AECENAR
Association for Economical and Technological Cooperation in the Euro-Asian and North-African Region

تدريبات في مجال النمذجة الجزيئية
MEGBI Training Course
Molecular Modelling

سمر باكوبن
Samar Bakoben

مبني على:
Molecular Modelling (Principles and Applications)
2nd Edition
Andrew R.Leach
ومراجع أخرى

إصدار غير كامل
آخر تعديل17/02/2011

Institute for Genetic Engineering, Ecology and Health (IGEEH)
Karlsruhe, Germany

http://www.aecenar.com/institutes/igeeh
Postal Address: Verein für Gentechnik, Ökologie und Gesundheit (VGÖG) e.V., Haid-und-Neu-Str.7, 76131 Karlsruhe, Germany

مركـز أبحـاث الـشرق الأوسـط للجينـات والتقنيـة البيولوجية
رأسنحاش – قضاء البترون- لبنان
Middle East Genetics and Biotechnology Institute (MEGBI)
Main Road, Ras-Nhache, Batroun, Lebanon
www.aecenar.com/institues/megbi
Email: info@aecenar.com

Contents

1 Useful Concepts in Molecular Modelling

المفاهيم المفيده في النمذجة الجزيئية:/

1.1 Introduction /المقدمة

What is molecular modelling?

"Molecular" clearly implies some connection with molecules. The oxford English Dictionary defines "model" as 'a simplified or idealized description of a system or process, often in mathematical terms, devised to facilitate calculations and predictions'. Molecular modelling would therefore appear to be concerned with ways to mimic the behavior of molecules and molecular systems. Today, molecular modelling is invariably associated with computer modelling, but it is quite feasible to perform some simple molecular modelling studies using mechanical models or pencil, paper and hand calculator. Nevertheless, computational techniques have revolutionized molecular modelling to the extent that most calculations could not be performed without the use of a computer. This is not to imply that a more sophisticated model is necessarily any better than a simple one, but computers have certainly extended the range of models that can be considered and the systems to which they can be applied.

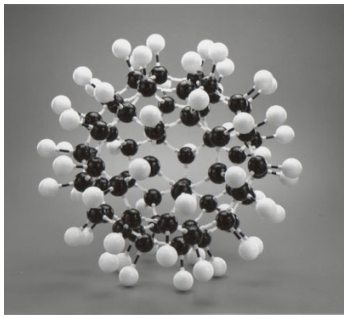

Fig1: Example of Molecular Model (Source: http://www.giantmolecule.com/shop/scripts/prodView.asp?idproduct=6)

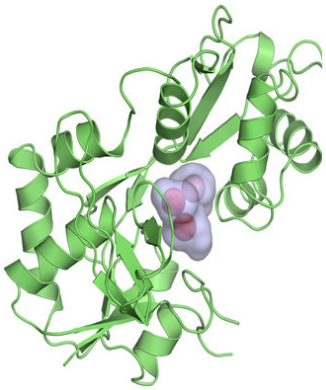

Fig2: Example of Molecular Modelling(Source: http://www1.imperial.ac.uk/medicine/people/r.dickinson/)

ما هي النمذجة الجزيئية؟

"الجزيئية" يعني بوضوح الاتصال مع الجزيئات. ويعرّف قاموس أوكسفورد النموذج *Model* بأنه "وصف مبسط أو مثالي لنظام أو عملية ، في المصطلحات الرياضية كثيراً ما يستخدم لتسهيل العمليات الحسابية والتوقعات".تهتم النمذجة الجزيئية بتقليد سلوك أنظمة الجزيئي والجزيئيات.كما ترتبط هذه النمذجة بشكل ثابت بالنمذجة الحاسوبية.ولكن من الممكن أن تُنجز بعض دراسات النماذج الجزيئية البسيطة باستخدام نماذج ميكانيكية أو قلم ، ورقة ، وآلة حاسبة يدوية. ومع ذلك، أحدثت التقنيات الحاسوبية ثورة في النمذجة الجزيئية إلى درجة أن غالبية الحسابات لا يمكن أن تُنجز بدون إستعمال الحاسوب . هذا لا يعني أن نموذج أكثر تطوراً هو بالضرورة أفضل من أي واحد بسيط ، ولكن أجهزة الكمبيوتر لديها بالتأكيد مجموعة أوسع من النماذج التي يمكن النظر فيها والنظم التي يمكن تطبيقها.

The ‘models’ that most chemists first encounter are molecular models such as the ‘stick’ models devised by Dreiding or the ‘space filling’ models of Corey, Pauling and Koltun (commonly referred to as CPK models). These models enable three-dimensional representations of the structures of molecules to be constructed. An important advantage of these models is that they are interactive, enabling the user to pose ‘what if …’ or ‘is it possible to …’ questions. These structural models continue to play an important role both in teaching, and in research, but molecular modelling is also concerned with some more abstract models, many of which have a distinguished history. An obvious example is quantum mechanics, the foundations of which were laid many years before the first computers were constructed.

There is a lot of confusion over the meaning of the terms ‘theoretical chemistry’, ‘computational chemistry’ and ‘molecular modelling’. Indeed, many practitioners use all three labels to describe aspects of their research, as the occasion demands!

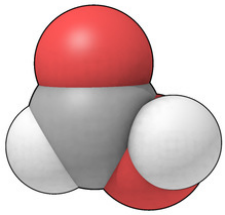

Fig3: space filling model of formic acid
نموذج ‘space-filling’ لحامض الفورميك
(Source: http://www.answers.com/topic/molecular-graphics)

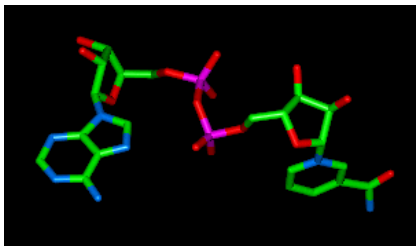

Fig4: Stick model
(Created with Ball View)
‘Stick’ نموذج

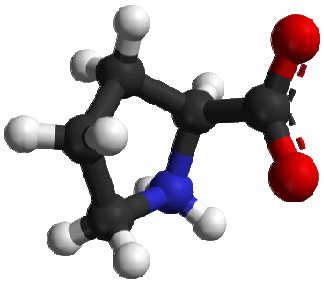

Fig5: ‘Ball and Stick’ model of proline molecule (Source: http://commons.wikimedia.org/wiki/File:L-proline-zwitterion-from-xtal-3D-balls-B.png)

صادف غالبية الكيميائيين في البداية النماذج الجزيئية مثل نماذج الـ"Stick " التي اخترعها Dreiding أو نماذج " space filling" التي اخترعها Corey ، Pauling ، و Koltun (تُعرف عادةً بنماذج CPK).

تتيح هذه النماذج تصوير ثلاثي الأبعاد لتركيبة الجزيئيات التي تُبنى. ومن المزايا المهمة لهذه النماذج هي أنها تفاعلية ، مما يتيح للمستخدم فرصة التساؤل 'ماذا لو...' أو 'هل من الممكن...' .. هذه النماذج الهيكلية لا تزال تلعب دورا هاما سواء في التدريس ، أو في البحوث. ولكن النمذجة الجزيئية تُعنى أيضاً بنماذج نظرية أكثر، بحيث أن العديد منها لديه تاريخ بارز. مثال واضح هو ميكانيكا الكم ، بحيث أن الأسس التي وضعت قبل سنوات عديدة شيدت أجهزة الكمبيوتر الأولى.

يوجد كثير من الإرباك حول معنى المصطلحات التالية: الكيمياء النظرية “theoretical chemistry”، المعلوماتية الكيميائية “computational chemistry” والنمذجة الجزيئية “molecular modeling” . في الواقع يستخدم البعض المصطلحات الثلاثة لوصف جوانب أبحاثهم بحسب ما تدعو الحاجة.

غالبا ما تعتبر "الكيمياء النظرية" مرادفا لميكانيكا الكم ، في حين لا تشمل المعلوماتية الكيميائية ميكانيكا الكم فحسب ، بل أيضا الميكانيكا الجزيئية ، والحد ، والمحاكاة ، وتحليل متعلق بتكوين جزئي وغيرها من الأساليب القائمة على الحاسوب لفهم وتوقع سلوك النظم الجزيئية.

معظم دراسات النمذجة الجزيئية تشمل ثلاث مراحل. في المرحلة الأولى يتم تحديد نموذج لوصف التآثرات الداخلية والتآثرات فيما بين الجزيئيات في النظام. ميكانيكا الكم والميكانيكا الجزيئية هما النموذجين الأكثر استخداماً في النمذجة الجزيئية. هذه النماذج تمكن عملية حساب الطاقة لأي مجموعة ذرات وجزيئات في النظام ، وتسمح للمنمذج the modeler بتحديد كيفية اختلاف طاقة النظام نسبةً إلى تغيّر الذرات والجزيئات المرحلة الثانية من دراسة النمذجة الجزيئية هو الحساب نفسه ، مثل التقليل من الطاقة ، وديناميات الجزيئية أو محاكاة Monte Carlo ، أو بحث متعلق بتكوين جزئي. وأخيرا ، لا بد من تحليل الحسابات ، ليس فقط من أجل حساب الخصائص ولكن أيضا للتأكد من أنه قد أنجز بشكل صحيح.

'Theoretical chemistry' is often considered synonymous with quantum mechanics, whereas computational chemistry encompasses not only quantum mechanics but also molecular mechanics, minimization, simulations, conformational analysis and other computer-based methods for understanding and predicting the behavior of molecular systems. Most molecular modelling studies involve three stages. In the first stage a model is selected to describe the intra- and inter-molecular interactions in the system. The two most common models that are used in molecular modelling are quantum mechanics and molecular mechanics. These models enable the energy of any arrangement of the atoms and molecules in the system to be calculated, and allow the modeler to determine how the energy of the system varies as the positions of the atoms and molecules change. The second stage of a molecular modelling study is the calculation itself, such as an energy minimization, a molecular dynamics or Monte Carlo simulation, or a conformational search. Finally, the calculation must be analyzed, not only to calculate properties but also to check that it has been performed properly.

1.2 Coordinate Systems/*نظم التنسيق*

من الواضح أن من المهم أن يكون هناك القدرة على تحديد مواقع الذرات و / أو الجزيئات الموجودة في النظام، في برنامج النمذجة. هناك طريقتين مشتركتين للقيام بذلك.النهج الأكثر دقة هو تحديد إحداثيات الديكارتي (Cartesian coordinates) (x,y,z) لجميع الذرات الموجودة. النهج البديل هو استخدام الإحداثيات الداخلية(internal coordinates) ، التي تصف موقف كل ذرة نسبةً إلى الذرات الأخرى في النظام. تكتب الإحداثيات الداخلية عادةً على شكل مصفوفة زي (Z-matrix).

