





# Modellierung und Strukturanalyse von $\beta$ -Faltblattkristalliten in Spinnenseide

Diplomarbeit

vorgelegt von

Martin Herbert Meling

aus

Pforzheim

angefertigt in der Abteilung für

Theoretische und Computergestützte Biophysik

des Max-Planck-Instituts für Biophysikalische Chemie

Göttingen

2006



Meinen Eltern

Alwin und Sigrid Meling



# Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt sowohl Prof. Dr. Helmut Grubmüller als auch Prof. Dr. Tim Salditt für ihr lebhaftes Interesse, ihre freundliche Unterstützung sowie ihre kritische Begleitung meiner Arbeit.

Dr. Jürgen Haas und Dr. Ulrich Zachariae möchte ich für viele hilfreiche Anregungen und Gespräche danken, ferner für ihr menschliches Verständnis und die freundschaftliche Zusammenarbeit.

Auch Martin Stumpe, Ira Tremmel, Christian Kappel, Marcus Kubitzki, Anja Glišović, Jürgen Lampe und Thorsten Vehoff möchte ich für viele hilfreiche Anregungen und Gespräche danken. Außerdem gilt mein Dank allen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Theoretische und Computergestützte Biophysik für das angenehme Arbeitsklima.

Stephan Ulrich aus dem Institut für Theoretische Physik Göttingen möchte ich für viele Gespräche, Anregungen und Vorschläge sowie für die Überlassung des *crB*-Programms danken.

Meiner Freundin Theresa Daamen möchte ich sowohl für viel Geduld beim Korrekturlesen als auch für ihr Verständnis danken.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Aufbau von Spinnenseide</b>	<b>16</b>
2.1	Proteinstruktur . . . . .	16
2.2	Primärstruktur von Spinnenseide . . . . .	19
2.3	Sekundärstruktur von Spinnenseide . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Röntgendiffraktion</b>	<b>24</b>
3.1	Einführung und Struktur idealer Kristalle . . . . .	24
3.2	Grundlagen der Röntgenbeugung und Braggsche Bedingung . . . . .	26
3.3	Strukturfaktor . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Methoden und Modellierung</b>	<b>31</b>
4.1	Erstellung der Modelle . . . . .	31
4.1.1	Schritt 1: Peptid . . . . .	32
4.1.2	Schritt 2: Faltblatt . . . . .	33
4.1.3	Schritt 3: Kristallit . . . . .	36
4.2	Pulvermittlung . . . . .	41
4.3	Die Methode der Molekulardynamiksimulation . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
5.1	ZIP-Y-Struktur . . . . .	46
5.1.1	Molekulardynamiksimulation . . . . .	46
5.1.2	Pulvermittlung $\varphi$ : Parallel [9.73 10.6 6.95] . . . . .	48
5.1.3	Diskussion . . . . .	49
5.2	ZIP-N-Struktur . . . . .	50
5.2.1	Molekulardynamiksimulation . . . . .	50
5.2.2	Pulvermittlung $\varphi$ : Parallel [9.73 (9.44) 10.6 6.95] . . . . .	53
5.2.3	Pulvermittlung $\varphi$ : Antiparallel [9.73 (9.44) 10.6 6.95] . . . . .	54
5.2.4	Diskussion . . . . .	55
5.2.5	Pulvermittlung $\varphi$ : Antiparallel-Arnott [9.73 10.6 6.95] . . . . .	57
5.2.6	MD-Simulation an einer antiparallelen-Arnott-Struktur . . . . .	60
5.2.7	Diskussion . . . . .	64
5.3	Debye-Waller-Faktor und die $\xi$ - $\tau$ -Mittelung . . . . .	64
5.3.1	Berechnete Beugungsbilder . . . . .	64
5.3.2	Diskussion . . . . .	65

## *Inhaltsverzeichnis*

<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>67</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>69</b>
7.1	Programme . . . . .	69
7.2	Koordinaten-Files . . . . .	71
7.2.1	Peptid aus Abschnitt 4.1.1 . . . . .	71
7.2.2	Koordinaten der parallelen Einheitszelle (973) . . . . .	74
7.2.3	Koordinaten der antiparallele Einheitszelle (Arnott) . . . . .	75
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>78</b>

# 1 Einleitung

Die Spinne *Nephila madagascariensis* (Abbildung 1.1) gehört neben der Spinne *Nephila clavipes* (Abbildung 1.2) zur Familie der Araneidae (Radnetzspinnen). Beide haben sich darauf spezialisiert, Seide herzustellen, um damit Netze zum Beutefang herzustellen.

Die Fähigkeit, Seide zu produzieren, nutzen sie jedoch nicht nur für die Jagd. Sicherungsfäden dienen der schnellen Flucht vor Feinden, andere Fadentypen dem Bau einer Behausung oder dem Verpacken von Beute. Beide Spinnen sind in der Lage, je nach Verwendungszweck unterschiedliche Formen von Seide zu produzieren. Ein typisches Radnetz besteht in erster Linie aus zwei unterschiedlichen Fadentypen; auf der einen Seite aus Rahmenfäden, die das Grundgerüst eines Netzes darstellen, und zum anderen aus den Fäden der Fangspirale (Abbildung 1.3 links).

Diese Fangfäden sind sehr elastisch und dehnen sich im Wind, bei Regen oder bei Berührung durch ein Insekt. Fliegt ein Beutetier in ein Netz, so entkräuseln und dehnen sich die Fangfäden zunächst, um den Stoß aufzunehmen, bevor sie sich wieder einrollen und die Beute festhalten. Der Rahmenfaden, die stärkste Fadenart [24], ist weniger elastisch, besitzt aber eine deutlich höhere Zugfestigkeit als ein Fangfaden.

Für Materialforscher sind beide Fäden von Interesse. Durch Vergleich der mechanischen Eigenschaften beider Fäden mit denen künstlicher Fasern wird deutlich, dass Spinnenseide belastbarer ist. Sie ist sowohl elastisch als auch reißfest. Keine bis dato bekannte Kunstfaser besitzt in diesem Maße beide Eigenschaften zugleich. Des Weiteren ist Spinnenseide leicht und ihre mechanischen Eigenschaften können den unterschiedlichen Verwendungszwecken angepasst werden.

Eine Möglichkeit die mechanischen Eigenschaften von Materialien quantitativ zu untersuchen, ist der Zugversuch. Die interessanten Größen hierbei sind die Zugspannung (Kraft pro Flächeneinheit) und die entsprechende Dehnung. Zusammen stellen sie ein Maß für die Energie dar, die notwendig ist, um einen Faden zum Reißen zu bringen. Das typische Ergebnis eines derartigen Versuchs an Spinnenseide ist im rechten Teil der Abbildung 1.3



Abbildung 1.1: Spinne *Nephila madagascariensis*. Foto: [4].



Abbildung 1.2: Spinne *Nephila clavipes*. Foto: [36].

## 1 Einleitung

zu sehen. In diesem Fall wurde ein einzelner Rahmenfaden der Spinne *Nephila clavipes* bei einer Kraft von 45 mN um ungefähr 27% der Ausgangslänge gedehnt. Rahmenfäden (grün) lassen sich um bis zu 35% der Eigenlänge dehnen, Fäden der Fangspirale (violett) um über 200% (Abbildung 1.3 links).

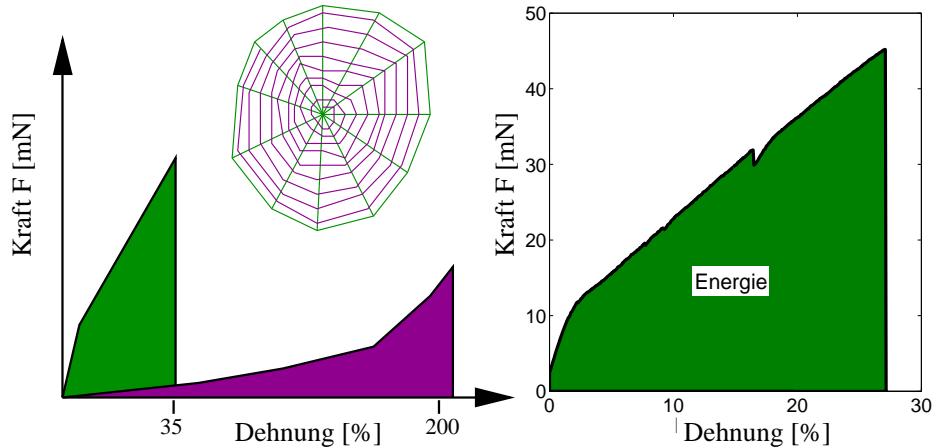


Abbildung 1.3: Links: Schematischer Aufbau eines Spinnennetzes durch Rahmenfäden (grün) und Fangfäden (violett) mit dem zugehörigen Profil einer Kraft-Dehnungsmessung. Modifiziert nach [22]. Rechts: Typischer Verlauf eines Zugversuchs an Rahmenfäden der Spinne *Nephila clavipes*. Modifiziert nach [33].

Material	Zugspannung [Nm <sup>-2</sup> ]	Dehnung [%]	Energie [J Kg <sup>-1</sup> ]
Rahmenfaden	$4 \times 10^9$	35	$1 \times 10^5$
<i>Flagelli</i> -Form	$1 \times 10^9$	$\geq 200$	$1 \times 10^5$
Kevlar	$4 \times 10^9$	5	$1 \times 10^4$
Gummi	$1 \times 10^6$	600	$1 \times 10^4$
Nylon, Typ 6	$7 \times 10^7$	200	$1 \times 10^4$

Tabelle 1.1: Vergleich der mechanischen Eigenschaften künstlicher Materialien mit denen von Spinnenseide (*Nephila clavipes*) [17]. Die Tabelle zeigt die bei Eintritt des Zerreißens gemessenen Größen.

Die Fangspiralfäden werden in der Literatur oft als *Flagelli*-Form-Seide bezeichnet, da sie in einer geißelförmigen Drüse produziert werden (lat. *Flagellum*: Geißel, Peitsche). Tabelle 1.1 zeigt eine Übersicht der mechanischen Eigenschaften unterschiedlicher Fäden im Vergleich zu künstlich hergestellten Materialien und Fasern. Hieraus ist zu erkennen, dass die Zerreißeenergie sowohl bei den Rahmen- als auch bei den Fangspiralfäden um den Faktor 10 größer ist als bei Kevlar, Gummi oder Nylon.

Bei Längenänderungen von Körpern wird Arbeit verrichtet. Ist die Verformung elastisch, so wird die Verformungsarbeit als potenzielle Energie im Körper gespeichert und bei

## 1 Einleitung

Entlastung wieder freigesetzt (Hookesches Gesetz). Bei der plastischen Verformung wird nur ein bestimmter Teil der Verformungsenergie wiedergewonnen und der Körper bleibt deformiert. Typische Werte für reversible Längenänderungen von Spinnenseide liegen bei ca. 3% der Ausgangslänge [33].

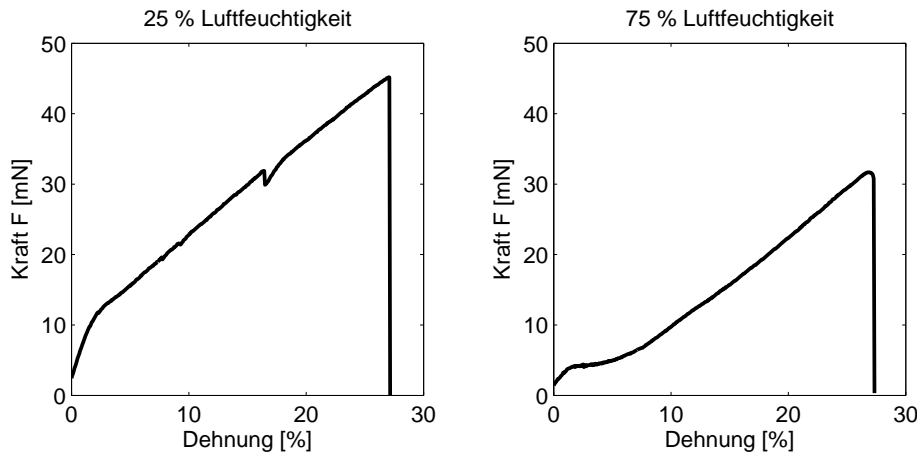


Abbildung 1.4: Effekt von Luftfeuchtigkeit auf Kraft-Dehnungskurven [33].

Wird die Luftfeuchtigkeit in der Umgebung des Spinnfadens erhöht, so ändert sich, neben den Ausmaßen des Fadens, auch das Profil der Kraft-Dehnungskurve. Abbildung 1.4 zeigt die Ergebnisse eines Zugversuchs bei normaler und bei erhöhter Luftfeuchtigkeit. Durch Vergleich beider Kurven wird deutlich, dass das polare Lösungsmittel Wasser die molekulare Struktur und daher die mechanischen Eigenschaften der Seide wesentlich beeinflusst.

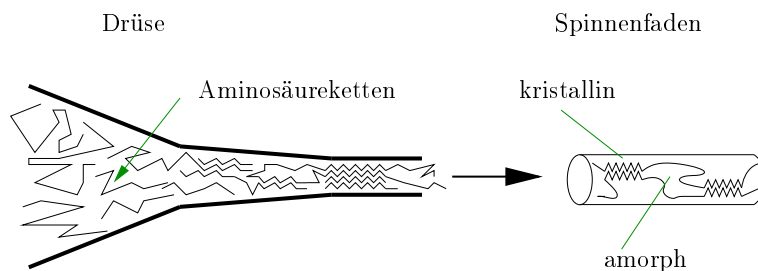


Abbildung 1.5: Vorstellung über Entstehung und Aufbau von Spinnenseide.

Um diesen Effekt sowie das Zustandekommen der einzigartigen Eigenschaften der Seide zu verstehen, ist Kenntnis ihres molekularen Aufbaus notwendig. Biochemische Untersuchungen ergaben, dass sich die Seide aus langen Aminosäureketten, den sogenannten Proteinen, zusammensetzt [15]. Diese Aminosäureketten werden in der Spinndrüse unter Druck zu Fäden gepresst (siehe Abbildung 1.5). Um die Anordnung der molekularen Komponenten der Spinnenseide zu bestimmen, wurden Röntgenstrukturanalysen verwendet.

## 1 Einleitung

Diese auf Streuung basierenden Experimente zeigen, dass Spinnenseide aus geordneten, kristallinen und ungeordneten, amorphen Bereichen besteht (siehe Abbildung 1.6). Die Kristallite rufen die Streubeiträge (Bragg-Peaks) auf dem Detektor hervor. Ungeordnete Bereiche sind als ringförmiger Streuuntergrund zu sehen (amorphe Halo). Die genaue Auswertung eines solchen Röntgenstreubildes ermöglicht es — unter anderem mit Hilfe der Millerschen Indizes — Form, Ausdehnung und Orientierung der Kristallite zu bestimmen (Abbildung 1.7). Sind Ausdehnung und Bestandteile bekannt, so kann eine Einheitszelle — die kleinste sich wiederholende Einheit im Kristallit — bestimmt werden.

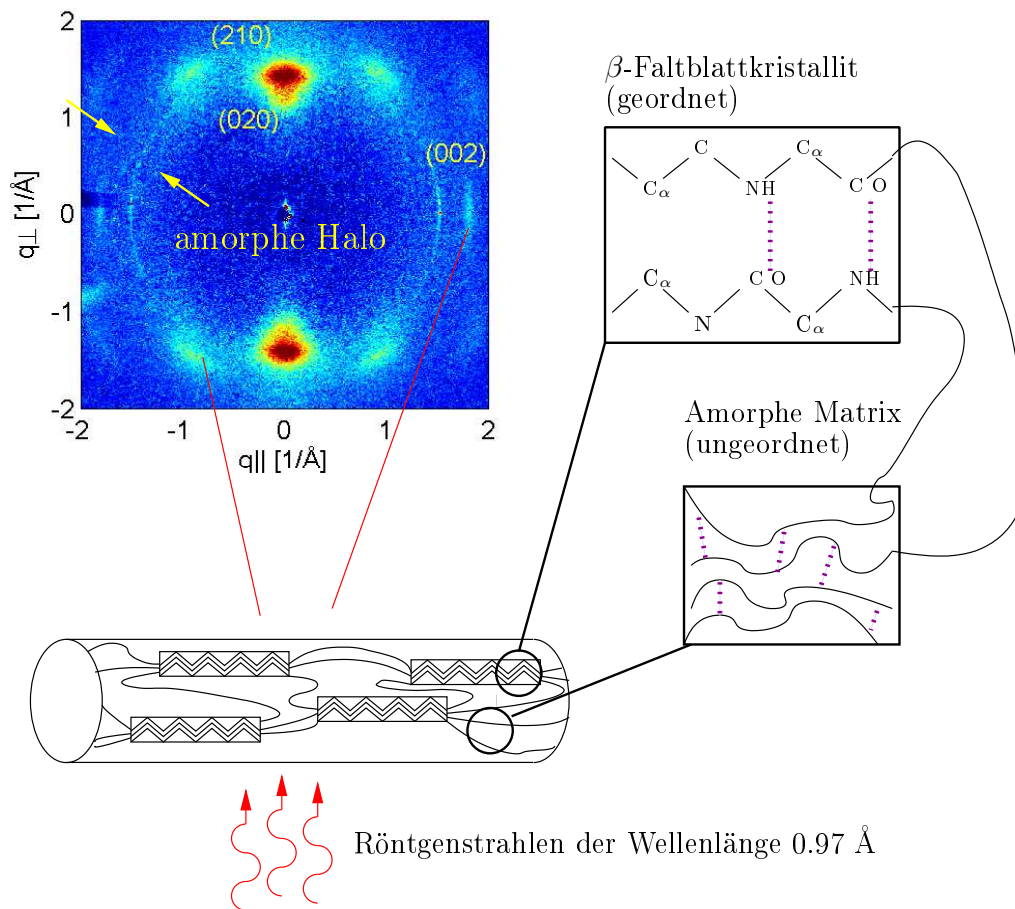


Abbildung 1.6: Röntgenstrukturanalyse von Spinnenseide (Einzelfaden). Links oben: Röntgenbeugungsbild (Messgerät: ID13 ESRF Grenoble. Unveröffentlichter Datensatz von Tim Salditt und Anja Glišović, Institut für Röntgenphysik Göttingen). Links unten: Seidenstruktur bestehend aus geordneten und ungeordneten Bereichen. Rechts: Wasserstoffbrücken (violett) in den geordneten  $\beta$ -Faltblattkristalliten und der amorphen Matrix.

Neben Röntgentechniken kann 2D-NMR-Spektroskopie [31] zeigen, dass die kristallinen Bereiche durch die Aminosäure Alanin dominiert werden, die wiederum unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken regelmäßige Strukturen formt. Diese relativ starren Anordnungen

## 1 Einleitung

werden als Faltblätter bezeichnet (Abbildung 1.6 rechts) und sind die Grundbausteine der Kristallite, die sich vorzugsweise in Richtung der Faserachse orientieren [24]. In den ungeordneten Bereichen konnte experimentell bisher keine eindeutige Struktur festgestellt werden. Inwieweit in diesen amorphen Bereichen ebenfalls Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung beitragen, ist unbekannt.

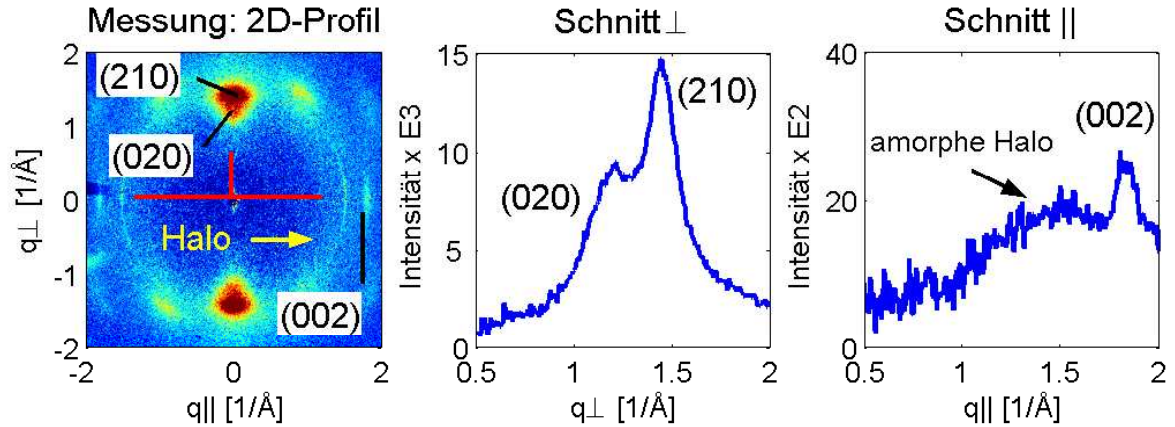


Abbildung 1.7: Ergebnisse einer Röntgenbeugung von Spinnenseide der Spinne *Nephila madagascariensis* und Indizierung mittels Millerscher Indizes. Die roten Linien kennzeichnen die Schnitte parallel und senkrecht zur Faserachse. Links: Zwei-dimensionales Intensitätsprofil. Mitte: Ein-dimensionaler Schnitt senkrecht zur Faserachse ( $q_{\perp}$ ). Der Peak (020) hat die Position  $q_{(020)} \cong 1.18 \text{ \AA}^{-1}$  und der Peak (210) hat die Position  $q_{(210)} \cong 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ . Rechts: Ein-dimensionaler Schnitt parallel zur Faserachse ( $q_{\parallel}$ ). Der Peak (002) hat die Position  $q_{(002)} \cong 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Datensatz siehe Abbildung 1.6.

Die Hauptfrage der Materialforschung ist, welche Bereiche der Seidenstruktur die großen Mengen an Energie aufnehmen können. Um diese Frage zu klären, ist ein Verständnis des molekularen Aufbaus beider Bereiche notwendig. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich auf die geordneten Bereiche. Da Strukturanalysen mittels Röntgenbeugung und NMR-Methoden keine ausreichende Information über die Anordnung der Faltblätter relativ zueinander liefern, wurden computergestützte Modelle erstellt, an denen die Streuung berechnet wurde. Das resultierende Intensitätsprofil wurde dann mit dem des Experiments verglichen. Das Modell wurde solange verbessert, bis eine gute Übereinstimmung der beiden Profile vorlag. Um zu überprüfen, ob sich die modellierten Kristallite in einer stabilen, energetisch günstigen Konformation befinden (Minimum der freien Energie  $G$ ), wurden Molekulardynamiksimulationen durchgeführt.

Kapitel 2 beinhaltet die Grundlagen der Proteine und geht auf das bereits vorhandene Wissen über Spinnenseide ein. Kapitel 3 umfasst die für die Streusimulation notwendigen Grundlagen der Röntgenbeugung und der Festkörperphysik. Kapitel 4 stellt sowohl die verwendeten Methoden als auch die modellierten Strukturen vor. In Kapitel 5 werden die resultierenden Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Zum Abschluss der Arbeit wird eine Zusammenfassung und ein kurzer Ausblick gegeben.

# 2 Aufbau von Spinnenseide

## 2.1 Proteinstruktur

Alle Spinnenfäden bestehen aus Proteinen. Diese wiederum bestehen aus Aminosäuren, die durch Peptidbindungen miteinander verknüpft sind. Zur Charakterisierung der Proteinstruktur unterscheidet man vier Ebenen.

### Primärstruktur

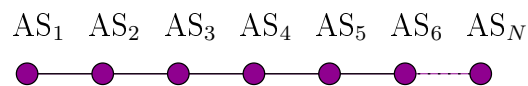


Abbildung 2.1: Primärstruktur (Sequenz der einzelnen Aminosäurebausteine AS<sub>i</sub>): Unterste Ebene der Strukturinformation eines Proteins.

### Sekundärstruktur

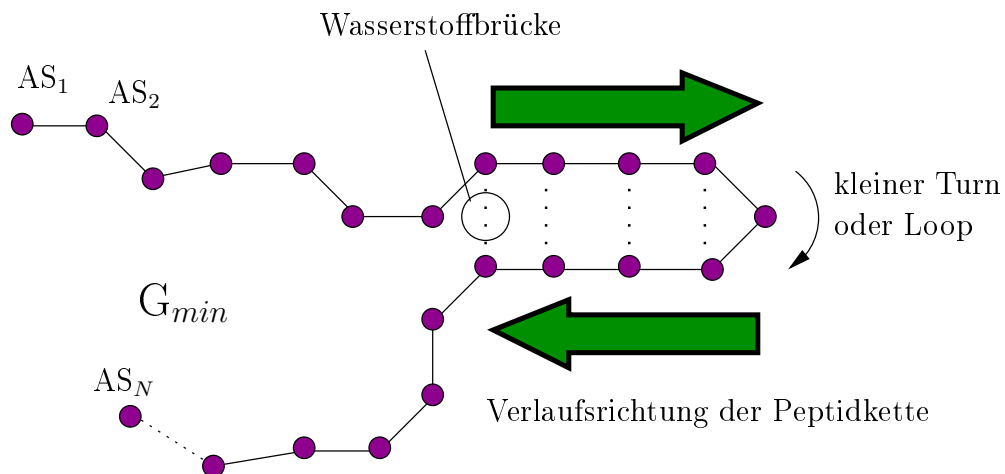


Abbildung 2.2: Sekundärstruktur: Stabilisierung durch Wasserstoffbrücken.

Die Reihenfolge (Sequenz) der Aminosäuren in der Peptidkette wird als Primärstruktur bezeichnet (Abbildung 2.1). Unter Minimierung ihrer freien Energie  $G$  falten sich die Polymerketten in bestimmte Struktur motive. Diese Sekundärstrukturen werden durch die



## 2 Aufbau von Spinnenseide

Ausbildung von Wasserstoffbrücken stabilisiert (Abbildung 2.2). Während sich die Tertiärstruktur auf die drei-dimensionale Struktur eines Proteins in atomarer Auflösung bezieht, beschreibt die Quartärstruktur die Assoziation von Proteinen aus mehreren Untereinheiten. Eine Einführung in die Biologie und Biochemie der Proteine geben unter anderem die Werke [19] und [30].

Die Polymereinheit eines Proteins ist die Aminosäure. Ihre Grundstruktur ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Das zentrale C-Atom wird als  $C_\alpha$ -Atom bezeichnet. Die variable

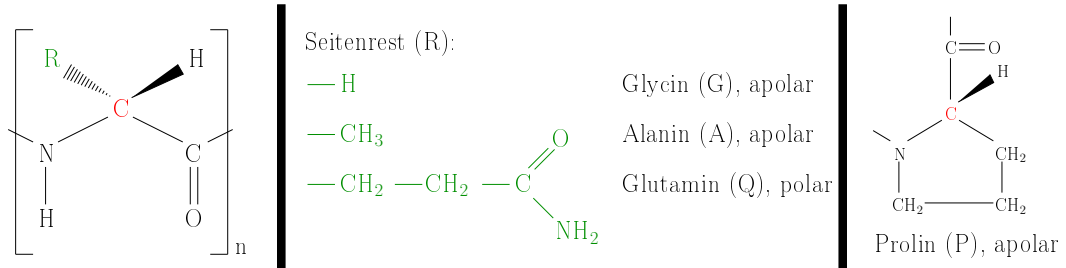


Abbildung 2.3: Links: Grundstruktur einer Aminosäure. Mitte: Aminosäuren unterscheiden sich lediglich durch die Bestandteile der Restgruppe. Rechts: Ringförmige Aminosäure Prolin.

Seitenkette, hier mit  $R$  für Rest gekennzeichnet, ist für die biologischen und chemischen Eigenschaften der Aminosäure verantwortlich. Sie definiert, um welche Aminosäure es sich handelt und bestimmt die Eigenschaften wie Polarität, Löslichkeit und Ladung.

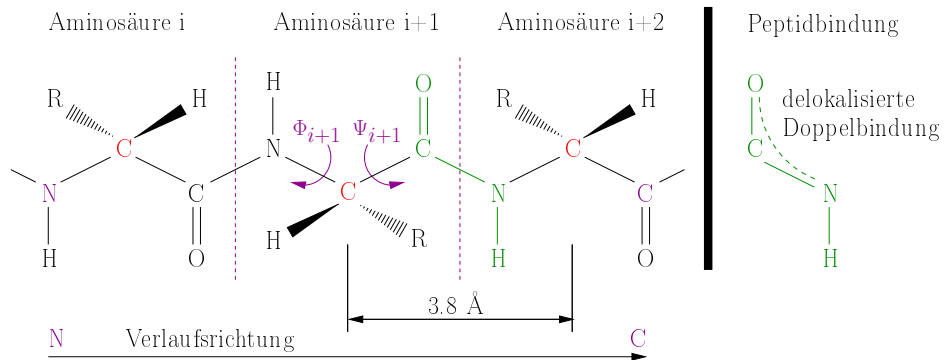


Abbildung 2.4: Links: Tripeptid mit den flexiblen Ramachandran-Winkeln  $\Phi$  und  $\Psi$ . Die Verlaufsrichtung des Peptids orientiert sich am sogenannten NC-Terminus. Rechts: Resonanzhybridstruktur der Peptidbindung.

Die Verbindung zwischen einzelnen Aminosäuren entsteht unter Abspaltung von Wassermolekülen (Polykondensation) und wird als Peptidbindung bezeichnet. Bei dieser Bindung handelt es sich um eine delokalisierte Doppelbindung, die als Resonanzhybrid bezeichnet wird. Sie ist relativ starr und fixiert den Abstand von einem  $C_\alpha$ -Atom zum nächsten auf  $3.8 \text{ \AA}$ . Die variablen Größen in einer Peptidkette sind die Winkel  $\Phi$  und  $\Psi$ ,

## 2 Aufbau von Spinnenseide

die als Ramachandranwinkel bezeichnet werden. Abbildung 2.4 zeigt ein Tripeptid mit der starren Peptideinheit und dem Winkelpaar  $\Phi$  und  $\Psi$ .

Die in der Sekundärstruktur vorhandenen benachbarten Aminosäurereste ordnen sich vorwiegend zu  $\beta$ -Faltblättern oder  $\alpha$ -Helizes zusammen. Bei den Faltblattkonformationen bilden sich Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten Ketten (Abbildung 2.5 links oben). Da diese fast gestreckt sind, bildet sich auf Grund ihrer Zickzackform eine Faltblattstruktur. Bei der Helix beschreibt ein einzelnes Peptid eine Schraubenform, was auf eine andere  $\Phi$ - $\Psi$ -Kombination zurückzuführen ist. Hierbei treten Wasserstoffbrücken zwischen der  $n$ -ten und der  $(n+4)$ -ten Aminosäure auf (Abbildung 2.5 links unten).

In der Ramachandran-Karte (Abbildung 2.5 rechts) werden die Winkel  $\Phi$  und  $\Psi$  gegeneinander aufgetragen. Es zeigt sich, dass je nach Winkelpaareinstellung unterschiedliche Strukturen begünstigt werden. Nicht jede beliebige Winkelkombination ist realisiert,

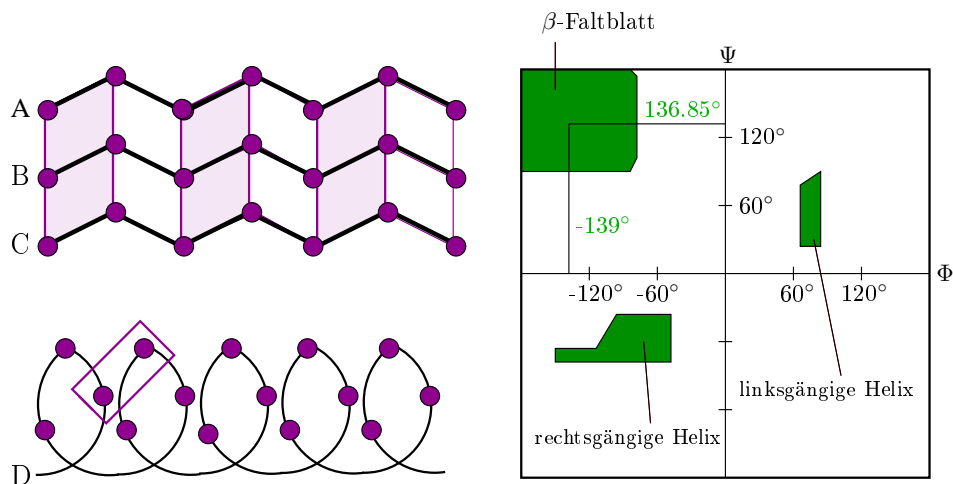


Abbildung 2.5: Links: Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Strukturen (stark vereinfacht).  $\beta$ -Faltblätter entstehen durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken benachbarter Peptidketten (hier A,B und C). In  $\alpha$ -Helizes bildet eine einzelne Kette (hier D) eine Schraubenform und es entstehen Wasserstoffbrücken zwischen der  $n$ -ten und der  $(n+4)$ -ten Aminosäure desselben Moleküls. Rechts: Ramachandrankarte.

da manche Fälle zu sterischen Kollisionen zwischen den einzelnen Atomen führen können. Die Karte zeigt außerdem, dass es für  $\alpha$ -Helizes und  $\beta$ -Faltblattstrukturen mehrere Realisierungsmöglichkeiten innerhalb der grünen Bereiche gibt.

