

225. Berechnung der Streulichtfunktion für teilweise orientierte stäbchenförmige Teilchen

von Rolf Weber.

(3. IX. 54.)

Es soll in dieser Arbeit theoretisch untersucht werden, in welcher Weise die Streulichtintensität einer Kolloidlösung durch die Einwirkung orientierender Kräfte auf die gelösten Teilchen beeinflusst wird. Die Berechnung soll vor allem dazu dienen, ein erstes Urteil über die Grösse und damit die Messbarkeit der zu erwartenden Effekte zu gewinnen.

Die Formeln werden deshalb zunächst nur für das Stäbchenmodell hergeleitet. Die Orientierung komme durch ein elektrisches Feld zustande, indem wir annehmen, dass die Teilchen ein Dipolmoment besitzen¹⁾.

Die Streulichtintensität von Teilchen, deren Ausdehnung gegenüber der Lichtwellenlänge nicht zu vernachlässigen ist, sei als Summe von Beiträgen darstellbar, die von je einem Paar von Volumelementen dV mit dem vektoriellen Abstand \mathbf{r}^2) ausgehen. Für eine Richtung des gestreuten Lichtes, die um ϑ gegen die Richtung des Primärlichtes geneigt ist, gilt für den Intensitätsbeitrag des „Punktpaares \mathbf{r}^2)“:

$$dI(\mathbf{r}, \vartheta, \lambda) = \cos \frac{2\pi(\mathbf{r}\sigma)}{\lambda} dV. \quad (1)$$

σ ist die Vektordifferenz der Einheitsvektoren in Richtung des austretenden und des einfallenden Lichts; der Richtung nach liegt σ senkrecht zur Winkelhalbierenden beider Strahlen in der durch letztere gebildeten Ebene, und es ist der Betrag $\sigma = 2 \sin \vartheta/2$. Die Streufunktion soll in üblicher Weise dadurch erhalten werden, dass das Differential dI des Streulichtbeitrages über alle vorkommenden Vektoren \mathbf{r} gemäss ihrer relativen Häufigkeit integriert wird⁴⁾.

¹⁾ Die Überlegungen haben auch Gültigkeit für Ionen, die, ohne ein eigentliches Dipolmoment zu besitzen, sich bei der Wanderung im Feld auszurichten suchen, was dann der Fall ist, wenn der Schwerpunkt der Ladung und der Angriffsschwerpunkt der Reibungskräfte nicht zusammenfallen. Vgl. *W. Kuhn & H. Kuhn*, *Helv.* **27**, 493 (1944).

²⁾ Fettdruck: Vektorsymbol.

³⁾ Alle Grössen, wie Primärlichtintensität, Zahl und Polarisierbarkeit der Teilchen usw., deren Einfluss hier nicht untersucht werden soll, sind in einem konstanten Faktor zusammengefasst, der durch geeignete Wahl der Intensitätseinheit gleich Eins gesetzt wird.

⁴⁾ Vgl. z. B. *B. Zimm*, *J. chem. Physics* **16**, 1093 (1948). Neuere Gesamtübersicht über das Gebiet der Streulichtmessung: *Sadron*, *J. polymer. Sci.* **12**, 69 (1954).

Ein einzelnes Teilchen sei um den Winkel ϱ aus seiner Ruhelage im elektrischen Feld gedreht. Für die Wahrscheinlichkeit F , ein Teilchen in der Lage zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$ zu finden, gilt:

$$dF_{\varrho, \varrho + d\varrho} = \frac{\kappa}{e^{\kappa} - e^{-\kappa}} e^{-\kappa \cos \varrho} \sin \varrho d\varrho; \quad \kappa = \frac{D E}{k T}.$$

D = Dipolmoment des Teilchens, k = Boltzmann'sche Konstante,
 E = elektrische Feldstärke, T = abs. Temperatur.

Kommt die Orientierung nicht durch einen Dipol, sondern durch die *Kuhn'sche* Wanderungsorientierung zustande, so können wir formal gleich rechnen, indem wir D als scheinbares Dipolmoment (Ladung mal Abstand zwischen den Schwerpunkten der Ladung und der Reibungskräfte) definieren.

