

الكيمياء النظرية : هي الوصف الرياضي للكيمياء .

الكيمياء الحاسوبية : تطبيق المهارات الكيميائية والرياضية والحاسوبية لحل المسائل الكيميائية المهمة أو ما يدعى عليه بمنتج العصر الرقمي.

تطبيقات الكيمياء الحاسوبية :

- ١- حساب اطوال الاواصر والزوايا في الجزيئة.
- ٢- توزيع الشحنة على الذرات في الجزيئة.
- ٣- حساب عزم ثنائي القطب.
- ٤- حساب الطاقة الكامنة للدوران .
- ٥- حساب الأنماط الاهتزازية
- ٦- حساب الاطياف الالكترونية
- ٧- حساب الازاحات الكيميائية وثابت الازدواج في أطياف NMR
- ٨- حساب ثوابت سرعة التفاعلات (الكيمياء الحركية).
- ٩- حساب الانتالبي والانتروبي وطاقة كبس والسعات الحرارية (كيمياء الترموداينمك) .
- ١٠- دراسة التآصر الهيدروجيني البيئي والضمني والحالات الانتقالية والتوترات .

تقنيات الحساب المستخدمة في الكيمياء الحاسوبية :

- ١- الميكانيك الجزيئي (Molecular Mechanics (MM) : حسابات تستخدم قوانين الفيزياء التقليدية (قوانين نيوتن) وهي مفضلة لأنظمة الجزيئات الكبيرة كالبروتينات (1000 ذرة واكثر) ولا تعمل على حساب الخصائص الالكترونية لذلك لايمكن دراسة التفاعلات الكيميائية والحالات الانتقالية من خلالها بسبب عدم إعطاء معلومات عن الاوربيتالات فيالجزيئة وتتطلب بيانات عملية لأتمام حساباتها.

من أشهر طرق الحسابات لها

MM+, AMBER, OPLS, BIO+(CHARMM)

- ٢- Semi-empirical methods الطرق شبه التجريبية

تعتمد حساباتها على قوانين الفيزياء الكمية بالإضافة التقريبات الرياضية والوسائط المشتقة من بيانات التجارب العملية. تستخدم لاجراء الحسابات على الجزيئات المكونة من أقل من 1000 ذرة وتأخذ بالحسبان الكترونات التكافؤ فقط في عملياتها الحسابية .
والجدول 1 يبين أشهر الطرق شبه التجريبية

بعض طرق الحسابات شبه التجريبية	
اسم الطريقة	N0
AM1	1
PM3	2
PM6	3
PM7	4
CNDO	5
RM1	6
ZNDO	7
INDO	8
MNDO	9
TNDO	10
PM3MM	11

٣- طريقة Ab Initio (منذ البدء)

تعتمد بصورة كلية على قوانين الفيزياء الكمية وتأخذ بالحسبان جميع الإلكترونات في الجزيئة عند تطبيق الحسابات وتفضل للأنظمة الصغيرة (عشرات الذرات) وتمكن من حساب الانتقالات الإلكترونية والحالات الانتقالية والحالة المثارة. وتستغرق عملياتها الحسابية وقتا طويلا لذلك تتميز نتائجها بالدقة العالية مقارنة مع طريقة الميكانيك الجزيئي والطريقة شبه التجريبية.

٤- Density Functional Theory Method (DFT) طريقة الكثافة الدالية

هي أحد أهم وانجح الطرق المستعملة في الفيزياء و الكيمياء وتعتمد حساباتها على قوانين الكيمياء الكمية وتتميز نتائج (DFT) النظرية بقربها على نحو مرض تماما مع البيانات التجريبية وبتكاليف منخفضة نسبيا مع طريقة Ab Initio التي تستهلك المال والوقت معا.

Walter Kohn was awarded with the Nobel Prize in Chemistry in 1998 for his development of the density functional theory.



Walter Kohn receiving his Nobel Prize from His Majesty the King at the Stockholm Concert Hall.



The Nobel Prize medal.

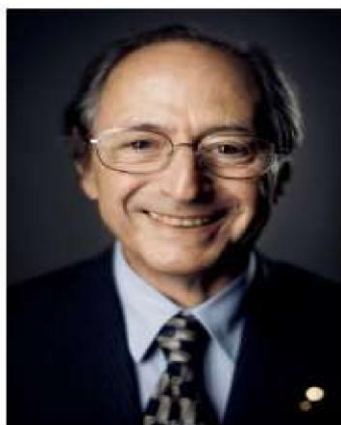
Computational chemistry wins 2013 Nobel Prize in Chemistry



