

ラセン状生体高分子のフーリエ変換のための BASIC 言語
によるパーソナル・コンピュータ用ソフトの作成

武 田 泰 宏

Summary

A Personal Computer Program in BASIC for the Fourier Transform of Helical Biopolymers

Yasuhiro Takeda

A personal computer program coded in BASIC has been newly developed to calculate the Bessel functions and Fourier transform of helical biopolymers, of which molecular models are expressed in terms of cylindrical polar coordinates. By means of this software, the cylindrically averaged molecular transform of the right-handed and left-handed ω -helices of fibrous polypeptides was carried out in a numerical manner, both of which contain mainchain and β -carbon atom. These results show that calculated intensity of the meridional reflection on the 4-th layer line is very weak of the r. h. ω -helix, compared with that of the l. h. ω -helix, as is faintly observed in the X-ray photograph of the ω -form of poly-p-chlorobenzyl-L-aspartate.

繊維状蛋白質などラセン状生体高分子の立体構造を探究する際に、前報(1)に記載したパーソナル・コンピュータ用ソフトウェアを使って試作された分子モデルの妥当性を検討するためにはX線回折写真において観測される回折斑点の強度と分子モデルから計算される回折強度の一致の度合いを比較し、その是非を判定する必要がある。この目的のために円筒座標系で表わしたラセン状生体高分子の分子モデルのフーリエ変換の計算をパーソナル・コンピュータを用いて簡便に実行できるようにBASIC言語によるソフトウェアFT2を新たに作成した。

u 個の非対称単位 (例えばポリペプチド鎖中のアミノ酸残基) が t 回転してラセンの周期 (繊維周期) が c Å となるラセン状高分子について考える。実空間におけるラセン分子の非対称単位中の原子の座標を円筒座標系で (r_j, φ_j, z_j) とし、そのラセン軸を z 軸とする。回折斑点の分布する逆空間中のある点の座標 (R, Ψ, Z) における分子散乱振幅 (scattering amplitude) を $F(R, \Psi, Z)$ とする。これはラセン状分子をフーリエ変換したものに相当するので分子フーリエ変換 (molecular transform) ともいうが、 $|F|^2$ は分子散乱強度 (scattering intensity) になる。回折写真において各層線の指数を l とすると、 z 軸方向の周期性のためにベッセル関数 (円柱関数) を使って表わした分子散乱振幅は複素表示で次のようになる (2)。

$$F\left(R, \Psi, \frac{l}{c}\right) = \sum_n \sum_j f_j \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) J_n(2\pi R r_j) \exp\left\{i\left[n\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_j + \Psi\right) + \frac{2\pi l z_j}{c}\right]\right\} \\ = \sum_n F_{n,l}\left(R, \frac{l}{c}\right) \exp i n \Psi \quad (1)$$

$$F_{n,l}\left(R, \frac{l}{c}\right) = \sum_j f_j \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) J_n(2\pi R r_j) \exp\left\{i\left[n\left(\frac{\pi}{2} - \varphi_j\right) + \frac{2\pi l z_j}{c}\right]\right\} \\ = A_n + i B_n \quad (2)$$

ここで f_j は j 番目の原子の原子散乱因子で非対称単位中の原子についての和をとる。 B は等方性温度因子で任意パラメーター、 θ は各回折斑点のブラッグ角、 λ はX線の波長 ($\text{CuK}\alpha$ 線 1.542 \AA) で回折斑点を与える格子網面の面間隔を d とすると $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ は $1/2d$ に等しい。 $J_n(2\pi R r_j)$ は次数 n の第1種のベッセル関数で層線 l に寄与する整数 n は m を整数として次の選択律を満たす必要がある。

$$l = tn + um = \frac{c}{P} n + \frac{c}{p} m \quad (3)$$

ここで P はラセンのピッチ、 p は z 軸方向の残基当り並進距離を表す。但し、 $J_n(x)$ は x の増加と共に減衰振動するが、その振幅は高次ほど小さくなり、かつ極値を与える x の値は原点から遠ざかる性質があるので高次のベッセル関数の寄与は小さい (4-6)。

多くの繊維状高分子の準結晶 (paracrystal) においては細長い円筒状分子は z 軸の回りに回転の乱れを伴った不規則な集合状態にあるので、この分子散乱強度は次式の如く近似的に Ψ について平均した強度とみなすことができる (3)。但し、実際の回折斑点は準格子をつくる分子

