

## Über die Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten in länglichen Molekülen aus Messungen des IR-Dichroismus, 2. Mitt.:

Theoretische Betrachtungen über zwei Methoden zur  
Orientierung der Moleküle

Von

Günther Bauer

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 19. März 1971)

*Determination of the Direction of Transition Moments on  
Oblong Molecules by Measurement of Infrared Dichroism, II*

Starting from a hypothesis developed by *Kratky* about the motion of rod-like particles when the surrounding medium is extended, two methods for orientation of molecules will be treated:

1. Embedding of the molecules in plastic foils and stretching the foils.

2. For macromolecules: Spreading of jellies of the molecules to the foils and stretching the foils.

Relations between extension ratio and degree of orientation could be derived allowing to determine exactly the direction of transition moments.

Ausgehend von einer Modellvorstellung *Kratkys* über die Bewegung stäbchenförmiger Teilchen beim Dehnen des sie umgebenden Mediums werden zwei Methoden zur Orientierung von Molekülen behandelt:

1. Einbetten der Moleküle in Kunststoffolien und Dehnen der Folien.

2. Bei Makromolekülen: Aufstreichen von Gallerten der Moleküle auf Folien und Dehnen der Folien.

Es werden Beziehungen zwischen dem Dehnungsverhältnis und dem Ausmaß der Orientierung abgeleitet, die eine genaue Berechnung der Richtung von Übergangsmomenten ermöglichen.

### 1. Einleitung

In der ersten Mitteilung<sup>1</sup> wurde eine Beziehung zwischen dem dichroitischen Verhältnis  $A$ , dem Winkel  $\Theta$  zwischen der Richtung des

<sup>1</sup> G. Bauer, Mh. Chem. **102**, 1782 (1971).

Übergangsmomentes und dem durch  $\overline{\sin^2 \alpha}$  bzw.  $\overline{\cos^2 \alpha}$ \* gekennzeichneten Ausmaß der Orientierung der Moleküle abgeleitet. Diese lautet:

$$A = \frac{\cos^2 \Theta \overline{\cos^2 \alpha} + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha}}{\frac{1}{2} \cos^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha} + \frac{1}{4} \sin^2 \Theta (\overline{\cos^2 \alpha} + 1)} \quad (1)$$

Die praktische Anwendbarkeit von Gl. (1) zur Bestimmung des Winkels  $\Theta$  aus Messungen des dichroitischen Verhältnisses hängt davon ab, ob es gelingt, Beziehungen zwischen  $\overline{\sin^2 \alpha}$  bzw.  $\overline{\cos^2 \alpha}$  und den Größen zu finden, die den Orientierungsvorgang beschreiben. In diesem Sinne werden im folgenden zwei Methoden zur Orientierung der Moleküle untersucht:

Die eine Methode besteht darin, Moleküle in Kunststoffolien einzubetten und die Folien zu dehnen. Das Verfahren wurde bisher nur zur „qualitativen“\*\* Bestimmung von IR-Dichroismen angewandt<sup>2</sup>.

Die andere Methode ist völlig neu und soll zur Orientierung von Makromolekülen herangezogen werden, wenn das Einbetten in Kunststoffolien nicht gelingt: Es werden Gallerten der Makromoleküle auf Folien aufgestrichen und die Folien gedehnt. Die Gallerten zeigen nach dem Dehnen Dichroismus.

## 2. Die Orientierung durch Einbetten der Moleküle in Kunststoffolien und Dehnen der Folien

Die Bewegung stäbchenförmiger Teilchen, die in ein plastisches Medium eingebettet sind, beim Dehnen des Mediums wird schon von *Kratky*<sup>3</sup> beschrieben:

Die Anfangslage eines beliebigen Stäbchens wird durch einen Winkel  $\alpha_1$  zwischen Stäbchenlängsachse und Dehnungsrichtung, und seine Endlage (nach dem Dehnen) durch einen Winkel  $\alpha_2$  angegeben; als Maß für die Dehnung dient das Dehnungsverhältnis  $v$ , dessen Definition lautet:

\*  $\alpha$  = Winkel zwischen Orientierungsrichtung und Moleküllängsachse.