It is obviously important to be able to specify the positions of the atoms and/or molecules in the system to a modeling program. There are two common ways in which this can be done. The most straightforward approach is to specify the Cartesian (x, y, z) coordinates of all the atoms present. The alternative is to use internal coordinates, in which the position of each atom is described relative to other atoms in the system. Internal coordinates are usually written as a Z-matrix. The Z-matrix contains

one line for each atom in the system.

تحتوي المصفوفة (Z-matrix) على سطر واحد عن كل ذرة في النظام.

A sample Z-matrix for the staggered conformation of ethane (see Fig6) is as follows:

مثال (Z-matrix) لتشكل متداخل من الإيثان (Ethane)(انظر Fig6) كما يلي :

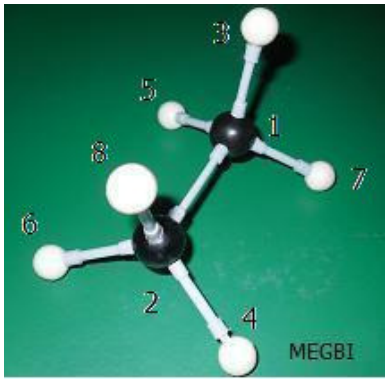

Fig6 : The staggered conformation of ethane.

```
1  C
2  C  1.54  1
3  H  1.0   1  109.5  2
4  H  1.0   2  109.5  1  180.0  3
5  H  1.0   1  109.5  2  60.0   4
6  H  1.0   2  109.5  1 -60.0   5
7  H  1.0   1  109.5  2  180.0  6
8  H  1.0   2  109.5  1  60.0   7
```

```
1  C
2  C  1.54  1
3  H  1.0   1  109.5  2
4  H  1.0   2  109.5  1  180.0
3
5  H  1.0   1  109.5  2  60.0
4
6  H  1.0   2  109.5  1 -60.0
5
7  H  1.0   1  109.5  2  180.0
6
8  H  1.0   2  109.5  1  60.0
7
```

In the first line of the Z-matrix we define atom1, which is a carbon atom. Atom number2 is also a carbon atom that is a distance of 1.54 Aº from 1 (columns 3 and 4). Atom 3 is a hydrogen atom that is bonded to atom 1 with a bond length of 1.0 Aº. The angle formed by atoms 2-1-3 is 109.5º, and the torsion angle (defined in fig7) for atoms 4-2-1-3 is 180º. Thus for all except the first three atoms, each atom has three internal coordinates: the distance of the atom from one of the atoms previously defined, the angle formed by the atom and two of the previous atoms, and the torsion angle defined by the atom and three of the previous atoms. Fewer internal coordinates are required for the first three atoms because the first atom can be placed anywhere in space (and so it has no internal coordinates); for the second atom it is only necessary to specify its distance from the

في السطر الأول من المصفوفة زي(Z-matrix) نحدد الـذرة1 (Atom1)، وهـو ذرة كربـون. الـذرة2 (Atom2) هـي أيـضاً ذرة كربـون وتقـع علـى مـسافة 1،54 Aº مـن الـذرة1 (الأعمـدة 3 و 4). الـذرّة 3 (Atom3) هـي ذرة هيدروجين متصلة بذرة1 بطول 1،0 Aº. تكون الذرات 3-1-2 زاوية 109،5 درجة ، والزاويـة الملتويـة (المعـرّف فـي الـشكل Fig7) للذرات 3-1-2-4 تساوي 180 درجة. وهكذا لجميع الذرات باستثناء الثلاثة الأولى ، كل ذرة لديها ثلاثة إحداثيات داخلية (internal coordinates): المسافة من الذرة إلى إحدى الذرات المحددة سابقاً ، الزاوية التي شكلتها الذرة مع اثنين من الذرات السابقة ، وزاوية الالتواء التي تحددها الذرة مع ثلاثة من الذرات السابقة. تطلب الإحداثيات الداخلية الأقل من أجل الذرات الثلاث الأولى لأن الذرة الاولى ممكن أن تكون في أي مكان في الفضاء (ولذا فإنه لا يوجد لديها أي إحداثيات داخلية) ، وبالنسبة للذرة الثانية

first atom and then for the third atom only a distance and an angle are required.

فمن الضروري، فقط تحديد المسافة التي تبعدها عن ذرة الأولى، ومن ثم تطلب المسافة والزاوية فقط للذرة الثالثة.

It is always possible to convert internal to Cartesian coordinates and vice versa. However, one coordinate system is usually preferred for a given application. Internal coordinates can usefully describe the relationship between the atoms in a single molecule, but Cartesian coordinates may be more appropriate when describing a collection of discrete molecules.

من الممكن دائما تحويل من إحداثيات داخلية (internal) إلى إحداثيات ديكارتية (Cartesian) والعكس بالعكس. ومع ذلك ، يفضل عادةً تنسيق واحد فقط لتطبيق نظام معين. يمكن للإحداثيات الداخلية أن تصف العلاقة بين الذرات على نحو مفيد في جزيء (molecule) واحد ، ولكن الإحداثيات الديكارتية (Cartesian coordinates) قد تكون الأنسب عند وصف مجموعة من جزيئات منفصلة.

Internal coordinates are commonly used as input to quantum mechanics programs, whereas calculations using molecular mechanics are usually done in Cartesian coordinates. The total number of coordinates that must be specified in the internal coordinate system is six fewer than the number of Cartesian coordinates for a non-linear molecule. This is because we are at liberty to arbitrarily translate and rotate the system within Cartesian space without changing the relative positions of the atoms.

يشاع استخدام الإحداثيات الداخلية كمدخل لبرامج ميكانيكا الكم (quantum mechanics) ، في حين أن العمليات الحسابية باستخدام الميكانيكا الجزيئية تتم عادة في الإحداثيات الديكارتية. إجمالي عدد الإحداثيات التي يجب أن تحدد في النظام الداخلي هي ستة أقل من عددها في الإحداثيات الديكارتية لجزيء غير خطي (non-linear). لأنه بإمكاننا تدوير النظام بحرية داخل الفضاء الديكارتي دون تغيير الأوضاع النسبية للذرات.

What is a Torsion angle?

A torsion angle A-B-C-D is defined as the angle between the planes A, B, C and B, C, D. A torsion angle can vary though 360º although the range -180º to +180º is most commonly used.

ماهي زاوية الإلتواء؟

تُعرف زاوية الالتواء ABCD بأنها الزاوية الواقعة بين ABC و BCD. ويمكن لزاوية الالتواء أن تتراوح بين -180 درجة مئوية و +180 درجة.

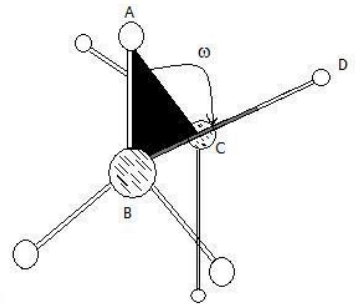

Fig7

1.3 Potential Energy Surfaces/*أسطح الطاقة الكامنة*

In molecular modeling the Born-Oppenheimer approximation is invariably assumed to operate. This enables the electronic and nuclear motions to be separated; the much smaller mass of the electrons means that they can rapidly adjust to any change in the nuclear positions. Consequently, the energy of a molecule in its ground electronic state can be considered a function of the nuclear coordinates only. If some or all of the nuclei move then the energy will usually change. The new nuclear positions could be the result of a simple process such as a single bond rotation or it could arise from the concerted movement of a large number of atoms. The magnitude of the accompanying rise of fall in the energy will depend upon the type of change involved. For example, about 3 kcal/mol is required to change the covalent carbon-carbon bond length in ethane by 0.1Aº away from its equilibrium value, but only about 0.1kcal/mol is required to increase the non-covalent separation between two argon atoms by 1Aº from their minimum energy separation. For small isolated molecules, rotation about single bonds usually involves the smallest changes in energy. For example, if we rotate the carbon-carbon bond in ethane, keeping all of the bond lengths and angles fixed in value, then the energy varies in an approximately sinusoidal. The energy in this case can be considered a function of a single coordinate only (i.e. the torsion angle of the carbon-carbon bond), and as such can be displayed graphically, with energy along one axis and the value of the coordinate along the other.

Changes in the energy of a system can be considered as movements on a

في النمذجة الجزيئية ، يفترض دائما استخدام طريقة (Born-Oppenheimer approximation) للتقدير التقريبي. مما يسمح بفصل الحركات الالكترونية والنووية ; كتلة الإلكترونات الأصغر, تعني أن هذه الكتلة قادرة على التكيف بسرعة مع أي تغيير في المواقف النووية. وبالتالي ، يمكن اعتبار طاقة الجزيء في حالتها الالكترونية، وظيفة للإحداثيات النووية فقط. إذا انتقلت بعض أو كل النواة فإن الطاقة تغيير عادة. يمكن للمواقع النووية الجديدة أن تكون نتيجة لعملية بسيطة مثل دوران الرابط المفرد (single bond rotation) أو يمكن أن تنشأ نتيجة حركة متضافرة من عدد كبير من الذرات. تعتمد حجم الزيادة المصاحبة للهبوط في الطاقة على نوع التغيُّر المعني. على سبيل المثال ، يُطلب حوالي 3 كيلو كالوري / مول (3 kcal/mol) لتغيير طول الـ covalent bond بين الكربون-كربون في الإيثان (ethane) إلى نحو 0.1 A درجة بعيدا عن قيمة توازنها ، ولكن يُطلب فقط حوالي 0.1 كيلو كالوري / مول (0.1 kcal/mol) لزيادة التباعد الـ non-covalent بين ذرتين من الأرجون Argon بنحو 1 A درجة من تباعد الطاقة الأدنى. بالنسبة للجزيئات الصغيرة المعزولة ، فإن دوران الروابط المفردة (single bonds) عادة ما ينطوي على أصغر التغيرات في الطاقة. على سبيل المثال ، إذا قمنا بتدوير روابط الكربون_الكربون في غاز الإيثان ، مع حفظ قيمة طول جميع الروابط والزوايا الثابتة، فإن الطاقة تختلف بشكل جيبي (sinusoidal) تقريبا. يمكن اعتبار الطاقة في هذه الحالة وظيفة single coordinate فقط (مثل زاوية الالتواء في الرابط بين الكربون_كربون) ، ويمكن عرض هذه بيانياً ، بوضع الطاقة على طول محور الأول وقيمة الإحداثيات (coordinate) على طول المحور الآخر. ويمكن اعتبار التغييرات في طاقة النظام كتحركات على "السطح" متعددة الأبعاد تسمى طاقة السطح.

multidimensional ‘surface’ called the energy surface.

1.4 Molecular Graphics/*رسومات الجزيئية*

Molecular graphics (MG) is the discipline and philosophy of studying molecules and their properties through graphical representation. IUPAC limits the definition to representations on a "graphical display device".

Computer graphics has had a dramatic impact upon molecular modelling.
It is the interaction between molecular graphics and the underlying theoretical methods that has enhanced the accessibility of molecular modelling methods and assisted the analysis and interpretation of such calculations.

