

¿Cómo crecen los cristales?

La forma de los cristales

El término cristal deriva del griego antiguo *kráystallos*, que significa hielo. Existen varios significados asociados al término cristal. Una aceptación ampliamente utilizada es el referirse a cristal como un sólido dotado de una estructura interna ordenada a lo largo de tres direcciones del espacio, excluyendo, por ende, los sólidos amorfos como los vidrios.

La forma exterior de los cristales, su **morfología**, representa una característica conocida e inconfundible. El control de la morfología de los cristales es un aspecto de fundamental importancia en muchos sectores científicos, tecnológicos e industriales. Dos ejemplos de esto son: el chocolate, en el cual los cristales de triglicéridos determinan las propiedades reológicas y mecánicas del producto, y el helado, donde los cristales de hielo no deben superar los 60 μm para evitar que la crema resulte granulosa y desagradable al paladar.

Un trabajo importante para la comprensión de la naturaleza interna de los cristales proviene del trabajo de T. O. Bergman y R. J. Haüy quienes imaginaron los cristales macroscópicos constituidos por minúsculos bloques idénticos, demasiados pequeños para ser visibles a simple vista. Un indicio fundamental a favor de esta hipótesis provino del estudio minucioso del aspecto externo de los cristales: estos se presentan generalmente delimitados por superficies planas denominadas **caras**, las cuales se encuentran de a pares para formar las **aristas**, las que a su vez se encuentran en grupos de tres o más para formar los **vértices** que describen el **poliedro** asociado a un determinado cristal, es decir su **morfología**. Las caras delimitadas por las aristas definen a menudo formas geométricas simples tales como triángulos, cuadrados y otros polígonos. Frecuentemente, incluso las caras delimitan sólidos simples: cubo, tetraedro, octaedro, rombododecaedro.

Cuando un cristal tiene la posibilidad de crecer sin perturbaciones y sin limitaciones de espacio la morfología es característica de la sustancia y de las condiciones de crecimiento. Esto se debe a que la morfología de un cristal está estrechamente ligada a su estructura interna, y por ende, a la disposición ordenada y periódica de los átomos, iones o moléculas que lo constituyen. La simetría interna de un cristal a veces no se refleja en la simetría externa de su morfología. Desde el punto de vista geométrico, las caras más grandes de un cristal son las crecidas más lentamente, mientras las caras con menor área son las de crecimiento más rápido, hasta el punto que pueden llegar a desaparecer completamente durante el crecimiento y no encontrarse en el cristal final. Los cristales corresponden a un **estado ordenado de la materia** y que sus propiedades fisicoquímicas son anisótropas, o sea dependen de la dirección en la que se las mide y estudia. Si los cristales fueran isótropos crecerían a igual velocidad en todas las direcciones, dando lugar a esferas.

Antes de la aparición de la cristalografía de rayos X, el reconocimiento de los minerales se realizaba mediante el análisis químico y la observación del color, la dureza, la exfoliación y la simetría externa relacionada a los ángulos interfaciales. Esto les permitió formular la ley de la

constancia de los ángulos interfaciales, que establece que para la misma especie mineral los ángulos entre las caras siempre son iguales.

Otro factor que causa variaciones relevantes en la forma de los cristales, es la presencia de movimientos convectivos en el interior de la solución; estos son generados por la diferencia de densidad entre una y otra zona, a su vez inducida por la falta de homogeneidad en la temperatura y/o en el crecimiento del cristal, lo que disminuye localmente la concentración de soluto. A medida que el cristal crece, acumula sobre su superficie nuevas moléculas de soluto tomadas de la solución sobresaturada circundante, provocando, simultáneamente, una disminución de la densidad. La solución que cedió parte del soluto al cristal sufre un impulso que la hace flotar hacia arriba, atrayendo solución nueva para nutrir el cristal. Los movimientos convectivos alteran la velocidad relativa de crecimiento de las caras: la presencia de las corrientes de densidad produce un mayor aporte de material a las caras que se encuentran en el lado inferior del cristal, dado que, subiendo, la solución cede gradualmente soluto al cristal.