Es gilt:  $\overline{\sin^2 \alpha} = \int_0^\pi p(\alpha) \sin^2 \alpha d\alpha$ ,  $\overline{\cos^2 \alpha} = \int_0^\pi p(\alpha) \cos^2 \alpha d\alpha$ ,  $p(\alpha) =$

Häufigkeit von  $\alpha$ :  $\int_0^\pi p(\alpha) d\alpha = 1$ .

\*\* Das Wort „qualitativ“ soll andeuten, daß man sich mit einem Ergebnis  $A > 1$  oder  $A < 1$  begnügt, ohne auf das Ausmaß der Orientierung einzugehen.

<sup>2</sup> H. Jakobi, A. Nowak und H. Kuhn, Z. Elektrochem. **66**, 863 (1962).

<sup>3</sup> O. Kratky, Kolloid-Z. **64**, 213 (1933).

$$v = \frac{l_n}{l_v}, \quad (2)$$

$l_n$  = Länge des Objekts nach dem Dehnen,

$l_v$  = Länge des Objekts vor dem Dehnen.

Unter der Annahme, daß das Medium zwischen den Stäbchen als Kontinuum aufgefaßt werden kann, in dem sich die Stäbchen ohne gegenseitige Behinderung „schwebend“ bewegen können, wird folgende Beziehung zwischen den Winkeln  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  und dem Dehnungsverhältnis  $v$  abgeleitet:

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

Man kann nun versuchen, diese Beziehung auch zur Beschreibung des Orientierungsvorganges bei länglichen Molekülen heranzuziehen, wobei experimentell zu überprüfen sein wird, ob das gewählte Modell ausreichende Realität besitzt.

Auf Grund der Überlegung, daß alle Stäbchen (Moleküle), die vor dem Dehnen mit der Dehnungsrichtung Winkel zwischen  $\alpha_1$  und  $\alpha_1 + d\alpha_1$  einschließen, nach dem Dehnen im Intervall zwischen  $\alpha_2$  und  $\alpha_2 + d\alpha_2$  zu finden sein müssen, gilt:

$$p(\alpha_1) d\alpha_1 = p(\alpha_2) d\alpha_2, \quad (4)$$

oder mit

$$p(\alpha) = h(\alpha) \sin \alpha^*, \quad (5)$$

$$h(\alpha_1) \sin \alpha_1 d\alpha_1 = h(\alpha_2) \sin \alpha_2 d\alpha_2. \quad (6)$$

Im Anfangszustand sollen die Moleküle vollkommen regellos liegen:

$h(\alpha_1) = \frac{1}{2}^*$ . Damit und mit den Beziehungen

$$\frac{d\alpha_1}{d\alpha_2} = \frac{v^{3/2}}{1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha_2} \quad (7)$$

und

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} = \frac{v^{3/2}}{[1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha_2]^{1/2}}, \quad (8)$$

die sich aus Gl. (3) ableiten lassen und die zur Eliminierung von  $d\alpha_1$  und  $\sin \alpha_1$  dienen, ergibt sich aus Gl. (6) (nach Weglassen des Index 2) der gesuchte Zusammenhang zwischen der Verteilungsfunktion  $h(\alpha)$  und der Größe  $v$ :

\* Eine Diskussion dieser Beziehung findet sich im ersten Teil des Referates<sup>1</sup>.

$$h(\alpha) = \frac{1}{2} \frac{v^3}{[1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha]^{3/2}}. \quad (9)$$

Nach Einsetzen des Ausdrucks in:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \int_0^\pi p(\alpha) \sin^2 \alpha \, d\alpha = \int_0^\pi h(\alpha) \sin^3 \alpha \, d\alpha \quad (10)$$

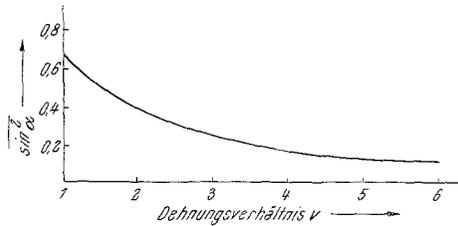


Abb. 1. Abhängigkeit der Orientierung vom Dehnungsverhältnis

und

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \int_0^\pi p(\alpha) \cos^2 \alpha \, d\alpha = \int_0^\pi h(\alpha) \sin \alpha \cos^2 \alpha \, d\alpha \quad (11)$$

und Integration findet man:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{v^3}{(v^3 - 1)^{3/2}} \left[ \frac{\pi}{2} - \arcsin v^{-3/2} - \frac{(v^3 - 1)^{1/2}}{v^3} \right], \quad (12)$$

