

# INFLUENCIA DE ALGUNOS FACTORES EN LA DIFRACCION DE RAYOS X POR LOS MEDIOS CRISTALINOS

por ERNESTO E. GALLONI

Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales - Buenos Aires  
(Recibido el 10-4-1950)

SUMMARY. — The author reviews the characteristics of X-Ray patterns making special reference to the effects of grain size, lattice distortion and packing disorder. Particularly it explains the relative weakening of the reflections due to several planes in crystals formed by parallel chains packed together. The theory is based on the assumption of packing disorder consisting in longitudinal displacements of the atomic chains along their axis.

1. *Introducción.* — Las teorías de Laue, Bragg y Ewald para explicar el fenómeno de la difracción de rayos X por cristales y calcular las intensidades de los haces difractados se desarrollan sobre la hipótesis de estructuras que, por lo menos en lo microscópico, son perfectas.

Fijados los vectores fundamentales  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ , en tres direcciones del espacio, que caracterizan tres alineaciones cualesquiera, todo punto de la malla estará representado por el vector que lo une con el origen de coordenadas:

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3, \quad (1)$$

siendo  $m_1, m_2, m_3$  tres números enteros.

Si en cada una de las mallas reticulares definidas por (1) existen, además de los átomos ubicados en los nudos,  $n$  átomos cuyas posiciones están determinadas con respecto a dichos nudos por vectores  $\vec{r}_j$  ( $j=1, 2, 3, \dots, n$ ), el retículo completo quedará

representado por el vector genérico:

$$\vec{r} = r_j + r_0 = r_j + m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (2)$$

con  $j = 1, 2, \dots, n$  y  $m_1, m_2, m_3 = 0, 1, 2, 3, \dots$

La malla así representada está constituida por  $n$  retículos congruentes entrelazados entre sí pero que, en general, no serán idénticos porque cada uno de ellos tendrá diferentes iones o átomos en sus nudos.

El método de Laue para estudiar la difracción de los rayos X en estos retículos conduce a las condiciones:

$$\begin{aligned} \vec{a}_1 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h_1 \lambda \\ \vec{a}_2 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h_2 \lambda \\ \vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) &= h_3 \lambda \end{aligned} \quad (3)$$

conocidas como «condiciones de Laue» o a la fórmula de Bragg que es equivalente:

$$2 \cdot d \cdot \sin \vartheta = n \lambda$$

En estas fórmulas,  $\vec{s}_0$  es el vector unidad en la dirección de la onda plana incidente,  $\vec{s}$  es el vector unidad en la dirección de observación,  $d$  la distancia entre los planos reticulares normales a  $\vec{s} - \vec{s}_0$ ,  $2\vartheta$  el ángulo que forman los vectores  $\vec{s}$  y  $\vec{s}_0$  y  $n, h_1, h_2, h_3$  son números enteros.

La deducción de las condiciones (3) y (4) se ha hecho por vía cinemática, es decir, sin tener en cuenta la interacción de la onda con los iones del cristal. En la teoría dinámica de Ewald se tienen en cuenta esas interacciones con lo cual se completa el estudio del fenómeno, pero las condiciones de obtención de los máximos de difracción no se modifican sustancialmente.

La observación de los fenómenos de difracción no requiere forzosamente la existencia de un cristal macroscópico. En los métodos de polvo cristalino (Debye-Scherrer) se opera con agrupamientos de cristales desordenadamente orientados, cuyo tama-

ño debe ser inferior a  $10^{-3}$  cm. para que se obtenga una distribución regular de la intensidad en los anillos de difracción.

La teoría de las intensidades de difracción conduce a las fórmulas que dan la intensidad difractada por el cristal en base a las condiciones geométricas del método de observación, absorción de la muestra y características del retículo.

En buenas condiciones de observación, es decir, radiación monocromática, cristal perfecto, buena focalización, etc., se obtiene, en el método del registro fotográfico por ejemplo, un diagrama cuyas líneas aparecen bien definidas y nítidas sobre el fondo transparente de la película.

### § 2. - Causas que alteran el aspecto de los diagramas.

Es corriente la obtención de diagramas que no satisfacen las condiciones mencionadas. Si el preparado está constituido por un agregado de cristales cuyo tamaño es superior a  $10^{-3}$  cm, los anillos de difracción aparecen discontinuos e irregulares; si su tamaño es del orden de las partículas coloidales, o sea, inferior a  $10^{-6}$  cm, los anillos se ensanchan y difunden. Del ancho de esos anillos se deduce el tamaño de las partículas (1). Sin embargo no es ésta la única causa que puede conducir a un ensanchamiento de las líneas del diagrama de difracción.

