



**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**

سمير 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

2011/07/16 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:	6
1.1 Introduction / المقدمة	6
1.2 Coordinate Systems / نظم التنسيق	8
1.3 Potential Energy Surfaces / أسطح الطاقة الكامنة	11
1.4 Molecular Graphics / رسومات الجزيئية	12
1.5 Surfaces / مساحات السطح	15
1.6 Computer Hardware and Software / أجهزة وبرمجيات الكمبيوتر	16
1.7 Units of Length and Energy / وحدات الطول والطاقة	17
1.8 Mathematical Concepts / المفاهيم الرياضية	17
1.9 References / المراجع	19
2. Computational Quantum Mechanics / معلوماتية ميكانيكا الكم	20
2.1 Introduction / مقدمة	20
2.1.1 Operators / المشغّلون	22
2.1.2 Atomic Units / وحدات الذرة	24
2.2 One-electron Atoms	24
2.3 Polyelectronic Atoms and Molecules / إلكترونات متعددة الذرات والجزيئات	27
2.3.1 The Born-Oppenheimer Approximation / مقارنة بورن-أوبنهايمر	28
2.3.2 General Polyelectronic Systems and Slater Determinants / أنظمة الإلكترونات المتعددة العامة و محددات سلاتر	29
2.4 Molecular Orbital Calculations / حسابات المدار الجزيئي	31
2.4.1 The Energy of a General Polyelectronic System / الطاقة للنظام الإلكتروني المتعدد العام	31

2.4.2	Calculating the Energy from the Wavefunction: The Hydrogen Molecule / احتساب الطاقة من الدالة الموجية: جزيء الهيدروجين /	34
2.4.3	The energy of a Closed-shell System/ طاقة نظام الطبقة المغلقة /	38
2.5	The Hartree-Fock Equations/ معادلات هارترى-فوك /	39
2.5.1	Hartree-Fock calculations for Atoms and Slater's Rules/ احتساب الهارترى- / فوك للذرات وقواعد سلاتر	40
2.5.2	Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) in Hartree-Fock Theory/ التوافق الخطي لمدارات الذرة في نظرية هارترى-فوك /	42
2.5.3	Closed-shell Systems and the Roothaan-Hall Equations/ نظام الطبقة المغلقة / ومعادلات روثان-هال	43
2.5.4	Solving the Roothaan-Hall Equations / حل معادلات روثان-هول /	44
2.5.5	A Simple Illustration of the Roothaan-Hall Approach/ توضيح بسيط لمنهج / روثان-هول	45
3.	Empirical Force Field Models: Molecular Mechanics/ النماذج التجريبية حقل قوة: الميكانيكا / الجزئية	50
3.1	Introduction/ المقدمة /	50
3.1.1	A Simple Molecular Mechanics Force Field/ القوة الميدانية للميكانيكا الجزئية / البسيطة	51
3.2	Some general Features of Molecular Mechanics Force Fields / بعض الميزات العامة / لحقول قوة الجزئية الميكانيكية	55
3.3	Bond Stretching/ تمتد السندات /	59
4.	Monte Carlo Simulation Methods / أساليب محاكاة مونت كارلو /	60
4.1	Introduction/ المقدمة /	60
4.2	Calculating Properties by Integration/ خصائص الحساب بالتكامل /	61
4.3	Some Theoretical Background to the Metropolis Method: / بعض الخلفية النظرية / لطريقة متروبوليس	64

4.4	Implementation of the Metropolis Monte Carlo Method/ تطبيق أسلوب	68
	متروبوليس مونتي كارلو .....	
4.4.1	Random Number Generators:/ العشوائية المولدات الكهربائية للاعداد	71
4.5	Monte Carlo Simulation of molecules/ محاكاة مونت كارلو للجزيئات	75
4.5.1	Rigid Molecules / الجزيئات الصلبة	75
4.5.2	Monte Carlo Simulations of Flexible Molecules: / محاكاة مونت كارلو للجزيئات المرنة	80
4.6	Models Used in Monte Carlo Simulation of Polymers/ النماذج المستخدمة في محاكاة	81
	مونت كارلو من البوليمار / .....	
4.6.1	Lattice Models of Polymers\ نماذج شبكة البوليمار	83
4.6.2	'Continuous' Polymer Models/ "استمرار" نماذج البوليمر	90
5.	Computer simulation methods / طرق محاكاة الكمبيوتر	93
5.1	Introduction/ المقدمة	93
5.1.1	Time average, ensemble Average and Some Historical Background:/ متوسط الوقت، متوسط المجموعة ونبذة تاريخية	93
5.1.2	A Brief Description of the Molecular Dynamics Method / وصف موجز للطريقة الحيوية الجزيئية	97
5.1.3	The Basic Element of the Monte Carlo Method/ العنصر الأساسي لأسلوب مونت كارلو	99
5.1.4	Differences between the Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods / الاختلافات بين الديناميات الجزيئية وأساليب مونت كارلو	100
5.2	Calculation of Simple Thermodynamic Properties / حساب الخصائص الحرارية	102
	البيسطة: .....	
5.2.1	Energy / الطاقة	103
5.2.2	Heat Capacity / السعة الحرارية	103
5.2.3	Pressure / الضغط	104
5.2.4	Temperature: / الحرارة	106

5.2.5	Radial distribution Functions / وظائف التوزيع الشعاعي:	106
5.3	Phase Space / مرحلة التباعد	110
6.	Dictionary	116
6.1	A	116
6.2	B	116
6.3	C	116
6.4	D	117
6.5	E	117
6.6	F	117
6.7	G	117
6.8	I	118
6.9	K	118
6.10	M	118
6.11	N	118
6.12	O	118
6.13	P	119
6.14	Q	119
6.15	R	119
6.16	S	119
6.17	T	120
6.18	V	120
6.19	W	120

# 1. المفاهيم المفيدة في Useful Concepts in Molecular Modelling

## 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.

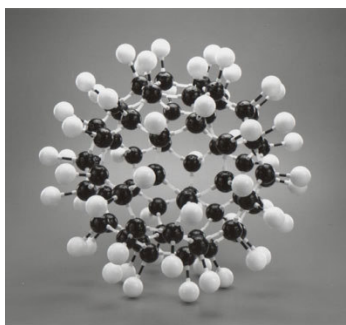


Fig1: Example of Molecular Model (Source:

<http://www.giantmolecule.com/shop/scripts/productView.asp?idproduct=6>)

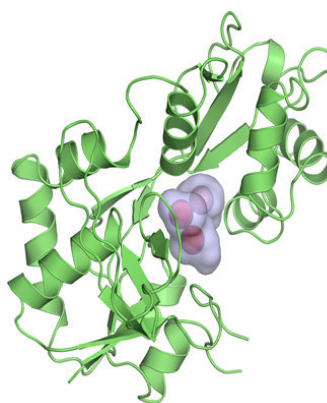


Fig2: Example of Molecular Modelling (Source: <http://www1.imperial.ac.uk/medicine/people/r.di>)

#### ما هي النمذجة الجزيئية؟

"الجزيئية" يعني بوضوح الاتصال مع الجزيئات. ويعرّف قاموس أوكسفورد النموذج *Model* بأنه "وصف مبسط أو مثالي لنظام أو عملية، في المصطلحات الرياضية كثيراً ما يستخدم لتسهيل العمليات الحسابية والتوقعات". تهتم النمذجة الجزيئية بتقليد سلوك أنظمة الجزيئي 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.

[ckinson/](#)

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!

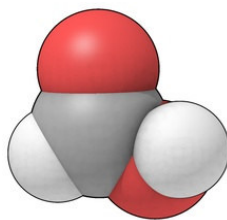


Fig3: space filling model of formic acid

نموذج 'space-filling' لحمض الفورميك

(Source:

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

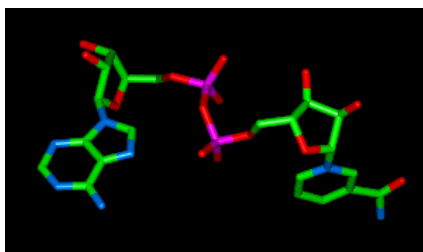


Fig4: Stick model

(Created with Ball View)

نموذج 'Stick'

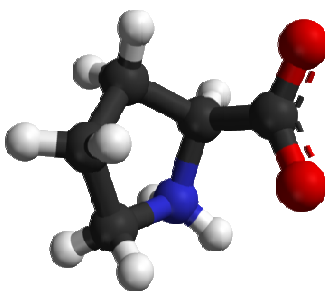


Fig5: 'Ball and Stick' model of proline molecule

(Source: <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:L-proline-zwitterion-from-xtal-3D-balls-B.png>)

صادف غالبية الكيميائيين في البداية النماذج الجزئية 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 لتركيبية 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

من الواضح أن من المهم أن يكون هناك القدرة على تحديد مواقع الذرات و / أو الجزيئات الموجودة في النظام، في برنامج النمذجة. هناك طريقتين مشتركتين للقيام بذلك. النهج الأكثر دقة هو تحديد إحداثيات الديكارتي ( Cartesian ) (coordinates) (x,y,z) لجميع الذرات الموجودة. النهج البديل هو استخدام الإحداثيات الداخلية (internal



each atom is described relative to other atoms in the system. Internal coordinates are usually written as a Z-matrix. The Z-matrix contains one line for each atom in the system.

(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 ) لتشكيل 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

```

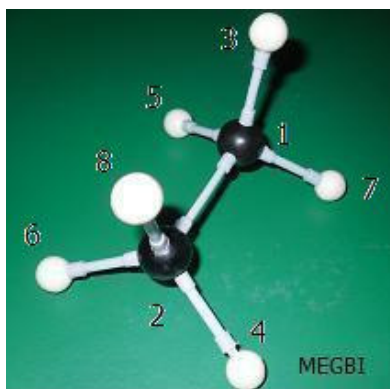


Fig6 : The staggered conformation of ethane.

```

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 (المعروف 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

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.

اثنين من الذرات السابقة ، وزاوية الالتواء التي تحددتها 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 تبعد عنها 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 بجزئية 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.

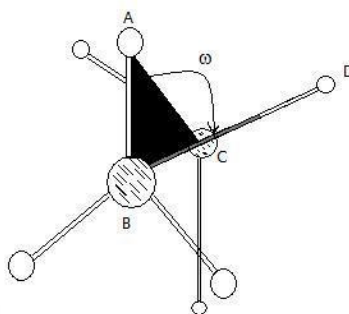


Fig7

### ماهي زاوية الالتواء؟

تُعرف زاوية الالتواء  $\omega$  بأنها الزاوية الواقعة بين  $ABC$  و  $BCD$ . ويمكن لزاوية الالتواء أن تتراوح بين  $-180^\circ$  و  $+180^\circ$  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 0.1 kcal/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) للتقدير 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 الرابط 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 كالتى 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 تُمثّل على شاشة الكمبيوتر باستخدام تقنيات مثل عمق cueing (أجزاء الجسم الأكثر بعداً تكون أقل بريقاً) ومن خلال استخدام الرسم المنظوري. تمكن الأجهزة المتخصصة عرض مجسم أكثر واقعية بصور ثلاثية الأبعاد. إن أنظمة "الواقع 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 تغـيـرها. 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

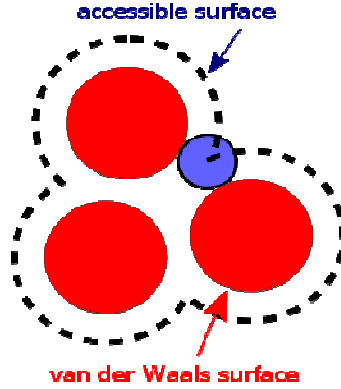


Fig 8: The van der Waals surface is shown in red. The accessible surface is drawn with dashed lines and is created by tracing the center of the probe sphere (in blue) as it rolls along the van der Waals surface. (Source: [http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible\\_surface](http://en.wikipedia.org/wiki/Accessible_surface))

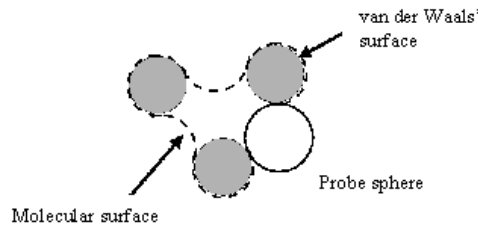


Fig9 : (Source: [http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03\\_surfarea.html](http://www.ccp4.ac.uk/.../newsletter38/03_surfarea.html))

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 8 fig). وهو يمثل نموذج CPK أو نموذج space-filling. دعونا ننظر الآن إلى اقتراب جزيء صغير 'متوقع' ، مُمَثَّل 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

probe is actually in contact with the van der waals surface of the 'target'. The re-entrant surface regions occur where there are crevices that are too narrow for the probe molecule to penetrate. The molecular surface is usually defined using a water molecule as the probe, represented as a sphere of radius  $1.4 \text{ \AA}$ .

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.

## 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.

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.

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 مقيدة 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 ، وبرنامج 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 ( $1 \text{ \AA} \equiv 10^{-10} \text{ m} \equiv 100 \text{ pm}$ ). 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  $\text{\AA}$ . One other very commonly non-SI unit found in molecular modelling literature is the kilocalorie ( $1 \text{ kcal} \equiv 4.1840 \text{ kJ}$ ). 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 ( $1 \text{ انجستروم} \equiv 10^{-10} \text{ م} \equiv 100 \text{ بيكومتر}$ ). 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 : السعرات الحرارية kilocalorie ( $1 \text{ سعرة حرارية} \equiv 4,1840 \text{ كيلوجول}$ ). 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

<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)

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

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

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 الـ ab initio والـ 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

eq.2,1

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

Eq. (2,1) refers to a single particle (e.g. an electron) of mass  $m$  which is moving through space (given by a position vector  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ ) and time ( $t$ ) under the influence of an external field  $V$  (which might be the electrostatic potential due to the nuclei of a molecule).  $h$  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 that we can derive various properties of the

يشير Eq. (2,1) إلى جسيم (مثل الإلكترون) لكتلة  $m$ ، يتحرك عبر الفضاء (يُحدّد بواسطة متجه  $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ ) والوقت ( $t$ ) تحت تأثير الحقل الخارجي  $V$  (التي قد يكون إمكانية الكهرباء المرتبطة بنوى الجزيء).  $h$  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 استخراج الخصائص المختلفة للجسيمات.

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 شرودنغر 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  $\hat{H}\Psi$  حيث أن  $\hat{H}$  هي Hamiltonian operator:

مما يختصر معادلة شرودنغر إلى  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  لحل هذه المعادلة، يجب إيجاد قيمة الـ  $E$  والـ  $\Psi$ . تقع معادلة شرودنغر 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

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.

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:

يتخذ حلّ 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 المشغّلون / Operators

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.

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

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

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

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

طبيعية فإن المخرج في المعادلة eq.2,7 يساوي 1.

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:

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:

Eq.2,9

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

Operator for linear momentum along the x direction :

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:

Eq.2,11

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

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

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 و التآثرات بين الإلكترون والإلكترونات الأخرى. بالنسبة لإلكترون واحد ونواة واحدة مع زد من البروتونات، فإن مشغل الطاقة المحتملة هو على النحو التالي :

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

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

## 2.1.2 Atomic Units / وحدات الذرّة

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  $a_0 = \hbar^2 / 4\pi^2 m_e e^2 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}$ .

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

$$a_0 = \hbar^2 / 4\pi^2 m_e e^2 = 5.29177 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

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 لذرّة الهيدروجين. ويتحول أيضاً إلى أن يكون المسافة الأكثر ترجيحاً من 1s إلكترون من النواة في ذرّة الهيدروجين.

- 1 unit of energy (1 Hartree) is given by

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

- تُعطى وحدة الطاقة (1 هارتري) بواسطة

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

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 ذرّة الهيدروجين -0.5 هارتري.

## 2.2 One-electron Atoms

In an atom that contains a single electron, the potential energy depends upon the distance between the electron and the nucleus as given

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



by the Coulomb equation.

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 السمتي: 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.

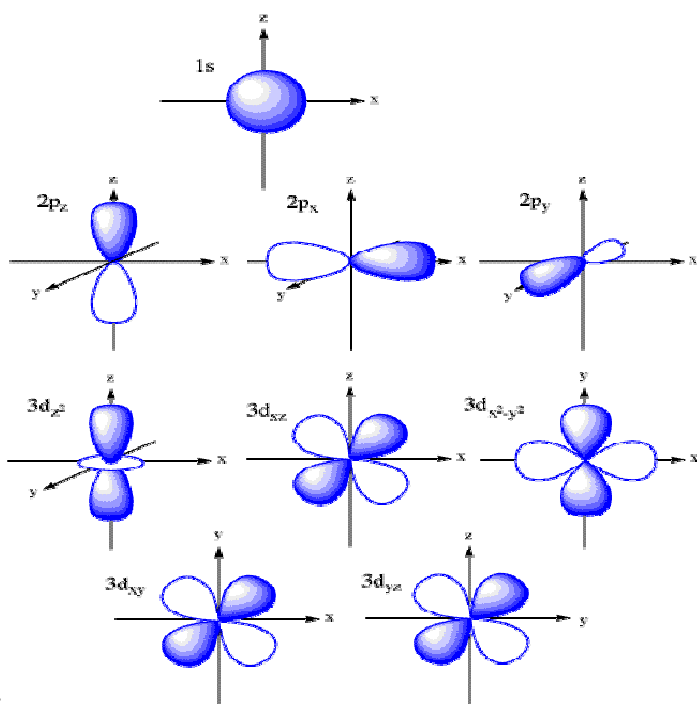


Fig 2.1:  
The common graphical representations of s, p and d orbitals/

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 :

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

$$2p(0) = \sqrt{3/4\pi} R(r) \cos \theta$$

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

R(r): The radial part of wavefunction

$\sqrt{3/4\pi}$ : A normalization factor for the angular part.

2p (0): function corresponds to the 2pz 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 2pz 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 الكم الإلكتروني  $m_s$ .

كل مدار يمكن أن يستوعب إلكترونين، مع غزلين (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.

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

Eq.2,15

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

### 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:

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:

Eq.2,17

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

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

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.

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

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

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

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

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

$X_1(1)$ : 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 سلاتر 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 السلاتر، مجموعة من N! مصطلح . وذلك بسبب الـ N! تبديل مختلف لـ N إلكترون. مثال:

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

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:

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

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

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

Eq.2,19

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

The normalization factor is assumed. It is often convenient to indicate the spin of each electron in the determinant; this is done by writing a bar when the spin part is  $\beta$  (spin down); a function without a bar indicates an spin (spin up). Thus, the following are all commonly used ways to write the Slater

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.

يمكن تقليص محدد السلاتر إلى مجموعة مختزلة. من إحدى طرق الاختزال المختلفة، تتم كتابة الحدود الموجودة على طول قطري المصفوفة كصف محدد مفرد.

إن عامل التنسيب الأحادي ضروري. غالباً ما يكون مناسب للإشارة إلى غزل كل إلكترون في المُحدد؛ ويتم ذلك عن طريق كتابة شريط أفقي فوق الوظيفة، عندما يكون الجزء الغزلي  $\beta$  (غزل إلى الأسفل)؛ أما عندما يكون الجزء الغزلي  $\alpha$  (غزل إلى

determinantal wave function for the Be atom (which has the electronic configuration  $1s^2 2s^2$ )

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

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

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

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

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 للمُحدّدات هي أن مُركّب أي عامود يمكن أن يُضاف إلى عامود آخر بدون تبديل قيمة المُحدّد. هذا يعني أن غزل المدارات ليست فريدة، ويمكن للتوافيق الخطية الأخرى أن تعطي الطاقة ذاتها.

## 2.4 Molecular Orbital Calculations / حسابات المدار الجزيئي

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

For N n-electron system, the Hamiltonian takes the following general form:

من أجل نظام N 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.

A, B, C... إلخ: يدل على النوى.

1, 2, 3, ...: indicates the electrons.

1, 2, 3...: يدل على الإلكترون.

The Slater determinant for a system of N electrons in N spin orbitals can be written:

يمكن كتابة المحدد سلاتر لنظام من N إلكترون و N مدار

غزلي حسب الشكل التالي:

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

يمكن كتابة كل حدّ في المحدد كـ  $(1)Xj(2)Xk(3)\dots Xu(N-1)Xv(N)$  where  $i,j,k,\dots,u,v$  is a series of N integers.  $(1)Xv(N)$  حيث  $i,j,k,\dots,u,v$  هم تسلسلات لـ N تكامل.

As usual, the energy can be calculated from

كالعادة، يمكن احتساب الطاقة من:

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

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

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

If the spin orbitals form an orthonormal set then only products of identical terms from the determinant will be non-zero when integrated over all the space.

(If the spin orbitals are normalized, integral will equal 1)

(If the term involves different electrons, it will equal zero, due to the orthogonality of spin orbitals).

في حال إتخذت المدارات الغزلية شكل مجموعة متعامدة ومستنظمة، فإن الحدود (جمع حدّ term) المماثلة الناتجة فقط من المحدد لا تساوي صفر عندما تتكامل.

(إذا كانت المدارات الغزلية منسّبة آحادياً، يساوي التكامل واحد)

(في حال إحتواء الحدّ على إلكترونات مختلفة، فإنه يساوي صفر، بسبب تعامد مدارات الغزل).

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:

يمكن تقسيم البسط في العبارة الجبرية إلى سلسلة من تكاملات الإلكترون الواحد وتكاملات الاثنين من الإلكترون. كل تكامل منفرد من هذه التكاملات تأخذ هذا الشكل العام:

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



[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.

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  $H_{ii}^{core}$  and  $M$  nuclei. For  $N$  electrons in  $N$  molecular orbitals this contribution to the total energy is (the actual electron may not be 'electron 1'):

$$E_{total}^{core} = \sum_{i=1}^N \int d\tau_1 X_i(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) X_i(1) = \sum_{i=1}^N H_{ii}^{core}$$

The second contribution to the energy arises from the electrostatic repulsion between pairs of electrons. This interaction depends on the electron-electron distance ( $r_{ij}$ ). The total

يُمثل 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.

من الأفضل كتابة عبارة الطاقة الجبرية بشكل موجز يتضمن أنواع التآثر الثلاثة التي تسهم في إجمالي الطاقة الإلكترونية للنظام.

أولاً، يوجد هناك الطاقة الحركية والطاقة الوضع لكل إلكترون يتحرك داخل النوى. غالباً ما تُكتب الطاقة المرتبطة بإسهام مدار الجزيء  $X_i$  هكذا  $H_{ii}^{core}$  و  $M$  نوى. من أجل  $N$  إلكترون في  $N$  مدارات جزيء، هذا الإسهام على إجمالي الطاقة هي (الإلكترون الفعلي ليس بالضرورة 'electron 1'):

ينشأ الإسهام الثاني للطاقة من التباعد الكهروستاتيكي بين أزواج من الإلكترونات. يعتمد هذا التباعد على المسافة بين الإلكترون-إلكترون ( $r_{ij}$ ). يتم الحصول على إجمالي إسهام

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:

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

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

The third contribution to the energy is the exchange 'interaction'.

If two electrons occupied the same region of space and had parallel spins then they could be considered to have the same set of quantum number. Electrons with the same spin thus tend to 'avoid' each other, and they experience a lower Coulombic repulsion, giving a lower energy. The total exchange energy is calculated by the following equation:

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

$K_{ij}$ : Energy due to the exchange.

The prime on the counter  $j'$  indicates that the summation is only over electrons with the same spin as electron  $i$ .

كولومب لطاقة النظام الإلكترونية باعتباره جمع مزدوج على كل الإلكترونات، مع الحرص على عد كل تأثير مرة واحدة:

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:

$K_{ij}$ : طاقة متعلقة بالتبادل.

إن العلامة فوق العدّاد  $j'$  تدل على أن الجمع هو فقط على الإلكترونات ذات سبين (غزل) متطابقة مع سبين الإلكترون  $i$ .

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

الهيدروجين

In the most popular kind of quantum mechanical calculations performed on molecules each molecular spin orbital is expressed as a linear combination of atomic

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

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

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:

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:

Eq.2,23

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

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

حيث  $\psi_i$  هو المدار الجزيئي مُمثلاً كـ مجموع k من المدارات الذرية  $\phi_{\mu}$ ، كل واحد مضروب بمعامل المناسبة  $c_{\mu i}$ ، و تمثل  $\mu$  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 :

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

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

<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:

(See paragraph 2.1.1 operators) In atomic units the Hamiltonian is thus:

هي:

Eq.2,24a

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

Eq.2,24b

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

1 and 2: indicate the electrons.

A, B: يدل على النوى.

A and B: indicate the nuclei.

1, 2: يدل على الإلكترونات.

Z<sub>A</sub> and Z<sub>B</sub>: nuclear charges =1.

Z<sub>B</sub> و Z<sub>A</sub> شحنة النوى تساوي 1.

The energy of this hydrogen molecule:

طاقة جزيء الهيدروجين:

Eq.2,25

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

The normalization constant for the wavefunction of the two electrons hydrogen molecule is 1/√2 and so the denominator in Eq.2, 25 is equal to 2.

التنسيق الآحادي الثابت للدالة الموجية لإلكتروني الهيدروجين هو 1/√2 و المقام في المعادلة 2, 25 تساوي 2.

Substitution of hydrogen molecule wavefunction into Eq.2, 25

تبديل الدالة الموجية لجزيء الهيدروجين في المعادلة 2, 25.

