

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI

D.J. Bekchanov, R.A. Eshchanov, A.X. Xaitbayev A.G. Eshimbetov

KOMPYUTER KIMYO

o‘quv qo‘llanma

Toshkent-2020

Taqrizchilar:

O.E. Ziyadullayev - k.f.d., professor (ChDPI);

M.A. Mahkamov - k.f.d., dotcent (O‘zMU).

D.J. Bekchanov, R.A. Eshchanov, A.X. Xaitbayev, A.G. Eshimbetov Kompyuter kimyo/o‘quv qo‘llanma

Ushbu o‘quv qo‘llanma 5110300 “Kimyo o‘qitish metodikasi” va 5140500 “*Kimyo*” bakalavriatura ta’lim yo‘nalishi talabalari uchun mo‘ljallangan bo‘lib, unda kompyuter kimyosi, zamonaviy molekulyar modellash usullari va kompyuter dasturlari haqida ma’lumotlar keltirilgan. Shuningdek, qo‘llanmada bir nechta yordamchi dasturlardan va kvant-kimyoviy hisoblash majmualaridan foydalanish bo‘yicha ko‘rsatmalar, mavzular bo‘yicha savollar hamda testlar keltirilgan bo‘lib, undan magistrant, doktorant va yosh ilmiy izlanuvchilar ham foydalanishlari mumkin.

Mualliflar:

k.f.d. D.J. Bekchanov

k.f.d. R.A. Eshchanov

k.f.d. A.X. Xaitboyev

k.f.n. A.G. Eshimbetov

So‘zboshi

Kompyuter kimyosi - kimyoning informatsion texnologiyalarsiz tasavvur qilish qiyin bo‘lgan sohasi bo‘lib, zamonaviy kimyoning ajralmas qismidir. Ushbu fan kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan cheklanib qolmasdan, o‘z ichiga empirik usullarda birikmalarning turli xil fizik-kimyoviy xarakteristikalar hisobi, moddalar reaksiya qobiliyatini baholash va biologik faolliklarini ifodalovchi matematik modellar tuzish hamda dinamik jarayonlarni modellashtirish kabi izlanishlarni qamrab olmoqda. Dunyo olimlari tomonidan turli xil kimyoviy, spektral va boshqa muammolar modellashtirish dasturlari yordamida yechilmoqda. Mazkur muammolarni hal qilishda zamonaviy DFT usullarini o‘z ichiga olgan Gaussian, ORCA, Firefly/GAMESS, Hyperchem kabi dasturlar keng qo‘llanilmoqda.

“Kompyuter kimyo” fani chet el universitetlarida “Компьютерная химия”, “Теоретическая и математическая химия”, “Химoinформатика”, “Computational chemistry”, “Molecular modeling”, “Chemoinformatics” kabi fanlar sifatida o‘qitilib kelinmoqda. Bu fanlarning hammasi kimyoviy birikmalarning ikki va uch o‘lchamli tuzilish formulalarini kompyuter dasturlarida hosil qilish, xossaxususyatlarini o‘rganish va olingan natijalarni vizuallashtirish hamda birikmalarning biologik faolliklarini o‘rganishga qaratilgan.

Ushbu o‘quv qo‘llanma 5110300 “Kimyo o‘qitish metodikasi” va 5140500 “Kimyo” bakalavriatura ta‘lim yo‘nalishi talabalari uchun kiritilgan “Kompyuter kimyo” hamda “Kimyoda kompyuter modellashtirish” fanlari o‘quv dasturlari asosida tayyorlandi. O‘quv qo‘llanma talabalarda sohaga oid bilim olish bilan birgalikda kompyuter dasturlaridan foydalangan holda o‘quv va ilmiy izlanishlar jarayonlarida yuzaga keladigan muammolarga mustaqil ravishda yechim topa olish ko‘nikmalarini shakllantirishga qaratilgan.

I bob. Kompyuter kimyo va kimyo ta'limi

1.1. Kompyuter kimyoning fan sifatida shakllanishi

Kompyuter kimyo fani kimyoning ancha yosh sohalaridan biri hisoblanadi. Uning yuzaga kelishiga kvant mexanikasi va kvant-kimyo fanlaridagi yutuqlar bevosita sababchi bo'lgan. Kanadalik olim Errol Revals "Computational chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics" (2003) kitobida yozishicha, kvant-mexanikasining paydo bo'lishiga Shredinger tenglamasi sabab bo'lgan bo'lsa, ushbu tenglamaning Hyukkel tomonidan sodda ko'rinishda kimyoga kirishi kvant-kimyo fanining shakllanishiga sabab bo'lgan. Xartri, Fok va Rutanlar tomonidan taklif qilingan Shredinger to'liq tenglamasining bir elektronli yondashuvga asoslangan yechimi yarim empirik va noempirik kvant-kimyoviy hisoblash usullarining asosini tashkil qildi. Ushbu fanning shakllanishida yana Hund, Malliken, Lauvdin, Sleyter, Popl, Parizer, Dyuar va boshqa olimlar muhim ro'l o'ynaganlar. Fukui birikmalarning reaksiya qobiliyatini baholashda chegaraviy molekulyar orbitallar muhim ahamiyat kasb etishini aniqladi va ular 1981 yilda Hoffman bilan birgalikda Nobel mukofoti sovrindori bo'lishgan. Nemis olimi Tim Klark (Tim Clark) 1985 - yili o'zining "A handbook of computational Chemistry: A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations" monografiyasini chop qildirib, go'yoki "Kompyuter kimyo" fan sifatida shakllanib ulgurganini e'tirof etgan bo'ldi.

Keyinchalik zichlik funksionali nazariyasiga (ZFN) asoslangan hisoblash usullarining yaratilishi kompyuter kimyosida keskin burilish yasadi va ZFN avtorlari Valter Konni dunyoga tanitdi. V. Kon (Walter Kohn) va J. Popl (John Pople) 1998 yilda mos ravishda zichlik funksionali nazariyasi va Gaussian hisoblash majmuasi uchun Nobel mukofoti sovrindori bo'ldi.

Korvin Xansh tomonidan asos solingan QSAR sohasi kompyuter kimyoda birikmalarning tuzilish formulalari asosida yangi parametrlarning aniqlanishiga va ularning biologik faolligini bashorat qilishda qo'llanilishiga olib keldi hamda yangi turdagi hisoblash majmualarining (*In Silico* sohasining) yaratilishiga sabab bo'ldi.

Bugungi kunda informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo'llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Informatsion texnologiyalar rivojlanishi tarixiga bog'liq holda yaqin o'tmishga nazar solsak, 1960 - 1970 yillarda bitta hisoblash usuli bitta majmuani tashkil qilgan.

IBM370/195, CDC7600 va UNIVAC1110 kompyuterlari soniyasiga 500 ming - 2 million (o'rtacha 10^5) operatsiya bajarangan. Ushbu kompyuterlarda bitta hisoblash usulida berilgan geometriya maqbullashtirilmasdan (inglizchada: Single point calculations) hisoblashlar bajarilgan, jumladan, birikmaning umumiy energiyasi, dipol momenti, atomlardagi zaryad taqsimotlari, orbital energiyalari va shu kabi kattaliklar aniqlangan. Lekin geometriya optimallashtirilganidan keyingi hisoblangan xususiyatlar oldingi hisoblangan usuliyatlardan farq qilishi mumkin.

1.1-rasm. IBM firmasi tomonidan hajmi 5 Mb bo'lgan qattiq diskning mashinaga yuklanishi (1956 - yil).



1970 - yillardan boshlab bir nechta hisoblash usullarini o'z ichiga olgan majmualar yaratildi. Shulardan eng mashhuri – Gaussian (GAUSSIAN70) programmasi 1970-yilda J. Popl tomonidan yaratilgan. Undan keyin HONDO5 (1976), AMPAC (1985) va MOPAC (1989) programmalari paydo bo'lgan. IBM firmasi tomonidan IBM intel80286 (1982-yil, CPU 6 MHz), IBM intel 80386 (1985-yil, CPU 12-40 MHz), IBM intel80486 (1989-yil, CPU 16-150 MHz) shaxsiy kompyuterlarining yaratilishi kvant-kimyoviy hisoblashlarning ancha rivojlanishiga olib keldi. Ya'ni, kam sonli atomlardan tarkib topgan birikmalar uchun noempirik va DFT hisoblashlarini shaxsiy kompyuterlarda amalga oshirish imkoniyatlari yuzaga keldi.

IBM intel 80586 (Pentium I) kompyuterlarining yaratilishi bilan modellashtirish jarayonlarida noempirik va DFT hisoblash usullari yanayam keng qo'llanila boshladi hamda kvant-kimyosida yarim empirik hisoblash usullariga zaruriyat kamaydi.

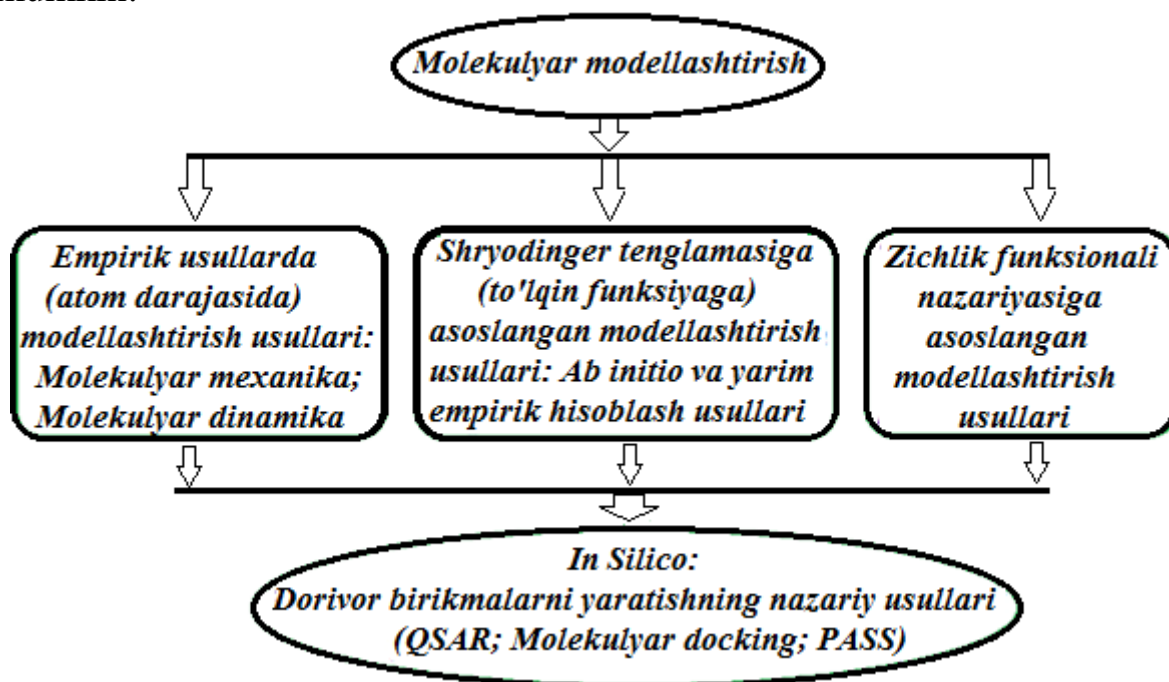
Zamonaviy shaxsiy kompyuterlar ~ 50 atomdan tarkib topgan birikmalarni DFT usulida hatto katta bazis to'plamlari bilan

geometriyalarini maqbullashtirish orqali hisoblash imkonini beradi. Ular soniyasiga milliard (10^9) o'preatsiyalarni bajaradi (flops). Superkompyuterlar esa soniyasiga kvadrillion (10^{15} va undan ortiq) o'preatsiyalarni bajarishga qodir.

Hozirgi paytda kompyuter kimyosi – kimyoning jadal, shiddatli rivojlanayotgan sohalaridan biridir. AQSH va Yevropaning yetakchi universitetlarida “Kompyuter kimyosi yoki Molekulyar modellashtirish” markazlari faoliyat yuritmoqda. Sohaga oid 20 dan ortiq monografiyalar mashhur olimlar tomonidan chop qilingan, 30 ga yaqin impakt faktorga ega bo'lgan ilmiy jurnallar mavjud.

Kompyuter kimyosi chet ellarda “Computational chemistry”, “Molecular modeling”, “Компьютерная химия”, “Математическое моделирование” kabi fanlar sifatida o'qitilmoqda va u hisoblashlarning qvant-kimyoviy usullaridan tashqari molekulyar mexanika, molekulyar dinamika, molekulyar doking va QSAR sohalarini ham o'z ichiga olmoqda. *Bugungi kunda “Kompyuter kimyosi” yoki “Kimyoda molekulyar modellashtirish” deganda – kimyoviy birikmalarning ikki va uch o'lchamli (2D va 3D) tuzilish formulalarini kompyuter dasturlarida hosil qilish hamda ularning elektron, energetik, spektral va boshqa ko'rsatkichlarini (parametrlarini) kompyuter dasturlarida hisoblash, shuningdek, olingan natijalarni vizuallashtirish tushuniladi.*

Kompyuter kimyosi yoki molekulyar modellashtirish ishlarida qo'llanilayotgan usullarni grafik ko'rinishida quyidagicha ifodalash mumkin:



1.2. Kimyo ta'limida kompyuter dasturlarining o'rni

Zamonaviy kimyo ta'limida kompyuter dasturlarining o'rni beqiyosdir. Avvalo, kimyoviy birikmalar (murakkab moddalar) tuzilishini uch o'lchamli (3D) ko'rinishda namoyish etish o'quvchilarning birikmalarning fazoda joylashishi (stereokimyo) haqidagi bilim va ko'nikmalarini oson va tez qabul qilishiga olib keladi. Bundan tashqari, internet resurslarida kimyo (taqdimotlar: www.ppt4web.ru/khimija, 3D Animations for Chemistry teaching: www.quimica3d.com/, Chemistry animations: www.klte.hu/~lenteg/animate.html, PhET: Free online physics, chemistry, biology, earth science and math: <https://phet.colorado.edu>, 100 экспериментов по химии: www.chemicum.com) ta'limiga oid mavzulashtirilgan ko'rgazmali materiallar, animatsiyalar va videomateriallar mavjud bo'lib, ular ham o'quvchilarning kimyo sohasidagi bilim va ko'nikmalari oshishiga xizmat qilishi mumkin. Shuningdek, ta'kidlangan ko'rgazmali (www.chemicum.com) materiallar kimyo darsliklariga kiritilgan laboratoriya mashg'ulotlarini ham o'z ichiga olgan bo'lib, videomateriallar bilan tanishish orqali amaliy darslarni o'tkazishdan oldin bajariladigan vazifalarni to'liqroq o'rganish imkonini beradi.

Kimyo va kimyoni o'qitish metodikasi bakalavr yo'nalishi talabalari "Kompyuter kimyosi" fani bilan tanishish jarayonida birikmalarning 2D tuzilish formulalarini hosil qilishib, ularning foiz tarkibini hisoblaydigan hamda sistematik nomenklatura bo'yicha nomlab beradigan dasturlar bilan tanishadilar. Bundan tashqari, birikmalarning 3D geometriyalarini hosil qilishda, geometrik, elektron va energetik parametrlar hisobida qo'llaniladigan kompyuter dasturlari bilan tanishadilar hamda ularda mustaqil ishlash ko'nikmalari shakllanadi. Shuningdek, talabalar dunyo miqyosida ta'lim jarayonida keng qo'llanilayotgan PhET simulations (<https://phet.colorado.edu>) va crocodilechemistry (Yenka's virtual labs: www.yenka.com) kabi dasturlar bilan tanishadilar.

Kompyuter dasturlari kimyo yo'nalishi magistrantlari va yosh ilmiy izlanuvchilarning asosiy ishchi quroli bo'lib, kundalik o'qish (ish) jarayonlarida turli xil birikmalarning fazoviy tuzilishi, reaksiya qobiliyati, biologik faolliklari bilan bog'liq muammolarni o'rganishda, ya'ni nazariy bilimlarini mukammallashtirishda hamda ko'rgazmali taqdimotlar tayyorlashlarida muhim ahamiyat kasb etadi.

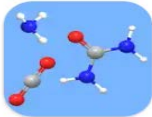


Kimyoda qo'llaniladigan kompyuter dasturlarini shartli ravishda uchta kategoriyaga bo'lish mumkin:

1. Yordamchi dasturlar (interfeyslar): ChemWin, IsisDraw, ChemOffice, Facio, MaSK, Avagadro, WinMostar, GaussView, ChemCraft va boshqa dasturlar.
2. Hisoblash majmualari: Gaussian, Gamess, ORCA, Firefly (PC Gamess), ADF, Spartan, Hyperchem, Mopac2012, ChemOffice va b.
3. In Silico sohasida qo'llaniladigan dasturlar (PASS, QSAR/QSPR, Molekulyar Docking – AutoDock, Dock, DOT, DockVision FRED, FlexiDock, GRAMM, ICM-Dock dasturlari).

Ma'lumki, kimyoga oid kompyuter dasturlari uchun "Demo", "Trial", "Free", "Commercial" va "Academic" kabi litsenziya turlari mavjud. "Demo" va "trial" – ma'lum muddat (1-3 oy) mobaynida kompyuterga o'rnatilib ishlaydigan, dasturning ko'rgazmali varianti hisoblanadi. "Free" – programmaning bepul ekanligini ifodalaydi. "Commercial" – pullik programma. "Academic" – ilmiy izlanishlar olib borayotgan davlat tashkilotlari uchun bepul yoki chegirmali pullik variantdagi dastur (dasturni olish uchun tashkilot elektron pochta orqali murojaat qilinadi!).

Informatsion texnologiyalarning rivojlanishi hamda bugungi kunning talab va takliflaridan kelib chiqqan holda ayrim kompyuter dasturlarining android (smartfonlarda ishlovchi) versiyalari yaratilgan. Shuningdek, smartfonlar uchun mo'ljallangan kimyo ta'limida qo'llanilishi mumkin bo'lgan 200 dan ortiq dasturlar "Play market"da mavjud. Shulardan ayrimlari 1-jadvalda keltirilgan.




1-jadval. Kimyoga oid qo'l telefonlari (smartfonlar) uchun yaratilgan dasturlar (play market asosida)

№	Dasturning nomi	Belgisi	Dasturning imkoniyatlari
1	Kimia Organik		Organik reaksiyalar va ular haqida ko'plab ma'lumotlar beradi.
2	Chemistry Advisor		Kimyoviy reaksiyalarni davom ettirish reaksiya haqida ma'lumotlar beradi.
3	Химические элементы и Периодическая таблица - Тест		Davriy jadvalning turli ko'rinishlarini o'zida mujassamlashtirgan. Elementlarning barcha xossalari aks ettirilgan.











1-jadval davomi

4	Химия		Bu dasturda kimyoga oid ko'pgina ma'lumotlar bor. Yana davriy jadval, nisbiy elektromanfiylik va boshqa parametrlar keltirilgan.
5	Molar Mass Calculator		Dastur yordamida turli moddalarda molekulyar massani hisoblash, undan modda miqdoriga va massaga o'tish kabi amallarni bajarish mumkin.
6	Молькулятор		Moddalar molekulyar massalarini oson hisoblaydi.
7	Chem Equation Balance		Kimyoviy reaksiyalarni yozishning qulay usuli bo'lib, reaksiya koeffitsiyentini qo'yib beradi.
8	Углеводороды и формулы: Тест по органической химии		Organik moddalar, uglevodlar, ularning xossalari va olinishi haqida ko'plab ma'lumotlar beradi.
9	Химические Формулы Викторина		Bu dastur bilan kimyodan olingan bilimlarimizni mustahkamlash va tekshirish imkoniyatiga ega bo'lamiz.
10	Химия Х10 — задачи и реакции		Kimyo fanidan turli darajadagi masala va mashqlar.

1-jadval davomi

11	Таблица Менделеева 2019. Химия в твоём кармане		Davriy jadvalning turli ko‘rinishlarini o‘zida mujassamlashtirgan. Elementlarning barcha xossalari aks ettirilgan.
12	Таблица Менделеева 2020		Davriy jadvalning turli ko‘rinishlarini o‘zida mujassamlashtirgan.
13	Таблица валентностей		Elementlarning valentligini ko‘rsatadi.
14	Химия – весь школьный курс		Mavzulashtirilgan programma.
15	Химические элементы		Kimyoviy elementlar haqida ma’lumot beradi (olinishi xossasi ishlatilishi va h.k).
16	Химические вещества		Organik va noorganik moddalarning nomini topish programmasi.
17	Аминокислоты		Barcha turdagi amino kislotalarning formulasi mavjud.
18	Химические лаборатория		Kimyoviy laboratoriyalardagi reaksiya olib borishni simvollar bilan ifodalaydi.

1-jadval davomi

19	Atomas		Aylana atrofidan berilgan elementni tanlash kerak (O‘yin).
20	Химия 8 класс		8-sinf darslik
21	Elements–periodic table		Tablitsadagi elementlarning birortasi tanlansa, u haqida ma’lumot beradi
22	Learn Chemistry – notes, dictionary, periodic table		Kimyo kursini o‘rganuvchilar uchun dastlabki ma’lumotlar.
23	Find element		Jadvaldan elementni topish o‘yini.
24	Element Bank. periodic table		Tanlangan elementning fizik xossasi, kristalining rasmi keltiriladi.
25	Органическая химия. теория		Bazasidagi tanlangan element haqida ma’lumot beradi.
26	ChemEx 3D lite.		Jadvaldagi tanlangan elementning 3D strukturasi ko‘rsatadi.
27	Викторина по химия		Kimyoga oid moddalarni topish kerak bo‘ladi.
28	CHEMIST-Virtual Chem Lab		Virtual laboratoriya.

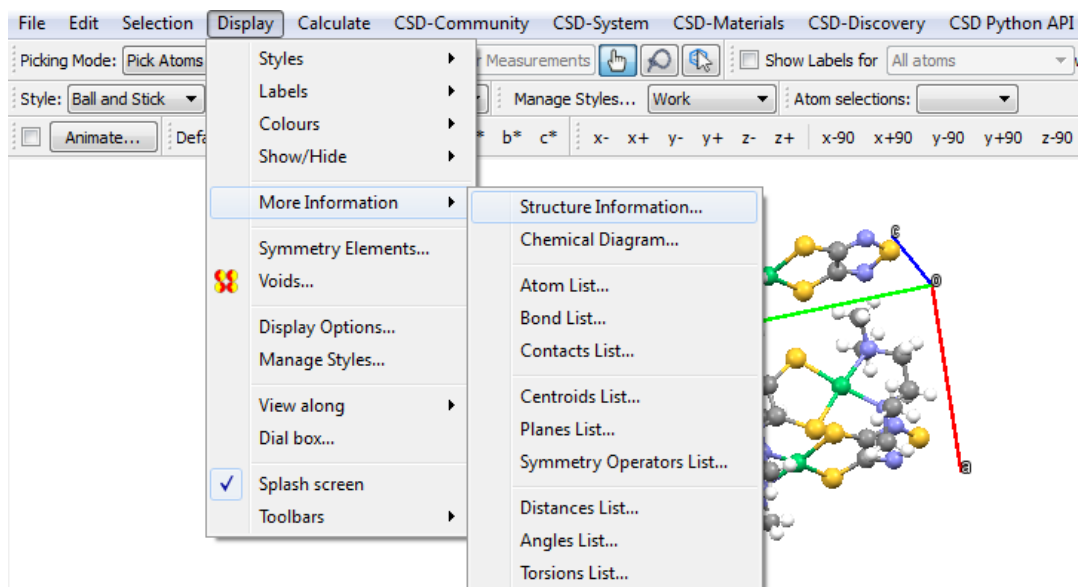
1.3. Kimyoga oid elektron bazalar

Informatsion texnologiyalar rivojlanishi natijasida hujjatlar qog‘ozlardan elektron shaklga ko‘chmoqda. Kimyo ta’limida elektron bazalarning o‘rni juda katta. Birorta kimyoviy birikma haqida ma’lumotlar

zarur bo'lsa, internet manbalariga murojaat qilgan holda juda tez fursatda kerakli ma'lumotlarni olish mumkin. Masalan, www.google.com qidiruv tizimida "Toluene (toluol)" deb yozadigan bo'lsak, u Wikipedia (www.wikipedia.org), PubChem (www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov), www.study.com, www.worldmolecules.com, www.sigmaaldrich.com kabi internet sahifalarida jamlangan ma'lumotlarni taqdim qiladi. Oxirgisi orqali bizni qiziqtirgan moddaning ayni paytdagi narxi bilan ham tanishib olishimiz mumkin.

Internet resurslarida yetakchi nashriyotlar tomonidan chop qilinadigan ilmiy jurnallar, kitoblar, ensiklopediyalar va ma'lumotnomalar (spravochniklar) elektron shaklda qo'yilgan. Turli sohalarga tegishli ilmiy jurnallar www.sciencedirect.com internet sahifasida jamlangan. www.chemweb.com internet sahifasida kimyogarlar uchun kerakli ma'lumotlar yoritilgan. www.rcsb.org va www.ndbserver.rutgers.edu internet sahifalarida oqsillar hamda nuklein kislotalar bo'yicha elektron bazalar keltirilgan. Makromolekulalarni (*.pdb – protein data bank kengaytirgichli fayllarni) yuklab olib, Avogadro, Mercury, Hyperchem, Abolone, VMD va boshqa dasturlar yordamida 3D tuzilishini ko'rish mumkin.

Shu o'rinda Mercury dasturi haqida ham to'xtalsak. Ushbu dastur Rentgen tuzilish tahlili (RTT) usulida aniqlangan birikmalarning 3D tuzilishlarini tahlil qilish imkoniyatini beradi. RTT usulida aniqlangan hamma (monokristal hosil qilgan) birikmalar Kembrij kristallografik ma'lumotlar bazasiga (Cambridge crystallographic data center – www.ccdc.cam.ac.uk) qo'shib (depozit qilib) boriladi va depozit raqami olinadi. Ushbu bazada birikmalar *cif (crystallographic information file) kengaytirgichida saqlanadi. CCDC bazasida jamlangan birikmalar orasidan ConQuest dasturida izlash orqali kerakli birikmani yoki unga o'xshash strukturalarni topish mumkin. CCDC bazasidan olingan har bir fayl birikma kim tomonidan o'rganilganligi (avtorlar), qaysi ilmiy jurnalda chop qilinganligi kabi ma'lumotlarni jamlagan. Mercury dasturida yuqoridagi ma'lumotlarga qo'shimcha ravishda birikma kristall katakchasi o'lchami va tuzilishi, H-bog'lar hamda Van-der-Vaals radiuslari haqida ma'lumotlar olish mumkin. Birikmani bir nechta xil ko'rinishda vizuallashtirish imkoni bor. Atomlararo masofa, valent va torsion burchaklarni tahlil qilish mumkin.



RTT usuli bilan birgalikda yadro magnit rezonansi (YaMR), infraqizil (IQ), ultrabinafsha (UB), fotoelektron (FES), elektron transmission (ETS) spektroskopiya usullari va polyarografiya metodi kvant-kimyoning “eksperimental” usullari deb yuritiladi. Bunday taklif rossiyalik taniqli olim V.F. Traven kitoblaridan birida keltirilgan (В.Ф. Травень. Электронная структура и свойства органических молекул, 1989). Bu usullardan olingan ma’lumotlar hisoblash usullari qanchalik darajada tajriba ma’lumotlarini to’g’ri ko’rsatayotganligi baholab, keyingi hisob-kitoblarni davom ettirish uchun xulosalar qilish imkonini beradi.

Nazorat savollari va topshiriqlar.

1. Flops nima? Kompyuteringizning soniyasiga nechta operatsiya bajarishini toping. ($[chastota \times MHz] \times [Yadro\ soni] \times 4 \times 10^6 = ?\ o/s$)
2. Superkompyuterlar nima?
3. *.cif va *.pdb fayl kengaytirgichlari nimani ifodalaydi?
4. Kimyoga oid Android dasturlari bilan tanishib chiqing. Dasturlarda qo’llanilgan pedagogik usullarni aniqlang.
5. www.ccdc.com internet sahifasi bilan tanishib, bazada nechta birikma haqida ma’lumotlar jamlanganligini aniqlang.
6. www.zinc.docking.com internet sahifasi bilan tanishib, bazada nechta birikma haqida ma’lumotlar jamlanganligini aniqlang.
7. www.chemweb.com yoki kimyoga oid boshqa internet sahifalari tuzilishi bilan tanishib chiqing.
8. Oqsil va proteinlar 3D tuzilishlarini aniqlashda qo’llanilayotgan fizikaviy tadqiqot usullarini toping.

II Bob. Hisoblashlarning empirik usullari

2.1. Molekulyar mexanika

Molekulyar mexanika usuli tajribada aniqlangan ma'lumotlar asosida hisoblashlar olib borilganligi uchun "empirik usullar" deyiladi. Bundan tashqari, molekulyar mexanika usullari "kuch maydonlari" deb ham aytiladi. Bunday deyilishining asosiy sababi, avvalo, Nyutonning uchinchi ($F=-F$) qonuni bilan bog'liq, ya'ni kimyoviy bog'ni cho'zish uchun kuch (F) ta'sir qilinsa darhol cho'zilishga qarshi kuch ($-F$) yuzaga keladi. Yana shuningdek, sistema energiyasi va bog' uzunligi (valent, torsion burchak) bog'liqligini ifodalovchi potentsiallarning (Morze potentsiali, Lennard-Jons potentsiali va b.) hamda infraqizil spektroskopiyasida guruhlar to'lqin sonini aniqlash formulasidagi bog' doimiysining (k – force constant) qo'llanilishi bilan bog'liqdir.

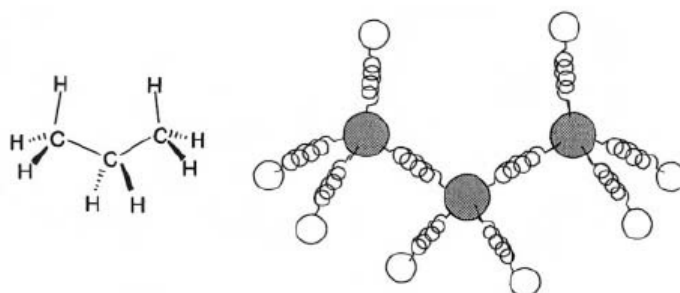
Molekulyar mexanika nazariyalari o'tgan asrning 60-yillarida T. Xill va A.I. Kitaygorodskiylar tomonidan yaratilgan. Molekulyar mexanika terminini fanga kim kiritgani haqida turli manbalarda turlicha ma'lumotlar mavjud. Ayrim ma'lumotlarda 1958-yilda L. Bartell tomonidan taklif qilingan deyilsa, boshqalarida birinchi marta Alder va Weynrayt (Wainwright)lar tomonidan 1957-yilda molekula atomlarining tebranishini hisoblash uchun qo'llanilgan deyilgan. Ammo molekularga mexanik tizim ko'rinishida qarash va ularning energiyalarini klassik mexanika nuqtai nazaridan hisoblash takliflari 1930-yillardan boshlangan.

1960-yillarga kelib birikmalarning kristall tuzilishlari, infraqizil (IQ) spektrlari va boshqa usullarda aniqlangan tajriba ma'lumotlari hisoblash usullarining aniqligini baholash bilan birgalikda yangi nazariy usullar yaratilishida salmoqli o'rin tutdi. Shuningdek, ushbu davrga kelib sikloalkanlarning konformatsiyasi ko'pchilik olimlar muhokamasida edi. Yarim empirik va noempirik usullar kompyuter imkoniyatlarining cheklanganligi sababli sikloalkanlarning konformatsiyasi haqida xulosaga kelish imkonini bermasdi.

Birinchi molekulyar mexanika tipidagi hisoblashlar Hendrikson (J.B. Hendrickson) tomonidan 1961 va 1964 yillarda sikloalkanlarning ($C_5 - C_8$) konformatsiyalarini o'rganish uchun bajarilgan. Undan keyin, K.B. Viberg (K.B. Wiberg) tomonidan 1965-yilda MM tipidagi hisoblashlar amalga oshirilgan. Keyinchalik bir nechta guruh olimlar tomonidan MM tipidagi hisoblashlar olib borilgan. Ancha mukammal empirik hisoblash usuli - MM1 1973 yilda N.L. Ellinjer (N.L. Allinger) tomonidan taklif qilingan. U yaratgan MM1 usuli - sikloalkanlar hisobi uchun atigi 1-2 daqiqa

sarflagan. U 1977-yilda MM1 usulini yanada mukammallashtirgan holda MM2 (uning MMP2 varianti ham yaratilgan), 1989-yilda MM3, 2004-yilda esa MM4 usullarini taklif qildi. Shuning uchun ham empirik hisoblashlar sohasida Ellinjerning o‘rni katta.

2.1-rasm. Molekulyar mexanika sohasida ilmiy izlanishlar olib borgan Norman Ellinjer (N.L. Allinger, 1928-2020) va uning ayrim monografiyalari. U 470dan ortiq ilmiy ishlar shop etgan va ushbu ishlariga 222 mingdan ortiq havolalar (ing: citations) mavjud. Olimning Xirsh indeksi (h-index) 72).



2.2-rasm. Propan molekulasida kimyoviy bog‘larning prujinada ifodalanishi

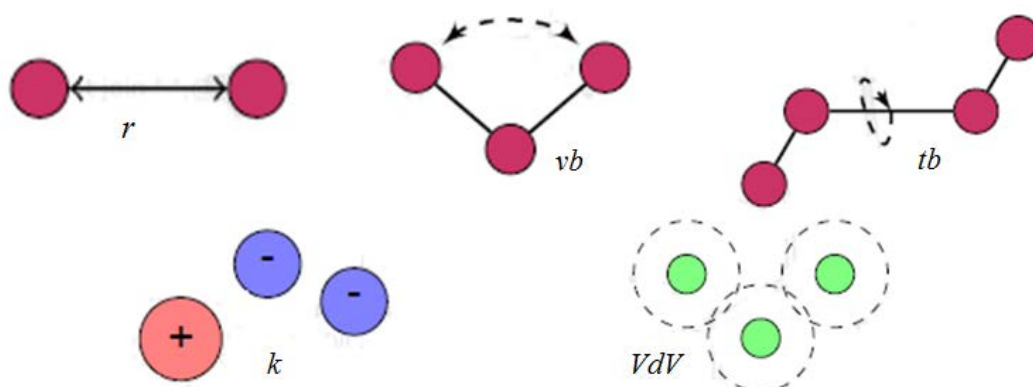
Molekulyar mexanika atom darajasidagi modellashtirish usulidir. Molekulyar mexanika usulida birikmalar mikroskopik mexanik tizimlar (Nyuton zarrachalari) deb qaraladi. Atomlar go‘yoki o‘zaro mexanik

prujina orqali bog‘langan (2.2-rasm) va ularning fazoda joylashishi mexanik kuchlar (atom potentsiallari) yordamida nazorat qilinadi.

Bog‘lanmagan atomlar orasidagi masofa ular orasidagi (dipol-dipol, zaryad-zaryad) ta’sirlashuvlar - Kulon va Van-der-Waals tenglamalari yordamida optimallashtiriladi.

Demak, MM usullarida umumiy potensial energiya valent bog‘ cho‘zilish energiyasi (E_r), valent burchak (E_{vb}) va torsion burchaklarning deformatsiya energiyalari va bog‘lanmagan atomlar (guruhlar) orasidagi elektrostatik (k) hamda Van-der-vaals ta’sirlashuvlari energiyalari yig‘indisi sifatida hisoblab topiladi:

$$E = \sum E_{\text{bog}'} + \sum E_{vb} + \sum E_{tb} + \sum E_{VdV} + \sum E_{\text{Kulon}}$$

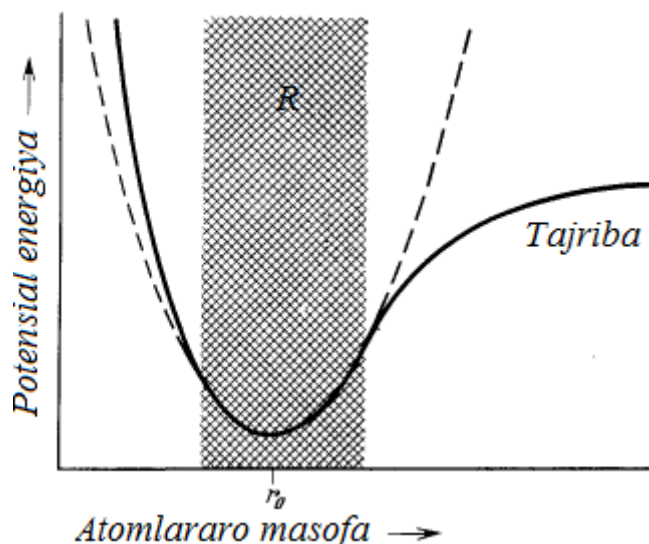


Ellinjer mexanikasida va boshqa ko‘plab MM usullarida kimyoviy bog‘ cho‘zilishi energiyasini ifodalashda Guk qonuniga asoslangan formula qo‘llaniladi:

$$E_r = \frac{k}{2} (r - r_0)^2,$$

bu yerda k – o‘zgarmas kattalik (force constant), r_0 – parametrlashda kiritilgan ideal bog‘ uzunligi va r – qaralayotgan birikmadagi ideal bog‘ uzunligidan farq qiluvchi, maqbullashtirish natijasida aniqlangan (real) bog‘ uzunligi.

MM usullarida tajribada aniqlangan bog‘ uzunliklari kimyoviy bog‘ cho‘zilish energiyasini (E_r) hisoblash formulasiga ideal bog‘ uzunligi (r_0) sifatida kiritilgan. Masalan, sp^3 gibridlangan C atomlari orasidagi C-C bog‘, sp^2 gibridlangan C atomlari orasidagi C=C bog‘ va sp gibridlangan C atomlari orasidagi C≡C bog‘ uzunliklari uchun mos ravishda 1.508, 1.333 hamda 1.200 Å qiymatlari kiritilgan.



2.3-rasm. Atomlararo masofa va energiya bog‘liqligini ifodalovchi Morze potentsiali. Uzun egrichiziq Guk qonuniga mos keluvchi potensial funksiya. *R* – organik birikmalardagi valent bog‘ uzunliklari sohasi.

MM usuli programmalarining ayrimlarida (MMFF94 va MMFF94s usullarida) C atomlari va boshqa atomlarning gibridlanish holati hamda strukturasi o‘ziga xos xususiyatlarini to‘liq namoyon etishi uchun parametrlash jarayonida qaytadan raqamlangan (2.1-jadval). Masalan, har bir sinf birikmalaridagi C atomining elektron tuzilishlarini inobatga olgan holda C atomi uchun 15 ta raqamlash kiritilgan. Alkenlardagi sp^2 -gibridlangan C atomi karbonidagi sp^2 -gibridlangan C atomidan farq qilishi maktab kimyosidan ma’lum. Kislorod atomi uchun 7 xil, N atomi uchun 10 xil raqamlash kiritilgan.

Boshqa bir guruh MM usullarida yuqoridagi farqlashlar ramzlar (simvollar) bilan belgilangan. Masalan, CVFF (Consistent valence force field) usulida H atomlari h (C, Si atomi bilan bog‘langan H), hc (C atomi bilan bog‘langan H), hi (imidazol halqasidagi H), hn (N atomi bilan bog‘langan H), ho (O atomi bilan bog‘langan H), hp (P atomiga bog‘langan H), hs (S atomiga bog‘langan H), hw (suv molekulasidagi H) va h+ (kationlardagi H atomi) simvollar bilan belgilangan. CVFF usulida C atomi 27 xil, N atomi 25 xil va O atomi 10 xil simvollar bilan farqlangan.

MM hisoblash dasturlarida geometriyalarni tayyorlash jarayonida AB tizimning (molekulaning) A va B atomlari orasidagi masofa 10 \AA qilib ko‘rsatilsa ham dastur hisoblash natijasida ular orasidagi masofani ideal bog‘ (r_0) uzunligiga yaqin masofaga juda qisqa fursatda olib keladi.

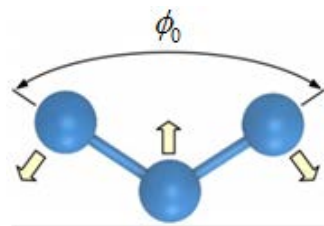
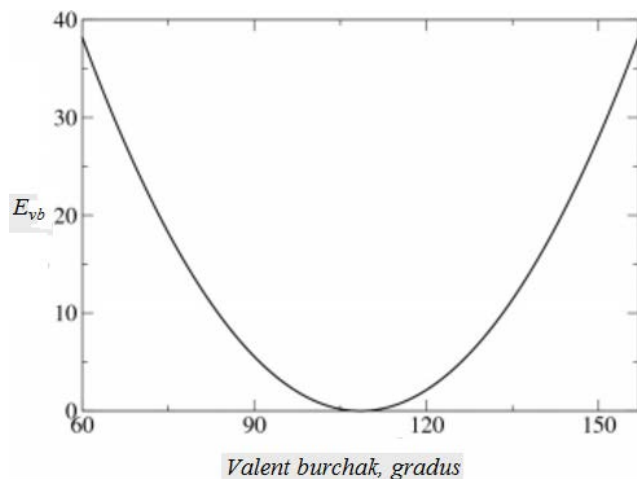
2.1-jadval. MM usulida C, O, N va H atomlarining turlari va raqamlanishi

Raqam	Simvol	Tavsifi	Raqam	Simvol	Tavsifi
1	C	sp ³ -uglerod	39	N+	sp ³ -N, R ₄ N ⁺
2	C	sp ² -uglerod, alken	40	N	sp ² -azot, pirrol
3	C	sp ³ -uglerod, C=O(N)	43	N	Azoksi, -N=N-O
4	C	sp-uglerod	45	N	Azid
22	C	siklopropan	46	N	Nitro, -NO ₂
29	C·	Radikal	72	N	Imin, oksim, =N-
30	C+	karbokation	6	O	sp ³ -kislород
38	C	sp ² -uglerod, siklopropen	7	O	sp ² -kislород, C=O
50	C	sp ² -uglerod, aromatik	41	O	sp ² -kislород, furan
56	C	sp ³ -C, siklobutan	47	O ⁻	Karboksilat
57	C	sp ² -C, siklobuten	49	O	Epoksi
58	C	Karbonil, siklobutanon	69	O	Amin oksid
67	C	C=O, siklopropanon	70	O	Keton
68	C	Karbonil, keten	5	H	Vodorod
71	C	Keton uglerodi	21	H	Spirtlardagi, OH
8	N	sp ³ -azot	23	H	Amin, NH
9	N	sp ³ -azot, amid	24	H	Karboksil, COOH
10	N	sp-azot	28	H	enol yoki amid
37	N	Azo yoki piridin, -N=	48	H	ammoniy

Valent burchak deformatsiyasi energiyasini ifodalashda quyidagi sodda formuladan foydalanilgan:

$$E_{vb} = \frac{k_i}{2} (\phi_i - \phi_0)^2$$

bu yerda, ϕ_0 – ideal burchak, ϕ_i – hisoblash jarayonida aniqlangan valent burchak, k – o‘zgarmas kattalik.



2.4-rasm. Valent burchak va uning deformatsiyasi energiyasini ifodalovchi grafik

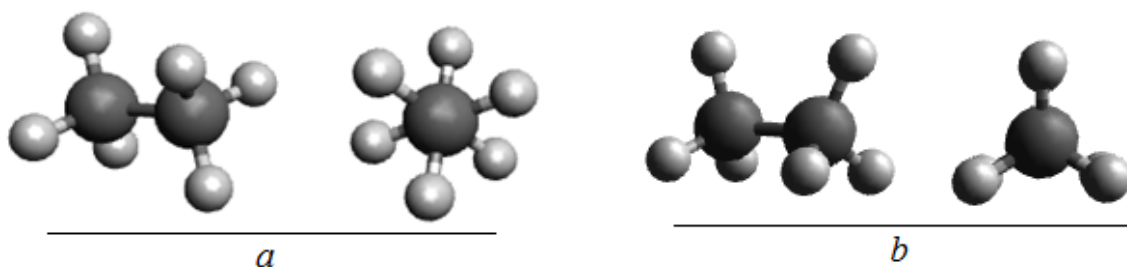
Ayrim MM programmalarida vb kattaliklarini tajribadagi vb kattaliklariga yaqinlashtirish maqsadida yuqoridagi ifoda mukammallashtirilgan:

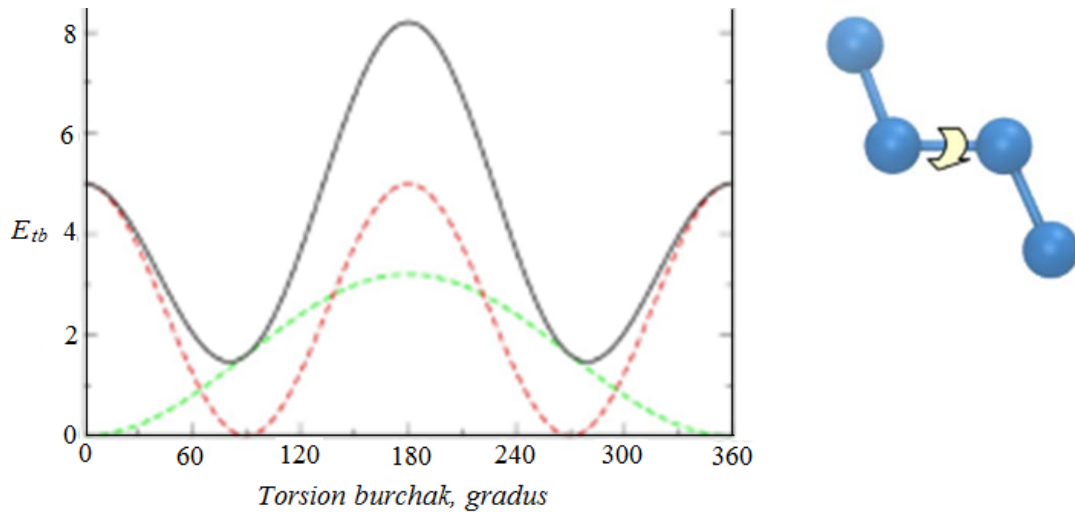
$$E_{vb} = \frac{k_i}{2} (\phi_i - \phi_0)^2 \left(1 - k' (\phi_i - \phi_0) - k'' (\phi_i - \phi_0)^2 - k''' (\phi_i - \phi_0)^3 - k'''' (\phi_i - \phi_0)^4 \dots \right)$$

Torsion bog' deformatsiyasi energiyasi (E_{tb}) quyidagi ko'rinishdagi ifodalar yordamida aniqlanadi:

$$E_{tb} = \left(\frac{V_1}{2} \right) (1 + \cos(\omega)) + \left(\frac{V_2}{2} \right) (1 - \cos(2\omega)) + \left(\frac{V_3}{2} \right) (1 + \cos(3\omega))$$

bu yerda, V_1, V_2, V_3 – bir-biridan farq qiluvchi o'zgarmas kattaliklar. To'yingan uglevodorodlarning energetik minimum (a) va maksimum (b) holatlariga mos konformatsiyalarni to'g'ri aks ettirish uchun yuqoridagi ifodada $\cos(\omega)$ trigonometrik funksiyasi qo'llanilgan.





2.5-rasm. Torsion burchak va uning deformatsiyasi energiyasini ifodalovchi grafik

Kimyoda Van-der-Vaals ta'sirlashuvi muhim ahamiyat kasb etadi. Ma'lumki, Van-der-Vaals real gaz holatini ifodalash uchun quyidagi tenglamani 1873-yilda taklif qilgan:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

bu yerda V –gaz bosimi, R –gaz doimiysi, T –harorat, n –gaz mol miqdori, a va b –birikmalarga xos VdV kattaliklari. an^2/V^2 gaz molekulalarining bosim kamayishi bilan bir-biriga tortilishini ifodalaydi. nb –gaz molekulalarining yaqin masofada bir-biridan uzoqlashish ta'sirini ifodalaydi.

MM hisoblash usullarida VdV ta'sirlashuvlarini ifodalashda Leonard-Jons potentsiali keng qo'llaniladi:

$$E_{VdV} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 \right],$$

bu yerda, ϵ_{ij} –potensial o'ra chuqurligini ifodalovchi kattalik, r_{ij} – zarrachalar orasidagi masofa, σ_{ij} – ta'sirlashish energiyasi nolga teng bo'ladigan holat masofasi. Formuladagi $(\sigma_{ij}/r_{ij})^{12}$ – zarrachalarning bir-biridan itarishish kuchlarining ta'sirini ifodalaydi, $(\sigma_{ij}/r_{ij})^6$ – zarrachalarning bir-biriga tortilish kuchlarining ta'sirini ifodalaydi.

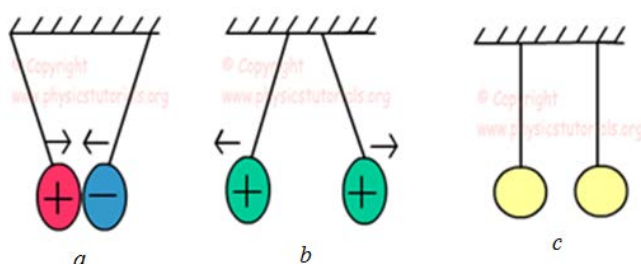
Zaryadlangan zarrachalar orasidagi ta'sirlashuvlar – Kulon ta'sirlashuvlari energiyalarini ifodalashda quyida keltirilgan ifodalar qo'llaniladi:

$$E(q_1, q_2) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}}$$

bu yerda, q_1 va q_2 o'zaro ta'sirlashyotgan ikkita zarrachaning zaryadi, r – q_1 va q_2 orasidagi masofa, ϵ_0 – elektr doimiysi: $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Farad/metr, ϵ_r – zaryad atrofidagi muhitning dielektrik singdiruvchanligi.

Bugungi kunda ko'pchilik hisoblash majmualarida MM hisoblash usullari mavjud:

1. MM2 (ChemOffice);
2. MMX (PCModel);
3. MM+, Amber, OPLS, BIO+ (HyperChem);
4. GAFF, Ghemical, MMFF94, MMFF94s, UFF (Avogadro);
5. UFF, Dreiding, Amber (Gaussian) va b.



2.6-rasm. Turli xil zaryadlangan (a), bir xil zaryadlangan (b) va neytral zarrachalar (c) orasidagi Kulon ta'sirlashuvi.

Ikkita zaryadlangan zarrachaning bir-biriga tortishish yoki turtish kuchlari ular orasidagi masofaning kvadratiga teskari proporsionaldir (Kulon qonuni).

$$F = k \frac{q_1 q_2}{r^2}$$

Adabiyotlarda shu kungacha yaratilgan MM usullari asosiy ikki guruhga ajratilgan. 1. I-guruh (Class I): AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement), CHARMM (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics), OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations), GROMOS (GRONingen Molecular Simulation), ECEPP (Empiric Conformational Energy Program for Peptides). Bu guruh usullarida ichki molekulyar va molekulararo bog'lanmagan (masalan, VdV, elektrostatik) ta'sirlashuvlar yuqori darajada inobatga olingan. Bu guruh usullari, odatda, makromolekulalarni modellashtirishda keng qo'llaniladi 2. II-guruh (Class II): CFF (Consistent force field, 1977), CVFF (Consistent valence force field, 1988), MMFF (Merk Molecular Force Field, 1999), MM3, MM4, UFF (universal force field, 1992). Bu usullar birikmalarning geometrik xarakteristikalarini ifodalashda o'ziga xos ustunlikka ega. Konformerlar va izomerlarning umumiy energiyalarini taqqoslash orqali birikma optimal holatini topish mumkin.

