

Absorción selectiva como responsable del dicroísmo inducido en polímeros coloreados

Cristina Solano

Centro de Investigaciones en Optica, Apdo. postal 948, 37000 León, Gto.

(recibido el 15 de mayo de 1987; aceptado el 10 de agosto de 1987)

Resumen. Se discute el mecanismo responsable del dicroísmo inducido en las placas de plástico y gelatina coloreados. Este mecanismo consiste en una anisotropía de absorción de las placas, lo que implica que la absorción de las moléculas de colorante depende de su posición con respecto a la dirección del vector eléctrico de la luz incidente. Se muestran los resultados experimentales con placas de gelatina sensibilizadas con verde de malaquita y dicromato de amonio.

Abstract. The mechanism responsible for the induced dichroism in dyed polymers and gelatine plates is discussed. This mechanism consist in an absorption anisotropy of the dyed molecules, which means that the absorption of the dye molecules depends on its position with respect to the electric vector of the incident light. Experimental results with gelatin plates sensitized with malachite green an ammonium dichromate are shown.

PACS: 33.80.-b; 42.10.Ke; 42.70.6i

1. Introducción

Entre los métodos que no utilizan la técnica de Fourier para realizar ciertas operaciones de procesamiento de imágenes, están aquellos que se basan en la anisotropía fotoinducida de ciertos materiales. Sin embargo, como en la mayoría de los casos la birrefringencia que aparece simultáneamente es muy débil, se habla solamente de dicroísmo inducido.

Por dicroísmo inducido se entiende que, después de una irradiación con un haz linealmente polarizado de longitud de onda co-

respondiente al máximo de absorción del material, la región expuesta presenta una absorción preferencial de una de las dos componentes ortogonales de un haz luminoso, al que se le llamará de lectura. Este fenómeno se conoce como efecto Weigert desde 1919, pero el interés por este efecto resurgió debido a las aplicaciones de los materiales que presentan este efecto en el campo del tratamiento de imágenes y la holografía polarizada.

Este dicroísmo inducido se ha reportado en las placas fotográficas tratadas [1], en el plástico coloreado [2] y en las películas de gelatina coloreadas [3, 4].

La presente publicación tiene como objetivo el de discutir el mecanismo responsable que explica esta propiedad cuando el material contiene ciertos colorantes.

2. Mecanismos sugeridos para explicar el dicroísmo inducido

Neporent y Stolbova [5] sugirieron dos mecanismos para explicar este fenómeno de dicroísmo inducido. El primero propone que al absorber la luz incidente, la molécula de colorante se modifica interactuando o no con el medio que contiene el colorante (polímero, gelatina, etc.). Si esta modificación es reversible en el momento que se corta la luz, el dicroísmo será transitorio. Otra explicación nos dice que al absorber la luz, el medio que contiene el colorante se calienta lo que resulta en una disminución de su viscosidad y permite una orientación mecánica de las moléculas de colorante. Este último mecanismo no es aceptable ya que la existencia de una alineación mecánica al campo eléctrico incidente implica una dependencia directa en la intensidad de la luz incidente. Los experimentos con placas de gelatina coloreada han demostrado que el efecto de anisotropía depende solamente de la energía de exposición. Además, contrariamente a lo que indican estos autores, se observa una modificación del espectro del material cuando éste se irradia.

Sin embargo para que la primera hipótesis sea válida, es necesario que la absorción de la luz por las moléculas de colorantes dependa de la orientación del campo eléctrico de la luz incidente.

Los puntos principales de esta teoría se describirán en la siguiente sección.

3. Teoría del fotodicroísmo

F. Weigert [6] fue el primero en verificar, en 1919, que una capa de gelatina o de colodeón que contiene ciertos colorantes presenta un dicroísmo inducido. Poco después [7], descubre que la luz emitida por una solución fluorescente iluminada con luz polarizada está, en general, parcialmente polarizada. El grado de polarización de la luz aumenta directamente proporcional con la viscosidad de la solución.