Eq.2,26

$$E = \frac{1}{2} \iint d\tau_1 d\tau_2 \{ [X1(1)X2(2) - X2(1)X1(2)] [\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + (1/r_{12})] [X1(1)X2(2) - X2(1)X1(2)] \}$$

Eq.2,27

$$E = \iint d\tau_1 d\tau_2 X1(1)X2(2) (\hat{H}_1) X1(1)X2(2) - \iint d\tau_1 d\tau_2 X1(1)X2(2) (\hat{H}_1) X2(1)X1(2) + \dots + \iint d\tau_1 d\tau_2 X1(1)X2(2) (\hat{H}_2) X1(1)X2(2) - \iint d\tau_1 d\tau_2 X1(1)X2(2) (\hat{H}_2) X2(1)X1(2) + \dots$$

$$+ \iint dT_1 dT_2 X_1(1) X_2(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) X_2(1) X_1(2) \\ - \iint dT_1 dT_2 X_1(1) X_2(2) \left( \frac{1}{r_{12}} \right) X_2(1) X_1(2) + \dots$$

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

$$\iint dT_1 dT_2 X_1(1) X_2(2) (\hat{H}_1) X_1(1) X_2(2)$$

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

$$\iint dT_1 dT_2 X_1(1) X_2(2) (\hat{H}_1) X_1(1) X_2(2) \\ = \int dT_2 X_2(2) X_2(2) \int dT_1 X_1(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) X_1(1)$$

If the molecular orbitals are normalized, the integral  $\int dT_2 X_2(2) X_2(2) = 1$ .

في حال كانت مدارات الجزيء منسبة آحادياً، فإن التكامل  $\int dT_2 X_2(2) X_2(2)$  يساوي 1.

Eq.2,30

$$\int d_{T_1} X_{1(1)} \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) X_{1(1)} \\ = \int d_v 1\sigma_g(1) \left( -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{1A}} - \frac{1}{r_{1B}} \right) 1\sigma_g(1) \int d\sigma_1 \alpha(1) \alpha(1)$$

$d_v$  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

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

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

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

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

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

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

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

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

Eq.2,34

$$\int d\mathbf{T}_2 \mathbf{X}_2(\mathbf{2}) \mathbf{X}_1(\mathbf{2}) = 0$$

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 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 associated with each spatial orbital  $\psi_i:\psi_i\alpha$  and  $\psi_i:\psi_i\beta$ .

The electronic energy of such a system can

be calculated in a manner analogous to that for the hydrogen molecule. First, there is the energy of each electron moving in the field of the bare nuclei. For an electron in a molecular orbital  $X_i$ , this contributes energy  $H_{ii}^{core}$ . If there are two electrons in the orbital then the energy is  $2H_{ii}^{core}$  and for  $N/2$  orbitals. The total contribution to the energy will be:

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

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:

$$I_{ii} = K_{ii}$$

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

## 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'

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:

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:

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.

"أفضل" من الأخرى. (إن الدالة الموجية الأفضل هي الدالة التي تمتلك الطاقة الأدنى). يُمكن الحصول على معادلات هارترى-فوك من خلال إدخال هذا الشرط في العبارة الحرة للطاقة.

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

يأخذ مُحدد فوك ( $f_i$ ) الشكل التالي:

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

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

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

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

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

تأخذ معادلات هارترى-فوك بشكل القيمة الذاتية الأساسية.

$$f_i X_i = \varepsilon_i X_i$$

### 2.5.1 Hartree-Fock calculations for Atoms and Slater's Rules / احتساب الهارترى-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 هارترى-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:



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

تُعرف هذه الوظائف عالمياً كنوع مدارات سلاتر (STOs). These functions are universally known as Slater type orbitals (STOs). The first three Slater functions are as follows: تتخذ أول ثلاث وظائف سلاتر الشكل التالي:

$$\begin{aligned} R_{1s}(r) &= 2\zeta^{3/2} e^{-\zeta r} \\ R_{2s}(r) = R_{2p}(r) &= \left(\frac{4\zeta^5}{3}\right)^{1/2} r e^{-\zeta r} \\ R_{3s}(r) = R_{3p}(r) = R_{3d}(r) &= \left(\frac{8\zeta^7}{45}\right)^{1/2} r^2 e^{-\zeta r} \end{aligned}$$

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:

choosing the orbital exponents  $\zeta$ , which are

given by:

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

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:

groups:

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

- Zero from an orbital further from the nucleus than those in the group; (a) صفر من المدار الأبعد عن النوى من هؤلاء الموجودين في المجموعة.
- 0.35 from each other electron in the same group, but if the other orbital is

- the 1s then the contribution is 0.3;
- c) 1.0 for each electron in a group with the quantum number 1 fewer than the current orbital.;
- 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.

The shielding constant for the valence electrons of silicon is obtained using Slater's rules as follows. The electronic configuration of Si is :

(b) 0.35 من كل إلكترون في نفس المجموعة، ماعدا في حالة، إذا كان المدار الآخر 1s يكون الإسهام 0.3.

(c) 1.0 لكل إلكترون في المجموعة ذو عدد كم يساوي 1 أقل من المدار الحالي.

(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.

يُمكن الحصول على عدد shielding الثابت للإلكترونات المتكافئة للسيليكون باستخدام قواعد السلتر على النحو التالي. التوزيع الإلكتروني للسيليكون Si هو:



We therefore count  $3 \times 0.35$  under rule (b), 2.0 under rule (c) and  $8 \times 0.85$  under rule (d), giving a total of 9.85. When subtracted from the atomic number (14) this gives 4.15 for the value of  $Z - \sigma$ .

بناءً على ذلك نحصى  $3 \times 0.35$  بحسب القاعدة b، 2.0 بحسب القاعدة c، و  $8 \times 0.85$  بحسب القاعدة d، مما ينتج مجموع يساوي 9.85. في حال حسم هذا المجموع من 14، يتم الحصول على 4.15 كقيمة للـ  $Z - \sigma$ .

## 2.5.2 Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO) in Hartree-Fock Theory/ التوافق الخطي لمدارات الذرة في نظرية هارتري-فوك

هارتري-فوك

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:

الإستراتيجية الأكثر شعبية، لإيجاد حل لمعادلة هارتري-فوك للجزيئات، هي كتابة كل غزل مداري كتوافق خطية لمدارات الإلكترون المفرد.

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

The one-electron orbitals  $\phi_v$  are commonly called basis functions and often correspond to the atomic orbitals.

تُعرف مدارات الإلكترون الواحد  $\phi_v$  بالوظائف الأساسية وغالباً ما تدل على المدارات الذرية.

K: number of basis functions.

K: عدد الوظائف الأساسية.

At the Hartree-Fock limit the energy of the system can be reduced no further by the addition of any more basis functions; however, 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

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

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

عند حدّ الهارتري-فوك، يُمكن تخفيض طاقة النظام من خلال 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

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 [Roothaan 1951] و (بشكل مستقل) Hall [Hall 1951]. بخلاف شكل integro-differential لمعادلات الهارتري-فوك، أعاد روثان 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:

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

## 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  $C$

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

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

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

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

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

المخطط الشائع لحل معادلات الروثنان-هال هو كالتالي:

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 eigenvectors  $C'$  by diagonalising  $F'$ .

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  $F' = S^{-1/2} F S^{-1/2}$ .

9. Calculate the molecular orbital coefficients, C from  $C = S^{-1/2} \cdot C'$ .
10. Calculate a new density matrix, P, from the matrix C.
11. Check for convergence. If the calculation has converged, stop. Otherwise repeat from step 6 using the new density matrix, P.

This procedure requires an initial guess of the density matrix, P.

The result of a Hartree-Fock calculation is a set of K molecular orbital, where K is the number of basis functions in the calculation. The N 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.

8. حل المعادلة  $|F' - EI| = 0$  من أجل الحصول على القيمة الذاتية E و المتجهات الذاتية  $C'$  عبر تشخيص  $F'$ .

9. احتساب معامل المدار الجزئي، C من  $C = S^{-1/2} \cdot C'$ .

10. احتساب كثافة جديدة للمصفوفة، P، من المصفوفة C.

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 P.

يتطلب هذا الإجراء تخمين أولي لكثافة المصفوفة P.

إن نتيجة العملية الحسابية هارترى-هول هي مجموعة من k مدار جزئي، بحيث k هو عدد الوظائف الأساسية في العملية الحسابية. تقوم الـ N إلكترونات بملء المدارات وفقاً لقاعدة أوف باو، اثنين من الإلكترونات بالمدار الواحد، ابتداءً من المدارات ذات الطاقة الأدنى.

تُعرف المدارات المتبقية والتي لا تحتوي على أي إلكترونات بالمدارات الافتراضية.

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

Example: HeH<sup>+</sup>.

Objective: how the Roothaan-Hall method can be used to derive the wavefunction, for a fixed internuclear distance of 1 Å.

There are two basis functions,  $1s_A$  (centered on the helium atom) and  $1s_B$  (on the hydrogen).

Each wavefunction is expressed as a linear combination of the two 1s atomic orbitals centered on the nuclei A and B:

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

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

مثال: HeH<sup>+</sup>.

الهدف: معرفة كيفية استخدام طريقة روثان-هال من أجل الحصول على الدالة الموجية، لمسافة داخلية للنوى تساوي 1 Å.

هناك اثنين من الوظائف الأساسية،  $1s_A$  (مركزة على ذرة الهيليوم) و  $1s_B$  (على الهيدروجين).

تُعرف كل دالة موجية كتوافيق خطية للمدارات الذرية  $1s$  المركزة في النوى A و 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 1<sub>SA</sub> and 1<sub>SB</sub> for the internuclear distance chosen. The matrix S is:

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

The core contributions  $H_{\mu\nu}^{core}$  can be calculated as the sum of three 2x2 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:

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

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

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

The matrices are:

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

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

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

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

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

إن قطر عناصر المصفوفة المتشابهة S ، يساوي واحد ، ككل وظيفية أساسية منسبة آحادياً. في حال أن العناصر خارج القطر تملك قيمة غير لاغية أصغر بحيث تساوي التشابك بين 1<sub>SA</sub> و 1<sub>SB</sub> لمسافة معينة داخل النوى. المصفوفة S هي:

يمكن احتساب الإسهامات الأساسية كمجموع ثلاثة مصفوفات (2x2) تضم الطاقة الحركية (T) ومصطلحات الجذب النووي لاثنين من النواة A و B ( $V_B$  و  $V_A$ ). يمكن الحصول على عناصر المصفوفات الثلاثة من خلال تقييم المعامل التالية:

المصفوفات هي:

$H^{core}$  هي جمع هذه الثلاثة:

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، كما يمكن تبديل المؤشرات على الشكل التالي:

follows:

- (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 الـSCF. 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:

الـF' 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<sup>-1/2</sup> C'

يمكن الحصول على المعامل C من خلال C=S<sup>-1/2</sup> C'

and are thus:

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

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:

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

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:

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

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

The complete Fock matrix is:

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

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

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

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

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

Energy = -3.909 Hartree

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:

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:

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

إن مصفوفة فوك الكاملة هي:

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



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 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>.

### 3. Empirical Force Field Models: Molecular Mechanics/

### النماذج التجريبية حقل قوة: الميكانيكا الجزيئية

#### 3.1 Introduction/المقدمة

Many of problems that we would like to tackle in molecular modeling are unfortunately too large to be considered by quantum mechanics. Quantum mechanical methods deal with the electrons in a system, so that even if some of electrons are ignored (as in the semi-empirical schemes) a large number of particles must still be considered, and the consultations are time-consuming. Force field methods (also known as molecular mechanics) ignore the electronic motions and calculate the energy of a system as function of the nuclear positions only. Molecular mechanics is thus invariably used to perform calculations on systems containing significant numbers of atoms. In some cases force fields can provide answers that are as accurate as even the highest-level quantum mechanical calculations, in a fraction of the computer time. However, molecular mechanics cannot of course provide properties that depend upon the electronic distribution in a molecule.

That molecular mechanics works at all is due to the validity of several assumptions.

The first of these in the born-Oppenheimer approximation, without which it would be impossible to contemplate writing the energy as a function of the nuclear coordinates et all. Molecular mechanics is based upon a rather simple model of the interactions within a system with contributions from

العديد من المشاكل التي نود معالجتها في النمذجة الجزيئية هي للأسف كبيرة جد المعالجتها في ميكانيكا الكم. الكم يعالج بالطرق الميكانيكية مع الإلكترونات في النظام، بحيث حتى لو تم تجاهل بعض من الإلكترونات (كما في مخططات شبه التجريبية) يجب أيضاً معالجت عدد كبير من الجزيئات، النظر فيها، والتشاور يستغرق وقتاً طويلاً. أساليب "ميدان القوة" (المعروف أيضاً باسم الميكانيكا الجزيئية) تتجاهل الطلبات الالكترونية وحساب الطاقة للنظام يستند على الوظائف النووية فقط. تستخدم دائماً الميكانيكا الجزيئية لتنفيذ العمليات الحسابية على الأنظمة التي تحتوي على أعداد كبيرة من الذرات. في بعض الحالات يمكن لحقول القوة تقديم إجابات أكثر دقة حتى من الحسابات الميكانيكية على أعلى مستوى ميكانيكي، في جزء من وقت الكمبيوتر. ومع ذلك، فبالطبع لا يمكن لميكانيكا الجزيئية ان توفر الخصائص التي تعتمد على التوزيع الالكتروني في جزيء.

الميكانيكا الجزيئية التي تعمل في جميع الحالات ويرجع ذلك إلى صحة عدة افتراضات. وأول هذه الافتراضات هي في تقريب "born-Oppenheimer"، والتي بدونها سيكون من المستحيل التفكير في كتابة الطاقة بوصفها وظيفة من الإحداثيات النووية و كل شيء. ويستند الميكانيكا الجزيئية على نموذج بسيط بدلا من التفاعلات داخل النظام مع الاشتراكات من العمليات

processes such as the stretching of bonds, the opening and closing of angles and the rotations about single bonds. Even when simple functions (e.g. Hooke's law) are used to describe these contributions the force field can perform quite acceptably. Transferability is a key attribute of a force field, for it enables a set of parameters developed and tested on a relatively small number of cases to be applied to a much wider range of problems. Moreover, parameters developed from data on small molecules can be used to study much larger molecules such as polymers.

مثل التي تمتد من الروابط، وفتح وإغلاق الزوايا و عمليات التناوب حول احدى الروابط. وحتى عندما يتم استخدام وظائف بسيطة (مثل قانون هوك) لوصف هذه المساهمات في حقل القوة التي يمكن أن تؤدي بشكل مقبول تماما. قابلية الانتقال و التحول هو السمة الرئيسية لحقل القوة ، لأنها تمكن مجموعة من العوامل تطويرها واختبارها على عدد صغير نسبيا من الحالات ليتم تطبيقها على نطاق أوسع بكثير من المشاكل. وعلاوة على ذلك، يمكن استخدام معايير وُضعت من بيانات على جزيئات صغيرة لدراسة جزيئات أكبر بكثير مثل البوليمرات.

### 3.1.1 A Simple Molecular Mechanics Force Field/

Many of the molecular modeling force fields in use today for molecular systems can be interpreted in terms of a relatively simple four component picture of the intra- and inter- molecular forces within the system. Energetic penalties are associated with the deviation of bonds and angles away from their 'reference' or 'equilibrium' values, there is a function that describes how the energy changes as bonds are rotated, and finally the force field contains terms that describe the interaction between non-bonded parts of the system. More sophisticated force fields may have additional terms, but they invariably contain these four components. An attractive feature of this representation is that the various terms can be ascribed to changes in specific internal coordinates such as bond lengths, angles, and the rotation of bonds or movements of atoms relative to each other. This makes it easier to understand how changes in the force field parameters affect its performance, that can be used to model single molecules

### القوة الميدانية للميكانيكا الجزيئية البسيطة

العديد من القوة الميدانية للنمذجة الجزيئية تُستخدم اليوم في الأنظمة الجزيئية و التي يمكن تفسيرها بصورة بسيطة نسبيا مؤلفة من أربعة قوة داخل النظام: داخل وفيما بين الجزيئات. ترتبط العقوبات الطاقوية مع انحراف الروابط والزوايا البعيدة عن قيم 'مصدرها' أو 'توازنها' ، هنا كوظيفة التي تصف كيفية تغييرات الطاقة كما كيفية تدوير الروابط ، و أخيرا يحتوي حقل القوة المصطلحات التي تصف التفاعل بين الأجزاء الغير مترابطة من النظام. يمكن ان يكون لحقول القوة الاكثر تطورا شروط إضافية، ولكنها تحتوي على هذه العناصر الأربعة دائما. ميزة مهمة م لهذا التمثيل هو إرجاع مصطلحات مختلفة لتغييرات داخلية محددة في الإحداثيات تمثل طول الرابطة، الزوايا، و تدوير الروابط أو تحركات الذرات بالنسبة لبعضها البعض. هذا يجعل من السهل أن نفهم كيف يمكن للتغييرات في معايير حقل القوة

تؤثر على أدائها، و التي يمكن استخدامها في تصميم  
 نماذج الجزيئات منفرد أو مجموعة ذرات و /أو  
 جزيئات هي :

$$(4.1)$$

$$\xi(r^N) = \sum_{bonds} \frac{k_l}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{angles} \frac{k_\theta}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{torsions} \frac{v_n}{2} (1 + \cos(n\psi - \gamma)) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N (4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right) - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right) \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}})$$

$\xi(r^N)$  Denotes the potential energy, which is a function of the positions (R) of N particles (usually atoms). The various contributions are schematically represented in figure 4.1. The first term in Equation (4.1) models the interaction between pairs of bonded atoms, modeled here by a harmonic potential that gives the increase in energy as the bond length  $l_i$  deviates from the reference value  $l_{i,0}$ . The second term is a summation over all valence angles in the molecule, again modeled using a harmonic potential ( a valence angle is the angle formed between three atoms A-B-C in which A and C are both bonded to B). The third term in Equation (4.1) is a torsional potential that models how the energy changes as a bond rotates. The fourth contribution is the non-bonded term. This is calculated between all pairs of atoms (i and j) that are in different molecules or that are in the same molecule but separated by at least three bonds (i.e. have a 1, n relationship where  $n \geq 4$ ). In a simple force field the non-bonded term is usually modeled using a Coulomb potential term for electrostatic interactions and a Lennard-Jones potential for van der Waals interactions.

$\xi(r^N)$  يدل على الطاقة الكامنة ، والتي هي وظيفة من وظائف (R) من N جزيئات (عادة تكون ذرات). تتمثل الخطوط العريضة لمختلف المساهمات في الصورة 4.1 المصطلح الأول في المعادلة (4.1) يُشكّل نماذج التفاعل بين أزواج من الذرات المستعبدتين ، و تُشكّل هنا من المحتملة التوافقية التي تعطي زيادة في الطاقة حيث ينحرف طول الرابطة  $l_i$  عن القيمة المرجعية  $l_{i,0}$ .. المصطلح الثاني هو جمع جميع زوايا التكافؤ في الجزيء ، ايضاً مرة اخرى تشكيل باستخدام الامكانية التوافقية (زاوية التكافؤ هي الزاوية التي تشكلت بين ثلاث ذرات ABC و التي فيها A و C هما كلاهما متصلين ب B). المصطلح الثالث في المعادلة (4.1) هو أن المحتملة الالتوائية هي نموذج لمعرفة كيف تتغير الطاقة مع دوران الروابط. المصطلح الرابع هو المساهمة غير المترابطة. وتحسب هذه بين جميع أزواج الذرات (i و j) التي هي في جزيئات مختلفة أو التي هي في نفس الجزيء لكن مفصولة على الاقل بثلاثة روابط (مثلاً أي يكون لكل 1, n علاقة ، حيث  $n \geq 4$ ). في حقل قوة بسيطة الطرف الغير مرتبط عادة يُشكّل باستخدام رابط الامكانية لكولومب لتفاعلات الكهرباء و المحتملة للينارد جونز و التفاعلات لفان دير والس

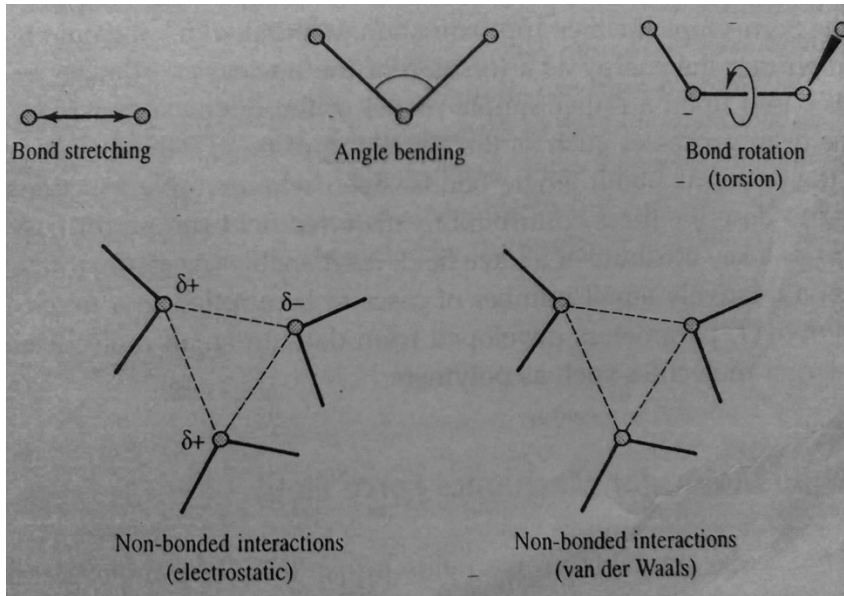


Fig 4.1: Schematic representation of the four key contributions to a molecular mechanics force field: bond stretching, angle bending and torsional terms and non-bonded interactions.

التمثيل التخطيطي للمساهمات الرئيسية الأربعة بحقل قوة الميكانيكا الجزيئية: الروابط تمتد، زاوية الانحناء والالتواء والتفاعلات غير المرتبطة.

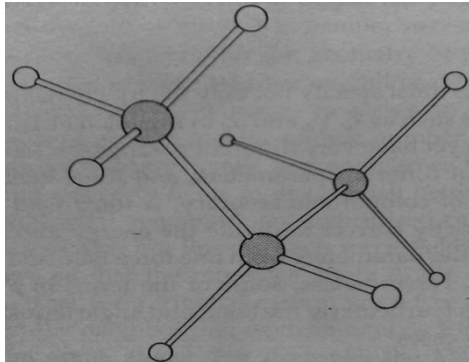


Fig. 4.2: A typical force field model for propane contains ten bond-stretching terms, eighteen angle-bending terms, eighteen torsional terms and 27 non-bonded interactions.

حقل نموذجي لقوة البروبان يتضمن عشرة اطراف من الروابط المرنة، حيث ثمانية عشرة مصطلح للزاوية الملتوية، ثمانية عشر مصطلح للالتواء و 27 للتفاعلات الغير المرتبطة.

We shall discuss the nature of these different contributions in more detail in Sections 4.3-4.10, but here we consider

سنناقش طبيعة هذه المساهمات المختلفة بمزيد من التفصيل في الأقسام 4.3-4.10، ولكن هنا علينا النظر في

how the simple force field of equation (4.1) would be used to calculate the energy of a conformation of propane (Figure 4.2). Propane has ten bonds: two C-C bonds and eight C-H bonds. The C-C bonds are symmetrically equivalent but the C-H bonds fall into two classes, one group corresponding to the two hydrogens bonded to the central methylene ( $CH_2$ ) carbon and one group corresponding to the six hydrogens bonded to the methyl carbons. In some sophisticated force fields different parameters would be used for these two different types of C-H bond, but in most force fields the same bonding parameters (i.e.  $k_i$  and  $l_{i,0}$ ) would be used for each of the eight C-H bonds. This is an example of the way in which the same parameters can be used for a wide variety of molecules. There are 18 different valence angles in propane, comprising one C-C-C angle, ten C-C-H angles and seven H-C-H angles. Note that all angles are included in the force field model even though some of them may not be independent of the others. There are 18 torsional terms: twelve H-C-C-H torsions and six H-C-C-C torsions. Each of these is modeled with a cosine series expansion that has minima at the *trans* and *gauche* conformations. Finally, there are 27 non-bonded terms to calculate, comprising 21 H-H interactions and six H-C interactions. The electrostatic contribution would be calculated using coulomb's law from partial atomic charges associated with each atom and the van der Waals contribution as a Lennard-Jones potential with appropriate  $\epsilon_{ij}$  and  $\sigma_{ij}$  parameters. A sizeable number of terms are thus

كيفية استخدام القوة الميدانية البسيطة من المعادلة (4.1) لحساب الطاقة في تشكيل البروبان (الشكل 4.2). البروبان لديه عشرة روابط : رابطتين CC وثمانية روابط CH. الروابط CC متساوية متناسقة ولكن الروابط CH منقسمة الى فئتين ، مجموعة متطابقة لاثنتين من الهيدروجين المرتبطين بال ميثيلين المركزي (central methylene) (الكربون ومجموعة واحدة متطابقة لستة هيدروجين مرتبطين بكربون الميثيل (methyl)). في بعض مجالات القوة المتطورة يمكن استخدام عدة parameters\_would لهذين النوعين من الروابط CH، ولكن في معظم مجالات القوة ستستخدم العوامل الرابطة نفسها ( $k_i$  and  $l_{i,0}$ ) لكل من روابط ال CH الثمانية. هذا هو مثال على الطريقة التي يمكن أن تستخدم نفس العوامل لاختلافات واسعة من الجزئيات. هناك 18 زوايا مختلف للتكافؤ في البروبان ، وتتألف من زاوية CCC ، عشرة زوايا CCH والزوايا السبعة من HCH . لاحظ أن يتم تضمين جميع الزوايا في نموذج حقل القوة و لو أن البعض منهم قد لا تكون مستقلة عن غيرها. هناك 18 طريقة من الالتواء : اثنا عشر التواء HCCH وستة إلتواءات H-C-C-C. كل منها تنمذج مع توسع متتالي لجيب التمام (cosine) التي لديها التشكل الاقل من ال *trans* و من ال (*gauche*). أخيراً، هناك 27 مصطلح غير مرتبطين للحساب، التي تتألف من 21 تفاعلاً من ال H-H و ستة تفاعلات H-C وتحسب مساهمة الكهرباء باستخدام قانون كولوم الذري الجزئي المرتبط بكل ذرة و مساهمة فان دير فال باعتبارها امكانية لينارد جونز مع البارامترات الملائمين  $\epsilon_{ij}$  و  $\sigma_{ij}$ . إذاً هناك عدد كبير من المصطلحات في نموذج حقل

included in the force field model, even for a molecule as simple as propane. Even so, the number of terms (73) is many fewer than the number of integrals that would be involved in an equivalent *ab initio* quantum mechanical calculation.

