Monatshefte für Chemie 100, 1701—1714 (1969)

Berechnung der Form kolloider Teilchen aus Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen

Von

G. Damaschun, J. J. Müller, H.-V. Pürschel und **G. Sommer**
Sektion Physik der Friedrich-Schiller-Universität,
DDR-69 Jena, Max-Wien-Platz 1

(Eingegangen am 22. Februar 1969)

Es wird eine Methode beschrieben, mit deren Hilfe bei der Auswertung von Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen von verdünnten Lösungen von Partikeln, z. B. von Proteinmolekülen, Viren oder Latexteilchen, streuäquivalente Modellkörper, die die Umrisse der untersuchten Partikeln approximieren, gefunden werden.

1. Aus der Röntgen-Kleinwinkelstreukurve werden sieben charakteristische Kennzahlen, die mittlere Durchschußlänge d, die Charakteristiklänge l, die Charakteristikfläche f, das Charakteristikvolumen v, der mittlere Elektronenabstand $\bar{a}$, der Streumassenradius R_S und der größte Durchmesser L, berechnet. Die Bestimmung dieser Größen kann mittels angegebener Formeln im Anschluß an die ohnehin meist notwendige Entschmierung der Röntgen-Kleinwinkeldiagramme mit Hilfe einer Rechenmaschine erfolgen.

2. Für sogenannte Modellkörperklassen werden Beziehungen zwischen den freien geometrischen Parametern der Körper und diesen charakteristischen Kennzahlen aufgestellt. Für oblate und prolate Rotationsellipsoide sind diese Momentegleichungen angegeben.

3. Durch Gleichsetzen der experimentell ermittelten charakteristischen Kennzahlen mit den Momentegleichungen erhält man im allgemeinen überbestimmte Gleichungssysteme mit den freien Parametern der Modellkörper als unbekannte Größen.

4. Alle Körper der Körperklassen, deren Momentegleichungen mit den experimentell erhaltenen charakteristischen Kennzahlen keine Lösungen besitzen, bzw. bei denen sie nicht widerspruchsfrei sind, können als streuäquivalente Modelle mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

5. Besitzt das Gleichungssystem einer bestimmten Modellkörperklasse widerspruchsfreie Lösungen, so geben diese die Abmessungen und die Form eines momenteäquivalenten Modellkörpers zu den untersuchten Partikeln an. Dieser Körper wird im allgemeinen die Umrisse der untersuchten Partikeln approximieren.

Computation of the Shape of Colloid Particles from Low-Angle X-Ray Scattering

From the low angle X-ray scattering diagrams of monodisperse dilute solutions of particles (protein molecules, virus particles) the moments of the intersect distribution functions and the characteristic constants can be determined. By means of a given set of equations it is possible to determine the particle shape.

The characteristic constants were calculated for prolate and oblate ellipsoids of revolution.

Die Bestimmung der Form von kolloiden globulären Partikeln einheitlicher Größe, z. B. von Proteinmolekülen, Viren oder Latexpartikeln, erfolgt aus ihren Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen durch einen Vergleich der gemessenen Streukurve mit berechneten Streukurven von Modellkörpern[1, 2]. Hierzu werden die Streukurven $S(h)$ meist in einer *Porod*schen Auftragung[2] $\log S = f(\log h)$ gezeichnet.

In dieser Auftragung bewirkt jede lineare Transformation aller geometrischen Abmessungen der streuenden Partikeln eine Verschiebung ihrer Streukurve parallel zur Abszisse, und eine Multiplikation der Streuintensität mit einem konstanten Faktor eine Verschiebung parallel zur Ordinate. Um diese Methode praktisch anzuwenden, benötigt man eine u. U. sehr umfangreiche Sammlung graphischer Darstellungen berechneter Streukurven. Der Umgang mit einem derartigen *Kurvenatlas* erfordert eine gewisse Erfahrung, da die gemessene Streukurve mit einigen Hundert berechneten Kurven verglichen werden muß und ferner die bei Abszissenverschiebungen in verschiedenen Winkelintervallen auftretenden Abweichungen zwischen der gemessenen Kurve und den Modellkurven gegeneinander abgewogen werden müssen.

Die genaue Bestimmung der freien Parameter der Modellkörper erfolgt mittels Vergleich der aus der Streukurve berechneten charakteristischen Kennzahlen mit denen der Modellkörper als Funktion ihrer freien Parameter. Am häufigsten werden der aus der Streukurve ermittelte Streumassenradius R_S und das Volumen v benutzt (siehe z. B.[1]). Von *Mittelbach* und *Porod*[3–5] und von *Klimanek*[6] wurde die Charakteristiklänge l_c, von *Mittelbach*

---

[1] *O. Kratky*, Progr. in Biophys. **13**, 105 (1963).