Molekulyar mexanika usullarining ko'pchiligi faqat organik birikmalarni hisoblashga mo'ljallangan. Ammo UFF molekulyar mexanika usuli 1992–yilda Kolorado (Colorado) universiteti olimlari

tomonidan yaratilgan usul bo'lib, u davriy sistemadagi qariyb barcha elementlarni hisoblash uchun mo'ljallangan.

Molekulyar mexanika usullari kvant-kimyoviy usullarga nisbatan juda tezkor usul sanaladi. Lekin aniqligi yarim empirik va noempirik usullarnikiga nisbatan past. Dastlabki yaratilgan MM usullari N, O kabi atomlarining bog'lanmagan elektron juft (BEJ) ta'sirlashuvlari inobatga olinmagan. Vaholanki, kimyoda bog'lanmagan elektron juft muhim ahamiyat kasb qiladi. Shuni inobatga olgan holda, keying yaratilgan MM usullarida (MM3, MM4), asosan, makromolekulalarni hisoblashga mo'ljallangan usullarida BEJ ta'siri inobatga olingan. Ayrim MM usullari atom zaryadlari va hosil bo'lish issiqligini va tebranish spektrlarini (inkrement va modellar asosida) hisoblash imkonini beradi.

Keyingi vaqtlarda MM usulining tezkorligi asosida kvant-kimyo va MM usullari birlashtirgan, gibrid usullar (QM/MM) yaratish ustida izlanishlar olib borilmoqda. Bunga misol qilib Morokumaning ONIOM usulini misol qilib keltirish mumkin.

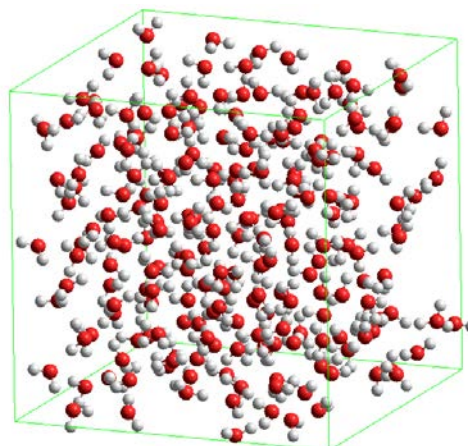
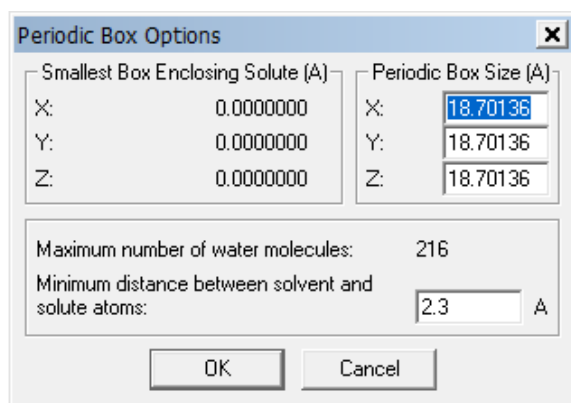
2.2. Molekulyar dinamika

Molekulyar dinamika molekulalarning aylanma, ilgarilanma va ichki molekulyar (ayrim atomlar yoki guruhlar tebranish) harakatlarini mikrodarajada modellashtirish orqali ma'lum birikmalarning fizikaviy makroxususiyatlarini aniqlash imkonini bermoqda. Makroxususiyatlar - molekulalarning ma'lum vaqt davomida fazodagi harakati natijasida qoldirgan izi, ya'ni trayektoriyasini qayd qilish orqali aniqlanadi. Molekula yoki molekulalar (tizim) harakati molekula(lar) tuzilishiga, muhitga (erituvchi, kristal panjara va b.), modda zichligiga (miqdoriga), harorat va bosim o'zgarishiga, chegaraviy shartlarga (tanlangan to'rtburchak yoki sferik katakcha o'lchamiga) va boshqa omillarga bog'liq.

Birikmalarning eritmalardagi dinamikasini hisoblashda to'rtburchak yoki sferik katakcha (chegaraviy shart) tanlanib, ularning o'lchami, erituvchi molekulalari va kerakli birikmalar tayyorlanadi.

Keyingi bosqichda zarrachalarning dinamikasini o'rganish uchun "Klassik molekulyar dinamika", "Lenjevin dinamikasi" va "Monte Karlo" usullaridan biri tanlanadi. Bu uchta usul ham zarrachalarning harakatini (dinamikasini) Nyutonning harakat qonunlarini ko'p zarrachali sistemalar uchun qo'llashga asoslangan ($F=ma$, $F=-F$). Klassik molekulyar dinamikada zarrachalarning tezlanishi, tezligi va holati inobatga olinsa, Monte Karlo usulida faqat holati e'tiborga olinadi. Lanjevin dinamikasida

zarrachalarning harorat ta'siridagi tartibsiz (Broun) harakati Lanjevin tenglamasi yordamida yechiladi.



2.7-rasm. Hyperchem dasturida to'rtburchak katakcha o'lchamini va suv molekulari sonini tanlash jarayoni

Nyutonning harakat qonunlariga ko'ra atomlarning harakatini modellashtirish jarayonida har bir atomga ta'sir qiluvchi kuch (F) quyidagicha topilishi mumkin:

$$F_i = \frac{dU}{dr_i},$$

bu yerda U -potensial energiya funksiyasi, r_i atomning holati. Klassik molekulyar dinamikada tezlanish (a), tezlik (v) va holat o'zgarishi (r_i) quyidagi ifodalar bilan aniqlanadi.

$$a_i = \frac{F_i}{m_i}, \quad v = \frac{r}{t},$$

Umumiy energiya kinetik (K) va potensial (U) energiya yig'indisidan aniqlanadi. Potensial energiya MM usuludagi umumiy energiyani topish formulasidan, ya'ni: $U = E_{\text{bog'}} + E_{\text{vb}} + E_{\text{tb}} + E_{\text{vdv}} + E_{\text{Kulon}}$ topiladi. Kinetik energiya quyidagi ifoda yordamida hisoblanadi:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2.$$

Zarrachalarning ma'lum bir vaqt ichidagi harakatining (trayektoriyasining) sanoqli yechimini topish uchun funksiyalarni Taylor qatoriga yoyish kabi amaliyotlaridan foydalaniladi.

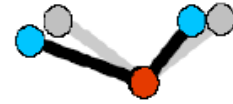
Zarrachaning x o'qi bo'yicha dastlabki (t vaqtdagi) holati va tezligini quyidagicha aniqlab olsak:

$$x(t) = v \cdot t + x_0 = a \cdot \frac{t^2}{2} + v_0 \cdot t + x_0,$$

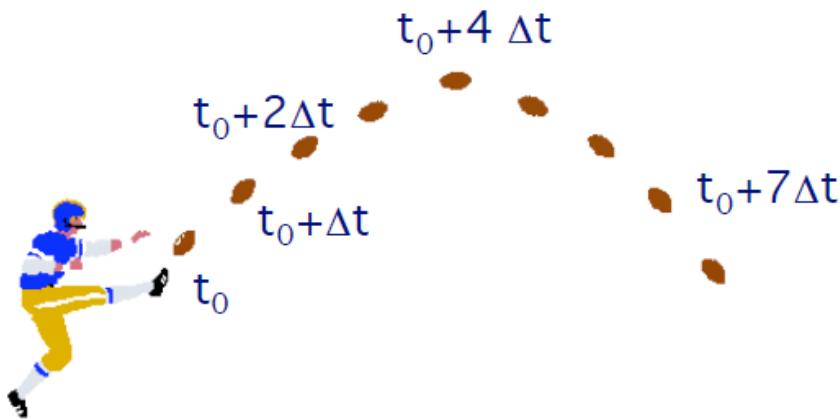


$t+\Delta t$ vaqtdagi holati (sistema dinamikasining 1-qadami) quyidagicha aniqlanadi:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{m} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{F'(t)}{m} \frac{\Delta t^3}{6} + \dots$$



$x(t+\Delta t)$ yordamida $x(t+2\Delta t)$ aniqlanishi mumkin. Xuddi shuningdek, dastlabki tezlik $v(t)$ yordamida keyingi qadamdagi tezlik $v(t+\Delta t)$ aniqlanishi mumkin.

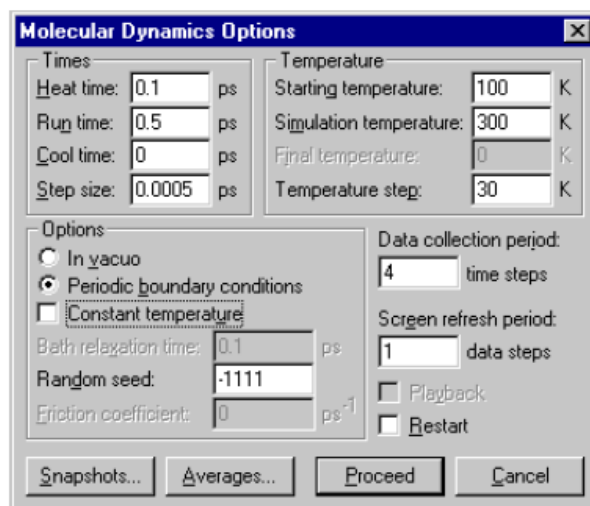


2.8-rasm. Trayektoriyani vaqt bo'yicha ifodalash qoidalari

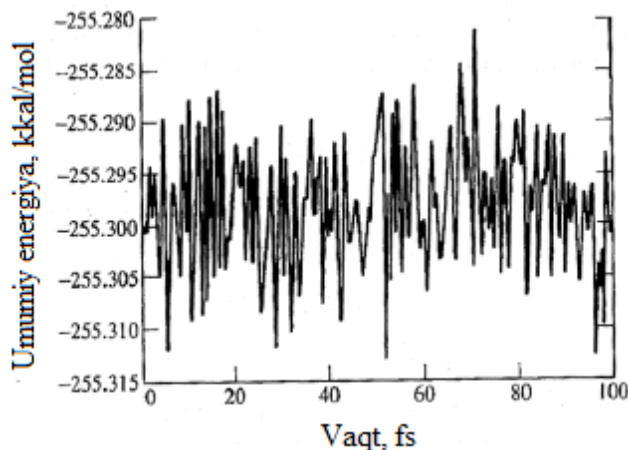
Harakatlarni sonli ifodalashda quyida keltirilgan algoritmlar keng qo'llanilmoqda:

1. Verlet algoritmi
2. Sakrab yurish (Chexarda) algoritmi
3. Tezlashtirilgan Verlet algoritmi
4. Prediktor – korrektor algoritmi

Trayektoriyalar harorat va bosim ta'sirini inobatga olgan holda yozilishi mumkin. Quyida Hyperchem dasturida harorat ta'sirini o'rganish uchun tuzilgan buyruq keltirilgan:



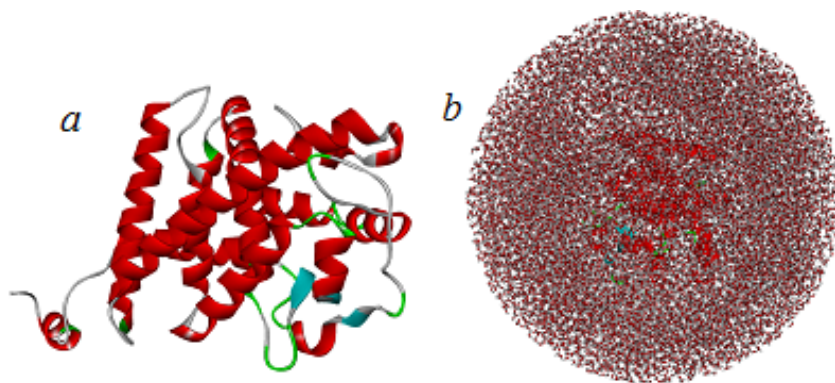
Vaqt oʻlchovi sifatida - femtosekund (10^{-15} s.) olinadi. Quyida vaqt davomida sistema energiyasi oʻzgarishini koʻrsatuvchi diagramma keltirilgan.



2.9-rasm. Vaqt davomida tizim energiyasi oʻzgarishini koʻrsatuvchi MD hisoblash diagrammasi

MD hisoblashlarida tizim haroratini (ichki va tashqi muhit energiya almashinuvi) toʻliq eʼtiborga olish maqsadida maxsus algoritmlar – termostatlar va barostatlar ishlatiladi. Bu sohada kollizion va Berendsen termostatlari keng qoʻllanilmoqda.

Hozirgi paytda biologik makromolekulalarni oʻrganishda MD usullari keng qoʻllanilmoqda. MD usullarida taʼsirlashayotgan biologik sistemalarning energetik sathdagi global minimumini topish makromolekulada mavjud boʻlgan koʻplab lokal minimumlar tufayli juda murakkab. Shuning uchun ham tarkibida 1000dan ortiq suv molekulasini, ligand molekulasini va makromolekulani birgalikda qoʻshib hisoblaydigan MD hisoblashlari, asosan, superkompyuterlarda olib boriladi. Masalan, quyidagi oqsil molekulasini (a) MD usulida oʻrganish uchun 15800ta suv molekulasini tutgan sferik katakcha hosil qilingan (b):



2.10-rasm. Oqsil molekulasini va 15800ta suv molekulasini tutgan sferik katakcha

Ushbu ko‘rinishdagi sistemalarni talab qilingan qadam (500 qadam/1 ps) va tezlikni (24 qadam/sek) inobatga olgan holda 30 ns davomidagi dinamikasini shaxsiy kompyuterlarda hisoblash uchun qariyb 20000 soat (833 kun) vaqt ketadi. Superkompyuterlarda qariyb 1 oy mobaynida hisoblash mumkin.

MD hisoblashlari gaz faza, suyuqlik va kristal holatlarning fizik jarayonlarini, ular orasidagi diffuziyani, molekulyar sistemalariga tashqi maydon ta‘sirini, ionlangan nurlar, termik va mexanik og‘ir ta‘sir natijasida kristallarda defektlar yuzaga kelish jarayonlarini o‘rganish imkoniyatlarini bermoqda.

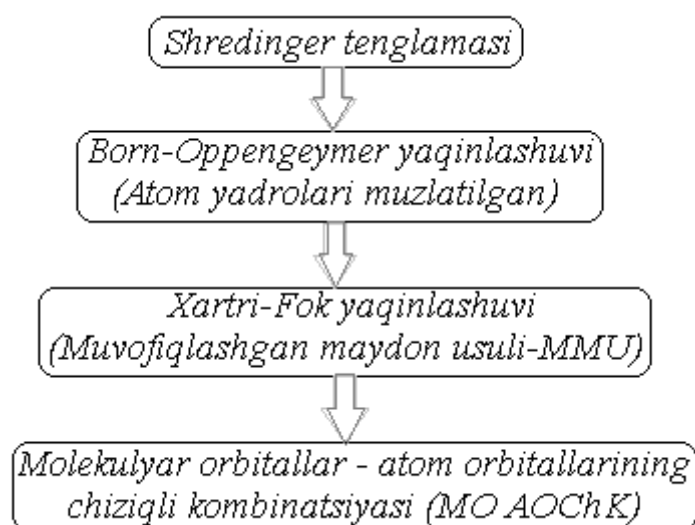
MD hisoblashlarini AMBER, CHARMM, NAMD, POLY-MD, LAMMPS, LPMD, NEWTON-X, Desmond, Gromacs, ORAC, XMD, Abolone, RedMD, Materials Studio, GROMOS, HyperChem, YASARA va ORCA dasturlarida amalga oshirish mumkin.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Kuch maydonlari nima?
2. Molekulyar mexanika usullari nima uchun empirik usullar deyiladi?
3. Guk qonuni qanday deformatsiyalar uchun o‘rinli?
4. Chegaraviy shartlar nima? Katakcha turlarini izohlang.
5. Braun harakati qanday harakat?
6. Ma‘lumotnomalardan C-X (X-kislorod gruppachasi elementlari) bog‘ uzunliklarini toping.
7. Internet sahifalaridan molekulyar mexanika hisoblash majmualari bilan tanishing.
8. Molekulyar mexanika va molekulyar dinamika hisoblash usullarini Venn diagrammasi yordamida tahlil qiling.

III bob. Kvant-kimyoviy hisoblash usullari

Ervin Shryodinger (Erwin Schrödinger) 1926-yilda to'liq mexanikasi asosida yotuvchi differentsial tenglamani taklif qildi. Bu tenglama keyinchalik uning nomi bilan atala boshladi. Shryodinger tenglamasi atom va molekularlarning elektron va energetik xususiyatlarini aniqlash imkonini berishi kutilgandi. Ammo, tenglamaning yechimiga qaratilgan izlanishlar natijasida uning faqat bir elektronli tizimlar (H , H_2^+ va He^+) uchun yechimga ega ekanligi aniqlandi. Ko'p elektronli tizimlar uchun Shryodinger tenglamasi bir qator yondashuvlar asosida yechiladi:



3.1-rasm. Ervin Shryodinger (Erwin Schrödinger, 1887-1961). Avstriyalik fizik. 1933- yilda Paul Dirak bilan birgalikda “Yangi samarali atom nazariyasi” uchun fizika sohasida Nobel mukofotiga sazovor bo‘lishgan.



Xartri tomonidan 1928-yilda taklif qilingan Shryodinger tenglamasining “Bir elektronli yondoshuv” yoki “Muvofiqlashgan maydon usuli” asosidagi yechimi Fok (1930-yilda) va Rutan (1951-yilda) tomonidan mukammallashtirildi. Algebraik tenglamalar tizimidan tashkil topgan Xartri-Fok-Rutan tenglamasi (3.1) yarim empirik va noempirik kvant-kimyoviy hisoblashlar asosini tashkil qildi.

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0 \quad (3.1)$$

bu yerda $F_{ij} = F'_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} (\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle)$ (3.2); S_{ij} - χ_i va χ_j atom orbitallarining qoplanish integrali; F'_{ij} - bir elektronli gamiltonianning (Fokianning) matritsa elementlari. U elektronlarning kinetik energiyasini va elektron hamda atom yadrolari o'zaro ta'sirini inobatga oladi; P_{kl} - bog' tartibini va atom zaryadini ifodalovchi matritsa; $\langle ij | kl \rangle$ - ikkita elektronning kulon ta'sirlashuvini ifodalovchi integral:

$$\langle ij | kl \rangle = \iint \chi_i(\mu) \chi_j(\mu) (1/r_{\mu\alpha}) \chi_k(\alpha) \chi_l(\alpha) d\tau_\mu dr_\alpha \quad (3.3)$$

Bu tenglamada integrallash Dekart koordinatasining hamma qismida olib boriladi; $r_{\mu\alpha}$ - μ va α elektronlar orasidagi masofa.

Xartri-Fok-Rutan (3.1) tenglamasining to'liq yoki soddalashtirilgan yechimiga ko'ra kvant-kimyoviy usullar mos ravishda noempirik (*ab initio*) va yarim empirik usullarga ajratiladi.

3.1. Yarim empirik hisoblash usullari

Yarim empirik hisoblash usullarda Xartri-Fok-Rutan tenglamasi molekula tarkibidagi elektronlarning faqat bir qismi (π - elektronlar yoki valent elektronlar) o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashishlarni inobatga olgan holda, bir qator soddalashtirishlar asosida hisoblanadi. Bu ko'rinishdagi soddalashtirishlarning o'rnini gamiltonian tuzib chiqilayotganda tajriba ma'lumotlari asosida tanlab olingan empirik parametrlar bilan to'ldiriladi (kompensatsiyalanadi). Yarim empirik usullarda parametrlarning aniq tartibda tanlab olinishi hisobiga molekulaning ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlarini to'g'ri ifodalashga muvaffaq bo'linadi, jumladan ularning gomologik birikmalar qatori bo'yicha o'zgarishlarini aniqlash imkoni tug'iladi.

Yarim empirik usullarning rivojlanishida differensial qoplanishni umuman e'tiborga olmaydigan – nol holatdagi differensial qoplanish (ingliz tilida *ZDO – Zero Differential Overlap*) yaqinlashuviga asoslangan usullar katta ro'l o'ynadi. Bu yaqinlashuv usuli 1953-yilda bir-biridan mustaqil holatda Parizer va Parr hamda Popl tomonidan kiritilgan (shu sababli PPP usuli deb ham nomlanadi).

No'l holatdagi differensial qoplanish (NDQ) yaqinlashuvining asosiy maqsadi – hisoblashlarni sezilarli darajada soddalashtirishga qaratilgan. NDQ yaqinlashuvining ikki elektronli integralga tatbiq etilishi alohida darajada muhim ahamiyatga ega bo'lib, bu holat barcha uchta va to'rtta

markazli integrallar va, shuningdek, ko'pgina bir va ikki markazli integrallarni mustasno qilishga olib keldi.

NDQ yaqinlashuviga asoslangan usullardan biri 1965-yilda J. Popl tomonidan yaratilgan *CNDO* (*Complete Neglect of Differential Overlap – differensial qoplanishni umuman inobatga olmaslik*) usuli va uning variantlari – *CNDO/1* va *CNDO/2* hisoblanadi. Bu usulda differensial qoplanish to'liq inobatga olinmaydi.

Differensial qoplanish deganda, aniqrog'i, ϕ_μ va ϕ_ν funksiyalarning differensial qoplanishi deganda ϕ_k hamda ϕ_l funksiyalarning umumiy hajmida i elektronni topish ehtimoliyatiga (atom orbitallarining qoplanib bog' hosil qilishiga) aytiladi.

CNDO usulida ϕ_μ va ϕ_ν funksiyalarning differensial qoplanishi ($S_{\mu\nu}$) kroneker delta ($\delta_{\mu\nu}$) teng deb olinadi $\delta_{kl} = \phi_k(i) \phi_l(i)$ va to'liq parametrlandi. Shuning uchun ham ushbu usul *differensial qoplanishni umuman inobatga olmaslik (CNDO) usuli deyiladi*. Differensial qoplanishni inobatga olmaslik natijasida ko'plab ikki elektronli integrallar hamda uch va to'rt markazli, yana shuningdek, almashinuv integrallarining qisqarishiga (hisoblanmasligiga) olib keldi. CNDO usulida ikki elektronli integrallardan faqat kulon integrali hisoblanadi.

Kulon integrali ($\langle \mu\mu | vv \rangle$, $\langle ii | jj \rangle$) - elektronlar-yadrolar, elektronlar-elektronlar kabi elektrostatik ta'sirlarni xarakterlaydi. A atomga tegishli μ elektron faqat A atom ta'sir doirasida, B atomga tegishli ν elektron esa faqat B atom ta'sir doirasida holatida energiyani hisoblaydi. Almashinuv (rezonans) integrali (K) A va B yadrolar o'rtasidagi elektronlar almashinuvini (bir lahzada A atomga tegishli μ elektron ikkinchi lahzada B atomga tegishlidir va aksincha holatni) ifodalaydi.

CNDO usulida parametrlashda atomlarning ionlanish potentsiali (I) va elektronga moyillik (A) qiymatlari ishlatilgan (3.1-jadval).

Ionlanish potentsiali (I) – atomdan bitta elektronni cheksiz masofaga uzoqlashtirish uchun zarur bo'lgan energiya miqdori. U tajribada fotoelektron spektroskopiya (FES) usuli yordamida aniqlanadi.

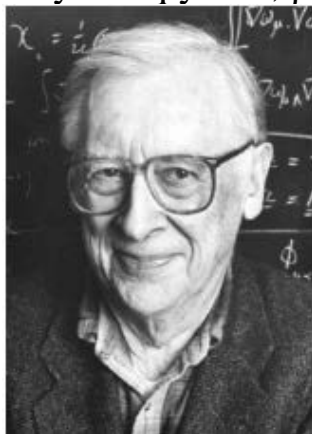
Elektronga moyillik (A) – atom (molekula) elektron biriktirganda ajralib chiqadigan energiya miqdori. U elektron transmission spektroskopiya (ETS) usuli yordamida aniqlanadi.

Bu usullardan keyin differensial qoplanishni qisman inobatga oluvchi – INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) va MINDO (*Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap*) usullari yaratilgan. INDO va MINDO usullarida kulon integrallari bilan birgalikda bir markazli almashinuv integrallari ham inobatga olingan.

3.1-jadval. CNDO usulini parametrlashda H atomi va 2-davr elementlari uchun ishlatilgan parametrlar

Element	$(I_s+A_s)/2^*$	$(I_p+A_p)/2$	$\zeta_{s,p}$	β_A^0
H	7.176	-	1.200	9
Li	3.106	1.258	0.650	9
Be	5.946	2.563	0.975	13
B	9.594	4.001	1.300	17
C	14.051	5.572	1.625	21
N	19.316	7.275	1.950	25
O	25.390	9.111	2.275	31
F	32.272	11.080	2.600	39

* I_s , A_s – s elektron uchun ionlanish potentsiali va elektronga moyillik qiymati; I_p , A_p – p elektron uchun ionlanish potentsiali va elektronga moyillik qiymati; β_A^0 – atom tabiatiga bog‘liq bo‘lgan empirik parametr.



Jon Popl (John Anthony Pople, 1925 – 2004) – kvant-kimyoh sohasidagi katta xizmatlari, asosan, Gaussian dasturi uchun 1998 yili V. Kon (Walter Kohn) bilan Nobel mukofotiga sazovor bo‘lgan. Dastlab yarim-empirik hisoblash usullarini ishlab chiqishda qatnashgan. Keyin noempirik hisoblash usullarini (Popl bazis to‘plamlarini) hamda Gaussian dasturini ishlab chiqqan.



Maykl Dyuar (Michael J. S. Dewar, 1918–1997) – nazariy kimo sohasida mashhur olim. Yarim-empirik hisoblash usullaridan MINDO/3, MNDO va AM1 usullarini ishlab chiqqan. AMPAC va MOPAC dasturlari uning guruhida yaratilgan. Shuningdek, uning rahbarligida SAM1 – semiempirical ab initio method 1 usuli yaratilgan.



Jeyms Styuart (James J. Stwert) – nazariy kimyoh sohasida ilmiy ishlar olib bormoqda. Maykl Dyuarining izdoshi. 150 dan ortiq ilmiy maqolasiga 37 mingdan ortiq havolalar (ing. citations) mavjud. 1999-yilda eng ko‘p havola to‘plagan 15ta olim reytingiga kirgan. Mashhur MOPAC dasturi hamda PM3, PM5, PM6 va PM7 hisoblash usullari avtori.

CNDO usulida ($\mu\mu|vv$) kulon integrallari ϕ_μ va ϕ_ν orbitallar (s, p_x, p_y yoki p_z) tabiatiga bog‘liq bo‘lmasdan faqat ular lokallashgan A va B atomlar tabiatiga ($s_A s_A | s_B s_B = p_A p_A | s_B s_B = p_A p_A | p_B p_B$) bog‘liq deb qaralgan bo‘lsa, INDO usulida orbitallar tabiati inobatga olingan. Bir markazli ikki elektronli (Kulon) integrallarga $s-s, s-p, p-p, p-p'$ ($p=p_x, p'=p_y$ yoki p_z) va $sp-sp$ ta'sirlashuvlar uchun eksperimental parametrlar (G, L) kiritilgan:

$$(ss|ss) = G_{ss}$$

$$(ss|pp) = G_{sp}$$

$$(pp|pp) = G_{pp}$$

$$(pp|p'p') = G_{pp'}$$

$$(sp|sp) = L_{sp}$$

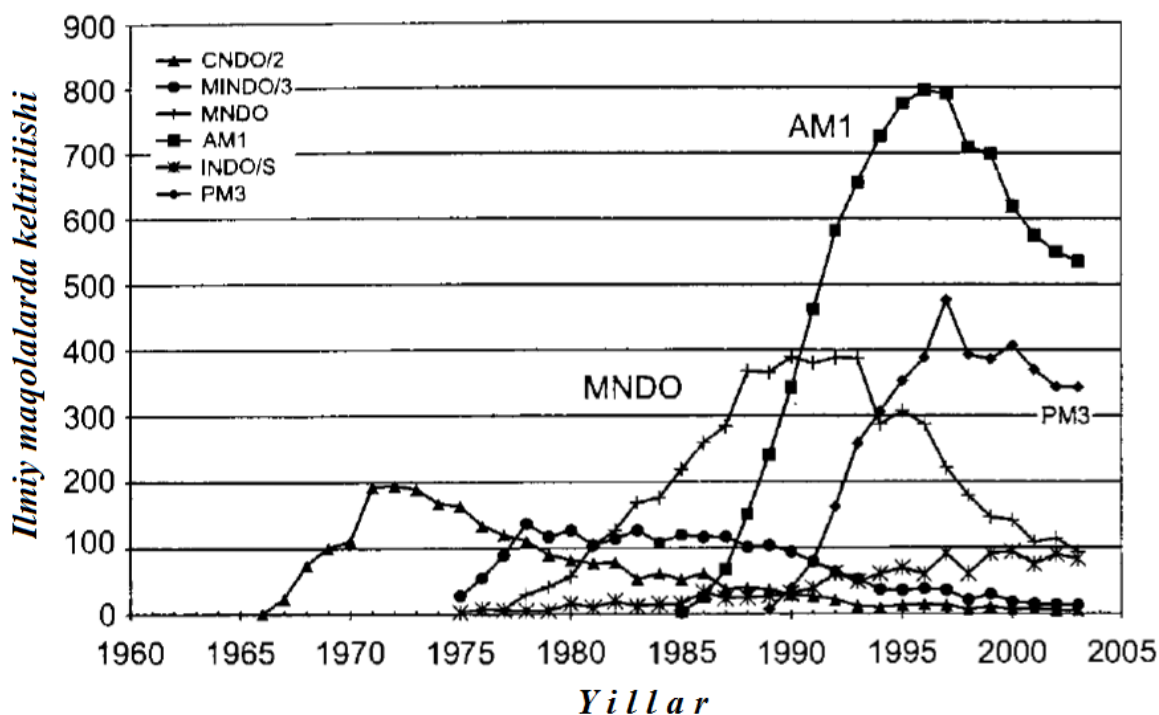
Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, CNDO va INDO usullarining elektron (UB/ko'rinuvchi) spektrlarni tavsiflash uchun yaratilgan variantlari, mos ravishda CNDO/S va INDO/S lar hozirgacha o'z ahamiyatini yo'qotmagan.

MINDO/3 usulida ushbu o'zgarishlarga qo'shimcha sifatida yadrolar va elektronlar orasidagi ta'sirlashuvlarni to'liqroq inobatga oluvchi parametrlar kiritilgan.

Keyinchalik NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) yaqinlashuviga asoslangan yuqori darajada parametrlangan – MNDO, AM1 va PM3 kabi usullar yaratildi va yaqin-yaqingacha keng miqyosda foydalanib kelindi. Bu usullar organik birikmalarning hosil bo'lish issiqligi qiymatini va geometrik ko'rsatkichlarini baholash uchun parametrlangan.

NDDO variantidagi usullarda A va B atomlardagi orbitallar uchun INDO usulidagi 5 xil ta'sirlashuv 22-ta xilga oshirilgan va parametrlangan:

1	$\langle ss ss \rangle$	12	$\langle sp_\sigma p_\pi p_\pi \rangle$
2	$\langle ss p_\pi p_\pi \rangle$	13	$\langle sp_\sigma p_\sigma p_\sigma \rangle$
3	$\langle ss p_\sigma p_\sigma \rangle$	14	$\langle ss sp_\sigma \rangle$
4	$\langle p_\pi p_\pi ss \rangle$	15	$\langle p_\pi p_\pi sp_\sigma \rangle$
5	$\langle p_\sigma p_\sigma ss \rangle$	16	$\langle p_\sigma p_\sigma sp_\sigma \rangle$
6	$\langle p_\pi p_\pi p_\pi p_\pi \rangle$	17	$\langle sp_\pi sp_\pi \rangle$
7	$\langle p_\pi p_\pi p'_\pi p'_\pi \rangle$	18	$\langle sp_\sigma sp_\sigma \rangle$
8	$\langle p_\pi p_\pi p_\sigma p_\sigma \rangle$	19	$\langle sp_\pi p_\pi p_\sigma \rangle$
9	$\langle p_\sigma p_\sigma p_\pi p_\pi \rangle$	20	$\langle p_\pi p_\sigma sp_\pi \rangle$
10	$\langle p_\sigma p_\sigma p_\sigma p_\sigma \rangle$	21	$\langle p_\pi p_\sigma p_\pi p_\sigma \rangle$
11	$\langle sp_\sigma ss \rangle$	22	$\langle p_\pi p'_\pi p_\pi p'_\pi \rangle$



3.2-rasm. Yarim empirik usullar manbalarda keltirilishi

Ko‘pchilik izlanishlar natijasida MNDO, AM1 (Austin Model 1) va PM3 (Parametric Model 3) usullarining kamchiliklari aniqlandi. Masalan, nitro- va aminoguruhlarining atom zaryadlarini hisoblashda AM1 va PM3 usullari kamchiliklarga ega ekanligi, yana, shuningdek, metal komplekslarining optimizatsiya jarayonlarida RTT usuli natijalaridan ancha farq qilishi ma’lum bo‘ldi.

3.2-jadval. Yarim empirik usullarni yaratish jarayonida parametrlashda foydalanilgan birikmalar soni

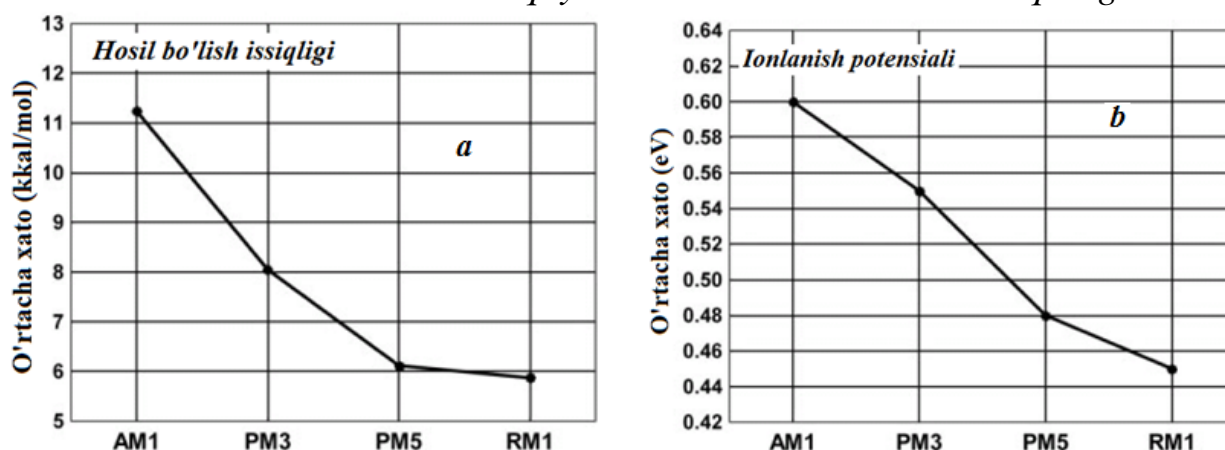
Yil	Usul	Parametrlashda qatnashgan birikmalar soni
1977	MNDO	~39 ta birikmalarning tajriba ma’lumotlari
1985	AM1	~200 ta birikmalarning tajriba ma’lumotlari
1989	PM3	~500 ta birikmalarning tajriba ma’lumotlari
2007	PM6	>9000 ta birikmalarning tajriba ma’lumotlari & ab initio*
2012	PM7	>9000 ta birikmalarning tajriba ma’lumotlari & ab initio*

*Eksperimental natijalar bilan birgalikda ab initio usulidan foydalanilgan.

3.3-jadval. Ayrim yarim empirik usullarining hosil bo'lish issiqligini hisoblashdagi xatoliklar*

Usul	AUE (kkal/mol)	RMSE (kkal/mol)	Katta xatolik (kkal/mol)
PM7	4.01	5.89	-44.4
PM6	4.42	6.16	-42.2
PM3	6.23	9.44	-135.6
AM1	10.00	14.65	200.4

*xatoliklar turi "ma'lumotlarni qayta ishlash" bo'limida tahlil qilingan.



3.3-rasm. Hosil bo'lish issiqligini (a) va ionlanish potentsialini (b) hisoblashdagi o'rtacha xatoliklar

Keltirilgan kamchiliklar keyinchalik yaratilgan RM1 (Recife Model 1), PM6 va PM7 hisoblash usullarida bir muncha kamaytirilgan. RM1 usuli AM1 usulining qayta parametrlangan usuli hisoblanadi. Uni parametrlashda quyidagi parametrlar ishlatilgan: U_{ss} – s AO uchun bir elektronli bir markazli integralni ifodalovchi kattalik; U_{pp} – p AO uchun bir elektronli bir markazli integralni ifodalovchi kattalik; β_s – s AO uchun bir elektronli ikki markazli rezonans integralini ifodalovchi kattalik; β_p – p AO uchun bir elektronli ikki markazli rezonans integralini ifodalovchi kattalik; α_A – A atomning yadro-yadro itarishishini ifodalovchi kattalik; G_{ss} – s-s AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral; G_{sp} – s-p AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral; G_{pp} – p-p AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral; G_{2p} – p-p' AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral; H_{sp} – AO-larning almashinuvini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral; a_i, b_i, c_i – ko'paytiriluvchi koeffitsiyentlar ($i=1-4$); ζ_s – s tipdagi STO uchun eksponenta va ζ_p – p tipdagi STO uchun eksponenta.

3.4-jadval. RM1 usulida H, C, N va O atomlari uchun ishlatilgan parametrlar

Parametr	H	C	N	O
U_{ss} (eV)	-11.96067697	-51.7255603	-70.85123715	-96.94948069
U_{pp} (eV)	-	-39.4072894	-57.97730920	-77.89092978
β_s (eV)	-5.76544469	-15.4593242	-20.87124548	-29.85101212
β_p (eV)	-	-8.23608638	-16.67171853	-29.15101314
α_A (\AA^{-1})	3.06835947	2.79282078	2.96422542	4.17196717
G_{ss} (eV)	13.98321296	13.05312440	13.08736234	14.00242788
G_{sp} (eV)	-	11.33479389	13.21226834	14.95625043
G_{pp} (eV)	-	10.95113739	13.69924324	14.14515138
G_{p2} (eV)	-	9.72395099	11.94103953	12.70325497
H_{sp} (eV)	-	1.55215133	5.00000846	3.93217161
ζ_s (a.b.)*	1.08267366	1.85018803	2.37447159	3.17936914
ζ_p (a.b.)	-	1.76830093	1.97812569	2.55361907

*a.b. – atom birlik, (<http://openmopac.net/manual/parameters.html>).

PM7 usuli davriy sistemadagi 70 ta element uchun parametrlangan yagona yarim empirik hisoblash usuli sanaladi. Parametrik modellar (PM) avtori Jeyms Styuart (J. Stewart) tomonidan yaratilgan PM5 usuli ayrim kattaliklarni hisoblashda katta xatoliklarga olib kelishi aniqlandi. Shundan keyin u Mopac 2012 programmasiga kiritilmadi.

Yangi, tezkor shaxsiy va superkompyuterlarning yaratilishi birikmalarni modellashtirish ishlarida noempirik va DFT nazariyasiga asoslangan usullarga keng yo‘l ochib berdi. Ilmiy maqolalar tahlili oxirgi 10 – 15 yil ichida yarim empirik hisoblash usullarining juda kam ishlatilayotganini ko‘rsatmoqda.

3.2. Hisoblashning noempirik (ab initio) usullari

Hisoblashlarning noempirik usullari Xartri-Fok-Rutan (XFR) tenglamalarini qat’iy tartibda yechishga asoslanadi. Bunda hisoblash davomida molekula tarkibidagi barcha elektronlar va, shuningdek, elektronlararo o‘zaro ta’sirlashishlarda barcha (1-4 markazli) integrallar hisobga olinadi. *Ab initio* usulida hisoblashning muhim jihatlaridan biri – bu MO tarkibiga kiruvchi AO (basis funksiya) turini tanlashdan iborat. *Ab initio* usulining kamchiligi – katta molekular uchun hisoblashda mashina vaqtining sezilarli darajada ko‘p sarflanishi bilan bog‘liqdir. Masalan, benzolni (CORE i5, 2.60 GHz kompyuterda) AM1 usulida hisoblash uchun

0.1 soniya vaqt ketsa noempirik usulning STO-3G basis to‘plamida 45 marta ko‘p, ya’ni 4.5 soniya vaqt sarflanadi (3.6-jadval).

AO-lar sonini N bilan belgilab olsak, uning soni ortishi bilan ikki elektronli integrallar uchun sarflanadigan vaqt $\sim N^4$.

Ab initio hisoblashlari ko‘p sondagi hisoblash resurslarini talab qiladi. *Ab initio* atamasi Shryodinger tenglamasini yechishda molekulyar tizimning noempirik holatda qarab chiqilishini nazarda tutadi va uning asosida olingan Rutan tenglamasini yechishni amalga oshiradi.

3.5-jadval. Turli xil bazis to‘plamlarida benzol molekulasini hisobi

Bazis to‘plam (Basis Set)	Bazis funksiya	Energiya (a.b.)	Noldan farqli ikki elektronli integrallar soni	Vaqt (soniya)
STO-3G	36	-227.8913603543	124718	4.5
RHF/3-21G	66	-229.4194454700	1154023	7.4
RHF/6-31G	66	-230.6244748887	1271540	16.0
RHF/6-31G*	102	-230.7031370011	6469284	104.2
RHF/6-31G**	120	-230.7138600101	10039857	141.6
RHF/6-311G	96	-230.6630352856	4812232	33.4
RHF/6-311G*	132	-230.7440657275	16866492	202.6
RHF/6-311G**	150	-230.7543737320	24841342	277.2
RHF/6-311+G*	156	-230.7466296194	34940398	192.7
RHF/6-311++G**	180	-230.7567679465	58146865	293.6

Lekin *ab initio* usullarida ayrim holatlarda ko‘p elektronli tenglamalarni yechishni osonlashtirish maqsadida bir qator cheklovlarga yo‘l qo‘yiladi. Noempirik hisoblashlar maqbul bo‘lgan holatdagi yechimga nisbatan to‘liq va ravshan erishish imkonini beradi, biroq, amaliyotda ulardan foydalanish cheklangan bo‘lib, bu holat EHM mashina vaqti resurslari cheklanganligi bilan bog‘liqdir. Bu esa, faqat uncha katta o‘lchamga ega bo‘lmagan molekular uchungina hisoblashlarni amalga oshirish imkonini beradi. Bunday holatlarda katta bazis to‘plami yoki elektron korrelyatsiyalardan voz kechiladi va, albatta, hisoblash aniqligi ancha pasayadi.

Barcha mavjud bo‘lgan, noempirik usullar birinchi bosqichda MMU rejimida MO AOChK usuli bo‘yicha bir elektronli (Sleyter determinantlari) hisoblashlarni amalga oshiradi. Hisoblashning noempirik usullarida, yarim empirik hisoblash usullari kabi, Born – Oppenheimer

yaqinlashuvidan foydalaniladi, hamda bu yaqinlashuvga muvofiq, atom yadrosi vaqt davomida harakatsiz holatda qoladi (muzlatilgan hisoblanadi) va elektron zichlik yadroning har bir qayd qilingan holati uchun bir zumda qayta taqsimlanadi. Bu holatda, elektronlarning to‘lqin funksiyasi yadro harakatiga bog‘liq emas deb nazarda tutadi hamda hisoblash aniqligiga sezilarli ta‘sir qilmaydi.

Ko‘pincha, noempirik hisoblash usullarining aniqligi qanday bazis to‘plami (hisoblash usuli) tanlanishiga bog‘liq. Barcha mavjud bo‘lgan, zamonaviy noempirik dasturlaridagi hisoblashlarda Gauss tipidagi atom orbitallaridan foydalaniladi. Har bir ekvivalent sleyter turidagi AO elektron zichlikning taqsimlanishi bo‘yicha bir nechta Gauss funksiyalari (tenglamalari) bilan ifodalaniib, bu holat bir va ikki markazli integrallarni hisoblashda mashina vaqtini tejash imkonini beradi.

Noempirik hisoblashlarda keng tarqalgan bazis to‘plamlari sifatida STO-3G, 3-21G, 6-31G va boshqalarni keltirish mumkin.

Nisbatan oddiy tipdagi bazis majmuasi – bu STO-nG (Gauss tipidagi n funksiya orqali approksimatsiyalanuvchi sleyter tipidagi atom orbitali) hisoblanadi. Bu holat har bir atom orbitali Gauss tipidagi n funksiya yig‘indisidan tashkil topganligini ifodalaydi, bunda Gauss funksiyalari ko‘effitsiyentlari shunday holatda tanlanadiki, ularning chiziqli kombinatsiyasi sleyter tipidagi orbitallar tavsiflariga yaqinlashtiriladi. Garchi dastlab STO-2G va STO-6G sinovlardan o‘tkazilgan bo‘lsa-da, bu ko‘rinishdagi bazis to‘plamlaridan nisbatan ma‘lum bo‘lgani – STO3G hisoblanadi. Test sifatidagi hisoblashlarni amalga oshirishda STO-nG bazis yig‘indisidan foydalanish natijalari ko‘rsatishicha, $n > 3$ holatda hisoblash natijalari juda o‘xshash hisoblanadi. Minimal qiymatdagi bazis yig‘indilar o‘z tarkibiga faqat atom orbitallarini qamrab oladi.

Atomlarning sferik simmetriyasi va molekularning makon bo‘ylab joylashish invariantlik tavsiflari barcha uchta p – orbitallarni kamida bitta p – elektron vujudga kelishida ham tarkibga kiritishni talab qiladi. Bordan neongacha ikkinchi davr tarkibidagi elementlarning minimal qiymatdagi bazisi quyidagi ko‘rinishdagi beshta orbitallarni o‘z ichiga oladi: $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ va $2p_z$. (3.6-jadval).

Davriy sistema tarkibida barcha elementlarning muvofiqlikda tavsiflanishi uchun litiy va berilliyning atom elektronlari $1s$ va $2s$ orbitallarda joylashgan bo‘lsa-da, shartli ravishda STO-nG bazis tarkibga $2p$ – orbitallarni kiritish talab qilinadi.

3.6-jadval. Hisoblash usullarida har bitta atomga mos keladigan bazis funksiyalar soni

Atom	STO-3G	3-21G	3-21G*	3-21+G	6-31G*	6-31G**	6-311G*
H	1	2	2	2	2	5	3
Li-Ne	5	9	9	13	15	15	18
Na-Ar	9	13	18	17	19	19	22

Bitta tipdagi ($1s$, $2s$ va hakoza) Sleyter orbitallari uchun davriy tizimda xohlagan qatorlar uchun approksiyalanuvchi Gauss tipdagi funksiyalar n chiziqli kombinatsiyasi faqatgina sleyter eksponenta qiymati bo'yicha aniqlanadi, bu qiymat masshtabni kengaytiruvchi ko'paytma rolini bajaradi. Gauss funksiyalari n boshlang'ich kombinatsiyalari eksponensial ko'paytmaga ega bo'lgan sleyter AO ko'rinishga ega hisoblanadi (Sleyter eksponentasi deb nomlanib, ζ bilan belgilanadi) va birga teng hisoblanadi. ζ qiymatning 1 dan farqli bo'lishida, ζ qiymat uchun STO- n G yig'indisini hosil qilishda boshlang'ich kombinatsiyalar tarkibida Gauss funksiyalari eksponentlarini ko'paytirish talab qilinadi.

Odatda, har bir element uchun optimal holatdagi ζ qiymati – ya'ni sleyter eksponenta qiymati asosiy holatda atom energiyasini to'liq minimallashtirish yo'li bilan topiladi, bunda navbatdagi bosqichda kichik o'lchamdagi molekullar uchun hisoblash natijalari bo'yicha tuzatishlar kiritiladi. Sleyter eksponentalar son qiymati orbital o'lchamlarini aniqlab beradi. Ushbu holat bilan ko'lamlarni kengaytirish ko'paytmasi izohlanadi. ζ qiymati kamayishi bilan orbitallarning diffuz tavsiflari va energiyasi qiymati ortadi. Eksponentaning yuqori qiymatga ega bo'lishi orbitallarning yig'indi ko'rinishga egaligi va ularning yadroga yaqin joylashganligini ko'rsatib beradi. Har qanday minimal bazisning kamchiligi – molekulaning tuzilishga bog'liq holatda orbitallarning o'lchamlari o'zgarishlarini aniqlash imkoni mavjud emasligi bilan belgilanadi. Hisoblashlarda orbitalning minimal bazisi kengaytirilishi yoki siqilishi mumkin emas, bunda orbital eksponenta qiymati qat'iy belgilangan bo'ladi. Bu holatdagi minimal bazisda kuzatiluvchi kamchilik, odatda, neytral molekullar va ionlar bo'yicha solishtirma hisoblashlarni amalga oshirish natijalari yomonlashishiga olib keladi. Ushbu ko'rinishdagi manzara kuchli darajada anizotrop xususiyatga ega bo'lgan molekullarda qayd qilinadi. Masalan, suv molekulasida bog'lanmagan elektron juft orbitali OH bog' orbitallariga nisbatan ko'proq darajada diffuz xususiyatga ega bo'lishi kerak. Barcha tipdagi MO uchun minimal bazisda bir xil AO to'plami qo'llaniladi.

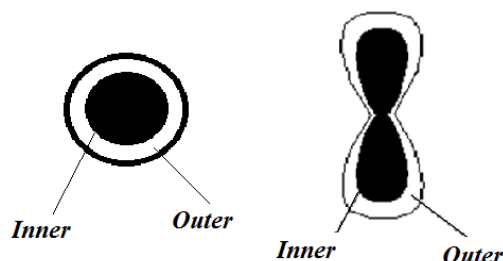
Minimal STO-3G bazis to'plami vodorod atomida ($1s$) bitta bazis funksiyani (atom orbitali), ikkinchi davrga kiruvchi – Li dan Ne gacha ($1s$,

$2s$, $2p_x$, $2p_y$ va $2p_z$) atomlarda beshta funksiyani va uchinchi davrdagi Na dan Ar gacha ($1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$, $3s$, $3p_x$, $3p_y$ va $3p_z$) atomlarda to'qqizta funksiyani o'z ichiga oladi. U 1970-yillarda zamonaviy tezkorlikdagi, xotira hajmi katta bo'lgan EHM lar paydo bo'lgunga qadar keng tarqalgan. STO-3G bazisi ma'lum bir yillar davomida noempirik optimallashtirishda standart sifatida qayd qilingan, biroq unda bir qator kamchiliklar mavjud. STO-3G bazisining ko'p sonidagi kamchiliklari uning kichik o'lchamga egaligi va oddiyligi bilan belgilanadi, bu ko'rinishdagi kamchiliklar nisbatan keng ko'lamdagi valent elektronlari ajratilgan (*split-valence*) bazislardan foydalanishda bartaraf qilinadi, hozirgi vaqtda STO-3G bazisi amaliyotda foydalanishdan deyarli chiqarib tashlangan.

