

Dichroismus und Lumineszenzpolarisation an verstreckten Polyvinylalkohol-Folien

Von W. HANLE, H. KLEINPOPPEN und A. SCHARMANN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Gießen
(Z. Naturforsch. 13 a, 64–72 [1958]; eingegangen am 4. November 1957)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Dichroismus und Lumineszenzpolarisation von angefärbten Polyvinylalkoholfolien werden als Funktion des Verstreckungsgrades untersucht. Aus der Lumineszenzpolarisation läßt sich als Maß für die Orientierung der amorphen Bereiche der PVA-Folien ein mittlerer Orientierungswinkel angeben. Verstreckung unter Feuchtigkeitsaufnahme ergibt eine wesentlich bessere Orientierung der Makromoleküle als Verstreckung im trockenen Zustand.

RÖNTGEN-Beugungsaufnahmen zeigen, daß die Orientierung der kristallinen Bereiche analog der Orientierung der amorphen verläuft. Die technisch hergestellten, aus Lösung gewonnenen PVA-Folien weisen keine Langperioden auf.

Unter Berücksichtigung des PLATTschen Modells wird die Anlagerung von Acridinorange an PVA diskutiert.

Elektronenoptische Oberflächenuntersuchungen zeigen beim Verstrecken rißartige Vertiefungen, die quer zur Reckrichtung liegen und die für die lichtoptische Trübung mit verantwortlich sind.

Im UR wurde im Absorptionsspektrum neben den schon bekannten, senkrecht zur Verstreckungsrichtung polarisierten Banden eine Bande bei 770 cm^{-1} gefunden, die parallel zur Reckrichtung polarisiert ist.

Die Anisotropie der Absorption und Emission des Lichtes bei angefärbten hochpolymeren Stoffen, die sich in dem für die Herstellung von Polarisatoren wichtigen Dichroismus und in der Polarisation der Fluoreszenz äußert, war schon Gegenstand eingehender Untersuchungen^{1–4}. Im Anschluß an diese Arbeiten interessierte uns der Zusammenhang zwischen Dichroismus und Lumineszenzpolarisation und ihre Abhängigkeit vom Grad der Verstreckung der Folie, sowie eine Beziehung zwischen diesen Anisotropieerscheinungen und der Orientierung der Moleküle in der Folie.

Von den in den früheren Arbeiten^{3, 4} angegebenen 300 organischen Farbstoffen wurden solche ausgesucht, die gut lumineszieren und starken Dichroismus zeigen, wie z. B. Trypaflavin, Acridinorange, Thiazolgelb und Fluorescein.

Als Folienmaterial wurden ca. $80\text{ }\mu$ dicke Polyvinylalkohol(PVA)-Folien der Firma Dr. Wacker-München verwendet. Das Material war trübungsfrei durchsichtig, optisch und mechanisch völlig isotrop und besaß einen Feuchtigkeitsgehalt von 6–8%. Da PVA wasserlöslich ist, wurden die Folien in Methanol-Farbstofflösungen (bei Zimmertemperatur) angefärbt. Als relatives Maß für die Farbstoffkonzentration in der Folie diente die Anfärbezeit bzw. die Konzentration des Färbebades. Die Verstreckung von PVA-Folien wird entscheidend beeinflusst durch die Temperatur, die Streckgeschwindigkeit, den Weichmachergehalt und die Kristallinität. Im Verlauf der Untersuchungen ergab sich, daß bei PVA der Streckvorgang kontinuierlich, d. h. an allen Stellen der Folie gleichmäßig, verläuft, wenn die Verstreckung genügend langsam vorgenommen wird ($\approx 1\text{ cm/min}$). Man spricht dann von einer „kontinuierlichen Kaltverstreckung“ gemäß der Terminologie von STUART⁵. Wird die Streckgeschwindigkeit dagegen groß, so tritt „Schulterbildung“ ein. Das heißt die Folie schnürt sich nach einer kurzzeitigen, elastischen Dehnung plötzlich beim weiteren Verstrecken an irgendeiner schwachen Stelle ein. Die Einschnürung wird dabei von einer schwachen Trübung begleitet.

In einem rechtwinkligen Koordinatensystem liege die Folie in der $x-y$ -Ebene. Die Folie werde in y -Richtung verstreckt, das Licht falle in z -Richtung ein. Als Maß für den Dichroismus wird der in der Literatur übliche Ausdruck benutzt:

$$P_{\text{Di}} = \frac{a_y - a_x}{a_y + a_x} = \frac{f_a - 1}{f_a + 1}.$$

¹ P. PRINGSHEIM, Acta Phys. Polon. 4, 331 [1935].

² A. JABLONSKI, Nature, Lond. 133, 140 [1934]; Acta Phys. Polon. 4, 311, 389 [1935].

³ W. HANLE u. H. SCHERER, Z. Naturforsch. 6 a, 437 [1951].

⁴ H. SCHERER, Z. Naturforsch. 6 a, 440 [1951].

⁵ H. A. STUART, Physik der Hochpolymeren, Bd. III, S. 355, Springer-Verlag 1955.



Hier bedeuten α_x bzw. α_y die Absorption des Lichtes (Absorptionskoeffizient \cdot Schichtdicke), dessen elektrischer Vektor parallel zur x - bzw. y -Achse schwingt. $f_a = \alpha_y/\alpha_x$ heißt „dichroitisches Verhältnis“.

Zur Messung des Dichroismus wurde die Lichtquelle (Glühlampe, HBO 500) auf einen Spalt und dieser auf die Farbfolie abgebildet. Durch einen Kalkspat wurden die horizontal und vertikal polarisierten Anteile getrennt. Bevor das Licht durch eine Linse aus amorphem Quarz auf den Spalt eines Leitz-Monochromators gesammelt wurde, durchsetzte es noch einen Depolarisator⁶, um Verfälschungen der Meßwerte infolge der verschiedenen großen Reflexionsverluste der beiden senkrecht zueinander polarisierten Lichtbündel an den Prismenflächen des Monochromators zu beheben. Durch Verschieben der letztgenannten Linse gelangten die horizontal und vertikal polarisierten Lichtbündel getrennt zur Messung. Registriert wurde mit einem Multiplier.

Zur Ermittlung der Lumineszenzpolarisation wurden die Intensitätsanteile I bestimmt, die parallel zur x - bzw. y -Achse polarisiert sind. Beobachtet wird entgegengesetzt zur Einstrahlrichtung. Kennzeichnet man durch Indizes an I die Richtung der elektrischen Vektoren des anregenden Lichtes (erster Index) und der Lumineszenz (zweiter Index), so gilt z. B. für den Polarisationsgrad der Lumineszenz bei Anregung mit Licht, dessen elektrischer Vektor parallel der y -Achse schwingt:

$$P_{Lu} = \frac{J_{yy} - J_{yx}}{J_{yy} + J_{yx}} = \frac{f_{yLu} - 1}{f_{yLu} + 1}$$

$f_{yLu} = J_{yy}/J_{yx}$ ist der Polarisationsfaktor. Anregung der Lumineszenz mit natürlichem Licht wird durch ein n als erster Index gekennzeichnet.