Estas consideraciones deben hacernos reflexionar acerca de cuán delicado es el balance de todos los factores que contribuyen a llevar nuevo soluto a las distintas zonas de las caras en crecimiento. De hecho, a medida que aumenta el tamaño de los cristales se hace cada vez más difícil garantizar una sobresaturación constante en todas partes.

Otra propiedad que poseen únicamente los cristales es la **exfoliación**: un cristal puede romperse fácilmente a lo largo de ciertos planos cristalográficos, si se intenta cortarlo paralelamente a los planos de exfoliación. Si existen, los planos de exfoliación deben respetar la simetría interna de la estructura cristalina. Por lo general, los planos de exfoliación son ortogonales a direcciones a lo largo de las cuales las fuerzas de atracción, a nivel molecular, son menos intensas.

Las soluciones y el crecimiento de cristales

Podemos llamar **solución** (que no necesariamente será líquida o preparada a partir de un sólido y un líquido) a una mezcla de dos o más sustancias que se presenta físicamente homogénea en su aspecto y que posee una composición química constante en cualquier porción de sí misma (pero sin excederse avanzando hasta alcanzar las dimensiones moleculares). En un caso específico, cuando en la cocina se coloca cloruro de sodio en agua, se el cloruro de sodio es el **soluto** mientras que el agua es el **solvente** dado que provee el estado físico líquido a la solución. Cuando los cristales de cloruro de sodio son puestos en contacto con el agua, las moléculas de solvente, en su incesante movimiento casual, chocan continuamente la superficie de los cristales.

Para una determinada combinación soluto/solvente, a cada temperatura generalmente se alcanza una concentración máxima más allá de la cual no se observa una ulterior disolución del soluto. La máxima concentración de soluto que es posible obtener a una dada temperatura para un dado solvente, con soluto en exceso presente en el fondo del recipiente, se llama **solubilidad**. La solución que se encuentra en esta condición se denomina **saturada**. La condición necesaria para una solubilidad apreciable es la presencia de interacciones solvente-

soluto favorables, tales que permitan la separación de los iones, átomos o moléculas del soluto presentes en el sólido cristalino y su dispersión en el volumen de la solución.

Como regla general, incumplida por pocas excepciones, la solubilidad de las sales aumenta al elevar la temperatura. Un aumento de temperatura corresponde, en escala microscópica, a un aumento de la agitación de las moléculas, es decir de su velocidad de traslación promedio, y por lo tanto, de la energía cinética a disposición de las moléculas de solvente para disgregar la estructura cristalina del soluto. Cuando se agrega nuevo sólido a una solución saturada este permanece no disuelto. En realidad corresponde a un **equilibrio dinámico**: en las caras del cristal ocurren a igual velocidad dos procesos opuestos, la disolución y la redeposición de soluto en las mismas caras. En este punto, en ausencia de perturbaciones externas (como variaciones de temperatura o presión), el sistema permanecerá indefinidamente en condiciones de equilibrio.

Una solución que contiene una cantidad de soluto inferior a la máxima requerida para la saturación a la temperatura de trabajo se denomina **no saturada (o insaturada)**. Un cristal sumergido en una solución no saturada inevitablemente se disolverá, parcial o íntegramente, mientras el sistema va hacia la condición de equilibrio químico impuesto por la naturaleza del soluto y el solvente y por los valores actuales de temperatura y presión ambientales. Cuando una solución contiene soluto en cantidad superior a la de saturación, por lo que se denomina **sobresaturada**. En este caso el exceso de soluto puede ser transferido a un cristal introducido en el interior de la solución: se observará un proceso neto de crecimiento del cristal, como consecuencia de la llegada a la condición de equilibrio termodinámico de saturación. Solo en presencia de sobresaturación se puede crecer un cristal. La condición en la que pueden aparecer espontáneamente nuevos cristales en el interior de la solución es diferente, en este caso también es necesario que haya un exceso de soluto disuelto, pero el valor de sobresaturación debe ser superior al requerido para el crecimiento de un cristal ya formado.