Over the years, two different types of molecular graphics display have been used in molecular modelling. First to be developed were vector devices, which construct pictures using an electron gun to draw lines (or dots) on the screen, in a manner similar to an oscilloscope. Vector devices were the mainstay of molecular modelling for almost two decades but have now been largely superseded by raster devices. These divide the screen into a large number of small "dots", called pixels. Each pixel can be set to any of a large number of colors, and so by setting each pixel to the appropriate color it is possible to generate the desired image.
Molecules are most commonly represented on a computer graphics using stick' or 'space filling' representations. Sophisticated variations on these two basic types have been developed, such as the ability to color molecules by atomic number and the inclusion of shading and lighting effects, which give 'solid' models a more realistic appearance.
Computer-generated models do have some

رسومات الجزيئية (MG) هي الانضباط وفلسفة دراسة الجزيئات وخصائصهم من خلال الرسم. اقتصر تعريف IUPAC للـMG على أنه "جهاز عرض الرسومات" .
كان لرسومات الحاسوب أثر كبير على النمذجة الجزيئية. إن التفاعل بين الرسومات والأساليب الجزيئية الكامنة وراء النظرية ، عززت إمكانية الوصول إلى أساليب النمذجة الجزيئية وساعدت في تحليل وتفسير مثل هذه الحسابات.

على مر السنوات، تم استخدام نوعين مختلفين من عرض الرسومات الجزيئية في النمذجة الجزيئية.
الأول، الأجهزة الناقلة (vector devices) ، التي تقوم ببناء الصور باستخدام بندقية إلكترونية لرسم خطوط (أو نقاط) على الشاشة ، بطريقة مشابهة للذبذبات. وكانت هذه الأجهزة عماد النمذجة الجزيئية على مدى عقدين من الزمن تقريبا ولكن الآن حلت محله الأجهزة النقطية (raster devices) إلى حد كبير. يمكن ضبط كل بكسل على لون معين من الألوان الكثيرة، وذلك من خلال وضع كل بكسل على اللون المناسب لتوليد الصورة المطلوبة.
غالباً ما تكون الجزيئات ممثلة على رسومات الحاسوب باستخدام 'stick أو 'space filling' .
وقد تم إضافة بعض التطويرات على هذين النوعين الأساسين، مثل القدرة على تلوين الجزيئات بواسطة رقم الذرّة، وإدراج التظليل وتأثيرات الإضاءة، التي تعطي النماذج الصلبة مظهر أكثر واقعية.
إن المقارنة بين النماذج التي يوجدها الحاسوب مع نظرائهم الميكانيكية لها بعض المزايا. منها خاصةً، أولاً حقيقة أن نموذج يمكن أن يقدّم

advantages when compared with their mechanical counterparts. Of particular importance is the fact that a computer model can be very easily interrogated to provide quantitative information, from simple geometrical measures such as the distance between two atoms to more complex quantities such as the energy or surface area. Quantitative information such as this can be very difficult if not impossible to obtain from a mechanical model. Nevertheless, mechanical models may still be preferred in certain types of situation due to the ease with which they can be manipulated and viewed in three dimensions.

A computer screen is inherently two-dimensional, whereas molecules are three-dimensional objects. Nevertheless, some impression of the three-dimensional nature of an object can be represented on a computer screen using techniques such as depth cueing (in which those parts of the object that are further away from the viewer are made less bright) and through the use of perspective. Specialized hardware enables more realistic three-dimensional stereo images to be viewed. In the future 'virtual reality' systems may enable a scientist to interact with a computer-generated molecular model in much the same way that a mechanical model can be manipulated.

Even the most basic computer graphics program provides some standard facilities for the manipulation of models, including the ability to translate, rotate and 'zoom' the model towards and away from the viewer. More sophisticated packages can provide the scientist with quantitative feedback on the effect of altering the structure. For example, as a bond is rotated then the energy of each structure could be calculated and displayed interactively.

For large molecular systems it may not always

الكمبيوتر بكل سهولة معلومات كميّة عن القياسات الهندسية البسيطة مثل بعد المسافة بين اثنين من الذرات إلى كميات أكثر تعقيدا مثل مجال الطاقة أو السطح. ولكن الحصول على معلومات كميّة كالتي ذُكرت، قد يكون صعب جدا إن لم يكن مستحيلاً ، الحصول عليها من النماذج الميكانيكية. . ومع ذلك ، لا يزال استعمال النماذج الميكانيكية مفضلاً في بعض الأوضاع بسبب سهولة التلاعب بها وعرضها الثلاثي الأبعاد.

ثانياً إن شاشة الكمبيوتر بطبيعتها ثنائية الأبعاد ، في حين أن الجزيئات هي كائنات ثلاثية الأبعاد. ومع ذلك ، يمكن لبعض الأفكار ذات طبيعة ثلاثية الأبعاد للكائن أن تُمثّل على شاشة الكمبيوتر باستخدام تقنيات مثل عمق cueing (أجزاء الجسم الأكثر بعداً تكون أقل بريقاً) ومن خلال استخدام الرسم المنظوري. تمكن الأجهزة المتخصصة عرض مجسم أكثر واقعية بصور ثلاثية الأبعاد. إن أنظمة "الواقع الإفتراضي" قد تمكّن العالم (مفرد علماء) في المستقبل، من التفاعل مع النماذج الجزيئية التي يوجدها الحاسوب، بنفس الطريقة التي يمكن التفاعل فيها مع النماذج الميكانيكية.

في عالم النمذجة الجزيئية الحاسوبية ، نجد أن حتى أبسط برامج رسومات الحاسوب يوفر بعض التسهيلات الأساسية للتلاعب في النماذج ، بما في ذلك القدرة على الترجمة ، وتدوير و'تقريب' النموذج نحو وبعيدا عن المشاهد. إن أكثر المجموعات تطوراً ، تُقدَّم للعالِم (مفرد علماء) ردود الفعل الكمية للبنية على أثر تغـُّيرها.على سبيل المثال ، في حال تدوير الرابط ، تُحتسب طاقة كل بنية ويتم عرضها تلقائياً.

في الأنظمة الجزيئية الكبيرة قد لا يكون مرغوب دائماً أن تشمل صورة الكمبيوتر كل الذرّات. إذ أن العدد الهائل من الذرّات يمكن أن ينتج صورة

be desirable to include every single atom in the computer image; the sheer number of atoms can result in a very confusing and cluttered picture. A clearer picture may be achieved by omitting certain atoms (e.g. hydrogen atoms) or by representing groups of atoms as single 'pseudo-atoms'. The techniques that have been developed for displaying protein structures nicely illustrate the range of computer graphics representation possible. Proteins are polymers constructed from amino acids, and even a small protein may contain several thousand atoms. One way to produce a clearer picture is to dispense with the explicit representation of any atoms and to represent the protein using a 'ribbon'. Proteins are also commonly represented using the cartoon drawings developed by J Richardson.

مشوشة ومربكة جدا. يمكن التوصل إلى صورة أوضح عن طريق حذف ذرات معينة (مثل ذرات الهيدروجين) أو من خلال تمثيل مجموعات من الذرات في شبه ذرة واحدة (ذرة زائفة). تَعرُض التقنيات ، التي تم تطويرها لعرض بنية البروتين، مجموعة من تمثيل رسومات الحاسوب الممكنة. البروتينات هي بوليمرات مركّبة من الأحماض الأمينية، وحتى البروتين الصغير قد يحتوي على عدة آلاف من الذرات. الطريقة الوحيدة لإنتاج صورة واضحة هو الاستغناء عن تمثيل مفصّل لكل الذرات وتمثيل البروتين باستخدام 'الشريط'. الطريقة الوحيدة لإنتاج صورة واضحة هو الاستغناء عن تمثيل شامل لكل الذرات والقيام بتمثيل البروتين باستخدام 'شريط'. تمثل البروتينات أيضا باستخدام رسومات الكرتون التي وضعها ج.ريتشاردسون (J Richardson).

1.5 Surfaces/*مساحات السطح*

Many of the problems that are studied using molecular modelling involve the non-covalent interaction between two or more molecules. The study of such interaction is often facilitated by examining the van der waals, molecular or accessible surfaces of the molecule. The van der waals surface is simply constructed from the overlapping van der waals spheres of the atoms, Fig 8. It corresponds to a CPK or space-filling model. Let us now consider the approach of a small 'probe' molecule, represented as a single van

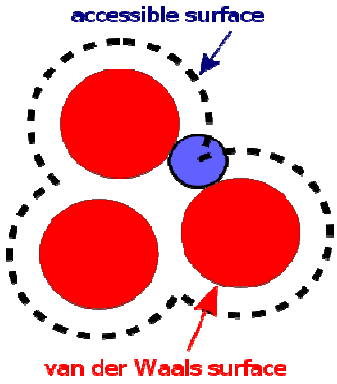

Fig 8: The van der Waals surface is shown in red. The accessible surface is drawn with dashed lines and is created by tracing the center of the probe sphere (in blue) as it rolls along the van der Waals surface.(Source: http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible_surface)

إن العديد من المشاكل التي درست باستخدام النمذجة الجزيئية ، تنطوي على التآثر غير التساهمي بين اثنين أو أكثر من الجزيئات. كثيراً ما تسهل دراسة فان دير فال (van der waals) للجزيء والأسطح الجزيئية المتاحة، مثل هذا التفاعل. يتألف سطح فان دير فال (van der waals) ببساطة من تداخل فان دير فال (van der waals) في مجالات الذرات (كما توضح الصورة fig8). وهو يمثّل نموذج CPK أو نموذج space-filling. دعونا ننظر الآن إلى اقتراب جزيء صغير'متوقع' ، مُمَثّل بجسم فان دير فال كروي واحد ، إلى سطح

der waals sphere, up to the van der waals surface of a larger molecule.
The finite size of the probe sphere means that there will be regions of ‘dead space’, crevices that are not accessible to the probe as it rolls about on the larger molecule.

جزيء فان دير فال أكبر .
الحجم المحدود للجسم الكروي المتوقّع يعني أنه ستكون هناك مناطق 'مساحة ميتة'.لا يستطيع الجسم المتوقع أن يصل إلى الشقوق لأنها تلتف حول جزيّء أكبر.

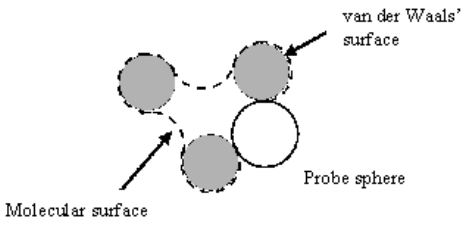

Fig9 : (Source: http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03_surfarea.html(

This is illustrated in fig 1.4. The amount of dead space increases with the size of the probe; conversely, a probe of zero size would be able to access all of the crevices. The molecule surface contains two different types of surface element. The contact surface corresponds to those regions where the probe is actually in contact with the van der waals surface of the ‘target’. The re-entrant surface regions occur where there are crevices that are too narrow for the probe molecule to penetrate. The molecular surface is usually defined using a water molecule as the probe, represented as a sphere of radius 1.4 A°.