α sei das Azimut der Teilchenlage (Feldrichtung als Achse des sphärischen Koordinatensystems); die Wahrscheinlichkeit H einer Lage ist davon unabhängig:

$$dH_{\alpha, \alpha + d\alpha} = d\alpha / 2\pi.$$

Die Wahrscheinlichkeit G , in einem Stäbchen der Länge L ein Punktepaar mit dem Abstand zwischen r und $r + dr$ zu finden, ist proportional $(L - r)$; normieren wir so, dass

$$\int_0^L G(r) dr = 1$$

wird, so ist

$$dG_{r, r + dr} = \frac{2(L-r)}{L^2} dr.$$

Für die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein lichtstreuendes Punktepaar einen Abstand zwischen r und $r + dr$ und eine Lage zwischen ϱ und $\varrho + d\varrho$, α und $\alpha + d\alpha$ hat, gilt also:

$$dF(\varrho) dH(\alpha) dG(r) = \frac{\kappa}{2 \sin \kappa} e^{-\kappa \cos \varrho} \sin \varrho d\varrho \frac{2(L-r)}{L^2} dr \frac{d\alpha}{2\pi}.$$

Wir bezeichnen den Richtungsunterschied zwischen der Feldrichtung und dem Vektor σ mit ψ und den Winkel der Teilchenachse zu σ mit φ . Am sphärischen Dreieck (Fig. 1) erkennt man, dass

$$\cos \varphi = \cos \varrho \cos \psi + \sin \varrho \sin \psi \cos \alpha. \quad (2)$$

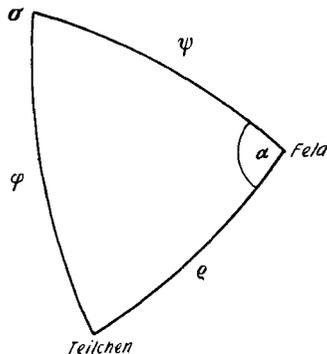


Fig. 1.

Das in (1) massgebende Skalarprodukt ($\mathbf{r} \sigma$) ist aber

$$r \cos \varphi \cdot \sigma = r \cos \varphi \cdot 2 \sin \vartheta/2.$$

Wir haben nun alle Streulichtbeiträge zu integrieren:

$$I = \int_0^L \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} r \cos \varphi \cdot 2 \sin \vartheta/2 \right) \frac{\kappa}{2 \sin \kappa} e^{-\kappa \cos \varrho} \sin \varrho \, d\varrho \frac{d\alpha}{2\pi} \frac{2(L-r)}{L^2} \, dr \quad (3)$$

$$= \frac{\kappa}{2\pi L^2 \sin \kappa} \int_0^L (L-r) S \, dr. \quad (3a)$$

Wir werten das Integral

$$S = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\kappa \cos \varrho} \sin \varrho \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} r \cos \varphi \cdot 2 \sin \vartheta/2 \right) \, d\alpha \, d\varrho \quad (4)$$

aus. Zur Abkürzung bezeichnen wir

$$M = \frac{2\pi r \cdot 2 \sin \vartheta/2}{\lambda}$$

und erhalten unter Berücksichtigung von (2)

$$S = \int_0^\pi e^{-\kappa \cos \varrho} \sin \varrho \int_0^{2\pi} \cos (M \cos \varrho \cos \psi + M \sin \varrho \sin \psi \cos \alpha) \, d\alpha \, d\varrho.$$

Nun zerlegen wir das Integral in zwei komplexe Summanden:

$$S = \frac{1}{2} (V_1 + V_2) = \frac{1}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\kappa \cos \varrho} (e^{i\psi} + e^{-i\psi}) \sin \varrho \, d\alpha \, d\varrho,$$

wobei

$$p = M \cos \varrho \cos \psi + M \sin \varrho \sin \psi \cos \alpha.$$

Wir setzen

$$\zeta = -\kappa + i M \cos \psi$$

bzw.

$$\bar{\zeta} = -\kappa - i M \cos \psi \quad \text{und} \quad \eta = i M \sin \psi$$

und erhalten

$$V_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{\zeta \cos \varrho + \eta \sin \varrho \cos \alpha} \sin \varrho \, d\varrho \, d\alpha.$$

Weiter machen wir die Substitutionen:

$$\frac{\eta}{\zeta} = \operatorname{tg} \beta_1; \quad \sqrt{\bar{\zeta}^2 + \eta^2} = R_1 \quad [\sqrt{\zeta^2 + \eta^2} = R_2]$$

und

$$\zeta \cos \varrho + \eta \sin \varrho \cos \alpha = R_1 (\cos \varrho \cos \beta_1 + \sin \varrho \sin \beta_1 \cos \alpha) = R_1 \cos \gamma$$