[2] *P. Mittelbach*, Acta Phys. Austr. **19**, 53 (1964).

[3] *A. Holasek, O. Kratky, P. Mittelbach* und *H. Wawra*, Biochim. Biophys. Acta **79**, 76 (1964).

[4] *P. Mittelbach* und *G. Porod*, Kolloid-Z., Z. Polymere **202**, 40 (1965).

[5] *P. Mittelbach*, Kolloid-Z., Z. Polymere **206**, 152 (1965).

[6] *P. Klimanek*, Ann. Physik **14**, 71 (1964).

und *Porod*[4, 5] und von *Luzzati*[7] die mittlere Durchschußlänge d, von *Damaschun* und *Pürschel*[8–10] die Charakteristikfläche f_c und der mittlere Elektronenabstand $\bar{a}$ und von *Malmon*[11] und von *Damaschun* et al.[12] der größte Durchmesser L zur Formbestimmung herangezogen. *Mittelbach* und *Porod*[4, 5] haben gezeigt, daß aus einem Satz von charakteristischen Kennzahlen bei polydispersen Systemen die Massenverteilungsfunktion und eine mittlere Exzentrizität der streuenden Partikeln ermittelt werden kann, wenn der Typ der Verteilungsfunktion und die Körperklasse der Partikeln, z. B. prolate Rotationsellipsoide, bekannt sind.

In der vorliegenden Abhandlung wird eine erweiterte analytische Auswertung beschrieben, mit deren Hilfe durch Lösung der sogenannten *Momentegleichungen*[13] die Körperklasse und die freien Parameter von streuäquivalen Modellkörpern gefunden werden können.

Grundgleichungen

$S(h)$, $h = 4\pi\lambda^{-1}\sin\vartheta$, sei die entschmierte Röntgen-Kleinwinkelstreukurve einer verdünnten monodispersen Lösung. Durch Messung der *RKWS* bei verschiedenen Konzentrationen der Partikeln kann durch eine Extrapolation die Streukurve $S_0(h)$ des unendlich verdünnten Systems gewonnen werden[1]. Die Partikeln haben im Innern die konstante Elektronendichte ρ_1, das Lösungsmittel habe die Elektronendichte ρ_2. Partikeln und Lösungsmittel seien durch eine gegenüber den Partikelabmessungen schmale Grenzschicht (Oberfläche) getrennt. Durch Absolutmessung der Streuintensität[1, 14] kann die Streukurve $S(h)$, die z. B. in Imp./min registriert wurde, auf die Streuung eines freien Elektrons am Probenort bezogen werden.

Für das Quadrat des Strukturfaktors einer streuenden Partikel gilt

$$F^2(h) = \rho_{12}^2\, v_c\, 4\pi \int_0^\infty C_0(r)\, r^2 \frac{\sin hr}{hr}\, dr, \tag{1}$$

$\rho_{12} = \rho_1 - \rho_2$, v_c ist das Charakteristikvolumen einer Partikel; $F^2(h)$ ist proportional zu $S_0(h)$, $C_0(r)$ ist die räumlich gemittelte Korrelations-

---

7 *V. Luzzati, J. Witz* und *A. Nicolaeff*, J. mol. Biol. **3**, 367, 379 (1961).
8 *G. Damaschun* und *H.-V. Pürschel*, Acta biol. med. germ. **21**, 401 (1968).
9 *G. Damaschun* und *H.-V. Pürschel*, Acta biol. med. germ. **21**, 567 (1968).
10 *G. Damaschun* und *H.-V. Pürschel*, Mh. Chem. **100**, 510 (1969).
11 *A. G. Malmon*, Biochim. Biophys. Acta **26**, 233 (1957).
12 *G. Damaschun, G. Kley, J. J. Müller* und *H.-V. Pürschel*, Acta biol. med. germ. **20**, 409 (1968).
13 *G. Damaschun, H.-V. Pürschel* und *G. Sommer*, Acta cryst. (im Druck).
14 *O. Kratky*, Z. analyt. Chem. **201**, 161 (1964).

funktion einer Partikel. Sie kann durch eine Fourierumkehr von Gl. (1) aus $F^2(h)$ — und damit auch aus $S_0(h)$ — berechnet werden:

$$C_0(r) = (\rho_{12}^2 v_c)^{-1} \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty F^2(h)\, h^2 \frac{\sin hr}{hr} \mathrm{d}h, \tag{2}$$

