



**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 و أحلام هوده  
Samar Bakoben & Ahlam Houda

مبني على:

Molecular Modelling (Principles and Applications)

2<sup>nd</sup> Edition

Andrew R. Leach

إصدار غير كامل

2011/04/25 آخر تعديل



**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



مركز أبحاث الشرق الأوسط للجينات والتقنية البيولوجية

رأسنحاش - قضاء البترون - لبنان

**Middle East Genetics and Biotechnology  
Institute (MEGBI)**

Main Road, Ras-Nhache, Batroun, Lebanon

[www.aecenar.com/institutes/megbi](http://www.aecenar.com/institutes/megbi)

Email: info@aecenar.com

## Contents

1	Useful Concepts in Molecular Modelling / المفاهيم المفيدة في النمذجة الجزيئية:	5
1.1	Introduction/ المقدمة	5
1.2	Coordinate Systems/ نظم التنسيق	7
1.3	Potential Energy Surfaces/ أسطح الطاقة الكامنة	10
1.4	Molecular Graphics/ رسومات الجزيئية	11
1.5	Surfaces/ مساحات السطح	14
1.6	Computer Hardware and Software/ أجهزة وبرمجيات الكمبيوتر	15
1.7	Units of Length and Energy/ وحدات الطول والطاقة	16
1.8	Mathematical Concepts/ المفاهيم الرياضية	16
1.9	References / المراجع	18
2	Computational Quantum Mechanics / معلوماتية ميكانيكا الكم	19
2.1	Introduction / مقدمة	19
2.1.1	Operators / المشغّلون	21
2.1.2	Atomic Units / وحدات الذرة	23
2.2	One-electron Atoms	23
2.3	Polyelectronic Atoms and Molecules/ إلكترونات متعددة الذرات والجزيئات	26
2.3.1	The Born-Oppenheimer Approximation/ مقارنة بورن-أوبنهايمر	27
2.3.2	General Polyelectronic Systems and Slater Determinants / أنظمة الإلكترونات المتعددة العامة و 28 محددات سلاتر	
2.4	Molecular Orbital Calculations / حسابات المدار الجزيئي	30
2.4.1	The Energy of a General Polyelectronic System/ الطاقة للنظام الإلكتروني المتعدد العام	30
2.4.2	Calculating the Energy from the Wavefunction: The Hydrogen Molecule / احتساب الطاقة من الدالة الموجية: جزيء الهيدروجين	33
2.4.3	The energy of a Closed-shell System/ طاقة نظام الطبقة المغلقة	37
2.5	The Hartree-Fock Equations/ معادلات هارترى-فوك	38
2.5.1	Hartree-Fock calculations for Atoms and Slater's Rules/ احتساب الهارترى-فوك للذرات وقواعد 39 سلاتر	
2.5.2	Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) in Hartree-Fock Theory/ التوافق الخطي لمدارات الذرة في نظرية هارترى-فوك	41

2.5.3	Closed-shell Systems and the Roothaan-Hall Equations/ نظام الطبقة المغلقة ومعادلات روثان-هال	42
2.5.4	Solving the Roothaan-Hall Equations / حل معادلات روثان-هول	43
2.5.5	A Simple Illustration of the Roothaan-Hall Approach/ توضيح بسيط لمنهج روثان-هول	44
2.6	Basis Sets / أسس المجموعات	48
2.6.1	Creating a Basis Set / إنشاء أسس مجموعة	49
3	Monte Carlo Simulation Methods:/ أساليب محاكاة مونتني كارلو	50
3.1	Introduction:/ المقدمة	50
3.2	Calculating Properties by Integration:/ خصائص الحساب بالتكامل	52
3.3	Some Theoretical Background to the Metropolis Method: / بعض الخلفية النظرية لطريقة متروبوليس	53
3.4	Implementation of the Metropolis Monte Carlo Method:	57
3.4.1	Random Number Generators:	60
3.5	Monte Carlo Simulation of molecules:	63
3.5.1	Rigid Molecules	63
3.5.2	Monte Carlo Simulations of Flexible Molecules: /	66
3.6	Models Used in Monte Carlo Simulation of Polymers/	67
3.6.1	Lattice Models of Polymers	69
3.6.2	Continuous' Polymer Models/	73
	Dictionary	76
	A.	77
	B.	77
	C.	77
	D.	78
	E.	78
	F.	78
	G.	79
	I.	79
	K.	79
	M.	79
	N.	79
	O.	80
	P.	80

Q.....	80
R.....	80
S.....	81
T.....	81
V.....	81
W.....	81

# 1 Useful Concepts in Molecular Modelling

## المفاهيم المفيدة 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.

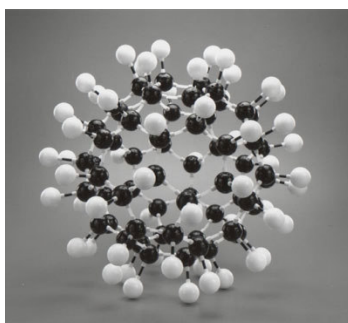


Fig1: Example of Molecular Model  
(Source:

[http://www.giantmolecule.com/shop/scripts/product\\_view.asp?idproduct=6](http://www.giantmolecule.com/shop/scripts/product_view.asp?idproduct=6))

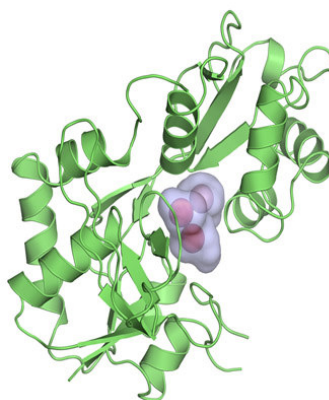


Fig2: Example of Molecular Modelling (Source:

<http://www1.imperial.ac.uk/medicine/people/r.dickinson/>)

#### ما هي النمذجة الجزيئية؟

"الجزيئية" يعني بوضوح الاتصال مع الجزيئات. ويعرّف قاموس أو كسفورد 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 والجزيئات. 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!

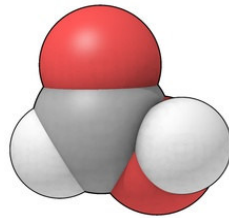


Fig3: space filling model of formic acid

نموذج 'space-filling' لحمض الفورميك

(Source:

<http://www.answers.com/topic/molecular-graphics>)

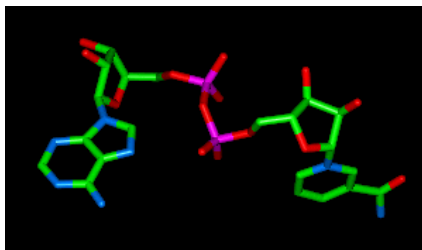


Fig4: Stick model (Created with Ball View)

نموذج 'Stick'

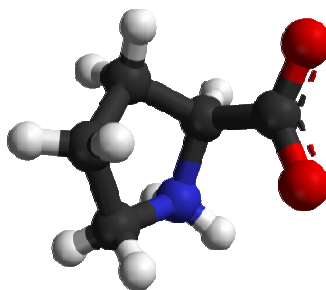


Fig5: 'Ball and Stick' model of proline molecule (Source:

<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 الجزيئات 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.

'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.

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 التأثيرات الداخلية والتأثيرات فيما بين الجزيئات 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 تغيير 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.

## 1.2 Coordinate Systems/ نظم التنسيق

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

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 ) (x,y,z) coordinates لجميع الذرات الموجودة. النهج البديل هو استخدام الإحداثيات الداخلية ( internal )

in the system. Internal coordinates are usually written as a Z-matrix. The Z-matrix contains one line for each atom in the system.

(coordinates) ، التي تصف موقف كل ذرة نسبةً إلى الذرات الأخرى في النظام. تكتب الإحداثيات الداخلية عادةً على شكل مصفوفة زي (Z-matrix). 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) لتشكّل متداخل من الإيثان (Ethane)(انظر Fig6) كما يلي :

```

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

```

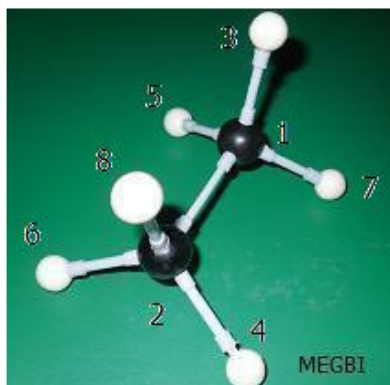


Fig6 : The staggered conformation of ethane.

```

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

```

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 Å 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 Å. The angle formed by atoms 2-1-3 is 109.5°, and the torsion angle (defined in fig7) for atoms 4-2-1-3 is 180°. 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

في السطر الأول من المصفوفة زي (Z-matrix) نحدد الذرة 1 (Atom1)، وهو ذرة كربون. الذرة 2 (Atom2) هي أيضاً ذرة كربون وتقع على مسافة 1.54 Å من الذرة 1 (الأعمدة 3 و 4). الذرة 3 (Atom3) هي ذرة هيدروجين متصلة بذرة 1 بطول 1.0 Å. تكون الذرات 2-1-3 زاوية 109,5 درجة ، والزوايا المتتوية (المعرّف في الشكل Fig7) للذرات 4-2-1-3 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



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

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.

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.

الذرات السابقة ، وزاوية الالتواء التي تحددها الذرة مع ثلاثة من الذرات السابقة. تطلب الإحداثيات الداخلية الأقل من أجل الذرات الثلاث الأولى لأن الذرة الأولى ممكن أن تكون في أي مكان في الفضاء (ولذا فإنه لا يوجد لديها أي إحداثيات داخلية) ، وبالنسبة للذرة الثانية فمن الضروري، فقط تحديد المسافة التي تبعتها عن ذرة الأولى، ومن ثم تطلب المسافة والزاوية فقط للذرة الثالثة.

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.

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 الديكارتية 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 through  $360^\circ$  although the range  $-180^\circ$  to  $+180^\circ$  is most commonly used.

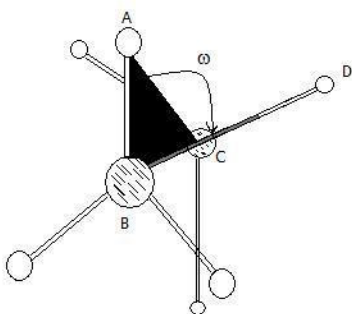


Fig7

### ماهي زاوية الالتواء؟

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

## 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 or 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  $0.1\text{\AA}$  away from its equilibrium value, but only about 0.1kcal/mol is required to increase the non-covalent separation between two argon atoms by  $1\text{\AA}$  from their minimum energy separation. For small isolated molecules, rotation about single bonds usually involves the smallest changes

في النمذجة الجزيئية ، يفترض دائما استخدام طريقة (Born-Oppenheimer approximation) التقريبي. مما يسمح بفصل الحركات الالكترونية والنوية ; كتلة الإلكترونات الأصغر، تعني أن هذه الكتلة قادرة على التكيف بسرعة مع أي تغيير في المواقع النووية. وبالتالي ، يمكن اعتبار طاقة الجزيء في حالتها الالكترونية، وظيفية للإحداثيات النووية فقط. إذا انتقلت بعض أو كل النواة فإن الطاقة تتغير 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 التغيير 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 Å 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 Å درجة من تباعد الطاقة

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 multidimensional 'surface' called the energy surface.

الأدين. 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) تقريباً. يمكن اعتبار الطاقة في هذه الحالة وظيفة single coordinate فقط (مثل زاوية الالتواء في الرابطة بين الكربون\_كربون ) ، ويمكن عرض هذه بيانياً ، بوضع الطاقة على طول محور الأول وقيمة الإحداثيات (coordinate) على طول المحور الآخر. ويمكن اعتبار التغيرات في طاقة النظام كتحركات على "السطح" متعددة الأبعاد تسمى طاقة السطح.

## 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".

رسومات الجزيئية (MG) هي الانضباط وفلسفة دراسة الجزيئات وخصائصهم من خلال الرسم. اقتصر تعريف IUPAC للـ MG على أنه "جهاز عرض الرسومات".

Computer graphics has had a dramatic impact upon molecular modelling.

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.

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.

على مر السنوات، تم استخدام نوعين مختلفين من عرض الرسومات الجزيئية في النمذجة الجزيئية.

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

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

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 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

الزمن تقريبا ولكن الآن حلت محله الأجهزة النقطية ( raster devices) إلى حد كبير. يمكن ضبط كل بيكسل على لون معين من الألوان الكثيرة، وذلك من خلال وضع كل بيكسل 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 الأساسيين، مثل القدرة على تلوين الجزيئات بواسطة رقم الذرة، 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 خاصة، أولاً حقيقة أن نموذج يمكن أن يقدم الكمبيوتر بكل سهولة معلومات كمية عن القياسات الهندسية البسيطة مثل بعد المسافة بين اثنين من الذرات إلى كميات أكثر تعقيداً مثل مجال الطاقة أو السطح. ولكن الحصول على معلومات كمية كالتالي ذكرت، قد يكون صعب جداً إن لم يكن مستحيلًا، 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 تُمثل 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 الافتراضي" قد تمكن العالم (مفرد علماء) في

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 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.

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 تطورا ، تُقدّم للعالم (مفرد علماء) ردود الفعل الكمية للبنية على أثر تغييرها. 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 الذرات. إذ أن العدد الهائل من الذرات يمكن أن ينتج صورة 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). تُعرض التقنيات ، التي تم تطويرها لعرض بنية البروتين، مجموعة من تمثيل رسومات الحاسوب الممكنة. البروتينات هي بوليمرات مركبة من الأحماض الأمينية، وحتى البروتين الصغير قد يحتوي على عدة آلاف من الذرات. الطريقة الوحيدة لإنتاج صورة واضحة هو الاستغناء عن تمثيل مفصل 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 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.

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

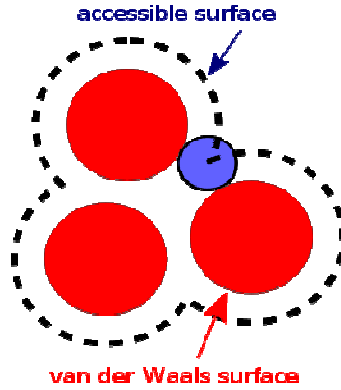


Fig 8: The van der Waals surface is shown in red. The accessible surface is drawn with dashed lines and is created by tracing the center of the probe sphere (in blue) as it rolls along the van der Waals surface. (Source: [http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible surface](http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible_surface))

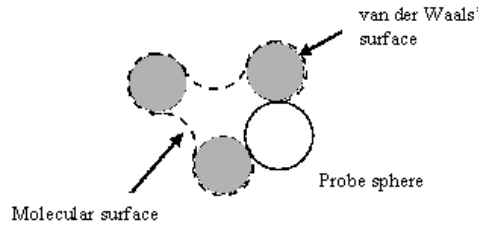


Fig9 : (Source: [http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03\\_surfarea.html/](http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03_surfarea.html/))

إن العديد من المشاكل التي درست باستخدام النمذجة الجزيئية ، تنطوي على التأثير 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 يمثل نموذج CPK أو نموذج space-filling. دعونا ننظر الآن إلى اقتراب جزيء صغير 'متوقع' ، ممثّل بجسم فان دير فال كروي واحد ، إلى سطح جزيء فان دير فال أكبر . الحجم المحدود للجسم الكروي المتوقع يعني أنه ستكون هناك مناطق 'مساحة ميتة'. لا يستطيع الجسم المتوقع أن يصل إلى الشقوق لأنها تلتف حول جزيء أكبر.