Valent elektronlari ajratilgan (bo'lingan) va biekspensial (Popl) bazis to'plamlari: 3-21G va 6-31G.

Nisbatan tezkor kompyuterlarning yaratilishi STO-3G usulining 3-21G bazis to'plami tomonidan siqib chiqarilishiga sabab bo'ldi va ancha yillar birikmalarning geometriyalarni maqbullashda keng qo'llanildi. 3-21G bazis to'plamida ichki qavat orbitallarni tavsiflashda uchta, valent orbitallarni tavsiflash uchun – ikkita va bitta Gauss funksiyalaridan foydalaniladi. Zamonaviy, noempirik dasturlarda 3-21G bazis to'plami vodoroddan xlogacha bo'lgan elementlar uchun mavjud bo'lib, bunda nisbatan katta hajmdagi bazis yig'indilari turli xil dasturlar asosida Mendeleev davriy jadvali tarkibidagi barcha elementlar uchun optimallashtirilmagan. Litiy va berilliy uchun bazis yig'indilarini optimallashtirishda valent orbitallarning siqilishi bilan bog'liq muammo yuzaga keladi. Valent orbitallarning siqilishi ichki elektronlarning tavsiflanishini yaxshilaydi, biroq bu holat valent orbitallarning sifati pasayishi hisobiga amalga oshiriladi. Bu holatda valent orbitallar siqilishi bazis orbitallarni tavsiflashda primitiv Gauss funksiyalar soni beshga teng yoki undan kam bo'lgan vaziyatlarda sezilarli holatda qayd qilinadi.

Bu kamchiliklar 6-31G bazis to'plamida tuzatilgan. AO egiluvchanligini oshirishga valent elektronlari ajratilgan va biekspensial (*double zeta*) bazis yig'indilaridan foydalanish orqali erishiladi. Ushbu bazis to'plamlarida AO ikkita qismdan – nisbatan ixcham ko'rinishdagi ichki va diffuzion tavsifga ega bo'lgan tashqi qismlardan tashkil topadi (3.4-rasm).



3.4-rasm. *s* va *p*-elektronlarning ichki (*inner*) va tashqi (*outer*) qismlarga bo'linishi.

MMU rejimida MO tuzib chiqilishida ushbu har ikkala tip orbitallar o'zaro bir-biriga bog'liq bo'lmagan holatda turli xilda variatsiyalanadi. Ushbu ko'rinishda molekulyar orbita tuzilishiga o'z hissasini qo'shuvchi AO o'lchami yig'ilgan ko'rinishdagi va diffuzion tavsiflarga ega bo'lgan tashkil qiluvchilar bo'yicha berilgan qiymatlar doirasida o'zgarishi mumkin. Valent elektronlari ajralgan va biekspensial bazis yig'indisida, nomidan ko'rinib turganidek, yig'ilgan ko'rinishdagi va diffuz holatdagi tarkibiy tashkilovchilardan faqat valent orbitallar bo'linishi amalga oshadi. Biekspensial bazisda valent va, shuningdek, ichki qavat orbitallar ham qismlarga ajratiladi, ya'ni ikkita turli xillikdagi eksponentialarga ega hisoblanadi. Valent elektronlari ajratilgan bazis yig'indilari orasida 6-31G bazisi nisbatan keng tarqalgan. Bunda 6-31G ko'rinishdagi qisqartma ichki qavat orbitalining oltita Gauss funksiyalaridan tashkil topganligi va valent orbitallar ikkita tarkibiy tashkil etuvchilarga – ya'ni, uchta Gauss funksiyalardan iborat bo'lgan ixcham ko'rinishdagi va bitta Gauss funksiyadan iborat bo'lgan diffuz holatdagi funksiyalardan tashkil topganligini ifodalayli.

Qutblanuvchi (Polarizatsion) funksiyalar. Barcha og'ir metallar atomlari uchun 6-31G bazisda *d* – orbitallar qo'shilishi qarab chiqilgan. Organik molekular tarkibida *d* – orbitallar polarizatsiyalar funksiyasini bajaradi. *s* va *p* – orbitallarning siljishida *r* – orbital atom yadrosi markazidan siljishi qayd qilinadi. Nisbatan past qiymatdagi simmetriyaga ega bo'lgan *d* – orbitallar siljishida, *p* – orbitallar bilan birgalikda atomdan bitta tomonga yo'nalishda orbitallarda deformatsiya yuzaga kelishiga olib keladi. Bu ko'rinishdagi korreksiya kichik sikllarda va uchinchi davr tarkibidagi elementlar birikmalari bo'yicha hisoblashlarni amalga oshirishda muhim rol o'ynaydi.

Tarkibida polarizatsion funksiyaga ega bo'lgan standart holatdagi bazis yig'indilar orasida 6-31G* polarizatsion bazis yig'indisi keng tarqalgan. Uning tarkibida sinch holatidagi orbitallarni tavsiflash uchun oltida primitiv Gauss funksiyalaridan foydalanilib, bunda valent holatdagi

s va p – orbitallar uchun uchta va bitta funksiya, shuningdek, oltita d – funksiyalar yig‘indisi mavjud hisoblanadi (yulduzcha bilan ko‘rsatilgan). Oltita d – funksiyalar beshta d va bitta s – orbitallarga ekvivalent holatlar va integrallarni hisoblash uchun nisbatan qulay hisoblanadi.

Odatda, bazis yig‘indisini yaxshilashda navbatdagi qadam tarkibga barcha og‘ir atomlar uchun d – orbitallarni kiritishdan tashkil topadi. O‘zgaruvchan valentlikka ega bo‘lgan elementlar birikmalarida odatdagi organik molekular tarkibida mavjud bo‘lgan valent d – orbitallarga nisbatan boshqacha qiymat kuzatiladi. Shuningdek, noempirik dasturlar tarkibida odatdagi beshta d – orbitallar qo‘llanilishi imkoniyati qarab chiqiladi.

*6-31G** bazisda barcha vodorod atomlarida p – funksiyalarning qo‘shilishi.* Bazis to‘plamning egiluvchanlik xususiyatini oshirishda navbatdagi qadam – vodorod atomlari uchun p – funksiyaning kiritishdan tashkil topadi, bu yulduzcha bilan belgilanadi, masalan – 6-31G** ko‘rinishida belgilanadi, p – orbitallar vodorod tarkibida valent holatdagi s – orbitallar kabi funksiya bajaradi, va valent holatdagi p – orbitallar uchun d – orbitallar singari funksiya ega hisoblanadi. Valent orbitallar uch marotabalik parchalanishiga ega bo‘lgan, nisbatan yanada egiluvchanlikka ega bo‘lgan holat – 6-311G* va o‘z tarkibida biekspansional funksiya ega bo‘lgan d – funksiya dan tashkil topadi.

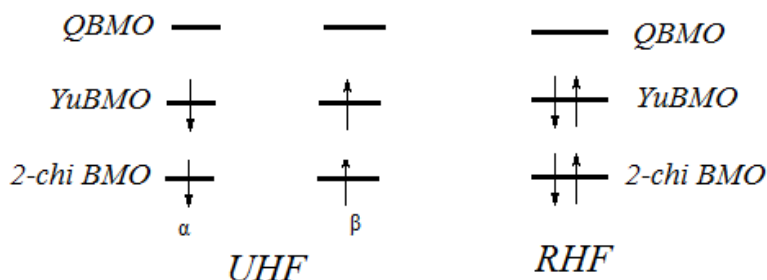
Anionlar yoki bog‘lanmagan elektron juftlarni nisbatan aniqroq holatda tavsiflashni talab qiluvchi, molekularlarda hisoblashlarni amalga oshirish uchun noempirik dasturlar tarkibida maxsus diffuzion s va p – orbitallar to‘plamiga ega bazis yig‘indilarini tarkibga kiritish imkoniyati qarab chiqiladi, bunda ularning eksponenta qiymatlari 0.1 dan 0.01 gachani tashkil qiladi. Bu ko‘rinishdagi bazislar qo‘shimcha diffuzion funksiyalarga ega bazislar deb nomlanadi. Bazisga qo‘shimcha funksiyalarning kiritilishi «+» ishorasi bilan ifodalanadi, masalan – 6-31+G*. 6-31+G* qisqartmasi shuni anglatadiki, ya‘ni diffuzion tavsifga ega bo‘lgan s va p – funksiyalardan tashqari, og‘ir atomlarda bazis tarkibiga vodorod atomi bo‘yicha s – diffuzion funksiyasi ham kiritiladi. Diffuz funksiyalar yadrodan katta uzoqlikda joylashgan elektronlarni nisbatan yaxshiroq tavsiflash imkonini beradi, bu esa ularning anionlar bo‘yicha hisoblashlari davomida talab qilinadi. 3-21+G bazis anionlarni hisoblash uchun standart holat hisoblanadi, 3-21 bazis esa neytral molekular va kationlarni hisoblashda qulay hisoblanadi.

Yuqoridagi Popl bazis to‘plamlaridan tashqari *Dunning* (cc-pVNZ va b.), Karlsruhe (def2-SVP va b.) bazis to‘plamlari ham modellashlarda keng

qo‘llanilmoqda. Popl bazis to‘plamlari davriy sistemadagi elementlarning faqat bir qismi (asosan organik birikmalar) uchun mo‘ljallangan. *Dunning* va *Karlsruhe* bazis to‘plamlari d-elementlarni tutgan birikmalarni ham hisoblash uchun yaratilgan.

Cheklanmagan (UHF) va cheklangan (RHF) Xartri-Fok.

Spin bo‘yicha cheklanmagan XF (UHF) usulida MO-lar α va β spin MO-larga ajratiladi. Spin bo‘yicha cheklangan XF (RHF) usulida esa har bitta MO-da antiparallel spinli 2-ta elektron bor deb qaraladi:



UHF usulida hisoblashlarda bitta geometrik konfiguratsiya uchun geometrik tavsiflardan foydalanish bilan birgalikda 3-21G bazisida optimallashtirish orqali 6-31G bilan ishlash UHF/6-31G**/3-21G ko‘rinishida ifodalanadi. Agar, geometriya to‘liq holatda 6-31G* bazisida optimallashtirilgan bo‘lsa, u holda hisoblashlar UHF/6-31G**/6-31G* ko‘rinishida ifodalanadi.

Elektron korrelyatsiyalar. Molekulalarning XFR usulida hisoblangan energiyasi hamisha tajribada aniqlanganidan kichik bo‘ladi. Bunga ayrim ikki atomli birikmalarning dissotsiyalanish energiyasini misol qilishimiz mumkin.

3.7-jadval. Ayrim ikki atomli molekulalarning dissotsiyalanish energiyasi

Molekula	Dissotsiyalanish energiyasi (E_{diss}), eV	
	Nazariy	Tajribaviy
H ₂	2.65	4.75
N ₂	1.19	9.90
F ₂	-0.30	1.68

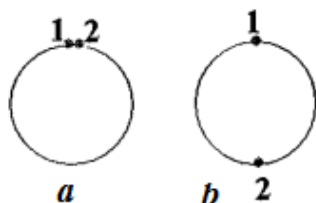
Jadvaldan ko‘rinib turibdiki, nazariy hisoblangan E_{diss} tajribada aniqlanganidan kichik. Hatto, F₂ molekulasi uchun olingan natija tajriba bilan mos kelmaydi. XFR hisobiga ko‘ra F₂ molekulasi barqaror bo‘lmasligi kerak.

Yuqorida ko‘rsatilgan XFR usulidagi kamchiliklar haqiqiy kulon ta’sirlashuv potentsiali (3.2) o‘rniga o‘rtalashgan potentsialning (3.3) olinishi bilan bog‘liq.

$$\sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.2),$$

$$\sum_{i,j} (2J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Buday almashtirish natijasida, a va b holatdagi elektronlar holati XFR tenglamasida ekvivalentdir. Ammo, bir maydonda harakat qilayotgan elektronlarning kulon itarishish ta'sirlashuviga ko'ra, b holat a holatga nisbatan afzalroqdir. Demak, XFR tenglamasida inobatga olinmagan elektronlarning kulon korrelyatsiyasi mavjud (XFR usulida ko'p elektronli tizimlar uchun bitta elektron atrofida umumlashgan elektronlar maydoni mavjud deb qaraladi, lekin elektronlar harakati sinxronlashmagan).



Energiyaning aniq norelyativistik va XFR usulidagi yechimi orasidagi farq korrelyatsion energiya deyiladi.

$$E_{kor} = E_{aniq} - E_{XF} \quad (3.4)$$

Molekulaning aniq norelyativistik energiyasi Shredinger tenglamasini relyativistik qismlarni (spin-orbital, spin-spin va boshqa ta'sirlashuvlarni) inobatga olmagan gamiltonian yordamida yechish natijasida aniqlanadi. Ayrim atom va molekularlar uchun aniqlangan korrelyatsion energiyalar 3.8-jadvalda keltirilgan.

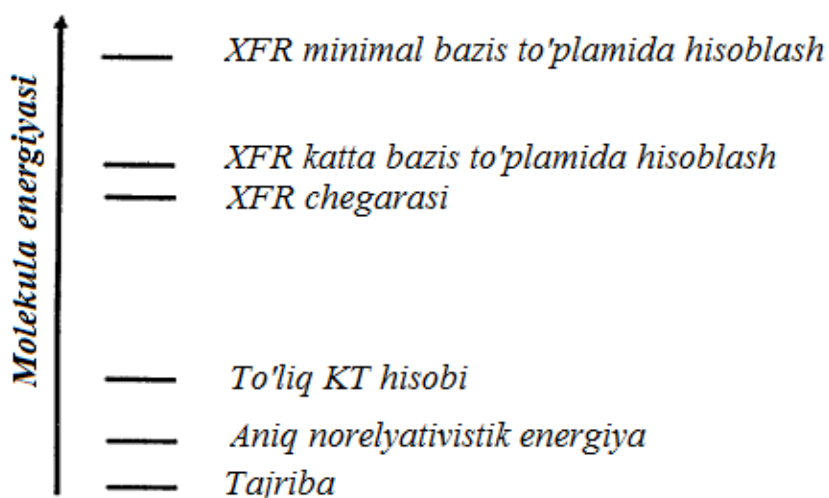
Hisoblashlarda elektronlarning mutanosib harakatini ifodalovchi korrelyatsion energiyalar konfiguratsion ta'sirlashuv (KT) va Myuller Plessetning 1-, 2-, 3- va 4-tartibli g'alayonlanish nazariyalaridan birini qo'llagan holda qisman inobatga olinishi mumkin.

3.8-jadval. Korrelyatsion energiya (E_{kor} , eV)

Tizim	E_{kor} , eV	Tizim	E_{kor} , eV
H ⁻	-1.08	CH ₄	-8.0378
He	-1.1461	NH ₃	-9.8255
Li	-1.2319	H ₂ O	-9.7840
LiH	-1.96	H ₂ CO	-16.2661
H ₂	-1.06	Benzol	-46.7957

XFR usulida to'liq KT (full configuration interaction – FULL CI) murakkab hisoblash usullarida elektron korrelyatsiyalarni inobatga olingan holda hisoblash aniqligi XFR chegarasidan o'tishi mumkin (3.5-rasm). Lekin bu hisoblashlar ko'p atomli tizimlar uchun kompyuter xotirasi bilan

bog‘liq bo‘lgan “Van Flek fojiasi”, deb nomlanuvchi muammoni yuzaga keltiradi (A.M. Сатанин. Введение в теорию функционала плотности. 2009).



3.5-rasm. XFR usullarining aniqlik darajasini ko‘rsatuvchi diagramma.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Ko‘p elektronli tizimlar uchun muvofiqlashgan maydon usuli yoki bir elektronli yondashuv nimani ifodalaydi?
2. Adiabatik yondashuv nimani ifodalaydi?
3. Valent elektronlar yondashuvi qaysi kvant-kimyoviy hisoblash usullarida qo‘llaniladi?
4. Valent elektronlar yondashuviga ko‘ra azot, kislorod va xlor atomlarida nechtdan elektron bor deb qaraladi?
5. Molekulyar orbitallar nazariyasini rivojlantirgan olimlar kim?
6. “Van Flek katastrofasi” nima?
7. Empirik, yarim empirik va noempirik hisoblash usullarini kontseptual (“+”, “-”, “?”) jadval ko‘rinishida taqqoslang.
8. Bazis funksiya (N) yordamida bir (p) va ikki (q) elektronli integrallarni topish formulasi quyidagicha:

$$p = \frac{N(N+1)}{2} \quad q = \frac{p(p+1)}{2}$$

RHF/6-31G bazis to‘plamida benzol uchun hisoblanadigan integrallar umumiy sonini aniqlang.

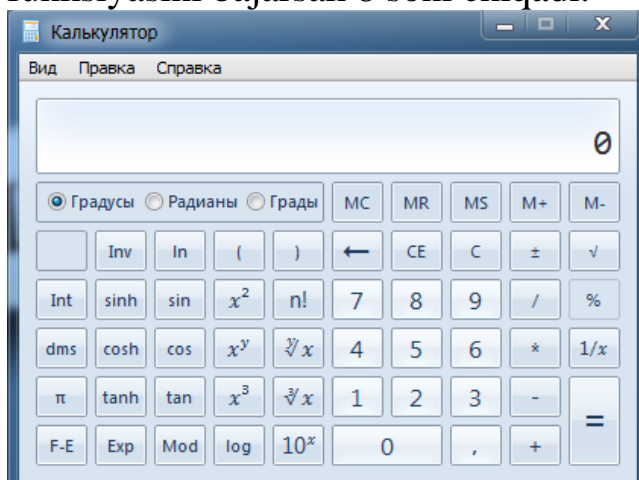
IV bob. Zichlik funksionali nazariyasi

Bugungi kunda funksional zichlik nazariyasi (DFT - Density Functional Theory) kimyo va fizika sohalaridagi ko'plab muammolarni yechishda keng qo'llanib kelinmoqda. Maxsus, faqat DFT hisoblashlarini amalga oshiradigan majmualar yaratilgan. DFT usullari Firefly/Gamess, ORCA, Gaussian va boshqa majmualarga kiritilgan.

Bu usul asosida Kon-Shem yondashuvi yotadi. Bunga, 1964-yilda Xoenberg va Kon tomonidan taklif qilingan teoremlar asos bo'lgandi.

Unga ko'ra molekulaning asosiy elektron holatdagi xossalari asosiy holat elektron zichlik funksiyasi $\rho_0(x,y,z)$ bilan aniqlanadi (XFR usulida har bitta atom uchun alohida x, y, z koordinatalar talab etiladi).

Matematika fanidan ma'lumki, funksiya biron-bir sonni xuddi shunday songa yoki boshqasiga o'girish xususiyatidir. Buni kalkulyatorlarda amallarni bajarishga o'xshatish mumkin. Masalan, 2 sonini yozib, x^3 funksiyasini bajarsak 8 soni chiqadi.



Ayrim funksiyalar:

$$\begin{array}{ll} n! & x^2 \\ 1 \rightarrow 1, & 1 \rightarrow 1 \\ x^2 & x^3 \\ 2 \rightarrow 4, & 2 \rightarrow 8 \\ n! & x^2 \\ 5 \rightarrow 120, & 5 \rightarrow 25 \\ x^y (y=5) & x^y (y=6) \\ 5 \rightarrow 3125, & 5 \rightarrow 15625 \end{array}$$

Xoenberg-Kon teoremasiga ko'ra, molekulaning asosiy holatdagi xossasi asosiy holat zichligining funksiyasidir. Masalan, tizim energiyasi E_0 zichlik funksiyasi natijasida topilishi mumkin: $\rho_0(x,y,z) \rightarrow E_0$.

Funksiyani $F[\rho_0]$ bilan belgilasak, $E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0]$.

Kon va Shem tomonidan orbitallarni hisoblash sxemasining kiritilishi DFT-ning kompyuter kimyoda keng miqyosda qo'llanilishiga olib keldi. Kon-Shem nazariyasining asosiy g'oyasi kinetik energiya funksionalini ikki qismga (T_s va T_c) bo'lishdan iborat.

1-si (T_s), ta'sirlashmayotgan elektronlar tizimi hisoblanishini, 2-si (T_c) to'ldiruvchi (korreksiya) qismni ifodalaydi (correction).

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (4.1)$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^M \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (4.2)$$

Bu yondashuv asosida molekulyar tizimlarni xuddi XFR usulidek o'rganish imkoniyati tug'ildi, ya'ni orbitallarni tuzish MO AOChK usulida olib boriladi va atom orbitallarni ifodalash bazis to'plamlari yordamida olib boriladi, shuningdek, orbitallar va ularning energiyalari MMU bilan aniqlanadi.

Zichlik funksionali nazariyasida xuddi XFR tenglamasidek Kon-Shem tenglamasi mavjud:

$$\sum_{\nu=1}^N (K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (4.3)$$

DFT yondoshuvida $K_{\mu\nu}$ - matritsasi Fok matritsasiga o'xshash. Kon-Shem orbitallarining energiyasi quyidagi asriy tenglamadan topiladi:

$$\left| K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu} \right| = 0. \quad (4.4)$$

Umumiy energiya XFR usulida quyidagicha topilishini inobatga olsak:

$$E_{Total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn}, \quad (4.5)$$

DFT usulida ham xuddi shunga o'xshash:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.6)$$

4.5 tenglamada T – kinetik energiya, E_{ne} – elektronlarning yadroga tortishish energiyasi, J – elektronlarning o'zaro itarishish kulon energiyasi, K – almashinuv energiyasi, E_{nn} – yadrolararo ta'sirlashuv, Born – oppengeymer yaqinlashuviga ko'ra $E_{nn} = \text{const}$.

4.6 tenglamadagi kinetik energiya T_s Kon-Shem orbitallaridan tashkil topgan Sleyter determinant yordamida topiladi. E_{xc} – korrelyatsion-almashinuv funksionali.

Yarim empirik hisoblashlarda (Mopac) ELECTRONIC ENERGY 4.5 tenglamadagi T , E_{ne} , J va K energiyalar yig'indisini ifodalaydi. CORE-CORE REPULSION esa E_{nn} -ni ifodalaydi:

FINAL HEAT OF FORMATION	=	-7.55754 KCAL
TOTAL ENERGY	=	-1018.35044 EV
ELECTRONIC ENERGY	=	-2522.40133 EV
CORE-CORE REPULSION	=	1504.05088 EV
IONIZATION POTENTIAL	=	10.75897
NO. OF FILLED LEVELS	=	13
MOLECULAR WEIGHT	=	187.862
COMPUTATION TIME	=	0 h 0 min 1 sec

Firefly/Gamess programmasida ab initio va DFT hisoblashlarda bir elektronli va ikki elektronli integrallar energiyalari (hartrida, 1hartri=627.51 kkal/mol) alohida ko'rsatiladi. Undan tashqari, potensial energiya tarkibiy qismlari ham ko'rsatilgan bo'ladi.

ENERGY COMPONENTS

ONE ELECTRON ENERGY = -326.1341636329
TWO ELECTRON ENERGY = 109.8764315356
NUCLEAR REPULSION ENERGY = 64.2863884636

TOTAL ENERGY = -151.9713436338

ELECTRON-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = 109.8764315356
NUCLEUS-ELECTRON POTENTIAL ENERGY = -478.0854318075
NUCLEUS-NUCLEUS POTENTIAL ENERGY = 64.2863884636

TOTAL POTENTIAL ENERGY = -303.9226118083

TOTAL KINETIC ENERGY = 151.9512681745

VIRIAL RATIO (V/T) = 2.0001321177

4.6 tenglamadagi E_{XC} qiymatini topish orqali ko'p elektronli tizimlarning umumiy energiyasini aniqlash mumkin. Ammo amaliyotda uning aniq qiymati ma'lum emas. Ma'lum bo'lgan DFT usullari parametrlash natijasida topilgan $E_{xc}[\rho]$ funksionali bilan farq qiladi.

Bir nechta yondashuvlarga asoslangan DFT usullari taklif qilingan. Masalan, lokal spin zichlik yondashuvi (Local Spin Density Approximation), gradientli korreksiya (GGA – Generalized Gradient Approximation), gibrid (Hybrid GGA), meta-gibrid (Meta-Hybrid GGA) va boshqalar.

LSDA usullarida XFR hisoblash aniqligidagi natijalar olingan. GGA yondashuviga asoslangan usullar sarasiga B88 va LYP usullarini kiritish mumkin. B88 1988-yil Bekke tomonidan taklif qilingan. LYP usulining mualliflari Li, Yang va Parr hisoblanadi. Hisoblashlarda GGA

yondashuviga asoslangan usullarda LDA yondashuviga nisbatan aniqroq natijalar olingan.

Bugungi kunda gibrid yondashuvga asoslangan usullar keng tarqalgan, masalan B3LYP.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{VWN} + c \cdot \Delta E_C^{GGA} \quad (4.7),$$

bu yerda, a , b va c Bekke tomonidan aniqlangan konstantalar. Ifoda Xartri-Fok (HF), B88 va LSDA usullaridan topiladigan tuzatish almashinuv qismlarini o'z ichiga olgan. Shuningdek, korrelyatsion energiyalarni ifodalashda Vosko, Vilk va Nusair (Vosko, Wilk, Nusair) formulasidan foydalanilgan hamda gradient korreksiya kiritilgan.

Ayni paytga kelib 4.1-jadvaldagi to'rtta turga tegishli ikki yuzga yaqin DFT usullari yaratilgan.

Firefly/Gamess programmasidagi B3LYP1 boshqa programmalaridagi B3LYP bilan ekvivalent. Firefly-ga B3LYP5 usuli ham kiritilgan. Undan tashqari, bu programmaga LYP, BLYP, BHHLYP, BVWN5 kabi 20 dan ortiq DFT usullari kiritilgan.

Gaussian programmasida LSDA, BPV86, B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91, PBEPBE, HSEH1PBE, HCTH, TPSSTPSS, WB97XD va boshqa usullari mavjud.

4.1-jadval. DFT usullarining turlari

LDA	GGA	Hybrid Functionals	Double hybrid functionals
VWN (kimyoda qo'llashga tavsiya qilinmagan)	BLYP, BP86, PW86, PW91, B88, PBE, PW91PW91, G96 OLYP, B97-D3, BLYP-D3	B3LYP, PBE0, B98, PBE1PBE, B3P86, B3PW91, B1B96, MPW1PW91	B2PLYP PWPB95

DFT usullari orasida metallorganik va kompleks birikmalarni hisoblashda PBE0 DFT usuli aniqligi yuqoriroqligi hisoblashlarda aniqlangan. Organik birikmalar geometriyalarini optimizatsiya qilishda, elektron va energetik xarakteristikalarini topishda B3LYP DFT usuli keng qo'llaniladi. Ammo har bir DFT usulining qaysidir xususiyatlarni hisoblashda ustunlik va kamchiliklari mavjud.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Funktsional zichlik nazariyasining mohiyati nimadan iborat?

2. To'liqin funksiyasi va zichlik funksionali nazariyalarida tizim nechta o'zgaruvchi bilan ifodalanadi?
3. DFT usullari empirik usulmi yoki noempirik?
4. Noempirik va DFT usullarida umumiy energiya o'lchov birligi nima?
5. Internet sahifalaridan DFT hisoblashlarini amalga oshirish imkoniyatini beruvchi kompyuter majmualari nomlarini toping.
6. Internet sahifalaridan Minnesota DFT usullari va ularning avtorlari haqida ma'lumotlar toping.
7. Empirik, yarim empirik, noempirik va DFT usullarini kontseptual (“+”, “-” va “?”) jadval ko'rinishida taqqoslang.
8. Noempirik va DFT hisoblash usullarini Venn diagrammasi ko'rinishida taqqoslang
9. <https://www.nobelprize.org/prizes/> internet sahifasida kvant-kimyo sohasiga katta hissa qo'shgan olimlar bibliografiyasi bilan tanishing.

V bob. Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari

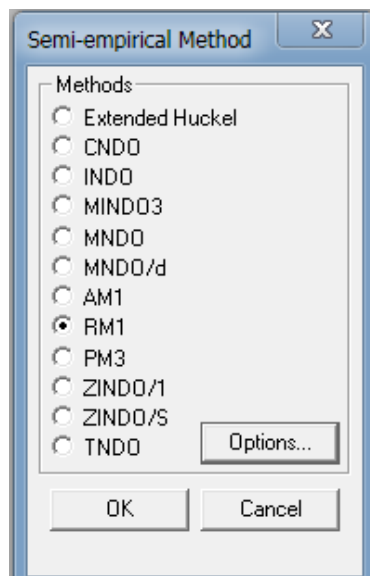
Ta'kidlab o'tilganidek, informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda ishlatiladigan dasturlar majmuasi sifat va miqdor jihatdan rivojlandi va rivojlanmoqda. Ularning asosiy turlari internet sahifalarida tavsiflangan. Biz faqat ayrimlari haqida to'xtalamiz, xolos. Eng birinchi yaratilgan va mashhur hisoblash majmualaridan biri J. Popl tomonidan yaratilgan GAUSSIAN hisoblash majmuasidir. Bugungi kunda ushbu usulning shaxsiy kompyuterlarga mo'ljallangan Windows va Linux operatsion tizimlarida ishlaydigan variantlari yaratilgan. GAUSSIAN hisoblash majmuasi keng imkoniyatga ega bo'lib, kimyoning deyarli barcha sohalaridagi muammolarni yechishga mo'ljallangan va o'z ichiga ayrim yarim empirik hamda juda ko'p noempirik hisoblash usullarini qamrab olgan.

GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System) Gordon guruhi tomonidan yaratilgan kvant-kimyoviy hisoblash majmuasi sanaladi. GAMESS-US va GAMESS-UK turlari mavjud. Undan tashqari (GAMESS-US) bularning PC/GAMESS varianti A. Granovskiy tomonidan Windows uchun yangilangan. Ushbu variant 2009-yildan boshlab Firefly deb nomlanmoqda. U bir necha yarim empirik va noempirik hisoblash usullarini o'z ichiga olgan. Shuningdek, ushbu dasturda DFT, MP2-4 hisoblashlarini va UB- hamda IQ-spektrlarini DFT yoki noempirik usullarda hisoblash mumkin.

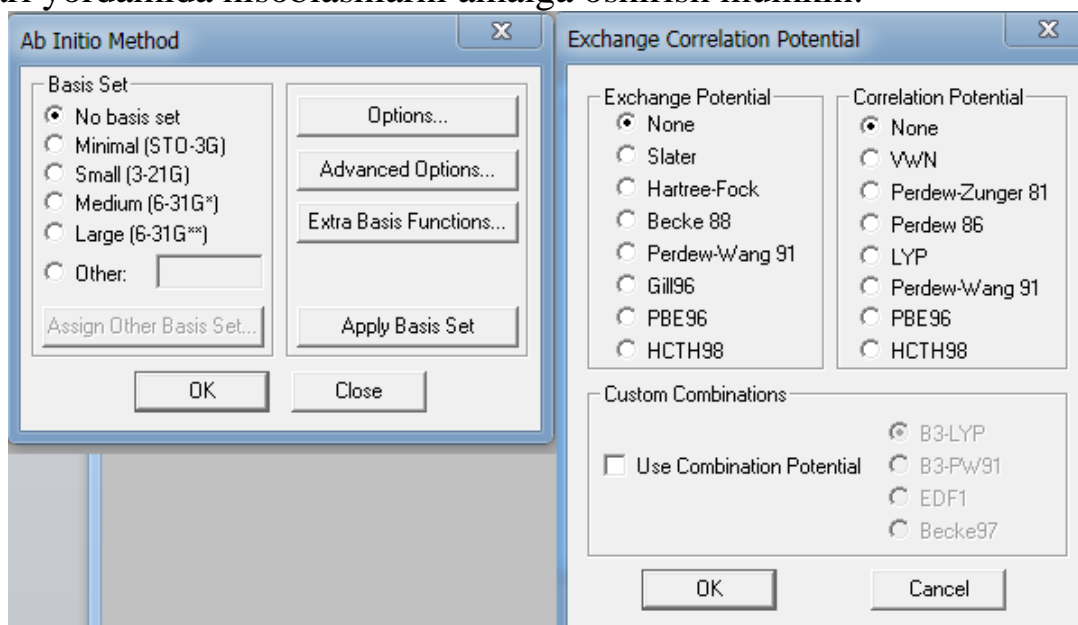
Oxirgi paytlarda yaratilgan va juda mukammal kompyuter majmualaridan biri ORCA hisoblanadi. Ushbu dastur nemis olimi Frank Niz (Frank Neese) tomonidan yaratilgan. Dastur empirik, yarim empirik, noempirik va DFT hisoblashlarini amalga oshirish imkoniyatini beradi. Majmuaga juda ko'p bazis to'plamlari va DFT usullari kiritilgan. ORCA majmuasi xuddi Gaussian va GAMESS kabi qora fonda (cmd.exe dasturida) ishlaydi, ya'ni birikmalarning dastlabki geometriyalarini chizish yo'li bilan hosil qilish imkoniyati yo'q. Dastlabki geometriyalar boshqa yordamchi dasturlar (Avogadro, ChemCraft va b.) orqali hosil qilinadi va natijalar vizuallashtiriladi.

Ham yarim empirik, ham noempirik, shuningdek, molekulyar mexanika usullarida hisob-kitob o'tqazish imkoniyatini beruvchi majmualardan biri HyperChem hisoblanadi. GAUSSIAN, ORCA va GAMESS programmalaridan farqli ravishda hisoblanishi kerak bo'lgan birikmaning geometriyasi xuddi qalam bilan chizilgandek hosil qilinadi va hisoblashlarni bevosita kuzatib turish imkoniyati mavjud, ya'ni

vizualizatsiya qilingan. HyperChem programmasiga MM+, AMBER, BIO+ va OPLS MM usullari kiritilgan. Yarim empirik usullarining qariyb hammasi kirgan:



Noempirik usullar minimal bazis to'plamidan boshlab kichik, o'rta va katta bazis to'plamlari kiritilgan. Undan tashqari, keng turdagi DFT usullari yordamida hisoblashlarni amalga oshirish mumkin.



Molekulyar dinamika hisoblashlarini ham amalga oshirish mumkin. Reaksiyalarni modellashtirish va o'tish holatlarini topish mumkin. Undan tashqari, HyperChem dasturida bajariladigan ishlar uchun script fayl yordamida algoritm tuzish mumkin. Quyida etan molekulasini chizish uchun mo'ljallangan script fayl keltirilgan:

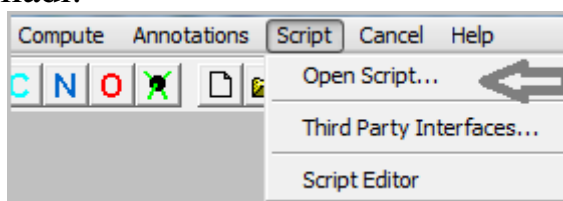
```

; build Etan

file-needs-saved no
menu-file-new
render-method sticks
selection-target atoms
show-multiple-bonds yes
explicit-hydrogens yes
multiple-selections yes
;build first capping pentagon
create-atom 6
create-atom 6
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build

```

Yuqorida keltirilganlar *.txt fayl ko‘rinishida yoziladi. Undan keyin *.txt fayl kengaytirgichi *.scr qilib o‘zgartiriladi va quyida ko‘rsatilgan “Open Script” dan ochiladi:



Yarim empirik hisoblashlar uchun mo‘ljallangan, keng tarqalgan majmualardan biri MOPAC sanaladi. J. Styuart (J. Stewart) 1981- yildan boshlab uni yaratish ustida ish boshlagan. Birinchi varianti 1989-yilda yaratildi. 1989 – 2000-yillar mobaynida kimyoning barcha muammolarini yechishga bag‘ishlangan ilmiy maqolalar turli xil nashrlarda chop etildi. Ilk variantlarda (Mopac6 va Mopac7) MINDO/3, MNDO, AM1 va PM3 usullari kiritilgan edi. Bugungi kundagi oxirgi versiyasi MOPAC2016 programmasida MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, RM1, PM6 va PM7 yarim empirik usullari mujassam (www.openmopac.net).

Kimyoda qo'llanilishi mumkin bo'lgan hisoblash majmualari, imkoniyatlari va boshqa qo'shimcha ma'lumotlarni maxsus internet saytlaridan olish mumkin.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Operatsion sistema nima va qanday operatsion tizimlar mavjud?
2. Kompyuterning qaysi qismidan uning 32 yoki 64 razryadli tizim ekanligi aniqlanadi?
3. Gaussian, GAMESS va ORCA majmualaridan qaysi biri Windows muhitida ishlamaydi?
4. Kompilyatorlar va MSMPI dasturlarining vazifalari nimalardan iborat?
5. Windows operatsion tizimida "Пуск"dagi "Найти программы и файлы" qismida "Командная строка" deb yozib, qora fonli buyruqni bajaruvchi cmd.exe dasturini oching. Unda DIR va cd buyruqlarini bajarib ko'ring.
6. Windows operatsion sistemasida "Пуск" dagi "Найти программы и файлы" qismida cmd.exe yozib, dasturni oching. Dasturda Orca.exe file.inp > file.out buyrug'ini bajaring.
7. Total comanderda cmd.exe dasturini oching.

VI bob. Kvant-kimyoviy hisoblash bayonnomalarini tuzish qoidalari

Kvant-kimyoviy hisoblashlar natijalari (bayonnomalari – *.out yoki *.log fayllar) Microsoft Word tahrirlagichiga qo‘yiladigan bo‘lsa 1000 varaq bo‘lishi ham mumkin. Olingan ma‘lumotlar ichidan kerakli natijalarni ajratib olish va olingan natijalarni ilmiy jihatdan to‘g‘ri tahlil qilish uchun avvalo, dastlabki geometriyalar to‘g‘ri hosil qilingan bo‘lishi hamda tizim zaryadi va spin multipletligi to‘g‘ri ko‘rsatilgan bo‘lishi shart. Shuningdek, zaruriyat tug‘ilsa, geometriyalarni maqbullashtirish algoritmlari va erituvchi ta‘sirini inobatga olish usullarini ham to‘g‘ri kiritish talab qilinadi. Ushbu talab va shartlar hisoblash bayonnomalarini tuzish qoidalari deb yuritiladi.

6.1. Tizim zaryadi va spin multipletligi

Empirik hisoblash usullarida molekula (tizim) zaryadi ahamiyat kasb etmaydi. Ammo yarim empirik va noempirik, yana shuningdek, DFT hisoblashlarida tizim zaryadi va spin multipleti to‘g‘ri kiritilmasa, xato hisoblashlar amalga oshirilishi mumkin.

Tizim zaryadi deganda ionlarning kation yoki anion ekanligini ifodalash tushuniladi. Masalan, ammoniy kationi “+1”, sulfat kislota anioni (SO_4^{-2}) “-2” bilan belgilanadi (6.1-jadval).

6.1-jadval. Ionlarning zaryadini ifodalash

Ion	Zaryad (CHARGE)	Ion	Zaryad (CHARGE)
NH_4^+	+1	OH^-	-1
NH_3	0	Hal^-	-1
SO_4^{-2}	-2	C_2H_5^+	+1
HSO_4^-	-1	H_2PO_4^-	-1
CH_3COO^-	-1	PO_4^{-3}	-3

Neytral molekularning zaryadi nolga teng bo‘lib, ularning har bitta MO larida 2 tadan ($\uparrow\downarrow$) elektron bo‘ladi va umumiy elektronlar soni juft bo‘ladi. Bunday tizimning spin multipletligi (SM) birga teng bo‘ladi. Birikmada bitta juftlashmagan elektron bo‘lsa, $\text{SM}=2$, ya‘ni dublet bo‘ladi.

$\text{H}_3\text{C}\cdot$ (metil radikali) $\text{SM}=2$, $\text{CHARGE}=0$.

H_3C^- (metil anioni) $\text{SM}=1$, $\text{CHARGE}=-1$

H_3C^+ (metil kationi) $\text{SM}=1$, $\text{CHARGE}=1$.

Birikmalarning SM qiymati quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$SM = 2S + 1,$$

bu yerda S – birikmaning to‘liq spin soni. Tizimda elektronlar soni toq bo‘lsa, ya’ni bitta juftlashmagan elektron bo‘lsa $S=1/2$ va $SM=2 \cdot 1/2+1=2$ bo‘ladi (6.2-jadval).

6.2-jadval. Tizimdagi juftlashmagan elektronlar soni va tizim spin holati

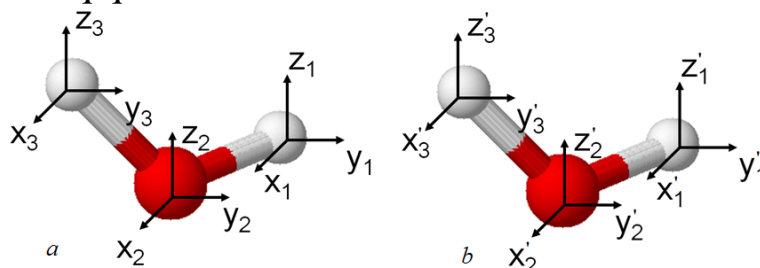
Tizimdagi juftlashmagan elektronlar soni (n)	Tizim spin multipletligi (n+1)	Tizim spin holati nomlanishi
0	1	Singlet
1	2	Dublet
2	3	Triplet
3	4	Kvartet
4	5	Kvintet
5	6	Multiplet

Reaksiyalarni modellashtirish jarayonida, masalan, $C_2H_5Cl + OH^-$ tizimning zaryadi $CHARGE=0$ va $SM=1$. $CH_2=CH_2 + Br^+$ tizimning zaryadi $CHARGE=1$ va $SM=1$.

6.2. Geometriyani optimizatsiya qilishda qo‘llaniladigan algoritmlar

Hisoblashlarni berilgan geometriya uchun yoki maqbullash asosida topilgan geometriya uchun bajarish mumkin. RTT asosida olingan geometriya berilgan geometriya vazifasini o‘tashi mumkin. Berilgan geometriya uchun o‘tqazilgan hisoblashlar “Single point calculations” (berilgan nuqtadagi hisoblashlar) deyiladi. Bunday deyilishiga sabab berilgan geometriyadagi har bir atom koordinatalari kiritilgan nuqtadan o‘zgartirilmaydi.

Maqbullashtirish jarayonida oxirgi geometriyada atom koordinatalari dastlabkisidan farq qiladi.



6.1-rasm. Suv molekulasini atomlarining dastlabki (a) va maqbullashtirishdan keyingi koordinatalari.

Suv molekulasini Mopac va Firefly programmalarida optimizatsiyalash uchun input fayllar tayyorlandi:

Mopac input fayl

ATOM	X	Y	Z
O	.0000	.0000	.0000
H	.9600	.0000	.0000
H	-.3200	.9051	.0000

Firefly input fayl

ATOM	X	Y	Z
O	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000
H	1.9086232476	0.0000000000	0.0000000000
H	-0.4785258632	1.8476625770	0.0000000000

Hisoblashlardan keyingi oxirgi koordinatalar quyidagicha:

Mopac: Oxirgi koordinata

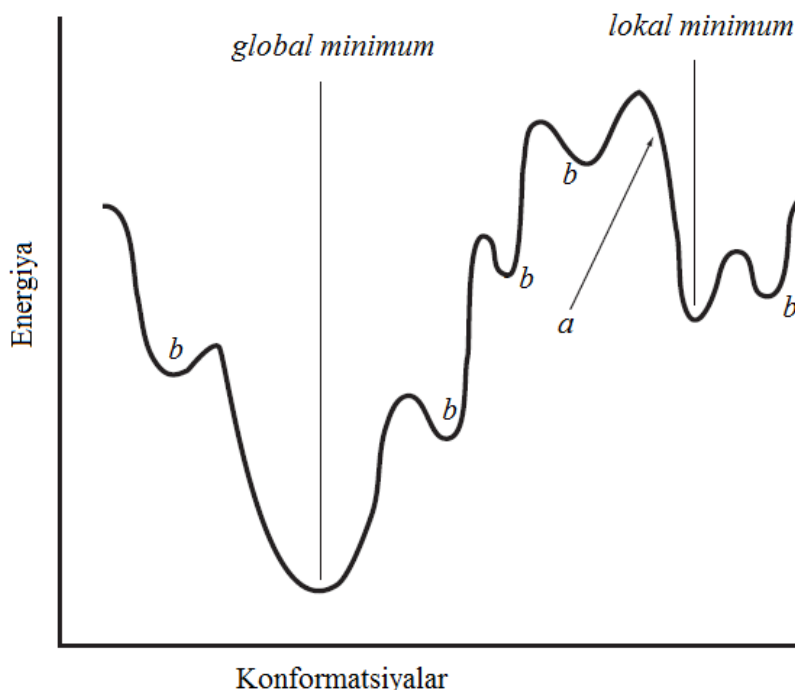
ATOM	X	Y	Z
O	-.2133	-.3017	.0000
H	.7479	-.3017	.0000
H	-.4383	.6328	.0000

Firefly: Oxirgi koordinata

ATOM	X	Y	Z
O	0.0095024916	0.0122779545	0.0000000000
H	0.9707399367	0.0205712502	0.0000000000
H	-0.2234674284	0.9448917953	0.0000000000

Ikkala programmada ham maqbullashtirish jarayonida atom koordinatalari z-o'qiga nisbatan o'zgartirildi.

Geometriyani maqbullashtirishning asosiy maqsadi potensial energetik sathda (PES) geometriyaning eng minimal (global minimum) holatini topishdan iborat (6.2-rasm). Hisoblash *a* nuqtadan boshlansa, maqbullashtirish lokal minimum holatida to'xtaydi. Undan tashqari yashirin minimum - *b* nuqtalarda ham to'xtashi mumkin. Shuning uchun, hisoblashlarda maqbullashtirish algoritmini va maqbullashtirish uchun RMS gradient normasi (GNorm) kattaligini tanlash muhim ahamiyat kasb qiladi.

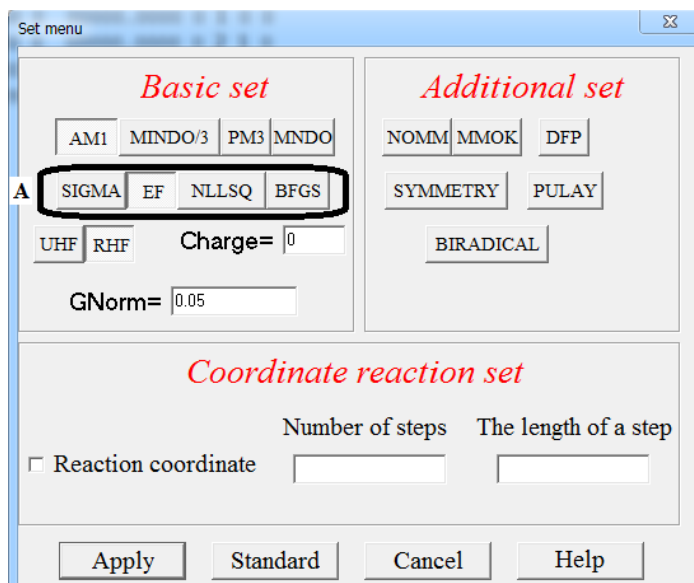


6.2-rasm. Potensial energetik sath

Kompyuter kimyosida “kvazi-Nyuton”, “GDIIS”, “conjugate gradient” va boshqa usullarga asoslangan maqbullashtirish algoritmlari mavjud. Har bir hisoblash majmuasida maqbul topilgan, qo‘llash tavsiya qilinadigan algoritmlar mavjud.

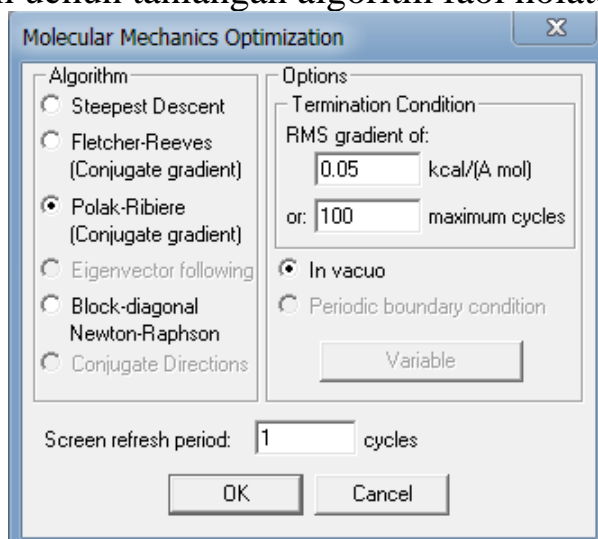
Hisoblash dasturlaridagi mavjud bo‘lgan tizimlar geometriyalarini maqbullashtirish algoritmlari va jarayonlariga to‘xtalamiz.

WinMopac 7.21 dasturida A deb belgilangan qismidan hisoblashlar uchun algoritmlar tanlash mumkin. Undan tashqari, DFP ham algoritm hisoblanadi.

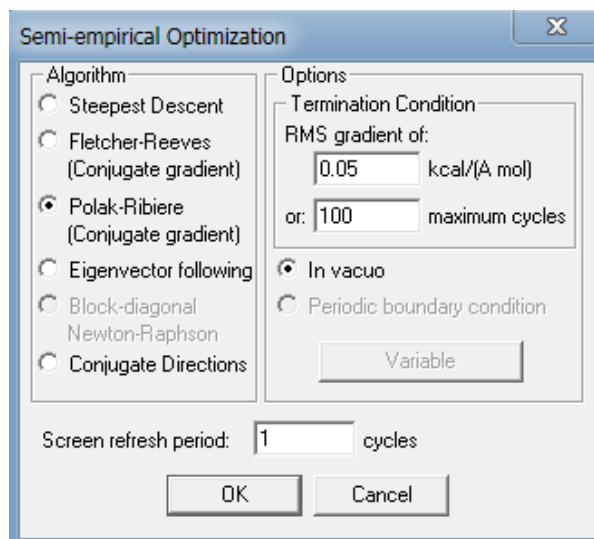


Mopac qo‘llanmasida keltirilgan kalit so‘zlardan yoki sichqonchani A qismga olib borish orqali quyidagilarni olish mumkin: SIGMA - Minimize gradients using SIGMA (SIGMA yordamida gradientni qisqartirish); EF - use EF routine for minimum search (minimum holatni topish uchun EF algoritmini qo‘llash); NLLSQ - Minimize gradients using NLLSQ (NLLSQ yordamida gradientni qisqartirish); BFGS - use BFGS routine for minimum search (minimum holatni topish uchun BFGS algoritmini qo‘llash). SIGMA A. Komorniski va J.W. MakIver tomonidan (1971-yilda) taklif qilingan optimizatsiyalash algoritmi. EF 1986-yilda J. Baker tomonidan o‘tish holatini izlash algoritmi sifatida taklif qilingan. NLLSQ (Non-Linear Least Squares-Chiziqli bo‘lmagan eng kichik kvadrat) 1972-yilda R. H. Bartels tomonidan taklif qilingan algoritmi. BFGS algoritmi uni yaratgan olimlar (Broyden – Fletcher – Goldfarb – Shanno) nomiga qo‘yilgan. Bu algoritmi 1970-yilda yaratilgan. DFP (Davidon – Fletcher – Powell) – 1959-1963-yillarda V. C. Davidon, R. Fletcher va M.J.D. Powell tomonidan taklif qilingan kvazinyuton usuliga asoslangan maqbullashtirish algoritmi. Qolgan algoritmlar ham kvazinyuton usuliga asoslangan. WinMopac 7.21 usulida kalit so‘zlar qatorida algoritmi ko‘rsatilmagan holatlarda, ya‘ni avtomatik maqbullashtirish usuli sifatida BFGS tanlangan. Mopac 2012 dasturida esa EF algoritmi tanlangan.

