

Die laminare Strömung als Mittel zur Orientierung gelöster Moleküle; Untersuchungen an α -Poly- γ -benzyl-L-glutamat

Über die Bestimmung der Richtung
von Übergangsmomenten in länglichen Molekülen
aus Messungen des IR-Dichroismus, 5. Mitt.

Von

G. Bauer

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1974)

Determination of the Direction of Transition Moments in Oblong Molecules by Measurement of Infrared Dichroism, V: Orientation of Molecules in Solution by Means of Laminar Flow; Investigations on α -Poly- γ -benzyl-L-glutamate

Starting from relations about the motion of suspended ellipsoidal molecules a method is developed allowing the calculation of the angle between direction of transition moment and longitudinal axis of the molecule from the dichroic ratio and some molecular and flow data. The method is tested on three normal modes of α -poly- γ -benzyl-L-glutamate (ν -NH, amid I, amid II). The results are in good agreement with values in the literature.

Einleitung

Laminar strömende Lösungen von länglichen Molekülen zeigen einen IR-Dichroismus, der auf Ausrichtung der gelösten Moleküle durch die Strömung beruht¹⁻³. Wie im folgenden gezeigt wird, kann dieser relativ geringe Dichroismus zur Bestimmung der Richtungen von Übergangsmomenten herangezogen werden, wenn die Richtungsverteilung der Figurenachsen in Abhängigkeit von den Strömungs- und Molekülparametern hinreichend genau bekannt ist.

Da eine Berechnung der Bewegungen von Teilchen, die in eine Flüssigkeit eingebettet sind, bisher nur für Rotationsellipsoide durchgeführt werden konnte⁴ und die Brownsche Bewegung, die verkehrt proportional der Viskosität der Lösungen ist, der Ausrichtung entgegenwirkt, beschränkt sich die Anwendbarkeit der Methode auf höher-

viskose Lösungen von Molekülen, die näherungsweise die Form von Rotationsellipsoiden besitzen, also langgestreckt und starr sind.

Ein zur Untersuchung der Methode geeignetes Modellmolekül ist α -Poly- γ -benzyl-L-glutamat (α -PBLG). Das Molekül hat bei einem Polymerisationsgrad > 130 (rel. molekulare Masse* $> 28\,000$) α -Helixstruktur⁵. Die Helix ist wegen der zahlreichen Wasserstoffbrückenbindungen starr und besitzt die gewünschte Stäbchenform. Die Länge der Stäbchen beträgt $1,5\text{ \AA}$ pro Peptideinheit⁶, der Durchmesser ist wegen der voluminösen Seitenketten viel größer als der Helixdurchmesser und beträgt $18,2\text{ \AA}$ ⁷. Die Richtungen einiger Übergangsmomente in α -PBLG sind von früheren Messungen her bekannt^{6, 8}.

Theoretischer Teil

A. Die Berechnung des Winkels zwischen Figurenachse und Übergangsmoment aus dem dichroitischen Verhältnis

Bei nicht vollständiger Orientierung ergeben sich für die von einem Molekül absorbierten Energien E_π (elektrischer Vektor der polarisierten IR-Strahlung parallel zur Orientierungsrichtung) und E_σ (elektrischer Vektor senkrecht zur Orientierungsrichtung) folgende Ausdrücke⁹:

$$E_\pi = k_0 V^2 (\cos \theta \cos \alpha + \sin \theta \sin \omega \sin \alpha)^2, \quad (1)$$

$$E_\sigma = k_0 V^2 (\cos \theta \sin \alpha \cos \varphi + \sin \theta \sin \omega \cos \alpha \cos \varphi - \sin \theta \cos \omega \sin \varphi)^2; \quad (2)$$

k_0 = Proportionalitätsfaktor, V = Betrag des Übergangsmoments; die Bedeutung der Winkel geht aus Abb. 1 hervor.

Die mittleren absorbierten Energien bei Berücksichtigung aller Moleküle ergeben sich zu **::

$$\overline{E_\pi} = k_0 V^2 (\overline{\cos^2 \theta \cos^2 \alpha} + \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \theta \sin^2 \alpha}), \quad (3)$$

$$\overline{E_\sigma} = k_0 V^2 (\overline{\cos^2 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \varphi} + \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \theta \cos^2 \alpha \cos^2 \varphi} + \overline{\sin^2 \varphi}); \quad (4)$$

für die Mittelwerte der Winkelfunktionen gelten folgende Beziehungen:

$$\overline{\cos^2 \alpha} = 1 - \overline{\sin^2 \alpha} = \frac{\int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} h(\alpha, \varphi) \cos^2 \alpha \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi}{\int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} h(\alpha, \varphi) \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi}, \quad (5)$$

* Rel. molekulare Masse = „Molekulargewicht“.

** Mit den Mittelwerten $\overline{\sin \omega} = 0$, $\overline{\sin^2 \omega} = \overline{\cos^2 \omega} = \frac{1}{2}$, da wegen der freien Drehbarkeit der Moleküle um die Figurenachsen alle ω -Werte zwischen 0 und 2π gleich wahrscheinlich sind.

$$\overline{\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi} = 1 - \overline{\cos^2 \alpha \cos^2 \varphi} + \overline{\sin^2 \varphi} = \frac{\int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} h(\alpha, \varphi) \sin^3 \alpha \cos^2 \varphi \, d\alpha \, d\varphi}{\int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} h(\alpha, \varphi) \sin \alpha \, d\alpha \, d\varphi}. \quad (6)$$

$h(\alpha, \varphi)$ gibt die Anzahl der Figurenachsen in der Raumwinkeleinheit an und wird im folgenden als „Richtungsdichte“ bezeichnet. $h(\alpha, \varphi)$ dient bei obigen Mittelwertbildungen als „Gewicht“.

