

**Über die Bestimmung der Richtung von
Übergangsmomenten in länglichen Molekülen
aus Messungen des IR-Dichroismus, 6. Mitt.*:**

Zur Berechnung des Orientierungsgrades von Molekülen in
gestreckten Polymeren

Günther Bauer

Institut für Allgemeine Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 28. März 1979. Angenommen 23. Mai 1979)

*Determination of the Direction of Transition Moments in Oblong Molecules by
Measurement of Infrared Dichroism, VI: Calculation of the Degree of Orientation
of Molecules in Stretched Polymers*

In a former publication a relation was derived to calculate degrees of orientation of oblong molecules in stretched polymer foils from the extinction ratio of the foils, basing on a hypothesis by *Kratky* about the motion of rod-like particles when the surrounding medium is extended. The motion is suggested to be similar to the motion of the space diagonal of a cuboid being extended at constant volume, independent of molecular shape.

The results are in good agreement with experiments as long as the linear extinction of the molecules is large.

A modified calculation method described in this paper takes into account a parameter molecular length/molecular diameter and is applicable also to molecules with small linear extinction.

(*Keywords: IR-Dichroism; Molecular Orientation; Stretched polymers*)

Einleitung

Aus Messungen des Dichroismus einer Absorptionsbande mit linear polarisierter Strahlung kann die Richtung des Übergangsmoments berechnet werden, wenn die Moleküle der Probe entweder vollständig ausgerichtet sind oder wenn bei unvollständiger Orientierung deren Ausmaß bekannt ist.

* 1.—5. Mitt.: Mh. Chem. **102**, 1782 (1971); **102**, 1789 (1971); **102**, 1797 (1971); **102**, 1516 (1971); **105**, 457 (1974).

Für den Fall, daß die ausgerichteten Moleküle nur bezüglich ihrer Längsachsen orientiert sind (einachsige Orientierung), ergibt sich folgende Beziehung^{1,2} zwischen dem dichroitischen Verhältnis A , dem Winkel θ zwischen Übergangsmoment und Moleküllängsachse und dem Ausmaß der Orientierung, das durch die Mittelwerte $\overline{\sin^2 \alpha}$ bzw. $\overline{\cos^2 \alpha}$ ausgedrückt ist:

$$A = \frac{\epsilon_\pi}{\epsilon_\sigma} = \frac{\overline{\cos^2 \theta} \overline{\cos^2 \alpha} + \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \theta} \overline{\sin^2 \alpha}}{\frac{1}{2} \overline{\cos^2 \theta} \overline{\sin^2 \alpha} + \frac{1}{4} \overline{\sin^2 \theta} (\overline{\cos^2 \alpha} + 1)} \quad (1)$$

ϵ_π und ϵ_σ sind die Extinktionskoeffizienten der betreffenden Ab-

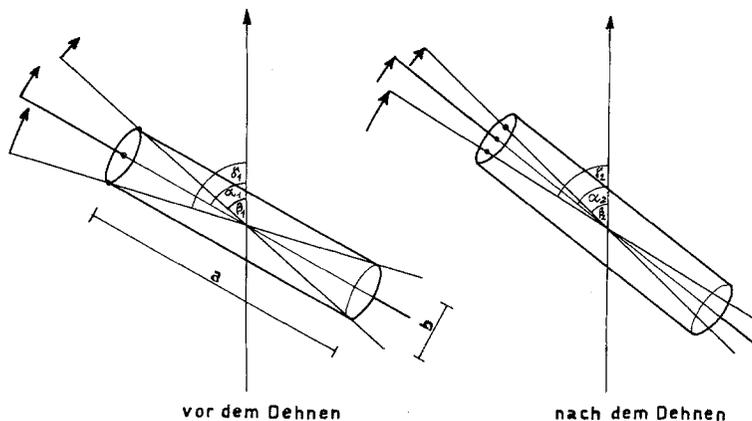


Abb. 1. Drehung eines zylindrischen Teilchens beim Dehnungsvorgang

sorptionsbande für parallele bzw. senkrechte Lage des elektrischen Vektors der Strahlung zur Orientierungsrichtung; α ist der Winkel zwischen Moleküllängsachse und Orientierungsrichtung.

Eine bei länglichen Molekülen häufig angewandte Methode zur Herstellung von Proben für die Messungen besteht im Einbetten der zu untersuchenden Moleküle in Kunststoffolien und Strecken der Folien. Dabei werden die Moleküllängsachsen in Abhängigkeit von der Stärke der Dehnung mehr oder weniger weit in die Dehnungsrichtung gedreht. Eine vollständige Ausrichtung der Achsen ist natürlich nicht erzielbar.

Basierend auf einer Modellvorstellung von *Kratky*³ über die Ausrichtung stäbchenförmiger Teilchen (die in ein plastisches Medium eingebettet sind) beim Dehnen des Mediums konnte in einer früheren Arbeit⁴ eine Beziehung zwischen der Stärke der Dehnung — aus-

gedrückt durch das experimentell bestimmbare Dehnungsverhältnis v — und dem in Gl. (1) aufscheinenden Ausmaß der Orientierung abgeleitet werden:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{v^3}{(v^3 - 1)^{3/2}} \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin v^{-3/2} - \frac{(v^3 - 1)^{1/2}}{v^3} \right]. \quad (2)$$

v ist das Verhältnis der Folienlänge nach dem Dehnen zur ursprünglichen Länge.