Hyperchem dasturida MM, yarim empirik va noempirik usullarda maqbullashtirish uchun 6 ta algoritmi kiritilgan. Quyidagi rasmda MM usulida maqbullashtirish uchun tanlangan algoritmi faol holatda ko‘rsatilgan.



Yarim empirik va noempirik usullarida maqbullashtirish uchun ko‘zda tutilgan algoritmlar quyidagi rasmda keltirilgan:



Hyperchem yaratuvchilari tomonidan Polak-Ribiere algoritmi ushbu hisoblash majmuasidagi eng maqbul algoritm sifatida e'tirof etilgan. HyperChem dasturida maqbullash aniqligi RMS (Root Mean Square – o'rtacha kvadratik farq) gradientiga bog'liq. RMS qanchalik kichik bo'lsa, hisoblash aniqligi shuncha yuqori bo'ladi. Odatda, RMS=0.01 olinadi. Sikllar (inglizcha: Number of cycles) soni maqbullash bosqichlari sonini ifodalaydi. Molekuladagi hamma kimyoviy bog'lar, valent va torsion burchaklarni bir boshdan boshlab oxirigacha navbatma-navbat (tizim energiyasi kata o'zgarishga uchramaydigan holda) maqbullash bitta siklni tashkil qiladi. Birikma geometriyasini maqbullash jarayoni oxiriga yetmasdan to'xtab qolmasligi uchun sikl sonini ko'proq (masalan, 1000) ko'rsatgan maqsadga muvofiqdir.

Firefly/Gamess majmuasida NR (Nyuton-Rafson), RFO, QA, GDIIS, SCHLEGEL va BFGS maqbullash algoritmlari mavjud. Maqbullash RUNTYP=OPTIMIZE kalit so'zi yordamida olib boriladi. Firefly dasturida RMS gradiyent 10^{-4} qilib kiritilgan. Uni OPTTOL kalit so'ziga 10^{-5} yoki 10^{-6} qilib kichiklashtirish (OPTTOL=0.000001) mumkin.

Gaussian dasturida geometriyani maqbullash "opt" kalit so'zi vositasida bajariladi. Ushbu dasturda FP (Fletcher-Powell), EF, Mataga-Serjant (Murtagh-Sargent), Berny va NR (Nyuton-Rafson) algoritmlari mavjud. Gaussianda RMS gradient 10^{-5} va undan kichik qilib belgilanadi.

HyperChem dasturida maqbullashning ijobiy natija bilan tugaganligini darcha pastidagi "Converged = Yes" ifodalaydi.

Input faylda kamchiliklar bo'lmagan holatda Gaussian dasturidagi hisoblashlar berilgan RMS gradiyentga yetgandan keyin to'xtaydi.

Firefly/Gamess dasturining o'ziga xos xususiyatidan biri shundan iboratki, input faylda kamchiliklar bo'lsa out fayl oxirida

“CALCULATION TERMINATED ABNORMALLY” yozuvi keltiriladi. Kamchiliklar bo‘lmagan holatda esa “CALCULATION TERMINATED NORMALLY” yozuvi keltiriladi. Lekin bu keltirilgan yozuv maqbullash oxiriga yetganligini bildirmaydi! Maqbullash tugaganligini “EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED” va, aksincha, “THE GEOMETRY SEARCH IS NOT CONVERGED” yoki “FAILURE TO LOCATE STATIONARY POINT” bildiradi.

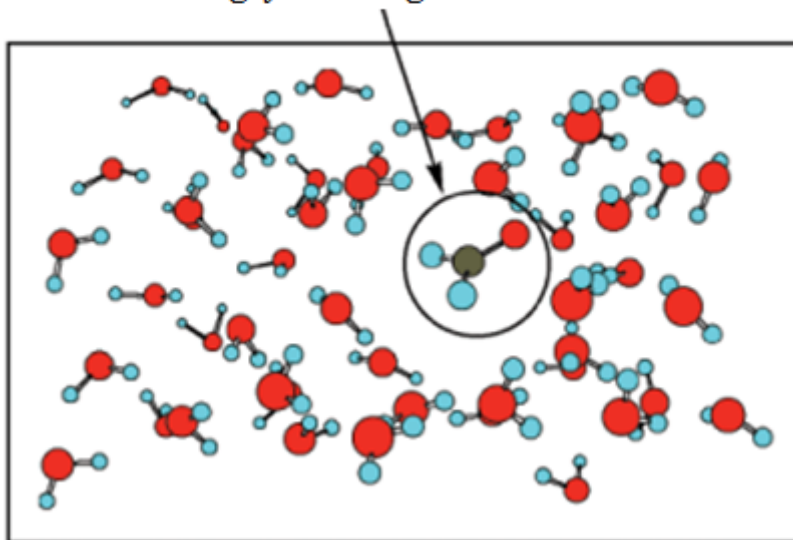
6.3. Kvant-kimyoviy hisoblarda erituvchi ta’sirini inobatga olish usullari

Ma’lumki, reaksiyalar suyuq fazada boradi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar gaz fazada olib boriladi. Erituvchilar tabiatiga qarab reaksiya unumi va mexanizmi o‘zgarishi mumkin. Shuning uchun gaz fazada bajariladigan hisoblashlarga erituvchi ta’sirini inobatga olish yo‘llari o‘ylab topilgan.

Kvant-kimyosidagi solvatlanish effektlarini inobatga olish usullarini ikki usulga bo‘lish mumkin: 1. Diskret usullar 2. Kontinual.

Diskret usullarda birikma va erituvchi ta’siri birikma atrofiga bir nechta erituvchi molekularini qo‘yib hisoblashga asoslangan. Bu usul supermolekular yondashuvi deb ham ataladi.

Supermolekula usuli: suv molekulari orasidagi formaldegid



Kontinual (solvaton) usullarda erituvchi molekulari qatnashmaydi, faqat erituvchi kattaliklari kiritiladi. Reaktiv maydon modeli kontinual yondashuvga asoslangan, keng tarqalgan erituvchi ta’sirini inobatga olish

usulidir. Bu modelda solvent dielektrik o'tqazuvchanlikka (ϵ) ega bo'lgan bir jinsli qutbli maydon deb qaraladi. Eritgan modda solvent ichidagi bo'shliqqa joylashtiriladi. Dielektrik o'tqazuvchanlikka ega bo'lgan maydonga tushirilgan har qanday zaryad erituvchida elektrik maydonni yuzaga keltiradi. Ushbu maydon erigan modda bilan ta'sirlashish orqali uning xarakteristikalarini o'zgartiradi. Solvat molekulasi bo'shliqda ma'lum bir tartibda yo'nalgan bo'ladi hamda molekula tuzilishi ta'sirlashuv natijasida vakuumdagiga nisbatan o'zgaradi. Eritgan moddaning erkin solvatlanish energiyasi G_{solv} quyidagi tarkibiy qismlar yig'indisidan iborat:

$$\Delta G_{Sol} = \Delta G_{el.} + \Delta G_{disp.} + \Delta G_{kav.}.$$

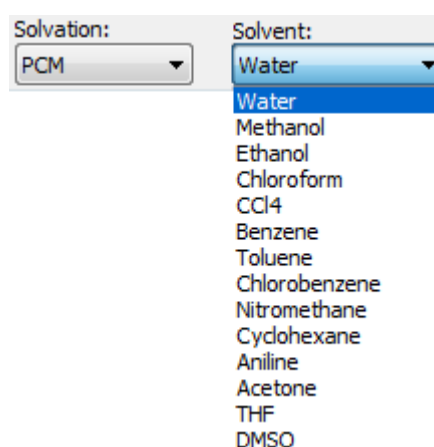
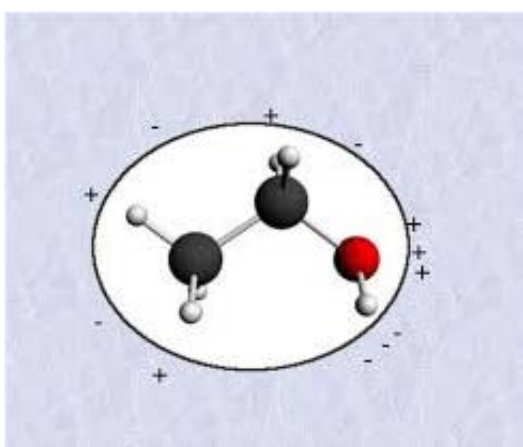
bu yerda, $\Delta G_{el.}$ – erituvchi va erigan birikma orasidagi elektrostatik ta'sirlashuv, $\Delta G_{disp.}$ – dispersion (solvent-solvat Van-der-Vaals) ta'sirlashuv, $\Delta G_{kav.}$ – kavitatsion energiya, ya'ni erigan modda bo'shlig'i atrofida tashqi qatlamni hosil qilishda sarflanadigan energiya.

Bo'shliq hosil qilish ma'lum bir energiyani talab qiladi, shuning uchun $G_{kav.} > 0$. Eritmada dispersion va elektrostatik ta'sirlashuvlarning mavjudligi erigan birikma barqarorligini oshiradi, ya'ni energiyani kamaytiradi, shuning uchun $\Delta G_{el.} < 0$, $\Delta G_{disp.} < 0$.

Hisoblash programmalarida keng ommalashgan usullardan biri PCM (Polarized Continuum Model) va uning soddalashtirilgan varianti COSMO (Conductor-like Screening Model).

Gaussian programmasida PCM ning bir necha xil variantlari kiritilgan: IEFPCM, I-PCM, SCI-PCM va CPCM modellari mavjud.

Gamess/Firefly programmasida faqat 14 erituvchi ta'sirini inobatga oluvchi D-PCM usuli (Orca dasturida CPCM usuli) mavjud:



6.3-jadval. Ayrim erituvchlarning dielektrik o'tqazuvchanligi (ϵ)

Erituvchi	ϵ	Erituvchi	ϵ
Argon	1.430	Xinolin	9.16
Siklogeksan-C ₆ H ₁₂	2.0165	Dixloretan	10.125
Tetraxlormetan-CCl ₄	2.2280	Propanol	18.05
Benzol-C ₆ H ₆	2.2706	2-Propanol	19.264
Toluol-C ₆ H ₅ CH ₃	2.3741	Aseton-CH ₃ COCH ₃	20.493
Dietilefir-C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	4.2400	Etanol-C ₂ H ₅ OH	24.852
Xloroform-CHCl ₃	4.7113	Metanol-CH ₃ OH	32.613
Benzolxlorid-C ₆ H ₅ Cl	5.6968	Asetonitril	35.688
Anilin-C ₆ H ₅ NH ₂	6.8882	Nitrometan -CH ₃ NO ₂	36.562
Tetragidrofuran (THF)	7.4257	DMSO-(CH ₃ O) ₂ SO ₂	46.826
Dxlormetan	8.93	Suv-H ₂ O	78.3553

Quyida tiosionat anionini suvli muhitda hisoblash uchun tuzilgan input fayl keltirilgan:

```
! GAMESS (US) STYLE.
$SYSTEM $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF DFTTYP=B3LYP1 ICHARG=-1 COORD=CART $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$STATPT NSTEP=100 OPTTOL=0.000001 $END
$PCM SOLVNT=WATER $END
$DATA
CNS
C1
NITROGEN 7.0 0.000000000 0.000000000 0.000000000
CARBON 6.0 1.470000000 0.000000000 0.000000000
SULFUR 16.0 2.380000000 1.576166000 0.000000000
$END
```

Hisoblash natijasida quyidagi energetik kattaliklar olindi:

FREE ENERGY IN SOLVENT = -308196.55 KCAL/MOL
 INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = -308136.15 KCAL/MOL
 DELTA INTERNAL ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
 ELECTROSTATIC INTERACTION = -60.40 KCAL/MOL
 PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
 DISPERSION FREE ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
 REPULSION FREE ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
 TOTAL INTERACTION = -60.40 KCAL/MOL
 TOTAL FREE ENERGY IN SOLVENT = -308196.55 KCAL/MOL

Nazorat savollari va topshiriqlar

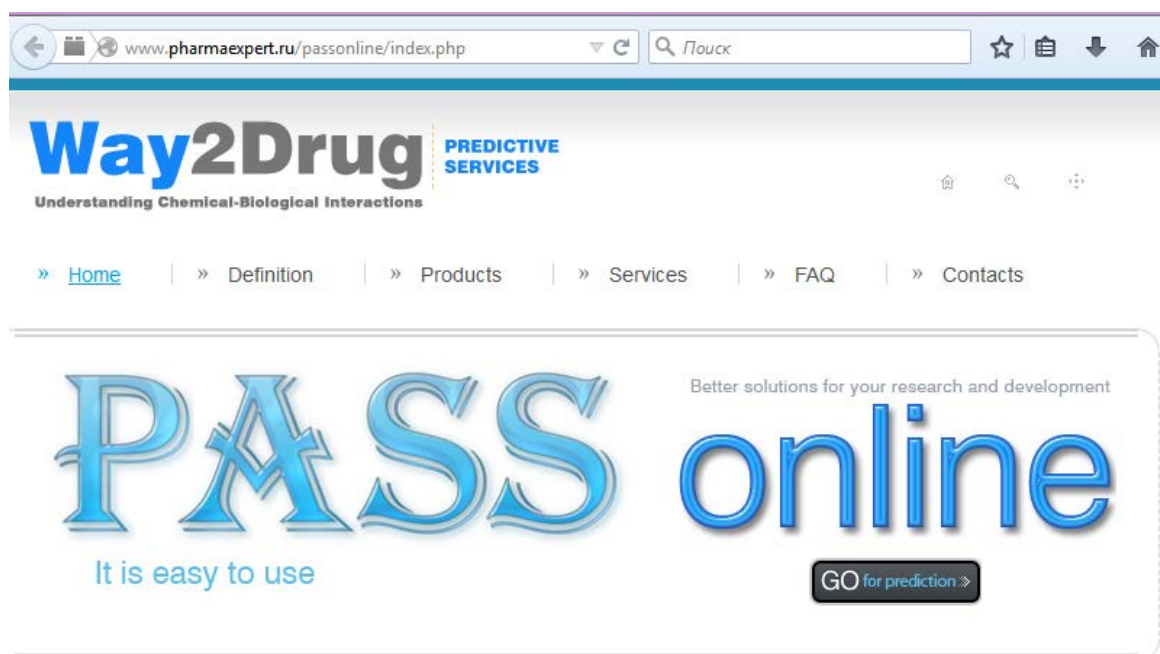
1. Birikmalarning singlet, dublet, triplet, kvartet, kvintet va sekstet holatlarini izohlang.
2. Geometriyani maqbullashtirish deganda nimani tushunasiz?
3. Lokal va global minimumlar nima?
4. Kvant-kimyoviy hisoblashlarda “Kalit so‘zlar” nimani ifodalaydi?
5. Hisoblash bayonnomalari fayl formatlari haqida ma’lumotlar yig‘ing.
6. Etil radikali uchun tizim zaryadi va multipletligini toping.
7. Ammoniy xlorid molekulasini maqbullashtirish uchun tizim zaryadi va multipletligini toping.
8. Hisoblashlarda erituvchi ta’sirini inobatga olish usullari va ularni yaratgan avtorlar haqida ma’lumotlar to‘plang.
9. Xinazolin-4-on (benzopirimidon-4) molekulasini erituvchi ta’sirini inobatga olgan holda hisoblashlar o‘tkazish uchun to‘rtta erituvchini tanlang va ularning ϵ kattaliklarini yozing.
10. Piridiniy kationini erituvchi ta’sirini inobatga olgan holda hisoblashlar o‘tkazish uchun to‘rtta erituvchini tanlang va ularning ϵ kattaliklarini yozing.

VII bob. In Silico - birikmalarning biologik faolligini nazariy baholash usullari

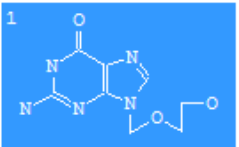
7.1. PASS dasturi

PASS nomi inglizcha “Prediction Activity Spectra for Substances” so‘zlaridan olingan bo‘lib, “Birikmalarning faollik spektrlarini bashorat qilish” degan ma‘noni bildiradi. Dasturda birikmalarning 2D va 3D tuzilish formulalari asosida mumkin bo‘lgan biologik faolliklarni topish mumkin. PASS dasturi 6400 ta turli xil biologik faolliklarni bashorat qila oladi. Dasturdan onlayn tizimda foydalanish mumkin. Buning uchun quyidagi internet sahifaga murojaat qilinadi:

<http://www.pharmaexpert.ru/passonline/index.php>



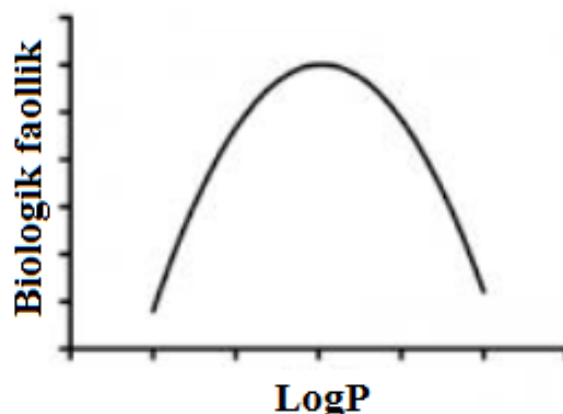
Dasturda olingan natijalar (biologik faollik turlari) PA (Possible Activity) va PI (Possible inactivity) son qiymatlari ko‘rinishida taqdim qilinadi. Odatda, dastur bitta birikma uchun 100 dan ortiq biologik faollik ko‘rsatishi mumkin. Bunday hollarda $PA > 0.7$ va PI qiymati kichik bo‘lgan faollik turlari inobatga olinishi mumkin. Lekin, shuni ta‘kidlab o‘tish joizki, $PA > 0.7$ dan katta bo‘lgan faollik turlari ham 100 dan ortiq bo‘lishi va amaliyotda kuzatilmaligi ham mumkin.

Molecular Structure	MNA	(-)-(4S)-limonene synthase inhibitor
		General 872 of 6400 Possible Activities at Pa > Pi 0,991 0,002 Coma 0,990 0,003 Ataxia 0,987 0,002 Speech disturbance 0,986 0,001 Pure red cell aplasia 0,988 0,003 Toxic, respiration 0,985 0,002 Dysarthria 0,976 0,003 Lethargy 0,974 0,003 Delirium 0,972 0,002 Aphasia 0,972 0,002 Hemolysis 0,973 0,003 Acidosis 0,972 0,003 Confusion 0,969 0,003 Alopecia [hair loss] 0,966 0,003 Aggression 0,963 0,003 Leukocytosis 0,961 0,004 Agitation 0,959 0,004 Renal insufficiency 0,956 0,003 Mania 0,957 0,005 Chills 0,955 0,004 Tremor 0,953 0,005 Consciousness alteration 0,951 0,005 Rhinitis 0,949 0,004 Hepatitis 0,945 0,002 ADP-thymidine kinase inhibitor

7.2. QSAR/QSPR - Quantitative Structure - Activity/Property Relationship Birikma tuzilishii va biologik faollik (xossa) orasidagi miqdoriy bog‘liqlik

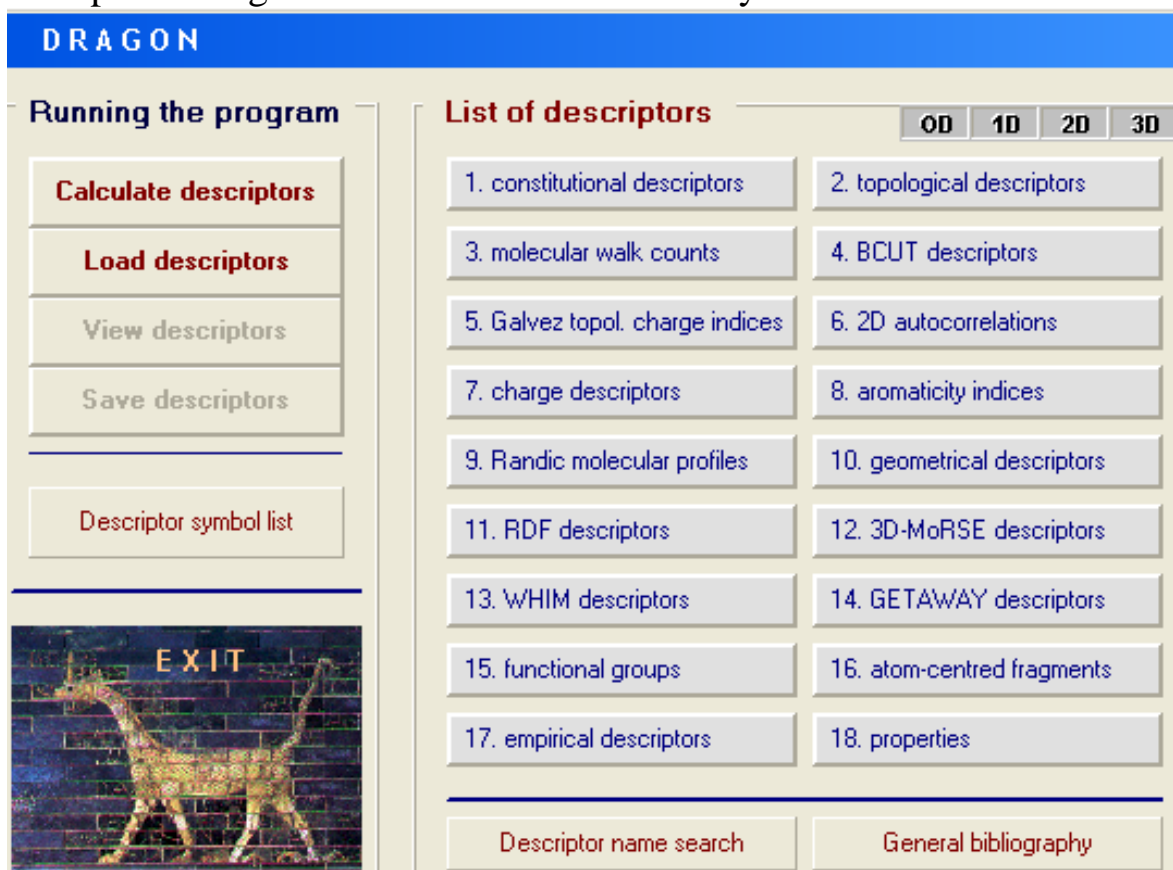
Chet el statistik ma’lumotlarida keltirilishicha bitta dorini amaliyotga tatbiq qilish uchun uning dastlabki sintez qilingan yoki o‘simliklardan ajratib olingan vaqtidan hisoblaganda 5 yildan 16 yilgacha vaqt va 100 mln. dollar mablag‘ sarf bo‘larkan. Xarajatlarni kamaytirish uchun 1000 ta birikmaning farmakologiyasini o‘rganish o‘rniga ularning ichidagi faol bo‘lishi mumkin bo‘lgan bir nechta birikmalarni o‘rganish xarajatlarni keskin kamaytiradi. Birikmalarning tuzilish formulalari asosida ularning biologik faolliklarini bashorat qilish, struktura-biologik faollik bog‘liqliklarini o‘rganish talab qilinardi. Bu sohadagi birinchi ishni bugungi kunda “QSAR otasi” nomini olgan Korvin Hansh 1971-yilda amalga oshirgan. U biologik faollik va LogP orasida miqdoriy bog‘liqlik mavjudligini aniqlagan. LogP birikmalarning hujayra membranasidagi lipid qo‘shqatlamidan o‘tishini ifodalovchi kattalik bo‘lib, taqsimlanish koeffitsiyenti deyiladi. LogP QSAR sohasida qo‘llanilgan birinchi deskriptor bo‘ldi.

Deskriptor – organik birikmalar tuzilishining o‘ziga xos xususiyatini ifodalovchi parametr. Birikma tuzilish formulasi asosida hisoblanadigan har qanday son deskriptor bo‘lishi mumkin. Masalan, molekulyar massa, atom zaryadlari, dipol moment va boshqalar.



7.1-rasm. Hansh diagrammasi

Bugungi kunda hisoblash majmualarida birikmalarning elektron tuzilishini va geometrik xarakteristikalarini ifodalash maqsadida besh mingdan ortiq deskriptorlar aniqlangan. Deskriptorlarni hisoblaydigan maxsus dasturlar yaratilgan. Shulardan eng mashhuri Dragon (komersial) dasturi hisoblanadi. Uning oxirgi versiyasi ma'lum bo'lgan deskriptorlarning hammasini hisoblash imkoniyatini beradi.



7.2-rasm. Dragon dasturidagi deskriptorlar kategoriyasi

Uning bepul variantida 1400 ga yaqin 18 ta kategoriyadagi deskriptorlarni hisoblash mumkin (7.2-rasm).

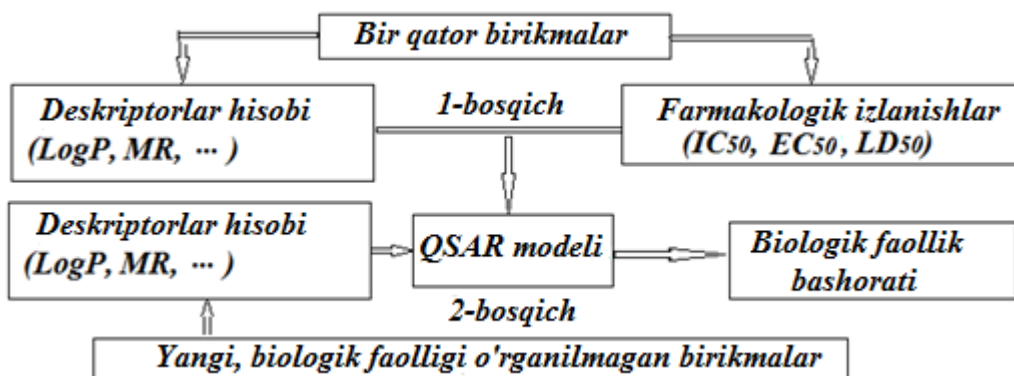
Yaratilgan deskriptorlar birikmalarning reaksiyon qobiliyati, fizik-kimyoviy xarakteristikalari va biologik faollikni matematik modellashda, ya'ni miqdoriy jihatdan baholovchi matematik tenglamalar (modellar) tuzishda keng qo'llanilmoqda.

QSAR yoki QSPR sohasida birinchi bosqichda bir qator birikmalarning tajribada o'rganilgan faolligini yoki xossasini ifodalovchi kattaliklar uchun deskriptorlardan foydalangan holda matematik model tuziladi (7.3-rasm).

Biologik faollikni ko'rsatuvchi parametr sifatida IC50 (inhibitory concentration), EC50 (effective concentration) yoki ED50 (effective dose) olinishi mumkin. Birikmalarning toksikologiyasi o'rganilayotgan bo'lsa, LD50 (lethal dose 50%) olinadi. Bu kattaliklar 1/LogIC (1/LogED, 1/LogLD) holatiga o'girilgan holda olinadi.

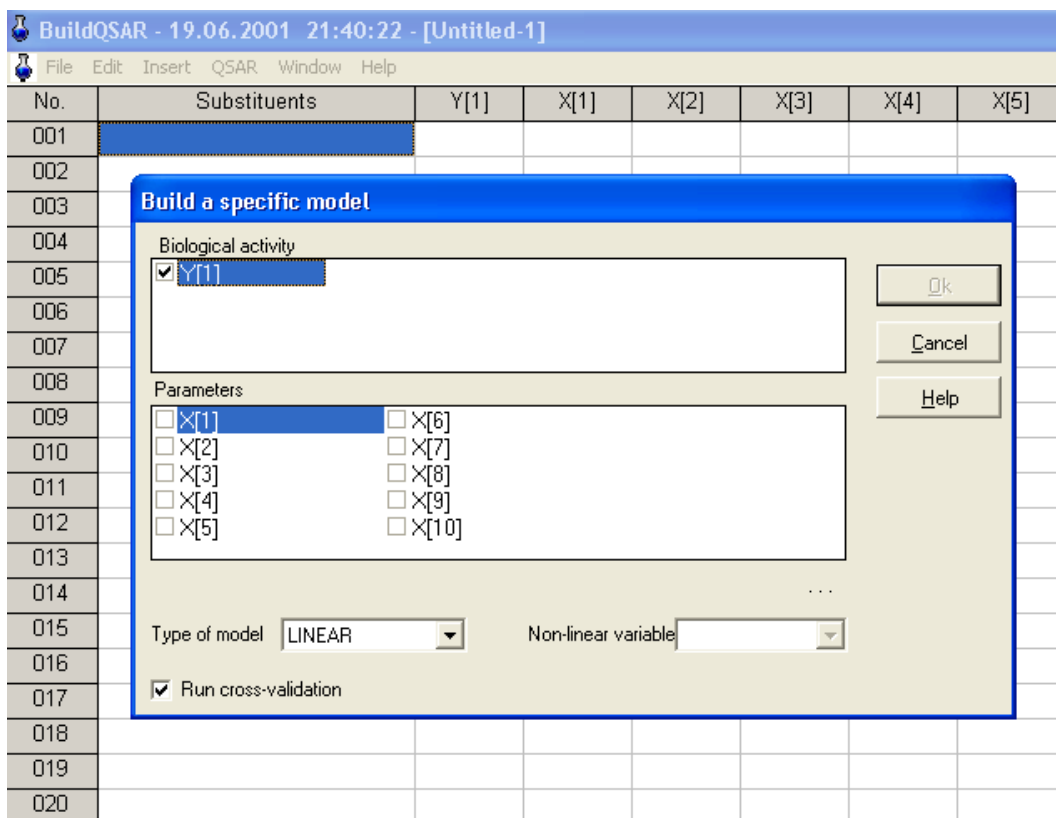
Modellar tuzish jarayonida modelning ishonchli bo'lishi muhim ahamiyat kasb qiladi. Ishonchli modellar olish uchun o'rganilayotgan birikmalarning 75-80 foizi tajriba guruhiga qolgan 20-25 foizi test guruhiga ajratiladi. Buning uchun umumiy birikmalar soni 40 dan ortiq bo'lishi tavsiya qilinadi.

Aytaylik, bizda BF qiymatlariga ega 40 ta birikma bor. Uning 10 tasini (25%) test guruhiga ajratiladi. Qolgan 30 tasi asosida matematik model tuziladi.



7.3-Rasm. QSAR izlanishlaridagi bosqichlar

Model tuzish uchun maxsus BuildQsar dasturidan foydalanamiz (7.4-rasm). BuildQsar dasturida o'rganilayotgan 30-ta birikmaning biologik faollik kattaligi (Log1/IC) $Y[1]$ deb deskriptorlar $X[1] \dots X[n]$ belgilanadi. Programmaga korrelyasiya koeffitsiyenti $R^2 \geq 0.7$ bo'lgan, 1-7 deskriptordan tarkib topgan modellarni top deb buyruq berish mumkin.



7.4-rasm. Modellar olishga mo'ljallangan BuilQsar dasturi

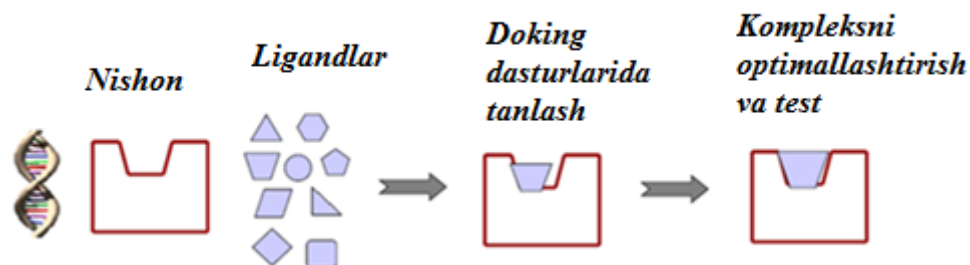
Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, topiladigan modeldagi deskriptorlar soni o'rganilayotgan birikmalar soniga ko'ra ma'lum bir chegaraga ega. Topiladigan modeldagi maksimal deskriptorlar soni (DS) birikmalar sonini (BS) 5 ga bo'lish orqali topiladi: $DS=BS/5$. Demak, qaralayotgan 30 ta birikma uchun tanlanadigan modelda deskriptorlar soni 6 tadan oshmasligi kerak ($Y = X_1+X_2+X_3+X_4+X_5+X_6$). Bitta, ikkita, uchta, to'rtta, beshta va oltita deskriptorli modellar ichidan korrelyatsiya koeffitsiyenti (R^2) eng yuqori bo'lganlari tanlab olinadi. Olingan modellar, test guruhidagi birikmalar uchun hisoblangan deskriptorlarni ushbu modelga qo'yib bashorat qilingan biologik faollik kattaligi aniqlanadi. Test guruhi birikmalari uchun tajribadan ma'lum bo'lgan BF kattaligi va bashorat qilingan BF kattaligi orasidagi miqdoriy bog'liqlik (R^2_{test}) aniqlanadi. Ushbu qiymat $R^2_{test} \geq 0.7$ bo'lsa, topilgan model ishonchli model sanaladi.

7.3. Molekulyar doking va virtual skrining

QSAR qismida aytib o'tganimizdek, yuz minglab birikmalar ichidan biologik faolligi yuqoriroq bo'lgan, dorivor modda bo'lishi mumkin bo'lgan birikmalarni (*lider* birikmalarni) sintez va farmokologik

izlanishlar uchun tavsiya qilish chiqimlarni kamaytiradi, mablag‘larni tejash imkonini beradi.

Molekulyar doking dasturlari oqsil-oqsil yoki kichik molekulali birikmalarning (ligandlarning) oqsillar, retseptorlar yoki DNK bilan bog‘lanishini baholaydi (7.5-rasm).



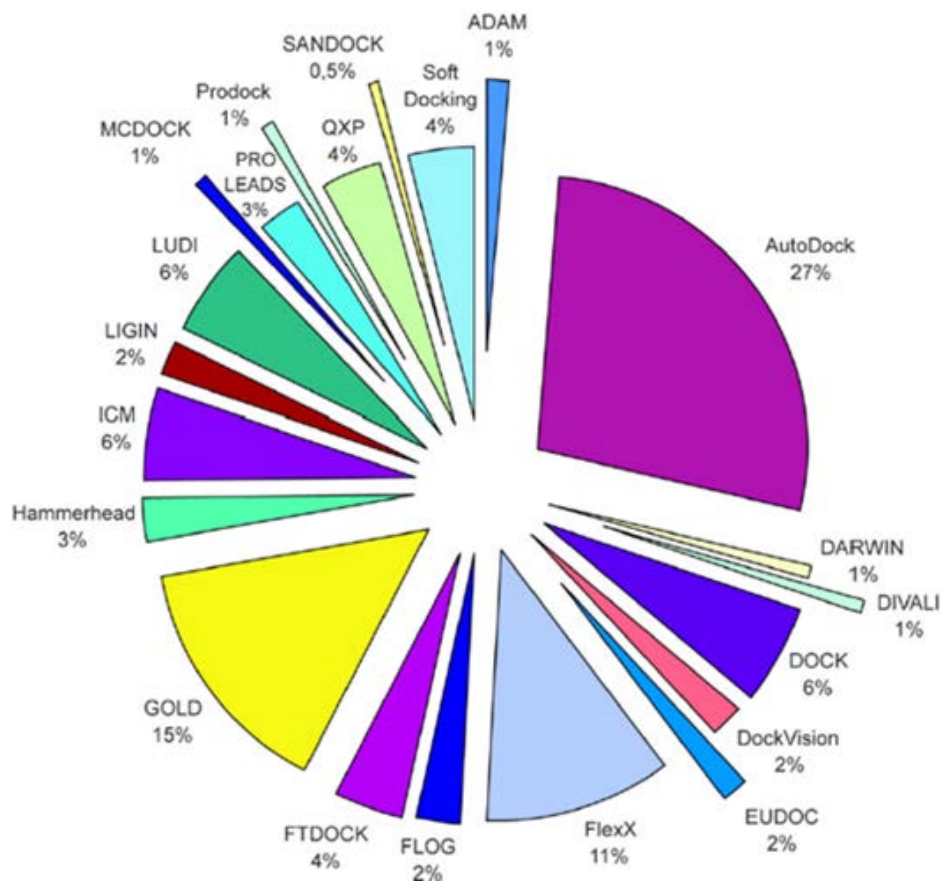
7.5-rasm. Molekulyar doking dasturlarining ishlash tamoyillari

Doking so‘zi inglizcha “dock, docking” so‘zlaridan olingan bo‘lib kemanding maxsus to‘xtash joyini (poronni) bildiradi. Bu nom ligand molekulalarining makromolekulaning maxsus qismiga, ya’ni uning faol qismlariga (active, binding site) borib bog‘lanishidagi o‘xshashlik tufayli berilgan.



Molekulyar doking yumshoq va qattiq doking turlariga bo‘linadi. Qattiq dokingda makromolekula geometriyasini o‘zgartirmaydi, faqat ligand molekulasi geometriyasini o‘zgartiradi deb qaraladi. Yumshoq dokingda xuddi ligand molekulasi kabi makromolekula qismlarida geometriya o‘zgarishi hisobga olinadi.

Molekulyar doking izlanishlari maxsus doking dasturlarida olib boriladi (7.6-rasm).



7.6-rasm. Molekulyar doking dasturlari va ularning qo'llanilish foizlari (%)

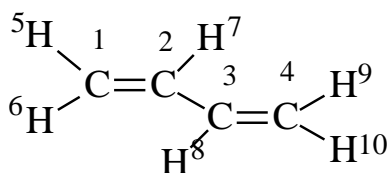
Ushbu dasturlarda doking izlanishlarini olib borish uchun protein ma'lumotlar bazasida (www.pdb.com) mavjud bo'lgan RTT usuli yordamida o'rganilgan makromolekula bo'lishi shart. Makromolekulaning faol qismi tajriba ma'lumotlariga suyangan holda aniqlanadi. Aniqlangan faol qism koordinatalari doking jarayonida ko'rsatiladi va ligandlar bog'lanish energiyasi (ΔG , kkal/mol) asosida baholanadi. Doking dasturlarining afzallik tomoni shundaki, ushbu dasturlar yordamida hatto hali sintez qilinmagan, tasavvur qilingan har qanday strukturalarning ham ma'lum bir makromolekulaga bog'lanishini tekshirib ko'rish mumkin. Aniqroq qilib aytganda, millionlab strukturalarni skrining qilish natijasida ularning ichidan faol bo'lishi mumkin bo'lgan "lider" birikmalarni tanlab olish mumkin. Bunday skrininglarni amalga oshirish uchun chet ellarda maxsus serverlar ochilgan. Ular yordamida o'zingiz tanlagan makromolekulaga tanlangan ligandlarning bog'lanishini tekshirib ko'rishingiz mumkin. Bu jarayon virtual skrining deyiladi. Skrining natijalari tahlili bog'lanish energiyasi (ΔG , kkal/mol) va u yordamida aniqlanadigan LE (ligand efficiency) kattaliklarini solishtirgan holda olib

boriladi. LE vodoroddan tashqari har bir atom uchun bog‘lanish energiyasini ifodalaydi va quyidagicha topiladi: $LE = -(\Delta G)/N$, bu yerda, N – atomlar soni (H-dan tashqari).

Molekulyar doking izlanishlari natijasida ligand molekulalarining makromolekula faol qismiga borib bog‘lanishi 70 - 80 % aniqlikda topilmoqda.

Nazorat savollari va topshiriqlar

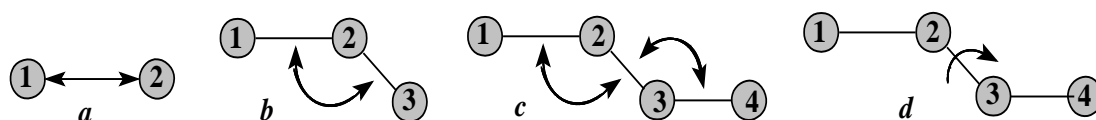
1. “In vivo” va “In vitro” nimani ifodalaydi?
2. Birikmalarning biologik faolligini nazariy baholash usullari nima uchun “In silico” deb atalgan?
3. PASS dasturida tahlil uchun birikma geometriyasiga qo‘yilgan talablar nimalardan iborat?
4. Onlayn ishlaydigan dasturlarning afzallik va kamchiliklari nimadan iborat?
5. Internet resurslaridan ComFA, de novo va boshqa In silico usullari haqida ma’lumotlar to‘plang.



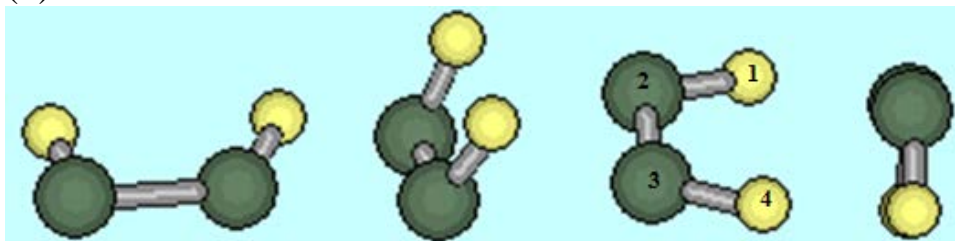
Z-Matritsa tuzishda atomlar tartib raqamiga mos ravishda kiritiladi. Z-matritsada *I*-ustundagi tartib raqamlari keltirilmaydi, *II*-ustundagi atom belgilaridan boshlanadi. *III*-ustunda bog' uzunliklari keltirilgan. *IV* va *V* ustunlarda valent hamda torsion (ikki yonli) burchak kattaliklari keltirilgan.

<i>t/r</i>	<i>Atom</i>	<i>Bog' uzunligi, Å</i>	<i>Valent burchak</i>	<i>Torsion burchak</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	<i>T</i>
<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>
1	C	0.0	0.00	0.00	0	0	0
2	C	1.4	0.00	0.00	1	0	0
3	C	1.4	135.00	0.00	2	1	0
4	C	1.4	135.00	180.00	3	2	1
5	H	1.1	120.00	180.00	1	2	3
6	H	1.1	120.00	0.00	1	2	3
7	H	1.1	120.00	0.00	2	1	5
8	H	1.1	120.00	180.00	3	2	7
9	H	1.1	120.00	180.00	4	3	2
10	H	1.1	120.00	0.00	4	3	2

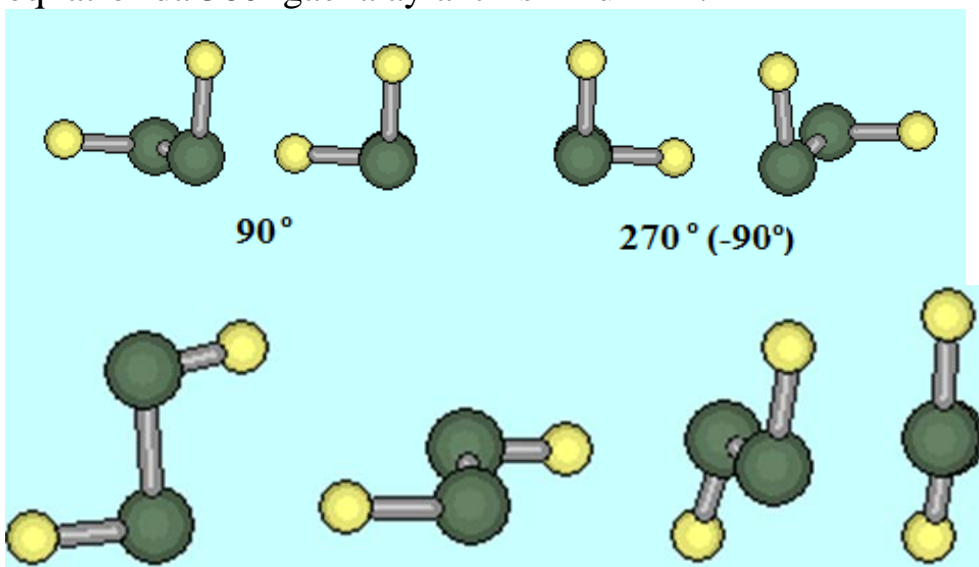
VI-ustunda har bir kiritilayotgan atom qaysi atomga bog'langanligi ko'rsatiladi. *VII* va *VIII* ustunlarda mos ravishda valent hamda torsion burchakni belgilovchi atomlar tartib raqami kiritiladi. C1 atomi koordinata boshida bo'lganligidan, *III-VIII* ustunlar 0 ga teng. C2 atom C1 atom bilan bog'langan va bog' uzunligi 1.4 Å. C2 atomning C1 bilan bog'langanligi *VI* ustunda belgilab qo'yiladi. C3 atomi 1.4 Å bog' uzunligi bilan C2 atomiga bog'langanligi *VI* ustunda ko'rsatilgan. Ma'lumki, ikkita bog' (uchta atom) orasida valent burchak mavjud. C3 atomi C1 bilan 120° valent burchakka ega (*VII*-ustun). C4 atomi C3, C2 va C1 atomlari bilan mos ravishda bog' uzunligiga, valent hamda torsion burchakka ega ekanligi *VI-VIII* ustunlarda ko'rsatilgan. *VIII* ustun torsion burchak hosil qiluvchi atomni ko'rsatadi. Torsion burchak to'rtta atom orasida, ya'ni uchta bog' orasida bo'ladi.



7.1-rasm. Bog‘ uzunligi (*a*), valent burchak (*b*, *c*) va torsion burchak (*d*).



Torsion burchak nol gradus. Xuddi daqiqa va soatni ko‘rsatuvchi strelkalar ustma-ust tushganidek. 3-4 bog‘ni 2-3 bog‘ oqi atrofida 360° gacha aylantirish mumkin.



Torsion burchak, 180° .

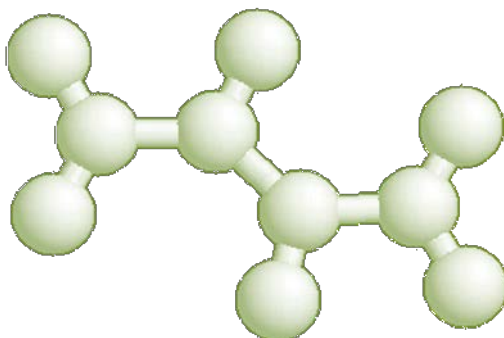
H5 vodorod atomi C1 atomiga bog‘langanligini, shuningdek, ushbu atomning C2 va C3 atomlari bilan mos ravishda valent hamda torsion burchaklar hosil qilganligini VI-VIII ustunlardan bilib olishimiz mumkin. H6 atomining geometrik parametrlarini kiritishda torsion burchakni to‘g‘ri kiritish muhim ahamiyat kasb etadi. Sababi, burchak 180° deb tanlansa, H5 atom bilan ustma-ust tushib qoladi. H5 va H6 atomlarining torsion burchagini aniqlashda H7 atomini tanlash noto‘g‘ri sanaladi. Torsion burchak o‘zidan oldin kelgan, tartib raqami o‘zidan kichik bo‘lgan atomlar yordamida aniqlanishi shart.

H7 atomini kiritishda C2-C3-C4 yoki C2-C1-H5 (yoki H6) atomlar ketma-ketligidan foydalanish mumkin. Yuqorida C2-C1-H5

atomlaridan foydalanildi. Agar C2-C3-C4 atomlaridan foydalansak, H7 atomi geometrik parametrlari quyidagicha bo‘ladi: 7H 1.1 120.00 0.00 2 3 4. H8 atomini kiritishda C3-C2-C1 yoki C3-C2-H7 atomlar ketma-ketligidan foydalansa bo‘ladi. H9 va H10 atomlarini kiritishda C4-C3-C2 yoki C4-C3-H8 atomlardan foydalanish mumkin.

Demak, bir tekislikda yotuvchi butadien molekulasi uchun hisoblash uchun tuzilgan Z-matritsasi quyidagicha:

C	0.0	0	0.00	0	0.00	0	0	0	0
C	1.4	0	0.00	0	0.00	0	1	0	0
C	1.4	1	135.00	1	0.00	0	2	1	0
C	1.4	1	135.00	1	180.00	1	3	2	1
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	1	2	3
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	1	2	3
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	2	1	5
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	3	2	7
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	4	3	2
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	4	3	2

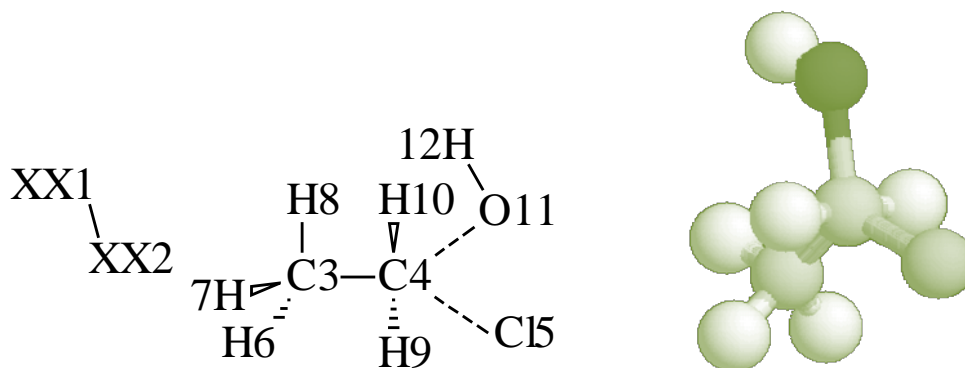


Winmopac7.21 dasturida z-matritsa asosida yaratilgan uch o‘lchamli geometriya

Bog‘ uzunligi, valent va torsion burchaklar qiymatlaridan keyin 0 va 1 raqamlari qo‘yilgan ustun keltirilgan. 1 soni hisoblash jarayonida ushbu bog‘ uzunligi yoki burchakni maqbullashtirish kerakligini ko‘rsatadi. 0 soni kiritilgan kattalikning o‘zgartirilmasligini bildiradi, yani o‘sha bog‘ yoki burchak maqbullashtirilmaydi (muzlatilgan deyiladi). Hosil qilingan tekst fayl *.zmt yoki *.dat fayllari ko‘rinishida saqlangandan keyin Mopac (Winmopac) o‘qiydi.

Z-matritsani tuzishda “yasama” (dummy) atomlardan ham foydalanish mumkin. Yasama atom XX harflari bilan belgilanadi.

Etilxloridning OH⁻ anioni ta'sirida hosil bo'lgan o'tish holati uchun z-matritsa tuzamiz:



Z-matritsa tuzish uchun foydalanilgan geometriya (chapda) va Winmopac7.21 dasturida z-matritsa asosida yaratilgan uch o'lchamli geometriya (o'ngda)

Yasama atomlarni xohlagan joyga qo'yish mumkin. Yasama atomlarni 1 va 2 raqamlari bilan belgiladik. Birikma atomlari 3 sonidan boshlab tartibli ravishda raqamlanadi.