يزداد عدد المساحات الميتة مع تزايد عدد الأجسام 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

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  $1.4 \text{ \AA}$ .

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.

قال 'الهدف'. تظهر منطقة الـ re-entrant surface حيث تتواجد الشقوق الضيقة التي لا تسمح بدخول الجزيء المتوقع. غالباً ما يُحدّد سطح الجزيء باستخدام جزيء من الماء كجسم متوقع مُمثل في جسم كروي ، يبلغ شعاعه  $1.4 \text{ \AA}$  درجة.

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

## 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 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.

تقدم أماكن العمل الموجودة في العديد من المختبرات بديلاً للحواسيب المركزية العملاقة 'supercomputers' التي تقوم بالعمليات الحسابية للنمذجة الجزيئية ، بحيث يكرّس مكان العمل أو حتى جهاز كمبيوتر شخصي لمهمة واحدة، في حين أن الحاسوب العملاق يكون مشترك مع عدة مستخدمين آخرين. ومع ذلك، في المستقبل القريب سيكون هناك دائماً بعض الحسابات التي تتطلب القوة التي لا يمكن ان يقدمها إلا الحاسوب العملاق فقط. إن سرعة أي نظام حاسوب مقيّدة بالسرعة التي تنتقل فيها الإشارات الكهربائية. وهذا يعني أنه سيأتي وقت لا يمكن إحراز المزيد من التحسينات باستخدام الأجهزة 'التقليدية' ذات معالج واحد لهندسة متسلسلة، والحواسيب المتوازية سوف تلعب دوراً أكثر أهمية من أي وقت مضى.

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 initio* quantum mechanics, the MOPAC/AMPAC programs for semi-empirical quantum mechanics and the MM2 program for molecular mechanics.

يتطلب أداء العمليات الحسابية للنمذجة الجزيئية أيضا برامج مناسبة (البرنامج). تتراوح البرمجيات 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 initio*<sup>1</sup> ميكانيكا الكم ، وبرامج MOPAC / AMPAC لميكانيكا الكم شبه التجريبية وبرنامج MM2 للميكانيكا الجزيئية.

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

Z-matrix is defined using the angstrom as the unit of length (1 Å<sup>o</sup> ≡ 10<sup>-10</sup> m ≡ 100pm). The angstrom is a non-SI (International System of units) unit but is a very convenient one to use, as most bond lengths are of the order of 1-2 Å<sup>o</sup>. 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.

يتم تعريف Z-matrix باستخدام انجستروم كوحدة للطول (1 انجستروم ≡ 10<sup>-10</sup> م ≡ 100 بيكومتر). انجستروم هي وحدة غير تابعة للنظام الدولي للوحدات ، ولكنها ملائمة جدا للاستخدام، و تتراوح معظم أطوال الروابط بين 1-2 انجستروم. كما أن هناك وحدة أخرى تستخدم في كتب النمذجة الجزيئية، وهي غير تابعة للنظام الدولي للوحدات : السرعات الحرارية kilocalorie (1 سرعة حرارية ≡ 4.1840 كيلوجول). وهناك أيضاً أنظمة أخرى من الوحدات تستخدم في أنواع أخرى من الحسابات، مثل الوحدة الذرية 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

يجب القيام بالمعالجة الرياضية، من أجل تقدير جميع تقنيات النمذجة الجزيئية. لذلك ، يجب معرفة بعض المفاهيم الرياضية

<sup>1</sup> *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 ويكيبيديا الإلكترونية)



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.

مثل المتجه vector ، المصفوفات matrices ، المعادلات التفاضلية 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](http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible_surface)
6. [http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03\\_surfarea.html](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 ab initio وال semi-empirical لميكانيكا الكم. كما نذكر أيضاً بعض التقنيات مثل نظرية Huckel ، نظرية تكافؤ السندات valence bond ونظرية 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 شرودنجر Schrödinger هي نقطة الإنطلاق لأية مناقشة في ميكانيكا الكم. النموذج الكامل للمعادلة المتعلقة بالزمن هو

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

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  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ ) and time ( $t$ ) under the influence of an external field  $V$  (which might be the electrostatic potential due to the nuclei of a molecule).  $\hbar$  is Planck's constant divided by  $2\pi$  and  $i$  is the square root of -1.  $\Psi$  is the wavefunction which characterizes the particle's motion; it is from the wavefunction

يشير Eq. (2,1) إلى جسيم (مثل الإلكترون) لكتلة  $m$ ، يتحرك عبر الفضاء (يُحدّد بواسطة متجهه  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ ) والوقت ( $t$ ) تحت تأثير الحقل الخارجي  $V$  (التي قد يكون إمكانية الكهرباء المرتبطة بنوى الجزيء).  $\hbar$  هو قيمة Planck الثابتة مقسومة على  $2\pi$ .  $i$  هو الجذر التربيعي لـ -1.  $\Psi$  هو الدالة الموجية الذي يميز حركة الجسيمات. الذي هو بالتالي من الدالة الموجية التي تمكننا من استنتاج الخصائص المختلفة للجسيمات.

that we can derive various properties of the particle. When the external potential  $V$  is independent of time then the wavefunction 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:

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

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

$$\text{eq.2,3} \quad \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

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

$$\text{eq.2,4} \quad \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$$

This reduces the Schrödinger equation to  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ . To solve the Schrödinger equation it is necessary to find values of  $E$  and functions  $\Psi$ . 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:

عندما تكون الكتلة الخارجية  $V$  غير مرتبطة بالوقت، يُمكن كتابة الدالة الموجية كنتيجة لجزء مكاني وزماني:  $\Psi(r, t) = \psi(r) T(t)$ . يجب أن تُأخذ الحالات بعين الاعتبار، عندما تكون الكتلة غير مرتبطة بالوقت، مما يسمح لمعادلة شرودنجر المرتبطة بالوقت، بأن تكتب على هذا النحو الغير مرتبط بالوقت:

$E$  هي طاقة الجسيم. وقد تم استعمال هذا الاختصار  $\nabla^2$  (المسمى 'del squared')

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

مما يختصر معادلة شرودنجر إلى  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  لحل هذه المعادلة، يجب إيجاد قيمة الـ  $E$  والـ  $\Psi$ . تقع معادلة شرودنجر داخل فئة المعادلات المعروفة بالتفاضل الجزئي لمعادلات القيمة الذاتية، حيث يقوم المحدد بالتأثير على وظيفة (eigenfunction) ويردّها مضروبة بـ scalar (القيمة الذاتية). مثال بسيط على معادلة القيمة الذاتية

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  $\Psi$ . A simple example of an equation of this type is

المشغل هنا هو  $d/dx$ . وظيفة الـ Eigen لهذه المعادلة هي:  $y=e^{ax}$  زائد  $r$  (القيمة الذاتية) تساوي  $a$ . تنتمي المعادلة 1,5 إلى الترتيب التفاضلي الأول. وتنتمي معادلة شرودنجر إلى الترتيب التفاضلي الثاني، وتشمل المشتق الثاني لـ  $\Psi$ . 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  $\Psi$  is the eigenfunction and  $E$  the eigenvalue.

يتخذ حل المعادلة 2,6 كل  $y = A \cos kx + B \sin kx$ ، حيث أن  $A, B, k$  ثابتون. في معادلة شرودنجر،  $\Psi$  هي وظيفة الـ Eigen و  $E$  هي قيمتها.

### 2.1.1 Operators / المشغلون

The most commonly used operator is that for the energy, which is the Hamiltonian operator itself,  $\hat{H}$ . 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

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

$(\Psi^*)$ : the wavefunction may be a complex number.

$(\Psi^*)$ : الدالة الموجية قد تكون عدد مركب.

$E$ : scalar and so can be taken outside the integral.

$E$ : يمكن أن تخرج من التكامل. إذا كانت الدالة الموجية

If the wavefunction is normalized then the denominator in eq.2,7 will equal 1.

طبيعية فإن المخرج في المعادلة eq.2,7 يساوي 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:

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

Eq.2,8

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

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:

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

Eq.2,9

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Operator for linear momentum along the x direction :

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

Eq.2,10

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

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

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

Eq.2,11

$$p_x = \frac{\int \Psi^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi dT}{\int \Psi^* \Psi dT}$$

## 2.1.2 Atomic Units / وحدات الذرة

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

- 1 unit of charge equals the absolute charge on an electron,  $|e| = 1.60219 \times 10^{-19} \text{ C}$

الوحدات الذرية للكتلة والطول والطاقة هي على النحو التالي :

- شحنة واحدة تساوي القيمة المطلقة لشحنة إلكترون.

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

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

- وحدة الكتلة (كتلة واحدة) تساوي كتلة الإلكترون:

$$m_e = 9.10593 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

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

- تُعطى وحدة الطول (1 نموذج بور أو بوهر) بواسطة

$$a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m_e e^2} = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$$

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.

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

- 1 unit of energy (1 Hartree) is given by  $E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4.35981 \times 10^{-18} \text{ J}$

- تُعطى وحدة الطاقة (1 هارتري) بواسطة

$$E_a = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4.35981 \times 10^{-18} \text{ J}$$

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.

كما إنه يتوافق مع التأثير بين شحنتين إلكترونيتين يفصلهما شعاع بوهر . يساوي مجموع الطاقة لـ 1s إلكترون في ذرة 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.

في الذرة التي تحتوي على إلكترون واحد، تتركز الطاقة الكامنة على المسافة بين الإلكترون والنواة بحسب معادلة

It is more convenient to transform the Schrodinger equation to polar coordinates  $r, \theta$  and  $\phi$ , (wavefunction) where:

$r$ : the distance from the nucleus

$\theta$ : the angle to the z axis

$\phi$ : the angle from the x axis in the xy plane

Eq.2,12

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

$Y(\theta, \phi)$  : 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

Eq.2,13

$$R_{nl}(r) = - \left[ \left( \frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right]^{1/2} \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$$

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

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

Eq.2,14

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

With:

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

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

$\Phi_m(\phi)$ : 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.

كولومب.

ومن الأكثر ملاءمة، تحويل معادلة شرودنجر للإحداثيات

القطبية  $r, \theta, \phi$  و (دالة موجية) حيث :

$r$  : المسافة من نواة

$\theta$  : زاوية للمحور z

$\phi$  : زاوية من المحور x في الطائرة xy

$Y(\theta, \phi)$ : وظيفة زاوية تسمى تناسق كروي

$R(r)$ : وظيفة شعاعية

$n$ : عدد الكم الرئيسي: 0, 1, 2, ...

$l$ : عدد الكم السمي: 0, 1, ..., (n-1)

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

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

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

Polynomial

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

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

(Legendre polynomials).



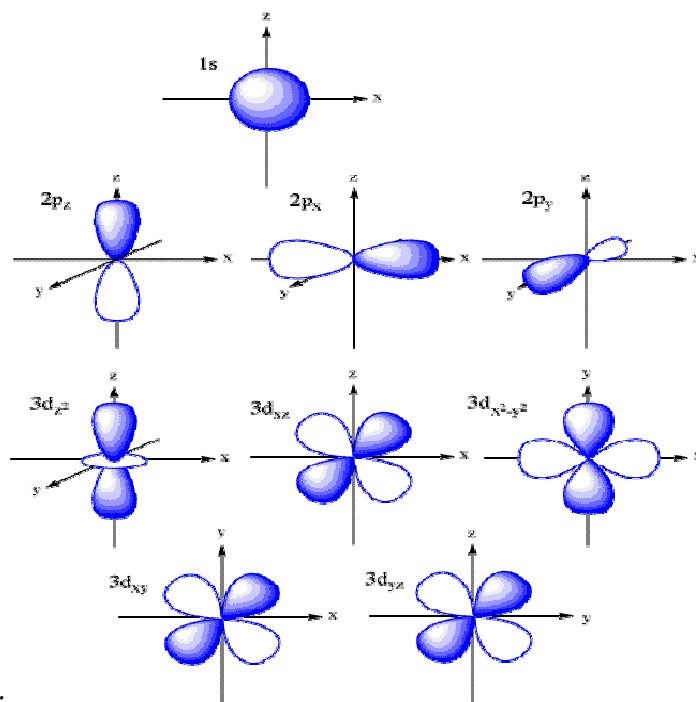


Fig 2.1:

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 ووظيفتين معقدتين :

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

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<sub>z</sub> orbital that is pictured in Fig 2.1.

R(r): الجزء الشعاعي من الدالة الموجية.

$\sqrt{3/4\pi}$ : عامل تنسيق أحادي للجزء الزاوي.

2p (0): وظيفة تتوافق مع مدار 2p<sub>z</sub> المصور في Fig 2.1.

The linear combinations below are the  $2p_x$  and  $2p_y$  orbitals shown in Fig 2.1. التوافقيات الخطية أدناه تعود لمدار  $2p_x$  ومدار  $2p_y$  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 الخطية ما زال لديها نفس طاقة الدالة الموجية المركبة الأصلية.

### 2.3 Polyelectronic Atoms and Molecules / إلكترونات متعددة الذرات والجزيئات

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  $1/2$ . The spin angular momentum is quantized such that its projection on the  $z$  axis is either  $+\hbar$  or  $-\hbar$ . 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  $\alpha$  or  $\beta$ . 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,  $N$ ,

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  $+\hbar$  أو  $-\hbar$ . تتميز هاتان الحالتان بعدد الكم  $m_s$ ، التي يمكن أن يأخذ قيمة  $+1/2$  أو  $-1/2$ . وغالباً ما يشار إليها باسم "مع عقارب الساعة" أو "عكس عقارب الساعة" يحدد جزء السبين (الجزء الغزلي) إلكترون الغزل (السبين) ويسمى  $\alpha$  أو  $\beta$ . تساوي وظائف السبين هذه قيمة صفر أو واحد بحسب عدد إلكترونات المدارات. كل مدار يمكن أن يستوعب إلكترونين، مع غزليين (2 غزل/سبين). من أجل توقع البنية الإلكترونية للذرة أو الجزيء المتعدد الإلكترونات، يتم عمل على أساس قاعدة اوف باو، التي تركز على نسب الإلكترونات إلى المدارات. وبالنسبة

will be an even number that occupy the N/2 lowest-energy orbitals.

لمعظم الحالات التي تهتم من خلالها بعدد الالكترونات، N، سوف يشغل مدار الطاقة الأدنى الـ N/2، عدد مزدوج.