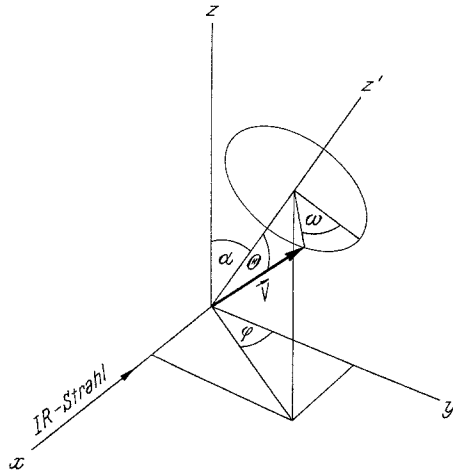


Abb. 1. Lage eines Übergangsmoments V in bezug auf die Figurenachse z' und die Orientierungsrichtung z

Wenn die Richtungsdichte nicht als geschlossene Funktion, sondern als Ergebnis einer numerischen Berechnung punktweise bekannt ist, kann man an Stelle von (5) und (6) setzen:

$$\overline{\cos^2 \alpha} = 1 - \overline{\sin^2 \alpha} \approx \frac{\sum_i \sum_j h(\alpha_i, \varphi_j) \cos^2 \alpha_i \sin \alpha_i}{\sum_i \sum_j h(\alpha_i, \varphi_j) \sin \alpha_i}, \quad (7)$$

$$\overline{\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi} = 1 - \overline{\cos^2 \alpha \cos^2 \varphi} + \overline{\sin^2 \varphi} \approx \frac{\sum_i \sum_j h(\alpha_i, \varphi_j) \sin^3 \alpha_i \cos^2 \varphi_j}{\sum_i \sum_j h(\alpha_i, \varphi_j) \sin \alpha_i}. \quad (8)$$

Die Definition des dichroitischen Verhältnisses lautet:

$$A = \frac{\overline{E_\pi}}{\overline{E_\sigma}}; \quad (9)$$

durch Gl. (9) und die Gln. (3) bis (6) ist die Verbindung zwischen dem experimentell zugänglichen dichroitischen Verhältnis und dem zu ermittelnden Winkel θ hergestellt.

B. Eigenschaften der laminaren Strömung zwischen parallelen Platten

Die Durchführung von Experimenten gestaltet sich am einfachsten, wenn man die laminare Strömung zwischen parallelen Platten erzeugt.

Legt man die Platten senkrecht zur Einfallrichtung des IR-Strahls, also im Koordinatensystem gemäß Abb. 1 parallel zur yz -Ebene, und macht man den Abstand der Platten klein gegenüber ihrer Ausdehnung senkrecht zur Strömungsrichtung, so ergeben sich folgende Beziehungen:

$$w(x) \approx \frac{6\bar{w}}{d^2} \left(\frac{d^2}{4} - x^2 \right), \quad (10)$$

$$w_{\max} = w(0) \approx \frac{3}{2} \bar{w}, \quad (11)$$

$$q(x) = -\frac{dw}{dx} \approx \frac{12\bar{w}}{d^2} x, \quad (12)$$

$$q_{\max} = q\left(\pm \frac{d}{2}\right) \approx \pm \frac{6\bar{w}}{d}, \quad (13)$$

$w(x)$ = Strömungsgeschwindigkeit im Abstand x von der Mitte des Strömungsbettes, \bar{w} = mittlere Strömungsgeschwindigkeit, d = Plattenabstand, w_{\max} = maximale Strömungsgeschwindigkeit, q_{\max} = maximales Geschwindigkeitsgefälle.

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit der Ableitung der Richtungsichte aus den Strömungs- und Moleküldaten.

C. Die Bewegung von Teilchen in einer laminaren Strömung

In einer laminaren Strömung führen längliche suspendierte Teilchen (gelöste Moleküle) infolge des Geschwindigkeitsgefälles senkrecht zur Strömungsrichtung eine ungleichförmige Rotationsbewegung aus, die zu einer Anhäufung der Figurenachsen in der Umgebung der Strömungsrichtung führt. Diese „Strömungsorientierung“ wird durch die Brownsche Bewegung abgeschwächt*. Ausgehend von einem Zustand konstanter Richtungsichte (keine Orientierung) stellt sich nach „Ein-

* Vgl. etwa die einfache 2-dimensionale Darstellung von W. Kuhn¹⁰.

schalten der Strömung“ ein stationärer Zustand ein, in dem die Richtungsichte eine zeitunabhängige Funktion der Richtungskoordinaten ist. Es gilt die von *Boeder*¹¹ ohne nähere Erläuterung angegebene Beziehung:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = D \left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{\partial h}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 h}{\partial \beta^2} \right] - \\ - \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(h \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \sin \vartheta \right) - \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(h \frac{\partial \beta}{\partial t} \right). \end{aligned} \quad (14)$$

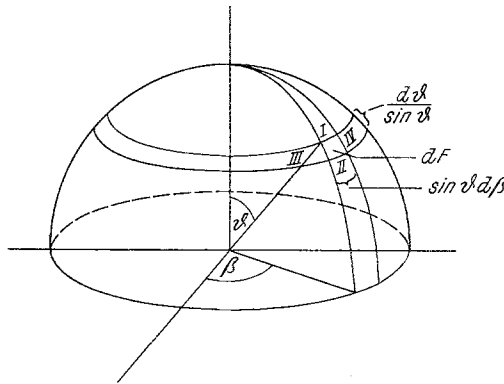


Abb. 2

Darin ist ϑ der Winkel zwischen der Figurenachse z' und der negativen y -Achse und β der Winkel zwischen xy -Ebene und yz' -Ebene (vgl. Abb. 1); D ist ein Diffusionskoeffizient und t die Zeit.

Zu Gl. (14) gelangt man durch folgende Überlegungen:

Legt man alle Figurenachsen durch den Koordinatenursprung und um diesen Punkt die Einheitskugel, so ist die Richtungsichte $h(\vartheta, \beta)$ die Anzahl der Durchstoßpunkte der Figurenachsen pro Einheit dF der Kugeloberfläche, einem Rechteck mit den Seitenlängen

$$\sin \vartheta d\beta \quad \text{und} \quad \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta}$$

(siehe Abb. 2).

