

CRISTALOGRAFÍA:

TRANSGREDIENDO LOS LÍMITES

INTRODUCCIÓN

Aunque pueda recordar la provocación de Alan Sokal¹ hacia los Estudios Sociales de la Ciencia, el título pretende reflejar la descripción que hace Dorothy. C. Hodgkin del ambiente que había en el laboratorio de J.D. Bernal (Cavendish Laboratory, Cambridge) en 1935, "... our scientific work ceased to know any boundaries ...", ambiente que ha sido, y es, característico del trabajo en Cristalografía.

La Cristalografía es "la ciencia a la que concierne la Naturaleza de las Cosas" (decía W. Lawrence Bragg). Es fundamental para entender los modelos de organización de la materia, y su impacto en el progreso de la Ciencia puede estimarse por los premios Nobel² relacionados con ella. En 1950 había un centenar de estructuras de moléculas orgánicas resueltas; hoy la base de datos de este tipo de moléculas tiene información de unas 300.000.

La Cristalografía se puede considerar como el punto de encuentro de las Ciencias de la Naturaleza (Física, Química, Biología, Materiales, Geología) con las Matemáticas (e Informática) y con el Arte³. Para estudiar las diferentes formas en las que los átomos se estructuran, la Cristalografía ha transgredido los límites interdisciplinares, lo cual siempre provoca y estimula. Recurriendo a los clásicos, podría decirse que ha comenzado por estar al lado, ser subsidiaria, de otras disciplinas (*par-episteme*), para llegar a estar en todas (*pan-episteme*); pero siempre "sobre-seguro" (*epi-esteme*), algo en lo que se puede confiar. De este



F.H. Cano



M. Martínez-Ripoll

Departamento de Cristalografía,
Instituto de Química-Física
Rocasolano, CSIC
Serrano 119, 28006-Madrid

modo, ha sido fundamental en el nacimiento de la Química Estructural, Química Supramolecular (la Química del siglo XXI), Biología Molecular, y de la Ciencia de Materiales. Su impronta en los diferentes campos puede estimarse repasando los informes anuales de cualquier instalación de radiación sincrotrón.

Con algunas excepciones, toda la materia sólida (**Fig. 1**) está formada por cristales: pastillas de fármacos, huesos, vigas, las CPU's, la Tierra, la Luna, ..., de modo que todas las estructuras comprendidas entre las del Cosmos y las partículas elementales, pueden ser objeto del estudio de la Cristalografía. De hecho, ha estado involucrada en tres aspectos clave de la Ciencia del siglo XX: los átomos, los bits y los genes.

CRISTALOGRAFIA ESTRUCTURAL⁴

El aspecto más espectacular de la Cristalografía en el siglo pasado, aunque no el único, ha sido la fundamentación de los estudios, por difracción de rayos X (aunque también de neutrones y electrones) en cristales, sobre la estructura interna de la materia al nivel atómico, transgrediendo el límite entre lo visible y lo íntimo invisible.

La transgresión fundamental se produjo dentro del campo de la Física, por casualidad, inspiración e investigación, por ese orden. La casualidad se cruzó con W. Röntgen una tarde de principios de noviembre de 1895; se "encontró" literalmente bañado en algo desconocido hasta entonces, rayos X. A los pocos años (enero 1912), a un Max Theodor Felix von Laue, al parecer ajeno al retículo cristalino, pero que conocía bien la teoría de la radiación, le "surgió" la inspiración de relacionar rayos X con cristales; estaba paseando por un parque y escuchaba a un becario (P.P. Ewald) cuestiones del tema de su Tesis sobre dispersión de luz en cristales; al salir del parque, Laue ya tenía el experimento en la mente. En pocos días, y

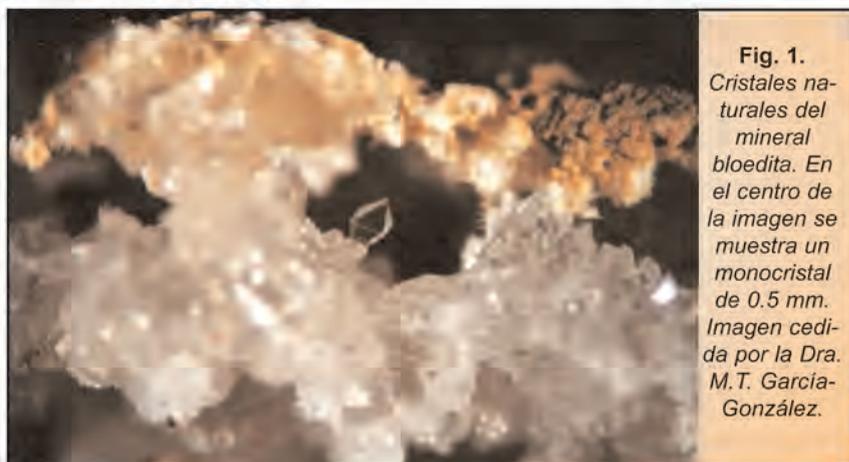


Fig. 1. Cristales naturales del mineral *bloedita*. En el centro de la imagen se muestra un monocristal de 0.5 mm. Imagen cedida por la Dra. M.T. García-González.

