

INTENSIDAD DE REFLEXION DE LOS RAYOS X POR CRISTALES

por

CECILIA MOSSIN KOTIN

Instituto de Física — Facultad de Ciencias Exactas

Buenos Aires

Nos proponemos considerar todos los factores conocidos hasta hoy, que influyen en la intensidad de la reflexión de los rayos X mediante cristales; su estudio nos ha hecho entrever nuevas posibilidades teóricas y experimentales. Consideramos esta reseña como una introducción para nuestro trabajo experimental.

Se acepta todavía la hipótesis de la naturaleza electromagnética de los rayos X para explicar gran parte de los fenómenos en que intervienen. Tales son los fenómenos que en general se llaman de difracción e interferencia.

Como caso especial nos interesa la difracción mediante cristales, que descubrieron Laue y sus colaboradores. Sus experiencias fueron punto de partida: por un lado, de un sorprendente conocimiento de gran número de cristales; por otro, del medio para estudiar espectros de rayos X comparable en precisión al usado para el estudio de los espectros ópticos. Así se planteó el problema teóricamente.

En el estudio general de las interferencias separamos lo geométrico de las cuestiones de intensidad. Para lo primero, la aplicación de la óptica geométrica permite la determinación de los máximos interferenciales, según la conocida ley de cooperación entre los haces de rayos, cuya diferencia de caminos es un número entero de longitudes de onda (Bragg). La determinación de la intensidad de reflexión importa, en cambio, la interpretación de un mecanismo en que interviene el átomo mismo

y que hace necesaria una «teoría dinámica de la interferencia de rayos X» (Ewald).

Sabido es que una radiación incidente sobre un átomo, provoca la emisión de rayos secundarios que forman: 1º) la radiación coherente de igual longitud de onda que la incidente; 2º) la radiación que estudia el efecto Compton, de longitud de onda $\lambda + \Delta\lambda$; y 3º) la radiación de fluorescencia que depende del átomo mismo.

Es de nuestro interés el estudio de la repartición de la intensidad de la radiación coherente, porque esa función interviene en el cálculo de la distribución electrónica en el átomo. En las fórmulas teóricas que dan los máximos interferenciales producidos por los rayos Roentgen en los cuerpos cristalinos, sea cual fuere el método, la naturaleza de los átomos se manifiesta por el «factor atómico», relación entre la amplitud de la onda difundida por el átomo y la que difundiría un electrón en acuerdo con la teoría clásica de J. J. Thomson. Uno de los objetivos más importantes de la determinación de la intensidad de reflexión de los rayos X por medios experimentales, ha sido el de encontrar por ese camino indirecto valores del factor atómico, para probar, por comparación con los valores teóricos, la exactitud de las hipótesis acerca de la distribución de las cargas eléctricas en torno del núcleo, basadas en modelos atómicos (Hartree y Thomas-Fermi).

Esta vinculación estrecha entre factor atómico e intensidad de reflexión ha hecho necesaria la determinación precisa de su dependencia. El problema no es sencillo, porque los factores que afectan la intensidad son muchos; a partir de la primera expresión sencilla de W. L. Bragg:

$$I \sim \frac{1}{\sqrt{n}}$$

(I = intensidad de reflexión; n = orden de la reflexión), donde no aparece aún el factor atómico, se han sucedido fórmulas más completas que contemplan: el ángulo bajo el cual se efectúa la reflexión, la influencia de la temperatura, la serie de factores que corresponden específicamente al electrón, el policromatismo de los rayos incidentes, la polarización de los mismos, los factores exclusivos de la estructura de los cristales. Y aún estas fórmulas

complicadas no se consideran completas, como veremos más adelante.

No hay concordancia entre los resultados de la teoría y los experimentos. Y si en 1926 se decía que, «después de 15 años de trabajo no hay método seguro» (Bragg, Darwin y James, *Phil. Mag.*, 1926) los trabajos de los años posteriores no permiten mejorar tal aseveración. Surgen entonces estos interrogantes: ¿se han tomado en cuenta todos los factores de posible influencia? ¿Alguno ha sido mal interpretado?

El examen de las memorias que tratan el tema parece sugerir dos formas de experimentación. Una, adoptar un método para la determinación de intensidades y hacer un estudio experimental de cada uno de los factores que intervienen en la fórmula teórica correspondiente, determinando los valores de la intensidad en función de cada uno de dichos factores, para reconstruir así experimentalmente, la fórmula que corresponde a la intensidad. Esta permitiría una comparación con la fórmula teórica y una determinación precisa de la relación entre ambas. Otra, considerar los factores probables, uno a uno, estudiando su variación en los distintos métodos experimentales, la relación cualitativa con la intensidad de reflexión y su dependencia cuantitativa.

