

## Hartree-Fock-Green 矩阵方法及其程序移植

李晓春\* 姚新民

(武汉大学物理系, 武汉 430072)

陈润生\*\*

(中国科学院生物物理所)

## 提 要

本文简单介绍了 Hartree-Fock-Green 矩阵方法的基本原理, 对该方法的大型程序包进行了移植。移植后的程序对一维含 H 局域杂质 Li 链模型的计算结果与文献一致。为进一步研究实际生物多聚物分子打下了基础。

**关键词** Hartree-Fock-Green 矩阵方法, 多聚物, 局域杂质, 自洽场

生物大分子大多是多聚物, 如蛋白质、核酸等, 它们具有周期的或近似周期的结构, 且由于自然的或人为的原因含有杂质 (多聚链中非周期性成分)。这些杂质对多聚物的结构和功能将产生影响, 对它们的研究一直是生物大分子结构研究的一个重要方面。

目前, 关于多聚物中局域杂质的研究一般采用分子簇方法<sup>[1]</sup>, 即以有限大小的杂质多聚物链代替无限的杂质多聚物链进行研究, 完全不考虑杂质链的无限性及宿主链的周期对称性, 因而结果是相当近似的。新近提出的 Hartree-Fock-Green 矩阵方法<sup>[2]</sup> (以下简称 HFG 方法) 用 Hartree-Fock 模型来描述局域杂质引入的微扰势, 用晶体轨道法研究宿主多聚链的基本结构, 并在以上基础上引入格林函数, 通过格林函数的自洽过程来体现多聚物链与杂质的相互作用。该方法既考虑了杂质链的无限性, 又考虑了宿主链的周期对称性。其物理模型更接近于实际情况。在采用从头计算情况下, 其结果具有重要的参考价值。

1. 方法简介<sup>[2-4]</sup>

宿主多聚物链的自由格林函数取为  $G^0 = (ZS^0 - H^0)^{-1}$ , 其中  $S^0, H^0$  分别为重迭积分矩阵和哈密顿矩阵,  $Z$  为复数。在引入局域杂质后, 杂质多聚物的格林函数为  $G = (ZS -$

$H^p)^{-1}$ ,  $p$  表示含微扰。  $G$  与  $G^0$  满足 Dayson 方程

$$G = G^0 + G^0 V G \quad (1)$$

其中  $V = H^p - H^0$ , 是杂质引入的有效势。

$V$  的初值可近似由 Hartree-Fock 计算确定,

$$V = (F^p - F^0) - Z(S^p - S^0) \quad (2)$$

其中  $F^p, S^p$  分别为杂质多聚物链对应的分子簇 (以杂质所在晶胞为中心晶胞) 的 Fock 矩阵和重迭矩阵。  $F^0, S^0$  分别为宿主多聚物链对应的分子簇的 Fock 矩阵和重迭矩阵。它们都由分子轨道计算给出。  $F$  又是电荷-键级矩阵  $P$  的函数

$$F = h + g(P) \quad (3)$$

$h$  表示单电子部分对 Fock 矩阵的贡献,  $g(P)$  为双电子部分的贡献。

$G^0$  在宿主多聚物链  $H^0$  的本征函数集上展开为

$$G_{\alpha\mu, \beta\nu}^0(Z) = \frac{1}{2\pi} \times \sum_l \int_{-\pi}^{\pi} \frac{C_{\alpha l}^*(k) C_{\beta l}^0(k)}{Z - \epsilon_l(k)} \exp[ik(\mu - \nu)] dk \quad (4)$$

\* 湖南医科大学物理教研室, 长沙 410078.

\*\* 中国科学院生物物理研究所, 北京 100080.