WinMopac7.21-111.dat(matrix)

File Edit Options Language Help

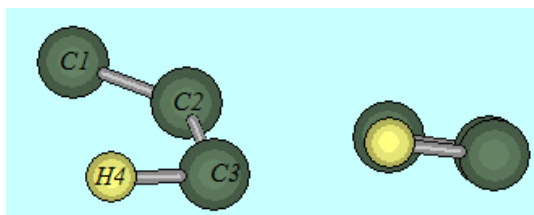
Initial matrix | Full results | Brief results | Final matrix

1-chi satr "Mopac kalit so'zlari"
 2-chi satr izohlar uchun
 3-chi satr izohlar uchun

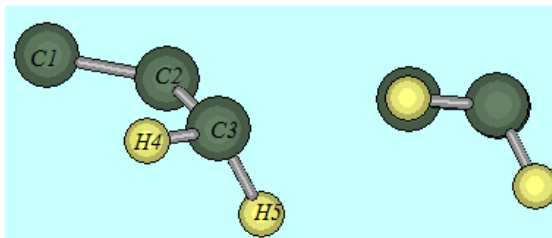
XX	0.0	0	0.00	0	0.00	0	0	0	0
XX	1.4	0	0.00	0	0.00	0	1	0	0
C	1.5	1	120.00	1	0.00	0	2	1	0
C	1.5	1	120.00	1	0.00	1	3	2	1
C1	1.8	1	120	1	90.00	1	4	3	1
H	1.2	1	120.00	1	60.0	1	3	4	5
H	1.2	1	120.00	1	180.00	1	3	4	5
H	1.2	1	120.00	1	-60.00	1	3	4	5
H	1.2	1	90.00	1	180.00	1	4	3	1
H	1.2	1	90.00	1	0.0	1	4	3	1
O	1.8	1	120.00	1	-90.00	1	4	3	1
H	1.0	1	120.00	1	0.00	1	11	4	3

Metil va metilen guruh vodorod atomlarining torsion burchaklarini aniqlashni C1-C2-C3(H₃) va C1-C2-C3(H₂)-C4 misollarida qaraymiz.

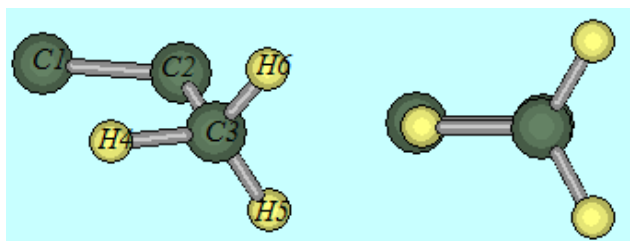
Aytaylik, C1-C2-C3 va H4 bir tekislikda.



H5 atomini C3 atomiga qo'shishda torsion burchakni 120° deb olamiz.

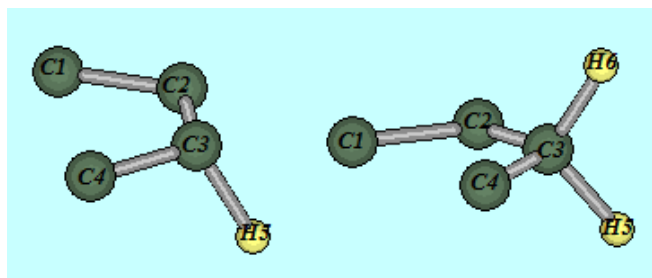


Metil guruhining oxirgi, H6 atomini qo'shishda torsion burchak 240° , ya'ni -120° deb olinadi.

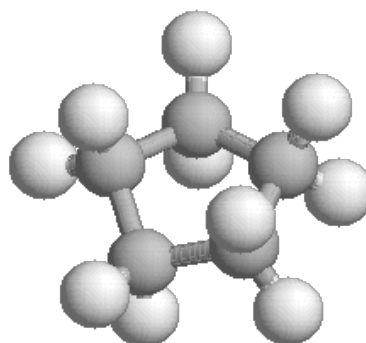
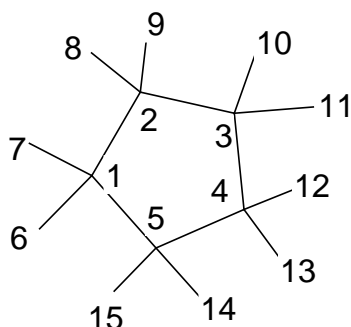


Agar C1-C2-C3-H4 torsion burchagini C2-C3 bog'i atrofida aylantirsak, torsion burchak 0° - 359° - 0° (360°) oraliqda bo'lishi mumkin. 360° teng uch qismga bo'linsa, 120° . Shuning uchun ham H5 va H6 atomlari qo'yilganda torsion burchak 120° deb olinadi. Agar C1-C2-C3-H4 torsion burchak 60° deb olinsa, H5 va H6 atomlar uchun torsion burchak mos ravishda 180 hamda 300 (-60°) bo'ladi.

C1-C2-C3-C4 bir tekislikda yotgan deb tasavvur qilgan holda C3 atomiga 2- ta H atomini kiritamiz. H4 atomini kiritishda ham C1-C2-C3-H4 torsion burchak 120° belgilanadi. H5 atomini kiritishda esa 240° (-120°) tanlanadi. To'yingan uglevodorodlarda valent burchak 109° - 110° deb olinadi.



Siklopentan molekulasini uchun Z-matritsa tuzamiz. Uglerod atomlari ketma-ketlikka rioya qilgan holda 1-dan 5-gacha raqamlangan. Har bitta C atomiga 2ta H atomi bir-biriga nisbatan $\sim 120^\circ$ ostida birikkan.



WinMopac7.21-cyclopentane.zmt(matrix)

File Edit Options Language Help

Initial matrix | Full results | Brief results | Final matrix

```

AM1 CHARGE=0 GNORM=0.05 MMOK BONDS GEO-OK VECTORS DENSITY
Name:cyclopentane
MOPAC file
C .0000000 0 .0000000 0 .0000000 0 0 0 0
C 1.5345000 1 .0000000 0 .0000000 0 1 0 0
C 1.5392000 1 104.975500 1 .0000000 0 2 1 0
C 1.5399000 1 106.247500 1 15.397900 1 3 2 1
C 1.5335000 1 102.584400 1 -35.864000 1 1 2 3
H 1.1160000 1 112.916600 1 -157.636000 1 1 2 3
H 1.1164000 1 109.929900 1 80.868300 1 1 2 3
H 1.1160000 1 112.405000 1 79.312300 1 2 1 6
H 1.1166000 1 108.944900 1 -40.274500 1 2 1 6
H 1.1163000 1 110.826300 1 18.310800 1 3 2 8
H 1.1162000 1 110.573200 1 -100.941200 1 3 2 8
H 1.1166000 1 109.650500 1 14.031000 1 4 3 10
H 1.1160000 1 112.758000 1 13.231400 1 4 3 11
H 1.1160000 1 112.841900 1 -73.594600 1 5 1 6
H 1.1164000 1 109.653300 1 47.507400 1 5 1 6

```

Gamess va Gaussian Z-matritsalari

Gamess Z-matritsasi

\$DATA

C4H6

C1 (Simmetriya guruhi)

C

C 1 dis2

C 2 dis3 1 ang3

C 3 dis4 2 ang4 1 dih4

H 1 dis5 2 ang5 3 dih5

H 1 dis6 5 ang6 2 dih6

H 2 dis7 1 ang7 6 dih7

H 3 dis8 2 ang8 1 dih8

H 4 dis9 3 ang9 2 dih9

Gamess (Firefly) dasturi \$DATA belgisidan boshlab kiritiladi.

Oldin birikmaning brutto formulasi va simmetriya guruhi (C1) keltiriladi.

Gamess Z-matritsasida har bir kiritilayotgan atomning bog' uzunligi "dis" so'zi bilan tartibli raqamlanadi. Dis - so'zi inglizcha "distance - masofa".

H 4 dis10 3 ang10 2 dih10

dis2=1.5400
dis3=1.5400
ang3=120.000
dis4=1.5400
ang4=120.000
dih4=180.000
dis5=1.0900
ang5=120.000
dih5=0.000
dis6=1.0900
ang6=120.000
dih6=180.000
dis7=1.0900
ang7=120.000
dih7=0.000
dis8=1.0900
ang8=120.000
dih8=0.000
dis9=1.0900
ang9=120.000
dih9=0.000
dis10=1.0900
ang10=120.000
dih10=180.000
\$END

Xuddi shuningdek, valent burchak va torsion burchak kattaliklari mos ravishda “ang” (angle - burchak) hamda “dih” (dihedral - ikki yonli) so‘zlari yordamida kiritiladi. Geometrik xususiyatlar kattaliklari atomlar kiritilgandan keyin bir qator tashlab, keyin ketma-ketlikda kiritiladi.

Gaussian Z-matritsasi

!%chk=temp
kalit so‘zlar

Winmostarda tuzilgan

0 1
C
C 1 R2
C 2 R3 1 A3

Gaussian Z matritsasi Winmostar, Gaussveiw va boshqa interfeyslar yordamida tuzilishi mumkin. Kalit so‘zlaridan keyin uchta qatorga kerakli izohlarni yozish mumkin. Undan keyin birikma zaryadi (0) va spin kattaligi (1) bir qatorida ketma-ket kiritiladi. Butadienning

C 3 R4 2 A4 1 D4
H 1 R5 2 A5 3 D5
H 1 R6 2 A6 3 D6
H 2 R7 1 A7 2 D7
H 3 R8 2 A8 1 D8
H 4 R9 3 A9 2 D9
H 4 R10 3 A10 2 D10

R2 1.558823529
R3 1.690409033
R4 1.569852463
R5 1.078843504
R6 1.120401994
R7 1.190973517
R8 1.145530658
R9 1.320237706
R10 1.179696487
A3 149.3475341
A4 144.9819680
A5 122.8249468
A6 121.9767070
A7 123.4325463
A8 99.3316894
A9 136.5497755
A10 127.8344523
D4 -180.0000000
D5 0.0000000
D6 179.9999991
D7 0.0000000
D8 0.0000000
D9 0.0000000
D10 -180.0000000

*to'rtta uglerod atomi va vodorod
atomlari chizilgan tartibi
bo'yicha kiritiladi. Bog'
uzunliklari R, valent burchak A
hamda torsion burchak D
raqamlangan harflari bilan
belgilab olinib, ularning
kattalıkları atomlar kiritilib
bo'lgandan keyin kiritiladi.*

Kartsian ko'rinishidagi input fayllar

Atomlarning x, y va z koordinatalar o'qida joylashish tartibi bo'yicha hosil qilingan maxsus fayllar kartsian ko'rinishidagi input fayllar deyiladi.

Avogadro dasturida butadien molekulasi uchun hosil qilingan karsian fayl:

C	-1.22120	1.91911	-0.10594
C	-0.09198	2.60138	0.11520
C	1.21811	2.03603	-0.09176
C	2.34837	2.71713	0.12895
H	-2.18736	2.38485	0.06337
H	-1.21787	0.89241	-0.45669
H	-0.15424	3.62900	0.46688
H	1.28024	1.00822	-0.44352
H	2.34528	3.74453	0.47994
H	3.31366	2.25137	-0.04034

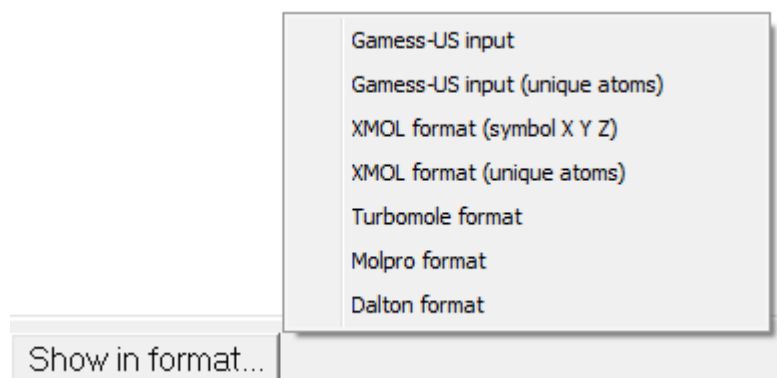
Butadienning ChemCraft dasturida Gamess (Firefly) hisoblash majmuasi uchun hosil qilingan karsian ko‘rinishidagi input fayli:

```

$DATA
C4H6
C1
CARBON      6.0    -1.221200000    1.919110000    -0.105940000
CARBON      6.0    -0.091980000    2.601380000    0.115200000
CARBON      6.0     1.218110000    2.036030000    -0.091760000
CARBON      6.0     2.348370000    2.717130000    0.128950000
HYDROGEN    1.0    -2.187360000    2.384850000    0.063370000
HYDROGEN    1.0    -1.217870000    0.892410000    -0.456690000
HYDROGEN    1.0    -0.154240000    3.629000000    0.466880000
HYDROGEN    1.0     1.280240000    1.008220000    -0.443520000
HYDROGEN    1.0     2.345280000    3.744530000    0.479940000
HYDROGEN    1.0     3.313660000    2.251370000    -0.040340000
$END

```

Bu input fayl “Gamess-US input (unique atoms)” shaklida keltirilgan. Ushbu formatni quyida ko‘rsatilgan boshqa dasturlar karsian formatiga o‘gira oladi.



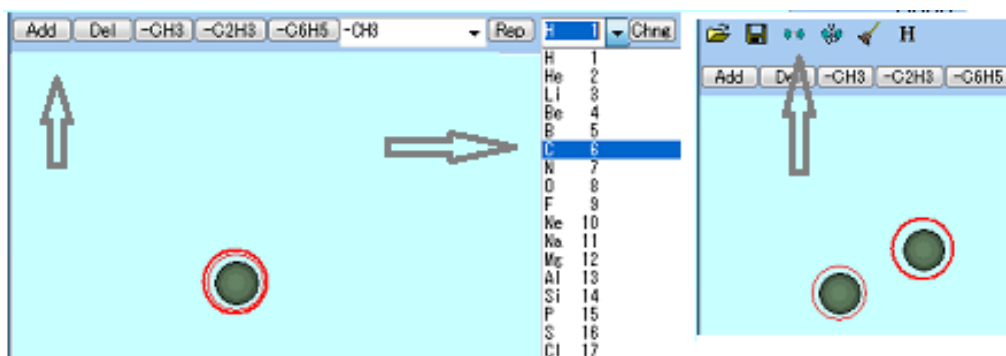
Butadienning Winmostar dasturida Gaussian programmasi uchun hosil qilingan karsian ko‘rinishidagi input fayli:

```
!%chk=temp
# kalit so‘zlar
Izohlar uchun 1 - satr
Izohlar uchun 2 - satr
Izohlar uchun 3 - satr
0 1 (birikma zaryadi va spin multipletligi)
C -0.616897905 -2.162501277 0.000000000
C -0.440427317 -0.486030689 0.000000000
C 0.530160919 0.528675193 0.000000000
C 0.530160919 2.058086958 0.000000000
H -1.558074375 -2.721324807 0.000000018
H 0.204011907 -2.923985245 0.000000000
H -1.232426990 0.253865796 0.000000000
H 1.508478051 0.408471228 0.000000000
H -0.314291687 2.948129896 0.000000000
H 1.356594269 2.770915954 -0.000000012
```

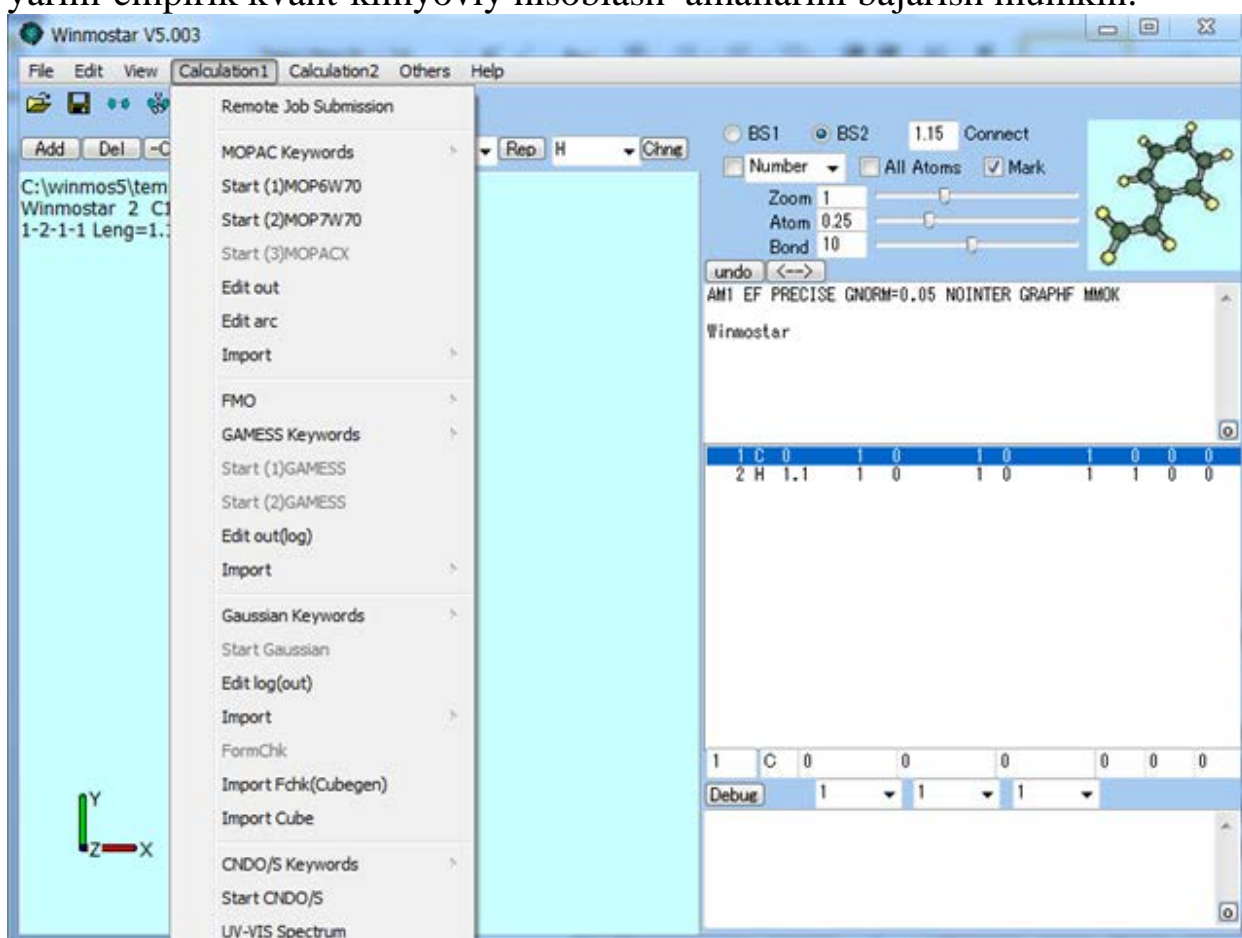
Har qanday geometriyani Mopac Z-matritsasi ko‘rinishida kiritish juda qulay hisoblanadi. Uni OpenBabel-2.3.2 dasturi yordamida 100 dan ortiq input fayllarga o‘girish mumkin.

8.2. Yordamchi dasturlar (interfeyslar)

Yuqorida Avogadro, GaussView, MaSK, ChemCraft va WinMostar interfeyslarida Mopac, Gamess yoki Gaussian input fayllarini tuzish mumkinligi aytiladi. Bu interfeyslarning ichida yaponiyalik olimlar tomonidan yaratilgan WinMostar (www.winmostar.com) dasturi keng imkoniyatlarga ega. Unda birikmalarning geometriyasini chizgan holda Mopac, Gamess va Gaussian dasturlari uchun input fayllarni hosil qilish mumkin. Bu dasturda birikma strukturasi chizish, tog‘rirog‘i, hosil qilish belgilangan atomga ma’lum atomni qo‘shish (Add atom) hamda bog‘ni qo‘yish (Add bond) orqali amalga oshiriladi.

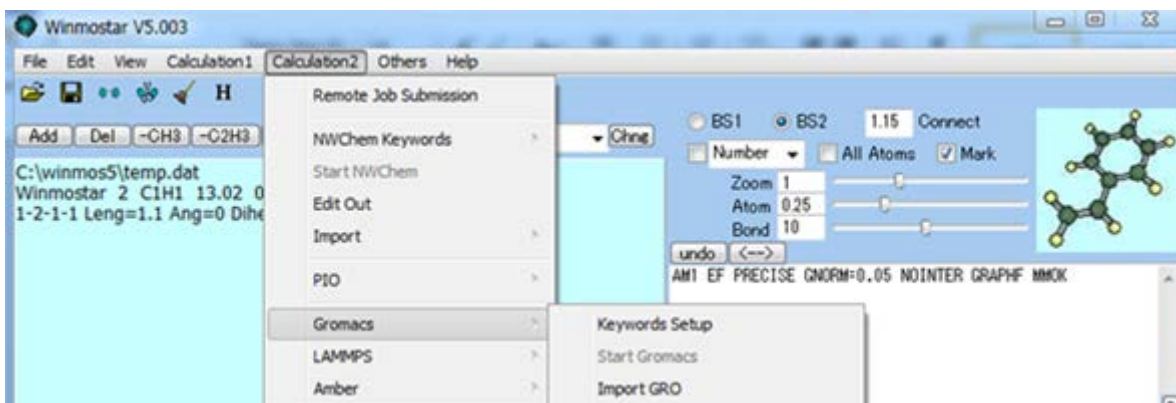


Bu dasturda mavjud bo‘lgan CNDO/S hisoblash usuli bilan xromofor tutgan birikmalarning ultrabinafsha va ko‘rinuvchi spektrlarini hisoblash mumkin. MOP6W70 va MOP7W70 Mopac dasturlari yordamida ham yarim-empirik kvant-kimyoviy hisoblash amallarini bajarish mumkin.



Avtorlar Gromacs, LAMMPS va Amber kabi molekulyar dinamika dasturlari uchun ham dastlabki hisob (input) fayllarini tuzishni yo‘lga qo‘yishgan.

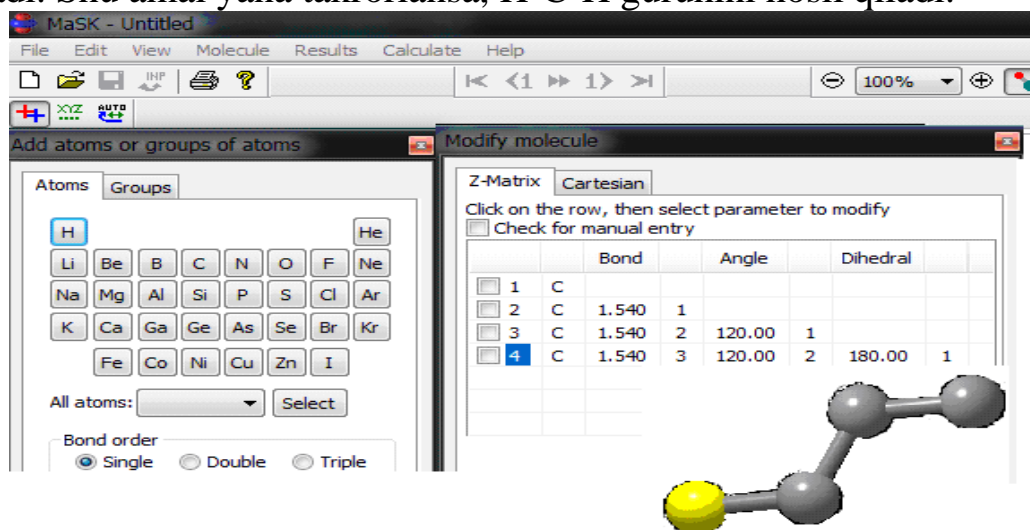
Dasturning uch oylik demo (trial), bir yillik talaba va ilmiy xodimlarga mo‘ljallangan tijoriy litsenziyalari mavjud.



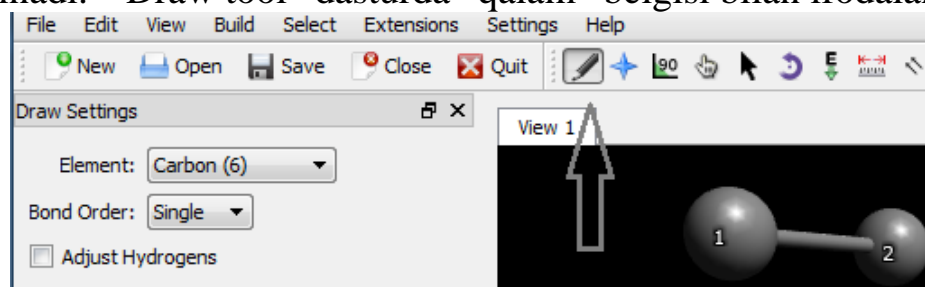
GaussView (www.gaussian.com) interfeysi asosan Gaussian dasturida hisoblashlarni amalga oshirish va hisoblash natijalarini (*.out va *.log fayllarni) o‘qishga mo‘ljallangan (tijoriy) majmua.

ChemCraft (www.chemcraftprog.com/order.html) dasturining imkoniyati cheklangan, olti oylik demo varianti mavjud. Unda birikma geometriyasini chizish mumkin emas. Gaussian va Gamess input fayllarinida keltirilgan birikma strukturasi vizual qilish imkoniyatiga ega. Ushbu dasturda Gaussian va Gamess hisoblash natijalarini tahlil qilish mumkin. Ayrim input fayllarni bir-biriga o‘gira oladi.

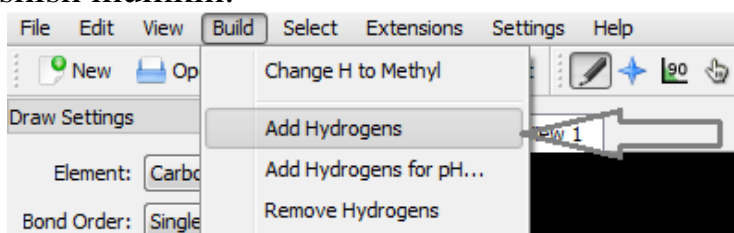
MaSK (Molecular Modeling and Simulation Kit, www.ccmsi.us/mask) interfeysi Gamess dasturi uchun birikma geometriyasini chizish yo‘li bilan input fayl tuzish imkoniyatiga ega. Yuklab olish va o‘rnatish mumkin (*bepul*). Birikma geometriyasini chizish uchun, avvalo, “++” (Add atoms or groups of atoms) belgi va kerakli atom tanlanadi. Keyingi atom tanlangandan keyin “++” oldingi atom ustiga bosiladi va programmaning o‘zi kimyoviy bog‘ hosil qiladi. Masalan, “++” bilan H atomi tanlanib, oldingi C atomi ustiga bosilsa, C-H bog‘i hosil bo‘ladi. Shu amal yana takrorlansa, H-C-H guruhini hosil qiladi.



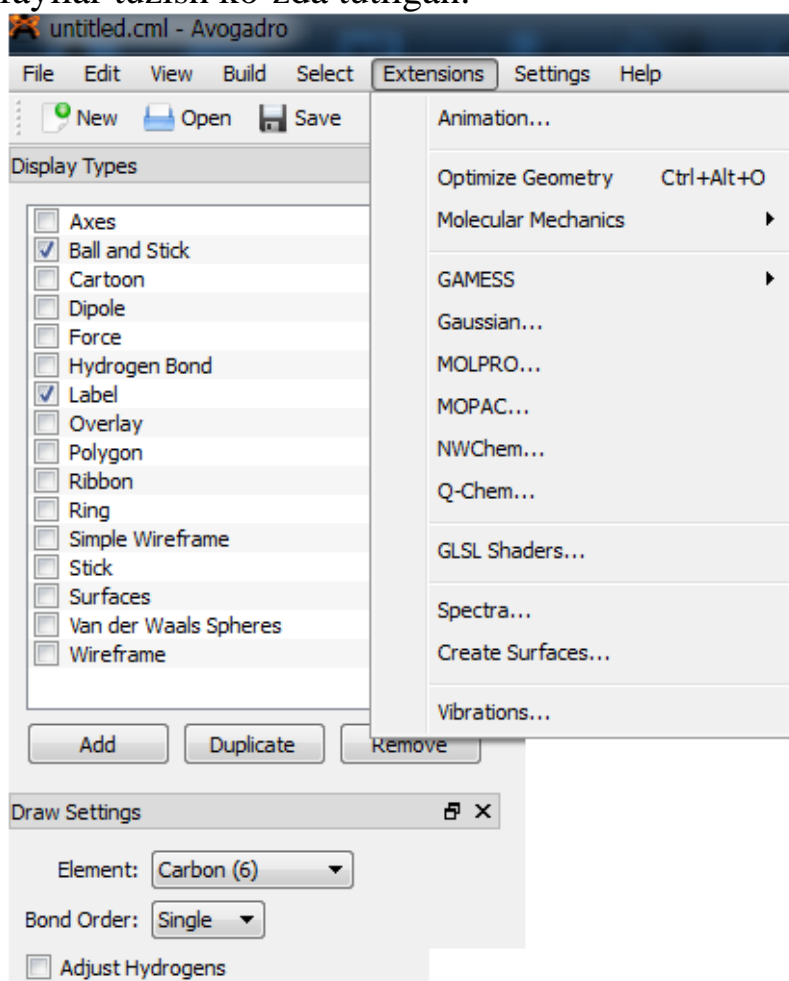
Avogadro – interfeys hamda molekulyar mexanika hisoblash majmuasi (*bepul*). Birikmalar geometriyasi chizish (draw tool) yo‘li bilan hosil qilinadi. “Draw tool” dasturda “qalam” belgisi bilan ifodalangan.



Chizilgan C atomlariga “Add hydrogens” tugmasini bosish orqali H atomlarini qo‘shish mumkin.

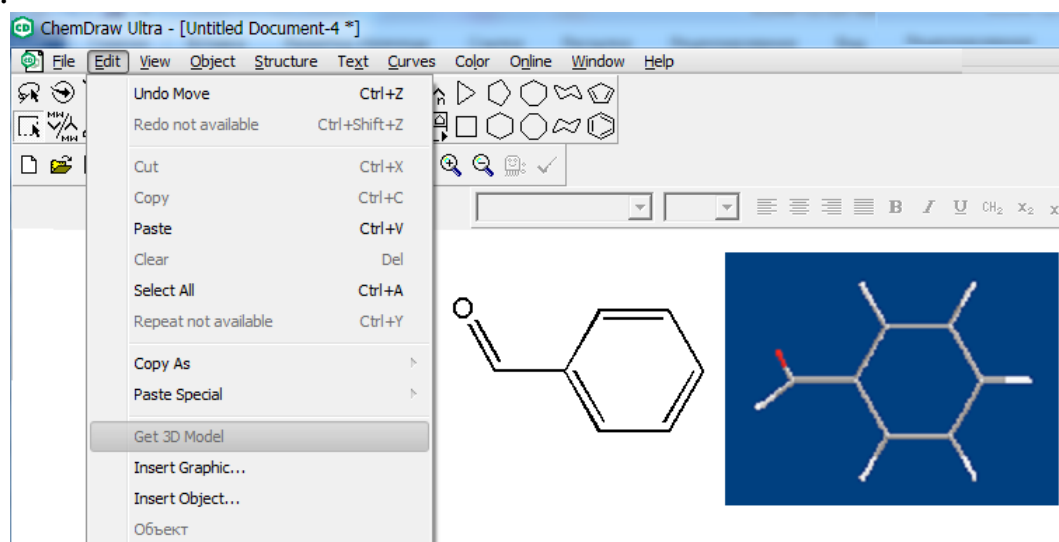


Avogadro dasturi ko‘pchilik kvant-kimyoviy hisoblash majmualari uchun input fayllar tuzish ko‘zda tutilgan.



Birikma geometriyasi chizilayotganda bog‘langan atomlar ketma-ketligi saqlanishi kerak. Hisoblash jarayonlari vizuallashtirilgan majmualarda notartib holatda chizilgan struktura normal optimizatsiya qilinishi mumkin. Lekin Gamess, Gaussian kabi dasturlarda noempirik hisoblashlarda xatoliklarga yo‘l qo‘yilishi mumkin (geometriya z-matritsa ko‘rinishida kiritilsa!).

ChemDraw, **ChemWindow** va **IsisDraw** dasturlarida birikmalarning faqat ikki o‘lchamli geometriyasi chizilishi mumkin. Bu dasturlarda chizilgan geometriyalar qvant-kimyoviy hisoblashlarga yaroqsiz. Ammo **ChemOffice** dasturi ikki o‘lchamli birikma geometriyasini uch o‘lchamli holatga o‘tqaza oladi (Get 3D Model → Edit 3D):

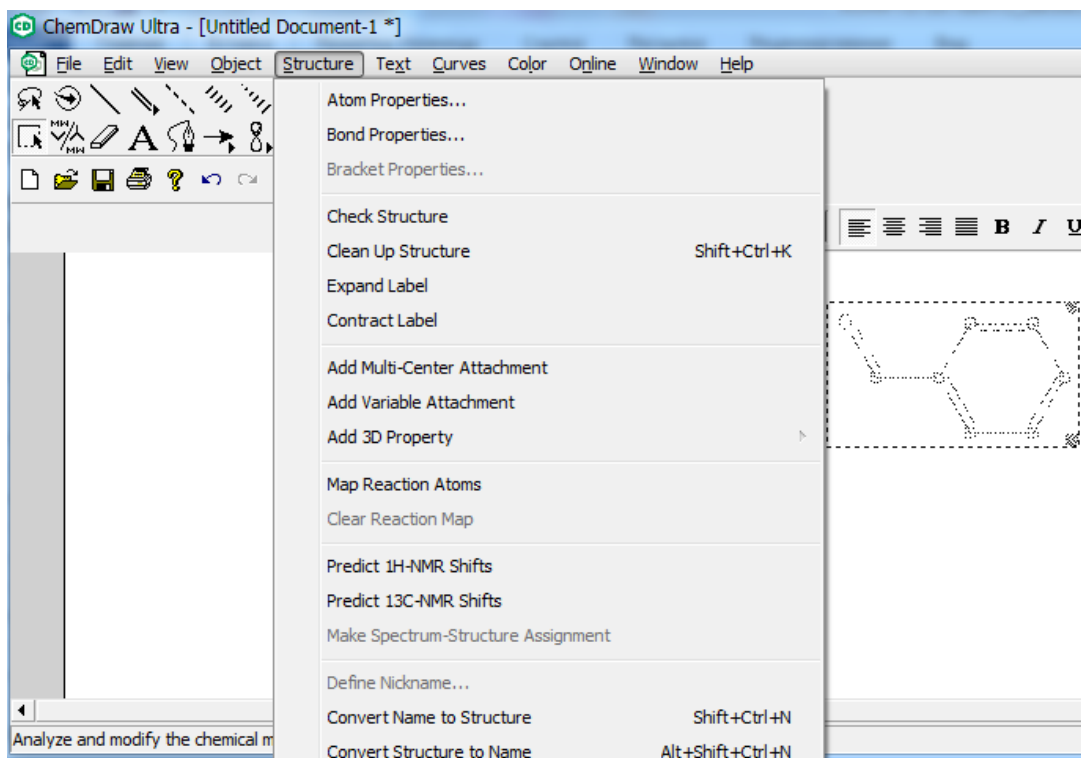


Umuman olganda, **ChemOffice** keng imkoniyatga ega, kimyogarlarga to‘liq ko‘makchi vazifasini o‘tay oladigan dastur (*pullik*).

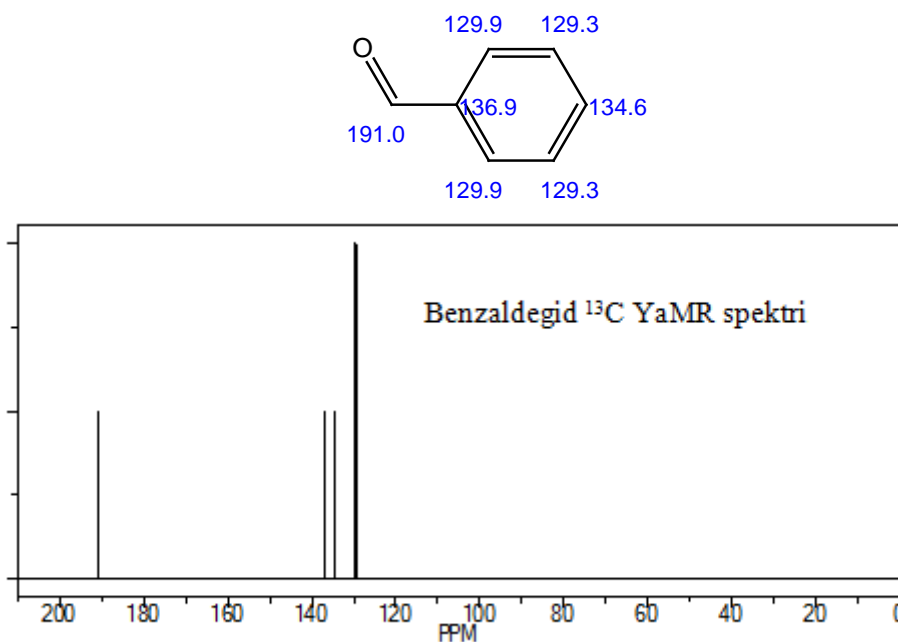
ChemOffice dasturi quyidagi tarkibiy qismlardan iborat:

1. ChemDraw;
2. Chem 3D;
3. ChemFinder.

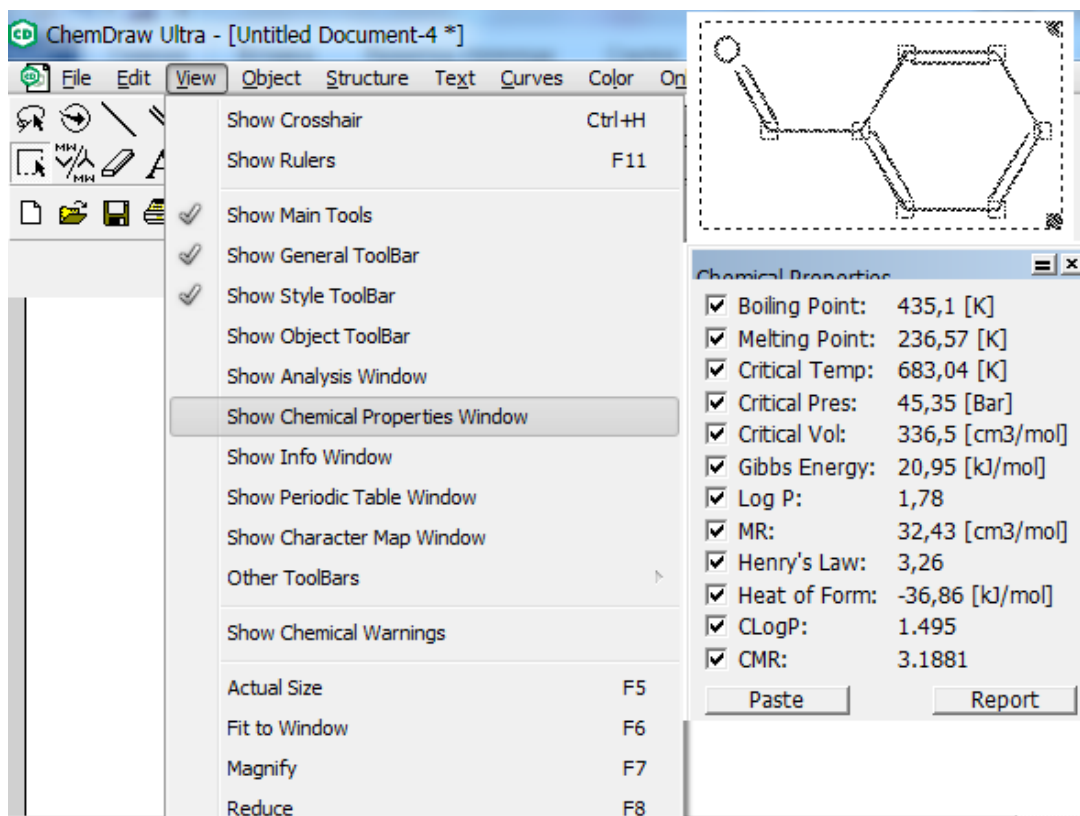
ChemDraw birikmalarning ikki o‘lchamli tuzilish formulalarini chizish mumkin. Chizilgan strukturani nomlash (Structure→Convert Structure to Name) va nom asosida struktura chizish mumkin (Convert Name to Structure).



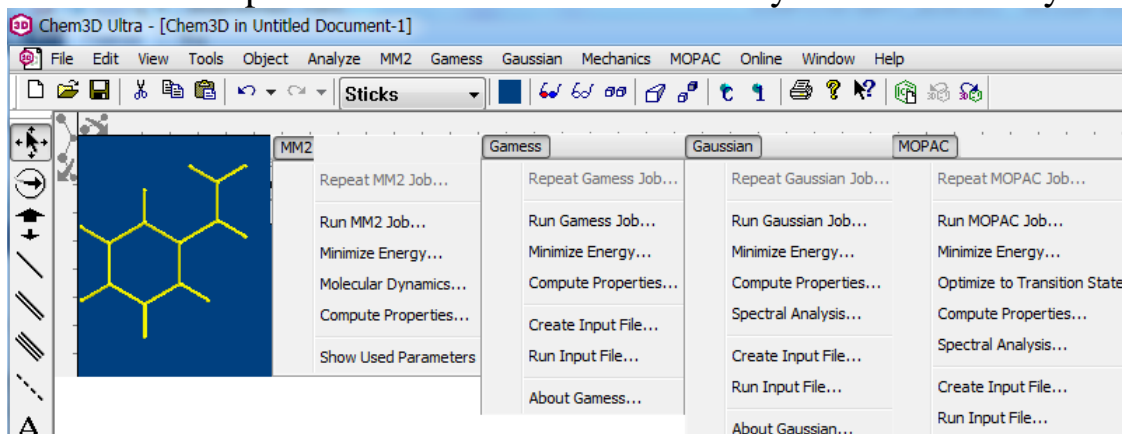
Birikmalarning nazariy PMR va ^{13}C YaMR spektrlarini ko'rish mumkin.



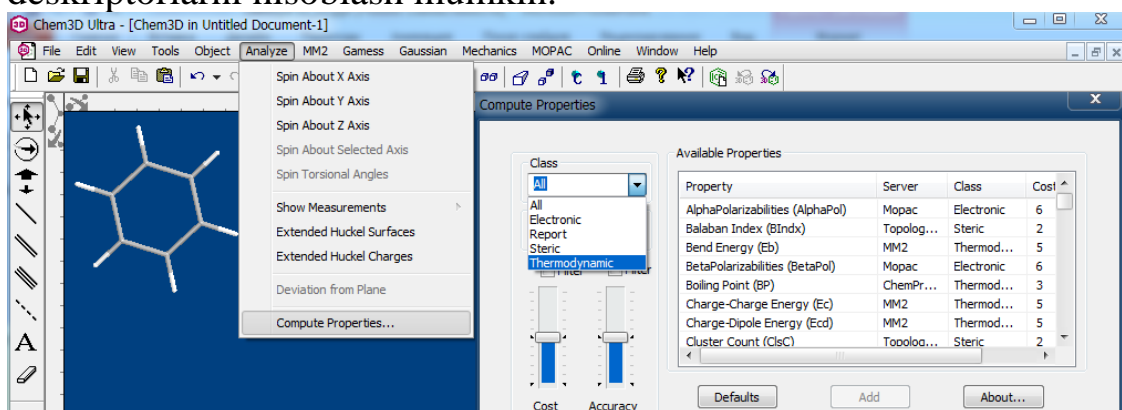
Undan tashqari, birikmalarning fizikaviy xossalarini ($t_{\text{qayn.}}$, t_{suyuq} va b.) hisoblash mumkin.



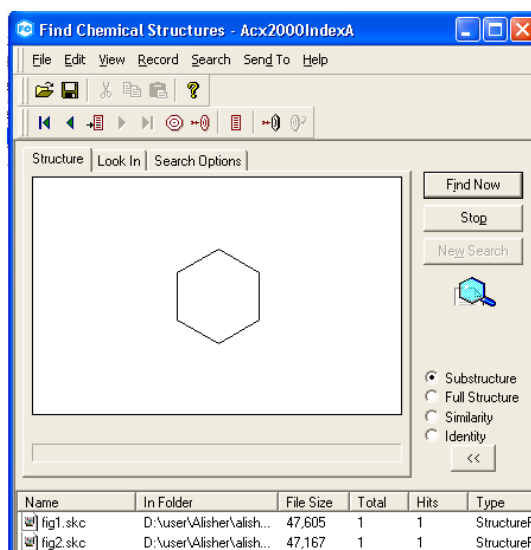
Chem3D – ko‘pchilik dasturlarlar uchun interfeys vazifasini o‘taydi.



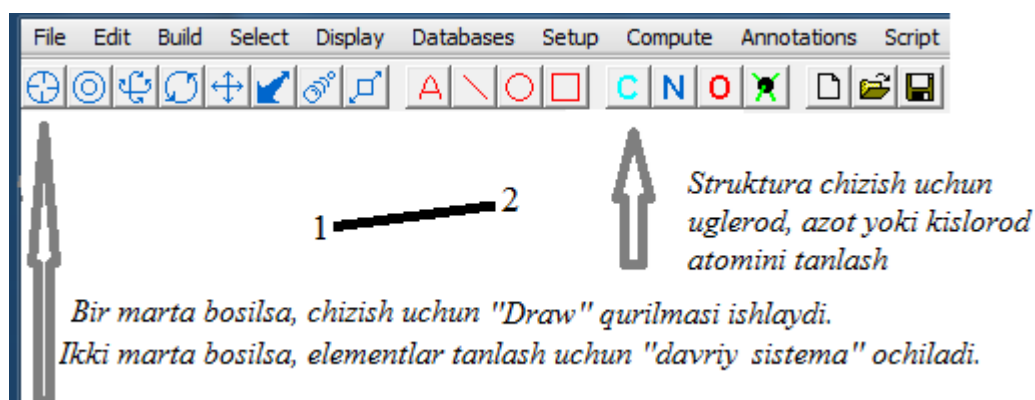
Yana, shuningdek, Chem3D da birikma uchun 50 dan ortiq deskriptorlarni hisoblash mumkin.



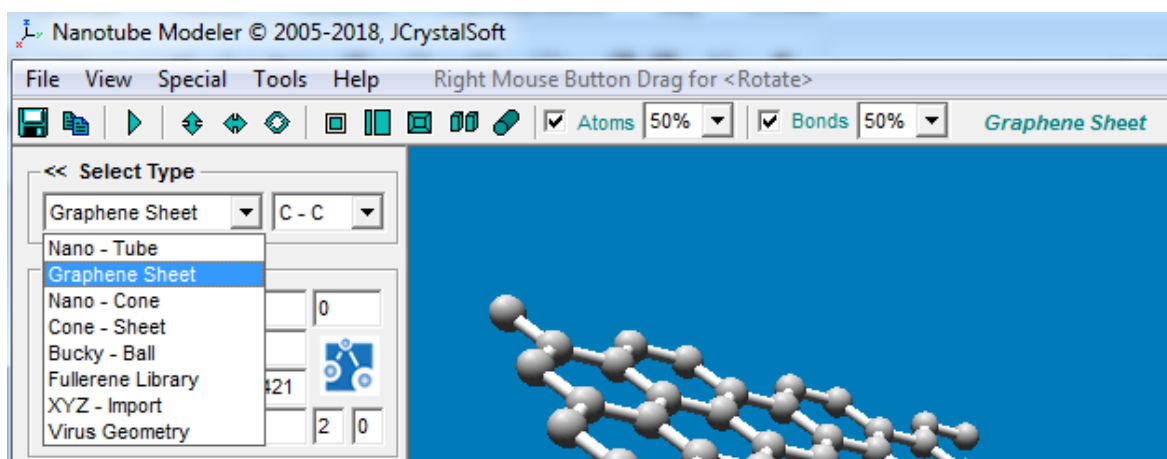
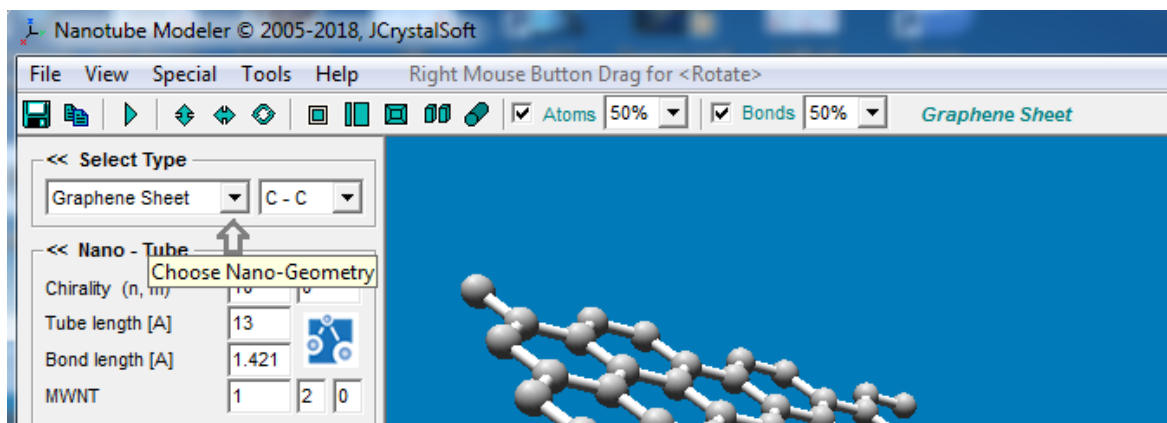
ChemOffice tarkibiga kiruvchi ChemFinder for Office dasturi kompyuterda mavjud bo'lgan fayllar orasidan istalgan kimyoviy birikmani *.skc (Isis Draw), *.chm (ChemDraw) va *.cwg (ChemWindow) fayllaridan qidiradi:



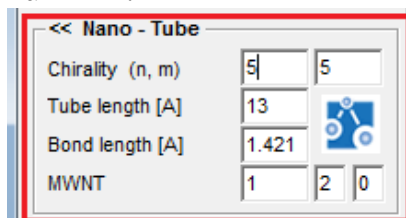
HyperChem hisoblash majmuasida, xuddi Avogadro dasturidek, “Draw” vositasidan foydalanib birikma strukturasi chizish va uni Mopac hamda boshqa kvant-kimyoviy hisoblash usullari uchun input fayllar tayyorlash mumkin. HyperChemda birikmalarni molekulyar mexanika, yarim empirik, noempirik hamda DFT usullari bilan hisob-kitoblar qilish mumkin. Infraqizil va ultrabinafsha spektrlarini hisoblash mumkin.



