Acta Cryst. (1969). A**25**, 708

Bestimmung der Gestalt gelöster Makromoleküle aus Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen mit Hilfe von Gleichungssystemen

VON G. DAMASCHUN, H.-V. PÜRSCHEL UND G. SOMMER

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Sektion Physik, Jena, Max-Wien-Platz 1, Deutschland (DDR)

(*Eingegangen am* 22. *November* 1968 *und wiedereingereicht am* 13. *März* 1969)

From the small-angle X-ray scattering diagrams of monodisperse dilute solutions of protein molecules or virus particles the moments of the intersect distribution function can be determined. With the aid of a set of equations it is possible to determine the shape of the particles.

Einleitung

Aus Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen kann man die Überschusselektronenzahl gegenüber dem Lösungsmittel und die Gestalt von gelösten Partikeln, z.B. von Proteinmolekülen und Viren, bestimmen. Die Bestimmung der Konformation erfolgt bei der Untersuchung von monodispersen verdünnten Systemen durch Vergleich der gemessenen Streukurve mit berechneten Streukurven von Modellpartikeln (siehe Guinier & Fournet, 1955; Malmon, 1957).

Aus der von interpartikulären Interferenzen befreiten und normierten Streukurve $i(h)$,

$$\int_0^\infty dhi(h)h^2 = 2\pi^2,\ h = 4\pi\lambda^{-1}\sin\theta\,, \tag{1}$$

erhält man durch Integraltransformation die räumlich gemittelte Autokorrelationsfunktion $C(r)$ der Überschusselektronendichte einer Partikel (siehe Guinier & Fournet, 1955):

$$C(r) = (2\pi^2 r)^{-1}\int_0^\infty dhi(h)h\sin(hr)\,. \tag{2}$$

Haben die Partikel im Innern eine konstante Überschusselektronendichte, so ist $C(r)$ durch den Quotienten des räumlich gemittelten Faltungsquadrates der Ewaldschen Gestaltsfunktion $s(\mathbf{r})$ der Partikel und ihres Volumens v gegeben (Hosemann & Bagchi, 1962):

$$C(r) = \frac{\langle s(\mathbf{r}) * s(\mathbf{r})\rangle_\Omega}{v}\,. \tag{3}$$

Aus $C(r)$ kann man nach Méring & Tchoubar-Vallat (1965) und nach Mittelbach & Porod (1965) die Funktion

$$A(l) = -\left[\frac{d^2C(r)/dr^2}{dC(0)/dr}\right],\ r = l \tag{4}$$

berechnen. Bei konvexen Partikeln mit konstanter Elektronendichte im Innern kann $A(l)$ als Verteilungsdichte der Sehnen interpretiert werden.

Die Momente C_n und A_n

Die aus Röntgen-Kleinwinkelstreukurven bestimmbaren Parameter der Konformation der untersuchten Objekte werden durch die Funktionen $C(r)$ und $A(l)$ beschrieben, insbesondere auch durch deren Momente

$$C_n = \int_0^L drr^n C(r)\,, \tag{5}$$

$$A_n = \int_0^L dll^n A(l)\,. \tag{6}$$

Nach Damaschun & Pürschel (1968) bestehen zwischen den C_n und A_n die Beziehungen

$$C_n = (n+1)^{-1}(n+2)^{-1}A^{-1}_1 A_{n+2}\,, \tag{7}$$

$$A_1 = \lim_{r\to 0} -[dC(r)/dr]^{-1}\,. \tag{8}$$

Die Momente C_n und A_n bestimmen u.a. die von Porod (1951) eingeführten charakteristischen Kennzahlen disperser Systeme (Damaschun & Pürschel, 1969).

Die Momente $A_{n\ \mathrm{exp}}$, und damit nach den Gleichungen (7) und (8) auch die Momente $C_{n\ \mathrm{exp}}$, können aus der experimentell erhaltenen Streukurve $I(h)$ mittels folgender Beziehungen berechnet werden:

$$A_1 = \frac{4}{\pi k}\int_0^\infty dhh^2 I(h)\,, \tag{9}$$

$$A_2 = \frac{4}{k}\int_0^\infty dhhI(h)\,, \tag{10}$$

$$A_3 = \frac{24}{\pi k}\int_0^\infty dhI(h)\,, \tag{11}$$

$$A_4 = \frac{24}{k}I(0)\,, \tag{12}$$

$$A_5 = \frac{320}{\pi k}\left[\lim_{h\to 0}\frac{d[\ln J(h)]}{d(h^2)}\right]\int_c^\infty dhI(h)\,, \tag{13}$$