Ergebnisse

1. Dichroismus und Lumineszenzpolarisation

PVA-Folien wurden verschieden lange Zeiten in Farbstoffbäder (z. B. Trypaflavin 10^{-4} Mol/l) getaucht und anschließend bei einer Streckgeschwindigkeit von etwa 1 cm/min verstreckt. Die Verstreckungsrichtung möge mit der y -Richtung zusammenfallen. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Dichroismus einer PVA-Farbfolie vom Verstreckungsgrad $v = l/l_0$ (l_0 = Länge der unverstreckten, l = Länge der verstreckten Folie) für monochromatisches Licht bei verschiedenen Anfärbezeiten, Abb. 2 den Zusammenhang zwischen der Lumineszenzpolarisation und Verstreckungsgrad einer PVA-Farbfolie bei Anregung mit unpolarisiertem Licht. Mit wachsender Verstreckung nehmen

Dichroismus und Lumineszenzpolarisation zu, durchlaufen ein Maximum und fallen dann ab. Mit Abfall des Dichroismus und der Lumineszenzpolarisation jenseits des Maximums ist eine zunehmende, milchig-weiße Trübung der Folie verbunden. Die damit verbundene Streuung des Lichtes verursacht jedoch nur eine Depolarisation von weniger als 4%. Die beträchtliche Abnahme der Polarisation muß man daher auf Desorientierung der Kettenmoleküle zurückführen.

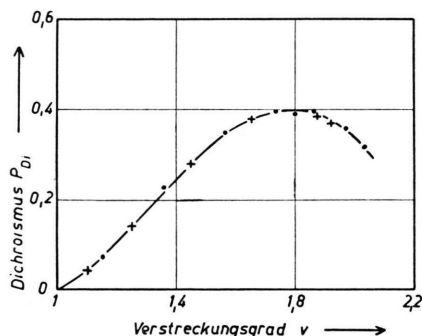


Abb. 1. Abhängigkeit des Dichroismus $P_{Di} = \frac{\alpha_y - \alpha_x}{\alpha_y + \alpha_x}$ vom Verstreckungsgrad $v = l/l_0$ einer mit Trypaflavin angefärbten PVA-Folie. Anfärbedauer: \cdots 4 h, $++++$ 190 h. Konzentration des Anfärbebades 10^{-4} Mol/l. Wellenlänge des Meßlichtes $405/8 \text{ m}\mu$.

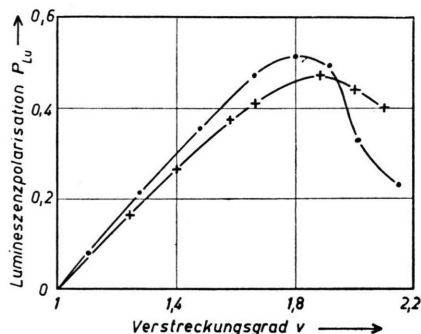


Abb. 2. Lumineszenzpolarisation $P_{Lu} = \frac{J_{ny} - J_{nx}}{J_{ny} + J_{nx}}$ einer Trypaflavin-PVA-Folie als Funktion des Verstreckungsgrades bei Anregung mit unpolarisiertem Licht ($\lambda = 405/8 \text{ m}\mu$). Anfärbedauer und Anfärbebad wie Abb. 1. (Die beiden Maxima sind etwas gegeneinander versetzt, weil die Folie mit 190 h Anfärbedauer einen etwas größeren Feuchtigkeitsgehalt besaß.)

2. Lumineszenzpolarisation trocken verstreckter PVA-Folien

PRINGSHEIM¹ und JABLONSKI² untersuchten die Lumineszenzpolarisation von angefärbten Cellophanfolien, deren Anisotropiegrad nicht weiter gekenn-

⁶ W. HANLE, Z. Instrumentenkde. 51, 488 [1931].

zeichnet war. In der vorliegenden Arbeit wurden derartige Untersuchungen unter gleichzeitiger Messung des Verstreckungsgrades ausgeführt. Die Lumineszenz der Farbfolien wurde mit natürlichem und linear polarisiertem Licht erregt. Abb. 3 zeigt die Lumineszenzpolarisation einer verstreckten, mit Thiazolgelb (Titangelb) angefärbten PVA-Folie.

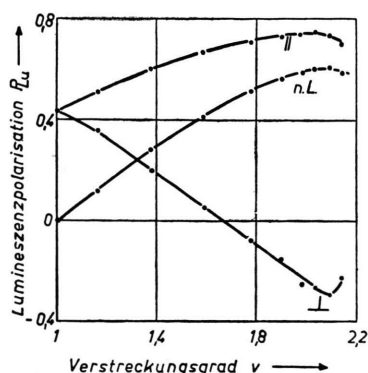


Abb. 3. Lumineszenzpolarisation einer trocken verstreckten Thiazolgelb-PVA-Folie bei Anregung mit parallel zur Reckrichtung (||) und senkrecht zur Reckrichtung polarisiertem Licht (⊥). n. L. bedeutet Anregung mit natürlichem Licht. ($\lambda = 405/8 \text{ m}\mu$).

Anregung mit parallel zur Reckachse polarisiertem Licht liefert qualitativ gleiches Verhalten der Lumineszenzpolarisation wie Anregung mit natürlichem Licht. Die Anregung mit senkrecht zur Reckachse polarisiertem Licht ist bei wachsender Verstreckung mit einer Abnahme der Lumineszenzpolarisation verbunden (siehe auch Abb. 6).

Die Lumineszenzpolarisation nimmt mit wachsender Konzentration ab (Konzentrationsdepolarisation, Abb. 4). Bemerkenswert ist, daß bei konstanter Konzentration das Verhältnis der Polarisationsfaktoren mit und ohne Verstreckung mit zunehmender Verstreckung bis zum Einsetzen der Trübung nahezu

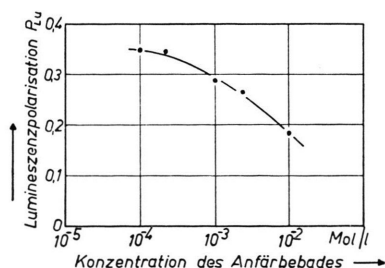


Abb. 4. Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Lumineszenz P_{Lu} einer unverstreckten Acridinorange-PVA-Folie von der Konzentration des Anfärbebeades bei Anregung mit polarisiertem Licht ($\lambda = 405/8 \text{ m}\mu$). Anfärbedauer 48 h.

linear und unabhängig von der Anfärbekonzentration wächst (Abb. 5). Die gleiche Abhängigkeit des relativen Polarisationsfaktors mit dem Verstreckungsgrad zeigen mit Thiazolgelb, Acridingelb, Auramin und Trypaflavin angefärbte PVA-Folien, falls die Anregungswellenlänge im Bereich des Maximums des langwelligen Hauptabsorptionsgebietes liegt. Erst außerhalb des Hauptabsorptionsgebietes tritt eine leicht verständliche Abweichung auf (s. Abschnitt 6).

