

# 1. X線コントラストバリエーション

○ 一般式

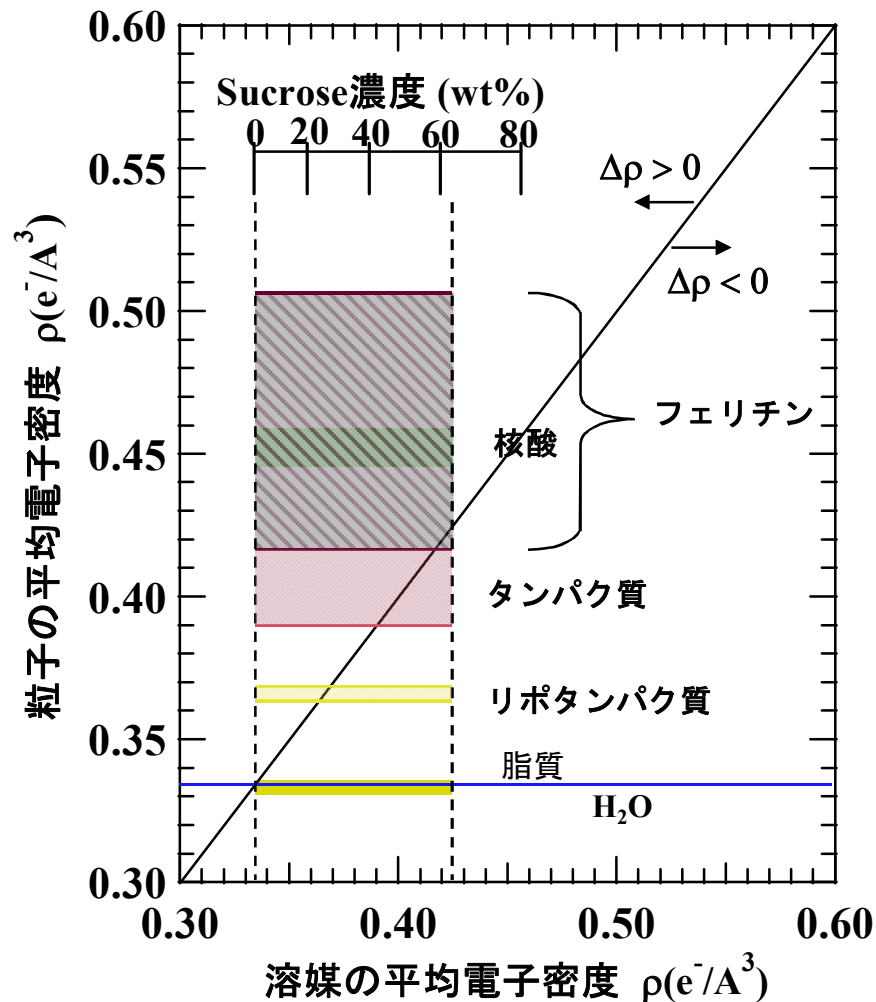
$$I(S) = \Delta\rho^2 I_c(S) + \Delta\rho I_{cs}(S) + I_s(S)$$

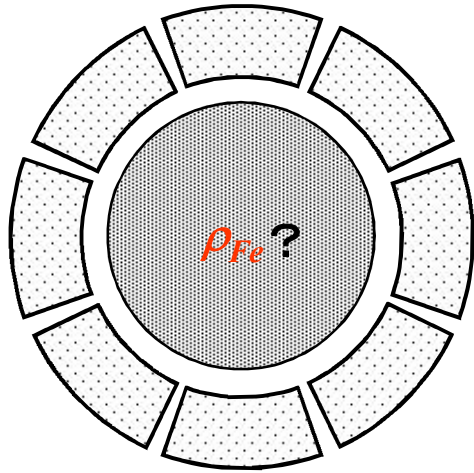
$$\Delta\rho = \bar{\rho}_{solute} - \bar{\rho}_{solvent}$$

○ 2成分系

(電子密度の差が大きい場合)

$$\begin{aligned} I(S) &= I_{apo}(S) + I_{Fe}(S) \\ &= \Delta\rho_{apo}^2 I_{c,apo}(S) \\ &\quad + \Delta\rho_{apo} \Delta\rho_{Fe} I_{c,apo \times c, Fe}(S) \\ &\quad + \Delta\rho_{Fe}^2 I_{c,Fe}(S) \end{aligned}$$