A continuación, haremos un examen rápido de los distintos métodos empleados para la determinación de intensidades de reflexión de rayos X. Existe una fórmula para cada método que depende de cómo es difractado el haz de rayos. Puede ser una cara cristalina la que refleje, o puede ser un pequeño cristal bañado enteramente por la radiación incidente, o polvo cristalino. Pero, sea cual fuese el método empleado, es indispensable que las condiciones experimentales permitan una definición precisa.

a) Un cristal único es el problema más difícil de tratar. Es un conglomerado de cristalitos inclinados unos sobre otros; luego no es perfecto. Por eso no se puede medir la eficiencia de la reflexión, comparando los haces incidente y reflejado. W. H. Bragg resolvió la dificultad haciendo girar el cristal a través de un pequeño ángulo que incluye la posición de reflexión, definiendo para este método la «reflexión integrada»:

$$\rho = \int_{\vartheta-\varepsilon}^{\vartheta+\varepsilon} R(\vartheta) d\vartheta / P_0$$

donde $R(\vartheta)$ indica la reflexión para el ángulo ϑ y P_0 la potencia incidente.

Se deduce fácilmente:

$$\rho = E\omega / P_0 = Q \cdot V,$$

donde E es la energía recogida en la cámara de ionización; ω = velocidad angular con que gira el cristal; v = volumen del mismo; Q = reflexión integrada por unidad de volumen.

La reflexión integrada medida de esta manera es igual para los diferentes especímenes del cristal. Se obtiene una interpretación geométrica: ρ resulta igual al espacio angular girado por el cristal (Bragg, Darwin y James, *Phil. Mag.*, 1926).

La comparación de los resultados experimentales con los deducidos de la fórmula para el cristal «perfecto» (Darwin, *Phil. Mag.*, 1914) han acusado grandes diferencias; los experimentales son siempre mayores que los deducidos. Ejemplo: para la reflexión (100) del *NaCl* se halló $\rho_{\text{teor.}} = 1,9 \cdot 10^{-5}$ y $\rho_{\text{exper.}} = 5,5 \cdot 10^{-4}$. Las discrepancias son tales que el coeficiente hallado experimentalmente puede ser de 18 a 29 veces más grande que el teórico. Las experiencias con *Ca* (Compton) dieron un aumento de 3 a 4 veces en el mismo sentido.

Se comenzó a explicar las diferencias atribuyéndolas a la no perfección del cristal. Siendo éste un conglomerado de cristallitos, tal vez del orden de 10^{-5} cm, orientados arbitrariamente, queda determinado, durante la experiencia, un intervalo angular mayor que el supuesto por la teoría, que aumenta a ρ ; es decir, un alejamiento de la perfección supuesta, aumenta la reflexión integrada.

Una prueba de esta explicación se tuvo en el hecho significativo de que el limado de una cara de clivaje fresco de un cristal, es decir, la formación de una capa de polvo cristalino sobre la superficie, aumenta el coeficiente de reflexión.

El poco éxito obtenido en la experimentación con la hipótesis del cristal perfecto llevó a la suposición opuesta, es decir, a considerar los cristales como imperfectos. Un cristal es enton-

ces, mosaico o idealmente imperfecto, esto es conglomerado de cristalitas inclinados unos pocos minutos o segundos de arco respecto de las direcciones de clivaje, o un conglomerado de cristalitas que tienen una dirección absolutamente arbitraria como puede ser un polvo fino de sustancia no amorfa.

El problema del estudio de la intensidad para un cristal único, queda así reducido a la reflexión de los rayos X por un cristal muy pequeño (Darwin, Phil. Mag. 1922).

b) El problema que aquí se presenta es que la partícula sea suficientemente pequeña para que la extinción sea despreciable. Si se cumple la condición favorable de que el haz de rayos X sea estrictamente monocromático, se obtiene la expresión de:

$$\rho = \frac{E\omega}{P} = Q \cdot V$$

considerando primero, la amplitud de la onda difundida por un electrón, luego, la suma de las amplitudes de las ondas difundidas por el átomo (aparece el factor atómico) y luego, la contribución de todas las ondas de una célula cristalina (factor de estructura). Se introduce un factor debido a la diferencia de fase entre las ondas que provienen de los planos extremos y otro factor debido al giro del cristal y se obtiene finalmente

$$\frac{P}{I_0} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sin 2\theta} \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^3 F^2 M^2 \delta V \equiv Q \cdot \delta V$$

donde por la supuesta pequeñez del cristalito, la relación ya conocida de ρ se ha transformado en un cociente entre la potencia emitida y la intensidad incidente.