El proceso de disolución, que inicialmente es veloz, se vuelve más lento a medida que el sistema se acerca al equilibrio, puesto que el proceso inverso de deposición de material sobre los cristales de soluto es cada vez más relevante al aumentar la concentración de soluto en solución. Considerando un compuesto para el cual la solubilidad aumenta con la temperatura, calentando la solución saturada a una temperatura superior será posible disolver aún más cantidad del compuesto. Si en este punto se lleva la solución a una temperatura menor, por ejemplo temperatura ambiente, el soluto agregado a la temperatura más alta deberá separarse nuevamente bajo la forma de sólido. Experimentalmente se ha observado en numerosos casos que, con soluciones bien filtradas y sin partículas extrañas, el soluto que excede la concentración de equilibrio permanece en solución, es decir el sistema permanece en un **estado metaestable**, a veces solamente por fracciones de segundo, otras veces por millones de años. El modo más simple para desbloquear un estado metaestable consiste en agregar semillas cristalinas del mismo soluto (a veces incluso es suficiente cualquier cuerpo extraño como, por ejemplo, partículas de polvo): la solución liberará el soluto en exceso que encontrará su ubicación natural estable en las caras de las semillas cristalinas, provocando su crecimiento. La semilla se agrandará hasta que la solución se sature.

Un modo eficaz de visualizar y utilizar los datos de solubilidad consiste en construir un gráfico de los valores de solubilidad en función de la temperatura (como el mostrado en la Figura 1): ese gráfico se denomina **curva de solubilidad**.

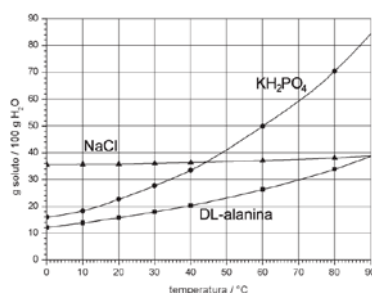


Figura 1: Curvas de solubilidad en agua para el NaCl, KH₂PO₄, y DL-alanina.

En este tipo de diagramas, las soluciones insaturadas corresponden a los puntos situados por debajo de las curvas de solubilidad. Si se introduce un cristal en una solución insaturada se lo perderá, al menos parcialmente, por disolución. Y viceversa, una solución sobresaturada está representada por los puntos situados por encima de la curva de solubilidad. La distancia vertical entre el valor de la concentración actual y la curva de solubilidad representa el exceso de soluto que, tarde o temprano, la solución eliminará al dirigirse al equilibrio termodinámico. Cada sustancia tiene características peculiares que determinan el máximo grado de alejamiento del equilibrio sin que se formen espontáneamente nuevos cristales. Con enormes dificultades experimentales es posible localizar una segunda curva característica de cada par soluto/solvente, denominada curva de labilidad (Figura 2), que representa el límite más allá del cual un sistema, aun no conteniendo partículas extrañas, no consigue mantener el exceso de soluto; este será eliminado rápidamente formando un gran número de individuos cristalinos.

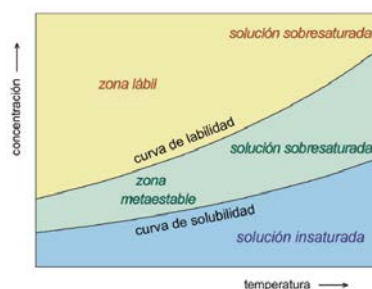


Figura 2: Curvas de solubilidad y de labilidad delimitado las regiones de insaturación, sobresaturación metaestable y de sobresaturación lábil.

