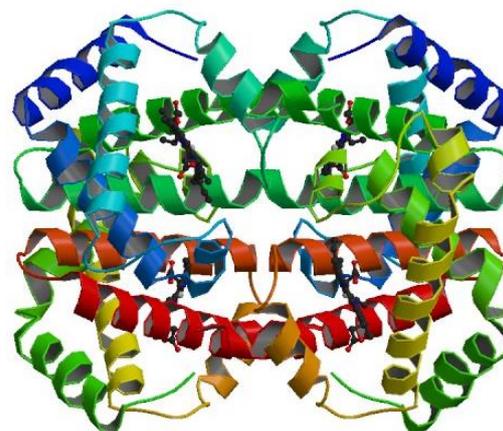
D. W. Green, V. M. Ingram, M. F. Perutz, "The structure of haemoglobin. IV. Sign determination by the isomorphous replacement method", *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **225**, 287-307 (1954).

J. C. Kendrew, G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish, H. Wyckoff, D. C. Phillips, "A three-dimensional model of the myoglobin molecule obtained by X-ray analysis", *Nature*, **181**, 662–666 (1958).

M. F. Perutz, M. G. Rossman A. F. Cullis, H. Muirhead, G. Will, A. C. T. North, "Structure of haemoglobin: a three-dimensional Fourier synthesis at 5.5 Å resolution, obtained by x-ray analysis", *Nature*, **185**, 416–422 (1960).



Mioglobina (Kendrew)



Hemoglobina (Perutz)

1958 - Andrew Richard Lang (1924-2008)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Desarrollo de la topografía de rayos X

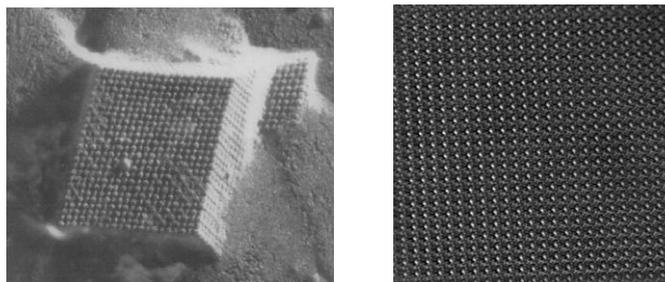
Lang desarrolla una cámara en la que la película y el cristal se mueven conjuntamente, y en la que utilizando radiación monocromática se puede estudiar la distribución de dislocaciones. A. R. Lang, "Direct observation of individual dislocations by X-ray diffraction", *J. Appl. Phys.*, **29**, 597-598 (1958).

1958 - Ralph W. G. Wyckoff (1897-1994)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Microscopía electrónica de alta resolución

En el intento de obtener una imagen de la estructura molecular de un cristal, la microscopía electrónica es utilizada no sólo como método de observación sino también como un complemento a la difracción de rayos X. En uno de los primeros trabajos en esta línea Wyckoff muestra el empaquetamiento de moléculas en micrográficas de microscopía de alta resolución de cristales. El artículo de Labaw y Wyckoff muestra la formación de las caras de un cristal. L. W. Labaw, R. W. G. Wyckoff, "The electron microscopy of tobacco necrosis virus crystals", *J. Ultrastruct. Res.*, **2**, 8-15 (1958).



Micrografía de Wyckoff de la superficie de un cristal del virus de la necrosis del tabaco (izquierda), e imagen HRTEM (microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) de un cristal de un niobato de bario y estroncio con estructura de tipos bronce de tungsteno (derecha), cortesía de Lluís López Conesa, CCIT-UB.

1962 - Nonius

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- *Primeros difractómetros automáticos*

La resolución de estructuras cristalinas con monocristal hace un paso significativo hacia el futuro con la aparición de los denominados “difractómetros automáticos”. Parece que fue la firma Nonius la primera en lanzar al mercado, en 1962, su instrumento CAD3. Después seguirían Rigaku, Philips, Stoe, Syntex, Siemens, y otros. Estos aparatos permitieron reducir el tiempo de toma de datos y de resolución de la estructura.

1964 - Alexey Vasilyevich Shubnikov (1887-1970)

Simetría

- *Simetría de color*

Shubnikov aporta una nueva visión de la simetría al introducir el color, que juega un papel muy importante en las propiedades físicas de los cristales, así como en el arte. A partir de sus estudios se determinan 46 grupos dicromáticos bidimensionales, y 1651 grupos dicromáticos tridimensionales. Sus aportaciones se aplican también al estudio de los cristales líquidos. También trabajó con cristales piezoeléctricos. A. V. Shubnikov, N. V. Belov, *Colored Symmetry*, W.T. Holser, ed., Oxford: Pergamon Press, 1964.