Wegen der Bewegung der Figurenachsen „fließen“ laufend Durchstoßpunkte über den Rand der Einheitsfläche. Infolge der Strömung allein fließen pro Zeiteinheit über den Randteil I

$$h \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \sin \vartheta d\beta$$

Durchstoßpunkte; daraus ergibt sich für den Flußunterschied zwischen I und II:

$$-\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(h \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \sin \vartheta \, d\beta \right) \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta}.$$

Über den Randteil III wandern pro Zeiteinheit

$$h \frac{\partial \beta}{\partial t} \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta}$$

Durchstoßpunkte; damit folgt für den Flußunterschied zwischen III und IV:

$$-\frac{\partial}{\sin \vartheta \partial \beta} \left(h \frac{\partial \beta}{\partial t} \sin \vartheta \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta} \right) \sin \vartheta \, d\beta.$$

Infolge der Brownschen Bewegung allein fließen über den Randteil I pro Zeiteinheit

$$D \frac{\partial h}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \, d\beta$$

Durchstoßpunkte; der Flußunterschied zwischen I und II ist dann:

$$\frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(D \frac{\partial h}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \, d\beta \right) \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta}.$$

Über den Randteil III wandern pro Zeiteinheit

$$D \frac{\partial h}{\sin \vartheta \partial \beta} \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta}$$

Durchstoßpunkte; damit ergibt sich der Flußunterschied zwischen III und IV zu:

$$\frac{\partial}{\sin \vartheta \partial \beta} \left(D \frac{\partial h}{\sin \vartheta \partial \beta} \frac{d\vartheta}{\sin \vartheta} \right) \sin \vartheta \, d\beta.$$

Die Summe aller 4 Flußunterschiede, dividiert durch die Einheitsfläche $dF = d\vartheta \, d\beta$ ergibt die zeitliche Änderung der Richtungsdichte. Nach kleinen Umformungen erhält man Gl. (14).

Für Rotationsellipsoide ergeben sich nach *Jeffery*⁴ die partiellen Ableitungen der Variablen ϑ und β nach der Zeit zu:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = q(x) \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2} \sin \vartheta \cos \vartheta \sin \beta \cos \beta, \quad (15)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial t} = q(x) \frac{a^2 \cos^2 \beta + b^2 \sin^2 \beta}{a^2 + b^2}, \quad (16)$$

a und b sind die große und kleine Halbachse des Rotationsellipsoids bzw. die halbe Moleküllänge und der halbe Moleküldurchmesser.

Der Diffusionskoeffizient D kann nach *Gans*¹² aus den Längen a und b , der absol. Temperatur T und der dyn. Viskosität η des Mediums,

in dem die Teilchen eingebettet sind (also des Lösungsmittels), berechnet werden. Für $a \gg b$ gilt:

$$D \approx \frac{3 kT}{16 \pi \eta a^3} \left(-1 + 2 \ln \frac{a}{b} \right), \quad (17)$$

k = Boltzmann-Konstante.

Es wurde schon früher vorgeschlagen^{2, 3}, in Gl. (17) an Stelle der Viskosität des Lösungsmittels die Viskosität der Lösung einzusetzen, weil man damit in gewissem Sinne der Wechselwirkung der gelösten Teilchen Rechnung trägt (die Teilchen sind nicht von reinem Lösungsmittel, sondern von Lösung umspült). Bei der Auswertung der im experimentellen Teil beschriebenen Messungen zeigt sich, daß diese Vorgangsweise sogar notwendig ist, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten.

Die Variablen ϑ und β und die hier und in früheren Mitteilungen dieser Serie verwendeten Variablen α und φ sind durch die Transformationsgleichungen

$$\sin \alpha \sin \varphi = \sin \vartheta \cos \beta, \quad (18)$$

$$\cos \alpha = \sin \vartheta \sin \beta, \quad (19)$$

$$-\sin \alpha \cos \varphi = \cos \vartheta \quad (20)$$

miteinander verknüpft.

Für den stationären Zustand

$$\frac{\partial h}{\partial t} = 0. \quad (21)$$

dessen Einstellzeit t_E mit

$$t_E = \frac{1}{6D} \quad (22)$$

angegeben wird¹³, erhält man aus den Gln. (14) bis (16) nach Transformation mit den Gln. (18) bis (20) und Umformung die Beziehung:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 h}{\partial \alpha^2} + \frac{1}{\sin^2 \alpha} \frac{\partial^2 h}{\partial \varphi^2} + \left[\cot \alpha + \frac{1}{2} \frac{q(x)}{D} \sin \varphi (1 + \right. \\ & \left. + c \frac{\sin^2 \alpha \sin^2 \varphi - \cos^2 \alpha + 2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha \cos^2 \varphi}{\sin^2 \alpha \sin^2 \varphi + \cos^2 \alpha} \right] \frac{\partial h}{\partial \alpha} + \\ & + \frac{1}{2} \frac{q(x)}{D} \cot \alpha \cos \varphi (1 - c) \frac{\partial h}{\partial \varphi} + 3 \frac{q(x)}{D} c \sin \alpha \cos \alpha \sin \varphi h = 0 \end{aligned} \quad (23a)$$

mit

$$c = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}. \quad (23 \text{ b})$$

Die näherungsweise Lösung dieser partiellen elliptischen Differentialgleichung 2. Ordnung mit hinreichender Genauigkeit bildet die Hauptschwierigkeit der theoretischen Behandlung.