Si nos ubicamos en la zona inestable por encima de la curva de labilidad es posible observar la nucleación espontánea de nuevos individuos cristalinos sin la ayuda de cuerpos extraños. Esta condición debe ser evitada si se quiere hacer crecer un cristal único y grande. En cambio, el área metaestable comprendida entre las curvas de equilibrio y de labilidad, permite el crecimiento de cristales, puesto que una semilla cristalina puede capturar el exceso de soluto aumentando sus dimensiones, sin que se produzca la formación espontánea de nuevos cristales. La amplitud de esta región depende de la facilidad con la que se forman los nuevos cristales y de factores cinéticos. La existencia de una zona metaestable, independientemente de su extensión, está determinada por los mecanismos con los que los cristales se nuclean en el interior de un medio homogéneo, un proceso que requiere una significativa reorganización a

nivel molecular del soluto, es decir, el pasaje de un estado desordenado a uno altamente ordenado en el cristal.

Analizando una curva genérica de solubilidad, como la representada en la Figura 3, un punto genérico A se mueve horizontalmente si se varía la temperatura y se mueve verticalmente variando la cantidad de soluto, manteniendo constante el solvente y la temperatura.

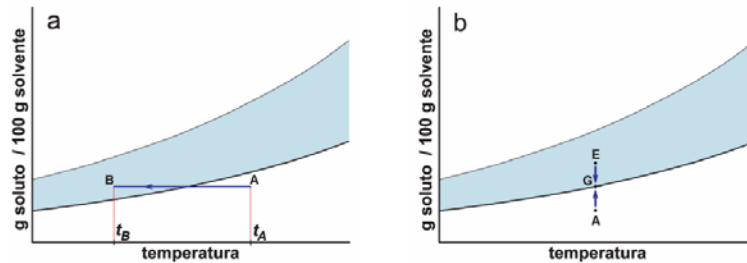


Figura 3: La curva inferior en cada gráfico representa la curva de solubilidad en función con la temperatura, en tanto que la curva superior delimita la región de labilidad. La zona intermedia corresponde a la región metaestable útil para crecer cristales.

Por lo tanto, es posible imaginar dos modos de desplazar un punto en el plano concentración/temperatura desde la zona de no saturación a la de sobresaturación, con el fin de crear las condiciones necesarias para crecer una semilla cristalina. Si nos movemos horizontalmente, variando la temperatura de t_A a t_B , se pasa desde la condición de no saturación del punto A a la solución sobresaturada en el punto B, atravesando la curva de equilibrio. Si el punto B está dentro de la zona de metaestabilidad hay una alta probabilidad de que el sistema sea suficientemente (meta)estable como para permitir a una semilla que se agrande. A medida que la semilla crece, provocando la disminución de la concentración de soluto, la estabilidad del sistema aumenta y por ende también disminuye el riesgo de nucleación espontánea. Si en cambio se desea pasar desde el punto A al punto E es necesario agregar soluto sólido a temperatura constante; lamentablemente se puede llegar al máximo en el cruce del trazo vertical A-E con la curva de solubilidad (punto G). La transformación inversa, desde E a A también encuentra un obstáculo análogo: una vez que se elimina el exceso de soluto presente en E se llega necesariamente al punto de equilibrio G. Es decir que los desplazamientos verticales a temperatura constante parecen estar impedidos en ambos sentidos, a diferencia de las traslaciones horizontales que no muestran problemas: una solución no saturada a una determinada temperatura puede saturarse simplemente bajando la temperatura (si la solubilidad aumenta en función de la temperatura).

Para curvas de solubilidad horizontales o casi horizontales, como en el caso del NaCl, no es posible cruzar la curva de equilibrio con los métodos descritos. Por lo tanto en estos casos se pasa de una solución no saturada a una sobresaturada provocando el aumento de la concentración del soluto por evaporación del solvente a temperatura constante. La evaporación del solvente mueve la curva de solubilidad hacia abajo ya que disminuye la cantidad de solvente.

Mecanismo de crecimiento de cristales

El crecimiento de cristales es un fenómeno muy complejo que comprende tanto aspectos termodinámicos, relacionados al equilibrio químico entre el cristal y el ambiente próximo, como aspectos de la cinética del crecimiento y de sus mecanismos.