A. Kochendörfer (2), ha estudiado muy detalladamente el ensanchamiento producido por dos causas: tamaño de partículas y microdeformaciones del retículo. Como el ensanchamiento de las líneas no es el mismo para todos los ángulos de difracción, deduce la ley de variación del ancho de las mismas en función del ángulo según se trate solamente de ensanchamiento por tamaño de partículas o que haya además microdeformaciones del retículo.

En los agregados cristalinos de partículas grandes, en que el diagrama está formado por manchas aisladas que lo asemejan más a un diagrama tipo Laue, las tensiones internas producen deformaciones del retículo cuyo efecto es una dispersión radial de las manchas de difracción, en forma de estrellas o asteriscos.

Existen otras causas que alteran la intensidad o la nitidez de los diagramas de difracción.

W. H. Zachariasen (3), estudiando la estructura cristalina del fluoruro de uranilo anhidro, obtuvo diagramas correspon-

dientes a una estructura exagonal en que las líneas de índices  $h_1 h_2 h_3$  tales que  $h_1 - h_2 = 3n$  o  $h_3 = 3n$  aparecían nítidas y las restantes difusas. Para explicar este hecho y teniendo en cuenta que la estructura más probable de ese compuesto consiste en un apilamiento de capas planas de átomos, estudió el efecto que produciría un desorden de apilamiento paralelo a los planos de las capas (Stacking disorder) (4). Logró así explicar satisfactoriamente las anomalías observadas en los diagramas de difracción. El mismo había sido estudiado previamente por B. E. Warren (5).

Ultimamente hemos estudiado la estructura cristalina del  $\text{PtO}_2$  (6) y encontramos que tratándose de una estructura exagonal, las intensidades observadas en las reflexiones de planos cuyos índices  $h_1 h_2 h_3$  tienen  $h_3 \neq 0$  son inferiores a las calculadas, con una disminución sistemática, creciente con  $h_3$ . La estructura resulta formada por cadenas de átomos siguiendo la secuencia Pt-O-O-Pt-O... agrupadas paralelamente al eje  $a_3$ . Como K. Lonsdale (7) había observado un efecto análogo en estructuras orgánicas tipo cadena, en que los planos normales o muy inclinados con respecto a los ejes de las cadenas dan reflexiones debilitadas, hemos estudiado el efecto que un desorden de agrupamiento en las cadenas, consistente en desplazamientos longitudinales sobre sí mismas, produciría sobre las reflexiones de rayos X.

La teoría explica satisfactoriamente los hechos observados.

§ 3. - *Modelo de cristal con desorden de empaquetamiento.*— Consideremos un cristal en que los átomos o iones se encuentran alineados en la dirección  $\vec{a}_3$ , formando cadenas de átomos o redes lineales, agrupadas paralelamente en forma tal que las intersecciones con un plano cualquiera, no necesariamente normal a las mismas, están representadas por la expresión:

$$m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2$$

con  $m_1$  y  $m_2 = 0, 1, 2, \dots$

Tomemos como origen de coordenadas uno de los átomos de una cadena y por él tracemos el plano  $\vec{a}_1 \vec{a}_2$ . Si las cadenas

se encuentran desordenadamente desplazadas sobre sí mismas de modo que  $\delta_{m_1 m_2}$  es el desplazamiento paralelo a  $\vec{a}_3$  que ha experimentado la cadena de orden  $m_1 m_2$  con respecto a la que se ha tomado como origen, la posición de cada átomo del retículo así formado está dada por el vector:

$$\vec{r} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \delta_{m_1 m_2} \vec{a}_3 \quad (5)$$

con  $0 < \delta_{m_1 m_2} < 1$ .

Si  $\delta_{m_1 m_2}$  es una función periódica de  $\vec{a}_1$  y  $\vec{a}_2$  se tendrá un cristal perfecto o una superestructura, pero si varía arbitrariamente y desordenadamente, tendremos una estructura con desorden de empaquetamiento.

Nos proponemos calcular el efecto que este desorden produce sobre la distribución de intensidades en el diagrama de difracción de rayos X obtenido con el cristal.