Der von *Peterlin*¹³ beschrittene Lösungsweg — Lösungsansatz in Form einer Potenzreihe:

$$h = \sum_{k=0}^{\infty} c^k h_k,$$

wobei die h_k als Summen von Kugelflächenfunktionen dargestellt werden:

$$h_k = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} Q_{n0k} P_{2n}(\cos \vartheta) + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n (a_{nmk} \cos 2m\beta + b_{nmk} \sin 2m\beta) P_{2n}^{2m}(\cos \vartheta)$$

und Berechnung der Koeffizienten a_{nmk} und b_{nmk} mit Rekursionsformeln — der später von *Scheraga*¹⁴ und *Bird*² übernommen wurde, beinhaltet große

Unsicherheiten bezüglich der Konvergenz der Potenzreihe für $\frac{q(x)}{D} > 6$; darüber hinaus scheinen die Rekursionsformeln nicht zu stimmen, weil man für symmetrisch zum Ursprung liegende Raumrichtungen verschiedene Richtungsichten erhält.

Eine gebräuchliche numerische Methode zur Lösung derartiger Gleichungen stellt das Differenzenverfahren dar, das auch hier mit Erfolg angewandt werden konnte.

D. Die numerische Lösung der Differentialgleichung für die Richtungsichte

Die Richtungsichte h besitzt als Funktion der Richtungskordinaten α und φ zwei Symmetrieeigenschaften:

1. Der Koordinatenursprung ist ein Symmetriezentrum:

$$h(\alpha, \varphi) = h(\pi - \alpha, \pi + \varphi). \quad (24)$$

2. Die aus Strömungsrichtung und Plattennormale gebildete Ebene ist eine Symmetrieebene. Im vorliegenden Fall ist das die xz -Ebene, da die Strömungsrichtung gleich der Orientierungsrichtung z ist. Es gilt:

$$h(\alpha, \varphi) = h(\alpha, \pi - \varphi). \quad (25)$$

Um die Richtungsichte für beliebige Raumrichtungen zu erhalten, genügt es daher, Gl. (23) im Bereich $0 \leq \alpha \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq \pi/2$

zu lösen*. Aus später zu erläuternden Gründen muß dieser Bereich in zwei Teilbereiche:

$$0 \leq \alpha \leq \pi/2, 0 \leq \varphi \leq \pi/2 \text{ und } \pi/2 \leq \alpha \leq \pi, 0 \leq \varphi \leq \pi/2$$

zerlegt werden.

Man legt über jeden der beiden Bereiche ein quadratisches Punktgitter parallel zu den Koordinatenachsen — mit dem kleinsten Abstand zweier Gitterpunkte gleich l — und kann dann die partiellen Differentialquotienten für die durch die inneren Punkte des Gitters bestimmten Richtungen in der üblichen Weise** durch Differenzenquotienten ersetzen. Man erhält so für die $\left(\frac{\pi}{2l} - 1\right)^2$ -Werte $h(\alpha_i, \varphi_j)$ der Richtungsdichte in ebensovielen inneren Gitterpunkten jedes Teilbereiches das homogene lineare Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} & h(\alpha_i, \varphi_j) \left[1 + \frac{1}{2} C_1(\alpha_i, \varphi_j) l \right] + h(\alpha_i, \varphi_{j+1}) \left[\frac{1}{\sin^2 \alpha_i} + \frac{1}{2} C_2(\alpha_i, \varphi_j) l \right] + \\ & + h(\alpha_{i-1}, \varphi_j) \left[1 - \frac{1}{2} C_1(\alpha_i, \varphi_j) l \right] + h(\alpha_i, \varphi_{j-1}) \left[\frac{1}{\sin^2 \alpha_i} - \frac{1}{2} C_2(\alpha_i, \varphi_j) l \right] - \\ & - h(\alpha_i, \varphi_j) \left[2 + \frac{2}{\sin^2 \alpha_i} - 3 \frac{q(x)}{D} c \sin \alpha_i \cos \alpha_i \sin \varphi_j \right] = 0 \end{aligned} \quad (26a)$$

mit

$$\begin{aligned} C_1(\alpha_i, \varphi_j) &= \cot \alpha_i + \\ & + \frac{1}{2} \frac{q(x)}{D} \sin \varphi_j \left(1 + c \frac{\sin^2 \alpha_i \sin^2 \varphi_j - \cos^2 \alpha_i + 2 \sin^2 \alpha_i \cos^2 \alpha_i \cos^2 \varphi_j}{\sin^2 \alpha_i \sin^2 \varphi_j + \cos^2 \alpha_i} \right) \end{aligned} \quad (26b)$$

und

$$C_2(\alpha_i, \varphi_j) = \frac{1}{2} \frac{q(x)}{D} \cot \alpha_i \cos \varphi_j (1 - c). \quad (26c)$$

Das Gleichungssystem (26) enthält neben den h -Werten für die inneren Gitterpunkte als weitere Unbekannte die h -Werte der Randpunkte. Seine Lösung erfolgte mit dem n -Schritt-Verfahren¹⁶, einer speziellen Methode der Relaxationsrechnung.

Man nimmt für die unbekannten h -Werte im Inneren und am Rande zunächst willkürlich „1. Versuchswerte“ [etwa alle $h(\alpha_i, \varphi_j) = 1$] an und

* Die Aufgabe stellt ein gemischtes Randwertproblem 1. und 2. Art dar.

** Vgl. z. B. *Bartschelet*¹⁵.

berechnet mit diesen die „rechten Seiten“ der Gleichungen, die jetzt ungleich null sind und „Residuen“ heißen. Mit Hilfe dieser Residuen werden für die Versuchswerte der inneren Punkte Korrekturen ermittelt, die verbesserte Versuchswerte liefern. Man berechnet wieder die Residuen usw. und erhält bei einem System, das aus n Gleichungen mit den n unbekannten h -Werten der inneren Punkte besteht, theoretisch nach höchstens n Korrekturen Werte, die die Gleichungen des Systems „genau“ erfüllen*, wobei für die h -Werte in den Randpunkten zunächst noch die 1. Versuchswerte stehen.