La construcción de las estructuras periódicas de los cristales se produce a través de la formación de un agregado inicial y de su posterior crecimiento. La formación de nuevos individuos cristalinos en el interior de un líquido o de una solución se denomina **nucleación**. La nucleación corresponde a la creación de una nueva fase cristalina en el interior de una solución. En un sistema sobresaturado libre de partículas extrañas la nucleación se denomina **homogénea** dado que se produce a partir de un medio físicamente homogéneo. Inicialmente estos crecen sin interferir entre sí pero, cuando entran en contacto debido al aumento de sus dimensiones, dejan de crecer en las zonas de contacto, mientras que se deposita material nuevo sobre las superficies libres; de este modo se forma un agregado **policristalino** en lugar de un cristal único.

Las unidades de crecimiento libres en solución se deben agregar espontáneamente (con la ayuda de los movimientos casuales de traslación) para formar el primer esbozo de cristal. Algunas moléculas del futuro cristal se encontrarán en el interior del agregado inicial estabilizadas por las interacciones recíprocas, mientras que otras moléculas estarán situadas en la periferia del cristal, en condiciones menos favorables desde el punto de vista de la energía potencial, a causa de las interacciones con el ambiente externo y del menor número de interacciones cohesivas estabilizantes. Mientras más reducido en dimensiones es un agregado de átomos, iones o moléculas, mayor es su energía potencial a causa de la elevada relación superficie/volumen. Esta condición implica la superación de una barrera de energía potencial durante la formación del núcleo cristalino, ya que la energía del sistema depende del número de unidades de crecimiento que lo constituyen. Al aumentar el tamaño del agregado, la energía potencial del sistema aumenta (prevalecen los efectos de superficie) hasta alcanzar un valor máximo más allá del cual incluso la adición de una sola unidad de crecimiento al núcleo cristalino provoca una disminución de la energía del sistema. El agregado correspondiente al máximo de energía potencial se denomina **núcleo crítico**; el tamaño del núcleo crítico disminuye al crecer el valor de la sobresaturación, por lo tanto más fácil de obtener mediante el choque casual entre moléculas. Al crecer la sobresaturación vuelve cada vez más probables los eventos de nucleación hasta alcanzar un nivel de sobresaturación para el que la **frecuencia de nucleación** se vuelve apreciable, con la aparición en un tiempo breve de núcleos y por lo tanto de nuevos cristales. A valores muy elevados de sobresaturación se producirá una nucleación explosiva, con la formación de miles o millones de nuevos individuos cristalinos que, debiendo competir por el exceso de soluto, resultarán de tamaño pequeño aun al final del proceso de crecimiento; en esos casos se habla de **precipitación** más que de cristalización.

Dado que es casi imposible tener ambientes de crecimiento totalmente libres de partículas extrañas, normalmente se produce la **nucleación heterogénea**, que implica la nucleación ayudada por cuerpos extraños presentes en el interior de la fase sobresaturada, incluidas las paredes del recipiente usado para el crecimiento. Por medio de esta nucleación se disminuye

la barrera potencial para la formación de núcleos, ofreciendo superficies sobre las cuales las moléculas de soluto se pueden agregar. La disminución de la energía potencial de activación implica una reducción de la sobresaturación mínima para la cual la frecuencia de nucleación se vuelve perceptible. Mientras más eficientemente interaccionen las superficies extrañas con las moléculas de soluto, menor será la barrera a superar y mayor será la probabilidad de eventos de nucleación. En la práctica, se va desde el caso más general de interacciones sin relaciones estructurales específicas entre la superficie de las partículas extrañas y las moléculas del núcleo cristalino, al caso opuesto de la **adsorción** de las moléculas de soluto sobre las superficies extrañas que poseen relaciones estructurales precisas y de orientación con el cristal naciente. Este último fenómeno toma el nombre de **epitaxia**.