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{v^3}{(v^3 - 1)^{3/2}} \left[ \arcsin v^{-3/2} - \frac{\pi}{2} + (v^3 - 1)^{1/2} \right]. \quad (13)$$

Natürlich gilt:

$$\overline{\sin^2 \alpha} + \overline{\cos^2 \alpha} = 1. \quad (14)$$

Die Beziehung (12) ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Mit den Gl. (1), (12) und (13) ist man jetzt in der Lage, bei Kenntnis des Dehnungsverhältnisses  $v$  aus dem dichroitischen Verhältnis  $A$  den Winkel  $\Theta$  zu berechnen.

In der Regel wird man sich nicht mit einer Einzelmessung begnügen, sondern es wird eine Serie von Meßwerten  $A_i$  und  $v_i$  (bzw.  $\overline{\sin^2 \alpha_i}$  und  $\overline{\cos^2 \alpha_i}$ ) vorliegen. In diesem Fall ist es zweckmäßig, den Winkel  $\Theta$  mit Hilfe der Ausgleichsrechnung zu ermitteln:

Die Forderung, daß die Summe der Fehlerquadrate der einzelnen Meßpunkte ein Minimum werden soll, ergibt:

$$\frac{\partial}{\partial \Theta} \sum_i \left[ A_i - \frac{\cos^2 \Theta \overline{\cos^2 \alpha_i} + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha_i}}{\frac{1}{2} \cos^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha_i} + \frac{1}{4} \sin^2 \Theta (\overline{\cos^2 \alpha_i} + 1)} \right]^2 = 0. \quad (15)$$

Nach Differenzieren und Umformen erhält man:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\sum_i \left( \frac{A_i}{2} + 1 \right) \left( \overline{\cos^2 \alpha_i} - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \alpha_i} \right) \left( \overline{\cos^2 \alpha_i} - \frac{1}{2} A_i \overline{\sin^2 \alpha_i} \right)}{\sum_i \left( \frac{A_i}{2} + 1 \right)^2 \left( \overline{\cos^2 \alpha_i} - \frac{1}{2} \overline{\sin^2 \alpha_i} \right)^2}. \quad (16)$$

3. Der Orientierungsvorgang in Gallerten von Polymeren, die auf Folien aufgestrichen sind, beim Dehnen der Folien

Bei der Untersuchung von Poly- $\gamma$ -benzyl-L-glutamat konnte die Beobachtung gemacht werden, daß beim Dehnen von Folien, auf die Gallerten dieses Polypeptids in dünner Schicht aufgetragen waren, eine Orientierung der Moleküle auftritt, so daß ein Dichroismus meßbar wird. Dieser Orientierungseffekt zeigt sich aber nicht nur bei dem bekanntermaßen lyotropen Polypeptid, sondern auch bei anderen Polymeren (z. B. Polystyrol). Die Erscheinung ist deshalb von besonderem Interesse, weil das bei niedermolekularen Stoffen meist gut anwendbare Verfahren des Einbettens in Kunststoffolien (vor allem in Polyäthylen wegen seines bandenarmen Spektrums) bei Makromolekülen in der Regel nicht durchführbar ist.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, den Orientierungsvorgang modellmäßig zu erfassen und die Methode dadurch für die genaue Bestimmung der Richtung von Übergangsmomenten brauchbar zu machen.

Als Grundlage dienen die gleichen Überlegungen, die bei der Diskussion des Orientierungsvorganges im Falle der Einbettung der Moleküle in die Folie angestellt wurden.