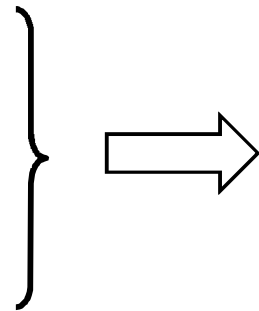
フェリチン	:	$\rho_{ftn}$	,	$V_{ftn}$	,	$M_{ftn}$	;	$R_{ftn}$
アポフェリチン	:	$\rho_{apo}$	,	$V_{apo}$	,	$M_{apo}$	;	$R_{apo}$
鉄コア	:	$\rho_{Fe}$	,	$V_{Fe}$	,	$M_{Fe}$	;	$R_{Fe}$

$$R_{ftn}^2 = f_1 R_{apo}^2 + f_2 R_{Fe}^2 + f_1 f_2 d^2 \quad \left( f_1 = \frac{M_{apo}}{M_{apo} + M_{Fe}}, \quad f_2 = \frac{M_{Fe}}{M_{apo} + M_{Fe}} \right)$$

$$R_{ftn}^2 = \frac{M_{apo}}{M_{apo} + M_{Fe}} R_{apo}^2 + \frac{M_{Fe}}{M_{apo} + M_{Fe}} R_{apo}^2$$

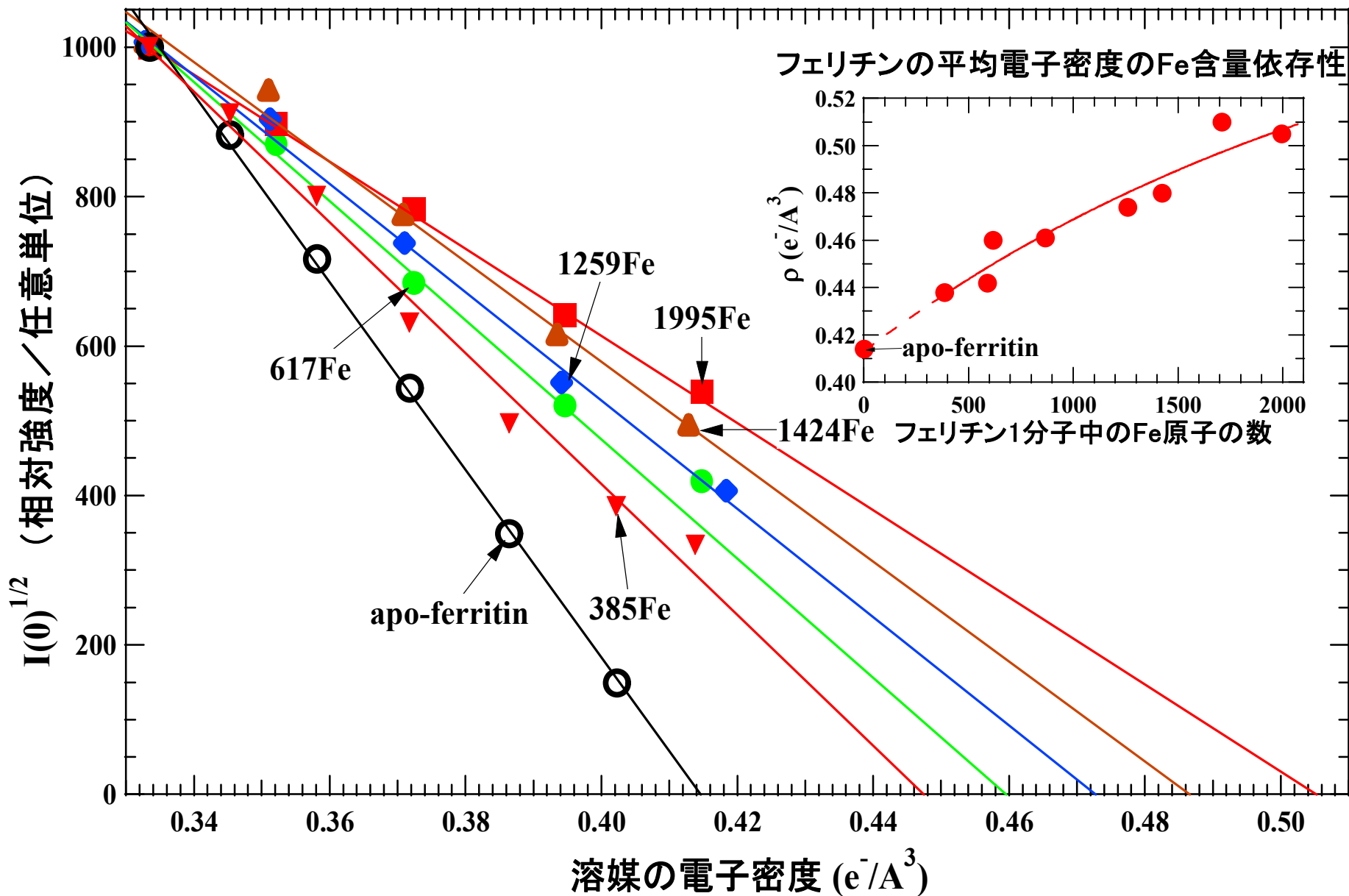
$$\alpha = \frac{R_{apo}^2 - R_{ftn}^2}{R_{ftn}^2 - R_{Fe}^2} = \frac{M_{Fe}}{M_{apo}} = \frac{\rho_{Fe} V_{Fe}}{\rho_{apo} V_{apo}}$$

