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 وثوابت الازدواج في أطياف NMR
٨- حساب ثوابت سرعة التفاعلات (الكيمياء الحركية.)
٩- حساب الانثالبي والانتروبي وطاقة كبس والسعات الحرارية (كيمياء الثرموداينمك) .
١٠- دراسة التآصر الهيدروجيني البيني والضمني والحالات الانتقالية والتوتمرات .

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 وتاخذ بالحسبان جميع الالكترونات في الجزيئة عند تطبيق الحسابات وتفضل للأنظمة الصغيرة (عشرات الذرات) وتمكن من حساب الانتقالات الالكترونية 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 نتائ ج (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.

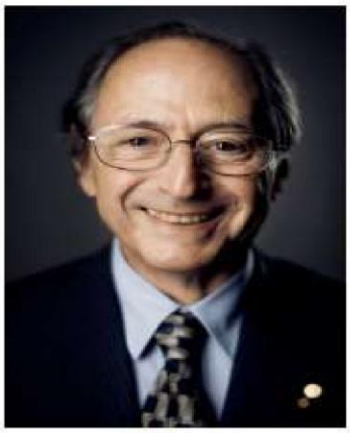
The Nobel Prize medal.

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

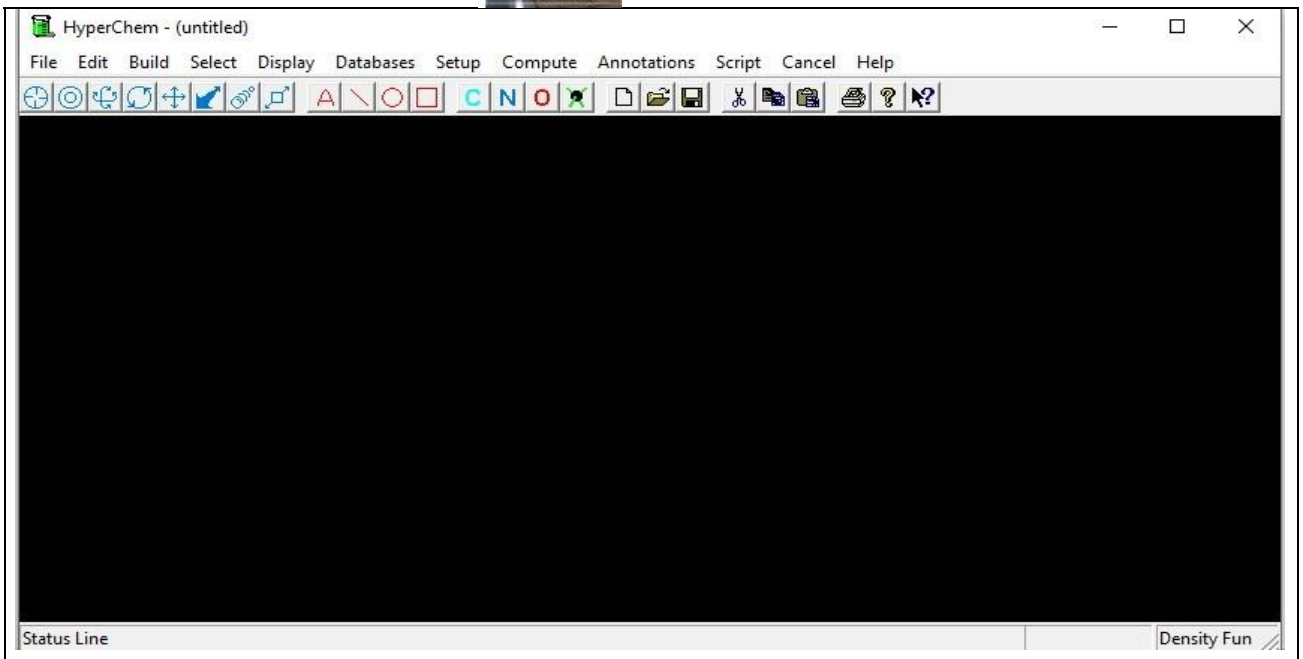
Prize share: 1/3

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 هايبر كيم



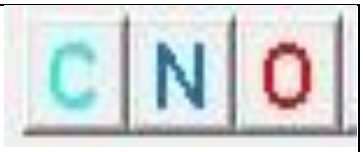
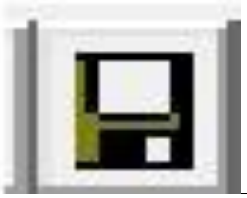
واجهة برنامج هايبركيم