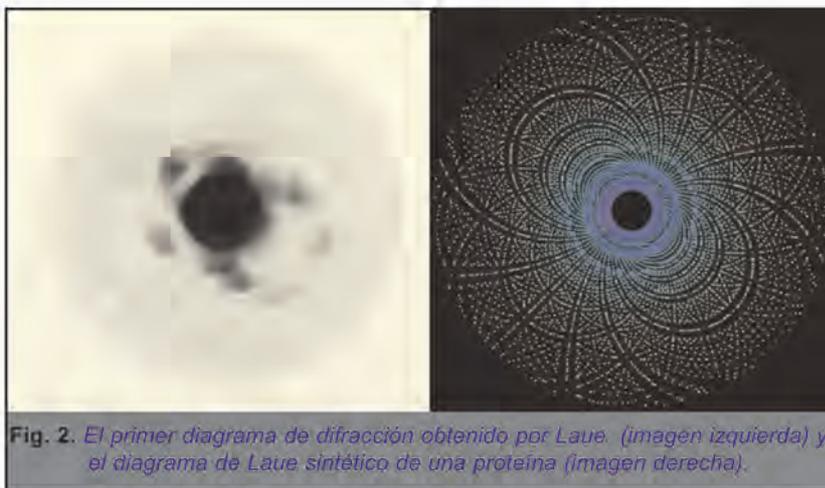


Fig. 2. El primer diagrama de difracción obtenido por Laue. (imagen izquierda) y el diagrama de Laue sintético de una proteína (imagen derecha).

transgrediendo la opinión que del experimento que proyectaba tenía su jefe Sommerfeld, obtuvo (junto a dos colaboradores, Friedrich y Knipping; Fig. 2) lo que Einstein calificó como el experimento más bello de la Física: se probó de golpe que los rayos X eran radiación, la hipótesis reticular para los cristales y que la longitud de onda de estos rayos y las repeticiones en los cristales eran ambas del orden del Ångström (10^{-10}m , 12.4 keV). Finalmente, la familia Bragg, investigando sobre el experimento de Laue, transgredió de nuevo los límites, metiéndose en honduras químicas ante las reticencias de los defensores del modelo al uso, que todavía razonaban en términos de moléculas de cloruro sódico. Los Bragg iniciaron un método para "ver" los átomos en el interior de la materia y, de paso, medir longitudes de onda cortas. A partir de este punto, todos los desarrollos han sido así, por investigación, transgrediendo fronteras y recibiendo estímulos de los campos invadidos. A esto se llama promiscuidad, vitalidad.

RAYOS X⁴

La radiación X, junto a electrones y neutrones, son las sondas más importantes en Ciencia para el estudio de los niveles de organización microestructural, mediante absorciones, dispersiones o fluorescencias. Todo es luz, radiación o corpúsculo, invisible, pero que ilumina y ve átomos; continua o a fogonazos, y ... peligrosa.

Los campos electromagnéticos de

longitud de onda en torno a 1 Å, se producen principalmente por dos fenómenos (Fig. 3):



Fig. 3. Tubo de rayos X usado a finales del siglo XIX y principios del XX (arriba) e imagen aérea de la instalación del sincrotrón en el ESRF, en donde los coches dan idea de la escala.

▲ excitando, por bombardeo con electrones acelerados en alto voltaje, los saltos entre niveles de los electrones interiores en los átomos de materiales metálicos. Este procedimiento se consigue en tubos convencionales de vacío, básicamente como se le produjeron a Röntgen; y también en sistemas con anticátodo rotatorio, de mayor intensidad y sin fundir el ánodo, y

▲ acelerando, hasta velocidades relativistas, un haz de electrones (o positrones) en una trayectoria circular. En estas condiciones, los electrones emiten radiación sincrotrón, con longitudes de onda sintonizables, focalizada y de muy alto

brillo. Precisamente este fenómeno es el que hacía inestable, en términos clásicos, el modelo atómico de Bohr, que entonces postuló que no se emitía esta radiación en ciertos casos.

SIMETRÍA EN CRISTALES⁴

Las cosas no se amontonan, se apilan, se agrupan según cierto orden; un modo es el orden que da la repetición, la simetría. Dos aspectos básicos en Cristalografía son, por un lado, reconocer la simetría de un objeto, de un diseño, poder decir "sé verla al revés". Y, por otro, poder "ver" el espacio desde una proyección en dos dimensiones (Fig. 4). Esto último (una aptitud educable, pero innata) quizá sea un séptimo sentido (según Planck, el sexto es el de orientación), al que se ayuda en Cristalografía mediante el uso de pares de figuras estereoscópicas y gafas de superposición.