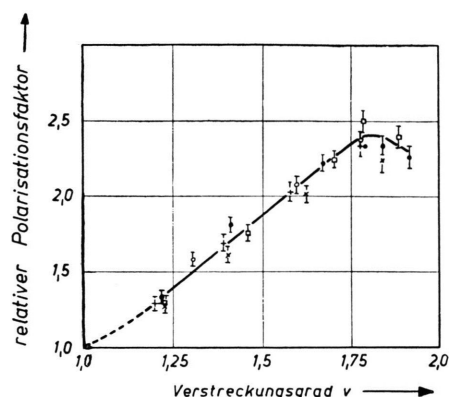


Abb. 5. Abhängigkeit des relativen Polarisationsfaktors $(J_{yy}/J_{yx})v / (J_{yy}/J_{yx})v=1$ von der Verstreckung bei verschiedenen Anfärbekonzentrationen einer Acridinorange-PVA-Folie. Anfärbedauer 137 h. Konzentration des Anfärbebeades: (+) 10^{-2} Mol/l , (\square) $2.5 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$, (\circ) 10^{-3} Mol/l , (\bullet) $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, (\times) 10^{-4} Mol/l .

3. Verstreckung der PVA-Folie in Wasserdampf

Verstreckt man eine PVA-Farbfolie unter Feuchtigkeitsaufnahme über siedendem Wasserdampf, so läßt sie sich im Gegensatz zur trockenen Verstreckung ohne Eintrübung bis etwa $v = 4$ verstrecken. Oberhalb $v = 4$ vermag die Folie kein Wasser mehr aufzunehmen, sie wird trübe, die elastische Spannung steigt beträchtlich an, bis schließlich die Folie reißt. Abb. 6 zeigt den Verlauf des Polarisationsgrades bei einer derart verstreckten Thiazolgelb-Farbfolie. Bemerkenswert ist, daß bei Anregung mit parallel zur Reckachse schwingendem Licht eine Lumineszenzpolarisation von nahezu 90% ($J_{yy}/J_{yx} = 16$) erreicht wird. Anregung mit natürlichem Licht ergibt nur unbedeutend weniger (vgl. Abb. 3), Anregung mit senkrecht zur Reckachse polarisiertem Licht einen Polarisationsgrad von -60% . Bezieht man den Polarisationsgrad nicht auf die Richtung des elektrischen Anregungsvektors, sondern auf die Reckrichtung, so ergibt sich bei Anregung mit senkrecht zur Reckachse polarisiertem Licht die gestrichelte Kurve

(Spiegelkurve). Diese und die Kurve mit den Vermerken (\parallel) und (n. L.) demonstrieren, wie mit zunehmender Güte des Ordnungszustandes der auf die Verstreckungsachse bezogene Polarisationsgrad der Lumineszenz annähernd unabhängig vom Polarisationszustand des Anregungslichtes wird⁷.

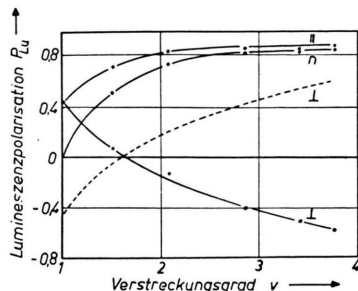


Abb. 6. Lumineszenzpolarisation einer feucht verstreckten Thiazolgelb-PVA-Folie bei Anregung mit parallel zur Reckachse (\parallel) und senkrecht zur Reckachse polarisiertem Licht (\perp). n. bedeutet Anregung mit natürlichem Licht ($\lambda = 405/8 \text{ m}\mu$). Die gestrichelte Kurve ist die Spiegelkurve von (\perp) an $P_{Lu} = 0$.

4. Bestimmung der Orientierung der amorphen Bereiche aus der Lumineszenzpolarisation

Es erhebt sich nun die Frage nach einem quantitativen Maß des jeweils erreichten Ordnungszustandes der lumineszierenden Moleküle bzw. der Einbettungsmoleküle. Bekanntlich gibt es in Hochpolymeren kristalline (Mizellen) und amorphe Bereiche⁸. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß die Farbstoffmoleküle sich in den kristallinen Bereichen einlagern. Denn dann müßte sich das Gitter aufweiten, da die Abmessungen der Farbstoffmoleküle im Vergleich zu den Gitterzwischenräumen groß sind^{9, 10}. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme einer hochangefärbten Trypaflavin-PVA-Farbfolie zeigte im Gegensatz etwa zur Xanthogenisierung der Zellulose¹¹ keine Gitteraufweitung. Es ist daher mit Sicherheit anzunehmen, daß die Farbstoffmoleküle an den Kettenmolekülen der amorphen Bereiche der PVA-Folie adsorbiert sind.

Findet die Adsorption in bezug auf die Kettenrichtung stets in räumlich gleicher Weise statt, so besteht ein Zusammenhang zwischen der Richtungsverteilung der Elemente der amorphen Bereiche und der Richtungsverteilung der Achsen der adsorbierten

Farbstoffmoleküle. Die Richtungsverteilung der *kristallinen* Anteile der Folie läßt sich durch eine RÖNTGEN-Strukturuntersuchung ermitteln. Für die Untersuchung der Orientierung in den *amorphen* Bereichen bei der Verstreckung wurden bislang unter anderem die Doppelbrechung und der Ultrarot-Dichroismus herangezogen. Diesen Methoden haften jedoch gewisse Mängel an¹². Als neue Methode wird hier die Bestimmung der Orientierung mit Hilfe der Lumineszenzpolarisation vorgeschlagen.

Aus optischen Messungen kann man natürlich nicht die wirkliche Richtungsverteilung bestimmen, sondern nur einen mittleren Orientierungswinkel, der folgendermaßen definiert wird:

Nehmen wir zunächst vereinfachend an, daß Emission und Absorption eines lumineszenzfähigen Moleküls dem gleichen linearen Oszillator zugeordnet werden können. Dann beträgt die Grundpolarisation, d. h. der Polarisationsgrad linearer, feststehender Oszillatoren, die isotrop verteilt sind, bei Erregung mit linear polarisiertem Licht 50% ($f_{Lu} = 3$). Zwar wird dieser Wert praktisch nie erreicht, doch kommt man ihm häufig recht nahe. Jeder Richtungsverteilung der Oszillatoren wird nun eine äquivalente Ersatzverteilung zugeordnet, bei der sämtliche Oszillatoren den gleichen Winkel ϑ mit der Reckrichtung bilden und die dieselbe Lumineszenzpolarisation besitzt wie die tatsächlich vorhandene Verteilung. Für lineare Oszillatoren errechnet sich als Beziehung zwischen dem Polarisationsfaktor $f_{n Lu}$ und dem so definierten mittleren Orientierungswinkel ϑ

$$f_{n Lu} = 2 \cot^2 \vartheta \frac{\cos^2 \vartheta + \frac{1}{2} \sin^2 \vartheta}{\cos^2 \vartheta + \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta}. \quad (1)$$

Für hinreichend starke Reckung geht diese Formel über in $f_{n Lu} = 2 \cot^2 \vartheta$; das ist die gleiche Formel wie für das dichroitische Verhältnis¹².

Es soll im folgenden auseinandergesetzt werden, wie man bei der PVA-Folie praktisch die Lumineszenzpolarisationsmethode zur Bestimmung der mittleren Orientierung der amorphen Bereiche verwenden kann.

Zu diesem Zweck sucht man sich einen Farbstoff aus, dessen Grundpolarisation der Lumineszenz der eines linearen, harmonischen Oszillators weitestgehend entspricht. Bei niedrigen Anfärbekonzentra-

⁷ A. JABLONSKI, Acta Phys. Polon. **5**, 271 [1936]; **6**, 373 [1937].

⁸ K. HESS u. H. KIESSIG, Kolloid-Z. **130**, 10 [1953].