الجدول 2 يبين بعض الاوامر والايقونات في الصفحة الرئيسية للبرنامج

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

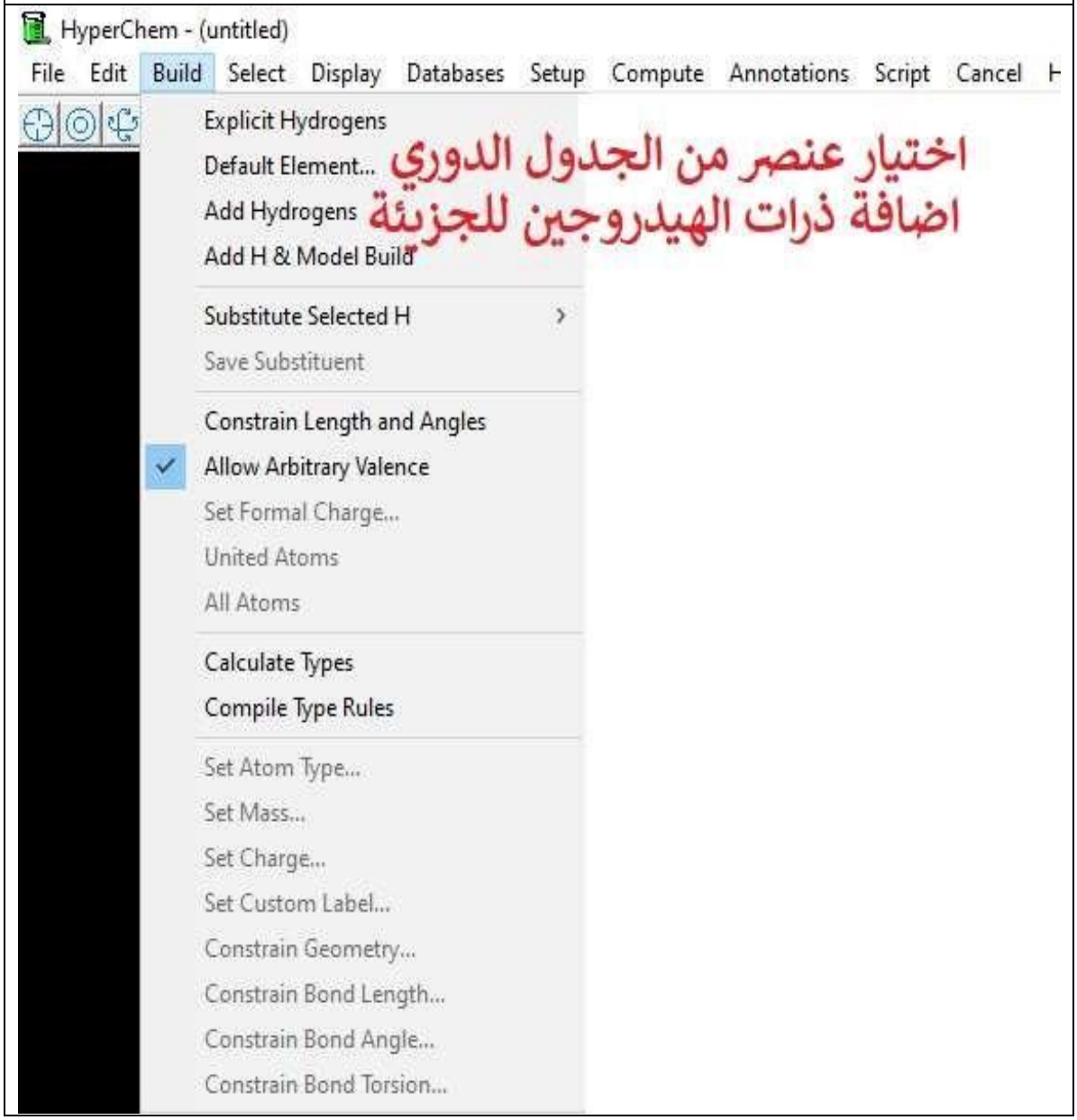
	Select	الاختيار : تستخدم لتحديد ذرة أو مجموعة ذرات لاظهار طول الاصرة عند النقر على ذرتين أو الزاوية عند النقر على ثلاث ذرات باستخدام زر الماوس الايسر
	Rotate out of plane	تدوير الجزيئة خارجالمستوى
	Rotate in plane	تدوير الجزيئة ضمن المستوى
	Translate	نقل الجزيئة ضمن المستوى الى يمين ويسار وأسفل وأعلى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