Neben $\overline{\sin^2 \alpha}$, dessen Grenzwerte 0 (vollständige Orientierung) und $2/3$ (keine Orientierung) sind, ist auch die Angabe eines Orientierungsgrades S gemäß

$$S = 1 - 3/2 \overline{\sin^2 \alpha} \quad (3)$$

gebräuchlich.

Die Gültigkeit von Gl. (1) ist für eine Einbettungsmatrix mit einachsiger Symmetrie — also z. B. für Polyethylen — gesichert; in einer solchen Matrix ist die einachsige Orientierung der eingebetteten Moleküle gewährleistet. Es ist daher möglich, Gl. (2) zu testen, indem man Messungen an Molekülen durchführt, für welche Richtungen von Übergangsmomenten bekannt sind. Dabei zeigt sich*, daß man brauchbare Werte für das Ausmaß der Orientierung nur dann erhält, wenn die Längsausdehnung a der Moleküle groß gegenüber dem (mittleren) Moleküldurchmesser b ist ($a/b > 4$). Die berechneten Orientierungsgrade fallen jedoch zu groß aus, wenn die Moleküle weniger langgestreckt sind. Es wird daher versucht, durch Einführung eines Parameters a/b , der in einfachster Weise die Molekülgestalt berücksichtigt, den Geltungsbereich von Gl. (2) zu erweitern.

Berechnung des Orientierungsgrades aus dem Dehnungsverhältnis

Nach *Kratky*³ besteht zwischen der Anfangslage eines eindimensionalen Stäbchens mit dem Winkel α_1 zwischen Stäbchenachse (Längsachse) und Dehnungsrichtung und seiner durch α_2 gekennzeichneten Endlage nach dem Dehnen auf das v -fache der Zusammenhang:

$$\tan \alpha_2 = v^{-3/2} \tan \alpha_1. \quad (4)$$

Diese Beziehung liegt Gl. (2) zugrunde.

Längliche Moleküle sind mit eindimensionalen Stäbchen schlecht vergleichbar. Sie sind in grober Näherung eher zylinderförmigen Teilchen ähnlich, für welche eine Längsachse im Sinne *Kratkys* umso

* Noch nicht veröffentlichte Untersuchungen an einigen Azobenzolderivaten, Azoxybenzol, 4-(p-Aminophenylazo)-1-naphthylamin, Carbazol, einigen Indolderivaten und 4-Methoxybenzyliden-4-cyanoanilin in Polyethylenfolien.

weniger eindeutig anzugeben ist, je kleiner das Verhältnis von Zylinderhöhe zu -durchmesser ist.

Von den verschiedenen willkürlich zu wählenden Lagen der Längsachse unterscheiden sich jene beiden bezüglich des Winkels zwischen Längsachse und Dehnungsrichtung am meisten, die mit den Zylinderdiagonalen in der aus Zylinderachse und Dehnungsrichtung gebildeten Ebene identisch sind. Für diese beiden extremen Anfangslagen ergibt Gl. (4) den größten Richtungsunterschied der Endlagen. Es sei der Versuch gemacht, zur Berechnung der voraussichtlichen Endlage der Zylinderachse diese beiden Extremlagen heranzuziehen. Die Lage der Zylinderachse nach dem Dehnen ist dann formal wiederum das Mittel aus den Richtungen der beiden Längsachsen nach dem Dehnen (vgl. Abb. 1).

Wenn man dann über alle Endlagen der Zylinderachsen mittelt — wobei von einer völlig gleichmäßigen Richtungsverteilung dieser Achsen im Raum vor dem Dehnen auszugehen ist —, erhält man eine der Gl. (2) entsprechende Beziehung.

Mit den Bezeichnungen von Abb. 1 gilt:

$$\gamma_1 = \alpha_1 + \arctan b/a, \quad (5)$$

$$\beta_1 = \alpha_1 - \arctan b/a, \quad (6)$$

$$\tan \beta_2 = v^{-3/2} \tan \beta_1, \quad (7)$$

$$\tan \gamma_2 = v^{-3/2} \tan \gamma_1, \quad (8)$$

$$\alpha_2 = 1/2 (\beta_2 + \gamma_2). \quad (9)$$

Aus den Gl. (5) bis (9) erhält man nach Eliminieren von β und γ und einigen Umformungen zunächst die gesuchte Beziehung zwischen Anfangs- und Endlage einer Zylinderachse:

$$\sin^2 \alpha_2 = 1/2 \left\{ 1 - \frac{A \cot \alpha_1 - B \tan \alpha_1}{[(A \cot \alpha_1 - B \tan \alpha_1)^2 + 4]^{1/2}} \right\},$$