收稿日期: 1990-09-30 修回日期: 1991-01-24

式中  $\epsilon_l(k)$  表示能带序号为  $l$ , 波数为  $k$  点的能量。  $C_l(k)$  为波函数展开系数。  $\mu, \nu$  为晶胞序号, 取值从  $-N$  到  $+N$ ,  $N \rightarrow \infty$ 。  $a, b$  为原子轨道序号。  $Z = E + i\epsilon$ ,  $\epsilon > 0$ ,  $\epsilon \rightarrow 0$ ,  $E$  在  $H^0$  的能谱中取值。 当  $E$  在禁带中取值时,  $\epsilon = 0$ 。 能带  $\epsilon_l(k)$  和波函数系数  $C_l$  由晶体轨道计算给出。

电荷-键级矩阵  $P$  与  $G$  的虚部相关

$$P = -\frac{1}{\pi} \int \text{Im} G dE \quad (5)$$

由(5)式知要确定杂质链的电荷分布情况, 定  $P$  需要  $G$ , 而由(1)式知定  $G$  又牵涉  $V$  和  $G^0$ , 从(2)式知  $V$  与  $F$  相关, (3)式表明  $F$  又与  $P$  相关, 故在一定的  $G^0$  下构成了一个自洽迭代过程。 迭代中取  $P$  为收敛变量, 通过不断调整  $V$ , 最终达到自洽。 为克服迭代过程中不易收敛的困难, 可采用适当措施加强收敛。 图 1 给出了自洽过程, 图中(1), (2), …… 分别表示(1)式、(2)式、……。

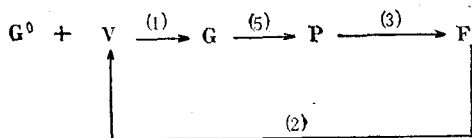


图 1 格林矩阵自洽过程

## 2. 程序移植与算例

最近我们在 CYBER-825/170 机上对 HFG 方法的大型程序包进行调试。 基本程序由联邦德国化学家 J. Ladik 提供。 该程序包由从头算的分子轨道、晶体轨道计算程序和格林函数自洽程序三部分组成, 程序量大, 流动数据多。 经过几个月的努力我们终于将该程序包移植到了 CYBER 机上。 该程序可对给定的宿主多聚链, 在不同的局域杂质下进行系列研究, 也可单独进行分子轨道或晶体轨道计算。 程序在输出宿主链的能带基础上, 给出杂质链的等效杂质势、杂质束缚态、共振态及电荷分布等量。

为了验证移植后程序的可靠性, 我们做了大量的验证和科研性计算, 计算结果能再现文

献的同级计算结果, 甚至更好。 现将准一维无限含 H 局域杂质 Li 链的计算结果报告如下。

含氢杂质 Li 链模型见图 2。 计算时 Li 原

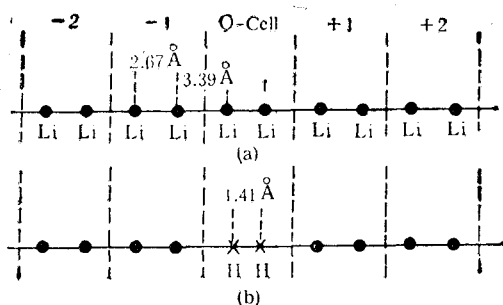


图 2 模型的几何结构

- (a) 一维无限 Li 链;  
(b) 微扰模型, 两个 H 原子取代两个 Li 原子

子的两个 S 轨道用 STO-3G<sup>[5]</sup>。 每个 H 原子也选两个 S 轨道, 用 STO-4-31G<sup>[6]</sup>, 以保证每个晶胞内的维数都为 4 维。 计算时分子簇取五个晶胞大小, 杂质链对应的分子簇以杂质所在的晶胞为中心晶胞。 晶体轨道计算能带时取二级近邻近似。 格林矩阵自洽时取 3 个晶胞共 12 维进行迭代, 且采取冻结芯态近似。 格林矩阵迭代经 18 次后即得稳定的收敛结果。 这里仅将能带结构和原子电荷分布列出。 表 1 是纯 Li 链的能带及引入杂质后原能谱中出现的杂质束缚态和共振态。 纯 Li 链每个 Li 原子具有三个电子, 表 2 给出引入杂质后原子电荷的重新分布。 我们的结果与文献[7]一致, 说明移植是成功的, 同时将 MO 法计算结果并列给出, 以便比较。