$$A_6 = \frac{360}{k}I(0)\lim_{h\to 0}\frac{d[\ln I(h)]}{d(h^2)}\,, \tag{14}$$

$$L = \lim_{n\to\infty}\sqrt[n]{A_n}\,. \tag{15}$$

Es gelten folgende Abkürzungen

$$k = \lim_{h\to\infty} [\overline{h^4 I(h)}] , \qquad (16)$$

$$J(h) = 2\int_0^\infty dt I[(h^2+t^2)^{1/2}] . \qquad (17)$$

Gleichungen (9)–(12) wurden durch partielle Integration von Gleichung (2) und der entsprechenden Inverstransformation unter Benutzung der Gleichungen (7) und (8) erhalten. Gleichung (14) entspricht der Guinierschen Näherung in der Röntgen-Kleinwinkelstreuung (siehe Hosemann & Bagchi, 1962); Gleichung (13) ist nach Damaschun & Pürschel (1969) eine entsprechende Näherung für spaltverschmierte Streukurven $J(h)$ (17). Gleichung (16) ist eine Näherungsbeziehung für den geglätteten Verlauf der Streukurve bei grossen Streuwinkeln. Die Gültigkeit dieser von Debye & Bueche (1949), Debye, Anderson & Brumberger (1957) und von Porod (1951) für Zweiphasensysteme beschriebenen Näherung ist von Guinier & Fournet (1955), Schmidt (1959), Hosemann & Bagchi (1962), Kirste & Porod (1962) diskutiert worden. L ist der grösste Durchmesser der untersuchten Partikeln der nach Damaschun und Mitarbeitern (Damaschun, Kley, Müller & Pürschel, 1968; Damaschun, Müller & Pürschel, 1968) durch die numerische Berechnung der Funktionen $C(r)$ und $dC(r)/dr$ aus der Streukurve bestimmt werden kann.

Die Momentegleichungen

Sind für verschiedene Modellkörperklassen mit den geometrischen Parametern $(R, w_1, w_2, \ldots w_j)$ der ihnen angehörenden Körper, z.B. für alle dreiachsigen Ellipsoide mit der Halbachse R und den Elongationen w_1, w_2, die Gleichungen

$$A_{i\ \mathrm{theor}} = A_i(R, w_1, w_2, \ldots w_j) \qquad (18)$$

bekannt, wird das bei $j < i$ überbestimmte System der Momentegleichungen

$$A_{i\ \mathrm{exp}} = A_{i\ \mathrm{theor}}(R, w_1, w_2, \ldots w_j) \qquad (19)$$

mit den zunächst unbekannten Parametern $(R, w_1, w_2, \ldots w_j)$ nur dann widerspruchsfreie Lösungen haben, falls die untersuchten Partikeln der Modellkörperklasse angehören, für die die Gleichungen (18) gelten.

Existieren keine Lösungen der Gleichungen (19) oder sind die erhaltenen nicht widerspruchsfrei, so kann man alle Körper der Körperklasse (18) ausschliessen. Existieren dagegen widerspruchsfreie Lösungen, erhält man durch die Gleichungen (19) die Abmessungen und die Form der untersuchten Partikeln. Andernfalls muss untersucht werden, ob die Gleichungen (19) anderer Körperklassen widerspruchsfreie Lösungen haben.

Rotationsellipsoide

Für die Körperklasse der oblaten Rotationsellipsoide mit den Halbachsen (R, R, wR), $w<1$, lautet das Gleichungssystem (18):

$$\begin{aligned} A_1 &= \tfrac{8}{3} R z w^{-1} \sqrt{1-w^2} , \\ A_2 &= 4R^2 z \ \mathrm{Arsh}(\sqrt{w^{-2}-1}) , \\ A_3 &= \tfrac{32}{5} R^3 z \arcsin(\sqrt{1-w^2}) , \\ A_4 &= \tfrac{32}{3} R^4 z \sqrt{1-w^2} , \\ A_5 &= \tfrac{64}{7} R^5 z [w\sqrt{1-w^2} + \arcsin(\sqrt{1-w^2})] , \\ A_6 &= \tfrac{32}{3} R^6 z \sqrt{1-w^2}(2+w^2) , \\ L &= 2R ; \\ z &= [w^{-1}\sqrt{w^{-2}-1} + \mathrm{Arsh}(\sqrt{w^{-2}-1})]^{-1} . \end{aligned} \qquad (18a)$$