القوة، حتى ولو كان الجزيء بسيط مثل البروبان. وحتى مع ذلك، فإن عددا المصطلحات (73) هو عدد أقل بكثير من عدد التكاملات التي ستشارك في عملية حسابية أساسية التي تعادل ميكانيكا الكم *ab*.

### 3.2 Some general Features of Molecular Mechanics Force

#### Fields / بعض الميزات العامة لحقول قوة الجزيئية الميكانيكية

To define a force field one must specify not only the functional form but also the parameters (i.e. the various constants such as  $k_i$ ,  $V_n$  and  $\sigma_{ij}$  in Equation (4.1)); two force fields may use an identical functional form yet have very different parameters. Moreover, force fields with the same functional form but different parameters, and force field should be considered as a single entity; it is not strictly correct to divide the energy into its individual components, let alone to take some of the parameters from one force field and mix them with parameters from another force field. Nevertheless, some of the terms in a force field are sufficiently independent of the others (particularly the bond and angle terms) to make this an acceptable approximation in certain cases.

The force fields used in molecular modeling are primarily designed to reproduce structural properties but they can also be used to predict other properties, such as molecular spectra. However, molecular mechanics force fields can rarely predict spectra with great accuracy (although the more recent molecular mechanics force fields are much better in this regard). A force field is generally designed to predict certain

لتحديد ميدان القوة لا بد من تحديد ليس فقط الوظيفية ولكن أيضا من البارامترات (أي الثوابت المختلفة مثل  $k_i$ ,  $V_n$  و  $\sigma_{ij}$  في المعادلة (4.1))؛ مجالين من القوة يمكنهما استخدام نفس الشكل الوظيفي و لكن لديها بارامترات مختلفة جداً. وعلاوة على ذلك، ينبغي النظر في ميادين القوة التي لديها نفس الشكل الوظيفي و لكن لديها بارامترات مختلفة، و اعتبار القوة الميدانية ككيان واحد، و ليس صحيح تماما تقسيم الطاقة في عناصرها الفردية، ناهيك عن اتخاذ بعض البارامترات من حقل قوة واحدة ومزجها مع بارامترات من حقل قوة آخر. ومع ذلك، فإن بعض المصطلحات في حقل قوة عليها ان تكون بالضرورة مستقلة عن الآخرين (وخاصة الروابط وشروط الزاوية) لجعل هذا شكل تقريبي مقبول في بعض الحالات.

وتهدف تستخدم في المقام الأول ميادين القوة في مجالات النمذجة الجزيئية لإنتاج الخصائص الهيكلية ولكن يمكن أيضا استخدامها للتنبؤ بالخصائص الأخرى، مثل السلاسل الجزيئية. ومع ذلك، نادراً ما تستطيع حقول قوة الجزيئية الميكانيكية التنبؤ بالسلاسل بدقة كبيرة (على الرغم من أن حقول قوة الجزيئية الميكانيكية الأخيرة هي أفضل بكثير في هذا الصدد). عموماً تم

properties and will be parameterized accordingly. While it is useful to try to predict other quantities which have not been included in the parameterization process it is not necessarily a failing if a force field is unable to do so.

Transferability of the functional form and parameters is an important feature of a force field. Transferability means that the same set of parameters can be used to model a series of related molecules, rather than having to define a new set of parameters for each individual molecule. For example, we would expect to be able to use the same set of parameters for all  $n$ -alkanes. Transferability is clearly important if we want to use the force field to make predictions. Only for some small systems, where particularly accurate work is required may it be desirable to develop a model specific to that molecule.

One important point that we should bear in mind as we undertake a deeper analysis of molecular mechanics is that force fields are *empirical*; there is no 'correct' form for a force field. Of course, if one functional form is shown to perform better than another it is likely that form will be favored. Most of the force fields in common use do have a very similar form, and it is tempting to assume that this must therefore be the optimal functional form. Certainly such models tend to conform to a useful picture of the interactions present in a system, but it should always be borne in mind that there may be better forms, particularly when developing a force field for new classes of molecule. The functional forms employed in molecular mechanics force fields are often a

تصميم حقل قوة للتنبؤ ببعض الخصائص و سيتم اعطاء البرامترات تبعاً. في حين أنه من المفيد محاولة التنبؤ بالكميات الأخرى التي لم تدرج في عملية تحديد المعايير والثوابت ليست بالضرورة خطأ إذا حقل القوة غير قادر على القيام بذلك.

التحول للشكل وظيفي والبرامترات هو سمة هامة لحقل القوة. التحويل تعني ان نفس مجموعة البرامترات يمكن استخدامها في تصميم نموذج لسلسلة من جزيئات مترابطة ، بدلا من الاضطرار إلى تعريف مجموعة جديدة من البرامترات من أجل كل جزيء بمفرده. على سبيل المثال، فإننا ننتظر أن تكون قادرا على استخدام نفس المجموعة من البرامترات لجميع  $n$ -الألكانات (alkanes). التحويل هو بوضوح مهم اذا كنا نريد استخدام القوة الميدانية للقيام بالتنبؤات. فقط بالنسبة لبعض النظم الصغيرة ، حيث قد يلزم عمل خاص و دقيق ليكون من المرغوب فيه تطوير نموذج محدد لهذا الجزيء.

نقطة هامة ينبغي لنا أن نضعها في الاعتبار لإجراء تحليل أعمق لميكانيكا الجزيئية هو أن حقول القوة هي تجريبية؛ وليس هناك شكل 'صحيح' لحقل القوة. بطبيعة الحال ، إذا ثبت ان نموذج وظيفي لديه أداء أفضل من غيره فمن المحتمل أن يكون هذا النموذج محبداً أكثر من غيره. معظم حقول قوة في الاستخدام المتكرر لديها شكل مشابه للغاية ، وأنه من المغري أن نفترض أن هذا يجب أن يكون النموذج الوظيفي الأفضل. بالتأكيد مثل هذه النماذج تميل ليتطابق مع صورة مفيدة للتفاعلات الموجودة في النظام ، ولكن ينبغي دائما أن يؤخذ في الاعتبار أنه قد يكون هناك أشكال أفضل ، لا سيما عند تطوير القوة الميدانية لفئات جديدة من الجزيء.



compromise between accuracy and computational efficiency; the most accurate functional form may often be unsatisfactory for efficient computation. As the performance of computers increases so it becomes possible to incorporate more sophisticated models. An additional consideration is that in order to use techniques such as energy minimization and molecular dynamics, it is usually desirable to be able to calculate the first and second derivatives of the energy with respect to the atomic coordinates. A concept that is common to most force fields is that of an atom type. When preparing the input for a quantum mechanics calculation it is usually necessary to specify the atomic numbers of the nuclei present, together with the geometry of the system and the overall charge and spin multiplicity. For a force field the overall charge and spin multiplicity are not explicitly required, but it is usually necessary to assign an atom type to each atom in the system. The atom type is more than just the atomic number of an atom; it usually contains information about its hybridization state and sometimes the local environment. For example, it is necessary in most force fields to distinguish between  $sp^3$ -hybridized carbon atoms (which adopt a tetrahedral geometry),  $sp^2$ -hybridised carbons (which are trigonal) and  $sp$ -hybridised carbons (which are linear). Each force field parameter is expressed in terms of these atom types, so that the reference angle  $\theta_0$  for a tetrahedral carbon atom would be near  $109.5^\circ$  and that for a trigonal carbon would be near  $120^\circ$ . The atom types in some force fields reflect the neighbouring environment as well as

الأشكال الوظيفية المستخدمة في حقول القوة الجزيئية الميكانيكية هي غالبا ما تكون حلا وسطا بين الدقة وفعالية الحسابات ، الشكل الوظيفي الأكثر دقة قد تكون غير مرضية في كثير من الأحيان في فعالية الحسابات. ومع زيادة وفعالية أداء أجهزة الكمبيوتر بحيث اصبح من الممكن ادخال نماذج أكثر تطورا. وهناك اعتبار آخر هو أنه لكي تتمكن من استخدام تقنيات مثل التقليل من استخدام الطاقة ومن الديناميات الجزيئية ، عادة ما يكون من المرغوب فيه أن يكون قادرا على حساب المشتقات الأولى والثانية من الطاقة فيما يتعلق بالتنسيق الذري. وهو المفهوم المشترك بين معظم مجالات القوة التي هي من نوع ذري. عند إعداد مدخلات لعملية حساب ميكانيكا الكم فإنه عادة ما يكون من الضروري تحديد الأرقام الذرية للنوى الحاضرة ، جنبا إلى جنب مع هندسة النظام والتمن العام وتعدد الغزل الإلكتروني (spin). الثمن العام وتعدد الغزل الإلكتروني (spin) لحقل القوة ليست هي المطلوبة بصراحة ، ولكن عادة ما يكون من الضروري تعيين نوع الذرة لكل ذرة في هذا النظام. نوع الذرة هو أكثر من مجرد الرقم الذري للذرة ، بل عادة ما يحتوي على معلومات حول حالة التهجين للذرة و في بعض الأحيان البيئة المحلية. على سبيل المثال، فإنه من الضروري في معظم المجالات القوة التمييز بين ذرات الكربون المهجنة  $sp^3$  (التي تعتمد على هندسة رباعي السطوح) ، الكربونات المهجنة  $sp^2$  2 (والتي هي ثلاثية الزوايا) و الكربونات المهجنة  $sp$  (التي هي خطية). كل مقياس في مجال القوة يُعرب من حيث هذه الأنواع الذرية، لذا الزاوية المرجعية  $\theta_0$  لذرة الكربون الرباعي السطوح تساوي ما يقارب  $109.5^\circ$  أما بالنسبة لكربون الثلاثي

the hybridisation and can be quite extensive for some atoms. For example, the MM2, MM3 and MM4 force fields of Allinger and co-workers that are widely used for calculations on 'small' molecules [Allinger 1977, Allinger et al. 1989, 1990a, b, 1996a, b; Lii and allinger 1989; Nevins et al. 1996a, b, c] distinguish the following types of carbon atom:  $sp^3$ ,  $sp^2$ , sp, carbonyl, cyclopropane, redical, cyclopropene and carbonium ion. In the AMBER force field of Kollman and co-workers [Weiner et al. 1984; Cornell et al. 1995] the carbon atom at the junction between a six- and a five-membered ring (e.g. in the amino acid tryptophan) is assigned an atom type that is different from the carbon atom in an isolated five-membered ring such as histidine, which in turn is different from the atom type of a carbon atom in a benzene ring. Indeed, the ANBER force field uses different atom types for a histidine amino acid depending upon its protonation state (Figure 4.3). Other, more general, force fields would assign these atoms to the same generic ' $sp^2$  carbon' atom type. It is often found that force fields which are designed for modeling specific classes of molecule (such as proteins and nucleic acids, in the case of AMBER) use more specific atom types than force fields designed for general-purpose use.

الزوايا فتقارب  $120^\circ$ . أنواع الذرة في بعض مجالات القوة تعكس البيئة المجاورة كالتهجين ويمكن أن تكون واسعة جدا لبعض الذرات. على سبيل المثال ، مجالات القوة MM2، MM3 و MM4 ل Allinger و زملاءه في العمل التي يتم استخدامها على نطاق واسع لإجراء العمليات الحسابية على الجزيئات 'الصغيرة' [Allinger 1977, Allinger et al. 1989, 1990a, b, 1996a, b; Lii and allinger 1989; Nevins et al. 1996a, b, c] التمييز بين الأنواع التالية لذرة كربون :  $sp^3$ ,  $sp^2$ , sp، الكربونيل، السيكلوبروبان، الراديكال، السيكلوبروبين، وإيون الكربونيوم. في مجال القوة ل AMBER من Kollman و زملاءه في العمل [وينر وآخرون. 1984 ؛ كورنيل وآخرون. 1995] إن ذرة كربون عند تقاطع بين ست وخمس حلقات من الأعضاء (على سبيل المثال في الحمض الأميني تريبتوفان) يتم تعيين نوعها الذي هو مختلف عن ذرة الكربون في حلقة خمسة من الأعضاء المعزولة مثل الحامض الاميني (المهستيدين) الذي بدوره يختلف عن نوع ذرة الكربون في حلقة البترين. في الواقع ، القوة الميدانية ل ANBER حيث يستخدم أنواع مختلفة للذرة مثل الحمض الأميني (المهستيدين) تبعا لحالته البروتونية (في الشكل 4.3). وأخرى، أكثر عامة، مجالات القوة تعين هذه الذرات لنفس جنس نوع الذرة الكربون ' $sp^2$ '. غالباً ما وجد أن مجالات القوة التي تهدف لوضع نماذج لأنواع محددة من الجزيء (مثل البروتينات والأحماض النووية، في حالة من AMBER) تستخدم أنواع ذرة خاصة أكثر من مجالات القوة المصممة للأغراض لاستخدام الأهداف العامة.

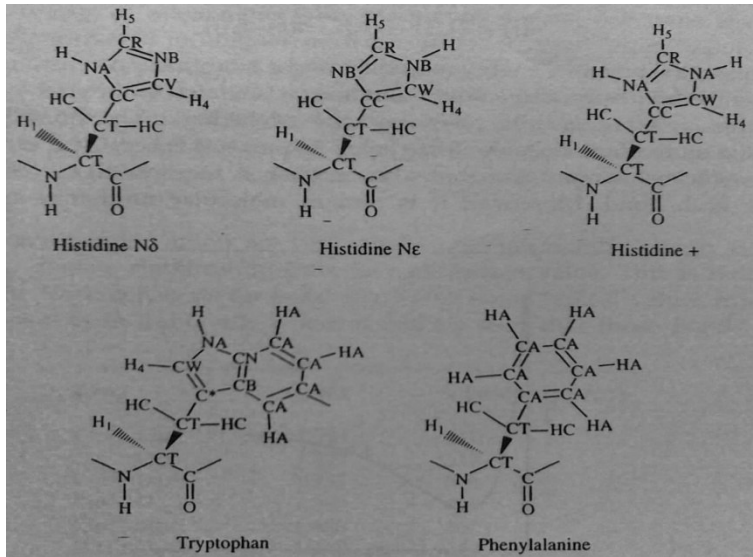


Fig. 4.3: AMBER atom types for the amino acids histidine, tryptophan and phenylalanine. There are three possible protonation states of histidine.

الصورة 4.3: أنواع ذرة AMBER للأحماض الأمينية الهيستيدين، التربتوفان و الفينول ألانين. وهناك ثلاثة محطات بروتونية ممكنة للهيستيدين.

We now discuss in some detail the individual contributions to a molecular mechanics force field, giving a selection of the various functional forms that in common use. We shall then consider the important task of parameterisation, in which values for the many force constants are derived. Our discussion will be illuminated by examples chosen from contemporary force fields in widespread use and the MM2/MM3/MM4 and AMBER force fields in particular.

نحن نناقش الآن بعض تفصيل المساهمات الفردية إلى حقل القوة الجزيئية والميكانيكا، اعطاء مجموعة مختارة من الأشكال الوظيفية المختلفة التي هي في الاستعمال الشائع ثم سننظر إلى هذه المهمة الهامة من البارامترات، التي تستمد القيم لعديدة من ثوابت القوة. وسنضيء مناقشتنا بأمثلة مختارة من حقول القوة المعاصرة في استخدام واسع النطاق و MM2/MM3/MM4 على وجه الخصوص ومجالات قوة AMBER.

### 3.3 . Bond Stretching/ تمتد السندات

The potential energy curve for a typical bond has the form shown in figure 4.4. Of the many functional forms used to model this curve, that suggested by Morse is particularly useful. The Morse potential has the form:

منحنى الطاقة الكامنة للروابط التقليدية للنموذج المبين في الشكل 4.4. من الأشكال الوظيفية المستخدمة في تصميم هذا المنحنى، خصوصاً الذي اقترحه مورس هو فعلاً مفيد. و إمكانات مورس هي على الشكل التالي :

$$v(l) = D_e \{1 - \exp[-a(l - l_0)]\}^2$$

كارلو**4.1 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 6N-dimensional?

To resolve this difficulty, let identical particles of mass  $m$  can be written:

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 تكوين انتظام عن طريق إجراء تغييرات عشوائية لمواقف الأنواع الموجودة، جنبا إلى جنب مع توجهاتها و التشكل 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.

أهمية طرق العينات لها قدرة 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 مواقف 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؟

لحل هذه الصعوبة، يمكن كتابة الجزيئات المتطابقة

بوزن  $m$  بالشكل الآتي:

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

The factor N! Disappears when the particles are no longer indistinguishable.  $\hat{H}(P^N, r^N)$  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

تختفي جزيئات العامل N! عندما لم تُعد متعذر تمييزها. هل  $\hat{H}(P^N, r^N)$  هاملتونيان يتوافق مع نظام الطاقة؟ تعتمد قيمة هاملتونيان على 3N مواقع و على 3N زخم الجزيئات في النظام

The canonical function of an ideal gas:

الوظيفة المتعارفة للغاز المثالي هي:

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

This is often written in terms of the *de Broglie thermal wavelength*,  $\Lambda$ :

هكذا يُكتب في كثير من الأحيان بمصطلح الـ *de Broglie thermal wavelength*:

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

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

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 :

يعود أي انحراف في سلوك الغاز المثالي إلى التفاعلات داخل النظام كنتيجة لهذه التفاعلات. لذلك لدينا هذه الوظيفة التقسيمية :

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

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

## 4.2 Calculating Properties by Integration/ خصائص الحساب بالتكامل

To calculate the partition function for a system of N atoms using this simple

لحساب دالة قسم النظام من ذرات N باستخدام أسلوب

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,  $V(\mathbf{r}^N)$ .
3. From the potential energy, calculate the Boltzmann factor,  $\exp(-V(\mathbf{r}^N)/k_B T)$ .
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,  $N$  trial of iterations, the mean value of the potential energy would be calculating using:

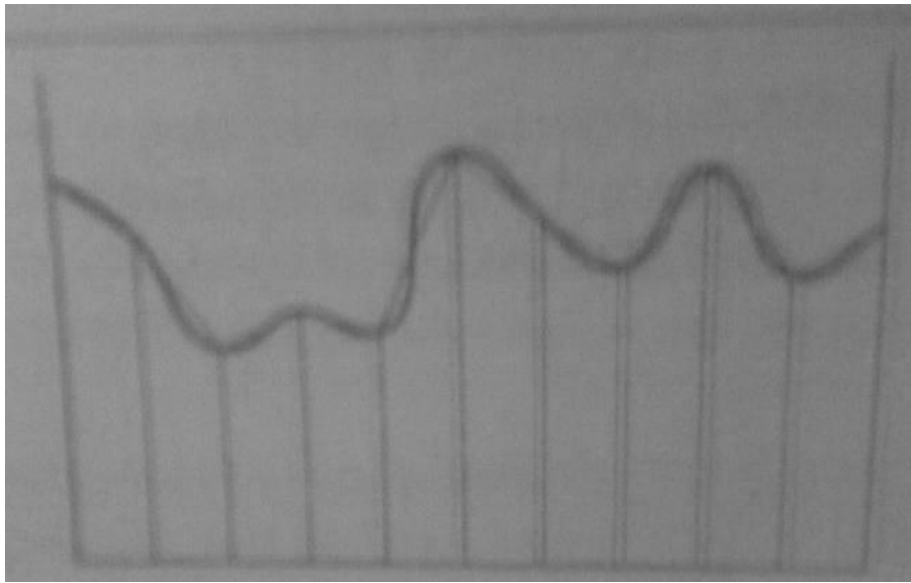
$$\langle V(\mathbf{r}^N) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\text{trial}}} V_i(\mathbf{r}^N) \exp[-V_i(\mathbf{r}^N)/k_B T]}{\sum_{i=1}^{N_{\text{trial}}} \exp[-V_i(\mathbf{r}^N)/k_B T]}$$

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.

التكامل البسيط لمونتي كارلو يستلزم تطبيق الخطوات التالية :

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

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.



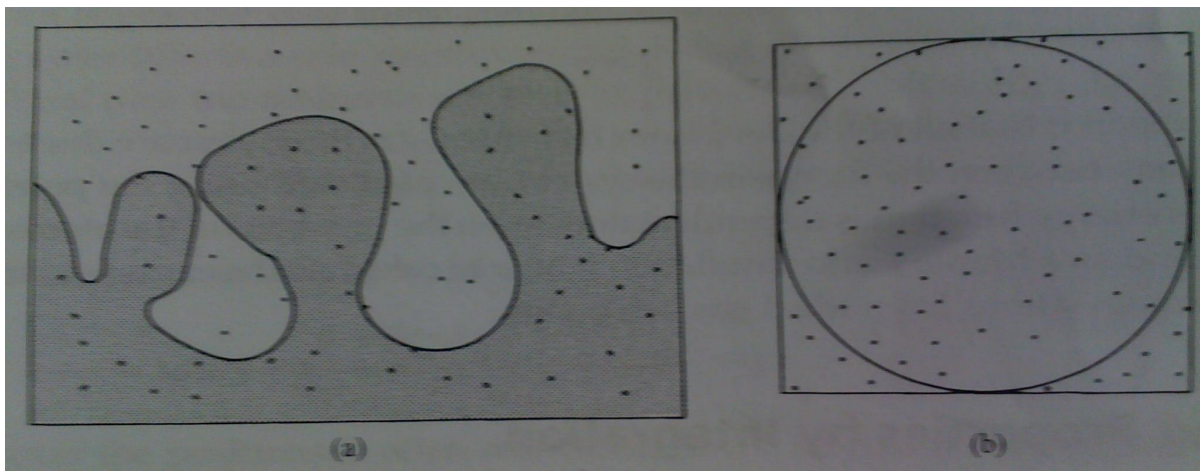
صورة 8,1: التقييم لا يتجزأ من بُعد واحد باستخدام قاعدة الشبه منحرف. المساحة تحت المنحنى هي تقريباً تساوي مجموع الـ "معين المنحرف" .trapezium.

Fig 8.1: Evaluation of a one-dimensional integral using the trapezium rule. The area under the curve is approximated as the sum of the trapezium.

Fig 8.2:

Simple Monte Carlo Integration. (a) The shaded area under the irregular curve equals the ratio of the number of random points under the curve to the total number of points, multiplied by the area of the bounding area. (b) An estimate of  $\pi$  can be obtained by generating random numbers within the square.  $\pi$ . Then equals the number of points within the circle divided by the total number of points within the square, multiplied by 4.

التكامل البسيط لمونتي كارلو. (a) المنطقة المظللة تحت المنحنى غير النظامية تساوي نسبة بين عدد النقاط العشوائية تحت المنحنى من مجموع عدد النقاط، مضروباً في منطقة لمنطقة الاحاطة. (b) يمكن الحصول على تقدير  $\pi$  عن طريق توليد أرقام عشوائية داخل المربع.  $\pi$ . إذاً يساوي عدد النقاط التي تقع داخل الدائرة مقسوماً على مجموع عدد النقاط داخل المربع، و مضروباً بنسبة 4.



### 4.3 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.

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  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{P} = (p_1, p_2, \dots, p_m, p_n, \dots, p_N)$$

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  $p(1)$  represents the initial (randomly chosen) configuration, then the probability of the second state is given by:  $P(2) = p(1)\Pi$

The probability of the third state is:

$$p_{(3)} = p_{(2)}\pi = p(1)\pi\pi$$

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

1. تعتمدُ نتيجةُ كلِّ تجربةٍ فقط على التجربة السابقة وليست على أيِّ تجربة سابقة.
2. كل تجربة تنتمي إلى مجموعة محدودة من النتائج المحتملة.

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 لتشكل  $N \times N$  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 يمثله احتمال المتجه  $\mathbf{p}$ :

$$\mathbf{P} = (p_1, p_2, \dots, p_m, p_n, \dots, p_N)$$

وبالتالي  $p_1$  هو احتمال أن يكون النظام في الحالة 1 و  $p_m$  احتمال أن يكون النظام في الحالة  $m$ . إذا  $p(1)$  يمثل التوزيع الإلكتروني الأولي (اختيار عشوائي)، إذاً الاختيار الثاني يعطى بالشكل التالي:

$$P(2) = p(1)\Pi$$

احتمال الحالة الثالثة هو:



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

$$P(\text{limit}) = \lim_{n \rightarrow \infty} P(1) \pi^n$$

One feature of the limiting distribution is that it is independent of the initial guess  $p(1)$ . 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.

The expected limiting distribution matrix enables the limiting distribution to be achieved:

$$\Pi = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

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:

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

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:

$$P(\text{limit}) = P(\text{limit}) \pi$$

Thus, if an ensemble can be prepared

$$P(3) = P(2) \pi = P(1) \pi \pi$$

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 :

$$P(\text{limit}) = \lim_{n \rightarrow \infty} P(1) \pi^n$$

واحدة من ميزات التوزيع المحدود هو أنه مستقل عن التخمين الأولي (1) P . 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.

ان توقع التوزيع المحدود للمصفوفة يُمكن من انجاز التوزيع المحدود الآتي:

$$\Pi = \begin{pmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

يمكننا توضيح استخدام المصفوفة الانتقالية على النحو التالي. لنفترض أن ناقل الاحتمال الأولي هو (1,0) وإذا بدء تشغيل النظام مع احتمال 100٪ بوجوده في حالة (1) و لا 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:

$$P(\text{limit}) = P(\text{limit}) \pi$$

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 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.  $\pi_{mn} = \alpha_{mn} (p_n \geq p_m)$ ).

