

Capitolo XI

Microscopia in luce riflessa

Questo campo della microscopia riguarda lo studio di provini lucidi di minerali opachi, di preparati metallurgici e, più generalmente, di superfici riflettenti. Le preparazioni di provini lucidi risalgono addirittura ai primi anni dell'Ottocento, ad opera di J. J. Berzelius e A. von Widmanstätten, il noto studioso di meteoriti, e poi la tecnica di lucidatura venne perfezionata nel corso del secolo da numerosi altri studiosi. Per potere osservare al microscopio la luce riflessa da una superficie posta sul piattello, è ovviamente necessario che entrino nell'obiettivo i raggi riflessi. Con illuminazione *laterale* dall'esterno, l'unico modo per eseguire queste osservazioni è di inclinare il tubo del microscopio in modo da raccogliere i raggi riflessi entro un certo angolo di incidenza. Se si ricorda che sin verso la fine dell'Ottocento l'unica sorgente era la luce solare e che non esistevano buoni sistemi condensatori, è evidente quali fossero le difficoltà ed i limiti per questo tipo di esame. Va ricordato che nel 1788 l'ottico Lieberkühn perfezionò un accessorio ideato da Leeuwenhoek che servirà, in seguito, per le osservazioni in *campo oscuro*. Si tratta di uno specchietto parabolico, di rame lucidato nella primitiva realizzazione, da avvitare sulla parte terminale dell'obiettivo. Con illuminazione dal basso, i raggi fatti convergere sul preparato dallo specchio ed effettivamente riflessi, non possono entrare nell'obiettivo. Se però il preparato presenta superfici di discontinuità, oppure zone trasparenti entro le quali la luce può penetrare, i raggi *diffusi* vengono invece raccolti in parte dall'obiettivo;

in questo modo rimangono scure le superfici riflettenti mentre appaiono brillanti le parti del preparato in grado di diffondere. Accessori di questo tipo vennero poi grandemente perfezionati. Sono attualmente costruiti obiettivi per osservazioni in campo scuro con illuminazione laterale: mediante prismi deviatori i raggi vengono convogliati lungo il tubo del microscopio, ma entro un cilindro esterno alle lenti dell'obiettivo e vengono fatti convergere sul preparato da altri prismi posti all'altezza della lente frontale dell'obiettivo ; essi quindi incidono sul preparato sotto angoli maggiori di quello di apertura dell'obiettivo.

L'inizio vero e proprio della microscopia in luce riflessa si può collocare verso il 1890 quando l'insigne chimico-fisico e metallurgista **Le Châtelier** (Henry-Louis, Parigi, 1850 , † Miribel-les-Echelles, Isère, 1936), ideò il *banco metallografico* che porta il suo nome. Si tratta di un microscopio in cui il portacampioni è posto sopra l'obiettivo e che quindi può sostenere campioni molto grandi senza creare ingombri sterici che si verificano per esempio con gli specchi tipo Lieberkühn. L'innovazione fondamentale di Le Châtelier consiste nell'impiego di una sorgente d'illuminazione laterale i cui raggi vengono fatti viaggiare, mediante un opportuno deviatore posto dietro l'obiettivo, lungo l'asse del microscopio; essi attraversano l'obiettivo che quindi funziona come sistema condensatore. Siamo quindi nel caso ideale di avere automaticamente un condensatore adatto alle diverse aperture adoperate. Le Chatelier non introdusse sistemi di polarizzazione nel suo microscopio; è stato il mineralogista J. Königsberger che impiegò per primo luce polarizzata nello studio di minerali opachi, 1901 - 1910. Questo microscopio fu poi grandemente perfezionato e viene tuttora costruito dalla casa Reichert.