La constitución de la materia por átomos, el "horror al vacío" y su embaldosado tridimensional por poliedros, son cosas que ya preocupaban a jonios y griegos. Estaban fascinados por las formas geométricas simétricas de los "supercongelados", los "kryo-stallos", como el caso del cuarzo; fascinados por la forma y por el brillo, que se realzan por facetados como el de tipo "brillante". Por cierto, en condiciones normales, los diamantes entran en zona metaestable; quizá no sean, ni siquiera estén, para siempre.

Se podría considerar que los estudios sobre la relación estructura-simetría comenzaron cuando Kepler, en la obra "El Sexángulo de Nieve", a comienzos del siglo XVII, sugirió que debía de haber una estructura interna que diera lugar a la simetría exterior de los copos. Pero no estaban los tiempos para transgresiones sobre teorías atómicas (poco después casi quemó a Galileo) y no había soporte experimental para esta idea. Este soporte llegó en el siglo siguiente, al observarse los desmenuzamientos y exfoliaciones de los cristales, al establecerse la constancia de los ángulos de sus caras y el modelo de



Fig. 4. Simetrías en el plano que muestra un detalle de la Alhambra (izquierda) y simetrías en el espacio de tres dimensiones, según un dibujo de M.C. Escher³ (derecha).

índices de intersecciones racionales para éstas. Obviamente eran muy diferentes de un vidrio. Al Abad Haüy se le atribuye la idea básica del retículo periódico (hacia 1784): los cristales están formados por repeticiones tridimensionales de bloques paralelepípedicos que a su vez están formados interiormente por elementos/moléculas integrantes. Casi una hipótesis atómica, que luego se propuso explícitamente en el siglo siguiente (Seeber, hacia 1824), años antes de la teoría cinética de los gases.

A lo largo del siglo XIX se desarrolló matemáticamente la simetría compatible con esta hipótesis de restricción reticular, y culminó con la teoría de Grupos Espaciales de apilamiento de paralelepípedos (celdillas), en detrimento de los modelos alternativos de empaquetamientos compactos de otros poliedros. Se respondió así a la pregunta: dada una estructura que se repite periódicamente en tres direcciones, ¿cuáles son las simetrías que mantienen invariante la estructura total?. Actualmente se ha planteado esta cuestión, pero prescindiendo de la restricción reticular.

Se vio que sólo hay ciertos tipos de elementos de simetría compatibles con esta invarianza. La combinación de estos elementos de simetría se estructura en 32 formas puntuales de simetría (Clases Cristalinas o Grupos Puntuales); de éstas, sólo 11 poseen centro de simetría (Grupos de Laue).

Hay infinitos sistemas de tres traslaciones que definen la repetición de

un cristal, pero sólo hay 14 que se adecuen a las simetrías puntuales anteriores; otras posibilidades son reducibles a éstas. A estos sistemas de traslación se les conoce con el nombre de Redes de Bravais que, además de puntos reticulares en los vértices de la celdilla, utilizan puntos reticulares en las caras o en el centro de la misma.

Hay 7 grupos puntuales que caracterizan las simetrías de las redes y que se corresponden con otros 7 tipos de grupos puntuales de simetría mínima para los contenidos. Esta clasificación se denomina de Sistemas Cristalinos. La métrica correspondiente a cada uno de estos sistemas no es condicionante, sino sólo la compatible con dichas simetrías; hay cristales triclinicos con ejes iguales y ortogonales, pero lo que determina el sistema es la simetría.

Combinando las simetrías de las 32 clases y las traslaciones de las 14 redes, se obtienen 230 maneras posibles (Grupos Espaciales) de repetir periódicamente un objeto en el espacio de tres dimensiones. En posteriores desarrollos se transgreden las tres dimensiones, a una cuarta, con grupos de color, a una quinta, viendo la evolución de las estructuras con el tiempo y, más allá, más lejos, en los modelos para estructuras moduladas, fases incommensurables y cuasi-cristales.

En definitiva, los cristales son como un papel de pared, pero tridimensional. La red y la simetría provienen de una descripción matemática de relaciones de equi-

valencia en el motivo. Hay infinitas formas de imaginarse estas redes, pero hay algunas más adecuadas a las simetrías del papel. No hay origen definido, todo punto puede serlo, pero hay algunos que por ser centro, o intersección de simetrías, son más adecuados para usarlos como origen relativo. Pasemos a una práctica y a disfrutar como un cristalógrafo, enano o gigante, de las simetrías que apreciamos en un muro de ladrillos; coméntalo con tu acompañante.

DIFRACCIÓN: MODELO CINEMÁTICO⁴

¿Habéis observado una farola a través de un paraguas?, ¿la lámpara del vecino/a a través del visillo?. Se forman cruces reticuladas con irisaciones. Con rayos X y cristales, es análogo.

La teoría cinemática describe esta interacción de los rayos X con la materia como una dispersión de los rayos incidentes, elástica y débil, provocada por la distribución de densidad de carga electrónica de los átomos. La restricción reticular mantiene la coherencia de las relaciones de defase entre los haces dispersados, haciendo que sólo en ciertas direcciones se produzcan máximos de interferencia. Así se forma un espectro discreto, análogo al de la farola. Este espectro se puede considerar como el debido a la dispersión de todo el contenido de una celdilla elemental, "visto", muestreado, a través del espectro discreto, pero uniforme, de difracción producido por la red del cristal (Fig. 5).