1964 – F. Albert Cotton (1930-2007)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- *Enlace cuádruple Re-Re*

En 1963, Kuznetsov y Koz'min publicaron la estructura de la sal de piridinio de un anión que formularon como $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ con una distancia Re-Re corta (2.22 Å). Francis Albert Cotton y colaboradores redeterminaron la estructura, comprobaron que la fórmula correcta es $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ y propusieron un modelo convincente del enlace metal-metal que permitía explicar tanto el diamagnetismo de la sal como la conformación eclipsada del anión. Como conclusión afirmaron que "Este parecería ser el primer enlace cuádruple descubierto". V. G. Kuznetsov, P. A. Koz'min, "A study of the structure of $(\text{PyH})\text{HReCl}_4$ ", *Zh. Strukt. Khim. (J. Struct. Chem.)* **4**, 55-62 (1963). F. A. Cotton, N F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, "Mononuclear and polynuclear chemistry of rhenium(III): its pronounced homophilicity", *Science*, **145**, 1305–1307 (1964).

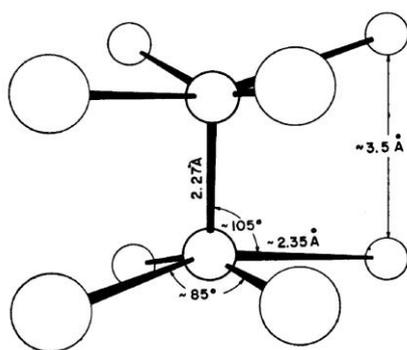


Foto: S. Alvarez

1964 - Gerhard Martin Julius Schmidt (1919-1971)

Cristaloquímica

- Reacciones topoquímicas

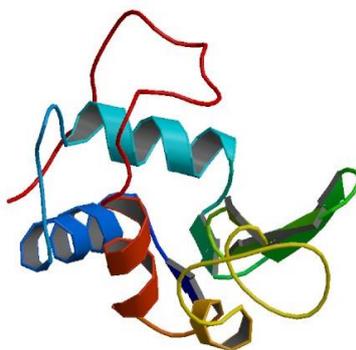
Sus estudios, pioneros durante los años 60 y 70 muestran que los productos de reacciones intramoleculares fotoinducidas en estado sólido son controladas topoquímicamente por la disposición relativa de los grupos reactivos en el cristal. M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, "Topochemistry. Part I. A Survey", *J. Chem. Soc.*, 1996-2000 (1964). Schmidt había sido, en los años 1950 el introductor de la cristalografía en Israel y director del Instituto Weizmann.

1965 - David Chilton Phillips (1924 - 1999)

Cristaloquímica

- Primera estructura de un enzima

La lisozima es un enzima pequeño que corta las cadenas de azúcares en las paredes de las células bacterianas, y defiende nuestros cuerpos de infecciones. Su estructura es la primera de un enzima, obtenido de la clara de huevo de gallina, resuelta en el laboratorio de D. C. Phillips, en la Royal Institution de Londres. C- C. F. Blake, D. F. Koenig, G. A. Mair, A. C. T. North, D. C. Phillips, V. R. Sarma, "Structure of Hen Egg-White Lysozyme, a Three-Dimensional Fourier Synthesis at 2 Å Resolution", *Nature*, **206**, 757-761 (1965).



1965 - Carroll K. Johnson (1929-)

Cristaloquímica

- Programa ORTEP para la representación de estructuras

Durante la década de 1960 los métodos computacionales permiten cálculos que ayudan a la resolución de estructuras cristalinas cada vez más complejas. Aparece una serie de programas

informáticos de entre los que hay que destacar ORTEP, pensado para la representación gráfica de modelos estructurales con los elipsoides de agitación térmica, y con visión estereoscópica. C. K. Johnson, *ORTEP: A FORTRAN Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*; Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee. (1965). M. N. Burnett, C. K. Johnson, *ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, 1966.