Nach einem Vorschlag von *Porod*[15] werden noch folgende normierte Streufunktionen eingeführt:

$$\varphi(h) = (\rho_{12} v_c)^{-1} F^2(h), \quad \varphi(0) = v_c, \tag{3}$$

$$\Phi(h) = (\rho_{12}^2 v_c^2)^{-1} F^2(h), \quad \Phi(0) = 1 \tag{4}$$

Die Korrelationsfunktion $C_0(r)$ hängt durch

$$\psi(a)\, [4\pi r^2 v^{-1} C_0(r)]\, r = a \tag{5}$$

mit der Verteilungsdichte $\psi(a)$ der intrapartikulären Abstände a zusammen[16]. Die Verteilungsdichte $A(l)$ der Sehnen, d. h. aller Abstände zwischen Volumenelementen der Oberfläche, einer konvexen Partikel erhält man mittels

$$A(l) = -\left[\frac{\mathrm{d}^2 C(r) / \mathrm{d}r^2}{\mathrm{d}C(0) / \mathrm{d}r}\right] r = l \tag{6}$$

aus der Korrelationsfunktion $C(r)$[4, 17].

Unter den n-ten Momenten der Funktionen $C_0(r)$, $\psi(a)$ und $A(l)$ werden im folgenden die Größen

$$C_n = \int_0^\infty r^n C_0(r)\, \mathrm{d}r, \tag{7}$$

$$\psi_n = \int_0^\infty a^n \psi(a)\, \mathrm{d}a, \tag{8}$$

$$A_n = \int_0^\infty l^n A(l)\, \mathrm{d}l \tag{9}$$

verstanden. Auf Grund der Beziehungen (5) und (6) sind die Momente C_n, ψ_n und A_n durch die Gleichungen

$$\psi_n = \frac{C_{n+2}}{C_2}, \tag{10}$$

$$C_n = \frac{A_{n+2}}{(n+1)(n+2) A_1} \tag{11}$$

---

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

[16] *P. Mittelbach*, Dissertat. Univ. Graz (1962).

[17] *J. Mering* und *D. Tchoubar-Vallat*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **261**, 3096 (1965).

$$\psi_n = \frac{12}{(n+3)(n+4)} \frac{A_{n+4}}{A_4} \tag{12}$$

verknüpft ($n \geqslant 0$). Der Verlauf einer Streukurve ist durch die Angaben von Folgen unendlich vieler Momente C_n, ψ_n oder A_n genauso festgelegt, wie durch die Angabe unendlich vieler Werte $\varphi(h_i)$. Dies kann man beispielsweise durch eine Reihenentwicklung des Integranden in Gl. (1) zeigen.

Die Momente (7), (8) und (9) stehen in einem engen Zusammenhang mit den sogenannten *charakteristischen Kennzahlen* des streuenden Systems, nämlich mit den von *Porod*[15] eingeführten Größen *mittlere Durchschußlänge* d_c, *Charakteristiklänge* l_c, *Charakteristikfläche* f_c, *Charakteristikvolumen* v_c — bei Gültigkeit der eingangs vorausgesetzten Näherungen ist das Charakteristikvolumen v_c gleich dem Teilchenvolumen v (s. u.), dem *mittleren Elektronenabstand* $\bar{a}_c$[10], und dem von *Guinier angegebenen Streumassenradius* R_{sc}.

Die Größe d ist bisher mit $\bar{l}$ bezeichnet worden. Werden Partikeln mit konstanter Elektronendichte im Innern betrachtet, wird der Index c der entsprechenden charakteristischen Kennzahl fortgelassen: $d_c \to d$, $l_c \to l$, $f_c \to f$, $v_c \to v$ (s. o.), $\bar{a}_c \to \bar{a}$ und $R_{sc} \to R_s$.

In der Tab. 1 sind die zwischen den Momenten (7), (8) und (9) und den charakteristischen Kennzahlen bestehenden Relationen dargestellt.

Tabelle 1

n	ψ_n	C_n	A_n
0	1	$\frac{1}{2} l_c$	1
1	$\bar{a}_c$	$\frac{1}{2\pi} f_c$	d_c
2	$2 R_{sc}^2$	$\frac{1}{4\pi} v_c$	$d_c l_c$
3		$\frac{1}{4\pi} v_c \bar{a}_c$	$\frac{3}{\pi} d_c f_c$
4		$\frac{1}{2\pi} v_c R_{sc}^2$	$\frac{3}{\pi} d_c v_c$
5			$\frac{5}{\pi} d_c v_c \bar{a}_c$
6			$\frac{15}{\pi} d_c v_c R_{sc}^2$

Beim Betrachten der Tab. 1 sieht man, daß die Funktion $A(l)$ zumindest von heuristischen Gesichtspunkten her ausgezeichnet ist. Alle bisher in die Theorie der Röntgen-Kleinwinkelstreuung eingeführten charakteristischen Kennzahlen lassen sich durch die Momente dieser Funktion darstellen. Die Tab. 1 kann prinzipiell für höhere Momente vervollständigt werden; eine praktische Bedeutung haben allerdings bisher nur die Momente ψ_{2n} $(n \geqslant 1)$ bei der Berechnung von Streukurven regelmäßig begrenzter Körper durch Reihenentwicklung nach *Porod*[18] gehabt.