Die Tertiärstruktur ist die nächsthöhere Organisationsstufe von Proteinen. Sie beschreibt die Ausbildung der stabilen Raumstruktur monomerer Proteine, die aus Kombinationen von  $\alpha$ -Helizes und  $\beta$ -Faltblättern sowie den dazwischen liegenden Schleifen und anderen Strukturelementen bestehen. Bei der Ausbildung der Quartärstruktur treten mehrere identische oder nichtidentische, als Untereinheiten bezeichnete, Proteinketten mit jeweils eigener Primär-, Sekundär- und Tertiärstruktur zu einer Funktionseinheit zusammen.

## 2.2 Primärstruktur von Spinnenseide

Die Primärstrukturen von Seiden vieler verschiedener Spinnengattungen sind seit mehr als 10 Jahren bekannt, darunter auch die der Spinne *Nephila clavipes*. Bei den Rahmenfäden ihrer Netze hat sich herausgestellt, dass die Seide aus zwei Proteinen besteht [15]. Diese werden als SPIDROIN 1 und SPIDROIN 2 bezeichnet (Abbildung 2.6 und 2.7). Die

```

QQAGAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAGQGGYGGLEGGQAGQAGAAAAAGGAGQGGYGG
GLGSQGAGRGGQAGAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAGRGGLEGGQAGAAAAAGGAGQ
GGYGGLEGNQGAGRGGQAGAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAGRGGLEGGQAGAAAAAGGAG
QGGYGGLEGGQAGQGGYGGLEGGQAGRGGLEGGQAGAAAAAGGAGQGGLEGGQAGQGA
GASAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAGRGGEGAGAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAGQGGYGG
LGSQGAGRGGLEGGQAGAAAAAGGAGQGGLEGGQAGQAGAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAG
AGRGGLEGGQAGAVAAAAAGGAGQGGYGGLEGGQAGRGGQAGAAAAAGGAGQRGYGGLE
GNQGAGRGGLEGGQAGAAAAAGGAGQGGYGGLEGNQGAGRGGQAGAAAAAGGAGQGGYGG
LGSQGAGRGGQAGAAAAAVGAGQEGIRGQAGQGGYGGLEGGQAGRGGLEGGQAGAAA
AAAAAGGAGQGGLEGGQAGQAGAAAAAGGVRQGGYGGLEGGQAGRGGQAGAAAAAGGAA
GQGGYGGLEGGQGVGRGGLEGGQAGAAAAAGGAGQGGYGGVSGASAAASAAASRLSSPQASS
RVSSAVSNLVASGPTNSAALSSTISNVVSQIGASNPGLSGCDVLIQALLEVVSAIQILG
SSSIGQVNYGSAGQATQIVGQSVYQAL
    
```

Abbildung 2.6: Fragment aus SPIDROIN 1 nach [37] und [7]: Alanin [A], Glycin [G], Prolin [P] und die hydrophile Aminosäure Glutamin [Q]. Sequenzhomologien werden durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

```

PGGYGPGQQPGGYGPGQQPSGPGSAAAAAAAAAAGPGGYGPGQQPGGYGPGQQPGR
YGPQQGPGSPGSAAAAAGSGQQGPGGYGPRQQGPGGYGQQQQPSGPGSAAAAASAAAS
AESGQQGPGGYGPGQQPGGYGPGQQGPGGYGPGQQGPGSPGSAAAAAASGPGQQGPG
GYGPGQQGPGGYGPGQQPSGPGSAAAAAASGPGQQGPGGYGPGQQGPGGYGPGQQGL
SGPGSAAAAAAGPGQQGPGGYGPGQQPSGPGSAAAAAAGPGGYGPGQQGPGGYGPG
GQQGPGSAGSAAAAAAGPGQQGLGGYGPGQQGPGGYGPGQQGPGGYGPGSASAAAAAAG
PGQQGPGGYGPGQQPSGPGSASAAAAAAGPGGYGPGQQGPGGYAPGQQGPGSAS
AAAAAAGPGGYGPGQQGPGGYAPGQQGPGSASAAAAAAGPGGYGPAQQGPGSAS
IAASAAASAGPGGYGPAQQGPGYGPAGSAAASAGAGSAGYGPQSASAAASRLASPDGA
RVASAVSNLVSSGPTSSAALSSVISNAVSQIGASNPGLSGCDVLIQALLEIVSACVTILS
SSSIGQVNYGAASQFAQVVGQSVLSAF
    
```

Abbildung 2.7: Fragment aus SPIDROIN 2 nach [15]: Alanin [A], Glycin [G], Prolin [P] und die hydrophile Aminosäure Glutamin [Q]. Sequenzhomologien werden durch unterschiedliche Farben hervorgehoben.

jeweilige Aminosäuresequenz gibt nur wenige Anhaltspunkte über die räumliche Struktur der Proteine. Es können aber Aussagen über ihre Polarität getroffen werden. Außerdem ist es möglich, dass die Positionen von wichtigen Sequenzgruppen auf bestimmte oder ähnliche Funktionen hindeuten (Sequenzhomologien). Durch Vergleich wird deutlich, dass



## 2.3 Sekundärstruktur von Spinnenseide

Schon früh wurde erkannt, dass Teile der Struktur von Faserproteinen aus fast gestreckten Peptidketten bestehen, die sich unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken zu Faltblattstrukturen organisieren. Die Wasserstoffbrücken bilden hierbei einen rechten Winkel zur Verlaufsrichtung der Peptidketten und befinden sich in den einzelnen Ebenen des Faltblattes (Abbildung 2.9). Bereits 1928 wurde von Meyer und Mark aufgrund ihrer Messungen vermutet, dass sich die Ketten in den kristallinen Bereichen entlang der Faserachse orientieren [21].

..... Wasserstoffbrückenbindung

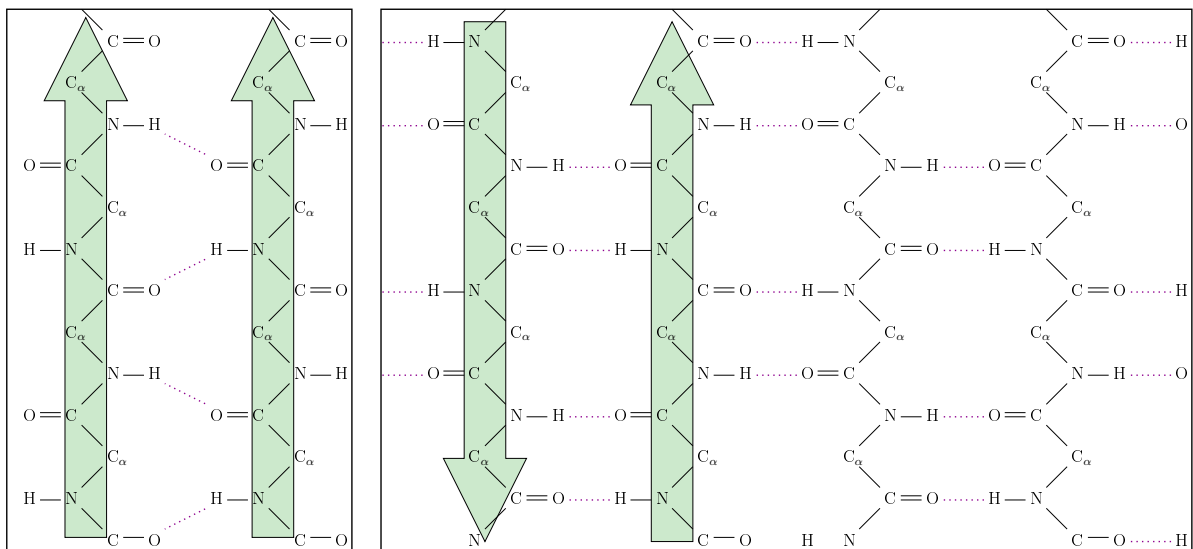


Abbildung 2.9: Links: Parallele Faltblattstruktur. Rechts: Antiparallele Faltblattstruktur.

Bei genauer Betrachtung der  $\beta$ -Faltblattstrukturen ergeben sich zwei Realisierungsmöglichkeiten. In der parallelen Struktur verlaufen benachbarte Ketten bezüglich der Sequenz  $C_\alpha - NH - CO - C_\alpha \dots$  identisch (Abbildung 2.9 links). Im Gegensatz hierzu steht die antiparallele Struktur, die in regelmäßigen Abständen alterniert (Abbildung 2.9 rechts). Zur Vereinfachung werden in graphischen Darstellungen von Proteinen für Bereiche mit Faltblattstruktur Pfeile verwendet, um die Richtung der Peptidketten zu illustrieren (Pfeilrichtung: N nach C, kurz NC-Terminus). Der Unterschied zwischen beiden Strukturen ist auch in der Orientierung der Wasserstoffbrücken zu sehen.

Aktuelle Röntgenbeugungsexperimente und 2D-NMR-Spektroskopien von Spinnenseide bestätigen, dass die Polyalaninbereiche [AAAAAAAA]  $\beta$ -Faltblattstrukturen ausbilden. Von diesen Faltblattstrukturen ist bekannt, dass sie sich zu kleinen Kristallen zusammenlagern, deren Aufbau bisher nicht genau geklärt ist. Die Größenordnung dieser Kristallite liegt im Nanometerbereich. Messungen ergaben Werte von 4-5 nm in Richtung der Wasserstoffbrücken, 2-2.6 nm in Richtung der Seitengruppen und 5.5-7 nm entlang der

## 2 Aufbau von Spinnenseide

Peptidkette [13]. Am Aufbau dieser Kristallite sind vorwiegend drei Bindungstypen beteiligt (Abbildung 2.10). Entlang der Peptidkette (z-Achse, 7 nm Kristallitlänge) wirken die stärksten, die kovalenten Bindungen. In der Faltblattebene (x-Achse, 5 nm Kristallitlänge) stabilisieren die bereits angesprochenen Wasserstoffbrücken die Struktur. In Richtung

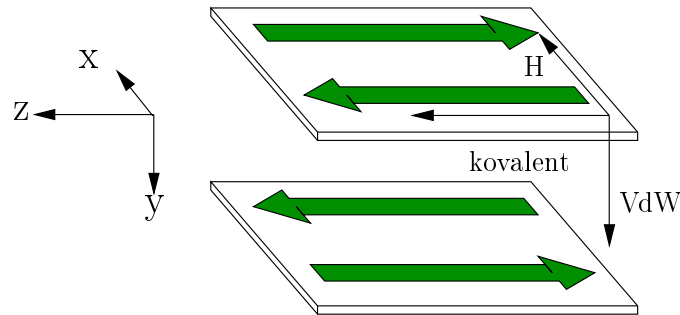


Abbildung 2.10: Stabilisierung der  $\beta$ -Faltblattkristallite durch drei Bindungstypen [34].

der y-Achse (2 nm Kristallitlänge) sind die Seitenreste der Aminosäuren orientiert und es wirken Van-der-Waals-Kräfte (VdW), die die einzelnen Faltblattebenen zueinander in Position halten und mit deren Hilfe die Ebenen gepackt werden (Abbildung 2.10). Die Van-der-Waals-Kräfte sind relativ schwach, so dass es zu Bewegungen zwischen den einzelnen Ebenen kommen kann. In diesem Fall korrespondiert die geringste Ausdehnung eines Kristallits mit der schwächsten Wechselwirkung.

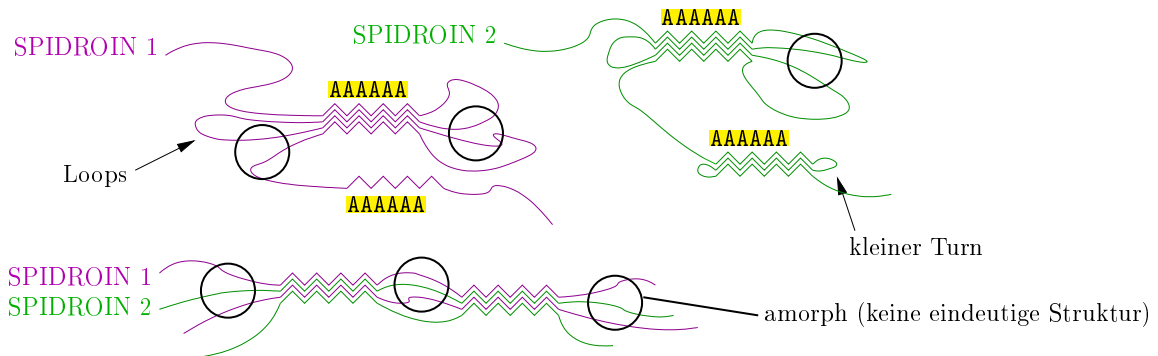


Abbildung 2.11: Verschiedene Aufbaumöglichkeiten der  $\beta$ -Faltblattkristallite. Oben: SPIDROIN 1 und SPIDROIN 2 bilden unabhängig voneinander Faltsheetstrukturen. Antiparallelität ist über kleine Loops bzw. Turns (Kehren) gegeben. Unten: SPIDROIN 1 und SPIDROIN 2 sind gleichermaßen am Aufbau der Faltsheetstruktur beteiligt. Schwarze Kreise symbolisieren amorphe Bereiche.

In welcher Form die Polyalaninbereiche der Proteine SPIDROIN 1 und SPIDROIN 2 am Aufbau eines Kristallits beteiligt sind, ist unklar. Abbildung 2.11 zeigt hierfür zwei verschiedene Möglichkeiten. Eine weitere offene Frage ist, inwieweit andere Aminosäuren

## 2 Aufbau von Spinnenseide

zum Aufbau der Kristallite beitragen. Um einen Kristallit der Länge 7 nm zu realisieren, sind ca. 20 Alaninreste in Folge notwendig. Die längste Polyalanineinheit (siehe Primärstruktur Abbildung 2.5) umfasst lediglich 10 Reste. Dies legt die Vermutung nahe, dass auch andere Aminosäuren am Bau der  $\beta$ -Faltblattkristallite beteiligt sind.

Für den amorphen, unstrukturierten Bereich der Seide (siehe Abbildung 2.11, schwarze Kreise) wurden bis heute experimentell keine Strukturmodelle gefunden. Auf Basis von Messergebnissen [31] wird aber eine ausgeprägte helikale Struktur vermutet. Die verwendete Methode der 2D-NMR-Spektroskopie deutet auf eine bevorzugte Winkeleinstellung im amorphen Bereich hin. Dies würde bedeuten, dass durch identische, sich wiederholende Winkeleinstellungen helikale Strukturen entstehen. Röntgenbeugung konnte dies bisher nicht bestätigen.

Eine andere Methode zur Bestimmung von Proteinstrukturen sind Molekulardynamiksimulationen am Computer. Ein Beispiel hierfür ist die Veröffentlichung [27], die der amorphen Matrix ebenfalls eine Spiralstruktur zuordnet. Die Struktur wird in der Literatur als  $\beta$ -turn-Spirale bezeichnet, konnte aber experimentell nicht bestätigt werden.

# 3 Röntgendiffraktion

## 3.1 Einführung und Struktur idealer Kristalle

Die Abbildung 1.7 zeigt sowohl das zwei-dimensionale Beugungsbild als auch den zugehörigen ein-dimensionalen Schnitt eines Röntgenbeugungsexperiments von Spinnenseide. Die amorphe Matrix ist als ringförmiger Streuuntergrund zu sehen, während die geordneten Faltblattkristallite für die charakteristischen Intensitätsprofile verantwortlich sind. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, solche Röntgenbeugungsmessungen zu berechnen, um aus den resultierenden Intensitätsverteilungen Rückschlüsse auf die Struktur der Kristallite zu ziehen. Hierbei wurde die Modellstruktur solange variiert, bis eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem Intensitätsprofil des Experiments erreicht wurde. Um Röntgenstreuung an modellierten Faltblattkristalliten zu berechnen, sind sowohl Kenntnisse des Kristallaufbaus als auch der Röntgendiffraktion notwendig. Aus diesem Grund wird in diesem Kapitel eine kurze Einführung in beide Gebiete gegeben. Eine gute Darstellung ist außerdem den Werken [6] und [10] zu entnehmen.

Ein idealer Kristall (Abbildung 3.1) setzt sich aus identischen, gleich orientierten Struktureinheiten zusammen, die in einer drei-dimensionalen, unendlich ausgedehnten, streng periodischen Anordnung aneinandergereiht sind. Die periodisch wiederkehrenden Struk-

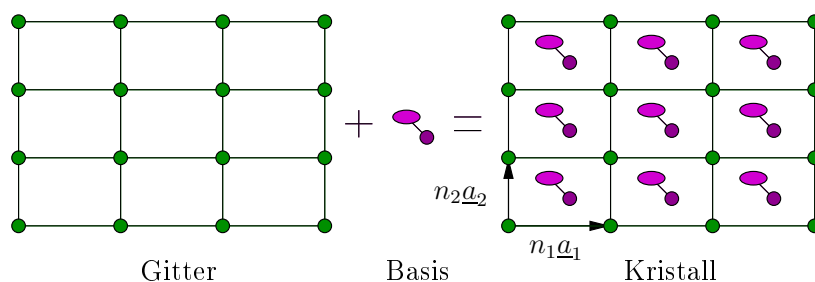


Abbildung 3.1: Kristallstruktur zusammengesetzt aus einem Gitter und der zugehörigen Basis. Modifiziert nach [6]. In dieser Arbeit werden die Gitterkonstanten durch die Buchstaben  $a_x$ ,  $b_y$  und  $c_z$  und der Netzebenenabstand durch den Buchstaben  $D$  angegeben.

tureinheiten, die das Kristallgitter aufbauen, bezeichnet man als Einheitszellen, ihre Seitenlängen als Gitterkonstanten und die zugehörigen Atome als Basis. Die Vektoren  $\underline{R}_n = n_1 \underline{a}_1 + n_2 \underline{a}_2 + n_3 \underline{a}_3$   $n_i \in \mathbb{N}$ , die das Kristallgitter aufspannen werden als Gittervektoren, die Vektoren  $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$  als Basisvektoren bezeichnet. Die Anzahl der Atome pro Basiseinheit schwankt substanzabhängig: wenige Atome beziehungsweise Moleküle in Metallen oder einfachen Dielektrika, 100 Atome in komplexen anorganischen Kristallen und mehr als



### 3 Röntgendiffraktion

$10^4$  Atome in Proteinkristallen. Eine Möglichkeit, den polyaninreichen Faltblattkristalliten eine Einheitszelle zuzuordnen, ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

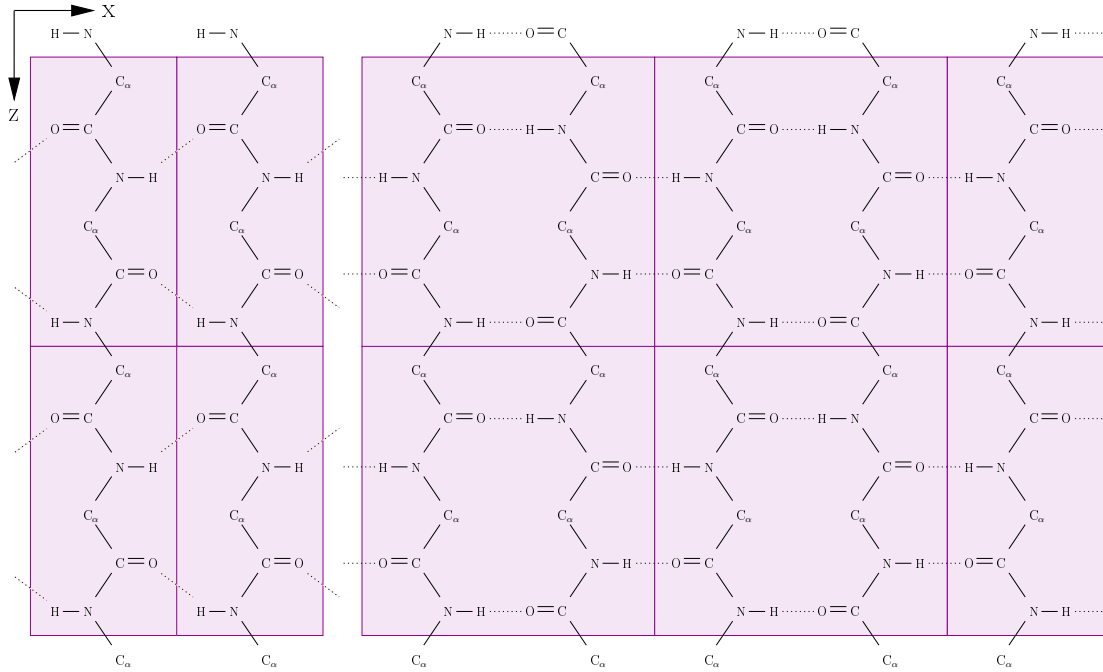


Abbildung 3.2: Prinzip der orthorhombischen Einheitszelle. Links: Parallele Faltblattstruktur (2 Aminosäuren). Rechts: Antiparallele Faltblattstruktur (4 Aminosäuren). Aus Gründen der Übersicht wurde eine zwei-dimensionale Darstellung gewählt und auf die Seitenreste verzichtet.

Weil viele physikalische Eigenschaften in Kristallen richtungsabhängig sind, müssen Kristallrichtungen und atombesetzte Ebenen (Netzebenen), die in regelmäßigen Abständen mit Gitterpunkten belegt sind, gekennzeichnet werden. Dies geschieht mit Hilfe der

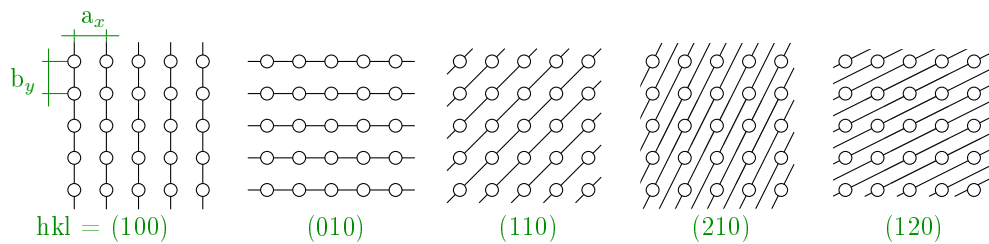


Abbildung 3.3: Indizierung von Netzebenen mittels Millerscher Indizes.

Millerschen Indizes (hkl) (Abbildung 3.3). Man erhält die Indizes aus den Schnittpunkten der betrachteten Ebene mit den Kristallachsen, indem man das kleinste ganzzahlige Verhältnis der reziproken Achsenabschnitte bildet. Zum Beispiel lauten für eine Ebene mit den Schnittkoordinaten 6, 2 und 3 die Millerschen Indizes (132).

### 3 Röntgendiffraktion

Aus geometrischen Überlegungen folgt für einen rhombischen Kristall mit den Achsenabschnitten  $a_x$ ,  $b_y$  und  $c_z$

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{1}{D} = \sqrt{\left(\frac{h}{a_x}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_y}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_z}\right)^2} . \quad (3.1)$$

Die Gleichung (3.1) gibt den Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  als Funktion der Millerschen Indizes und den Abmessungen der Einheitszelle für orthorhombische Gitter wieder.

## 3.2 Grundlagen der Röntgenbeugung und Braggsche Bedingung

Um die Theorie der Streuung einzuführen und die Braggsche Reflexionsbedingung herzuleiten, werden einige Größen eingeführt. Betrachtet wird eine ebene Welle von Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge  $\lambda$ , einem Wellenvektor  $\underline{k}$  entlang der Ausbreitungsrichtung und dessen Betrag  $|\underline{k}| = 2\pi/\lambda$  (Abbildung 3.4). Die Streuung der Röntgenstrahlen findet vorwiegend an Elektronen statt. Eine derartige Streuung, bei der Elektronen zu Schwingungen gezwungen werden, wird als Thomson-Streuung bezeichnet. Die Welle wird an

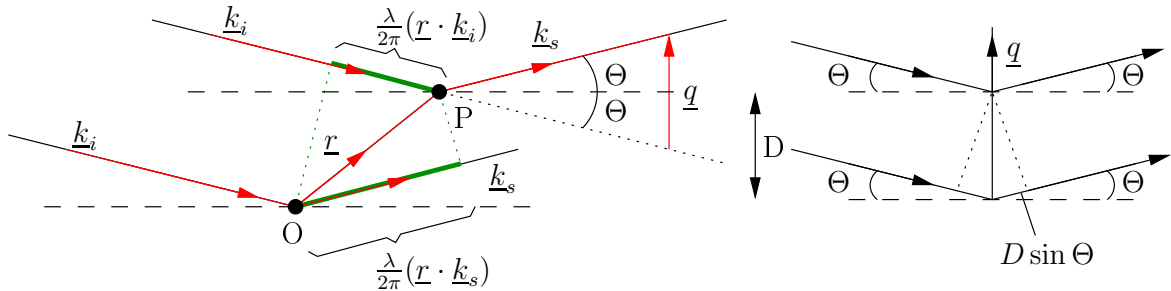


Abbildung 3.4: Interferenz von gestreuter Röntgenstrahlung nach [11]: Wellenlänge  $\lambda$ , Wellenvektor der einfallenden Welle  $\underline{k}_i$ , Wellenvektor der gestreuten Welle  $\underline{k}_s$ , Braggwinkel  $\Theta$ , Netzebenenabstand  $D$ , Abstand zweier Punkte  $\underline{r}$  und Streuvektor  $\underline{q} = [\underline{k}_s - \underline{k}_i]$ . Links: Röntgenstreuung an Punkten. Rechts: Röntgenstreuung an Ebenen.

zwei Punkten der Probe (Abbildung 3.4 links: Punkt  $O$  und Punkt  $P$ ), deren Abstand durch den Vektor  $\underline{r}$  dargestellt wird, gestreut. Die einfallende Welle hat den Wellenvektor  $\underline{k}_i$ , die gestreute Welle den Vektor  $\underline{k}_s$ . Der Gangunterschied  $\Delta$  zwischen dem Strahl durch Punkt  $O$  und Punkt  $P$  beträgt  $\frac{\lambda}{2\pi} \underline{r} \cdot (\underline{k}_s - \underline{k}_i)$ . Der Phasenunterschied im Bogenmaß ist gegeben durch Multiplikation mit dem Faktor  $2\pi/\lambda$  und genügt daher der folgenden Gleichung (3.2):

$$\Delta = \underline{r} \cdot (\underline{k}_s - \underline{k}_i) \equiv (\underline{r} \cdot \underline{q}) . \quad (3.2)$$

Der Streuvektor  $\underline{q}$  ist hierbei als  $\underline{q} \equiv [\underline{k}_s - \underline{k}_i]$  definiert. Ist  $\underline{r} \cdot \underline{q} = \Delta$  ein Vielfaches von  $2\pi$ , so entsteht konstruktive Interferenz. Für den Netzebenenabstand  $D$  zweier Ebenen gilt

### 3 Röntgendiffraktion

$\underline{r} \parallel \underline{q}$  (Abbildung 3.4 rechts). Daraus folgt die Bragg-Bedingung (konstruktive Interferenz):

$$\underline{r} \cdot \underline{q} = |\underline{r}| \cdot |\underline{q}| = D \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \sin \Theta = 2\pi n \quad . \quad (3.3)$$

$n$  steht hierbei für die Beugungsordnung, d.h.  $n \in \mathbb{N}$  und  $|\underline{r}|$  entspricht dem Abstand der Netzebenen ( $D$ ). Durch Kombination der Gleichungen (3.1) und (3.3) resultiert für  $n=1$  (erste Beugungsordnung):

$$D \cdot q = 2\pi \quad \Rightarrow \quad q = \frac{2\pi}{D} = 2\pi \sqrt{\left(\frac{h}{a_x}\right)^2 + \left(\frac{k}{b_y}\right)^2 + \left(\frac{l}{c_z}\right)^2} \quad . \quad (3.4)$$

Diese Gleichung beschreibt die Positionen der Bragg-Peaks im  $q$ -Raum für ganzzahlige  $hkl$  (Millersche Indizes) und die Gitterkonstanten  $a_x$ ,  $b_y$  und  $c_z$  der Einheitszelle.

Wird der Winkel  $\Theta$  so gewählt, dass die Braggsche Reflektionsbedingung erfüllt ist, erscheint ein gebeugter Röntgenstrahl unter dem Winkel  $2\Theta$  in Bezug auf die Richtung des Primärstrahls.

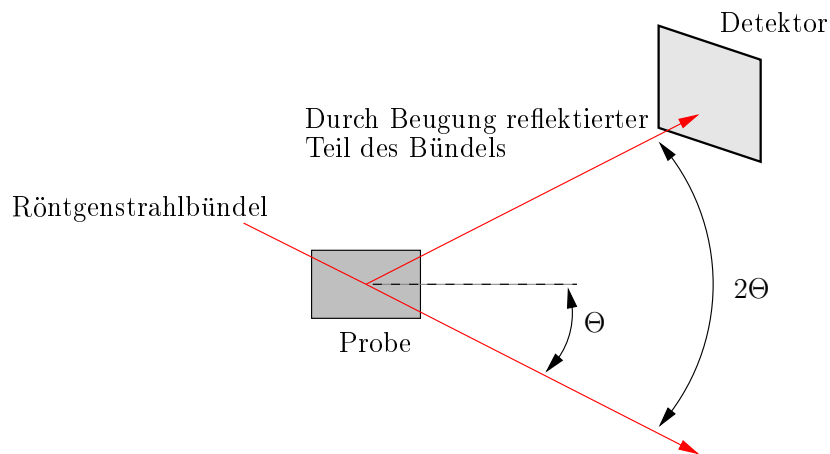


Abbildung 3.5: Orientierung des Detektors bei einem Röntgenbeugungsexperiment.

Die Bragg-Bedingung (3.3) zeigt, dass Abstände in der Probe und die entsprechenden Bragg-Winkel in einem reziproken Verhältnis stehen. Der Vektor  $\underline{q}$  mit dem Betrag

$$|\underline{q}| = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot 2 \sin \Theta \quad (3.5)$$

ist daher ein reziproker Gittervektor, welcher Reflexe im Streubild beschreibt.

### 3.3 Strukturfaktor

Im vorhergehenden Abschnitt 3.2 wurden lediglich die Richtungen beschrieben, in welche die an einem räumlich periodischen Gitter gebeugten Röntgenstrahlen gegebenenfalls ausgesandt werden (Abbildung 3.4). Die relative Intensität der verschiedenen Reflexe hängt

### 3 Röntgendiffraktion

jedoch von dem Aufbau der Basis, vom Streuvermögen ihrer Atome sowie von der Temperatur des betreffenden Kristalls ab. Bei einer allgemeinen Elektronendichteverteilung  $\rho(\underline{r})$  gilt für die Amplitude einer gestreuten Welle die folgende Gleichung (3.6):

$$F(\underline{q}) = \int_{\underline{r}} \rho(\underline{r}) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) d\underline{r} \quad . \quad (3.6)$$

Der Term  $\rho(\underline{r})d\underline{r}$  gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit streuende Elektronen im Volumenelement  $d\underline{r}$  angetroffen werden. Die Größe  $F(\underline{q})$  wird als Streuamplitude oder als Strukturfaktor bezeichnet. Es handelt sich hierbei um die Fouriertransformierte der Elektronendichte  $\rho(\underline{r})$ . Im Experiment wird die Intensität  $I$  der gestreuten Welle, d.h. das Betragsquadrat des Strukturfaktors, gemessen. Die Phaseninformation geht hierbei verloren. Die beobachtete Streuintensität ist über die Beziehung

$$I(\underline{q}) \propto |F(\underline{q})|^2 = \left| \int_{V_P} \rho(\underline{r}) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) d\underline{r} \right|^2 \quad (3.7)$$

gegeben. Die Integration erstreckt sich über das gesamte Probenvolumen  $V_P$ .

Ist die Basis nicht einatomig, so führen Interferenzen zwischen den Beiträgen der Atome in der Einheitszelle zu einer Variation der Reflexintensitäten. Da die einfallende Welle von den Elektronen der Atome gestreut wird, kann man annehmen, dass der Betrag der Amplitude proportional zur Elektronenzahl im Volumenelement  $d\underline{r}$  ist. Es liegt nahe, bei der Berechnung der Streuintensität die Beiträge der einzelnen Atome getrennt zu betrachten und sie dann aufzusummieren. Die Gesamtelektronenzahldichte am Ort  $\underline{r}$  ist damit die Summe  $\rho(\underline{r}) = \sum_j \rho_j(\underline{r} - \underline{r}_j)$ . Durch Einsetzen folgt aus Gleichung (3.6):

$$\begin{aligned} F(\underline{q}) &= \int \sum_j \rho_j(\underline{r} - \underline{r}_j) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) d\underline{r} \\ &= \int \sum_j \rho_j(\underline{r} - \underline{r}_j) \exp[i\underline{q} \cdot (\underline{r} - \underline{r}_j)] \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}_j) d\underline{r} \\ &= \sum_j f_j(\underline{q}) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}_j) \quad . \end{aligned} \quad (3.8)$$

Hier ist  $f_j(\underline{q}) = \int \rho_j(\underline{r}) \exp(i\underline{q} \cdot \underline{r}) d\underline{r}$  und  $f_j(0) = \int \rho_j(\underline{r}) d\underline{r} = Z_j$  entspricht der Anzahl an Elektronen im Atom  $j$ . Die Größe  $f_j(\underline{q})$  beschreibt das Streuvermögen eines Atoms unabhängig von der Position und wird als atomarer Streufaktor oder Formfaktor des Atoms bezeichnet. Um den Streubeitrag aller Atome einer Einheitszelle zu ermitteln, wird über alle Atome  $j$  der Zelle unter Berücksichtigung ihrer Streugewichte  $f_j$  und deren Phasendifferenzen summiert. Der Strukturfaktor  $F(\underline{q})$  berücksichtigt, dass die Gitterpunkte mit einer endlich ausgedehnten Basis aus einem oder mehreren Atomen besetzt sind.