(vgl. Fig. 2). Dann wird:

$$V_1 = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{R_1 \cos \gamma} \sin \varrho \, d\varrho \, d\alpha = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{R_1 \cos \gamma} \sin \gamma \, d\gamma \, d\delta = 2\pi \int_0^\pi e^{R_1 \cos \gamma} \sin \gamma \, d\gamma.$$

Die letzte Gleichung leuchtet ein, sobald man sich vergegenwärtigt, dass sowohl $\sin \varrho d\varrho d\alpha$ als auch $\sin \gamma d\gamma d\delta$ dem Differential der Kugeloberfläche entsprechen¹⁾. Die Quadratur ergibt dann

$$V_1 = 4\pi \frac{\mathfrak{S} \sin R_1}{R_1}$$

und somit, nachdem für V_2 analog verfahren wurde:

$$S = 2\pi \left(\frac{\mathfrak{S} \sin R_1}{R_1} + \frac{\mathfrak{S} \sin R_2}{R_2} \right). \quad (5)$$

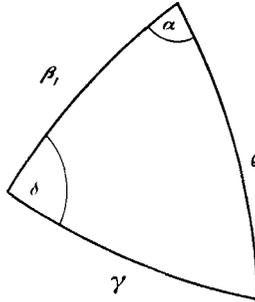


Fig. 2.

Schreiben wir den Ausdruck (5) wieder in den ursprünglichen Variablen und setzen den Wert für S in (3a) ein, so erhalten wir

$$I = \frac{\kappa}{\mathfrak{S} \sin \kappa} \int_0^L \frac{L-r}{L^2} \left(\frac{\sin \sqrt{M^2 - \kappa^2 + 2iM\kappa \cos \psi}}{\sqrt{M^2 - \kappa^2 + 2iM\kappa \cos \psi}} - \frac{\sin \sqrt{M^2 - \kappa^2 - 2iM\kappa \cos \psi}}{\sqrt{M^2 - \kappa^2 - 2iM\kappa \cos \psi}} \right) dr. \quad (6)$$

Das Integral (6), das definitionsgemäss für $\kappa = 0$ in die bekannte Streulichtfunktion für frei verteilte Stäbchen übergeht [vgl. (10a) weiter unten], soll als Funktion der drei Variablen s , κ und ψ ausgedrückt werden, wobei $s = (2\pi/\lambda)L \cdot 2 \sin \vartheta/2$ in bekannter Weise λ , L und ϑ zusammenfasst.

Auf eine Untersuchung der Zugehörigkeit des Integrals (6) zu aus der Literatur bekannten, höheren Funktionenklassen soll hier verzichtet werden, da wir erkennen werden, dass die Entwicklung in mehrfache Potenzreihen in übersichtlicher Weise zur Beantwortung der eingangs gestellten Fragen führt.

Man könnte nun zwar durch Herausgreifen der beiden Spezialfälle $\psi = 0$ und $\psi = 90^\circ$ die Ausdrücke und damit die Arbeit der Reihenentwicklung etwas vereinfachen. Entwickelt man jedoch die

¹⁾ Wir haben die strenge Untersuchung, ob die hier gebrauchte, im Reellen ohne weiteres richtige Transformation der Integrationsvariablen auch für komplexe Variablen unter Erhaltung der Integrationsgrenzen gilt, zur Zeit noch nicht durchgeführt. Dagegen haben wir das Resultat (5) ausserdem noch durch schrittweise Quadratur des Doppelintegrals (4) hergeleitet. Diese Rechnung führt über *Bessel*-Funktionen verschiedener Ordnungen und eignet sich ihrer Länge wegen nicht gut zum Abdruck.

Reihe für beliebiges ψ , so lassen sich dann Extremaleigenschaften der Funktion in bezug auf ψ streng folgern.

Entwickeln wir also in jedem der beiden Summanden den Sinus zuerst in eine Potenzreihe und dividieren diese durch die Wurzel im Nenner, so verschwinden zunächst die Wurzelzeichen. Die erhaltenen Potenzen des ursprünglichen Radikanden können wir weiter nach dem Trinomialsatz entwickeln und schliesslich gliedweise integrieren. Wir erhalten so:

$$I_\psi = \frac{2\kappa}{\text{Sin } \kappa} \sum_{j, l=0}^{\infty} \sum_{p \leq j, l} \frac{(-1)^j s^{2j} \kappa^{2l}}{(2j+2l+1)!} (2 \cos \psi)^{2p} \frac{\binom{j+l}{l-p} \binom{j+p}{2p}}{(2j+1)(2j+2)}. \quad (7)$$

Bildet man den partiellen Differentialquotienten nach ψ , so erkennt man, dass er sowohl für $\psi = 0$ als auch für $\psi = 90^\circ$ und Vielfache davon verschwindet. Die Bevorzugung der beiden Spezialfälle $\psi = 0$ und $\psi = 90^\circ$ ist somit durch die Extremaleigenschaft der Funktion in bezug auf die Lage des Feldes begründet.