$$\rho_{ftn} = \frac{\rho_{apo} V_{apo} + \rho_{Fe} V_{Fe}}{V_{apo} + V_{Fe}}$$

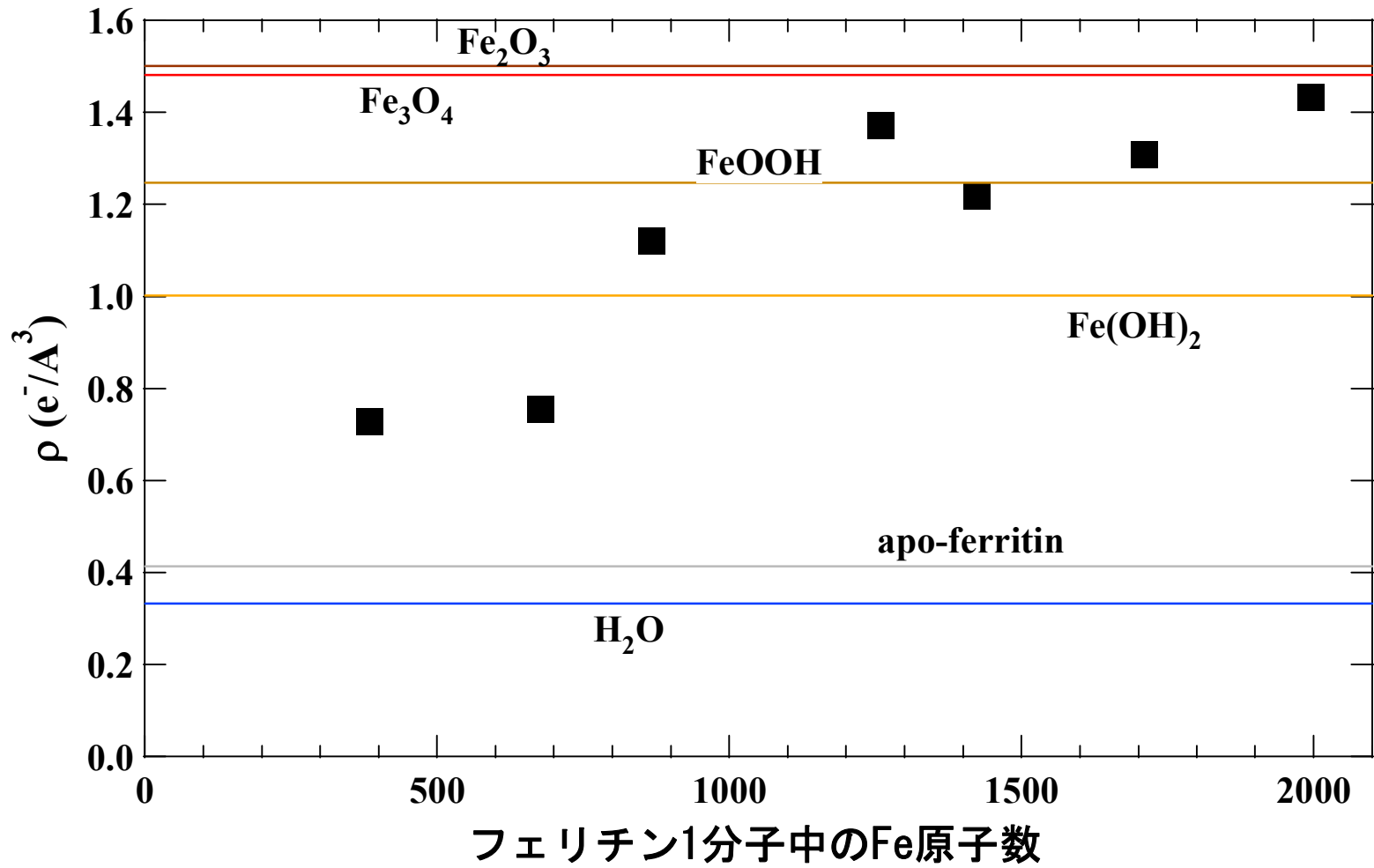


$$\rho_{Fe} = \frac{\alpha \rho_{apo} \rho_{ftn}}{(1 + \alpha) \rho_{apo} - \rho_{ftn}}$$