كذلك ، إذا كان من الممكن تحضير المجموعة التي هي في التوازن ، ثم خطوة متروبوليس مونتي كارلو 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  $m$  الى  $n$  هو  $p_{mn}$  إذا احتمال الانتقال من  $m$  إلى  $n$  هو  $(\pi_{mn})$  نحصل عليه عن طريق ضرب احتمال اختيار الحالة  $m$  و  $n$  ( $\alpha_{mn}$ ) باحتمال قبول نقل الحالة  $(p_{mn})$  :

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

غالباً ما يفترض أن مصفوفة الاستوكاستك « matrice stochastique »  $\alpha$  هي متناظرة (أي احتمال اختيار الحالة  $m$  و  $n$  هو نفسه إذا كان الانتقال يجري من  $m$  إلى  $n$  أو من  $n$  إلى  $m$ ). إذا كان احتمال  $n$  أعلى من الحالة  $m$  في توزيع الحد (أي إذا كان عامل بولتزمان  $n$  أكبر من  $m$  لأن طاقة  $n$  أقل من طاقة  $m$ )

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:

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} (p_n \geq p_m)$$

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} (p_n/p_m) \quad (p_n < p_m)$$

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

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

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

حيث في وصفة متروبوليس (Metropolis)، ليتقدم عنصر المصفوفة الانتقالية  $\pi_{mn}$  من  $m$  إلى  $n$  يجب ان يساوي احتمال اختيار الحالتين معاً في المكان الاول

(أي).  $\alpha_{mn} (p_n \geq p_m) = \pi_{mn}$ . إذا كان وزن الحالة  $n$  في بولترمان أقل من الحالة  $m$ ، حيث يمكن حساب الاحتمال الذي يسمح بالانتقال بضرب عناصر لمصفوفة الاستوكاستك (matrice stochastique)  $\alpha_{mn}$  (بالمليون) بنسبة احتمالات الحالة  $n$  على الحالة السابقة  $m$ . يمكن كتابة هذا:

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} (p_n \geq p_m)$$

$$\pi_{mn} = \alpha_{mn} (p_n/p_m) \quad (p_n < p_m)$$

يمكن تطبيق هذين الشرطين إذا الحالة الأولية والنهائية ل  $m$  و  $n$  مختلفتين. إذا  $m$  و  $n$  هي نفس الحالة، إذا يتم احتساب عنصر المصفوفة الانتقالية من كون أن مجموع صفوف المصفوفة الاستوكاستك يساوي 1:

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

دعونا الآن نحاول التوفيق بين قاعدة Metropolis على النحو المبين في المقطع الاعلى مع تقريبه اكثر من المنهج الذي سنضعه للتو. ونشير إلى أن في أسلوب متروبوليس يتم قبول التكوين الجديد  $n$  إذا كانت طاقتها أقل من الحالة الأصلية  $m$ .

ومع ذلك، إذا كانت الطاقة هي أعلى من ذلك، ثم نود اختيار هذا الانتقال مع وجود احتمال وفقاً لمعادلة (8.24). تتحقق هذه النتيجة من خلال مقارنة عوامل بولترمان

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

لرقم عشوائيين 0 و 1. إذا كان عامل بولترمان أكبر من

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:

الرقم العشوائي إذا الحالة الجديدة هي مقبولة. إذا كان أصغر من حالة الجديدة ( $m$ ) ، إذا يتم رفض الحالة الجديدة. ثم طاقة الحالة الجديدة ( $n$ ) قريبة جدا من 1، إذا حركة الانتقال يهتمل أن تكون مقبولة. إذا كان فرق الطاقة قريبة جدا من 1 ، إذا حركة الانتقال يهتمل أن تكون مقبولة. إذا كان فرق الطاقة كبير جدا، إذا ، عندها ستكون عامل بولتزمان قريبة من الصفر، و من غير المحتمل أن يكون الانتقال مقبولا.

يتم اشتقاق أسلوب metropolis من خلال فرض شرط قابلية قلب الاتجاهات المجهرية: التوازن في الانتقال بين حالتين يحدث بنفس النسبة. معدل الانتقال من الحالة  $m$  إلى الحالة  $n$  يساوي الناتج من السكان ( $p_m$ ) و العنصر المناسب للمصفوفة الانتقالية ( $\pi_{mn}$ ). وهكذا، فيتوازن نستطيع كتابة:

$$\pi_{mn} p_m = \pi_{nm} p_n$$

بالتالي نسبة عناصر المصفوفة الانتقالية تساوي معدل عوامل بولتزمان في الحالتين:

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

## 4.4 Implementation of the Metropolis Monte Carlo

### تطبيق أسلوب متروبوليس مونت كارلو/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

وهناك برنامج لمحاكاة مونت كارلو للسائل الذري هو بسيط جد البناء. في كل تكرار للمحاكاة يتم إنشاء توزيع الكتروني جديد. عادة ما يتم ذلك عن طريق إجراء تغيير عشوائي في الإحداثيات الديكارتية لواحدة من الجسيمات المختارة عشوائيا باستخدام مولد رقم عشوائي. إذا كان مولد العدد العشوائي ينتج أرقام ( $\xi$ ) في نطاق 0 إلى 1، يمكن ان يتحرك في

coordinates are changed as follows:

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

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

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

A unique random number is generated for each of the three directions X, Y and Z.  $\delta r_{max}$  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,  $\delta r_{max}$ .

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

كلا الاتجاهين إيجابي و سلبي اذا تم تغيير الإحداثيات على النحو التالي:

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

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

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

يتم إنشاء رقم عشوائي وحيد لكل من الاتجاهات الثلاثة X و Y و Z.  $\delta r_{max}$  هو التزوح إلى أقصى حد ممكن في أي من الاتجاهات. ومن ثم يتم حساب الطاقة من التوزيع الإلكتروني الجديد، وهذا لا يتطلب إعادة الحساب بكامله من الطاقة لمجموعة النتائج، القائمة القريبة المستخدمة في محاكاة مونت كارلو يجب أن تحتوي على جميع الجاورين لكل ذرة، لأنه ضروري لتحديد جميع الذرات التي تتفاعل مع الذرة المتحركة (نشير إلى أن قائمة الجاورين لكل ذرة في الديناميات الجزيئية لا تحتوي إلا على جيران ذات مؤشر مرتفع). ينبغي أن تؤخذ في الاعتبار الظروف المناسبة للحدود الدورية و اتفاقية الصورة ذات الحد الأدنى عند إنشاء توزيع إلكتروني جديد و حساب أعلى في الطاقة من سابقتها، ثم عامل بولتزمان،  $\exp(-\Delta\xi(r^N)/k_B T)$ ، و بالمقارنة مع عدد عشوائي بين 0 و 1. إذا كان عامل بولتزمان أكبر من الرقم العشوائي إذاً يتم قبول التكوين الجديد، وإذا تعذر ذلك فيتم رفضه و يتم الاحتفاظ بالتوزيع الإلكتروني الأولي للمرحلة المقبلة. يمكن كتابة شرط القبول بطريقة موجزة كالتالي:

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

ويخضع حجم التحرك في كل تكرار إلى التزوح

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

فيحده الأقصى  $\delta r_{max}$ .

هذا هو عامل متغير قابل للتعديل وعادة ما يتم اختيار قيمتها بحيث يتم قبول حوالي 50٪ من تحركات التجربة الاولى. إذا كان الحد الأقصى من الانتقال صغير جداً، سيتم قبول تحركات كثيرة ولكن الحالات سوف تكون متشابهة جداً و سيكون استكشاف مرحلة التباعد بطيئة جداً. أيضاً سيتم رفض القيمة الكبير  $\delta r_{max}$  و عدة تجارب لأنها تؤدي إلى تداخل غير مرغوب به. ويمكن تعديل الانتقال الاعلى تلقائياً أثناء تشغيل البرنامج لتحقيق نسبة القبول المطلوبة عن طريق الاحتفاظ بدرجة تشغيل مقبولة من نسبة التحركات. هكذا غالباً يتم تحجيم كل اعلى انتقال إلى نسبة قليلة بالمئة: إذا الكثير من التحركات قد قبلت بالتالي الانتقال الأعلى يتم زيادته؛ ايضاً خفض عدد قليل و  $\delta r_{max}$ .

كبدليل لعملية اختيار الجزئيات عشوائياً، من الممكن تحريك الذرات بالتسلسل (و هذا يتطلب عدد أقل من استدعاء مولد العدد العشوائي بال تكرار). بدلا من ذلك، يمكن نقل عدة ذرات في آن واحد؛ إذا تم اختيار قيمة مناسبة للانتقال بحده الأقصى، إذا هذا قد يمكن تغطية مرحلة التباعد بشكل أفضل..

كما هو الحال مع محاكاة الديناميات الجزيئية، تضم محاكاة مونت كارلو مرحلة التوازن تليها مرحلة الإنتاج. خلال التوازن، يطابق الكميات الحرارية و الهيكلية مثل مجموع الطاقة (و تقسيم الطاقة بين مختلف المكونات)، يعني ذلك مساحة الانتقال و طلب العوامل المتغيرة (حسب مقتضى الحال) يتم مراقبتها حتى تحقيق قيمة مستقرة، و عندها يمكن أن تبدأ مرحلة الإنتاج. في محاكاة مونت كارلو

monitored to ensure that a stable system density is achieved. للمجموعة الكنسية، الحجم يتغير و لذا ينبغي بالمقابل رصدها لضمان تحقيق كثافة إستقرار النظام

#### 4.4.1 Random Number Generators: العشوائية المولدات الكهربائية للاعداد

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 number produced by a random number generator are not, in fact, truly random; the same sequence of numbers should always be generated when the program in 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 are they possess the statistical proprieties 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 proprieties. 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

وصول مولد العدد العشوائي عدد كبير جدا من المرات إلى قلب كل برنامج من محاكاة مونت كارلو، ليس فقط لتوليد التكوين الجديد ولكن أيضا ليقرر ما إذا كان ينبغي قبول خطوة معينة أو لا. وتستخدم أيضا المولدات الكهربائية للاعداد العشوائية في تطبيقات النمذجة الأخرى، على سبيل المثال، عادة يتم تعيين السرعات الأولية في محاكاة الديناميات الجزيئية باستخدام مولد الاعداد العشوائية. العدد المنتج عبر مولد الارقام العشوائية ليس في الواقع عشوائي حقا، عند تشغيل البرنامج في نفس الظروف الأولية ينبغي دائما أن يتولد نفس تسلسل الأرقام (إن لم يتم ذلك، يجب الاشتباه بخطأ خطير في الأجهزة أو البرامج!). إذا غالبا، تسلسل الأرقام تسمى بارقام "شبه عشوائية" الذين يملكون الخصائص الإحصائية "الصحيحة" لمتواليات الأرقام العشوائية. يتم تصميم معظم مولدات الارقام العشوائية لتوليد سلاسل مختلفة من الأرقام إذا كانت الذريات (الاصول) مختلفة. استراتيجية واحدة بسيطة هي باستخدام الوقت و / أو التاريخ حسب الاصول، وهذه هي المعلومات التي كثيرا ما يمكن الحصول عليها تلقائيا من قبل برنامج نظام تشغيل الكمبيوتر.

وينبغي للأرقام التي تنتجها مولدات الارقام العشوائية تلبية خصائص إحصائية معينة. هذا الشرط عادة يحل محل الحاجة إلى حسابي خوارزمية سريعة جدا وأجزاء أخرى من محاكاة مونت كارلو تستغرق وقتا أكثر من ذلك بكثير (مثل حساب التغير في الطاقة). اختبار واحد

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 s 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:

Two 'random' distributions obtained by plotting pairs of values from a linear congruential random generator. The distribution (a) was obtained using

مفيد وبسيط من مولد الاعداد العشوائية لكسر تسلسل الأرقام العشوائية إلى كتل من أرقام k ، التي تتخذ لتنسيقها في الفضاء ب k أبعاد. وينبغي أن يكون هناك عدد عشوائي لا بأس به يعطي توزيع عشوائي للنقاط. العديد من المولدات المنتشرة لا تلي هذا الاختبار لأن النقاط موجودة على مسطح أو لأنها تظهر إرتباطات واضحة. [Sharp and bays 1992].

يستخدم على نطاق واسع أسلوب *linear congruential* لتوليد أرقام عشوائية. يتم إنشاء كل عدد في المتتالية من خلال اتخاذ عدد سابق ، بضرب بعدد ثابت (عامل الضرب ، a ) ، إضافة الثابت الثاني (الزيادة ، b ) ، وأخذ الباقي عند قسمة ثابت ثالث (وحدة القياس ، m) . القيمة الأولى هي الذرات ، والمزودة من قبل المستخدم. وبالتالي

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

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

ترجع الوظيفة MOD الباقي عندما يكون الوسيط الاول يقسم على الثاني (على سبيل المثال ، MOD (14.5) يساوي 4). إذا تم اختيار الثوابت بعناية ، و يولد أسلوب ال *linear congruential* جميع الأعداد الصحيحة الممكنة بين 0 و m - 1 ، والدورة (أي عدد التكرارات قبل ان يبدأ التسلسل بتكرار نفسه) سوف تكون مساوية لوحدة القياس (modulus).

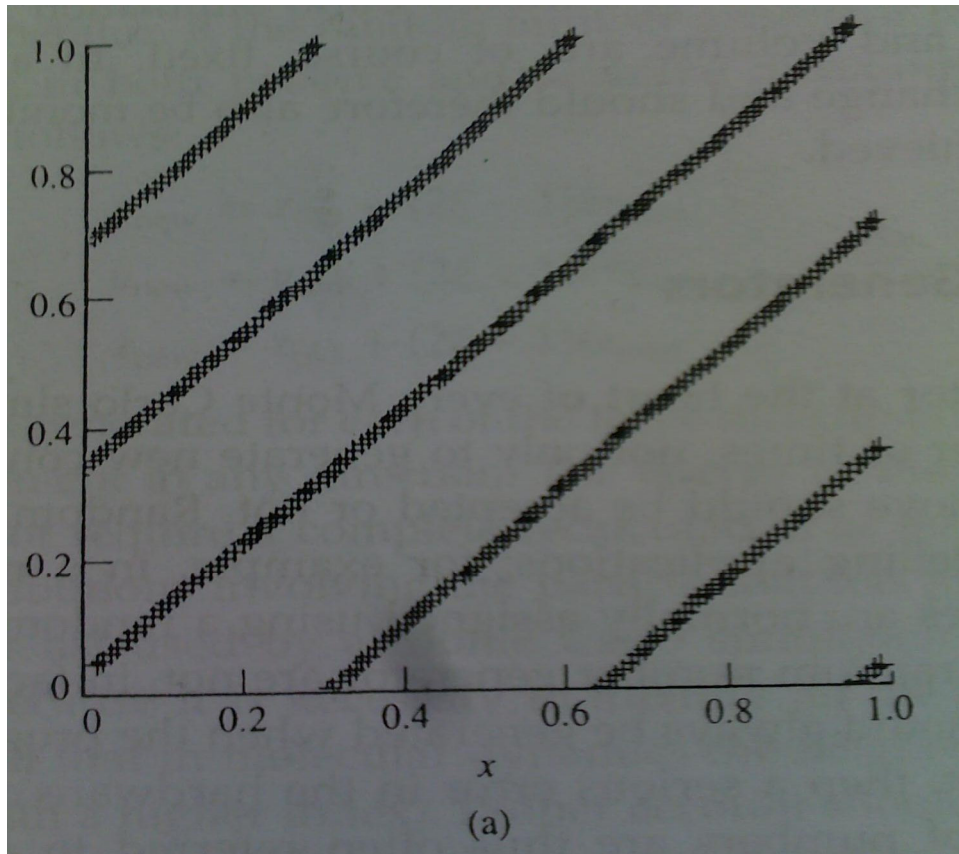
: اثنان من التوزيعات 'العشوائية' التي نحصل عليها برسم أزواج القيم من مولد خطي عشوائي متطابق. و توزيع (a) تم الحصول عليه باستخدام =m

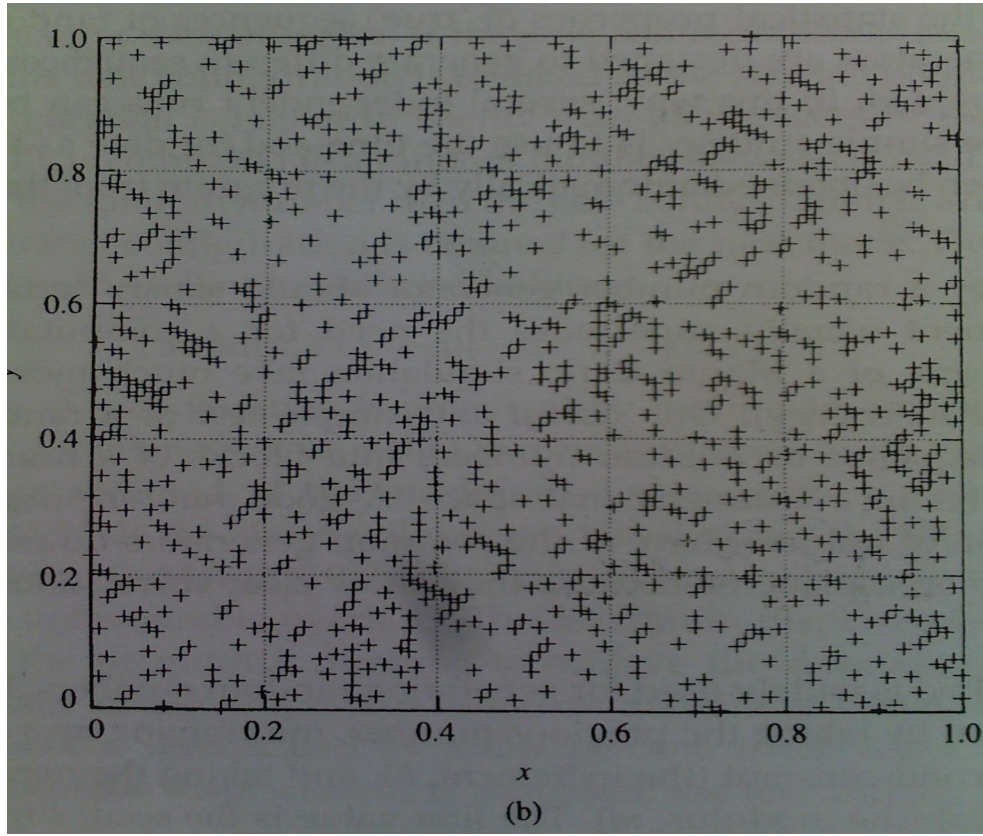


$m=32769$ ,  $a=10924$ ,  $b=11830$ . The distribution (b) was obtained using  $m=6075$ ,  $a=106$ ,  $b=1283$ . Data from [Sharp and Bays 1992].

و  $b=11830$ ،  $a=10924$ ،  $m=32769$  و التوزيع (b) تم الحصول عليه باستخدام  $m=6075$ ،  $a=106$ ،  $b=1283$ . البيانات من

[Sharp and Bays 1992]





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

ليس من المؤكد ان تكون الفترة اكبر من  $m$ . الاسلوب linear congruential يولد قيم صحيحة لا تتجزأ، والتي يمكن تحويلها إلى أرقام حقيقية بين 0 و 1 بقسمته على  $m$ . العامل الاكثر إختياراً ليكون أول أكبر رقم الذي يمكن ان يمثل في عدد معين من الذرات (عادة يختار ليكون عدد الذرات في الكلمة ، 2<sup>31</sup>-1 وبالتالي اختيار مشترك على جهاز 32-bit).

على الرغم انه واسع الانتشار ، بحكم سهولة مع التي يمكن برمجتها، فإن أسلوب linear congruential لا يلبى جميع الاحتياجات التي تعد الآن مهمة في توليد الأرقام العشوائية. على سبيل المثال، النقاط التي تم الحصول عليها من مولد خطي linear congruential generator) موجودة على  $(k-1)$  من أبعاد

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.

المشروع بدلا من ملء المساحة بشكل موحد. في الواقع، إذا تم إختيار الثوابت  $a$ ,  $b$  و  $m$  ، بشكل غير مناسب، فإن أسلوب **linear congruential** يمكن أن تعطي نتائج رهيبة حقا، كما هو مبين في الصورة 8.3. مولد رقم عشوائي واحد يستطيع أن يدعي لأداء جيد في جميع الاختبارات القياسية هي **G Marsaglia**، الذي يوصف في الملحق 8.1.

## 4.5 Monte Carlo Simulation of molecules / محاكاة مونت كارلو للجزيئات

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.

تطبيق أسلوب مونت كارلو هو أكثر سهولة للأنظمة الذرية لأنه ضروري فقط للنظر في درجة حرية الحركة. تنفيذ الخوارزمية سهل ويمكن الحصول على نتائج دقيقة من خلال محاكاة نسبيا قصيرة تتألف من بضع عشرات الآلاف من الخطوات. يمكن أن يكون هناك مشاكل عملية في تطبيق الأسلوب على الأنظمة الجزيئية ، وخصوصا على الجزيئات التي لديها درجة عالية من المرونة متعلق بتكوين جزئي. هذا لأنه ، في مثل هذه الأنظمة، فمن الضروري السماح للدرجات الداخلية المتحررة ان تختلف. لسوء الحظ ، مثل هذه التغييرات كثيرا ما تؤدي إلى تداخل بطاقة عالية، سواء داخل الجزيئية أو بين جزيئات وجيرانها ، وبالتالي ترتفع نسبة الرفض.

### 4.5.1 Rigid Molecules / الجزيئات الصلبة

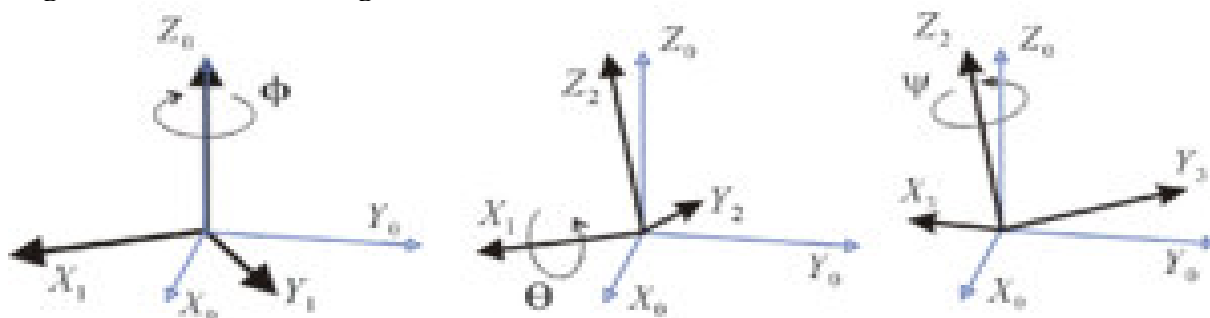
For rigid, non-spherical molecules, the orientations of the molecules must be varied as well as their positions in space. It is usual to translate and rotate one molecule

لتحميد الجزيئات الغير كروية، يجب أن تختلف توجهات الجزيئات فضلا عن موقعها في الفضاء. ومن المعتاد نقل وتدوير جزيئية خلال كل خطوة من خطوات مونت كارلو.

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  $\xi w$ , chosen to lie within the maximum angle variation,  $\xi w_{max}$  [Baker and Watts 1969]. The rotation is achieved by applying routine trigonometric relationships. For example, if the vector (xi, yj, zk) describes the orientation of a molecule then the new vector (x'i, y'j, z'k) that corresponds to rotation by  $\xi w$  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.<sup>4</sup>

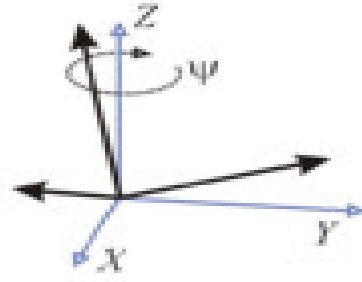
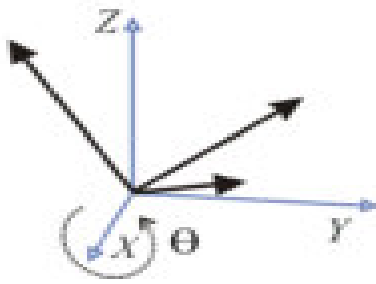
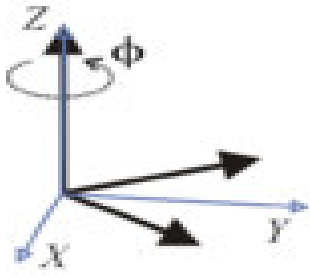


A rotation represented by Euler angles with  $(\phi, \theta, \psi) = (-60^\circ, 30^\circ, 45^\circ)$  using the 3-1-3 (Z-X-Z) co-moving axes rotations

الدوران يمثل زوايا أولير مع  
 $((\phi, \theta, \psi) = (-60^\circ, 30^\circ, 45^\circ))$   
 باستخدام 3-1-3 (ZXZ) دوران للمحاور  
 المشاركة بالحركة

هناك طرق مختلفة لإنشاء توجه جديد للجزيئية. النهج الأبسط هو اختيار واحد من المحاور الثلاثة الديكارتية (x, y ou z) وتدويرها حول محور مختار من قبل زاوية  $\xi w$  اختيرت عشوائيا ، اختارت أن تقع في أقصى اختلاف للزاوية،  $\xi w_{max}$  [Baker and Watts 1969]. يتحقق الدوران من خلال تطبيق منتظم للعلاقات المثلثية. وتدوير حول محور اختاره زاوية اختيارها عشوائيا، اختارت أن تقع في أقصى الزاوية الاختلاف، [بيكر واتس 1969]. ويتحقق من خلال تطبيق التناوب العلاقات المثلثية روتينية. على سبيل المثال، إذا كان الناقل (xi, yj, zk) يصف اتجاه الجزيئية، ثم الناقل الجديد (x'i, y'j, z'k) الذي يتوافق مع دوران باتجاه  $\xi w$  حول المحور x الذي يُحسب كما يلي :

<sup>4</sup>[http://en.wikipedia.org/wiki/Euler\\_angles](http://en.wikipedia.org/wiki/Euler_angles)



The same rotation alternatively expressed by  $(\phi, \theta, \psi) = (45^\circ, 30^\circ, -60^\circ)$  using the 3-1-3 (Z-X-Z) fixed axes rotations

الدوران نفسه بدلا من  $(\phi, \theta, \psi) = (45^\circ, 30^\circ, -60^\circ)$  باستخدام 3-1-3 (ZXZ) تثبيت محاور الدوران

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 Cartesian z axis; this has the effect of moving the x and y axes.  $\theta$  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  $\delta\phi$ ,  $\delta\psi$  and  $\delta\theta$  then a vector  $V_{old}$  is moved according to the following matrix equation:

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

Where the matrix A is

وغالبا ما تستخدم زوايا أويلر لوصف توجهات الجزيئة. هناك ثلاث زوايا أويلر؛  $\phi, \theta, \psi$ .  $\phi$  هو الدوران حول المحور الديكارتي Z، وهذا له تأثير في تحريك المحاور X و Y.  $\theta$  هو الدوران حول المحور الجديد X.