Aus dem verallgemeinerten Mittelwertsatz der Integralrechnung folgt — da $C_0(r)$ stetig in $[0, L]$ und $C_0 > 0$ in $(0, L)$ —

$$C_n < L^{n+1} \quad \text{und}$$

$$\lim_{n \to \infty} \sqrt[n]{C_{n-1}} = L, \tag{13}$$

wenn L der größte Durchmesser der Partikeln ist.

Daraus ergibt sich wiederum auf Grund der Gln. (10) und (11)

$$\lim_{n \to \infty} \sqrt[n]{\psi_n} = \lim_{n \to \infty} \sqrt[n]{A_n} = L. \tag{14}$$

Die Momente höherer Ordnung streben also gegen die entsprechenden Potenzen des größten Partikeldurchmessers L.

Von großem praktischen Nutzen für die analytische Formbestimmung ist die Tatsache, daß sich die Momente der Funktionen $\psi(a)$, $C_0(r)$ und $A(l)$ oder die charakteristischen Kennzahlen aus der Streukurve in einfacher Weise bestimmen lassen, ohne die Funktionen ψ, C_0 oder A durch Integraltransformationen numerisch berechnen zu müssen. Eine Ausnahme bildet nur die Bestimmung des *größten Durchmessers* L[19, 20].

Experimentelle Bestimmung der charakteristischen Kennzahlen

In den Tab. 2 bis 5 sind Beziehungen angegeben, nach denen die charakteristischen Kennzahlen des streuenden Systems und damit auch mit Hilfe der Beziehungen, die in der Tab. 1 zusammengestellt sind, die ersten sechs Momente der Sehnenverteilungsdichte aus den theoretischen

---

[18] *G. Porod*, Acta Phys. Austr. **2**, 255 (1948).

[19] *G. Damaschun, H.-V. Pürschel* und *J. J. Müller*, Physik. Verh. **19**, 155 (1968).

[20] *G. Damaschun* und *H.-V. Pürschel*, Acta biol. med. germ. **21**, 865 (1968).

Streukurven $\varphi(h)$ und $\Phi(h)$ oder aus gemessenen Streukurven $S(h)$ und $S(m)$ berechnet werden.

Neben den Streufunktionen $S(h)$ sind auch die dazugehörigen spaltverschmierten Streufunktionen $\widehat{S}(h)$ angeführt,

$$\widehat{S}(h) = 2\int_0^\infty S(\sqrt{h^2+t^2})\,\mathrm{d}t. \tag{15}$$

Bezeichnungen:

Symbol	Bedeutung	Dimension
Φ	normierte Streufunktion [Gl. (4)]	keine
φ	normierte Streufunktion [Gl. (3)]	Å^3
S	Streufunktion	beliebig, z. B. Imp./s
h	$\frac{4\pi\sin\vartheta}{\lambda}$	Å^{-1}
ϑ	*Bragg*scher Winkel = halber Streuwinkel	rad.
λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung	Å
m	Abstand eines Meßpunktes vom Schwerpunkt des Primärstrahlprofils in der Registrierebene	beliebige Längeneinheit
R	Abstand Präparat—Registrierebene	beliebige Längeneinheit (wie m)

Tabelle 2. Berechnung der charakteristischen Kennzahlen aus der normierten Streukurve $\varphi(h)$

$$d = 8\pi\,\frac{1}{k[\varphi(h)]} \tag{2.1}$$

$$l = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \varphi(h)\,h\,\mathrm{d}h \tag{2.2}$$

$$f = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty \varphi(h)\,\mathrm{d}h \tag{2.3}$$

$$v = \varphi(0) \tag{2.4}$$

$$\bar{a} = \frac{8}{\pi}\,\frac{\int_0^\infty \varphi(h)\,\mathrm{d}h}{\varphi(0)}\left[-\lim_{h\to 0}\frac{\mathrm{d}[\ln\widehat{\varphi}(h)]}{\mathrm{d}(h^2)}\right] \tag{2.5}$$

$$R_S = \sqrt{3}\sqrt{-\lim_{h\to 0}\frac{\mathrm{d}[\ln\varphi(h)]}{\mathrm{d}(h^2)}} \tag{2.6}$$

$$k[\varphi(h)] = \lim_{h\to\infty} h^4\,\varphi(h) \tag{2.7}$$

Unter $\ln S$ und $\ln \varphi$ wird der Logarithmus vom Zahlenwert dieser Größe verstanden.