# Fe含量の異なるフェリチンに対する平均電子密度測定



# 鉄コアの平均電子密度のFe含量依存性

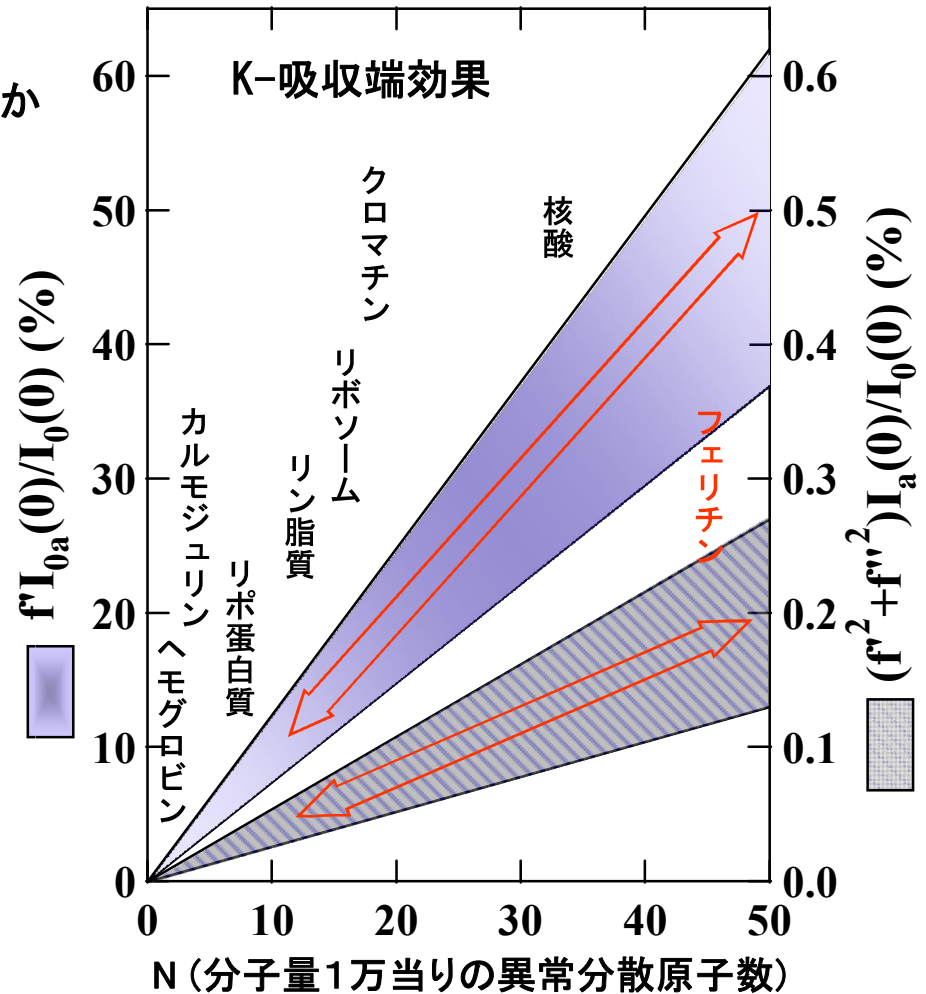


## 2. 異常X線小角散乱 (Anomalous Small-angle X-ray Scattering)

- どの程度の異常分散の効果が期待できるか
- 生体高分子が天然に含む元素はその利用がK吸収端にある。

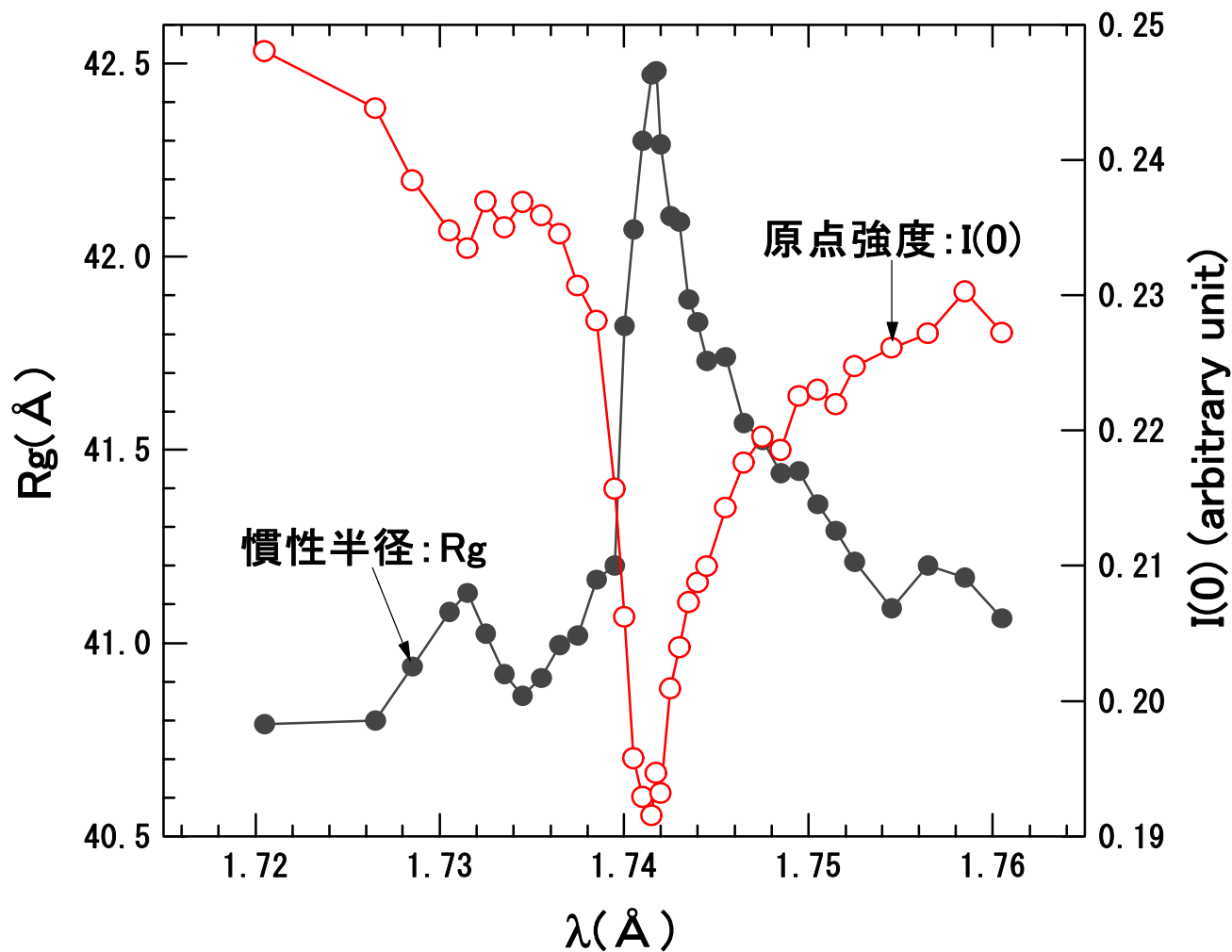
K 吸収端	Z	6	7	8	12	15	16	17	20	26	29	31	34		
	元素	C	N	O	Mg	P	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Ga	Se		
					L <sub>III</sub> 吸収端										
					35	37			53	55	63	65	68	80	
				Br	Rb			I	Cs	Eu	Tb	Er	Hg		
				遠い将来				近い将来・現在				現在・過去			

$$\begin{aligned}
 I(\lambda, S) &= I_0(S) \\
 &+ f'(\lambda)I_{0a}(S) \\
 &+ (f''^2(\lambda) + f'''^2(\lambda))I_a(S)
 \end{aligned}$$