§ 4. - *Difracción producida por la estructura en cadena.* —

Sea  $\vec{s}_0$  la dirección de la onda plana incidente y  $\vec{s}$  la dirección de observación de un punto infinitamente alejado del cristal.

La onda plana incidente estará representada por:

$$E = E_0 e^{i \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}_0 \cdot \vec{r}} \quad (6)$$

La onda difundida en la dirección  $\vec{s}$  por el átomo situado a la distancia  $\vec{r}$  presentará una diferencia de fase con la que difunde el átomo del origen:

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}$$

La amplitud resultante por la superposición de la totalidad de las ondas difractadas por la red, en el punto de observación  $P$  situado a la distancia  $R$  será:

$$E = f \cdot \psi \cdot \frac{E_0}{R} \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} \quad (8)$$

siendo  $f$  el factor atómico y  $\psi$  un factor que incluye el de polarización de Thomson y todos los demás factores vinculados con la geometría de la experiencia.

La suma debe extenderse a todos los átomos de la malla. La intensidad difractada en esa dirección resulta entonces:

$$I = f^2 \psi^2 \frac{E_0^2}{R^2} \left( \sum e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}} \right)^2. \quad (9)$$

Si el retículo está formado por  $N_1$  cadenas en la dirección  $a_1$ ,  $N_2$  en la dirección  $a_2$  y cada cadena está constituida por  $N_3$  átomos, la (9) resulta, teniendo en cuenta (5):

$$I = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \left[ \sum_0^{N_1} \sum_0^{N_2} \sum_0^{N_3} \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot (m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 + \delta_{m_1 m_2} \vec{a}_3)} \right]^2. \quad (10)$$

La triple sumatoria representa el producto de la suma de tres series geométricas en que la razón es

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_i}$$

y su valor es bien conocido:

$$I = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_1 N_1}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_1} \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_2 N_2}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_2} \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3} \cdot \left( \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 \delta_{m_1 m_2}} \right)^2. \quad (11)$$

Sin la última sumatoria tenemos el resultado clásico que conduce a las condiciones de Laue que dan las direcciones de máxima intensidad difractada.

De la expresión (11) resulta que el desorden de agrupamiento, caracterizado por la distribución de los  $\delta_{m_1 m_2}$  afecta a las intensidades de difracción. Desde luego, si son todos nulos, en la exponencial de la expresión (10) se anula el último sumando

y se obtiene la expresión clásica correspondiente a los retículos perfectos, como era de preveer. En caso contrario, será necesario conocer la ley de distribución de los  $\delta_{m_1 m_2}$  para calcular su efecto.

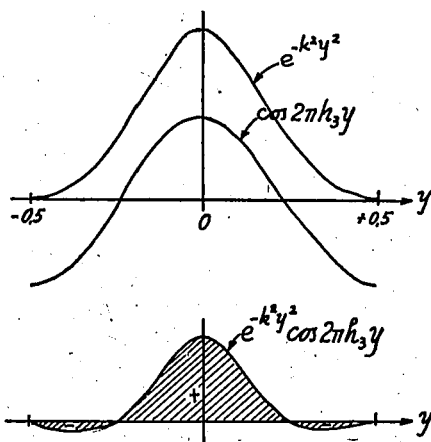


Fig. 1. — Curvas que representan la función de distribución y el factor de fase (dibujadas en escala diferente). En la parte inferior su producto.

Lo más sencillo es suponer una distribución gaussiana de los corrimientos en forma tal que de las  $N_1 N_2$  cadenas que constituyen el cristal, las que presentan un desplazamiento  $\delta_{m_1 m_2}$  comprendido entre los valores  $y$  e  $y + dy$  sean:

$$dn = A e^{-k^2 y^2} dy. \quad (12)$$

Como la función debe ser par, la limitaremos de  $-0,5$  a  $+0,5$ .

La constante  $A$  se determinará por la condición:

$$\int_0^{N_1 N_2} dn = A \int_{-0,5}^{+0,5} e^{-k^2 y^2} dy = N_1 N_2. \quad (13)$$

y la constante  $k$  caracterizará el grado de desorden.