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Martin Karplus

Prize share: 1/3



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Michael Levitt

Prize share: 1/3



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud

Arieh Warshel

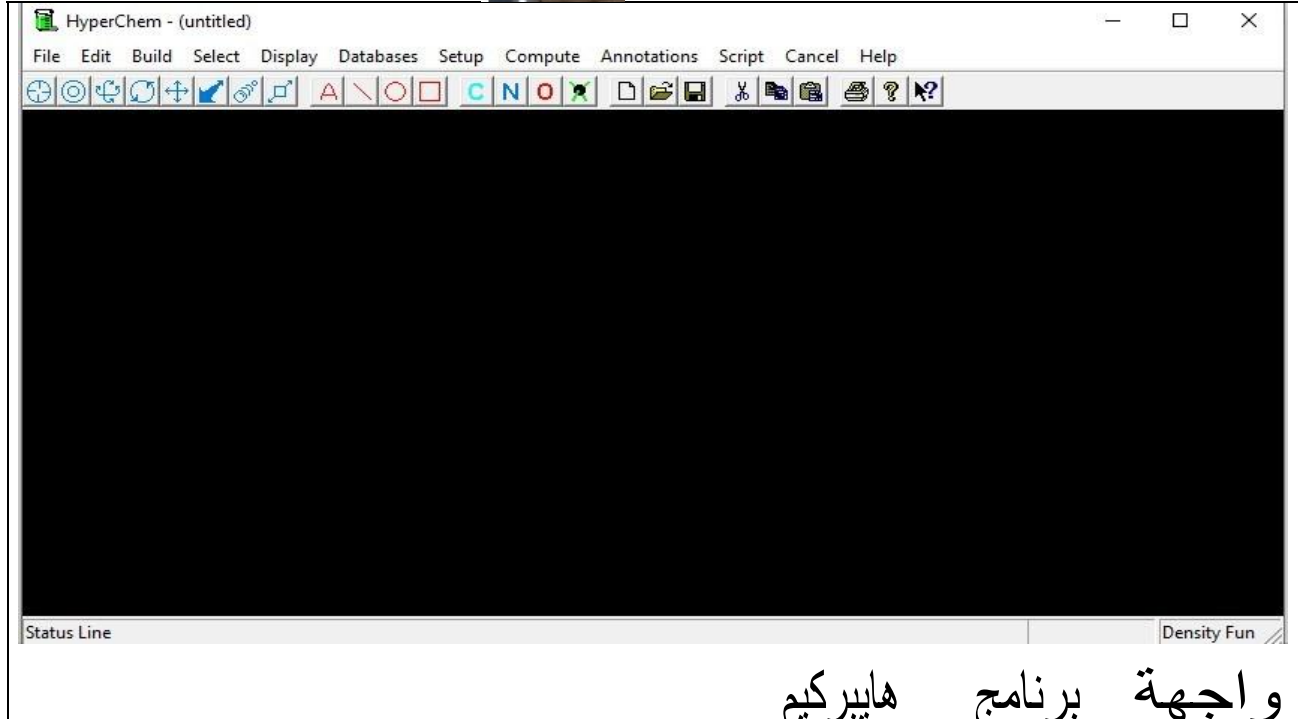
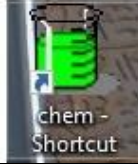
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 2013 was awarded jointly to Martin Karplus, Michael Levitt and Arieh Warshel "for the development of multiscale models for complex chemical systems."

برنامج هايبركيم HyperChem:

أحد البرامج المتخصصة بنمذجة الجزيئات واجراء أنواع طرق الحسابات الاربعة التي ذكرت سابقا (من حساباتالميكانيك الجزيئي الى حسابات DFT).





ايقونة برنامج هايبركيم







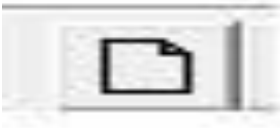

واجهة برنامج هايبركيم

الجدول 2 يبين بعض الاوامر والايقونات في الصفحة الرئيسية للبرنامج

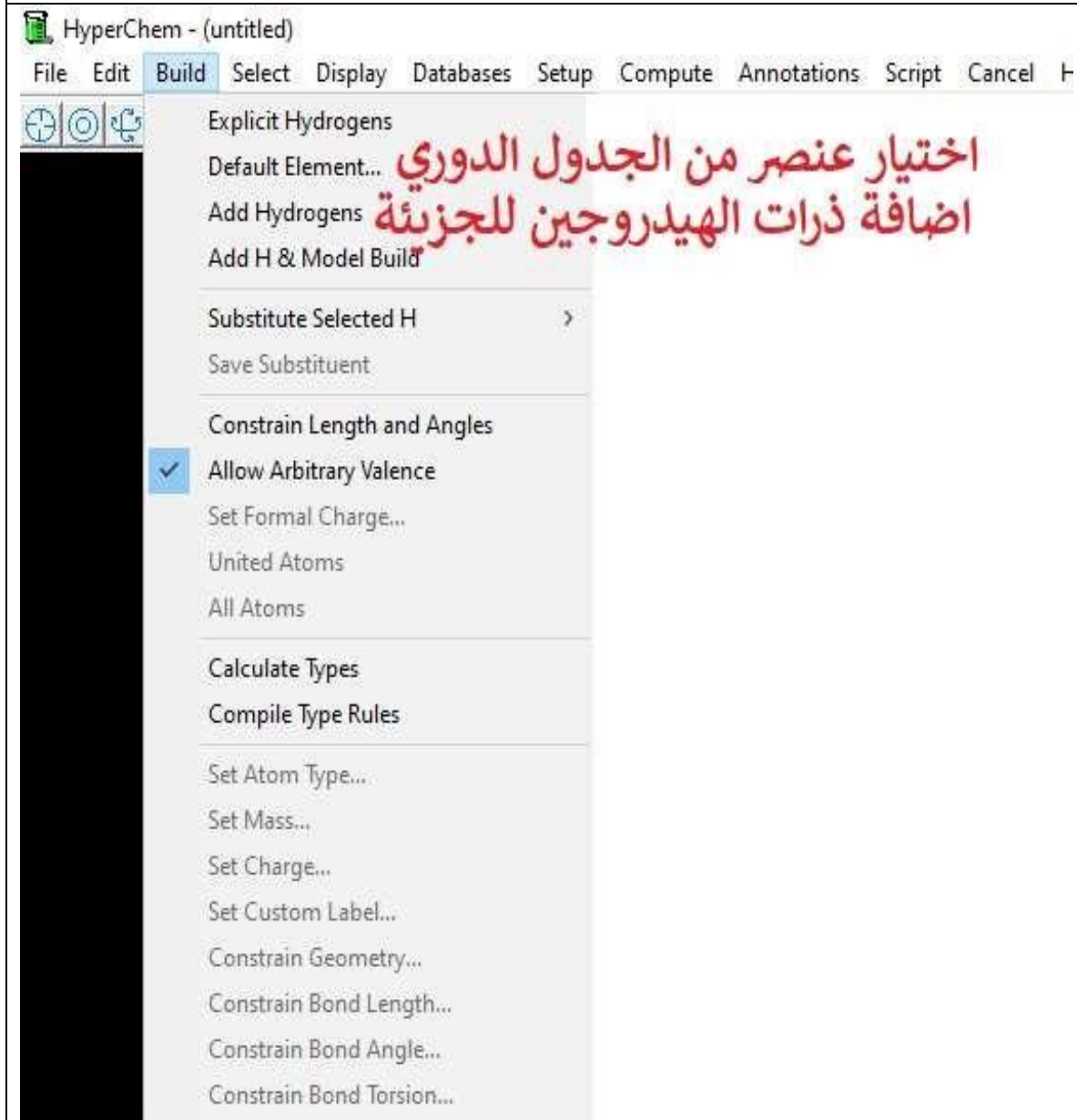
شكل الايقونة	اسمها	وظيفتها
	Draw	الرسم ويتم بالضغط على زر الماوس الایسر لرسمالجزيئات الكيميائية

