

## Medida de reflectancias en inmersión en aceite mediante el método directo y cálculo de $n$ y $k$ de 400 a 1100 nm (\*)

por JOAQUÍN M. NOGUÉS-CARULLA, MARIO VENDRELL-SAZ y M. FONT-ALTABA

### RESUMEN

Se ha centrado el problema en las mediciones en aceite en el método directo para calcular  $n$  y  $k$ . Para ello se ha colocado una gota de aceite que se mantiene en contacto con la muestra mediante un cubreobjetos. Éste provoca una reflectancia adicional (efecto glare) que es necesario corregir. Se plantea el desarrollo matemático para esta corrección, y se realizan las comprobaciones con un sistema estándar.

### ABSTRACT

In the present work the  $n$  and  $k$  constants in oil by the direct method are measured. For this a drop of immersion oil and a cover-glass is placed on the sample. The cover-glass gives an additional reflectance (glare effect), that must be corrected. The mathematic method for this correction is carried out and checking with an standard system is done.

### INTRODUCCIÓN

Una de las líneas de investigación que desarrolla la Sección de Cristalografía del "Instituto Jaime Almera" del C.S.I.C. de Barcelona, es el estudio de las propiedades ópticas de materiales absorbentes. En los trabajos realizados hasta ahora se ha utilizado el microscopio fotométrico, siguiendo la técnica usual en la obtención de las curvas de dispersión de los valores de reflectancia (LÓPEZ-SOLER 1971).

No obstante, existe una técnica paralela, denominada "método directo" (NOGUÉS, 1974) que tradicionalmente ha sido empleada para la calibración de los estándares que se utilizan en la microscopía de reflexión. Mediante esta técnica se han obtenido datos comparables con los de la microfotometría, lo que

nos permite establecer que aquella técnica puede ser utilizada como método paralelo a la del microscopio fotométrico para la obtención de los valores de reflectancia. Ello es de gran importancia en los trabajos de investigación ya que permite establecer las diferencias existentes entre los resultados obtenidos con uno y otro método, y poder confirmar los verdaderos valores experimentales.

El principal problema que presenta esta técnica es la medición de las reflectancias en inmersión en aceite, problema que ya fue abordado por PILLER (1965) desde un punto de vista teórico. En el presente trabajo se han desarrollado matemáticamente los fundamentos del método que se han comprobado experimentalmente mediante la medición de las reflectancias.

### 1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO PARA EFECTUAR LAS MEDICIONES

El equipo de medición utilizado para la obtención de los valores experimentales, consta de tres partes fundamentales.

#### a. Equipo de iluminación

Constituido por: un sistema de estabilización conectado directamente a la red; lámpara de halógeno HG 12V 100W, conectada al equipo de estabilización; modulador de luz; un monocromador M4 GII de prisma de vidrio que suministra luz monocromática desde 360 a 2.500 nm, y prisma de Nicol colocado a la salida del monocromador con el fin de obtener luz polarizada.

#### b. Sistemas ópticos y de sujeción de la muestra

Consta de un par de lentes plano-convexas con una distancia focal de 300 mm, entre las cuales va

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad de Barcelona.

Sección de Cristalografía. Instituto "Jaime Almera" C.S.I.C. Barcelona.

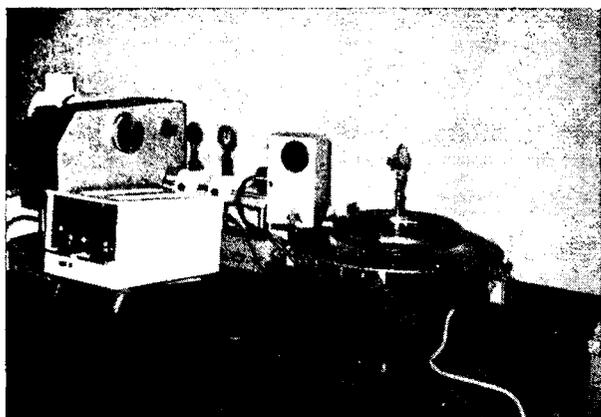
(\*) Este trabajo forma parte de la Tesis Doctoral de J. M. Nogués Carulla y se ha llevado a cabo con la Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad.

intercalado un diafragma iris. La misión de este par de lentes es reproducir en la superficie de la muestra la imagen del diafragma fijo situado a la salida del monocromador. El sistema de sujeción de la muestra es un soporte vertical colocado en el centro de un disco que se desplaza mediante un motor, con una velocidad aproximada de  $3^\circ$  por segundo. Dicho soporte lleva en su parte superior el encaje para contener la muestra y los dispositivos adicionales para el centrado de la misma.