Hay una relación inversa entre los ángulos a los que se producen los máximos y las distancias entre los átomos que dispersan la radiación, de forma que para "manejarse" en distancias cortas, para obtener alta resolución, se requieren ángulos altos. La orientación de estos haces lleva información sobre la forma y tamaño del paralelepípedo de repetición, y la relación entre sus intensidades la lleva sobre la forma de las moléculas, es decir, sobre la estructura, sobre la distribución de

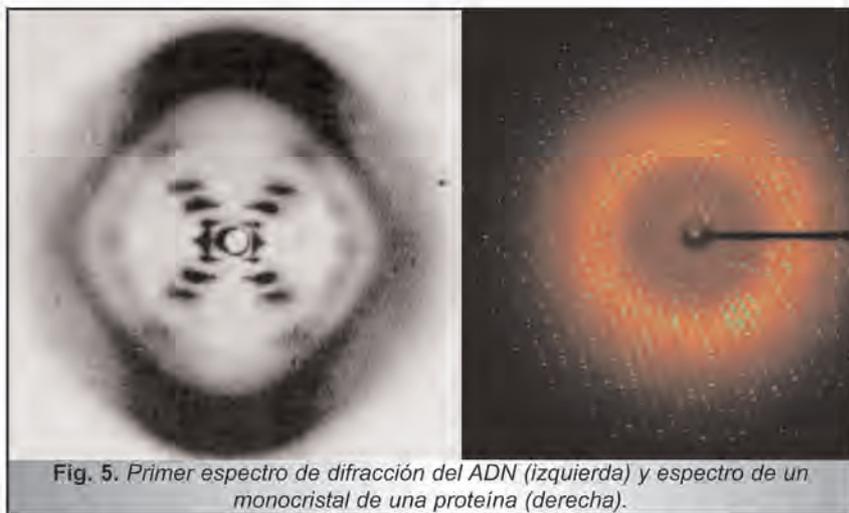


Fig. 5. Primer espectro de difracción del ADN (izquierda) y espectro de un monocristal de una proteína (derecha).

electrones.

Se cumple aquí la idea general de que todo efecto tiene, al menos, la simetría de las causas⁵, y así, la simetría de los espectros reproduce la simetría puntual del cristal, pero incorpora un centro de simetría extra, excepto cuando fenómenos no cinemáticos perturban el experimento. Por ejemplo, si la energía incidente afecta a la ligadura de los electrones en el átomo; entonces se generan diferencias anómalas de fase en la dispersión, que es un efecto dinámico (dispersión anómala o difracción resonante), transgrediendo el modelo cinemático. La teoría y la experimentación de estos efectos son un campo activo de investigación actual.

Todo el proceso tiene un carácter "holístico", es decir, por un lado, toda la estructura contribuye a la intensidad de cada haz y, por otro, todos los haces han de contribuir para reconstruir la imagen de la estructura, que así resulta ser un promedio en el tiempo y en el espacio, es decir, de todas las celdillas presentes en la muestra durante el tiempo del experimento,

EL PROBLEMA DE LAS FASES⁴

Se plantea reconstruir la imagen de los objetos, de la estructura, a partir del espectro de difracción. Directamente mensurables en el espectro son las direcciones de los haces y su intensidad. No ocurre así con las fases necesarias para la reconstrucción; no es que se pier-

dan, sino que en el experimento se enmascaran en la distribución de intensidades. En el modelo teórico, las fases están enmarañadas en las ecuaciones de los desarrollos trigonométricos, ecuaciones que de forma directa son irresolubles. Lo que sí ha quedado perdido es la información directa sobre el origen a tomar y de si se trata de una estructura o de su enantiómera.

La idea de obtener la estructura, al nivel atómico, de un compuesto cristalino por difracción de rayos X podría parece simple: basta situar una pequeña muestra de un cristal único del compuesto bajo un haz de rayos X monocromático, de longitud de onda adecuada a la resolución buscada, y con las condiciones experimentales que requiere la teoría cinemática de la difracción. Se miden las direcciones y las intensidades de los haces difractados y se usan estos datos para aceptar o rechazar un modelo de estructura,

si se ha conseguido imaginar uno (como pasó con el ADN, hace ahora 50 años). Pero además, el modelo cinemático demuestra que si las fases relativas de ondulación para los haces son conocidas, la suma coherente de las ondulaciones correspondientes pueden usarse como coeficientes de un desarrollo en serie de Fourier, pudiéndose calcular la distribución de densidad electrónica de los átomos en el cristal. Como en todos los campos, los desarrollos técnicos en fuentes, detectores e informática han sido cruciales (también se cumplen 50 años del primer experimento "in silico", sobre ordenador, de Fermi, Pasta y Ulam).