يزداد عدد المساحات الميتة مع تزايد عدد الآجسام المتوقعة. وبالعكس إن الجسم المتوقع الذي يساوي حجمه صفر، يمكنه الوصول إلى كل الشقوق. يحتوي سطح الجزيء على نوعين مختلفين من عنصر السطح . يشير السطح المحتك، إلى تلك المناطق حيث أن الجسم المتوقع على احتكاك مع سطح فان دير فال 'الهدف'. تظهر منطقة الـ re-entrant surface حيث تتواجد الشقوق الضيقة التي لا تسمح بدخول الجزيّء المتوقع.غالباً ما يُحدّد سطح الجزيّء باستخدام جزيّء من الماء كجسم متوقع مُمثَّل في جسم كروي ، يبلغ شعاعه 1.4 ألف درجة.

The accessible surface is also widely used. As originally defined by Lee and Richards this is the surface that is traced by the center of the probe molecule as it rolls on the van der waals surface of the molecule (Fig.1.4). The center of the probe molecule can thus be placed at any point on the accessible surface and not penetrate the van der waals spheres of the atoms in the molecule.

تستخدم الـ accessible surface أيضاً بشكل واسع. وهي (بحسب تعريف Lee و Richards الأصلي) السطح الممتد من وسط أو مركز الجزّيء المتوقّع إلى ما حول سطح فان دير فال للجزيّء (Fig.1.4) . وبالتالي يمكن وضع مركز الجزيّء على أي نقطة في الـ accessible surface دون أن يدخل الجسم الكروي للذرّات إلى داخل الجزيّء.

1.6 Computer Hardware and Software/ *أجهزة وبرمجيات الكمبيوتر*

The workstations that are commonplace in many laboratories now offer a real alternative to centrally maintained 'supercomputers' for

تقدم أماكن العمل الموجودة في العديد من المختبرات بديلا للحواسيب المركزية العملاقة

'supercomputers' التـي تقـوم بالعمليـات الحـسابية للنمذجة الجزيئية ، بحيث يكرّس مكـان العمل أو حتـى جهـاز كمبيـوتر شخـصي لمهمـة واحـدة، فـي حـين أن الحاسوب العملاق يكون مشترك مع عدة مستخدمين آخرين. ومع ذلك، في المستقبل القريب سيكون هنـاك دائما بعض الحسابات التي تتطلب القوة التـي لا يمكن ان يقـدمها إلا الحاسـوب العمـلاق فقـط. إن سـرعة أي نظـام حاسـوب مقيـدة بالـسرعة التـي تنتقـل فيهـا الإشـارات الكهربائيـة. وهذا يعنـي أنـه سيأتي وقت لا يمكن إحراز المزيد من التحسينات باستخدام الأجهزة 'التقليديـــة' ذات معـــالج واحـــد لهندســـة متسلـــسلة، والحواسيب المتوازيـة سـوف تلعـب دورا أكثـر أهميـة من أي وقت مضى.

molecular modelling calculations, especially as a workstation or even a personal computer can be dedicated to a single task, whereas the supercomputer has to be shared with many other users. Nevertheless, in the immediate future there will always be some calculations that require the power that only a supercomputer can offer. The speed of any computer system is ultimately constrained by the speed at which electrical signals can be transmitted. This means that there will come a time when no further enhancements can be made using machines with 'traditional' single-processor serial architectures, and parallel computers will play an ever more important role.

يتطلب أداء العمليات الحسابية للنمذجة الجزيئية أيضا بـــرامج مناســـبة (البرنـــامج). تتـــراوح البرمجيـــات المستخدمة في النمذجة الجزيئية بين البرامج البسيطة التي تؤدي مهمة واحدة فقط والبرامج الشديدة التعقيد التي تقوم بدمج العديد من الطرق المختلفة. هناك ثلاثة أنواع من البرامج التي تم استخدامها على نطاق واسع جدا : سلسلة برامج غاوسي Gaussian لتنفيذ *ab intio* ميكانيكا الكم[1] ، وبـرامج AMPAC / MOPAC لميكانيكـــا الكـــم شـــبه التجريبيـــة وبرنـــامج MM2 للميكانيكيا الجزيئية.

To perform molecular modelling calculations one also requires appropriate programs (the software). The software used by molecular modelers ranges from simple programs that perform just a single task to highly complex packages that integrate many different methods. There is three items of software have been so widely used: the Gaussian series of programs for performing *ab intio* quantum mechanics, the MOPAC/AMPAC programs for semi-empirical quantum mechanics and the MM2 program for molecular mechanics.

1.7 Units of Length and Energy/ *وحدات الطول والطاقة*

يتم تعريف Z-matrix باستخدام انجستروم كوحدة للطـول (1انجـستروم ≡10^{-10} م ≡ 100 بيكـومتر). انجـستروم هـي وحدة غير تابعة للنظام الدولي للوحدات ، ولكنهـا ملائمـة جدا للاستخدام، و تتراوح معظم أطوال الروابط بين 1- 2

Z-matrix is defined using the angstrom as the unit of length (1 A°≡ 10^{-10} m≡100pm). The angstrom is a non-SI (International System of units) unit but is a very

[1] *Ab initio quantum chemistry methods are computational chemistry methods based on quantum chemistry/* أساليب *Ab initio*.هي من طرق المعلوماتية الكيميائية التي تستند إلى كيمياء الكم (بحسب موسوعة ويكيبديا الإلكترونية)

convenient one to use, as most bond lengths are of the order of 1-2 A°. One other very commonly non-SI unit found in molecular modelling literature is the kilocalorie (1 kcal≡4.1840 kJ). Other systems of units are employed in other types of calculation, such as the atomic units used in quantum mechanics.

انجـــــــــــــــــــــــــــــــــستروم.
كمـا أن هنـاك وحـدة أخـرى تـستخدم فـي كتـب النمذجـة الجزيئيـة،وهي غيـر تابعـة للنظـام الـدولي للوحـدات : السعرات الحرارية kilocalorie (1 سعرة حرارية ≡ 4،1840 كيلوجـول). وهنـاك أيـضاً أنظمـة أخـرى مـن الوحدات تستخدم في أنواع أخرى من الحسابات، مثل الوحدة الذرّية التي تستخدم في ميكانيكا الكم.

1.8 Mathematical Concepts/ *المفاهيم الرياضية*

A full appreciation of all the techniques of molecular modelling would require a mathematical treatment. However, a proper understanding does benefit from some knowledge of mathematical concepts such as vectors, matrices, differential equations, complex numbers, series expansions and lagrangian multipliers and some very elementary statistical concepts.

يجب القيام بالمعالجة الرياضية، من أجل تقدير جميع تقنيات النمذجة الجزيئية. لذلك ، يجب معرفة بعض المفـــاهيم الرياضـــية مثـــل المتّجـــه vector ، المـصفوفات matrices، المعـادلات التفاضـلية differential equations ، والأرقام المعقدة complex numbers ، سلسلة التوسعات ، ومضاعفات لاغرانج وبعض المفاهيم الإحصائية الأولية.

1.9 References / المراجع

1. *http://www.giantmolecule.com/shop/scripts/prodView.asp?idproduct=6*
2. *http://www1.imperial.ac.uk/medicine/people/r.dickinson/*
3. *http://www.answers.com/topic/molecular-graphics*
4. *http://commons.wikimedia.org/wiki/File:L-proline-zwitterion-from-xtal-3D-balls-B.png)*
5. *http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible_surface*
6. *http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03_surfarea.html*

2 Computational Quantum Mechanics
معلوماتية ميكانيكا الكم/

2.1 Introduction / مقدمة

There are number of quantum theories for treating molecular systems. The one which has been widely used is molecular orbital theory. However, alternative approaches have been developed, some of which we shall also describe, albeit briefly. We will be primarily concerned with the ab initio and semi-empirical approaches to quantum mechanics but will also mention techniques such as Huckel theory, valence bond theory and Density functional.

هناك عدد من نظريات الكم لمعالجة الأنظمة الجزيئية. وتعتبر نظرية المدار الجزيئي ، النظرية الأكثر استعمالاً. كما تم وضع بعض النهج الأخرى.نذكر أولاً مناهج الـab initio والـ semi-empirical لميكانيكا الكم.كما نذكر أيضاً بعض التقنيات مثل نظرية Huckel ، نظرية تكافؤ السندات valence bond و نظرية الكثافة الوظيفية Density functional.

The starting point for any discussion of quantum mechanics is the Schrödinger equation. The full , time-dependent form of this equation is:

إن معادلة شرودنغر Schrödinger هي نقطة الإنطلاق لأية مناقشة في ميكانيكا الكم. النموذج الكامل للمعادلة المتعلقة بالزمن هو

eq.2,1
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V\right)\Psi(\mathbf{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t)$$

Eq. (2,1) refers to a single particle (e.g. an electron) of mass m which is moving through space (given by a position vector $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{xi} + \boldsymbol{yj} + \boldsymbol{zk}$) and time (t) under the influence of an external field V (which might be the electrostatic potential due to the nuclei of a molecule). h is Planck's constant divided by 2π and i is the square root of -1. Ψ is the wavefunction which characterizes the particle's motion; it is from the wavefunction that we can derive various properties of the particle. When the external potential V is independent of time then the wavefunction

يشير Eq. (2,1) إلى جسيم (مثل الإلكترون) لكتلة m يتحرك عبر الفضاء (يُحدّد بواسطة متجّه $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{xi} + \boldsymbol{yj} + \boldsymbol{zk}$) والوقت (t) تحت تأثير الحقل الخارجي V (التي قد يكون إمكانية الكهرباء المرتبطة بنوى الجزيء). h هو قيمة Planck الثابتة مقسومة على 2π . i هو الجذر التربيعي لـ-1 . Ψ هو الدالة الموجية الذي يميز حركة الجسيمات. الذي هو بالتالي من الدالة الموجيّة التي تمكننا من استنتاج الخصائص المختلفة للجسيمات. عندما تكون الكتلة الخارجية V غير مرتبطة بالوقت، يُمكن كتابة الدالة الموجيّة كنتيجة لجزء مكاني وزماني:

can be written as the product of a spatial part and time part: $\Psi(r,t) = \psi(r)\,T(t)$. We shall only consider situations where the potential is independent of time, which enables the time-dependent Schrödinger equation to be written in the more familiar, time-independent form:

يجب أن تُأخذ الحالات بعين $\Psi(r,t) = \psi(r)\,T(t)$. الإعتبار، عندما تكون الكتلة غير مرتبطة بالوقت، مما يسمح لمعادلة شرودنغر المرتبطة بالوقت، بأن تكتب على هذا النحو الغير مرتبط بالوقت:

eq.2,2

$$E\psi(r) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(r) + V(r)\psi(r).$$

E is the energy of the particle and we have used the abbreviation ∇^2 (pronounced 'del squared'):