<p>الاختيار : تستخدم لتحديد ذرة أو مجموعة ذرات لظهار طول الاصرة عند النقر على ذرتين أو الزاوية عند النقر على ثلاث ذرات باستخدام زر الماوس الايسر</p>	<p>Select</p>	
<p>تدوير الجزيئة خارج المستوى</p>	<p>Rotate out of plane</p>	
<p>تدوير الجزيئة ضمن المستوى</p>	<p>Rotate in plane</p>	
<p>نقل الجزيئة ضمن المستوى الى يمين ويسار وأسفل وأعلى منطقة العمل (الملونة باللون الاسود)</p>	<p>Translate</p>	

وظيفةها	اسمها	شكل الايقونة
<p>تضخيم الجزيئة وتصغيرها</p>	<p>Magnify/Shrink</p>	
<p>كتابة نص</p>	<p>Text</p>	

<p>رموز العناصر الكربون والنيتروجين والاكسجين عند الضغط على رمز العنصر بالامكان استخدامه في الرسم</p>	<p>Draw with carbon Draw with nitrogen Draw with oxygen</p>	
<p>عمل تحسين بنية الجزئية هندسياً التحسين الهندسي الاولي) وهذا يشابه Clean up الامر structure في برنامج Chem draw</p>	<p>Invoke model builder</p>	
<p>تنظيف منطقة العمل) المنطقة ذات اللون الاسود)</p>	<p>Clean the workspace</p>	
<p>حفظ ملف العمل</p>	<p>Update the file</p>	





HyperChem - (untitled)

File Edit Build Select **Display** Databases Setup Compute Annotations Script Cancel Help

Scale to Fit Space
 Overlay
 RMS Fit and Overlay
 Show All
 Show Selection Only
 Hide Selection
 Unhide Selection
Rendering...
 Last Rendering F2
 Raytrace...
 Show Isosurface F3
 Isosurface... F4
 Show Hydrogens
 Show Periodic Box
 Show Multiple Bonds
 Show Secondary Structure
 Don't Show Atoms
 Show Aromatic Rings as Circles
 Show Hydrogen Bonds
 Recompute H Bonds
 Show Inertial Axes
 Show POINT,LINE,PLANE
 Show Dipole Moment
 Labels...
 Color Atoms...
 Color Secondary Structure...
 Element Color...
 User Colors...

Rendering Options

Cylinders	Overlapping Spheres	Tubes
Rendering Quality	Stereo	Ribbon-Like Structures
Rendering Method	Vector and Line Options	Balls

Atom Rendering

- Sticks عيدان
- Balls كرات
- Balls and Cylinders كرات واسطوانات
- Overlapping Spheres
- Tubes
- No Change
- Add Dots

Secondary Structure Rendering

- None
- Ribbon Lines
- Thin Ribbons
- Thick Ribbons
- Beta Sheet (Plus)
- Beta Sheet (Minus)
- Alpha Cylinder
- Random Coil
- No Change

Default

تقديم

القائمة Display

HyperChem - (untitled)

File Edit Build Select **Display** Databases Setup Compute Annotations

Scale to Fit Space

Overlay

RMS Fit and Overlay

Show All

Show Selection Only

Hide Selection

Unhide Selection

Rendering...

Last Rendering F2

Raytrace...