Numerosi furono gli studiosi che nella prima parte del Novecento diedero impulso allo studio di minerali in sezioni lucide, ma non è possibile ricordarli tutti. Va almeno ricordato J. Orcel che negli anni venti del Novecento iniziò misure di poteri riflettenti , R , con celle fotoelettriche e poi fotoconduttive e fotovoltaiche. Orcel fu inoltre il

primo a costruirsi un microscopio, con mezzi di fortuna, in cui il fascio illuminante arriva dall'alto cioè con il piattello portacampioni posto sotto l'obiettivo. Questa disposizione é di gran lunga la più usata anche perché si presta meglio a misure di potere riflettente.

Diversi scienziati estesero o completarono la trattazione dei fenomeni di riflessione e rifrazione alla luce della teoria elettromagnetica, particolarmente importante il fenomeno della *riflessione totale* che tante perplessità aveva suscitato attraverso i secoli. Riportiamo i risultati che ci interessano, rimandando per la trattazione a [6] e [19]. Come ricordato al Cap. V, le relazioni V, (3) valgono nell'ipotesi che esista sia un'onda riflessa che un'onda rifratta mentre nel caso di un'onda incidente in un mezzo di indice n_2 sotto un angolo $(i) > (i_c)$ alla superficie di separazione con un mezzo di indice $n_1 < n_2$, si verifica il fenomeno della riflessione totale. In termini di onde elettromagnetiche, attraverso la superficie di separazione di due mezzi qualsiasi risulta che devono essere continue le componenti di \mathbf{E} (e di \mathbf{H}) parallele alla superficie stessa (vale a dire le nostre A'' e A^\perp al piano di incidenza del Cap. V). E' stato dimostrato che: nel mezzo con indice n_1 il campo elettromagnetico effettivamente penetra, ma per un cammino inferiore alla λ della radiazione incidente e non porta energia poiché il valore medio del vettore di Poynting normale alla superficie é nullo; i rapporti tra le componenti di onda incidente e riflessa sono dei numeri complessi. Valgono relazioni del tipo :

$$\frac{A''_r}{A''} = \rho_1 e^{i(\varphi_1)} \quad , \quad \rho_1^2 = 1 \quad ; \quad \frac{A^\perp_r}{A^\perp} = \rho_2 e^{i(\varphi_2)} \quad , \quad \rho_2^2 = 1 \quad ; \quad (1)$$

dove gli angoli (φ) sono angoli di fase. Di conseguenza alla superficie di separazione si genera una differenza di fase tra onda incidente e riflessa, in genere diversa da 0° e 180° , e fra le due componenti dell'onda riflessa che quindi risulta polarizzata ellitticamente. Gli angoli (φ) risultano essere funzioni trigonometriche semplici dell'angolo critico (i_c) e dell'angolo di incidenza (i) che non stiamo a riportare; per un dato angolo di incidenza si ha :

$$\frac{\operatorname{tang}(\varphi_2/2)}{\operatorname{tang}(\varphi_1/2)} = \operatorname{sen}^2(i_c) = (n_2/n_1)^2 \quad (2)$$

Nei microscopi per osservazioni in luce riflessa, per convogliare la luce sul preparato si usano dei deviatori, detti *opaco-illuminatori* o *reflettori*, alloggiati nel tubo dello strumento in corrispondenza all'entrata della luce che proviene da una sorgente laterale. Come opaco-illuminatori si usano o un prisma a riflessione totale interna od un vetrino a facce piane e parallele. Il prisma deve ovviamente occupare solo metà del cammino ottico nel tubo per lasciare passare la luce riflessa; il campo oggetti è tutto illuminato, come col vetrino, da *tutti* i raggi che provengono da una metà dell'apertura dell'obiettivo e quindi non si perde in risoluzione. Il campo immagini dell'oculare è completo mentre si osserva solo metà del piano retrofocale dell'obiettivo il che non costituisce un grande svantaggio. Il grande vantaggio del prisma è l'elevata illuminazione del preparato; giocando sui diaframmi si può ottenere un fascio di raggi quasi paralleli tra loro, ma sempre obliqui rispetto al preparato. Come visto poco sopra questo riflettore trasforma la radiazione polarizzata linearmente del polarizzatore in radiazione polarizzata ellitticamente e questo è un inconveniente cui bisogna porre rimedio. Si impiegano dei prismi particolari tra i quali uno dei più usati è quello di Berek, a sezione trapezoidale, e di vetro ad elevato indice di rifrazione, $n_D = 1,73$. Se si fa entrare nel prisma la radiazione sotto un angolo medio di 45° , i raggi subiscono tre riflessioni totali con sfasamento di 60° ad ogni riflessione e quindi le onde emergenti sono ancora polarizzate linearmente.