1965 - Olga Kennard (1924-)

Cristaloquímica

- Base de datos estructurales de Cambridge

Creación de la Cambridge Structural Database por parte del grupo de cristalografía de Olga Kennard de la Universidad de Cambridge. Olga Kennard fue, durante muchos años la directora del [Cambridge Crystallographic Data Centre](#), encargado del mantenimiento y actualización de esta base de datos que hoy en día contiene información de más de 900.000 estructuras cristalinas de compuestos moleculares y que ocupa un edificio construido en 1965 por el arquitecto Erik Sørensen.



Foto: S. Alvarez

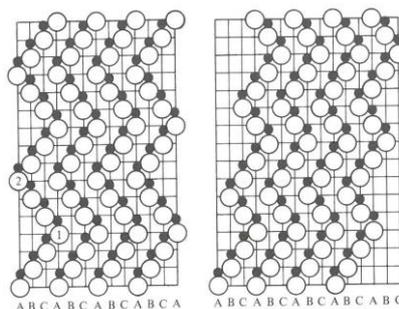


1966 – Ajit Ram Verma (1921-2009) y Padmanabhan Krishna (1938-)

Cristaloquímica

- Polimorfismo y politipismo

El politipismo puede considerarse como un polimorfismo unidimensional donde los diferentes politipos de un material difieren en las dimensiones de la celda elemental en una de las tres direcciones. El politipismo es frecuente en estructuras en capas donde la secuencia de apilamiento puede variar. P. Krishna, A. R. Verma, "Anomalies in silicon carbide polytypes", *Proc. R- Soc. London Ser. A.* **272**, 490-502 (1963). A. R. Verma, P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Nova York: John Wiley, 1966.



1966 - Jerome Karle (1918 - 2013) e Isabella H. Karle (1921-)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Adición simbólica en métodos directos

Entre los métodos directos para la resolución de estructuras cristalinas destaca el método de adición simbólica desarrollado por el matrimonio Karle. J. Karle, I. L. Karle, "The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and non centrosymmetric crystals", *Acta Cryst.*, **21**, 849-859 (1966).

1967 - Hugo Rietveld (1932-2016)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Estructuras por difracción de polvo

Desarrolla un método para refinar la estructura de un compuesto por medio del ajuste de un perfil al diagrama de difracción de polvo experimental. H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71 (1969).

1967 - Philip Coppens (1930- 2017)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Determinación de la densidad electrónica

Determinación de la densidad de carga electrónica a partir de datos de difracción de rayos X de alta resolución: "Comparative X-Ray and Neutron Diffraction Study of Bonding Effects in s-Triazine", *Science*, **158**, 1577-1579 (1967). P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford: Oxford University Press, 1997.

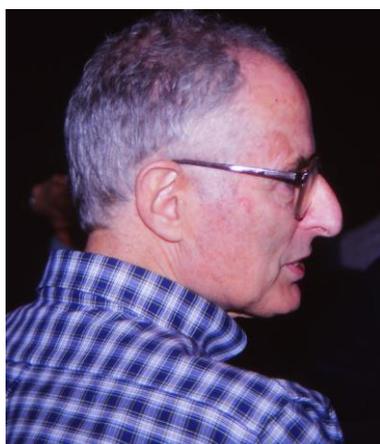


Foto: S. Alvarez



1969 - Robert Day Shannon (1935-) y Charles Thompson Prewitt (1933-)

Átomos, empaquetamiento, enlaces

- *Radios iónicos*

Shanon y Prewitt publican unas tablas de radios iónicos deducidos a partir de estructuras cristalinas resueltas. Se denominan "radios iónicos efectivos" ya que fueron determinados empíricamente a partir de distancias de enlace promedio. R. D. Shannon, C. T. Prewitt, "Effective ionic radii in oxides and fluorides", *Acta Cryst. B*, **25**, 925-946 (1969).

1969 - Olga Kennard (1924-) y David G. Watson (1934-)

Cristaloquímica

- *Dimensiones moleculares*

Estos dos cristalógrafos compilan una extensa colección de distancias de enlace. O. Kennard, D. G. Watson, eds. *Molecular Structures and Dimensions*, 15 Vols., Dordrecht: D. Reidel, 1970-1983.

1971 – Brookhaven National Laboratory

Cristaloquímica

- *Base de datos de proteínas PDB*

Se establece el [Protein Data Bank](#) en el Brookhaven National Laboratory, Long Island, NY, inicialmente con sólo siete estructuras.