Show Isosurface F3

Isosurface... F4

Show Hydrogens

Show Periodic Box

Show Multiple Bonds

Show Secondary Structure

Don't Show Atoms

Show Aromatic Rings as Circles

Show Hydrogen Bonds

Recompute H Bonds

Show Inertial Axes

Show POINT,LINE,PLANE

Show Dipole Moment

علامات

Labels...

Color Atoms...

Color Secondary Structure...

Element Color...

User Colors...

Labels

Atoms

None

Symbol

Name

Number

Type

Charge

Spin Population

Mass

Basis Set

Chirality

RMS Gradient

Custom

Residues

None

Name

Sequence

Name+Seq

PDB Seq

Sec. Structure

Bonds

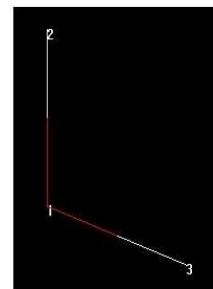
None

Bond Length

Bond Order

OK Cancel

عرض أرقام الذرات



Labels

Atoms

None

Symbol

Name

Number

Type

Charge

Spin Population

Mass

Basis Set

Chirality

RMS Gradient

Custom

Residues

None

Name

Sequence

Name+Seq

PDB Seq

Sec. Structure

Bonds

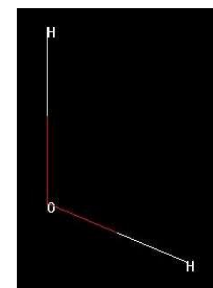
None

Bond Length

Bond Order

OK Cancel

اختيار عرض رموز الذرات



Labels

Atoms

None

Symbol

Name

Number

Type

Charge

Spin Population

Mass

Basis Set

Chirality

RMS Gradient

Custom

Residues

None

Name

Sequence

Name+Seq

PDB Seq

Sec. Structure

Bonds

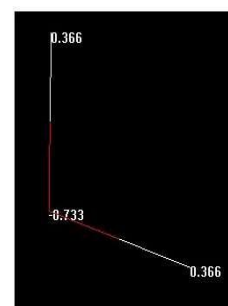
None

Bond Length

Bond Order

OK Cancel

عرض شحنة الذرات



1- حسابات الميكانيك الجزيئي من القائمة Setup

طرق الحسابات



Setup Compute Annotations Script Cancel Help

- ✓ Molecular Mechanics... حسابات الميكانيك الجزيئي
- Semi-empirical...
- Ab Initio...
- Density Functional...
- Periodic Box...
- Restrains...
- Set Velocity...
- Set Finite Field...

Molecular Mechanics Force Field

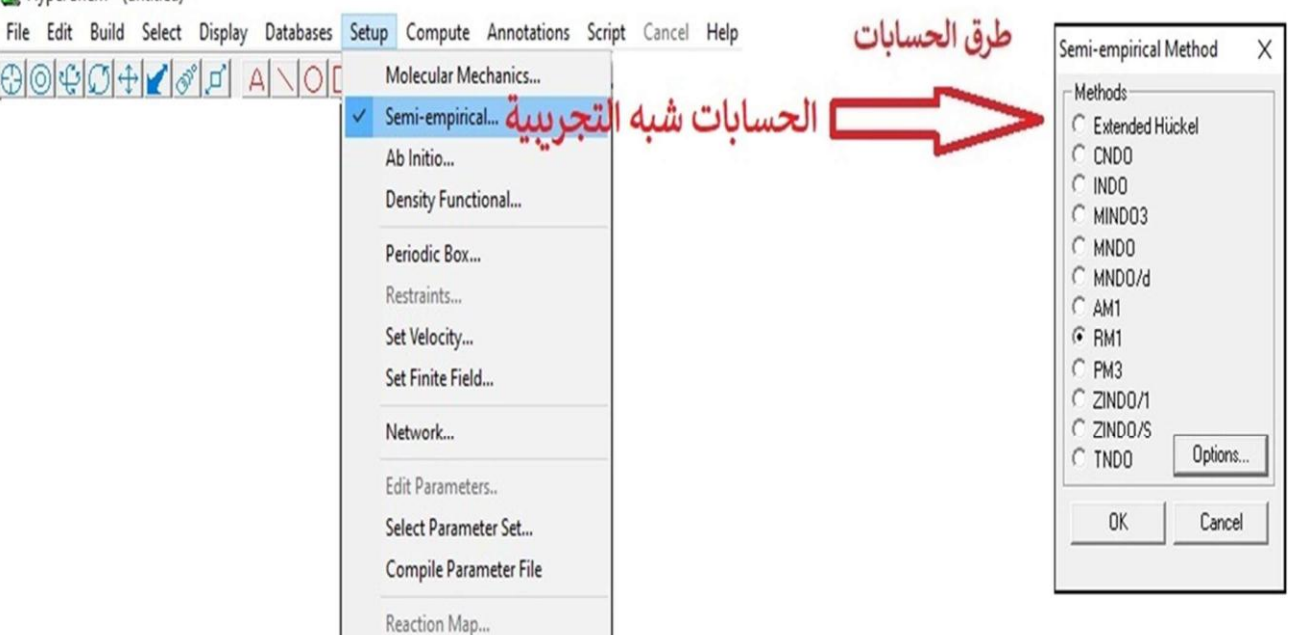
Method:

- MM+ Options...
- AMBER
- BIO+(CHARMM) Components...
- OPLS

OK Cancel

2- الحسابات شبه التجريبية من القائمة Setup

طرق الحسابات



HyperChem - (untitled)

File Edit Build Select Display Databases Setup Compute Annotations Script Cancel Help

- Molecular Mechanics...
- ✓ Semi-empirical... الحسابات شبه التجريبية
- Ab Initio...
- Density Functional...
- Periodic Box...
- Restrains...
- Set Velocity...
- Set Finite Field...
- Network...
- Edit Parameters...
- Select Parameter Set...
- Compile Parameter File
- Reaction Map...