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*.

إن الإلكترونات غير متميزة. إذا قمنا بتبديل 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 بمبدأ عدم التناظر.

Eq.2,15

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

### 2.3.1 The Born-Oppenheimer Approximation/ مقارنة بورن-أوبنهايمر

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:

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

Eq.2,16

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

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:

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

Eq.2,17

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

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

### سلاوتر

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  $X_1, X_2, \dots, X_N$  then an acceptable form of the wavefunction is:

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  $X_1, X_2, \dots, X_N$ ، فإن شكل الدالة الموجية الملائم هو:

Eq.2,18

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & \dots & X_N(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & \dots & X_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_1(N) & X_2(N) & \dots & X_N(N) \end{vmatrix}$$

$X_1(1)$ : indicates a function that depends on the space and spin coordinates of the electron labeled '1'.

$X_1(1)$ : تدل على وظيفة متعلقة بالفضاء وإحداثيات الغزل للإلكترون "1".

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

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

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.

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

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

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

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

ينتج عن توسّع مُحدد السلاوتر، مجموعة من N! مصطلح.

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

وذلك بسبب الـ N! تبديل مختلف لـ N إلكترون. مثال: إن المُحدد لنظام ذو ثلاثة إلكترونات هو:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{12}} \begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & X_3(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & X_3(2) \\ X_1(3) & X_2(3) & X_3(3) \end{vmatrix}$$

Expansion of the determinant gives the following expression:

ينتج عن امتداد المُحدد، العبارة الجبرية التالية:

$$X_1(1)X_2(2)X_3(3) - X_1(1)X_3(2)X_2(3) + X_2(1)X_3(2)X_1(3) \\ - X_2(1)X_1(2)X_3(3) + X_3(1)X_1(2)X_2(3) - X_3(1)X_2(2)X_1(3)$$

This expansion contains six terms ( $\equiv 3!$ ). 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  $-\Psi$ ).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

هذا الامتداد يحتوي على ستة حدود ( $\equiv 3!$ ). إن التباديل الستة الممكنة للإلكترونات الثلاثة هي: 123,132,213,231,312,321. تنطوي بعض هذه التباديل على تبادلات مفردة من الإلكترونات، في حين ينطوي البعض الآخر على تبادل اثنين من الإلكترونات. مثلاً، يمكن أن نحصل على التبدلة 132 من خلال التبدلة الأولية عبر تبديل الإلكترون 2 والإلكترون 3 (إذا قمنا بذلك، سنحصل على الدالة الموجية مع تغيير بالعلامة  $-\Psi$ ). وبالعكس، تتطلب التبدلة 312 تبديل الإلكترونات 1 و3 ومن ثم تبديل الإلكترونات 1 و2 (هذا ما يسبب دالة موجية غير متغيرة). بشكل عام، تنطوي التبدلة المفردة على تبادل عدد مفرد من الإلكترونات مما يؤدي إلى تغيير علامة الدالة الموجية؛ تنطوي التبدلة المزدوجة على تبادل عدد مزدوج من الإلكترونات ويعيد الدالة الموجية 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 مختزلة. من إحدى طرق الاختزال المختلفة، تتم كتابة الحدود الموجودة على طول قطري المصفوفة كصف محدد مفرد.

Eq.2,19

$$\begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & X_3(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & X_3(2) \\ X_1(3) & X_2(3) & X_3(3) \end{vmatrix} \equiv |X_1 \ X_2 \ X_3|$$

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  $\beta$  (spin down); a function without a bar indicates an

إن عامل التنسب الأحادي ضروري. غالباً ما يكون مناسب للإشارة إلى غزل كل إلكترون في المحدد؛ ويتم ذلك عن طريق كتابة شريط أفقي فوق الوظيفة، عندما يكون الجزء الغزلي  $\beta$

spin (spin up). Thus, the following are all commonly used ways to write the Slater determinantal wave function for the Be atom (which has the electronic configuration  $1s^2 2s^2$ )

(غزل إلى الأسفل)؛ أما عندما يكون الجزء الغزلي  $\alpha$  (غزل إلى الأعلى) فإن الوظيفة تكون بدون شريط أفقي فوقها. فيما يلي جميع الطرق المستخدمة لكتابة محدد سلاتر للدالة الموجية لذرة البريليوم (توزيعها الإلكتروني هو  $1s^2 2s^2$ )

Eq.2,20

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

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

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

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 للمحددات هي أن مُركَّب أي عامود يمكن أن يُضاف إلى عامود آخر بدون تبديل قيمة المُحدِّد. هذا يعني أن غزل المدارات ليست فريدة، ويمكن للتوافق 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 n-إلكترون ، تتخذ الهاميلتون هذا الشكل العام:

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

A, B, C, etc: indicates the nuclei.  
1, 2, 3, ...: indicates the electrons.  
The Slater determinant for a system of N

A, B, C... إلخ: يدل على النوى.  
1, 2, 3...: يدل على الإلكترون.

electrons in N spin orbitals can be written:

يمكن كتابة المحدد سلاتر لنظام من N إلكترون و N مدار  
غزلي حسب الشكل التالي:

$$\begin{vmatrix} X_1(1) & X_2(1) & \dots & X_N(1) \\ X_1(2) & X_2(2) & \dots & X_N(2) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ X_1(N) & X_2(N) & \dots & X_N(N) \end{vmatrix}$$

Each term in the determinant can thus be written  $X_i(1)X_j(2)X_k(3)\dots X_u(N-1)X_v(N)$  where  $i,j,k,\dots,u,v$  is a series of N integers.

As usual, the energy can be calculated from

يمكن كتابة كل حدّ في المحدد كـ  $(1)X_j(2)X_k(3)\dots X_u(N-1)X_v(N)$  حيث  $i,j,k,\dots,u,v$  هم تسلسلات لـ N تكامل.  
كالعادة، يمكن احتساب الطاقة من:

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

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

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

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 أحادياً، 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 الاثنین من الإلكترون. كل تكامل منفرد من هذه التكاملات تأخذ هذا الشكل العام:

$$\int \dots \int d_{T_1} d_{T_2} \dots [\text{term1}] \text{operator} [\text{term2}]$$

[term1] and [term2] each represent one of the  $N!$  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  $1/r_{1A}$ , then 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.

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.

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  $X_i$  is often written  $H_{ii}^{\text{core}}$  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'):

من الأفضل كتابة عبارة الطاقة الجبرية بشكل موجز يتضمن أنواع التأثير 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  $X_i$  هكذا  $H_{ii}^{\text{core}}$  و  $M$  نوى. من أجل  $N$  إلكترون في  $N$  مدارات جزيء، هذا الإسهام على إجمالي الطاقة هي (الإلكترون الفعلي ليس بالضرورة 'electron 1'):

$$E_{\text{total}}^{\text{core}} = \sum_{i=1}^N \int d_{T_1} X_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) X_i(1) = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{\text{core}}$$

The second contribution to the energy arises from the electrostatic repulsion between pairs

ينشأ الإسهام الثاني للطاقة من التبعاد الكهروستاتيكي بين



of electrons. This interaction depends on the electron-electron distance ( $r_{ij}$ ). 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:

أزواج من الإلكترونات. يعتمد هذا التباعد على المسافة بين الإلكترون-إلكترون ( $r_{ij}$ ). يتم الحصول على إجمالي إسهام كولومب لطاقة النظام الإلكتروني باعتباره جمع مزدوج على كل الإلكترونات، مع الحرص على عد كل تأثير مرة واحدة:

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

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

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 "التأثر". 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 "تجنب" بعضها البعض، وتشهد عملية التباعد الكولومبي الأدنى، مما يعطي طاقة أدنى. يُحتسب إجمالي الطاقة من خلال المعادلة التالية:

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

$K_{ij}$ : 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 العداد  $j'$  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:

جزيء الهيدروجين

In the most popular kind of quantum mechanical calculations performed on molecules each molecular spin orbital is

في النوع الأكثر شعبية من العمليات الحسابية لميكانيكية الكم التي تجرى على الجزيئات، يُرمز إلى كل غزل مدار جزيء بتوفيق

expressed as a linear combination of atomic orbitals (the LCAO approach)<sup>2</sup>. Thus each molecular orbital can be written as a summation of the following form:

خطي مدارات ذرية (طريقة الاندماج الخطي للمدارات الذرية والمدارات الجزيئية). وهكذا يُمكن أن يُكتب كل مدار جزئي كمجموع الشكل التالي:

Eq.2,21

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

where  $\psi_i$  is a molecular orbital represented as the sum of k atomic orbitals  $\phi_{\mu}$ , each multiplied by a corresponding coefficient  $c_{\mu i}$ , and  $\mu$  represents which atomic orbital is combined in the term.<sup>3</sup> 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  $\psi_i$  هو المدار الجزيئي مُمثلاً كمجموع k من المدارات الذرية  $\phi_{\mu}$ ، كل واحد مضروب بمعامل المناسبة  $c_{\mu i}$ ، و  $\mu$  تمثل حيث يتم الجمع مع المدار الذري في المدى. هناك نوعان من الإلكترونات مع سبينات مضادة أو معكوسة في الطاقة الأدنى للمدار المكاني (المسمى  $1\sigma_g$ )، والذي يتكون من توفيق خطي لاثنتين 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  $2 \times 2$  determinant:

من أجل احتساب طاقة الحالة القاعية لجزيء الهيدروجين للمسافة الداخلية الثابتة للنوى. علينا أن نكتب أولاً الدالة الموجية كمحدد  $2 \times 2$ .

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

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

<sup>3</sup> Ref: [http://en.wikipedia.org/wiki/Linear\\_combination\\_of\\_atomic\\_orbitals\\_molecular\\_orbital\\_method](http://en.wikipedia.org/wiki/Linear_combination_of_atomic_orbitals_molecular_orbital_method) المصدر:

Eq.2,24a

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z_A}{r_{1A}} - \frac{Z_B}{r_{1B}} - \frac{Z_A}{r_{2A}} - \frac{Z_B}{r_{2B}} + \frac{1}{r_{12}}$$

Eq.2,24b

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

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.

 $Z_A$  و  $Z_B$  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  $1/\sqrt{2}$  and so the denominator in Eq.2, 25 is equal to 2.

Substitution of hydrogen molecule wavefunction into Eq.2, 25

التنسب الآحادي الثابت للدالة الموجية لإلكتروني

الهيدروجين هو  $1/\sqrt{2}$  و المقام في المعادلة 2, 25 تساوي 2.

تبدل الدالة الموجية لجزيء الهيدروجين في المعادلة 2, 25.

Eq.2,26

$$E = \frac{1}{2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \{ [X_1(1)X_2(2) - X_2(1)X_1(2)] [\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + (1/r_{12})] [X_1(1)X_2(2) - X_2(1)X_1(2)] \}$$

Eq.2,27

$$\begin{aligned} E = & \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1)X_2(2) (\hat{H}_1) X_1(1)X_2(2) \\ & - \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1)X_2(2) (\hat{H}_1) X_2(1)X_1(2) + \dots \\ & + \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1)X_2(2) (\hat{H}_2) X_1(1)X_2(2) \\ & - \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1)X_2(2) (\hat{H}_2) X_2(1)X_1(2) + \dots \\ & + \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1)X_2(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) X_2(1)X_1(2) \end{aligned}$$

$$- \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1) X_2(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) X_2(1) X_1(2) + \dots$$

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 :

Eq.2,28

$$\iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1) X_2(2) (\hat{H}_1) X_1(1) X_2(2)$$

The operator  $\hat{H}$  is a function of the coordinates of electron 1 only, so terms involving electron 2 can be separated as follows:

إن المشغل  $\hat{H}$  هو وظيفة لإحداثيات الإلكترون 1 فقط، إذاً يمكننا فصل المصطلحات المتعلقة بالإلكترون 2 كالتالي:

Eq.2,29

$$\begin{aligned} & \iint d\tau_1 d\tau_2 X_1(1) X_2(2) (\hat{H}_1) X_1(1) X_2(2) \\ &= \int d\tau_2 X_2(2) X_2(2) \int d\tau_1 X_1(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) X_1(1) \end{aligned}$$

If the molecular orbitals are normalized, the integral  $\int d\tau_2 X_2(2) X_2(2) = 1$ .

في حال كانت مدارات الجزيء منسبة آحادياً، فإن التكامل  $\int d\tau_2 X_2(2) X_2(2)$  يساوي 1.

Eq.2,30

$$\begin{aligned} & \int d\tau_1 X_1(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) X_1(1) \\ &= \int d_v 1\sigma_g(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2_1 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) 1\sigma_g(1) \int d\sigma_1 \alpha(1) \alpha(1) \end{aligned}$$

$d_v$  indicates integration over spatial coordinates.  $d_\sigma$  indicates integration over the spin coordinates. The integral over the spin coordinates =1. Now we can substitute the atomic orbital combination for  $1\sigma_g$ :

يشير  $d_v$  على مدى تكامل الإحداثيات المكانية. يشير  $d_\sigma$  على مدى تكامل الإحداثيات الغزلية. إن التكامل عبر الإحداثيات الغزلية يساوي 1. يمكننا الآن استبدال  $1\sigma_g$  بقيمتها الحقيقية:

Eq.2,31

$$\int d\mathbf{v}_1 \sigma_g(\mathbf{1}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \sigma_g(\mathbf{1})$$

$$= A^2 \int d\mathbf{v}_1 \{1s_A(\mathbf{1}) + 1s_B(\mathbf{1})\} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \{1s_A(\mathbf{1}) + 1s_B(\mathbf{1})\}$$

The integral in Eq.2,31 can in turn be factorized to give a sum of integrals, each of which involves a pair of atomic orbitals:

يُمكن تجزئ التكامل Eq.2,3 إلى مجموعة تكاملات، يتضمن كل واحد منها زوج من المدارات الذرية:

Eq.2,32

$$\int d\mathbf{v}_1 \{1s_A(\mathbf{1}) + 1s_B(\mathbf{1})\} \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) \{1s_A(\mathbf{1}) + 1s_B(\mathbf{1})\}$$

$$= \int d\mathbf{v}_1 1s_A(\mathbf{1}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) 1s_A(\mathbf{1})$$

$$+ \int d\mathbf{v}_1 1s_A(\mathbf{1}) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) 1s_B(\mathbf{1}) + \dots$$

If we apply the same procedure to the second term in Eq.2,27 :

إذا قمنا بتطبيق نفس الإجراءات على الحدّ في المعادلة Eq.2,27:

Eq.2,33

$$\iint d\mathbf{T}_1 d\mathbf{T}_2 X_1(\mathbf{1}) X_2(\mathbf{2}) (\hat{H}_1) X_2(\mathbf{1}) X_1(\mathbf{2}) = \int d\mathbf{T}_1 X_1(\mathbf{1}) (\hat{H}) X_2(\mathbf{1}) \int d\mathbf{T}_2 X_2(\mathbf{2}) X_1(\mathbf{2})$$

Eq.2,34

$$\int d\mathbf{T}_2 X_2(\mathbf{2}) X_1(\mathbf{2}) = 0$$

Eq.2,34 equals zero because the molecular orbitals are orthogonal.