Ein Teil der in den Tab. 2 bis 5 angeführten Gleichungen sind von *Kratky*[1], *Porod*[15] und von *Mittelbach* und *Porod*[4, 5] angegeben worden.

Tabelle 3. Berechnung der charakteristischen Kennzahlen aus der normierten Streukurve $\Phi(h)$

$$d = \frac{4}{\pi} \frac{\int_0^\infty \Phi(h)\, h^2\, \mathrm{d}h}{k[\Phi(h)]} \tag{3.1}$$

$$l = \pi \frac{\int_0^\infty \Phi(h)\, h\, \mathrm{d}h}{\int_0^\infty \Phi(h)\, h^2\, \mathrm{d}h} \tag{3.2}$$

$$f = 2\pi \frac{\int_0^\infty \Phi(h)\, \mathrm{d}h}{\int_0^\infty \Phi(h)\, h^2\, \mathrm{d}h} \tag{3.3}$$

$$v = 2\pi^2 \frac{1}{\int_0^\infty \Phi(h)\, h^2\, \mathrm{d}h} \tag{3.4}$$

$$\bar{a} = \frac{8}{\pi} \int_0^\infty \Phi(h)\, \mathrm{d}h \left[-\lim_{h\to 0} \frac{\mathrm{d}[\ln \widehat{\Phi}(h)]}{\mathrm{d}(h^2)}\right] \tag{3.5}$$

$$R_s = \sqrt{3} \sqrt{-\lim_{h\to 0} \frac{\mathrm{d}[\ln \Phi(h)]}{\mathrm{d}(h^2)}} \tag{3.6}$$

$$k[\Phi(h)] = \lim_{h\to\infty} h^4\, \Phi(h) \tag{3.7}$$

Die Momentegleichungen

Für Modellkörper wie z. B. Kugeln, Hohlkugeln, Ellipsoide, Zylinder, Hohlzylinder, Doppelkegel, Kugelagglomerate u. a. können mittels geometrischer Berechnungen oder aus analytischen Ausdrücken für die Korrelationsfunktion oder die Sehnenverteilungsdichte oder die Abstandsverteilungsdichte oder aus analytischen Ausdrücken für den räumlich gemittelten Strukturfaktor analytische Ausdrücke für die Momente der Sehnenverteilungsdichte und damit auch für die charakteristischen Kennzahlen abgeleitet werden.

Tabelle 4. Berechnung der charakteristischen Kennzahlen aus den gemessenen Streukurven $S(h)$ und $\widehat{S}(h)$

$$d = \frac{4}{\pi} \frac{\int\limits_0^\infty S(h)\, h^2\, \mathrm{d}h}{k[S(h)]} = \frac{\int\limits_0^\infty \widehat{S}(h)\, h\, \mathrm{d}h}{k[\widehat{S}(h)]} \tag{4.1}$$

$$l = \pi \frac{\int\limits_0^\infty S(h)\, h\, \mathrm{d}h}{\int\limits_0^\infty S(h)\, h^2\, \mathrm{d}h} = 2 \frac{\int\limits_0^\infty \widehat{S}(h)\, \mathrm{d}h}{\int\limits_0^\infty \widehat{S}(h)\, h\, \mathrm{d}h} \tag{4.2}$$

$$f = 2\pi \frac{\int\limits_0^\infty S(h)\, \mathrm{d}h}{\int\limits_0^\infty S(h)\, h^2\, \mathrm{d}h} = 2\pi \frac{\widehat{S}(0)}{\int\limits_0^\infty \widehat{S}(h)\, h\, \mathrm{d}h} \tag{4.3}$$

$$v = 2\pi^2 \frac{S(0)}{\int\limits_0^\infty S(h)\, h^2\, \mathrm{d}h} \tag{4.4}$$

$$\bar{a} = \frac{8}{\pi} \frac{\int\limits_0^\infty S(h)\, \mathrm{d}h}{S(0)} \left[-\lim_{h \to 0} \frac{\mathrm{d}[\ln \widehat{S}(h)]}{\mathrm{d}(h^2)} \right] \tag{4.5}$$

$$R_S = \sqrt{3} \sqrt{-\lim_{h \to 0} \frac{\mathrm{d}[\ln S(h)]}{\mathrm{d}(h^2)}} \tag{4.6}$$

$$k[S(h)] = \lim_{h \to \infty} h^4\, S(h), \quad k[\widehat{S}(h)] = \lim_{h \to \infty} h^3\, \widehat{S}(h) \tag{4.7}$$