間の干渉作用により逆格子点近傍に広がりをもって現れる。

$$\begin{aligned}
 \left| F\left(R, \frac{l}{c}\right) \right|_{\Psi}^2 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F\left(R, \Psi, \frac{l}{c}\right) F^*\left(R, \Psi, \frac{l}{c}\right) d\Psi \\
 &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} F_{n,l}\left(R, \frac{l}{c}\right) \exp(in\Psi) F_{n',l}^*\left(R, \frac{l}{c}\right) \exp(-in'\Psi) d\Psi \\
 &= \sum_n F_{n,l} F_{n,l}^* = \sum_n (A_n^2 + B_n^2)
 \end{aligned} \tag{4}$$

ここで整数 n と n' の異なる交差項 $A_n A_{n'}$ などとはすべて 0 となる。

この度作成したソフトウェア BESN 及び FT2 は上式を計算するための BASIC 言語によるプログラムであるが、以下にこの内容の要点について説明する。

1. ベッセル関数計算用サブルーチン ('SUB BESN)

東大薬学部で使用していた FORTRAN 言語による $J_n(x)$ 計算用ソフト (東大大型計算センターの HITAC 5020 を利用) を解読した上、これを BASIC 言語で書換え必要な修正を行った。これを基にして漸化式: $J_{n-1}(x) + J_{n+1}(x) = (2n/x)J_n(x)$ 及び $J_{-n}(x) = (-1)^n J_n(x)$ の関係を用いて、任意の x の値における任意の次数 (負の整数を含む) の関数値を計算できるように一般化した。 $J_0(x)$ と $J_1(x)$ 計算用サブルーチンの各係数値は倍精度であるが BASIC 用組み込み関数 \cos などは単精度であるので BESN の引数とその関数値は単精度にした。それでも有効数字は 6 桁まであり、しかも原子散乱因子の数値表 (9) の精度が小数点以下 3 桁であることを考えると十分な精度であるといえる。プログラムは次数 n と引数 x を入力すると $J_n(x)$ を計算するが、例として $J_0(x)$, $J_1(x)$, $J_2(x)$ について $x=0.0$ から 20.0 まで 0.10 間隔で試算した結果を表 1a, 1b, 1c に示す。これらは既刊の数表 (7-8) と対照し小数点以下 5 桁まで間違いのないことを確認した。高次になるほど計算時間は長くなるが、日立のパーソナル・コンピューター MB16001 を用いると 1 点当たり平均 4~5 秒要した。

2. 分子フーリエ変換計算用メイン・プログラム (FT2)

実際の X 線繊維写真の特徴に合わせて特定の層線を選択してその平均散乱振幅を算出できるようにした。(2) 式の f_j の値は C, N, O, Cl 原子などにつき文献 (9) にある数値表を $\sin\theta/\lambda=0.05$ 間隔で読み込ませ、その間の端数を比例配分して求めた。1 行 80 字表示のディスプレイと 1 行 80 字印刷の 10 インチ幅連続紙に合わせて f_j の値は 5 個ずつ配列として読み込ませた。原子 j についての求和は別のサブルーチンで行い、ベッセル関数の次数 n についての求和はメインプログラムで行うようにした。 $F_{n,l}$ に関する複素表示の実数部 A_n と虚数部 B_n の和を各々積算した後、(4) 式に従い $|F|_{\Psi}^2$ と $|F|_{\Psi}$ を算出し R の値と共に逐次的に印刷する。

実例として (a) 5 回転-18 残基の α -ラセン (残基並進距離 $p=1.50\text{\AA}$, 残基回転角 $\theta=100.0^\circ$) と (b) 1 回転-4 残基の ω -ラセン ($p=1.325\text{\AA}$, $\theta=90.0^\circ$) (10-11) について主要な層線上の散乱振幅を計算した結果を図 1 に示す。計算は水素原子を除く主鎖原子と側鎖の C_β 原子を考慮して行った。右巻きと左巻きの α -ラセン及び ω -ラセンの原子座標は標準結合長と結合角 (10) を用いて算出したものを用いたが、各々表 2 と前報 (1) に示した。左巻きラセ