⁹ C. W. BUNN, Nature, Lond. **161**, 928 [1948].

¹⁰ J. SAKURADA, Chem. Abstr. **47**, 1423 [1953].

¹¹ W. KOBLITZ, H. KIESSIG u. K. HESS, Z. Elektrochem. **58**, 872 [1954].

¹² H. A. STUART, Kolloid-Z. **120**, 57 [1951]; Physik der Hochpolymeren 3. Bd., 336, Springer-Verlag 1955.

tionen zeigt Fluorescein in Glycerin gelöst bei Anregung im Maximum des Hauptabsorptionsgebiets eine Polarisation der Fluoreszenz von 45%. Ähnlich hohe Werte der Fluoreszenzpolarisation erhält man bei mit Thiazolgelb, Auramin und Acridinorange angefärbten, unverstreckten PVA-Folien. (Die hierbei auftretende Phosphoreszenz spielt wegen ihrer geringen Intensität keine Rolle.) Des weiteren muß man voraussetzen, daß sich alle Farbstoffmoleküle in gleicher Weise an die Kettenmoleküle anlagern. Die Anlagerung geschieht durch Adsorptionskräfte^{3,4} zwischen polaren Gruppen der Ketten- und Farbstoffmoleküle, wobei es sich bei PVA um die OH-, bei Acridinorange um die Dimethylamino- (s. Abschn. 7) und bei Thiazolgelb vermutlich um die NaSO_3 -Gruppe handelt. Es ist dann anzunehmen, daß sich das langgestreckte Thiazolgelbmolekül parallel zur Kettenrichtung anlagert. Das Acridinorangemolekül lagert sich dagegen mit seiner Längsachse senkrecht zur Kettenrichtung an, wie die Untersuchung des Dichroismus zeigt (s. Abschnitt 7).

Der Abweichung von der Grundpolarisation linearer Oszillatoren wird wie folgt Rechnung getragen. Nach Abb. 5 ist die relative Zunahme der Lumineszenzpolarisation bei den untersuchten Farbfolien unabhängig von der Grundpolarisation und der Anfärbekonzentration. Folglich scheint uns auf Grund dieses experimentellen Beleges folgende Korrektur, insbesondere für hohe Verstreckungen, gerechtfertigt: Der bei natürlicher Lichtanregung gemessene Lumineszenzpolarisationsfaktor wird mit einer Korrekturgröße k multipliziert, die gleich dem Verhältnis des Grundpolarisationsfaktors linearer, harmonischer Oszillatoren ($f_{y, \text{Lu}} = 3$) zum Grundpolarisationsfaktor der Farbstoffmoleküle ist (z. B. ist für Thiazolgelb $k = 1,2$). Der so korrigierte Wert von $f_{n, \text{Lu}}$ in Formel (1) eingesetzt, ergibt den mittleren Orientierungswinkel ϑ , den wir auf diese Weise für feuchte Verstreckung der mit Thiazolgelb angefärbten PVA-Folie für den Verstreckungsfaktor $v = 3$ zu 20° bestimmt haben.

Man könnte gegen diese Methode zur Orientierungsbestimmung der amorphen Bereiche Bedenken geltend machen, wieweit die eingelagerten Moleküle tatsächlich fest an den Kettenmolekülen haften und nicht etwa frei beweglich in der Folie liegen und inwieweit durch die adsorbierten Farbstoffmoleküle das Bestreben der Kettenmoleküle, sich beim Verstrecken zu orientieren, beeinflusst wird. Diese Einwände lassen sich durch folgende Tatsachen entkräften:

a) Die relative Zunahme der Lumineszenzpolarisation ist unabhängig von der Anfärbekonzentration.

b) PVA läßt sich nicht durch Acridin im Gegensatz zu Acridinorange anfärben. Folglich ist die Dimethylaminogruppe des Acridinorganes für die Adsorption an PVA verantwortlich (s. Abschnitt 7).

c) Bei Einlagerung von Farbstoffen, wie Auramin und Malachitgrün, wird die sterische Behinderung der Lumineszenz infolge der Adsorption an den Makromolekülen aufgehoben. In der Folie adsorbiert, lumineszieren beide Farbstoffe intensiv, hingegen nicht in Lösungen geringer und mittlerer Zähigkeit.

d) Das makroskopische Verhalten der PVA-Folien beim Verstrecken ändert sich durch die Farbstoffeinlagerung nicht. Sowohl angefärbte als auch nicht gefärbte Folien trüben sich bei trockener Verstreckung bei etwa $v = 2$.

5. Röntgen-Strukturuntersuchung an der PVA-Folie

Wie aus den Abschnitten 1 und 2 hervorgeht, ist der maximal erreichte Ordnungszustand im nicht-kristallinen Bereich beim kontinuierlichen, feuchten Verstrecken von PVA-Folien recht hoch, weniger gut hingegen bei der trockenen Kaltverstreckung. Den gleichen Unterschied zeigen für den kristallinen Bereich die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen (Abb. 7* und 8).

Auch die Kleinwinkelstreuung wurde untersucht. Die Folien zeigen im Gegensatz zu einer aus der Schmelze gesponnenen Faser keine Langperioden, das sind periodische Wechsel von gittermäßig geordneten und ungeordneten Bereichen.

6. Zusammenhang zwischen Dichroismus und Lumineszenzpolarisation

Abb. 9 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Dichroismus und der Lumineszenzpolarisation. Das dichroitische Verhältnis $f_a = \alpha_y / \alpha_x$ einer auf das etwa 1,8-fache der ursprünglichen Länge verstreckten Farbfolie ist als Funktion der Wellenlänge des unpolarisierten Meßlichtes aufgetragen. Innerhalb des langwelligen Hauptabsorptionsgebietes ist der Polarisationsfaktor der Lumineszenz $f_{n, \text{Lu}} = J_{ny} / J_{nx}$ nahezu konstant und gleich dem maximalen Wert des dichroitischen Verhältnisses f_a .

Diese Übereinstimmung ist leicht erklärlich. Jedem Elektronenübergang wird ein besonderer, im Molekül festliegender Oszillator zugeordnet. Im allgemeinen Fall sind für den Absorptions- und Emissionsprozeß Oszillatoren verantwortlich, die sowohl bezüglich der Molekülachsen verschiedene Richtungen als auch verschiedene Frequenzen besitzen. Wäh-

* Abb. 7, 8, 11, 13, 14 auf Tafel S. 70 a, b.

rend der Dichroismus einer Gesamtheit von Molekülen durch die Richtungsverteilung der Absorptionsoszillatoren bestimmt ist, ergibt sich die Größe der Lumineszenzpolarisation aus der Richtungsverteilung der Emissions- und Absorptionsoszillatoren. Finden Emission und Absorption durch den gleichen Oszillator statt, dann ist das dichroitische Verhältnis f_a gleich dem Lumineszenzpolarisationsfaktor f_{nLu} für hinreichend starke Reckung.