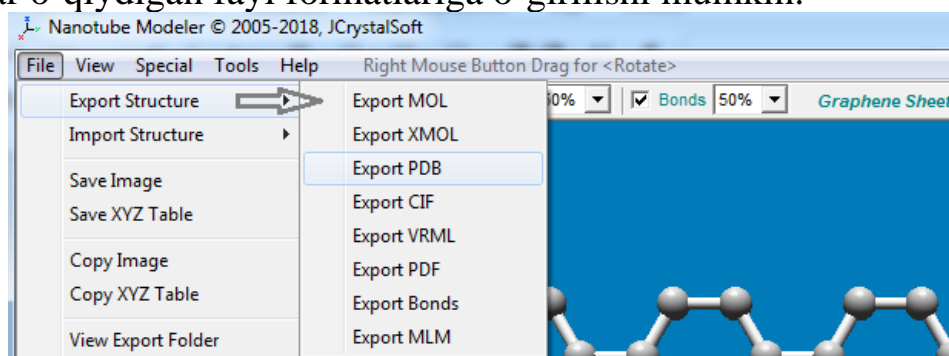
Nanotube Modeler dasturi yordamida uglerod nanozarrachalarini (nanonaychalar, grafen, fullerenlarni) hosil qilish mumkin. Dasturdagi “Select Type” tagidagi katakchadan (Choose Nano-Geometry) uglerod nanozarrachalari turi tanlanishi mumkin:



Hosil qilingan C nanozarrachalari o'lchamlari ishchi oynaning quyidagi qismidan o'zgartirilishi mumkin:

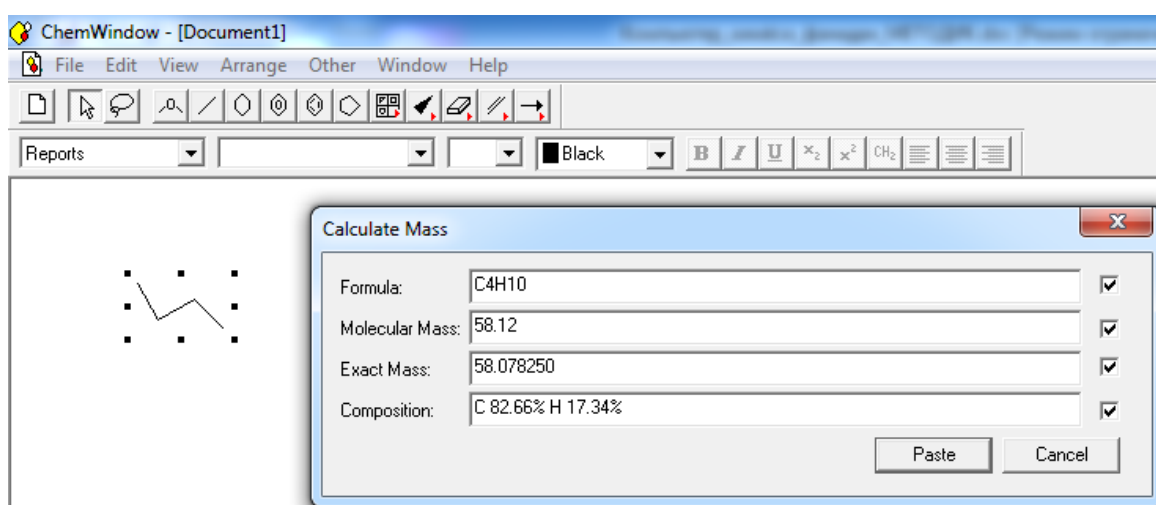
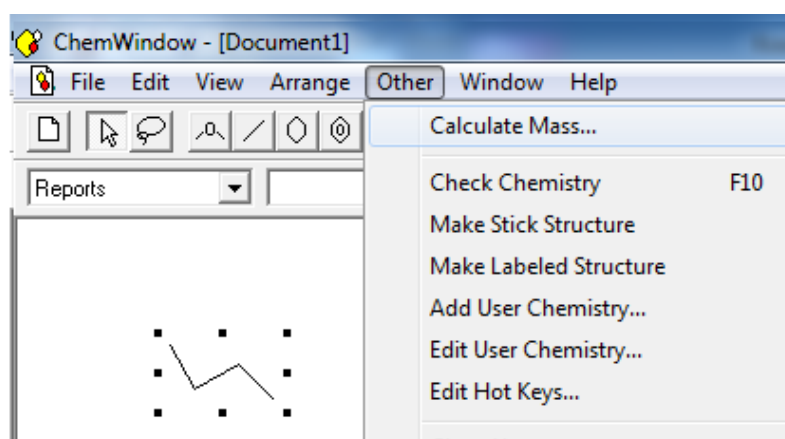
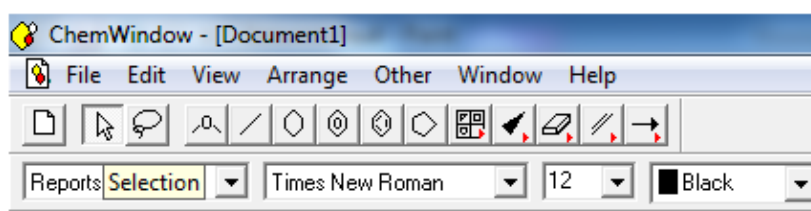


Hosil qilingan geometriya "File" menyusidagi "Export Structure" qismidagi fayl formatlarini (fayl kengaytirgichlarini) tanlash orqali boshqa dasturlar o'qiydigan fayl formatlariga o'girilishi mumkin.

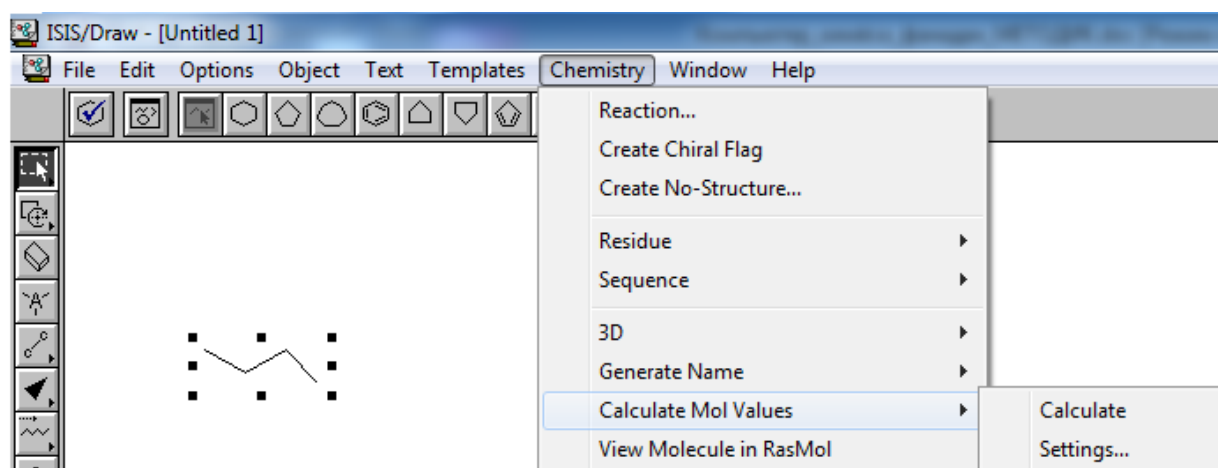
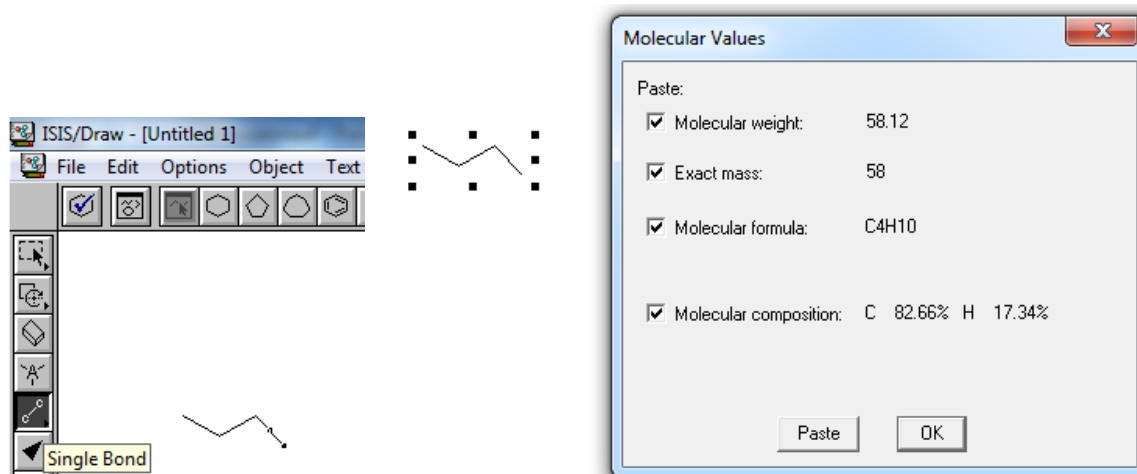


“Mol” fayl formatida saqlangan C nanozarrachalari faylini Avogadro dasturida ochib tahrirlash mumkin. C nanonaychalarini Avogadro dasturida ham hosil qilish imkoniyati mavjud.

ChemWindow va **IsisDraw** dasturlarida birikmalarning 2D tuzilish formulalarini chizish va foiz tarkibi hisobini bajarish mumkin. Buning uchun **ChemWindow** dasturidagi **Selection tool** (ko‘rsatkich) ni tanlab, **Standard (single, double and triple) bond tool** belgilanadi. Modda strukturasi bog‘larni bir-biriga bog‘lash orqali hosil qilinadi. Hosil qilingan 2D tuzilish formula **Selection tool** (ko‘rsatkich) yordamida belgilanadi va menyudagi **Other** qismidan **Calculate Mass** tanlanadi:

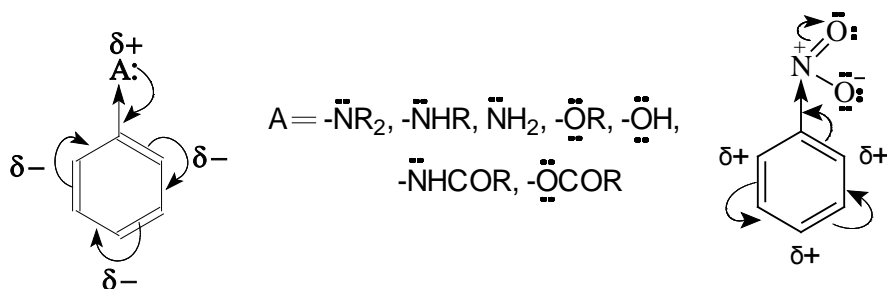


Xuddi shuningdek, IsisDraw dasturida ham birikmalarning 2D tuzilish formulalarini chizish va foiz tarkibi hisobi bajariladi. Faqat birikmadagi elementlar foiz tarkibi menyudagi **Chemistry** qismidagi **Calculate Mol Values** orqali aniqlanadi.



8.3. Atom zaryadlarini va birikma spektrlarni hisoblash usullari

Kimyo fanida moddalarning muhim ko'rkatkichlaridan biri ulardagi zaryad taqsimoti hisoblanadi. Zaryad taqsimotini aniqlagan holda moddalarning reaksiyon markazlarini, reaksiyalarning borish mexanizmlarini, aromatik birikmalarda nukleofil va elektrofil reaksiyalar markazlarini aniqlash mumkin.



Odatda, kimyoviy moddalardagi atomlarning zaryadi δ^+ yoki δ^- holatida belgilanadi. Elektron bulutni o'zi tomonga tortgan atomning zaryadi δ^- , elektron buluti boshqa atom tomonga siljigan atomning zaryadi esa δ^+ bilan belgilanadi.



Atomlarning zaryad qiymatini eksperimental usullar bilan aniqlab bo'lmaydi, lekin uni hisoblashning bir nechta matematik usullari mavjud:

- Mulliken zichlik taqsimoti tahlili (Mulliken population analysis);
- Lauvdin zichlik taqsimot tahlili (Lauvdin population analysis);
- Tabiiy bog' tartibi tahlili (*NBO – Natural bond order analysis*);
- Molekula tarkibidagi atomlar (*AIM – Atoms in molecules*);
- Elektrostatik ta'sirlashishlar usuli (*Merz – Singh – Kollman (MK), Chelp, ChelpG*).

Zichlik taqsimoti tahlili (ZTT) –bu molekula yadrosi atrofida elektron zichlik taqsimlanishini tavsiflash funksiyasi va u bilan bog'liq bo'lgan boshqa axborotlarning matematik usulda ifodalanishi hisoblanadi.

Atom qobiqlari tavsiflari bevosita tajriba yo'li bilan kuzatilishi mumkin emas, chunki bu tavsiflar takrorlanmas ko'rinishda o'ziga xoslikka ega bo'lib, har qanday turdagi fizik tavsiflar orqali aks ettirish imkonini bermaydi. Ma'lumki, atom musbat zaryadga ega bo'lgan yadro va uning atrofida elektron qobiqlar bo'ylab joylashgan manfiy zaryadga ega elektronlardan tashkil topgan bo'lib, bu tavsiflar har bir atomda o'ziga xos farqlanishlarni belgilab beradi. Biroq, zich holatdagi elektron qobiqlarning yadroga tortilib turish tavsiflari haqidagi tushuncha bu holatda zichlik bo'yicha elektronlarning taqsimlanish qonuniyatlarini batafsil tushuntirib berish imkoniyatini bermaydi. Bunda elektronlarning yadro atrofida joylashishi barqaror holatdagi son bilan ifodalash mumkin bo'lgan qiymatga ega bo'lmasdan, balki vaqt ulushlari davomida yadrodan ma'lum bir masofada joylashish holatida bo'lishi qayd qilinadi. Garchi bu su'niy holatda tasavvur qilingan manzarani ifodalab bersa-da, molekulyar darajadagi o'zaro ta'sirlashishlarda nukleofil yoki elektrofil

ta'sirlashishlarga moyillik xususiyatlarini tavsiflashda samarali ko'rinishda holatni oldindan baholash imkonini beradi. Bu tavsiflar kimyogar uchun ion yoki kovalent tabiatga ega qutblanishlar, bog'lanishlar va hokazo holatlarni oydinlashtirish imkonini beradi.

Malliken bo'yicha zichlik taqsimoti tahlili keng qo'llaniluvchi tahlillardan biri hisoblanadi. Malliken tomonidan ishlab chiqilgan sxemaga muvofiq, ikkita orbital orasidagi qoplanish to'liq funksiyasining ular orasida bir xil qiymatda taqsimlanishi amalga oshiriladi. Bu tamoyil alohida olingan elementlarning elektromanfiylik xususiyatini to'liq holatda tushuntirib bera olmaydi. Biroq, bu holat haqiqatan ham to'liq funksiyalarning ajratilishida va kichik bazis to'plamlarini tavsiflashda juda samarali usul hisoblanadi.

Ayrim kamchiliklarga qaramasdan, Malliken bo'yicha zaryad hisobi juda keng ommalashgan. Ehtimol, ushbu usulning keng ommalashishining eng asosiy sabablaridan biri ushbu usulning oson tushunilishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Bu holat, albatta, katta darajada afzallikni belgilab beradi, chunki zichlik taqsimoti tahlili ko'pgina holatlarda kimyo yo'nalishida amalga oshiriluvchi tajriba natijalarini miqdoriy jihatdan oldindan aytib berish maqsadlarida ham foydalaniladi. Qayd etish kerakki, hozirgi vaqtda mavjud bo'lgan adabiyot ma'lumotlari tarkibida Malliken ZTT ikki xil nuqtai nazardan tavsiflanishi kuzatiladi. Bu holatdagi farqlanishlar, asosan, turli xil dasturiy majmualardan foydalanilganda tahlillarning turli xilda aks ettirilishi va ularning turli xilda nomlanishi asosida kelib chiqadi. Shuning uchun Malliken bo'yicha atom zaryadini yarim empirik PM3 va noempirik usullarda qarab chiqamiz.

Molekula tarkibidagi molekulyar orbitalar – bu AO chiziqli funksiyalar kombinatsiyalarining asosini tashkil qiladi. Bu holatda me'yoriy barqarorlik ta'minlanishi uchun MO dagi koeffitsiyentlar kvadratlarining yig'indisi, ya'ni normallashtirish sharti 1ga teng bo'lishi talab qilinadi.

$$1 = |\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = \int \Psi^*(q) \Psi(q) dq$$

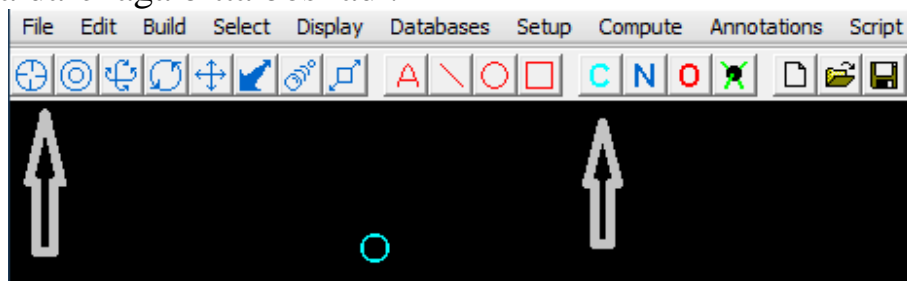
Bu yerda, $\Psi^* \Psi$ kompleks qo'shma funksiyadir. Bu tenglik **normallashtirish sharti** deb ataladi. Ψ funksiya har doim mos koeffitsiyentlarni tanlash orqali normalangan bo'lishi kerak.

$$C_1^2 + C_2^2 + \dots + C_n^2 = \sum_{i=1}^n |C_i|^2 = 1$$

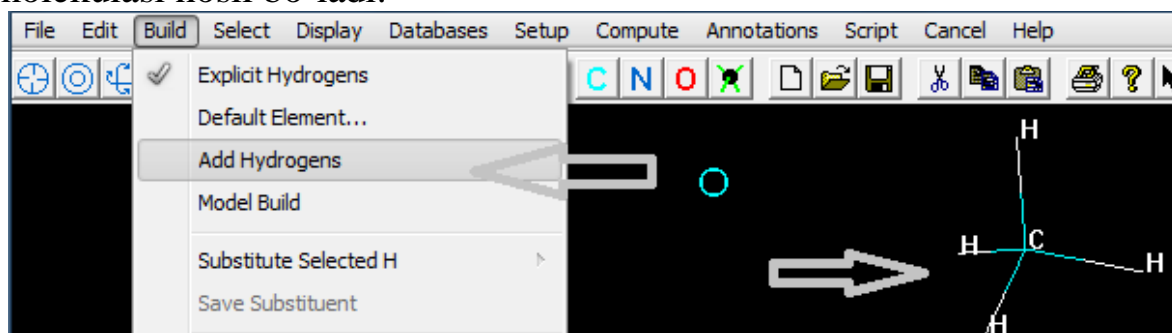
C - doimiy koeffitsientlar.

Ushbu *normallashtirish shartini* metan molekulasini misolida ko'rib chiqaylik.

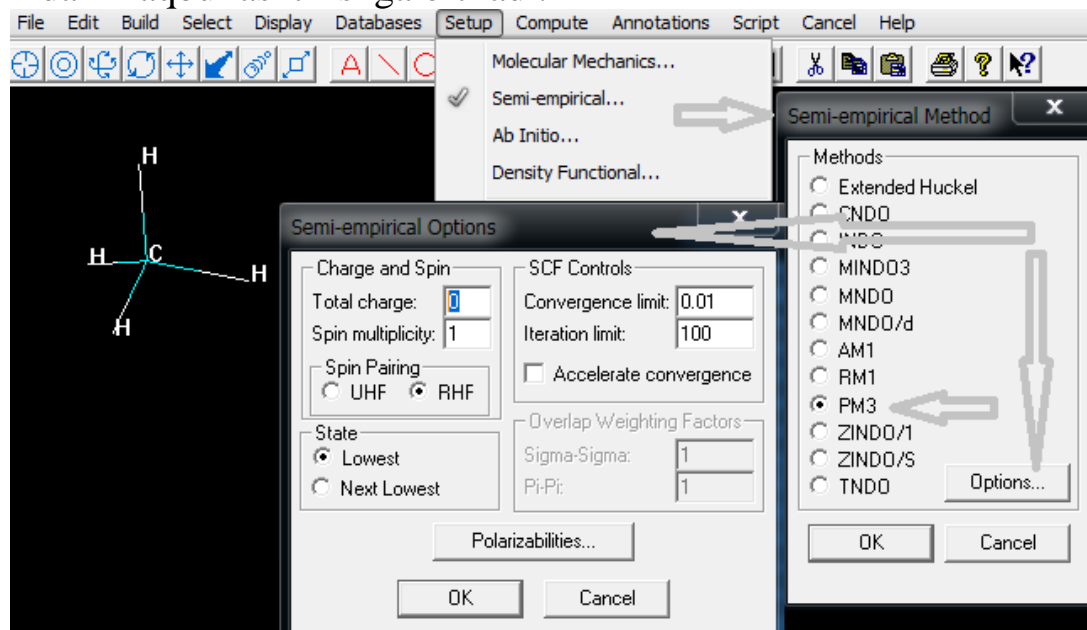
Hyperchem majmuasida "draw" tugmasi yordamida C atomi belgilab olinadi va darchaga bitta bosiladi.



C atomi hosil qilingandan keyin menyudagi Build bo'limidagi "Add Hydrogens" tugmasi yordamida vodorod atomlari qo'shiladi – metan molekulasini hosil bo'ladi.



Keyingi bosqichda metan molekulasini PM3 yarim empirik usulida maqbullashtirish uchun zaryad (Total charge=0) va spin (Spin multiplicity=1) tanlanadi. OK tugmalari bosiladi. Menyu "Compute" qismidan maqbullashtirishga o'tiladi.



Buning uchun *Hyperchem* dasturida PM3 usulida hisoblab topilgan quyidagi jadvaldan foydalanamiz:

Eigenvalues(a.u.) and Eigenvectors

Mol. Orbital		1	2	3	4	5	6
Symmetry:		1 A1	1 T2	1 T2	1 T2	2 A1	2 T2
Eigenvalue		-29.87991	-13.64277	-13.64276	-13.64276	4.24491	4.59437
S	C 1	0.74527	0.00000	0.00000	-0.00000	-0.66677	-0.00000
Px	C 1	0.00000	-0.33331	-0.34822	-0.51728	0.00001	-0.50082
Py	C 1	0.00000	-0.23569	0.61339	-0.26104	0.00000	0.49132
Pz	C 1	-0.00000	0.57731	0.04937	-0.40523	-0.00001	-0.08857
S	H 2	0.33338	0.61241	-0.00000	-0.00000	0.37265	-0.00000
S	H 3	0.33338	-0.20414	-0.06983	0.57315	0.37263	-0.12524
S	H 4	0.33338	-0.20414	-0.46145	-0.34705	0.37263	0.55068
S	H 5	0.33338	-0.20414	0.53128	-0.22610	0.37263	-0.42544

Mol. Orbital		7	8
Symmetry:		2 T2	2 T2
Eigenvalue		4.59437	4.59438
S	C 1	0.00000	0.00001
Px	C 1	0.37164	0.33336
Py	C 1	0.45067	0.23572
Pz	C 1	0.39856	-0.57739
S	H 2	-0.00000	0.61233
S	H 3	0.56357	-0.20412
S	H 4	-0.17332	-0.20412
S	H 5	-0.39024	-0.20412

Yuqorida keltirilgan MO larning koeffitsiyentlari uchun normallashtirish shartini (har bir AO koeffitsiyentlari kvadratlarining yig'indisi 1ga tengligini) har bir ustun (MO) uchun hisoblab chiqamiz:

1-ustun – energiyasi -29.87991 eV bo'lgan 1- band (bog'lovchi) MO:
 $(0.74527)^2 + (0.33338)^2 + (0.33338)^2 + (0.33338)^2 + (0.33338)^2 = 1$ bo'lishi kerak!?

$$0,5554273729 + 4 \times$$

$$0,1111422244 = 0.5554273729 + 0,4445688976 = 0,9999962705$$

2-ustun uchun:

$$(0.33331)^2 + (0.23569)^2 + (0.57731)^2 + (0.61241)^2 + 3 \times (0.20414)^2 = 1,000483867461$$

3-ustun uchun:

$$(0.34822)^2 + (0.61339)^2 + (0.04937)^2 + (0.06983)^2 + (0.46145)^2 + (0.53128)^2 = 1,0000126272$$

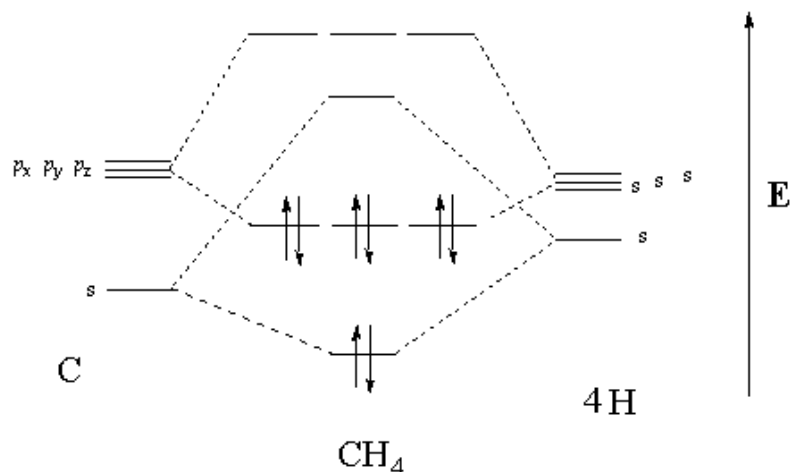
4-ustun uchun:

$$(0.51728)^2 + (0.26104)^2 + (0.40523)^2 + (0.57315)^2 + (0.34705)^2 + (0.22610)^2 = 0,9999976679$$

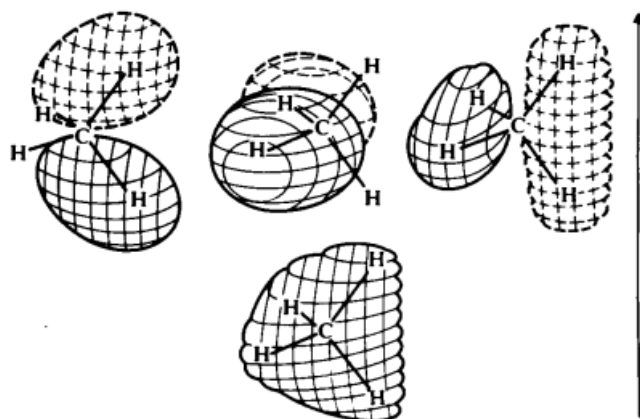
Qaralgan to'rtta ustun metan molekulasining band MO larini tashkil qiladi. Ularning hammasida normallashtirish sharti bajarilishi aniqlandi. C atomining 4 ta valent elektroni hamda 4 ta H atomining 4 ta s elektroni 4 ta $((4+4)/2=4)$ MO hosil qiladi. Uchta sathning energiyasi, yani 2-, 3- va 4-

MO energiyalari bir xil (-13.6427 eV). Bunday sathlar “virojdenniy (degenerated)” orbitallar deyiladi.

Normallashtirish sharti bo‘sh (bo‘shashtiruvchi) MO lar uchun ham saqlanadi. 5-8 ustunlardagi (bo‘shashtiruvchi MO) koefitsientlar kvadrlarining yig‘indisi ham 1 ga teng.



8.1-rasm. Yarim empirik nuqtai nazardan CH₄ MO lari



8.2-rasm. Metanning bog‘lovchi molekulyar orbitallari diagrammasi

To‘lqin funksiyadagi koefitsiyentlardan foydalangan holda Malliken usulida har bir atomning zaryadini hisoblash mumkin.

Buning uchun *Hyperchem* dasturida hisoblangan “Density matrix (zichlik matritsasi)” yoki “Atomic orbital electron populations (AO-lardagi electron zichlik)” natijalaridan foydalanish mumkin. Uglerod atom orbitallari (s, px, py va pz) ulushlari yig‘indisini topamiz:

$$C(S)+C(Px)+C(Py)+C(Pz)=1.11085+0.99987+0.99987+0.99987=4.11046$$

Malliken bo'yicha atom zaryadini topish ifodasi quyidagicha:

$$q_A = Z_A - \sum_{i \in A} P_{ii}$$

bu yerda, P_{ii} – zichlik matritsasi, Z_A – yadro zaryadi. Yarim empirik usullarda valent yondashuvga ko'ra, yadro zaryadi sifatida valent elektronlar soni olinadi.

Density Matrix																
	S	C	1	Px	C	1	Py	C	1	Pz	C	1	S H	2	S H	3
S C 1	1.11085			-0.00000			-0.00000			0.00000			0.49692		0.49692	
Px C 1	-0.00000			0.99987			-0.00000			0.00000			-0.40825		-0.40824	
Py C 1	-0.00000			-0.00000			0.99987			0.00000			-0.28868		-0.28867	
Pz C 1	0.00000			0.00000			0.00000			0.99987			0.70710		-0.70711	
S H 2	0.49692			-0.40825			-0.28868			0.70710			0.97238		-0.02774	
S H 3	0.49692			-0.40824			-0.28867			-0.70711			-0.02774		0.97239	
S H 4	0.49692			0.81650			-0.28867			0.00000			-0.02774		-0.02774	
S H 5	0.49692			-0.00000			0.86603			0.00000			-0.02774		-0.02774	
													S H	4	S H	5
S C 1				0.49692			0.49692									
Px C 1				0.81650			-0.00000									
Py C 1				-0.28867			0.86603									
Pz C 1				0.00000			0.00000									
S H 2				-0.02774			-0.02774									
S H 3				-0.02774			-0.02774									
S H 4				0.97239			-0.02774									
S H 5				-0.02774			0.97239									
ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS																
AO:	1	S C		1	Px C		1	Py C		1	Pz C		2	S H		
		1.110846			0.999871			0.999871			0.999871			0.972385		
AO:	3	S H		4	S H		5	S H								
		0.972385			0.972385			0.972385								

Demak, C valent elektronlari soni 4 dan yuqorida hosil bo'lgan yig'indini ayiramiz:

$$q_A = 4 - 4.11046 = -0.11046$$

Metan molekulasidagi C atomi zichligi PM3 usuli bilan hisoblanganda - 0.11046 ga teng.

Vodorod atomlarining zaryadi:

1. $1 - 0.972385 = 0.027615$
2. $1 - 0.972385 = 0.027615$
3. $1 - 0.972385 = 0.027615$
4. $1 - 0.972385 = 0.027615$

Hisoblash natijalarimizni *Hyperchem* dasturida olingan natijalar bilan taqqoslaymiz:

NET CHARGES AND COORDINATES			
Atom Z	Charge	Coordinates(Angstrom)	Mass

tasavvurlarni hosil qilishni nazarda tutadi. Lauvdin ZTT usuli nisbatan amaliyotda kam qo'llaniladi, chunki bu tahlil usuli orthogonal holatni yuzaga keltirishda nisbatan ko'p sondagi hisoblashlar amalga oshirilishini talab qiladi, shuningdek, bu sxema mavjud dasturiy paketlarga kam darajada moslashtirilishi qayd qilinadi. Firefly dasturi Lauvdin bo'yicha atom zaryadini hisoblash imkoniyatini beradi.

Tabiiy bog' tartibi tahlili (NBO – Natural bond order analysis)

NBO usuli bir butun umumiylikdagi tahlillar jamlamasini o'z ichiga oladi. Ulardan biri – tabiiy zichlik taqsimoti tahlili usuli (NPA – *Natural population analysis*) bo'lib, har bir atomda qancha sondagi elektronlar joylashishi mo'ljallanganligini, ya'ni elektronlar zichlik qiymati bandligini aniqlashda ishlatiladi. Ayrim tadqiqotchilar tomonidan NBO va NPA usullari birgalikda, navbat bilan qo'llanilishi maqsadga muvofiq deb hisoblaniladi. Shu bilan birgalikda, molekulyar orbitallarni tavsiflashda NBO usulidan foydalaniladi.

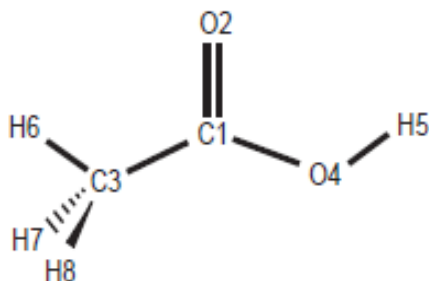
Tabiiy orbitalar tushunchasi – bu birinchi tartibdagi zichlik matritsasining qisqartirilgan shakli tavsiflarini ifodalab beradi. Bu usullar ortogonal tavsiflar bilan cheklanadi. Elektron zichlikni lokallashtirish ishlari ketma-ketligi atom tarkibidagi ikkita elektronga ega bo'lgan holatni tavsiflashga tatbiq qilinadi. Bu ko'rinishdagi holatlarda butun atom bo'ylab umumlashtirib chiqilishi nazarda tutiladi. Atom yadrosi va uning atrofidagi qobiqlar bo'yicha tavsiflar o'zaro tortishish va itarilish kuchlari amal qilinishini ko'rsatdi. Shuningdek, atom elektron qobiqlarida elektronlarning joylashish zichlik taqsimotini tavsiflashda qarama-qarshi spinlarga ega orbitallarning elektronlar bilan bandligi masalasini qarab chiqishda nisbatan oddiy ko'rinishdagi Lyuis modelidan ham foydalaniladi. Bu usulning ko'pgina mavjud dasturiy paketlar bilan mos tushishi qayd qilinadi.

Molekula tarkibidagi atomlar (AIM – Atoms in molecules). Molekula tarkibidagi barcha atomlarning elektron zichligini kompleks holatda tahlil qilishda umumiy bog'liqligi usulidan foydalanib, bu usul *molekula tarkibidagi atomlar usuli deb nomlanadi.* AIM usuli, eng avvalo, uzluksizlikdagi elektron zichlik taqsimlanishini tavsiflash uchun qo'llanildi. Bunda Laplas elektron zichlik qoidasi va gradient qiymati tadqiq qilinishi asosida tahlil amalga oshiriladi. AIM usuli o'z tarkibiga ko'p sondagi grafik tahlil usullari va zichlik taqsimoti usullarini qamrab oladi. Bu jarayonda birinchi qadam – to'liq holatdagi elektron zichlikni o'rganishdan tashkil topgan bo'lib, har bir joylashish holati markazidagi o'rtacha nuqta qiymati aniqlanadi. Bu ko'rinishdagi minimum nuqta

zichlik chizig'i bo'ylab atomlarni o'zaro birlashtiruvchi soha hisoblanadi. Bu nuqtadan barcha ko'rsatilgan yo'nalishlar bo'ylab yo'nalgan gradient vektorlari, ushbu nuqtaga deyarli perpendikulyar holatda joylashib, atomlarning o'zaro bog'lanishlari sohalarini yuzaga keltiradi. Gradient vektori yadro atrofida uch o'lchamli holatda joylashgan yuzani tavsiflab beradi. Ushbu sohada joylashgan atomlar soni umumlashtirilgan holatda, atomning zichlik taqsimoti qiymati aniqlanadi. Elektron zichlik qiymati asosida atomning tavsiflari ishlab chiqilishi mumkin. AIM usuli sxemasi ayrim boshqa turdagi sxemalardan foydalanish imkoni mavjud bo'lmagan holatlarda muvaffaqiyatli qo'llanilishi qayd qilinadi. Afsuski, bu usulda zichlik qiymatining yuz maydon qiymatlari asosida aniqlanishi maqsadga muvofiq kelmaydi. Masalan, Li va Na qatoridagi element atomlarini tavsiflashda AIM usuli aniq farqlanishlarni belgilab bermaydi. Ushbu ko'rinishda bu usul ayrim holatlarda kutilgan natijani bermaydi.

Elektrostatik ta'sirlashishlar. Yadro atrofidan tashqari holatdagi zichlik taqsimoti holatlarni qarab chiqsangiz, bu holda zichlik taqsimoti qiymatiga boshqa molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashishlar ham o'z ta'sirini ko'rsatishi qayd qilinadi. O'zaro elektrostatik ta'sirlashishlar qiymati elektrostatik potensial asosida hisoblanadi. Elektrostatik potensial qiymati, odatda, molekula atrofidagi yuz bo'ylab hisoblanadi. Bunda ushbu qiymat egri chizig'iga muvofiq holatda yadro atrofidagi zichlik qiymati aniqlanadi. Elektrostatik ta'sirlashishlar usuli molekulyar mexanika sohasida yaqinlashtirilgan hisoblashlarda ko'p ishlatiladi. Bir qator elektrostatik hisoblash usullari ishlab chiqilgan. Jumladan, *Merz – Singh – Kollman (MK), Chelp, ChelpG* algoritmlaridan foydalaniladi. Eng keng qo'llaniluvchi elektrostatik ta'sirlashishlar usuli bo'yicha hisoblash sxemasi – bu *ChelpG usuli* hisoblanadi. Bu usul, ayniqsa, molekulyar mexanikada samarali qo'llaniladi.

Quyidagi jadvalda sirka kislota molekulasi atomlari uchun turli xil hisoblash usullarida aniqlangan zaryad taqsimotlari keltirilgan.



8.1-Jadval. Sirka kislota atomlari uchun nisbiy atom zaryadlari

Usul	ZTT	C(1)	O(2)	C(3)	O(4)	H(5)	H(6)
------	-----	------	------	------	------	------	------

AM1	Malliken	0.35	- 0.38	- 0.38	-0.36	0.27	0.17
PM3	Malliken	0.39	- 0.40	- 0.36	-0.31	0.24	0.15
HF/STO-3G	Malliken	0.33	- 0.27	- 0.21	-0.30	0.21	0.08
HF/6-31G*	Malliken	0.74	- 0.56	- 0.57	-0.70	0.47	0.21
HF/6-311++G**	Malliken	0.33	- 0.39	- 0.52	-0.25	0.31	0.16
DFT*/STO-3G	Malliken	0.24	- 0.24	- 0.25	-0.25	0.22	0.10
DFT/6-31G*	Malliken	0.56	- 0.45	- 0.51	-0.56	0.41	0.19
DFT/6-311++G**	Malliken	0.15	- 0.31	- 0.48	-0.17	0.28	0.17
HF/STO-3G	NBO	0.42	- 0.31	- 0.20	-0.34	0.23	0.07
HF/6-31G*	NBO	0.99	- 0.70	- 0.75	-0.80	0.51	0.25
HF/6-311++G**	NBO	0.96	- 0.69	- 0.62	-0.76	0.49	0.21
DFT/STO-3G	NBO	0.31	- 0.26	- 0.24	-0.27	0.23	0.08
DFT/6-31G*	NBO	0.82	- 0.60	- 0.78	-0.72	0.50	0.26
DFT/6-311++G**	NBO	0.80	- 0.60	- 0.68	-0.70	0.48	0.23
AM1	CHELPG	0.19	- 0.20	- 1.01	-0.31	0.26	0.34
PM3	CHELPG	-0.61	0.52	- 4.44	0.11	0.39	1.35
HF/STO-3G	CHELPG	0.80	- 0.46	- 0.50	-0.56	0.33	0.12
HF/6-31G*	CHELPG	0.86	- 0.62	- 0.34	-0.67	0.44	0.09
HF/6-311++G**	CHELPG	0.92	- 0.66	- 0.35	-0.69	0.45	0.10
DFT/STO-3G	CHELPG	0.65	-	-	-0.47	0.33	0.13

			0.40	0.52			
DFT/6-31G*	CHELPG	0.71	- 0.53	- 0.32	-0.58	0.41	0.09
DFT/6-311++G**	CHELPG	0.82	- 0.59	- 0.34	-0.63	0.42	0.10
HF/STO-3G	AIM	1.47	- 1.05	0.17	-0.98	0.47	-0.02
HF/6-31G*	AIM	1.84	- 1.38	0.07	1.28	0.62	0.04
HF/6-311++G**	AIM	1.75	- 1.32	0.13	-1.27	0.64	0.02
DFT/STO-3G	AIM	1.38	- 1.00	0.08	-0.91	0.46	- 0.003
DFT/6-31G*	AIM	1.61	- 1.22	- 0.02	-1.12	0.58	0.05
DFT/6-311++G**	AIM	1.50	- 1.14	0.01	-1.08	0.58	0.04

*DFT usuli sifatida B3LYP olingan

Zaryad taqsimoti va YaMR

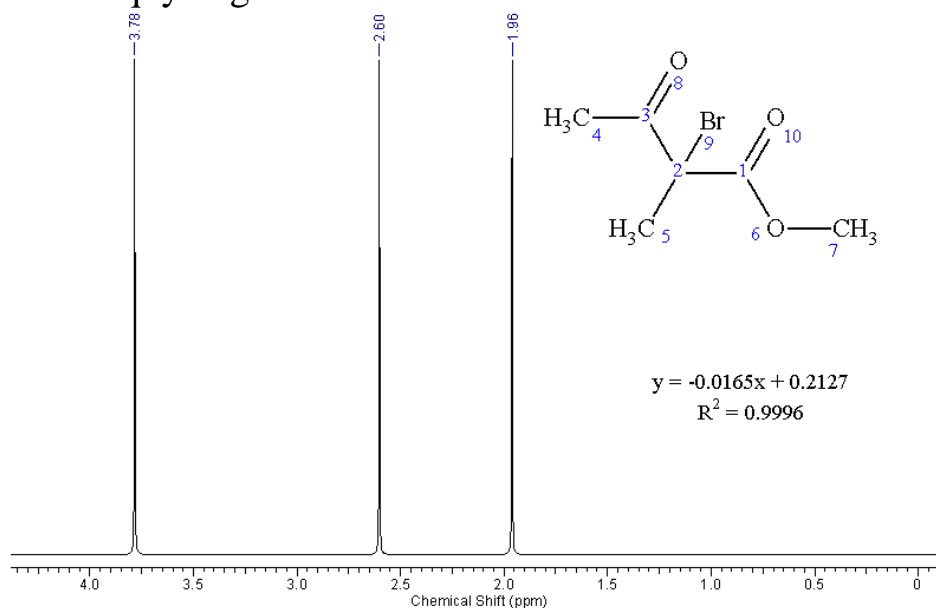
Ayrim olimlar tomonidan ultrabinafsha (UB), infraqizil (IQ) va yadro magnit rezonansi (YaMR) spektroskopiya usullari kvant-kimyoning “eksperimental” usullari qatoriga kiritilgan. Bu qatorga birikmalarning ionlanish potensialini (Kupmans teoremasiga ko‘ra E_{YUBMO}) aniqlab beruvchi fotoelektron spektroskopiya (Photoelektron spectroscopy - PES) usuli kiritilgan. Shuningdek, oksidlanish va qaytarilish potensialini aniqlovchi polyarografiya hamda elektron transmission spektroskopiya (ETS) usullari kiritilgan. ETS spektroskopiyasi birikmalarning elektronga moyilligi ya’ni quyi bo‘sh MO energiyalari haqida ma’lumotlar bergan (usul juda kam ishlatiladi). UB-spektroskopiyasi band va bo‘sh MO lar orasidagi energetik farqni aniqlab beradi. IQ-spektroskopiya usuli birikmalarning tebranish sathlari va ulardagi o‘tishlar haqida ma’lumotlar beradi. YaMR yadrolardagi atomlarning nisbiy zichligi haqida ma’lumot beradi. Yuqorida qayd qilingan usullar hamda rentgen tuzilish tahlili (RTT) usuli hisoblash usullarini baholashda mezon vazifasini o‘taydi.

Ma’lumki, ^1H va ^{13}C YaMR signallari mos ravishda 0-10 hamda 0-250 m.u. oralig‘ida kuzatilishi ko‘pgina omillarga bog‘liq:

- Atomlardagi elektron zichlik (qo‘shni guruhlar ta’siri)

- Fazoviy holat
- Anizotropiya effekti
- Erituvchi tabiati
- H –bog‘
- Molekulalararo ta’sirlar
- Harorat va boshqa omillar.

Bu omillar orasida yadro atrofidagi elektron zichlik asosiy ro‘l o‘ynaydi. Buni quyidagi misolda ko‘rishimiz mumkin:



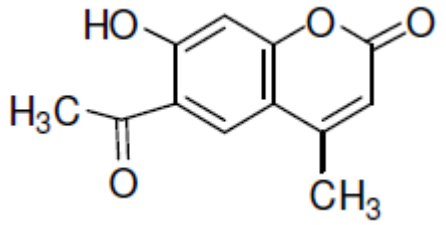
8.3-rasm. Metil 2-bromo-2-metil-3-oksobutanoatning PMR spektri.

Uchta metil guruhi protonlarining elektron zichligi qo‘shni guruhlar ta’sirida o‘zgargan va shuning natijasida signallari uchta joyda kuzatiladi. Spekrdagi 1.96 million ulushida (m.u.) joylashgan signal 5-uglerod atomi protonlariga, 2.6 m.u. da joylashgan signal 4-uglerod atomidagi protonlarga va 3.78 m.u. dagi signal 7-uglerod atomi protonlariga mos keladi.

Manbalarda kichik molekulari va ion tipdagi birikmalarning YaMR ^{13}C -spektrlari va atomlardagi zaryad zichligi yaxshi korrelyasi qilishi ta’kidlangan ($R^2 \geq 0.7$). Qo‘shbog‘ tutgan va aromatik birikmalar atom zaryadlarini YaMR signallari bilan taqqoslash ancha murakkab. Sababi, qo‘shbog‘ning anizotropiya effekti tufayli ^{13}C signallari nisbatan kuchsiz magnit maydonga siljigan. Misol tariqasida 6-asetil-7-gidroksi-4-metilkumarin ^{13}C spektri va Malliken, Louvdin hamda NPA bo‘yicha zaryad taqsimoti korrelyatsiyasi qaraldi (8.2-Jadval). 6-Asetil-7-gidroksi-4-metilkumarin ^{13}C signallarining Mallikenga zaryad hisoblash usuliga nisbatan Lauvdin va NPA zaryad taqsimoti usullari bilan yaxshi

korrelyasiya qilishi aniqlandi (8.2-jadval). Olingan natijalar Lauvdin bo'yicha zaryad hisobi Mallikenga nisbatan yaxshiroq korrelyatsiya qilishi aniqlandi.

8.2-jadval. 6-Asetil-7-gidroksi-4-metilkumarin ^{13}C signallari va B3LYP1/6-31G usulida hisoblangan atom zaryadlari

No	^{13}C , m.u.	Malliken	Lauvdin	NPA	6-asetil-7-gidroksi-4- metilkumarin
C3	112.0	6.22	6.19	6.35	
C4	152.8	5.85	5.95	5.94	
C4a	113.6	5.91	6.08	6.15	
C5	127.0	6.22	6.05	6.17	
C6	118.6	5.92	6.11	6.19	
C7	160.3	5.77	5.86	5.64	
C8	109.0	6.13	6.19	6.34	
C8a	156.0	5.75	5.84	5.63	
C9	199.8	5.70	5.80	5.47	
C (4)	21.2	6.48	6.31	6.72	
R²		0.7759	0.8391	0.8768	

*Atom zaryadlari yadro soni ayirmasdan keltirildi.

Birikmalarning YaMR-spektrlarini o'rganish

ChemOffice, ACDlabs, PortableMestReNova va boshqa dasturlarda empirik usullarda va juda qisqa vaqt oralig'ida birikmalarning YaMR spektrlarini hisoblash mumkin. Bu dasturlar ichida ACDlabs keng imkoniyatga ega ekanligi bilan ajralib turadi. Unda birikmalarning ikki o'lchamli spektrlarini olish imkoniyati mavjud. Yana, steroid tipdagi birikmalarda bitta C atomiga birikkan ikkita metil guruhi C atomlarining signali xuddi tajribadagidek ikkita joyda kuzatiladi. Ammo bu dasturlar faqat keng o'rganilgan yadrolar (asosan ^1H , ^{13}C) uchun YaMR spektrlarini bera oladi.

Gaussian dasturida birikmaning kimyoviy siljishlarini (ekranlanish kattaligini - magnetic shielding tensor) o'rganish uchun NMR (Nuclear Magnetic Resonance) kalit so'zi kiritiladi. Undan tashqari, YaMR spektrni hisoblash usuli sifatida GIAO, CSGT, IGAIM yoki SingleOrigin usullaridan birini tanlash mumkin (#NMR=GIAO B3LYP/6-31G). #NMR=all belgilansa, SingleOrigin, IGAIM va CSGT usullari bilan ekranlanish kattaligi hisoblanadi. Olingan natijalar Gaussveiw dasturida

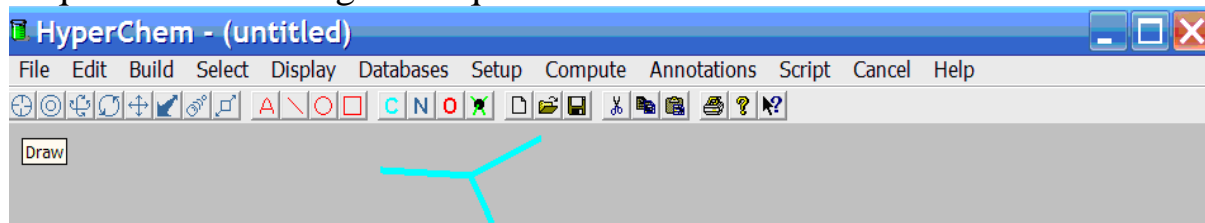
standart birikma (^1H va ^{13}C uchun TMS) ekranlanish kattaligi bilan solishtirish orqali YaMR spektrlar vizualizatsiya qilinishi mumkin.

HyperChem dasturida yarim empirik TNDO usuli yordamida YaMR spektrlarini olish imkoniyati mavjud.

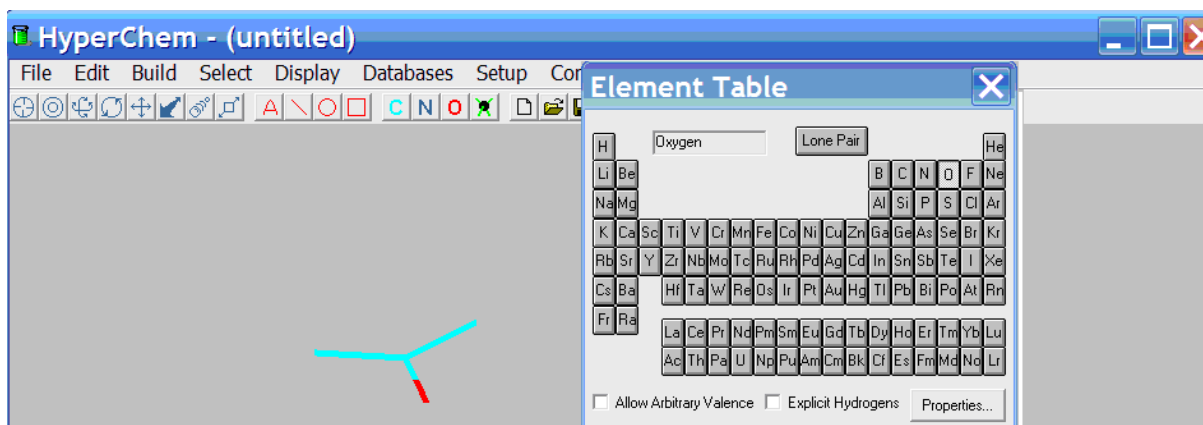
IQ-spektrlar hisobi

Tebranish turlarini mukammal o'rganish va animatsion holatda ko'rish uchun kvant-kimyoviy hisoblashlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Hyperchem - tebranishlarni vizual ko'rsatib bera oladigan eng qulay programmalar majmuasi hisoblanadi. Lekin shuni ta'kidlab o'tish kerakki, eksperimental va nazariy IQ-spektrlar intensivliklari faqat ayrim DFT (Density Functional Theory - funksional zichlik nazariyasi) usullari bilan hisoblangandagina mos tushishi mumkin. Ammo, eksperimental va nazariy IQ-spektrlardagi to'lqin soni (ν , cm^{-1}) qiymatlari yarim empirik, noempirik (ab initio) va funksional zichlik nazariyasi (DFT) usullari bilan hisoblaganda ham 200 cm^{-1} gacha farq qilishi mumkin. Shuning uchun ham IQ-hisoblashlarda ko'paytiriluvchi koeffitsiyentlardan (weighting factors) foydalaniladi.