Um die Streuung statt an einer Zelle an einem ganzen Kristall (Abbildung 3.1) zu berechnen, ist die Gittersumme notwendig. Sind  $\underline{R}_n$  die Gittervektoren, welche das gesamte Gitter aufspannen, so gibt  $\underline{R}_n + \underline{r}_j$  die Position eines jeden Atoms im Kristall an. Daraus

### 3 Röntgendiffraktion

folgt, dass der Strukturfaktor sich in zwei Faktoren aufteilt:

$$F^{Kristall}(\underline{q}) = \sum_{\underline{r}_j} f_j(\underline{q}) \cdot \exp[i(\underline{q} \cdot \underline{r}_j)] \sum_{\underline{R}_n} \exp[i(\underline{q} \cdot \underline{R}_n)] \quad . \quad (3.9)$$

Der erste Term wird als Strukturfaktor der Einheitszelle bezeichnet, der zweite als Gittersumme. Die Gittersumme resultiert aus der Periodizität des Gitters, der Strukturfaktor aus der inneren Struktur der Einheitszelle. Die Intensität, d. h. die gemessene Größe, ergibt sich über das Amplitudenquadrat.

Um die berechneten Intensitätsmuster mit denen des Experiments vergleichen zu können, ist neben dem Strukturfaktor der sogenannte Temperaturfaktor zu berücksichtigen. Experimentell wird beobachtet, dass die thermischen Schwingungen der Gitteratome die

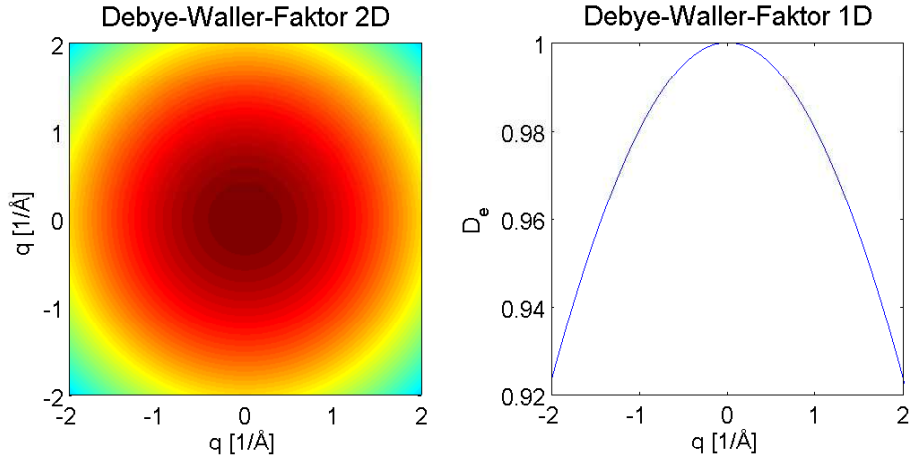


Abbildung 3.6: Debye-Waller-Faktor mit  $B(T)=0.02$ . Links: Zwei-dimensional. Rechts: Ein-dimensional.

Röntgenreflexe nicht verbreitern sondern lediglich ihre Intensität herabsetzen. Eine Verschmierung (Verbreiterung) der Reflexe findet nicht statt, da sich im zeitlichen Mittel die Periodizität des Gitters nicht verändert.

Die Temperaturabhängigkeit der Streuintensität lässt sich durch die Gleichung

$$I(T) = I_0 D_e = I_0 \exp[-\langle (\underline{q} \cdot \underline{u})^2 \rangle] \quad (3.10)$$

ausdrücken, wobei  $I_0$  die Streuintensität des starren Gitters ist. Der Faktor  $D_e$  wird als Debye-Waller-Faktor bezeichnet und enthält neben dem Streuvektor  $\underline{q}$  die Auslenkung  $\underline{u}(T)$  der Atome aus ihrer Ruhelage. Ist die Auslenkung isotrop, so ergibt sich für den Debye-Waller-Faktor der Ausdruck

$$D_e = \exp\left[-\frac{1}{3} q^2 \langle u^2 \rangle\right] = \exp[-q^2 B(T)] \quad . \quad (3.11)$$

$B(T)$  ist eine Funktion der Temperatur und ihr Verlauf hängt von der Kristallstruktur ab. Der Faktor  $1/3$  rührt hierbei von der Mittelung über alle Winkel zwischen Streuvektor

### 3 Röntgendiffraktion

und Auslenkung her. Bei Zimmertemperatur ist das mittlere Auslenkungsquadrat  $\langle u^2 \rangle$  und damit auch  $B(T)$  proportional zur Temperatur. Für Proteine stellt dies nur eine Näherung dar. Der Verlauf des Debye-Waller-Faktors für  $B(T)=0.02$  wird in Abbildung 3.6 gezeigt.

# 4 Methoden und Modellierung

Im Folgenden werden die zur Erstellung der Modelle und zur Ermittlung der Streuintensitäten verwendeten Techniken beschrieben. Hierbei wird auf den Aufbau und die Modellierung der  $\beta$ -Faltblattkristallite, die für die Berechnung der Streuintensitäten verwendete Pulvermittlung und die Methode der Molekulardynamiksimulation eingegangen.

## 4.1 Erstellung der Modelle

In Kapitel 3.1 wurde gezeigt, wie einer Faltblattstruktur eine Einheitszelle zugeordnet werden kann. Die experimentell bestimmten Abmessungen der Einheitszelle der in der Seide vorkommenden Faltblattkristallite ist Tabelle 4.1 zu entnehmen. Da die Messergebnisse für die Größe der Einheitszelle Schwankungen unterliegen und zum Teil Fäden verschiedener Spinnen verwendet wurden, ist eine Vielzahl von unterschiedlichen Gitterkonstanten in der Literatur zu finden. Tabelle 4.1 zeigt, dass die Abmessung der Ein-

Spinne	$a_x$ [Å]	$b_y$ [Å]	$c_z$ [Å]	Quelle
<i>Nephila clavipes</i>	9.44	10.6	6.95	[13]
<i>Nephila clavipes</i>	9.36	10.45	6.95	[29]
<i>Nephila clavipes</i>	9.44	13.31	6.96	[18]
<i>Nephila senegalensis</i>	9.37	10.53	6.90	[12]
<i>Nephila senegalensis</i>	9.44	15.7	6.95	[35]

Tabelle 4.1: Abmessungen der Einheitszelle in unterschiedlichen Veröffentlichungen. Richtung der Wasserstoffbrücken:  $a_x$ . Richtung der Seitenketten:  $b_y$ . Richtung der Peptidkette:  $c_z$ .

heitszelle mit  $c_z=6.95$  Å in Richtung der Peptidkette von mehreren Gruppen unabhängig voneinander bestätigt wurde. Für  $b_y$  wurde in den Modellen die Abmessung 10.6 Å verwendet. Dieser Wert, eingesetzt in Gleichung (3.4) ergibt die beste Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Peak  $q_{(020)} \cong 1.18 \text{ \AA}^{-1}$  (Abbildung 1.7). Um den Schwankungen der Abmessungen der Einheitszelle in x-Richtung Rechnung zu tragen, wurde im Rahmen dieser Arbeit mit verschiedenen Werten für  $a_x$  gearbeitet:  $a_x=9.44$  Å und  $a_x=9.73$  Å. Basierend auf den unterschiedlichen Abmessungen der Einheitszelle wurden mehrere  $\beta$ -Faltblattkristallite modelliert. An ihnen wurde anschließend die Röntgenstreuung berechnet und das resultierende Beugungsbild mit der Messung verglichen.

Wichtig für die Entscheidung, ob ein Modell geeignet ist, die Kristallitstrukturen der Seide zu beschreiben, ist unter anderem das Auftauchen von Streu-Peaks an den Positio-

nen  $q_{(020)} \cong 1.18 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_{(210)} \cong 1.45 \text{ \AA}^{-1}$ . Ein weiteres Kriterium ist das Vorhandensein des Bragg-Peaks an der Position  $q_{(002)} \cong 1.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Um zwischen den einzelnen Modellen zu unterscheiden, werden die Abmessungen der Einheitszelle als Modellnamen verwendet. Bei der Erstellung eines Modells wurde in drei Schritten vorgegangen.

#### 4.1.1 Schritt 1: Peptid

Im Gegensatz zu  $a_x$  und  $b_y$  wurde die Größe  $c_c = 6.95 \text{ \AA}$  der Einheitszelle von vielen Forschergruppen unabhängig voneinander bestimmt (Tabelle 4.1). Es war folglich ein Ziel

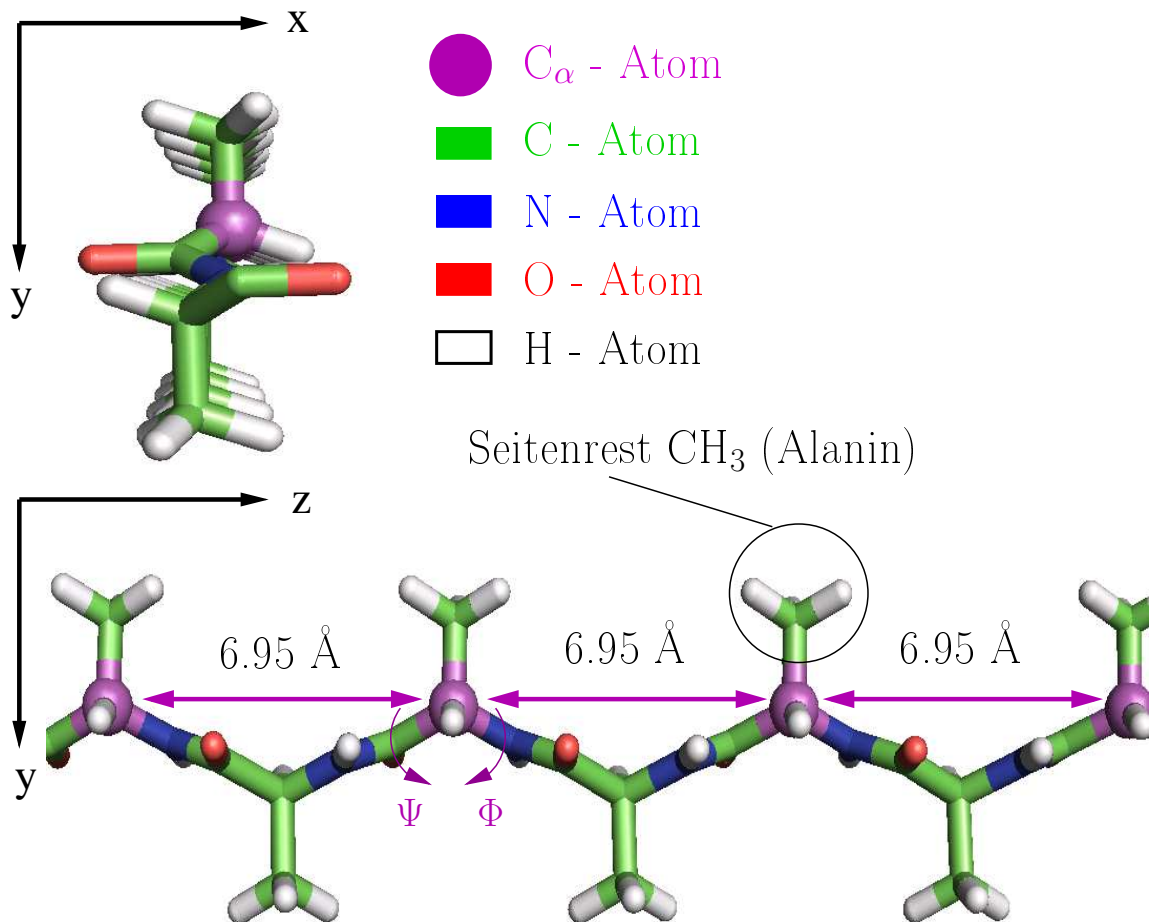


Abbildung 4.1: Unterschiedliche Ansichten der Polyalaninkette mit den Ramachandranwinkeln  $\Phi = -139^\circ$  und  $\Psi = 136,85^\circ$ . Visualisierung mit PyMOL [3].

dieser Arbeit, ein Polyalaninpeptid zu finden, das auf der einen Seite eine Periodizität von  $6.95 \text{ \AA}$  entlang der Peptidkette aufweist und auf der anderen Seite die Restgruppen in Richtung der y-Achse anordnet. Abbildung 4.1 zeigt die Polyalaninkette mit den Ramachandran-Winkeln  $\Phi = -139^\circ$  und  $\Psi = 136,85^\circ$ . Die Periodizität der Peptidkette



entspricht hierbei dem geforderten, experimentell bestimmten Wert  $c_c = 6.95 \text{ \AA}$ . Eine Orientierung der Seitenketten nach oben und unten (y-Richtung) ist ebenfalls gegeben. Die Richtung der Peptidkette wurde so gewählt, dass sie mit der Faserachse (z-Achse) zusammenfällt. Die Modellierung der Peptidkette erfolgte mit dem Programm YASARA [2].

### 4.1.2 Schritt 2: Faltblatt

Schritt 2 war das Erzeugen einer Faltblattstruktur durch Kopieren und Verschieben der Polyaninkette in x-Richtung (Abbildung 4.2). Durch einfache Translation der Kette A

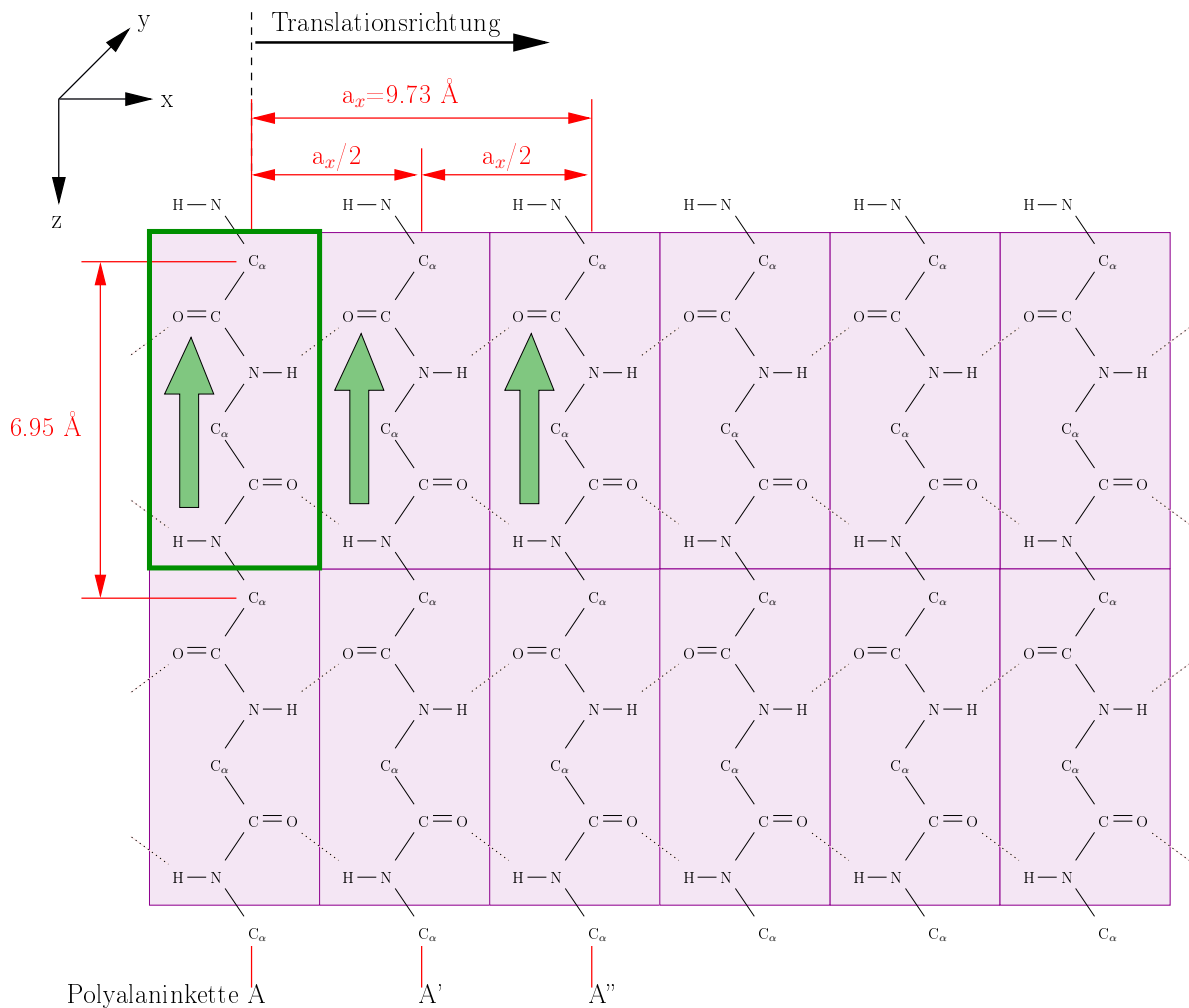


Abbildung 4.2: Erstellung der parallelen Faltblattstruktur durch Translation der Peptidkette in x-Richtung, zwei-dimensional und ohne Darstellung der Seitengruppen.

erhielt man die Kette A' und es resultierte eine perfekte, parallele Faltblattstruktur (grüne Pfeile). Da in einer parallelen Struktur eine Verschiebung um den Wert  $a_x/2$  genügt, besteht die kleinste sich wiederholende Einheit in einer perfekten, parallelen Struktur

## 4 Methoden und Modellierung

aus lediglich zwei Aminosäuren und die Länge der Einheitszelle in x-Richtung reduziert sich auf  $a_x = 4.865 \text{ \AA}$  (grün umrandet).

Da in der Natur auch antiparallele  $\beta$ -Faltblattstrukturen realisiert werden, wurden neben den parallelen auch antiparallele Modelle erstellt. Um eine solche Struktur zu erzeugen, war zusätzlich eine  $180^\circ$ -Rotation jedes zweiten Peptids um die y-Achse notwendig (Abbildung 4.3). Durch anschließende Translation der beiden Ketten A und B in

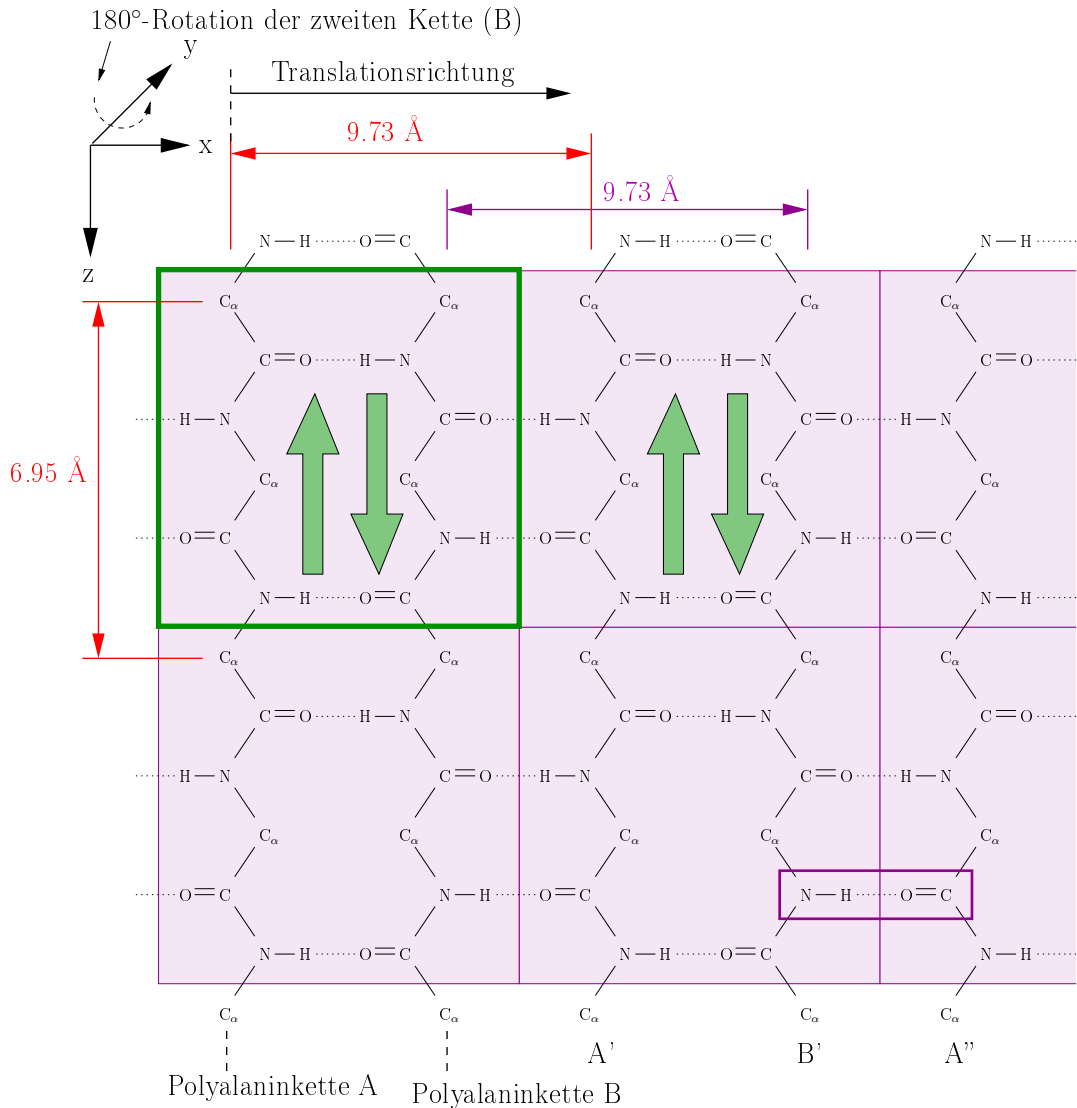


Abbildung 4.3: Erstellung der antiparallelen Faltungstruktur durch Translation der Peptidkette in x-Richtung, zwei-dimensional und ohne Darstellung der Seitengruppen.

x-Richtung um die Länge  $a_x = 9.73 \text{ \AA}$  wurde eine antiparallele Struktur aufgebaut. Hieraus folgt, dass sich vier Aminosäuren in der Einheitszelle befinden (grün umrandet). Sowohl Translation als auch Rotation der einzelnen Peptidketten erfolgte mit dem Programm GROMACS [1].

## 4 Methoden und Modellierung

Bei der Erstellung der Faltblattstrukturen war zu beachten, dass sich Atome wegen ihrer Van-der-Waals-Radien nicht beliebig nahe kommen können. Vor allem der Abstand zwischen den an den Wasserstoffbrücken beteiligten Sauerstoff- (O) und Wasserstoffatomen (H) ist hiervon betroffen. Dieser liegt bei Proteinen in einem Bereich von 2 bis 3.5 Å. Aus den Darstellungen 4.2, 4.3 und 4.4 wird deutlich, dass Peptidketten in einer parallelen Struktur enger gepackt werden können, da die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome nicht wie beim antiparallelen Faltblatt auf einer Linie mit den beteiligten Stickstoff- und Kohlenstoffatomen liegen (Abbildung 4.3, violetter Kasten).

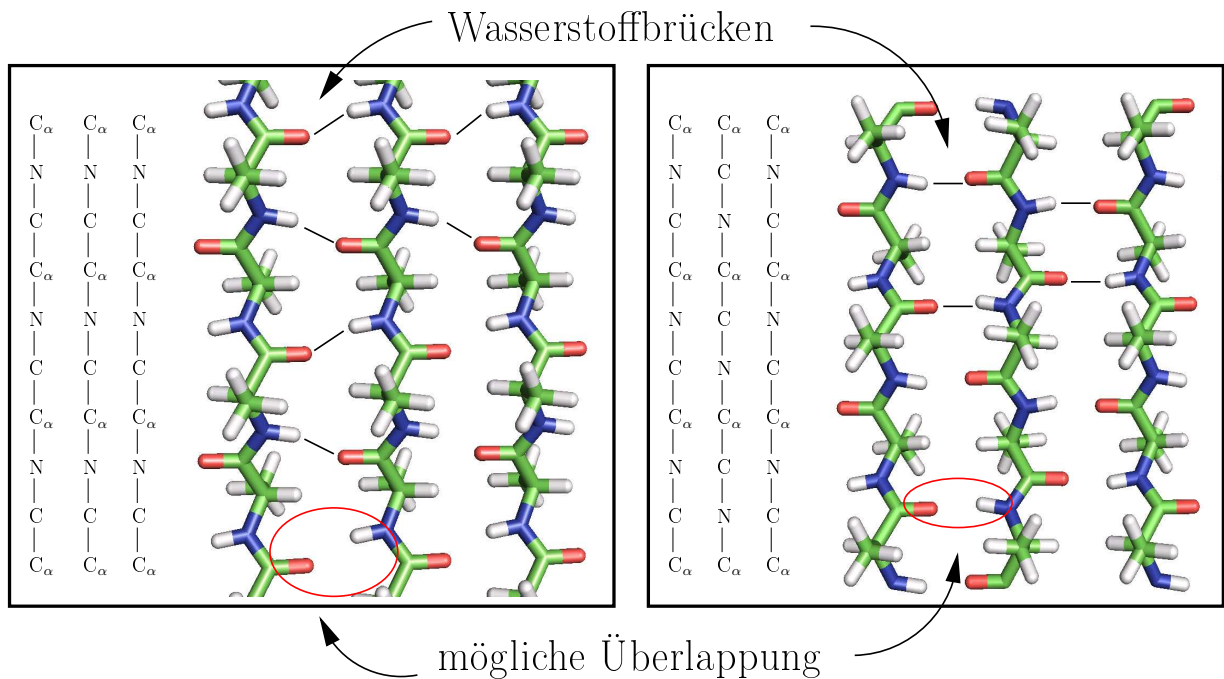


Abbildung 4.4: Draufsicht auf  $\beta$ -Faltblattstrukturen und Reihenfolge der Atome. Links: Parallele Struktur. Rechts: Antiparallele Struktur. Visualisierung mit PyMOL [3].

Im Wesentlichen unterscheiden sich die beiden Realisierungsmöglichkeiten einer Faltblattstruktur in den folgenden vier Punkten:

- Reihenfolge der Atome in der Kette,
- Periodizität (in der parallelen Struktur beträgt der Wert der Periodizität  $a_x/2$ , in der antiparallelen  $a_x$ ),
- Orientierung der Wasserstoffbrücken und
- Abstand zwischen den an den Wasserstoffbrücken beteiligten Atomen.

Abbildung 4.4 zeigt Ausschnitte aus den beiden  $\beta$ -Motiven und illustriert die Reihenfolge der Atome in der Peptidkette.

### 4.1.3 Schritt 3: Kristallit

Der nächste Schritt im Aufbau der Modelle war die Anordnung der einzelnen Faltblattebenen relativ zueinander. Für dieses Packungsproblem gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Realisierungsmöglichkeiten: Zum einen die Positionierung der einzelnen Ebenen direkt übereinander, zum anderen die Verschiebung der einzelnen Ebenen gegeneinander, um eine dichtere Packung der Seitenreste zu ermöglichen. Werden Kristallite betrachtet, deren

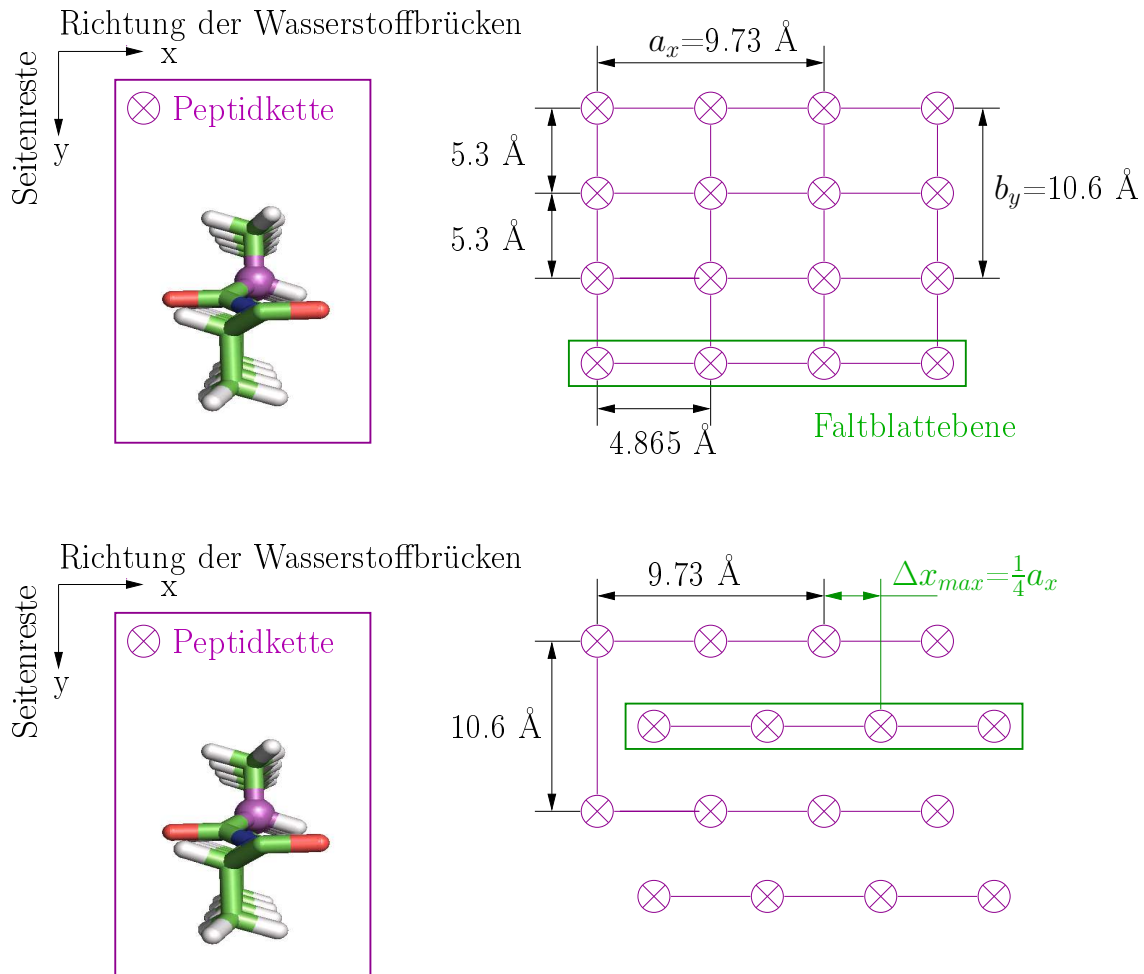


Abbildung 4.5: Links: Einzelne Peptidkette. Rechts: Mögliche Anordnung der einzelnen Peptidketten im Kristallit. Oben: Einzelne Faltblattebenen (grün) direkt übereinander gepackt, die Einheitszelle enthält 4 Aminosäuren. Unten: Einzelne Faltblattebenen gegeneinander verschoben, die Einheitszelle enthält 8 Aminosäuren.

Faltblattebenen direkt übereinander gepackt sind, ergibt sich, dass die Abmessung der Einheitszelle in y-Richtung halbiert werden kann (Abbildung 4.5 oben). Es befinden sich vier Aminosäuren in der Einheitszelle (Abbildung 4.3, grün umrandet). Diese Symmetrie würde zur Auslöschung eines ( $h1l$ )-Peaks führen.

#### 4 Methoden und Modellierung

Ein Modell eines  $\beta$ -Falblattkristallits gemäß Abbildung 4.5 oben würde folglich im Gegensatz zum Experiment [12] keinen Bragg-Peak an der Stelle  $q_{(210)} \cong 1.45 \text{ \AA}^{-1}$  liefern. Da bei dieser Argumentation die Organisation der einzelnen Falblattebenen (Abbildung 4.5, grün umrandet) relativ zueinander in der x-y-Ebene untersucht wird, spielt der Verlauf der Atome in der Peptidkette (z-Richtung) keine Rolle. Es muss folglich nicht zwischen

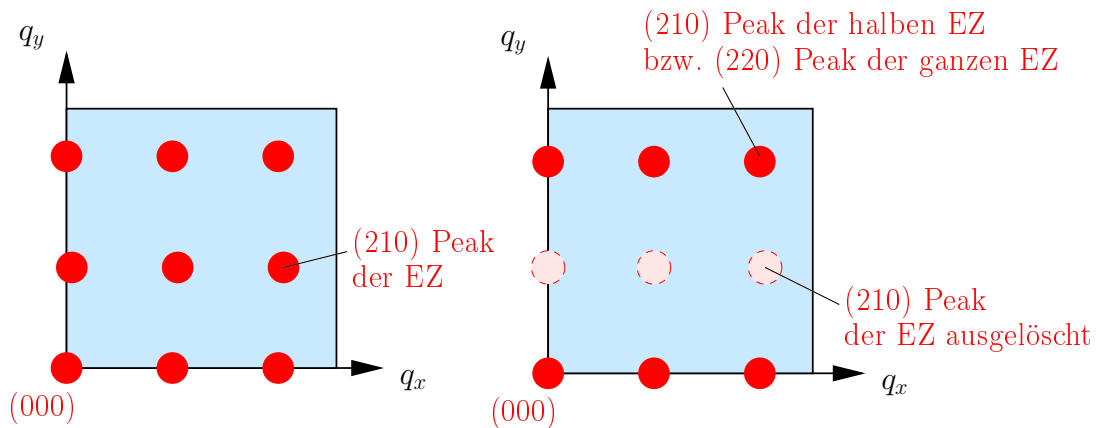


Abbildung 4.6: Prinzip der Auslöschung des  $(210)$ -Peaks durch Halbieren der Einheitszelle (EZ). Links: Ganze Einheitszelle. Rechts: Das Halbieren der Einheitszelle in  $y$ -Richtung führt zur Auslöschung eines  $(210)$ -Peaks.