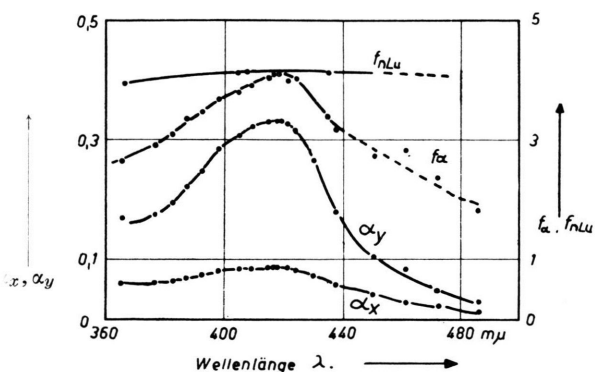


Abb. 9. Dichroismus und Lumineszenzpolarisation einer bis zum Maximum des Polarisationsgrades trocken verreckten Thiazolgelb-PVA-Folie als Funktion der Wellenlänge des absorbierten bzw. anregenden Lichtes.

Bei höherer Konzentration tritt für die Lumineszenz Konzentrationsdepolarisation auf, während der Dichroismus sich nicht ändert. Dann ist natürlich f_{nLu} niedriger als das Maximum. Die Kurve für f_{nLu} liegt bei höherer Konzentration ein wenig tiefer als in Abb. 9, dagegen behält die Kurve für f_a ihre Lage.

Der Abfall des Dichroismus nach kürzeren Wellen ist verständlich, weil dann bei der Absorption nicht nur ein einziger Elektronenübergang erfolgen kann, vielmehr überlagert sich noch eine Absorption, der ein Elektronenübergang mit anderer Richtung zuzuordnen ist. Im Maximum des Hauptabsorptionsgebietes ist dieser Einfluß noch gering, nimmt jedoch nach kürzeren Wellenlängen immer mehr zu. Der Abfall nach längeren Wellen läßt sich nach SCHERER⁴ durch unterschiedliche optische Übergangswahrscheinlichkeiten der adsorbierten Moleküle in Richtung senkrecht bzw. parallel zu den Ketten der Makromoleküle deuten.

Die Unabhängigkeit des Lumineszenzpolarisationsfaktors f_{nLu} von der Erregungswellenlänge beweist, daß die Anregung über den Oszillator des langwelligen Hauptabsorptionsgebietes trotz der durch den Übergang zum kürzerwelligen Absorptionsgebiet

bedingten Überlappung mit dem Oszillator höherer Frequenz bei weitem überwiegt, in Übereinstimmung damit, daß auch bei Lösungen die Lumineszenzpolarisation in einem weiten Bereich von der Erregungswellenlänge unabhängig ist.

Unabhängigkeit von der Wellenlänge ist Voraussetzung, daß eine optische Methode überhaupt zur Orientierungsbestimmung herangezogen werden kann. Die Lumineszenzpolarisation ist daher für derartige Bestimmungen geeignet. Von anderer Seite ist bereits darauf hingewiesen worden, daß der Dichroismus im UV und sichtbaren Bereich infolge seiner beträchtlichen Frequenzabhängigkeit zur Orientierungsbestimmung ungeeignet ist¹². Nur in dem schmalen Wellenlängenbereich, in dem $f_a = f_{nLu}$ gilt, liefern die Orientierungsbestimmungen mittels Dichroismus und Lumineszenzpolarisation für hinreichend starke Reckung das gleiche Ergebnis, da zwischen f_a und ϑ der gleiche Zusammenhang wie zwischen f_{nLu} und ϑ besteht ($f_a = 2 \cot^2 \vartheta$).

7. Die Einlagerung des Acridinorangemoleküls in PVA

ZANKER¹³ untersuchte das Absorptionsspektrum und die Fluoreszenzpolarisation bei -180°C . Er fand im langwelligen Hauptabsorptionsgebiet bei $500\text{ m}\mu$ positive Fluoreszenzpolarisation, hingegen bei etwa $330\text{ m}\mu$ einen schmalen Absorptionsbereich, der zu negativer Polarisation der Fluoreszenz führt. Daraus folgt, daß die Richtung des Übergangsmomentes dieses schmalen Bereiches bei $330\text{ m}\mu$ senkrecht auf der Richtung des zum langwelligen Absorptionsgebiet gehörigen Übergangsmomentes steht. Indem ZANKER das PLATTsche Modell¹⁴ auf die Acridinfarbstoffe überträgt, zieht er aus dem Verhalten der Fluoreszenzpolarisation den Schluß, daß der schmalen Absorptionsbande bei $330\text{ m}\mu$ ein Elektronenübergang in Richtung der langen Molekülachse des ebenen Moleküls und der langwelligen Hauptabsorptionsbande bei $500\text{ m}\mu$ ein Elektronenübergang quer zu dieser Molekülachse zugeordnet werden kann.

Mit Hilfe des Dichroismus läßt sich nun die Orientierung der in PVA eingelagerten Acridinorangemoleküle feststellen. Eine mit Acridinorange angefärbte, durch feuchte Verstreckung hochorientierte PVA-Folie zeigt im Maximum des langstwelligen

¹³ V. ZANKER, Z. phys. Chem. N. F. 2, 52 [1954].

¹⁴ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. 17, 484 [1949].

Absorptionsgebietes einen Dichroismus von $f_a = 6$. Daraus folgt – das Ergebnis von ZANKER als richtig vorausgesetzt –, daß das Acridinorangemolekül sich bevorzugt mit seiner großen Molekülachse quer zu den Kettenmolekülen im Sinne einer Vernetzung einlagert (Abb. 10). Wären Quer- und Längsstellung der eingelagerten Moleküle gleich wahrscheinlich, so ergäbe sich $f_a = 2$. In Übereinstimmung mit den ZANKERSchen Messungen fällt f_a im Bereich des Absorptionsgebietes, in welchem ZANKER negative Fluoreszenzpolarisation fand, auf ein Minimum mit $f_a = 1,5^*$ ab.

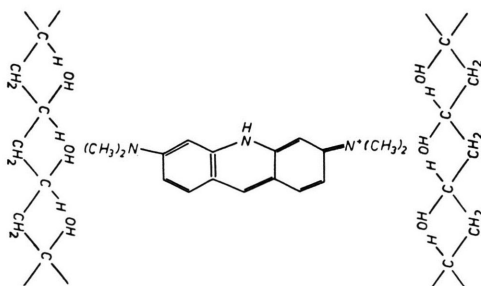


Abb. 10. Adsorption von Acridinorange in einer hochverstreckten PVA-Folie.

Man kann sich nun überlegen, inwiefern eine derartige Vernetzung als bevorzugte Anlagerung in dem hier vorliegenden Beispiel zustande kommt. Die Tendenz zur Vernetzung durch Fremdmoleküle zeigt PVA auch in anderen Fällen¹⁵. Nimmt man an, daß sich ein Acridinorangemolekül bereits mit einer seiner Dimethylaminogruppen an einer OH-Gruppe des Kettenmoleküls adsorbiert hat, so ist es einleuchtend, daß sich die zweite Dimethylaminogruppe infolge der beschränkten Bewegungsmöglichkeit des Farbstoffmoleküls (verursacht durch die zwischen der ersten Dimethylaminogruppe und der OH-Gruppe bereits stattgefundenen Adsorption) mit größerer Wahrscheinlichkeit an eine OH-Gruppe einer zweiten, günstig gelegenen Kette hängt. Wenn es gelingt, diese Hypothese einwandfrei zu begründen, können diese dichroitischen Messungen eine Stütze für die Richtigkeit der Anwendung des PLATTschen Modells auf die Acridinfarbstoffe sein.