وأخيرا،  $\psi$  هو الدوران حول المحور الجديد Z (الصورة 8.4). إذا تغيرت زوايا أويلر بشكل عشوائي بقيمة صغيرة  $\delta\phi$ ،  $\delta\psi$  و  $\delta\theta$  ثم يتم نقل الناقل  $V_{old}$  وفقا لمعادلة المصفوفة التالية:

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

عندما تكون المصفوفة A:

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

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).

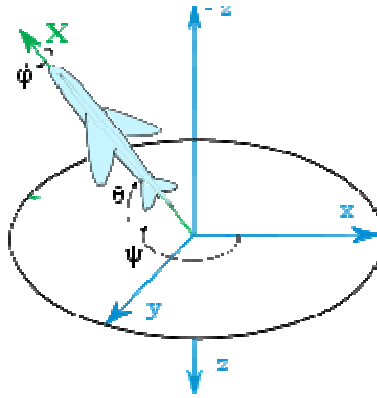
ومن المهم الإشارة إلى أن الفعل البسيط بأخذ عينات لتحرك زوايا أويلر الثلاثة لا يؤدي إلى توزيع موحد، بل من الضروري أخذ عينات من  $\cos \theta$  بدلا من  $\theta$  (الصورة 8.5).

Fig. 8.5:<sup>5</sup>

To achieve a uniform distribution of points over the surface of a sphere it is necessary to sample from  $\cos\theta$  rather than  $\theta$ . If the sampling is uniform in  $\theta$  then the number of points per unit area increases with  $\theta$ , leading to an uneven distribution over the sphere.

الصورة 8.5 :

لتحقيق توزيع موحد للنقاط على سطح الكرة، من الضروري تعيينه من  $\cos\theta$  بدلا من  $\theta$ . إذا كان أخذ العينات موحد  $\theta$  في ذلك الحين عدد النقاط في وحدة المساحة يتزايد مع  $\theta$ ، مما أدى إلى التوزيع غير المتكافئ على الكرة.



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

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

البديل هو عينة في  $\theta$  وتعديل معايير القبول أو الرفض

على النحو التالي :

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

The Euler angle rotation matrix can then

يمكن بعد ذلك كتابة تناوب مصفوفة زاوية يولر :

<sup>5</sup>[http://en.wikipedia.org/wiki/Euler\\_angles](http://en.wikipedia.org/wiki/Euler_angles)

be written

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

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  $S_1 = \xi_3^2 + \xi_4^2 < 1$
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.

لإنشاء التوجه الجديد ، من الضروري تدوير الناقل الرباعي باتجاه (عشوائي) جديد. كما هو ناقل رباعي الأبعاد ، يجب إجراء التوجه في الفضاء الرباعي الأبعاد. ويمكن تحقيق ذلك على النحو التالي [Vesely1982]:

- 1- توليد أزواج من الأرقام العشوائية  $(\xi_1, \xi_2)$  بين -1 و 1 حتى

$$S_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 < 1$$

- 2- تفعل الشيء نفسه بالنسبة للأزواج  $\xi_3$  و  $\xi_4$  حتى

$$S_1 = \xi_3^2 + \xi_4^2 < 1$$

- 3- تشكيل وحدة ناقل عشوائي رباعي الأبعاد

$$(\xi_1, \xi_2, \xi_3 \sqrt{(1 - S_1/S_2)}, \xi_4 \sqrt{(1 - S_1/S_2)})$$

لتحقيق معدل القبول المناسب للزاوية بين الناقلين اللذين يصفان التوجهات الجديدة والقديمة يجب أن تكون أقل من بعض القيم ، وهذا يتوافق مع أخذ العينات عشوائياً وبشكل موحد من منطقة على سطح الكرة. يتم إدخال عنصر التوجيه وكذلك يتحقق التحرك بالانزلاق. التجربة والخطأ وغالباً ما يكون أنجع وسيلة للعثور على أفضل مجموعة من العوامل المتغيرة في التجربة.

#### 4.5.2 Monte Carlo Simulations of Flexible Molecules: محاكاة مونت كارلو للجزيئات المرنة/

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.

محاكاة مونت كارلو للجزيئات المرنة غالباً ما تكون صعبة الأداء بنجاح إلا إذا كان النظام صغيراً ، أو بعض من درجات الحرية الداخلية هي مجمدة خارجه ، أو تستخدم النماذج أو الطرق الخاصة. إن أبسط طريقة لإنشاء التكوين الجديد من جزيء مرن هو إجراء تغييرات عشوائية في الإحداثيات الديكارتية من ذرات فردية ، بالإضافة إلى تحريك وتناوب الجزيء بأكمله. لسوء الحظ ، كثيراً ما وجدت أن هناك حاجة تحريك ذرية صغيرة جداً للحصول على نسبة قبول واقعية و مقبولة ، مما يعني أن تغطي مساحة المرحلة ببطء شديد. على سبيل المثال،

حتى الحركات الصغيرة التي هي خارج عن طول رابط التوازن تسبب زيادة كبيرة في الطاقة. أسلوب واحد واضح هو لتجميد بعض درجات من الحرية الداخلية، وعادة درجات الحرية 'القاسية' مثل طول الرابط وزواياه. وقد تم استخدام هذه الخوارزميات على نطاق واسع لدراسة الجزيئات الصغيرة مثل البوتان. مع ذلك بالنسبة للجزيئات الكبيرة ، تدوير الرابط، حتى لو كان نسبياً قليل يسبب تحركات كبيرة للذرات في السلسلة. وهذا يؤدي حتماً إلى تكوينات ذات طاقة عالية كما هو موضح في الصورة 8.6. يجب استخدام القيمة التقريبية للرابط القاسي و للزاوية القاسية بحذر، لتجميد بعض درجات من الحرية الداخلية يمكن أن تؤثر على توزيع درجات الحرية الداخلية الأخرى.

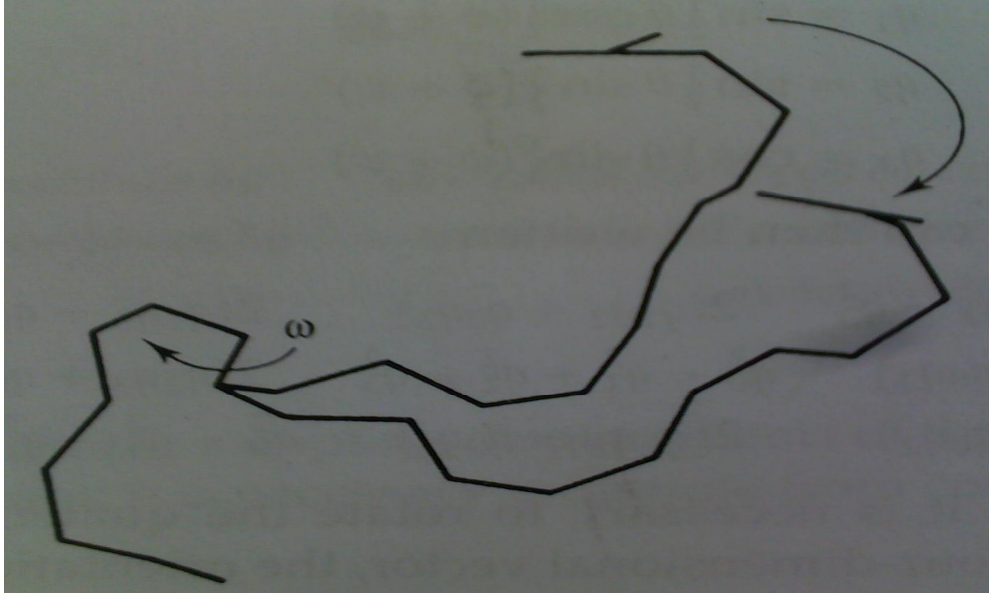


Figure 8.6

A Bond rotation in the middle of a molecule may lead to a large movement at the end.

## الشكل 8.6

يمكن ان يؤدي دوران الرابط في منتصف الجزيء إلى حركة كبيرة في نهاية المطاف



### 4.6 Models Used in Monte Carlo Simulation of Polymers/ النماذج المستخدمة في محاكاة مونت كارلو من البوليمار /

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

بوليمر هو جزيء كبير أنشأ من خلال ربط كيميائي في نفس الوقت سلسلة من قطع جزيئية. في البوليمار البسيط الاصطناعي مثل البولي ايثيلين (polyethylene) أو البوليستيرين (polystyrene) جميع القطع الجزيئية تتكون من نفس الوحدة الأساسية (أو مونومر monomer). البوليمرات الأخرى تحتوي على خليط من البروتينات ، على سبيل المثال ، هي سلاسل أحادي- الببتيد (polypeptide) التي في كل وحدة منها هناك الأحماض الأمينية العشرين. التزاوج بين السلاسل المختلفة يسبب أيضاً تغييرات في بنية وهيكل البوليمر. ويمكن لجميع هذه الملامح ان تؤثر على الخصائص العامة للجزيء ، وأحياناً بطريقة دراماتيكية. وعلاوة على ذلك ، قد تكون مهمة في خصائص البوليمر في ظل ظروف مختلفة

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 system). 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

، كما هو الحال في السائل ، في بوليمر ذائب او في حالة البلورية. يمكن ان تساعد النمذجة الجزيئية على تطوير نظريات لفهم خصائص البوليمرات ويمكن أن تستخدم أيضا للتنبؤ بخصائصهم.

وهناك حاجة إلى نطاق واسع من الوقت و قياس طويل لوصف سلوك البوليمار بدقة. ويتراوح مقياس الوقت من حوالي  $10^{-14}$  (اي فترة اهتزاز الرابط) من خلال الثواني ، ساعات أو حتى فترة أطول لظواهر مشتركة. ويتراوح حجم النطاق 1-2 Å من الروابط الكيميائية إلى قطر بوليمر ملفوف ، والتي يمكن عدة مئات من ال (ngstroms). وقد استخدمت أنواع كثيرة من النماذج لتمثيل ومحاكاة النظم البوليمرية و لتنبؤ خصائصها. وتستند بعض هذه النماذج على أفكار بسيطة جدا حول طبيعة التفاعلات البينية والجزيئات داخل النظام ولكن مع ذلك ثبت إمكانية ان يكون مفيدا للغاية. ومن الأمثلة الشهيرة في نموذج فلوري لدوران الحالة ايزوميريا [فلوري 1969] (Flory modèle de )

[Flory 1969]. زيادة أداء الكمبيوتر تجعل من الممكن الآن

استخدام تقنيات مثل الديناميات الجزيئية ومحاكاة مونت كارلو لدراسة نظم البوليمار. يتم تنفيذ معظم عمليات المحاكاة على البوليمار باستخدام نماذج تجريبية للطاقة (من خلال أجهزة الكمبيوتر الأسرع مع أساليب جديدة, اصبح من الممكن تطبيق ميكانيكا الكم على نظام أكبر وأكبر). وعلاوة على ذلك، هناك طرق مختلفة التي في صورتها و في التوزيع الالكتروني درجات التحرر يمكن أن تقتصر على طريقة إنتاج نموذج حسابي فعال أكثر. تستخدم النماذج الشبكية البسيطة التمثيل التي يكون فيها البوليمر مؤلف من مراكز تفاعل متصلة، والتي

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.

هي المطلوبة لتكون في رؤوس الشبكة. في المستوى التالي من التعقيد هي نماذج الحبيبات (bead models)، حيث يتألف البوليمر من تسلسل متصل من 'حبيبات'. كل حبة يمثل 'مونومر فعالة كل حبيبة تمثل "مونومار فعال يتفاعل مع غيرها من الحبيبات التي ترتبط بها وأيضا مع حبيبات أخرى مجاورة. ويتم تحقيق المستوى النهائي بالتفصيل مع النماذج الذرية، و فيها كل ذرة هيدروجين غير ممثلة بشكل واضح (وأحيانا مجموعة من الهيدروجين أيضاً). هدفنا هنا هو إعطاء نكهة للطريقة التي يمكن فيها استخدام اسلوب مونتي كارلو لدراسة نظم البوليمار. نقسم المناقشة الى اسلوبين الشبكية والتواصل، ولإدراك بأنه مجموعة من النماذج من الأيسر إلى الأكثر تعقيدا.

#### 4.6.1 Lattice Models of Polymers نماذج شبكة البوليمار

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.

قدّمت نماذج الشبكات رؤى في سلوك البوليمار رغم تقريبات كثيرة و واضحة مشاركة به. بساطة النموذج الشبكي يعني أن العديد من الحالات يمكن أن تتولد ويتم فحصها بشكل سريع جدا. وتستخدم الشبكات الثنائية الأبعاد والثلاثية الأبعاد. النموذج الأبسط هو استخدام شبكات السطوح المكعبة او رباعية وعادة ما تكون نماذج بسيطة جدا ، ويعكس في جزء منه إلى بساطة التمثيل ولكن أيضا للسماح بحساب اسريع للطاقة.

More complex models have been developed in which the lattice representation is closer to the 'true' geometry of the molecule. For example,

تم تطوير نماذج أكثر تعقيدا حيث فيها التمثيل الشبكي أقرب إلى الهندسة الحقيقية "الصحيحة"

in figure 8.8 we show the bond fluctuation model of polyethylene, in which the 'bond' between successive moments on the lattice

للجزئية. على سبيل المثال ، في الصورة 8.8 نعرض نموذج تقلب روابط من البولي إيثيلين (polyethylene) ، والذي فيه 'روابط' بين لحظات متتالية على الشبكة.

Figure 8.7

Cubic and tetrahedral (diamond) lattices, which are commonly used for lattice simulations of polymers

الشكل 8.7

مكعب ، ورباعي السطوح (الماس) الأسوار، والتي تستخدم عادة لمحاكاة شبكيات للبوليمرات

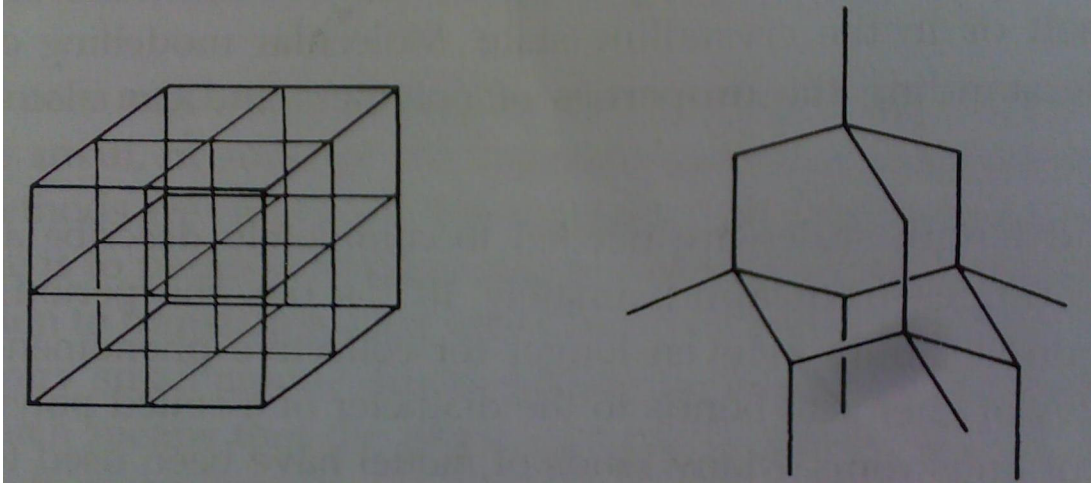


Figure 8.8

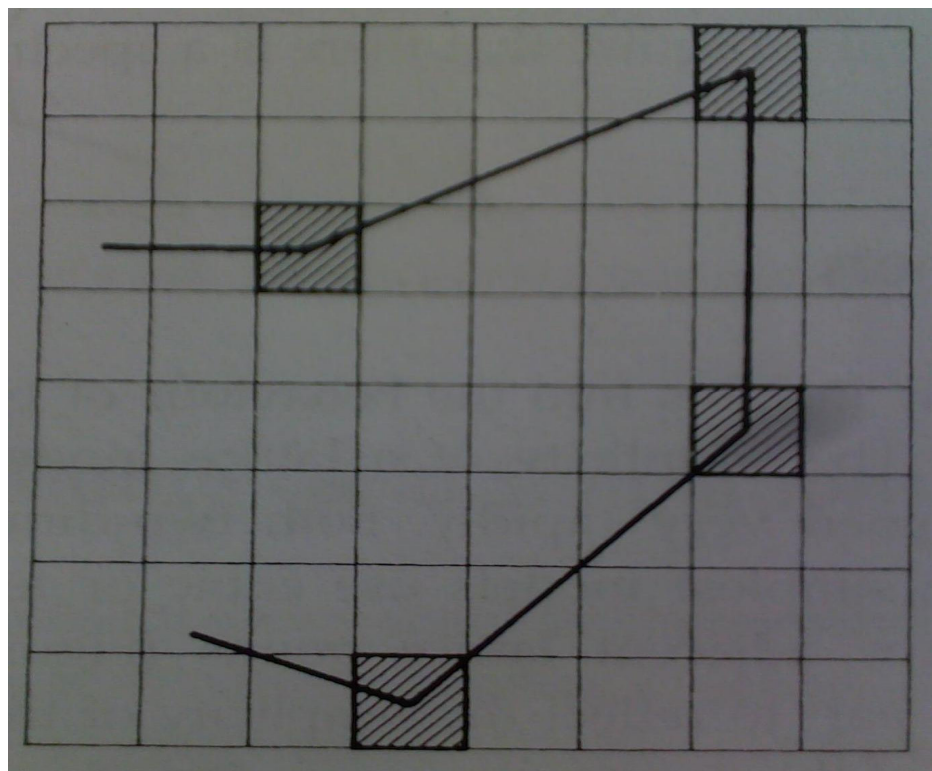
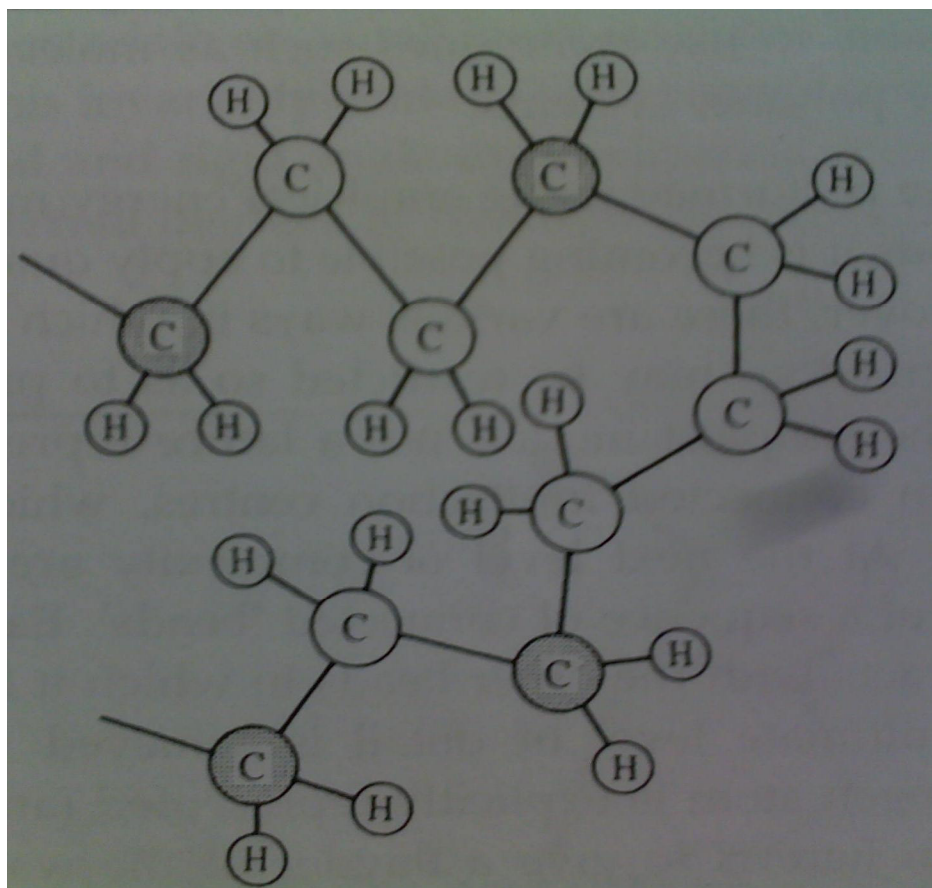
The bond fluctuation model. In this example three bonds in the polymer are incorporated into a single 'effective bond' between 'effective monomers'. (Figure adapted Baschnagel J, K Binder, and W paul, M Laso, U suter, I Batoulis, W jilge and t burger 1991. On the construction of coarse-Grained models for linear Flexible Polymer-Chains-Distribution-Functions of Groups of consecutive Monomers. Journal of chemical Physics 95:6014-6025.)

الشكل 8.8

نموذج رابطة التقلب. في هذا المثال يتم دمج ثلاثة روابط في البوليمر إلى "رابط فعال" واحد بين "مونومرات فعالة".

(Figure adapted Baschnagel J, K Binder, and W paul, M Laso, U suter, I Batoulis, W jilge and t burger 1991.

. وفي بناء الحبيبات الكبيرة لنماذج خطية مرنة ل بوليمرات-سلاسل-توزيع -وظائف, لمجموعات المونومرات على التوالي. مجلة الفيزياء الكيميائية (6025-95:6014).





number of trials. For example measure of the size of a polymer in the mean square end-to-end distance,  $(R_n^2)$  is related to the number of bonds (n) and the length of each bond (l) by:

$$(R_n^2) = nl^2$$

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 ( $s^2$ ) is given in the asymptotic limit by:

$$(s^2) = (R_n^2)/6$$

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,  $((R_n^2)_0)$ . 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 one 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

المحاكمات. مثلاً لقياس حجم البوليمر في مربع وسطي لمسافة من الطرف إلى الطرف،  $(R_n^2)$  هي متعلقة بعدد من السندات (n) وطول كل سند (l) من خلال :

نصف قطر الدوران هو خاصية أخرى تحسب عادة ، وهذا هو جذر لمربع وسطي المسافة من كل ذرة (أو مونومر) من مركز الكتلة اي من الوزن الاجمالي. لنموذج المشي العشوائي يُعطى نصف قطر الدوران  $s^2$  (في حد المقارب (asymptotic limit) من خلال :

يبدو وجود قيود خطيرة لقدرة السلسلة لتزواج نفسها في المشي العشوائي ، ولكن تكون صالحة في بعض الظروف. عندما تكون آثار الحجم المستبعد ليست مهمة (المعروف أيضا بظروف 'ثيتا' 'theta' conditions)) إذاً الاشتراك '0' غالبا ما يضاف إلى الخصائص مثل مربع وسطي لمسافة من الطرف إلى الطرف  $((R_n^2)_0)$  . آثار للحجم استثنائية يمكن اتخاذها في الاعتبار عن طريق توليد "تجنب المشي الذاتي" من السلسلة في الشبكة (الشكل 8.10). في هذا النموذج مونومر واحد فقط يمكنها الإقامة في كل موقع شبكي. استخدمت تجنب المشي الذاتي للتعداد بطريقة شاملة جميع التشكلات الممكنة في السلسلة من طول معين للشبكة. إذا كنت تعرف جميع الحالات ومن ثم يمكن تحديد وظيفة التقسيم وتحسب الكميات الحرارية. قد تحسب





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 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.