Desde Bragg, el problema ha sido cómo conseguir estas fases. Y sigue siéndolo en parte, porque con un derroche de paciencia, investigación, ingenio, y a veces suerte, se ha demostrado que el proceso es posible. Es un problema típico de reconstrucción de imágenes. Pero los índices de refracción de los rayos X para los materiales conocidos, son próximos a la unidad y no es posible focalizar los haces difractados (con difracción de electrones sí hay enfoque electromagnético). Entonces, aquí la recuperación de fases se lleva a cabo matemáticamente y agregando información, básicamente química, para filtrar las imágenes calculadas a partir de las intensidades medidas junto a una estimación calculada para las fases. En definitiva, es como un microscopio virtual (Fig. 6); la repetición de celdillas hace de amplificador de la

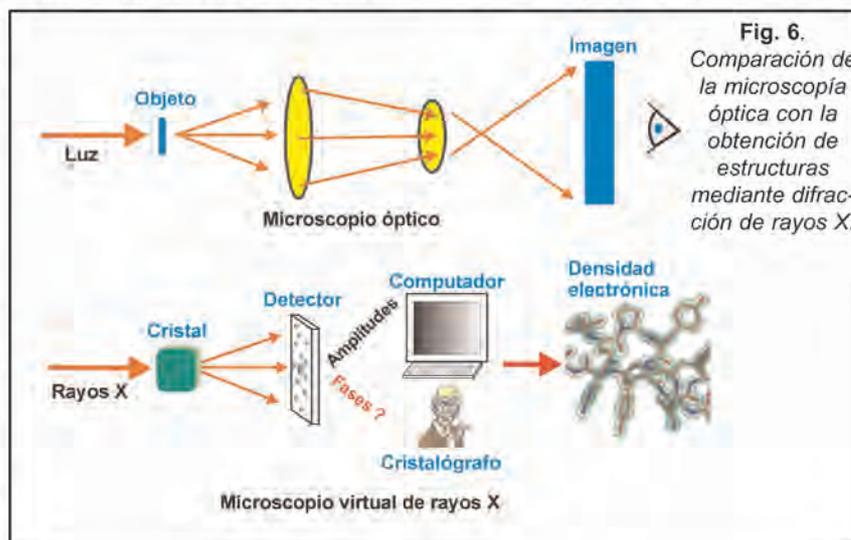


Fig. 6. Comparación de la microscopía óptica con la obtención de estructuras mediante difracción de rayos X.

señal de una de ellas. Hay unos 10.000 billones (no sajones) de celdillas en una muestra usual, que tan sólo representan una diezmillonésima de moles de celdillas; el mol es grande.

RESOLUCIÓN⁴

El modelo teórico cinemático es lo suficientemente robusto como para que una estructura parcial, aproximada, unas pocas fases, permita iniciar un proceso iterativo del que al final se obtenga la imagen detallada de la estructura.

Un enfoque fundamental del problema estriba en que basándose en las intensidades, mensurables, y sin necesidad de fases asociadas, se puede calcular la distribución de vectores interatómicos (entre todos y cada uno de los existentes en la celdilla unidad), ponderada por el correspondiente producto de los números atómicos implicados (función de Patterson). Aunque este enfoque agrega un centro de simetría y suprime la traslación en otros elementos de simetría (reduciendo a 24 los posibles Grupos Espaciales para esta función), el procedimiento permite obtener las coordenadas de los átomos de la estructura que tengan número atómico alto, átomos que "holográficamente" funcionarían como referencia interna coherente para la determinación de fases.

Hay multitud de variantes del método, pero las de mayor aplicación se basan en la inclusión en la estructura, a ser posible sin modificarla, de un átomo con muchos electrones. Otra variante, que no distorsiona la estructura, estriba en incluir un átomo que, sin tener un número atómico elevado, aproveche el efecto dinámico de la dispersión anómala mencionada anteriormente. Y a propósito, basándose en estas dispersiones anómalas, también es posible obtener, de forma directa, la configuración absoluta de las moléculas y la de los cristales, pues hay moléculas aquirales que cristalizan con empaquetamientos quirales, es decir, lo contrario de un cristal racémico.

Por otro lado, un segundo conjunto de métodos estiman directamente el valor de las fases iniciales de algunas reflexiones del espectro de difracción. Se basan en que la distribución de densidad electrónica es siempre positiva, y que por tanto tiene los máximos donde los tiene la función de distribución al cuadrado. Con ello, si la resolución del espectro alcanza a separar los átomos entre sí (o sea que hay que tener en cuenta que "hay átomos en las moléculas"), y puesto que la solución ha de tener un sentido químico, se llega a dar una distribución de probabilidad para ciertas fases en función de las intensidades. Así se estima un valor inicial, el más probable, de algunas fases y se puede extender el cálculo para otras, iniciando el proceso iterativo.

De alguno de estos modos, en la pantalla del ordenador nos aparecen (Fig. 7) las primeras formas reconocibles de la estructura, llamando nuestra atención, con átomos desnudos y generalmente empapada de restos de densidad electrónica inservibles. Luego todo mejora, o no. A veces la estructura no se logra resolver, no refina, se deshace.