Für $\psi = 0$ erhalten wir die Reihe

$$I_{\psi=0} = \frac{2\kappa}{\text{Sin } \kappa} \sum_{j, l=0}^{\infty} \frac{(-1)^j s^{2j} \kappa^{2l} \binom{2j+2l+2}{2l}}{(2j+2l+2)!(2j+2l+1)}, \quad (8)$$

für $\psi = 90^\circ$

$$I_{\psi=90^\circ} = \frac{2\kappa}{\text{Sin } \kappa} \sum_{j, l=0}^{\infty} \frac{(-1)^j s^{2j} \kappa^{2l} \binom{j+1+l}{l}}{(2j+2l+2)!(2j+1)}. \quad (9)$$

Setzen wir zum Vergleich in einer der Formeln (7), (8) oder (9) $\kappa = 0$, so erhalten wir die Reihe:

$$I_{\text{triv}} = 2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j s^{2j}}{(2j+2)!(2j+1)}, \quad (10)$$

in bezug auf unser Problem also den Trivialfall fehlender Orientierung. Die Reihe (10) erweist sich als identisch mit der bekannten Formel für das statistisch frei orientierte Stäbchen:

$$I_{\text{triv}} = \frac{1}{x} \text{Si}(x) - \frac{\sin^2 x}{x^2} \left(x = \frac{s}{2}; \text{ Si} = \text{Integralsinus} \right). \quad (10a)$$

Zur Beurteilung des zu erwartenden Effektes interessiert uns vor allem der Quotient

$$\frac{I_\psi - I_{\text{triv}}}{I_{\text{triv}}} = E_\psi. \quad (11)$$

Wir stellen die Summenausdrücke in (7), (8) und (9) symbolisch dar als $\langle s, \kappa \rangle_\psi$, $\langle s, \kappa \rangle_0$ und $\langle s, \kappa \rangle_{90^\circ}$ sowie $I_{\text{triv}}/2$ als $\langle s \rangle$. Der Ausdruck $\kappa/\text{Sin } \kappa$ lässt sich am bequemsten in reziproker Form als Reihe entwickeln:

$$\frac{\text{Sin } \kappa}{\kappa} = \sum \frac{\kappa^{2l}}{(2l+1)!} = \langle \kappa \rangle.$$

(11) wird dann zu

$$\frac{I_{\psi} - I_{\text{triv}}}{I_{\text{triv}}} = \frac{\langle s, \kappa \rangle_{\psi}}{\langle \kappa \rangle \langle s \rangle} - \frac{\langle \kappa \rangle \langle s \rangle}{\langle \kappa \rangle \langle s \rangle} = \frac{\langle s \kappa \rangle_{\psi} - \langle s \rangle \langle \kappa \rangle}{\langle s \rangle \langle \kappa \rangle}.$$

Ausrechnung der ersten sich nicht weghebenden und – zur Beurteilung der Konvergenz – der nächsthöheren Glieder ergibt:

$$E_{\psi=0} = \frac{-s^2 \kappa^2 / 540 + s^4 \kappa^2 / 18900 - s^2 \kappa^4 / 7560 \dots}{1/2 - s^2 / 72 + \kappa^2 / 12 \dots},$$

$$E_{\psi=90^\circ} = \frac{s^2 \kappa^2 / 1080 - s^4 \kappa^2 / 65325 + s^2 \kappa^4 / 15120 \dots}{1/2 - s^2 / 72 + \kappa^2 / 12 \dots}.$$

In sehr guter Näherung besonders für kleine Werte von s und κ ist also

$$E_{\psi=0} = \frac{-s^2 \kappa^2}{270}, \quad (12) \quad E_{\psi=90^\circ} = \frac{s^2 \kappa^2}{540}. \quad (13)$$

Durch geeignete Anordnung zweier Photozellen wird es für einen gewissen Bereich von ϑ auch möglich sein, direkt die Differenz der Effekte, also

$$\Delta E = E_{\psi=90^\circ} - E_{\psi=0} = \frac{s^2 \kappa^2}{180} \quad (14)$$

zu messen.

Diskussion.