Wenn man (gedanklich) die auf die Folie aufgestrichene Gallerte parallel zur Folienoberfläche in Schichten differentieller Dicke zerlegt, so könnte man annehmen, daß beim Dehnen der Folie die sie berührende Schicht ebenso stark gedehnt wird wie die Folie selbst und daß die darüberliegenden Schichten weniger stark gedehnt werden, wobei die relative Abnahme der Längenänderung von einer Schicht zur nächsten konstant ist. Die zweite Annahme lautet mathematisch formuliert:

$$-\frac{d \ln (l'_n - l'_v)}{ds} = k \quad (17)$$

$l'_n$  = Länge der Schicht nach dem Dehnen,  $l'_v$  = Länge der Schicht vor dem Dehnen,  $s$  = Höhenkoordinate,  $k$  = Konstante.

Sie beinhaltet, daß sich alle differentiellen Schichten beim Dehnen gleichartig verhalten und erscheint deshalb einigermaßen plausibel.

Es soll nun zunächst ausgehend von dem Ansatz Gl. (17) ein mittleres Dehnungsverhältnis  $\varphi$  für die auf die Folie aufgetragene Schicht abgeleitet werden. Diese Größe  $\varphi$  tritt dann in den Gleichungen, die sich für den Fall der Einbettung der Moleküle in die Folie ergeben haben, an die Stelle des Dehnungsverhältnisses  $v$ .

Durch Integration von Gl. (17) und Einführen des Dehnungsverhältnisses  $v$  der Folie für die ihr am nächsten liegende Schicht erhält man:

$$\frac{l'_n}{l'_v} = 1 + (v - 1) e^{-ks}. \quad (18)$$

In Analogie zu Gl. (3) gilt für jede differentielle Schicht:

$$\frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} = \left( \frac{l'_n}{l'_v} \right)^{3/2} \quad (19)$$

oder mit Gl. (18):

$$\frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} = [1 + (v - 1) e^{-ks}]^{3/2}. \quad (20)$$

Unter Berücksichtigung aller differentiellen Schichten kann ein Mittelwert  $\overline{\left( \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \right)}$  gebildet werden:

$$\overline{\left( \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \right)} = \frac{1}{S} \int_0^S [1 + (v - 1) e^{-ks}]^{3/2} ds, \quad (21)$$

$S$  = Dicke der aufgestrichenen Schicht.

Das mittlere Dehnungsverhältnis  $\varphi$  soll nun so definiert sein, daß die Beziehung

$$\overline{\left( \frac{\tan \alpha_1}{\tan \alpha_2} \right)} = \varphi^{3/2} \quad (22)$$

gilt.

Aus den Gl. (21) und (22) erhält man dann nach Integration den für  $v > 1$  geltenden Ausdruck:

$$\varphi = \left\{ \frac{2}{kS} \left[ \frac{1}{3} (v^{3/2} - v_0^{3/2}) + (v^{1/2} - v_0^{1/2}) - (\operatorname{arcoth} v^{1/2} - \operatorname{arcoth} v_0^{1/2}) \right] \right\}^{2/3} \quad (23)$$

mit

$$v_0 = 1 + (v - 1) e^{-kS}. \quad (24)$$

Für die durch  $\overline{\sin^2 \alpha}$  bzw.  $\overline{\cos^2 \alpha}$  ausdrückbare Orientierung der Moleküle in der aufgetragenen Schicht gelten im wesentlichen die Beziehungen (12) und (13), nur ist an Stelle von  $v$  die Größe  $\varphi$  einzusetzen:

$$\overline{\sin^2 \alpha} = \frac{\varphi^3}{(\varphi^3 - 1)^{3/2}} \left[ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varphi^{-3/2} - \frac{(\varphi^3 - 1)^{1/2}}{\varphi^3} \right], \quad (25)$$

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{\varphi^3}{(\varphi^3 - 1)^{3/2}} \left[ \arcsin \varphi^{-3/2} - \frac{\pi}{2} + (\varphi^3 - 1)^{1/2} \right]. \quad (26)$$

Die beiden Ausdrücke sind aus den Meßwerten für das Dehnungsverhältnis  $v$  und die Schichtdicke  $S$  noch nicht numerisch berechenbar, weil die Konstante  $k$  unbekannt ist. Führt man die Gl. (25) und (26) aber trotzdem in Gl. (1) ein, so erhält man eine Beziehung zwischen dem dichroitischen Verhältnis  $A$  und den anderen beiden Meßgrößen  $v$  und  $S$ , in der der zu ermittelnde Winkel  $\Theta$  und die Konstante  $k$  als Parameter aufscheinen. Damit der Winkel  $\Theta$  bestimmt werden kann, müssen daher prinzipiell wenigstens zwei Messungen des dichroitischen Verhältnisses vorliegen, bei denen  $v$  oder (und)  $S$  verschieden waren (keine Parallelbestimmungen).