ンはこれと同等な D-残基からなる右巻きラセンで代用したが、図の実線は L-残基の右巻きラセン、破線は左巻きラセンに対応する。各層線に寄与するベッセル関数の次数 n は最大 ± 10 次まで考慮した。従って α -ラセンの場合は各層線に単一の n が寄与するが (例 $l=0: n=0, l=2: n=\pm 4$)、 ω -ラセンの場合は各層線に 5~6 個の n が寄与する (例 $l=0: n=0, \pm 4, \pm 8$)。温度因子は実際には約 5.0 であるが図では便宜的にすべて 0.0 とした。 α -ラセンの場合 1 つの層線について $R=0.0$ から 0.02\AA^{-1} 間隔で 0.50 まで計算するのに約 3 分要したが、 ω -ラセンの場合には 1 つの層線当たり平均約 12 分要した。

散乱強度と散乱振幅の違いは別として図 1 (a) の α -ラセンについては過去の文献値と定性的に同一で、右巻きと左巻きとの間には第 5 層線に顕著な差が生じる以外は第 18 層線の子午線反射を含めて大きな差異は認められなかった (3-5)。図 1 (b) の ω -ラセンの場合、第 4 層線の子午線反射は α -ラセンの残基並進距離を反映するペルツ線に相当するが、この右巻きの $|F|_{\psi}$ は左巻きの値の約 1/2 以下になり有意の差が生じた。これは C_{β} の z 座標の違いに起因し、 p がより小さい ω -ラセンのペルツ線に敏感に反映するためである。つまり C_{β} は左巻き ω -ラセンの散乱振幅の \cos 項と \sin 項に加成的に働くが、右巻きラセンにおいては減退的に働くためである。この右巻き ω -ラセンの $|F|_{\psi}$ は α -ラセンの対応する値と比較しても相当小さいことが分る。