Aún puede agregarse otro factor de corrección si la radiación incidente no es polarizada: $\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$.

c) Si se experimenta con un conglomerado de polvo de volumen V que difracta el haz de rayos X, a cada partícula individual se le puede aplicar la fórmula del caso anterior; pero, siendo el volumen total un agregado de cristales con direcciones arbitrarias, se toma en cuenta la probabilidad de que la partícula esté orientada de modo favorable para el ángulo de reflexión. Esta probabilidad, que se calcula, es multiplicada por el factor que indica el número de planos dispuestos de igual manera en la reflexión. Se obtiene:

$$\rho = \frac{P}{I_0} = \frac{1}{2} p \cos \vartheta Q \cdot V$$

$$\frac{P}{I_0} = \frac{1}{8} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin \vartheta} \frac{e^4}{m^2 c^4} p \lambda^3 F^2 M^2 V$$

De esta fórmula general y fundamental se obtienen otras que difieren por las condiciones geométricas dependientes del método experimental.

c₁) Si el polvo forma un paralelepípedo y el haz incidente es transmitido a través de él, se obtiene

$$\frac{Pd}{P} = Q \frac{lh\rho\rho'}{4\pi r\rho \sin 2\vartheta}$$

Aquí aparecen factores que dan las dimensiones del block cristalino, ρ' es la densidad de éste y ρ la densidad de cada partícula individual.

c₂) Si el polvo forma un paralelepípedo y el haz incidente es reflejado, corresponde una fórmula que veremos más adelante porque en ella figura un nuevo factor μ , factor de absorción, que no puede desdiseñarse ni aún en una primera aproximación.

c₃) Si el polvo cristalino forma un cilindro, el método empleado es el de Debye-Scherrer; los haces difractados forman una superficie cónica de abertura 2ϑ y la potencia es repartida en la circunferencia del anillo Debye-Scherrer. Si se usa una cámara de ionización, la relación entre la potencia del haz difractado que penetra en ella y la incidente es

$$\frac{Pd}{I_0} = \frac{l}{2\pi r \sin 2\vartheta} \frac{1}{2} Q p \cos \vartheta \cdot V$$

donde el primer factor corresponde a las condiciones geométricas del método.

$$\frac{Pd}{I_0} = Q \frac{pl}{8\pi r \sin \vartheta} \delta V$$

(Ehrenberg y Schäfer, Phys. Zeit. 1932).

Los trabajos experimentales que aplican los métodos que

hemos citado a cristales del sistema cristalográfico más simple (cúbico) para la determinación del factor atómico y que utilizan las fórmulas correspondientes de intensidad de reflexión, muestran que la igualdad de resultados experimentales y teóricos, está muy lejos de lograrse. Diremos de paso que existe una relación entre el factor atómico y los límites de absorción de los elementos empleados, que debe tenerse muy en cuenta al efectuar las experiencias (Bradley y Hope, Proc. Roy. Soc. 1932; Brindley, Phil. Mag. 1935 y 1396).

El examen comparativo de los resultados de las intensidades de reflexión lleva a conjeturar sobre las probables causas de discrepancia. Si se prescinde de las diferencias que provienen de las condiciones geométricas diferentes, estas causas deben buscarse en los factores que influyen en la intensidad de la radiación difractada por un cristalito pequeño. En efecto, él es elemento constituyente del cristal único, tratado como compuesto o mosaico de cristalitos muy pequeños, inclinados respecto de las direcciones de clivaje, y lo es del polvo cristalino, que en sus distintas formas experimentales, es, siempre, un conglomerado de cristalitos colocados arbitrariamente.

En la fórmula citada más arriba (caso *b*) para el cristal pequeño único, se hace una hipótesis muy importante: la intensidad del haz de rayos X se mantiene constante a través del pequeño cristal. Se descuidan así, en esa primera aproximación, dos efectos fundamentales: el de absorción y el de extinción.