Die Berechnung gestaltet sich im einzelnen wie folgt**:

Der Gl. (26) entspricht das lineare Gleichungssystem

$$\mathbf{F} \mathbf{h} = \mathbf{0}, \quad (27)$$

\mathbf{F} = quadratische Matrix als Darstellung des Gleichungssystems,
 \mathbf{h} = Lösungsvektor, $\mathbf{0}$ = Nullvektor.

Ersetzt man \mathbf{h} durch den 1. Versuchsvektor \mathbf{v}_1 , so tritt an die Stelle des Nullvektors der 1. Residuenvektor \mathbf{r}_1 :

$$\mathbf{F} \mathbf{v} = \mathbf{r}_1; \quad (28)$$

aus ihm erhält man einen 1. Gewichtsvektor \mathbf{p}_1 mit

$$\mathbf{p}_1 = -\mathbf{r}_1. \quad (29)$$

Die folgenden Rechenschritte wiederholen sich; aus diesem Grunde wird in den Gleichungen ein allgemeiner Laufindex i verwendet.

Aus dem Residuen- und dem Gewichtsvektor wird zunächst eine Konstante λ_i berechnet:

$$\lambda_i = \frac{(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i)^{***}}{(\mathbf{p}_i, \mathbf{Dp}_i)} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (30)$$

Mit λ_i und \mathbf{p}_i erhält man dann jeweils aus dem „alten“ Residuenvektor \mathbf{r}_i den „neuen“ Residuenvektor \mathbf{r}_{i+1} :

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \lambda_i \mathbf{p}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (31)$$

Es kann nun eine Konstante ε_i berechnet werden:

$$\varepsilon_i = \frac{(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_i)}{(\mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_{i+1})} \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (32)$$

die zur Ermittlung des „neuen“ Gewichtsvektors \mathbf{p}_{i+1} benötigt wird:

$$\mathbf{p}_{i+1} = -\mathbf{r}_{i+1} + \varepsilon_i \mathbf{p}_i \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (33)$$

* Infolge der unvermeidbaren Rundungsfehler werden in der Praxis die n -fach korrigierten Versuchswerte das Gleichungssystem nur annähernd erfüllen. Die Fehler dieser „Endwerte“ können wegen der großen Zahl von Rechenschritten überraschend groß werden. Es ist daher empfehlenswert, mit möglichst großer Stellenzahl zu rechnen.

** Die untenstehenden Beziehungen sind der Kürze halber in Matrixschreibweise dargestellt, wobei die Lösungen, Versuchswerte, Residuen usw. für die n inneren Gitterpunkte als n -dimensionale Vektoren aufgefaßt werden.

*** (\mathbf{x}, \mathbf{y}) = skalaras Produkt der Vektoren \mathbf{x} und \mathbf{y} .

Aus dem neuen Residuen- und dem neuen Gewichtsvektor ergibt sich ein neuer λ -Wert λ_{i+1} . Damit ist der Zyklus, der die Gln. (30) bis (33) umfaßt, geschlossen. Nach m -maligem Durchlaufen dieses Zyklus ($m < n$) ergibt sich der Versuchsvektor \mathbf{v}_m zu:

$$\mathbf{v}_m = \mathbf{v}_1 + \sum_{i=1}^m \lambda_i \mathbf{p}_i. \quad (34)$$

Der mittlere quadratische Fehler δ_m des Versuchsvektors ist durch

$$\delta_m = \sqrt{\frac{(\mathbf{f}_m, \mathbf{f}_m)}{n}} \quad (35)$$

gegeben; n = Zahl der inneren Gitterpunkte, \mathbf{f}_m = Fehlervektor.

Es gilt definitionsgemäß:

$$\mathbf{f}_m = \mathbf{v}_m - \mathbf{h}. \quad (36)$$

Da der Fehlervektor nicht zugänglich ist, weil \mathbf{h} unbekannt ist, muß ein anderer Weg zur Berechnung von δ eingeschlagen werden. Nach *Stiefel*¹⁶ gilt:

$$\delta_m = \frac{\rho_m}{\sigma_{1/2}}, \quad (37)$$

wobei

$$\rho_m = \sqrt{\frac{(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m)}{n}} \quad (38)$$

und $\sigma_{1/2}$ ein logarithmischer Mittelwert aus den *Schwarz*schen Quotienten σ_2 und σ_3 ist:

$$\ln \sigma_{1/2} \approx \ln \sigma_2 - \frac{3}{2} (\ln \sigma_3 - \ln \sigma_2), \quad (39)$$

$$\sigma_2 = \frac{(\mathbf{r}_m, \mathbf{F}\mathbf{r}_m)}{(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_m)}, \quad (40)$$

$$\sigma_3 = \frac{(\mathbf{F}\mathbf{r}_m, \mathbf{F}\mathbf{r}_m)}{(\mathbf{r}_m, \mathbf{F}\mathbf{r}_m)}. \quad (41)$$

Aus den Gln. (38) bis (41) läßt sich unter Berücksichtigung der Gln. (30), (32) und (33) und der Tatsache, daß die Residuenvektoren ein orthogonales System bilden¹⁶, die Beziehung

$$\delta_m \approx \rho_m \left[\left(\frac{1}{\lambda_m} + \frac{\varepsilon_{m-1}}{\lambda_{m-1}} \right)^2 + \frac{\varepsilon_m}{\lambda_m^2} + \frac{\varepsilon_{m-1}}{\lambda_{m-1}^2} \right]^{1/2} \lambda_m^4 \quad (42)$$

ableiten.

Die Relaxationsrechnung wurde abgebrochen, sobald der mittlere quadratische Fehler $\delta_m < 0,5\%$ war. Die Einführung von Teilbereichen erwies sich als notwendig, weil das n -Schritt-Verfahren nur für solche Teilbereiche konvergiert.