1. Man erkennt vor allem, dass der zu erwartende Effekt sehr stark von der Teilchenlänge abhängt. Denkt man sich z. B. Stäbchen mit entgegengesetzten Ladungen an den Enden derart auf die n -fache Länge gebracht, dass dabei die ursprünglichen Ladungen wieder je an die Enden zu sitzen kommen, so muss der Effekt auf das n^4 -fache anwachsen.

2. Zur Beurteilung der Messbarkeit des Effektes setzen wir zunächst willkürlich Daten ein, die grössenordnungsmässig den bei Serumproteinkomponenten anzutreffenden Werten entsprechen. Es sei $L = 200 \text{ \AA}$, $D = 500 \cdot 10^{-18} \text{ ese.}$, der Winkel ϑ sei 120° , $\lambda = 4000 \text{ \AA}$. Das Feld betrage 900 V/cm . Dann wird $s^2 \kappa^2 \approx 1,4 \cdot 10^{-4}$. Durch Einsetzen in (14) erhalten wir die Grössenordnung 10^{-6} . Solch kleine relative Lichtunterschiede dürften auch mit den besten Anordnungen nur schwierig feststellbar sein.

Setzen wir jedoch etwas günstigere Bedingungen voraus, indem wir ein hypothetisches Assoziat mit dreifachen Längsabmessungen und dadurch dreifach vergrössertem Dipolmoment annehmen, überdies das elektrische Feld verdoppelt und die Lichtwellenlänge etwas verkleinert denken, so gewinnen wir einen Faktor von $5 \cdot 10^2$. Unterschiede von $5 \cdot 10^{-4}$ einer Lichtintensität sollten schon eher messbar sein.

3. Es versteht sich der *Joule'schen* Wärme wegen von selbst, dass das Anlegen von elektrischen Feldern der erwähnten Grösse selbst bei sehr elektrolytarmen wässrigen Lösungen äusserst kurzzeitig zu erfolgen hätte. Man wird bis zu Zeiten heruntergehen, die mit der Einstell- und Relaxationszeit der Molekeln vergleichbar sind. Beiläufig

sei auch auf die sich dabei ergebenden Möglichkeiten hingewiesen, einerseits den Einstell- und Relaxationsvorgang an Hand des Effektes zeitlich zu verfolgen oder andererseits – bei polydispersen Systemen – durch Wahl geeigneter Zeiten die längsten Molekeln von der Orientierung fernzuhalten. Jedenfalls sind mit elektronischen Hilfsmitteln solche Messungen grundsätzlich möglich. Schwieriger ist allerdings abzuschätzen, wie weit unübersichtliche Nebeneffekte, wie thermisch bedingte Brechungserscheinungen oder andere, nicht voraussehbare Störungen die Messbarkeit beeinträchtigen werden.

Die Untersuchung wurde während der Tätigkeit an einem durch den Schweiz. Nationalfonds finanzierten und von *R. Signer*, *H. Nitschmann* und *A. Hässig* geleiteten Proteinforschungsprojekt an der Universität Bern ausgeführt. Wir danken den erwähnten Herren für ihr Interesse.

SUMMARY.

1. An attempt is made to calculate the changes in intensity of scattered light due to partial orientation, when the scattering particles are rod-shaped dipoles in an electric field. For the case in which the direction of the field is identical with the median between the direction of the incident beam and the direction of observation, the relative decrease in intensity of the scattered light will be $s^2 \kappa^2 / 270$. For the case in which the field is perpendicular to the median (i.e., in the "mirrorplane"), a relative increase of intensity of $s^2 \kappa^2 / 540$ will result;

$$s = 2 \pi (L/\lambda) \sin \theta / 2, \quad \kappa = D E / k T.$$

2. The expected orders of magnitude of the effect in the case of a protein are mentioned and some general principles of its measurement are considered.

Bern, Theodor-Kocher-Institut.

226. Konjugation und Oxydation von Gallensäuren in Rattenleberhomogenaten.

Gallensäuren und Steroide, 16. Mitteilung¹⁾

von **Urs Gloor**.

(3. IX. 54.)

Im Zusammenhang mit Arbeiten über die Umwandlungen von Gallensäuren und Sterinen im Tierkörper wurde in unserem Institut versucht, mit Hilfe von Schnitten und Homogenaten aus Rattenlebern die einzelnen Reaktionen etwas näher zu studieren. In vivo²⁾

¹⁾ 15. Mitt. *S. Bergström & U. Gloor*, Acta Chem. Scand., **8**, 1373 (1954).

²⁾ *S. Bergström, M. Rottenberg & J. Sjövall*, Z. physiol. Ch. **295**, 278 (1953).