$$A = \frac{v^{3/2} (a/b)^2 + v^{-3/2}}{(a/b)^2 + 1},$$

$$B = \frac{v^{-3/2} (a/b)^2 + v^{3/2}}{(a/b)^2 + 1}. \quad (10)$$

Aus der Bedingung, daß die Zylinderachsen, die vor dem Dehnen in dem räumlichen Richtungsintervall $\sin \alpha_1 d\varphi d\alpha_1$ ($\varphi =$ Azimutwinkel) waren, nach dem Dehnen im Intervall $\sin \alpha_2 d\varphi d\alpha_2$ zu finden sein müssen, ergibt sich die Bilanzgleichung:

$$h(\alpha_1) \sin \alpha_1 d\alpha_1 = h(\alpha_2) \sin \alpha_2 d\alpha_2, \quad (11)$$

in der $h(\alpha)$ die Zahl der Zylinderachsen in der Raumwinkeleinheit — die Richtungsichte der Achsen — ist.

Wegen der vorausgesetzten gleichmäßigen Verteilung der Achsenrichtungen im Raum vor dem Dehnen ist $h(\alpha_1)$ konstant, wobei man bei Normierung gemäß

$$\int_0^{\pi} h(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha = 1 \quad (12)$$

den Wert $h(\alpha_1) = 1/2$ findet. Damit ergibt sich für die Richtungsdichte nach dem Dehnen der Ausdruck:

$$h(\alpha_2) = 1/2 \frac{\sin \alpha_1 \, d\alpha_1}{\sin \alpha_2 \, d\alpha_2} \quad (13)$$

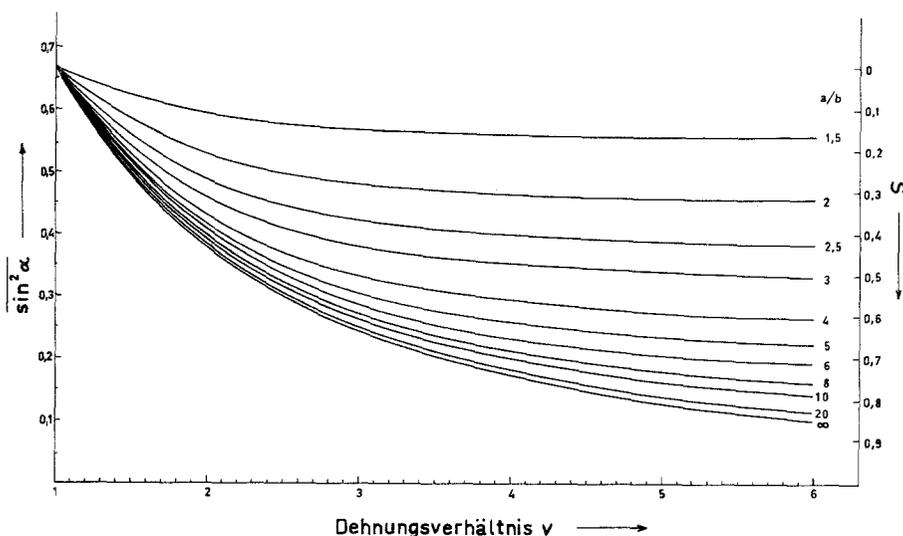


Abb. 2. Der Orientierungszustand von Zylindern verschiedener Achsenverhältnisse a/b in Abhängigkeit vom Dehnungsverhältnis v

Das Ausmaß der Orientierung nach dem Dehnen $\overline{\sin^2 \alpha_2}$ wird erhalten, indem man über $\sin^2 \alpha_2$ mit $h(\alpha_2)$ als Gewichtsfunktion mittelt. Weil $h(\alpha_2)$ entsprechend Gl. (12) normiert ist, gilt:

$$\overline{\sin^2 \alpha_2} = \int_0^{\pi} h(\alpha_2) \sin^2 \alpha_2 \, d\alpha_2 \quad (14)$$

Daraus erhält man mit den Gl. (13) und (10) nach teilweiser Integration, Umformung und Weglassen des Index 2:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = 1/2 + 1/4 \int_0^{\pi} \frac{B \sin^3 \alpha - A \sin \alpha}{[(A \cos^2 \alpha - B \sin^2 \alpha)^2 + 4 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha]^{1/2}} \, d\alpha \quad (15)$$

Abb. 2 zeigt eine graphische Darstellung dieser Funktion für verschiedene Achsenverhältnisse. Im Grenzfall unendlich dünner Stäbchen ($a/b = \infty$) wird Gl. (15) identisch mit Gl. (2).

Eine Reihe von Versuchen an Carbazol, Terephthalsäuredinitril und einigen Indolderivaten zur Bestimmung der Richtungen von Übergangsmomenten zeigt, daß die mit Gl. (15) berechneten Werte für das Ausmaß der Orientierung weit realistischer sind, als die mit Gl. (2) berechneten. Über die Messungen wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

Ich danke Herrn o. Prof. Dr. *Anton Maschka* herzlich für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1782 (1971).
- ² *R. D. B. Fraser*, J. Chem. Physics **28**, 1113 (1958).
- ³ *O. Kratky*, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).
- ⁴ *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1789 (1971).