$$\int\limits_0^\infty S(h)\, h^2\, \mathrm{d}h \approx \int\limits_0^{h'} S(h)\, h^2\, \mathrm{d}h + \frac{k[S(h)]}{h'} \tag{4.8}$$

$$\int\limits_0^\infty \widehat{S}(h)\, h\, \mathrm{d}h \approx \int\limits_0^{h'} \widehat{S}(h)\, h\, \mathrm{d}h + \frac{k[\widehat{S}(h)]}{h'} \tag{4.9}$$

$$\int\limits_0^\infty S(h)\, h\, \mathrm{d}h \approx \int\limits_0^{h'} S(h)\, h\, \mathrm{d}h + \frac{k[S(h)]}{2\, h'^2} \tag{4.10}$$

$$\int\limits_0^\infty \widehat{S}(h)\, \mathrm{d}h \approx \int\limits_0^{h'} \widehat{S}(h)\, \mathrm{d}h + \frac{k[\widehat{S}(h)]}{2\, h'^2} \tag{4.11}$$

$$\int\limits_0^\infty S(h)\, \mathrm{d}h \approx \int\limits_0^{h'} S(h)\, \mathrm{d}h + \frac{k[S(h)]}{3\, h'^3} \tag{4.12}$$

Tabelle 5. Berechnung der charakteristischen Kennzahlen aus den gemessenen Streukurven $S(m)$ und $\widehat{S}(m)$

$$d = \frac{4}{2\pi^2}(\lambda R)\frac{\int_0^\infty S(m)\,m^2\,\mathrm{d}m}{k[S(m)]} = \frac{\lambda R}{2\pi}\frac{\int_0^\infty \widehat{S}(m)\,m\,\mathrm{d}m}{k[\widehat{S}(m)]} \tag{5.1}$$

$$l = \frac{\lambda R}{2}\frac{\int_0^\infty S(m)\,m\,\mathrm{d}m}{\int_0^\infty S(m)\,m^2\,\mathrm{d}m} = \frac{\lambda R}{\pi}\frac{\int_0^\infty \widehat{S}(m)\,\mathrm{d}m}{\int_0^\infty \widehat{S}(m)\,m\,\mathrm{d}m} \tag{5.2}$$

$$f = \frac{(\lambda R)^2}{2\pi}\frac{\int_0^\infty S(m)\,\mathrm{d}m}{\int_0^\infty S(m)\,m^2\,\mathrm{d}m} = \frac{(\lambda R)^2}{2\pi}\frac{\widehat{S}(0)}{\int_0^\infty \widehat{S}(m)\,m\,\mathrm{d}m} \tag{5.3}$$

$$v = \frac{(\lambda R)^3}{4\pi}\frac{S(0)}{\int_0^\infty S(m)\,m^2\,\mathrm{d}m} \tag{5.4}$$

$$\bar{a} = \frac{4(\lambda R)}{\pi^2}\frac{\int_0^\infty S(m)\,\mathrm{d}m}{S(0)}\left[-\lim_{h\to 0}\frac{\mathrm{d}[\ln \widehat{S}(m)]}{\mathrm{d}(m^2)}\right] \tag{5.5}$$

$$R_S = \frac{\sqrt{3}\,(\lambda R)}{2\pi}\sqrt{-\lim_{h\to 0}\frac{\mathrm{d}[\ln S(m)]}{\mathrm{d}[m^2]}} \tag{5.6}$$

$$k[S(m)] = \lim_{h\to\infty} m^4 S(m),\quad k[\widehat{S}(m)] = \lim_{h\to\infty} m^3 \widehat{S}(m) \tag{5.7}$$

$$\int_0^\infty S(m)\,m^2\,\mathrm{d}m \approx \int_0^{m'} S(m)\,m^2\,\mathrm{d}m + \frac{k[S(m)]}{m'} \tag{5.8}$$

$$\int_0^\infty \widehat{S}(m)\,m\,\mathrm{d}m \approx \int_0^{m'} \widehat{S}(m)\,m\,\mathrm{d}m + \frac{k[\widehat{S}(m)]}{m'} \tag{5.9}$$

$$\int_0^\infty S(m)\,m\,\mathrm{d}m \approx \int_0^{m'} S(m)\,m\,\mathrm{d}m + \frac{k[S(m)]}{2\,m'^2} \tag{5.10}$$

$$\int_0^\infty \widehat{S}(m)\,\mathrm{d}m \approx \int_0^{m'} \widehat{S}(m)\,\mathrm{d}m + \frac{k[\widehat{S}(m)]}{2\,m'^2} \tag{5.11}$$

$$\int_0^\infty S(m)\,\mathrm{d}m \approx \int_0^{m'} S(m)\,\mathrm{d}m + \frac{k[S(m)]}{3\,m'^3} \tag{5.12}$$