Si bien el fenómeno de dicroísmo inducido no pudo explicarse, la polarización de la fluorescencia se estudió por varios autores [8, 9]. La explicación a este fenómeno se basó en que la absorción y la emisión de la luz se realiza de forma anisotrópica por las moléculas del colorante. Esto quiere decir que la probabilidad de absorción y emisión de una molécula depende de su orientación con respecto al campo eléctrico de la luz incidente. Por lo tanto, excitando con luz polarizada permite excitar selectivamente las moléculas de colorante que presentan una orientación dada con respecto al plano de polarización de la luz. En el caso de moléculas de colorante disueltas en un medio poco viscoso están sujetas a movimientos al azar debido a la agitación térmica. Dependiendo de estos movimientos, en el momento de la emisión la polarización de la fluorescencia será más o menos importante. Sin embargo, en un medio más viscoso, la agitación térmica será mínima y por lo tanto la polarización de la luz emitida será más importante.

3.1. Dicroísmo inducido en las placas de gelatina o plásticos coloreados

Utilizando esta hipótesis de la anisotropía de la absorción, para las moléculas de colorante podemos explicar el dicroísmo inducido en los polímeros sensibilizados con colorantes [2] donde el dicroísmo puede ser permanente o transitorio.

De acuerdo con el mecanismo sugerido [5], en el caso del dicroísmo transitorio [2] las moléculas excitadas por la luz no reaccionan con el medio que contiene el colorante. El dicroísmo desaparecerá al interrumpir la luz que lo ocasiona.

En el caso del fotodicroísmo permanente descubierto por Weigert y que se presenta en un gran número de colorantes [10], es necesario admitir que al observar la luz la molécula se destruye en una reacción fotoquímica con el medio que lo contiene resultando un producto incoloro. La destrucción por una reacción fotoquímica se refiere a una modificación en la molécula del colorante lo que ocasiona una variación en el espectro de absorción del colorante. Este efecto corresponde al caso tratado, ya que como se verá en la sección 4 al irradiar la placa de gelatina coloreada se observa que su absorbancia disminuye en la región correspondiente al máximo de absorción, y aumenta en otras partes del espectro.

En este caso podemos admitir que la probabilidad de que una molécula absorba la luz depende de la orientación del campo eléctrico de la luz incidente y puede escribirse como [9]

$$B = bI \cos^2 \nu,$$

donde b es un coeficiente de proporcionalidad, I la intensidad de la luz y ν el ángulo que hace la molécula con el campo eléctrico de la luz linealmente polarizada.

Antes de la irradiación, las moléculas de colorante están colocadas al azar en la gelatina de tal forma que el material es isotrópico (Fig. 1a). Si ahora, iluminamos el material colocado paralelamente al plano XY y se ilumina con luz polarizada que se propaga de acuerdo al eje Z (Fig. 1b) o sea que el vector eléctrico es paralelo a OY . Consideramos que las moléculas no se desplazan después de la exposición debido a la alta viscosidad del medio que contiene el colorante. En estas condiciones la probabilidad de que una molécula sea excitada y consecuentemente destruida fotoquímicamente, es proporcional a $\cos^2 \nu$. Las moléculas que son paralelas a OY presentan la probabilidad más grande de excitación mientras que la probabilidad será

nula para aquellas que son perpendiculares a OY . Después de iluminarlas un tiempo suficientemente largo la capa se puede observar con un haz luminoso que se propaga también a lo largo de Z . Este haz se absorberá menos si está polarizado con respecto a OY que si lo está con respecto a OX . Este resultado implica que, después de la exposición, la absorción de la capa de gelatina que contiene el colorante depende de la polarización de la luz incidente; *i.e.*, el medio resultante es dicróico.