RESULTADOS

Después del refinamiento iterativo ya tenemos la estructura resuelta: ¡qué ángulos!, ¡vaya torsiones!, ¡cómo se apila sobre anillos!, ¡cómo se pliega!. Hay que aprovechar toda la información, la estructura es sólo el fin del principio, y es aquí donde hoy en día se está incidiendo.

Hemos obtenido toda la geometría de la estructura molecular, su plegamiento y su quiralidad. Tenemos la estructura de vibraciones térmicas promedio. Tenemos el empaquetamiento, su simetría y la geometría de las interacciones intermoleculares no covalentes. Tenemos la distribución de densidad electrónica en los enlaces, en los anillos, en los pares libres; y todas sus propiedades electrostáticas derivadas. Y tenemos muchas estructuras e información a sistematizar.

Con la Cristalografía se han obtenido resultados cruciales a lo largo de la historia de la Ciencia. Contando los fundamentos de la teoría, las aplicaciones y el aprovechamiento de resultados se pueden encontrar hasta veinte años de Laureados Nobel² relacionados con estos estudios. Y además, una pléyade de científicos del campo que lo han merecido, como J.D. Bernal, P.P. Ewald, A.L. Patterson, J.M. Robertson, J.M. Bijvoet, D. Sayre, J.D. Dunitz, M. Rossmann, ... Y las mujeres: K. Lonsdale, R. Franklin (otro caso Louise Meitner), O. Kennard, ...

Por citar ejemplos de estructuras cruciales en su momento (Figs. 8 y 9), citemos: el cloruro sódico, los silicatos, el benceno (el cloruro sódico

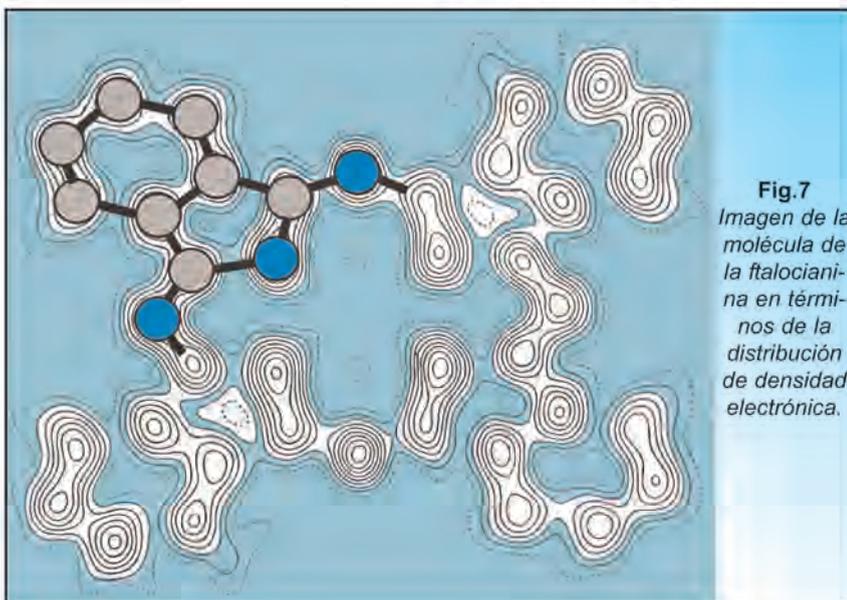


Fig. 7
Imagen de la molécula de la ftalocianina en términos de la distribución de densidad electrónica.

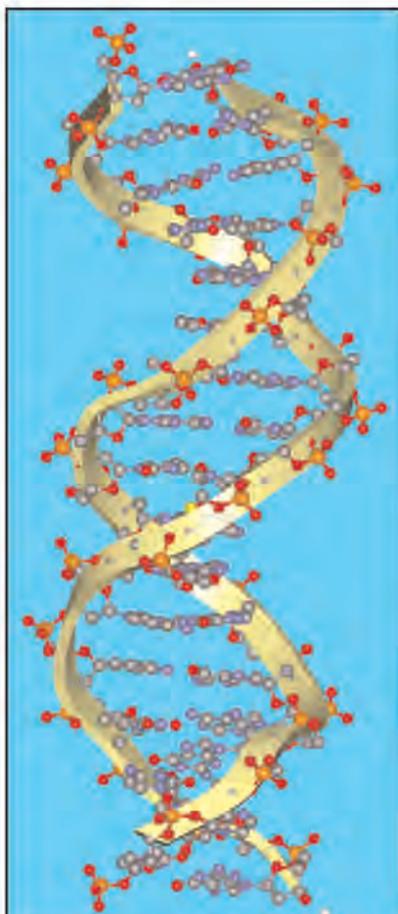


Fig. 8. Modelo de la estructura en doble hélice de un fragmento de ADN.