De acuerdo con esto, la intensidad (11) se transforma en:

$$\int_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (s-s_0) \cdot \vec{a}_3 y} dn = A \int_{-0,5}^{+0,5} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (s-s_0) \cdot \vec{a}_3 y} \cdot e^{-k^2 y^2} dy.$$

Si suponemos que la dirección de observación satisface las

condiciones de Laue, podemos escribir:

$$I = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_1^2 N_2^2 N_3^2 \left( A \int_{-0,5}^{+0,5} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 y} e^{-k^2 y^2} dy \right)^2. \quad (15)$$

El integral que aparece en el paréntesis conduce a un desarrollo en serie cuyo significado no es de fácil interpretación. En lugar de ello, si tomamos solamente la parte real del exponencial

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 y}$$

que da la diferencia de fase producida por los corrimientos  $y$ , el integral puede escribirse, aplicando la 3ª. condición de Laue:

$$\int_{-0,5}^{+0,5} e^{-k^2 y^2} \cos 2\pi h_3 y dy.$$

Su significado es ahora fácil de interpretar, pues resulta igual al área de una cosinusoide amortiguada en un número entero de períodos, ya que  $h_3$  es entero. El área total será tanto mayor cuanto mayor sea el coeficiente  $k$  de amortiguamiento (fig. 1). Esto significa que la intensidad del haz difractado crece al agruparse alrededor de cero los valores de  $y$  (o  $\delta_{m_1 m_2}$ ) de los corrimientos que caracterizan el desorden de agrupamiento.

Además, para un determinado valor del desorden, el área total disminuye al crecer  $h_3$  o sea el número de períodos abarcado.

En el caso límite de que los desplazamientos se encuentren uniformemente distribuidos entre 0 y 1 (estructura totalmente desordenada) el factor  $k$  será igual a cero y el área de la cosinusoide se anula para todo valor de  $h_3$ .

§ 5. - *Casos particulares.* — Algunos casos particulares son fáciles de calcular, tales como los que corresponden a planos de índices  $00h_3$  y  $h_1 h_2 0$ .

a) *Planos de índices  $00h_3$*

Si aplicamos la fórmula (10) suponiendo que se cumplen



las condiciones de Laue con  $h_1 = h_2 = 0$  resulta:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \left( \sum_0^{N_3} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 m_3 \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 \delta_{m_1 m_2} \right)^2 \quad (16)$$

o sea, para  $\vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3 = h_3 \lambda$ :

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_3^2 \left( \sum_0^{N_1 N_2} e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 \delta_{m_1 m_2} \right)^2. \quad (17)$$

Si fuera  $\delta_{m_1 m_2} = 0$  para todo valor de  $m_1 m_2$ , tendríamos un cristal perfecto y la fórmula (17) da, en ese caso:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_3^2 N_1^2 N_2^2 \quad (19)$$

en perfecto acuerdo con el resultado clásico.

Para el agrupamiento perfectamente desordenado supongamos el período de identidad  $a_3$  dividido en  $N_1 N_2$  partes iguales y que a cada cadena corresponde un desplazamiento igual a uno de los  $N_1 N_2$  valores así obtenidos:

$$\delta_{m_1 m_2} = \frac{1}{N_1 N_2} \cdot n \quad n = 1, 2, 3, \dots, N_1 N_2.$$

El paréntesis de (16) se convierte entonces en el producto de las sumas de los términos de dos series geométricas cuyas razones son:

$$e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot a_3 \quad \text{y} \quad e^{\frac{2\pi i}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0} \cdot \frac{a_3}{N_1 N_2}$$

y cuyos números de términos son, respectivamente  $N_3$  y  $N_1 N_2$ . Por lo tanto resulta:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3} \cdot \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot a_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} \cdot \vec{s}_0 \cdot \frac{a_3}{N_1 N_2}} \quad (19)$$

como si a la red lineal de período  $a_3$  se superpusiera otra de período  $a_3/N_1 N_2$ .

La (19) se reduce a:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}_3 / N_1 N_2}$$

si tomamos  $a'_3 = a_3 / N_1 N_2$  puede escribirse:

$$I_{00h_3} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} \frac{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}'_3 N_1 N_2 N_3}{\text{sen}^2 \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}'_3} \quad (21)$$

Esta expresión presentará máximos para:

$$(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{a}'_3 = h_3 \lambda$$

o sea:

$$2 a'_3 \text{sen } \vartheta = h_3 \lambda$$

Como  $a'_3 \ll \lambda$  no habrá valores de  $\vartheta$  que satisfagan esta expresión con  $h_3$  entero; es decir, las reflexiones de los planos de índices  $00h_3$  no aparecerán en el diagrama.

b) Planos de índices  $h_1 h_2 0$

Así como en el caso anterior es máximo el efecto del desorden, es fácil demostrar que no influye sobre las reflexiones correspondientes a planos en que  $h_3 = 0$ .