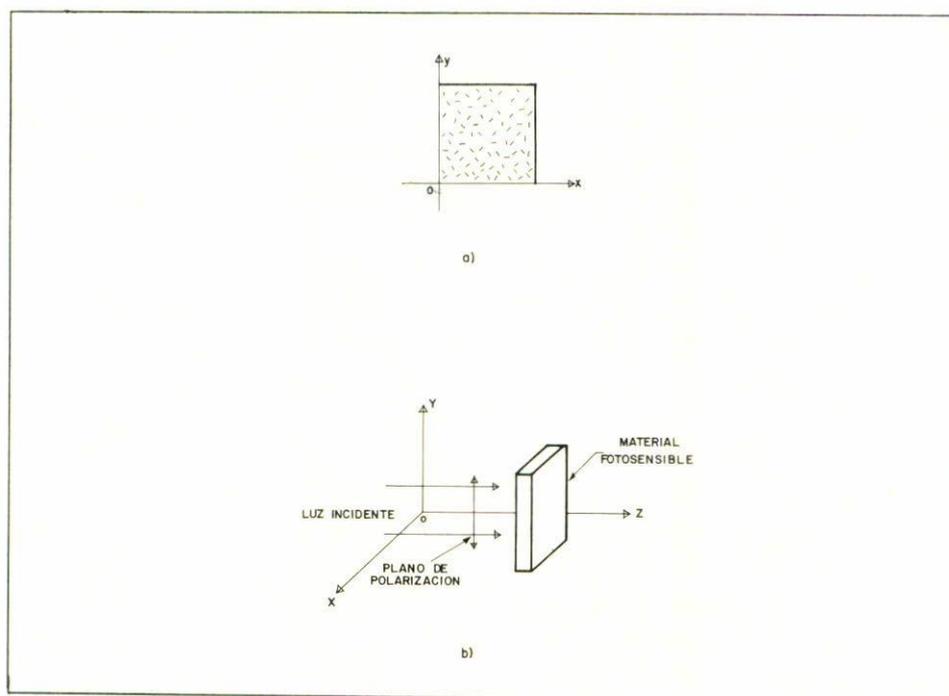


FIGURA 1. a) Muestra las moléculas de colorante antes de la exposición distribuidas al azar, el material es isotrópico. b) Orientación del haz luminoso con respecto a la placa de gelatina coloreada.

El dicróismo inducido se representa generalmente por la diferencia entre los coeficientes de absorción K de la placa coloreada, que son los coeficientes tomados en las direcciones paralela y perpendi-

cular al plano de polarización de la luz incidente. El coeficiente de absorción K se define como

$$I = I_0 e^{-Kl},$$

donde I_0 e I son las intensidades incidentes y transmitidas respectivamente y l el espesor de la solución en centímetros.

Sean K_{\perp} y K_{\parallel} los coeficientes de absorción correspondientes respectivamente a las direcciones X y Y . Si durante el proceso de lectura, consideramos una irradiación de amplitud A_0 donde el campo eléctrico hace un ángulo P con el eje X , las componentes de esta irradiación en los ejes X y Y son (Fig. 2a)

$$A_{\perp} = A_0 \cos P \quad \text{y} \quad A_{\parallel} = A_0 \sin P.$$

Las intensidades correspondientes son

$$I_{\perp} = A_0^2 \cos^2 P \quad \text{e} \quad I_{\parallel} = A_0^2 \sin^2 P.$$

Si suponemos (Fig. 2b) que a la entrada de un medio dicroico $P = \pi/4$, las dos intensidades son iguales. A la salida las dos componentes diferirán ya que $K_{\perp} \neq K_{\parallel}$, $I_{\perp} = I_0 \exp(-k_{\perp}l)$ e $I_{\parallel} = I_0 \exp(-K_{\parallel}l)$. Si suponemos que a la salida del medio dicroico la luz hace un ángulo $\pi/4 + \delta$ tenemos que

$$\frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}} = e^{-(K_{\perp} - K_{\parallel})l} = \frac{\cos^2(\pi/4 + \delta)}{\sin^2(\pi/4 + \delta)}$$

por lo tanto

$$(K_{\perp} - K_{\parallel})l = -\ln \left[\frac{1 - \sin 2\delta}{1 + \sin 2\delta} \right].$$