Diese sind Funktionen der freien Parameter (a, v_q), $q = 1 \ldots j$, der Modellkörper, z. B. der Halbachse a und der beiden Exzentrizitäten v_1 und v_2 eines Ellipsoids:

$$A_i = A_i\,(a, v_1, v_2, v_3, \ldots, v_j). \tag{16}$$

Definition: Unter einer *Körperklasse* wird die Menge aller Modellkörper verstanden, für die *eine* eineindeutige Zuordnungsvorschrift (16) zwischen den freien Parametern und den Momenten der Sehnenverteilungsdichte A_i bzw. den Momenten der Korrelationsfunktion C_i besteht.

Körperklassen sind z. B. die Menge aller prolaten Rotationsellipsoide oder die Menge aller oblaten Rotationsellipsoide.

Mit Hilfe der Beziehungen der Tab. 4 oder 5 und der Gl. (16) einer Körperklasse wird das Gleichungssystem

$$A_{i\ \mathrm{exp}} = A_i\,(a, v_1, v_2, v_3, \ldots, v_j),\ i = 1, 2, \ldots, k \tag{17}$$

aufgestellt. Dieses Gleichungssystem hat für den Fall $j < k$ nur dann widerspruchsfreie Lösungen, wenn die streuenden Partikeln, aus deren Streukurve die Größen der linken Seite des Gleichungssystems berechnet wurden, der Modellkörperklasse, für die die Beziehungen der rechten Seite des Gleichungssystems gelten, angehören.

Für die meisten Partikeln, deren *RKWS* bisher theoretisch diskutiert wurde, ist $j \leqslant 3$. Daher ist es praktisch ausreichend, $k = 6$ zu wählen und das Gleichungssystem (17) durch die Gleichung

$$L_{\mathrm{exp}} = L\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j) \tag{17a}$$

zu ergänzen. L ist der größte Durchmesser der Partikeln, der nach den Gln. (13) und (14) die obere Schranke für die Momente A_i bestimmt.

Das Gleichungssystem (17) kann durch lineare Umformungen auch in der Form

$$\begin{aligned}
d_{\mathrm{exp}} &= d\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)\\
l_{\mathrm{exp}} &= l\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)\\
f_{\mathrm{exp}} &= f\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)\\
v_{\mathrm{exp}} &= v\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)\\
\bar{\bar{a}}_{\mathrm{exp}} &= \bar{\bar{a}}\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)\\
R_{S\ \mathrm{exp}} &= R_S\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)\\
L_{\mathrm{exp}} &= L\,(a, v_1, v_2, \ldots, v_j)
\end{aligned} \tag{18}$$

aufgeschrieben werden.

Bei der Lösung der Gleichungssysteme (17) oder (18) können zwei Fälle auftreten:

1. Es existieren widerspruchsfreie Lösungen für die freien Parameter (a, v_q), d. h., man erhält die Abmessungen und die Form eines Modellkörpers der Körperklasse. Dieser ist dann momenteäquivalent zu den untersuchten Partikeln.

2. Es existieren keine Lösungen oder die erhaltenen sind nicht widerspruchsfrei. Dann sind *alle Körper* der Körperklasse zu den untersuchten Partikeln nicht streuäquivalent.

Bei Eintreten des Falls 2 sind die Gleichungssysteme anderer Körperklassen zu untersuchen, bis Fall 1 eintritt.

Momentegleichungen für Rotationsellipsoide

In den Tab. 6 und 7 sind die analytischen Ausdrücke für die charakteristischen Kennzahlen für zwei Körperklassen — die oblaten und prolaten Rotationsellipsoide — zusammengestellt. Die Momentegleichungen sind aus diesen Beziehungen durch lineare Umformungen zu erhalten[13]. Die Ausdrücke für die mittlere Durchschußlänge d und für die Charakteristiklänge l sind von *Mittelbach* und *Porod*[4] berechnet worden.

Tabelle 6. Charakteristische Kennzahlen von oblaten Rotationsellipsoiden mit den Halbachsen (a, a, av), a — Rotationshalbachse, v — Exzentrizität $(v < 1)$

$$d = \frac{8}{3}\, a \,\frac{1}{v^{-1} + \left(\sqrt{v^{-2} - 1}\right)^{-1} \operatorname{Arsh} \sqrt{v^{-2} - 1}} \tag{6.1}$$

$$l = \frac{3}{2}\, a \,\frac{\operatorname{Arsh} \sqrt{v^{-2} - 1}}{\sqrt{v^{-2} - 1}} \tag{6.2}$$

$$f = \frac{4}{5}\, \pi\, a^2 v \,\frac{\arcsin \sqrt{1 - v^2}}{\sqrt{1 - v^2}} \tag{6.3}$$