8. Elektronenoptische Untersuchungen an PVA-Folien

Für die Anfärbbarkeit und damit den Dichroismus und die Lumineszenzpolarisation spielt die Beschaffen-

heit der Folienoberfläche eine wesentliche Rolle. Im Lichtmikroskop zeigt die Oberfläche einer milchig-trüben PVA-Folie eine kaum erkennbare Struktur. Es lag daher nahe, elektronenmikroskopische Oberflächenuntersuchungen zu unternehmen.

Da die zur Verfügung stehende PVA-Folie zur elektronenmikroskopischen Abbildung zu dick war, wurde das sog. „Doppelabdruckverfahren“ angewandt^{16, 17}. Hierbei wurde Palavit bzw. Polystyrol als Matrizenmaterial auf die Folie gegossen. Nach dem Erhärten wurde die abgelöste Matrice mit Platin oder Goldpalladium schräg und mit Kohle senkrecht zur strukturierten Oberfläche bedampft. Nach der Isolierung von der Matrice wurde der Abdruckfilm elektronenoptisch untersucht.

Die Oberfläche einer unangefärbten, unverstreckten PVA-Folie erscheint bei einer Vergrößerung von 1 : 20 000 leicht gekörnt. Folien, die etwa bis zum Maximum des Polarisationsgrades trocken verstreckt sind, zeigen deutlich feine, nahezu parallel verlaufende linienförmige Gebilde, die als rißartige Vertiefungen zu deuten sind. Die Rißbreite beträgt höchstens 10 bis 20 m μ , während die Abstände der Risse und deren Länge in der Größenordnung von einigen Zehntel μ liegen. Abb. 11 zeigt die Doppeldruckaufnahme einer bis zur milchigen Trübung verstreckten PVA-Folie. Die schmalen Stege sind am Objekt tiefe Risse, in die das Matrizenmaterial eingedrungen ist.

Bedampft man eine auf etwa 2,5-fache Länge trocken verstreckte PVA-Folie mit siedendem Wasser, so verschwindet nach kurzer Zeit die milchig-weiße Trübung. Setzt man den Verstreckungsprozeß dann ohne weitere Bedampfung fort, so bleibt der Polarisationsgrad zunächst nahezu konstant, bis er bei erneuter Eintrübung wieder abnimmt (Abb. 12). Nochmalige Wiederholung dieser einzelnen Schritte ergibt praktisch dasselbe Ergebnis. Bei $v = 4$ etwa vermag die Folie keine weitere

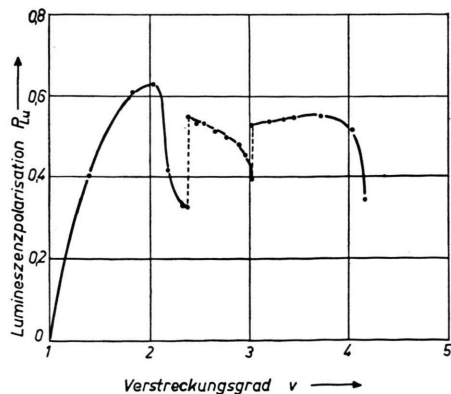


Abb. 12. Lumineszenzpolarisation einer Thiazolgelb-PVA-Folie als Funktion des Verstreckungsgrades bei Anregung mit natürlichem Licht ($\lambda = 405/8$ m μ). An den Unstetigkeitsstellen fand Feuchtigkeitsaufnahme der Folie durch Wasserbedampfung statt.

* Gemessen wurde bei -180°C .

¹⁵ S. SAITO U. H. OKUYAMA, Kolloid-Z. **139**, 150 [1954].

¹⁶ H. KÖNIG, Erg. exakt. Naturw. **27**, 188 [1953].

¹⁷ D. E. BRADLEY, J. Inst. Met. **83**, 35 [1954/55].

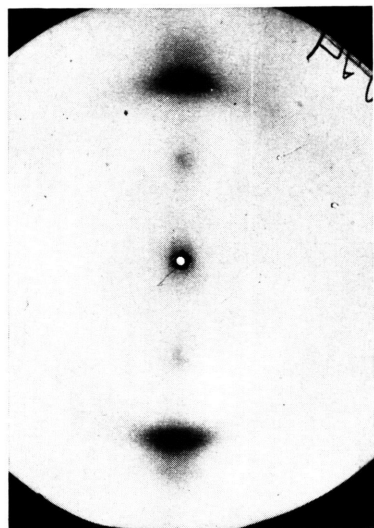


Abb. 7. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme einer feucht verstreckten PVA-Folie ($v=4$). An dem intensiven A_3 -(101)-Reflex ist der hohe Orientierungszustand der Kristallite deutlich zu erkennen.

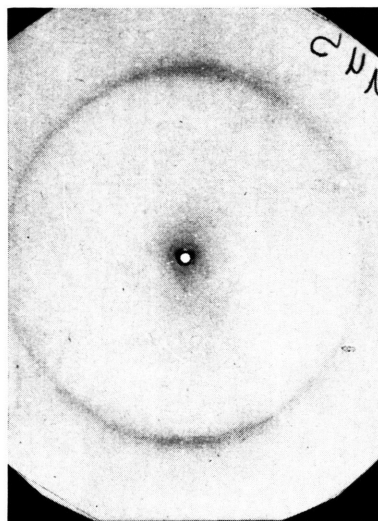


Abb. 8. DEBYE-SCHERRER-Aufnahme einer trocken verstreckten PVA-Folie ($v=2$).

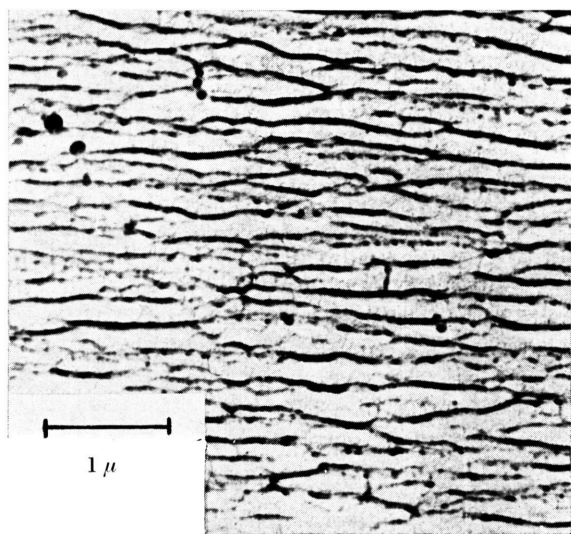


Abb. 11. Elektronenoptische Doppeldruckaufnahme einer bis zur milchig-weißen Trübung verstreckten PVA-Folie. Als Matrizenmaterial diente Polystyrol.

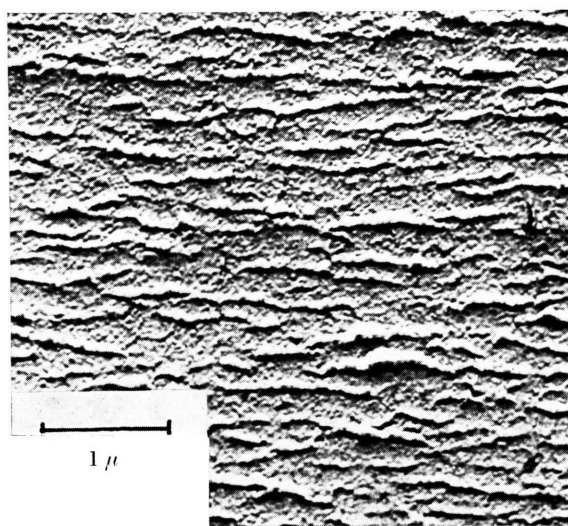


Abb. 13. Elektronenoptische Doppelabdruckaufnahme einer 2,5-fach verstreckten PVA-Folie, die bis zum Verschwinden der milchig-weißen Trübung mit Wasser bedampft wurde. Als Matrizenmaterial diente Polystyrol.