Si la dirección de la polarización de la luz incidente hace un ángulo de 45° con respecto a los ejes X y Y , podemos ver que al medir el ángulo δ , es decir el ángulo que ha girado la polarización del campo eléctrico al atravesar el medio dicroico, es posible obtener la

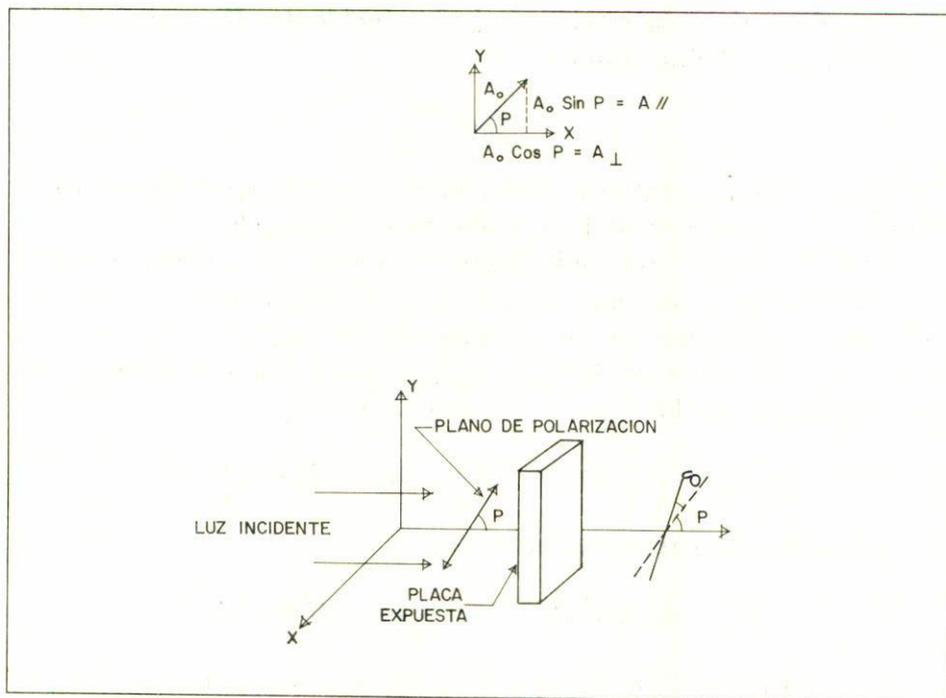


FIGURA 2. a) Componentes del haz de lectura con respecto al plano XY. b) Orientación del haz de lectura con respecto a la placa de gelatina coloreada.

cantidad $(K_{\perp} - K_{\parallel})l$ con la que se caracteriza el dicroísmo. Podemos observar que si el dicroísmo resultante es negativo (o sea $K_{\perp} < K_{\parallel}$) esto corresponde a una rotación del plano de polarización del haz de lectura que tiende a acercarlo al plano de polarización del haz de escritura como se muestra en la figura 2b.

4. Resultados experimentales

Para observar el dicroísmo inducido se fabricaron en el laboratorio películas de gelatina de $10 \mu\text{m}$ de espesor que se depositaron en sustratos de vidrio de 2 mm de espesor. Posteriormente se

sensibilizaron introduciéndolas varios minutos en una solución de 0.25×10^{-2} mol/l del colorante verde de malaquita y 0.02 mol/l de dicromato de amonio [4]. El máximo de absorción de la placa resultante corresponde a 630 nm por lo que se utilizó un láser de He-Ne (633 nm) para irradiar el material.

Para observar la variación de la transmitancia de la película expuesta en parte del espectro visible, se utilizó un espectrofotómetro con dos haces (referencia y objeto). La luz de estos dos haces se polarizó linealmente utilizando dos polarizadores con su eje de polarización paralelo entre ellos. Después de la exposición se obtuvo el espectro de absorción para cada placa orientando ésta en el espectrofotómetro de manera que la polarización del haz del espectrofotómetro sea paralela (\parallel) o perpendicular (\perp) al eje de la placa que coincide con el plano de polarización del láser He-Ne. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 3.