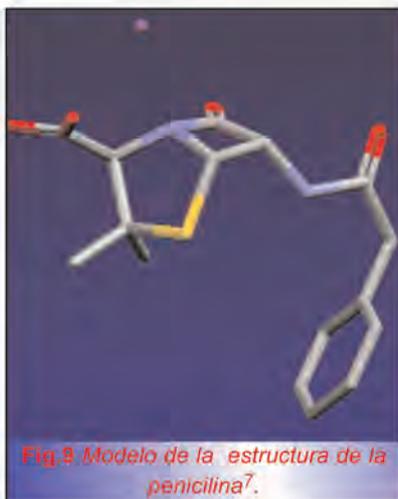


Fig. 9. Modelo de la estructura de la penicilina⁷.

de la Química Orgánica), el diamante y los grafitos, la penicilina, los boranos. La vitamina B12, la pareja hemo- y mio-globina, el ADN, la lisozima, la ribonucleasa, el centro de reacción fotosintético, ...

Y por seguir citando, recordemos que Pauling⁶ se había formado en Cristalografía y que su "naturaleza del enlace químico" continuaba titulándose "... y la estructura de

moléculas y cristales: introducción a la química estructural moderna", donde ya se interesaba por las interacciones no covalentes. Además, en 1970, Olga Kennard comenzaba, sobre papel, lo que hoy es la mayor fuente de información de datos estructurales en el campo de la Química Orgánica y Organometálica, la base de datos CSD⁷, sesgada en cierto modo hacia el lado molecular frente al de formas de empaquetamiento. Resaltemos, por último, que los estudios en Topoquímica (sobre reacciones en estado sólido), el Principio de Correlación Estructural (de cómo las estructuras, estáticas, pueden verse como pasos de una reacción) y la Química Supramolecular (la Química del enlace no covalente), están principalmente basados en datos estructurales cristalográficos.

Por último, recordemos que Röntgen no aceptó el dinero del Premio Nobel, que tuvo problemas económicos durante la hiperinflación alemana de post-guerra y que murió de cáncer por los baños de radiación que recibió. ¡Hay, pues, que tener cierto cuidado con la Cristalografía, sea de rayos X, de neutrones o de electrones!

PERSPECTIVAS⁸

La Cristalografía ha establecido un paradigma⁹, una forma característica de pensar y razonar sobre la materia en términos de "PATTERNS", es decir, del modo de agruparse, de manifestarse, de los modos en los que la Naturaleza diseña y codifica sus funciones mediante estructuras en el espacio y en el tiempo, y a diferentes escalas de observación.

En sus transgresiones en la Matemática, la Física y la Química, la Cristalografía ha tenido éxito en responder a los "qué" y "cómo" de las diferentes estructuras, lo estático, y se ha aventurado, y ahí se prevé su desarrollo en los "por qué", lo dinámico. Pasar de la idea estática de "llave en cerradura" a la idea dinámica de interacción, a la de "mano en guante". Se trata de

seguir transgrediendo otros campos, y por otra parte, analizar más reposadamente lo que en su avance rápido ha dejado sin asentar del todo.

Nos referimos, por ejemplo, a las Matemáticas, para estudiar los problemas de cómo llenar el espacio. A la Física, para aprovechar los otros tipos de dispersión. A la Química, para investigar relaciones entre estructura, propiedades y reactividad. A la Biología, para relacionar órdenes estructurales y funcionales; estudiar cómo se reconocen las moléculas, cómo se comunican, como emerge su organización. A los Materiales, para diseñar y controlar sus propiedades. Nos referimos a la Informática y Robotización, para lograr cristalizar, recoger datos y resolver lo que sea y rápido, que luego ya se verá su utilidad.

Nos referimos, por ejemplo, a transgredir la restricción reticular, en lo que comienza a llamarse "Cristalografía sin Red". Por ejemplo, a la investigación en topología de empaquetamientos de poliedros. A investigar en tipos de orden no reticular, de desorden, de caos en reposo. A trabajar con muestras complejas, con ribosomas¹⁰ (Fig. 10), con células. A destrozarse una sola molécula y en pico/femto segundos ver el espectro, el caos en un instante. A ver la realidad de los defectos, enmascarados por la belleza de la estructura promedio. A estudiar sistemas en los bordes de equilibrio, en las fronteras de las transiciones de fase. A la Cristalografía con resolución temporal, en cuatro dimensiones.

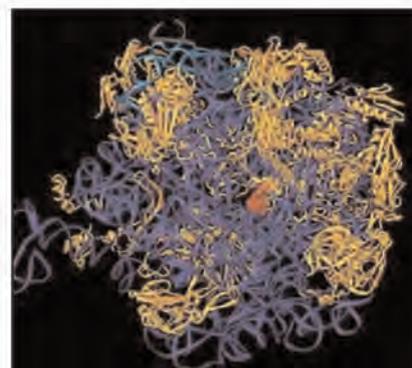


Fig. 10. Estructura de un fragmento del ribosoma de *D. radiodurans* con eritromicina unida (color rojo)¹⁰.



Fig. 11. Difracción de rayos X coherente en las proximidades de la reflexión (1,1,-1) de Bragg en un monocristal de oro¹¹ de 1 μm .