Die Richtungsichte in den Randpunkten wurde wie folgt berechnet:

Die Werte $h(0, \varphi_j)$ und $h(\pi, \varphi_j)$ für die beiden Polrichtungen sind wegen Gl. (24) gleich und konstant; ihr Wert ist zu Beginn der Rechnung beliebig festzusetzen. In den übrigen Randpunkten müssen die 1. Versuchs-

werte korrigiert werden; dabei wurde so vorgegangen, daß jeder Wert durch das arithmetische Mittel der Versuchswerte der vier nächsten Nachbarpunkte ersetzt wurde. Dadurch erfolgt eine Verknüpfung der beiden Teilbereiche. Punkte, die außerhalb des Bereiches $0 \leq \alpha \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq \pi/2$ liegen, sind wegen der Gln. (24) und (25) Punkten im Inneren äquivalent. Mit den verbesserten Versuchswerten für die Randpunkte ist das Gleichungssystem (26) nicht mehr genau erfüllt und es muß für das Innere beider Teilbereiche das n -Schritt-Verfahren wiederholt werden. Nach jeder Korrektur sind die Näherungswerte $h(\alpha_i, \varphi_j)$ in die Gln. (7) und (8) einzusetzen und die Mittelwerte der Winkelfunktionen zu berechnen. Die Relaxationsrechnung und die Randkorrektur müssen so oft wiederholt werden, bis die Änderungen dieser Mittelwerte hinreichend klein sind.

Die Änderungen waren bei einem Punktabstand von $l = 10^\circ$ durchschnittlich nach je 60 Relaxationsschritten und 20 Randkorrekturen $< 1\%$.*.

Die sich aus den Gln. (7) und (8) ergebenden mittleren Winkelfunktionen müssen für eine Reihe von $q(x)$ -Werten im Bereich $0 \leq q(x) \leq q_{\max}$ berechnet und dann gemittelt werden. Diese „doppelt gemittelten“ Werte sind in den Gl. (3) und (4) zu verwenden.

Der gesuchte Winkel ϑ wurde aus einer Reihe von gemessenen dichroitischen Verhältnissen A_i und den zugehörigen mittleren Winkelfunktionen $\overline{(\sin^2 \alpha)_i}$ und $\overline{(\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi)_i}$ mit Hilfe der Ausgleichsrechnung bestimmt. Aus den Gln. (3), (4) und (9) erhält man mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate:

$$\sin^2 \vartheta = 2 \frac{\sum_i \{ [3 \overline{(\sin^2 \alpha)_i} - 1] - A_i [3 \overline{(\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi)_i} - 1] \} [\overline{(\sin^2 \alpha)_i} - A_i \overline{(\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi)_i}]}{\sum_i \{ [3 \overline{(\sin^2 \alpha)_i} - 1] - A_i [3 \overline{(\sin^2 \alpha \cos^2 \varphi)_i} - 1] \}^2} \quad (43)$$

Experimenteller Teil

Die Herstellung des α -PBLG erfolgte nach der Leuchsschen Methode^{17, 18}. Das Polymerisat konnte durch schrittweise Fällung mit Äthanol aus Dioxan in 5 Fraktionen zerlegt werden, deren rel. molekulare Massen M_r mit einem Membran-Osmometer in DMF bestimmt wurden. Es ergaben sich die Werte der Tab. 1.

CHCl₃-Lösungen dieser Fraktionen wurden mit Hilfe einer aus zwei 10 cm³ Injektionsspritzen gebildeten Pumpe durch eine Küvette gepumpt. Abb. 3 zeigt schematisch die Versuchsanordnung bestehend aus Pumpe und Küvette. Beim Bau der Küvette diente ein Vorbild aus der Literatur¹⁹ als Anhaltspunkt.

Der Antrieb der Pumpenkolben erfolgt über ein Rädchen, das an zwei

* Die Mittelwerte „pendeln“ sich im allgemeinen zwischen den ersten beiden Näherungswerten ein; zwei aufeinanderfolgende Änderungen haben dann entgegengesetzte Richtungen, wodurch die „Endwerte“ gut lokalisiert werden können.

Kurvenstücken *A* und *B*, die auf einer exzentrisch rotierenden Scheibe *C* montiert sind, abrollt. Die Kurvenstücke sind so geformt, daß eine gleichförmige Hin- und Herbewegung der Kolben entsteht.

Die ständige Umkehr der Strömungsrichtung hat auf den Orientierungseffekt keinen Einfluß:

Es zeigte sich, daß die Dauer der Richtungsumkehr gegenüber dem Zeitraum konstanter Strömungsgeschwindigkeit zu vernachlässigen ist. Die mit Gl. (22) berechneten Einstellzeiten des stationären Zustandes bei den Versuchen lagen zwischen $0,2 \mu\text{s}$ und $37 \mu\text{s}$.

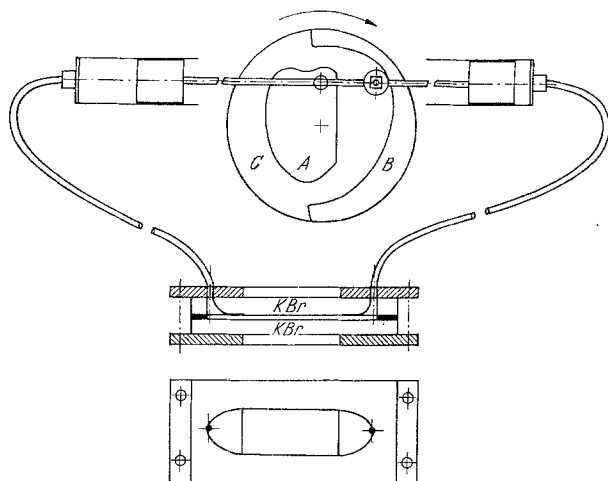


Abb. 3. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung

Tabelle 1. Moleküldaten der untersuchten Fraktionen

Fraktion	M_r	Polymerisationsgrad	Moleküllänge $2a$, Å
I	65 900	321	481
II	62 600	305	457
III	48 800	238	356
IV	38 300	187	280
V	29 200	142	213