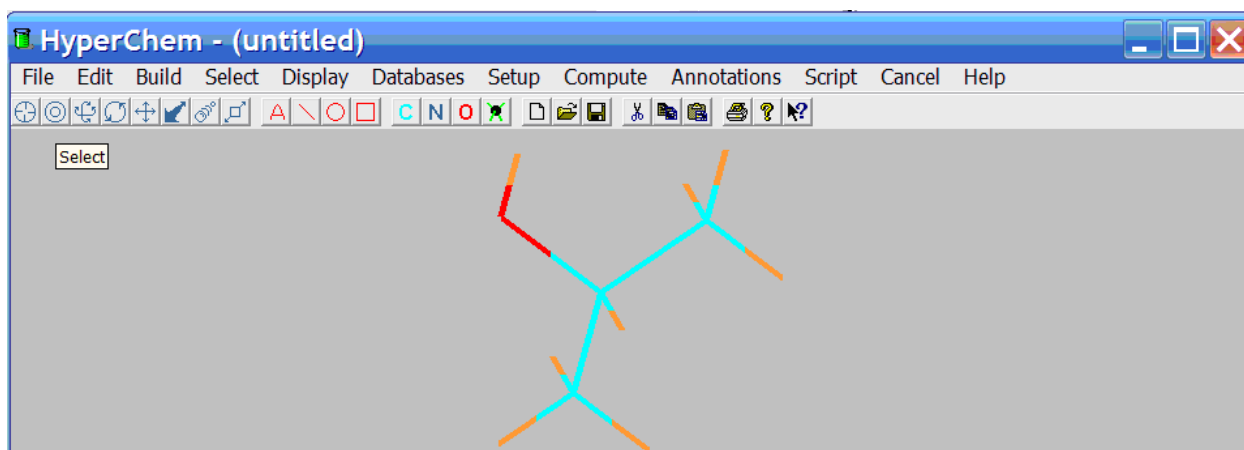
Instrumentlar panelidan chizish (Draw) tugmasini bir marta bosib, bir nuqtadan uch tomonga chiziq chizamiz:



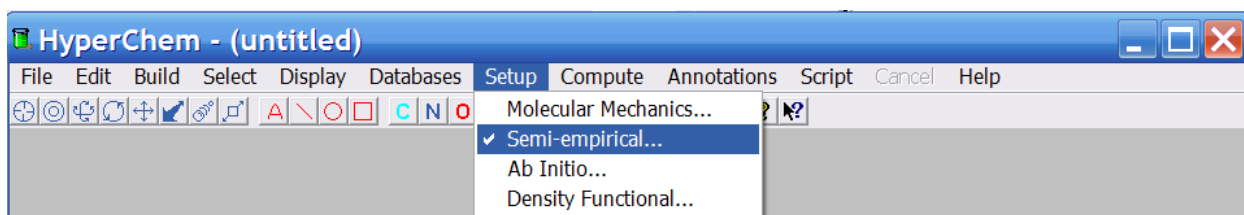
Chizish (Draw) tugmasini ikki marta bosib, elementlar jadvali ochiladi va undan kislorod atomi belgilab olinadi. Bu amalni instrumentlar panelidagi kislorod atomini (O) belgilash orqali ham amalga oshirsa bo'ladi. Undan keyin kursor chizilgan chiziqlardan birining uchiga bosiladi. Elementlar jadvalidan uglerod atomi belgilab olinib, qolgan ikkita chiziq uchiga va chiziqlar birlashgan nuqtaga bosiladi.

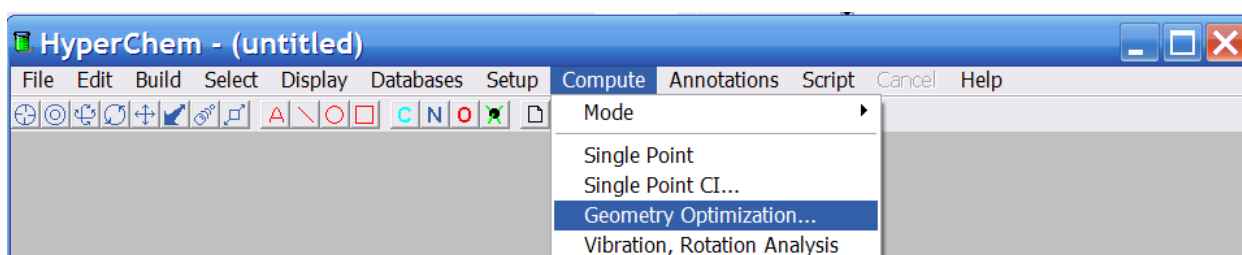
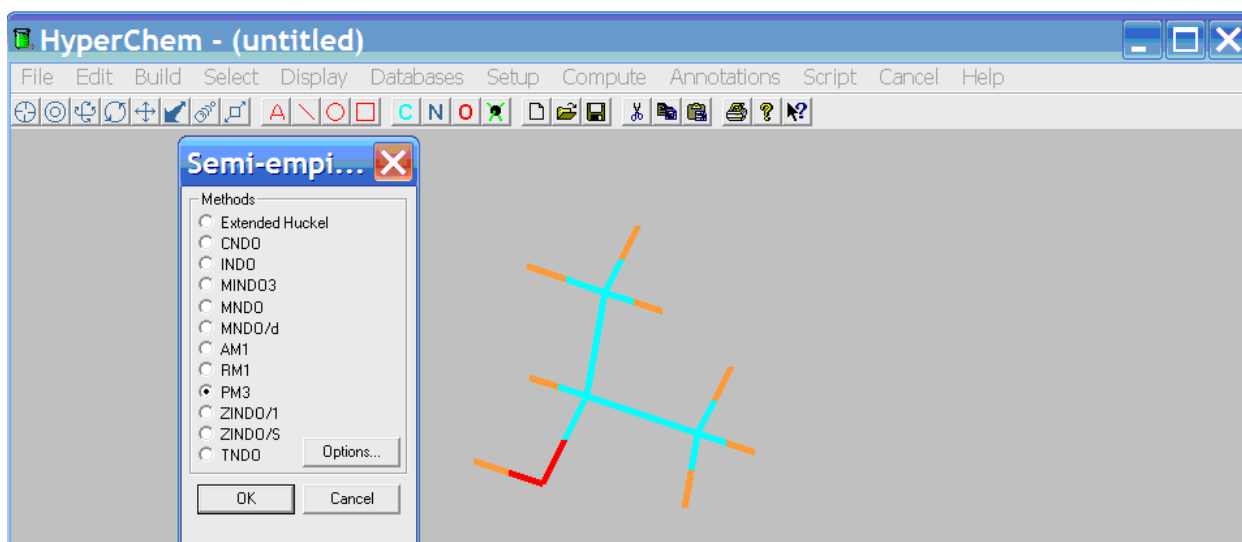


Shundan keyin belgilash (Select) tugmasi ikki marta bosiladi, natijada kerakli joyga vodorod atomi qo‘shilgan, propanol-2 3D geometriyasi hosil bo‘ladi:

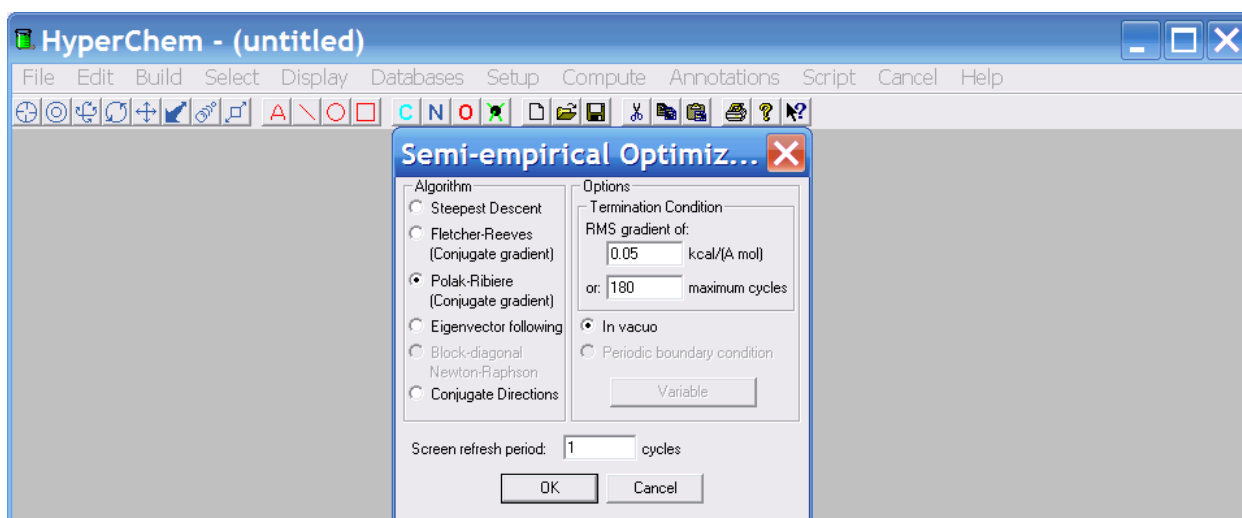


Chizilgan geometriyani yarim empirik (semi-empirical) hisoblash usuli yordamida maqbullashtirish uchun menyular satridagi **Setup** ga kiriladi va RM3 metodi belgilab olinib, hisoblash (**Compute**) qismidan “Geometry Optimization” yozuvi bosiladi.

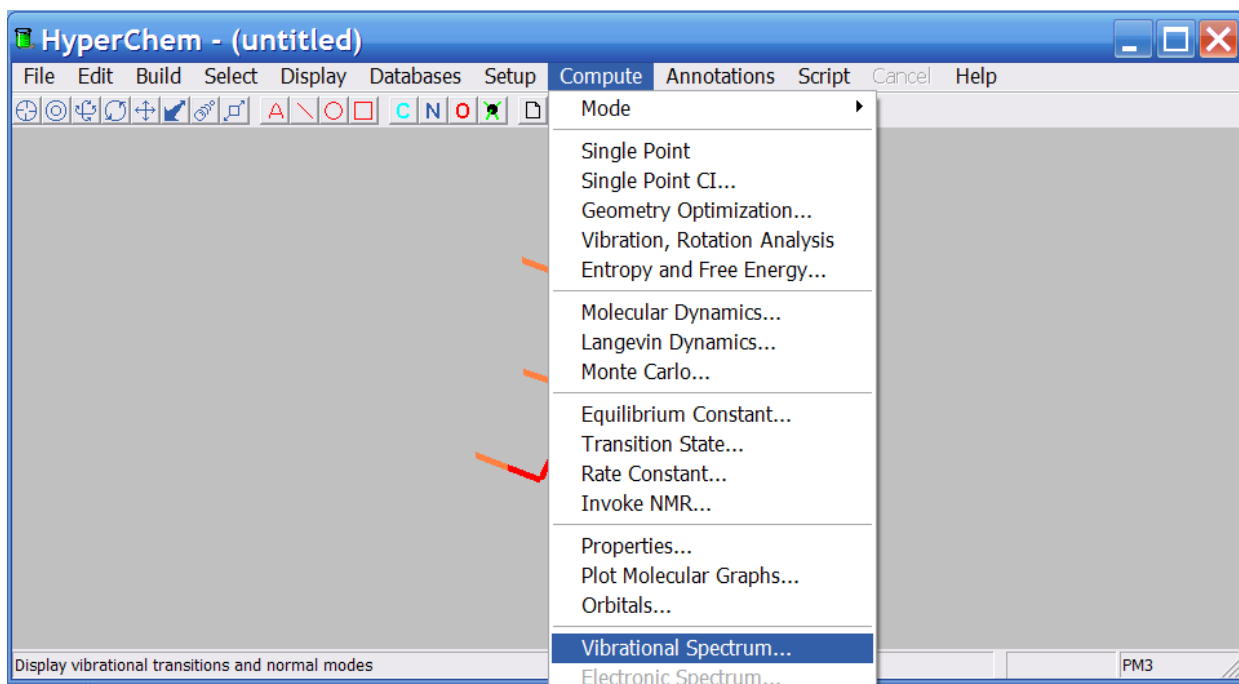




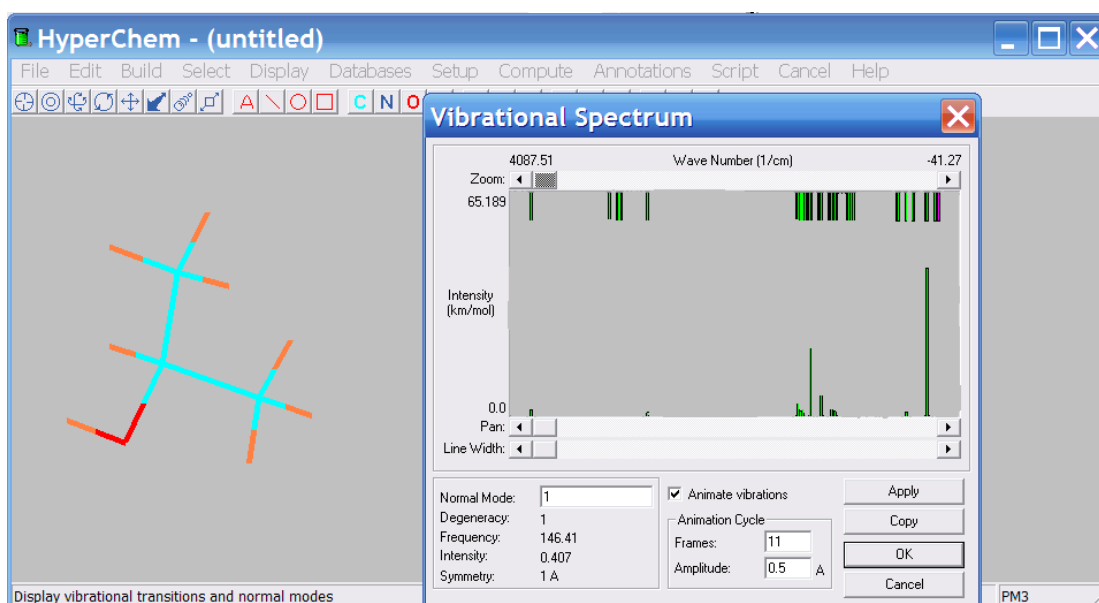
Maqbullashtirish algoritmi sifatida Polak-Ribiere algoritmi belgilanadi. OK tugmasini bosish bilan oq geometriya optimal holatga keltiriladi.



Shundan keyin molekulaning IQ-spektrini hisoblash mumkin. Buning uchun hisoblash (**Compute**) qismidan **Vibration, Rotation analysis** yozuvi belgilanadi. PM3 yarim empirik hisoblash usuli yordamida olingan tebranishlar spektrini hisoblash (**Compute**) qismidagi **Vibrational Spectrum** yozuvini belgilash orqali qarab chiqishimiz mumkin.



Vibrational Spectrum darchasi yuqori qismida $4087 - 41 \text{ cm}^{-1}$ sohadagi hisoblangan tebranish to‘lqin sonlari keltirilgan. Quyi qismida esa, ularning intensivliklari keltirilgan. Yuqori qismidan bironta tebranish belgilab olinadi va qo‘llash (Apply) tugmasi bosiladi. Natijada ma’lum bir guruh tebranishi animatsiya qilinadi. Ayni guruh tebranishini kuzatish jarayonida, shu guruhning ko‘proq tebranishini va shuning natijasida molekuladagi boshqa guruhlarning ham qisman tebranishini kuzatish mumkin. Ayrim holatlarda bunday mexanik tebranishlar (kinematik faktor) ham yutilish sohasining kuzatilishiga olib kelishi mumkin.



WinMopac 7.21 va MOPAC2012 dasturlarida IQ yutilish sohalari input (Z-matrisa) fayliga quyidagi Mopac “kalit” so‘zlarini kiritish orqali hisoblanadi:

(Input fayl)

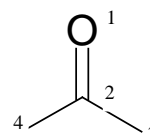
PM3 CHARGE=0 GNORM=0.1 FORCE SINGLET

Name: Aceton

MOPAC input file (Z-matrix) created by Alisher Eshimbetov

O	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.2176501	0	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
C	1.5060136	0	121.595908	0	.0000000	0	2	1	0
C	1.5061489	1	121.530737	1	179.971707	1	2	1	3
H	1.0977644	1	112.317799	1	-179.536933	1	3	2	1
H	1.0981209	1	110.960792	1	-59.064309	1	3	2	1
H	1.0981227	1	110.944395	1	59.997016	1	3	2	1
H	1.0977304	1	112.325832	1	-178.818286	1	4	2	1
H	1.0981359	1	111.037594	1	-58.311408	1	4	2	1
H	1.0981216	1	110.891843	1	60.761195	1	4	2	1

(Qisqartirilgan hisoblash natijalari)



PM3 CALCULATION RESULTS

* MOPAC: VERSION 7.00

* SINGLET - SPIN STATE DEFINED AS A SINGLET

* CHARGE ON SYSTEM = 0

* T= - A TIME OF 7200.0 SECONDS REQUESTED

* DUMP=N - RESTART FILE WRITTEN EVERY 7200.0 SECONDS
 * FORCE - FORCE CALCULATION SPECIFIED
 * PM3 - THE PM3 HAMILTONIAN TO BE USED
 * GNORM= - EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW
 0.100

DESCRIPTION OF VIBRATIONS

(Tebranishlar tavsifi)

VIBRATION 18 (18-chi tebranish)	ATOM PAIR (atomlar jufti)	ENERGY CONTRIBUTION (Energiya taqsimoti)	RADIAL
FREQ. 1972.42	O1 -- C2	54.6%	100.0%
	C2 -- C3	22.5%	30.1%
	C2 -- C4	22.5%	29.9%

T-DIPOLE (Transition dipole) 3.7770 (*Tebranayotgan bog'ning dipol momenti*)

TRAVEL 0.0506 (*Tebranishda bog' uzunligining o'zgarishi, angstrom*)

RED.MASS (Reduced mass) 6.6630 (*Keltirilgan massa*)

Ikki atomning bir-biriga nisbatan harakati radial (to'g'ri chiziqli) va tangensial (burchakli) bo'lishi mumkin. C=O guruhning harakati 100% radial (valent tebranish). C2-C3 atomlarning bir-biriga nisbatan harakati 30.1% radial va 69.9% tangensial (deformatsion). Tebranish jarayonida energiya taqsimoti quyidagicha aniqlanadi:

$$[E(A-B)/E_{tot}] \times 100\%, \text{ bu yerda, } E(A-B) = E_{AA} + E_{BB} + 2E_{AB},$$

$$E_{tot} = \sum_A \sum_B E(A-B)$$

Atseton molekulasi 10 ta atomdan tarkib topgan. Chiziqli bo'lmagan atseton molekulasi uchun 24 ta ($3 \times 10 - 6 = 24$) tebranish mavjud. To'liq soni 1972.42 cm^{-1} soha, asosan, (54.6%) C=O guruhiga tegishli. Ushbu

tebranish natijasida C2-C3 va C2-C4 boglarida ham tebranish (22.5%) kuzatiladi.

Firefly (oldingi PCGameSS) dasturida noempirik (yarim empirik yoki DFT) usullarida nazariy IQ-spektrlarni hisoblash mumkin. Noempirik hisoblash usulining RHF/6-31G basiz to'plami Firefly/GameSS kalit so'zlari yordamida asetonning nazariy IQ-spektri hisoblandi. Input faylda atomlar X, Y va Z koordinatalar o'qida joylashishi (kartsian) ko'rinishida keltirilgan:

! GAMESS (US) STYLE. Input created by MaSK (<http://ccmsi.us/mask>).

\$SYSTEM \$END

\$CONTRL RUNTYP=HESSIAN SCFTYP=RHF COORD=UNIQUE
\$END

\$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 \$END

\$SCF DIRSCF=.TRUE. FDIFF=.t. diis=.f. Soscf=.t. NCONV=8 \$END

\$force nvib=2 \$end

\$DATA

C3H6O

C1

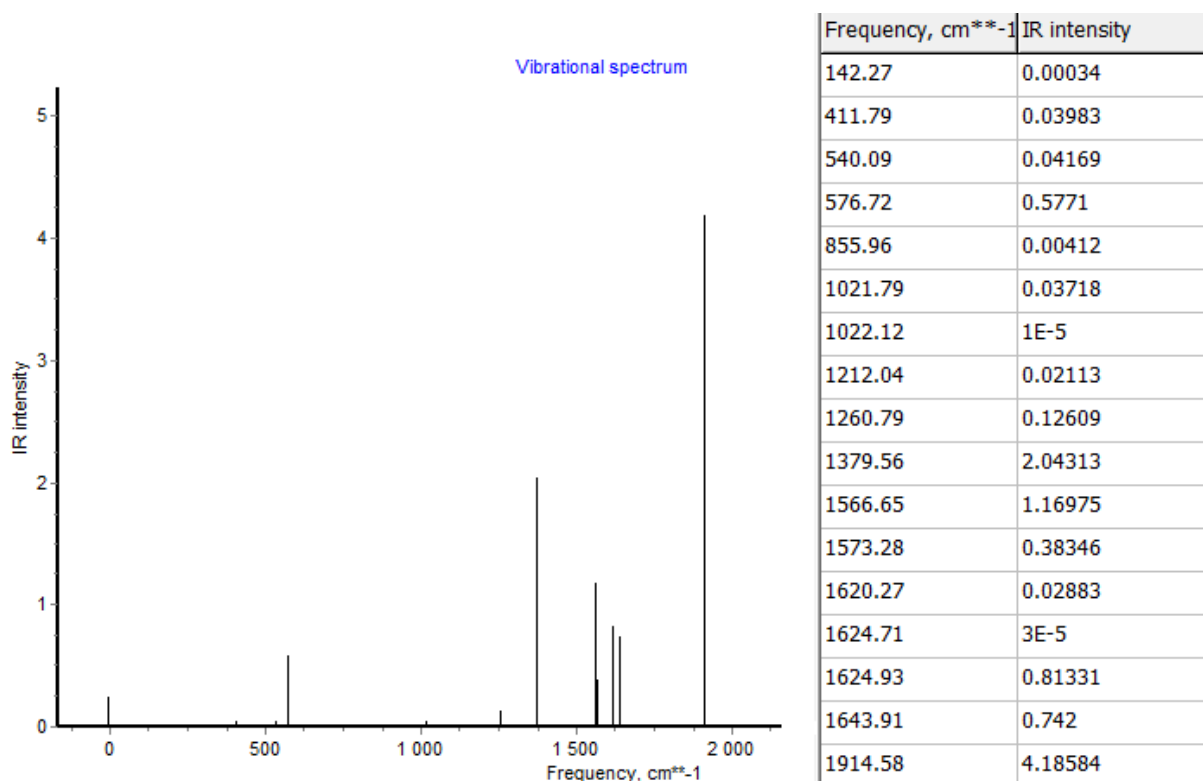
OXYGEN	8.0	0.168649456	0.000004718	-0.000052631
CARBON	6.0	1.387370926	0.000003918	-0.000017356
CARBON	6.0	2.169410314	1.275266972	0.162443022
CARBON	6.0	2.169408917	-1.275266351	-0.162432318
HYDROGEN	1.0	1.493109699	2.109845171	0.268849186
HYDROGEN	1.0	2.809667845	1.441057351	-0.697497507
HYDROGEN	1.0	2.809807657	1.220095990	1.036375578
HYDROGEN	1.0	1.493101697	-2.109848551	-0.268763270
HYDROGEN	1.0	2.809702371	-1.441006484	0.697490247
HYDROGEN	1.0	2.809771118	-1.220152734	-1.036394951

\$END

Hisoblash natijalari 30 ta tebranish energiyalarini ko'rsatdi. 1-dan 6-gacha keltirilgan chastotalar (Frequency) aylanish sathlari orasidagi o'tishlar natijasida yuzaga kelgan aylanma spektrlar. 24-tebranish (1914.58 cm^{-1}) C=O guruh valent tebranishlariga tegishli.

		22	23	24	25
	FREQUENCY:	1624.93	1643.91	1914.58	3191.79
	REDUCED MASS:	1.06846	1.04503	8.79542	1.03847
	IR INTENSITY:	0.81331	0.74200	4.18584	0.06890
1	OXYGEN	X -0.03026970	0.00000055	-0.14052428	0.00000001
		Y 0.00000041	-0.00021195	0.00000014	-0.00010861
		Z -0.00000109	0.00166085	-0.00000404	-0.00001386
2	CARBON	X 0.02468814	0.00000005	0.22993240	0.00000004
		Y -0.00000176	0.00353265	0.00000007	0.00301214
		Z 0.00000054	-0.02770327	0.00000659	0.00038385

Firefly/Gamess hisoblash natijalarini (*.out fayllarni) Chemcraft interfeysida vizuallashtirish mumkin:



Gaussian dasturida ham nazariy IQ-spektrlar hisobini amalga oshirish mumkin.

OPT FREQ HF/6-31G geom=connectivity

atseton

0 1

O	-0.80310000	-1.14400000	0.67490000
C	-0.49490000	-0.07650000	0.14120000
C	0.80630000	0.46600000	0.24140000
C	-1.23230000	0.46590000	-0.93560000
H	0.73600000	1.56370000	0.41930000
H	1.32890000	-0.00130000	1.10780000
H	1.37710000	0.24590000	-0.69030000
H	-1.35120000	1.56370000	-0.78580000
H	-0.71080000	0.24590000	-1.89580000
H	-2.24390000	-0.00130000	-0.95500000

Hisoblash natijalarini GaussView dasturida animatsiya qilish mumkin.

Mode #	Freq	Infrared	Raman Activity	Depolar-P	Depolar-U
17	1643.98	31.3492	0.4155	0.7500	0.8571
18	1915.11	177.0811	8.6751	0.5913	0.7432
19	3191.71	2.9243	0.1685	0.7500	0.8571

Animate Vibration:

UB va ko‘rinuvchi spektrlar hisobi

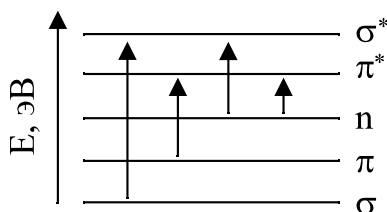
Molekula ultrabinafsha va ko‘rinuvchi nurlarni yutib, asosiy holatdan energiyasi yuqoriroq qo‘zg‘algan holatga o‘tadi. Molekula yutgan nurlarni qayd qilish natijasida 200 - 800 nm sohasida yutilish spektrlari yuzaga keladi. Bu spektrlar UB-spektrofotometrda to‘lqin uzunlikning optic zichlikka bog‘liqlik grafigi ko‘rinishida yoziladi. Asosiy holatdan qo‘zg‘algan holatga o‘tish energiyasi quyidagicha topiladi:

$$\Delta E = E_k - E_0 = h\nu$$

bu yerda, ΔE - molekula energiyasining o‘zgarishi, E_k , E_0 – qo‘zg‘algan va asosiy holat energiyalari ($k = 1, 2, \dots, n$), h - Plank doimiysi, ν - nur chastotasi.

UB-spektrlarni interpretatsiya qilishda va molekularning elektron sathlarini o'rganishda MO usuli keng qo'llanilmoqda. Organik birikmalar uchun σ - bog', π - bog' hosil qilishda qatnashgan σ va π tipdagi orbitallar mavjud. Undan tashqari, bo'g'lanmagan elektron juft (n) ham MO hosil qiladi. Ularning energiyasi quyidagi tartibda oshadi: $\sigma < \pi < n$. Qo'zg'alish jarayonida bu elektronlar energiyasi yuqori bo'lgan bo'sh orbitallarga, ya'ni π^* va σ^* orbitallarga ko'chadi.

Organik birikmalar uchun quyidagi elektron o'tishlari mavjud: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$:



UB-spektrlarning uzoq to'lqinli sohasida reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan π va n elektronlarning, ya'ni $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ ko'chishlar tufayli yuzaga kelgan yutilish cho'qqilari kuzatiladi. YuBMO va QBMO orasidagi elektron o'tishlar tufayli yuzaga kelgan yutilish cho'qqilari maksimumlari (λ_{\max} , nm) bir qator birikmalarning reaksiyon qobiliyatini aks ettiruvchi belgidir. Sababi u nazariy hisoblanadigan birikmalarning qattiqligini ko'rsatuvchi kattalik bilan taqqoslanadi. YuBMO va QBMO orasidagi tirqich qancha katta bo'lsa, elektron o'tish energiyasi ham katta bo'ladi va molekula qattiq hisoblanadi. Va, aksincha, YuBMO va QBMO orasidagi tirqich qancha kichik bo'lsa, elektron o'tish energiyasi ham kichik bo'ladi va molekula yumshoq hisoblanadi.

Metilgalogenidlarning UB-spektrlari va reaksiyon qobiliyati orasida bog'liqlik mavjudligi aniqlangan. Ushbu tartibda $\text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{I}$ $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishi va C-Hal energiyasi kamayadi, yana shuningdek, ushbu qatorda nukleofil reagentlar bilan ta'sirlashish tezligi ortadi.

UB-spektrlarni nazariy o'rganish yordamida yutilish polosalariga sababchi xromoforlarni, molekularning elektronodonor, elektronoakseptor qismlarini va ular orasidagi elektron ko'chish natijasida yuzaga keladigan ichki molekulyar zaryad ko'chish polosalarini aniqlash mumkin.

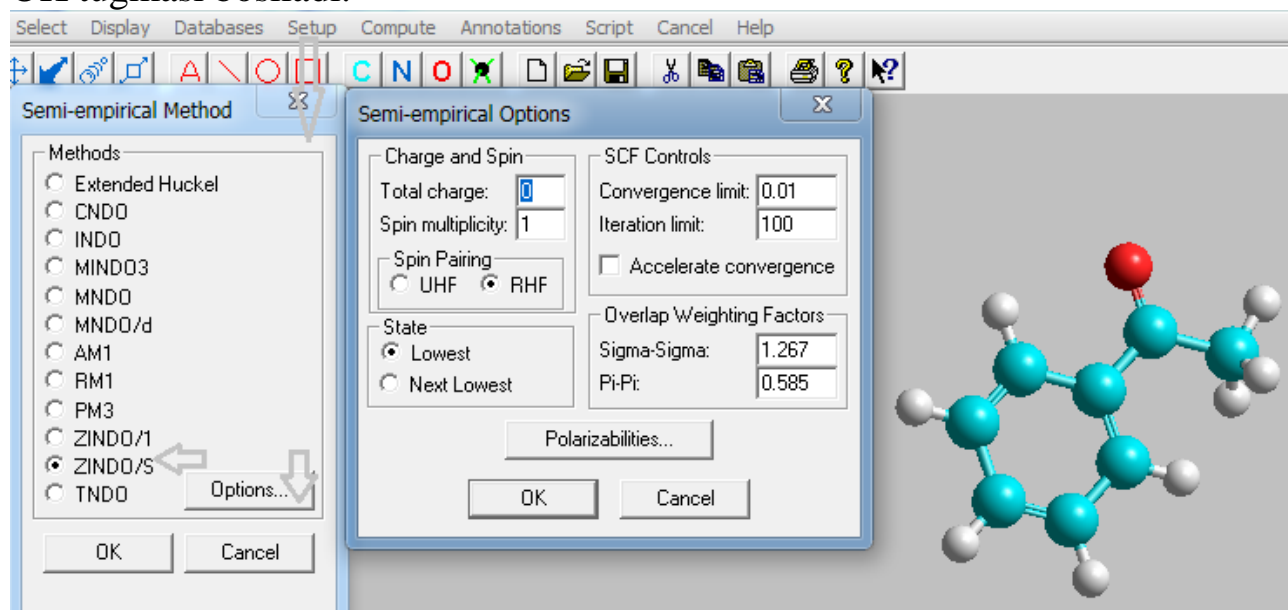
Ta'kidlab o'tilganidek, UB-spektrlarni nazariy o'rganishda CNDO/S va INDO/S (ZINDO/S) yarim empirik usullari keng qo'llaniladi. Undan tashqari, noempirik usullar va DFT usullari yordamida ham UB-spektrlarni hisoblash mumkin. DFT usulining TDDFT ko'rinishi karbonil guruhi tutmagan birikmalarni o'rganishda keng qo'llanilmoqda. Karbonil guruhi

tutgan birikmalarning UB-spektrlarini hisoblashda Zernerning INDO/S (ZINDO/S) metodi boshqa yarim empirik va noempirik usullarga nisbatan ustunlikka ega. ZINDO/S usuli Hyperchem majmuasida mavjud.

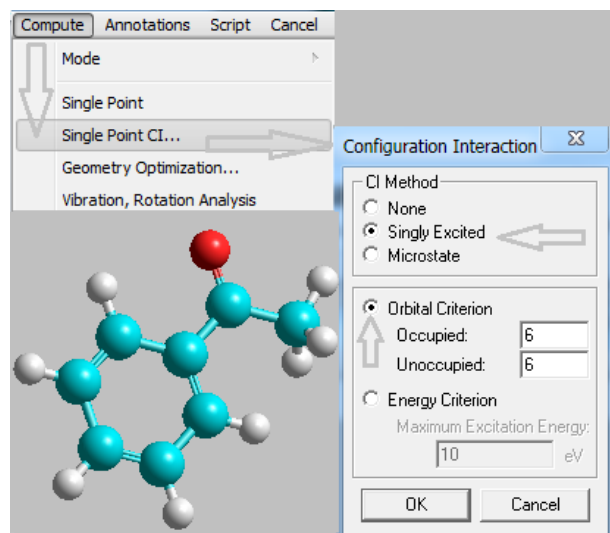
Ushbu usul va majmuadan foydalanib asetofenonning nazariy UB-spektrini o‘rganamiz.

“Draw” chizish uskunasi bosib, sichqoncha yordamida asetofenon molekulasi chizamiz. Tajribaga yaqin ma’lumotlar olish uchun molekulani AM1, PM3 yoki RM1 usullaridan bittasi yordamida maqbullashtirish mumkin. Ammo, molekula geometriyasini ZINDO/S (yana shuningdek, CNDO, INDO va b.) usuli bilan maqbullashtirish mumkin emas. Bu yerda maqsadimiz faqat UB-spektr hisobini ko‘rsatish bo‘lganligi uchun biz “Model build” yordamida asetofenon modelini tuzib oldik. Yuqorida aytilgan usullar bilan geometriyani maqbullashtirish o‘tqazmadik. Bunday holatlarda maqbullashtirilmagan geometriya nazariy UB-spektri maqbullashtirilgan geometriya UB-spektridan $\lambda_{\max} = 10$ nm-gacha farq qilishi mumkin.

Navbatdagi amallarni quyidagi rasmda ko‘rsatilganidek tanlaymiz va OK tugmasi bosiladi.

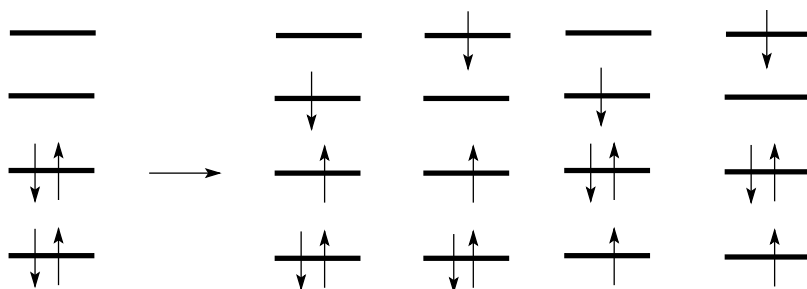


Keyin “Single Point CI” darchasidan “Configuration Interaction” qismiga o‘tiladi. “Singly Excited”, ya’ni har bitta MO-dan faqat bitta elektron ko‘chishi tanlanadi. Undan keyin “Orbital Criteria” yoki “Energy Criteria” tanlanishi mumkin.

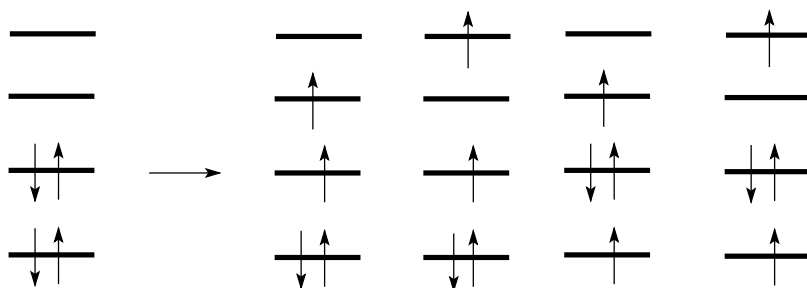


MO lar sonini tanlash ixtiyoriy, uchta band va bo'sh MO tanlash ham mumkin. "Energy Criteria" elektron o'tish energiyasi 10 elektronovoltgacha bo'lgan elektron ko'chishlarning hammasi qaraladi. "Compute" menyusida "Elektronik Spectrum" yozuvining faol bo'lishi UB-spektr grafik ko'rinishda tayyor ekanligini bildiradi. Ushbu grafikda 83 – 484 nm oraliqdagi elektron o'tishlar keltirilgan. Bizni faqat 200 - 270 nm oraliqdagi asetofenon UB spektri qiziqtiradi. 264.83 nm-da otsilyator kuchi $f=0.025$ bo'lgan singlet elektron o'tish kuzatiladi. Yana shuningdek, 227.35 nm-da $f=0.447$ bo'lgan singlet elektron o'tish kuzatiladi.

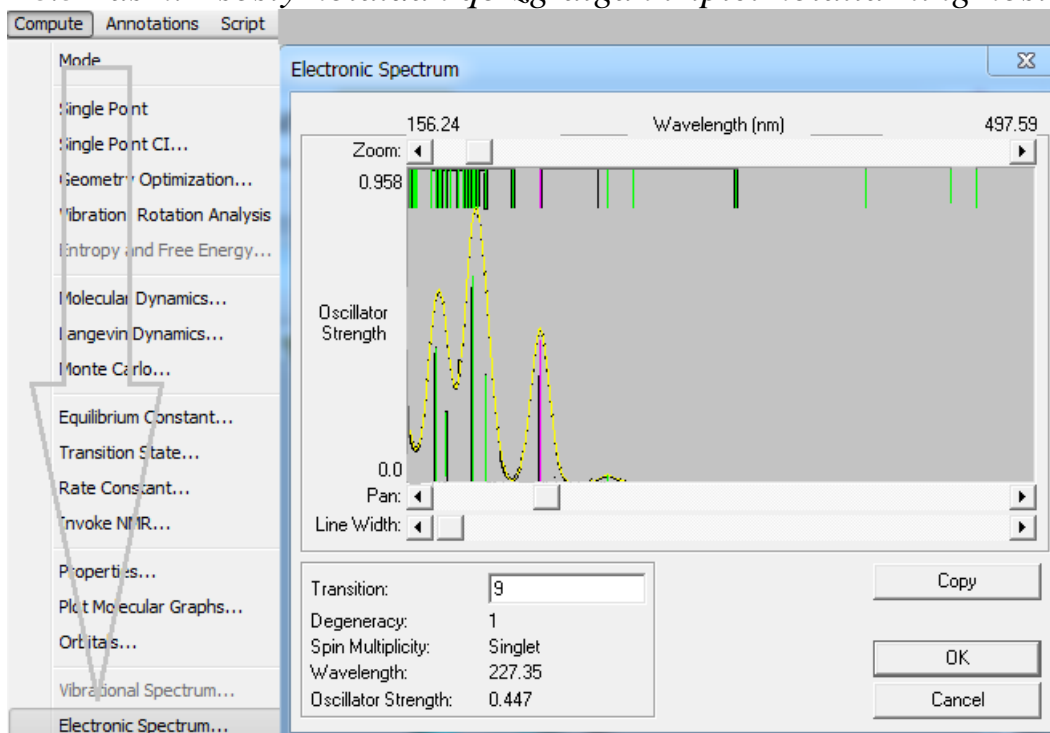
Singlet holatda elektron o'tishida qatnashgan elektron spin holati saqlanib qoladi. Triplet holatda esa u o'zgaradi. Asosiy holatdan qo'zg'algan singlet va triplet holatlarning hosil bo'lishi quyidagi rasmlarda keltirilgan.



8.4-rasm. Asosiy holatdan qo'zg'algan singlet holatlarning hosil bo'lishi

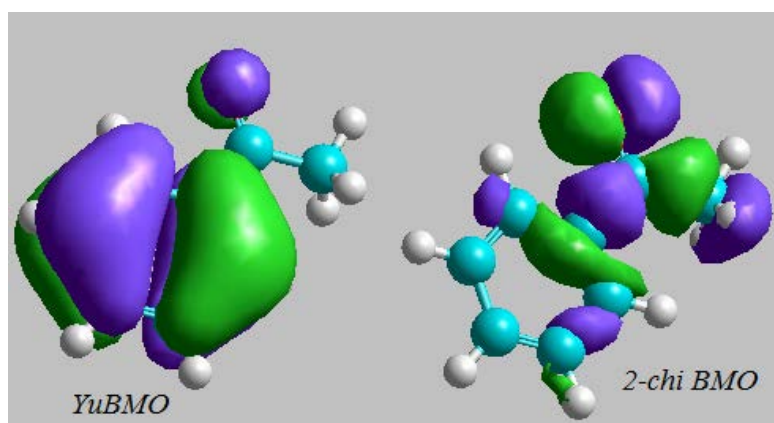


8.5-rasm. Asosiy holatdan qo‘zg‘algan triplet holatlarning hosil bo‘lishi



Tajribada singlet (ruxsat etilgan) o‘tishlar natijasida yuzaga kelgan yutilish cho‘qqilarining kuzatilishi aniqlangan. Ayrim hollarda, taqiqlangan (triplet va b.) o‘tishlar tufayli sodir bo‘ladigan yutilish cho‘qqilari kichik intensivlikda kuzatilishi mumkin.

Asetofenonning YuBMO va 2-BMO dagi elektron taqsimoti quyida keltirilgan:



YuBMO (1-BMO), asosan, fenil guruhining π -elektronlaridan tashkil topgan. Shuning uchun ham u π -tipdagi MO. 2-MO da karbonil guruhining, asosan kislorod atomining bog‘lanmagan elektron juftlari lokallashgan, n-tipdagi MO deb qarash mumkin. Demak, 264.83 nm-dagi polosa C=O guruhi $n \rightarrow \pi^*$ elektron o‘tishi tufayli yuzaga kelgan bo‘lishi mumkin. Sababi, $n \rightarrow \pi^*$ o‘tishi tufayli yuzaga kelgan yutilish

cho‘qqilarining intensivligi juda past bo‘ladi. Nazariy UB-spektrlarni chuqurroq tahlil qilish uchun HyperChem bayonnomasidan foydalanamiz. Buning uchun UB-spektr hisobidan oldin “File” menyusidan asetofenon.log fayli “Start log” yordamida ochilgan va hisoblash oxirida “Stop log” yordamida yopilgan bo‘lishi kerak. Ushbu log faylning tegishli qismi quyidagicha:

```

7 (Transition) Excitation Energy          264.8 nm
                                           37764.4 1/cm

1 -> 8 Spin S                            0.00
      State Dipole                        6.1690
      Oscillator Strength                 0.025

      State Dipole Components             6.0011  -1.4297  -0.0000
      Transition Dipole Components       0.4114  -0.6650   0.0000

Spin Up : Occ. MO --> Unocc. MO Coefficients
-----
          23 --> 25             0.408050
          22 --> 24             0.532722

Spin Down: Occ. MO --> Unocc. MO Coefficients
-----
          23 --> 25            -0.408050
          22 --> 24            -0.532722

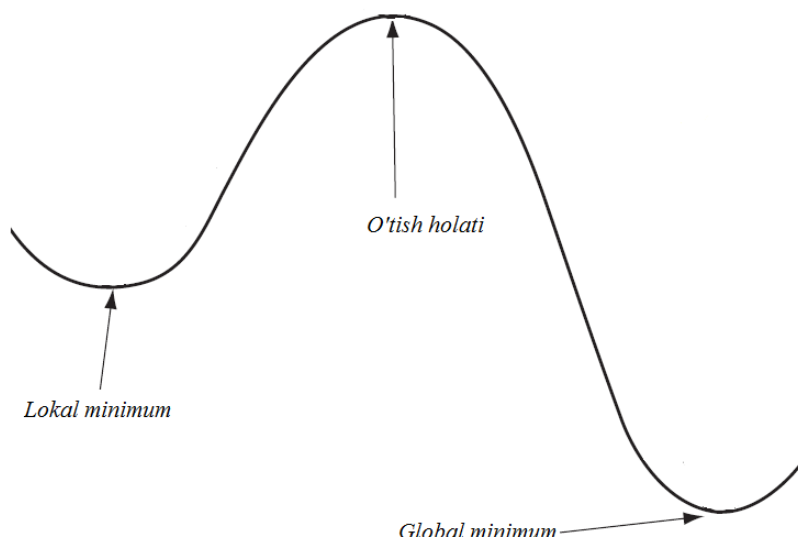
```

Nazariy spektrning 264.8 nm (37764.4 cm^{-1}) dagi (7-o‘tish) yutilish cho‘qqisi hosil bo‘lishida 22 va 23 band MO lar qatnashgan. YuBMO 23-MO sanaladi. 22-MO esa 2-BMO. 22→24 MO lar orasidagi elektron o‘tish koeffitsiyentining ($0.53^2 \rightarrow 0.28$) 23→25 MO lar orasidagi elektron o‘tish koeffitsiyentiga ($0.41^2 \rightarrow 0.17$) nisbatan yuqoriligi, ya’ni ushbu sohadagi elektron o‘tishda 22 MO ulushining yuqoriligi ushbu elektron o‘tish tabiati $n \rightarrow \pi^*$ ekanligini tasdiqlaydi.

8.2 Organik birikmalarni modellashtirish bo‘yicha ko‘rsatmalar

Tautomerlar va H-atomi ko‘chishini o‘rganish

Hisoblashlar yordamida amin-imin, imin-enamin, keto-enol, laktam-laktim va boshqa tautomerlarning qaysi formasi barqarorligini va bir-biriga o‘tish baryerini aniqlash mumkin. Mopac2012 dasturida o‘tish holatini TS (Transition search) kalit so‘zi, Gaussianda esa opt=ts kalit so‘zi yordamida topish mumkin. Undan tashqari, Mopac dasturida SADDLE kalit so‘zi yordamida ham o‘tish holatini topsa bo‘ladi. Firefly/Gamess dasturida RUNTYP=SADPOINT kalit so‘zi yordamida o‘tish holati topiladi. O‘tish holati bir tautomer holatdan ikkinchi tautomer holatiga o‘tishdagi energetik sathning maksimum holati:



Firefly dasturida AM1 usuli bilan timin molekulasining laktam va laktim holatlarining hosil bo'lish issiqligi (ΔH_f) va umumiy energiyasi (E_{total}) hamda bir-biriga o'tish baryeri (E_a) hisoblandi.

Laktam holat input fayli:

```
! GAMESS (US) STYLE. Input created by MaSK (http://ccmsi.us/mask)
$SYSTEM $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF COORD=CART $END
$BASIS GBASIS=AM1 $END
$STATPT NSTEP=100 $END
$DATA
C5H6N2O2
C1
N      7.0  -0.0034260382  0.1395529623  0.0038032393
C      6.0  1.3972389644  0.1229425235  0.0494849643
N      7.0  2.0773307023  1.3605096546  0.0133492384
C      6.0  1.3805104399  2.5488856863 -0.0637087285
C      6.0  0.0183364915  2.5897346127 -0.1103010574
C      6.0 -0.7508850001  1.3300980097 -0.0694279551
O      8.0 -1.9899832286  1.2499289285 -0.0905872256
O      8.0  2.0425115988 -0.9443629286  0.1202623490
C      6.0 -0.7400940457  3.8512110463 -0.2114918983
H      1.0  1.9983889199  3.4664299815 -0.0844958114
H      1.0 -0.4726506506 -0.7401214831  0.0332830511
H      1.0  3.0703146013  1.3401194586  0.0512731282
H      1.0 -0.1779442443  4.6975147998  0.2540818738
H      1.0 -1.7302399725  3.7476880824  0.3006922154
H      1.0 -0.9318925381  4.1001556656 -1.2862173832
$END
```

Laktim holat input fayli:

```

! GAMESS (US) STYLE. Input created by MaSK (http://ccmsi.us/mask)
$SYSTEM $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF COORD=CART $END
$BASIS GBASIS=AM1 $END
$STATPT NSTEP=100 $END
$DATA
CSH6N2O2
C1
N      7.0  -0.0720345416   0.1245846082  -0.0295275466
C      6.0   1.3348746217   0.1115672813   0.0598328181
N      7.0   2.0507070879   1.3561180413   0.0648579143
C      6.0   1.3794438384   2.5452559719  -0.0148319853
C      6.0   0.0048422484   2.5924913766  -0.1037039012
C      6.0  -0.6758046089   1.3059214183  -0.1055246715
O      8.0  -2.0386824248   1.3726339571  -0.1929249930
O      8.0   2.0154016998  -0.9281972259   0.1367459232
C      6.0  -0.7575485713   3.8485853748  -0.1925166666
H      1.0   1.9885096007   3.4690920589  -0.0042532600
H      1.0   3.0430002334   1.3296722325   0.1285981315
H      1.0  -2.4168928613   0.4746255920  -0.1859808834
H      1.0  -0.0820906597   4.7375979186  -0.1459256773
H      1.0  -1.4941617492   3.9106660331   0.6482474905
H      1.0  -1.3317139135   3.8827783613  -1.1530926927
$END

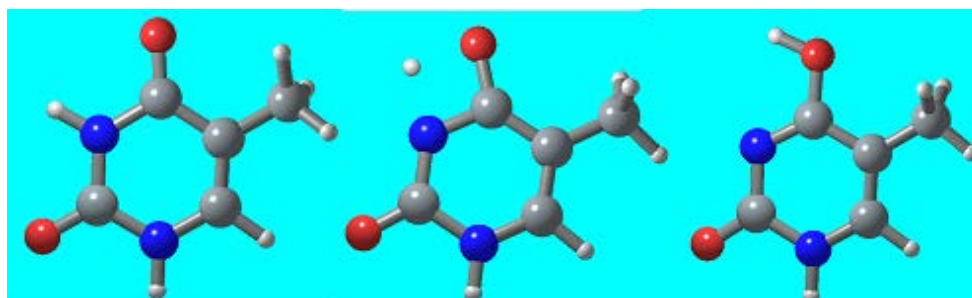
```

O'tish holatni topish input fayli quyidagicha:

```

! GAMESS (US) STYLE. Input created by MaSK (http://ccmsi.us/mask)
$SYSTEM $END
$CONTRL RUNTYP=SADPOINT SCFTYP=RHF COORD=CART $END
$BASIS GBASIS=AM1 $END
$STATPT HESS=CALC $END
$DATA
CSH6N2O2
C1
N      7.0   0.0067656022   0.1211817508  -0.0686169682
C      6.0   1.3858967684   0.0807580171   0.0684305859
N      7.0   2.0554294863   1.3584604847   0.1106404982
C      6.0   1.3643709415   2.5374569935   0.0201426065
C      6.0  -0.0102338675   2.5889742654  -0.1155409869
C      6.0  -0.6651655361   1.3085299640  -0.1578971950
O      8.0  -1.8955540284   0.9104328344  -0.2782681564
O      8.0   2.0898011287  -0.9431429964   0.1570313801
C      6.0  -0.7773027261   3.8412502904  -0.2050490925
H      1.0   1.9668659869   3.4656504554   0.0601741784
H      1.0  -1.2969712650  -0.3538514344  -0.1951768702
H      1.0   3.0457143342   1.3524156203   0.2057341529
H      1.0  -0.1037211778   4.7135414420  -0.3911978693
H      1.0  -1.3378832977   4.0225552450   0.7472261635
H      1.0  -1.5229433496   3.7793240679  -1.0373544268
$END

```

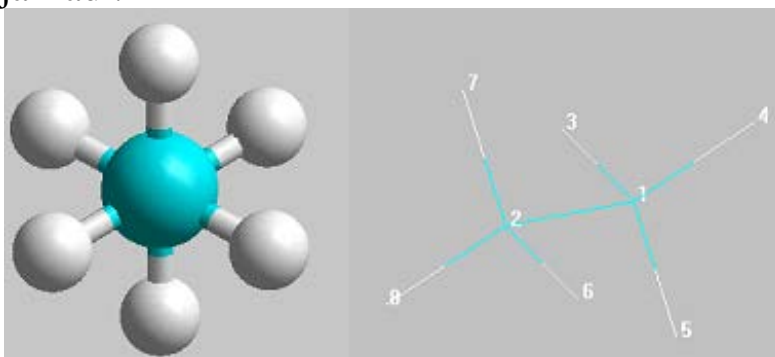


Laktam	O'tish holati	Laktim
$\Delta H_f = -61.10$ kkal/mol $E_{total} = -65.3284329945$	$\Delta H_f = -48.12$ kkal/mol $E_{total} = -65.33077570118$	$\Delta H_f = -48.39$ kkal/mol $E_{total} = -65.3081825516$

Hosil bo‘lish issiqligi kattaliklari 12.71 kkal/mol ga laktam holat laktimga nisbatan barqaror ekanligini ko‘rsatmoqda. Laktim holatdan laktam holatga o‘tish baryeri $E_a=0.27$ kkal/mol. Laktam holatdan laktim holatga o‘tish baryeri (energetik to‘siq kattaligi) $E_a=12.98$ kkal/mol.