Nos referimos, por ejemplo, a las dispersiones no-de-Bragg, a las que no son ni elásticas ni coherentes. Las que afectan a los bordes¹¹ (Fig. 11), o al interior de los máximos de difracción. Al análisis de los espectros con índices fraccionarios. A las posibilidades holográficas del fenómeno. A fuentes láser coherentes de rayos X.

Nos referimos a resolver directamente el problema de las fases extraviadas. Nos referimos, en definitiva, a dejar de estar en la Ciencia experimentalmente: A predecir ab initio empaquetamientos, plegamientos y estructuras.

CONCLUSIÓN

Concluamos mencionando una transgresión histórica, otra local y otra general.

Recordemos primero el problema de Napoleón con los modos cristalinicos del estaño en los botones de los capotes de su ejército en Rusia. Se transgredió la temperatura de una transición entre modos de empaquetamiento¹² y los botones se deshacían. El peligro que presenta un avance rápido en otros territorios está en no mantener una comunicación fluida, rápida y segura con las bases de partida. Puede quedar uno aislado, derrotado, eliminado o absorbido. Se pierde el conocimiento del Origen, y este conocimiento desaparece o se transforma en mito, magia o en caja negra. No existe todavía en Cristalografía una metodología válida completamente automática. Pero hay procedimientos muy eficaces que sólo requieren conocer cómo se aplican, sin necesidad de entender cómo funcionan o en qué se basan. Funcionan simplemente bien, pero este éxito encierra el peligro.

Aquí, a comienzos del siglo XX, Julio Palacios había iniciado en el

edificio Rockefeller de la Junta para Ampliación de Estudios, lo que hoy es el Instituto de Química-Física Rocasolano, los trabajos sobre difracción de rayos X en cristales. Al acabar la guerra civil y crearse el CSIC, se hizo cargo del mismo José María Albareda, cuya opinión sobre los trabajos en Cristalografía era que¹³ "... van muy trilladas las redes cristalinas de Palacios ...". Pero se transgredió esta opinión, y el primer artículo, del primer número, de la entonces recién creada Acta Crystallographica, en marzo de 1948, fue de un español que trabajó en el Rockefeller, J. Garrido, *Observations sur la Diffusion des Rayons X par les Cristaux de ClO_3Na* . Y se continúa.

La transgresión general se refiere a la que todo conocimiento encierra cuando se adentra en lo desconocido. Así lo refleja Goethe, y parece referirse concretamente a la Cristalografía, cuando el Dr. Fausto, al comienzo, expresa los motivos iniciales de su posterior pacto diabólico¹⁴: "*Que pueda conocer lo que mantiene al Mundo unido en su esencia más íntima; y saber las fuerzas que guían y son fuente de todo; y dejar por siempre las palabras vacías*". VALE.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Sokal, Transgressing the Boundaries: Towards a Transformative Hermeneutics of Quantum Gravity, *Social Text*, **1996**, Spring/Summer, 217-252.
- [2] a) <http://www.nobel.se/>, b) IUCr News Letter, **1994**, 2, 7, c) IUCr News Letter, **1997**, 5, 7.
- [3] C.H. Mac Gillavry, The symmetry of M.C. Escher's impossible images, *Comp. and Maths. with Appls*, **1986**, 128, 125-138.
- [4] a) <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/>, b) Educational Resources en <http://www.iucr.org/>
- [5] J. Rosen, Symmetry in Science; An Introduction to the General Theory, Springer, New York, USA, **1995**.
- [6] L.C. Pauling, The Nature of the Chemical Bond and the

Structure of Molecules and Crystals; An Introduction to Modern Structural Chemistry, Cornell Univ. Press, 3th Ed., Cornell, MA, USA, **1960**.

[7] F.H. Allen, The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising, *Acta Cryst.*, **2002**, B58, 380-388.

[8] Zeitschrift für Kristallographie, 125th Celebration Issue, **2002**, 217.

[9] T.S. Kuhn, La Estructura de las Revoluciones Científicas, Fondo de Cultura Económica, Mexico-Madrid, **1977**.

[10] a) A.P. Carter, W.M. Clemons, D.E. Brodersen, R.J. Morgan-Warren, B.T. Wimberly and V. Ramakrishnan, Functional Insights from the Structure of the 30S Ribosomal Subunit and its Interactions with Antibiotics,

Nature **2000**, 407, 340-344, b) http://www.chemsoc.org/chembytes/ezone/2002/frontier_jan02.htm

[11] I.K. Robinson, I.A. Vartanyants, G.J. Williams, M.A. Pfeiffer and J.A. Pitney, Reconstruction of the Shape of Gold Nanocrystals Using Coherent X-ray Diffraction, *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, 195505.

[12] J.D. Fast, Entropy. Macmillan, London, UK, **1970**.

[13] J.M. Sánchez Ron, El Instituto Nacional de Física y Química, *Mundo Científico*, **1997**, 183, 855.

[14] F. Reif, Statistical Physics, Berkeley Physics Course 5, McGraw-Hill, New York, USA, **1967**.