Es necesario hacer notar que las placas no presentan anisotropía antes de la exposición. En esta figura se puede observar una diferencia en absorción dependiendo de la posición de la placa con respecto a la luz polarizada incidente. La figura 4 muestra las variaciones en el dicroísmo ($K_{\perp} - K_{\parallel}$)l y se compara con el espectro de absorción (A) de la placa no expuesta. El dicroísmo se calculó directamente de los resultados mostrados en la Fig. 3. Es importante señalar que la magnitud del dicroísmo depende directamente de la energía de exposición.

En la figura 4 se puede observar que el máximo de dicroísmo está desplazado hacia la parte roja del espectro, con respecto al máximo de absorción de la placa sin exponer. Además, el dicroísmo es cero alrededor de los 600 nm y para las longitudes de onda más cortas es positivo.

Para explicar el dicroísmo positivo se puede utilizar la teoría de Nikitine [11]. Este autor indica que el dicroísmo positivo puede obtenerse en una parte del espectro de absorción en una película de gelatina coloreada si ésta no corresponde a la banda de absorción más importante con la que se ilumina el material. Este efecto es debido a la destrucción fotoquímica indirecta de una parte del colorante. En

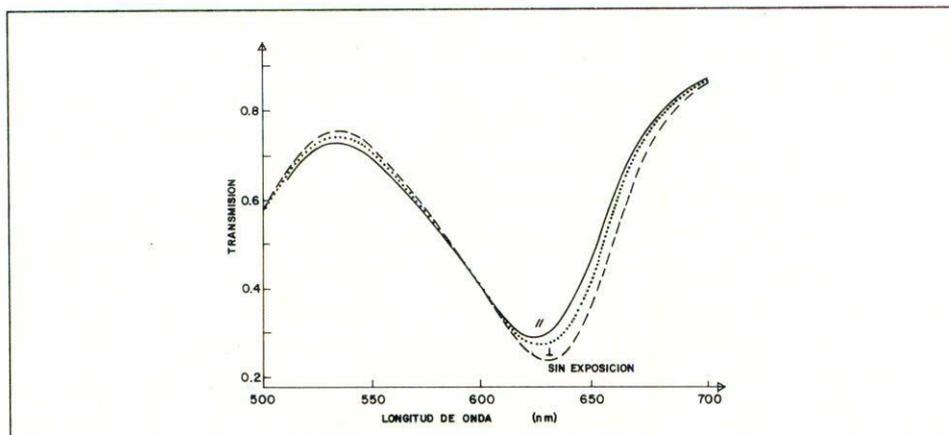


FIGURA 3. Espectro de transmisión de la placa de gelatina sensibilizada con verde de malaquita y dicromato. Espectros de la placa no expuesta y de la placa expuesta cuando ésta estaba colocada paralela (||) y perpendicularmente (\perp) con respecto a la polarización del haz del láser He-Ne con el que se realizó la exposición.