### c. Sistema de detección

Consiste en una cajera que contiene una esfera integradora con la superficie interna recubierta de una capa de óxido de magnesio. La cajera tiene dos ventanas, una para la entrada del haz de luz y otra a la que va acoplado el fotomultiplicador que recoge la luz difusa producida en el interior de la esfera a causa de las múltiples reflexiones internas provocadas por el haz de luz incidente.

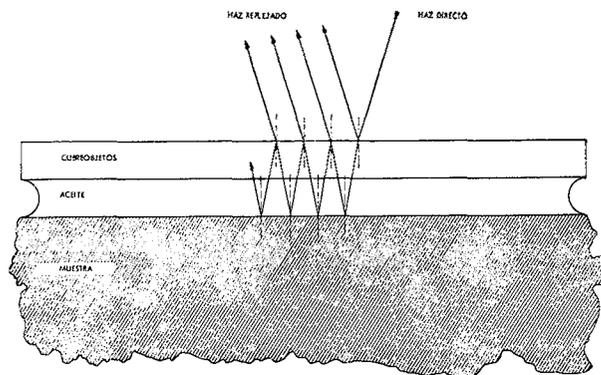
La luz difusa incide en el fotomultiplicador, que está conectado a una unidad de alta tensión de amplificación de señal, la cual a su vez está conectada a una unidad de indicación digital decimal, que nos indica la lectura de la medición. La cajera que contiene la esfera integradora, va montada sobre un brazo soporte acoplado al disco giratorio.



El movimiento del porta-muestra y del brazo soporte (con la esfera integradora) es simultáneo. La velocidad del brazo es doble a la de la muestra. Con ello se logra en todo momento que se conserve la relación angular entre los dos elementos móviles. La figura 1 ofrece un aspecto general del equipo.

## 2. MÉTODO DEL CUBREOBJETOS

En el sistema empleado la muestra se halla en posición vertical y por consiguiente las dificultades se presentan al efectuar mediciones en inmersión en aceite. Para poder realizarlas se coloca un cubreobjetos que se presiona hasta conseguir una adherencia perfecta con la muestra, obteniéndose así una película de aceite de espesor uniforme entre ambas superficies. Para evitar que el cubre se deslice, se fija colocando en sus bordes un poco de cera o pequeños fragmentos de cinta adhesiva.



El modo de operar es el mismo que al realizar mediciones en aire, pero en el método que se describe, se produce una reflexión adicional provocada por el cubreobjetos que provoca un incremento de los valores de reflectancia obtenidos. Por lo que es necesario efectuar una corrección después de obtenidos los resultados experimentales. El cálculo de la corrección propuesta es sin duda el objeto principal de este trabajo, ya que es necesario obtener mediciones de gran precisión en los medios para poder calcular a partir de ellos:  $n$  (índice de refracción),  $k$  (coeficiente de absorción), de la superficie objeto de estudio.

Para poder determinar exactamente la corrección necesaria para obtener el valor absoluto de la reflectancia en inmersión en aceite, el trabajo se ha sistematizado según los dos apartados siguientes:

a) Construcción geométrica de la marcha de la luz en el sistema cubreobjetos-aceite-problema, y su desarrollo matemático para hallar la fórmula de corrección.

b) Montaje de un sistema de control de la anterior deducción y comprobación experimental de las deducciones teóricas.

La figura 2 muestra esquemáticamente las reflexiones adicionales que tienen lugar en la superficie cubreobjetos-aire. La primera reflexión es aproxima-

damente de un 4 %, pudiendo despreciarse las reflexiones que tienen lugar en la interfase vidrio-aceite, porque son mínimas (alrededor de 0,001 %).