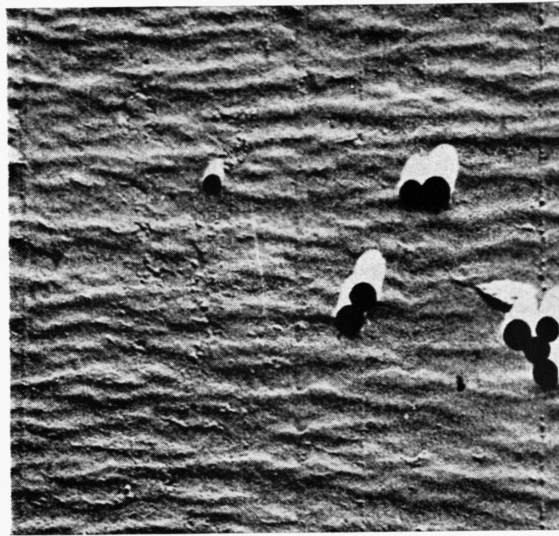


Abb. 14. Elektronenoptische Doppelabdruckaufnahme wie bei Abb. 13. Als Matrizenmaterial diente Pallavit.

W. FRIEDL und K. SCHMIDT, *Anregungsmechanismus beim Beschuß von Xenon mit schnellen Elektronen* (S. 79).

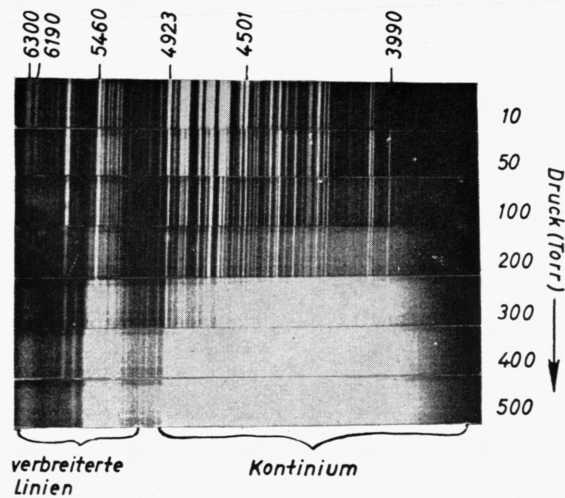


Abb. 1. Spektren der Xenon-Lumineszenz für verschiedene Drücke.

Feuchtigkeit aufzunehmen, sie reißt recht bald nach weiterer Verstreckung. Es war hier von Interesse, ob parallel mit dem Verschwinden der Trübung durch die Wasserbedampfung auch die rißartigen Vertiefungen verschwinden. Abb. 13 zeigt die elektronenoptische Aufnahme einer zuvor trüben PVA-Folie nach der Wasserbedampfung. Überraschenderweise hat die Oberflächenstruktur ein ähnlich furchiges Aussehen wie die milchig-trübe Folie, wenn auch nicht so stark ausgeprägt.

Um entscheiden zu können, ob es sich bei der Struktur der elektronenoptischen Bilder um Erhebungen oder Vertiefungen handelt und wie diese zur Reckrichtung liegen, wurden Testkügelchen auf die abgelöste Matrice gesprüht. Mit AuPd-C wurde die Matrice dann unter sehr spitzem Winkel zur Reckrichtung schrägbedampft. Abb. 14 zeigt eine Doppeldruckaufnahme. (Zum Unterschied gegenüber Abb. 12 und 13 diente jedoch Palavit als Matrizenmaterial, das offenbar nicht so gut wie Polystyrol in die rißartigen Vertiefungen der Folie eindringt, da die Kontrastwirkung bei weitem nicht so gut ausgeprägt ist.) Aus der gleichsinnigen Schattenlage (Die Schatten entsprechen den hellen Stellen!) von Testsubstanz und streifigen Objektebenenheiten folgt, daß die in den Bildern als Erhebungen (dunkle Stellen) in Erscheinung tretenden Streifen auf dem Objekt Furchen oder rißartige Vertiefungen darstellen. Die Bedampfung mit AuPd-C geschah bei Abb. 15 unter einem sehr spitzen Winkel gegen die Reckrichtung, woraus hervorgeht, daß die Streifenrichtung senkrecht zur Reckrichtung liegt.

Aus dem Vergleich der Polystyrolaufnahmen läßt sich also feststellen, daß durch die Wasserbedampfung die feinen Risse durchaus nicht verschwinden, wohl aber kürzer, schmaler und auch weniger an Zahl werden. Die bis zur milchigen Trübung verstreckte PVA-Folie ist durchzogen von einer großen Zahl von Rissen, die quer zur Verstreckungsrichtung liegen, eine Länge bis zu maximal etwa 3μ , eine Breite von ca. $50m\mu$ und einen mittleren Abstand von etwa $250m\mu$ besitzen. Die Risse scheinen sich während des Verstreckungsvorganges in zunehmendem Maße auszubilden.

Zwei Beobachtungen über die Anfärbbarkeit der PVA-Folie lassen sich auf Grund der Ergebnisse der elektronenoptischen Untersuchung zwanglos verstehen. Es wurde festgestellt, daß eine unverstreckte PVA-Folie eine um so größere Anfärbbarkeit besitzt, je höher ihr Wassergehalt ist. Nimmt man an, daß mit der Aufspreizung der amorphen Bereiche infolge Wassereinlagerung (eine Vorstellung, die bereits HERMANS und KRATKY¹⁸ zur Beschreibung verschiedener Verstreckungsmechanismen benutzten) größere, substanzfreiere Zwischenräume geschaffen werden, so wird damit die Anlagerung der Farbstoffmoleküle an die Kettenmoleküle begünstigt.

Weiterhin wurde beobachtet, daß die Anfärbbarkeit einer bis kurz vor dem Maximum des Polarisationsgrades der Lumineszenz trocken verstreckten Folie (Fär-

bungsbad: Trypaflavin-Methanol-Lösung, 10^{-2} Mol/l) beträchtlich größer ist als die einer unverstreckten Folie. Der optische Absorptionskoeffizient war bei der verstreckten Folie etwa dreimal größer als der der unverstreckten. Berücksichtigung der durch die Verstreckung bedingten Verminderung der Foliendicke erhöht diesen Faktor offensichtlich sogar noch. Die meistens beobachtete Zunahme des kristallinen Anteils mit der Verstreckung müßte eigentlich die Anfärbbarkeit vermindern, da die Farbstoffmoleküle ja in den amorphen Bereichen angelagert werden. Die erhöhte Anfärbbarkeit einer verstreckten PVA-Folie läßt sich im Sinne der elektronenoptischen Beobachtungen mit der Annahme erklären, daß infolge der Rißbildung eine beträchtliche Oberflächenzunahme stattgefunden hat. Denn die Adsorption der Farbstoffmoleküle geht ja zunächst von den in der Folienoberfläche liegenden Kettenmolekülen aus.