Die in dem einen KBr-Fenster der Küvette angebrachten Öffnungen für Zu- und Abfluß sind so gestaltet, daß die Strömung keine Wirbel bildet. Das Verhalten der Strömung im Mittelteil der Küvette konnte mit einer einfachen Methode kontrolliert werden: Es wurden in der Flüssigkeit Stärkekörner suspendiert, die im Polarisationsmikroskop „leuchtende Spuren“ entsprechend dem Strömungsverlauf erkennen lassen. Die Dicke

Tabelle 2. *Meßwerte*

w , cm/s	A_{NH}	A_{AI}	A_{AII}	w , cm/s	A_{NH}	A_{AI}	A_{AII}
Fraktion I				Konz. = 1,14 g/100 cm ³ η = 25,3 cP			
16,1	1,02	1,01	0,979	59,0	1,19	1,13	0,926
27,2	1,06	1,07	0,965	83,4	1,21	1,13	0,869
34,5	1,09	1,06	0,941	113	1,26	1,16	0,844
40,2	1,11	1,10	0,928	133	1,28	1,18	0,873
47,8	1,16	1,13	0,924	146	1,28	1,20	0,826
Fraktion I				Konz. = 1,06 g/100 cm ³ η = 22,6 cP			
31,0	1,04	1,02	0,961	90,9	1,16	1,12	0,936
44,2	1,05	1,04	0,936	98,3	1,15	1,11	0,919
56,6	1,10	1,04	0,950	104	1,17	1,12	0,963
70,5	1,10	1,05	0,913	107	1,21	1,12	0,896
84,5	1,12	1,08	0,930	131	1,23	1,20	0,846
90,3	1,11	1,10	0,907	155	1,29	1,19	0,827
Fraktion I				Konz. = 0,94 g/100 cm ³ η = 17,9 cP			
17,9	1,03	1,02	0,989	109	1,14	1,10	0,886
23,8	1,02	1,02	0,976	127	1,17	1,13	0,842
42,6	1,07	1,05	0,983	148	1,23	1,17	0,867
53,9	1,06	1,04	0,938	188	1,26	1,20	0,804
70,0	1,08	1,07	0,950	214	1,30	1,23	0,778
84,8	1,10	1,07	0,921	233	1,33	1,25	0,813
96,2	1,12	1,10	0,907	246	1,32	1,24	0,785
Fraktion II				Konz. = 1,00 g/100 cm ³ η = 18,8 cP			
36,0	1,03	1,02	0,980	146	1,18	1,13	0,892
42,0	1,04	1,03	0,976	149	1,23	1,13	0,858
46,0	1,05	1,02	0,977	154	1,24	1,14	0,886
53,0	1,09	1,03	0,951	167	1,23	1,15	0,871
61,0	1,15	1,05	0,933	180	1,27	1,16	0,867
72,0	1,11	1,04	0,958	191	1,28	1,14	0,869
84,0	1,11	1,07	0,886	211	1,28	1,12	0,839
91,0	1,14	1,06	0,912	214	1,27	1,17	0,828
103	1,13	1,08	0,893	224	1,25	1,15	0,806
113	1,13	1,10	0,867	243	1,31	1,20	0,810
122	1,18	1,12	0,851	250	1,32	1,21	0,780
132	1,19	1,12	0,858				
Fraktion III				Konz. = 2,63 g/100 cm ³ η = 37,3 cP			
25,6	1,01	1,01	0,983	114	1,18	1,10	0,916
36,7	1,06	1,03	0,965	137	1,22	1,17	0,934
59,0	1,08	1,05	0,953	150	1,21	1,12	0,879
47,8	1,07	1,03	0,962	161	1,22	1,15	0,896
61,9	1,12	1,08	0,923	182	1,22	1,15	0,865
82,9	1,14	1,09	0,900	193	1,24	1,18	0,883
99,6	1,15	1,09	0,894	204	1,26	1,18	0,867

Tabelle 2 (Fortsetzung)

w , cm/s	A_{NH}	A_{AI}	A_{AII}	w , cm/s	A_{NH}	A_{AI}	A_{AII}
Fraktion IV				Konz. = 3,18 g/100 cm ³		$\eta = 15,9$ cP	
27,3	1,01	1,01	0,996	135	1,04	1,03	0,959
35,8	1,01	1,00	0,989	158	1,04	1,03	0,961
49,7	1,01	1,01	0,992	175	1,05	1,03	0,953
60,0	1,02	1,01	0,995	199	1,05	1,04	0,940
72,5	1,02	1,02	0,987	210	1,05	1,03	0,946
93,8	1,03	1,02	0,977	221	1,05	1,04	0,944
96,2	1,03	1,01	0,984	235	1,06	1,04	0,953
102	1,04	1,02	0,984	244	1,06	1,05	0,942
119	1,03	1,02	0,973	246	1,06	1,04	0,917
Fraktion V				Konz. = 1,09 g/100 cm ³		$\eta = 0,97$ cP	
bis $w = 231$ cm/s kein Dichroismus meßbar.							

Die Auswertung der Meßdaten ergibt die in Tab. 3 zusammengestellten Winkel θ zwischen Helixachse und den Übergangsmomenten.

des strömenden Flüssigkeitsfilms war 0,1 mm; die Breite des Strömungsbettes betrug 15 mm und der Abstand von Zu- und Abfluß 40 mm.

Für alle Leitungen wurden Schläuche aus Teflon verwendet.

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit einem Doppelstrahl-Gitterspektrographen (Perkin-Elmer, Modell 225) mit Drahtgitterpolarisator. Der Polarisator ist vor dem Monochromator-Eintrittsspalt drehbar angeordnet. Die Durchflußküvette war im Strahlengang so befestigt, daß der Winkel zwischen der Strömungsrichtung und der Richtung der Spalte 45° betrug. Dementsprechend ist dann der Polarisator so einzustellen, daß der Winkel zwischen Spalttrichtung und Schwingungsrichtung der polarisierten Strahlung einmal + 45° und einmal - 45° beträgt. Bei dieser Anordnung ist die störende Eigenpolarisation des Spektrographen ein Minimum²⁰.