E هي طاقة الجسيم. وقد تم استعمال هذا الإختصار ∇^2 (المسمّى 'del squared')

eq.2,3

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

It is usual to abbreviate the left-hand side of eq. (1,1) to $\hat{H}\,\Psi$, where $\hat{H}$ is the Hamiltonian operator:

عادةً ما تُختصر الجهة اليسرى من المعادلة رقم (1,1) إلى $\hat{H}\,\Psi$ بحيث أن الـ $\hat{H}$ هي Hamiltonian operator:

eq.2,4

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

This reduces the Schrödinger equation to $\hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{E\Psi}$. To solve the Schrödinger equation it is necessary to find values of E and functions Ψ. The Schrödinger equation falls into the category of equations known as partial differential eigenvalue equations in which an operator acts on a function (the eigenfunction) and returns the function multiplied by a scalar (the eigenvalue). A simple example of an eigenvalue equation is:

مما يختصر معادلة شرودنغر إلى $\hat{\mathbf{H}}\boldsymbol{\Psi} = \boldsymbol{E\Psi}$ لحلّ هذه المعادلة، يجب إيجاد قيمة الـ E والـ Ψ. تقع معادلة شرودنغر داخل فئة المعادلات المعروفة بالتفاضل الجزئي لمعادلات eigenvalue، حيث يقوم الـoperator بالتأثير على وظيفة (eigenfunction) ويرُدها مضروبة بـ scalar (eigenvalue). مثال بسيط على معادلة eigenvalue:

Eq.2,5

$$\frac{d}{dx}(y) = ry$$

The operator here is d/dx. One eigenfunction of this equation is $y=e^{ax}$ with the eigenvalue r being equal to a. Eq.1,5 is a first-order differential equation. The Schrödinger equation is a second-order differential equation as it involves the second derivative of Ψ. A simple example of an equation of this type is

المشغّل هنا هو d/dx . وظيفة الـ Eigen لهذه المعادلة هي: $y=e^{ax}$ زائد r (قيمة الـEigen) تساوي a . تنتمي المعادلة 1,5 إلى الترتيب التفاضلي الأول. وتنتمي معادلة شرودنغر إلى الترتيب التفاضلي الثاني، وتشمل المشتق الثاني لـΨ. مثال بسيط لمعادلة من هذا النوع:

Eq.2,6

$$\frac{d^2y}{dx^2} = ry$$

The solutions of eq.2,6 have the form $y = A\cos kx + B\sin kx$, where A, B and k are constants. In the Schrödinger equation Ψ is the eigenfunction and E the eigenvalue.

يتخذ حلّ المعادلة 2, 6كل $y = A\cos kx + B\sin kx$ ، حيث أن A,B,k ثابتون.في معادلة شرودنغر، Ψ هي وظيفة الـ Eigen والـE هي قيمتها.

2.1.1 Operators / المشغّلون

The most commonly used operator is that for the energy, which is the Hamiltonian operator itself, Ĥ. The energy can be determined by calculating the following integral:

إن مشغل هاميلتون للطاقة هو المشغل الأكثر شيوعاً. يمكن احتساب الطاقة من خلال احتساب هذا التكامل:

Eq.2,7

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \hat{H}\Psi dT}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \Psi dT} \Rightarrow \int \Psi * \hat{H}\Psi dT = \int \Psi * E\Psi dT$$

(Ψ*) : the wavefunction may be a complex number.
E: scalar and so can be taken outside the integral.
If the wavefunction is normalized then the denominator in eq.2,7 will equal 1.
The Hamiltonian operator is composed of two parts that reflect the contributions of: kinetic and potential energies to the total energy. The kinetic energy operator is:

(Ψ*): الدالة الموجية قد تكون عدد مركّب.
E: يمكن أن تخرج من التكامل. إذا كانت الدالة الموجية طبيعية فإن المخرج في المعادلة eq.2,7 يساوي 1.

يتألف مشغل هاميلتون من جزئين،بحيث تعكس إسهامات : الطاقة الحركية و طاقة الوضع على إجمالي الطاقة. مشغّل الطاقة الحركية هو:

Eq.2,8

$$-\frac{h^2}{2m}\nabla^2$$

ويشمل مشغّل طاقة الوضع ضرب العبارة الجبرية المناسبة لإمكانات الطاقة. بالنسبة لإلكترون في ذرّة أو جزيّء معزول، يشمل مشغّل طاقة الوضع التفاعلات الكهروستاتيكية بين الإلكترون والنواة و التآثرات بين الإلكترون والإلكترونات الأخرى. بالنسبة لإلكترون واحد ونواة واحدة مع زد من البروتونات، فإن مشغل الطاقة المحتملة هو على النحو التالي :

And the operator for the potential energy simply involves multiplication by the appropriate expression for the potential energy. For an electron in an isolated atom or molecule the potential energy operator comprises the electrostatic interactions between the electron and nucleus and the interactions between the electron and the other electrons. For a single electron and a single nucleus with Z protons the potential energy operator is thus:

Eq.2,9

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

مشغل زخم الحركة الخطي أو كمية الحركة الخطية في موازاة الاتجاه x:

Operator for linear momentum along the x direction :

Eq.2,10

$$\frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}$$

ويمكن الحصول على قيمة التوقع لهذه الكمية من خلال تقييم المتكامل التالي :

The expectation value of this quantity can thus be obtained by evaluating the following integral:

Eq.2,11

$$px = \frac{\int \Psi * \frac{h}{i}\frac{\partial}{\partial x}\Psi dT}{\int \Psi * \Psi dT}$$

2.1.2 Atomic Units / وحدات الذرّة

الوحدات الذرية للكتلة والطول والطاقة هي على النحو التالي :

The atomic units of length, mass and energy are as follow:

- شحنة واحدة تساوي القيمة المطلقة لشحنة
- 1 unit of charge equals the absolute

charge on an electron, $|e| = 1.60219 \times 10^{-19}$ C

إلكترون. $|e| = 1.60219 \times 10^{-19}$ C

- 1 mass unit equals the mass of the electron, $m_e = 9.10593 \times 10^{-31} kg$

- وحدة الكتلة (كتلة واحدة) تساوي كتلة الإلكترون:
$m_e = 9.10593 \times 10^{-31} kg$

- 1 unit of length (1Bohr) is given by $a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2 = 5.29177 \times 10^{-11} m.$

  It is the radius of the first orbit in Bohr's treatment of the hydrogen atom. It also turns out to be the most probable distance of 1s electron from the nucleus in the hydrogen atom.

- تُعطى وحدة الطول (1 نموذج بور أو بوهر) بواسطة
$a_0 = h^2/4\pi^2 m_e e^2 = 5.29177 \times 10^{-11} m.$

إنه شعاع المدار الأول في نموذج بور لذرّة الهيدروجين. ويتحول أيضاً إلى أن يكون المسافة الأكثر ترجيحاً من $1s$ إلكترون من النواة في ذرّة الهيدروجين.

- 1 unit of energy (1 Hartree) is given by
$E_a = e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0 = 4.35981 \times 10^{-18} J$

  It corresponds to the interaction between two electronic charges separated by the Bohr radius. The total energy of the 1s electron in the hydrogen atom equals -0.5 Hartree.

- تُعطى وحدة الطاقة (1 هارتري) بواسطة
$E_a = e^2/4\pi\varepsilon_0 a_0 = 4.35981 \times 10^{-18} J$

كما إنه يتوافق مع التآثر بين شحنتين إلكترونيتن يفصلهما شعاع بوهر . يساوي مجموع الطاقة لـ1s إلكترون في ذرّة الهيدروجين -0.5 هارتري.

2.2 One-electron Atoms

In an atom that contains a single electron, the potential energy depends upon the distance between the electron and the nucleus as given by the Coulomb equation.
It is more convenient to transform the Schrodinger equation to polar coordinates r, θ and ϕ, (wavefunction) where:
r: the distance from the nucleus
θ: the angle to the z axis
ϕ: the angle from the x axis in the xy plane

في الذرة التي تحتوي على إلكترون واحد، ترتكز الطاقة الكامنة على المسافة بين الإلكترون والنواة بحسب معادلة كولومب.
ومن الأكثر ملاءمة، تحويل معادلة شرودنجر للإحداثيات القطبية r،θ و ϕ (دالة موجيّة) حيث :
r : المسافة من نواة
θ : زاوية للمحور z
ϕ : زاوية من المحور x في الطائرة xy

Eq.2,12

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi)$$

Y(θ,ϕ) : angular function called a *spherical harmonic*

R(r) : radial function

n: principal quantum number: 0, 1, 2,…

l: azimuthal quantum number : 0, 1,…, (n-1)

m: magnetic quantum number : -l, -(l-1), …0…(l-1), l

Y(θ,ϕ): وظيفة زاويّة تسمى تناسق كروي

R(r): وظيفة شعاعية

n: عدد الكم الرئيسي: 0,1,2,…

l: عدد الكم السمتي: 0,1,…,(n-1)

m: عدد الكم المغناطيسي: 1-,(l-1)-,…0…(l-1)l

Eq.2,13

$$R_{nl}(r) = -\left[\left(\frac{2Z}{na_o}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}\right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\rho^l L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$$

$\rho = 2Zr/na_0$, where na_0 is the Bohr radius.

$L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$ is a special type of function called a Laguerre Polynomial

$\rho = 2Zr/na_0$، حيث na_0 هي شعاع بوهر.

$L_{n+1}^{2l+1}(\rho)$ هي نوع مميز من الوظائف تسمى *Laguerre Polynomial*

Eq.2,14

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi)$$

With:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp(im\phi)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2}\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}\right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos\theta)$$

$\Phi_m(\phi)$: The solutions to the Schrödinger equation for a particle on a ring.

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$: Series of function called the associated Legendre polynomials.

$\Phi_m(\phi)$: الحلول لمعادلة شرودنجر لجسيم.

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$: سلسلة وظائف تدعى (the associated Legendre polynomials).