تساوي المعادلة Eq.2,34 صفر لأن مدارات الجزيء متعامدة.

### 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  $\psi_i: \psi_{i\alpha}$  and

في نظام طبقة مغلقة يحتوي N إلكترون في N/2 مدار، يوجد هناك اثنين من مدارات الغزل مرتبطة بكل واحد من المدارات المكانية  $\psi_i: \psi_{i\alpha}$  و  $\psi_i: \psi_{i\beta}$  يمكن احتساب الطاقة الإلكترونية

$\psi; \beta$ . 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:

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 التأثير الكولومبي بين كل زوج من الإلكترونات في نفس المدار بعين الاعتبار. ولكن لا يوجد تبادل تأثير 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 هارترى-فوك

In most electronic structure calculations we are usually trying to calculate the molecular orbitals. But for many-body problems there is no 'correct' solution; so the variation theorem provides us with a mechanism to decide whether one proposed wavefunction is 'better' than another. (The best wavefunction is the one with the *lowest energy*). The Hartree-Fock equations are obtained by imposing this condition on the expression for the energy.

في معظم حسابات البنية الإلكترونية، نحاول عادةً احتساب مدارات الجزيء. ولكن بالنسبة للعديد من مسائل الأجسام، لا يوجد هناك أي حل "صحيح"، لذا تقدّم لنا نظرية التغير آلية لتساعدنا على تقرير ما إذا كانت الدالة الموجية المقترحة هي "أفضل" من الأخرى. (إن الدالة الموجية الأفضل هي الدالة التي تمتلك الطاقة الأدنى). يُمكن الحصول على معادلات الهارترى-

The Fock operator ( $f_i$ ) takes the form:

فوك من خلال إدخال هذا الشرط في العبارة الجبرية للطاقة.  
يأخذ مُحدد فوك ( $f_i$ ) الشكل التالي:

$$f_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\}$$

The Fock operator for a closed-shell system, has the following form:

يأخذ مُحدد فوك ( $f_i$ ) لنظام الطبقة المطبقة، الشكل التالي:

$$f_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} \{2J_j(1) - K_j(1)\}$$

The Hartree-Fock equations then take on the standard eigenvalue form:

تأخذ معادلات هارترتي-فوك بشكل القيمة الذاتية الأساسية.

$$f_i X_i = \epsilon_i X_i$$

### 2.5.1 Hartree-Fock calculations for Atoms and Slater's Rules/ احتساب الهارترتي-فوك للذرات وقواعد سلاتر

The Hartree-Fock equations are usually solved in different ways for atoms and molecules. For atoms, the equations can be solved numerically if it is assumed that the electron distribution is spherically symmetrical. However, these numerical solutions are not particularly useful. Fortunately, analytical approximations to these solutions can be used with considerable success. These approximate analytical functions thus have the form:

تُحل معادلات هارترتي-فوك عادةً للذرات بطرق مختلفة عن الجزيئات. بالنسبة للذرات، يمكن حل المعادلات رقمياً في حالة أن الإلكترونات موزعة بشكل كروي متناظر. ولكن هذه الحلول الرقمية ليست دائماً مفيدة. لحسن الحظ، يُمكن استخدام التقريب التحليلي لهذه الحلول بشكل ناجح. هذه الوظائف التقريبية التحليلية تأخذ الشكل التالي:

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

Y is a spherical harmonic and R is a radial function. Slater suggested a simpler analytical form for the radial functions:

Y هي توافق كروي و R هي وظيفة شعاعية. اقترح سلاتر شكل تحليلي أبسط للوظائف الشعاعية:

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+1/2} [(2n)!]^{-1/2} r^{n-1} e^{-\zeta r}$$

These functions are universally known as Slater type orbitals (STOs). The first three Slater functions are as follows:

تُعرف هذه الوظائف عالمياً كنوع مدارات سلاتر (STOs). تتخذ أول ثلاث وظائف سلاتر الشكل التالي:

$$R_{1s}(r) = 2\zeta^{3/2} e^{-\zeta r}$$

$$R_{2s}(r) = R_{2p}(r) = \left(\frac{4\zeta^5}{3}\right)^{1/2} r e^{-\zeta r}$$

$$R_{3s}(r) = R_{3p}(r) = R_{3d}(r) = \left(\frac{8\zeta^7}{45}\right)^{1/2} r^2 e^{-\zeta r}$$

To obtain the whole orbital we must multiply R(r) by the appropriate angular part. Slater provided a series of empirical rules for choosing the orbital exponents  $\zeta$ , which are given by:

يجب ضرب R(r) بالجزء الزاوي المناسب، من أجل الحصول على المدار الكامل. اشترط سلاتر سلسلة من القواعد التجريبية لاختيار الأس، الذي يُمكن الحصول عليه من:

$$\zeta = \frac{Z - \sigma}{n^*}$$

Z is the atomic number and  $\sigma$  is a shielding constant.  $n^*$  is an effective principal quantum number, which takes the same value as the true principal quantum number for  $n=1, 2, 3$ , but for  $n=4, 5, 6$  has the values 3.7, 4.0, 4.2, respectively. The shielding constant is obtained as follows: First, divide the orbitals into the following groups:

Z هو عدد ذري و  $\sigma$  هي عدد shielding الثابت.  $n^*$  هو عدد كم رئيسي فعال، بحيث يأخذ نفس قيمة عدد الكم الرئيسي الفعلي لـ  $n=1, 2, 3$ ، أما في حالة  $n=4, 5, 6$  يأخذ القيم التالية بالتدرج 3.7, 4.0, 4.2. يُمكن الحصول على عدد shielding الثابت من خلال: أولاً، تقسيم المدارات إلى المجموعات التالية:

(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p); (5d)

For a given orbital,  $\sigma$  is obtained by adding together the following contributions:

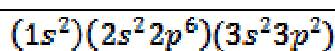
- Zero from an orbital further from the nucleus than those in the group;
- 0.35 from each other electron in the same group, but if the other orbital is the 1s then the contribution is 0.3;
- 1.0 for each electron in a group with the

في حالة مدار محدد، يُمكن الحصول على  $\sigma$  من خلال جمع الإسهامات التالية:

- صفر من المدار الأبعد عن النوى من هؤلاء الموجودين في المجموعة.
- 0.35 من كل إلكترون في نفس المجموعة، ماعدا في حالة، إذا كان المدار الآخر 1s يكون الإسهام 0.3.



<p>quantum number 1 fewer than the current orbital;</p> <p>d) For each electron with a principal quantum number 1 fewer than the current orbital: 1.0 if the current orbital is d or f; 0.85 if the current orbital is s or p.</p> <p>The shielding constant for the valence electrons of silicon is obtained using Slater's rules as follows. The electronic configuration of Si is :</p>	<p>(c) 1.0 لكل إلكترون في المجموعة ذو عدد كم يساوي 1 أقل من المدار الحالي.</p> <p>(d) لكل إلكترون ذو عدد كم رئيسي يساوي 1 أقل من المدار الحالي: 1.0 في حالة أن المدار الحالي d أو f، 0.85 إذا كان المدار الحالي s أو p.</p> <p>يُمكن الحصول على عدد shielding الثابت للإلكترونات المتكافئة للسيليكون باستخدام قواعد السلاتر على النحو التالي. التوزيع الإلكتروني للسيليكون Si هو:</p>
--	---



<p>We therefore count <math>3 \times 0.35</math> under rule (b), 2.0 under rule (c) and <math>8 \times 0.85</math> under rule (d), giving a total of 9.85. When subtracted from the atomic number (14) this gives 4.15 for the value of <math>Z - \sigma</math>.</p>	<p>بناءً على ذلك نحصى <math>3 \times 0.35</math> بحسب القاعدة b، 2.0 بحسب القاعدة c، و <math>8 \times 0.85</math> بحسب القاعدة d، مما ينتج مجموع يساوي 9.85. في حال حسم هذا المجموع من 14، يتم الحصول على 4.15 كقيمة للـ <math>Z - \sigma</math>.</p>
--	---

## 2.5.2 Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) in Hartree-Fock Theory/ التوافق الخطي لمدارات

الذرة في نظرية هارترى-فوك

<p>The most popular strategy, to find solution of the Hartree-Fock for the molecules, is to write each spin orbital as a linear combination of single electron orbitals:</p>	<p>الإستراتيجية الأكثر شعبية، لإيجاد حل لمعادلة هارترى-فوك للجزيئات، هي كتابة كل غزل مداري كتوافيق خطية لمدارات الإلكترون المفرد.</p>
--	---

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v$$

<p>The one-electron orbitals <math>\phi_v</math> are commonly called basis functions and often correspond to the atomic orbitals.</p> <p>K: number of basis functions.</p> <p>At the Hartree-Fock limit the energy of the system can be reduced no further by the addition of any more basis functions; however,</p>	<p>تُعرف مدارات الإلكترون الواحد <math>\phi_v</math> بالوظائف الأساسية وغالباً ما تدل على المدارات الذرية.</p> <p>K: عدد الوظائف الأساسية.</p> <p>عند حدّ الهارترى-فوك، يُمكن تخفيض طاقة النظام من خلال</p>
--	---

it may be possible to lower the energy below the Hartree-Fock limit by using a functional form of the wavefunction that is more extensive than the single Slater determinant.

For a given basis set and a given functional form of the wavefunction (i.e. a Slater determinant) the best set of coefficients  $c_{vi}$  is that for which the energy is minimum, at which point

إضافة أي وظيفة من الوظائف الأساسية، يمكن تخفيض الطاقة تحت حدّ الهارتري-فوك باستخدام الشكل الوظيفي للدالة الموجية التي تعتبر أكثر شمولاً من مُحدّد سلاتر المفرد.

إن أفضل مجموعة معامل  $c_{vi}$  لمجموعة أساسية مُحددة و شكل وظيفي محدد للدالة الموجية (أي مُحدد سلاتر)، هي حيث تكون الطاقة بجدها الأدنى في هذه النقطة

$$\frac{\partial E}{\partial c_{vi}} = 0$$

for the coefficients  $c_{vi}$ . The objective is thus to determine the set of coefficients that gives the lowest energy for the system.

لمعامل  $c_{vi}$ . إن الهدف إذاً هو تحديد مجموعة المعامل التي تعطي أقل طاقة للنظام.

### 2.5.3 Closed-shell Systems and the Roothaan-Hall Equations/ نظام الطبقة المغلقة ومعادلات روثن-هال

We shall initially consider a closed-shell system with N electrons in N/2 orbitals. The derivation of the Hartree-Fock equations for such a system was first proposed by Roothaan [Roothaan 1951] and (independently) by Hall [Hall 1951]. Unlike the integro-differential form of the Hartree-Fock equations, Roothaan and Hall recast the equations in matrix form, which can be solved using standard techniques and can be applied to systems of any geometry.

The standard form for the expression for the Fock matrix in the Roothaan-Hall equations:

سوف نعتبر ،بشكل أولي، نظام الطبقة المغلقة مع N إلكترون في N/2 مدار. تم إقتراح إستنتاج معادلات الهارتري-فوك لمثل هذا النظام، من قبل [Roothaan 1951] Roothaan و(بشكل مستقل) [Hall 1951] Hall. بخلاف شكل integro-differential لمعادلات الهارتري-فوك، أعاد روثن وهال صياغة المعادلات إلى شكل مصفوفة، بحيث يُمكن حلها باستخدام تقنيات أساسية يُمكن استخدامها على أي نظام جيومترى.

الشكل الأساسي للعبارة الجبرية لمصفوفة فوك في معادلات روثن-هول:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]$$

## 2.5.4 Solving the Roothaan-Hall Equations / حل معادلات روثنان-هول

The Fock matrix is a  $K \times K$  square matrix is symmetric if real basis functions are used. The Roothaan-Hall equations can be conveniently written as a matrix equation:

تكون مصفوفة فوك  $K \times K$  مربع مصفوفة متناظرة، في حال كانت الوظائف الأساسية مستعملة. يمكن كتابة معادلات روثنان-هول على نحو ملائم كمعادلة مصفوفة:

$$FC = SCE$$

The elements of the  $K \times K$  matrix  $C$  are the coefficients  $C_{vi}$ :

عناصر  $K \times K$  مصفوفة  $C$

$$C = \begin{pmatrix} C_{1,1} & C_{1,2} & \dots & C_{1,K} \\ C_{2,1} & C_{2,2} & \dots & C_{2,K} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ C_{K,1} & C_{K,2} & \dots & C_{K,K} \end{pmatrix}$$

$E$  is a diagonal matrix whose elements are the orbital energies:

$E$  هي قطر مصفوفة بحيث أن عناصرها هي طاقات المدار:

$$E = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \epsilon_K \end{pmatrix}$$

A common scheme for solving the Roothaan-Hall equations is as follows:

1. Calculate the integrals to form the Fock matrix,  $F$ .
2. Calculate the overlap matrix,  $S$ .
3. Diagonalise  $S$ .
4. Form  $S^{-1/2}$ .
5. Guess, or otherwise calculate, an initial density matrix,  $P$ .
6. Form the Fock matrix using the integrals and the density matrix  $P$ .
7. Form  $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$ .
8. Solve the secular equation  $|F' - EI| = 0$  to give the eigenvalue  $E$  and the

المخطط الشائع لحل معادلات الروثنان-هال هو كالتالي:

1. احتساب المعامل إلى شكل مصفوفة فوك،  $F$ .
2. احتساب تداخل المصفوفة،  $S$ .
3. تشخيص  $S$ .
4. تشكيل  $S^{-1/2}$ .
5. تخمين، أو بطريقة أخرى احتساب، كثافة المصفوفة الأساسية،  $P$ .
6. تشكيل مصفوفة فوك باستخدام المعامل وكثافة المصفوفة  $P$ .
7. تشكيل  $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$ .