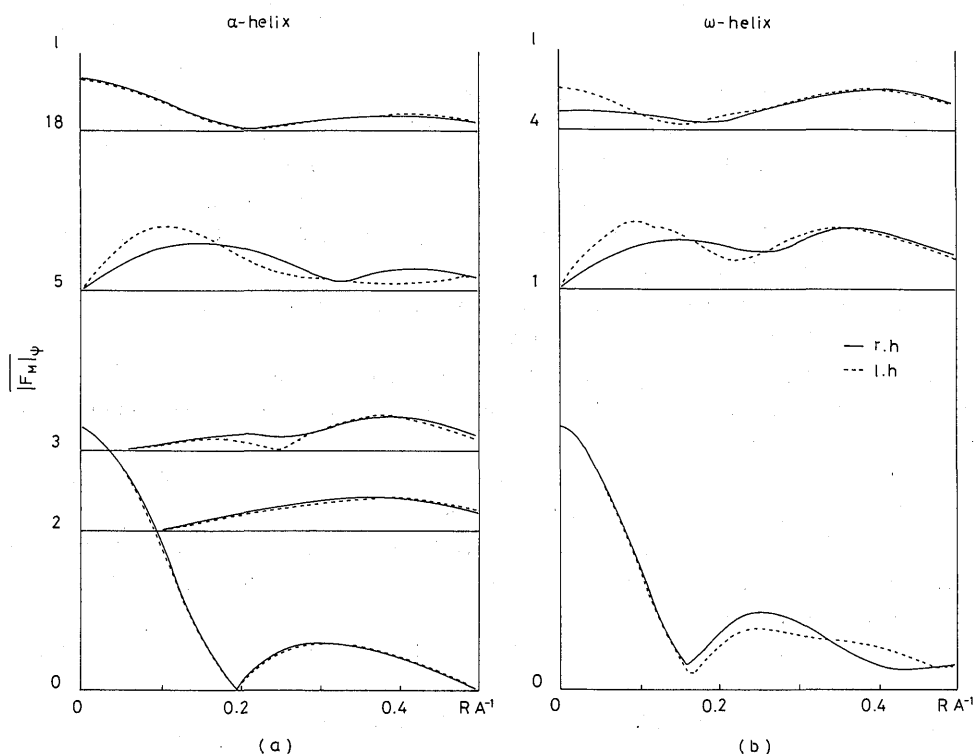


図1 分子フーリエ変換の計算値 (a) 5回転-18残基の α -ラセン (b) 1回転-4残基の ω -ラセン 実線は右巻き、破線は左巻きラセンを表す。

実際にはこのペルツ線の強度は PLA, PMLG, PBLG, PCIBLA の α -form においてはかなり強く明瞭であるが, PBLA の左巻き ω -form と PCIBLA の右巻き ω -form においては著しく弱く, 後者の場合, 繊維試料を入射 X 線に対しブラック角だけ傾け長時間露出して始めて観測可能であった (11-15)。この理由の 1 つとして両ラセンの温度因子と干渉関数の広がり効果が少し異なることが考えられる。両回折斑点の位置における f_j 値の減衰による違いは無視しうる。2 つ目の理由としてこの計算には C_β 以外の側鎖原子団は考慮していないが, 側鎖構造は PBLG の場合と同様の事情により問題の反射の散乱振幅には余り寄与していないことが考えられる。即ち, 水素結合によりラセン対称性が保持されている主鎖構造とは異なり C_β 以外の側鎖構造は規則性と同価性が良くないために, 側鎖による散乱は互いに相殺されるか平均化されて, いわば主鎖に対しては非干渉性となり, 問題にしている反射への寄与は小さいという可能性も示唆される。3 つ目の理由として右巻きの場合, 側鎖構造が規則的であっても, 長い側鎖内部の干渉により側鎖のフーリエ変換の値が子午線反射においては小さいことが考えられる。これらの点については方向性のある分子鎖に特有な集合状態の問題を含め更に検討が必要である。

尚、この度の計算機のソフトウェア開発に当って、塩野義研究所の佐藤友宏氏をはじめ、多くの方から有益な助言をいただいた。また本研究の一部は本学研究所の1996年度研究助成金及び本学の個人研究費の援助を受けた。

参考文献

1. 武田泰宏 (1994) 神戸女学院大学論集 第41巻, 107-110.
2. Cochran, W., Crick, F. H. C. and Vand, V. (1952) Acta Crystallogr. 5, 581-586.
3. Davies, D. R. and Rich, A. (1959) Acta Crystallogr. 12, 97-101.
4. 飯高洋一 (1966) 結晶解析, 三宅編, 6章-3, p347-385, 朝倉書店, 東京.
5. Vainstein, B. K. (1966) Diffraction of X-rays by Chain Molecules, Chapter III, p113-172, Elsevier Pub., Netherlands.
6. Arfken, G. B. and Weber, H. J. (1995) Mathematical Methods for Physicists 4th ed., Chapter 11-1, p627-645, Academic Press, New York.
7. 日本数学会編 (1980) 数学辞典 第2版, p977-978, 岩波書店, 東京.
8. Abramowitz, M. and Stegun, I. A. (1970) Handbook of Mathematical Functions 9th ed., p390-396, Dover Pub., New York.
9. Macgillavry, C. H., Rieck, G. D. and Lonsdale, K. (1968) International Tables for X-ray Crystallography Vol. 3, p201-203, Kynoch Press, England.
10. Pauling, L., Corey, R. B. and Branson, H. R. (1951) Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. 37, 205-211.
11. Bradbury, E. M., Brown, L., Downie, A. R., Elliott, A., Fraser, R. D. B. and Hanby, W. E. (1962) J. Mol. Biol. 5, 230-247.
12. Elliott, A. (1967) Poly- α -amino Acids, Fasman, G. D. ed., Chapter 1, p1-67, Marcel Dekker, New York.
13. Bamford, C. H., Brown, L., Elliott, A., Hanby, W. E. and Trotter, I. F. (1952) Nature 169, 357-358.
14. Mitsui, Y., Iitaka, Y. and Tsuboi, M. (1967) J. Mol. Biol. 24, 15-28.
15. Takeda, Y., Iitaka, Y. and Tsuboi, M. (1970) J. Mol. Biol. 51, 101-113.