La absorción resulta del fenómeno de debilitamiento del haz de radiación que recorre cierto espesor; se cumple la relación conocida

$$I = I_0 e^{-\mu x}.$$

Se corrigen las fórmulas de intensidad para un pequeño cristalito, de los efectos de la absorción, considerando las posiciones del cristalito respecto del haz de rayos X. Puede ocurrir:

1º) El cristalito trasmite el haz. Se obtiene para la «reflexión integrada»

$$\rho = \frac{E_{\infty}}{P_0} = Q h \sec \vartheta e^{-\mu h \sec \vartheta}$$

Y el valor máximo se obtiene para

$$\left(\frac{E_{\infty}}{P_0}\right)_{\text{máx}} = \frac{Q}{e\mu}$$

2º) El cristalito refleja el haz de radiación. Se obtiene:

$$\frac{E_{\infty}}{P_0} = \frac{Q}{2\mu}$$

(James, Bragg y Bosanquet, Phil. Mag. 1921).

En ambos casos μ representa el coeficiente efectivo de absorción, no el coeficiente ordinario de absorción, es decir, el que resulta de la conversión fotoeléctrica. Ejemplo: en la calcita, el coeficiente efectivo puede ser del orden de 70 veces mayor que el ordinario y la radiación incidente es disminuída, para la posición de Bragg, hasta la mitad, en un espesor de $5 \cdot 10^{-5}$ cm.

El problema se hace más delicado cuando se usan conglomerados de polvo porque el coeficiente de absorción depende también del apretado del paquete y de la extensión de los interespacios entre los cristales. En general, se procura elegir tales condiciones experimentales que, para todos los ángulos, el coeficiente de absorción aparezca como un factor constante en la expresión de la intensidad.

La influencia del coeficiente efectivo de absorción se hace notar en las fórmulas dadas para los casos que llamamos c_1 y c_2 de conglomerados de polvo.

Para el caso c_1 , cuando el paquete cristalino trasmite la radiación, la fórmula se convierte en

$$\frac{Pd}{P_0} = \frac{plQ}{8\pi r \text{ sen } \vartheta} e^{-\mu h \text{ sec } \vartheta} A h \text{ sec } \vartheta$$

que permite obtener el espesor máximo del paquete que da el haz difractado más poderoso. Así ocurre cuando:

$$h_{\text{máx}} = \frac{1}{\mu \text{ sen } \vartheta}$$

Para el caso c_2 , cuando el paquete cristalino refleja, la fórmula correspondiente a la intensidad de reflexión es

$$\frac{Pd}{P} = \frac{\rho l}{16\pi r \mu \sin \vartheta} Q \frac{\rho'}{\rho} \quad (\text{Bearden, Phys. Rev. 1927})$$

El factor de absorción es de importancia fundamentalísima en la fórmula que da la intensidad de reflexión del haz difractado por el conglomerado cristalino de Debye-Scherrer porque las condiciones del método no permiten un valor constante de μ y se hace necesario determinarlo en función del ángulo de Bragg. Este factor fué puesto en evidencia por primera vez en los trabajos de Claasen (Phil. Mag. 1930) sobre tungsteno. Si la fórmula correspondiente (caso c_3) se puede escribir

$$\frac{P}{I_0} = f(r, \vartheta) dV,$$

tomando en cuenta la absorción es:

$$\frac{P}{I_0} = f(r, \vartheta) \int e^{-\mu(s_1+s_2)} dV = h \int e^{-\mu(s_1+s_2)} dw \equiv h A(\vartheta).$$

Se resuelve gráficamente, haciendo

$$A = \sum e^{-\mu d} \cdot \Delta s$$

donde d = camino de la radiación a través del polvo en el cilindro y $\Delta s = \frac{\Delta w}{\pi r^2}$ donde Δw es la superficie de la franja de círculo determinada de manera que el rayo difractado por los puntos de Δw , recorre la distancia comprendida entre d y $d + \Delta d$ a través del cilindro. Haciendo $\Delta s = f(x)$; $x = \frac{d}{r}$, se calcula $A(\vartheta)$ para los valores de $x < 1$, por el método de series, igualando el área a la función $f(x)$ y a su vez $f(x)$ a una serie de potencias en x cuyos coeficientes se han tabulado para los ángulos de Bragg variando de 0° a 90° en intervalos de $22^\circ 5'$. Hay acuerdo entre los valores de $A(\vartheta)$ obtenidos de esa manera y los calculados por integración para determinados valores de μr por Rusterholz (Helv. Phys. Acta 1931).