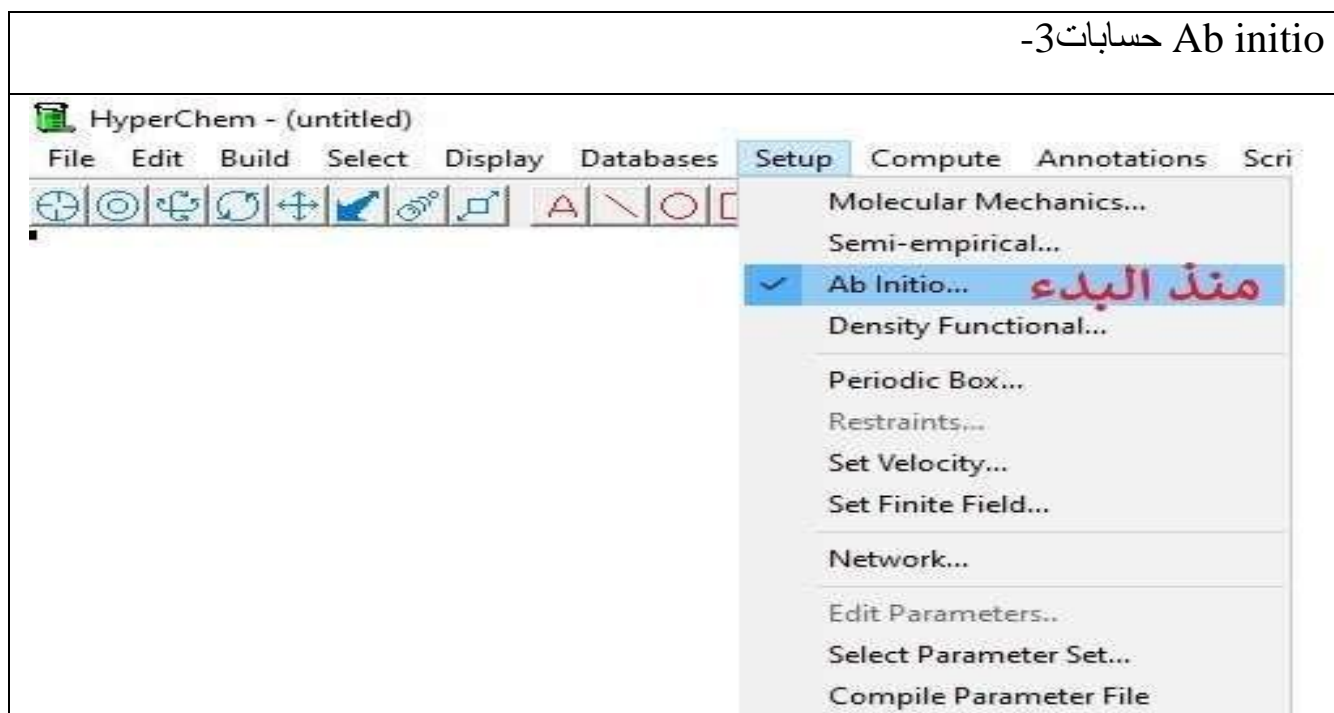
Semi-empirical Method

Methods:

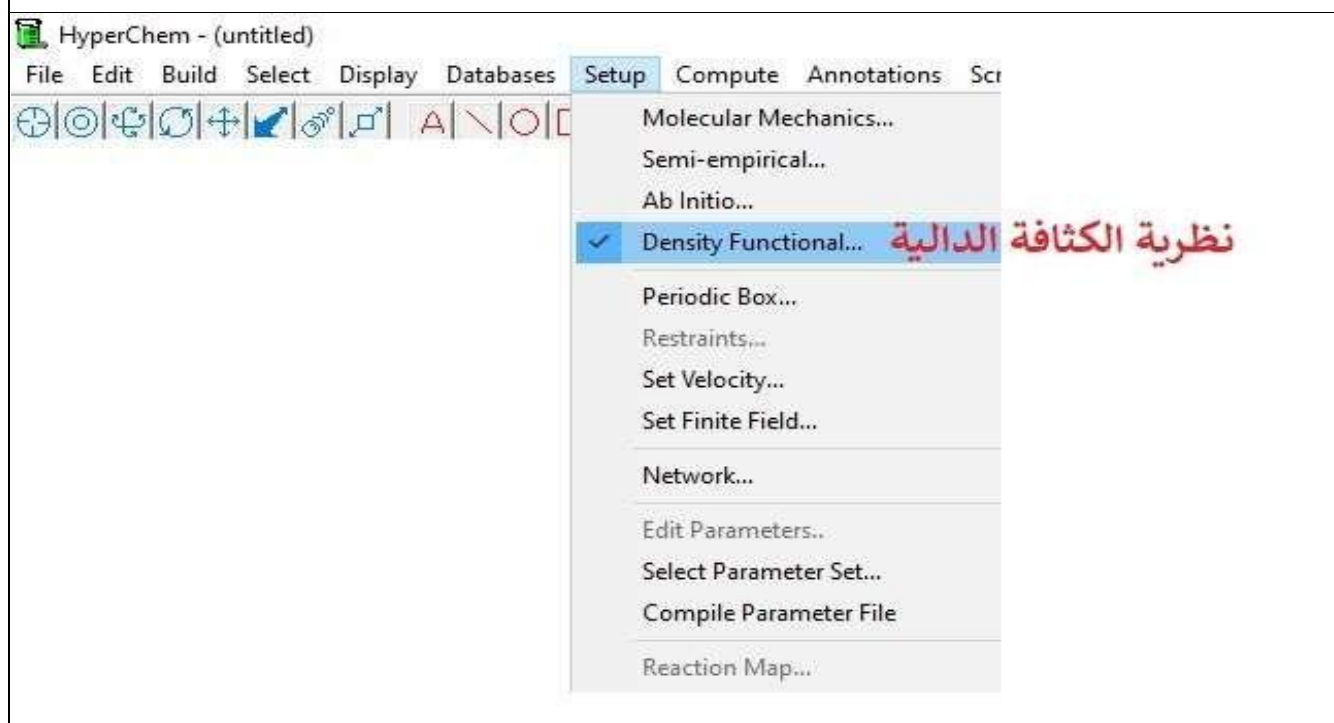
- Extended Hückel
- CNDO
- INDO
- MINDO3
- MNDO
- MNDO/d
- AM1
- RM1
- PM3
- ZINDO/1
- ZINDO/S
- TNDO Options...