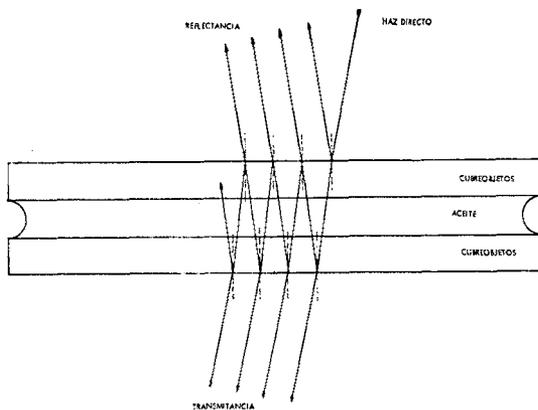
El haz reflejado por el sistema, expresado en tanto por uno, en comparación con el haz directo es:

$$\begin{aligned} & Ra \\ & + R_p (1 - Ra) \\ & - Ra [R_p (1 - Ra)] \\ & + R_p \{Ra [R_p (1 - Ra)]\} \\ & - Ra (R_p \{Ra [R_p (1 - Ra)]\}) \end{aligned}$$

siendo:  
 Ra: reflectancia del cubreobjetos  
 R<sub>p</sub>: valor real de la reflectancia del problema en aceite  
 R exp.: valor obtenido de la reflectancia del sistema.

R. exp.:

A partir de la tercera reflexión, las restantes pueden despreciarse, ya que carecen de influencia en el resultado experimental, y su valor sólo afectaría a la quinta cifra decimal.



Desarrollando el polinomio resultante de la suma anterior queda:

$$R_p^2 [Ra (1 - Ra)^2] + R_p (1 - Ra)^2 + Ra - R. \text{ exp.} = 0.$$

es decir, una ecuación de segundo grado con una sola variable desconocida, R<sub>p</sub>.

Esta corrección propuesta debe efectuarse para cada longitud de onda en que se efectúen mediciones.

Para comprobar la fiabilidad del método, en lo

que concierne a la absorción de la luz por el vidrio, sobre todo en la zona cercana al UV, se ha construido un sistema formado por dos cubreobjetos unidos por una capa de aceite mantenida por capilaridad.

En la región visible del espectro se ha procedido según se detalla a continuación:

- Obtención experimental del índice de refracción del vidrio;
- Cálculo de la reflectancia en aire del vidrio;
- Cálculo teórico de la reflectancia y transmitancia del sistema cubre-aceite-cubre;
- Obtención experimental de la transmitancia y reflectancia del sistema y comparación con estos mismos valores deducidos teóricamente.

La construcción geométrica de las reflexiones que tienen lugar queda plasmada en la figura 3. Mediante dicho esquema se ha hecho el cálculo teórico de la transmitancia y de la reflectancia del sistema cubre-aceite-cubre y a continuación se han obtenido estos mismos datos experimentalmente.

Igualmente que en el sistema cubreobjetos-aceite-problema, el desarrollo del polinomio deducido es el siguiente:

*reflectancia*

*transmitancia*

$$\begin{aligned} & Ra \\ & + Ra (1 - Ra) \\ & - Ra [Ra (1 - Ra)] \\ & + Ra \{Ra [Ra (1 - Ra)]\} \\ & \vdots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1 - Ra \\ & - Ra (1 - Ra) \\ & + Ra [Ra (1 - Ra)] \\ & - Ra \{Ra [Ra (1 - Ra)]\} \\ & \vdots \end{aligned}$$

$$2 Ra - 2 Ra^2 + 2 Ra^3 - 2 Ra^4 + 2 Ra^5 \dots$$

$$1 - 2 Ra + 2 Ra^2 - 2 Ra^3 + 2 Ra^4 - 2 Ra^5 \dots$$

Observando estos dos polinomios vemos que ambos son una progresión geométrica y que además ambos, sumados, son iguales a la unidad. En este planteamiento teórico, igual que en el anterior, suponemos nula la absorción del vidrio y despreciamos la reflectancia de éste en el caso de inmersión aceite.