Los valores del factor de absorción necesarios en la experimentación se toman de las curvas de $\frac{A(2\vartheta)}{A(2\pi)}$ en función de ϑ , dibujadas para los tres casos particulares:

$$\mu r = 5,24, \mu r = 8,56 \text{ y } \mu r = 50 (\sim \infty).$$

En este método, el valor del factor de absorción aumenta con ϑ y λ , sobrepasando a los demás factores con excepción del de Lorentz, en los ángulos muy grandes, para rayos X duros (Blake, Rev. of Mod. Phys. 1933).

Vimos más arriba que a la absorción ordinaria se agrega otro efecto, más importante aún en el caso de reflexión de cristales, dada su estructura, que reduce mucho la intensidad de reflexión; se trata del fenómeno de extinción (Darwin, 1922). Se reconocen dos clases de extinción: la primaria y la secundaria. La extinción primaria es producida por la protección que hacen los planos atómicos superficiales pertenecientes a un fragmento homogéneo sobre las capas paralelas del mismo y alcanza a ser máxima en el cristal perfecto; el efecto tiene lugar también en los blocks homogéneos de los cristales imperfectos, suficientemente grandes para que sus planos profundos sean protegidos. Este efecto que podemos llamar individual, porque se produce en cada fragmento o unidad cristalina que contribuye a la reflexión, no suficientemente pequeño, se hace máximo en las posiciones favorables al ángulo de Bragg, por la suma de ondas provenientes de los distintos planos atómicos paralelos del fragmento. Se establece una relación de fase entre estas ondas reflejadas por los distintos planos.

De ahí resulta la necesidad de usar partículas extremadamente pequeñas, es decir, un polvo cristalino. Ejemplo: para la calcita, la fórmula de intensidad de reflexión es válida si el orden de su pequeñez es menor que $5 \cdot 10^{-5}$ cm. La expresión aproximada de la reducción relativa de la intensidad de la radiación reflejada en la unidad reflectante por la extinción primaria es

$$\frac{\tanh mq}{mq} ; q = N(e^2/mc^2) F\lambda^2/2 \text{ sen}^2\vartheta$$

(Darwin)

La extinción secundaria proviene de considerar los fragmentos homogéneos del cristal como separados unos de otros por una orientación diferente. Hay un efecto de debilitamiento de la intensidad de los rayos X que han atravesado un fragmento homogéneo y en consecuencia, una disminución de la intensidad de la irradiación que emerge de todo el cristal o conglomerado cristalino. Se trata por eso de un efecto colectivo. Para un polvo de partículas muy chicas, orientadas arbitrariamente, aún cuando se satisfacen las condiciones para eliminar la extinción primaria, existe el efecto de extinción secundaria. Pero es el mismo en todas las direcciones e independiente de la reflexión particular (Brentano, Proc. of Phys. Soc. 1927 y 1928); aparece como una absorción aditiva. Como primera corrección se hace:

$$\mu' = \mu + \varepsilon$$

donde μ = coeficiente ordinario de absorción; ε = coeficiente de extinción.

$$\mu' = \mu + gQ$$

g = constante del cristal; Q = reflexión integrada por unidad de volumen (Darwin, Phil. Mag. 1922; James, Bragg y Bosanquet, Phil. Mag. 1921).

El efecto de extinción se hace más importante en las reflexiones fuertes bajo ángulos pequeños.

Los experimentadores (Bearden, Havighurst, Brindley, Spiers) aconsejan el empleo del polvo cristalino para determinar las intensidades de reflexión porque resuelve, aunque no del todo, el problema de la extinción. Pero aparece un nuevo efecto que debe tomarse en cuenta como es la distorsión de las partículas, provocada por el preparado del polvo. Las intensidades son menores para las reflexiones de un polvo obtenido por proceso mecánico que para las mismas del polvo preparado químicamente (Brindley y Spiers, Phil. Mag. 1935).

Otro factor de peso en la fórmula de intensidad de reflexión, especialmente en los órdenes superiores, es el factor de temperatura (Darwin, 1913). El aumento de temperatura aumenta la radiación difusa o incoherente y disminuye la coherente o sea

disminuye la intensidad de los máximos interferenciales. El factor que introducen Debye-Waller, calculado en base a la teoría cuántica es e^{-2M} , que aparece ligado al factor de estructura, donde:

$$M = \frac{6h^2 \text{sen}^2 \vartheta}{mk\Theta\lambda^2} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$$

k = constante de Boltzmann; Θ = temperatura característica; $x = \Theta/T$; $\phi(x)$ función cuyos valores están tabulados.