<p>eigenvectors <math>C'</math> by diagonalising <math>F'</math>.</p> <p>9. Calculate the molecular orbital coefficients, <math>C</math> from <math>C = S^{-1/2} \cdot C'</math>.</p> <p>10. Calculate a new density matrix, <math>P</math>, from the matrix <math>C</math>.</p> <p>11. Check for convergence. If the calculation has converged, stop. Otherwise repeat from step 6 using the new density matrix, <math>P</math>.</p> <p>This procedure requires an initial guess of the density matrix, <math>P</math>.</p> <p>The result of a Hartree-Fock calculation is a set of <math>K</math> molecular orbital, where <math>K</math> is the number of basis functions in the calculation. The <math>N</math> electrons are then fed into these orbitals in accordance with the Aufbau principle, two electrons per orbital, starting with the lowest energy orbitals. The remaining orbitals do not contain any electrons; these are known as the virtual orbitals.</p>	<p>8. حل المعادلة <math> F' - EI  = 0</math> من أجل الحصول على القيمة الذاتية <math>E</math> و المتجهات الذاتية <math>C'</math> عبر تشخيص <math>F'</math>.</p> <p>9. احتساب معامل المدار الجزئي، <math>C</math> من <math>C = S^{-1/2} \cdot C'</math>.</p> <p>10. احتساب كثافة جديدة للمصفوفة، <math>P</math>، من المصفوفة <math>C</math>.</p> <p>11. التحقق من وجود تقارب. في حال أن الحساب قد تقارب، يجب الوقوف. وإلا يجب تكرار الخطوات ابتداءً من الخطوة 6 مع استخدام الكثافة الجديدة للمصفوفة <math>P</math>.</p> <p>يتطلب هذا الإجراء تخمين أولي لكثافة المصفوفة <math>P</math>.</p> <p>إن نتيجة العملية الحسابية هارترتي-هول هي مجموعة من <math>k</math> مدار جزئي، بحيث <math>k</math> هو عدد الوظائف الأساسية في العملية الحسابية. تقوم الـ <math>N</math> إلكترونات بملء المدارات وفقاً لقاعدة أوف باو، اثنين من الإلكترونات بالمدار الواحد، ابتداءً من المدارات ذات الطاقة الأدنى.</p> <p>تُعرف المدارات المتبقية والتي لا تحتوي على أي إلكترونات بالمدارات الافتراضية.</p>
--	---

### 2.5.5 A Simple Illustration of the Roothaan-Hall Approach / توضيح بسيط لمنهج روثان-هول

<p><u>Example:</u> HeH<sup>+</sup>.</p> <p><u>Objective:</u> how the Roothaan-Hall method can be used to derive the wavefunction, for a fixed internuclear distance of 1 Å°.</p> <p>There are two basis functions, <math>1s_A</math> (centered on the helium atom) and <math>1s_B</math> (on the hydrogen).</p> <p>Each wavefunction is expressed as a linear combination of the two <math>1s</math> atomic orbitals centered on the nuclei A and B:</p>	<p>مثال: HeH<sup>+</sup>.</p> <p>المهدف: معرفة كيفية استخدام طريقة روثان-هال من أجل الحصول على الدالة الموجية، لمسافة داخلية للنوى تساوي 1 Å°.</p> <p>هناك اثنين من الوظائف الأساسية، <math>1s_A</math> (مركزة على ذرة الهيليوم) و <math>1s_B</math> (على الهيدروجين).</p> <p>تُعرف كل دالة موجية كتوافق خطية للمدارات الذرية <math>1s</math> المركزة في النوى A و B:</p>
--	---

$$\psi_1 = c_{1A} 1s_A + c_{1B} 1s_B$$

$$\psi_2 = c_{2A} 1s_A + c_{2B} 1s_B$$

#### Solving the Roothaan-Hall:

-1 and 2- Calculate the integrals (here there is 2

حل الروثان-هول: -1 و -2- احتساب المعامل (هنا يوجد

electron integrals) to form the Fock matrix, F, and calculate the overlap matrix, S:

The diagonal elements of the overlap matrix, S, are equal to 1.0 as each basis function is normalised; if the off-diagonal elements have smaller, but non-zero, values that are equal to the overlap between  $1s_A$  and  $1s_B$  for the internuclear distance chosen. The matrix S is:

اثنين من معامل الإلكترون) من أجل تشكيل مصفوفة فوك F واحتساب المصفوفة المتشابهة S:

إن قطر عناصر المصفوفة المتشابهة S ، يساوي واحد ، ككل وظيفة أساسية منسبة آحادياً. في حال أن العناصر خارج القطر تملك قيمة غير لاغية أصغر بحيث تساوي التشابك بين  $1s_A$  و  $1s_B$  لمسافة معينة داخل النوى. المصفوفة S هي:

$$S = \begin{pmatrix} 1.0 & 0.392 \\ 0.392 & 1.0 \end{pmatrix}$$

The core contributions  $H_{\mu\nu}^{core}$  can be calculated as the sum of three  $2 \times 2$  matrices comprising the kinetic energy (T) and nuclear attraction terms for the two nuclei A and B ( $V_A$  and  $V_B$ ). The elements of these three matrices are obtained by evaluating the following integrals:

يُمكن احتساب الإسهامات الأساسية كمجموع ثلاثة مصفوفات ( $2 \times 2$ ) تضم الطاقة الحركية (T) ومصطلحات الجذب النووي لاثنتين من النواة A و B ( $V_B$  و  $V_A$ ). يُمكن الحصول على عناصر المصفوفات الثلاثة من خلال تقييم المعامل التالية:

$$T_{\mu\nu} = \int dv_1 \phi_\mu(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_\nu(1)$$

$$V_{A,\mu\nu} = \int dv_1 \phi_\mu(1) \left( -\frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \phi_\nu(1)$$

$$V_{B,\mu\nu} = \int dv_1 \phi_\mu(1) \left( -\frac{Z_B}{r_{1B}} \right) \phi_\nu(1)$$

The matrices are:

المصفوفات هي:

$$T = \begin{pmatrix} 1.412 & 0.081 \\ 0.081 & 0.760 \end{pmatrix} \quad V_A = \begin{pmatrix} -3.344 & -0.758 \\ -0.758 & -1.026 \end{pmatrix} \quad V_B = \begin{pmatrix} -0.525 & -0.308 \\ -0.308 & -1.227 \end{pmatrix}$$

$H^{core}$  is the sum of these three:

$H^{core}$  هي جمع هذه الثلاثة:

$$H^{core} = \begin{pmatrix} -2.457 & -0.985 \\ -0.985 & -1.493 \end{pmatrix}$$

As far as the two-electron integrals are concerned, with two basis functions there are a total of 16 possible two-electron integrals. There are however only six unique two-electron integrals, as the indices can be permuted as

بما أن تكاملات الإلكترونين مأخوذة بالاعتبار، مع اثنين من المعادلات الأساسية، فإن هناك مجموع 16 احتمال التكامل للإلكترونين. ولكن هناك فقط ستة معامل فريدة للإلكترونين،

follows:

كما يمكن تبديل المؤشرات على الشكل التالي:

$$(i) (1s_A 1s_A | 1s_A 1s_A) = 1.056$$

$$(ii) (1s_A 1s_A | 1s_A 1s_B) = (1s_A 1s_A | 1s_B 1s_A) = (1s_A 1s_B | 1s_A 1s_A) = (1s_B 1s_A | 1s_A 1s_A) = 0.303$$

$$(iii) (1s_A 1s_B | 1s_A 1s_B) = (1s_A 1s_B | 1s_B 1s_A) = (1s_B 1s_A | 1s_A 1s_B) = (1s_B 1s_A | 1s_B 1s_A) = 0.112$$

$$(iv) (1s_A 1s_A | 1s_B 1s_B) = (1s_B 1s_B | 1s_A 1s_A) = 0.496$$

$$(v) (1s_A 1s_B | 1s_B 1s_B) = (1s_B 1s_A | 1s_B 1s_B) = (1s_B 1s_B | 1s_A 1s_B) = (1s_B 1s_B | 1s_B 1s_A) = 0.244$$

$$(vi) (1s_B 1s_B | 1s_B 1s_B) = 0.775$$

To reiterate, these integrals are calculated as follows:

للتأكيد، تحسب التكاملات على الشكل التالي:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint dv_1 dv_2 \phi_\mu(1)\phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2)$$

Having calculated the integrals, we are now ready to start the SCF calculation. To formulate the Fock matrix it is necessary to have an initial guess of the density matrix, P. The simplest approach is to use the null matrix in which all elements are zero. In this initial step the Fock matrix F is therefore equal to H<sup>core</sup>.

بعد حساب التكامل ، نحن الآن على استعداد للبدء في حساب الـ SCF. من أجل صياغة مصفوفة فوك إنه من الضروري أن يكون هناك تخمين الأولي لكثافة المصفوفة P. إن أبسط نهج هو استخدام المصفوفة الفارغة بحيث تساوي جميع عناصرها صفر. في هذه الخطوة الأولية تساوي مصفوفة فوك H<sup>core</sup> ، F

The Fock matrix must be transformed to F' by pre- and post- multiplying by S<sup>-1/2</sup>:

يجب تحويل مصفوفة فوك إلى F' من قبل وبعد الضرب بـ S<sup>-1/2</sup>:

$$S^{-1/2} = \begin{pmatrix} -1.065 & -0.217 \\ -0.217 & 1.065 \end{pmatrix}$$

F' for the first iteration is thus:

الـ F' لأول تكرار:

$$F' = \begin{pmatrix} -2.401 & -0.249 \\ -0.249 & -1.353 \end{pmatrix}$$

Diagonalisation of F' gives its eigenvalues and eigenvectors, which are:

إن تشخيص F' يعطي القيمة الذاتية و المتجه الذاتي :

$$E = \begin{pmatrix} -2.458 & 0.0 \\ 0.0 & -1.292 \end{pmatrix} C' = \begin{pmatrix} 0.975 & -0.220 \\ 0.220 & 0.975 \end{pmatrix}$$

The coefficients C are obtained from  $C=S^{-1/2} C'$  and are thus:

يمكن الحصول على المعامل C من خلال  $C=S^{-1/2} C'$  :

$$C = \begin{pmatrix} 0.991 & -0.446 \\ 0.022 & 1.087 \end{pmatrix}$$

To formulate P the density matrix P we need to identify the occupied orbital(s). With a two-electron system both electrons occupy the orbital with the lowest energy. At this stage the lowest-energy orbital is:

من أجل تشكيل P، نحن بحاجة لتحديد المدارات المشغولة. مع نظام الاثنين-إلكترون، تحتل كلتا الإلكترونين المدار مع الطاقة الأدنى. في هذه المرحلة الطاقة الأدنى للمدار هي:

$$\psi = 0.991 1s_A + 0.022 1s_B$$

The orbital is composed of the s orbital on the helium nucleus; in the absence of any electron-electron repulsion the electrons tend to congregate near the nucleus with the larger charge. The density matrix corresponding to this initial wavefunction is:

يتألف المدار في نواة الهيليوم من S مدار، في حال غياب تنافر الإلكترون-إلكترون، تميل الإلكترونات إلى التجمع بالقرب من النواة مع أكبر شحنة. إن كثافة المصفوفة المتعلقة بالدالة الموجية الأولية هي:

$$P = \begin{pmatrix} 1.964 & 0.044 \\ 0.044 & 0.001 \end{pmatrix}$$

The new Fock matrix is formed using P and the two-electron integrals together with  $H^{\text{core}}$ .  
The complete Fock matrix is:

تتألف مصفوفة فوك الجديدة باستخدام P وتكامل الاثنين-إلكترون مع  $H^{\text{core}}$ .  
إن مصفوفة فوك الكاملة هي:

$$F = \begin{pmatrix} -1.406 & -0.690 \\ -0.690 & -0.618 \end{pmatrix}$$

The energy that corresponds to this Fock matrix is -3.870 Hartree. In the next iteration, the various matrices are as follows:

تساوي الطاقة التي تتعلق بمصفوفة فوك -3.870 هارتري. في التكرار التالي، المصفوفات المنوعة هي على الشكل التالي:

$$F' = \begin{pmatrix} -1.305 & -0.347 \\ -0.347 & -0.448 \end{pmatrix} E = \begin{pmatrix} -1.427 & 0.0 \\ 0.0 & -3.25 \end{pmatrix}$$

$$C' = \begin{pmatrix} 0.943 & -0.334 \\ 0.334 & 0.943 \end{pmatrix} C = \begin{pmatrix} 0.931 & -0.560 \\ 0.150 & 1.076 \end{pmatrix}$$

$$P = \begin{pmatrix} 1.735 & 0.280 \\ 0.280 & 0.045 \end{pmatrix} F = \begin{pmatrix} -1.436 & -0.738 \\ -0.738 & -0.644 \end{pmatrix}$$

Energy = -3.909 Hartree

The calculation proceeds as illustrated in the table below, which shows the variation in the coefficients of the atomic orbitals in the lowest-energy wavefunction and the energy for the first four SCF iterations. The energy is converged to six decimal places after six iterations and the charge density matrix after nine iterations.

The final wavefunction still contains a large proportion of the 1s orbital on the helium atom, but less than was obtained without the two-electron integrals.

تستمر العملية الحسابية بحسب الشكل المبين في الجدول ادناه، والذي يبين تفاوت معامل المدارات الذرية في الطاقة الدنيا للدالة الموجية والطاقة لأول أربعة تكرار SCF. تُقارب الطاقة ستة أماكن عشرية بعد ستة تكرار وشحنة كثافة المصفوفة بعد تسعة تكرار.

إن الدالة الموجية النهائية لا تزال تحتوي على نسبة كبيرة من مدار س 1s لذرة الهيليوم، ولكن أقل من الذي تم الحصول عليه بدون تكامل الاثنين-إلكترون.

Iteration	C(1s <sub>A</sub> )	C(1s <sub>B</sub> )	Energy
1	0.991	0.022	-3.870
2	0.931	0.150	-3.909
3	0.915	0.181	-3.911
4	0.912	0.187	-3.911

Table: variation in basis set coefficients and electronic energy for the HeH<sup>+</sup> molecule.

جدول: تفاوت في تعيين أسس المعامل والطاقة الإلكترونية لجزيء الـ HeH<sup>+</sup>.

## 2.6 Basis Sets / أسس المجموعات

A basis set in chemistry is a set of functions used to create the molecular orbitals, which are expanded as a linear combination of such functions with the weights or coefficients to be determined. Usually these functions are

atomic orbitals *Type equation here*, in that

they are centered on atoms. Otherwise, the functions are centered on bonds or lone pairs. Pairs of functions centered in the two lobes of a p orbital have also been used.

إن المجموعات الأساسية في الكيمياء هي مجموعة من الوظائف المستعملة من أجل إنشاء مدارات الجزيء، الموسَّع على شكل توافيق خطية لمثل هذه الوظائف مع الأوزان والمعامل التي يجب الحصول عليها. تكون هذه الوظائف عادةً مدارات ذرية، بحيث تكون مرتكزة في الذرات. وإلا، فإن الوظائف تكون مرتكزة على الروابط أو على الأزواج الوحيدة. إن الأزواج المرتكزة على الاثنين من فصوص مدارات p، يتم أيضاً إستعمالها.