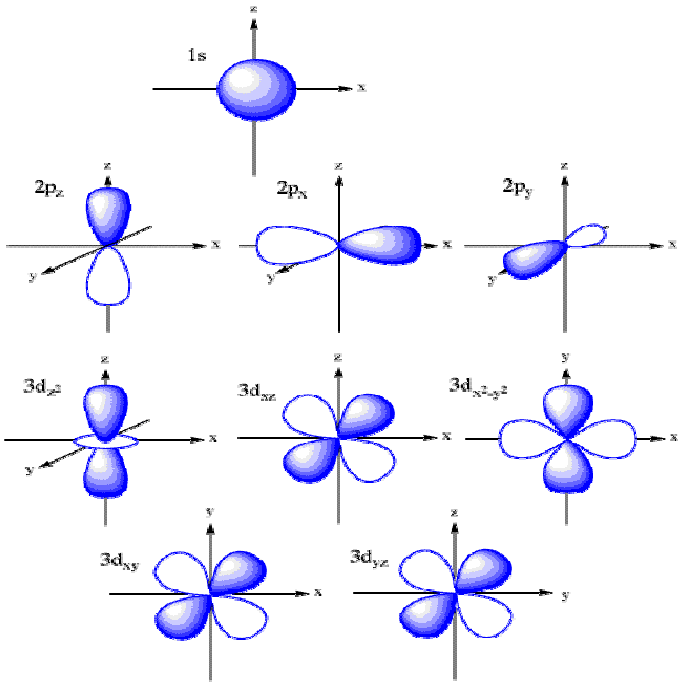

Fig 2.1:
The common graphical representations of s, p and d orbitals/
التمثيل الرسومي المشترك لمدار *s,p,d*
Src: http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/GenChem2/Intro/orbit.gif

The energy of each solution is a function of the principal quantum number only; thus orbitals with the same value of n but different l and m are degenerate. The orbitals are often represented as shown in fig 2.1. These graphical representations are not necessarily the same as the solutions given above. For example, the 'correct' solutions for the 2p orbitals comprise one real and two complex functions:

إن طاقة كل حل هي وظيفة العدد الكم الرئيسي فقط، وبالتالي إن المدارات لها نفس قيمة n أما قيمة l,m فتكون مختلفة. وغالبا ما تتمثل المدارات كما هو مبين في الشكل رقم 2،1. هذه الأشكال البيانية ليس بالضرورة لها نفس الحلول المذكورة أعلاه. على سبيل المثال ، الحلول 'الصحيحة لمدارات 2p تتكون من واحد حقيقي وظيفتين معقدتين :

$$2p(+1) = \sqrt{3/4\pi}\, R(r) \sin\theta\, e^{i\phi}$$
$$2p(0) = \sqrt{3/4\pi}\, R(r) \cos\theta$$
$$2p(-1) = \sqrt{3/4\pi}\, R(r) \sin\theta\, e^{-i\phi}$$

R(r): The radial part of wavefunction
$\sqrt{3/4\pi}$: A normalization factor for the angular part.
2p (0): function corresponds to the $2p_z$ orbital that is pictured in Fig 2.1.

R(r): الجزء الشعاعي من الدالة الموجية.
$\sqrt{3/4\pi}$: عامل تنسيب أحادي للجزء الزاوي.
2p (0): وظيفة تتوافق مع مدار $2p_z$ المصور في Fig 2.1.

The linear combinations below are the 2px and 2py orbitals shown in Fig 2.1.

التوافقيات الخطّية أدناه تعود لمدار 2px ومدار 2py الموجودين في Fig 2.1.

$$2p_x = 1/2[2p(+1) + 2p(-1)] = \sqrt{3/4\pi}\,R(r)\sin\theta\cos\phi$$
$$2p_y = -1/2[2p(+1) - 2p(-1)] = \sqrt{3/4\pi}\,R(r)\sin\theta\sin\phi$$

These linear combinations still have the same energy as the original complex wavefunctions.

هذه التوافقيات الخطّية ما زال لديها نفس طاقة الدالة الموجية المركّبة الأصلية.

2.3 Polyelectronic Atoms and Molecules/ إلكترون متعدد الذرّات والجزيئيات

Solving the Schrödinger equation for atoms with more than one electron is complicated by a number of factors. The first complication is that the Schrödinger equation for such systems cannot be solved exactly (solutions can only be approximations to the real true solutions).

A second complication with multi-electron species is that we must account for electron spin.

Spin is characterized by the quantum number s, which for an electron can only take the value ½. The spin angular momentum is quantized such that its projection on the z axis is either +ħ or –ħ. These two states are characterized by the quantum number m_s , which can have values of +1/2 or -1/2, and are often referred to as 'up spin' and 'down spin' respectively. The spin part defines the electron spin and is labeled α or β. These spin functions have value of 0 or 1 depending on the quantum number m_s of the electron. Each spatial orbital can accommodate two electrons, with paired spins. In order to predict the electronic structure of a Polyelectronic atom or a molecule, the *Aufbau principle* is employed, in which electrons are assigned to the orbitals, two electrons per orbital. For most of the situations that we shall be interested in the number of electrons, N, will be an even number that occupy the N/2 lowest-energy orbitals.

إن عملية حل معادلة شرودنجر لذرات ذات أكثر من إلكترون واحد، هي عملية معقدة وذلك بسبب عدد من العوامل. المشكلة الأولى هي أنه لا يمكن إيجاد حل دقيق لمعادلة شرودنجر لمثل هذه الأنظمة. (يمكن إيجاد حلول تقريبية فقط للحلول الحقيقية الصحيحة). المشكلة الثانية مع الأنواع المتعددة الإلكترون هو أنه يجب علينا حساب غزل الإلكترون.

يتميز الغزل أو السبين بعدد الكم s ، التي يمكن للإلكترون أن يأخذ قيمة تساوي 1/2.

يُعد غزل الزخم الزاوي مثل إسقاطه على محور z هو أيضاً ħ+ أو ħ–. تتميز هاتان الحالتان بعدد الكم m_s، التي ممكن أن يأخذ قيمة 1/2+ أو 1/2-. وغالبا ما يشار إليها باسم "مع عقارب الساعة" أو "عكس عقارب الساعة" يحدد جزء السبين (الجزء الغزلي) إلكترون الغزل (السبين) ويسمى α أو β. تساوي وظائف السبين هذه قيمة صفر أو واحد بحسب عدد كم الإلكترون m_s.

كل مدار يمكن أن يستوعب إلكترونين، مع غزلين (2 غزل/سبين). من أجل توقع البنية الالكترونية للذرة أو الجزيء المتعدد الإلكترونات، يتم عمل على أساس قاعدة اوف باو، التي ترتكز على نسب الإلكترونات إلى المدارات. وبالنسبة لمعظم الحالات التي نهتم من خلالها بعدد الالكترونات، N، سوف يشغل مدار الطاقة الأدنى الـ N/2، عدد مزدوج.

إن الإلكترونـات غيـر متمـايزة.إذا قمنـا بتبـديل أي زوج من الإلكترونات، فإن توزيع الكثافة يبقى نفسه.وفقاً لتفسير برون، إن كثافة الإلكترون تساوي مكعب الدالة الموجية . لذلك إن الدالة الموجية يجب أن لا تتغير أيضاً عندما يتم تبديل اثنين من الإلكترونات، وإلا فإنه يجب تغيير العلامة. في الواقع إن الدالة الموجية مطلوبة بالنسبة للإلكترونات من أجل تغيير العلامة، وهذا ما يُعرف بمبدئ عدم التناظر.

Electrons are indistinguishable. If we exchange any pair of electrons, then the distribution of electron density remains the same. According to the Born interpretation, the electron density is equal to the square of the wavefunction. It therefore follows that the wavefunction must either remain unchanged when two electrons are exchanged, or else it must change sign. In fact, for electrons the wavefunction is required to change sign: this is the *antisymmetry principle*.

Eq.2,15

$$\propto\left(\tfrac{1}{2}\right)=1,\propto\left(-\tfrac{1}{2}\right)=0,\beta\left(+\tfrac{1}{2}\right)=0,\beta\left(-\tfrac{1}{2}\right)=1$$

2.3.1 The Born-Oppenheimer Approximation/ مقارنة بورن-أوبنهايمر

تعتمد الدالة الموجية الالكترونية فقط على مواقع النوى وليس على عزمها. وبموجب تقريب بورن-أوبنهايمر، يمكن كتابة الدالة الموجية الإجمالية للجزيء على الشكل التالي :

The electronic wavefunction depends only on the positions of the nuclei and not on their momenta. Under the Born-Oppenheimer approximation the total wavefunction for the molecule can be written in the following form:

Eq.2,16

$$\Psi_{tot}(nuclei, electrons) = \Psi(electrons)\Psi(nuclei)$$

يساوي إجمالي الطاقة مجموع الطاقة النووية والطاقة الالكترونية. تضم الطاقة الالكترونية، الطاقة الحركية والطاقة المحتملة من الإلكترونات المتحركة في الحقل الكهربائي للنوى، جنبا إلى جنب مع تباعد الإلكترون- الإلكترون.

The total energy equals to the sum of the nuclear energy and the electronic energy. The electronic energy comprises the kinetic and potential energy of the electrons moving in the electrostatic field of the nuclei, together with electron-electron repulsion:

Eq.2,17

$$E_{tot} = E(electrons) + E(nuclei)$$

2.3.2 General Polyelectronic Systems and Slater Determinants / أنظمة الإلكترون المتعدد العامة و محددات سلاتر

إن المُحدّد هو الطريقة الأكثر ملائمة لكتابة الأشكال الوظيفية المتاحة للدالة الموجية المتعددة الإلكترونات التي تُطبق مبدأ عدم التناظر. بشكل عام، إذا كان لدينا N إلكترونات في المدارات الغزلية $X_1,X_2,\ldots,X_N$ ، فإن شكل الدالة الموجية الملائم هو:

A determinant is the most convenient way to write down the permitted functional forms of a Polyelectronic wavefunction that satisfies the antisymmetry principle. In general, if we have N electrons in spin orbitals $X_1,X_2,\ldots,X_N$ then an acceptable form of the wavefunction is:

Eq.2,18

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & \ldots & XN(1) \\ X1(2) & X2(2) & \ldots & XN(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X1(N) & X2(N) & \ldots & XN(N) \end{vmatrix}_{\circledcirc}$$

X1(1): تدل على وظيفة متعلقة بالفضاء وإحداثيات الغزل للإلكترون "1".

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: يضمن إن الدالة الموجيةمنسّبة آحادياً.

هذا الشكل الوظيفي للدالة الموجية يسمى مُحدد سلاتر وهو الشكل الأبسط لمدار الدالة الموجية التي يُنفّذ شروط مبدأ عدم التناظر.

(إذا كان هناك تطابق بين صفين من المحدد ، يؤدي ذلك إلى اختفاء المحدد)

ينتج عن توسّع مُحدد السلاتر، مجموعة من N! مصطلح . وذلك بسبب الـN! تبديل مختلف لـ N إلكترون.مثال: إن المُحدد لنظام ذو ثلاثة إلكترونات هوُ:

X1(1): indicates a function that depends on the space and spin coordinates of the electron labeled '1'.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: ensures that the wavefunction is normalized.

This functional form of the wavefunction is called a Slater Determinant and is the simplest form of an orbital wavefunction that satisfies the antisymmetric principle.

(If any two rows of determinant is identical, then the determinant vanishes)

When the Slater determinant is expanded, a total of N! terms results. This is because N! different permutations of N electrons.