Für prolate Rotationsellipsoide mit den Halbachsen (R, R, wR), $w>1$, als Modellkörper lautet das Gleichungssystem (18):

$$\begin{aligned} A_1 &= \tfrac{8}{3} R p w^{-1} \sqrt{w^2-1} , \\ A_2 &= 4R^2 p \arcsin(\sqrt{1-w^{-2}}) , \\ A_3 &= \tfrac{32}{5} R^3 p \ \mathrm{Arsh}(\sqrt{w^2-1}) , \\ A_4 &= \tfrac{32}{3} R^4 p \sqrt{w^2-1} , \\ A_5 &= \tfrac{64}{7} R^5 p [w\sqrt{w^2-1} + \mathrm{Arsh}(\sqrt{w^2-1})] , \\ A_6 &= \tfrac{32}{3} R^6 p \sqrt{w^2-1}(2+w^2) , \\ L &= 2Rw ; \\ p &= [w^{-1}\sqrt{1-w^2} + \arcsin(\sqrt{1-w^2})]^{-1} . \end{aligned} \qquad (18b)$$

Für den in beiden Gleichungssystemen (18*a*) und (18*b*) enthaltenen Grenzfall von Kugeln mit dem Radius R erhält man für die Momente ihrer Sehnenverteilungsdichte:

$$\begin{aligned} A_1 &= \tfrac{4}{3} R , \\ A_2 &= 2R^2 , \\ A_3 &= \tfrac{16}{5} R^3 , \\ A_4 &= \tfrac{16}{3} R^4 , \\ A_5 &= \tfrac{64}{7} R^5 , \\ A_6 &= 16 R^6 , \\ L &= \lim_{n\to\infty} \sqrt[n]{A_n} = 2R . \end{aligned} \qquad (18c)$$

Anwendungsbeispiel

Die Formbestimmung mittels der Lösung der Gleichungen (19) wurde zunächst durch die Auswertung von berechneten Streukurven von Modellkörpern erprobt. Um bei Rotationsellipsoiden die Bestimmung von R und w getrennt voneinander durchführen zu können, wurden die Gleichungen (19) durch Potenzieren linearisiert und paarweise durcheinander dividiert.

Bei der Auswertung der von Mittelbach & Porod (1962) berechneten Streukurve eines prolaten Rotationsellipsoids mit der Halbachse $R = 48{,}5$ Å und der

Exzentrizität $w=1{,}8$ wurden aus (18*b*) die Werte $R=48{,}31$ Å und $w=1{,}809$ erhalten. Dagegen besitzen die Gleichungen (18*a*) mit den aus dieser Streukurve berechneten Werten $A_{i\,\mathrm{exp}}$ keine widerspruchsfreien Lösungen. Die Untersuchung weiterer Streukurven brachte ähnliche Ergebnisse.

Durch das beschriebene Verfahren kann bei der Formbestimmung von Molekülen oder Molekülaggregaten der langwierige Vergleich der gemessenen Streukurve mit einer Vielzahl von berechneten Streukurven zunächst umgangen werden und braucht nur noch gezielt zur Kontrolle des Ergebnisses eingesetzt werden.

Herrn Professor Dr R. Hosemann, Berlin, danken wir für seine anregenden und kritischen Diskussionsbemerkungen.

Literatur

Damaschun, G., Kley, G., Müller, J. J. & Pürschel, H.-V. (1968). *Acta biol. med. germ.* **20**, 409.

Damaschun, G., Müller, J. J. & Pürschel, H.-V. (1968). *Phys. Verh.* **19**, 155.

Damaschun, G. & Pürschel, H.-V. (1968). *Acta biol. med. germ.* **21**, 401.

Damaschun, G. & Pürschel, H.-V. (1969). *Mh. Chem.* **100**, 510.

Debye, P. & Bueche, A. M. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 518.

Debye, P., Anderson, H. R. & Brumberger, H. (1957). *J. Appl. Phys.* **28**, 679.