OK Cancel

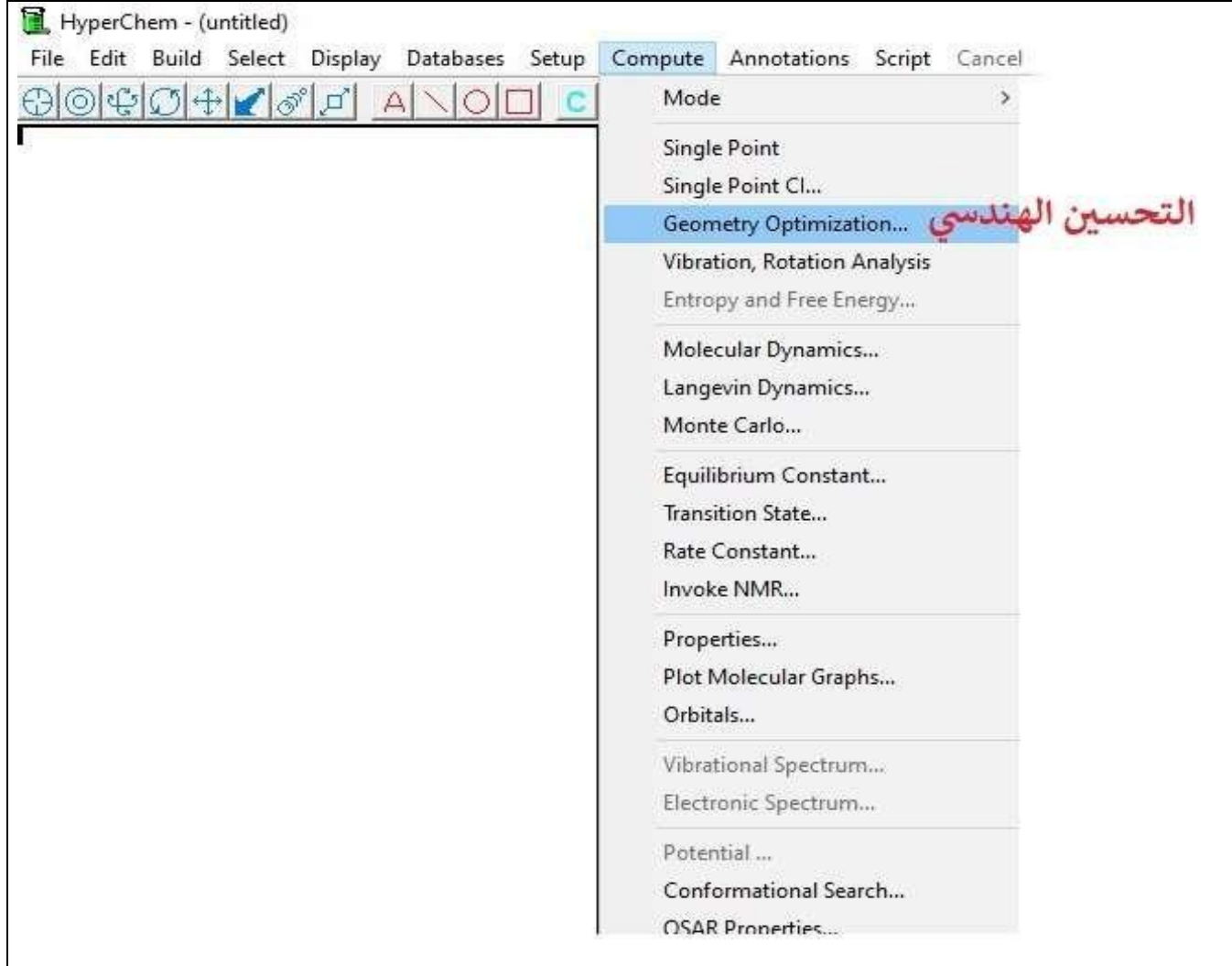
Ab initio حسابات 3-



4- حسابات DFT من القائمة Setup



التحسين الهندسي من القائمة Compute



التحسين الهندسي أو الموائمة الهندسية (Geometry optimization):