For example, for the three-electron system the determinant is

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{12}}\begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & X3(1) \\ X1(2) & X2(2) & X3(2) \\ X1(3) & X2(3) & X3(3) \end{vmatrix}$$

ينتج عن امتداد المُحدد، العبارة الجبرية التالية:

Expansion of the determinant gives the following expression:

$$X1(1)X2(2)X3(3) - X1(1)X3(2)X2(3) + X2(1)X3(2)X1(3)$$
$$-X2(1)X1(2)X3(3) + X3(1)X1(2)X2(3) - X3(1)X2(2)X1(3)$$

This expansion contains six terms (≡ 3!). The six possible permutations of three electrons are: 123,132,213,231,312,321. Some of these permutations involve single exchanges of electrons; others involve the exchange of two electrons. For example, the permutation 132 can be generated from the initial permutation by exchanging electrons 2 and 3 (If we do so we will obtain the wavefunction with a changed sign –Ψ).By contrast, the permutation 312 requires that electrons 1 and 3 are exchanged and then electrons 1 and 2 are exchanged. (This gives rise to an unchanged wavefunction). In general an odd permutation involves an odd number of electron exchanges and leads to a wavefunction with a changed sign; an even permutation involves an even number of electron exchanges and returns the wavefunction	هـذا الامتـداد يحتـوي علـى سـتة حـدود)(≡ 3!. إن التباديـــل الـــستة الممكنـــة للإلكترونـــات الثلاثـــة هـــي:123,132,213,231,312,321.تنطـوي بعـض هـذه التباديل علـى تبـادلات مفـردة مـن الإلكترونـات، فـي حـين ينطـوي الـبعض الآخـر علـى تبـادل اثنـين مـن الإلكترونـات. مـثلاً، يمكـن أن نحـصل علـى التبدلـة 132 من خـلال التبدلـة الأوليـة عبر تبـديل الإلكترون 2 والإلكترون 3(إذا قمنا بذلك، سنحصل على الدالـة الموجيـة مـع تغييـر بالعلامـة Ψ–). وبـالعكس، تتطلـب التبدلة 312 تبـديل الإلكترونـات 1 و3 ومـن ثـم تبـديل الإلكترونـات 1 و2(هـذا مـا يـسبب دالـة موجيـة غيـر متغيرة). بـشكل عـام، تنطـوي التبدلـة المفـردة علـى تبـادل عـدد مفـرد مـن الإلكترونـات ممـا يـؤدي إلـى تغييـر علامـة الدالة الموجية; ، تنطوي التبدلة المزدوجة على تبـادل عـدد مـزدوج مـن الإلكترونـات ويعيـد الدالـة الموجيـة دون تغيير.

The Slater determinant can be reduced to a shorthand notation. In one system of the various notation systems, the terms along the diagonal of the matrix are written as a single-row determinant	يمكن تقليص محدد السلاتر إلى مجموعة مختزلـة. مـن إحـدى طـرق الإختـزال المختلفـة ، تـتم كتابـة الحـدود الموجودة علـى طـول قطـري المـصفوفة كـصف محـدد مفرد .

Eq.2,19

$$\begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & X3(1) \\ X1(2) & X2(2) & X3(2) \\ X1(3) & X2(3) & X3(3) \end{vmatrix} \equiv |X1 \quad X2 \quad X3|$$

The normalization factor is assumed. It is often convenient to indicate the spin of each electron in the determinant; this is done by writing a bar when the spin part is β (spin down); a function without a bar indicates an spin (spin up). Thus, the following are all commonly used ways to write the Slater	إن عامـل التنـسيب الأحـادي ضـروري. غالبـاً مـا يكـون مناسـب للإشـارة إلـى غـزل كـل إلكتـرون فـي المُحـدد؛ ويتم ذلك عن طريق كتابـة شـريط أفقـي فـوق الوظيفـة، عندما يكون الجزء الغزلـي β (غـزل إلـى الأسـفل)؛ أمـا عندما يكون الجـزء الغزلـي α (غـزل إلـى الأعلـى) فـإن الوظيفة تكون بدون شريط أفقي فوقهـا. فيمـا يلـي جميـع

determinantal wave function for the Be atom (which has the electronic configuration $1s^2\ 2s^2$)	الطرق المستخدمة لكتابة محدد سلاتر للدالة الموجية لذرّة البريليوم (توزيعها الإلكتروني هو $1s^2\ 2s^2$)

Eq.2,20

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{24}}\begin{vmatrix} \phi_{1s}(1) & \bar{\phi}_{1s}(1) & \phi_{2s}(1) & \bar{\phi}_{2s}(1) \\ \phi_{1s}(2) & \bar{\phi}_{1s}(2) & \phi_{2s}(2) & \bar{\phi}_{2s}(2) \\ \phi_{1s}(3) & \bar{\phi}_{1s}(3) & \phi_{2s}(3) & \bar{\phi}_{2s}(3) \\ \phi_{1s}(4) & \bar{\phi}_{1s}(4) & \phi_{2s}(4) & \bar{\phi}_{2s}(4) \end{vmatrix}$$

$$\equiv |\phi_{1s}\bar{\phi}_{1s}\phi_{2s}\bar{\phi}_{2s}|$$

$$\equiv |1s\ \bar{1}s\ 2s\ \bar{2}s|$$

An important property of determinants is that a multiple of any column can be added to another column without altering the value of the determinant. This means that the spin orbitals are not unique; other linear combinations give the same energy.	إحدى الصفات المهمة للمُحدّدات هي أن مُركّب أي عامود يمكن أن يُضاف إلى عامود آخر بدون تبديل قيمة المُحدّد. هذا يعني أن غزل المدارات ليست فريدة، ويمكن للتوافيق الخطية الأخرى أن تعطي الطاقة ذاتها.

2.4 Molecular Orbital Calculations / حسابات المدار الجزيئي

2.4.1 The Energy of a General Polyelectronic System/ الطاقة للنظام الإلكتروني المتعدد العام

For N n-electron system, the Hamiltonian takes the following general form:	من أجل نظام N من n-إلكترون ، تتخذ الهاميلتون هذا الشكل العام:

$$\hat{H} = \left(-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 \quad -\frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \ldots + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \cdots \right)$$

A, B, C, etc: indicates the nuclei. 1, 2, 3, …: indicates the electrons. The Slater determinant for a system of N electrons in N spin orbitals can be written:	A, B, C...إلخ: يدل على النوى. 1, 2, 3...: يدل على الإلكترون. يمكن كتابة المحدد سلاتر لنظام من N إلكترون و N مدار غزلي حسب الشكل التالي:

$$\begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) & \dots & XN(1) \\ X1(2) & X2(2) & \dots & XN(2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ X1(N) & X2(N) & \dots & XN(N) \end{vmatrix}$$

Each term in the determinant can thus be written *Xi(1)Xj(2)Xk(3)…Xu(N-1)Xv(N) where i,j,k,…,u,v* is a series of N integers. As usual, the energy can be calculated from	يمكن كتابة كل حدّ في المحدد كـ *Xi(1)Xj(2)Xk(3)…Xu(N-1)Xv(N)* حيث *i,j,k,…,u,v* هم تسلسلات لـN تكامل. كالعادة، يمكن احتساب الطاقة من:

$$E = \frac{\int \Psi \hat{H} \Psi}{\int \Psi \Psi}$$

$$\int \Psi \hat{H} \Psi = \int \dots \int d_{T1} d_{T2} \dots d_{TN} \left\{ [X_i(1) X_j(2) X_k(3) \dots] \times \left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - (1/r_{1A}) - (1/r_{1B}) \dots + (1/r_{12}) + (1/r_{13}) + \cdots \right) \times [X_i(1) X_j(2) X_k(3) \dots] \right\}$$

$$\int \Psi \Psi = \int \dots \int d_{T1} d_{T2} \dots d_{TN} \{ [X_i(1) X_j(2) X_k(3) \dots][X_i(1) X_j(2) X_k(3) \dots] \}$$

If the spin orbitals form an orthonormal set then only products of identical terms from the determinant will be non-zero when integrated over all the space. (If the spin orbitals are normalized, integral will equal 1) (If the term involves different electrons, it will equal zero, due to the orthogonality of spin orbitals). The numerator in the energy expression can be broken down into a series of one-electron and two-electron integrals. Each of these individual integrals has the general form:	في حال إتخذت المدارات الغزلية شكل مجموعة متعامدة ومستنظمة، فإن الحدود (جمع حدّ term) المماثلة الناتجة فقط من المحدد لا تساوي صفر عندما تتكامل. (إذا كانت المدارات الغزلية منسّبة آحادياً، يساوي التكامل واحد) (في حال إحتواء الحدّ على إلكترونات مختلفة، فإنه يساوي صفر، بسبب تعامد مدارات الغزل). يمكن تقسيم البسط في العبارة الجبرية إلى سلسلة من تكاملات الإلكترون الواحد وتكاملات الاثنين من الإلكترون. كل تكامل منفرد من هذه التكاملات تأخذ هذا الشكل العام:

$$\int \dots \int d_{T1} d_{T2} \dots [term1] operator [term2]$$

[term1] and [term2] each represent one of the	يُمثّل الـ [term1] و[term2] كل حدّ من محدد السلاتر.

من أجل تبسيط هذا التكامل، يجب أن ندرك أولاً أن كل مدار غزلي ينطوي على إلكترون لا يظهر في المشغّل، يمكن أن يخرج من التكامل.على سبيل المثال، إذا كان $1/r_{1A}$ هو المشغّل، فإن كل مدارات الغزل ما عدا اللواتي يعتمدن على إحداثيات الإلكترون 1، يمكن فصلهم من التكامل.إن تعامدية المدارات الغزلية تعني أن التكامل يساوي صفر إلا إذا كانت كل المؤشرات تتضمن هذه الإلكترونات الأخرى هي نفسها في [term1] و[term2]. في حالة التكاملات التي تتضمن مشغّل اثنين من الإلكترونات مثال ($1/r_{ij}$)، فقط هذه الحدود (terms) التي لا تتضمن إحداثيات الاثنين من الإلكترونات، تستطيع أن تخرج من التكامل.	N! terms in the Slater determinant. To simplify this integral, we first recognize that all spin orbitals involving an electron that does not appear in the operator can be taken outside the integral. For example, if the operator is $1/r_{1A}$, than all spin orbitals other than those that depend on the coordinates of electron 1 can be separated from the integral. The orthogonality of the spin orbitals means that the integral will be zero unless all indices involving these other electrons are the same in [*term1*] and [*term2*]. For integrals that involve two-electron operators (i.e. $1/r_{ij}$), only those terms that do not involve the coordinates of the two electrons can be taken outside the integral.