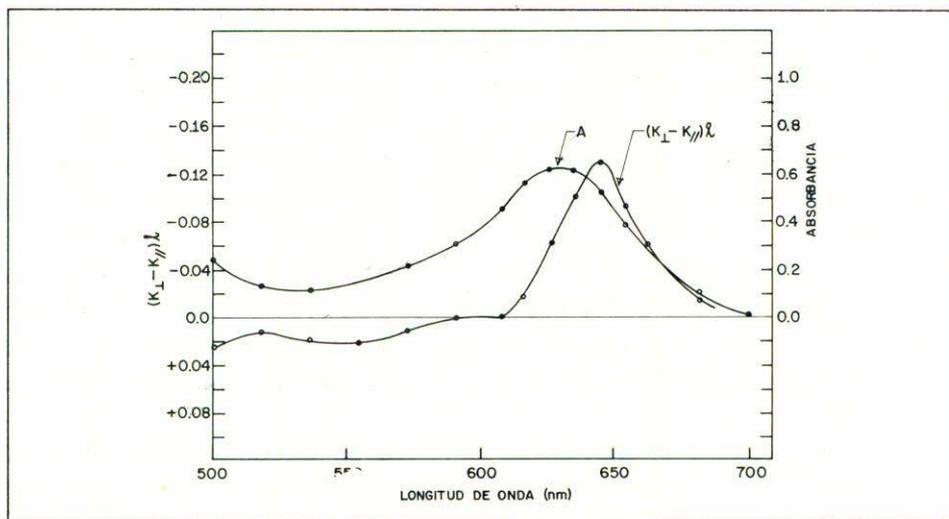


FIGURA 4. Dicroísmo inducido $(K_{\perp} - K_{\parallel})l$ calculado a partir de los resultados mostrados en la Fig. 3. Se muestra también el espectro de absorción (A) de la placa no expuesta.

el caso analizado podemos observar que además de la aparición de un dicroísmo positivo en las longitudes de onda menores de 530 nm la absorbancia de la placa expuesta aumenta en esa región del espectro.

5. El dicroísmo inducido aplicado al tratamiento de imágenes. La inversión de contraste de una imagen

Como un ejemplo de las aplicaciones posibles de este fenómeno se describirá un método para realizar la inversión de contraste de una imagen.

El dispositivo experimental utilizado comprende una lente que forma la imagen de una transparencia en la superficie de la gelatina (Fig. 5a). Esta transparencia se ilumina con un haz colimado de un láser He-Ne. Después de la exposición ($\sim 200 \text{ mJ/cm}^2$), se ilumina con otro haz He-Ne polarizado a 45° con respecto al primer haz. Es importante señalar que este último haz debe ser menos intenso para no dañar la información registrada en la placa.

La imagen obtenida se puede observar colocando un polarizador inmediatamente atrás del medio de registro y teniendo su eje de transmisión orientado perpendicularmente a la polarización del haz incidente, figura 5b. La distribución luminosa obtenida se observa en la figura 6a. La inversión de contraste se puede observar en la figura 6b. Esta imagen se obtuvo girando el analizador alrededor de 2 grados de la posición de los polarizadores cruzados.

Este fenómeno se puede explicar de la siguiente forma: El efecto de la iluminación es crear un dicroísmo en la parte iluminada de la gelatina sensibilizada. En el proceso de lectura, el dicroísmo de la parte iluminada hace girar ligeramente la polarización de la luz roja como se explicó en la sección 3.1. Este efecto da como resultado que la parte iluminada se observe brillante (Fig. 6a). Para observar la inversión de contraste se debe girar el analizador un ángulo δ . En esta posición, las partes anisotrópicas aparecen oscuras y las partes isotrópicas (no expuestas) claras.