En un ambiente sobresaturado, el flujo de unidades de crecimiento (átomos, iones o moléculas) hacia las caras del cristal es superior al flujo en condiciones de equilibrio termodinámico, y el número de unidades de crecimiento que se “anclan” a la superficie del cristal es superior al número de las que la abandonan. El resultado neto es el avance de las caras en forma paralela a sí mismas, es decir, el crecimiento del cristal.

El acoplamiento de nuevas moléculas de material a las caras en crecimiento ocurre a través de un proceso de **nucleación bidimensional** (Figura 4). La presencia de inhomogeneidades estructurales, como son los escalones y las posiciones *kink* funcionan como centro activos para la incorporación de unidades de crecimiento.

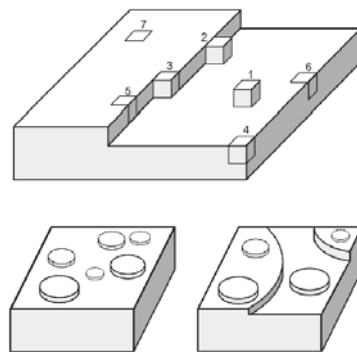


Figura 4: Arriba: Tipos de sitios más importantes que se pueden hallar sobre la cara de un cristal: 1) adsorbida sobre la superficie; 2) adsorbida al escalón; 3) y 4) adsorbida al kink; 5) y 6) incorporada en el escalón; 7) incorporada en la terraza entre dos escalones. Abajo: representación esquemática de la nucleación bidimensional.

Las teorías citadas prevén la nucleación de islas bidimensionales sobre las caras del cristal. Si una isla bidimensional consigue superar un tamaño crítico determinado por el valor de sobresaturación, de manera análoga a lo que ocurre en la nucleación tridimensional, se expande lateralmente sobre la superficie provocando el crecimiento del cristal.

El crecimiento por nucleación bidimensional requiere la existencia de una sobresaturación mínima por debajo de la cual no es posible superar las barreras energéticas necesarias para la creación de los núcleos bidimensionales. Los agregados bidimensionales de moléculas presentan una fracción notable de unidades de crecimiento situadas en el perímetro de las islas, una condición energéticamente desfavorable a causa de las interacciones con el ambiente de crecimiento.

Una unidad en crecimiento que se aproxima puede formar distinta cantidad de interacciones intramoleculares con las distintas posiciones activas. La teoría PBC (por Periodic Bond Chains) subdivide las caras en tres de crecimiento en base al número y a las direcciones de desarrollo de interacciones intramoleculares frente las unidades de crecimiento. Las caras que contienen dos cadenas periódicas no paralelas (las cuales generan una red bidimensional de enlaces intramoleculares fuertes) se denominan F (por flat, plana), las caras que contienen solo una cadena periódica (que genera hileras) se denominan S (por stepped, escalera), las caras que no contienen cadenas periódicas se denominan K (por kinked). Estas definiciones se pueden ver esquemáticamente en la Figura 5.

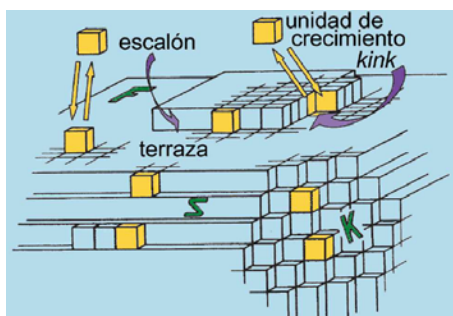


Figura 5: Interacciones entre las unidades de crecimiento y las caras F, S y K según la teoría PBC.

Las caras F pueden dar un solo enlace intermolecular con una unidad de crecimiento, las caras S pueden dar dos enlaces con una unidad entrante, y las caras K pueden dar tres enlaces intermoleculares. Por lo tanto las caras K muestran la velocidad de crecimiento más elevada, seguidas de las caras de tipo S, mientras las caras planas F son las más lentas para avanzar paralelamente a sí mismas. La morfología de crecimiento de un cristal está, por lo general, dominada por las caras de tipo F, mientras que las caras S y K habitualmente tienen una velocidad de crecimiento tan elevada que no aparecen en los cristales.