من الأفضل كتابة عبارة الطاقة الجبرية بشكل موجز يتضمن أنواع التآثر الثلاثة التي تسهم في إجمالي الطاقة الإلكترونية للنظام. أولاً، يوجد هناك الطاقة الحركية والطاقة الوضع لكل إلكترون يتحرك داخل النوى.غالباً ما تُكتب الطاقة المرتبطة بإسهام مدار الجزيء Xi هكذا H_{ii}^{core} و M نوى. من أجل N إلكترون في N مدارات جزيء، هذا الإسهام على إجمالي الطاقة هي (الإلكترون الفعلي ليس بالضرورة 'electron 1'):	It is more convenient to write the energy expression in a concise form that recognizes the three types of interaction that contribute to the total electronic energy of the system. First, there is the kinetic and potential energy of each electron moving in the field of the nuclei. The energy associated with the contribution for the molecular orbital Xi is often written H_{ii}^{core} and M nuclei. For N electrons in N molecular orbitals this contribution to the total energy is (the actual electron may not be 'electron 1'):

$$E_{total}^{core} = \sum_{i=1}^{N} \int d_{T1} X_i(1) \left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) X_i(1) = \sum_{i=1}^{N} H_{ii}^{core}$$

ينشأ الإسهام الثاني للطاقة من التباعد الكهروستاتيكي بين أزواج من الإلكترونات. يعتمد هذا التباعد على المسافة بين الإلكترون-إلكترون(J_{ij}) .يتم الحصول على إجمالي إسهام كولومب لطاقة النظام الإلكترونية باعتباره جمع مزدوج على كل الإلكترونات، مع الحرص على عد كل تآثر مرة	The second contribution to the energy arises from the electrostatic repulsion between pairs of electrons. This interaction depends on the electron-electron distance (J_{ij}).The total Coulomb contribution to the electronic energy of the system is obtained as a double summation over all electrons, taking care to

count each interaction just once:	واحدة:

$$E_i^{Coulomb} = \sum_{j \neq i}^{N} d_{T1} d_{T2} X_i(1) X_j(2) \frac{1}{r_{12}} X_j(2) X_i(1)$$
$$= \sum_{j \neq i}^{N} d_{T1} d_{T2} X_i(1) X_i(1) \frac{1}{r_{12}} X_j(2) X_j(2)$$

The third contribution to the energy is the exchange 'interaction'. If two electrons occupied the same region of space and had parallel spins then they could be considered to have the same set of quantum number. Electrons with the same spin thus tend to 'avoid' each other, and they experience a lower Coulombic repulsion, giving a lower energy. The total exchange energy is calculated by the following equation:	الإسهام الثالث للطاقة هو التبادل "التآثر". إذا احتل اثنين من الإلكترونات نفس المنطقة في الفضاء وكان غزلهم موازياً، يكون لديهم نفس مجموعة أرقام الكم. تميل الإلكترونات ذات السبين (الغزل) المتطابقة إلى "تجنّب" بعضها البعض، وتشهد عملية التباعد الكولومبي الأدنى، مما يعطي طاقة أدنى. يُحتسب إجمالي الطاقة من خلال المعادلة التالية:

$$E_{total}^{exchange} = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j'=i+1}^{N} \iint d_{T1} d_{T2} X_i(1) X_j(2) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) X_i(2) X_j(1) = \sum_{j=1}^{N} \sum_{j'=i+1}^{N} K_{ij}$$

K_{ij}: Energy due to the exchange. The prime on the counter j'indicates that the summation is only over electrons with the same spin as electron i.	K_{ij}:طاقة متعلقة بالتبادل. إن العلامة فوق العدّاد j' تدل على أن الجمع هو فقط على الإلكترونات ذات سبين (غزل) متطابقة مع سبين الإلكترون i.

2.4.2 Calculating the Energy from the Wavefunction: The Hydrogen Molecule / احتساب الطاقة من الدالة الموجية: جُزيّء الهيدروجين

In the most popular kind of quantum mechanical calculations performed on molecules each molecular spin orbital is expressed as a linear combination of atomic orbitals (the LCAO approach)[2]. Thus each molecular orbital can be written as a	في النوع الأكثر شعبية من العمليات الحسابية لميكانيكية الكم التي تجرى على الجزيئات، يُرمز إلى كل غزل مدار جزيء بتوفيق خطي لمدارات ذرّية (طريقة الاندماج الخطي للمدارات الذرية والمدارات الجزيئية). وهكذا يُمكن أن يُكتب كل مدار جزئي كمجموع الشكل التالي:

[2] **LCAO** is a quantum superposition of atomic orbitals and a technique for calculating molecular orbitals in quantum chemistry.(Ref:Wikipedia)/هو تراكب الكم من المدارات الذرية وتقنية لحساب المدارات الجزيئية في كيمياء الكم LCAO

summation of the following form:	

Eq.2,21

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^{k} c_{\mu i}\, \phi_\mu$$

where ψ_i is a molecular orbital represented as the sum of k atomic orbitals ϕ_μ, each multiplied by a corresponding coefficient $c_{\mu i}$, and μ represents which atomic orbital is combined in the term.[3] There are two electrons with opposite spins in the lowest energy spatial orbital (labeled $1\sigma_g$), which is formed from a linear combination of two hydrogen-atom 1s orbitals:	حيث ψ_i هو المدار الجزيئي مُمثلاً كمجموع k من المدارات الذرية ϕ_μ، كل واحد مضروب بمعامل المناسبة $c_{\mu i}$، و تمثل μ حيث يتم الجمع مع المدار الذري في المدى. هناك نوعان من الإلكترونات مع سبينات مضادةأو معكوسة في الطاقة الأدنى للمدار المكاني (المسمى $\sigma_g 1$)، والذي يتكون من توفيق خطي لاثنين من مدارات s1 لذرة الهيدروجين :

Eq.2,22

$$1\sigma_g = A(1s_A + 1s_B)$$

To calculate the energy of the ground state of the hydrogen molecule for a fixed internuclear distance we first write the wavefunction as a 2×2 determinant:	من أجل احتساب طاقة الحالة القاعية لجزيء الهيدروجين للمسافة الداخلية الثابتة للنوى. علينا أن نكتب أولاً الدالة الموجية كمحدد 2×2.

Eq.2,23

$$\Psi = \begin{vmatrix} X1(1) & X2(1) \\ X1(2) & X2(2) \end{vmatrix} = X1(1)X2(2) - X1(2)X2(1)$$

(See paragraph 2.1.1 operators) In atomic units the Hamiltonian is thus:	(راجع المقطع 2.1.1 المشغل). الهاملتون في الوحدات الذرية هي:

Eq.2,24a

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2_1 - \frac{1}{2}\nabla^2_2 - \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} - \frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}}$$

Eq.2,24b

[3] Ref: http://en.wikipedia.org/wiki/Linear_combination_of_atomic_orbitals_molecular_orbital_method :المصدر

$$= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + (1/r_{12})$$

1 and 2: indicate the electrons. A and B: indicate the nuclei. Z_A and Z_B: nuclear charges =1. The energy of this hydrogen molecule:	A, B: يدل على النوى. 1, 2: يدل على الإلكترونات. Z_AوZ_B شحنة النوى تساوي 1. طاقة جزيء الهيدروجين:

Eq.2,25

$$E = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \hat{H}\Psi dT}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Psi * \Psi dT}$$

The normalization constant for the wavefunction of the two electrons hydrogen molecule is 1/√2 and so the denominator in *Eq.2, 25* is equal to 2. Substitution of hydrogen molecule wavefunction into *Eq.2, 25*	التنسيب الآحادي الثابت للدالة الموجية لإلكتروني الهيدروجين هو 1/√2 و المقام في المعادلة *2, 25* تساوي 2. تبديل الدالة الموجية لجزيّء الهيدروجين في المعادلة *2, 25*.

Eq.2,25

$$E = \frac{1}{2}\iint d_{T1}d_{T2}\{[X1(1)X2(2) - X2(1)X1(2)][\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + (1/r_{12})][X1(1)X2(2) - X2(1)X1(2)]\}$$

$$\begin{aligned} E = &\iint dT1dT2X1(1)X2(2)(\hat{H}_1)X1(1)X2(2) \\ &- \iint dT1dT2X1(1)X2(2)(\hat{H}_1)X2(1)X1(2) + \cdots \\ &+ \iint dT1dT2X1(1)X2(2)(\hat{H}_2)X1(1)X2(2) \\ &- \iint dT1dT2X1(1)X2(2)(\hat{H}_2)X2(1)X1(2) + \cdots \\ &+ \iint dT1dT2X1(1)X2(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)X2(1)X1(2) \\ &- \iint dT1dT2X1(1)X2(2)\left(\frac{1}{r_{12}}\right)X2(1)X1(2) + \cdots \end{aligned}$$

Each of these individual terms can be simplified if we recognize that terms dependent upon electrons other than those in the operator can be separated out. For example, the first term in the expansion, Eq.2,25,is:	يمكن اختزال كل حدّ منفرد، إذا لاحظنا أن الحدود (terms) معتمدة على الإلكترونات بعكس الإلكترونات الموجودة في المُحدّد والتي يمكن تقسيمها. مثال على ذلك، الحدّ الأول من المعادلة Eq.2,25 :

$$\iint dT1dT2X1(1)X2(2)(\hat{H}_1)X1(1)X2(2)$$

This paragraph is incomplete

2.4.3 The energy of a Closed-shell System/ طاقة نظام الطبقة المغلقة

In a closed-shell system containing N electrons in N/2 orbitals, there are two spin orbitals associated with each spatial orbital ψ_i:$\psi_i\alpha$ and $\psi_i\beta$. The electronic energy of such a system can be calculated in a manner analogous to that for the hydrogen molecule. First, there is the energy of each electron moving in the field of the bare nuclei. For an electron in a molecular orbital X_i, this contributes energy H_{ii}^{core}. If there are two electrons in the orbital then the energy is $2H_{ii}^{core}$ and for N/2 orbitals. The total contribution to the energy will be:	في نظام طبقة مغلقة يحتوي N إلكترون في N/2 مدار، يوجد هناك اثنين من مدارات الغزل مرتبطة بكل واحد من المدارات المكانية ψ_i:$\psi_i\alpha$ و $\psi_i\beta$.يمكن احتساب الطاقة الإلكترونية بطريقة مماثلة لاحتساب طاقة جزيء الهيدروجين. أولاً، هناك طاقة كل إلكترون يتحرك في مجال النواة المجردة. من أجل إلكترون في مدار جزيء X_i، تكون الطاقة H_{ii}^{core}. إذا كان هناك اثنين من الإلكترونات في المدار، تكون الطاقة $2H_{ii}^{core}$ لـ N/2 مدار.ويكون إجمالي إسهام الطاقة :

$$\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core}$$

The Coulomb interaction between each pair of electrons in the same orbital must be included; there is no exchange interaction because the electrons have paired spins. The total energy is thus given as:	يجب أخذ التآثر الكولومبي بين كل زوج من الإلكترونات في نفس المدار بعين الاعتبار.ولكن لا يوجد تبادل تآثر لأن الإلكترونات لديها سبينات (غزل) مزدوجة. يكون إجمالي الطاقة إذاً:

$$J_{ii} = K_{ii}$$

$$E = 2\sum_{i=1}^{N/2} 2H_{ii}^{core} + \sum_{i=1}^{N/2}\sum_{j=1}^{N/2}(2J_{ij} - K_{ij})$$

2.5 The Hartree-Fock Equations/ معادلات هارتري-فوك