بعد أن نمت بوليمر على الشبكة ، الآن لناخذ بعين الاعتبار في توليد تكوينات (توزيع الكتروني) بديلة. من الصعب في كثير من الأحيان تغيير في سلسلة البوليمر لأنه متعلق بتكوين جزئي أو تغييرات واسعة النطاق ، وخاصة للبوليمرات الثقيلة. في المتغيرات من خوارزمية فيردير - Stockmayer [Stockmayer 1962 و فيردير] يتم إنشاء تكوينات جديدة باستخدام مزيج من حركات 'العمود المرفقي' ؛ 'القفز الشبكي' و 'نهاية التناوب' الصورة (8.11). آخر الخوارزمية المستخدمة على نطاق واسع في محاكاة مونت كارلو للبوليمرات (وليس فقط في نماذج شبكية) هو نموذج "انزلاق الثعبان". حركة سلسلة كامل من البوليمر هو أمر صعب جداً ، وخاصة للبوليمرات الثقيلة جداً، وإحدى الطرق التي يمكن فيها ان تتحرك البوليمر هي ان تتلوى حول العقبات ، هذه العملية معروفة بسمعة جيدة. لتنفيذ خوارزمية انزلاق الثعبان ، يتم اختيارها عشوائيا واحدة من نهاية سلسلة البوليمر لتسمى باسم 'رأس'، وبذلت محاولة لزراعة حرة جديدة في واحد من مواقع متوفرة في الشبكة المجاورة. ثم كل من الخرز المتبقية يتم تقديمها من سابقتها في السلسلة الموضحة في الصورة 8.12. ثم يتم تكرار هذا الإجراء. حتى لو كان من المستحيل نقل 'رئيس' التوزيع الالكتروني الذي تم اختياره يجب دائماً ان يكون ضمن حساب معدلات المجموعة.

Figure 8.11  
The 'crankshaft', 'kink jump' and 'end

"ناقل الحركة" ، 'شبكة القفز' و "نهاية الدوران

" هي التحركات المستخدمة في محاكاة مونت كارلو " rotation' moves used in Monte Carlo simulations of polymers

كارلو للبوليمرات

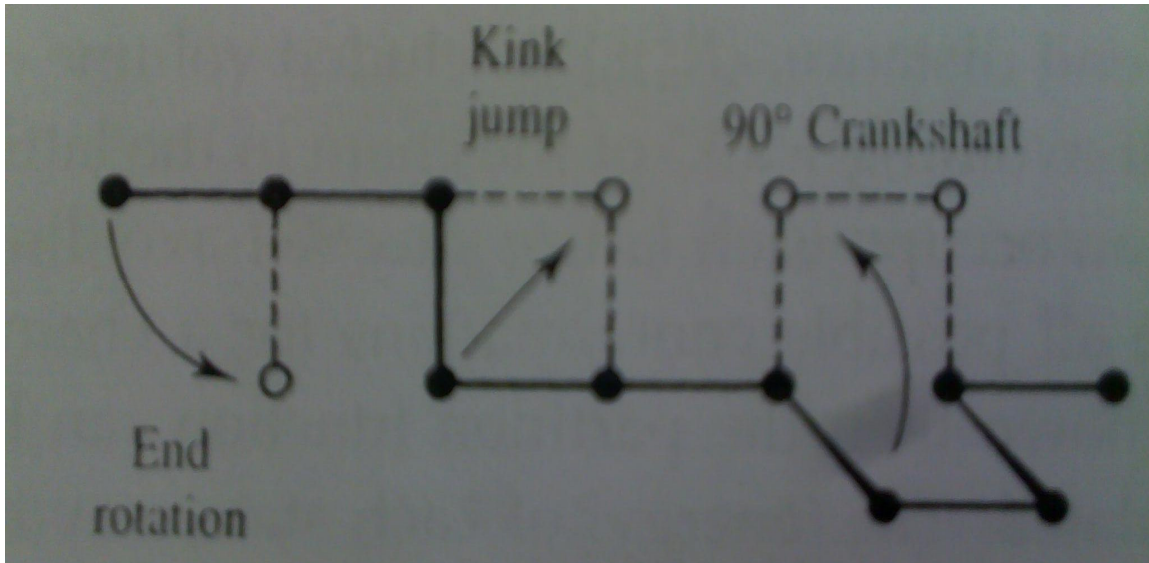
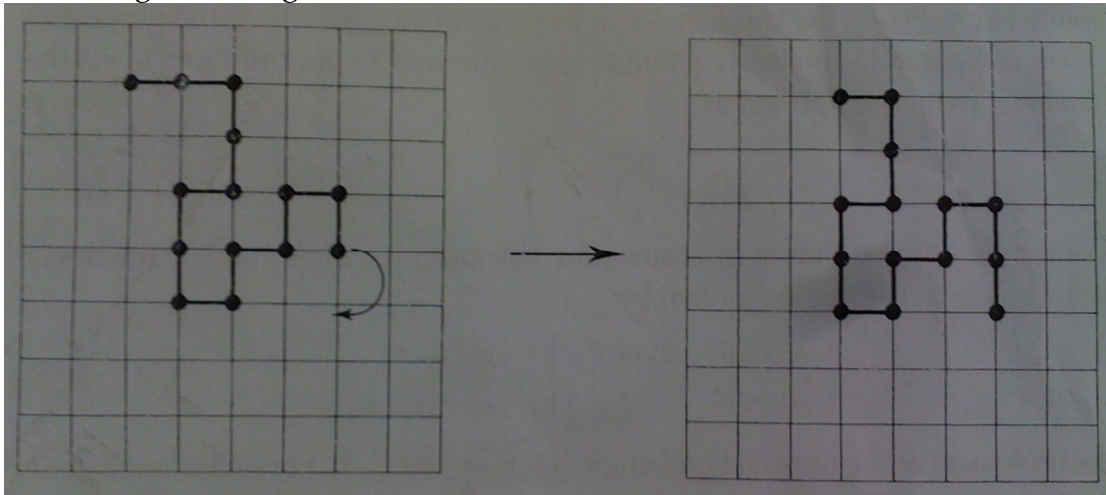


Figure 8.12  
The 'slithering snake' algorithm

" الخوارزمية ' انزلاق الأفعى "



#### 4.6.2 'Continuous' Polymer Models / نماذج البوليمر " استمرار "

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

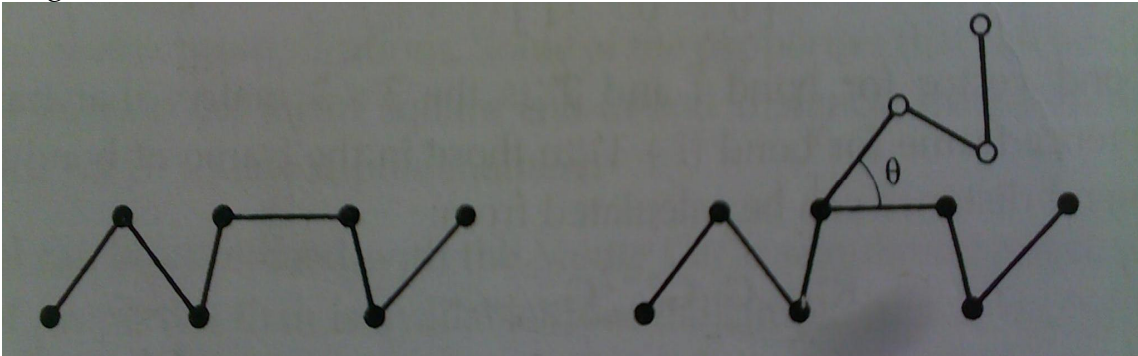
النماذج الأبسط من البوليمر المستمر يتكون من سلسلة متصلة من الخرز (الشكل 8.13). الخرز هي المتصلة بحرية وتتفاعل مع الحبات الأخرى عبر احتمالية متماثلة كروية مثل احتمالية لينارد جونز. لا ينبغي أن تكون

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 configuration/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 bead model for polymer simulations. The beads may be connected by stiff rods or by harmonic springs



تؤخذ الحبات بأنها مطابقة للمونومرات في البوليمر، على الرغم من أنها غالباً ما يشار إلى هذا النحو ('مونومرات فعالة' هو المصطلح الأكثر ملاءمة). وبالمثل، لا ينبغي أن تعتبر ادوات الربط بين الحبات روابط. قد تكون على غرار الروابط والقضبان من طول ثابت وغير متغير أو يمكن أن يسمح بتغييره باستخدام وظيفة الامكانية المنسجمة.

في دراسات مونت كارلو مع نموذج السلاسل المتصلة بحرية يمكن أخذ عينة من كمية متصلة من المواضع. خوارزمية المحور هي طريقة تمكن من توليد أشكال جديدة. هنا جزء من بوليمار تم اختياره بشكل عشوائي و دار على المحور بمعدل عشوائي، كما هو موضح في الشكل 8.13.

لسلاسل البوليمار المعزولة من خوارزمية المحور تستطيع إعطاء أخذ عينات أفضل من الفضاء شكل/تكوين. على كل حال، بالنسبة للبوليمار في الذائب او في اللين، النسبة من الحركات المقبولة هي كثيراً ما تكون ضعيفة جداً ناشئاً عن تفاعلات طاقة عالية

نموذج الخرزة لمحاكاة البوليمر. قد تكون الخرز متصلة بواسطة قضبان قاسية أو زنبركات متناسقة

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:

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

الميزة الأكثر واقعية لنموذج السلسلة المتصلة بحرية هو الافتراض بأن زوايا الروابط يمكن أن تختلف باستمرار. في نموذج سلسلة التي تدور بحرية وتعد زوايا الروابط بشكل ثابت ولكن من الممكن الدوران الحر حول الروابط، بحيث من الممكن أيضاً أن تكون أية قيمة لزوايا الالتواء بين  $0^\circ$  و  $360^\circ$ . تحديد زوايا الروابط بهذه الطريقة تؤثر على خصائص السلسلة بالنسبة للسلسلة المترابطة بشكل تلقائي؛ طريقة واحدة للتحديد هي عبر خصائص النسبة  $C_n$ ، الذي يعرف بأنه :

تقريباً تدل الخصائص النسبية كم تطول السلسلة . مميزات نسبة تدوير السلسلة بشكل تلقائي تحدد من خلال:

حيث تكون  $\theta'$  الزاوية المكملة للروابط الطبيعية مثلاً:  $\theta - 180^\circ = \theta'$  (للسلسلة بطول لانهائي تصبح خصائص النسبة:

**5.1 Introduction/ المقدمة**

Computer simulation methods enable us to study some systems and predict their properties through the use of techniques that consider small replications of the macroscopic system with manageable numbers of atoms or molecules. A simulation generates representative configuration of these small replications in such a way that accurate values of structural and thermodynamics properties can be obtained with a feasible amount of computation. Simulation techniques also enable the time-dependent behaviour of atomic and molecular systems to be determined, providing a detailed picture of the way in which a system changes from one conformation or configuration to another. Simulation techniques are also widely used in some experimental procedures, such as the determination of protein structures from X-ray crystallography.

In this chapter we shall discuss some of the general principles involved in the two most common simulation techniques used in molecular modelling: the molecular dynamics and the Monte Carlo methods.

أساليب المحاكاة الحاسوبية تمكننا من دراسة بعض النظم وتنبؤ خصائصهم من خلال استخدام التقنيات التي تعتبر المكررات الصغيرة من نظام الماكروسكوبي مع أرقام تحكم الذرات أو الجزيئات. تولّد المحاكاة يمثل تكوين هذه المكررات الصغيرة في مثل هذه الطريقة التي تمكن الحصول على قيم دقيقة من هيكلية و خصائص الديناميكا الحرارية مع كمية ممكنة من الحساب. تقنيات المحاكاة أيضا تمكن من تحديد السلوك المعتمد على زمن نظم الذرية والجزيئية، وتقدم صورة مفصلة عن الطريقة تغيير نظام من تشكل أو تكوين لآخر. كما أن تقنيات المحاكاة مستخدمة على نطاق واسع في بعض الإجراءات التجريبية ، مثل تحديد هياكل البروتين من البلورات بالأشعة السينية.

في هذا الفصل سنناقش بعض المبادئ العامة التي تشارك في محاكاة الطريقتين الأكثر شيوعا في النمذجة الجزيئية: الديناميات الجزيئية وأساليب مونت كارلو.

### 5.1.1 Time average, ensemble Average and Some Historical Background:/ متوسط الوقت، متوسط المجموعة ونبذة تاريخية

Suppose we wish to determine the experimentally the values of a property of a system such as the pressure or the heat capacity. In general, such properties will depend upon the positions and momenta of

لنفترض أننا نود أن تحديد تجريبيا قيم خاصية نظام مثل الضغط أو القدرة الحرارية. عموما، سوف تعتمد هذه الخصائص على المواقع والعزم

the N particles that comprise the system. The instantaneous value of the property A can thus be written as  $A(p^N(t), r^N(t))$ , where  $p^N(t)$  and  $r^N(t)$  represent the N momenta and the positions respectively at the time t (i.e.  $A(p^N(t), r^N(t)) \equiv A(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, \dots, x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, t)$  where  $p_{1x}$  is the momentum of particle 1 in the x direction and  $x_1$  is its coordinate). Over time, the instantaneous value of the property A fluctuates as a result of interactions between the particles. The value that we measure experimentally is an average of A over the time of the measurement is made increases to infinity, so the value of the following integral approaches the 'true' average of the property: (6.1)

$$A_{ave} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=0}^T A(p^N(t), r^N(t)) dt$$

To calculate average of the properties of the system, it would therefore appear to be necessary to simulate the dynamic behaviour of the system (i.e. to determine value of  $A(p^N(t), r^N(t))$ , based upon model of the intra- and the intermolecular interactions present). In principles, this is relatively straightforward to do. For any arrangement of the atoms in the system, the force acting on each atom due to interactions with other atoms can be calculated by differentiating the energy function. From the force on each atom it is possible to determine its acceleration via Newton's second law. Integration of the equations of motion should then yield a trajectory that describes how the positions, velocities and accelerations of the particles vary with the time, and from which the average values of properties can be determined using the numerical equivalent of Equation (6.1). The difficulty is that for 'macroscopic' numbers of atoms or molecules (of the order of  $10^{23}$ ) it is not even feasible to determine an initial configuration of the system, let alone integrate the equations of motion and calculate a trajectory. Recognizing this problem, Boltzman and Gibbs developed

من الجزيئات N التي تشكل النظام. يمكن للقيمة اللحظية لخاصية ألف أن تكون مكتوبة مثل ألف  $(p^N(t), r^N(t))$ ، حيث  $p^N(t)$  و  $r^N(t)$  تمثل

العزم N والمواقف على التوالي في أي وقت

$$(i.e. A(p^N(t), r^N(t)) \equiv A(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, \dots, x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, t))$$

حيث  $p_{1x}$  هو الزخم من الجسيمات 1 في اتجاه x و  $x_1$  هو تنسيقها). مع مرور الوقت، وقيمة اللحظية لخاصية ألف تتراوح كنتيجة التفاعلات بين الجسيمات. القيمة التي نقيسها تجريبيا هي متوسط ألف أكثر من مرة من قياس رصد الزيادات إلى ما لا نهاية، وبالتالي فإن قيمة النهج

المتكامل "حقيقي" متوسط الخاصية : (6.1)

$$A_{ave} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t=0}^T A(p^N(t), r^N(t)) dt$$

لحساب متوسط خصائص النظام ، فمن ضروري تحفيز السلوك الديناميكي للنظام (أي تحديد القيمة لألف  $(p^N(t), r^N(t))$ ، استنادا إلى نموذج التفاعلات في داخل-و بين الجزيئات الموجودة).

في المبادئ ، هذا واضح نسبيا للقيام به. لأي ترتيب للذرات في النظام، يمكن حساب القوة المؤثرة على كل ذرة نتيجة التفاعلات مع الذرات الأخرى عن طريق تمييز وظيفة الطاقة.

من القوة على كل ذرة من الممكن تحديد تسارعها عبر قانون نيوتن الثاني. تكامل معادلات الحركة يجب أن تصف كيفية مسار المواقف والسرعات وتسارع الجزيئات المختلفة مع الوقت، والذي يمكن من خلاله تحديد قيمة متوسط الخصائص باستخدام ما يعادل الرقم

العددي للمعادلة (6.1). الصعوبة تكمن في

statistical mechanics, in which a single system evolving in time is replaced by a large number of replications of the system that are considered simultaneously. The time average is then replaced by an *ensemble average*: (6.2)

$$\langle A \rangle = \iint dp^N dr^N A(p^N, r^N) \rho(r^N, r^N)$$

The angle brackets  $\langle \rangle$  indicate an ensemble average, or *expectation value*; that is, the average value of the property A over all replications of the ensemble generated by the simulation. Equation (6.2) is written as a double integral for convenience but in fact there should be 6N integral signs on the integral for the 6N positions and momenta of all the particles.  $\rho(r^N, r^N)$  is the probability density of the ensemble; that is, the probability of binding of finding a configuration with momenta  $p^N$  and positions  $r^N$ . the ensemble average of the property A is then determined by integrating over all possible configurations of the system. In accordance with the ergodic hypothesis, which is one of the fundamental axioms of statistical mechanics, the ensemble average is equal to the time average. Under conditions of constant number of particles, volume and temperature, the probability density is the familiar Boltzman distribution: (6.3)

$$\rho(p^N, r^N) = \exp(-E(p^N, r^N)/k_B T/Q)$$

In equation (6.3),  $E(p^N, r^N)$  is the energy, Q is the partition function,  $k_B$  is Boltzmann's constant and is the temperature. The partition function is more generally written in term of the Hamiltonian, H; for a system of N identical particles the partition function for the canonical ensemble is as follows:

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

The canonical ensemble is the name given to an ensemble for constant temperature, number for constant temperature, number of particles and volume. For our purposes H can be

'العينية' لعدد الذرات أو الجزيئات (في حدود  $10^{23}$ ) ومن غير الممكن حتى تحديد التكوين الأولي للنظام، ناهيك عن دمج معادلات الحركة وحساب المسار. الاعتراف بهذه المشكلة، وضع Boltzman و جيس الميكانيكا الإحصائية، حيث يتم استبدال نظام واحد يتطور في وقت من قبل عدد كبير من مكررات النظام الذي يُعد في نفس الوقت. ثم يتم استبدال متوسط الوقت بمتوسط الفرقة: (6.2)

$$\langle A \rangle = \iint dp^N dr^N A(p^N, r^N) \rho(r^N, r^N)$$

أقواس زاوية  $\langle \rangle$  تشير إلى متوسط المجموعة، أو قيمة التوقع، أي أن متوسط القيمة لخاصية ألف على كل مكررات المجموعة المولدة بالمحاكاة.

كتبت المعادلة (6.2) باعتبارها تكامل مزدوج للملائمة ولكن في الواقع يجب أن يكون هناك 6N علامات متكاملة لتكاملة لمواقف 6N والعزم من جميع الجزيئات.  $\rho(r^N, r^N)$  هو كثافة احتمال المجموعة، وهذا هو، احتمال ملزم لإيجاد التكوين مع العزم  $p^N$  والمواقف  $r^N$ . متوسط المجموعة لخاصية ألف يتحدد من خلال دمج على جميع التشكيلات الممكنة للنظام.

وفقا لفرضية ارجوديك، والتي هي واحدة من البديهيات الأساسية للميكانيكا الإحصائية، فإن متوسط المجموعة يساوي متوسط الوقت. تحت شروط العدد الثابت من الجزيئات، الحجم ودرجة الحرارة، وكثافة الاحتمال هو توزيع بولتسمان المؤلف: (6.3)

$$k_B T/Q \rho(p^N, r^N) = \exp(-E(p^N, r^N)/Q)$$

في المعادلة (6.3)،  $E(p^N, r^N)$  هي الطاقة، Q

considered the same as the total energy,  $E(p^N, r^N)$ , which equals the sum of the kinetic energy ( $k(p^N)$ ) of the system, which depends upon the momenta of the particles, and the potential energy ( $V(r^N)$ ) which depends upon the positions. The factor  $N!$  arises from the indistinguishability of the particles and the factor  $1/h^{3N}$  is required to ensure that the partition function is equal to the quantum mechanical result for a particle in a box. A short discussion of some of the key results of statistical mechanics is provided in appendix 6.1 and further details can be found in standard textbooks.

The first computer simulations of fluids were performed in 1952 by Metropolis, Rosenbluth, Rosenbluth, Teller and Teller, who developed a scheme for sampling from the Boltzmann distribution to give ensemble averages. This gave rise to the Monte Carlo simulation method. Not long afterwards (in 1957) Alder recognised that it was, in fact, possible to integrate the equations of motion for a relatively small number of particles, and to mimic the behaviour of a real system using periodic boundary conditions. This led to the first molecular dynamics simulations of molecular systems.

هي وظيفة القسم،  $k_B$  هي ثابت Boltzmann ودرجة الحرارة. وظيفة القسم الأكثر شيوعاً كتابياً Hamiltonian،  $H$ ؛ لنظام الجسيمات المتطابقة  $N$  وظيفة القسم للمجموعة المتعارفة هي كما يلي: (6.4)

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

المجموعة المتعارفة هي الاسم الذي يطلق على مجموعة ذو درجة حرارة ثابتة، وعدد لدرجة حرارة ثابتة، وعدد الجزيئات والحجم. ويمكن لأهدافنا اعتبار  $H$  هي كالطاقة الإجمالية،  $E(p^N, r^N)$  وهو ما يعادل مجموع الطاقة الحركية ( $k(p^N)$ ) للنظام، الذي يعتمد على العزم من الجسيمات، والطاقة الكامنة ( $V(r^N)$ ) التي تعتمد على المواقع. العامل  $N!$  ينشأ من تمييز في قدرة الجزيئات ومطلوب العامل  $1/h^{3N}$  لضمان وظيفة القسم التي تساوي نتيجة ميكانيكية الكم للجسيمات في المربع. وترد مناقشة قصيرة لبعض من النتائج الرئيسية لميكانيكا الإحصائية في الملحق 6.1 ويمكن العثور على مزيد من التفاصيل في الكتب العادية.

وقد أجريت أول محاكاة حاسوبية للسوائل في عام 1952 من قبل متروبوليس، روزنبلوت، روزنبلوت، تَلر و تَلر، الذي وضع خطة لأخذ العينات من توزيع بولتزمان لإعطاء متوسطات المجموعة. أعطت هذه الزيادة إلى أسلوب محاكاة مونتج كارلو. ليس بعد ذلك بزمن طويل (في 1957) حيث إترف بها ألدن بأنه كان، في الواقع، من الممكن دمج معادلات الحركة لعدد



صغير نسبياً من الجسيمات، وتقليد سلوك النظام الحقيقي باستخدام شروط الحدود الدوري. أدى هذا إلى محاكاة ديناميات الجزيئية الأولى من أنظمة الجزيئية.

### 5.1.2 A Brief Description of the Molecular Dynamics Method /

#### وصف موجز للطريقة الحاسوبية الجزيئية

Molecular dynamics calculates the 'real' dynamics of the system, from which time averages of properties can be calculated. Sets of atomic positions are derived in sequence by applying Newton's equations of motion. Molecular dynamics is a deterministic method, by which we mean that the state of the system at any time can be predicted from its current state. The first molecular dynamics simulations were performed using very simple potential such as the hard-sphere potential. The behaviour of the particles in this potential is similar to that of billiard or snooker balls: the particles move in straight lines at constant velocity between collisions. The collisions are perfectly elastic and occur when the separation between a pair of spheres equals the sum of their radii. After a collision, the new velocities of the colliding spheres are calculated using the principle of conservation of linear momentum. The hard-sphere model has provided many useful results but is obviously not ideal for simulating atomic or molecular systems. In potential such as the Lennard-Jones potential the force between two atoms or molecules changes continuously with their separation. By contrast, in the hard-sphere model there is no force between particles until they collide. The continuous nature of the more realistic potential requires the equations of motion to be integrated by breaking the calculation into a series of very short time steps (typically between 1 femto-second and 10

تُحسب جزيئية الديناميات "الحقيقية" للنظام، الذي يمكن من خلاله احتساب خصائص معدلات الوقت. وتستمد مجموعات المواقع الذرية في تسلسل من خلال تطبيق معادلات نيوتن للحركة. الديناميات الجزيئية هي أسلوب القطعية، ونحن هنا نعني أنه يمكن توقع حالة النظام في أي وقت من حالته الراهنة. أجريت أول محاكاة جزيئية الديناميات باستخدام إمكانات بسيطة جداً مثل إمكانات منطقة-قاسية. سلوك الجزيئات في هذه الإمكانيات هي مماثلة لتلك البليارد أو كرات السنوكر: الجسيمات تتحرك في خطوط مستقيمة في سرعة ثابتة بين الاصطدامات.

التصادمات هي مرنة للغاية وتحدث عند انفصال زوجين من الأجسام الكروية تساوي مجموع نصف قطرها. بعد الاصطدام ، وتحسب السرعات الجديدة للأجسام المتصادمة باستخدام مبدأ الحفاظ على الزخم الخطي. قدم نموذج الأجسام-الصلبة نتائج مفيدة وكثيرة ولكن من الواضح أنه ليس مثالياً لمحاكاة الأنظمة الذرية أو الجزيئية. في الكامنة مثل كامنة لينارد جونز القوة بين اثنين من الذرات أو الجزيئات تتغير

femtosecond;  $10^{-15}$ s to  $10^{-14}$ s). At each step, the forces on the atoms are computed and combined with the current positions and velocities to generate new positions and velocities a short time ahead. The force acting in each atom is assumed to be constant during the time interval. The atoms are then moved to the new positions; an updated set of forces is computed, and so on. In this way a molecular dynamics simulation generates a trajectory that describes how the dynamic variable change with time. Molecular dynamics simulations are typically run for tens or hundreds of picoseconds (a 100ps simulation using a 1fs time step requires 100000 steps). Thermodynamics average are obtained from molecular dynamics as time averages using numerical integration of equation (6.2):

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(p^N, r^N)$$

M is the number of time steps. Molecular dynamics is also extensively used to investigate the conformational properties of flexible molecules as will be discussed in chapters 7 and 9.

باستمرار مع الفصل بينهما. على النقيض من ذلك، في نموذج الأجسام الصلبة لا توجد قوة بين الجسيمات حتى تتصادم.