Il vetrino, in genere inseribile a 45° rispetto all'asse del microscopio, presenta il vantaggio di permettere di operare con illuminazione perpendicolare dei preparati, ma questo è l'unico vantaggio; per i necessari trattamenti delle facce di questo opaco-illuminatore e degli accorgimenti necessari per un suo corretto impiego si può vedere [11].

Fu M. Berek (1886 - 1949) che negli anni trenta del Novecento che

pose le basi teoriche per lo studio dell'anisotropia dei minerali assorbenti e portò inoltre notevoli contributi alla strumentazione; questi argomenti sono trattati, ad es. , in una raccolta di articoli a cura di H. Freund.¹ Ovviamente Berek fu preceduto, e seguito, da altri studiosi, non molti però; riportiamo per sommi capi i risultati.

Se una radiazione polarizzata linearmente incide su una sezione isotropa, i due componenti del vettore **E** parallelo e perpendicolare al piano di incidenza non solo vengono riflessi in proporzioni diverse, ma acquistano una differenza di fase $\Delta(\varphi)$ funzione dell'angolo di incidenza. Per $(i) = 0^\circ$, $\Delta(\varphi) = 180^\circ$, e la radiazione riflessa è ancora polarizzata linearmente; per $(i) = (i_p)$, $\Delta(\varphi) = 90^\circ$ ed il componente parallelo raggiunge un minimo senza però annullarsi. Per questi andamenti e relative costruzioni grafiche delle ellissi, cf. [11], pag. 38 – 41.

L'anisotropia introduce ovviamente ulteriori difficoltà e forse solo nell'esauriente trattato di Born & Wolf, [6], (Cap. 14. 6), si trova la trattazione a tuttoggi più adeguata. Risultati sperimentali vengono illustrati in [11] e nel testo di Freund citato poco sopra. Nei casi generali non si possono disegnare le superfici rappresentative, ma solo rappresentarle analiticamente. La rappresentazione grafica per i moduli di n , K ed R è possibile per le sezioni aventi almeno una linea di simmetria. Tutte le sezioni dei cristalli dimetrici hanno almeno una linea di simmetria ottica, (ricordiamo che per quanto riguarda i fenomeni ottici tutti i cristalli si comportano come se avessero il centro di inversione) e le relative superfici sono ancora di rotazione anche se di ordine elevato (cf. [11], pag. 180). Si può ancora parlare di minerali uniassici dato che le sezioni basali sono sempre uniradiali (monoriflettenti). Alle due direzioni di vibrazione con indici ω ed ϵ' corrispondono due onde riflesse polarizzate linearmente in piani ortogonali ed i piani sono gli stessi al variare di λ : *non si ha dispersione cromatica direzionale*. Le componenti delle onde riflesse acquistano però una $\Delta(\varphi) \neq 180^\circ$ e quindi per una orientazione qualsiasi della sezione rispetto al polarizzatore la radiazione riflessa è

¹ Freund, H. a cura di, (1966). *Applied ore microscopy. Theory and technique*. Mac Millan Co., London, New York.

polarizzata ellitticamente anche per incidenza normale.