## 2.6.1 Creating a Basis Set / إنشاء أسس مجموعة

## 3 Monte Carlo Simulation Methods:/

### أساليب محاكاة مونت كارلو

### 3.1 Introduction:/ المقدمة

The Monte Carlo simulation method occupies a special place in the history of molecular modeling, as it was the technique used to perform the first computer simulation of a molecular system. A Monte Carlo simulation generates configurations of a system by making random changes to the positions of the species present, together with their orientations and conformations where appropriate. Many computer algorithms are said to use a 'Monte Carlo' method, meaning that some kind of random sampling is employed. In molecular simulations 'Monte Carlo' is almost always used to refer to methods that use a technique called importance sampling. Importance sampling methods are able to generate states of low energy, as this enables properties to be calculated accurately. We can calculate the potential energy of each configuration of the system, together with the values of other properties, from the positions of the atoms. The Monte Carlo method thus samples from  $3N$ -dimensional space of the positions of the particles. There is no momentum contribution in a Monte Carlo simulation, in contrast to a molecular dynamics simulation. How then can Monte Carlo simulation be used to calculate thermodynamic quantities, given that phase space is

تحتل طريقة محاكاة مونت كارلو مكانا خاصا في تاريخ النمذجة الجزيئية، كما كانت التقنية المستخدمة لتنفيذ المحاكاة الحاسوبية الأولى من نظام الجزيئية. يولد محاكاة مونت كارلو تكوينات نظام عن طريق إجراء تغييرات عشوائية لمواقف الأنواع الموجودة، جنبا إلى جنب مع توجهاتها والتشكل عند الاقتضاء. ويقال إن خوارزميات الحاسوب عديدة لاستخدام أسلوب 'مونت كارلو'، مما يعني أنه يعمل نوع من عينات عشوائية. في المحاكاة الجزيئية يستخدم 'مونت كارلو' تقريبا دائما للاستناد على الأساليب التقنية التي تستخدم أهمية أخذ العينات. طرق أهمية العينات قادرة على توليد الطاقة من الحالات المنخفضة الطاقة، وهذا يسمح للخصائص أن تكون محسوبة بدقة. ويمكننا حساب الطاقة الكامنة مع كل تكوين نظام، جنبا إلى جنب مع قيم الخصائص الأخرى، من مواقع الذرات. طريقة مونت كارلو عينات من الفضاء  $3N$  الأبعاد للمواقف الجسيمات. لا يوجد زخم مساهمة في محاكاة مونت كارلو، وعلى النقيض من محاكاة ديناميات الجزيئية. ثم كيف يمكن أن تستخدم محاكاة مونت كارلو لحساب الكميات الحرارية، ونظرا لأن مساحة المرحلة  $6N$  الأبعاد؟

<p>6N-dimensional?</p> <p>To resolve this difficulty, let identical particles of mass m can be written:</p>	<p>حل هذه الصعوبة ، يمكن كتابة الجزيئات المتطابقة بوزن m بالشكل الآتي:</p>
---	--

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \iint dp^N dr^N \exp\left[-\frac{\hat{H}(P^N, r^N)}{k_B T}\right]$$

<p>The factor N! Disappears when the particles are no longer indistinguishable. <math>\hat{H}(P^N, r^N)</math> Is the Hamiltonian that corresponds to the energy of the system? The value of the Hamiltonian depends upon the 3N positions and 3N momenta of the particles in the system</p>	<p>تختفي جزيئات العامل N! عندما لم تعد متعذر تمييزها. هل <math>(P^N, r^N)</math> هاملتونيان يتوافق مع نظام طاقة؟ تعتمد قيمة هاملتونيان على 3N مواقع و على 3N زخم الجزيئات في النظام</p>
--	---

<p>The canonical function of an ideal gas:</p>	<p>الوظيفة الكنسي للغاز المثالي هي:</p>
--	---

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi k_B T m}{h^2}\right)^{3N/2}$$

<p>This is often written in terms of the de Broglie thermal wavelength, <math>\Lambda</math>:</p>	<p>هكذا يُكتب في كثير من الأحيان بمصطلح الـ de Broglie thermal wavelength:</p>
---	--

$$Q_{NVT} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}}$$

Where  $\Lambda = \sqrt{h^2 / 2\pi k_B T m}$

<p>Any deviations from ideal gas behavior are due to interactions within the system as a consequence of these interactions. So we have this partition function :</p>	<p>يعود أي انحراف في سلوك الغاز المثالي إلى التفاعلات داخل النظام كنتيجة لهذه التفاعلات. لذلك لدينا هذه الوظيفة التقسيمية :</p>
--	---

$$Q_{NVT} = Q_{NVT}^{ideal} + Q_{NVT}^{excess}$$

$$\text{Where } Q_{NVT}^{\text{excess}} = \frac{1}{V^N} \int dr^N \exp \left[ -\frac{V(r^N)}{k_B T} \right]$$

### 3.2 Calculating Properties by Integration: / خصائص الحساب بالتكامل

To calculate the partition function for a system of N atoms using this simple Monte Carlo integration method would involve the following steps:

1. Obtain a configuration of the system by randomly generating 3N Cartesian coordinates, which are assigned to the particles.
2. Calculate the potential energy of the configuration,  $V(r^N)$ .
3. From the potential energy, calculate the Boltzmann factor,  $\exp(-V(r^N)/k_B T)$ .
4. Add the Boltzmann factor to the accumulated sum of Boltzmann factors and the potential energy contribution to its accumulated sum and return to step 1.
5. After a number,  $N_{\text{trial}}$  of iterations, the mean value of the potential energy would be calculating using:

لحساب دالة قسم النظام من ذرات N باستخدام أسلوب التكامل البسيط لمونتي كارلو يستلزم تطبيق الخطوات التالية:

- 1- الحصول على التوزيع الإلكتروني النظام عن طريق توليد عشوائي ل 3N من الإحداثيات الديكارتية، التي يتم تعيينها للذرات.
- 2- حساب الطاقة المحتملة للتوزيع الإلكتروني  $V(r^N)$ .
- 3- حساب عامل بولتزمان من الطاقة الكامنة، مثلاً  $\exp(-V(r^N)/k_B T)$ .
- 4- إضافة عامل بولتزمان إلى المبلغ المتراكم لعوامل بولتزمان ومساهمة الطاقة الكامنة إلى مبلغ المتراكم والعودة إلى الخطوة الأولى.
- 5- بعد عدد، المحاكمة N من التكرار، فإن متوسط قيمة الطاقة الكامنة يكون حسابها باستخدام:

$$\langle V(r^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{trial}}} V_i(r^N) \exp[-V_i(r^N)/k_B T]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{trial}}} \exp[-V_i(r^N)/k_B T]}$$

Unfortunately, this is not a feasible approach for calculating thermodynamic properties due to the large number of configurations that have extremely small Boltzmann factors caused by high-energy overlaps between the particles.

لسوء الحظ، هذا ليس نهجاً عملياً لحساب الخصائص الحرارية بسبب وجود عدد كبير من التكوينات التي تعتبر من العوامل الصغيرة للغاية لبولتزمان الناتجة عن تداخل الطاقة العالية بين الجسيمات.

### 3.3 Some Theoretical Background to the Metropolis

**Method:** *بعض الخلفية النظرية لطريقة متروبوليس /*

The Metropolis algorithm generates a Markov chain of states. A Markov chain satisfies the following two conditions:

1. The outcome of each trial depends only upon the preceding trial and not upon any previous trials.
2. Each trial belongs to a finite set of possible outcomes.

يولد خوارزمية متروبوليس سلسلة ماركوف للحالات. تستوفي سلسلة ماركوف الشرطين التاليين:

1. تعتمد نتيجة كل تجربة فقط على التجربة السابقة وليست على أي تجربة سابقة.
2. كل تجربة تنتمي إلى مجموعة محدودة من النتائج المحتملة.

Condition (1) provides a clear distinction between the molecular dynamics and Monte Carlo methods, for in a molecular dynamics simulation all of the states are connected in time.

Suppose the system is in state  $m$ . we denote the probability of moving to state  $n$  as  $\Pi_{mn}$  the various can be considered to constitute an  $N \times N$  matrix  $\Pi$  (the transition matrix), where  $N$  is the number of possible states. Each row of the transition matrix sums to 1 (i.e. the sum of the probabilities  $\Pi_{mn}$  for a given  $m$  equals 1). The probability that the system is in a particular state is represented by a probability vector  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{P} = (p_1, p_2, \dots, p_m, p_{m+1}, \dots, p_N)$$

Thus  $p_1$  is the probability that the system is in state 1 and  $p_m$  the probability that the system is in state  $m$ . If  $\mathbf{p}(1)$  represents the initial (randomly chosen) configuration, then

يبين الشرط الأول الفرق الواضح بين الديناميات الجزيئية وأساليب مونت كارلو، في محاكاة الديناميات الجزيئية جميع الحالات ترتبط في الوقت المناسب.

لنفترض أن النظام في الحالة  $m$  نحن ندل على احتمال انتقاله إلى الحالة  $N$  حيث يمكن اعتبارها مثل  $\Pi_{mn}$  المختلفة لتشكيل  $N \times N$  مصفوفة  $\Pi$  (المصفوفة الانتقالية)، حيث  $N$  هو عدد ممكن من الحالات. جمع كل صف من المصفوفة الانتقالية

يساوي 1 (أي مجموع الاحتمالات  $\Pi_{mn}$  لمعطى  $m$  يساوي 1). احتمال أن يكون النظام في حالة معينة يمثلها احتمال المتجه  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{P} = (p_1, p_2, \dots, p_m, p_{m+1}, \dots, p_N)$$

وبالتالي  $p_1$  هو احتمال أن يكون النظام في الحالة 1 و  $p_m$  احتمال أن يكون النظام في

<p>the probability of the second state is given by:</p> $P(2)=p(1)\Pi$	<p>الحالة <math>m</math>. إذا <math>p(1)</math> يمثل التوزيع الإلكتروني الأولي (اختيار عشوائي) ، إذا الاختيار الثاني يعطى بالشكل التالي:</p> $P(2)=p(1)\Pi$
<p>The probability of the third state is:</p> $p_{(3)}=p_{(2)}\pi=p(1)\pi\pi$ <p>The equilibrium distribution of the system can be determinate by considering the result of applying the transition matrix an infinite number of times. This limiting distribution of the Markov chain is given by</p> $p_{(limit)} = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{(1)} \pi^N$ <p>One feature of the limiting distribution is that it is independent of the initial guess <math>p(1)</math>. The limiting or equilibrium distribution for a molecular or atomic system is one in which the probabilities of each state are proportional to the Boltzmann factor. We can illustrate the use of the probability distribution and the transition matrix by considering a two-level system in which the energy levels are such that the ratio of the Boltzmann factors is 2:1.</p> <p>The expected limiting distribution matrix enables the limiting distribution to be achieved:</p> $\Pi = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ <p>We can illustrate the use of this transition matrix as follows. Suppose the initial probability vector is (1,0) and so the system starts with a 100% probability of being in state 1 and no probability of being in state 2. Then the second state is given by:</p>	<p>احتمال الحالة الثالثة هو:</p> $p_{(3)}=p_{(2)}\pi=p(1)\pi\pi$ <p>ويمكن ان نحدد توزيع التوازن في النظام باعتبار ان نتيجة تطبيق المصفوفة الانتقالية لعدد لا حصر له من المرات. و المعادلة التالية تقدم التوزيع المحدود من سلسلة ماركوف :</p> $p_{(limit)} = \lim_{n \rightarrow \infty} p_{(1)} \pi^N$ <p>واحدة من ميزات التوزيع المحدود هو أنه مستقل عن التخمين الأولي <math>P(1)</math>. التوزيع المحدود أو المتوازن لنظام الجزيئية أو الذرية هي التي تكون فيها الاحتمالات لكل حالة متناسبة مع عامل بولتزمان. يمكننا توضيح استخدام التوزيع للاحتمالية و للمصفوفة الانتقالية من خلال اعتبار النظام من مستويين حيث مستويات الطاقة لنسبة عوامل بولتزمان هي 2:1.</p> <p>ان توقع التوزيع المحدود للمصفوفة يُمكن من انجاز التوزيع المحدود الآتي:</p> $\Pi = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ <p>يمكننا توضيح استخدام المصفوفة الانتقالية على النحو التالي. لنفترض أن ناقل الاحتمال الأولي هو (1,0) ، واذا بدء تشغيل النظام مع احتمال 100 % بوجوده في</p>

$$P(2)=(1\ 0)\begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (0.5\ 0.5)$$

The third state is  $p(3)=(0.75, 0.75)$ . Successive applications of the transition matrix give the limiting distribution  $(2/3, 1/3)$ .

When the limiting distribution is reached then applications of the transition matrix must return the same distribution back:

$$P_{limit} = P_{limit} \pi$$

Thus, if an ensemble can be prepared that is at equilibrium, then one Metropolis Monte Carlo step should return an ensemble that is still at equilibrium. A consequence of this is that the elements of the probability vector for the limiting distribution must satisfy:

$$\sum_m P_m \pi_{mn} = P_n$$

This can be seen to hold for our simple two-level example:

$$(2/3\ 1/3)\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (2/3\ 1/3)$$

We will henceforth use the symbol  $(p)$  to refer to the limiting distribution.

Closely related to the transition matrix is the stochastic matrix, whose elements are labeled  $\alpha_{mn}$ . This matrix gives the probability of choosing the two states  $m$  and  $n$  between which the move is to be made. It is often known as the underlying matrix of the Markov chain. If the probability of accepting a trial move from  $m$  to  $n$  is  $P_{mn}$  then the probability of making a transition from  $m$  to  $n$  ( $\pi_{mn}$ ) is given by multiplying the probability of choosing states  $m$  and  $n$  ( $\alpha_{mn}$ ) by the probability of accepting the trial move ( $P_{mn}$ ):

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} P_{mn}$$

It is often assumed that the stochastic matrix  $\alpha$  is symmetrical (i.e. the probability of choosing the states  $m$  and  $n$  is the same whether the move is made from  $m$  to  $n$  or from  $n$  to  $m$ ). If the

حالة (1) ولا يوجد أي احتمال لوجوده في الحالة (2). بعد ذلك، وتعطى الحالة الثانية عن طريق :

$$P(2)=(1\ 0)\begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (0.5\ 0.5)$$

الحالة الثالثة هي  $p(3) = (0.75, 0.75)$ . تعطي التطبيقات المتعاقبة للمصفوفة الانتقالية التوزيع المحدود  $(2/3, 1/3)$ .

عند الوصول إلى الحد من التوزيع المحدود ، يجب إعادة نفس توزيع طلبات المصفوفة الانتقالية مرة أخرى:

$$P_{limit} = P_{limit} \pi$$

كذلك ، إذا كان من الممكن تحضير المجموعة التي هي في التوازن ، ثم خطوة متروبوليس موني كارلوا التي ينبغي أن تعيد مجموعة هي أيضاً في حالة توازن. ونتيجة لذلك هو أن عناصر ناقل الاحتمال للتوزيع المحدود يجب أن تلي :

$$\sum_m P_m \pi_{mn} = P_n$$

ويمكن ملاحظة ذلك على سبيل المثال على مستويين بسيطين:

$$(2/3\ 1/3)\begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = (2/3\ 1/3)$$

من الآن و صاعداً سنستعمل الرمز  $p$  لنشير الى التوزيع المحدود.

ترتبط المصفوفة الانتقالية ارتباطاً وثيقاً بالمصفوفة العشوائية ، حيث عناصره تسمى  $\alpha_{mn}$ . هذه المصفوفة تعطي احتمال اختيار حالتين  $m$  أو  $n$  حيث بينها يجب ان تكون الحركة موجودة.