شكل الايقونة	اسمها	وظيفتها
	Magnify/Shrink	تضخيم الجزيئة وتصغيرها
	Text	كتابة نص

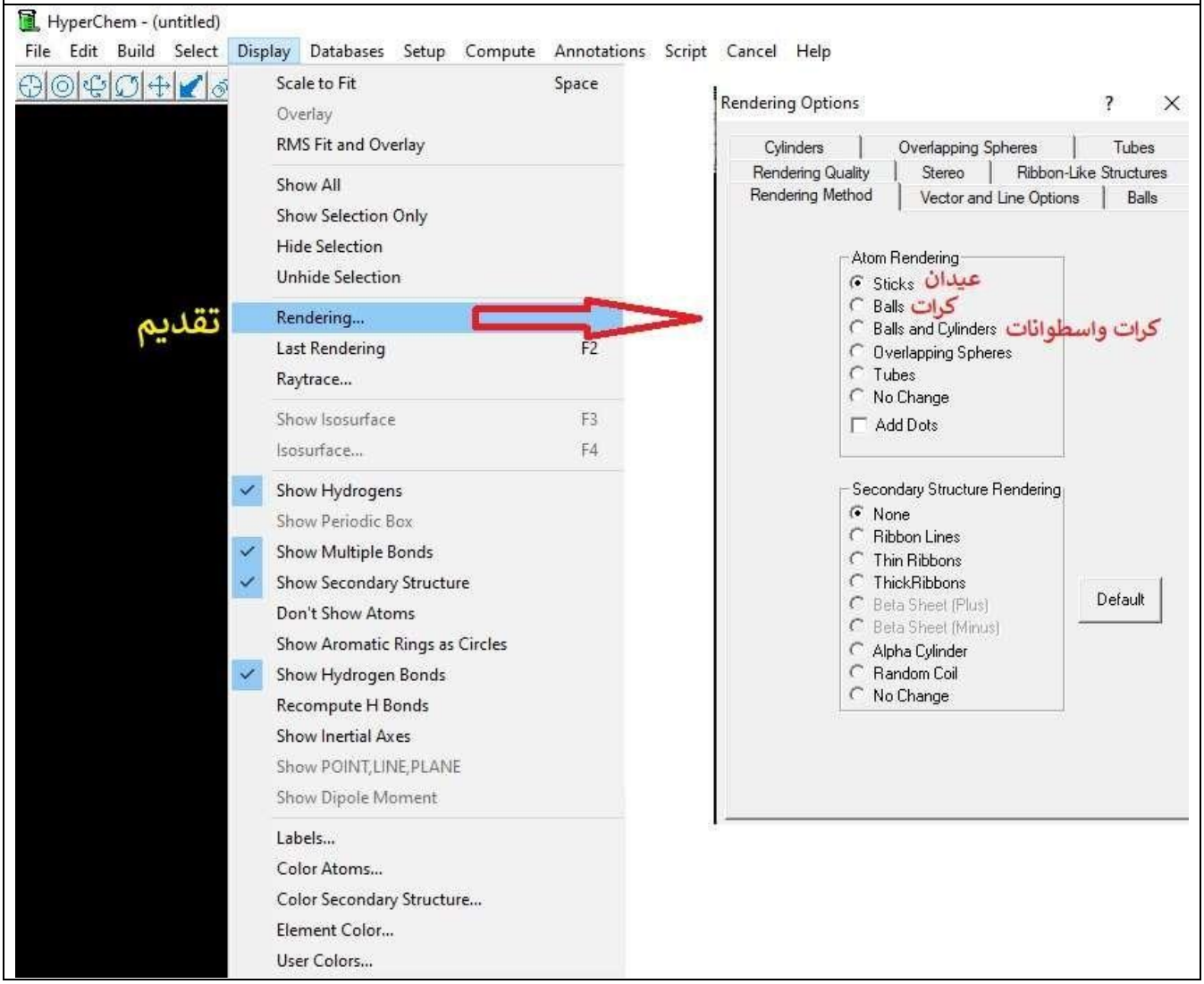
رموز العناصر الكاربون والنتروجين والاوكسجين عند الضغط على رمز العنص بالامكان استخدامه في الرسم	Draw with carbon Draw with nitrogen Draw with oxygen	
عمل تحسين بنية الجزيئة هندسيا (التحسين الهندسي الاولي) وهذا يشابه الامر Clean up structure في برنامج Chem draw	Invoke model builder	
تنظيف منطقة العمل(المنطقة ذات اللون الاسود)	Clean the workspace	
حفظ ملف العمل	Update the file	