9. Ultrarotdichroismus von PVA-Folien

Über den *Eigendichroismus* des verstreckten, unangefärbten PVA im UV berichtete bereits SCHERER⁴. Im Sichtbaren ist er vernachlässigbar¹⁹. Für den nahen UR-Bereich wurde er von ELLIOTT, AMBROSE und TEMPLE²⁰ bestimmt. Im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bestand die Möglichkeit, mit einem Leitz-UR-Spektrographen mit Polarisationseinrichtung eine dichroitische Untersuchung einer feucht verstreckten 3 bis 5μ dicken PVA-Folie durchzuführen (Abb. 15). In Übereinstimmung mit der oben angeführten Arbeit von ELLIOTT und Mitarbeitern wurde bei einigen Banden Dichroismus im Sinne einer stärkeren Absorption der Schwingung senkrecht zur Reckrichtung ($f_a = \alpha_{||}/\alpha_{\perp} < 1$) gefunden. Darüber hinaus stellten wir im längerwelligen Gebiet bei einer Bande bei 13μ (770 cm^{-1}) ein dichroitisches Verhältnis $f_a = \alpha_{||}/\alpha_{\perp} > 1$ fest, d. h. hier ist die Absorption für Licht, das in Reckrichtung schwingt, größer. Es ist nicht sicher, ob es sich bei dieser Bande um eine C—C-Valenzbande handelt, da die C—C-Kettenfrequenz nur wenig polar sein kann und folglich nur eine sehr schwache Absorption besitzen würde²¹.

Diese Untersuchung zeigt, daß man mit Hilfe des Ultrarotdichroismus keine einwandfreie quantitative Orientierungsbestimmung ausführen kann, denn der UR-Dichroismus ist zu sehr von der Wellenlänge abhängig, und es ist bisher zu wenig über die Anisotropie und die Richtung von Gruppenschwingungen bekannt. Außerdem läßt sich bei den meisten hochpolymeren Substanzen gegenwärtig noch nicht eindeutig entscheiden, welche Schwingung nur im Gitterverband bzw. in der amorphen Phase vorkommt. Durch einen Vergleich zwischen der Abhängigkeit des UR-Eigendichroismus und der Lumineszenzpolarisation verfärbter Folien vom Verstreckungs-

¹⁸ P. H. HERMANS, Kolloid-Z. **83**, 71 [1938].

¹⁹ H. SCHERER, Diss. Gießen 1951.

²⁰ A. ELLIOTT, E. J. AMBROSE u. R. B. TEMPLE, J. Chem. Phys. **16**, 877 [1948].

²¹ Wie uns Herr Prof. MECKE (Freiburg) freundlicherweise mitteilte, besitzt Polyacrylnitril ebenfalls eine schwache Absorptionsbande bei 770 cm^{-1} .

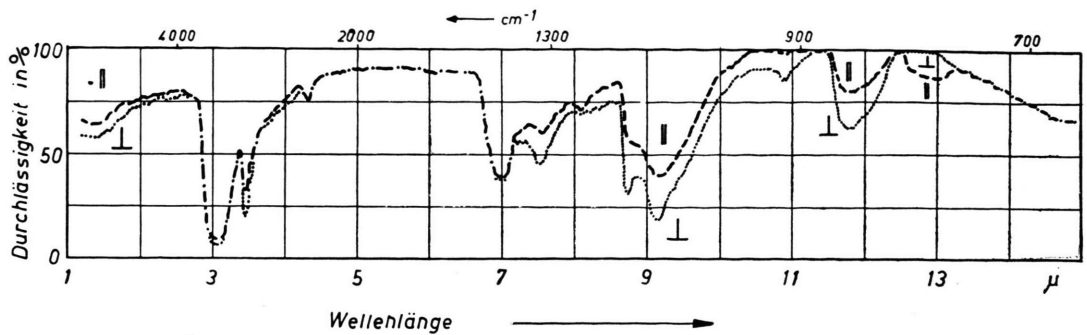


Abb. 15. UR-Dichroismus einer auf zweifache Länge feucht verreckten PVA-Folie (Dicke 3–5 μ) in Abhängigkeit von der Wellenlänge. (||) bzw. (\perp) bedeutet Absorption von parallel bzw. senkrecht zur Reckachse polarisiertem Licht.

grad lassen sich möglicherweise Aussagen über diese offenen Probleme der Schwingungsanalyse des UR-Spektralbereiches gewinnen.

Herrn Dr. KIESSIG von der Firma Glanzstoff-Courtaulds/Köln sind wir für die Durchführung der RÖNTGEN-Strukturuntersuchung, den Herren Dr. MAENNCHEN und R. MAYER vom Leitz-Werk/Wetzlar für die Hilfe bei den UR-Versuchen und den Herren

Dr. GÜTTER, Dr. MAHL und Dr. SCHLUGE von der Firma Carl Zeiß/Oberkochen für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu großem Dank verpflichtet. Zu danken haben wir ferner Herrn Dr. A. SCHMILLEN für viele Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Sachbeihilfe und der Firma Dr. Wacker/München für die Überlassung von PVA-Folien.

Spektralanalytische Untersuchung des Verdampfungsvorganges binärer Legierungen

Von E. SAUR und E. UNGER

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen und dem Laboratorium der Metrawatt AG., Nürnberg

(Z. Naturforschg. 13 a, 72–79 [1958]; eingegangen am 6. Januar 1958)

Herrn Professor Dr. L. BERGMANN zum 60. Geburtstag gewidmet

Schmelzen einer Reihe binärer Legierungen wurden bei konstanter Temperatur verdampft und in mehreren, getrennten Fraktionen kondensiert. Wägung der Kondensate und spektralanalytische Untersuchung ihrer Zusammensetzung ermöglichten die experimentelle Ermittlung der Entmischung während des Verdampfungsvorganges. Mit den bekannten Dampfdruckverhältnissen der Legierungskomponenten konnte unter Annahme der Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes der Entmischungsverlauf der untersuchten Legierungen beim Verdampfungsprozeß berechnet werden. Der Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung des experimentell und theoretisch ermittelten Verlaufes der Entmischung. Es wird weiter vorgeschlagen, die entwickelte experimentelle Methodik zur Bestimmung des Dampfdruckverhältnisses zweier Metalle sowie zur Messung der Dicke aufgedampfter Schichten zu benutzen.

Dünne Schichten aufgedampfter binärer Legierungen zeigen in verschiedenen physikalischen Eigenschaften Anomalien¹. Die Herstellung dieser Schichten geschieht am einfachsten durch Aufdampfen der interessierenden Legierung. Bei diesem Verfahren ergibt sich die Frage, inwieweit während des Auf-

dampfens binärer Legierungen mit Komponenten verschiedenen Dampfdruckes eine Änderung der Zusammensetzung des Kondensates gegenüber der Ausgangslegierung eintritt. Diese Änderung der Zusammensetzung wird hier als Entmischung bezeichnet. In der vorliegenden Arbeit soll die Frage sowohl im Hinblick auf die früher¹ behandelten Probleme als auch unter allgemeinen, physikalisch-chemischen Ge-

¹ H. MAYER, Physik dünner Schichten, Teil II, Wiss. Verlagsges. Stuttgart 1955.