1973 – Hans-Beat Bürgi (1942-) y Jack Dunitz (1923-)

Cristaloquímica

- *Correlaciones estructurales y caminos de reacción*

Las estructuras de moléculas similares en un gran número de compuestos permiten "visualizar" caminos de reacción: H.-B. Bürgi, J. Dunitz, E. Shefter, "Geometrical reaction coordinates. II. Nucleophilic addition to a carbonyl group", *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5065-5067 (1973). H.-B. Bürgi, J. D. Dunitz: *Structure Correlation*, New York: VCH, 1994.



Hans-Beat Bürgi



Jack Dunitz, foto: S. Alvarez (1999)

1978 – Günther Bergerhoff e I. David Brown

Cristaloquímica

- *Base de datos de estructuras inorgánicas ICSD*

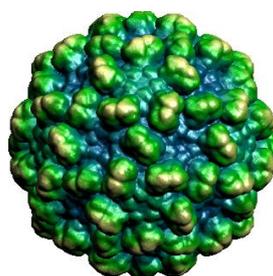
Establecen la base de datos de estructuras inorgánicas ICSD que actualmente, gestionada por el [FIZ Karlsruhe](#) (Leibniz-Institut für Informationsinfrastruktur), contiene información de cerca de 200.000 estructuras cristalinas.

1978 – Stephen C. Harrison

Cristaloquímica

- *Primera estructura de un virus con resolución atómica*

El virus del nanismo ramificado del tomate (Tomato bushy stunt virus, TBSV) fue el primer virus esférico cristalizado: F. C. Bawden, N. W. Pirie, "Crystalline preparations of tomato bushy stunt virus", *Brit. J. Exp. Pathol.*, **19**, 251–263 (1938). Sobre este virus se realizan numerosos estudios de difracción de rayos X, partiendo de los trabajos pioneros de Bernal: J. D. Bernal, I. Fankuchen, D. P. Riley, "Structure of the crystals of tomato bushy stunt virus preparations", *Nature*, **142**, 1075 (1938); J. D. Bernal, I. Fankuchen, "X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations", *J. Gen. Physiol.*, **25**, 111-65 (1941). Pero tan solo en 1978 se pudo obtener la estructura de este virus con resolución atómica: S. C. Harrison, A. J. Olson, C. E. Schutt, F. K. Winkler, G. Bricogne: "Tomato bushy stunt virus at 2.9 Å resolution", *Nature*, **276**, 368-373 (1978).



1981 – SRS Daresbury

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación - *Radiación sincrotrón de segunda generación*

Puesta en funcionamiento del primer sincrotrón diseñado para producir rayos X (sincrotrones de segunda generación).

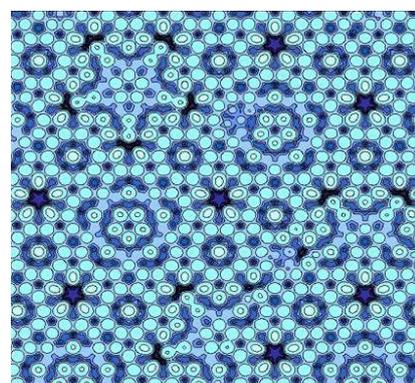
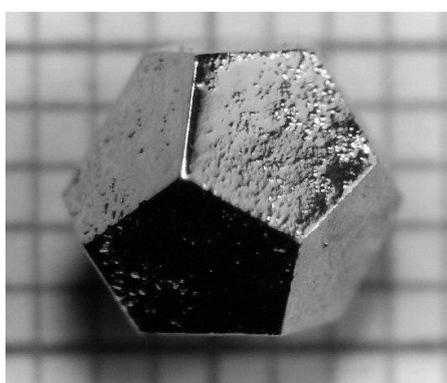
1982 – Dan Schechtman (1941-)



Cristaloquímica

- *Quasicristales*

Descubre en aleaciones metálicas los quasicristales, que exhiben propiedades de los cristales como la simetría y el orden estructural, pero que no son periódicos. Requieren más de un tipo de celda elemental para llenar el espacio y presentan simetrías prohibidas en los cristales convencionales, de órdenes 5 y 10. Schechtman recibiría el Premio Nobel de Química en 2011 por este descubrimiento.



1983 - Howard Flack (1943-2017)



Cristaloquímica

- Estructura de moléculas quirales

Flack propone un método fiable para comprobar la estructura absoluta de un compuesto quiral como una parte del proceso de afinamiento de estructuras. Dependiendo del valor del parámetro de Flack, obtenido de los datos de difracción de rayos X, se puede saber si la estructura corresponde a uno de los enantiómeros, o si puede tratarse de un racémico o de un cristal maclado. H. D. Flack, "On enantiomorph-polarity estimation", *Acta Cryst. A*, **39**, 876-881 (1983).