القائمة File

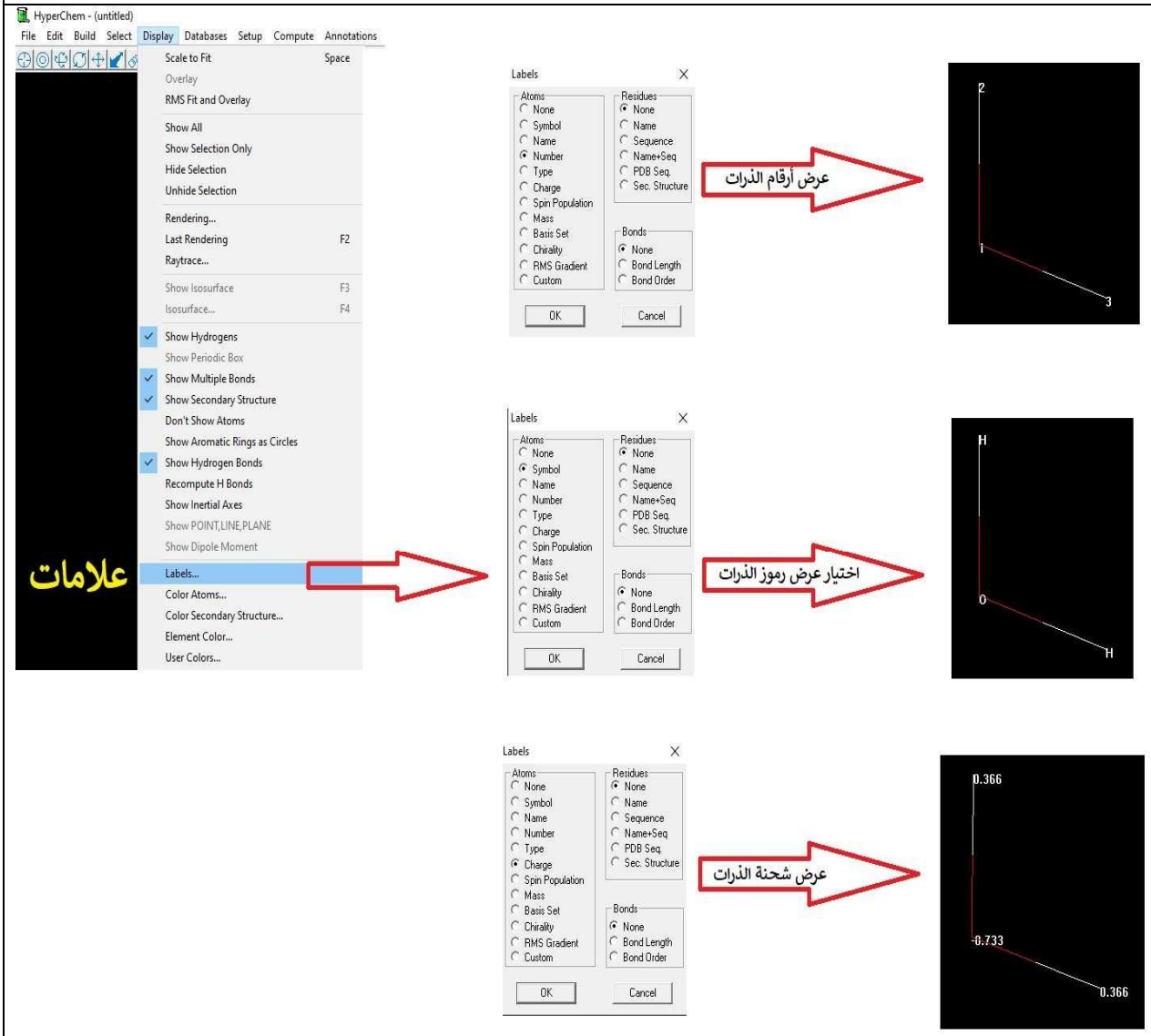
القائمة Build



القائمة Display (عرض)