Guinier, A. & Fournet, G. (1955). *Small-Angle Scattering of X-rays*. New York: John Wiley.

Hosemann, R. & Bagchi, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. Amsterdam: North-Holland Publishing Co.

Kirste, R. & Porod, G. (1962). *Kolloid-Z. u.Z. Polymere* **184**, 1.

Malmon, A. G. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 639.

Méring, J. & Tchoubar-Vallat, D. (1965). *C. R. Acad. Sci. Paris.* **261**, 3096.

Mittelbach, P. & Porod, G. (1962). *Acta Phys. austr.* **15**, 122.

Mittelbach, P. & Porod, G. (1965). *Kolloid-Z. u.Z. Polymere* **202**, 40.

Porod, G. (1951). *Kolloid-Z. u.Z. Polymere* **124**, 83; **125**, 51.

Schmidt, P. W. (1959). *J. Appl. Phys.* **30**, 866.

Short Communications

Contributions intended for publication under this heading should be expressly so marked; they should not exceed about 1000 *words; they should be forwarded in the usual way to the appropriate Co-editor; they will be published as speedily as possible. Publication will be quicker if the contributions are without illustrations.*

Acta Cryst. (1969). A**25**, 710

Bemerkung zu *Die Gitterkomplexe der Ebenengruppen* (*Acta Cryst.* A24, 57) (1968) und *Kreispackungsbedingungen in der Ebene* (*Acta Cryst.* A24, 67) (1968).

Von Hans Burzlaff, Werner Fischer und Erwin Hellner, *Mineralogisches Institut der Universität Marburg,* 355 *Marburg/Lahn, Deutschhausstr.* 10, *Deutschland*

(*Eingegangen am* 27. *Mai* 1969)

The authors' work on the lattice complexes of plane groups is related to the earlier publications of N. L. Smirnova and her co-workers.

In den genannten Arbeiten wurde von uns versucht, den Gitterkomplexbegriff an den wesentlich leichter zu überblickenden zweidimensionalen Phänomenen zu verdeutlichen und eine Basis für die Behandlung entsprechender dreidimensionaler Probleme zu schaffen. In diesem Zusammenhang kam es uns einerseits darauf an, eine beschreibende Symbolik für zweidimensionale Gitterkomplexe [basierend auf Hermann (1960)] zu entwickeln und die Beziehungen zwischen verschiedenen Punktlagen bzw. Gitterkomplexen beim Abbau einer Ebenengruppe zu einer ihrer Untergruppen aufzuzeigen (Burzlaff, Fischer & Hellner, 1968). Andererseits sollte an dem Problem der Kreispackungen in dei Ebene veranschaulicht werden, wie durch konsequente Ausnutzung des Gitterkomplexbegriffs der Umfang einer entsprechenden Untersuchung wesentlich reduziert werden kann (Fischer, 1968). Die Gitterkomplexe der Ebenengruppen wurden als bekannt vorausgesetzt, da sie als Analoga der Gitterkomplexe entsprechender Raumgruppen von hemimorphen Kristallklassen (*P*1, *P*2, *Pm*, *Pc*, *Cm*, *Pmm*2, *Pma*2, *Pba*2, *Cmm*2, *P*4, *P*4*mm*, *P*4*bm*, *P*3, *P*3*m*1$_1$, *P*31*m*, *P*6 und *P*6*mm*) implizit in den *Internationalen Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen* (1935) enthalten sind.

Nach Erscheinen unserer Arbeiten wurden wir darauf aufmerksam gemacht, dass eine Tabelle der zweidimensionalen Gitterkomplexe entsprechend unserer Tabelle 1 (Burzlaff, Fischer & Hellner, 1968) jedoch ohne beschreibende Symbolik der Gitterkomplexe bereits von Smirnova & Poteshnova (1966) gegeben wurde. Ausserdem enthalten die Publikationen von Smirnova und Mitarbeiterinnen eine bemerkenswerte Anwendung der zweidimensionalen Gitterkomplexe: Alle Gitterkomplexe bzw. Punktlagen nichtkubischer Raumgruppen lassen sich in eine Folge ebener Netze zerlegen (vgl. auch Sinogowitz, 1939) wie für das hexagonale und das tetragonale System gezeigt wird (Smirnova & Volodina, 1964; Smirnova & Grekova, 1965; Smirnova &