表 1a ベッセル関数 $J_0(x)$, $J_1(x)$, $J_2(x)$ の数値表

x	$J_0(x)$	$J_1(x)$	$J_2(x)$
0.000000	1.000000	0.000000	0.000000
0.100000	0.997502	0.049938	0.001249
0.200000	0.990025	0.099501	0.004983
0.300000	0.977626	0.148319	0.011166
0.400000	0.960398	0.196027	0.019735
0.500000	0.938470	0.242268	0.030604
0.600000	0.912005	0.286701	0.043665
0.700000	0.881201	0.328996	0.058787
0.800000	0.846287	0.368842	0.075818
0.900000	0.807524	0.405950	0.094586
1.000000	0.765198	0.440051	0.114903
1.100000	0.719622	0.470902	0.136564
1.200000	0.671133	0.498289	0.159349
1.300000	0.620086	0.522023	0.183027
1.400000	0.566855	0.541948	0.207356
1.500000	0.511828	0.557937	0.232088
1.600000	0.455402	0.569896	0.256968
1.700000	0.397985	0.577765	0.281739
1.800000	0.339986	0.581517	0.306144
1.900000	0.281819	0.581157	0.329926
2.000000	0.223891	0.576725	0.352834
2.100000	0.166607	0.568292	0.374624
2.200000	0.110362	0.555963	0.395059
2.300000	0.055540	0.539873	0.413915
2.400000	0.002508	0.520185	0.430980
2.500000	-0.048384	0.497094	0.446059
2.600000	-0.096805	0.470818	0.458973
2.700000	-0.142449	0.441601	0.469562
2.800000	-0.185036	0.409709	0.477685
2.900000	-0.224312	0.375427	0.483227
3.000000	-0.260052	0.339059	0.486091
3.100000	-0.292064	0.300921	0.486207
3.200000	-0.320188	0.261343	0.483528
3.300000	-0.344296	0.220663	0.478032
3.400000	-0.364296	0.179226	0.469723
3.500000	-0.380128	0.137378	0.458629
3.600000	-0.391769	0.095465	0.444805
3.700000	-0.399230	0.053834	0.428330
3.800000	-0.402556	0.012821	0.409304
3.900000	-0.401826	-0.027244	0.387855
4.000000	-0.397150	-0.066043	0.364128
4.100000	-0.388670	-0.103273	0.338293
4.200000	-0.376557	-0.138647	0.310535
4.300000	-0.361011	-0.171897	0.281059
4.400000	-0.342257	-0.202776	0.250086
4.500000	-0.320543	-0.231060	0.217849
4.600000	-0.296138	-0.256553	0.184593
4.700000	-0.269331	-0.279081	0.150573
4.800000	-0.240425	-0.298500	0.116050
4.900000	-0.209738	-0.314695	0.081291

表 1b

x	$J_0(x)$	$J_1(x)$	$J_2(x)$
5.000000	-.177597	-.327579	0.046565
5.100000	-.144335	-.337097	0.012140
5.200000	-.110290	-.343223	-.021718
5.300000	-.075803	-.345961	-.054748
5.400000	-.041210	-.345345	-.086695
5.500000	-.006844	-.341438	-.117316
5.600000	0.026971	-.334333	-.146375
5.700000	0.059920	-.324148	-.173656
5.800000	0.091703	-.311028	-.198954
5.900000	0.122033	-.295142	-.222082
6.000000	0.150645	-.276684	-.242873
6.100000	0.177291	-.255865	-.261182
6.200000	0.201747	-.232917	-.276882
6.300000	0.223812	-.208087	-.289871
6.400000	0.243311	-.181637	-.300072
6.500000	0.260095	-.153841	-.307430
6.600000	0.274043	-.124980	-.311916
6.700000	0.285065	-.095342	-.313525
6.800000	0.293096	-.065219	-.312278
6.900000	0.298102	-.034902	-.308219
7.000000	0.300079	-.004683	-.301417
7.100000	0.299051	0.025153	-.291966
7.200001	0.295071	0.054328	-.279980
7.300000	0.288217	0.082570	-.265595
7.400000	0.278596	0.109625	-.248968
7.500000	0.266340	0.135248	-.230273
7.600000	0.251602	0.159214	-.209703
7.700001	0.234559	0.181313	-.187465
7.800000	0.215408	0.201357	-.163778
7.900000	0.194362	0.219179	-.138873
8.000000	0.171651	0.234636	-.112992
8.100001	0.147517	0.247608	-.086380
8.200000	0.122215	0.257999	-.059289
8.300000	0.096006	0.265739	-.031972
8.399999	0.069157	0.270786	-.004684
8.500000	0.041939	0.273122	0.022325
8.600001	0.014623	0.272755	0.048809
8.700000	-.012523	0.269719	0.074527
8.800000	-.039234	0.264074	0.099251
8.899999	-.065253	0.255902	0.122759
9.000000	-.090334	0.245312	0.144847
9.100001	-.114239	0.232431	0.165323
9.200000	-.136748	0.217409	0.184011
9.300000	-.157655	0.200414	0.200755
9.399999	-.176771	0.181632	0.215417
9.500000	-.193929	0.161264	0.227879
9.600001	-.208979	0.139525	0.238046
9.700000	-.221795	0.116639	0.245845
9.800000	-.232276	0.092840	0.251223
9.899999	-.240341	0.068370	0.254153