Se ha construido la curva espectral teórica de estos valores, con datos hasta la quinta reflexión interna. En la tabla I figuran estos valores, así como la reflectancia e índice de refracción del cubreobjetivos y la suma de R + T, que siempre es la unidad.

En la tabla II figuran estos mismos valores de reflectancia y transmitancia obtenidos experimentalmente. Al comprobar que son sensiblemente concordantes con los valores teóricos, el sistema de cálculo puede aceptarse como correcto ya que la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales es mínima. En la región del azul la diferencia es mayor debido a la absorción del vidrio en esta parte del espectro visible.

El cálculo teórico de la reflectancia en aire del vidrio del cubreobjetos ha sido realizado a partir de la fórmula de FRESNEL, para los materiales isótropos transparentes:

$$R = \frac{(n - N)^2}{(n + N)^2}$$

El índice de refracción del vidrio se ha obtenido experimentalmente en la región del espectro visible con un refractómetro de Klein, de la casa Fuess (Berlín). La razón de utilizar este aparato construido alrededor del año 1900, es su precisión, ya que nos ha permitido determinar con exactitud los índices de refracción hasta la cuarta cifra decimal. Como fuente de iluminación se ha empleado una lámpara de microscopía de 12 V 100 W, con un monocromador de filtro degradado de interferencias, ambos de la casa Vickers Ltd.

En la región del infrarrojo no es posible proceder del mismo modo ya que no se puede medir directamente el índice de refracción del vidrio, por lo tanto y, partiendo de la comprobación realizada para el espectro visible se ha procedido del siguiente modo:

— Obtención experimental de la reflectancia y transmitancia del sistema cubre-aceite-cubre.

— Deducción a partir de estos datos de la reflectancia del vidrio y de su índice de refracción.

De acuerdo con el desarrollo polinómico, la reflectancia del sistema expresada en función de la del vidrio es:

$$R_{st} = 2Ra - 2Ra^2, \text{ de donde}$$

$$Ra = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 2R_{st}}}{2}$$

TABLA I

$\lambda_{nm}$	$n_{\text{glass}}$	$R_{\text{glass}}$	R	T	T + R
400	1.5443	.045765	.087525	.912474	1.000000
410	1.5432	.045620	.087259	.912740	1.000000
420	1.5423	.045501	.087042	.912957	1.000000
430	1.5413	.045369	.086800	.913199	1.000000
440	1.5404	.045250	.086583	.913416	1.000000
450	1.5395	.045132	.086366	.913633	1.000000
460	1.5386	.045013	.086149	.913850	1.000000
470	1.5377	.044895	.085932	.914067	1.000000
480	1.5369	.044789	.085739	.914260	1.000000
490	1.5360	.044671	.085522	.914477	1.000000
500	1.5352	.044566	.085320	.914670	1.000000
510	1.5345	.044474	.085161	.914838	1.000000
520	1.5338	.044382	.084992	.915007	1.000000
530	1.5330	.044277	.084800	.915199	1.000000
540	1.5323	.044185	.084632	.915367	1.000000
550	1.5316	.044094	.084463	.915536	1.000000
560	1.5310	.044015	.084319	.915680	1.000000
570	1.5303	.043923	.084151	.915848	1.000000
580	1.5297	.043845	.084007	.915992	1.000000
590	1.5291	.043766	.083862	.916137	1.000000
600	1.5285	.043688	.083718	.916281	1.000000
610	1.5280	.043622	.083598	.916401	1.000000
620	1.5274	.043544	.083454	.916545	1.000000
630	1.5269	.043479	.083334	.916665	1.000000
640	1.5264	.043413	.083214	.916785	1.000000
650	1.5259	.043348	.083094	.916905	1.000000
660	1.5255	.043296	.082999	.917000	1.000000
670	1.5250	.043231	.082879	.917120	1.000000
680	1.5246	.043178	.082783	.917216	1.000000
690	1.5242	.043126	.082687	.917312	1.000000
700	1.5238	.043074	.082591	.917408	1.000000