Liegen mehr als zwei Messungen vor, was in der Regel der Fall sein wird, so ermittelt man  $\Theta$  am besten mit Hilfe der Ausgleichsrechnung:

Aus der Bedingung, daß die Summe der Fehlerquadrate der einzelnen Meßpunkte ein Minimum werden soll, ergibt sich hier zusätzlich zu Gl. (16) die Forderung:

$$\frac{\partial}{\partial k} \sum_i \left[ A_i - \frac{\cos^2 \Theta \overline{\cos^2 \alpha_i} + \frac{1}{2} \sin^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha_i}}{\frac{1}{2} \cos^2 \Theta \overline{\sin^2 \alpha_i} + \frac{1}{4} \sin^2 \Theta (\overline{\cos^2 \alpha_i} + 1)} \right]^2 = 0 \quad (27)$$

und daraus nach Differenzieren und Umformen:

$$\begin{aligned} & \frac{3}{4} \sin^4 \Theta \sum_i \left( \frac{A_i}{2} + 1 \right)^2 (3 \overline{\cos^2 \alpha_i} - 1) \frac{\partial \overline{\cos^2 \alpha_i}}{\partial k} - \\ & - \sin^2 \Theta \sum_i \left( \frac{A_i}{2} + 1 \right) \left[ A_i \left( \frac{3}{2} \overline{\cos^2 \alpha_i} - 1 \right) + 3 \overline{\cos^2 \alpha_i} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial \overline{\cos^2 \alpha_i}}{\partial k} - \\ & - \sum_i \left( \frac{A_i}{2} + 1 \right) \left[ \frac{A_i}{2} (1 - \overline{\cos^2 \alpha_i}) - \overline{\cos^2 \alpha_i} \right] \frac{\partial \overline{\cos^2 \alpha_i}}{\partial k} = 0 \end{aligned} \quad (28)$$

mit:

$$\frac{\partial \overline{\cos^2 \alpha_i}}{\partial k} = \left[ \overline{\cos^2 \alpha_i} \left( \frac{3}{\varphi} - \frac{9/2 \varphi^2}{\varphi^3 - 1} \right) + \frac{3}{2} \frac{\varphi^5 - \varphi^2}{(\varphi^3 - 1)^2} \right] \frac{\partial \varphi}{\partial k} \quad (29)$$

und

$$\frac{\partial \varphi}{\partial k} = \frac{2}{3\varphi^{1/2}} \left\{ \frac{1}{k} [(v-1) e^{-kS} (v_0^{1/2} + v_0^{-1/2}) + 2 - \varphi] \right\}. \quad (30)$$

Aus den Gl. (28) bis (30) läßt sich mit Gl. (16)  $\Theta$  eliminieren, mit den Gl. (25) und (26)  $\overline{\sin^2 \alpha}$  und  $\overline{\cos^2 \alpha}$ . Schließlich läßt sich mit den Gl. (23) und (24)  $\varphi$  eliminieren. In der sich dabei ergebenden Beziehung verbleibt als einzige Unbekannte die Konstante  $k$ , die nach einer der zur Lösung transzendenter Gleichungen geeigneten Näherungsmethoden berechnet werden kann. Ist  $k$  einmal numerisch bekannt, so kann auch für jeden Versuch  $\overline{\sin^2 \alpha}$  bzw.  $\overline{\cos^2 \alpha}$  numerisch berechnet werden und dann mit Gl. (16) der Winkel  $\Theta$ .

Über eine Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um die hier abgeleiteten Beziehungen experimentell zu überprüfen, wird in einer weiteren Mitteilung berichtet werden. Es sei hier vorweggenommen, daß sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen einigen experimentell ermittelten  $\Theta$ -Werten und den theoretischen Werten zeigt.