1985 - Gerd Binnig (1947-)  y **Heinrich Rohrer** (1933-2013) 

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- **Microscopio de efecto túnel (STM)**

El microscopio de efecto túnel se basa en el efecto túnel de la mecánica cuántica, donde una corriente fluye entre una punta afilada y una superficie conductora por efecto de una tensión eléctrica. Permite construir un mapa tridimensional, a escala atómica, de la superficie. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57-61 (1982); G. Binnig, H. Rohrer, "Scanning tunneling microscopy", *Helv. Phys. Acta*, **55**, 726-735 (1982). Por el diseño del microscopio de efecto túnel, Binnig y Rohrer compartieron el Premio Nobel de Física de 1986 con Ernst Ruska.

1985 - Gerd Binnig (1947-), **Christoph Gerber** (1942-) y **Calvin Quate** (1923-)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- **Microscopio de fuerza atómica (AFM)**

Después de la creación del microscopio de efecto túnel (STM), Binnig y Gerber trabajaron en California con científicos de la Stanford University y de IBM en el microscopio de fuerza atómica. En este se produce una fuerza entre los átomos de una punta y la superficie. El microscopio AFM a través de la fuerza de los átomos de una superficie crea una imagen de la topografía atómica local. G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-933 (1986).

1989 - Gautam Radhakrishna Desiraju (1952-)

Cristaloquímica

- **Ingeniería cristalina**

Desiraju, uno de los precursores de la Ingeniería cristalina ha desarrollado el concepto de "sintón supramolecular", una unidad molecular que permite una representación de la estructura cristalina de un sólido molecular. También es co-responsable de la aceptación del término "enlace de hidrógeno débil" en química estructural y supramolecular. Ha sido presidente de la Unión Internacional de Cristalografía entre 2011 y 2014. *The Design of Organic Solids*, Elsevier (1989); *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley (1996); *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press (1999); *Crystal Design: Structure and Function*, Wiley (2003); G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*, World Scientific (2011).

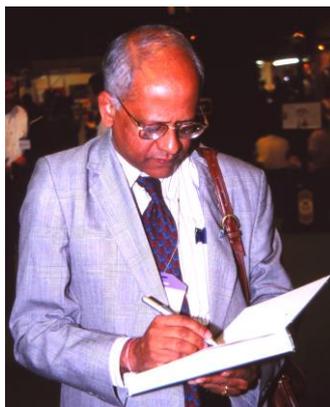
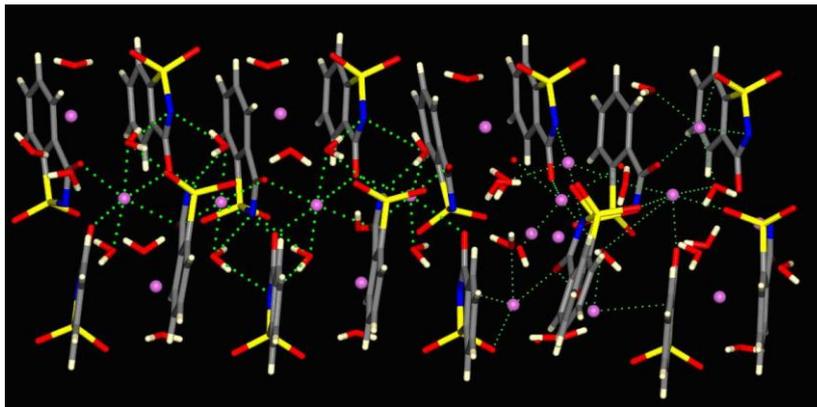


Foto: S. Alvarez



1992- Helen M. Berman (1943-)

Cristaloquímica

- Base de datos de ácidos nucleicos

Helen Berman y colaboradores de la Universidad de Rutgers (Nova Jersey) establecen la [Nucleic Acid Database](#) (NDB) como un recurso para recoger y distribuir información estructural sobre ácidos nucleicos.