الطبيعة المستمرة لإمكانات أكثر واقعية تتطلب أن تكون متكاملة في معادلات الحركة عن طريق كسر الحساب في سلسلة من خطوات وقت قصير جدا (عادة بين الفيمتو ثانية 1 و 10 فيمتو ثانية؛  $10^{-15}$ s إلى  $10^{-14}$ s). في كل خطوة، يتم حساب القوات على الذرات مجتمعة مع المواقع الحالية والسرعات لتوليد الوظائف الجديدة والسرعات قبل وقت قصير. يفترض أن القوة المؤثرة في كل ذرة أنها ثابتة خلال الفترة الزمنية. ثم تنقل الذرات إلى مواقع جديدة، ويتم حساب المجموعة الجديدة من القوات، وهلم جرا. بهذه الطريقة محاكاة الديناميات الجزيئية تنشئ المسار الذي يصف كيفية تغيير ديناميكية متغيرة مع الوقت. عادة يتم تشغيل محاكاة الديناميات الجزيئية لعشرات أو مئات من picoseconds (محاكاة 100ps تستخدم 1fs مرحلة من الوقت تتطلب 100000 خطوة). ويتم الحصول على متوسط الديناميكا الحرارية من الديناميات الجزيئية فضلا عن متوسطات الوقت باستخدام التكامل العددي للمعادلة (6.2):

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(p^N, r^N)$$

M هو عدد مراحل الوقت. كما استخدم على نطاق واسع الديناميات الجزيئية للتحقيق المتعلق بتكوين خصائص الجزيئات المرنة حيث سيتم

### 5.1.3 The Basic Element of the Monte Carlo Method/العنصر الأساسي لأسلوب مونتي كارلو

In a molecular dynamics simulation the successive configuration of the system are connected in time. This is not the case in a Monte Carlo simulation, where each configuration depends only upon its predecessor and not upon any other of the configurations previously visited. The Monte Carlo method generates configurations randomly and uses a special set of criteria to decide whether or not to accept each new configuration. These criteria ensure that the probability of obtaining a given configuration is equal to its Boltzmann factor,  $\exp\{-V(r^N)/k_B T\}$ , where  $V(r^N)$  is calculated using the potential energy function. States with a low energy are thus generate with a higher probability than configuration with a higher energy. For each configuration that is accepted the values of the desired properties are calculated and at the end of the calculation of the average of these properties is obtained by simply averaging over the number of values calculated,  $M$ : (6.6).

$$\langle A \rangle = 1/M \sum_{i=1}^M A(r^N)$$

Most Monte Carlo simulation of molecular systems is more properly referred to as Metropolis Monte Carlo calculations after Metropolis and his colleagues, who reported the first such calculation. The distinction can be important because there are other ways in which an ensemble of configuration can be generated. As we shall see in chapter 7, the Metropolis scheme is only one of a number of possibilities, though it is by far the most popular.

In a Monte Carlo simulation each new configuration of the system may be generated by randomly moving a single

في محاكاة الديناميات الجزيئية يرتبط التكوين المتعاقب للنظام في الوقت المناسب. ليست هذه هي الحال في محاكاة مونت كارلو، حيث كل تكوين يعتمد فقط على سابقه، وليس على أي من التكوينات التي سبق زيارتها. طريقة مونتي كارلو تولد تكوينات عشوائية وتستخدم مجموعة خاصة من المعايير لتقرر ما إذا كانت تقبل ام لا كل تكوين جديد. هذه المعايير تؤكد من أن احتمال الحصول على تكوين معين يساوي عامل بولتزمان،  $\exp\{-V(r^N)/k_B T\}$  حيث  $V(r^N)$  تحسب باستخدام وظيفة الطاقة الكامنة. المواقع ذات الطاقة المنخفضة تولد مع احتمال أكبر من التكوين مع ارتفاع الطاقة. لكل تكوين يقبل احتساب قيم الخصائص المطلوبة فعند نهاية احتساب المتوسط لهذه الخصائص هي التي حصل عليها عبر المتوسط البسيط على عدد من القيم المحسوبة،  $M$ : (6.6).

$$\langle A \rangle = 1/M \sum_{i=1}^M A(r^N)$$

معظم الأنظمة الجزيئية لمحاكاة مونت كارلو الحاسوبية هي أكثر إشارة لحسابات متروبوليس مونتي كارلو بعد متروبوليس وزملائه ، الذين ذكروا الحساب الأول من نوعه. يمكن أن يكون التمييز مهم لأن هناك طرق أخرى يمكن من خلالها إنشاء فرقة من التكوين. كما سنرى في الفصل 7، مخطط متروبوليس هو واحد فقط من عدد من الاحتمالات، وإن كان هو إلى حد بعيد الأكثر شعبية.

ربما في محاكاة مونت كارلو كل تكوين جديد

atom or molecule. In some cases new configurations may also be obtained by moving several atoms or molecules or by rotating about one or more bonds. The energy of the new configuration is then calculated using the potential energy function. If the energy of the new configuration is lower than the energy of its predecessor then the new configuration is accepted. If the energy of the new configuration is higher than the energy of its predecessor then the Boltzmann factor of the energy difference is calculated:  $\exp[-(V_{\text{new}}(r^N) - V_{\text{old}}(r^N))/k_B T]$ . a random number is then generated between 0 and 1 and compared with this Boltzmann factor. If the random number is higher the Boltzmann factor then the move is rejected and the original configuration is retained for the next iteration; if the random number is lower than the move is accepted and the new configuration becomes the next state. This procedure has the effect of permitting moves to state of higher energy. The smaller the uphill move (i.e. the smaller the values of  $V_{\text{new}}(r^N) - V_{\text{old}}(r^N)$ ) the greater is the probability that the move will be accepted.

للنظام يمكن إنشاءه عن طريق تحريك ذرة أو جزيئية واحدة عشوائيا. ربما أيضا في بعض الحالات يمكن الحصول على تكوينات جديدة عن طريق تحريك عدة ذرات أو جزيئات أو عن طريق تناوب حول واحد أو أكثر من الروابط. ثم تحسب طاقة التكوين الجديدة باستخدام وظيفة الطاقة الكامنة. إذا كانت الطاقة للتكوين الجديد أقل من طاقة سابقتها عندها يتم قبول التكوين الجديد. أما إذا كانت الطاقة للتكوين الجديد هي أعلى من طاقة سابقتها عندها يتم إحتساب عامل بولتزمان من فرق الطاقة:  $\exp[-(V_{\text{new}}(r^N) - V_{\text{old}}(r^N))/k_B T]$ . ثم يتم إنشاء رقم عشوائي بين 0 و 1 ويقارن مع عامل بولتزمان. إذا كان الرقم العشوائي هو أعلى من عامل بولتزمان عندها سيتم رفض هذه الحركة ويتم الاحتفاظ بالتكوين الأصلي للتكرار التالي، وإذا كان الرقم العشوائي هو أقل منه عندها ستقبل الحركة والتكوين الجديد سيصبح الخطوة القادمة. هذا الإجراء أثر بالسماح الإنتقال إلى حالة أعلى من الطاقة. أصغر الحركة صعوبة (أي أصغر القيم  $V_{\text{new}}(r^N) - V_{\text{old}}(r^N)$ ) الأكبر هو الاحتمال الذي ستقبل فيه الحركة.

#### 5.1.4 Differences between the Molecular Dynamics and Monte Carlo Methods /

##### الاختلافات بين الديناميات الجزيئية وأساليب مونتي كارلو

The molecular dynamics and Monte Carlo simulation methods differ in a variety of ways. The most obvious difference is that molecular dynamics provides information about the time dependence of the properties of the system whereas there is no temporal relationship between successive Monte

الديناميات الجزيئية وأساليب محاكاة مونتي كارلو تختلف في مجموعة متنوعة من الطرق. الفرق الأكثر وضوحا هو أن الديناميات الجزيئية توفر معلومات حول الاعتماد على الوقت لخصائص النظام في حين أنه لا توجد علاقة متعاقبة بين الزمنية و تكوينات مونتي

carlo configurations. In a Monte Carlo simulation the outcome of each trial move depends only upon its immediate predecessor, whereas in molecular dynamics it is possible to predict the configuration of the system at any time in the future or indeed at any time in the past. Molecular dynamics has kinetic energy contribution to the total energy whereas in a Monte Carlo simulation the total energy is determined directly from the potential energy function. The two simulation methods also sample from different ensembles. Molecular dynamics is traditionally performed under conditions of constant number of particles (N), volume (V) and energy (E) (the microcanonical or constant NVE ensemble) whereas a traditional Monte Carlo simulation samples from the canonical ensemble (constant N, V and temperature, T). both the molecular dynamics and Monte Carlo techniques can be modified to sample from other ensembles; for example, molecular dynamics can be adapted to stimulate from the canonical ensemble. Two other ensemble are common:

Isothermal-isobaric: fixed N, T, P (pressure).

Grand canonical; fixed  $\mu$  (chemical potential), V, T.

In the canonical, microcanonical and isothermal-isobaric ensembles the number of particles is constant but in a grand canonical simulation the composition can change (i.e. the number of particles can increase or decrease). The equilibrium states of each of these ensembles are characterized as follows:

Canonical ensemble: minimum

Helmholtz free energy (A)

Microcanonical ensemble: maximum

كارلو. في محاكاة مونت كارلو نتيجة كل تحرك المحاكمة يعتمد فقط على سابقه مباشرة، في حين أنه من الممكن في الديناميات الجزيئية تنبؤ تكوين النظام في أي وقت في المستقبل أو في الحقيقة في أي وقت في الماضي. الديناميات الجزيئية تملك المساهمة في الطاقة الحركية لإجمالي الطاقة في حين أن في محاكاة مونت كارلو يتم تحديد إجمالي الطاقة مباشرة من وظيفة الطاقة الكامنة. أسلوب المحاكاة هي عينة من فرق مختلفة. تتم تقليديا الديناميات الجزيئية في ظل ظروف عدد ثابت من الجزيئات (N)، الحجم (V) والطاقة (E) (الميكروكانونيكال أو مجموعة NVE الثابتة) في حين أن العينات التقليدية لمحاكاة مونت كارلو من المجموعة المتعارفة (N الثابتة، V ودرجة الحرارة T). ويمكن تعديل كل من الديناميات الجزيئية وتقنيات مونت كارلو لعينة من الفرق الأخرى، على سبيل المثال، يمكن تكييف الديناميات الجزيئية لتحفيزها من الفرق المتعارفة. اثبتين من الفرق الأخرى الشائعة :

متساوي درجة الحرارة- متساوي الضغط : الثابتة N

، T ، P (الضغط). المتعارف الكبير؛ الثابتة  $\mu$

(الكامنة الكيميائية)، V ، T. في

المتعارف، ميكروكانونيكال و متساوي درجة الحرارة-

متساوي الضغط، عدد الجسيمات هو ثابت ولكن في

محاكاة المتعارفة الكبيرة في التركيبة يمكن أن تتغير (أي

عدد الجسيمات يمكن ان يزيد أو يتناقص). وتتميز

حالات التوازن لكل من هذه المجموعات على النحو

التالي : المجموعة المتعارفة : الحد الأدنى للطاقة الحرة

لهيلمهولتز (A)

المجموعة الميكروكانونيكال : الحد الأقصى من الانتروبي

entropy (S)

(S)

Isothermal-isobaric ensemble: minimum

Gibbs function (G)

مجموعة متساوي درجة الحرارة- متساوي الضغط :

Grand canonical ensemble: maximum

pressure  $\times$  volume (PV)

الحد الأدنى من الوظيفة جيبس (G)

مجموعة المتعارف الكبير : أقصى قدر من الضغط  $\times$

الحجم (PV)

## 5.2 Calculation of Simple Thermodynamic Properties /

### حساب الخصائص الحرارية البسيطة:

A wide variety of thermodynamic properties can be calculated from computer simulations; a comparison of experimental and calculated values for such properties is an important way in which the accuracy of the simulation and the underlying energy model can be quantified. Simulation method also enable prediction to made of the thermodynamic properties of system for which experimental data, or for which experimental data is difficult or impossible to obtain. Simulation can also provide structural information about the conformational changes in molecules and the distributions of molecules in a system the emphasis in our discussion will be on those properties that are routinely calculated in computer simulation and on the way in which they are obtained. It is important to recognize that the result we derive are for the canonical ensemble. Sometimes the equivalent expression in other ensemble are provided. The result obtained from one ensemble may also be transformed to another ensemble, though this is strictly only possible in the limit of an infinitely large system. The expressions follow from standard statistical mechanical relationships, which are given in standard texts and summarized in Appendix 6.1.

ويمكن حساب مجموعة واسعة من الخصائص الحرارية عبر المحاكاة الحاسوبية؛ مقارنة بين القيم التجريبية والحسوبة لهذه الخصائص هو وسيلة هامة يمكن من خلالها تحديد مقدار دقة المحاكاة ونموذج الطاقة الكامنة. أيضا يُمكن أسلوب المحاكاة التنبؤ بمجموعة من الخصائص الحرارية للنظام التي تكون بيانات تجريبية، أو التي تكون بيانات تجريبية من الصعب أو من المستحيل الحصول عليها. ويمكن أيضا للمحاكاة تقديم معلومات حول التغييرات الهيكلية بتكوين جزئي في الجزيئات و توزيعات الجزيئات في نظام التركيز في مناقشتنا ستكون على تلك الخصائص التي يتم حسابها بشكل روتيني في محاكاة الكمبيوتر وعلى الطريقة التي يتم الحصول عليها. من المهم أن ندرك أن النتيجة التي نحصل عليها هي لمجموعة المتعارف. أحيانا يتم توفير ما يعادل التعبير في مجموعة أخرى. ويمكن أيضا أن تتحول النتيجة التي تم الحصول عليها من المجموعة إلى مجموعة أخرى، وإن كان هذا هو ممكن حصرياً في الحد من نظام واسع بلا حدود. العبارات تتبع العلاقات الميكانيكية القياسية

الإحصائية، والتي ترد في النصوص المعيارية  
والمخصصة في الملحق 6.1.

### 5.2.1 Energy / الطاقة

The internal energy is easily obtained from a simulation as the ensemble average of the energies of the states that are examined during the course of the simulation:

$$(6.7): U = \langle E \rangle = 1/M \sum_{i=1}^M E_i$$

يتم الحصول بسهولة على الطاقة الداخلية من المحاكاة كمتوسط المجموعة لطاقة الحالات التي تفحص خلال دراسة المحاكاة:

$$\sum_{i=1}^M E_i (6.7): U = \langle E \rangle = 1/M$$

### 5.2.2 Heat Capacity / السعة الحرارية

At a phase transition the heat capacity will often show a characteristic dependence upon the temperature (a first-order transition is characterized by an infinite heat capacity at the transition but in a second-order phase transition the heat capacity changes discontinuously).

Monitoring the heat capacity as a function of temperature may therefore enable phase transition to be detected. Calculation of the heat capacity can also be compared with experimental result and so be used to check the energy model or the simulation protocol.

The heat capacity is formally defined as the partial derivative of the internal energy with respect to temperature:

$$(6.8): C_v = (\partial U / \partial T)_v$$

The heat capacity can therefore be calculated by performing a series of simulation at different temperatures, and then differentiating the energy with respect to the temperature. The differentiation can be done numerically or by fitting a polynomial to the data and then analytically differentiating the fitted function. The heat capacity may also be calculated from a single simulation by considering the instantaneous fluctuation in the energy as follows:

$$(6.9): C_v = \{ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \} / k_B T^2$$

An alternative way to write this expression uses the relationship:

$$(6.10): \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

في المرحلة الانتقالية غالبا ما تظهر قدرة الحرارة سمة الاعتماد على درجة الحرارة (ويتميز الانتقال من الدرجة الأولى من قبل السعة الحرارية اللانهائية في الانتقال ولكن في المرحلة الثانية انتقال السعة الحرارية تتغير بشكل متقطع).

مراقبة السعة الحرارية كدالة لدرجة الحرارة قد تمكن الكشف عن المرحلة الانتقالية.

ويمكن أيضا حساب السعة الحرارية يمكن مقارنتها مع النتائج العملية وحتى يمكن استخدامها للتحقق من نموذج الطاقة أو بروتوكول المحاكاة.

السعة الحرارية تعرف رسميا باسم المشتقة الجزئية من الطاقة الداخلية مع المحافظة بما يتعلق بدرجة الحرارة:

$$(6.8): C_v = (\partial U / \partial T)_v$$

لذلك يمكن حساب السعة الحرارية عن طريق إجراء سلسلة من المحاكاة على درجات حرارة مختلفة، ومن ثم التمييز بين الطاقة مع المحافظة بما يتعلق بدرجة

Giving: (6.11):  $C_v = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle / k_B T^2$

A derivation of this result is provided in Appendix 6.2.

The heat capacity can therefore be obtained by keeping a running count of  $E^2$  and  $E$  during the simulation, from which their expectation values  $\langle E^2 \rangle$  and  $\langle E \rangle$  can be calculated at the end of the calculation. Alternatively, If the energies are stored during the simulation then the values of  $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$  can be calculated once the simulation has finished. This second approach may be more accurate due to round-off errors;  $\langle E^2 \rangle$  and  $\langle E \rangle^2$  are usually both large numbers and so there may be a large uncertainty in their difference.

الحرارة. ويمكن أن يتم التفريق عددياً أو عن طريق تركيب متعدد الحدود للبيانات ومن ثم التفريق التحليلي للوظيفة المجهزة. ويمكن أيضاً حساب السعة الحرارية من المحاكاة الفردية من خلال النظر في تقلبات لحظية في مجال الطاقة على النحو التالي :

$$(6.9): C_v = \{ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \} / k_B T^2$$

طريقة أخرى لكتابة هذا التعبير باستخدام العلاقة:

$$(6.10): \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$$

$$(6.11): C_v = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle / k_B T^2$$

يتوفر اشتقاق هذه النتيجة في الملحق

## 6.2

لذلك يمكن الحصول على السعة الحرارية عن طريق الحفاظ على تشغيل عدّ  $E^2$  و  $E$  خلال المحاكاة ، والتي يمكن من خلالها حساب القيم المتوقعة  $\langle E^2 \rangle$  و  $\langle E \rangle$  في نهاية الحساب. بدلا من ذلك ، إذا تم تخزين الطاقة خلال المحاكاة ثم كان من الممكن حساب القيم ل  $\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$  مرة واحدة تكون المحاكاة قد انتهت. قد يكون هذا النهج الثاني أكثر دقة بسبب إيقاف أخطاء الدورة؛  $\langle E^2 \rangle$  و  $\langle E \rangle^2$  عادة ما تكون على حد سواء بأعداد كبيرة ولذلك قد يكون هناك شكاً كبيراً في اختلافاتهما.

### 5.2.3 Pressure / الضغط

The pressure is usually calculated in a computer simulation via the virial



theorem of clausius. The virial is defined as the expectation value of the sum of the products of the coordinates of the particles and the forces acting on them. This is usually written  $W = \sum x_i p_{x_i}$  where  $x_i$  is a coordinate (e.g. the x or y coordinate of an atom) and  $p_{x_i}$  is the first derivative of the momentum along that coordinate ( $p_i$  is the force, by Newton's second law). The virial theorem states that the virial is equal to  $-3Nk_B T$ .

In an ideal gas, the only forces are those due to interactions between the gas and the container and it can be shown that the virial in this case equals  $-PV$ . This result can also be obtained directly from  $PV = Nk_B T$ .

Forces between the particles in a real gas or liquid affect the virial, and thence the pressure. The total virial for a real systems equals the sum of an ideal gas part ( $-3PV$ ) and a contribution due to interactions between the particles. The result obtained is:

$$(6.12): \quad W = -3PV + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{d_v(r_{ij})}{dr_{ij}} = -3Nk_B T$$

The real gas is derived in Appendix 6.3. if  $\frac{d_v(r_{ij})}{dr_{ij}}$  is written as  $f_{ij}$ , the force acting between atoms i and j, then we have the following expression for the pressure:

$$(6.13): \quad P = \frac{1}{V} [Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} f_{ij}]$$

The forces are calculated as part of a molecular dynamics simulation and so little additional effort is required to calculate the virial and thus the pressure. The forces are not routinely calculated during a Monte Carlo simulation, and so additional effort is required to determine the pressure by this route. When calculating the pressure it is also important to check that the

الحاسوب عبر نظرية virial لكلوسوس. يتم تعريف virial كقيمة معدل مجموع المنتجات من إحداثيات الجسيمات والقوى المؤثرة عليها. هذه هي عادة ما تكون مكتوبة

$$W = \sum x_i p_{x_i} \quad \text{حيث } x_i \text{ هي الإحداثية (مثل } x \text{ أو } y \text{ إحداثية للذرة) و } p_{x_i} \text{ هي المشتقة الأولى من الزخم على طول هذه الإحداثيات (} p_i \text{ هي القوة، عبر قانون نيوتن الثاني). حالات نظرية virial التي تساوي } -3Nk_B T$$

في الغاز المثالي؛ فقط القوى التي تكون ناشئة عن تفاعلات بين الغاز و الصهريج و هي قادرة على ان تعرض ال virial التي في هذه الحالة تساوي  $-PV$ . ايضاً يمكن الحصول على هذه النتيجة مباشرةً عبر  $PV = Nk_B T$ .

القوى بين الجزيئات في الغاز الحقيقي او السائل تؤثر على ال virial، و من ثمَّ الضغط. و مجموع ال virial للانظمة الحقيقية تساوي مجموع جزء الغاز المثالي ( $-3PV$ ) و مساهمة ناشئة عن التفاعلات بين الجسيمات. النتيجة التي تم الحصول عليها هي :

$$(6.12): \quad W = -3PV + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} \frac{d_v(r_{ij})}{dr_{ij}} = -3Nk_B T$$

الغاز المثالي مشتق من الملحق 6.3. إذا كان  $\frac{d_v(r_{ij})}{dr_{ij}}$  هو مكتوب مثل  $f_{ij}$ ، القوة المؤثرة بين الذرات أ و ج، ثم لدينا المعادلة التالية للضغط :

$$(6.13): \quad P = \frac{1}{V} [Nk_B T - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N r_{ij} f_{ij}]$$

وتحسب القوى كجزء من عملية محاكاة الديناميات الجزيئية واذا كان من الممكن بذل جهد إضافي ضئيل جدا لحساب ال virial و بالتالي الضغط. القوى

components of the pressure in all three directions are equal.

ليست محسوبة بشكل روتيني خلال محاكاة مونت كارلو، و الأمر يتطلب بذل جهد إضافي من أجل تحديد الضغط من هذا الطريق. عند حساب الضغط من المهم أيضا التأكد من أن عناصر الضغط في كل من الاتجاهات الثلاثة هي متساوية.

## 5.2.4 Temperature: / الحرارة

In a canonical ensemble the total temperature is constant. In the microcanonical ensemble, however, the temperature is directly related to the kinetic energy of the system as follows:

$$(6.14): \mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (3N - N_c)$$

في المجموعة المتعارفة درجة الحرارة الإجمالية هي ثابتة. ومع ذلك في مجموعة الميكروكانونيكال، فإن درجة الحرارة ترتبط مباشرة بالطاقة الحركية للنظام على النحو التالي:

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m_i} = \frac{k_B T}{2} (3N - N_c) (6.14):$$

Fig. 6.1: Radial distribution functions use a spherical shell of thickness  $\delta r$ .

الصورة. 6.1 : مهام التوزيع الشعاعي تستخدم قشرة كروية بسماك

In this equation,  $p_i$  is the total momentum of particle  $i$  and  $m_i$  is its mass. According to the theorem of the equipartition of energy each degree of freedom contributes  $\frac{k_B T}{2}$ . If there are  $N$  particles, each with three degrees of freedom, then the kinetic energy should equal  $\frac{3Nk_B T}{2}$ .  $N_c$  in Equation (6.14) is the number of constraints on the system. In a molecular dynamics simulation the total linear momentum of the system is often constrained to a value of zero, which has the effect of removing three degrees of freedom from the system and so  $N_c$  should be equal to 3. Other types of constraint are also possible as we shall discuss in section 7.5.

في هذه المعادلة،  $p_i$  هو مجموع زخم الحركة للجسيمات  $i$  و  $m_i$  هو وزنها. وفقا لنظرية الاجزاء المتساوية (equipartition) من الطاقة لكل درجة من الحرية يسهم  $\frac{k_B T}{2}$ . إذا كان هناك عدد  $N$  من الجزيئات، كل واحدة منها مع ثلاث درجات من الحرية، إذا الطاقة الحركية ينبغي أن تساوي  $\frac{3Nk_B T}{2}$ .  $N_c$  في المعادلة (6.14) هو عدد من القيود على النظام. في محاكاة ديناميات الجزيئية المجموع الطولي للزخم من النظام في كثير من الأحيان يساوي صفر، مما يؤدي لإزالة ثلاث درجات من الحرية من النظام وايضاً ينبغي ال  $N_c$  أن تساوي 3. أنواع أخرى من القيود هي أيضا سنناقشها في القسم 7.5.

## 5.2.5 Radial distribution Functions / وظائف التوزيع الشعاعي

Radial distribution functions area useful

بمجال وظائف التوزيع الشعاعي طريقة مفيدة لوصف بنية

way to describe the structure of a system, particularly of liquids. Consider a spherical shell of thickness  $\delta r$  at a distance  $r$  from a chosen atom (figure 6.1). the volume of the shell is given by: (6.15)

$$V = \frac{4}{3}\pi(r + \delta r)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \\ = 4\pi r^2 \delta r + 4\pi r \delta r^2 + \frac{4}{3}\pi \delta r^3 \approx 4\pi r^2 \delta r.$$

If the number of particles per unit volume is  $\rho$ , then the total number in the shell is  $4\pi\rho r^2 \delta r$  and so the number of atoms in the volume element varies as  $r^2$ .