Es wurden die Dichroismen von 3 Banden gemessen, die der NH-Valenzschwingung (3292 cm⁻¹), der Amid I-Schwingung (1653 cm⁻¹) und der Amid II-Schwingung (1549 cm⁻¹) zuzuordnen sind.

In Tab. 2 sind die Konzentrationen und die dynamischen Viskositäten η der untersuchten Lösungen bei der Versuchstemperatur von 25,6 °C und die bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten w gefundenen dichroitischen Verhältnisse A_{NH} , A_{AI} und A_{AII} zusammengestellt.

Zur Ermittlung der Konzentrationen wurden die Extinktionen der bei 1734 cm⁻¹ liegenden Bande herangezogen. Die Bestimmung der Viskositäten erfolgte mit einem Kugelfall-Viskosimeter; für einige Messungen wurde ein Rotationsviskosimeter verwendet; es konnte keine Abhängigkeit der Viskosität von der Schubspannung beobachtet werden.

Es gilt als erwiesen, daß α -PBLG in CHCl₃-Lösungen stark assoziiert ist⁷. Diese Assoziationen zeigen sich in den hohen Viskositäten der CHCl₃-Lösungen gegenüber Lösungen des Polypeptids in anderen Lösungsmitteln bei gleicher Konzentration (z. B. DMF). Die dem Aus-

wertungsverfahren zugrunde liegenden Modellvorstellungen über die Bewegung der Moleküle in laminarer Strömung gelten jedoch streng nur unter der Annahme, daß sich die Moleküle nicht gegenseitig beeinflussen oder behindern. Trotzdem scheint das Verfahren zur genauen Bestimmung der Richtungen von Übergangsmomenten — zumindest für den untersuchten Molgewichts- und Konzentrationsbereich — gut geeignet zu sein, wenn man nur die Wechselwirkung in der einfachen Weise berücksichtigt, daß man zur Berechnung des Diffusionskoeffi-

Tabelle 3. *Meßergebnisse und Vergleichswerte*

M_r	Konz. (g/100 cm ³)	θ_{NH}	θ_{AI}	θ_{AII}
65 900	1,14	19,8	31,9	82,6
65 900	1,06	28,3	36,5	74,7
65 900	0,94	24,6	33,4	90,0
62 600	1,00	23,2	37,0	90,0
48 000	2,63	23,6	34,6	76,3
38 300	3,18	17,0	31,2	90,0
29 200	1,09	praktisch kein Dichroismus		
Gele auf Folien aufgestrichen,				
Folien gedehnt ⁶ :		26,0*	37,4*	85,2*
Ausrichtung im elektrischen Feld ⁸ :		28,4	34,8	—

* Die angegebenen θ -Werte sind Mittelwerte aus je drei Meßreihen.

zienten die Viskosität der Lösung an Stelle der Viskosität des reinen Lösungsmittels verwendet. Solange man keinen tieferen Einblick in die Vorgänge hat, die sich in solchen Polypeptidlösungen abspielen, muß man sich wohl mit dieser oberflächlichen Darstellungsweise begnügen. Jedenfalls darf man die „Strömungsorientierung“ in die Reihe der quantitativ erfaßbaren Methoden zur Ausrichtung von Molekülen aufnehmen.

Das IR-Spektrometer und die Polarisationsrichtung wurde in dankenswerter Weise vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung zur Verfügung gestellt.

Die numerischen Rechnungen konnten an der elektronischen Rechenanlage IBM 7040 des Rechenzentrums der TH Wien durchgeführt werden.

Literatur

- ¹ G. R. Bird, J. Chem. Phys. **25**, 798 (1956).
- ² G. R. Bird, J. Chem. Phys. **28**, 1155 (1958).
- ³ G. R. Bird und E. Blout, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2499 (1959).
- ⁴ G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. A **102**, 161 (1923).

- ⁵ *Ch. Bamford, W. E. Hanby und F. Haphey*, Proc. Roy. Soc. A **205**, 30 (1951).
- ⁶ *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1797 (1971).
- ⁷ *P. Doty, J. H. Bradbury und A. M. Holtzer*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 947 (1956).
- ⁸ *A. Maschka, G. Bauer und Zs. Dora*, Mh. Chem. **101**, 1516 (1971).
- ⁹ *G. Bauer*, Mh. Chem. **102**, 1782 (1971).
- ¹⁰ *W. Kuhn*, Z. Phys. Chemie A **161**, 1 (1932).
- ¹¹ *P. Boeder*, Z. Phys. **75**, 258 (1932).
- ¹² *R. Gans*, Ann. Phys. **34**, 628 (1928).
- ¹³ *A. Peterlin*, Z. Phys. **111**, 232 (1938).
- ¹⁴ *H. A. Scheraga*, J. Chem. Phys. **19**, 1101 (1951).
- ¹⁵ *E. Bartschelet*, Z. Angew. Math. Phys. **3**, 165 (1952).
- ¹⁶ *E. Stiefel*, Z. Angew. Math. Phys. **3**, 1 (1952).
- ¹⁷ *E. R. Blout, R. H. Karlson, P. Doty und H. Hargitay*, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4492 (1954).
- ¹⁸ *E. R. Blout und R. H. Karlson*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 941 (1956).
- ¹⁹ *G. R. Bird, M. Parrish, Jr. und E. R. Blout*, Rev. Sci. Inst. **29**, 305 (1958).
- ²⁰ *R. D. B. Fraser und E. Suzuki*, Spectrochim. Acta **21**, 615 (1965).

Dr. G. Bauer
Institut für Allgemeine Chemie
Technische Hochschule Wien
Lehargasse 4
A-1060 Wien
Österreich