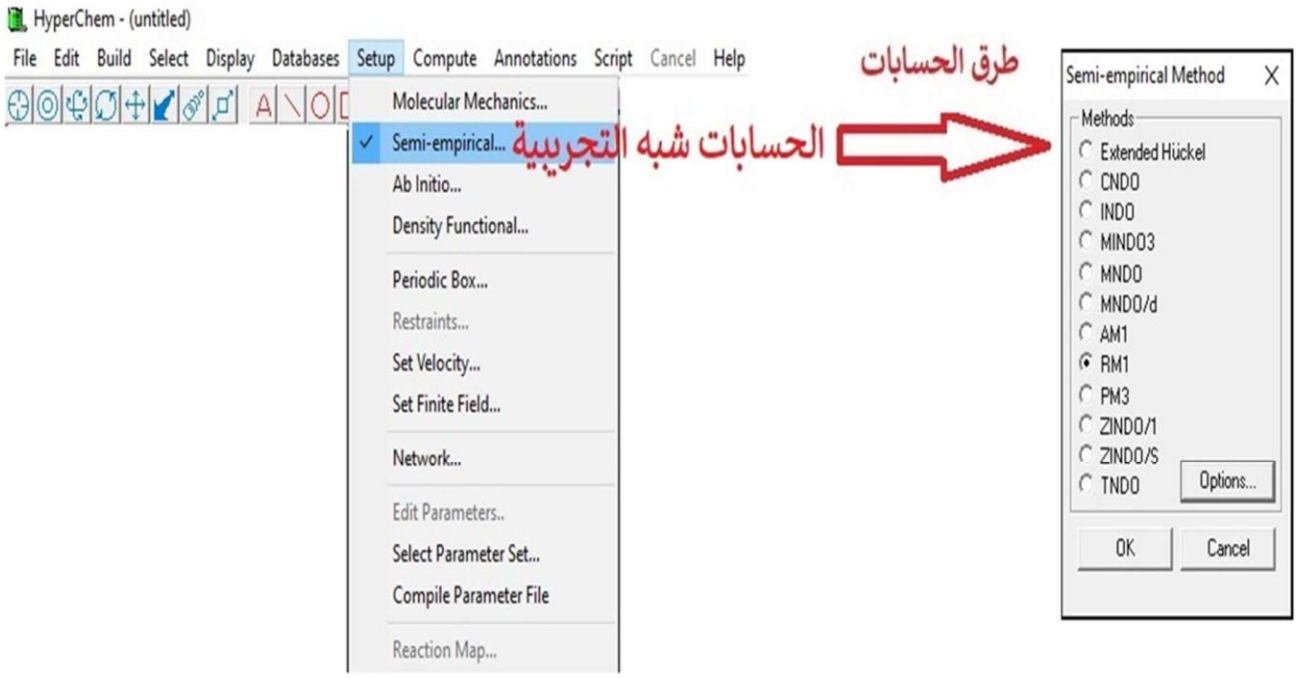


القائمة Display

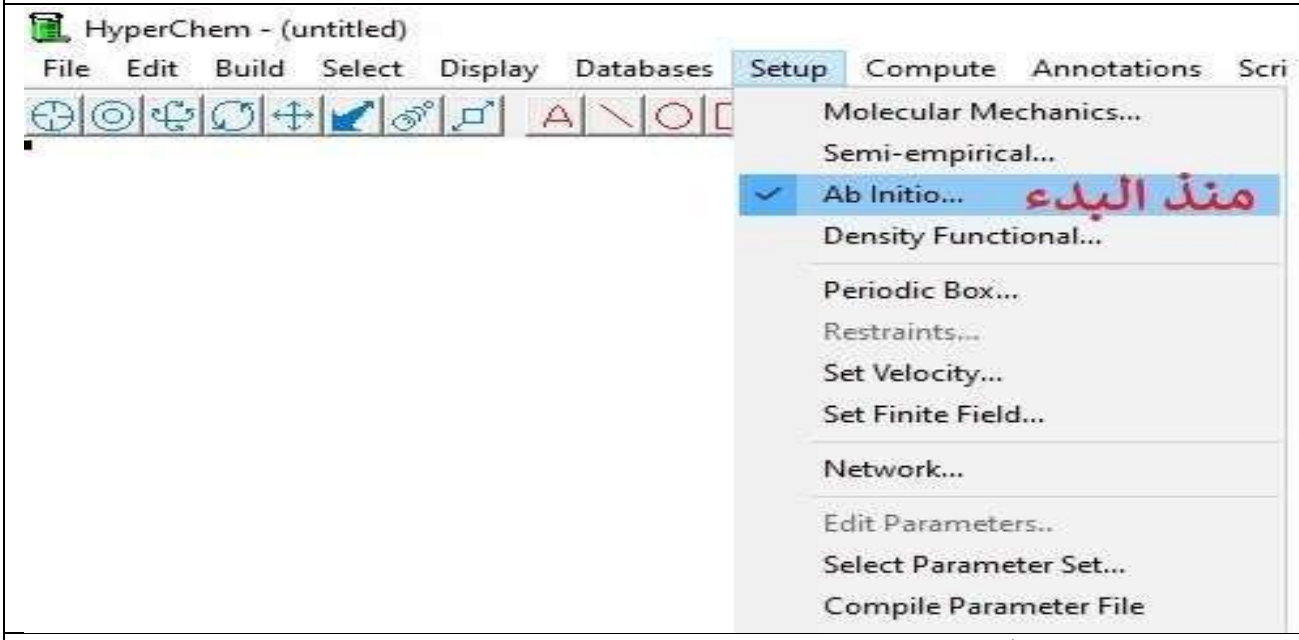


1- حسابات الميكانيك الجزيئي من القائمة Setup

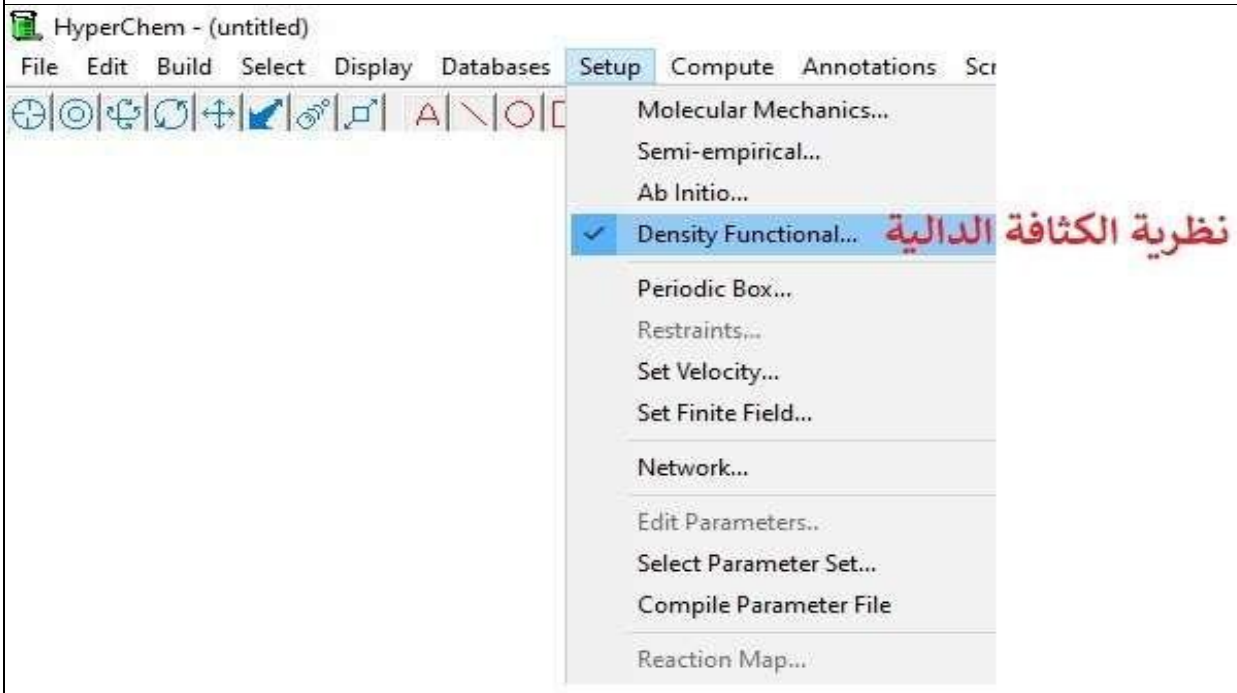
2- الحسابات شبه التجريبية من القائمة Setup