The pair distribution function,  $g(r)$ , gives the probability of finding an atom (or molecule, if simulating a molecular fluid) a distance  $r$  from another atom (or molecule) compared to the ideal distribution.  $g(r)$  is thus dimensionless. Higher radial distribution functions (e.g. the triplet radial distribution function) can also be defined but are rarely calculated and so references to the 'radial distribution function' are usually taken to mean the pair wise version. In a crystal, the radial distribution function has an infinite number of sharp peaks whose separations and heights are characteristic of the lattice structure.

The distribution function of a liquid is intermediate between the solid and the gas, with a small number of peaks as short distances, superimposed on a steady decay to a constant value at longer distances. The radial distribution calculated from a molecular dynamics simulation of liquid argon (shown in Figure 6.2) is typical. For short distance (less than the atomic diameter)  $g(r)$  is zero. This is due to the strong repulsive forces. The first (and largest) peak occurs

النظام ، لا سيما من السوائل. لنعبر القشرة الكروية بسماكة  $\delta r$  لديها مسافة  $r$  واحد من ذرة مختارة (الشكل 6.1). حجم القشرة مُعطى من خلال :

$$(6.15)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi(r + \delta r)^3 - \frac{4}{3}\pi r^3 \\ = 4\pi r^2 \delta r + 4\pi r \delta r^2 + \frac{4}{3}\pi \delta r^3 \approx 4\pi r^2 \delta r.$$

إذا كان عدد الجزيئات لكل وحدة قياس يساوي  $\rho$ ، إذاً العدد الإجمالي للقشرة هو  $4\pi\rho r^2 \delta r$  وبالتالي فإن عدد الذرات في عنصر الحجم يختلف كما  $r^2$ .

دالة توزيع الزوج  $g(r)$ ، تعطي احتمال العثور على ذرة (أو جزيء، إذا كانت المحاكاة مع السوائل الجزيئية) لمسافة  $r$  من ذرة أخرى (أو جزيء) بالنسبة للتوزيع المثالي.  $g(r)$  هي إذاً دون أبعاد. يمكن أيضاً تعريف وظائف التوزيع الشعاعي الأعلى (على سبيل المثال وظيفة التوزيع الشعاعي الثلاثي) ولكن نادراً ما تحسب وإذا الاشارات على "دالة التوزيع الشعاعي" تؤخذ عادة على أنها تعني طريقة التحويل بالزوج. في البلور ، دالة التوزيع الشعاعي لعدد لانهائي من القمم الحادة حيث الانفصالات والارتفاعات هي سمة مميزة للبنية الشبكية.

وظيفة توزيع السائل هو وسيط بين المادة الصلبة والغاز، مع عدد قليل من القمم ومسافات قصيرة ، يقابل مع الاضمحلال المستمر لقيمة ثابتة في مسافات أطول.

التوزيع الشعاعي محسوب من محاكاة الديناميات الجزيئية من الأرجوان السائل (كما هو موضح في الشكل 6.2) هو نموذجي. لمسافة قصيرة (أقل من القطر الذري)  $g(r)$  هو صفر. هذا ناشئ عن قوات قوية عكسية.

الأول (والأكبر) للذروة تأتي في  $3.7 \text{ \AA}$  ، مع  $g(r)$  لديها قيمة حوالي 3. هذا يعني أنه ثلاث مرات أكثر

من الجزئيتين لديه هذا الفصل من الغاز المثالي. توزيع  
وظيفة إعادة طلب يندرج ثم تمر من خلال قيمة الحد

at  $r \approx 3.7 \text{ \AA}$ , with  $g(r)$  having a value of

about 3. This means that it is three times more likely that two molecules would have this separation than in the ideal gas. The radial distribution function then falls and passes through a minimum value around  $r \approx 5.4 \text{ \AA}$ . The chances of finding two atoms with this separation are less than for the ideal gas. At long distances,  $g(r)$  tends to the ideal gas value, indicating that there is no long-range order.

To calculate the pair distribution function from a simulation, the neighbors around each atom or molecule are sorted into distance 'bins', or histograms. The number of neighbors around in each bin is then average over the entire simulation. For example, a count is made of the number of neighbors between (say)  $2.5 \text{ \AA}$  and  $2.75 \text{ \AA}$ ,  $2.75 \text{ \AA}$  and  $3.0 \text{ \AA}$  and so on for every atom or molecule in the simulation. This count can be performed during the simulation itself or by analyzing the configurations that are generated.

Radial distribution functions can be measured experimentally using X-ray diffraction. The regular arrangement of the atoms in a crystal gives the characteristic X-ray diffraction pattern with bright, sharp spots. For liquids, the diffraction pattern has regions of high and low intensity but no sharp spots. The X-ray diffraction pattern can be analysed to calculate an experimental distribution function, which can then be compared with that obtained from the simulation.

Thermodynamics properties can be

الأدنى نحو  $5.4 \text{ \AA} \approx$  ص. فرص العثور على اثنين من

الذرات مع هذا الفصل هي أقل من المثالي للغاز. على  
مسافات طويلة ، ز (ص) يميل إلى قيمة الغاز المثالي،  
مشيرا الى انه لا يوجد ترتيب طويل المدى.

لحساب دالة توزيع الأزواج عبر المحاكاة ، يتم فرز  
الجيران حول كل ذرة أو جزيء في 'صناديق' المسافة ،  
أو رسوم بيانية. عدد الجيران حول كل صندوق هي إذاً  
متوسط على مدى المحاكاة كلها. على سبيل المثال، يتم  
إجراء إحصاء لعدد من الحالات المجاورة بين (نقول)

2.5 و  $2.75 \text{ \AA}$  و  $3.0 \text{ \AA}$  وهلم

جرا لكل ذرة أو جزيء في المحاكاة. يمكن القيام بذلك  
الإحصاء من خلال المحاكاة نفسها أو عن طريق تحليل  
التكوينات الناتجة من هذا.

ويمكن قياس وظائف التوزيع الشعاعي تجريبيا باستخدام  
انحراف الأشعة السينية (X-ray). الترتيب العادي  
للذرات في البلورة يعطي خاصية نمط انحراف الأشعة  
السينية مع نقاط واضحة و حادة. للسوائل، نمط  
الانحراف لديها مناطق ذات كثافة عالية ومنخفضة و  
لكن من دون نقاط حادة. ويمكن تحليل نمط انحراف  
الأشعة السينية لحساب دالة التوزيع التجريبي، والتي  
يمكن مقارنتها مع تلك التي يتم الحصول عليها من  
المحاكاة.

calculated using the radial distribution function, if pair wise additivity of the forces is assumed. These properties are usually given as an ideal gas part plus a real gas part. For example, to calculate the energy of a real gas, we consider the spherical shell of volume  $4\pi r^2 \rho g(r)$  particles. If the pair potential at a distance  $r$  has a value  $v(r)$  then the energy of interaction between the particles in the shell and the central particle is  $4\pi r^2 \rho g(r) V(r) \delta r$ . The total potential energy of the real gas is obtained by integrating this between 0 and  $\infty$  and multiplying the result by  $N/2$  (the factor  $1/2$  ensures that we only count each interaction once). The total energy is then given by:

(6.16):

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho \int_0^{\infty} r^2 v(r) g(r) dr$$

In a similar way the following expression for the pressure can be derived:

(6.17):

$$PV = N k_B T - \frac{2\pi N \rho}{3 k_B} \int_0^{\infty} r^2 r \frac{dv(r)}{dr} g(r) dr$$

It is usually more accurate to calculate such properties directly, partly because the radial distribution function is not obtained as a continuous function but is derived by dividing the space into small but discrete bins.

For molecules, the orientation must be taken into account if the true nature of the distribution is to be determined. The radial distribution function for molecules is usually measured between two fixed points, such as between the centers of mass. This may then be supplemented by an orientation distribution function. For linear molecules, the orientation distribution function may be calculated as the angle between the axes of the molecule, with values ranging from  $-180^\circ$

ويمكن حساب خصائص الديناميكا الحرارية باستخدام وظيفة التوزيع الشعاعي، وإذا افترضنا جمع القوات بالازواج. عادةً هذه الخصائص تُعطى كجزء من الغاز المثالي أيضاً جزء من الغاز الحقيقي. على سبيل المثال، لحساب الطاقة من الغاز الحقيقي، ونحن نعتبر أن حجم القشرة الكروية  $4\pi r^2 \rho g(r)$  من الجسيمات. إذا كانت امكانية الزوج على مسافة  $r$  لها قيمة  $v(r)$  إذاً، الطاقة من التفاعل بين الجسيمات في القشرة و مركز الجسيمة هو  $4\pi r^2 \rho g(r) V(r) \delta r$  يتم الحصول على الطاقة المحتملة الإجمالية للغاز الحقيقي من خلال دمج هذا بين 0 و  $\infty$  وضرب النتيجة ب  $N/2$  (العامل  $1/2$  يضمن بأن نحصي كل تفاعل فقط مرة واحدة). إذاً الطاقة الإجمالية مُعطاة من خلال:

(6.16):

$$E = \frac{3}{2} N k_B T + 2\pi N \rho \int_0^{\infty} r^2 v(r) g(r) dr$$

يمكن بنفس الطريقة اشتقاق المعادلة التالية للضغط:

(6.17):

$$PV = N k_B T - \frac{2\pi N \rho}{3 k_B} \int_0^{\infty} r^2 r \frac{dv(r)}{dr} g(r) dr$$

وهي عادة ما تكون أكثر دقة لحساب الخصائص المباشرة، ويرجع ذلك جزئياً لأنه لم يتم الحصول على وظيفة التوزيع شعاعي بوصفها وظيفة مستمرة مستمدة ولكن حصل عليها من خلال تقسيم المسافة الى صناديق صغيرة ولكن منفصلة.

للجزيئات، التوجه يجب أن يؤخذ بعين الاعتبار يكون إذا كان قد تم تحديد النوع الصحيح للتوزيع. وعادة ما تقاس دالة التوزيع الشعاعي للجزيئات بين نقطتين ثابتتين، مثل بين مراكز الكتلة. هذا يمكن استكماله عبر وظيفة توزيع التوجيه. للجزيئات الخطية، وظائف توزيع التوجه يمكن حسابها كزاوية بين محورين الجزيء، بقيم تتراوح ما بين  $-180^\circ$  درجة إلى  $+180^\circ$  درجة.

to +180°. For more complex molecules it is usual to calculate a number of site-site distribution functions. For example, for a three-site model of water, three functions can be defined ( $g(O-O)$ ,  $g(O-H)$  and  $g(H-H)$ ). An advantage of the site-site models is that they can be directly related to information obtained from the X-ray scattering experiments. The O-O, O-H and H-H radial distribution functions have been particularly useful for refining the various potential models for simulating liquid water.

للجزيئات الأكثر تعقيداً من المعتاد حساب عدد وظائف توزيع موقع-موقع. على سبيل المثال ، نموذج الثلاث مواقع من الماء، ويمكن تعريف ثلاث وظائف محددة  $g(O-O)$ ,  $g(O-H)$  و  $g(H-H)$ . ميزة من النماذج موقع-موقع الذي هو أنه يمكنها الاتصال مباشرةً بالمعلومات المحصول عليها من تجارب توزيع الأشعة السينية  $X$ . وظائف التوزيع الشعاعي O-O, O-H و H-H هي مفيدة بشكل خاص لتكرير مختلف النماذج المحتملة لمحاكاة الماء السائل.

### 5.3 Phase Space / مرحلة التباعد

An important concept in computer simulation is that of the phase space. For a system containing  $N$  atoms,  $6N$  values are required to define the state of the system (three coordinates per atom and three components of the momentum). Each combination of  $3N$  positions and  $3N$  momenta (usually denoted by  $\Gamma_N$ ) defines a point in the  $6N$ -dimensional phase space; an ensemble can thus be considered to be a collection of points in phase space. The way in which the system moves through phase space is governed by Hamiltonian's equations:

$$(6.18): \frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$(6.19): \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$

Where  $i$  varies from 1 to  $N$ . molecular dynamics generates a sequence of points in phase space that are connected in time. These points correspond to the successive configurations of the system generated by the simulation. A molecular dynamics simulation performed in the microcanonical (constant NVE) ensemble will sample phase space along a contour of constant energy. There is no momentum

مفهوم هام في محاكاة الحاسوب هو مرحلة التباعد. لنظام يحتوي على عدد  $N$  من الذرات ، القيم  $6N$  هي ضرورية لتحديد حالة النظام (في ثلاثة إحداثيات لكل ذرة و ثلاثة عناصر من الزخم). كل اتحاد من  $3N$  من المواقع و  $3N$  من الزخم (يرمز اليه عادة بواسطة  $\Gamma_N$ ) تحدد نقطة في مرحلة التباعد من  $6N$  الأبعاد، إذاً، المجموعة يمكن اعتبارها كجمع من النقاط في مرحلة التباعد. الطريقة التي يتحرك فيها النظام من خلال مراحل التباعد حددت بمعادلات هاملتون :

$$(6.18): \frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

$$(6.19): \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial r_i}$$

حيث  $i$  تتغير بين 1 و  $N$ . الديناميات الجزيئية تنتج سلسلة من النقط في مرحلة التباعد التي ترتبط بالوقت. هذه النقاط تتوافق مع تكوينات متعاقبة للنظام التي تم إنشاؤها بواسطة المحاكاة. محاكاة ديناميات الجزيئية أنجز في الميكروكانونيكال (الثابت NVE) مجموعة من العينات تصبح عينة من مرحلة

component in a Monte Carlo simulation and such simulations sample from the  $3N$ -dimensional space corresponding to the positions of the atoms. It might seem odd that thermodynamic properties can be obtained from Monte Carlo simulations, given that there is no momentum contribution and so  $3N$  degrees of freedom are not explored. In fact, all of the deviations from ideal gas behaviour are a consequence of interactions between the atoms and are encapsulated in the potential function,  $V(r^N)$ , which only depends upon the positions of atoms. A Monte Carlo simulation does sample from the positional degrees of freedom and so can be used to provide the deviations of thermodynamic properties from ideal gas behaviour, which is what we want to calculate. We shall return to this point in chapter 8.

If it were possible to visit all the points in phase space then the partition function could be calculated by summing the values of  $\exp(-E/k_B T)$ . The phase-space trajectory in such a case would be termed *ergodic* and the results would be independent of the initial configuration. For the systems that are typical of those studied using simulation methods the phase space is immense, and an ergodic trajectory is not achievable (indeed, even for relatively small systems with only a few tens of atoms the time that would be required to cycle round all of the points in phase space is longer than the age of the universe). A simulation can thus only ever provide an estimate of the 'true' energies and other thermodynamic properties and so a sequence of simulations using different starting conditions would be expected to give similar, but different, results.

The thermodynamic properties that we

التباعد على طول محيط الطاقة الثابتة. لا يوجد أي عنصر من الزخم في محاكاة مونت كارلو، وهذه عينة من المحاكاة في تباعد من  $3N$  الأبعاد الموافق لمواقع الذرات. قد يبدو غريباً الخصائص الحرارية التي يمكن الحصول عليها من محاكاة مونت كارلو، ونظراً لعدم وجود مساهمة زخم و إذاً  $3N$  درجات من الحرية بحيث لا يتم استكشافها. في الواقع، كل من الانحرافات السلوكية من الغاز المثالي هي تتابع متسلسل من التفاعلات بين الذرات ويتم تغليفها في الدالة الكامنة،  $V(r^N)$ ، الذي يعتمد فقط على مواقع الذرات. محاكاة مونت كارلو يأخذ عينة من مواقع درجات الحرية الموضوعية وهكذا يمكن استخدامها لتوفير الخصائص الحرارية من الانحرافات السلوكية للغاز المثالي، وهو ما أردنا أن نحسبه. وسنعود إلى هذه النقطة في الفصل 8.

إذا كان من الممكن زيارة جميع النقاط في الفضاء، ثم حساب وظيفة التقسيم عن طريق جمع قيم ال  $\exp(-E/k_B T)$ . مسار مرحلة الفضاء في هذه الحالة يسمى ارجوديك (*ergodic*) والنتائج هي المستقلة عن التكوين الأصلي. الأنظمة تلك التي تكون نموذجية لدراساتها باستخدام أساليب محاكاة مرحلة الفضاء هي ضخمة، ومسار الارجوديك (*ergodic*) العام لا يمكن تحقيقه (بالفعل، وحتى للنظم الصغيرة نسبياً مع فقط بضع العشرات من الذرات في الوقت الذي ستكون هناك من الضرورة حاجة الى اكمال دورة على مدار كل النقاط في مرحلة التباعد على طول عمر الكون). لا يمكن للمحاكاة من توفير تقدير من الطاقات "الصحيحة" و خصائص حرارية اخرى و ايضاً سلسلة من عمليات

have considered so far, such as the internal energy, the pressure and the heat capacity are collectively known as the mechanical properties and can be routinely obtained from a Mont Carlo or molecular dynamics simulation. Other thermodynamic properties are difficult to determine accurately without resorting to special techniques. These are the so-called entropic or thermal properties: the free energy, the chemical potential and the entropy itself. The difference between the mechanical and thermal properties is that the mechanical properties are related to the derivative of the partition function whereas the thermal properties are directly related to the partition function itself. To illustrate the difference between these two classes of properties, let us consider the internal energy,  $U$ , and the Helmholtz free energy,  $A$ . These are related to the partition function by:

$$(6.20) \quad U = \frac{k_B T^2}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T}$$

$$(6.21) \quad A = -k_B T \ln Q$$

$Q$  is given by Equation (6.4) for a system of identical particles. We shall ignore any normalization constants in our treatment here to enable us to concentrate on the basics, and so it does not matter whether the system consists of identical or distinguishable particles. We also replace the Hamiltonian by the energy,  $E$ . The internal energy is obtained via Equation (6.20):

المحاكاة باستخدام مختلف شروط البداية و من المتوقع اعطاء نتائج مماثلة ، ولكن نتائج مختلفة.

الخصائص الحرارية التي نظرنا فيها حتى الآن ، مثل الطاقة الداخلية، والضغط والحرارة هي اجمالاً معروفة بالخصائص الميكانيكية ويمكن الحصول بشكل روتيني من مونت كارلو أو من محاكاة الديناميات الجزيئية. و هناك صعوبة لتحديد الخصائص الحرارية الأخرى بدقة من دون اللجوء الى تقنيات خاصة. هذه هي الخصائص التي تسمى بالتدهور الحتمي أو ما يسمى بالخصائص الحرارية : الطاقة الحرة ، و الكيميائية المحتملة بالتدهور الحتمي نفسه. الفرق بين الخصائص الميكانيكية والحرارية هو ان الخصائص على الميكانيكية ترتبط بمشتق الوظيفة التقسيمية بينما الخصائص الحرارية ترتبط مباشرة بالوظيفة التقسيمية نفسها. لتوضيح الفرق بين كل من فئتين الخصائص ، نعتبر الطاقة الداخلية،  $U$  ، وطاقة هيلمهولتز الحرة ،  $A$  . هما متعاقدتان بالوظيفة التقسيمية عبر :

$Q$  معطاة عن طريق المعادلة (6.4) لنظام الجسيمات المتطابقة. يجب علينا تجاهل أي تطبيع مستمر في المعالجة لدينا هنا لتمكيننا من التركيز على الأساسيات ، وهكذا لا يهم ما إذا كان النظام يتكون من جزيئات متطابقة أو متميزة. أيضا علينا استبدال طاقة هاميلتون ،  $E$ . يتم الحصول على الطاقة الداخلية من خلال المعادلة (6.20):



(6.22)

$$U = k_B T^2 \frac{1}{Q} \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T^2} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) = \int \int d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \frac{\exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}{Q}$$

Now consider the probability of the state  $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  مع الطاقة :  
with energy  $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ :

$$(6.24) \quad U = \iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$$

The crucial point about Equation (6.24) is that high values of  $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  have a very low probability and make an insignificant contribution to the integral. The Monte Carlo and molecular dynamics methods preferentially generate states of low energy, which are the states that make a significant contribution to the integral in Equation (6.24). These methods sample from phase space in a way that is representative of the equilibrium state and are able to generate accurate estimates of properties such as the internal energy, heat capacity, and so on. Let us now consider the problem of calculating the Helmholtz free energy of molecular liquid. Our aim is to express the free energy in the same functional form as the internal energy that is as an integral which incorporates the probability of a given state. First, we substitute for the partition function in Equation (6.21):

النقطة الحاسمة بشأن المعادلة (6.24) هو أن القيم العالية من  $E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  تنطوي على احتمال منخفض للغاية، وتقديم مساهمات ضئيلة للتكامل. المونتي كارلو وأساليب الديناميات الجزيئية تميزاً تولّد حالات ذات طاقة منخفضة، وهي الحالات التي تعطي إسهاماً هاماً للتكامل (integral) في المعادلة (6.24). هذه الطرق هي عينات مأخوذة من مرحلة الفضاء في الطريقة التي يتم تمثيل حالة التوازن و هي قادرة على توليد تقديرات دقيقة للخصائص مثل الطاقة الداخلية، السعة الحرارية، وهلم جرا.

دعونا نتأمل الآن مشكلة احتساب طاقة هيلمهولتز الحرة للسائل الجزيئي. هدفنا هو للتعبير عن الطاقة الحرة في نفس الشكل الوظيفي للطاقة الداخلية والذي هو التكامل الذي يضم احتمال وجود حالة معينة. أولاً، نحن نقوم بتبديل وظيفة التقسيم في المعادلة (6.21):

(6.25)

$$A = k_B T \ln Q = k_B T \ln \left( \frac{N! h^{3N}}{\iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left(-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)/k_B T\right)} \right)$$

Next we recognize that the following integral is equal to 1:

بعد ذلك نحن نعلم ان التكامل يساوي 1:

$$(6.26) \quad 1 = \frac{1}{(8\pi^2V)^N} \iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)$$

Inserting this into the expression for the free energy and ignoring the constants (which act to change the zero point from which the free energy is calculated) gives:

ادراج ذلك في عبارة الطاقة الحرة مع تجاهل الثوابت (التي تعمل لتغيير النقطة صفر من التي من خلالها يتم حساب الطاقة الحرة) و يعطي:

$$(6.27) \quad A = k_B T \ln\left(\frac{\iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left(-\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)}{\iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp(-E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)/k_B T)}\right)$$

We can now substitute for the probability density,  $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  in this equation, leading to the final result (in which we have again ignored the normalization factors):

يمكننا الآن تبديلا كثافة الاحتمال ،  $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$  في هذه المعادلة، مما يؤدي إلى النتيجة النهائية (التي فيها تجاهلنا مرة أخرى عوامل التطبيع):

$$A = k_B T \ln\left(\iint d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \exp\left(\frac{E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)\right)$$

The important feature of this result is that the configurations with a high energy make a significant contribution to the integral due to the presence of the exponential term  $\exp(+E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)/k_B T)$ .

الميزة الهامة لهذه النتيجة هو أن التكوينات مع الطاقة المرتفعة تحمل إسهاما كبيرا ومهماً في سبب التكامل بوجود المصطلح الأسّي  $\exp(+E(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)/k_B T)$ .



## 6. Dictionary

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

### 6.1 A

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

### 6.2 B

Bohr	نموذج بور
Bond	رابط

### 6.3 C

Canonical	المتعارف
Charge	شحنة
Covalent bond	رابط تساهمي
Computational chemistry	المعلوماتية الكيميائية
Coordinate Systems	إحداثيات النظام
Cartesian coordinates	الإحداثيات الديكارتية
computer simulation	المحاكاة الحاسوبية
Cross	تزاوج
Computer-generated models	النماذج التي يوجدها الحاسوب
Configuration ( <i>electronic configuration</i> )	توزيع إلكتروني
Combination	توافق
Coefficients	معامل
Charge	شحنة

Counter	عدّاد
---------	-------

## 6.4 D

Double bond	رابط مزدوج
Determinant	المُحدّد
Denominator	المقام
Deviation	انحراف
Dimensional	الابعاد

## 6.5 E

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

## 6.6 F

Factor	عامل
Factorisation	تحليل
Function	دالة

## 6.7 G

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

## 6.8 I

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

## 6.9 K

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

## 6.10 M

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

## 6.11 N

Non-linear	غير خطي
Non-covalent bond	رابط غير تساهمي
Normalization	تنسيب أحادي
Nuclei	النوى
Numerator	البسط

## 6.12 O

Orthogonal	متعامدة
Orthonormal	متعامد ومستنظم

### 6.13 P

Parameter	معلمة / بارامتر/مقاييس
Partition	القسم
Particle	جسيم
Potential Energy Surfaces	أسطح الطاقة الكامنة
Pseudo-atoms	شبه ذرة واحدة (ذرة زائفة)
Polymer	مركب كيميائي
Probe molecule	جزء متوقع
Processor	معالج
Potential energy	طاقة الوضع
Polar coordinates	النظام الإحداثي القطبي
Polynomial	كثيرة الحدود
Projection	إسقاط
Polyelectronic	متعددة الإلكترونات
Permutations	التباديل
Phase space	مرحلة التباعد

### 6.14 Q

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

### 6.15 R

Radius	شعاع
Raster devices	الأجهزة النقطية
Real number	عدد حقيقي
Repulsion	تباعد
Random sampling	عينات عشوائية

### 6.16 S

Sampling	العَيِّنَات
Structure	بُنْيَة
Simulation	المحاكاة
Sinusoidal	الجيبية
Single bond	رابط مفرد
Sphere	جسم كروي
Spin	السبين أو الغزل
Square	مكعب
Simplification	تبسيط
Substitution	تبدال
State	حالة
Symmetry	تناظر

### 6.17 T

Torsion angle	زاوية الالتواء
Theoretical chemistry	الكيمياء النظرية
Term	حدّ
Thermodynamic	الحرارية

### 6.18 V

Vector devices	الأجهزة الناقلة
Virtual reality	الواقع الافتراضي
Vector	المتّجه
Velocity	سرعة
valence	تكافؤ

### 6.19 W

Wavefunction	دالة موجيّة
--------------	-------------