1992 - 1994 – ESRF

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

– Sincrotrones de tercera generación

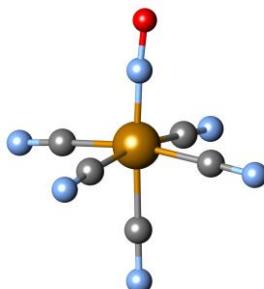
Primer sincrotrón de tercera generación en Grenoble, también conocido como anillo de almacenamiento basado en onduladores (undulators). Comienza a producir un haz de electrones en 1992 y está disponible con 15 líneas de radiación para aplicaciones en 1994.

1992 – Theo Woike

Cristaloquímica

- Estructura de un estado excitado

Primera publicación de una investigación cristalográfica en la que se aplican métodos de estado estacionario foto-inducido para observar cambios estructurales en el nitroprusiato de sodio utilizando difracción de neutrones. M. Rüdlinger, J. Schefer, G. Chevrier, N. Furer, H. U. Güdel, S. Haussühl, G. Heger, P. Schweiss, T. Vogt, T. Woike, H. Zöllner, "Light-induced structural changes in sodiumnitroprusside ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{D}_2\text{O}$) at 80 K", *Z. Phys. B Condens. Matter*, **83**, 125–130 (1991). La interpretación correcta de este proceso la establecerá posteriormente Coppens.



1994 – PDB

Cristaloquímica

- *Base de datos estructurales por Internet*

El [Protein Data Bank](http://www.rcsb.org/) (PDB) crea una web mediante el protocolo http de la red www, que actualmente permite el acceso gratuito a los datos cristalográficos de más de 130.000 proteínas.

1997 – Phillip Coppens (1930-2017)

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

Cristaloquímica

- *Fotocristalografía y fotoisomerización*

Si una especie fotoinducida tiene una vida media más corta de unos pocos milisegundos, se puede realizar un experimento estroboscópico en el que se combina una fuente láser de pulsos con una fuente de pulsos de rayos X para obtener datos de difracción con resolución temporal. P. Coppens, "Time-resolved diffraction in chemistry and materials science: The developing field of photocrystallography", *Synchr. Rad. News*, **10**, 26 (1997).

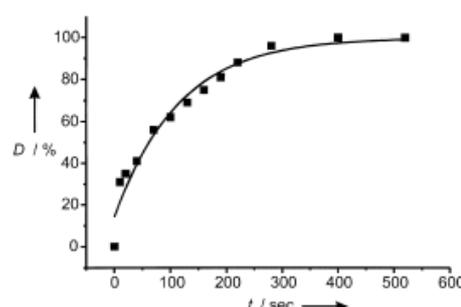
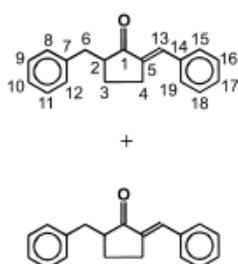
Coppens también demuestra que el proceso estudiado inicialmente por Woike es en realidad una fotoisomerización del modo de coordinación del ligando NO, de Fe-NO a Fe-ON, en lugar de una simple variación de distancias de enlace: M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, "Diffraction Studies of Photoexcited Crystals: Metastable Nitrosyl-Linkage Isomers of Sodium Nitroprusside", *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2669–2678 (1997).

2001 – Ilona Turowska-Tyrk

Cristaloquímica

- *Seguimiento de una reacción por rayos X*

Se monitorizan, por primera vez por difracción de rayos X, los movimientos atómicos que tienen lugar durante una reacción fotoquímica en fase cristalina, la fotodimerización [2+2] de la 2-benzil-5-benzilidenciclopentanona: I. Turowska-Tyrk, "Structural Transformations in a Crystal during the Photochemical Reaction of 2-Benzyl-5-benzylidenecyclopentanone", *Chem. Eur. J.*, **7**, 3401 (2001).



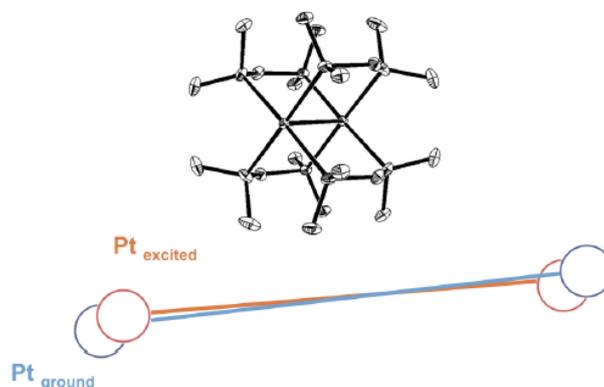
2002 – Phillip Coppens (1930-2017)