表 1 能带和杂质束缚态、共振态 单位: eV

| 能带序号 | 纯 Li 链能带 |          | 杂质链增加的杂质态       |                 |
|------|----------|----------|-----------------|-----------------|
|      | 能带下限     | 能带上限     | MO              | HFG             |
| 1    | -64.2071 | -64.2016 | 束缚态<br>-12.3814 | 束缚态<br>-11.1827 |
| 2    | -64.1964 | -64.1868 |                 |                 |
| 3    | -5.2692  | -3.3461  |                 |                 |
| 4    | .4082    | 5.5774   |                 |                 |
|      |          |          |                 | 共振态<br>-4.9578  |

(下转第 65 页)

THS 来配制标准蛋白液,其标准曲线也能呈现较好的线性关系。

按原法说明,用其它去垢剂(如 NP-40, SDS 或脱氧胆酸盐等)替换 Triton X-100 也能获得类似的效果。但其最适浓度要通过实验来确定。这为含有其它去垢剂的样品的蛋白质测定,提供了可供选择的余地,也扩大了本法的应用范围。

本法同原法一样,均可测定蛋白质浓度低至  $0.2\mu\text{g/ml}$  的样品。不需要特殊仪器,方法简

单,经济,重复性较好,适用于基层单位推广应用。

## 参 考 文 献

- 1 Lowry O H *et al.* *J Biol Chem*, 1951; **193**:265
- 2 Bradford M M. *Anal Biochem*, 1976; **72**:248
- 3 Paterson G L. In Colowick S P, Kaphan N O eds *Methods in Enzymology*, New York: Academic Press, 1983; Vol **91**(part 1): 95—119
- 4 Boratynsk J. *Anal Biochem*, 1985; **148**:213
- 5 管原洁,副岛正美著,张旭译. 蛋白质的定量法. 第 2 版, 北京: 农业出版社, 1981: 194—196

(上接第 67 页)

表 2 纯 Li 链和杂质链的密立根集居数分布

| 晶胞     | -1     |               | 0-Cell        |        | +1            |        |
|--------|--------|---------------|---------------|--------|---------------|--------|
| 纯 Li 链 | 3.0000 | 3.0000        | 3.0000        | 3.0000 | 3.0000        | 3.0000 |
| 杂质链    | MO     | 3.0090 2.9852 | 1.0079 1.0079 |        | 2.9852 3.0090 |        |
|        | HFG    | 2.9859 2.8164 | 1.1820 1.1769 |        | 2.8164 2.9841 |        |

周期性链中引入杂质后,其原能谱中将出现杂质束缚态、共振态等,并使链上电荷重新分布。这种变化在给定链下与杂质的性质及分布相关。HFG 法由于引入了格林函数这一数学工具,使我们可以对局域杂质进行定量的研究。该方法与 MO 法相比物理模型更接近于实际情况,其结果也更具有参考价值 HFG 法是目

前研究局域杂质多聚物结构理论中最为完善的方法之一。我们的工作为进一步研究非对称性杂质多聚链,直至实际生物多聚物分子结构打下了基础。象蛋白质的半导体性与其非周期性成分的关系、多肽链中残基的作用、DNA 长链中的碱基的作用等都是有待进一步研究的问题。

## 参 考 文 献

- 1 Smith P V *et al.* *J Phys C*, 1985; **18**: 3157
- 2 Ladik J, Seel M. *Phys Rev B*, 1976; **13**: 5338
- 3 Seel M, Ladik J. *Phys Rev B*, 1985; **32**: 5124
- 4 Seel M. *Inter J Quantum Chem*, 1984; **26**: 753
- 5 Hebre W J, Steware R F, Popel J A. *J Chem Phys*, 1969; **51**: 2657
- 6 Ditchfield R, Hebre W J, Popel J A. *J Chem Phys*, 1971; **54**: 726
- 7 Chen R S *et al.* *Chem Phys*, 1988; **120**: 177