Las caras F pueden ser posteriormente subdivididas en base a la presencia o ausencia de defectos superficiales. En el caso de las caras F que carecen de defectos, las unidades de crecimiento pueden encontrar solo pocos sitios kink y los sitios de adsorción en las terrazas. Las unidades de crecimiento adsorbidas en la cara pueden difundir moviéndose sobre la superficie; al estar sujetas débilmente, pueden abandonar la cara o chocarse entre sí dando lugar a agregados bidimensionales, que se disuelven si no superan el tamaño crítico. La barrera de activación y el tamaño crítico de los núcleos bidimensionales disminuyen con el aumento de la sobresaturación.

En el caso de la presencia de defectos superficiales, en partículas las **dislocaciones helicoidales o de tornillo** (Figura 6), actúan como una fuente continua de escalones y de kink. Este tipo de defecto se desarrolla a lo largo de una línea en el interior del cristal y es causado por un erróneo acomodamiento de las celdas unidad.

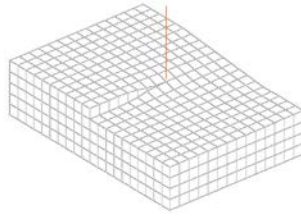


Figura 6: Esquema de una dislocación helicoidal.

Una dislocación helicoidal provoca la pérdida parcial del alineamiento de la estructura superficial. De este modo provee un sitio de fijación para las unidades de crecimiento, sin barreras de activación para superar. Cuando crece, un escalón avanza a lo largo de la cara paralelamente a sí mismo pero, al ser generado por la dislocación, yace sobre un plano que se enrolla en forma helicoidal alrededor de la línea de dislocación. Como consecuencia, se genera un tipo particular de estructura superficial centrada en la dislocación. El escalón generado por una dislocación helicoidal debe respetar las mismas condiciones termodinámicas detalladas para la formación de los núcleos bidimensionales.

Entre los más potentes agentes capaces de influenciar el crecimiento de los cristales se encuentran las impurezas, sustancias extrañas presentes en el medio de crecimiento. Las impurezas forman una capa monomolecular adsorbida sobre las terrazas de las caras, en los escalones o en los kink. En el último caso, una concentración extremadamente reducida de impurezas puede provocar efectos drásticos sobre la cinética de crecimiento. La adsorción en el escalón tiene efectos sobre la velocidad de propagación lateral; las teorías cinéticas del crecimiento cristalino muestran que un escalón se puede mover solo si la distancia entre dos moléculas de impureza adsorbidas es superior al diámetro del núcleo crítico bidimensional (Figura 7).

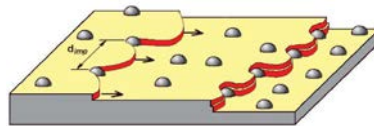


Figura 7: Representación esquemática del mecanismo de acción de impurezas adsorbidas sobre las terrazas.

Si es este el caso, el escalón se curva y pasa a través de la barrera de moléculas de impureza. Si las impurezas son adsorbidas fuertemente en la región comprendida entre dos escalones, además de reducir el número de sitios disponibles para las unidades de crecimiento, obstaculizan la difusión hacia los escalones y el avance de los mismos. El efecto de las impurezas sobre el hábito cristalino es frecuentemente macroscópico, a causa de la adsorción selectiva de las impurezas sobre las diversas caras del cristal.

Cabe destacar que el estudio del crecimiento de cristales continúa incesantemente, con desarrollos teóricos y de aplicación de gran importancia. Entre los resultados más relevantes se recuerdan la cristalización de las proteínas, la obtención de nanocristales, la síntesis de nuevos materiales y el crecimiento de cristales en condiciones de microgravedad. Vale la pena mencionar el notable desarrollo de la biocristalización, tanto en el estudio de los cristales presentes en los organismos vivientes como por el rol de los microorganismos en la formación de los minerales y de los cristales en general.