TABLA II

$\lambda_{nm}$	T	R	T + R
400	.9073 (53)	.0890 (46)	.9963
410	.9078 (56)	.0882 (56)	.9960
420	.9088 (25)	.0874 (23)	.9957
430	.9087 (37)	.0867 (15)	.9955
440	.9092 (23)	.0861 (6)	.9953
450	.9096 (27)	.0855 (8)	.9952
460	.9099 (23)	.0851 (5)	.9951
470	.9103 (25)	.0847 (3)	.9950
480	.9107 (26)	.0843 (4)	.9951
490	.9110 (25)	.0841 (5)	.9952
500	.9114 (28)	.0838 (4)	.9953
510	.9117 (19)	.0836 (4)	.9954
520	.9120 (17)	.0834 (4)	.9954
530	.9123 (12)	.0832 (5)	.9955
540	.9025 (15)	.0831 (3)	.9856
550	.9128 (15)	.0829 (3)	.9957
560	.9130 (17)	.0828 (2)	.9958
570	.9132 (15)	.0827 (1)	.9959
580	.9134 (15)	.0826 (3)	.9961
590	.9136 (12)	.0824 (3)	.9961
600	.9139 (14)	.0823 (3)	.9962
610	.9141 (13)	.0822 (1)	.9963
620	.9142 (13)	.0821 (2)	.9964
630	.9144 (10)	.0820 (2)	.9965
640	.9146 (12)	.0820 (2)	.9966
650	.9148 (10)	.0819 (2)	.9967
660	.9149 (11)	.0819 (2)	.9968
670	.9151 (5)	.0818 (2)	.9969
680	.9152 (13)	.0818 (2)	.9970
690	.9154 (15)	.0818 (1)	.9972
700	.9155 (9)	.0817 (2)	.9973

En la tabla III se han relacionado los valores experimentales obtenidos, la suma de ambos, que debe tender a la unidad, y la raíz válida de la solución a la ecuación de segundo grado que permite obtener Ra.

TABLA III

$\lambda_{nm}$	T	R	T + R	$n_{glass}^{air}$
650	.9148	.0819	.9967	.04280
660	.9149	.0819	.9968	.04278
670	.9151	.0818	.9969	.04275
680	.9152	.0818	.9970	.04273
690	.9154	.0818	.9972	.04272
700	.9155	.0817	.9973	.04272
710	.9156	.0817	.9974	.04271
720	.9158	.0817	.9975	.04269
730	.9159	.0817	.9976	.04268
740	.9161	.0817	.9978	.04267
750	.9162	.0817	.9980	.04270
760	.9164	.0817	.9982	.04268
770	.9166	.0816	.9983	.04266
780	.9167	.0816	.9983	.04264
790	.9168	.0816	.9984	.04263
800	.9169	.0815	.9984	.04261
810	.9170	.0815	.9985	.04259
820	.9171	.0815	.9986	.04258
830	.9172	.0815	.9987	.04257
840	.9173	.0815	.9988	.04256
850	.9174	.0814	.9989	.04256
860	.9175	.0814	.9989	.04254
870	.9175	.0814	.9989	.04253
880	.9175	.0814	.9989	.04252
890	.9176	.0813	.9989	.04250
900	.9177	.0813	.9990	.04248
910	.9178	.0813	.9992	.04247
920	.9179	.0813	.9993	.04246
930	.9179	.0813	.9998	.04246
940	.9180	.0812	.9993	.04245
950	.9181	.0812	.9993	.04244
960	.9182	.0812	.9995	.04243
970	.9183	.0812	.9995	.04243
980	.9183	.0812	.9990	.04242
990	.9183	.0812	.9995	.04241
1000	.9183	.0812	.9995	.04241
1010	.9184	.0812	.9996	.04240
1020	.9184	.0811	.9995	.04239
1030	.9184	.0811	.9995	.04238
1040	.9184	.0811	.9995	.04237
1050	.9184	.0811	.9995	.04236
1060	.9185	.0811	.9996	.04236
1070	.9185	.0811	.9996	.04235
1080	.9185	.0810	.9995	.04234
1090	.9185	.0810	.9995	.04232
1100	.9185	.0810	.9995	.04230

4. CONCLUSIONES

Con la aplicación del sistema descrito, consideramos que se ha iniciado una primera etapa para la utilización del método directo en el cálculo de las constantes ópticas.