$$v = \frac{4}{3}\, \pi\, v'\, a^3 \tag{6.4}$$

$$\bar{a} = \frac{36}{70}\, a \left(v + \frac{\arcsin \sqrt{1 - v^2}}{\sqrt{1 - v^2}}\right) \tag{6.5}$$

$$R_S = a \sqrt{\frac{2 + v^2}{5}} \tag{6.6}$$

$$L = 2\, a \tag{6.7}$$

Tabelle 7. Charakteristische Kennzahlen von prolaten Rotationsellipsoiden mit den Halbachsen (a, a, av), av — Rotationshalbachse, v — Exzentrizität ($v > 1$)

$$d = \frac{8}{3} a \frac{1}{v^{-1} + (\sqrt{1 - v^{-2}})^{-1} \arcsin \sqrt{1 - v^{-2}}} \tag{7.1}$$

$$l = \frac{3}{2} a \frac{\arcsin \sqrt{1 - v^{-2}}}{\sqrt{1 - v^{-2}}} \tag{7.2}$$

$$f = \frac{4}{5} \pi a^2 v \frac{\operatorname{Arsh} \sqrt{v^2 - 1}}{\sqrt{v^2 - 1}} \tag{7.3}$$

$$v = \frac{4}{3} \pi v' a^3 \tag{7.4}$$

$$\bar{a} = \frac{36}{70} a \left(v + \frac{\operatorname{Arsh} \sqrt{v^2 - 1}}{\sqrt{v^2 - 1}} \right) \tag{7.5}$$

$$R_S = a \sqrt{\frac{2 + v^2}{5}} \tag{7.6}$$

$$L = 2 a v \tag{7.7}$$

Diskussion

Der Verlauf einer beliebigen *RKWS* ist durch die Angabe der ersten sechs Momente der Sehnenverteilungsdichte und durch den größten Durchmesser der streuenden Partikel noch nicht vollständig festgelegt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen bei der Erprobung der Methode scheint jedoch eine Unterscheidung zwischen den bei der Auswertung üblicherweise diskutierten Modellkörperklassen (s. o.) mit diesen Größen möglich zu sein. Dieses zunächst verblüffende Ergebnis ist wahrscheinlich durch die Einbeziehung des größten Durchmessers L — und damit des Grenzwertes für beliebig hohe Momente der Sehnenverteilungsdichte oder der Korrelationsfunktion — zu erklären. Außerdem bleibt es dem Auswerter unbenommen, das durch die Lösung der Momentgleichungen erhaltene Ergebnis durch einen jetzt gezielt erfolgenden Streukurvenvergleich zu überprüfen. Mit den Angaben der Tab. 6 und 7 kann entschieden werden, ob die untersuchten Partikeln den Körperklassen oblate oder prolate Rotationsellipsoide angehören. Die Aufstellung der Momentegleichungen für andere Körperklassen ist in Vorbereitung.

Bei der Untersuchung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Proteinmolekülen ist die Bestimmung der mittleren Durchschußlänge d aus verschiedenen Gründen problematisch, u. a. weil die Proteinmoleküle im Innern keine konstante Elektronendichte haben und ferner nicht immer eine sehr dünne Grenzschicht mit sprunghafter Elektronendichteänderung gegenüber dem Lösungsmittel ausgebildet ist. In diesen Fällen ist das Gleichungssystem (18) zur Bestimmung der Form und der Abmessungen der Moleküle geeigneter, da im Gegensatz zum System (17) nur eine Gleichung die Größe d, und damit die Oberfläche, enthält. Diese Gleichung braucht dann im Falle des Auftretens von Schwierigkeiten bei der Bestimmung von d nicht berücksichtigt werden.

Bei der Berechnung weniger freier Parameter einer Körperklasse mit Hilfe von einzelnen Gleichungen des Systems (17) — für das System (18) treffen diese Überlegungen auch zu — werden bei der Verwendung von Gleichungen mit Momenten höherer Ordnung gegenüber denen von niedrigeren Momenten die äußeren Teile der Sehnenverteilungsdichte oder der Korrelationsfunktion mit größerem Gewicht berücksichtigt. Nach Gl. (1) zeigen die Streukurven ein reziprokes Verhalten. Bei der Formbestimmung entspricht die erste Variante einem geringeren „Auflösungsvermögen" der Methode. Ein diesem entsprechender Effekt ist auch aus Streukurvenvergleichen bekannt; die Streukurven geometrisch ähnlicher Körper zeigen in ihrem Innenteil einen sehr ähnlichen Verlauf und unterscheiden sich in steigendem Maße mit wachsendem Streuwinkel.