表 1c

x	$J_0(x)$	$J_1(x)$	$J_2(x)$
10.000000	-.245936	0.043473	0.254630
10.200000	-.249617	-.006616	0.248320
10.400000	-.243372	-.055473	0.232704
10.600000	-.227635	-.101229	0.208535
10.800000	-.203202	-.142167	0.176875
11.000000	-.171190	-.176785	0.139048
11.200000	-.132992	-.203853	0.096590
11.400000	-.090215	-.222451	0.051188
11.600000	-.044616	-.232000	0.004616
11.800000	0.001967	-.232285	-.041337
12.000000	0.047689	-.223447	-.084930
12.200000	0.090770	-.205982	-.124538
12.400000	0.129561	-.180710	-.158708
12.600000	0.162607	-.148742	-.186217
12.800000	0.188701	-.111432	-.206113
13.000000	0.206926	-.070318	-.217744
13.200000	0.216686	-.027067	-.220787
13.400000	0.217725	0.016599	-.215248
13.600000	0.210133	0.058965	-.201462
13.800000	0.194336	0.098391	-.180076
14.000000	0.171074	0.133375	-.152020
14.200000	0.141369	0.162611	-.118467
14.400000	0.106484	0.185032	-.080785
14.600000	0.067864	0.199853	-.040487
14.800000	0.027082	0.206596	0.000836
15.000000	-.014224	0.205104	0.041572
15.200000	-.054421	0.195545	0.080150
15.400000	-.091936	0.178400	0.115105
15.600000	-.125326	0.154440	0.145126
15.800000	-.153326	0.124691	0.169109
16.000000	-.174899	0.090397	0.186199
16.200000	-.189275	0.052961	0.195813
16.400000	-.195975	0.013895	0.197669
16.600000	-.194828	-.025247	0.191786
16.800000	-.185974	-.062923	0.178483
17.000000	-.169854	-.097668	0.158364
17.200000	-.147191	-.128150	0.132290
17.400000	-.118956	-.153216	0.101345
17.600000	-.086328	-.171943	0.066789
17.800000	-.050647	-.183663	0.030010
18.000000	-.013356	-.187995	-.007532
18.200000	0.024052	-.184848	-.044365
18.400000	0.060098	-.174428	-.079057
18.600000	0.093371	-.157225	-.110277
18.800000	0.122585	-.133990	-.136839
19.000000	0.146629	-.105701	-.157756
19.200000	0.164607	-.073529	-.172266
19.400000	0.175869	-.038782	-.179867
19.600000	0.180041	-.002856	-.180332
19.800000	0.177029	0.032817	-.173714
20.000000	0.167025	0.066833	-.160341

註) 計算機の習性により入力した変数データの処理の際、小数点以下6桁目が±1増減する任意性が発生することがある。

表2 右巻き α -ラセンの原子座標^a

atom	r(Å)	$\varphi(^{\circ})$	z(Å)
C $_{\alpha}$	2.279	0.00	0.000
C'	1.691	26.67	1.084
N	1.522	-28.33	-0.870
O	1.993	20.76	2.272
H ^b	1.482	-18.47	-1.845
C $_{\alpha}$ H*	3.049	-13.62	0.476
C $_{\beta}$ *	3.235	17.80	-0.831
C $_{\alpha}$ H**	2.947	14.05	-0.601
C $_{\beta}$ **	3.374	-17.10	0.658

^a $p=1.50\text{\AA}$, $\theta=100.0^{\circ}$; *L-残基, **D-残基

^bN-H=1.01Å, C $_{\alpha}$ -H=1.10Å, C $_{\alpha}$ -C $_{\beta}$ =1.52Å
 $\angle\text{NC}_{\alpha}\text{H}=109.47^{\circ}$, $\angle\text{NC}_{\alpha}\text{C}_{\beta}=109.47^{\circ}$

(原稿受理1996年4月19日)