Se hace notar que el factor de temperatura aparece ligado al de estructura por la relación $|Sfe^{-M}|^2$ en lugar de $S^2|fe^{-M}|^2$, no correcta por la naturaleza vectorial del factor de estructura (Bradley y Hope, Proc. Roy. Soc. 1932; Blake, Jour. of Chem. Phys. 1934).

El factor de temperatura resulta ser independiente de la longitud de onda de los rayos X empleados. De su determinación resulta un método para hallar la amplitud de la vibración de los átomos en el 0° absoluto sobre el modelo atómico de Hartree (James y Waller, Proc. Roy. Soc. 1927).

Los factores que acabamos de considerar son los que figuran, hasta ahora, en las fórmulas para obtener experimentalmente las intensidades de reflexión. Ellos no pueden considerarse de ninguna manera definitivos. Basta analizar lo que ocurre al elegir un método experimental; por ejemplo, el de Debye-Scherrer, considerar los factores que determinan la intensidad de reflexión y comparar los resultados experimentales con los teóricos. De la fórmula correspondiente (dada en c_3), se obtiene al reemplazar Q por su valor:

$$I \sim F^2 p A(\vartheta) f(\vartheta) \frac{1}{\text{sen} \vartheta}$$

donde figuran: el factor de polarización de J. J. Thomson $\frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{2}$ para el caso del haz de rayos X no polarizados;

el factor monocromático de Lorentz $\frac{\lambda^3}{\text{sen}^2 \vartheta \cos \vartheta}$ porque el haz incidente no es rigurosamente monocromático; el factor de absorción $A(\vartheta)$ que estudiamos más arriba y se obtiene de los valores tabulados por Rusterholz y Claasen;

el factor de estructura F ligado al factor atómico por la relación:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i N(hx_i + ky_i + lz_i)} ;$$

el factor de multiplicidad p .

Interesa aún preparar químicamente polvo cristalino para evitar el efecto de la distorsión y experimentar con el tamaño de las partículas haciéndolo variable para establecer su relación con el fenómeno de la extinción (Marshall, Phys. Rev. 1940). (En esta memoria se sugiere la conveniencia de trabajar con calcita de diferentes tamaños, dada su tendencia a formar cristales perfectos).

Es de interés experimentar la corrección que modifica el cálculo de la intensidad de las líneas de interferencia cuando se introduce la relación entre el ancho del haz de radiación difractada y el ancho del haz incidente, factor que no se ha tomado en cuenta en la fórmula ni en la experiencia (Zellgakoff, Stefanowsky y Hurguin, Zeit. für Phys. 1935). Toda la fórmula de intensidad aparece afectada por un factor $\text{sen}^2 \vartheta$ de manera que

$$I' = I \text{sen}^2 \vartheta$$

donde I tiene la expresión conocida dada más arriba.

Interesa precisar los criterios de los experimentadores sobre el carácter de los diferentes factores en el sentido de considerar algunos de ellos exactos y otros dudosos, es decir, para ser verificados experimentalmente (Criterios de Greenwood y de Debye).

Y, dejamos para otra oportunidad la referencia a las correcciones introducidas en la experimentación, en la búsqueda de un perfeccionamiento de los resultados experimentales.

Creemos, de todas maneras, que las discrepancias existentes entre la teoría y las experiencias se deben a lagunas en las explicaciones teóricas. Ejemplo: en el año 1935 realizamos un trabajo sobre el factor atómico del Zn , que no dió la esperada curva monótona de los valores de f en función de $\text{sen } \vartheta / \lambda$ habitual para los cristales del sistema cúbico. Era la primera vez que se obtenía la curva del factor atómico para un elemento del sistema hexagonal (Anales de la Soc. Fis. y Quím., Madrid 1935). En el año 1936, G.

W. Brindley, (Phys. Rev.) obtuvo, también con *Zn*, una curva de la misma forma que la obtenida por nosotros y la comparó con un trabajo teórico de Zener (Phys. Rev. 1936). Las explicaciones atribuyen una posible asimetría a los átomos de las capas exteriores o una posible asimetría a las vibraciones del reticulado cristalino. Trabajos posteriores se refieren a vibraciones termales asimétricas.

El problema no parece estar resuelto. Nuevas hipótesis que pretendan explicar la primera y clásica experiencia de Bragg sobre cristal único, pueden dar origen a posibles nuevas explicaciones teóricas con nuevas fórmulas y sus consiguientes comprobaciones experimentales.