سلسلة العمليات الرياضية المتكررة التي تؤدي الى ايجاد تركيب الجزيئة المدروسة بالحد الادنى من الطاقة . (تعتبر هذه الخطوة أساس العمليات الحسابية التالية مثل حسابات الانتقالات الالكترونية وحسابات الانماط الاهتزازية).
الجدول 3 يبين الطاقة الكلية المحسوبة بعدة طرق حسابية لبعض الجزيئات

الطريقة		الطاقة الكلية (كيلوسعة لكل مول)
جزيئة البنزين	الميكانيك الجزيئي MM+ :	-0.5855
	شبه التجريبية : RM1	-19330
	(ab-initio) منذ البدء	-143963
	نظرية الكثافة الدالية DFT	-124120
<p>ويلاحظ من القيم أعلاه أن حسابات طريقة ab- initio تعطي أقل مقدار من الطاقة الكلية مما يشير الى استقرار الجزيئة وفقا لهذه الحسابات ويأتي بعدها حسابات DFT ومن ثم الحسابات شبه التجريبية وفي المرتبة الاخيرة تأتي قيمة الطاقة الكلية المستحصل عليها من حسابات المي كانيك الجزيئي وهي الاعلى (الاقل استقرار) .</p>		

والاشكال التالية توضح نافذة قيم الطاقة الكلية

HyperChem - (untitled)

File Edit Build Select Display Databases Setup Compute Annotations Script Cancel

Mode >

- Single Point
- Single Point CI...
- Geometry Optimization...
- Vibration, Rotation Analysis
- Entropy and Free Energy...
- Molecular Dynamics...
- Langevin Dynamics...
- Monte Carlo...
- Equilibrium Constant...
- Transition State...
- Rate Constant...
- Invoke NMR...
- Properties... خصائص**
- Plot Molecular Graphs...
- Orbitals...
- Vibrational Spectrum...
- Electronic Spectrum...
- Potential ...
- Conformational Search...
- QSAR Properties...

Molecule Properties

Properties			
Total Energy (0 *K)	-7967.53	kcal/mol	Details...
Total Energy (0 *K)	-7967.53	kcal/mol	Details...
Entropy (0 *K)	0	kcal/mol/deg	Details...
Free Energy (0 *K)	-7967.53	kcal/mol	Details...
Heat Capacity (0 *K)	0	kcal/mol/deg	Details...
Dipole Moment	1.906	Debyes	Details...
RMS Gradient	0.001337	kcal/(Å mol)	Details...
Mean Polarizability		a.u.	Details...

OK

الطاقة الكلية
العشوائية
الطاقة الحرة

HyperChem - (untitled)

File Edit Build Select Display Databases Setup Compute Annotations Script Cancel Help

Molecule Properties

Total Energy (0 °K)	-7967.53	kcal/mol	Details...
Total Energy (0 °K)	-7967.53	kcal/mol	Details...
Entropy (0 °K)	0	kcal/mol/deg	Details...
Free Energy (0 °K)	-7967.53	kcal/mol	Details...
Heat Capacity (0 °K)	0	kcal/mol/deg	Details...
Dipole Moment	1.906	Debyes	Details...
RMS Gradient	0.001337	kcal/(Å mol)	Details...
Mean Polarizability		a.u.	Details...

Energies at Absolute Zero

Total Energy	-7967.534659	kcal/mol
Binding Energy	-152.3462471	kcal/mol
Heat of Formation	11.41675288	kcal/mol
Electronic Energy	-11272.6548	kcal/mol
Nuclear Energy	3305.120136	kcal/mol
MP2 Energy		kcal/mol
Zero-pt Vib Energy	0	kcal/mol