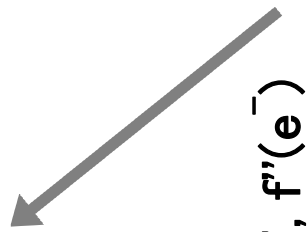
# 慣性半径および原点散乱強度の $f'$ 依存性

約1300個の $\text{Fe}^{2+}$ を含むフェリチン溶液(0.2%)のanomalous SAXSの場合

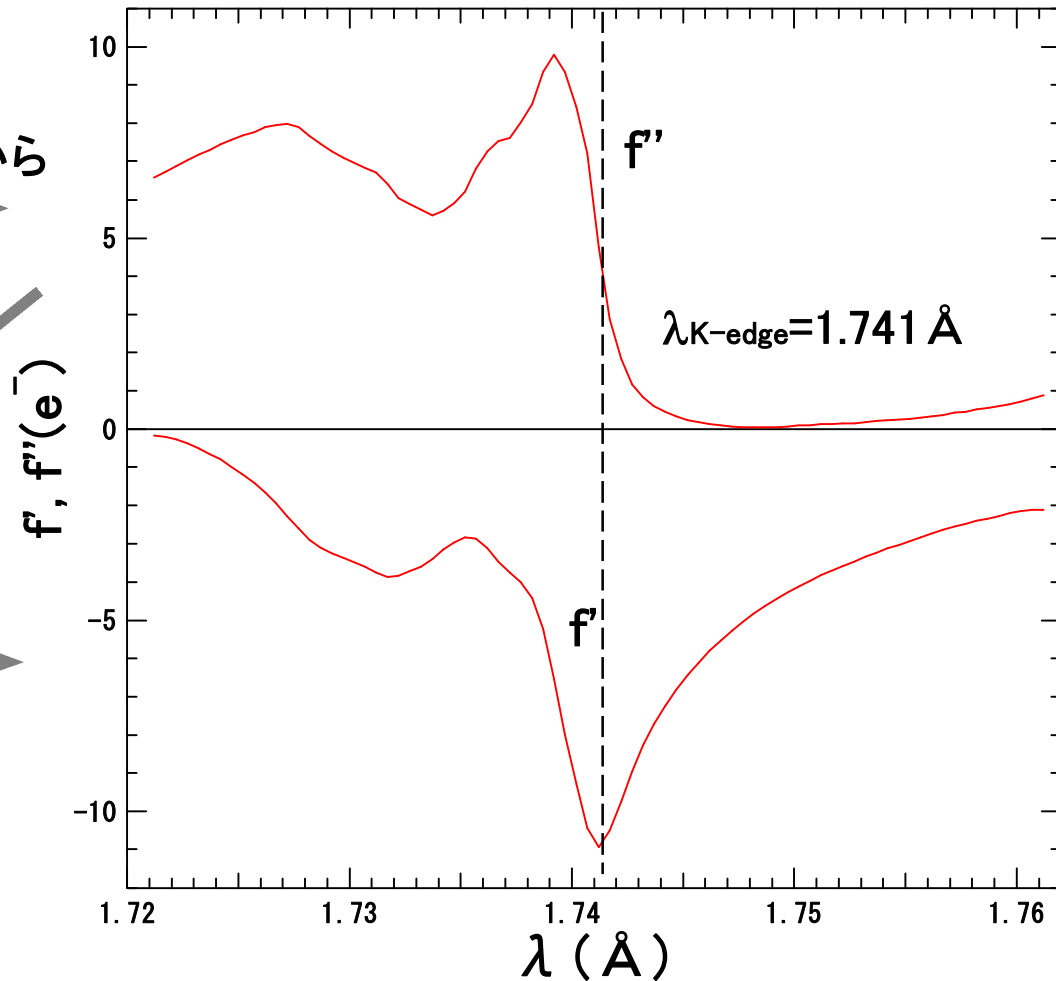


# フェリチン中の鉄原子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) の異常分散因子

フェリチン2%溶液の  
X線吸収スペクトルから

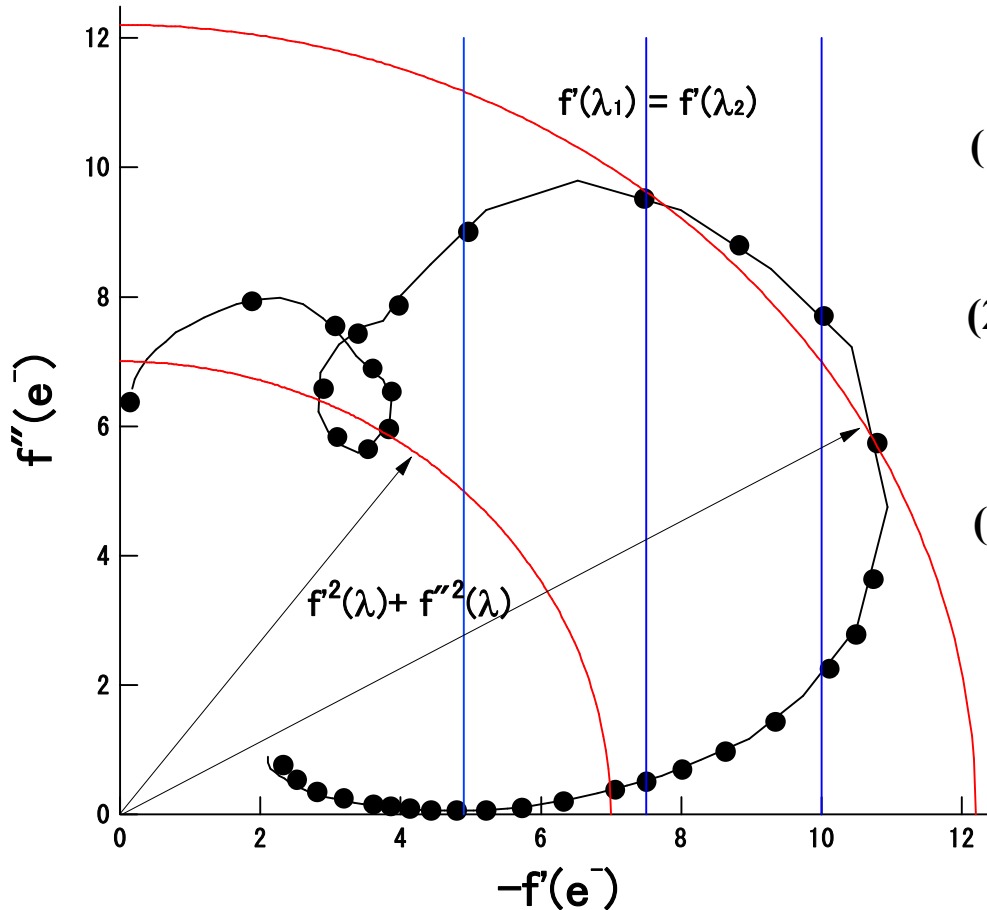


Kramers-Kronig  
relation



# 散乱強度関数のdecomposition

$$I(\lambda, S) = I_0(S) + f'(\lambda)I_{0a}(S) + (f''^2(\lambda) + f''^2(\lambda))I_a(S)$$



- (1)  $\lambda \neq \lambda_{\text{anomalous}}$   
 $I(\lambda, S) = I_0(S)$
- (2)  $f''^2(\lambda_k) + f''^2(\lambda_k) = f''^2(\lambda_1) + f''^2(\lambda_1)$   
 $I(\lambda_k, S) - I(\lambda_1, S) = (f'(\lambda_k) - f'(\lambda_1)) I_{0a}(S)$   
 $\Rightarrow I_{0a}(S)$
- (3)  $f'(\lambda_i) = f'(\lambda_j)$   
 $I(\lambda_i, S) - I(\lambda_j, S) = (f''^2(\lambda_i) - f''^2(\lambda_j)) I_a(S)$   
 $\Rightarrow I_a(S)$