ومن المعروف في كثير من الأحيان على أنها المصفوفة الكامنة من سلسلة ماركوف.

إذا كانت احتمالية قبول نقل التجربة من  $m$  إلى  $n$  هو  $P_{mn}$  إذا احتمال الانتقال من  $m$  إلى  $n$

probability of state n is greater than that of state m in the limiting distribution (i.e. if the Boltzmann factor of n is greater than that of m because the energy of n is lower than the energy of m) then in the Metropolis recipe, the transition matrix element  $\pi_{mn}$  for progressing from m to n equals the probability of selecting the two states in the first place (i.e.  $\pi_{mn} = \alpha_{mn} (p_n \geq p_m)$ ). If the Boltzmann weight of the state n is less than that of state m, then probability of permitting the transition is given by multiplying the stochastic matrix element  $\alpha_{mn}$  by the ratio of the probabilities of the state n to the previous state m.

This can be written:

$$\begin{aligned} \pi_{mn} &= \alpha_{mn} (p_n \geq p_m) \\ \pi_{mn} &= \alpha_{mn} (p_n/p_m) \quad (p_n < p_m) \end{aligned}$$

These two conditions apply if the initial and final states m and n are different. If m and n are the same state, then the transition matrix element is calculated from the fact that the rows of the stochastic matrix sum to 1:

$$\pi_{mn} = 1 - \sum_{m \neq n} \pi_{mn}$$

Let us now try to reconcile the metropolis algorithm as outlined in section with the more formal approach that we have just developed. We recall that in the Metropolis method a new configuration n is accepted if its energy is lower than the original state m.

If the energy is higher, however, then we would like to choose the move with a probability according to Equation (8.24). This is achieved by comparing the Boltzmann factor

$$\exp(-\Delta \xi(r^N)/k_B T) \quad (\Delta \xi(r^N) = [\xi(r^N)_n - \xi(r^N)_m])$$

To a random number between 0 and 1. If the Boltzmann factor is greater than the random number then the new state is

هو ( $\pi_{mn}$ ) نحصل عليه عن طريق ضرب احتمال اختيار الحالة m و n ( $\alpha_{mn}$ ) باحتمال قبول نقل الحالة ( $p_{mn}$ ):

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} p_{mn}$$



accepted. If it is smaller than the new state (m) then the new state is rejected. Thus if the energy of the new state (n) is very close to 1, and so the move is likely to be accepted. If the energy difference will be very close to 1, and so the move is likely to be accepted. If the energy difference is very large, however, then the Boltzmann factor will be close to zero and the move is unlikely to be accepted.

The metropolis method is derived by imposing the condition of microscopic reversibility: at equilibrium the transition between two states occurs at the same rate. The rate of transition from a state m to state n equals the product of the population ( $P_m$ ) and the appropriate element of the transition matrix ( $\pi_{mn}$ ). Thus, at equilibrium we can write:

$$\pi_{mn}P_m = \pi_{nm}P_n$$

The Ratio of the transition matrix elements thus equals the ratio of the Boltzmann factors of the two states:

$$\frac{\pi_{mn}}{\pi_{nm}} = \exp[-(\xi(\Gamma^N)_n - \xi(\Gamma^N)_m)/k_B T]$$

### 3.4 Implementation of the Metropolis Monte Carlo Method:

A Monte Carlo Program to simulation an atomic fluid is quite simple to construct. At each iteration of the simulation a new configuration is generated. This is usually done by making a random change to the Cartesian coordinates of a single randomly chosen particle using a random number generator. If the random number generator produces numbers ( $\xi$ ) in the range 0 to 1, moves in both positive and negative directions are possible if the coordinates are changed as follows:

$$X_{\text{new}} = X_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}$$

$$Y_{\text{new}} = Y_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}$$

$$Z_{\text{new}} = Z_{\text{old}} + (2\xi - 1)\delta r_{\text{max}}$$

A unique random number is generated for each of the three directions X, Y and Z.  $\delta r_{\text{max}}$  is the maximum possible displacement in any direction. The energy of the new configuration is then calculated; This need not require a complete recalculation of the energy of the entire consequence, the neighbor list used by a Monte Carlo simulation must contain all the neighbors of each atom, because it is necessary to identify all the atoms which interact with the moving atom (recall that in molecular dynamics the neighbor list for each atom contains only neighbors with a higher index). Proper account should be taken of periodic boundary conditions and the minimum image convention when generating new configurations and calculating is higher in energy than its predecessor then the Boltzmann factor,  $\exp(-\Delta\xi(r^N)/k_B T)$ , is compared to a random number between 0 and 1. If the Boltzmann factor is greater than the random number then the new configuration is accepted; If not then it is rejected and the initial configuration is retained for the next move. This acceptance condition can be written in the following concise fashion:

$$\text{Rand}(0,1) \leq \exp(-\Delta\xi(r^N)/k_B T)$$

The size of the move at each iteration is governed by the maximum displacement,  $\delta r_{\text{max}}$ .

This is an adjustable parameter whose value is usually chosen so that approximately 50% of the trial moves are accepted. If the maximum displacement is too small then many moves will be accepted but the states will be very similar and the phase space will only be explored

very slowly. Too large a value  $\delta r_{\max}$  and many trial moves will be rejected because they lead to unfavorable overlaps. The maximum displacement can be adjusted automatically while the program is running to achieve the desired acceptance ratio by keeping a running score of the proportion of moves that are accepted. Every so often the maximum displacement is then scaled by a few percent: if too many moves have been accepted then the maximum displacement is increased; too few and  $\delta r_{\max}$  is reduced.

As an alternative to the random selection of particles it is possible to move the atoms sequentially (this requires one fewer call to the random number generator per iteration). Alternatively, several atoms can be moved at once; If an appropriate value for the maximum displacement is chosen then this may enable phase space to be covered more efficiently.

As with a molecular dynamics simulation, a Monte Carlo simulation comprises an equilibration phase followed by a production phase. During equilibration, appropriate thermodynamic and structural quantities such as the total energy (and the partitioning of the energy among the various components), mean square displacement and order parameters (as appropriate) are monitored until they achieve stable values, whereupon the production phase can commence. In a Monte Carlo simulation from the canonical ensemble, the volume will change and should therefore also be monitored to ensure that a stable system density is achieved.

### 3.4.1 Random Number Generators:

The random number generator at the heart of every Monte Carlo simulation program accessed a very large number of times, not only to generate new configuration but also to decide whether a given move should be accepted or not. Random number generators are also used in other modeling applications; for example, in a molecular dynamics simulation the initial velocities are normally assigned using a random number generator. The numbers produced by a random number generator are not, in fact, truly random; the same sequence of numbers should always be generated when the program is run with the same initial conditions (if not, then a serious error in the hardware or software must be suspected!). The sequences of numbers are thus often referred to as 'pseudo-random' numbers as they possess the statistical properties of 'true' sequences of random numbers. Most random number generators are designed to generate different sequences of numbers if a different seeds. One simple strategy is to use the time and/or date as the seed; this is information that can often be obtained automatically by the program from the computer's operating system.

The numbers produced by a random number generator should satisfy certain statistical properties. This requirement usually supersedes the need for a computationally very fast algorithm as other parts of a Monte Carlo simulation take much more time (such as calculating the change in energy). One useful and simple test of random number generator is to break sequence of random numbers into blocks of  $k$  numbers, which are taken to be

coordinates in a k-dimensional space. A good random number should give a random distribution of points. Many of the common generators do not satisfy this test because the points lie on a plane or because they show clear correlations [Sharp and bays 1992].

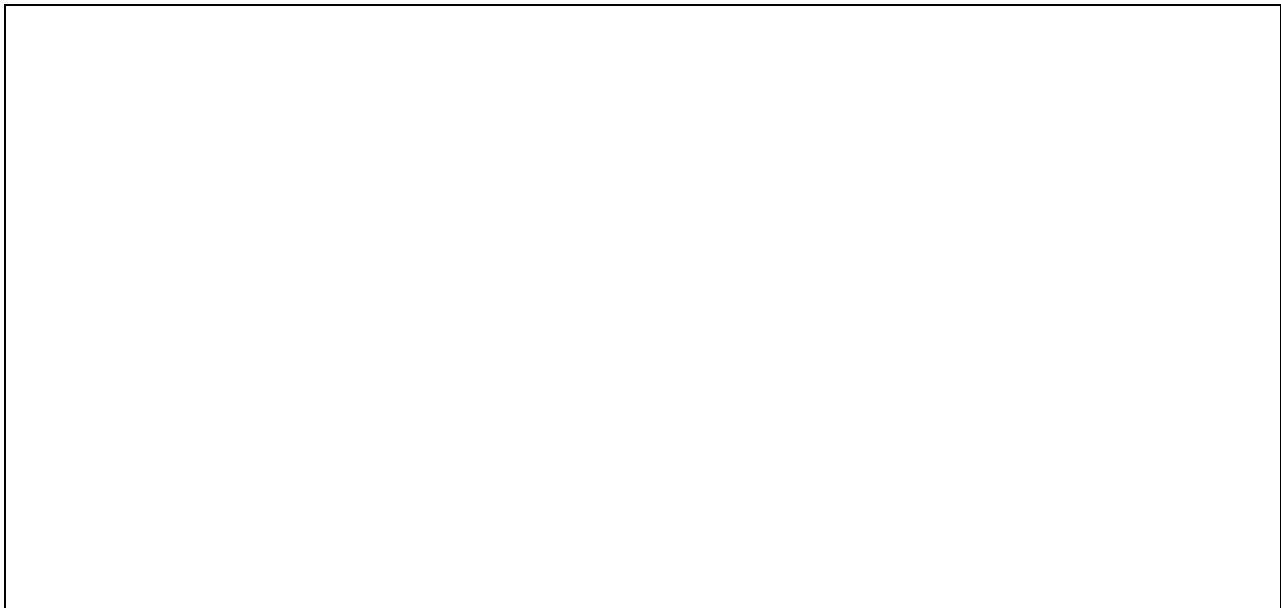
The *linear congruential* method is widely used for generating random numbers. Each number in the sequence is generated by taking the previous number, multiplying by a constant (the multiplier, a), adding a second constant (the increment, b), and taking the remainders when dividing by third constant (the modulus, m). The first value is the seed, supplied by the user. Thus

$$\xi[1]=\text{seed}$$

$$\xi[i]=\text{MOD}\{(\xi[i-1]\times a+b),m\}$$

The MOD function returns the remainder when the first argument is divided by the second (for example, MOD (14.5) equals 4). If the constants are chosen carefully, the linear congruential method generates all possible integers between 0 and m-1, and the period (i.e. the number of iterations before the sequence starts to repeat itself) will be equal to the modulus.

Fig 8.3:



The period cannot of course be greater than  $m$ . The linear congruential method generates integral values, which can be converted to real numbers between 0 and 1 by dividing by  $m$ . The modulus is often chosen to be the largest prime number that can be represented in a given number of bits (usually chosen to be the number of bits per word;  $2^{31}-1$  is thus a common choice on a 32-bit machine).

Although popular, by virtue of the ease with which it can be programmed, the linear congruential method does not satisfy all of the requirements that are now regarded as important in a random number generator. For example, the points obtained from a linear congruential generator lie on  $(k-1)$ -dimensional planes rather than uniformly filling up the space. Indeed, if the constants  $a$ ,  $b$  and  $m$  are chosen inappropriately then the linear congruential method can give truly terrible results, as shown in figure 8.3. One random number generator that is claimed to perform well in all of the standard tests is that of G Marsaglia, which is described in Appendix 8.1.

### 3.5 Monte Carlo Simulation of molecules:

The Monte Carlo method is most easily implemented for atomic systems because it is only necessary to consider the translational degrees of freedom. The algorithm is easy to implement and accurate results can be obtained from relatively short simulations of a few tens of thousands of steps. There can be practical problems in applying the method to molecular systems, and especially to molecules which have a significant degree of conformational flexibility. This is because, in such systems, it is necessary to permit the internal degrees of freedom to vary. Unfortunately, such changes often lead to high-energy overlaps either within the molecule or between the molecule and its neighbors and thus a high rejection rate.

#### 3.5.1 Rigid Molecules

For rigid, non-spherical molecules, the orientations of the molecules must be varied as well as their positions in space. It is usual to translate and rotate one molecule during each Monte Carlo step. There are various ways to generate a new orientation of a molecule. The simplest approach is to choose one of the three Cartesian axes (x, y or z) and to rotate about the chosen axis by a randomly chosen angle  $\xi\omega$ , chosen to lie within the maximum angle variation,  $\xi\omega_{max}$  [Baker and Watts 1969]. The rotation is achieved by applying routine trigonometric relationships. For example, if the vector

$(x\mathbf{i}, y\mathbf{j}, z\mathbf{k})$  describes the orientation of a molecule then the new vector  $(x'\mathbf{i}, y'\mathbf{j}, z'\mathbf{k})$  that corresponds to rotation by  $\delta w$  about the x axis calculated as follows:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta w & \sin \delta w \\ 0 & -\sin \delta w & \cos \delta w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

Fig. 8.4: The Euler angles  $\phi, \theta$  et  $\psi$  .

The Euler angles are often used to describe the orientations of a molecule. There are three Euler angles;  $\phi, \theta$  and  $\psi$ .  $\phi$  is a rotation about the new x axis. Finally,  $\psi$  is a rotation about the new z axis (Figure 8.4). If the Euler angles are randomly changed by small amounts  $\delta\phi, \delta\psi$  then a vector  $V_{old}$  is moved according to the following matrix equation:

$$V_{new} = AV_{old}$$

Where the matrix A is

$$\begin{pmatrix} \cos \delta\phi \cos \delta\psi - \sin \delta\phi \cos \delta\theta \sin \delta\psi & \sin \delta\phi \cos \delta\psi - \cos \delta\phi \cos \delta\theta \sin \delta\psi & \sin \delta\theta \sin \delta\psi \\ -\cos \delta\phi \sin \delta\psi - \sin \delta\phi \cos \delta\theta \cos \delta\psi & -\sin \delta\phi \sin \delta\psi - \cos \delta\phi \cos \delta\theta \cos \delta\psi & \sin \delta\theta \cos \delta\psi \\ \sin \delta\phi \cos \delta\theta & -\cos \delta\phi \sin \delta\theta & \cos \delta\theta \end{pmatrix}$$

It is important to note that simply sampling displacements of the three Euler



angles does not lead to uniform distribution; it is necessary to sample from  $\cos\theta$  rather than  $\theta$  (figure 8.5).