I minerali ortorombici sono caratterizzati da tre piani di simmetria coincidenti coi tre pinacoidi e quindi le sezioni ($0kl$), ($h0l$) e ($hk0$) hanno almeno una linea di simmetria: per esse si possono disegnare sezioni delle superfici di n , K ed R e, cosa molto più importante, dette sezioni si comportano come le sezioni dei minerali uniassici. I tre indici principali di rifrazione ed i tre coefficienti principali di assorbimento coincidono *per qualsiasi* λ con le direzioni delle digire. Le sezioni asimmetriche si comportano in modo decisamente diverso: le due onde riflesse sono ambedue polarizzate ellitticamente con lo stesso rapporto di ellitticità, stesso senso di svvitamento e con gli assi mutuamente ortogonali; in più si ha dispersione direzionale cromatica. Simmetricamente ad uno dei tre piani di simmetria nascono 4 direzioni dette assi *elicoidali* od assi di polarizzazione circolare (*Windungsachsen, rotation axes*) : una sezione ortogonale ad uno di questi assi riflette onde polarizzate circolarmente. Non si osserva anisotropia, ma ovviamente luminosità costante al ruotare del piattello portacampioni. E' veramente notevole che parte di queste proprietà siano state osservate già nel 1837 da I. Mac Cullagh (citato in Freund, *ved. nota a pié di pagina 88*).

Per i minerali monoclini e triclini il comportamento ottico e l'orientazione degli assi elicoidali si complica e rimandiamo ai testi appena citati e alle bibliografie in essi riportate.

Il potere riflettente é una grandezza di fondamentale importanza diagnostica; più che la misura con una data λ , sono risultate molto più utili le curve di dispersione di R in funzione appunto di λ e notevoli contributi in questo settore sono dovuti ai continuatori dell'opera di Orceel sia a Parigi che al grande centro B. R. G. M. di Orléans (Cl. Lévy, R. Caye, B. Cervelle) che inoltre estesero la microriflettometria al vicino infrarosso; é risultato, inaspettatamente, che un buon numero di minerali opachi nel visibile diventano trasparenti nell'infrarosso. B. Cervelle *et al.* (1970, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, **93**, 72-82) hanno ricavato, partendo direttamente dalle relazioni di Maxwell, la funzione che ci dà l'indice di rifrazione, (n) delle onde straordinarie

che si propagano in un cristallo dimetrico assorbente lungo le direzioni che formano un angolo (ν) con la direzione dell'asse ottico :

$$\frac{1}{n_{\nu}^2} = \frac{\cos^2(\nu)}{n_{\omega}^2} + \frac{\sin^2(\nu)}{n_{\varepsilon}^2} \quad , \quad (3)$$

dove n_{ω} ed n_{ε} sono gli indici di rifrazione complessi principali. A parte questi ultimi, l'espressione (3) é del tutto analoga a quella che vale per i cristalli non assorbenti. Per i cristalli dimetrici risulta quindi verificata l'*ipotesi* di Berek, detta principio d'estensione, in base alla quale sarebbe sufficiente sostituire i valori reali degli indici con quelli complessi nelle varie funzioni dell'ottica cristallografica. Per i cristalli trimetrici una trattazione esauriente ancora manca.

Nel secondo dopoguerra i progressi in campo di strumentazione elettronica hanno permesso la costruzione di apparecchiature di grande sensibilità e precisione; nei sistemi di rivelazione si impiegano, ormai da tempo, rivelatori a stato solido di sensibilità molto più elevata e senza gli inconvenienti presentati dalle vecchie celle a metalli alcalini o a selenio.

La possibilità di eseguire misure accurate di R permise inoltre di ricavare valori di n e K , che é impossibile misurare per sostanze decisamente assorbenti. Se si misura il potere riflettente con l'obiettivo in immersione in un olio avente indice di rifrazione noto N , le formule per R diventano del tipo :

$$R_{ol} = \frac{(n - N)^2 + K^2}{(n + N)^2 + K^2} \quad . \quad (4)$$

Se si eseguono misure di poteri riflettenti in aria ed in olio, oppure in olii diversi, é possibile ricavare n e K in funzione di valori misurati di R ed N da relazioni tipo la (4) ed analoghe per sostanze anisotrope, mettendosi ovviamente in condizioni di estinzione per poter misurare gli n corrispondenti alle due direzioni di vibrazione.