Métodos parecidos, fueron ya sugeridos por VON GEHLEN and PILLER (1964) y PILLER (1967). En dichos trabajos se citan las correspondientes fórmulas de corrección. Otro método similar es citado por VON GEHLEN and PILLER (1964) para mediciones en el microscopio fotométrico.

Actualmente podemos obtener buenos resultados del espectro comprendido entre 400 y 1.100 nm. En la región del azul el error es mayor debido a la absorción del vidrio de las lentes y del cubreobjetos. Es por ello que hemos iniciado el estudio de la posibilidad de utilizar otro material que sea transparente al UV, así como el empleo de otro medio que no sea el aceite, con el fin de poder realizar las mediciones en esta zona del espectro y el cálculo de n y de k.

Los resultados experimentales obtenidos con materiales isotropos y anisotropos, están de acuerdo con los obtenidos por otros autores, lo que confirma la fiabilidad del método.

Las ventajas que presenta el método directo respecto al microscopio fotométrico son: en primer lugar el no necesitar el estándar, ya que de hecho el estándar utilizado es siempre el mismo; es decir, la esfera integradora. En segundo lugar, el que dicho método constituye una técnica de medición paralela a la del microscopio fotométrico, con lo cual podemos obtener los resultados experimentales de una muestra determinada con dos técnicas distintas. Con ello podemos efectuar las mediciones con uno y otro método y comparar los resultados obtenidos, si éstos concuerdan podemos afirmar realmente que dichos valores son buenos.

Sin embargo, el método directo presenta un inconveniente frente al del microscopio fotométrico, consistente en tener que disponer de una superficie más extensa de la muestra objeto de medición, que en ciertas ocasiones resulta difícil obtener, así como el alto grado de pulido necesario para que los resultados sean correctos. Si la superficie del material presenta defectos de pulido, los valores experimentales, estarán por debajo de los reales, debido al área relativamente extensa de la superficie de medición ( $\varnothing = 0.3$  mm).

BIBLIOGRAFÍA

DUPARC, L. et PEARCE, F. (1907): "Traité de technique minéralogique et pétrographique". *Veit et Comp.*, Leipzig.

LÓPEZ-SOLER, A. y BOSCH-FIGUEROA, J. M. (1971): "Medida de la reflectancia de una superficie pulida: estudio microscópico de minerales opacos". *Acta. Geol. Hisp.*, t. VI, n.º 3, pp. 3-6.

LÓPEZ-SOLER, A. y BOSCH-FIGUEROA, J. M. (1971): "Descripción de los equipos microfotométricos de incidencia normal". *Acta Geol. Hisp.*, t. VI, n.º 3, pp. 71-73.

NOGUÉS-CARULLA, J. M., LÓPEZ-SOLER, A., BOSCH-FIGUEROA, J. M. y FONT-ALTABA, M. (1974): "Optical study of minerals by direct method", IMA Meeting 74. *International Mineralogical Association. Ninth General Meeting. Collected Abstracts*. Berlin and Regensburg.

PILLER, H. and VON GEHLEN, K. (1964): "On errors of reflectivity measurements and of calculation of refractive index "n", and absorption coefficient "k". *The American Mineralogist*. Vol. 49, pp. 867-882.

PILLER, H. (1967): "The influence of the immersion oil on the reflectivity measured in oil". *Second International Summer School on Quantitative Methods in Reflected-Light Microscopy*. Bensheim. Germany. 28 August.

PILLER, H. (1967): "Measurements of the reflectivity againsts oil". *Second International Summer School on Quantitative Methods in Reflected Light Microscopy*. Bensheim. Germany. 28 August.

VON GEHLEN, K. and PILLER, H. (1965): "Zur Optic von Hematit und Ilmenit". *N. Jb. Miner. Mn.* Stuttgart. April. Vol. 4, pp. 97-108.

VON GEHLEN, K. and PILLER, H. (1965): "Optics of hexagonal pyrrhotine". *Mineralogical Magazine*. London. Vol. 4, pp. 97-108.