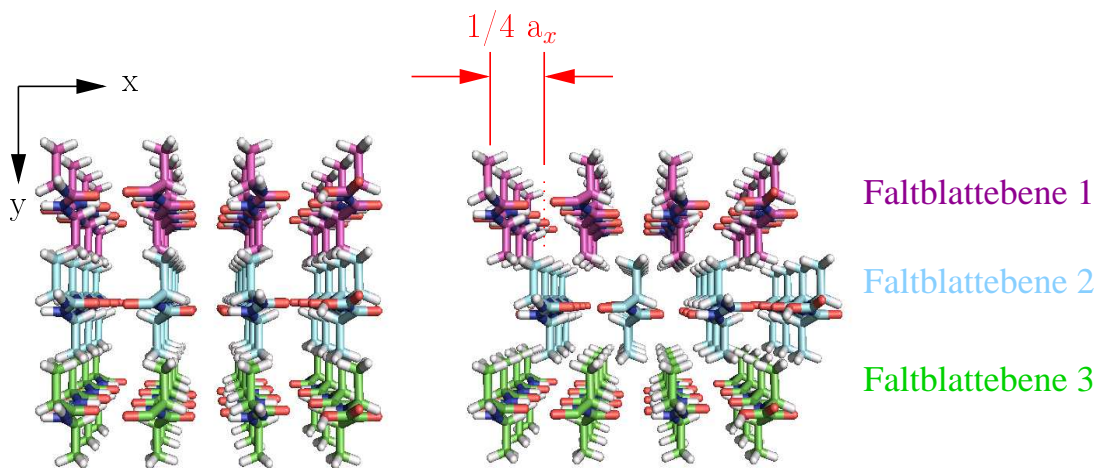


Abbildung 4.7: Zwei Möglichkeiten der Anordnung. Links: Ebenen übereinander. Rechts: Ebenen um  $a_x/4$  relativ zueinander verschoben. Visualisierung mit PyMol [3].

parallelen und antiparallelen Falblättern unterschieden werden. Abbildung 4.6 verdeutlicht, dass durch das Halbieren der Einheitszelle (EZ) in  $y$ -Richtung der  $(210)$ -Peak in den  $(220)$ -Peak übergehen würde. Um das Problem der Auslöschung des  $(h1l)$ -Peaks durch das

#### 4 Methoden und Modellierung

Halbieren der Einheitszelle zu umgehen, muss die Symmetrie der Anordnung verändert werden. Eine Möglichkeit ist das Verschieben der einzelnen Faltblattebenen gegeneinander (Abbildung 4.5 unten und Abbildung 4.7).

Modelle, deren Faltblattebenen direkt übereinander liegen und deren Seitenketten folglich wie bei einem Reißverschluss ineinandergreifen, werden im weiteren Verlauf als ZIP-Y-Strukturen bezeichnet. Zip steht hierbei für das englische Wort Zipper (Reißverschluss) und Y für yes (Abbildung 4.8 links). Sind die einzelnen Ebenen gegeneinander verschoben, resultiert ein Freiheitsgrad der einzelnen Peptidstränge für Bewegung in z-Richtung (Abbildung 4.9 rechts, ZIP-N-Modell (N=no)). Der maximale Abstand der Polymerketten voneinander wird durch die Verschiebung  $a_x/4$  erreicht. Durch Translation der gesamten

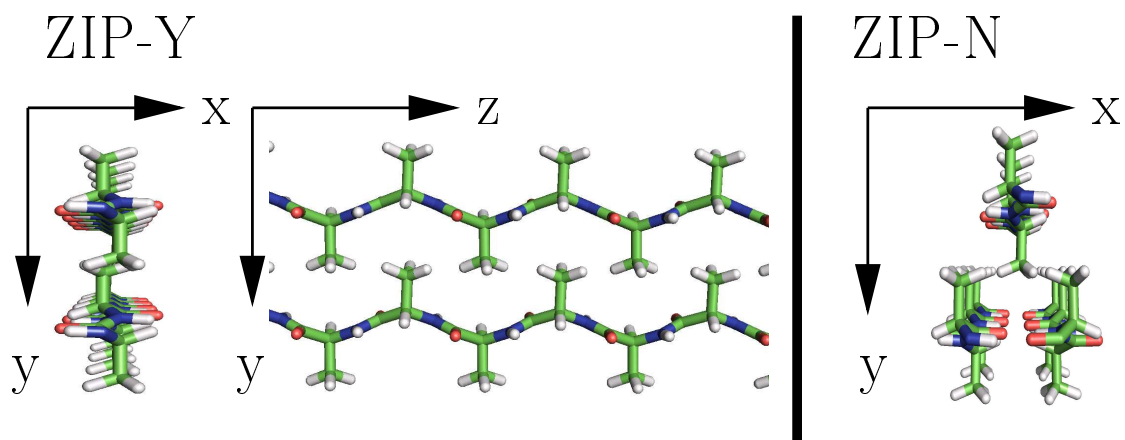


Abbildung 4.8: Die beiden Strukturen ZIP-Y und ZIP-N. Links: Beim ZIP-Y-Modell greifen die  $CH_3$  Seitenketten wie bei einem Reißverschluss ineinander. Rechts: Werden die Ebenen relativ zueinander verschoben, haben die Seitenketten größeren Freiraum (ZIP-N). Visualisierung mit PyMol [3].

Faltblattebene wird nicht die eigentliche Faltblattstruktur mit den zugehörigen Wasserstoffbrücken verändert, sondern lediglich ihre Anordnung im Kristallit (Abbildung 4.5 unten und Abbildung 4.7 rechts).

Durch die Verschiebung jeder zweiten Faltblattebene in x-Richtung weist der Kristallit eine Periodizität von  $10.6 \text{ \AA}$  bezüglich der y-Achse auf (Abbildung 4.7) und es resultiert, dass sich 8 Aminosäuren in der Einheitszelle befinden. Ein Bragg-Peak an der experimentell bestimmten Stelle  $(210)=1.45 \text{ \AA}^{-1}$  ist nun möglich.

Der nächste Schritt, der für den Aufbau eines Modells notwendig war, war die Anpassung der Kristallitgröße an die experimentellen Daten. Hierbei diente der Wert  $5 \times 2 \times 7 \text{ nm}$  [13] als Orientierung. Anstelle einer Angabe in Nanometern wird in dieser Arbeit zur Vereinfachung in Vielfachen von Einheitszellen gerechnet. Alle Modelle haben eine Ausdehnung von  $6 \times 2 \times 10$  Einheitszellen (Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10). Dies entspricht ungefähr  $5.4 \times 2.0 \times 6.6 \text{ nm}$ .

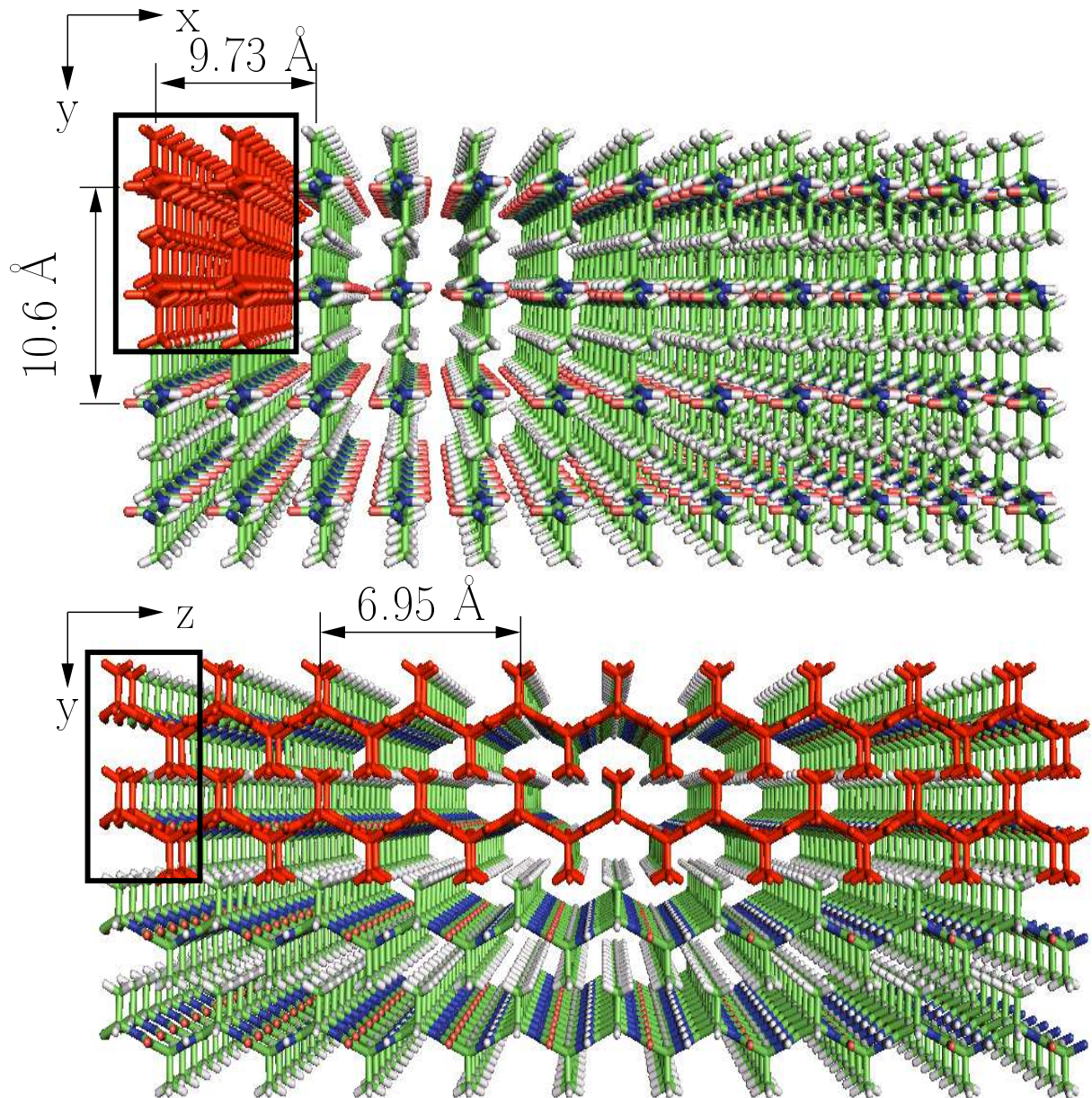


Abbildung 4.9: Ausdehnung der Kristallite. Oben: x-y-Ebene eines parallelen ZIP-Y-Kristallits. In x-Richtung 6 Einheitszellen, in y-Richtung 2 Einheitszellen. Unten: Die y-z-Ebene dieses Kristallits. In y-Richtung 2 Einheitszellen, in z-Richtung 10 Einheitszellen. Visualisierung mit PyMol [3].

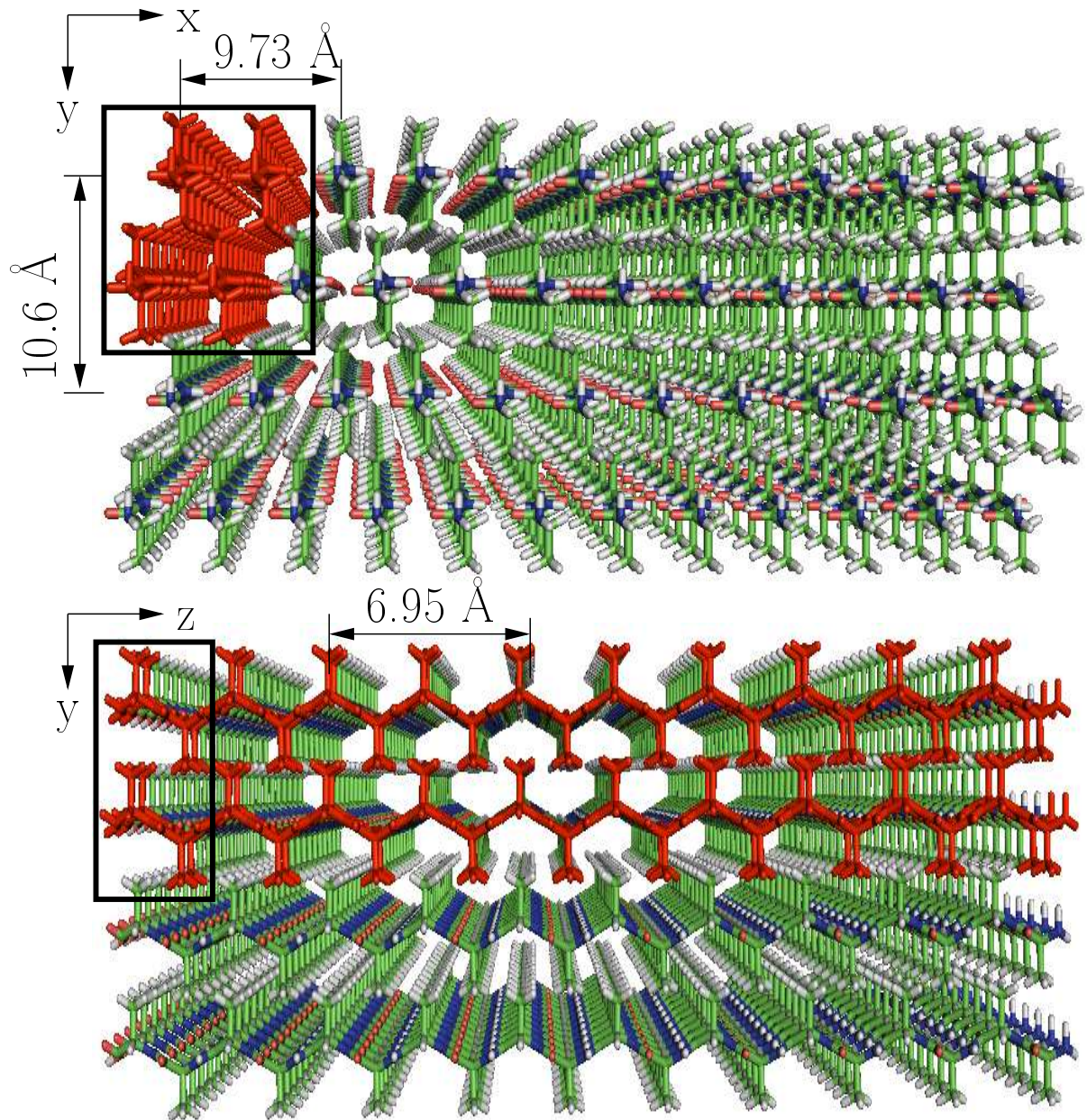


Abbildung 4.10: Ausdehnung der Kristallite. Oben: x-y-Ebene eines parallelen ZIP-N-Kristallits. In x-Richtung 6 Einheitszellen, in y-Richtung 2 Einheitszellen. Unten: Die y-z-Ebene dieses Kristallits. In y-Richtung 2 Einheitszellen, in z-Richtung 10 Einheitszellen. Visualisierung mit PyMol [3].



## 4.2 Pulvermittlung

Neben den Bragg-Peaks an den Stellen (020) und (210) und der amorphen Matrix ist dem Beugungsbild zu entnehmen, dass, anders als beim Debye-Scherrer-Verfahren, keine kompletten Kreisstrukturen auftauchen, sondern lediglich ausgeschmierte Peaks beobachtet werden (Abbildung 4.10 links). Dies deutet darauf hin, dass die  $\beta$ -Faltblattkristallite in Bezug zur Faserachse nicht wie bei einem Pulver gleichmäßig in alle, sondern vorzugsweise in eine Richtung orientiert sind (Verteilungsfunktion der Verkippung um die Winkel  $\xi$  und  $\tau$  in Abbildung 4.10 rechts). Bei der Berechnung der Streuintensitäten wurden diese Verkippungen der Einfachheit halber nicht berücksichtigt.

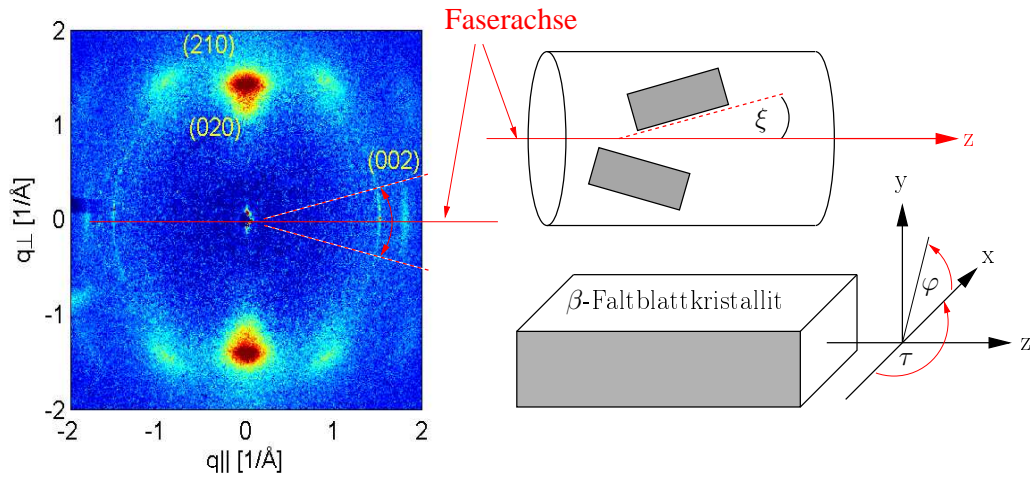


Abbildung 4.11: Links: Zwei-dimensionales Beugungsbild aus Abbildung 1.7 links. Rechts oben: Verkippung der Kristallite gegenüber der Faserachse um den Winkel  $\xi$ . Rechts unten: Rotationsfreiheitsgrad  $\varphi$ .

Da es sich bei Spinnenseide um ein nahezu zylindersymmetrisches System handelt, wird angenommen, dass die einzelnen Kristallite zusätzlich um den Winkel  $\varphi$  verteilt sind (Drehung um die Faserachse  $z$ ). Es ist daher zweckmäßig, Polarkordinaten ( $x$ - $y$ -Ebene) einzuführen und Gleichung (3.8) aus Kapitel 3 in die folgende Form zu überführen:

$$F(q_{\perp}, q_{\parallel}) = \sum_{n=0}^N f_n \exp[i(q_{\perp}(x_n \cos \varphi + y_n \sin \varphi) + q_{\parallel} z_n)] \quad . \quad (4.1)$$

Hierbei spaltet sich die Größe  $\underline{q}$  in die beiden Teile  $q_{\perp}$  (senkrecht zur Faserachse) und  $q_{\parallel}$  (parallel zur Faserachse) auf.  $\varphi$  ist der Polarwinkel in der  $q_x$ - $q_y$ -Ebene. Unter der Annahme, dass die Kristallite um den Winkel  $\varphi$  gleichverteilt sind — alle Winkeleinstellungen von 0 bis  $2\pi$  sind denkbar — wird über alle Winkel integriert (Mittelung des Winkels  $\varphi$ ). Für die Intensität  $I$  ergibt sich somit:

$$I \sim \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \left| \sum_{n=0}^N f_n \exp[i(q_{\perp}(x_n \cos \varphi + y_n \sin \varphi) + q_{\parallel} z_n)] \right|^2 \quad . \quad (4.2)$$

Diese Gleichung (4.2) beinhaltet neben der sogenannten Pulvermittelung  $\varphi$  den Strukturfaktor für einen Satz von  $N$  Atomkoordinaten  $(x_n, y_n, z_n)$  mit den jeweiligen atomaren Streufaktoren  $f_n$ . Die Berechnung dieser Fouriertransformation erfolgte mit Hilfe eines Matlab-Programms [28].

### 4.3 Die Methode der Molekulardynamiksimulation

Molekulardynamik- (MD-) Simulationen berechnen die atomare Bewegung eines molekularen Systems mit Hilfe des Computers. Es besteht hierbei einerseits die Möglichkeit, einen experimentellen Befund zu verifizieren und schwer zugängliche Informationen zu erhalten, andererseits lassen sich auf diese Weise Experimente simulieren, die schwer oder gar nicht umsetzbar sind. Aufgrund der begrenzten Leistungsfähigkeit von Rechnern sind jedoch Einschränkungen und Vereinfachungen notwendig, die in drei Punkte untergliedert werden können.

In der ersten Vereinfachung wird die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen getrennt (Born-Oppenheimer-Näherung: Hohe Kernmasse im Vergleich zur geringeren Elektronenmasse). In einem zweiten Näherungsschritt wird die zeitabhängige Schrödingergleichung für die  $n$  Kerne durch die Newton'schen Bewegungsgleichungen ersetzt. Die dritte Näherung ist die Vereinfachung des effektiven Potentials, welches den Einfluss der elektronischen Dynamik auf die Kernbewegung beschreibt, durch Approximation einer geeigneten Potenzialfunktion  $V$ . Eine detaillierte Beschreibung der Methode der Molekulardynamiksimulation findet sich unter anderem im Werk [26]. Um eine Molekulardynamiksimulation durchzuführen, werden die folgenden Informationen benötigt:

1. Strukturinformation des Systems: Simulationen werden meist mit experimentell gewonnenen Informationen über die chemische Struktur begonnen, die mittels Röntgenstreuung, NMR, Elektronenbeugung und Neutronenstreuung aufgeklärt wurden. Die Strukturinformation muss das entsprechende chemische Element sowie dessen x-, y- und z-Koordinate enthalten (Position der Atome und die Information über die chemische Struktur des Moleküls).
2. Topologie: Die Topologie beschreibt alle im System befindlichen Atome. Zusätzlich beinhaltet sie die Information, welche kovalenten Bindungen die Atome eingehen und welche Wechselwirkungen während der Simulation zu berücksichtigen sind.
3. Kraftfeld: Die Potenzialfunktion  $V$  muss zu Beginn einer Simulation festgelegt werden. Hierbei wird versucht, alle denkbaren Kräfte und Wechselwirkungen des Systems zu berücksichtigen.

Das Grundprinzip der MD-Simulation ist es, die Bewegung der Kerne in klassischer Näherung zu beschreiben. Hierbei werden die Newton'schen Bewegungsgleichungen für ein molekulares System gelöst und es ergibt sich die Trajektorie eines jeden im System vorhandenen Atoms. Aufgrund der Komplexität des Systems ist es in vielen Fällen nicht

## 4 Methoden und Modellierung

möglich, die Newton'schen Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2}{dt^2} \underline{x}_i(t) = \underline{F}_i(\underline{x}_i, t) = -\nabla_i V(\underline{x}_i) \quad (4.3)$$

analytisch zu lösen. Daher wird die Zeit diskretisiert, um eine numerische Berechnung durchführen zu können. Hierfür wird der Verlet-Algorithmus [5] verwendet, mit dessen Hilfe die Positionen der Atome zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  aus den Positionen zum Zeitpunkt  $t$  und  $t - \Delta t$  berechnet werden können:

$$\underline{x}_i(t + \Delta t) = 2\underline{x}_i(t) - \underline{x}_i(t - \Delta t) + \frac{\underline{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 \quad . \quad (4.4)$$

$m_i$  und  $\underline{x}_i$  entsprechen der Masse und dem Ort des  $i$ -ten Atomkerns ( $i = 1, \dots, N$ ).  $N$  ist die Anzahl der Atome im System,  $\underline{F}_i$  ist die Kraft auf das Atom  $i$  und  $V(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N)$  bezeichnet das sogenannte verwendete Kraftfeld.

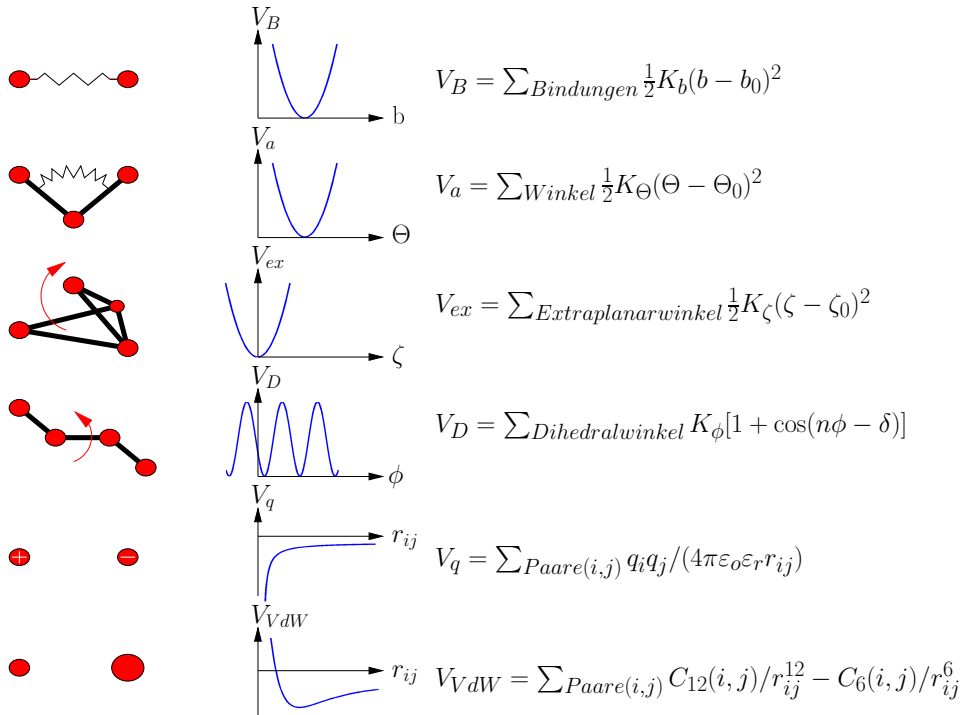


Abbildung 4.12: Energiebeiträge eines typischen Kraftfelds für MD-Simulationen. Links: Veranschaulichung der zu beschreibenden interatomaren Wechselwirkungen. Mitte: Funktioneller Verlauf der Energierterme. Rechts: Beschreibung des Verlaufs durch die entsprechenden Gleichungen. Visualisierung modifiziert nach [25].

Die Potenzialfunktion  $V$  (empirische Kraftfeldfunktion) muss zu Beginn einer Simulation festgelegt werden. Hierbei wird versucht, alle denkbaren Kräfte und Wechselwirkungen

## 4 Methoden und Modellierung

des Systems zu berücksichtigen. Entsprechend nimmt das Potenzial  $V$  die folgende Form an:

$$V \approx \sum_i^{\text{Bindungen}} V_i^B + \sum_j^{\text{Bindungswinkel}} V_a + \sum_k^{\text{Dihedralwinkel}} V_D + \sum (V_{ex} + V_q + V_{VdW}) + \dots \quad (4.5)$$

Diese Energiebeiträge berücksichtigen die chemische Struktur des Systems und beinhalten Bindungsstreck-, Bindungswinkel-, Torsions- und Extraplanarpotenziale, die näherungsweise die Eigenschaften kovalenter Bindungen beschreiben (Abbildung 4.1). Des Weiteren werden die langreichweitigen, nicht-kovalenten Wechselwirkungen berücksichtigt, zu denen unter anderem die Van-der-Waals- und die elektrostatischen Wechselwirkungen gehören. Bindungsstreckungen und Bindungswinkel werden durch harmonische Potenziale beschrieben, deren Minimum dem Gleichgewichtszustand zwischen zwei kovalent gebundenen Atomen beziehungsweise dem Gleichgewichtsbindungswinkel zwischen drei Atomen entspricht. Elektrostatische Wechselwirkungen werden durch das Coulomb-Potenzial, Van-der-Waals-Wechselwirkungen und die Pauliabstoßung durch das Lennard-Jones-Potenzial berücksichtigt. Die Parameter eines Kraftfeldes werden sowohl aus experimentellen Daten als auch aus quantenchemischen Rechnungen gewonnen.

Bei den hier durchgeführten Simulationen wurde das Programmpaket GROMACS [1] in Kombination mit dem OPLS-Kraftfeld [20] verwendet. Es wurde in Vakuum simuliert und eine Temperaturkopplung bei 300 K verwendet [32]. Außerdem wurden periodische Randbedingungen benutzt. Langreichweitige elektrostatische Wechselwirkungen wurden mit PME (Particle Mesh Ewald; [9]) berechnet, kurzreichweitige (bis 1 nm) mittels des Coulombgesetzes. Die Längen kovalenter Bindungen mit Wasserstoff wurden konstant gehalten [8]. Der in der Simulation verwendete Integrationszeitschritt betrug 2 fs.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Die, durch die Anwendung der in Kapitel 4 erläuterten Methoden, erlangten Ergebnisse werden im folgenden Kapitel dargestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um die Resultate der an den modellierten Faltblattkristalliten durchgeführten MD-Simulationen und zum anderen um die Berechnung von Streuintensitäten an den Modellen. Für diese Modelle wurden in Kapitel 4 bereits verschiedene Vorschläge gemacht. Bei der Organisation der einzelnen Falblattebenen relativ zueinander wurde zwischen ZIP-Y- und ZIP-N-Modellen unterschieden. Kapitel 5.1 behandelt die Ergebnisse der ZIP-Y- und Kapitel 5.2 die der ZIP-N-Modelle. In jedem Abschnitt wird getrennt voneinander auf die MD-Simulation und die berechneten Streuintensitäten eingegangen.

Neben der Kooperation mit dem Insitut für Röntgenphysik, gab es für die Erstellung dieser Arbeit eine enge Zusammenarbeit mit dem Institut für Theoretische Physik. Hierbei hat Stephan Ulrich (Frau Prof. Annette Zippelius; Arbeitsgruppe Statistische Physik) ein Programm mit dem Namen *crB* entwickelt, welches zusätzlich zur Pulvermittelung  $\varphi$  auch die Mittelungen um die Winkel  $\xi$  und  $\tau$  berücksichtigt. Da auch mit Hilfe dieses Programms Beugungsbilder berechnet wurden, findet sich neben den Abschnitten 5.1 (ZIP-Y) und 5.2 (ZIP-N) ein Abschnitt 5.3, der die drei Mittelungen und den Debye-Waller-Faktor beinhaltet. Jedes der drei Unterkapitel schließt mit einer Diskussion.

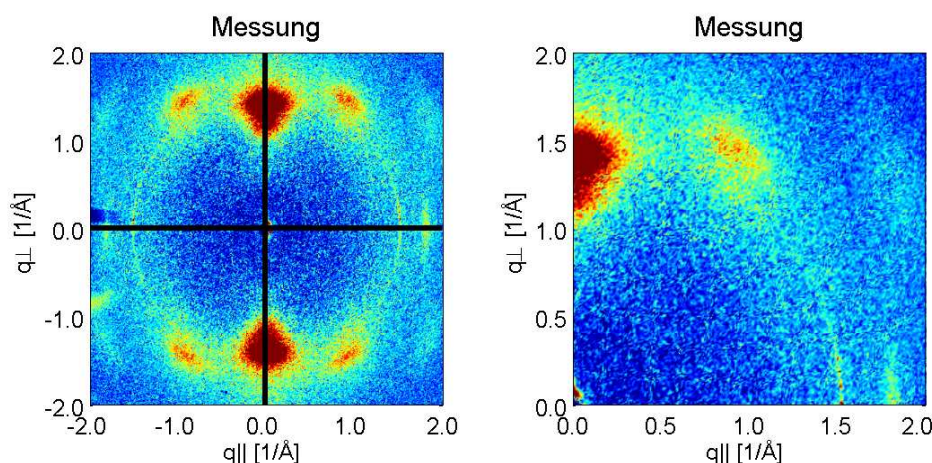


Abbildung 5.1: Links: Die Symmetrieachsen des zwei-dimensionalen Streugraphen. Rechts: Der erste Quadrant. Datensatz siehe Abbildung 1.6.

Da die zwei-dimensionalen Streugraphen ein hohes Maß an Symmetrie aufweisen, wird lediglich der erste Bildquadrant im Ergebnisteil gezeigt. Die eingezeichneten Linien in Abbildung 5.1 zeigen, wie die Symmetrieachsen das Streuprofil in vier Teile zerlegen. Die Achsen korrespondieren mit den ein-dimensionalen Schnitten senkrecht und parallel zur Faserachse.

## 5.1 ZIP-Y-Struktur

### 5.1.1 Molekulardynamiksimulation

In Kapitel 4.1.3 wurde erklärt, dass das ZIP-Y-Modell keinen (210)-Peak liefert, wie er im Experiment vorhanden ist. Um mehr über die Stabilität beziehungsweise mögliche Konformationen dieser ZIP-Y-Struktur herauszufinden, wurde eine Molekulardynamiksimulation durchgeführt. Die Simulation in Vakuum erstreckte sich über einen Zeitraum von 10 ns. Die Temperatur betrug 300 K.