Units OK

Total Energy الطاقة الكلية

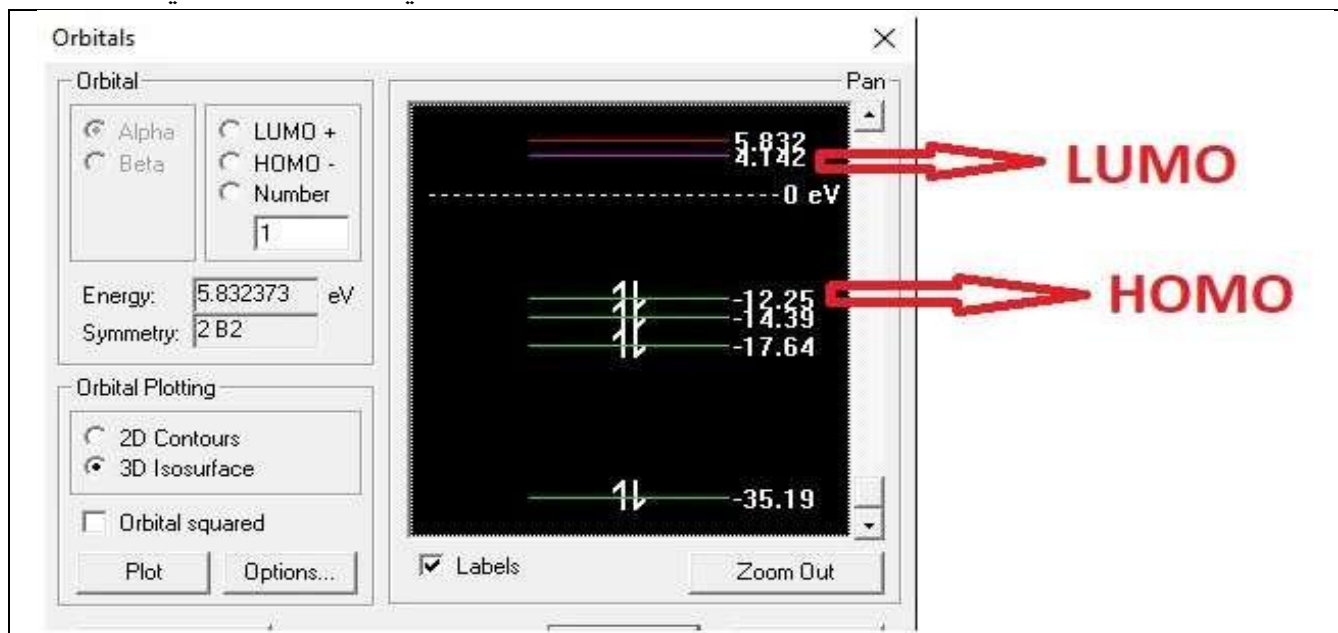
Binding Energy طاقة الربط

Heat of Formation حرارة التكوين

Electronic Energy الطاقة الالكترونية

Nuclear Energy الطاقة النووية

اظهار الاوربيتالات الجزيئية وطاقتها بعد اجراء عملية التحسين الهندسي وفق الشكل التالي



HOMO: أعلى مدار جزيئي مشغول (يحتوي على الالكترونات).

LUMO : أدنى مدار جزيئي فارغ (لا يحتوي على الالكترونات) .

ومن طاقة هذه الاوربيتالات يمكن حساب الاتي:

ΔE : الفرق بين طاقة أعلى مدار جزيئي مشغول (يحتوي على الالكترونات)

HOMO وأدنى مدار جزيئي فارغ (لا يحتوي على الالكترونات) LUMO.

وهي كمية مهمة وتعبّر عن الطاقة اللازمة لنقل الالكترون من المدار HOMO الى المدار LUMO .

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

وممكن تطبيقها على القيم في الشكل السابق

$$E_{HOMO} = -12.25$$

$$E_{LUMO} = 4.142$$

$$\Delta E = 4.142 - (-12.25) = 16.392 \text{ eV}$$

جهد التأين (I) : الطاقة اللازمة لأزالة الالكترن من الذرة المتعادلة أو الجزيئة المتعادلة (في الحالة الغازية). يحسب الجهد وفق العلاقة التالية

$$I = -E_{HOMO}$$

الألفة الالكترونية (A) : كمية الطاقة المتحررة عندما يضاف الكترن الى الذرة المتعادلة لتكوين ايون سالب الشحنة (في الحالة الغازية). وتحسب وفق العلاقة التالية

$$A = -E_{LUMO}$$

السالبية الكهربية (χ) : قدرة الذرة في جزيئة على جذب الالكترونات نحوها وتحسب وفق العلاقة التالية

$$\chi = \frac{I + A}{2}$$

الجهد الكيميائي الالكتروني (μ) ويحسب وفق العلاقة التالية

$$\mu = \frac{E_{HOMO} + E_{LUMO}}{2}$$

الصلادة الكيميائية η وتحسب وفق العلاقة التالية

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2}$$

خطوات اجراء الحسابات باستخدام برنامج هايبركيم

١ - رسم المركب

٢ - من قائمة الاعدادات Setup نختار احدى طرق الحسابات الاربعة مثلا Molecular Mechanics ومن النافذة الفرعية نختار MM+ ثم OK .

٣ - من قائمة Compute نختار Geometry optimization ومن ثم OK من القائمة الفرعية .

٤ - بعد انتهاء الحسابات تظهر كلمة YES وقيمة الطاقة الكلية للجزيئة مما يدل على نهاية الحسابات .

الامر: تحليل (Analysis)

يفيد هذا الامر في الحصول على مجموعة من البيانات الخاصة بالمركب وطريقة العمل له تتلخص في الاتي:

1- رسم المركب 2- تحديد المركب بأداة التحديد Marquee

3- وضع مؤشر الماوس على المركب المحدد والضغط على الزر الايمن للماوس فتظهر قائمة اوامر نختار منها analysis ويتضمن المعلومات التالية عن المركب

Name	اسم المركب الكيميائي
Chemical formula	الصيغة الكيميائية
Exact mass	الكتلة الدقيقة للمركب
Molecular weight	الوزن الجزيئي للمركب
m/z	معلومات طيف الكتلة
Elemental analysis	التحليل العنصري الدقيق

ALL

الكل ويعني بها هنا اختيار اظهار كل المعلومات اعلاه من الى الاسم الى التحليل العنصري وعند عدم اختيار الكل ALL بالامكان اختيار واحد من الخيارات الستة مثلا الاسم أو الوزن الجزيئي وهكذا.

الاشكال التالية توضح عمل الامر ANALYSIS