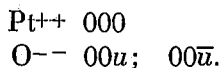
Tomando la fórmula (10), si  $h_3 = 0$  significa que  $\vec{a}_3 \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0) = 0$  de modo que la intensidad será:

$$I_{h_1 h_2 0} = f^2 \psi^2 \frac{I_0}{R^2} N_1^2 N_2^2 \quad (22)$$

Resulta así que la intensidad de las reflexiones en estos planos no se encuentra afectada por el desorden de empaquetamiento.

§ 5.- *Ejemplo de estructura con desorden de empaquetamiento.* — Hemos dicho ya haber encontrado este tipo de desorden al estudiar la estructura del  $\text{PtO}_2$ . Se trata de una es-

estructura exagonal simple de aristas  $a_3 = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $a_1 = 3,08 \text{ \AA}$  con una molécula por celda. Las coordenadas de los iones son:



Esto indica que los átomos están alineados en la dirección  $a_3$  formando cadenas paralelas separadas por la distancia  $a_1$ . En los diagramas obtenidos en nuestros primeros estudios y en los de otros autores, solamente aparecían pocas líneas que, ahora sabemos, corresponden a los planos de índices  $h_1 h_2 0$ . Ello dificultó la interpretación hasta que, deshidratando el óxido y sometiénolo a prolongados procesos de calentamiento se obtuvieron diagramas en que aparece la casi totalidad de las líneas, con lo cual la interpretación resulta relativamente sencilla.

A pesar de todo, aún en los mejores diagramas, la distribución de intensidades no es perfecta. Comparando los valores calculados y observados de los factores de estructura (Tabla 1) se advierte que los errores o discrepancias crecen con el índice  $h_3$  de los planos correspondientes.

Para dar un índice cuantitativo de estas discrepancias calculemos los valores:

$$\alpha = \frac{\sum [|F_{\text{calc}}| - |F_{\text{obs}}|]}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

Si consideramos la totalidad de los planos indicados en la tabla I resulta el valor:

$$\alpha = 0,63$$

que no es muy satisfactorio. Pero calcularemos los valores  $\alpha$  por grupos de planos con  $h_3$  común. Se obtienen los siguientes resultados:

$$\alpha(h_1 h_2 0) = 0,083$$

$$\alpha(h_1 h_2 1) = 0,62$$

$$\alpha(h_1 h_2 2) = 1,15$$

$$\alpha(h_1 h_2 3) = 1,23$$

$$\alpha(h_1 h_2 4) = 1,9.$$

Es evidente que, siendo muy buena la precisión que corresponde a los planos con  $h_3 = 0$ , se desmejora al crecer el tercer índice, en completo acuerdo con la teoría. Esto permite afir-

mar que el  $PtO_2$  está formado por cadenas de átomos desordenadamente agrupadas.

El tipo de curva que representa dicho desorden, que puede no ser gaussiano, como hemos supuesto en este trabajo, deberá deducirse de la distribución de los valores  $\alpha$  en función de  $h_2$ .

TABLA I  
Factores de estructura del  $PtO_2$

$h_1h_2h_3$	$F_{h_1h_2h_3}$	
	obs.	calc.
001	103	174
100	220	221
101	66	160
002	98	157
102	57	147
110	185	177
111	122	140
003	104	166
200	170	162
201	88	129
112	65	128
103	76	150
202	79	124
004	—	117
113	—	136
120	163	134
121	126	112
104	—	109
203	—	127
122	45	110
300	106	126
301	21	108
114	60	117

BIBLIOGRAFIA

- (1) G. L. CLARK, *Applied X-Rays*. N. Y. and London, 1940, p. 490.
- (2) A. KOCHENDORFER, *Zs. F. Krist.* 105, 393, 1944.
- (3) W. H. ZACHARIASEN, *Acta Cryst.* 1, 277, 1948.
- (4) W. H. ZACHARIASEN, *Phys. Rev.* 71, 715, 1947.
- (5) B. E. WARREN, *Phys. Rev.* 59, 693, 1941.
- (6) R. H. BUSCH, A. CAIRO, E. E. GALLONI, J. RASKOSVAN, *As. Fis. Arg.*, 14a. Reunión, La Plata, Sept. 1949.
- (7) K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc. (A)* 123 494, 1941.