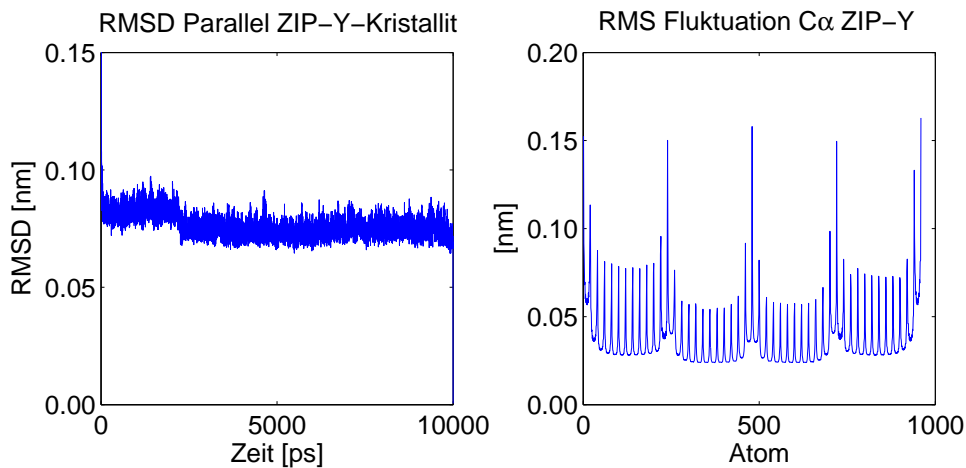


Abbildung 5.2: Links: RMSD Profil. Rechts: RMS Fluktuation der einzelnen  $C_{\alpha}$ -Atome.

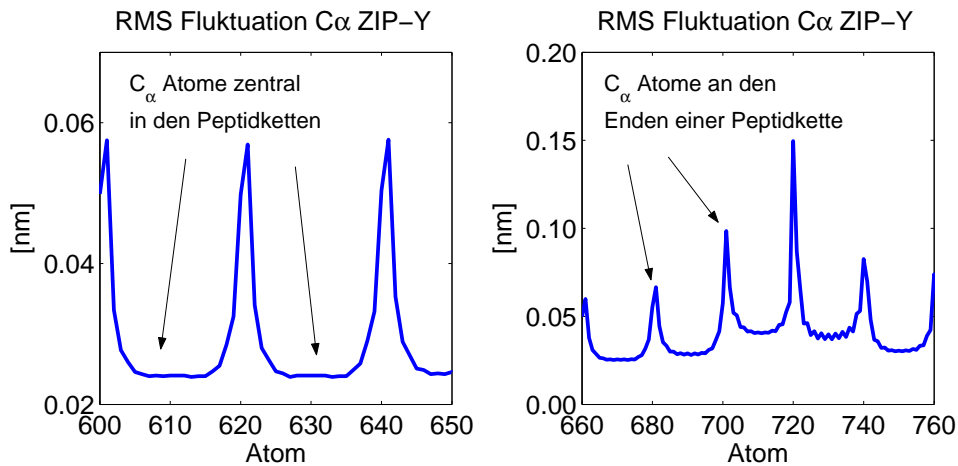


Abbildung 5.3: Vergrößerte Darstellung der RMS Fluktuation der einzelnen  $C_{\alpha}$ -Atome. Links:  $C_{\alpha}$ -Atome 600 bis 650. Rechts:  $C_{\alpha}$ -Atome 660 bis 760.

Abbildung 5.2 links zeigt das resultierende RMSD (Root Mean Square Deviation) Profil, das heißt die Abweichung von der Startstruktur gemittelt über alle Atome als Funktion der Zeit. Aus dieser Grafik ist ersichtlich, dass der parallele ZIP-Y-Kristallit auch ohne Loops bzw. Kehren relativ stabil ist. Die Abweichung beträgt ungefähr 0.09 nm und liegt damit im Toleranzbereich. Abbildung 5.2 rechts zeigt das Verhalten der einzelnen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

$C_\alpha$ -Atome im Kristallit. Durch die Vergrößerung dieses RMS-Plots (Abbildung 5.3) wird deutlich, dass die einzelnen  $C_\alpha$ -Atome unterschiedlich stark fluktuieren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Peptidstränge nicht durch Loops oder Kehren miteinander verbunden sind. Die Bereiche mit wenig Fluktuation sind den zentralen  $C_\alpha$ -Atomen im Peptid zuzuordnen (Abbildung 5.3). Je weiter ein Atom vom Zentrum des Peptids entfernt ist, desto größer ist seine Fluktuation.

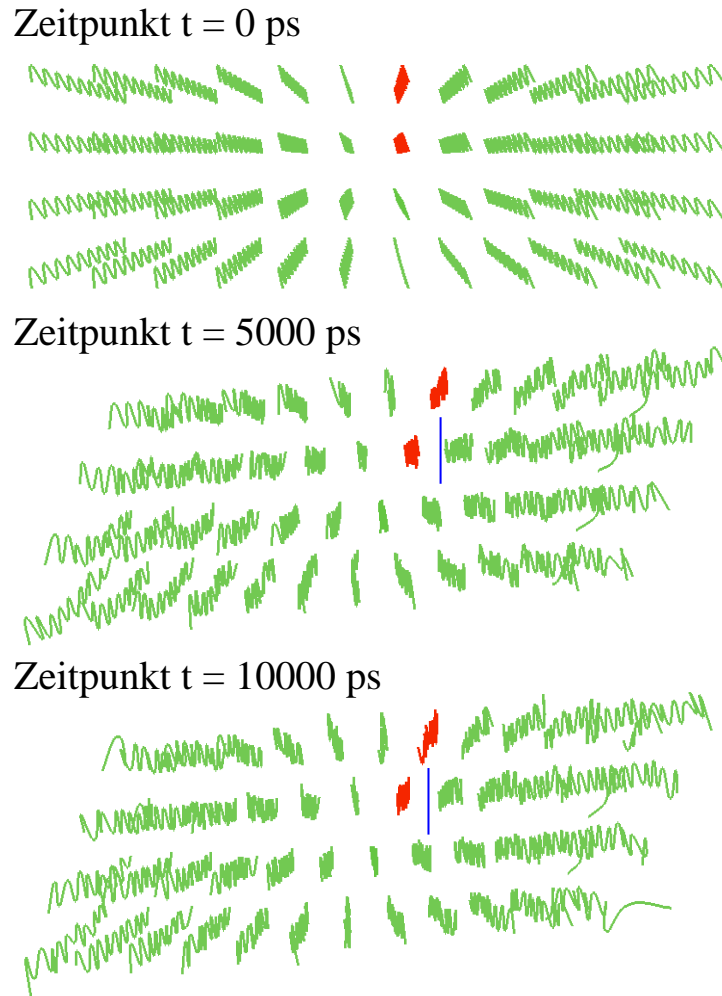


Abbildung 5.4: Veränderung der parallelen ZIP-Y Struktur im Verlauf der MD-Simulation.

Abbildung 5.4 zeigt die Veränderung der Struktur im Verlauf der Simulation. Aus Gründen der Übersicht wird lediglich der Verlauf der Hauptkette  $C_\alpha - C - N - \dots$  gezeigt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  befindet sich der Kristallit in der Ausgangskonformation (Abbildung 5.4 oben). Mit der Zeit verändert sich die Konformation des ZIP-Y-Modells zu einem ZIP-N-Modell (Abbildung 5.4 mitte). Das bedeutet, dass sich die einzelnen Falbblattebenen gegeneinander verschieben (blaue Linie). Diese veränderte Konformation ist auch über einen längeren Simulationszeitraum (10 ns) stabil (Abbildung 5.3 unten).

### 5.1.2 Pulvermittelung $\varphi$ : Parallel [9.73 10.6 6.95]

Das zwei-dimensionale Ergebnis der an einem parallelen ZIP-Y-Modell berechneten Streuung ist im linken Teil von Abbildung 5.5 zu sehen. Der rechte Teil der Abbildung zeigt das experimentell bestimmte, zwei-dimensionale Beugungsbild. Eine erste Übereinstimmung mit dem Experiment ist der Peak an der Position (002). Die berechnete Beugung an der ZIP-Y-Struktur zeigt zusätzlich einen Peak an der geforderten Stelle (020). Die erkennbaren, abklingenden Intensitätsmaxima resultieren aus der endlichen Ausdehnung der Modellstruktur. Die Summen haben wegen der endlichen Kristallgröße endlich viele Terme.

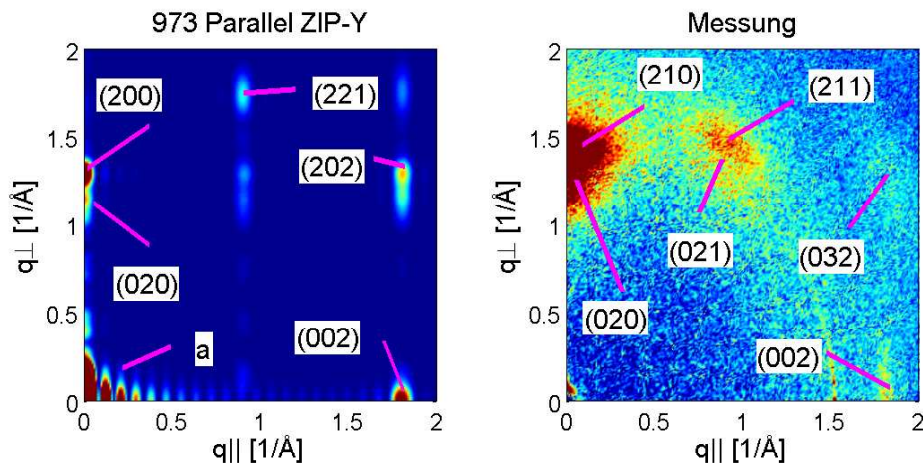


Abbildung 5.5: Links: Zwei-dimensionales berechnetes Beugungsbild der parallelen 973 ZIP-Y-Struktur. Rechts: Zwei-dimensionales Ergebnis der Messung.

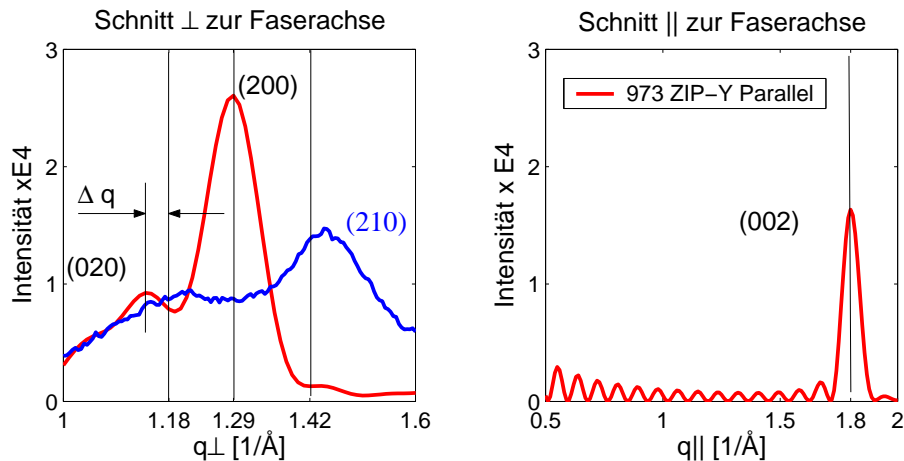


Abbildung 5.6: Ein-dimensionale Schnitte des Ergebnisses aus Abbildung 5.5. Links: Schnitt senkrecht zur Faserachse. Messung blau, berechnete Kurve rot (auf die Intensität des (020)-Peaks der Messung normiert). Rechts: Schnitt parallel zur Faserachse.

Der größte Unterschied zwischen Rechnung und Messung sind Intensitäten an den Positionen (200), (221) und (202). Diese Bragg-Peaks sind im Messergebnis (Abbildung 5.5 rechts) nicht vorhanden. Der ein-dimensionale Schnitt senkrecht zur Faserachse ( $q_{\perp}$ ) zeigt,



## 5 Ergebnisse und Diskussion

dass die Bragg-Peaks (rote Kurve) nicht mit denen des Experiments (blaue Kurve) übereinstimmen (Abbildung 5.6 links). Die eingezeichneten schwarzen Linien sind die nach Formel (3.4) zu erwartenden Positionen des (020), (200) und des (210)-Peaks für die Gitterkonstanten  $a_x=9.73 \text{ \AA}$  und  $b_y=10.6 \text{ \AA}$ . Zwar ist der (020)-Peak vorhanden, er ist jedoch um einen Wert  $\Delta q$  von der Linie  $q_{\perp}=1.18$  verschoben. Anstelle des (210)-Peaks ist der (200)-Peak zu sehen. Der ein-dimensionale Schnitt parallel zur Faserachse (Abbildung 5.6 rechts) zeigt den Peak (002). Hier wurde auf die Darstellung der Messung verzichtet, da der amorphe Bereich weder modelliert noch berechnet wurde.

### 5.1.3 Diskussion

In Kapitel 4.1.3 wurde beschrieben, dass die ZIP-Y-Struktur eine Auslöschung des (210)-Peaks zur Folge hat. Die Berechnung der Streuung an einer solchen Struktur (Abbildung 5.5 und 5.6 links) hat dies bestätigt. Auch die Molekulardynamiksimulation hat gezeigt, dass die parallele ZIP-Y-Struktur keine geeignete Lösung für das Packungsproblem der einzelnen Falblattebenen darstellt. Im Verlauf der Simulation wechselte das ursprüngliche ZIP-Y-System in eine ZIP-N-Konformation (Abbildung 5.4). Es wurden folglich weitere Punkte gefunden, die für das Verwerfen dieser Modellstruktur sprechen.

Da der Unterschied zwischen parallelen und antiparallelen Falblättern im Verlauf der Atome in z-Richtung besteht, ist eine Berechnung der Beugung an einer antiparallelen ZIP-Y-Struktur nicht nötig. Auch eine antiparallele ZIP-Y-Struktur würde nicht für eine Auslöschung des hier vorhandenen (200) Peaks (Abbildung 5.6 links) sorgen, denn die Einheitszelle kann weiterhin halbiert werden. Da das parallele 973 ZIP-Y-Modell mit der Messung nur in wenigen Punkten übereinstimmt, kann es bereits an dieser Stelle verworfen werden.

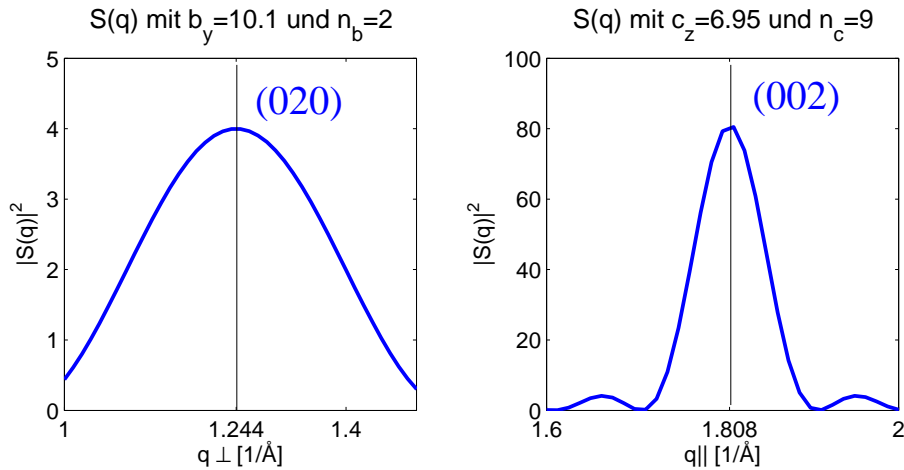


Abbildung 5.7: Verlauf der Funktion  $|\frac{\sin(q \cdot c_z \cdot n_z)}{\sin(q \cdot c_z)}|^2$ . Links: (020)-Peak,  $b_y=10.1 \text{ \AA}$ , Anzahl der Einheitszellen in y-Richtung  $n=2$ . Rechts: (002)-Peak,  $b_y=6.95 \text{ \AA}$ , Anzahl der Einheitszellen in z-Richtung  $n=9$ .

Die Verschiebung  $\Delta q$  des Peaks (020) von der zu erwartenden Position (schwarze Linie) nach Gleichung (3.4) ist mit Gleichung (3.9) zu erklären. In Kapitel 3 wurde gezeigt, wie

## 5 Ergebnisse und Diskussion

sich  $F^{Kristall}$  in die Größen Gittersumme und Strukturfaktor der Einheitszelle aufteilen lässt. Bezeichnet man den Strukturfaktor der Einheitszelle mit dem Buchstaben F und die Gittersumme mit dem Buchstaben S, so erhält man für die Intensität den folgenden Ausdruck:

$$I = |F^{Kristall}(\underline{q})|^2 = |F(\underline{q})|^2 \cdot |S(\underline{q})|^2 \quad . \quad (5.1)$$

Die Funktion S (Gittersumme oder Kristallitfunktion) ist unabhängig vom Strukturfaktor der Einheitszelle. Das Betragsquadrat von S lässt sich (hier nur ein-dimensional in z-Richtung) durch den folgenden Ausdruck darstellen:

$$|S(q)|^2 = \left| \frac{\sin(q \cdot c_z \cdot n_z/2)}{\sin(q \cdot c_z/2)} \right|^2 \quad . \quad (5.2)$$

Hierbei wurde die Tatsache verwendet, dass die Exponentialfunktion als geometrische Reihe darstellbar ist:

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^N \exp[i(k-1)q] &= \frac{\exp[iNq] - 1}{\exp[iq] - 1} \\ &= \frac{\exp[iNq/2] \cdot (\exp[iNq/2] - \exp[-iNq/2])}{\exp[iq/2] \cdot (\exp[iq/2] - \exp[-iq/2])} \\ &= \exp[i(N-1)q/2] \cdot \frac{\sin Nq/2}{\sin q/2} \quad . \end{aligned} \quad (5.3)$$

Der Phasenfaktor ist ohne Bedeutung, weil die Intensität das Quadrat des Betrags der Amplitude ist. Die Maxima der Funktion (5.2) (Lauefunktion) liegen für die Gitterkonstanten  $b_y=10.1 \text{ \AA}$  und  $c_z=6.95 \text{ \AA}$  bei  $4\pi/b_y$  beziehungsweise bei  $4\pi/c_z$  (Abbildung 5.7). Das  $F(q)$  der Einheitszelle ist jedoch keine konstante Funktion. Ist die Kristallitgröße endlich und die Peakbreite ungleich Null, ergibt sich durch Multiplikation von  $|F(\underline{q})|^2 \cdot |S(\underline{q})|^2$  eine geringfügige Verschiebung der Maxima. Um Bragg-Peaks an den experimentell bestimmten Positionen  $q_{(020)} \cong 1.18 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $q_{(210)} \cong 1.45 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_{(002)} \cong 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  zu erreichen, musste folglich beim Modellieren jeder Einheitszelle die typische q-Verschiebung berücksichtigt werden.

## 5.2 ZIP-N-Struktur

### 5.2.1 Molekulardynamiksimulation

Abschnitt 5.1 hat gezeigt, dass die ZIP-Y-Modelle nicht geeignet sind, das Packungsproblem der  $\beta$ -Faltblattebenen zu beschreiben. Folglich wurde bei den ZIP-N-Modellen die Symmetrie verändert. Um die notwendige Periodizität in Richtung der Wasserstoffbrücken zu erhalten, wurde jede Faltblattebene im Bezug zur Nachbarebene verschoben (ZIP-N-Modell). Um die Stabilität dieses Systems zu untersuchen, wurde erneut eine MD-Simulation durchgeführt. Die Ergebnisse sind den folgenden Abbildungen zu entnehmen. Der RMSD-Plot in Abbildung 5.8 links zeigt wiederholt die Stabilität des Systems auch

## 5 Ergebnisse und Diskussion

nach längerer Simulationszeit. In den Abbildungen 5.8 rechts und 5.9 zeigen ist die Fluktuation der  $C_\alpha$ -Atome zu sehen. Wie auch beim ZIP-Y-Modell fluktuieren die  $C_\alpha$ -Atome,

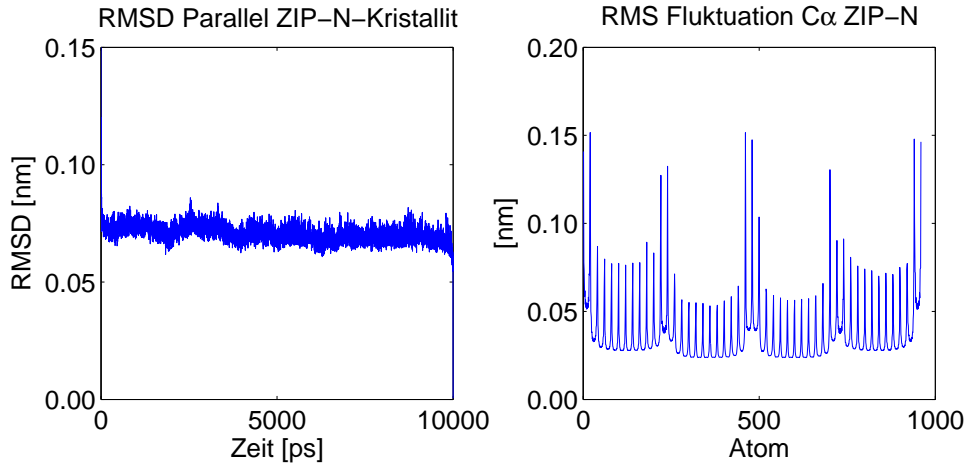


Abbildung 5.8: Links: RMSD Profil des ZIP-N-Kristalliten. Rechts: RMS Fluktuation der  $C_\alpha$ -Atom.

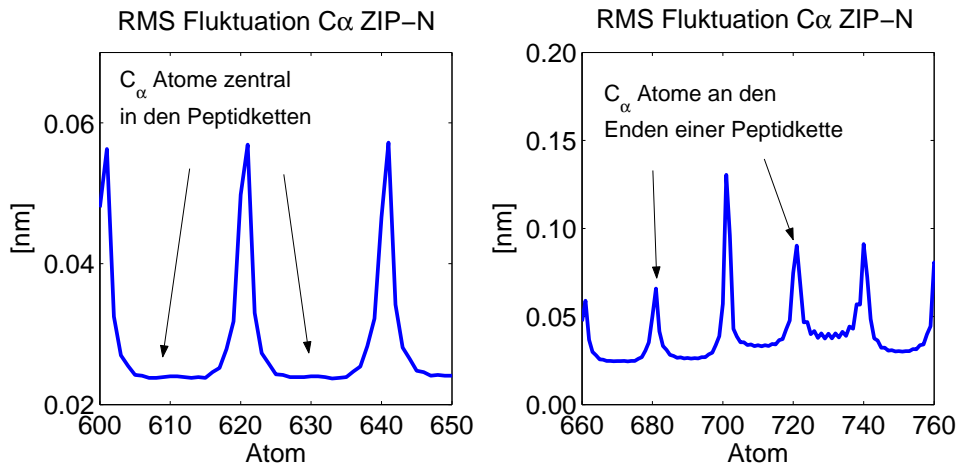


Abbildung 5.9: Abbildung 5.4 vergrößert. Links: Die  $C_\alpha$ -Atome 600 bis 650. Rechts: Die  $C_\alpha$ -Atome 660 bis 650.

und damit die ganze Aminosäure, an den Enden einer jeden Peptidkette wesentlich stärker als die zentralen  $C_\alpha$ -Atome im Peptid. Abbildung 5.10 zeigt die Veränderung der Struktur im Verlauf der Simulation. Die Ausgangsstruktur (ZIP-N) ist in Abbildung 5.10 oben dargestellt. Den Abbildungen 5.10 mitte und 5.10 unten ist zu entnehmen, dass die ZIP-N-Struktur auch nach 5 beziehungsweise 10 ns beibehalten wird (rote Striche).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

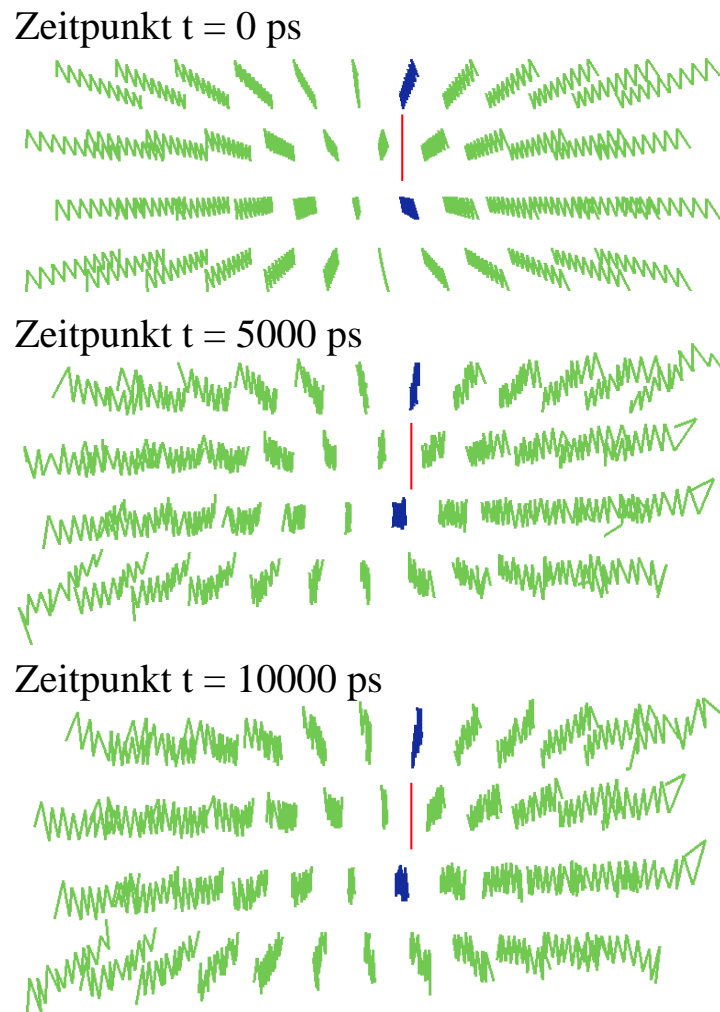


Abbildung 5.10: Veränderung der parallelen ZIP-N Struktur im Verlauf der MD-Simulation.

### 5.2.2 Pulvermittelung $\varphi$ : Parallel [9.73 (9.44) 10.6 6.95]

Sowohl die zwei-dimensionale (Abbildung 5.11) als auch die ein-dimensionale (Abbildung 5.12) Darstellung des Ergebnisses der an einem parallelen 973 ZIP-N-Modell berechneten Streuung verdeutlicht, dass Peaks an allen experimentell bestimmten Positionen auftauchen. Mit dem Experiment unvereinbare Peaks sind nicht vorhanden. Es ist jedoch ein zusätzlicher Peak an der Stelle (022) zu sehen. Da die Verkipfung der Kristallite gegeben durch  $\xi$  und  $\tau$  bei der Pulvermittelung nicht berücksichtigt wurde, liegt es nahe zu vermuten, dass der experimentell bestimmte schwache (032) Peak eine Überlagerung der Peaks (022) und (032) darstellt.

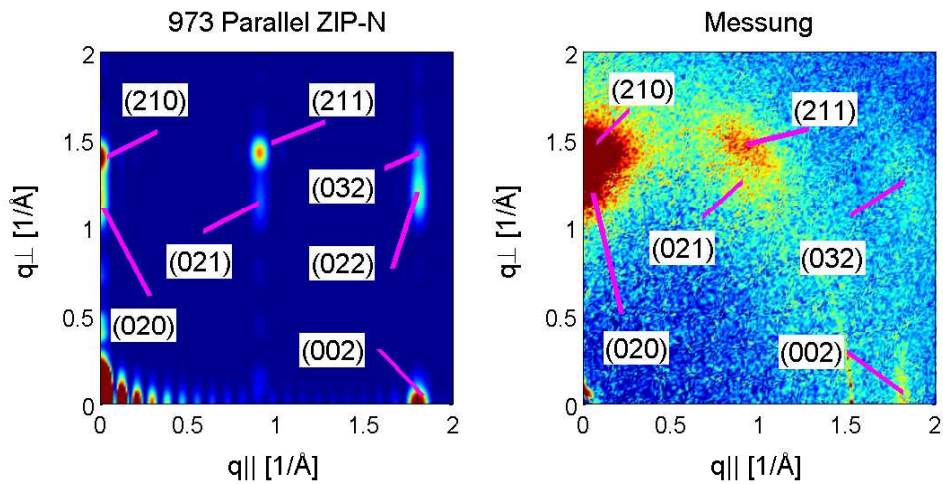


Abbildung 5.11: Links: Zwei-dimensionales berechnetes Beugungsbild der parallelen 973 ZIP-N-Struktur. Rechts: Zwei-dimensionales Ergebnis der Messung.

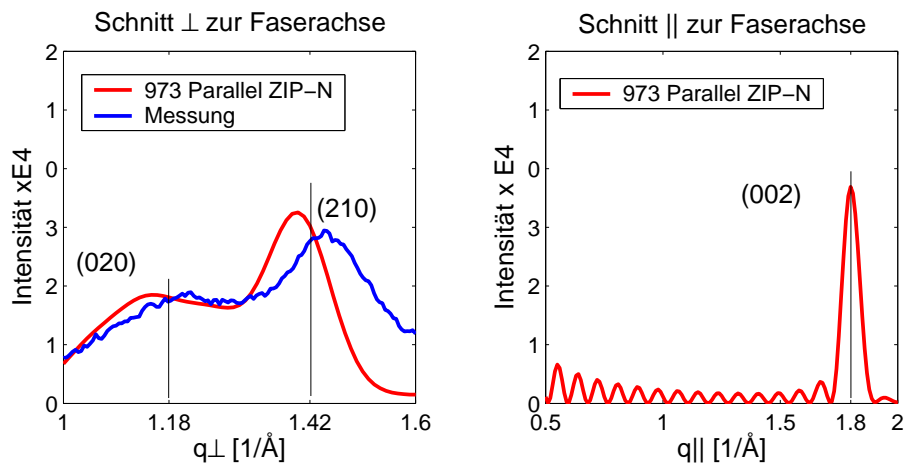


Abbildung 5.12: Ein-dimensionale Schnitte des Ergebnisses aus Abbildung 5.11. Links: Schnitt senkrecht zur Faserachse. Messung blau, berechnete Kurve rot (auf die Intensität des (020)-Peaks der Messung normiert). Rechts: Schnitt parallel zur Faserachse.

Die geforderten Positionen der Peaks an den Stellen (020) und (210) und die Werte ihrer Intensitäten stimmen sehr viel besser mit dem Experiment (blau) überein, als dies für das

parallele 973 ZIP-Y-Modell der Fall war. Eine Verschiebung  $\Delta q$  der Maxima (020) und (210) wird jedoch auch in diesem Fall beobachtet. Da das ZIP-Y- und das ZIP-N-Modell in Bezug auf die z-Richtung identisch sind, resultieren äquivalente Kurven im Schnitt parallel zur Faserachse (vergleiche Abbildung 5.6 rechts und Abbildung 5.12 rechts). Lediglich das Intensitätsverhältnis der Peaks (210) und (002) ist unterschiedlich. Im Experiment ist der (002)-Peak deutlich schwächer als der (210)-Peak. Dennoch erweist sich die ZIP-N-Struktur im Gegensatz zur ZIP-Y-Struktur als besser geeignet, die Faltblattstruktur der Kristallite zu beschreiben, da sie alle gesuchten Bragg-Peaks reproduziert.

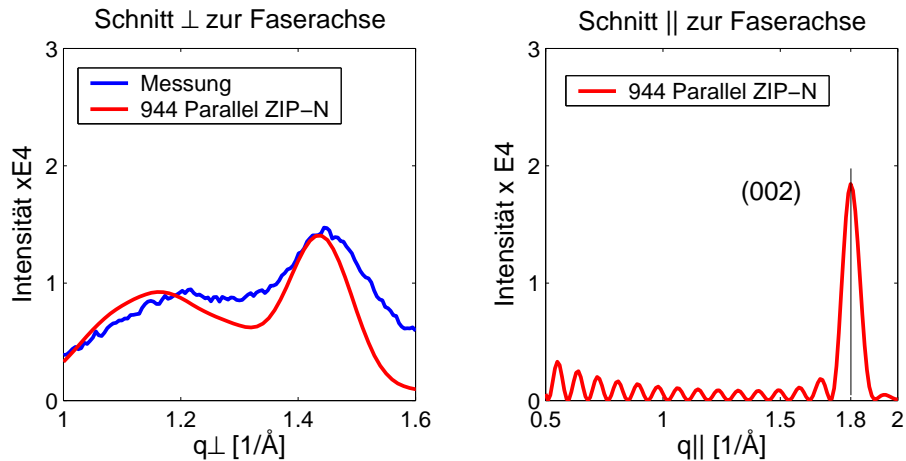


Abbildung 5.13: Links: Schnitt senkrecht zur Faserachse. Messung blau, berechnete Kurve rot (auf die Intensität des (020)-Peaks der Messung normiert). Rechts: Schnitt parallel zur Faserachse.