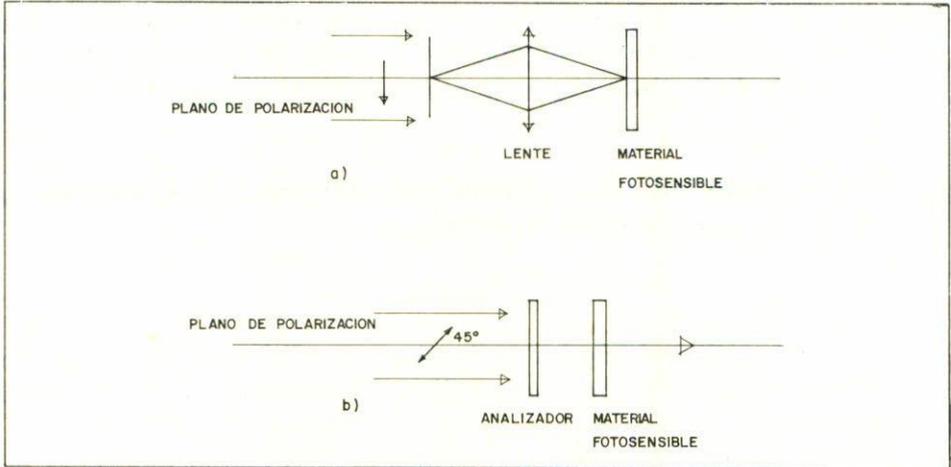


FIGURA 5. Dispositivo experimental para obtener la inversión de contraste de una distribución luminosa con un láser He-Ne. a) Registro b) Lectura, la polarización de este haz está a 45° con respecto al utilizado durante el registro.

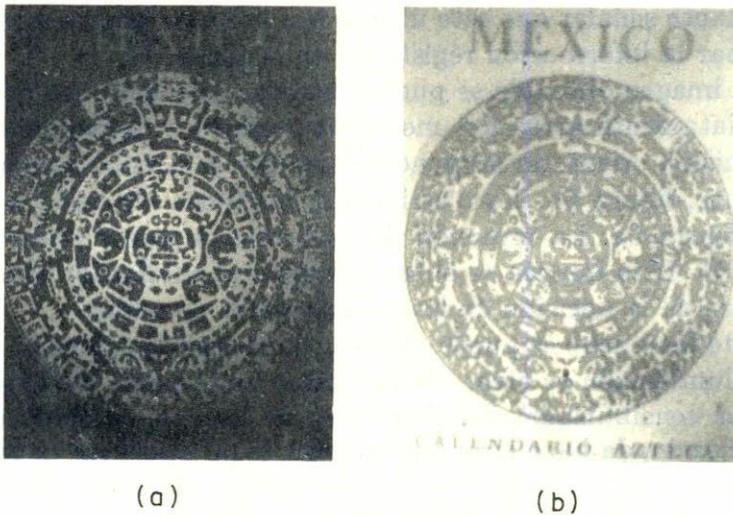


FIGURA 6. Imágenes obtenidas utilizando el dispositivo experimental de la Fig. 5. a) La placa expuesta se coloca entre dos polarizadores cruzados. b) Imagen obtenida al girar el analizador 2° aproximadamente.

6. Conclusiones

Se discutieron las propiedades del dicroísmo inducido que aparecen en las placas de gelatina coloreada con una solución de verde de malaquita y dicromato de amonio. Este dicroísmo aparece cuando se ilumina la placa con luz linealmente polarizada. Este fenómeno puede explicarse suponiendo que la absorción de las moléculas depende de la orientación que éstas tienen con respecto al vector del campo eléctrico incidente.

La importancia de este efecto radica en las posibles aplicaciones, como tratamiento de imágenes, la inversión de contraste y la suma y resta de dos funciones [3]. También es posible utilizar el material para realizar holografía polarizada; esto es, el haz difractado durante la reconstrucción tiene la misma polarización que el haz objeto.

Referencias

1. J.M.C. Jonathan y May, *Opt. Eng.* **19** (1979) 828.
2. S. Calixto y R.A. Lessard, *App. Opt.* **24** (1985) 773.
3. S. Calixto, C. Solano y R.A. Lessard, *App. Opt.* **24** (1985) 2491.
4. C. Solano y R.A. Lessard, *App. Opt.* **24** (1985) 1776.
5. B.S. Neporent y O.V. Stolbova, *Op. Spectros* **14** (1963) 331.
6. F. Weigert, *Verh. D. Phys. Ges.* **21** (1919) 485.
7. F. Weigert, *Verh. D. Phys. Ges.* **23** (1920) 100.
8. S.I. Vavilov y V.I. Levshin, *Zs. F. Phys.* **16** (1923) 136.
9. F. Perrin, *Ann. der Phys.* **12** (1929) 169.
10. T.L. Kondo, *Zs. Wiss. Photogr.* **31** (1932) 153.
11. S. Nikitine, *Com. Rend.* **208** (1939) 513.