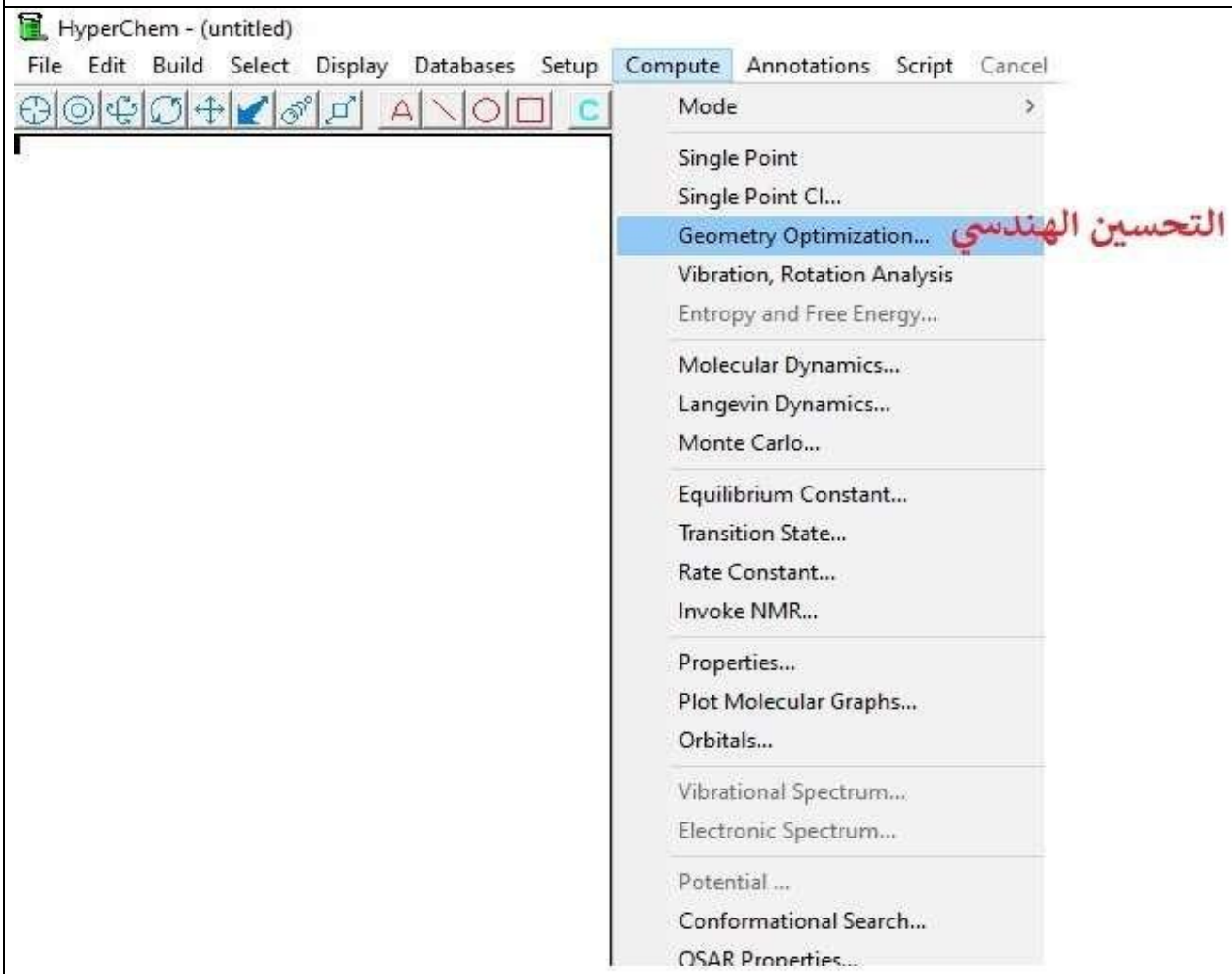
3- حسابات Ab initio



4- حسابات DFT من القائمة Setup



التحسين الهندسي من القائمة Compute



التحسين الهندسي أو الموائمة الهندسية(Geometry optimization):

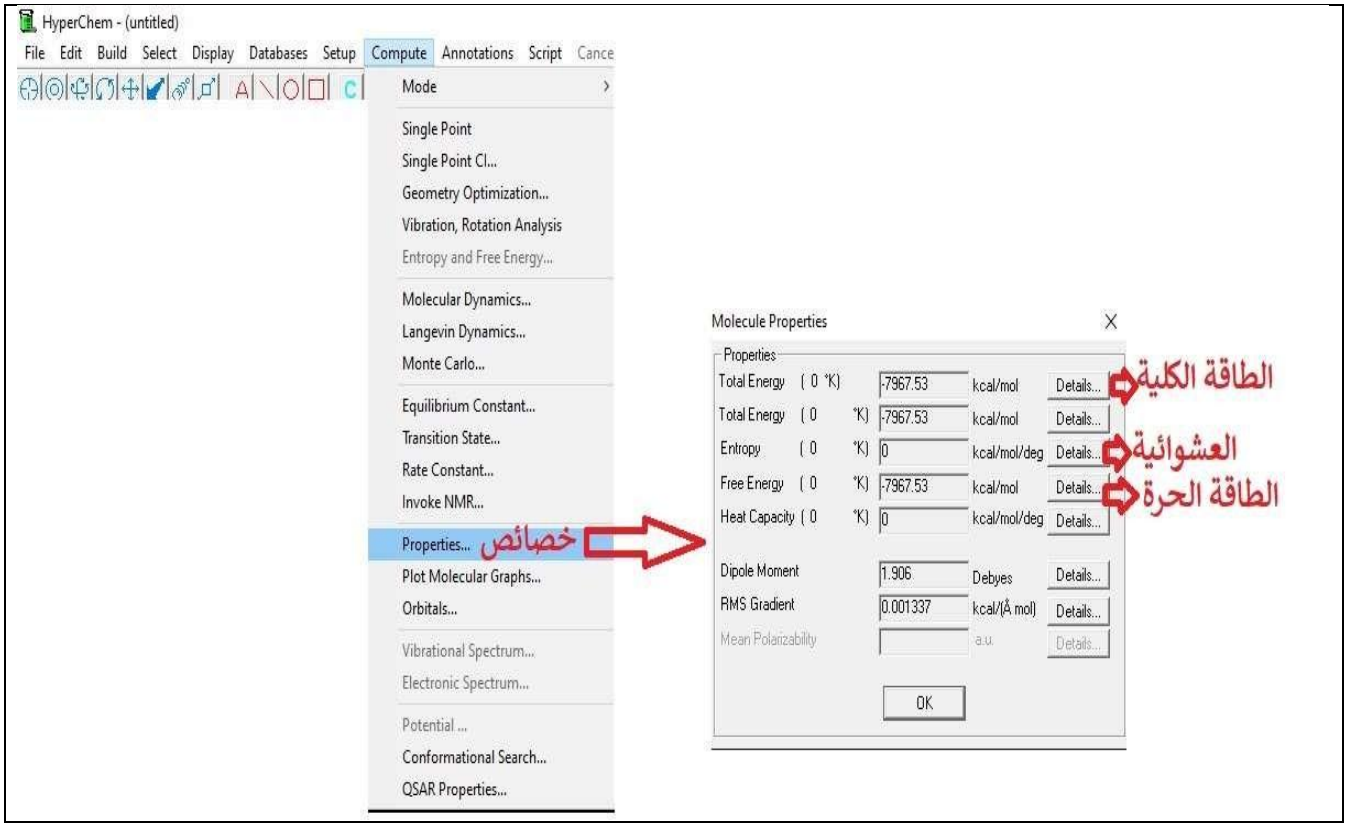
سلسلة العمليات الرياضية المتكررة التي تؤدي الى ايجاد تركيب الجزيئة المدروسة بالحد الادنى من الطاقة . (تعتبر هذه الخطوة أساس العمليات الحسابية التالية مثل حسابات الانتقالات الالكترونية وحسابات الانماط الاهتزازية.)