Eine andere, experimentell bestimmte Gitterkonstante in x-Richtung ist  $a_x = 9.44$  Å (Tabelle 4.1). Die berechnete Streuung an einem parallelen 944 ZIP-N-Modell ist in Abbildung 5.13 zu sehen. Es wird lediglich der ein-dimensionale Schnitt senkrecht ( $q_{\perp}$ ) und parallel ( $q_{\parallel}$ ) zur Faserachse gezeigt, da das zwei-dimensionale Resultat ähnlich zum Modell 973-ZIP-N ist. Die Gitterkonstante der Einheitszelle  $a_x$  in y-Richtung wurde erneut auf 10.6 Å gesetzt. Der (020)-Peak befindet sich folglich an der gleichen Position wie der (020)-Peak der 973-ZIP-N-Struktur (Abbildung 5.12 links). Der Wert  $c_y = 6.95$  Å der Einheitszelle blieb ebenfalls unverändert und das resultierende Ergebnis bezüglich der  $q_{\parallel}$ -Achse ist mit dem Resultat in Abbildung 5.12 rechts identisch. In Bezug auf den (210)-Peak ergibt sich eine zu erwartende Veränderung des Profils aufgrund der unterschiedlichen Werte  $a_x$ . Im Vergleich zur 973-Struktur stimmen Peak-Position und Intensität besser mit der Messung überein. Der vernachlässigte Debye-Waller-Faktor würde die Peak-Intensitäten allerdings noch geringfügig senken. Daher reichen die Informationen nicht aus, um sich für eine der Abmessungen zu entscheiden.

### 5.2.3 Pulvermittelung $\varphi$ : Antiparallel [9.73 (9.44) 10.6 6.95]

Der Tatsache, dass in der Natur auch antiparallele Struktur motive realisiert werden, wurde durch das Modellieren entsprechender Kristallite Rechnung getragen. Es wurden dabei

## 5 Ergebnisse und Diskussion

die gleichen Werte für Einheitszelle und Kristallitgröße verwendet, wie bei den bereits beschriebenen Modellen verwendet. Die berechneten Beugungsbilder der antiparallelen 973 ZIP-N-Struktur verhalten sich bis auf den (002)-Peak fast identisch zum parallelen Modell 973 ZIP-N (vergleiche die Abbildungen 5.11 und 5.14). Auch beim antiparallelen 944-Modell ist der (002)-Peak nicht vorhanden (Abbildung 5.15 rechts). Es ist lediglich das Abklingen der Nebenmaxima zu beobachten. Die antiparallele Struktur ist folglich nicht in der Lage, die experimentellen Daten zu reproduzieren.

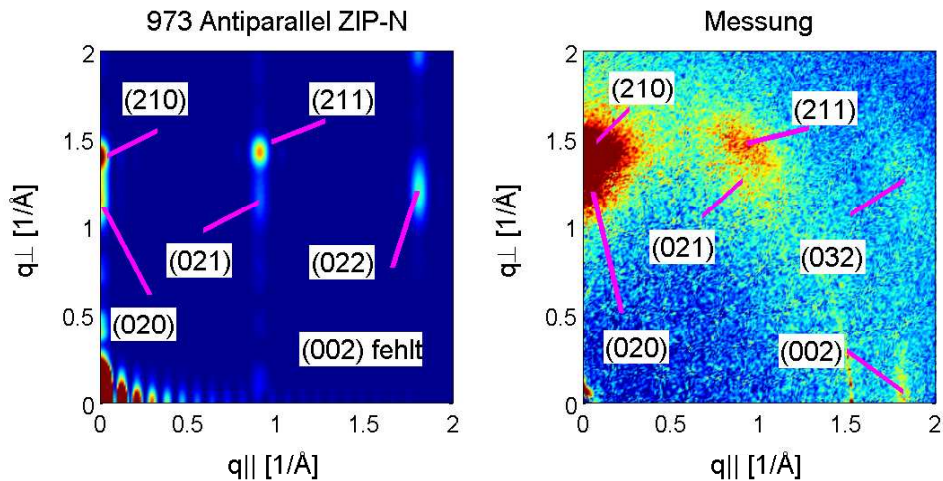


Abbildung 5.14: Links: Zwei-dimensionales berechnetes Beugungsbild der antiparallelen 973 ZIP-N-Struktur. Rechts: Zwei-dimensionales Ergebnis der Messung.

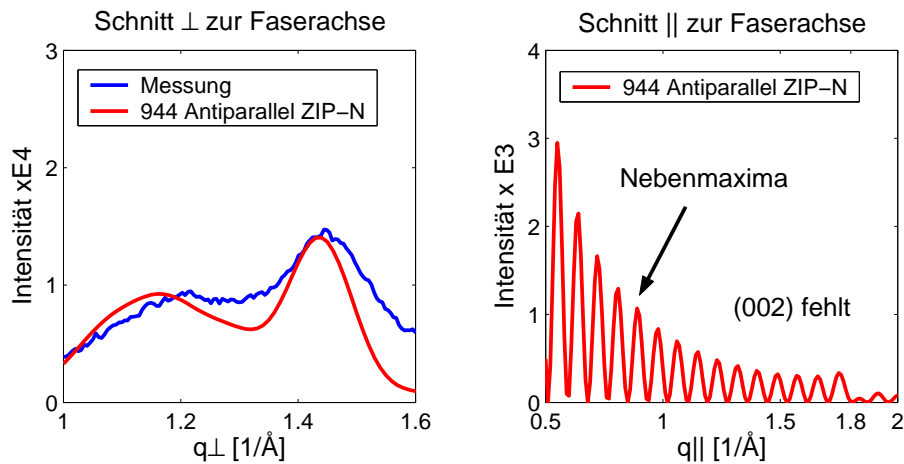


Abbildung 5.15: Ein-dimensionale Schnitte der antiparallelen 944 ZIP-N Struktur. Links: Schnitt senkrecht zur Faserachse. Messung blau, berechnete Kurve rot (auf die Intensität des (020)-Peaks der Messung normiert). Rechts: Schnitt parallel zur Faserachse.

### 5.2.4 Diskussion

In Abschnitt 5.2 wurde sowohl das parallele als auch das antiparallele ZIP-N-Modell untersucht. Die Ergebnisse der MD-Simulation am parallelen Kristallit deuten darauf hin,

## 5 Ergebnisse und Diskussion

dass die ZIP-N-Packung energetisch günstiger ist als die ZIP-Y-Packung. Auch über einen längeren Simulationszeitraum hat sich die ZIP-N-Konformation nicht wesentlich verändert (Abbildung 5.10). Hieraus kann gefolgert werden, dass im Gegensatz zur ZIP-Y-Struktur (parallel) ein ZIP-N-Kristallit (parallel) geeignet ist, die Faltblattbereiche der Spinnenseide zu beschreiben. Die Berechnung der Pulvermittelung bestätigt diese Annahme durch die Übereinstimmung der Bragg-Peaks an allen geforderten Positionen. Zwar wurde ein zusätzlicher Peak (022) gefunden, dieser kann aber aufgrund der fehlenden Orientierungsmittelung ( $\xi$  und  $\tau$ ) entlang der Faserachse nicht genau eingeordnet werden. Bei Betrachtung des experimentellen Beugungsbildes (Abbildung 5.11 rechts) liegt jedoch die Vermutung nahe, dass die beiden Peaks dank der Verkippung überlappen.

Da in den Berechnungen an den parallelen ZIP-N-Kristalliten kein Debye-Waller-Faktor berücksichtigt wurde, kann an dieser Stelle noch keine Aussage über die unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse getroffen werden. Die Gauß-Verteilung des Debye-Waller-Faktors würde jedoch als Dämpfungsterm wirken.

Neben der 973-Struktur wurde auch eine 944-Struktur untersucht. Das bedeutet, die Einheitszelle besaß die Abmessungen  $a_x=9.44 \text{ \AA}$ ,  $b_y=10.6 \text{ \AA}$  und  $c_z=6.95 \text{ \AA}$ . Das Resultat zeigt zwar einen ähnlichen Verlauf wie die parallele 973-Struktur, jedoch ist das (020)-Plateau nicht so stark ausgeprägt wie beim 973-Modell (Vergleich Abbildung 5.12 links und 5.13 links). Ebenfalls spricht das Verhältnis der Intensitäten  $I_{(020)}/I_{(210)}$  gegen die 944-Struktur. Zwar stimmen die Intensitäten mit der Messung überein, aber auch hier wurde der Dämpfungsterm  $D_e$  nicht berücksichtigt. Für die 944-Struktur spricht allerdings die bessere Übereinstimmung der Peak-Positionen. Eine Favorisierung eines der beiden Modelle ist daher an dieser Stelle nicht möglich.

Einheitszelle Parallel			Einheitszelle Antiparallel		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: center;"> <span style="color: red;">Kette A</span>  <span style="color: red;">⋮</span>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>N</math>  <math> </math>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>N</math> </div> <div style="text-align: center;"> <span style="color: red;">Kette A'</span>  <span style="color: red;">⋮</span>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>N</math>  <math> </math>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>N</math> </div> </div>	$6+6+6+6=24$  $6+8+6+8=28$  $7+7=14$  $6+6+6+6=24$  $6+8+6+8=28$  $7+7=14$	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="text-align: center;"> <span style="color: red;">Kette A</span>  <span style="color: red;">⋮</span>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>N</math>  <math> </math>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>N</math> </div> <div style="text-align: center;"> <span style="color: red;">Kette B</span>  <span style="color: red;">⋮</span>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>N</math>  <math> </math>  <math>C = O</math>  <math> </math>  <math>C_\alpha - C</math>  <math> </math>  <math>N</math>  <math> </math>  <math>C = O</math> </div> </div>	$6+6+6+6=24$  $6+8+7=21$  $7+6+8=22$  $6+6+6+6=24$  $6+8+7=21$  $7+6+8=22$		

Abbildung 5.16: Atomformfaktoren zweier Peptidketten (ohne Wasserstoff) in einer parallelen (links) und einer antiparallelen Einheitszelle (rechts). Die Variation in der parallelen Abfolge ist höher als in der antiparallelen.

Eine Erklärung für das Fehlen des (002)-Peaks bei den antiparallelen Modellen ist in der Verteilung der Atome in den Einheitszellen begründet. Werden die Formfaktoren  $f_j$  der Atome im Verlauf der Peptidkette von parallelen und antiparallelen Faltblättern gegenübergestellt, so wird ersichtlich, dass die antiparallele Struktur im Gegensatz zur



parallelen durch die wiederholenden 24-21-22-Motive nahezu identische Beiträge liefert (Abbildung 5.16). Hieraus kann gefolgert werden, dass in guter Näherung die antiparallele Struktur in Bezug auf die  $z$ -Richtung in sechs Teile untergliedert werden kann. Dies würde bedeuten, dass bei einer perfekten antiparallelen Struktur der (001)-Peak sechs Mal weiter entfernt vom Zentrum liegen würde und erst als (006)-Peak sichtbar wäre. Es handelt sich folglich um die gleiche Argumentation wie in Abschnitt 4.1.3 (Halbierung der Einheitszelle). Diese Problematik betrifft lediglich die  $z$ -Richtung und ist unabhängig von der Periodizität der Einheitszellen in  $x$ - und  $y$ -Richtung.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das parallele ZIP-N-Modell am geeignetsten erscheint, da die resultierenden Beugungsbilder am besten die experimentellen Daten widerspiegeln. Perfekt angeordnete antiparallele Strukturen können verworfen werden.

### 5.2.5 Pulvermittelung $\varphi$ : Antiparallel-Arnott [9.73 10.6 6.95]

Die antiparallele Struktur hat sich lediglich durch das Fehlen des (002)-Peaks als nicht übereinstimmend mit dem Experiment erwiesen. Da viele Veröffentlichungen aber antiparallelen Faltblättern vermuten ([16] und [35]), wurde die perfekte antiparallele Struktur modifiziert, um den fehlenden (002)-Peak zu erzeugen. Da sich die Intensitätsprofile der

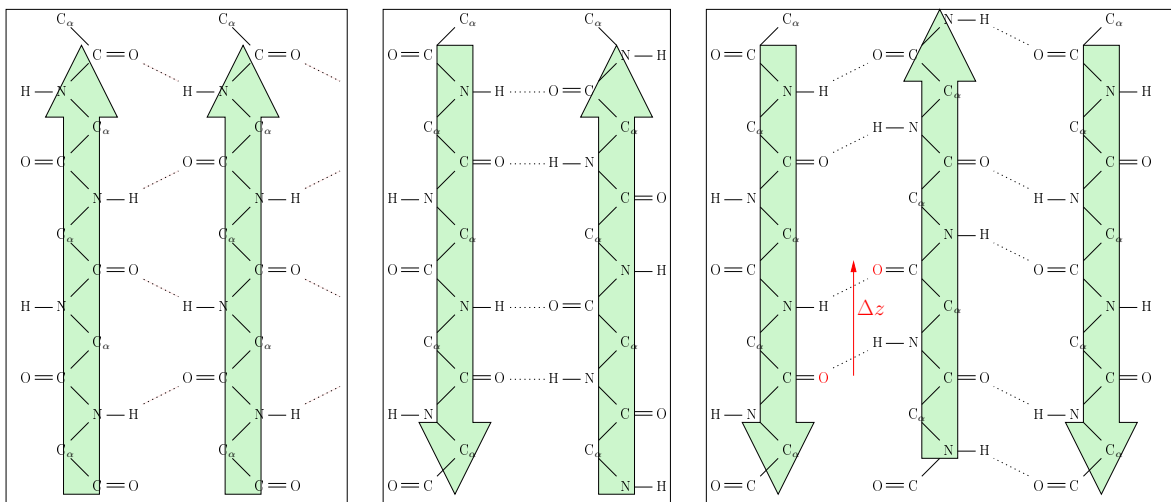


Abbildung 5.17: Unterschiedliche Faltblattstrukturen (Draufsicht). Links: Parallele Struktur. Mitte: Antiparallele Struktur. Rechts: Antiparallele Struktur nach einer Arnottverschiebung.

parallelen und der antiparallelen ZIP-N-Struktur in Bezug auf die  $q_{\perp}$ -Achse ( $x$ - $y$ -Achse) identisch verhalten, genügt eine Modifikation der antiparallelen Struktur in  $z$ -Richtung. Das bedeutet eine Verschiebung einer Peptidkette der antiparallelen Struktur um einen Wert  $\Delta z$  (Abbildung 5.17 rechts), was ebenfalls zu einer Veränderung der Verteilung der Formfaktoren (Abbildung 5.16) in Bezug auf die  $z$ -Achse führt. Für diese Verschiebung gibt es lediglich eine sinnvolle Richtung. Es muss so translatiert werden, dass die Lage der

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Sauerstoff-Atome nicht zu sterischen Kollisionen führt (Pfeilrichtung in Abbildung 5.13 rechts). Da bereits ein im Jahr 1967 vorgeschlagenes Modell ein solches  $\Delta z$  beinhaltet, wird es nach dem Autor als Arnott-Verschiebung bezeichnet [23]. Ein geeigneter Wert für konstruktive Interferenz an der Stelle (002) ist  $\Delta z=1.2 \text{ \AA}$ . Dies entspricht in etwa 1/6 der Einheitszelle in z-Richtung. Das berechnete Beugungsbild ist in Abbildung 5.18 zu sehen. Wie zu erwarten, hat sich durch den Symmetriebruch ein Bragg-Peak (002) ergeben (Abbildung 5.18 rechts). In Bezug auf den Schnitt senkrecht zur Faserachse ist das berechnete Beugungsbild mit den anderen 973-Strukturen identisch, da lediglich die Symmetrie in z-Richtung verändert wurde. Abbildung 5.19 zeigt den Unterschied der antiparallelen Struktur mit und ohne Arnottverschiebung ( $\Delta z=1.2 \text{ \AA}$ ).

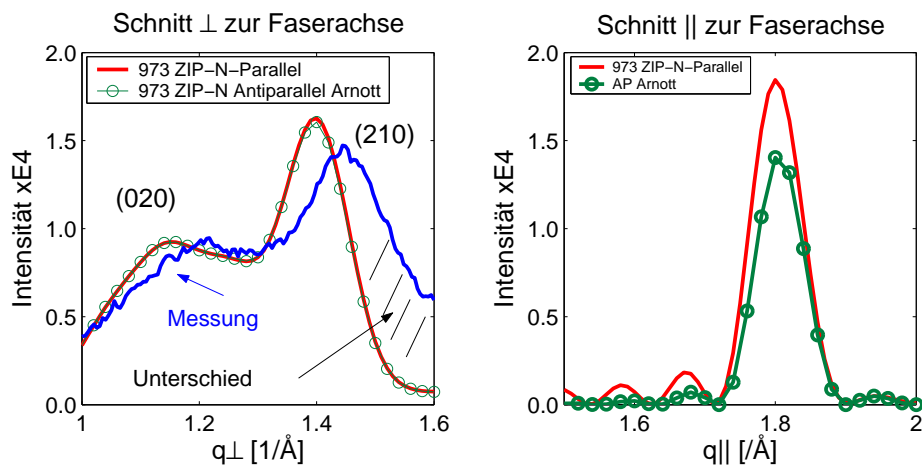


Abbildung 5.18: Vergleich der ein-dimensionalen Schnitte der parallelen 973 ZIP-N Struktur und der antiparallelen 973 ZIP-N Arnott-Struktur. Links: Schnitt senkrecht zur Faserachse. Messung blau, parallel rot und antiparallel Arnott (grün). Der Größte Unterschied zum Experiment besteht im mit schwarzen Strichen markierten Bereich. Die berechneten Kurven fallen deutlich früher ab als die Messung. Rechts: Schnitt parallel zur Faserachse. Sowohl die parallele 973 ZIP-N-Struktur als auch die antiparallele 973 ZIP-N-Arnott-Struktur liefern den geforderten Bragg-Peak (002).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

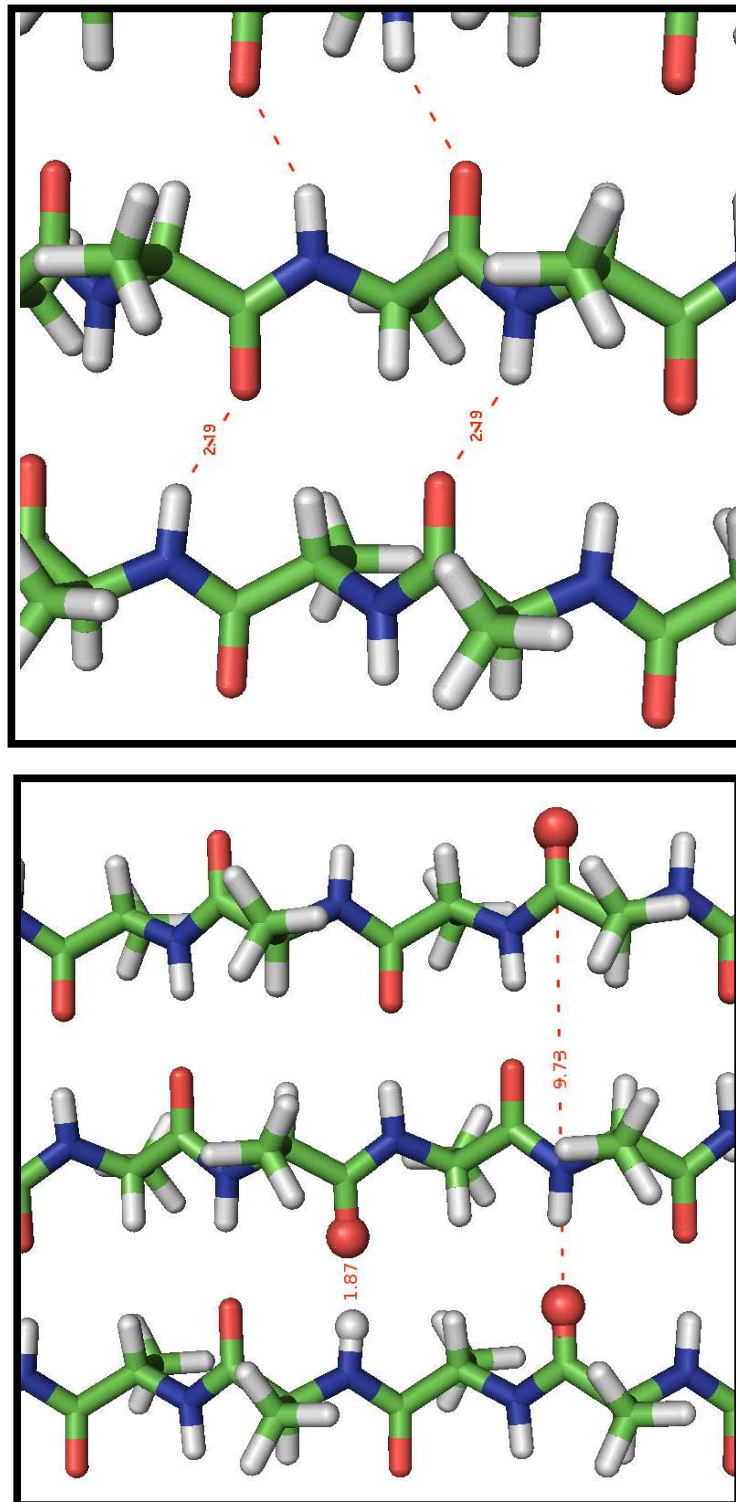


Abbildung 5.19: Vergleich der Wasserstoffbrücken in den antiparallelen 973-Strukturen. Oben: Arnott mit  $\Delta z = 1.2 \text{ \AA}$ . Unten: Antiparallel.

### 5.2.6 MD-Simulation an einer antiparallelen-Arnott-Struktur

Wird die Symmetrie der antiparallelen Struktur durch eine Arnottverschiebung verändert, resultiert wie auch zuvor bei der parallelen Struktur der experimentell geforderte (002)-Peak. Um die Stabilität dieses Arnottsystems zu untersuchen, wurde erneut eine Molekulardynamiksimulation durchgeführt. Der resultierende RMSD-Plot ist in Abbildung 5.20 (links), die Fluktuationen der  $C_\alpha$ -Atom in den Abbildungen 5.20 (rechts) und 5.21 zu sehen.

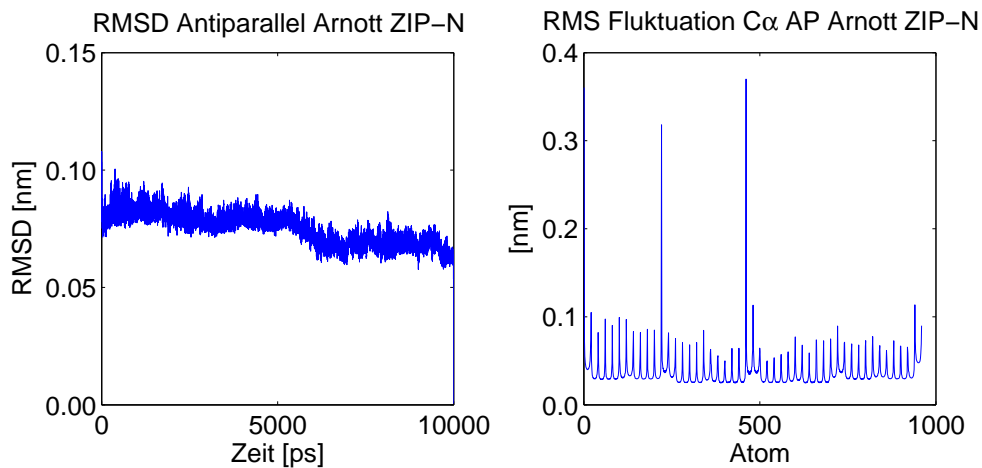


Abbildung 5.20: Links: RMSD Profil. Rechts: RMS Fluktuation der einzelnen  $C_\alpha$ -Atome.

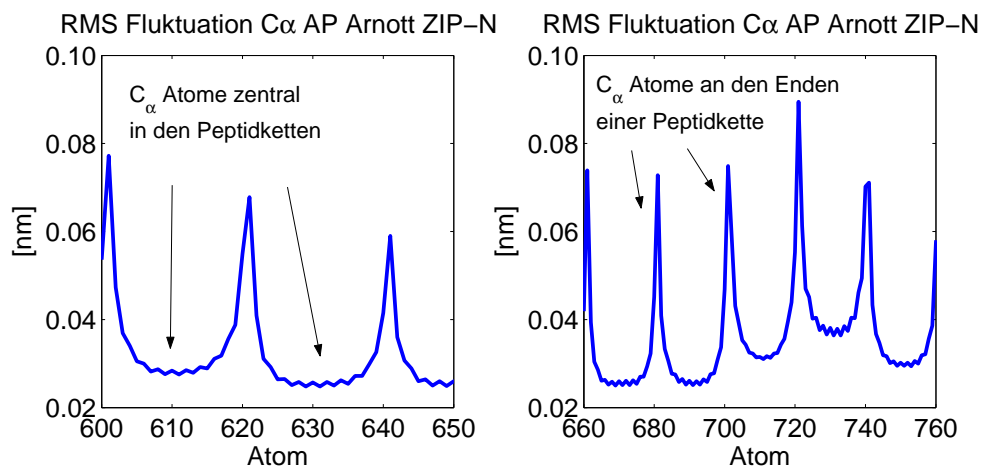


Abbildung 5.21: Vergrößerte Darstellung der RMS Fluktuation der einzelnen  $C_\alpha$ -Atome. Links:  $C_\alpha$ -Atome 600 bis 650. Rechts:  $C_\alpha$ -Atome 660 bis 760.

Erneut zeigt sich eine Stabilität des Systems über einen längeren Simulationszeitraum. Das bedeutet, dass alle Peptidketten, einschließlich der Seitenkanten, den Kristallitverbund nicht verlassen haben (Abbildung 5.22). Um den Unterschied zur parallelen ZIP-N-Struktur herzustellen, wird in den folgenden Abbildungen verstärkt auf die Aminosäuren in den Peptidketten geachtet. Aus diesem Grund wird in Abbildung 5.23 die Orientierung

## 5 Ergebnisse und Diskussion

im Kristallit verdeutlicht. Abbildung 5.24 zeigt, dass sich die Arnottstruktur wieder in die antiparallele Ausgangsposition verschiebt..

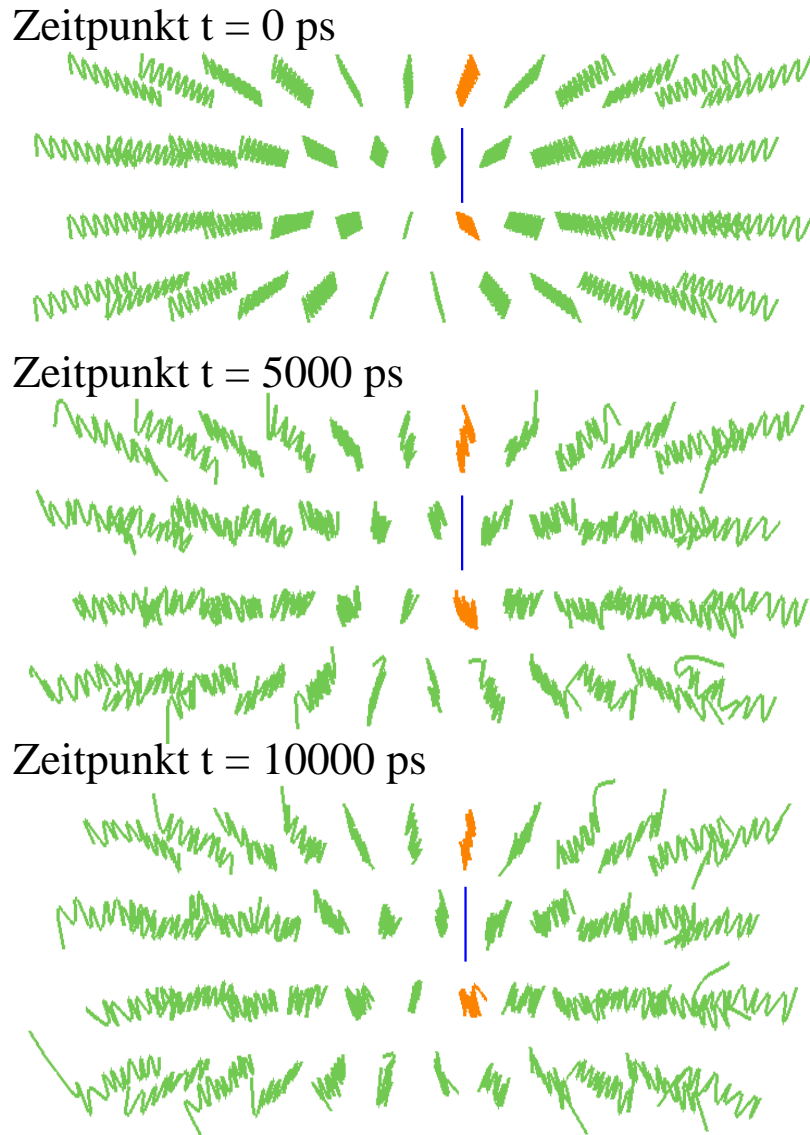


Abbildung 5.22: Veränderung der antiparallelen Arnottstruktur (ZIP-N) im Verlauf der MD-Simulation.

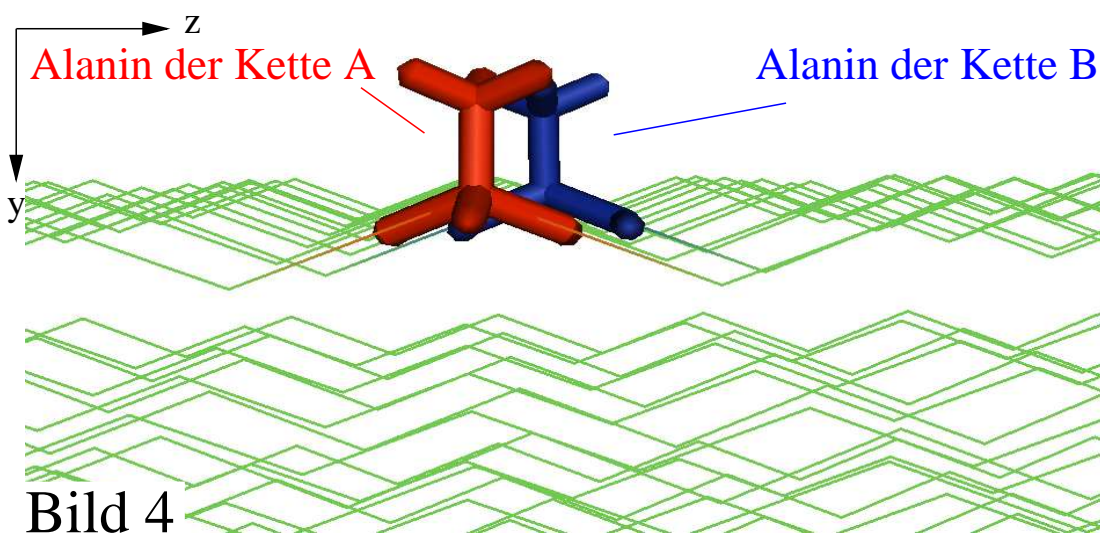
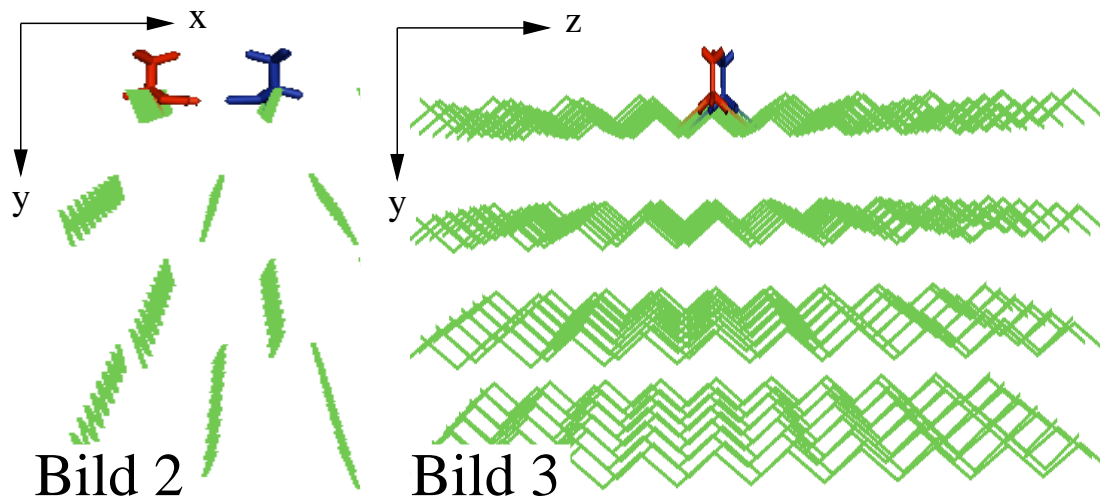
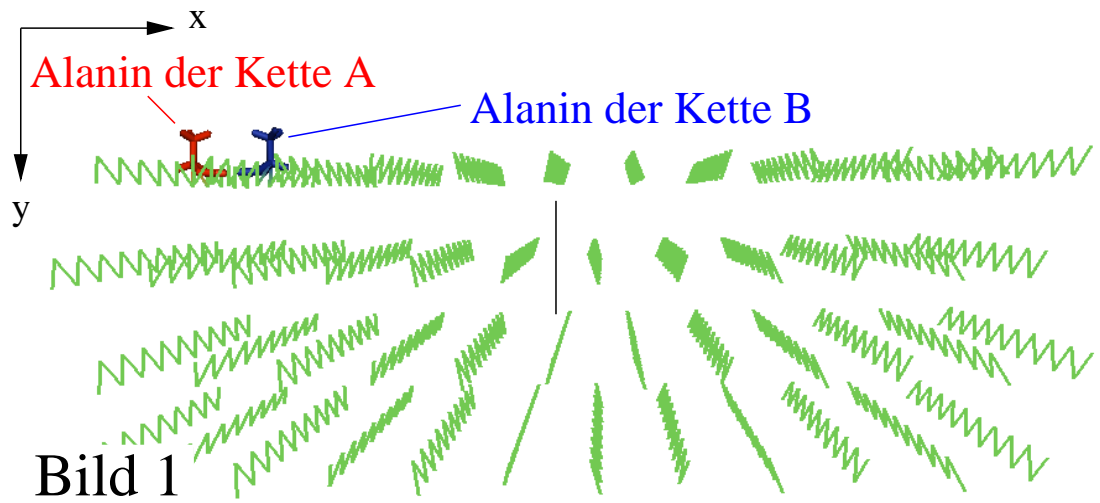
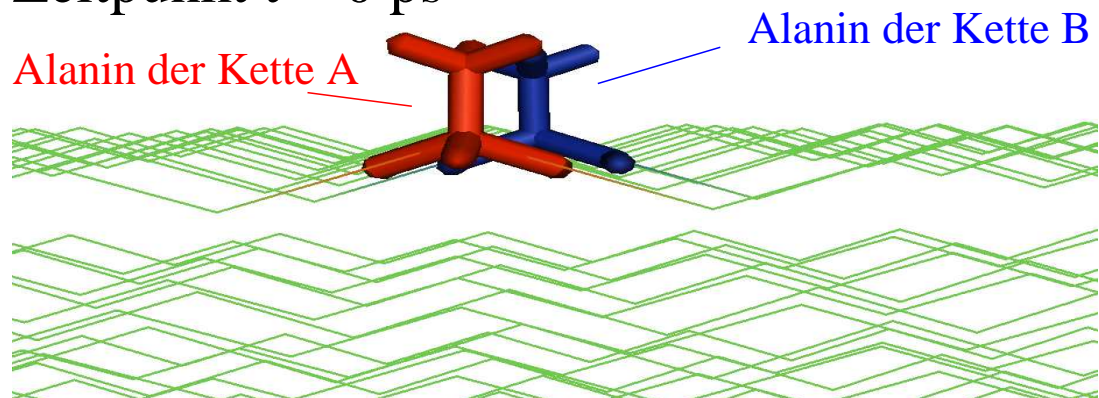
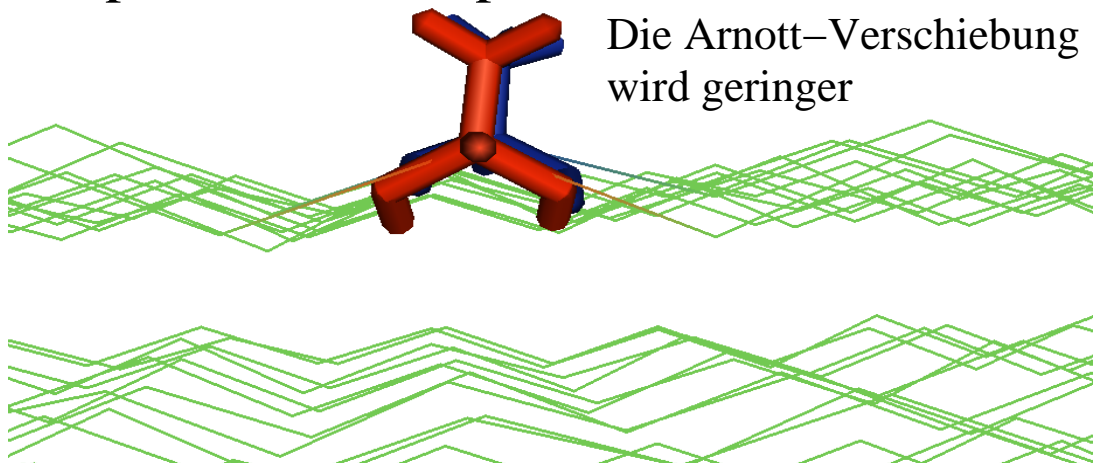


Abbildung 5.23: Veranschaulichung der Arnottverschiebung in unterschiedlichen Sichtwinkeln und Vergrößerungen.