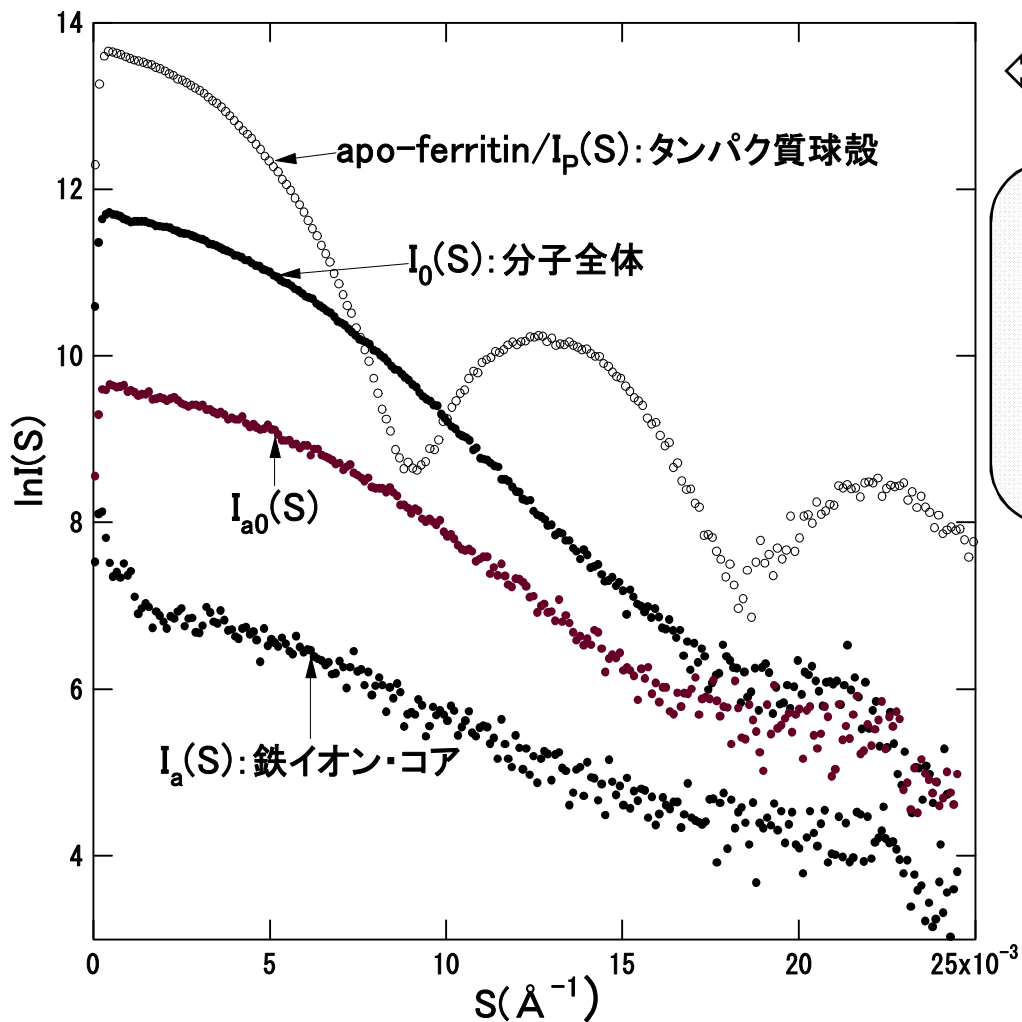
● SAXS測定

— 吸収スペクトル測定



# 散乱強度曲線のdecomposition

## — 結果 —



← 約1300個の鉄原子を含む  
フェリチンの例

$$I_{0a}(S) = (I_0(0)I_a(0))^{1/2} \cdot \exp\left[-\frac{4}{6}\pi^2 S^2 (R_0^2 + R_a^2)\right]$$

$$\ln I_{0a}(S) = -\frac{4}{6}\pi^2 (R_0^2 + R_a^2) \cdot S^2 + \frac{1}{2} \ln I_0(0)I_a(0)$$

分子全体の慣性半径  $R_0 = 40.9 \text{ Å}$



鉄イオンコアの慣性半径  $R_a = 27.7 \text{ Å}$



球と仮定すると  
コアの大きさ  $\approx 71 \text{ Å}$