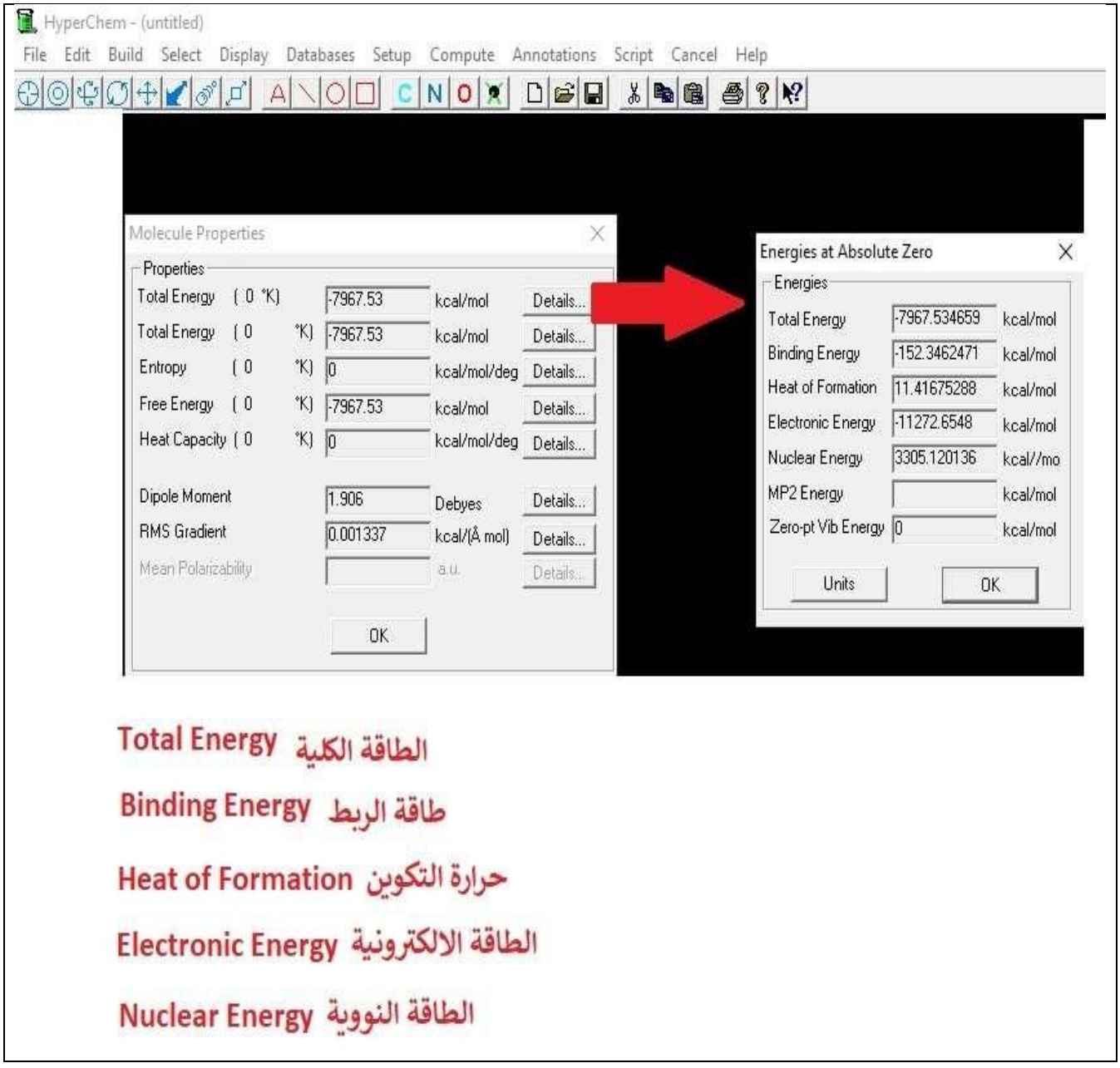
الجدول 3 يبين الطاقة الكلية المحسوبة بعدة طرق حسابية لبعضالجزيئات