Zeitpunkt  $t = 0$  ps



Zeitpunkt  $t = 5000$  ps



Zeitpunkt  $t = 10000$  ps

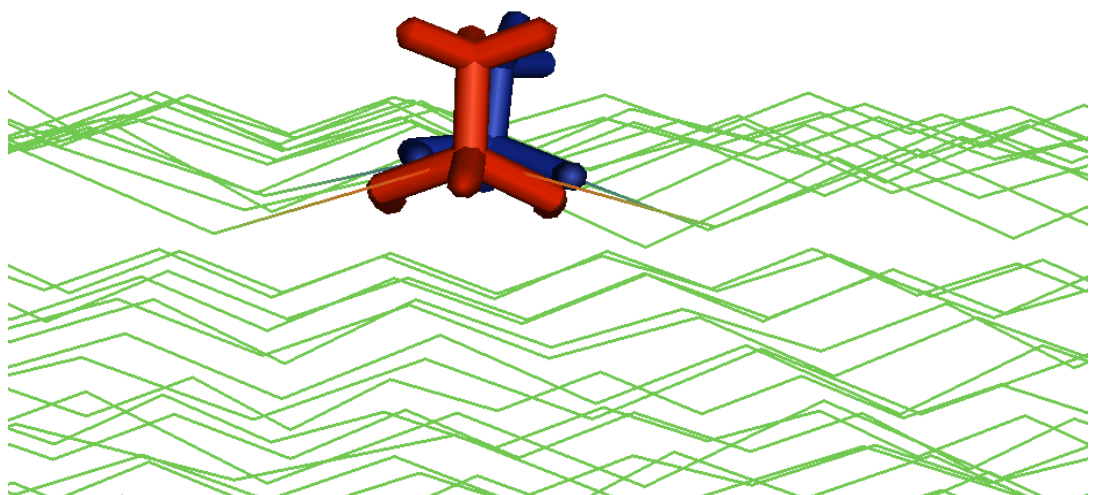


Abbildung 5.24: Seitenansicht  $y$ - $z$ -Ebene: Veränderung der antiparallelen Arnottstruktur (ZIP-N) im Verlauf der MD-Simulation. Die Arnottverschiebung  $\Delta z = 1.2 \text{ \AA}$ , die in der antiparallelen Struktur den (002) Peak ermöglichte, wird geringer.

### 5.2.7 Diskussion

Die Ergebnisse in Abschnitt 5.2.5 haben gezeigt, dass neben den parallelen Falblattkristalliten auch Arnottstrukturen (ZIP-N) im Beugungsbild Streupeaks an allen experimentell verlangten Positionen aufweisen. In Abbildung 5.18 ist zu sehen, dass diese modifizierte antiparallele Struktur sich fast identisch zur parallelen ZIP-N-Struktur verhält. In den MD-Simulationen verschwindet die künstlich erzeugte Verschiebung nach einiger Zeit und liefert in guter Näherung die antiparallele Falblattstruktur, bei der der (002)-Peak fehlt. Die Ergebnisse der MD-Simulation lassen vermuten, dass lokal in den  $\beta$ -Falblattkristalliten keine Arnottstruktur vorliegt.

## 5.3 Debye-Waller-Faktor und die $\xi$ - $\tau$ -Mittelung

### 5.3.1 Berechnete Beugungsbilder

Die Ergebnisse aus den vorherigen Abschnitten haben gezeigt, dass das parallele ZIP-N Modell am besten geeignet ist, die Falblattstruktur der Spinnenseide zu beschreiben. In den bisher berechneten Beugungsbildern wurden jedoch die  $\xi$ - $\tau$ -Mittelung und der Debye-Waller-Faktor  $D_e$  nicht berücksichtigt.

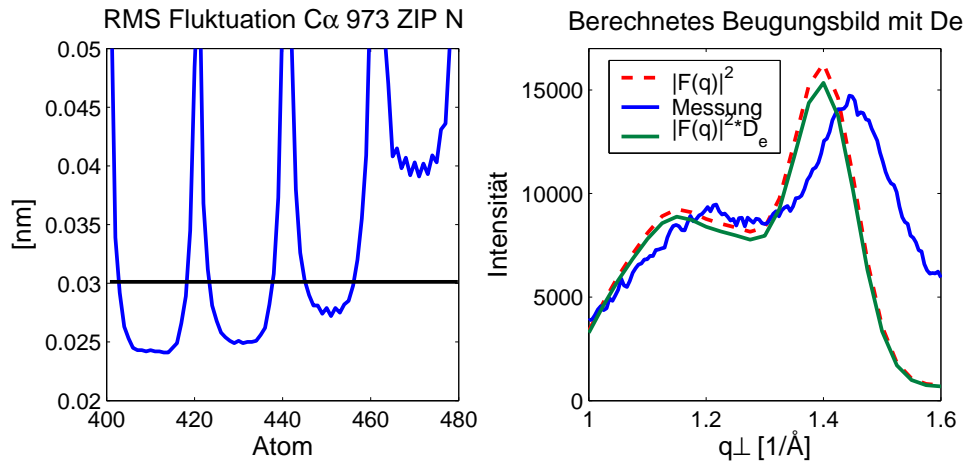


Abbildung 5.25: Links: RMS Fluktuation der  $C_{\alpha}$ -Atome. Rechts: Debye-Waller-Faktor  $D_e$  (mit  $B(T)=0.03$ ) beim parallelen 973-Profil berücksichtigt (grüne Kurve).

In Abschnitt 5.1.1 wurde die Größe RMSD eingeführt, die die Abweichung der Endstruktur von der Startstruktur angibt. Hierbei wurde festgestellt, dass die einzelnen  $C_{\alpha}$ -Atome unterschiedlich stark fluktuieren. Dies entspricht einer Auslenkung der Atome aus ihrer Ruhelage. Aus dieser thermischen Bewegung der Atome resultiert eine Dämpfung des Intensitätsprofils gemäss Gleichung (3.10). Dies wurde bis zu diesem Punkt in der Berechnung noch nicht berücksichtigt. Abbildung 5.25 links zeigt die Fluktuation der einzelnen  $C_{\alpha}$ -Atome während einer MD-Simulation. Um die Größe  $B(T)$  der Gleichung (3.11) zu bestimmen, wurde die Auslenkung  $u=0.3 \text{ \AA}$  gewählt (Abbildung 5.25 schwarze Linie). Diese



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Auslenkung stellt in guter Näherung einen Mittelwert der Fluktuationen aller  $C_\alpha$ -Atome dar. Unter dieser vereinfachten Betrachtung ergibt sich durch einsetzen in Gleichung 3.10  $B(T)=0.03$ . Wird dieses  $B(T)$  in der Berechnung der Beugungsbilder berücksichtigt, resultiert das Ergebnis in Abbildung 5.25 rechts.

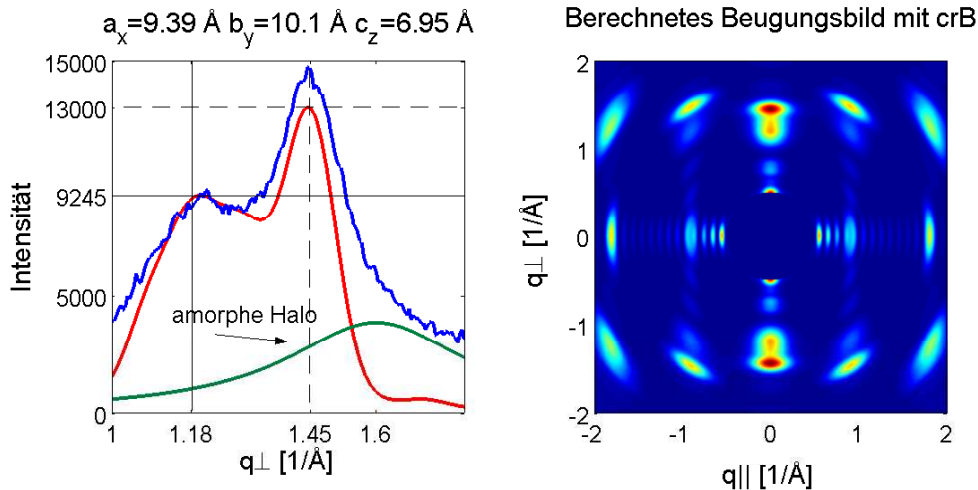


Abbildung 5.26: Mit dem *crB*-Programm (Stephan Ulrich) berechnetes Beugungsbild. Links: Ein-dimensionaler-Schnitt senkrecht zur Faserachse. Messung (blau), berechnetes Beugungsprofil der parallelen 973-Struktur (rot) und amorphe Matrix (Halo, grün). Rechts: Zwei-dimensionales.

Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, ein Modell zu erstellen, das neben den korrekten Peak-Positionen auch die entsprechenden Intensitätshöhen aufweist. Eine Einheitszelle, die in Bezug auf das Ergebnis die korrekten Peakpositionen reproduziert, hat die folgenden Werte:  $a_x=9.39 \text{ \AA}$ ,  $b_y=10.1 \text{ \AA}$  und  $c_z=6.95 \text{ \AA}$ . Abbildung 5.26 zeigt das resultierende Ergebnis einer Berechnung in direktem Vergleich zur Messung. Da hierbei nicht nur die Mittelung  $\varphi$  sondern auch eine Mittelung um die anderen beiden Winkel berücksichtigt wurde, findet eine Ausschmierung der einzelnen Peaks statt. Das Programm *crB* verwendet für die Mittelung statt den Winkeln  $\varphi$ ,  $\xi$  und  $\tau$  die entsprechenden Eulerwinkel. Die Mittelung um die Faserachse  $z$  ist gleichverteilt (Pulvermittelung  $\varphi$  Gleichung 4.2). Die anderen beiden Winkel sorgen für eine bevorzugte Ausrichtung der Kristallite entlang der Faserachse. Hierbei wird eine Gaußverteilung verwendet (Winklereinstellung entspricht  $7.5^\circ$ ).

### 5.3.2 Diskussion

Das Ergebnis in Abbildung 5.25 (rechts) hat den Einfluss des Debye-Waller-Faktors verdeutlicht. Die Veränderung des Intensitätsprofils war allerdings sehr gering (Vergleich der Kurven in Abbildung 5.25 rechts). Da für Makromoleküle die Näherung (3.11) nicht zutrifft, ist das Ergebnis allerdings schwer zu interpretieren.

Im zweiten Teil des Abschnitts 5.3.1 wurde gezeigt, wie sich eine zusätzliche Mittelung ( $\xi$  und  $\tau$ ) auf das Intensitätsprofil auswirkt (Abbildung 5.26 rechts). Die Einheitszelle

## 5 Ergebnisse und Diskussion

mit den Abmessungen  $a_x=9.39 \text{ \AA}$ ,  $b_y=10.1 \text{ \AA}$  und  $c_z=6.95 \text{ \AA}$  liefert zwar die korrekten Peakpositionen, kann aber das geforderte Intensitätsverhältnis der Messung nicht wiedergeben. Eine Erklärung hierfür ist die dämpfende Wirkung der neu hinzugekommenen Mittelung. Werden lediglich die Schnitte senkrecht zur Faserachse betrachtet, ist ein Unterschied (mit beziehungsweise ohne  $\xi$ - $\tau$ -Mittelung) kaum erkennbar. Ein Vergleich der berechneten Streuintensitäten (rot) in den Abbildungen 5.25 rechts ( $\varphi$ -Mittelung) und 5.26 links ( $\varphi$ -,  $\xi$ - und  $\tau$ -Mittelung) zeigt, dass selbst für die beiden unterschiedlichen Abmessungen der Einheitszelle die resultierenden Beugungsprofile in hohem Maße ähnlich verlaufen. Die größte Diskrepanz zum Messergebnis befindet sich — wie auch zuvor in den Ergebnissen der Abschnitte 5.1 und 5.2 — in dem mit einem Pfeil (Abbildung 5.26 links) hervorgehobenen Bereich.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie mit Hilfe des Computers die kristallinen Faltblattbereiche der Spinnenseide modelliert und deren zwei-dimensionale Beugungsbilder berechnet werden können. Durch den Vergleich mit experimentellen Beugungsbildern konnten Rückschlüsse auf die mögliche reale Struktur der  $\beta$ -Faltblattkristallite in Spinnenseide gezogen werden. Es wurde gezeigt, dass sowohl parallele als auch antiparallel, arnottverschobene Faltblattkristallite die Faltblattstrukturen in der Spinnenseide in gutem Maße beschreiben. Dies konnte aus den mit der Pulvermittelung um den Winkel  $\varphi$  berechneten Beugungs-Peaks gefolgert werden. Bei beiden Strukturen wurden alle geforderten Bragg-Peaks reproduziert.

Neben der Berechnung der Beugungsbilder wurden MD-Simulationen durchgeführt, um mehr über die Stabilität beziehungsweise mögliche Konformationen der Kristallite zu erfahren. Hierbei stellte sich heraus, dass die untersuchten Kristallite auch ohne Verbindungen (Loops oder Kehren) stabil sind. Zwar ergaben sich geringfügige Unterschiede zwischen den Start- und Endkonformationen, aber alle einzelnen Peptidstränge blieben im Kristallitverband erhalten. Die antiparallele ZIP-Y-Struktur erwies sich auf Basis dieser Ergebnisse als nicht geeignet, das Problem der Packung der einzelnen Peptidketten zu beschreiben. Bereits nach kurzer Simulationszeit veränderte sich die Ausgangskonformation in eine ZIP-N-Struktur. Ebenso konnte der antiparallel, arnottverschobene ZIP-N-Kristallit seine Ausgangsstruktur nicht beibehalten und verschob sich während der Simulation in die perfekt antiparallele, unverschobene Struktur ( $\Delta z$  gegen 0). Allerdings erzeugte dieses System im berechneten Beugungsbild keinen (002)-Peak. Ein solcher Peak wäre sechsmal weiter vom Zentrum entfernt zu erwarten, da aufgrund der ähnlichen Streubeiträge von Stickstoff-, Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen (Abbildung 5.16) die Einheitszelle um ein Sechsfaches verringert werden kann. Dieser Zusammenhang wurde in Kapitel 5.2 erklärt.

Das Modell, das sich während der MD-Simulation in seiner Ausgangsstruktur als stabil erwies, war die parallele ZIP-N-Struktur. Diese ist somit von den untersuchten Modellen am ehesten geeignet, die Kristallitstruktur der Seide zu beschreiben. Die einzige Diskrepanz besteht im Schnitt senkrecht zur Faserachse. Die berechnete Kurve fällt im Vergleich zur Messung früher ab (Abbildung 5.18 links). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die amorphen Bereiche in den Modellen nicht berücksichtigt worden sind (Abbildung 5.26). Eine Überlagerung der berechneten Streukurve (Abbildung 5.26, rot) mit Lorentzkurven, die den amorphen Halo beschreiben (Abbildung 5.26, grün), würde die frühe Abnahme der berechneten Kurve kompensieren.

Um mehr über die mechanischen Eigenschaften der Kristallite zu erfahren, könnten Kraft-Dehnungsexperimente am gesamten Kristallit simuliert werden. Eine Simulation in

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Wasser könnte Aufschlüsse über den Effekt der Luftfeuchtigkeit auf Spinnenseide liefern.

Um das Problem der Überlagerung von Streu-Peaks vieler Kristallite in der Seide zu umgehen, wäre es interessant, ausgedehnte, alaninreiche Einkristalle zu synthetisieren und die Röntgenbeugung an einem solchen Einzelkristallit zu wiederholen. Dadurch würde es ermöglicht, das Kristallisationsverhalten von Polyalanin genauer zu untersuchen. Eine

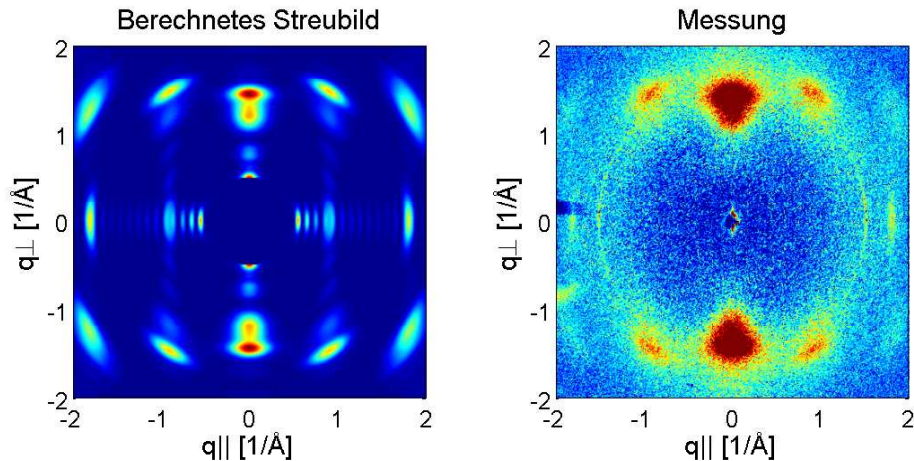


Abbildung 6.1: Links: Mit dem *crB*-Programm berechnetes Streubild ( $\xi=7.5^\circ$ ). Rechts: Ergebnis der Messung.

weitere Möglichkeit zur Untersuchung der Faltblattkristallite in der Seidenstruktur wäre die Neutronenstreuung. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass die Streulänge unsystematisch von der Nukleonenzahl abhängt, im Allgemeinen sogar zwischen den einzelnen Isotopen variiert. Es ist daher möglich, bestimmte Atome durch Isotopenersatz zu markieren und somit zum Beispiel Wasserstoff H durch Deuterium D zu ersetzen. Auf diese Weise lassen sich Strukturbereiche im Neutronen-Streuxperiment gezielt gegen den Hintergrund von Nachbarmolekülen sichtbar machen (Variation des Kontrastes). Hierdurch ließen sich möglicherweise Rückschlüsse auf die Orientierung der Wasserstoffbrücken ziehen.

Die Methode des isomorphen Ersatzes könnte genauere Informationen über die Faltblattkonformation der Seide liefern. Es werden dabei unterschiedliche Leerstellen in der Proteinstruktur durch Schweratome besetzt, die zum Beispiel durch Donoratome in den Polypeptidseitenketten koordiniert werden. Es wird dabei versucht, das Phasenproblem zu lösen und die Elektronendichte zu bestimmen.

Um die extremen Eigenschaften der Spinnenseide nachvollziehen zu können, ist sowohl ein Verständnis des geordneten als auch des amorphen Bereichs notwendig. Diese Arbeit konzentrierte sich auf die geordneten Bereiche und lieferte für deren Aufbau unterschiedliche Modellvorschläge. Die Annahme der Pulvermittelung (um den Winkel  $\varphi$  verdrehte Kristallite, Abschnitt 4.2) lieferte Beugungsbilder, die denen der Messung größtenteils entsprachen. Somit können die erstellten Modelle und der quantitative Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Streuintensitäten einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des molekularen Aufbaus von Spinnenseide liefern.

# 7 Anhang

## 7.1 Programme

```
% -----  
% scott0      Version 1  
% Martin Meling      23.06.2006  
% -----  
% Berechnung der q-Werte nach Gleichung (3.1)  
% -----  
a=input('Gib den Wert a der Einheitszelle an: ');  
b=input('Gib den Wert b der Einheitszelle an: ');  
c=input('Gib den Wert c der Einheitszelle an: ');  
  
fid = fopen('miller.txt','w');  
SortAusgabe=zeros(5*5*5,4);  
for h=0:1:4      % Einstellung der Miller Indizes  
    for k=0:1:4  
        for l=0:1:4  
            miller=[h,k,l];  
            q=2*pi*sqrt(((h/a)^2)+((k/b))^2+((l/c)^2));  
            Ausgabe=[q,h,k,l];  
            SortAusgabe(h*5*5 + k*5 + l+1,:)=Ausgabe;  
            %----- Datenausgabe  
            fprintf(fid,'%3f %3d %3d %3d\n ',q,h,k,l);  
            %-----  
        end  
    end  
end  
fclose('all');  
%----- sortieren der Daten  
[asuf,I]=sort(SortAusgabe(:,1));  
SortAusgabe=SortAusgabe(I,:);  
%-----  
fid = fopen('sort.txt','w');  
fprintf(fid,'%3f\n ',SortAusgabe);  
fclose('all');
```

## 7 Anhang

```

% Programm: Theresa Matlab
% Martin Herbert Meling 2006-08-03
% Theresa Matlab berechnet die Pulvermittelung nach Gleichung (4.2)
%----- Einlesen des Struktur-Daten
% at = Atomname
% X = x-Koordinate der Struktur
% Y = y-Koordinate der Struktur
% Z = z-Koordinate der Struktur
%-----
[at X Y Z] = textread('cube944zipn.atxyz', '%q %f %f %f');
el = char(at); % Namen der entsprechenden Atome
Str = [X Y Z]; % Koordinaten der einzelnen Atome
N = length(el); % Anzahl der simulierten Atome
%----- Zuteilung der Atomformfaktoren
u = zeros(N,1);
for n = 1:N
    if el(n) == 'H'
        u(n) = 1; % Atomformfaktor fuer Wasserstoff (H)
    elseif el(n) == 'C'
        u(n) = 6; % Atomformfaktor fuer Kohlenstoff (C)
    elseif el(n) == 'N'
        u(n) = 7; % Atomformfaktor fuer Stickstoff (N)
    elseif el(n) == 'O'
        u(n) = 8; % Atomformfaktor fuer Sauerstoff (O)
    else
        error('nicht erkanntes Atom');
        break;
    end
end
end
%----- Frage nach den Eingabeparametern
qp_offset = input('Gib einen Wert fuer qp_offset ein: ');
qz_offset = input('Gib einen Wert fuer qz_offset ein: ');
qp_nodes = input('Gib einen Wert fuer qp_nodes ein: ');
qz_nodes = input('Gib einen Wert fuer qz_nodes ein: ');
qp_spacing = input('Gib einen Wert fuer qp_spacing ein: ');
in = input('Gib einen Wert fuer integration_nodes ein: ');
%----- q-Parallel und q-Senkrecht
qp = qp_offset:qp_spacing:(qp_offset+qp_nodes*qp_spacing);
qz = qz_offset:qp_spacing:(qz_offset+qz_nodes*qp_spacing);
S = zeros(qz_nodes, qp_nodes);
for nz = 1:qz_nodes
    for np = 1:qp_nodes
        sm = 0;
        for k = 1:in
            phi = 2*pi*k/in;
            s_real = 0;
            s_imag = 0;
            s = 0;
            alpha = qp(np)*(X(:)*cos(phi)+Y(:)*sin(phi)) + qz(nz)*Z(:);
            s_real = u'*cos(alpha);
            s_imag = u'*sin(alpha);
            s = s_real*s_real+s_imag*s_imag;
            sm=sm+s;
        end
        S(nz,np) = sm/in;
    end
end
end
figure
pcolor(S');
shading interp
axis('square')

```

## 7.2 Koordinaten-Files

## 7.2.1 Peptid aus Abschnitt 4.1.1

```

TITLE      GGroups of Organic Molecules in ACtion for Science
REMARK     THIS IS A SIMULATION BOX
CRYST1     3.657    5.474    70.173    90.00    90.00    90.00 P 1      1
MODEL      1
ATOM       1  N   ALA    1      0.020  -0.920   4.710   1.00   0.00
ATOM       2  H1  ALA    1      0.540  -1.260   5.490   1.00   0.00
ATOM       3  H2  ALA    1      0.030   0.080   4.700   1.00   0.00
ATOM       4  CA  ALA    1      0.630  -1.410   3.470   1.00   0.00
ATOM       5  HA  ALA    1      1.650  -0.990   3.430   1.00   0.00
ATOM       6  CB  ALA    1      0.640  -2.970   3.520   1.00   0.00
ATOM       7  HB1 ALA    1      1.090  -3.380   2.610   1.00   0.00
ATOM       8  HB2 ALA    1     -0.380  -3.360   3.610   1.00   0.00
ATOM       9  HB3 ALA    1      1.220  -3.330   4.380   1.00   0.00
ATOM      10  C   ALA    1     -0.130  -0.920   2.250   1.00   0.00
ATOM      11  O   ALA    1     -1.360  -0.930   2.230   1.00   0.00
ATOM      12  N   ALA    2      0.600  -0.490   1.230   1.00   0.00
ATOM      13  H   ALA    2      1.590  -0.540   1.390   1.00   0.00
ATOM      14  CA  ALA    2      0.000   0.000   0.000   1.00   0.00
ATOM      15  HA  ALA    2     -1.020  -0.430  -0.040   1.00   0.00
ATOM      16  CB  ALA    2      0.000   1.550   0.040   1.00   0.00
ATOM      17  HB1 ALA    2     -0.450   1.970  -0.860   1.00   0.00
ATOM      18  HB2 ALA    2      1.020   1.940   0.130   1.00   0.00
ATOM      19  HB3 ALA    2     -0.570   1.920   0.900   1.00   0.00
ATOM      20  C   ALA    2      0.760  -0.490  -1.230   1.00   0.00
ATOM      21  O   ALA    2      1.990  -0.490  -1.250   1.00   0.00
ATOM      22  N   ALA    3      0.010  -0.920  -2.250   1.00   0.00
ATOM      23  H   ALA    3     -0.970  -0.870  -2.090   1.00   0.00
ATOM      24  CA  ALA    3      0.620  -1.420  -3.480   1.00   0.00
ATOM      25  HA  ALA    3      1.640  -1.000  -3.520   1.00   0.00
ATOM      26  CB  ALA    3      0.610  -2.970  -3.430   1.00   0.00
ATOM      27  HB1 ALA    3      1.060  -3.390  -4.340   1.00   0.00
ATOM      28  HB2 ALA    3     -0.410  -3.360  -3.350   1.00   0.00
ATOM      29  HB3 ALA    3      1.180  -3.340  -2.570   1.00   0.00
ATOM      30  C   ALA    3     -0.140  -0.920  -4.700   1.00   0.00
ATOM      31  O   ALA    3     -1.370  -0.920  -4.720   1.00   0.00
ATOM      32  N   ALA    4      0.600  -0.500  -5.720   1.00   0.00
ATOM      33  H   ALA    4      1.590  -0.560  -5.570   1.00   0.00
ATOM      34  CA  ALA    4      0.000   0.000  -6.950   1.00   0.00
ATOM      35  HA  ALA    4     -1.030  -0.410  -6.990   1.00   0.00
ATOM      36  CB  ALA    4      0.020   1.550  -6.910   1.00   0.00
ATOM      37  HB1 ALA    4     -0.430   1.970  -7.810   1.00   0.00
ATOM      38  HB2 ALA    4      1.040   1.930  -6.830   1.00   0.00
ATOM      39  HB3 ALA    4     -0.550   1.930  -6.050   1.00   0.00
ATOM      40  C   ALA    4      0.750  -0.500  -8.180   1.00   0.00
ATOM      41  O   ALA    4      1.980  -0.510  -8.200   1.00   0.00
ATOM      42  N   ALA    5      0.010  -0.920  -9.190   1.00   0.00
ATOM      43  H   ALA    5     -0.980  -0.850  -9.040   1.00   0.00
ATOM      44  CA  ALA    5      0.600  -1.430 -10.430   1.00   0.00
ATOM      45  HA  ALA    5      1.630  -1.030 -10.460   1.00   0.00
ATOM      46  CB  ALA    5      0.580  -2.980 -10.380   1.00   0.00
ATOM      47  HB1 ALA    5      1.020  -3.400 -11.290   1.00   0.00
ATOM      48  HB2 ALA    5     -0.440  -3.350 -10.300   1.00   0.00
ATOM      49  HB3 ALA    5      1.150  -3.360  -9.520   1.00   0.00
ATOM      50  C   ALA    5     -0.150  -0.920 -11.650   1.00   0.00
ATOM      51  O   ALA    5     -1.380  -0.900 -11.670   1.00   0.00
ATOM      52  N   ALA    6      0.590  -0.510 -12.670   1.00   0.00
ATOM      53  H   ALA    6      1.580  -0.580 -12.520   1.00   0.00
ATOM      54  CA  ALA    6      0.000   0.000 -13.900   1.00   0.00
ATOM      55  HA  ALA    6     -1.030  -0.400 -13.940   1.00   0.00
ATOM      56  CB  ALA    6      0.030   1.550 -13.860   1.00   0.00