Cristaloquímica

- *Fotocristalografía con resolución temporal*

Primer experimento de difracción de monocristal en estado excitado, realizado por el grupo de Phillip Coppens en el Brookhaven National Laboratory. Los resultados muestran que compuestos de platino y de rodio de tipo "rueda de molino" experimentan un acortamiento pronunciado del enlace metal-metal en el estado excitado. En este experimento se sincronizan un láser de pulsos que genera el estado excitado y los pulsos de rayos X que se obtienen de un sincrotrón y que proporcionan los datos estructurales por difracción. Los experimentos fotocristalográficos anteriores sólo permitían

ver las moléculas antes y después de la fotorreacción, mientras que con este método se pueden ver instantáneas durante la reacción. C. D. Kim, S. Pillet, G. Wu, W. K. Fullagar, P. Coppens, "Excited-state structure by time-resolved X-ray diffraction", *Acta Crystallogr. A*, **58**, 133 (2002). ICSD 281104-281107



2005 – FLASH

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Láseres de rayos X blandos

Comienza a operar la primera fuente XFEL (X-ray free electron laser) de rayos X blandos, FLASH. La radiación de estas fuentes es tan intensa que destruye las moléculas y los cristales. No obstante, como los pulsos de rayos X son tan cortos (duran tan solo 1 femtosegundo, o 10^{-15} s) permiten obtener un diagrama de difracción antes de que se destruya la muestra. Estas fuentes de radiación permitirán determinar estructuras de cristales de tamaño nanométrico, formados por tan solo unos centenares de moléculas, que son más fáciles de obtener y tienen menos defectos que los cristales macroscópicos utilizados en la cristalografía de rayos X convencional.

2009 – SLAC

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

- Láseres de rayos X duros

Comienza a operar el primer láser XFEL de rayos X duros en el SLAC National Accelerator Laboratory, en Silicon Valley. P. Emma y 38 autores más, "First lasing and operation of an Ångstrom-wavelength free-electron laser", *Nature Photon*, **4**, 641-647 (2010).

2013 – Henry N. Chapman, Christian Betzel, y 47 colaboradores

Cristaloquímica

- Estructura de una proteína con XFEL

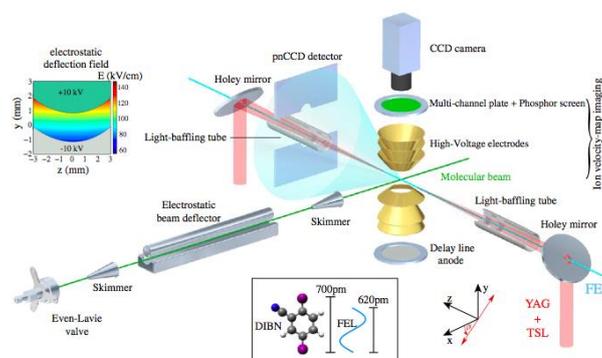
Determinación de la estructura de la proteína cathepsin B (que produce la enfermedad del sueño) en un complejo con un péptido desactivador, utilizando un cristal de tamaño micrométrico con radiación XFEL: L. Redecke et al., "Natively Inhibited *Trypanosoma brucei* Cathepsin B Structure Determined by Using an X-ray Laser", *Science*, **339**, 227-230 (2013).

2014 – Jochen Küper y 54 co-autores

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación- *Difracción de rayos X por moléculas en fase gas*

Demostración de que las moléculas en fase gaseosa pueden difractar rayos X. Primer paso hacia la determinación estructural de moléculas independientes en fase gaseosa por difracción de rayos X.

Los autores han hecho interactuar un haz de moléculas de 2,5-diiodobenzonitrilo con un pulso láser de rayos X (XFEL), y han observado los diagramas de interferencia de los rayos difractados por los dos átomos de yodo. Así han podido determinar que estos átomos se encuentran a una distancia de 800 pm (0,800 Å): J. Küper et al., "X-Ray Diffraction from Isolated and Strongly Aligned Gas-Phase Molecules with a Free-Electron Laser", *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 083002 (2014).





TEMAS

Antes del cristal

Átomos, empaquetamiento, enlaces

Forma, geometría y estructura cristalina

Instrumentación, difracción y fuentes de radiación

La luz y los cristales

Simetría

De las redes a los grupos espaciales

Cristaloquímica

Cristalofísica