الطريقة	الطاقة الكلية (كيلوسعرةلكل مول)	
الميكانيك الجزيئي MM+ :	-0.5855	جزيئة البنزين
شبه التجريبية : RM1	-19330	
(ab-initio) منذ البدء	-143963	
نظرية الكثافة الدالية DFT	-124120	

ويلاحظ من القيم أعلاه أن حسابات طريقةab- initio تعطي أقل مقدار من الطاقة الكلية مما يشير
الى استقرار الجزيئة وفقا لهذه الحسابات ويأتي بعدهاحسابات DFT ومن ثم الحسابات شبه التجريبية وفي المرتبة الاخيرة تأتي قيمة الطاقة الكلية المستحصلعليها من حسابات المي كانيك الجزيئي وهي الاعلىطاقة (الاقل استقرار) .

والاشكال التالية توضح نافذة قيم الطاقة الكلية


HyperChem - (untitled)
File Edit Build Select Display Databases Setup Compute Annotations Script Cance
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



Total Energy الطاقة الكلية

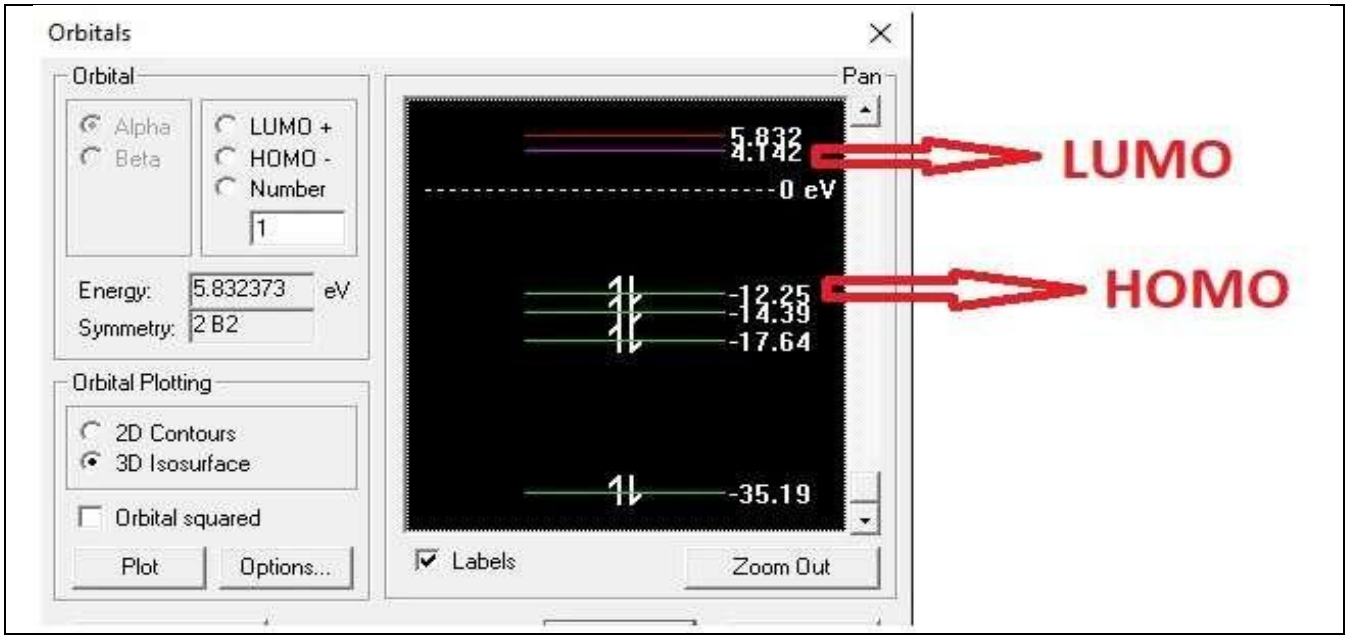
Binding Energy طاقة الربط

Heat of Formation حرارة التكوين

Electronic Energy الطاقة الالكترونية

Nuclear Energy الطاقة النووية

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



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

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

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 الكترونات) LUMO.

وهي كمية مهمة وتعبر عن الطاقةاللازمة لنقل الالكترون من المدار HOMO الى المدار LUMO .

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

وممكن تطبيقها على القيم في الشكل السابق

$E_{HOMO} = -12.25$

$E_{LUMO} = 4.142$

$\Delta E = 4.142-(-12.25)=16.392$ ev

جهد التأين(I) : الطاقة اللازمة لأزالة الالكترون 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 الكترون الى الذرة المتعادلة لتكوين ايون سالب الشحنة (في الحالة الغازية). وتحسب وفق العلاقة التالية

$$A = -E_{LUMO}$$

السالبية الكهربائية(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 تظهركلمة 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 المحددوالضغط على الزر الايمن للماوس فتظهر قائمةاوامر نختار منها analysis ويتضمن المعلومات التالية عن المركب

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

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

الاشكال التالية توضح عمل الامر ANALYSIS