```

## 7 Anhang

ATOM	57	HB1	ALA	6	-0.410	1.980	-14.760	1.00	0.00
ATOM	58	HB2	ALA	6	1.060	1.920	-13.780	1.00	0.00
ATOM	59	HB3	ALA	6	-0.530	1.930	-13.000	1.00	0.00
ATOM	60	C	ALA	6	0.750	-0.510	-15.130	1.00	0.00
ATOM	61	O	ALA	6	1.980	-0.530	-15.150	1.00	0.00
ATOM	62	N	ALA	7	-0.010	-0.920	-16.140	1.00	0.00
ATOM	63	H	ALA	7	-0.990	-0.840	-15.990	1.00	0.00
ATOM	64	CA	ALA	7	0.580	-1.430	-17.380	1.00	0.00
ATOM	65	HA	ALA	7	1.620	-1.040	-17.410	1.00	0.00
ATOM	66	CB	ALA	7	0.540	-2.990	-17.330	1.00	0.00
ATOM	67	HB1	ALA	7	0.980	-3.420	-18.240	1.00	0.00
ATOM	68	HB2	ALA	7	-0.490	-3.350	-17.250	1.00	0.00
ATOM	69	HB3	ALA	7	1.110	-3.370	-16.480	1.00	0.00
ATOM	70	C	ALA	7	-0.160	-0.920	-18.600	1.00	0.00
ATOM	71	O	ALA	7	-1.400	-0.890	-18.620	1.00	0.00
ATOM	72	N	ALA	8	0.590	-0.510	-19.620	1.00	0.00
ATOM	73	H	ALA	8	1.570	-0.600	-19.470	1.00	0.00
ATOM	74	CA	ALA	8	0.000	0.000	-20.850	1.00	0.00
ATOM	75	HA	ALA	8	-1.040	-0.380	-20.880	1.00	0.00
ATOM	76	CB	ALA	8	0.050	1.550	-20.810	1.00	0.00
ATOM	77	HB1	ALA	8	-0.380	1.980	-21.710	1.00	0.00
ATOM	78	HB2	ALA	8	1.080	1.900	-20.720	1.00	0.00
ATOM	79	HB3	ALA	8	-0.510	1.940	-19.950	1.00	0.00
ATOM	80	C	ALA	8	0.740	-0.520	-22.080	1.00	0.00
ATOM	81	O	ALA	8	1.970	-0.550	-22.100	1.00	0.00
ATOM	82	N	ALA	9	-0.010	-0.920	-23.090	1.00	0.00
ATOM	83	H	ALA	9	-1.000	-0.830	-22.940	1.00	0.00
ATOM	84	CA	ALA	9	0.560	-1.440	-24.320	1.00	0.00
ATOM	85	HA	ALA	9	1.600	-1.050	-24.360	1.00	0.00
ATOM	86	CB	ALA	9	0.510	-2.990	-24.280	1.00	0.00
ATOM	87	HB1	ALA	9	0.940	-3.420	-25.190	1.00	0.00
ATOM	88	HB2	ALA	9	-0.520	-3.350	-24.190	1.00	0.00
ATOM	89	HB3	ALA	9	1.080	-3.380	-23.430	1.00	0.00
ATOM	90	C	ALA	9	-0.170	-0.920	-25.550	1.00	0.00
ATOM	91	O	ALA	9	-1.400	-0.870	-25.570	1.00	0.00
ATOM	92	N	ALA	10	0.580	-0.520	-26.570	1.00	0.00
ATOM	93	H	ALA	10	1.570	-0.610	-26.420	1.00	0.00
ATOM	94	CA	ALA	10	0.000	0.000	-27.800	1.00	0.00
ATOM	95	HA	ALA	10	-1.040	-0.380	-27.830	1.00	0.00
ATOM	96	CB	ALA	10	0.070	1.550	-27.760	1.00	0.00
ATOM	97	HB1	ALA	10	-0.360	1.990	-28.660	1.00	0.00
ATOM	98	HB2	ALA	10	1.100	1.900	-27.680	1.00	0.00
ATOM	99	HB3	ALA	10	-0.480	1.950	-26.900	1.00	0.00
ATOM	100	C	ALA	10	0.730	-0.530	-29.030	1.00	0.00
ATOM	101	O	ALA	10	1.960	-0.580	-29.050	1.00	0.00
ATOM	102	N	ALA	11	-0.030	-0.920	-30.040	1.00	0.00
ATOM	103	H	ALA	11	-1.010	-0.820	-29.890	1.00	0.00
ATOM	104	CA	ALA	11	0.550	-1.450	-31.280	1.00	0.00
ATOM	105	HA	ALA	11	1.590	-1.070	-31.320	1.00	0.00
ATOM	106	CB	ALA	11	0.480	-3.000	-31.230	1.00	0.00
ATOM	107	HB1	ALA	11	0.900	-3.430	-32.140	1.00	0.00
ATOM	108	HB2	ALA	11	-0.560	-3.340	-31.150	1.00	0.00
ATOM	109	HB3	ALA	11	1.030	-3.390	-30.380	1.00	0.00
ATOM	110	C	ALA	11	-0.180	-0.920	-32.500	1.00	0.00
ATOM	111	O	ALA	11	-1.410	-0.860	-32.520	1.00	0.00
ATOM	112	N	ALA	12	0.580	-0.530	-33.520	1.00	0.00
ATOM	113	H	ALA	12	1.560	-0.620	-33.370	1.00	0.00
ATOM	114	CA	ALA	12	0.000	0.000	-34.750	1.00	0.00
ATOM	115	HA	ALA	12	-1.040	-0.370	-34.790	1.00	0.00
ATOM	116	CB	ALA	12	0.080	1.550	-34.710	1.00	0.00
ATOM	117	HB1	ALA	12	-0.340	1.990	-35.610	1.00	0.00
ATOM	118	HB2	ALA	12	1.120	1.890	-34.620	1.00	0.00
ATOM	119	HB3	ALA	12	-0.470	1.950	-33.850	1.00	0.00
ATOM	120	C	ALA	12	0.730	-0.540	-35.980	1.00	0.00
ATOM	121	O	ALA	12	1.960	-0.600	-36.000	1.00	0.00



## 7 Anhang

ATOM	122	N	ALA	13	-0.040	-0.920	-37.000	1.00	0.00
ATOM	123	H	ALA	13	-1.020	-0.810	-36.840	1.00	0.00
ATOM	124	CA	ALA	13	0.540	-1.450	-38.230	1.00	0.00
ATOM	125	HA	ALA	13	1.580	-1.090	-38.260	1.00	0.00
ATOM	126	CB	ALA	13	0.450	-3.000	-38.180	1.00	0.00
ATOM	127	HB1	ALA	13	0.870	-3.450	-39.090	1.00	0.00
ATOM	128	HB2	ALA	13	-0.590	-3.330	-38.100	1.00	0.00
ATOM	129	HB3	ALA	13	1.000	-3.400	-37.330	1.00	0.00
ATOM	130	C	ALA	13	-0.190	-0.910	-39.450	1.00	0.00
ATOM	131	O	ALA	13	-1.420	-0.840	-39.470	1.00	0.00
ATOM	132	N	ALA	14	0.570	-0.530	-40.470	1.00	0.00
ATOM	133	H	ALA	14	1.550	-0.640	-40.310	1.00	0.00
ATOM	134	CA	ALA	14	0.000	0.000	-41.700	1.00	0.00
ATOM	135	HA	ALA	14	-1.050	-0.360	-41.740	1.00	0.00
ATOM	136	CB	ALA	14	0.100	1.550	-41.660	1.00	0.00
ATOM	137	HB1	ALA	14	-0.320	2.000	-42.560	1.00	0.00
ATOM	138	HB2	ALA	14	1.140	1.870	-41.570	1.00	0.00
ATOM	139	HB3	ALA	14	-0.450	1.960	-40.800	1.00	0.00
ATOM	140	C	ALA	14	0.720	-0.540	-42.930	1.00	0.00
ATOM	141	O	ALA	14	1.950	-0.620	-42.950	1.00	0.00
ATOM	142	N	ALA	15	-0.040	-0.920	-43.940	1.00	0.00
ATOM	143	H	ALA	15	-1.020	-0.800	-43.790	1.00	0.00
ATOM	144	CA	ALA	15	0.520	-1.460	-45.180	1.00	0.00
ATOM	145	HA	ALA	15	1.570	-1.110	-45.220	1.00	0.00
ATOM	146	CB	ALA	15	0.410	-3.010	-45.130	1.00	0.00
ATOM	147	HB1	ALA	15	0.830	-3.450	-46.040	1.00	0.00
ATOM	148	HB2	ALA	15	-0.630	-3.330	-45.040	1.00	0.00
ATOM	149	HB3	ALA	15	0.960	-3.410	-44.280	1.00	0.00
ATOM	150	C	ALA	15	-0.200	-0.910	-46.400	1.00	0.00
ATOM	151	O	ALA	15	-1.430	-0.830	-46.420	1.00	0.00
ATOM	152	N	ALA	16	0.560	-0.540	-47.420	1.00	0.00
ATOM	153	H	ALA	16	1.540	-0.670	-47.270	1.00	0.00
ATOM	154	CA	ALA	16	-0.010	0.000	-48.650	1.00	0.00
ATOM	155	HA	ALA	16	-1.060	-0.340	-48.690	1.00	0.00
ATOM	156	CB	ALA	16	0.120	1.550	-48.610	1.00	0.00
ATOM	157	HB1	ALA	16	-0.300	2.000	-49.510	1.00	0.00
ATOM	158	HB2	ALA	16	1.160	1.860	-48.530	1.00	0.00
ATOM	159	HB3	ALA	16	-0.420	1.960	-47.750	1.00	0.00
ATOM	160	C	ALA	16	0.720	-0.550	-49.880	1.00	0.00
ATOM	161	O	ALA	16	1.950	-0.640	-49.900	1.00	0.00
ATOM	162	N	ALA	17	-0.050	-0.920	-50.900	1.00	0.00
ATOM	163	H	ALA	17	-1.030	-0.790	-50.740	1.00	0.00
ATOM	164	CA	ALA	17	0.500	-1.470	-52.130	1.00	0.00
ATOM	165	HA	ALA	17	1.560	-1.130	-52.160	1.00	0.00
ATOM	166	CB	ALA	17	0.380	-3.010	-52.080	1.00	0.00
ATOM	167	HB1	ALA	17	0.780	-3.460	-52.990	1.00	0.00
ATOM	168	HB2	ALA	17	-0.670	-3.320	-51.990	1.00	0.00
ATOM	169	HB3	ALA	17	0.920	-3.430	-51.230	1.00	0.00
ATOM	170	C	ALA	17	-0.220	-0.910	-53.350	1.00	0.00
ATOM	171	O	ALA	17	-1.440	-0.810	-53.370	1.00	0.00
ATOM	172	N	ALA	18	0.560	-0.550	-54.370	1.00	0.00
ATOM	173	H	ALA	18	1.530	-0.680	-54.220	1.00	0.00
ATOM	174	CA	ALA	18	0.000	0.000	-55.600	1.00	0.00
ATOM	175	HA	ALA	18	-1.060	-0.330	-55.640	1.00	0.00
ATOM	176	CB	ALA	18	0.130	1.550	-55.560	1.00	0.00
ATOM	177	HB1	ALA	18	-0.270	2.000	-56.470	1.00	0.00
ATOM	178	HB2	ALA	18	1.180	1.850	-55.470	1.00	0.00
ATOM	179	HB3	ALA	18	-0.410	1.960	-54.700	1.00	0.00
ATOM	180	C	ALA	18	0.710	-0.560	-56.830	1.00	0.00
ATOM	181	O	ALA	18	1.940	-0.660	-56.850	1.00	0.00
ATOM	182	N	ALA	19	-0.070	-0.920	-57.850	1.00	0.00
ATOM	183	H	ALA	19	-1.040	-0.780	-57.690	1.00	0.00
ATOM	184	CA	ALA	19	0.490	-1.470	-59.080	1.00	0.00
ATOM	185	HA	ALA	19	1.550	-1.150	-59.110	1.00	0.00
ATOM	186	CB	ALA	19	0.350	-3.010	-59.030	1.00	0.00

## 7 Anhang

ATOM	187	HB1	ALA	19	0.750	-3.470	-59.940	1.00	0.00
ATOM	188	HB2	ALA	19	-0.700	-3.310	-58.950	1.00	0.00
ATOM	189	HB3	ALA	19	0.890	-3.430	-58.180	1.00	0.00
ATOM	190	C	ALA	19	-0.220	-0.910	-60.300	1.00	0.00
ATOM	191	O	ALA	19	-1.440	-0.790	-60.320	1.00	0.00
ATOM	192	N	ALA	20	0.550	-0.550	-61.320	1.00	0.00
ATOM	193	H	ALA	20	1.530	-0.700	-61.170	1.00	0.00
ATOM	194	CA	ALA	20	0.000	0.000	-62.550	1.00	0.00
ATOM	195	HA	ALA	20	-1.060	-0.320	-62.580	1.00	0.00
ATOM	196	CB	ALA	20	0.150	1.540	-62.510	1.00	0.00
ATOM	197	HB1	ALA	20	-0.250	2.000	-63.410	1.00	0.00
ATOM	198	HB2	ALA	20	1.200	1.830	-62.420	1.00	0.00
ATOM	199	HB3	ALA	20	-0.380	1.970	-61.650	1.00	0.00
ATOM	200	C	ALA	20	0.700	-0.570	-63.780	1.00	0.00
ATOM	201	OT	ALA	20	0.300	-0.170	-64.610	1.00	0.00
ATOM	202	O	ALA	20	1.930	-0.690	-63.800	1.00	0.00
ATOM	203	HO	ALA	20	2.210	-1.070	-64.680	1.00	0.00
TER									
ENDMDL									

### 7.2.2 Koordinaten der parallelen Einheitszelle (973)

ATOM	1	N	ALA	650	81.030	53.550	78.210	1.00	0.00	N
ATOM	2	CA	ALA	650	80.550	54.140	76.980	1.00	0.00	C
ATOM	3	C	ALA	650	81.190	53.520	75.750	1.00	0.00	C
ATOM	4	O	ALA	650	82.420	53.410	75.700	1.00	0.00	O
ATOM	5	CB	ALA	650	80.680	55.660	77.020	1.00	0.00	C
ATOM	6	H	ALA	650	82.030	53.420	78.300	1.00	0.00	H
ATOM	7	HA	ALA	650	79.490	53.930	76.900	1.00	0.00	H
ATOM	8	HB1	ALA	650	80.290	56.120	76.110	1.00	0.00	H
ATOM	9	HB2	ALA	650	81.710	55.990	77.120	1.00	0.00	H
ATOM	10	HB3	ALA	650	80.110	56.100	77.850	1.00	0.00	H
ATOM	11	N	ALA	651	80.420	53.120	74.730	1.00	0.00	N
ATOM	12	CA	ALA	651	80.900	52.520	73.500	1.00	0.00	C
ATOM	13	C	ALA	651	80.250	53.140	72.270	1.00	0.00	C
ATOM	14	O	ALA	651	79.030	53.250	72.220	1.00	0.00	O
ATOM	15	CB	ALA	651	80.770	51.000	73.550	1.00	0.00	C
ATOM	16	H	ALA	651	79.420	53.250	74.820	1.00	0.00	H
ATOM	17	HA	ALA	651	81.960	52.730	73.430	1.00	0.00	H
ATOM	18	HB1	ALA	651	81.160	50.540	72.640	1.00	0.00	H
ATOM	19	HB2	ALA	651	79.740	50.670	73.660	1.00	0.00	H
ATOM	20	HB3	ALA	651	81.340	50.570	74.370	1.00	0.00	H
TER	21		ALA	651						
ATOM	22	N	ALA	670	85.900	53.550	78.210	1.00	0.00	N
ATOM	23	CA	ALA	670	85.420	54.140	76.980	1.00	0.00	C
ATOM	24	C	ALA	670	86.060	53.520	75.750	1.00	0.00	C
ATOM	25	O	ALA	670	87.280	53.410	75.700	1.00	0.00	O
ATOM	26	CB	ALA	670	85.540	55.660	77.020	1.00	0.00	C
ATOM	27	H	ALA	670	86.900	53.420	78.290	1.00	0.00	H
ATOM	28	HA	ALA	670	84.350	53.930	76.900	1.00	0.00	H
ATOM	29	HB1	ALA	670	85.150	56.120	76.110	1.00	0.00	H
ATOM	30	HB2	ALA	670	86.580	55.990	77.120	1.00	0.00	H
ATOM	31	HB3	ALA	670	84.980	56.100	77.840	1.00	0.00	H
ATOM	32	N	ALA	671	85.280	53.120	74.730	1.00	0.00	N
ATOM	33	CA	ALA	671	85.760	52.520	73.500	1.00	0.00	C
ATOM	34	C	ALA	671	85.120	53.140	72.270	1.00	0.00	C
ATOM	35	O	ALA	671	83.890	53.250	72.220	1.00	0.00	O
ATOM	36	CB	ALA	671	85.640	51.000	73.550	1.00	0.00	C
ATOM	37	H	ALA	671	84.290	53.250	74.820	1.00	0.00	H
ATOM	38	HA	ALA	671	86.830	52.730	73.430	1.00	0.00	H
ATOM	39	HB1	ALA	671	86.020	50.540	72.630	1.00	0.00	H
ATOM	40	HB2	ALA	671	84.600	50.670	73.660	1.00	0.00	H
ATOM	41	HB3	ALA	671	86.210	50.570	74.370	1.00	0.00	H

## 7 Anhang

TER	42	ALA	671							
ATOM	43	N	ALA	890	83.450	58.820	78.210	1.00	0.00	N
ATOM	44	CA	ALA	890	82.950	59.400	76.980	1.00	0.00	C
ATOM	45	C	ALA	890	83.610	58.800	75.750	1.00	0.00	C
ATOM	46	O	ALA	890	84.830	58.690	75.700	1.00	0.00	O
ATOM	47	CB	ALA	890	82.990	60.930	77.020	1.00	0.00	C
ATOM	48	H	ALA	890	84.450	58.700	78.290	1.00	0.00	H
ATOM	49	HA	ALA	890	81.900	59.140	76.910	1.00	0.00	H
ATOM	50	HB1	ALA	890	82.560	61.360	76.120	1.00	0.00	H
ATOM	51	HB2	ALA	890	84.010	61.300	77.110	1.00	0.00	H
ATOM	52	HB3	ALA	890	82.420	61.320	77.870	1.00	0.00	H
ATOM	53	N	ALA	891	82.840	58.400	74.730	1.00	0.00	N
ATOM	54	CA	ALA	891	83.320	57.810	73.500	1.00	0.00	C
ATOM	55	C	ALA	891	82.680	58.440	72.280	1.00	0.00	C
ATOM	56	O	ALA	891	81.450	58.570	72.250	1.00	0.00	O
ATOM	57	CB	ALA	891	83.200	56.280	73.540	1.00	0.00	C
ATOM	58	H	ALA	891	81.840	58.530	74.810	1.00	0.00	H
ATOM	59	HA	ALA	891	84.390	58.020	73.430	1.00	0.00	H
ATOM	60	HB1	ALA	891	83.590	55.830	72.630	1.00	0.00	H
ATOM	61	HB2	ALA	891	82.170	55.960	73.650	1.00	0.00	H
ATOM	62	HB3	ALA	891	83.770	55.850	74.370	1.00	0.00	H
TER	63	ALA	891							
ATOM	64	N	ALA	910	88.320	58.820	78.210	1.00	0.00	N
ATOM	65	CA	ALA	910	87.820	59.400	76.980	1.00	0.00	C
ATOM	66	C	ALA	910	88.470	58.790	75.750	1.00	0.00	C
ATOM	67	O	ALA	910	89.700	58.690	75.700	1.00	0.00	O
ATOM	68	CB	ALA	910	87.860	60.930	77.020	1.00	0.00	C
ATOM	69	H	ALA	910	89.320	58.700	78.290	1.00	0.00	H
ATOM	70	HA	ALA	910	86.760	59.140	76.910	1.00	0.00	H
ATOM	71	HB1	ALA	910	87.420	61.360	76.120	1.00	0.00	H
ATOM	72	HB2	ALA	910	88.880	61.300	77.110	1.00	0.00	H
ATOM	73	HB3	ALA	910	87.290	61.320	77.860	1.00	0.00	H
ATOM	74	N	ALA	911	87.700	58.400	74.730	1.00	0.00	N
ATOM	75	CA	ALA	911	88.190	57.810	73.500	1.00	0.00	C
ATOM	76	C	ALA	911	87.540	58.440	72.280	1.00	0.00	C
ATOM	77	O	ALA	911	86.320	58.570	72.250	1.00	0.00	O
ATOM	78	CB	ALA	911	88.070	56.280	73.540	1.00	0.00	C
ATOM	79	H	ALA	911	86.700	58.540	74.810	1.00	0.00	H
ATOM	80	HA	ALA	911	89.260	58.020	73.430	1.00	0.00	H
ATOM	81	HB1	ALA	911	88.450	55.830	72.630	1.00	0.00	H
ATOM	82	HB2	ALA	911	87.030	55.960	73.650	1.00	0.00	H
ATOM	83	HB3	ALA	911	88.640	55.850	74.370	1.00	0.00	H
END										

### 7.2.3 Koordinaten der antiparallele Einheitszelle (Arnott)

ATOM	1	N	ALA	A	11	41.420	42.530	76.820	1.00	0.00	N
ATOM	2	CA	ALA	A	11	41.950	41.980	75.580	1.00	0.00	C
ATOM	3	C	ALA	A	11	41.240	42.550	74.360	1.00	0.00	C
ATOM	4	O	ALA	A	11	40.010	42.600	74.340	1.00	0.00	O
ATOM	5	CB	ALA	A	11	41.920	40.450	75.620	1.00	0.00	C
ATOM	6	H	ALA	A	11	40.420	42.620	76.890	1.00	0.00	H
ATOM	7	HA	ALA	A	11	42.980	42.320	75.520	1.00	0.00	H
ATOM	8	HB1	ALA	A	11	42.350	40.030	74.710	1.00	0.00	H
ATOM	9	HB2	ALA	A	11	40.890	40.110	75.690	1.00	0.00	H
ATOM	10	HB3	ALA	A	11	42.480	40.060	76.470	1.00	0.00	H
ATOM	11	N	ALA	A	12	42.000	42.930	73.340	1.00	0.00	N
ATOM	12	CA	ALA	A	12	41.450	43.480	72.110	1.00	0.00	C
ATOM	13	C	ALA	A	12	42.170	42.910	70.900	1.00	0.00	C
ATOM	14	O	ALA	A	12	43.400	42.860	70.910	1.00	0.00	O
ATOM	15	CB	ALA	A	12	41.510	45.010	72.140	1.00	0.00	C
ATOM	16	H	ALA	A	12	43.000	42.850	73.430	1.00	0.00	H

## 7 Anhang

ATOM	17	HA	ALA	A	12	40.420	43.140	72.010	1.00	0.00	H
ATOM	18	HB1	ALA	A	12	41.100	45.440	71.230	1.00	0.00	H
ATOM	19	HB2	ALA	A	12	42.550	45.340	72.220	1.00	0.00	H
ATOM	20	HB3	ALA	A	12	40.960	45.410	72.990	1.00	0.00	H
TER	21		ALA	A	12						
ATOM	22	N	ALA	G	130	46.280	42.940	72.030	1.00	0.00	N
ATOM	23	CA	ALA	G	130	46.830	43.480	73.260	1.00	0.00	C
ATOM	24	C	ALA	G	130	46.120	42.910	74.480	1.00	0.00	C
ATOM	25	O	ALA	G	130	44.900	42.850	74.470	1.00	0.00	O
ATOM	26	CB	ALA	G	130	46.800	45.000	73.220	1.00	0.00	C
ATOM	27	H	ALA	G	130	45.270	42.860	71.940	1.00	0.00	H
ATOM	28	HA	ALA	G	130	47.860	43.130	73.330	1.00	0.00	H
ATOM	29	HB1	ALA	G	130	47.200	45.450	74.130	1.00	0.00	H
ATOM	30	HB2	ALA	G	130	45.780	45.370	73.070	1.00	0.00	H
ATOM	31	HB3	ALA	G	130	47.370	45.420	72.390	1.00	0.00	H
ATOM	32	N	ALA	G	131	46.880	42.530	75.510	1.00	0.00	N
ATOM	33	CA	ALA	G	131	46.330	41.980	76.730	1.00	0.00	C
ATOM	34	C	ALA	G	131	47.040	42.540	77.960	1.00	0.00	C
ATOM	35	O	ALA	G	131	48.270	42.590	77.950	1.00	0.00	O
ATOM	36	CB	ALA	G	131	46.370	40.450	76.710	1.00	0.00	C
ATOM	37	H	ALA	G	131	47.880	42.610	75.420	1.00	0.00	H
ATOM	38	HA	ALA	G	131	45.300	42.320	76.810	1.00	0.00	H
ATOM	39	HB1	ALA	G	131	45.950	40.030	77.620	1.00	0.00	H
ATOM	40	HB2	ALA	G	131	47.400	40.110	76.640	1.00	0.00	H
ATOM	41	HB3	ALA	G	131	45.810	40.060	75.860	1.00	0.00	H
TER	42		ALA	G	131						
ATOM	43	N	ALA	M	251	43.840	47.840	76.820	1.00	0.00	N
ATOM	44	CA	ALA	M	251	44.380	47.290	75.590	1.00	0.00	C
ATOM	45	C	ALA	M	251	43.670	47.840	74.360	1.00	0.00	C
ATOM	46	O	ALA	M	251	42.440	47.900	74.340	1.00	0.00	O
ATOM	47	CB	ALA	M	251	44.330	45.760	75.660	1.00	0.00	C
ATOM	48	H	ALA	M	251	42.840	47.920	76.890	1.00	0.00	H
ATOM	49	HA	ALA	M	251	45.420	47.620	75.520	1.00	0.00	H
ATOM	50	HB1	ALA	M	251	44.720	45.320	74.740	1.00	0.00	H
ATOM	51	HB2	ALA	M	251	43.300	45.410	75.720	1.00	0.00	H
ATOM	52	HB3	ALA	M	251	44.910	45.360	76.490	1.00	0.00	H
ATOM	53	N	ALA	M	252	44.430	48.230	73.340	1.00	0.00	N
ATOM	54	CA	ALA	M	252	43.880	48.770	72.120	1.00	0.00	C
ATOM	55	C	ALA	M	252	44.600	48.200	70.900	1.00	0.00	C
ATOM	56	O	ALA	M	252	45.820	48.130	70.920	1.00	0.00	O
ATOM	57	CB	ALA	M	252	43.930	50.300	72.160	1.00	0.00	C
ATOM	58	H	ALA	M	252	45.430	48.150	73.440	1.00	0.00	H
ATOM	59	HA	ALA	M	252	42.840	48.440	72.010	1.00	0.00	H
ATOM	60	HB1	ALA	M	252	43.550	50.750	71.250	1.00	0.00	H
ATOM	61	HB2	ALA	M	252	44.950	50.650	72.320	1.00	0.00	H
ATOM	62	HB3	ALA	M	252	43.370	50.710	72.990	1.00	0.00	H
TER	63		ALA	M	252						
ATOM	64	N	ALA	S	370	48.700	48.230	72.030	1.00	0.00	N
ATOM	65	CA	ALA	S	370	49.260	48.780	73.250	1.00	0.00	C
ATOM	66	C	ALA	S	370	48.550	48.220	74.480	1.00	0.00	C
ATOM	67	O	ALA	S	370	47.320	48.180	74.480	1.00	0.00	O
ATOM	68	CB	ALA	S	370	49.200	50.300	73.190	1.00	0.00	C
ATOM	69	H	ALA	S	370	47.700	48.160	71.940	1.00	0.00	H
ATOM	70	HA	ALA	S	370	50.290	48.440	73.330	1.00	0.00	H
ATOM	71	HB1	ALA	S	370	49.600	50.740	74.110	1.00	0.00	H
ATOM	72	HB2	ALA	S	370	48.170	50.660	73.140	1.00	0.00	H
ATOM	73	HB3	ALA	S	370	49.770	50.700	72.360	1.00	0.00	H
ATOM	74	N	ALA	S	371	49.310	47.830	75.510	1.00	0.00	N
ATOM	75	CA	ALA	S	371	48.760	47.290	76.730	1.00	0.00	C
ATOM	76	C	ALA	S	371	49.470	47.850	77.950	1.00	0.00	C
ATOM	77	O	ALA	S	371	50.700	47.920	77.940	1.00	0.00	O
ATOM	78	CB	ALA	S	371	48.800	45.760	76.690	1.00	0.00	C
ATOM	79	H	ALA	S	371	50.310	47.910	75.420	1.00	0.00	H
ATOM	80	HA	ALA	S	371	47.730	47.630	76.810	1.00	0.00	H
ATOM	81	HB1	ALA	S	371	48.400	45.310	77.610	1.00	0.00	H

## 7 Anhang

ATOM	82	HB2	ALA	S	371	49.820	45.400	76.540	1.00	0.00	H
ATOM	83	HB3	ALA	S	371	48.230	45.350	75.860	1.00	0.00	H
END											

# Literaturverzeichnis

- [1] *GROMACS* (<http://www.gromacs.org>).
- [2] *YASARA* (<http://www.yasara.org/index.html>), 1993.
- [3] *The PyMOL User's Manual* (<http://www.pymol.org>), 2002.
- [4] [www.lostworldarts.com](http://www.lostworldarts.com), 2005.
- [5] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [6] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. Wiley, 2000.
- [7] R. Beckwitt and S. Arcidiacono. Sequence conservation in the c-terminal region of spider silk proteins (spidroin) from *nephila clavipes* (tetragnathidae) and *araneus bicentenarius* (araneidae). *J. Biol. Chem.*, 269:6661–6663, 1994.
- [8] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen and J. G. E. M. Fraaije. Lincs a linear constraint solver for molecular simulations. *J. Comput Chem.*, 1997.
- [9] T. Darden and L. Pedersen. Particle mesh ewald — an  $N \log(N)$  method for ewald sums in large systems. *J. Chem. Phys.*, 98:10089–10092, 1998.
- [10] J. D. Dunitz. *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*. Helvetica Chimica Acta, 1995.
- [11] N.P. Franks and Y.K. Levine. Low-angle x-ray diffraction. *Molecular Biology Biochemistry and Biophysics*, 31:437–487, 1981.
- [12] Anja Glišović. Röntgenstrukturanalyse von Spinnenseide. Master's thesis, Universität Göttingen, 2004.
- [13] D.T. Grubb and L.W. Jelinski. Fiber morphology of spider silk: The effects of tensile deformation. *Macromolecules*, 30:2860–2867, 1997.
- [14] C.Y. Hayashi and R.V. Lewis. Molecular architecture and evolution of a modular spider silk protein gene. *Science*, 287:1477–1479, 2000.
- [15] M.B. Hinman and R.V. Lewis. Isolation of a clone encoding a second dragline silk fibroin. *Nephila clavipes* dragline silk is a two-protein fiber. *J. Biol. Chem.*, 267:19320–19324, 1992.

## Literaturverzeichnis

- [16] M. E. DeMont J. M. Gosline, M. W. Denny. Spider silk as rubber. *Nature*, 309:551–552, 1984.
- [17] M. B. Hinman, J. A. Jones and R. V. Lewis. Synthetic spider silk: a modular fiber.
- [18] B. L. Thiel, D. D. Kunkel and C. Viney. Physical and chemical microstructure of spider dragline: A study by analytical transmission electron microscopy. *Biopolymers*, 34:1089–1097, 1994.
- [19] G. Loeffler. *Basiswissen Biochemie*. Springer, 2002.
- [20] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives. Development and testing of the opls all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 118(45):11225 – 11236, 1996.
- [21] K. H. Meyer and H. Mark. Über den Aufbau des Seiden-Fibroins. *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 61 / 8:1932–1936, 1928.
- [22] J.M. Gosline, P.A. Guerette, C.S. Ortlepp and K.N. Savage. The mechanical design of spidersilk: From fibroin sequence to mechanical function. *The Journal of Experimental Biology*, 202:3295–3303, 1999.
- [23] S. D. Dover S. Arnott and A. Elliott. Structure of  $\beta$ -poly-l-alanine: Refined atomic co-ordinates for an anti-parallel beta-pleated sheet. *J. Mol. Biol*, 30:201–208, 1967.
- [24] Tim Salditt and Anja Glišović. Am seidenen Faden: Spinnenfäden als Hochleistungsmaterial. *GEORGIA AUGUSTA Wissenschaftsmagazin der Georg-August Universität Göttingen*, Ausgabe 4 Materialien und Stoffe, 2005.
- [25] G. Schröder. Molekulardynamiksimulation der Flexibilität und Fluoreszenzanisotropie eines an ein Protein gebundenen Farbstoffs. Master’s thesis, Max Planck Institut für biophysikalische Chemie Göttingen, 2000.
- [26] Helmut Grubmüller, S. Seeger and H. Tschesche. *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5 Kapitel 10*. de Gruyter, 2006.
- [27] C.Y. Hayashi, N. Shipley and R. Lewis. Hypotheses that correlate sequence, structure and mechanical properties of spider silk proteins. *Int. J. Biol. Macromol.*, 24:271–275, 1999.
- [28] A. Spaar. *The Structure of Lipid Membranes and the Conformation of Peptides in Membranes Studied by Surface X-Ray Scattering*. PhD thesis, Universität Göttingen, 2003.
- [29] A.D. Parkhe, S.K. Seeley, K. Gardner, L. Thompson and R.V. Lewis. Structural studies of spider silk proteins in the fiber. *Journal of Molecular Recognition*, 10:1–6, 1997.

## Literaturverzeichnis

- [30] J.M. Berg, J.L. Tymoczko and L. Stryer. *Biochemie*. Spektrum Akademischer Verlag, 2003.
- [31] J.D. van Beek, S. Hess, F. Vollrath and B.H. Meier. The molecular structure of spider dragline silk: Folding and orientation of the protein backbone. *PNAS*, 99:10266–10271, 2006.
- [32] H. J. C. Berendsen, J. B. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. D. Nola and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–3690, 1984.
- [33] Thorsten Vehoff. Elasticity of spider dragline silk. Master’s thesis, University Göttingen, 2006.
- [34] J. Vincent. *Structural biomaterials*. Princeton, N.J. : Princeton University Press, 1990.
- [35] J.O. Warwicker. Comparative studies of fibroins II. the crystal structures of various fibroins. *J. Mol. Biol.*, 2:350–362, 1960.
- [36] [www.floridanature.org](http://www.floridanature.org), 2003.
- [37] M. Xu and R.V. Lewis. Structure of a protein superfiber: spider dragline silk. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 87:7120–7124, 1990.