Fig. 8.5:

The preferred approach is to sample directly in  $\cos\theta$  as follows:

$$\begin{aligned}\theta_{new} &= \theta_{old} + 2(\xi - 1)\delta\theta_{max} \\ \cos\theta_{new} &= \cos\theta_{old} + 2(\xi - 1)\delta(\cos\theta)_{max} \\ \psi_{new} &= \psi_{old} + 2(\xi - 1)\delta\psi_{max}\end{aligned}$$

The alternative is to sample in  $\theta$  and to modify the acceptance or rejection criteria as follows:

$$\begin{aligned}q_0 &= \cos\frac{1}{2}\theta \cos\frac{1}{2}(\theta + \psi) \\ q_1 &= \sin\frac{1}{2}\theta \cos\frac{1}{2}(\theta + \psi) \\ q_2 &= \sin\frac{1}{2}\theta \sin\frac{1}{2}(\theta + \psi) \\ q_3 &= \cos\frac{1}{2}\theta \sin\frac{1}{2}(\theta + \psi)\end{aligned}$$

The Euler angle rotation matrix can then be written

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_3 + q_0q_2) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix}$$

To generate a new orientation, it is necessary to rotate the quaternion vector to a new (random) orientation. As it is a four-dimensional vector, the orientation must be performed in four-dimensional space. This can be achieved as follows [Vesely 1982]:

1. Generate pairs of random numbers  $(\xi_1, \xi_2)$  between -1 and 1 until  $S_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 < 1$
2. Do the same for pairs  $\xi_3$  and  $\xi_4$  until  $S_2 = \xi_3^2 + \xi_4^2 < 1$
3. Form the random unit four-dimensional vector  $(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \sqrt{(1 - S_1/S_2)}, \xi_4 \sqrt{(1 - S_1/S_2)})$ .

To achieve an appropriate acceptance rate the angle between the two vectors that describe the new and old orientations should be less than some value; this corresponds to sampling randomly and uniformly from a region on the surface of a sphere.

The introduction of an orientation component as well as translational moves is made. Trial and error is often the most effective way to find best combination of parameters.

### 3.5.2 Monte Carlo Simulations of Flexible Molecules: /

Monte Carlo Simulations of flexible molecules are often difficult to perform successfully unless the system is small, or some of the internal degrees of freedom are frozen out, or special models or methods are employed. The simplest way to generate a new configuration of a flexible molecule is to perform random changes to the Cartesian coordinates of individual atoms, in addition to translations and rotations of the entire molecule. Unfortunately, it is often found that very small atomic displacements are required to achieve an acceptable acceptance ratio, which means that the phase space is covered very slowly. For example, even small movements away

from an equilibrium bond length will cause a large increase in the energy. One obvious tactic is to freeze out some of the internal degrees of freedom, usually the 'hard' degrees of freedom such as the bond lengths and the bond angles. Such algorithms have been extensively used to investigate small molecules such as butane. However, for large molecules, even relatively small bond rotations may cause large movements of atoms down the chain. This invariably leads to high-energy configurations as illustrated in figure 8.6. The rigid bond and rigid angle approximation must be used with care, for freezing out some of the internal degrees of freedom can affect the distributions of other internal degrees of freedom.

Figure 8.6

### 3.6 Models Used in Monte Carlo Simulation of Polymers/

A polymer is a macromolecule that is constructed by chemically linking together a sequence of molecular fragments. In simple synthetic polymers such as polyethylene or polystyrene all of the molecular fragments comprise the same basic unit (or monomer). Other polymers contain mixtures of monomers- Proteins, for example, are polypeptide chains in which each unit one of the twenty amino acids. Cross-linking between different chains gives rise to yet further variations in the constitution and structure of polymer. All of these features may affect the overall

properties of the molecule, sometimes in a dramatic way. Moreover, one may be interested in the properties of the polymer under different conditions, such as in solution, in a polymer melt or in the crystalline state. Molecular modeling can help to develop theories for understanding the properties of polymers and can also be used to predict their properties.

A wide range of time and length scales are needed to completely describe a polymer's behavior. The timescale ranges from approximately  $10^{-14}$  s (i.e. the period of a bond vibration) through to seconds, hours or even longer for collective phenomena. The size scale ranges from the 1-2 Å of chemical bonds to the diameter of a coiled polymer, which can be several hundreds of angstroms. Many kinds of model have been used to represent and simulate polymeric systems and predict their properties. Some of these models are based upon very simple ideas about the nature of the intra- and intermolecular interactions within the system but have nevertheless proved to be extremely useful. One famous example is Flory's rotational isomeric state model [Flory 1969]. Increasing computer performance now makes it possible to use techniques such as molecular dynamics and Monte Carlo simulations to study polymer systems.

Most simulations on polymers are performed using empirical energy models (through with faster computers and new methods it is becoming possible to apply quantum mechanics to larger and larger systems). Moreover, there are various ways in which the

configurationally and conformational degrees of freedom may be restricted so as to produce a computationally more efficient model. The simplest models use a lattice representation in which the polymer is constructed from connected interaction centers, which are required to occupy the vertices of a lattice. AT the next level of complexity are the bead models, where the polymer is composed of a sequence of connected 'beads'. Each bead represents an 'effective monomer' and interacts with the other beads to which it is bonded and also with other nearby beads. The ultimate level of detail is achieved with the atomistic models, in which each non-hydrogen atom is explicitly represented (and sometimes all of the hydrogen as well). Our aim here to is give a flavor of the way in which Monte Carlo methods can be used to investigate polymeric systems. We divide the discussion into lattice and continuum models but recognize that is a spectrum of models from the simplest to the most complex.

### **3.6.1 Lattice Models of Polymers**

Lattice Models have provided many insights into the behavior of polymers despite the obvious approximations involved. The simplicity of a lattice model means that many states can be generated and examined very rapidly. Both two-dimensional and three-dimensional lattices are used. The simplest models use cubic or

tetrahedral lattices in models are usually very simple, in part to reflect the simplicity of the representation but also to permit the rapid calculation of the energy.

More complex models have been developed in which the lattice representation is closer to the 'true' geometry of the molecule. For example, in figure 8.8 we show the bond fluctuation model of polyethylene, in which the 'bond' between successive moments on the lattice

Figure 8.7

Figure 8.8

Figure 8.9

Represent three bonds in the actual molecule [Baschnagel et al. 1991]. In this model each monomer is positioned at the center within the lattice and five different distances are possible for the monomer-monomer bond lengths.

Lattices can be used to study a wide variety of polymeric systems, from single polymer chains to dense mixtures. The simplest type of simulation is a 'random walk', in which a chain is randomly grown in the lattice until it contains the desired number of bonds (Figure 8.9). In this model the chain is free to cross itself (i.e. excluded volume effects are ignored). Various properties can be

calculated from such simulations, by averaging the results over a large number of trials. For example measure of the size of a polymer in the mean square end-to-end distance,  $\langle R_{ee}^2 \rangle$  is related to the number of bonds (n) and the length of each bond (l) by:

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = nl^2$$

The radius of gyration is another commonly calculated property; this is the root mean square distance of each atom (or monomer) from the center of mass. For the random walk model the radius of gyration  $\langle s^2 \rangle$  is given in the asymptotic limit by:

$$\langle s^2 \rangle = \langle R_{ee}^2 \rangle / 6$$

The ability of the chain to cross itself in the random walk may seem to be a serious limitation, but it is found to be valid under some circumstances. When excluded volume effects are not important (also known as 'theta' conditions) then a subscript '0' is often added to properties such as the mean square end-to-end distance,  $\langle R_{ee}^2 \rangle_0$ . Excluded volume effects can be taken into account by generating a 'self-avoiding walk' of the chain in the lattice (Figure 8.10). In this model only one monomer can occupy each lattice site. Self-avoiding walks have been used to exhaustively enumerate all possible conformations for a chain of a given length on the lattice. If all states are known then the partition function can be determined and thermodynamic

quantities calculated. The 'energy' of each state may be calculated using an appropriate interaction model. For example, the energy may be proportional to the number of adjacent pairs of occupied lattice sites. A variation on this is to use polymers

Figure 8.10

Consisting of two types of monomer (A and B), which have up to three different energy values: A-A, B-B and A-B. Again, the energy is determined by counting the number of occupied adjacent lattice sites. The relationship between the mean square end-to-end distance and the length of the chain ( $n$ ) has been investigated intensively; with the self-avoiding walk the result obtained is different from the random walk, with  $\langle R_n^2 \rangle$  being proportional to  $n^{1.18}$  in the asymptotic limit.

Having grown a polymer onto the lattice, we now have to consider the generation of alternative configurations. Motion of the entire polymer chain or large-scale conformational changes is often difficult, especially for densely packed polymers. In variants of the verdier-Stockmayer algorithm [Verdier and Stockmayer 1962] new configurations are generated using combinations of 'crankshaft'; 'kink jump' and 'end rotation' moves (figure 8.11). Another widely used algorithm in Monte Carlo simulation of polymers (not just in lattice models) is the 'slithering snake'



model. Motion of the entire polymer chain is very difficult, especially for densely packed polymers, and one way in which the polymer chain is very difficult, especially for densely packed polymers, and one way in which the polymer can move is by wriggling around obstacles, a process known as reptation. To implement a slithering snake algorithm, one end of the polymer chain is randomly chosen as the 'head' and an attempt is made to grow a new bead at one of the available adjacent lattice positions. Each of the remaining beads is then advanced to that of its predecessor in the chain illustrated in figure 8.12. The procedure is then repeated. Even if it is impossible to move the chosen 'head' the configuration must still be included when ensemble averages are calculated.

Figure 8.11

Figure 8.12

### **3.6.2 Continuous' Polymer Models/**

The simplest of the continuous polymer models consists of a string of connected beads (Figure 8.13). The beads are freely jointed and interact with the other beads via a spherically symmetric potential such as the Lennard-Jones potential. The beads should not be thought of as being

identical to the monomers in the polymer; though they are often referred to as such ('effective monomers' is a more appropriate term). Similarly, the links between the beads should not be thought of as bonds. The links may be modeled as rods of a fixed and invariant length or may be permitted to vary using a harmonic potential function.

In Monte Carlo studies with this freely jointed chain model the beads can sample from a continuum of positions. The pivot algorithm is one way that new configurations can be generated. Here, a segment of the polymer is randomly selected and rotated by a random amount, as illustrated in figure 8.13. For isolated polymer chains the pivot algorithm can give a good sampling of the configurationally/conformational space. However, for polymers in solution or in the melt, the proportion of accepted moves is often very small due to high-energy steric interactions.

Figure 8.13

The most unrealistic feature of the freely jointed chain model is the assumption that bond angles can vary continuously. In the freely rotating chain model the bond angles are held fixed but free rotation is possible about the bonds, such that any torsion angle value between  $0^\circ$  and  $360^\circ$  is equally likely. Fixing the bond angles in this way obviously affects the properties of the chain when compared to the freely

jointed chain; one way quantify this is via the characteristic ratio  $C_n$ , which is defined as:

$$C_n = \frac{\langle R_n^2 \rangle_0}{nl^2}$$

The characteristic ratio approximately indicates how extended the chain is. For the freely rotating chain the characteristic ratio is given by:

$$C_n = \frac{1 + \cos \theta'}{1 - \cos \theta'} - \frac{2 \cos \theta'}{n} + \frac{1 + \cos^n \theta'}{(1 - \cos \theta')^2}$$

Where  $\theta'$  is the supplement of the normal bond angle (i.e.  $\theta' = 180^\circ - \theta$ ). For an infinitely long chain the characteristic ratio becomes:

$$C_\infty = \frac{1 + \cos \theta'}{1 - \cos \theta'}$$

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## Dictionary

### Contents

A. ....	77
B. ....	77
C. ....	77
D. ....	78
E. ....	78
F. ....	78
G. ....	79
I. ....	79
K. ....	79
M. ....	79
N. ....	79
O. ....	80
P. ....	80
Q. ....	80
R. ....	80
S. ....	81
T. ....	81
V. ....	81
W. ....	81

<u>English</u>	<u>عربي</u>
----------------	-------------

### A.

Atom	ذرة
Absolute	قيمة مطلقة
Angular momentum	زخم زاوي / كمية الحركة الزاوية
Antisymmetry	عدم التناظر

### B.

Bohr	نموذج بور
Bond	رابط

### C.

Charge	شحنة
Covalent bond	رابط تساهمي
Computational chemistry	المعلوماتية الكيميائية

Coordinate Systems	إحداثيات النظام
Cartesian coordinates	الإحداثيات الديكارتية
Computer-generated models	النماذج التي يولدها الحاسوب
Configuration ( <i>electronic configuration</i> )	توزيع إلكتروني
Combination	توافق
Coefficients	معامل
Charge	شحنة
Counter	عداد

## D.

Double bond	رابط مزدوج
Determinant	المحدد
Denominator	المقام

## E.

Energy surface	طاقة السطح
Expression	عبارة جبرية
Expansion	امتداد
Electrostatics	كهروستاتيكا
Exponents	الأس
Eigenvalue	القيمة الذاتية
Eigenvector	المتجه الذاتي

## F.

Factor	عامل
Factorisation	تحليل

## G.

Ground State	حالة قاعية أو حالة أرضية
--------------	--------------------------

## I.

Internal coordinates	الإحداثيات الداخلية
Indistinguishable	غير متميزة
Integral	تكامل
Index	مؤشر
Interaction	تأثر
Iteration	تكرير

## K.

Kinetic Energy	الطاقة الحركية
----------------	----------------

## M.

momentum	زخم الحركة أو كمية الحركة
Mechanical models	باستخدام نماذج ميكانيكية
Molecular Graphics	رسومات الجزيئية
Molecular modelling	النمذجة الجزيئية
Model	نموذج

## N.

Non-linear	غير خطي
Non-covalent bond	رابط غير تساهمي
Normalization	تنسيب آحادي

Nuclei	النوى
Numerator	البسط

## O.

Orthogonal	متعامدة
Orthonormal	متعامد ومستنظم

## P.

Potential Energy Surfaces	أسطح الطاقة الكامنة
Pseudo-atoms	شبه ذرة واحدة (ذرة زائفة)
Polymer	مركب كيميائي
Probe molecule	جزيء متوقع
Processor	معالج
Potential energy	طاقة الوضع
Polar coordinates	النظام الإحداثي القطبي
Polynomial	كثيرة الحدود
Projection	إسقاط
Polyelectronic	متعددة الإلكترونات
Permutations	التباديل

## Q.

Quantum mechanics	ميكانيكا الكم
-------------------	---------------

## R.

Radius	شعاع
Raster devices	الأجهزة النقطية



Real number	عدد حقيقي
Repulsion	تباعدا

## S.

Structure	بُنْيَة
Sinusoidal	الجيبية
Single bond	رابط مفرد
Spin	السبين أو الغزل أو الطُّشُّوَّة
Square	مكعب
Simplification	تبسيط
Substitution	تبديل
Symmetry	تناظر

## T.

Torsion angle	زاوية الإلتواء
Theoretical chemistry	الكيمياء النظرية
Term	حدّ

## V.

Vector devices	الأجهزة الناقلة
Virtual reality	الواقع الافتراضي
Vector	المتجه
valence	تكافؤ

## W.

Wavefunction	دالة موجية
--------------	------------