Konformatsion izlanishlar: ichki aylanish baryerini o‘rganish

Etan molekulasida misolida metil guruhining ikkinchi metil guruhiga nisbatan ichki aylanishini qaraymiz. Buni Mopac dasturida bajarish juda qulay. Mopac, z-matritsasi tuzish bo‘limida ta’kidlanganidek, torsion bog‘ uzunligi kattaligidan keyingi “1” soni “-1”qilib kiritilsa, ushbu torsion burchakni berilgan nuqta (POINT) va qadam (STEP) asosida aylantirish hisoblashi bajariladi.

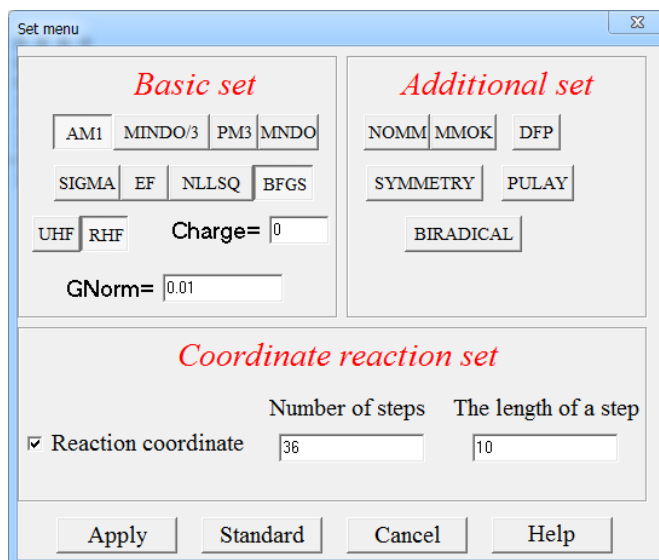


Aytaylik, H7-C2-C1-H4 torsion burchakni C2-C1 o‘qi atrofida aylantirish kerak. Ushbu torsion burchak 59.99° ekanligini z-matritsadan ko‘rishimiz mumkin. Torsion burchakdan (59.9989 dan) keyingi 1 soni (aylanaga olingan) maqbullashtirish jarayonida ushbu torsion burchakni ham optimizatsiyalash kerakligini bildiradi. Ushbu 1 soni oldiga “-” ishorasini qo‘ysak, programma “Reaction coordinate calculation” hisoblashi amalga oshirilishini tushunadi.

```
Name:
MOPAC file
C      00000.0000  0  00000.0000  0  00000.0000  0  0  0  0
C      00001.5400  1  00000.0000  0  00000.0000  0  1  0  0
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00000.0000  0  1  2  0
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00119.9994  1  1  2  3
H      00001.0900  1  00109.4714  1  00239.9997  1  1  2  3
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00299.9994  1  2  1  4
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00059.9989  ① 2  1  4
H      00001.0899  1  00109.4714  1  00179.9991  1  2  1  4
0
```

Bu hisoblashni to‘liq bajarish uchun “Coordinate reaction set” qismida qadamlar soni va gradus ko‘rsatiladi. $0-360^\circ$ oraliqda har 10°

qadam bilan aylantirib ko‘rish maqsadida 36 nuqtani (POINT=36) tanladik.



```

AM1 CHARGE=0  GNORM=0.01  STEP=10  POINT=36  GEO=OK
Name:
MOPAC file
C      00000.0000  0  00000.0000  0  00000.0000  0  0  0  0
C      00001.5400  1  00000.0000  0  00000.0000  0  1  0  0
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00000.0000  0  1  2  0
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00119.9994  1  1  2  3
H      00001.0900  1  00109.4714  1  00239.9997  1  1  2  3
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00299.9994  1  2  1  4
H      00001.0899  1  00109.4709  1  00059.9989  -1  2  1  4
H      00001.0899  1  00109.4714  1  00179.9991  1  2  1  4
0
  
```

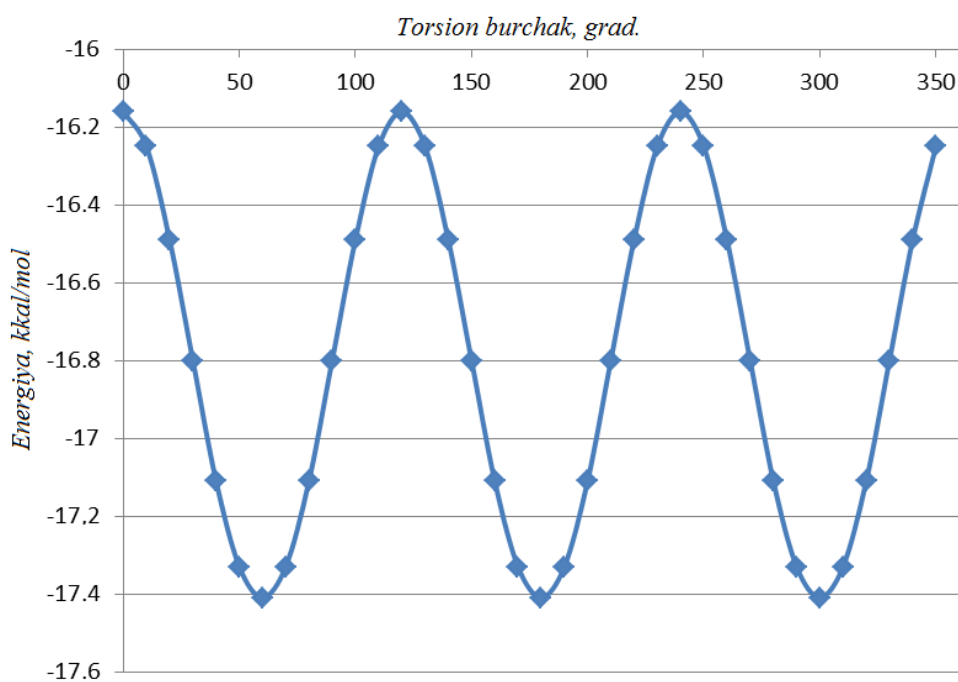
Hisoblash natijalari 8.3–jadvalda va 8.6–rasmda keltirilgan. Ichki aylanish energiyasining torsion burchakka bog‘liqlik diagrammasi potensial sathida uchta maksimum va uchta minimumni ko‘rishimiz mumkin. Energetik minimum nuqtalari 60, 180 va 300 (yani -60) graduslarda to‘g‘ri keladi. Energetik sathning maksimum holatlari esa 0, 120 va 240 (yani -120) graduslarda kuzatiladi.

8.3-jadval. Hisoblash natijalari

Hisoblash natijasi		Tahrirdan keyin			
59.99890	-17.414450	60	-17.41	0	-16,16
69.99890	-17.334331	70	-17.33	10	-16,25
79.99890	-17.113046	80	-17.11	20	-16,49
89.99890	-16.804777	90	-16.80	30	-16,8

99.99890	-16.489038	100	-16.49	40	-17,11
109.99890	-16.252817	110	-16.25	50	-17,33
119.99890	-16.165217	120	-16.16	60	-17,41
129.99890	-16.252737	130	-16.25	70	-17,33
139.99890	-16.488789	140	-16.49	80	-17,11
149.99890	-16.804467	150	-16.80	90	-16,8
159.99890	-17.112846	160	-17.11	100	-16,49
169.99890	-17.334266	170	-17.33	110	-16,25
179.99890	-17.414446	180	-17.41	120	-16,16
189.99890	-17.334301	190	-17.33	130	-16,25
199.99890	-17.112908	200	-17.11	140	-16,49
209.99890	-16.804545	210	-16.80	150	-16,8
219.99890	-16.488869	220	-16.49	160	-17,11
229.99890	-16.252786	230	-16.25	170	-17,33
239.99890	-16.165234	240	-16.16	180	-17,41
249.99890	-16.252783	250	-16.25	190	-17,33
259.99890	-16.488965	260	-16.49	200	-17,11
269.99890	-16.804700	270	-16.80	210	-16,8
279.99890	-17.112982	280	-17.11	220	-16,49
289.99890	-17.334293	290	-17.33	230	-16,25
299.99890	-17.414445	300	-17.41	240	-16,16
309.99890	-17.334302	310	-17.33	250	-16,25
319.99890	-17.112930	320	-17.11	260	-16,49
329.99890	-16.804625	330	-16.80	270	-16,8

339.99890	-16.488973	340	-16.49	280	-17,11
349.99890	-16.252825	350	-16.25	290	-17,33
359.99890	-16.165221	360	-16.16	300	-17,41
369.99890	-16.252772	10	-16.25	310	-17,33
379.99890	-16.488895	20	-16.49	320	-17,11
389.99890	-16.804546	30	-16.80	330	-16,8
399.99890	-17.112867	40	-17.11	340	-16,49
409.99890	-17.334271	50	-17.33	350	-16,25



8.6-rasm. Torsion burchakning ichki aylanish energiyasiga bog‘liqlik diagrammasi.

Demak, AM1 usulida maqbullashtirilgan dastlabki geometriyada bir metil guruhi H atomlari ikkinchi metil guruhi H atomlariga nisbatan eng optimal holatda joylashgan ekan.

Gaussian dasturida xuddi Mopac dasturidek Gaussian z-matritsasi yordamida kerakli torsion burchakni belgilangan nuqta va qadamlar yordamida amalga oshirish mumkin.

HyperChem programmasida bunday izlanishlarni skript fayllar yordamida amalga oshirish mumkin. Quyida etan molekulasini o‘zi chizib, belgilangan torsion burchakni 0-180° oraliqda aylantiradigan skript fayl keltirilgan.

; build Etan and torsion rotation

file-needs-saved no
menu-file-new
render-method sticks
calculation-method molecular-mechanics
molecular-mechanics-method mm+
selection-target atoms
show-multiple-bonds yes
explicit-hydrogens yes
multiple-selections yes
;build first capping pentagon
create-atom 6
create-atom 6
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
select-atom 7 1

```

select-atom 1 1
select-atom 2 1
select-atom 4 1
name-selection t1
un-select-atom 7 1
un-select-atom 1 1
un-select-atom 2 1
un-select-atom 4 1
;-----
select-none
multiple-selections Yes
selection-target atoms
show-hydrogens Yes
render-method balls-and-cylinders
start-logging D:\user\tors.log Yes
;-----
calculation-method molecular-mechanics
molecular-mechanics-method mm+
optim-algorithm polakribiere
optim-max-cycles 2000
optim-convergence 0.01
;-----
errors-are-not-omsgs
query-response-has-tag (No)
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 0.0
select-none
restraint t1 0.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 10.0

```

```

select-none
restraint t1 10.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 20.0
select-none
restraint t1 20.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 30.0
select-none
restraint t1 30.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 40.0
select-none
restraint t1 40.0 1000
use-restraint t1 Yes

```

```

;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 50.0
select-none
restraint t1 50.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 60.0
select-none
restraint t1 60.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 70.0
select-none
restraint t1 70.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization

```



```

append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;------
select-name t1
constrain-bond-torsion 80.0
select-none
restraint t1 80.0 1000
use-restraint t1 Yes
;------
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;------
select-name t1
constrain-bond-torsion 90.0
select-none
restraint t1 90.0 1000
use-restraint t1 Yes
;------
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;------
select-name t1
constrain-bond-torsion 100.0
select-none
restraint t1 100.0 1000
use-restraint t1 Yes
;------
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy

```

```

;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 110.0
select-none
restraint t1 110.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 120.0
select-none
restraint t1 120.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 130.0
select-none
restraint t1 130.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 140.0

```

```

select-none
restraint t1 140.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 150.0
select-none
restraint t1 150.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 160.0
select-none
restraint t1 160.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 170.0
select-none
restraint t1 170.0 1000
use-restraint t1 Yes

```

```

;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 180.0
select-none
restraint t1 180.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
stop-logging
omsgs-not-to-file
exit-script

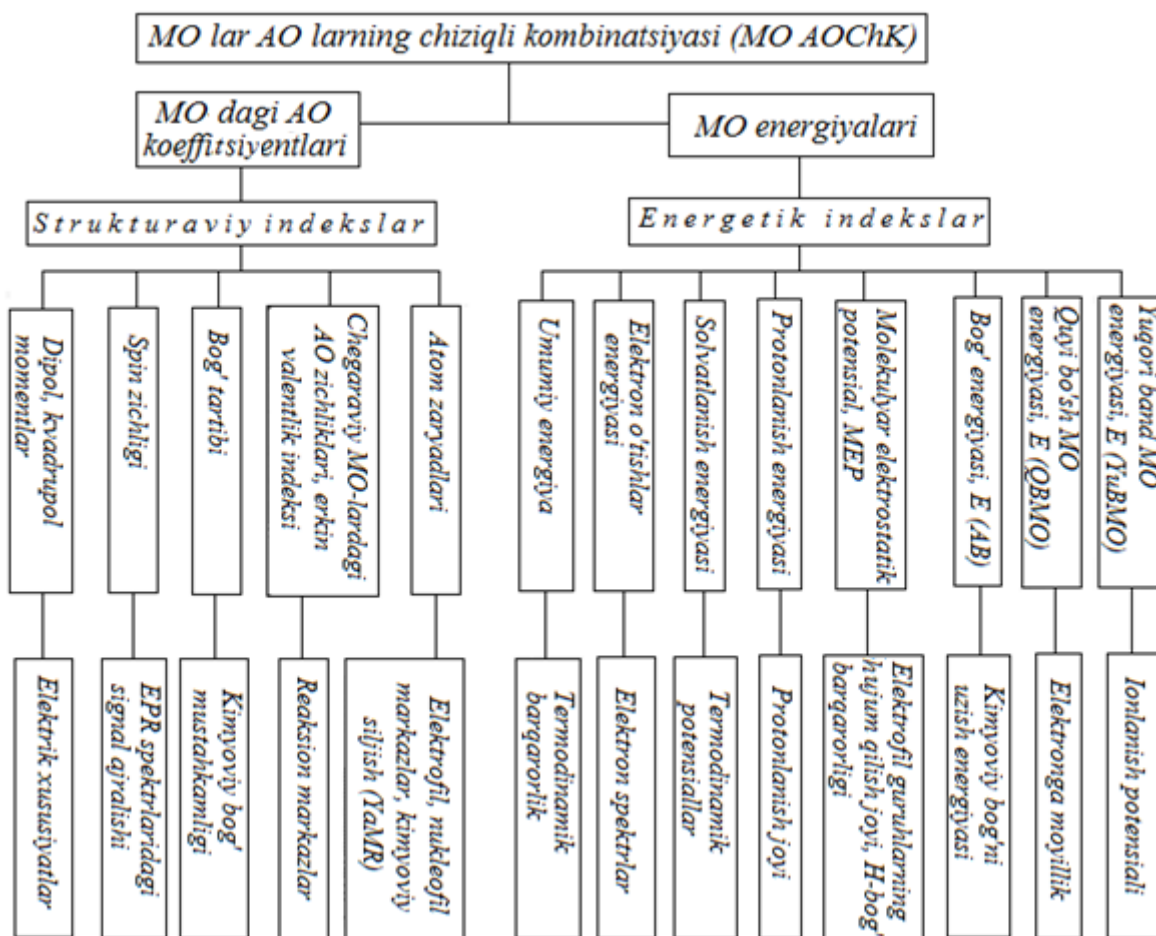
```

Birikmalarning reaksiyon qobiliyatini baholovchi indekslar

Birikmalarning tajribadagi aniqlangan reaksiyon qobiliyati to'g'risidagi ma'lumotlar bilan korrelyatsiya qiluvchi kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida aniqlangan elektron va energetik xarakteristikalar reaksiyon qobiliyat indekslari (RQI) hisoblanadi. Ular ikki guruhga bo'linadi. Birinchisi, kimyoviy reaksiyalarda ta'sirlashayotgan birikmalarning o'tish holatini inobatga olgan holda aniqlanadi. Ikkinchisi, statistik RQI - dastlabki birikmaning elektron tuzilishini o'rganish asosida aniqlanadigan ko'rsatkichlar: atom zaryadi, bog' tartibi, orbitallar energiyasi va boshqa kattaliklar. Bunday ko'rsatkichlar QSAR sohasida deskriptorlar deyiladi (8.7-rasm). Geometrik va elektron ko'rsatkichlar birgalikda strukturaviy ko'rsatkichlar deb yuritilishi mumkin. Bular orasida bog' tartibi (bitta atomning boshqa atomlar bilan hosil qilgan kimyoviy bog' tartibi) va uning hisobidan (atom valentligi va bog' tartiblari summasi orasidagi farqdan) kelib chiqadigan "erkin valentlik" indeksi, ayni

atomning kimyoviy reaksiya jarayonida boshqa atomni biriktira olish qobiliyatini ko'rsatadi. Sigma bog' tartibi 1, qo'sh bog' tartibi esa 2 deb qabul qilingan. Birikmalarda elektron zichlikning guruhlar orasida yoki molekula bo'ylab delokallanishi hisobiga bog' tartibi o'zgarishi mumkin. Masalan, sigma bog' tartibi 1 dan oshishi va pi bog' tartibi 2 dan kamayishi mumkin. Bog' tartibi bog' uzunligi va energiyasi bilan uzviy bog'liq.

Quyidagi rasmda energetik va strukturaviy indekslar keltirilgan.



8.7-rasm. Reaksiyon qobiliyat indeksleri va ularning fizik-kimyoviy interpretatsiyasi

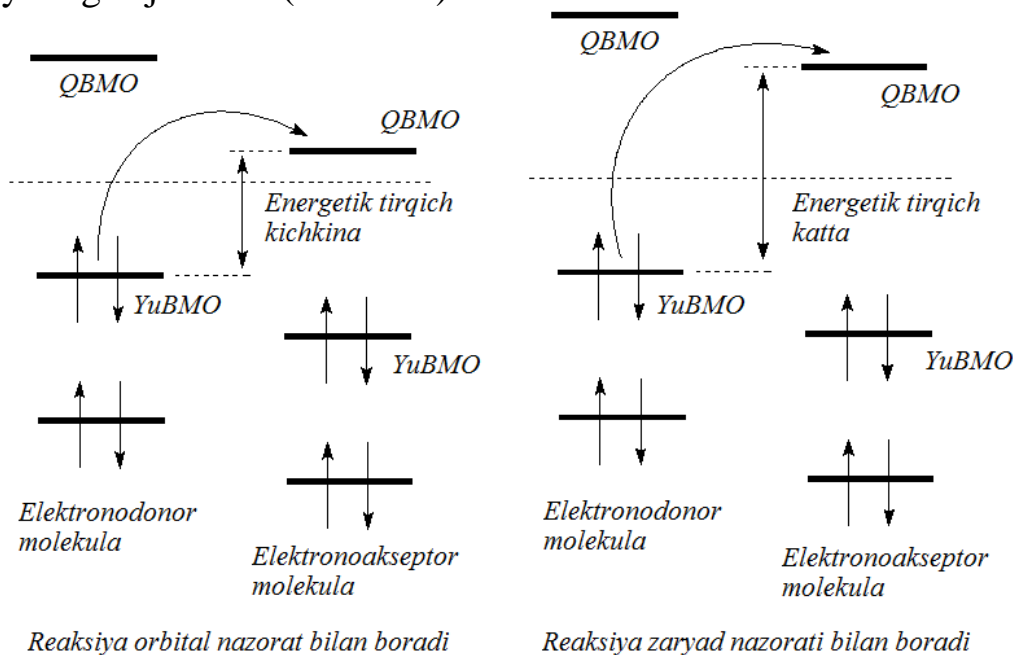
Organik birikmalarning reaksiyon qobiliyatini baholashda qo'llaniladigan indekslardan biri chegaraviy MO-lardagi (ChegMO) elektron zichlik. Yuqori band MO (YuBMO) va quyi bo'sh MO (QBMO) chegaraviy MO lar hisoblanadi. Ularning kimyoviy reaksiyalardagi roli yaponiyalik olim K. Fukui tomonidan o'rganilgan. YuBMO da elektron zichligi yuqori bo'lgan atom elektronodonor atom va elektrofil reaksiyon markaz ($f_r^E = 2(C_r^{YuBMO})^2$) hisoblanadi. QBMO-da

elektron zichligi yuqori bo'lgan atom elektronoakseptor atom hisoblanadi va nukleofil reaksiya markazi ($f_r^N = 2(C_r^{QBMO})^2$) hisoblanadi. Orbital RQI element AO lari kvadratlarining yig'indisi sifatida aniqlanadi:

$$f_r = 2 \sum_i c_i^2 = 2(c_s^2 + c_{px}^2 + c_{py}^2 + c_{pz}^2).$$

YuBMO, QBMO orbital energiyalari va ular orasidagi farq ($\Delta E = E_{QBMO} - E_{YuBMO}$, eV) ham muhim ahamiyat kasb qiladi. Birikmalar qatorida YuBMO energiyasining ortishi (band sathning QBMO tomonga ko'tarilishi) birikmaning elektrodonorlik xossasining oshishini ko'rsatadi. QBMO energiyasi birikmalarning elektronoakseptorlik qobiliyatini (elektronga moyilligini) belgilaydi. Molekulalarning qattiq (η) va yumshoqligi (σ) ChegMO energiyalari asosida aniqlanadi. Qattqliq ionlanish potentsiali (I) va elektronga moyillik (A) ayirmasining 2 ga bo'linganiga teng: $\eta = (I - A)/2$; yumshoqlik quyidagicha topiladi: $\sigma = 1/2\eta$. Absolyut elektromanfiylik ham ChegMO asosida topiladi: $(I + A)/2 = \chi$.

Qattiq birikmalarning YuBMO va QBMO orasidagi farq (energetik tirqich) katta bo'ladi. Yumshoq birikmalar kichkina energetik tirqichga ega. Pirsonning "Qattiq va yumshoq kislota va asoslar" nazariyasiga ko'ra qattiq kislotalar (masalan, RCO^+) ko'pincha qattiq asos bilan (masalan, NH_3 , RNH_2 va b.) ta'sirlashadi. Yumshoq kislotalar yumshoq asoslar bilan ta'sirlashadi. Pirson, Fukui va Klopman ishlarini mujassamlashtirilgan holda kimyoviy reaksiyalar orbital va zaryad nazorat bilan boradigan reaksiyalarga ajratiladi (8.8-rasm).



8.8-rasm. Kimyoviy reaksiyalarning zaryad va orbital nazorat bilan boradigan reaksiyalarga ajratilishi

Reaksiyalarni modellashtirish bo'yicha ko'rsatmalar

Kimyoviy reaksiyalarni modellashtirishda reaksiya mexanizmlarini bilish muhim ahamiyat kasb qiladi. Sababi, kimyoda ma'lum bo'lgan reaksiyalarni (birikish, o'rin olish, ajralish va b.) modellashtirish reaksiya mexanizmlari asosida olib boriladi.

Hisoblash dasturlarida dastlabki birikmalarning va reaksiya mahsulotlarining geometriyalarini kiritish orqali mazkur reaksiyaning o'tish holatini topish mumkin. Ammo, shuni ta'kidlab o'tish kerakki, nazariy izlanishlar kamida 3 marta avval boshidan takrorlanishi kerak va uchta holatda ham olingan natijalar bir xil bo'lsa hamda tajribada olingan ma'lumotlarni inkor qilmasa, hisoblashlar qoniqarli bajarilgan bo'ladi. Reaksiyalarda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan birikmalarni oldindan o'rganish jarayonida, ya'ni reaksiya mahsulotlarini bashorat qilishda, ma'lum bo'lgan birikmalar uchun olingan natijalarga suyanan holda nazariy izlanishlar o'tkaziladi va natijalar taqqoslanadi. Umuman olganda, tajribada olingan ma'lumotlar hisoblash usullarini baholash uchun mezon vazifasini o'taydi. Shuningdek, hisoblashlarni bir nechta yarim empirik (AM1, PM3, RM1, PM6 va PM7) yoki noempirik usullarda (o'rta va katta bazis to'plamlarida) olib borish maqsadga muvofiqdir.

Ayrim hollarda hisoblashlar faqat reaksiya mahsulotlarining energetik xarakteristikalarini bilan chegaralanishi mumkin. Masalan, termodinamik nazorat bilan boradigan reaksiyalarda oxirgi hosil bo'lgan birikmalarning umumiy energiyasi yoki hosil bo'lish issiqligi kattaligi asosida, yana shuningdek, entalpiya o'zgarishini (ΔH_r) aniqlash yordamida barqaror reaksiya mahsulotlarini aniqlash mumkin. Reaksiyada entalpiya o'zgarishi quyidagicha topiladi:

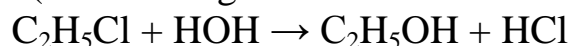
$$\Delta H_r (\text{kkal/mol}) = \sum \Delta H_f (\text{reaksiya mahsuloti}) - \sum \Delta H_f (\text{dastlabki birikmalar})$$

Birikmalarning hosil bo'lish issiqligi (Heat of formation - H_f , kkal/mol) yarim empirik hisoblash usullarida to'g'ridan-to'g'ri hisoblash jarayonida quyidagicha aniqlanadi va hisoblash natijalarida (*.out fayllarda) keltirilgan bo'ladi:

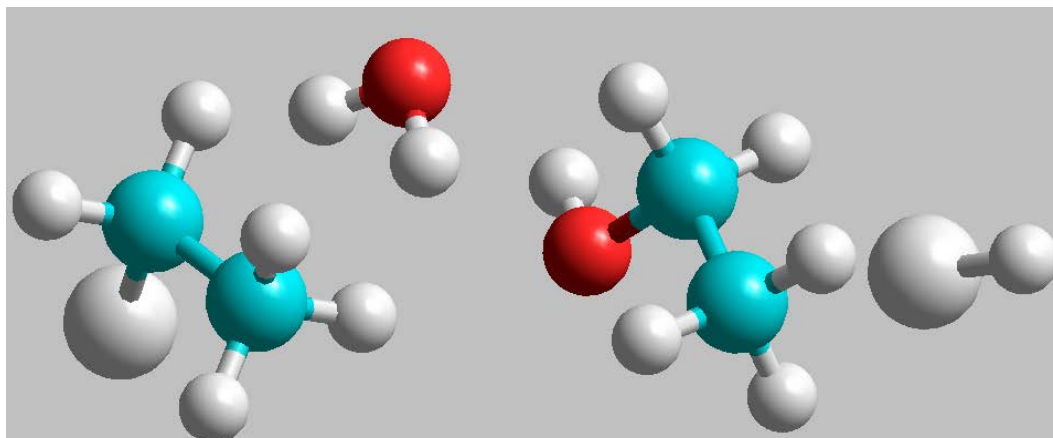
Noempirik hisoblashlarda esa ΔH_f keltirilmaydi. U qo'shimcha hisoblashlar yordamida aniqlanadi.

Kinetik nazorat bilan boradigan reaksiyalarni modellashtirish dastlabki birikmalar RQI larini, o'tish holatlarini, yuzaga kelishi mumkin bo'lgan qayta guruhlanishlarni va boshqa omillarni e'tiborga olishni taqozo qiladi.

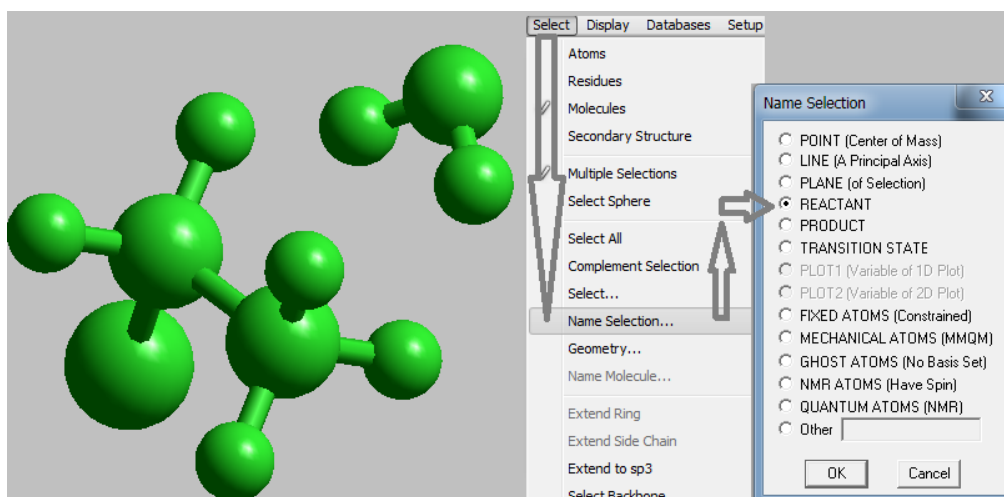
Quyidagi o'rin olish reaksiyasi uchun o'tish holatini HyperChem dasturida aniqlaymiz (HOH o'rniga OH⁻ ni ham olish mumkin):



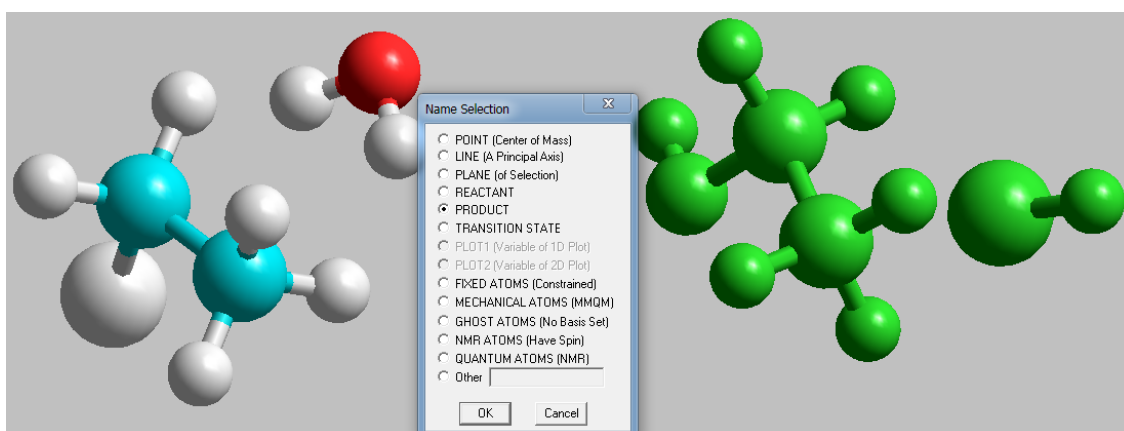
Buning uchun HyperChem darchasida xloretan, suv, etanol va HCl molekulari chizib olinadi va MM+ usulida optimizatsiyalanadi.



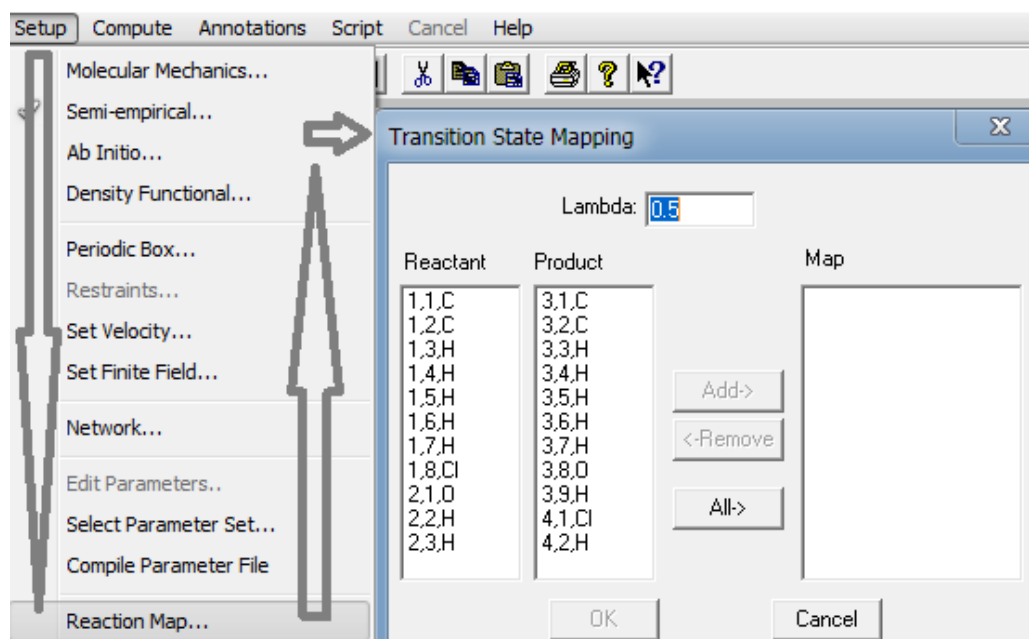
Instrumentlar panelidagi “Select” dagi “Name Selection” yordamida dastlabki birikmalarni “REACTANT” deb belgilab olamiz:



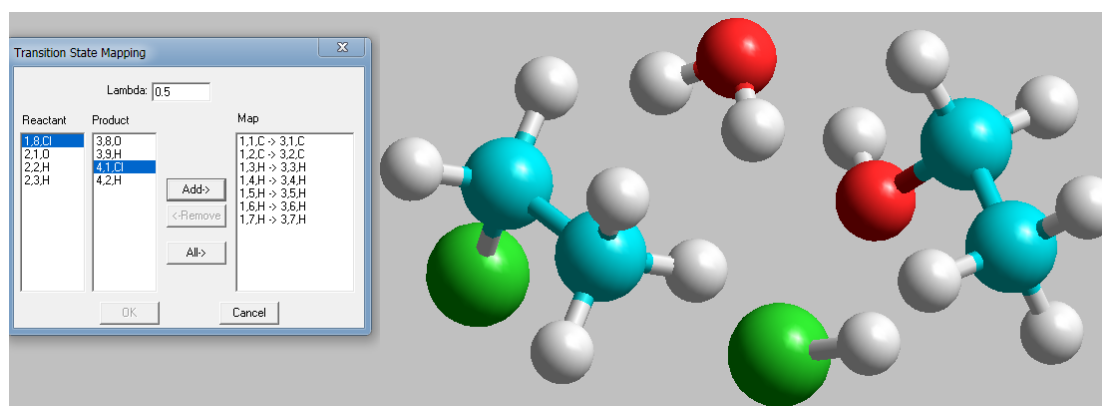
Reaksiya mahsulotlari esa “PRODUCT” deb belgilanadi:



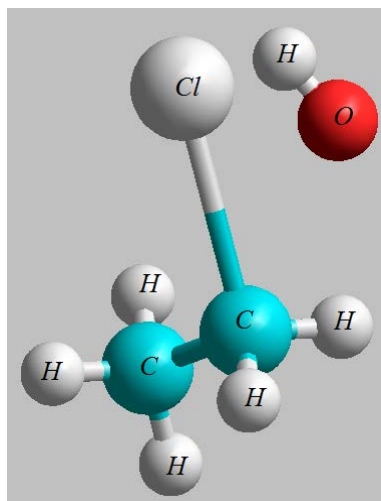
“Setup” instrumentlar panelidan “Reaction Map...” yordamida “Transition State Mapping” darchasi ochiladi. Ushbu darchada dastlabki va oxirgi moddalardagi atomlar to‘g‘ri ko‘rsatilishi shart.



Birinci molekuladagi (Reactant qismidagi) 8-Cl atomi (Product qismidagi) 4-molekuladagi 1-Cl atomiga mos ekanligi aniqlanib, “Add” tugmasi yordamida “Map” qismiga o‘tkaziladi. Xuddi shunday usulda hamma mos atomlar “Map” qismiga o‘tkaziladi va “OK” tugmasi bosiladi. Natijada reaksiyaning o‘tish holati geometriyasi hosil bo‘ladi.



Hosil bo‘lgan o‘tish holatida C-Cl bog‘ining uzunligi 2.63 Å, C---O atomlari orasidagi masofa 2.41 Å. H va Cl atomlari orasidagi masofa 1.35 Å.



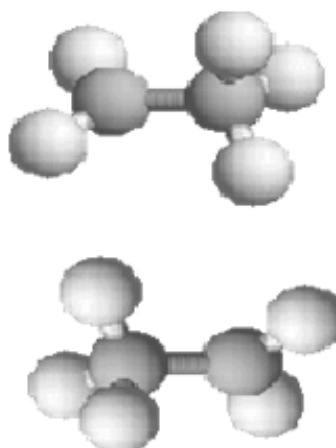
O'tish holatining energiyasini berilgan geometriya uchun, ya'ni "Single Point" usulida yarim empirik yoki noempirik usullar bilan hisoblab topish mumkin. Lekin, shuni ta'kidlab o'tish lozimki, HyperChem dasturida ushbu usulda olingan o'tish holati faqat o'quv-ko'rgazma vazifasini o'taydi. Sababi, yuqoridagi amallarni bir necha bor takrorlaganda turli xil o'tish holati geometriyasi olinishi mumkin. Uni faqat skript fayl yordamidagi hisoblashlar bilan aniqligini oshirish mumkin.

Reaksiyalarning o'tish holatini juda katta aniqlikda topish imkoniyatini beruvchi dasturlar jumlasiga Gaussian va Firefly dasturlarini kiritish mumkin. Gaussian dasturi, unda mavjud bo'lgan, o'tish holatni topish uchun mo'ljallangan QST2 va QST3 algoritmlari mavjudligi bilan Firefly dasturiga nisbatan ustunlikka ega. Dastlabki va oxirgi birikmalar geometriyalaridan tashkil topgan input fayl yordamidagi hisoblashlarda QST2 algoritmidan foydalaniladi. Dastur o'tish holatini topa olmagan holatlarda hisoblovchi tomonidan input faylga taxminiy o'tish holati geometriyasi ham qo'shiladi. Bunday holatlarda QST3 algoritmidan foydalaniladi.

Mopac dasturida dastlabki va oxirgi birikmalar z-matritsasini belgilangan tartibda kiritib, "SADDLE" kalit so'zi yordamida reaksiyaning o'tish holatini aniqlash mumkin. Masalan, 1-metil guruhidagi H atomini 2-C atomiga ko'chishidagi o'tish holatini topish input fayli:

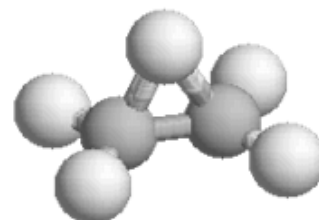
AM1 CHARGE=1 SADDLE

```
C 0.000000 0 0.000000 0 0.000000 0 0 0 0
C 1.479146 1 0.000000 0 0.000000 0 1 0 0
H 1.109475 1 111.328433 1 0.000000 0 2 1 0
H 1.109470 1 111.753160 1 120.288410 1 2 1 3
H 1.109843 1 110.103163 1 240.205278 1 2 1 3
H 1.082055 1 121.214083 1 38.110989 1 1 2 3
H 1.081797 1 121.521232 1 217.450268 1 1 2 3
O 0.000000 0 0.000000 0 0.000000 0 0 0 0
C 0.000000 0 0.000000 0 0.000000 0 0 0 0
C 1.479146 1 0.000000 0 0.000000 0 1 0 0
H 1.109475 1 111.328433 1 0.000000 0 2 1 0
H 1.109470 1 111.753160 1 120.288410 1 2 1 3
H 2.109843 1 30.103163 1 240.205278 1 2 1 3
H 1.082055 1 121.214083 1 38.110989 1 1 2 3
H 1.081797 1 121.521232 1 217.450268 1 1 2 3
O 0.000000 0 0.000000 0 0.000000 0 0 0 0
```



Topilgan o‘tish holati z-matritsasi va strukturasi quyidagicha:

```
C .00000000 0 .000000 0 .000000 0 0 0 0
C 1.3912062 1 .000000 0 .000000 0 1 0 0
H 1.1128898 1 122.117715 1 .000000 0 2 1 0
H 1.1131039 1 122.172770 1 169.944647 1 2 1 3
H 1.4678365 1 56.043241 1 -96.440435 1 2 1 3
H 1.1141702 1 122.471172 1 -.725328 1 1 2 3
H 1.1139245 1 122.183947 1 -166.071125 1 1 2 3
```



WinMopac “Reaction coordinate” qismidagi STEP1 va POINT1 kalit so‘zi bilan C-Cl bog‘ining uzayishini, STEP2 hamda POINT2 kalit so‘zlari bilan C-O masofani belgilab, hisoblashlarni amalga oshirish mumkin. Bu hisoblash natijasida bog‘ uzunliklarining energiyaga bog‘liqlik diagrammasini olish mumkin.

Reaksiyalarni modellashtirishda muhim jihatlardan biri “teskari reaksiyani modellashtirish”dir. To‘g‘ri va teskari reaksiya energetik xarakteristikalarini bir-biri bilan mos tushsa hisoblashlarning qoniqarli o‘tganligini ko‘rsatuvchi faktorlardan biridir.

8.5. Metalloorganik birikmalarni modellashtirish bo‘yicha amaliy ko‘rsatmalar

Metalloorganik birikmalarni hisoblash usullari cheklangan. Molekulyar mexanika usullaridan faqat UFF, Gchemical va mm+ metalloorganik hamda kompleks birikmalarni modellashtirishga mo‘ljallangan.

MNDO, AM1 va PM3 yarim empirik usullari faqat bir nechta metallarni tutgan organik birikmalarni hisoblay oladi:

H																				He						
Li	Be																			B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg																			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca																			Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr																			Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

H																									He	
Li	Be																									Ne
Na	Mg																									Ar
K	Ca																			Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr																			Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

H																										He
Li	Be																									Ne
Na	Mg																									Ar
K	Ca																			Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr																			Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

Oxirgi yaratilgan yarim empirik usullar - PM6 va PM7, davriy sistemadagi 70 ta elementni (d-metallar hammasini) tutgan birikmalarni hisoblash imkoniyatini tug'dirdi.

Keyingi paytda Popl tomonidan yaratilgan bazis to'plamlaridan farqli ravishda davriy sistemadagi ko'pchilik elementlarni tutgan birikmalarni hisoblash imkoniyatiga bir nechta guruh bazis to'plamlari yaratildi. Bunga *Dunning* (cc-pVNZ va b.) va *Karlsruhe* (def2-SVP va b.) bazis to'plamlari misol sifatida keltirish mumkin.




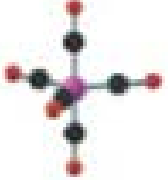
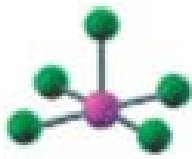

DFT usullari ichida gibrid (B3LYP va PBE0) usullar bilan bajarilgan hisob-kitoblar ilmiy maqolalarda ko'p kuzatiladi.

Kovalent yoki ion bog'li metalloorganik/anorganik birikmalarni yuqorida keltirilgan hisoblash usullarida modellashtirib, fazoviy tuzilishi, elektron va energetik xarakteristikalarini (PM7, ab initio va DFT usullarida) olish mumkin. Ammo koordinatsion birikmalar hisob-kitoblari ancha murakkabliklar tug'diradi.

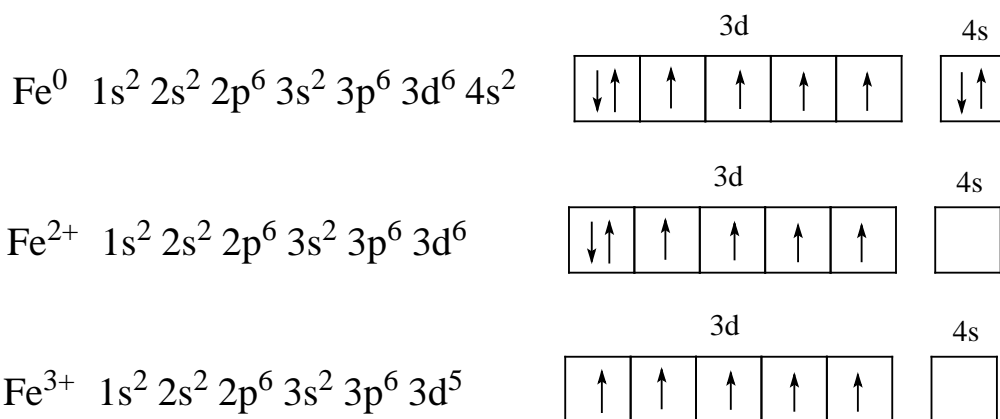
Ma'lumki, kompleks birikmalar geometriyasi markaziy atom koordinatsion soniga bog'liq. Koordinatsion soni markaziy atom bilan donor-akseptor bog' orqali bog'langan donor atomlar soni orqali ifodalanadi. Ko'p hollarda u 2 va 9 oralig'ida bo'ladi. Koordinatsion bog'lar soni metal va ligandlarning o'lchami, zaryadi va elektron konfiguratsiyasiga bog'liq. Odatda, komplekslar ligandlarning s va p

molekulyar orbitallari bilan metal atomining d orbitallari orasidagi ta'sirlashuv natijasida yuzaga keladi.

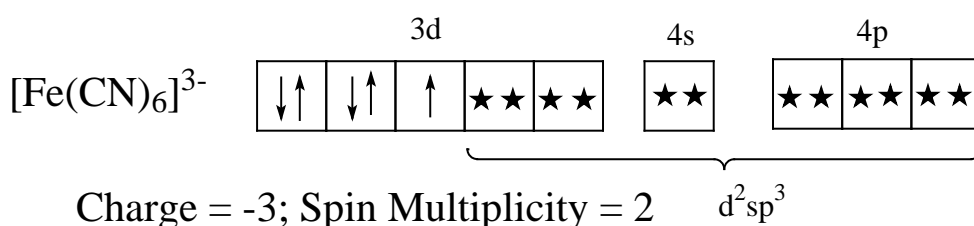
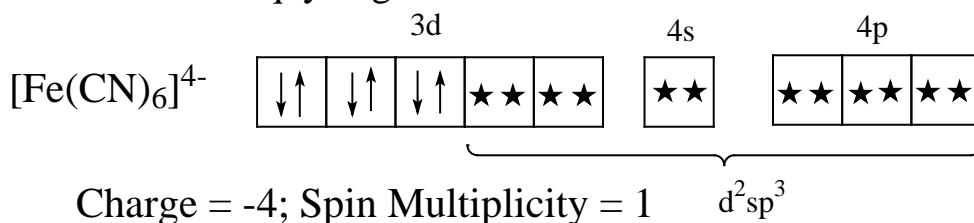
8.4-jadval. Kompleks soni (KS) va geometriya

KS	Geometriya	Gibridlanishi	Misol
2	Chiziqli 	sp	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
4	Tetraedral 	sp^3	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$
4	Kvadrat planar 	sp^2d	$[\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
5	Trigonal bipiramida 	sp^3d	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
5	Kvadrat bipiramida 	sp^2d^2	$[\text{MnCl}_5]^{2-}$
6	Oktaedral 	d^2sp^3	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$

Kompleks birikmalar hisoblashlarida muhim jihatlardan biri – tizim zaryadi va spin multipletligi hisoblanadi. Misol tariqasida $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ va $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleks ionlaridagi markaziy atom elektron tuzilishini qaraymiz. Fe^0 , Fe^{2+} va Fe^{3+} elektron tuzilishlari quyidagicha:



Ligandlar maydoni nazariyasiga muvofiq kuchli ligandlar 3d orbitallardagi elektronlarni juftlashtiradi. Natijada vakant d-orbitallar yuzaga keladi. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ va $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ kompleks ionlaridagi markaziy atom elektron tuzilishi quyidagicha:



Koordinatsion birikmalarning quyi spinli holatiga nisbatan yuqori spinli holatlari umumiy energiyasi kichikroq bo'lgan holatlar amaliyotda ko'p uchraydi. Shuning uchun ham mutaxassislar singlet, triplet, kvintet yoki dublet, kvartet va sekstet holatlarda tizim umumiy energiyasini hisoblash orqali optimal strukturani topishni tavsiya qiladilar.

IX bob. Kimyoviy tajribalar natijalarini baholash. Hisoblashlardagi xatolik turlari va ularni qayta ishlash

Nazariy hisoblashlar amaliyot bilan mos kelgandagina o'z ahamiyatiga ega. Kimyoviy birikmalarning fizik-kimyoviy parametrlarini – ionlanish potentsiali, elektronga moyillik, hosil bo'lish issiqligi va boshqa kattaliklarni kvant-kimyoviy usullar bilan aniqlashda modda geometriyasining to'g'ri kiritilganligi muhim ahamiyat kasb etadi. Shuning uchun quyidagi jadvalda ayrim hisoblash usullarining geometrik xarakteristikalarini hisoblashdagi o'rtacha xatoliklari keltirilgan.

9.1-jadval. Quyidagi atomlar ishtirokidagi bog' uzunliklarini hisoblashdagi o'rtacha xato (Å)

-atomlar ishtirokidagi bog'	MNDO	AM1	PM3
H	0.015	0.006	0.005
C	0.002	0.002	0.002
N	0.015	0.014	0.012
O	0.017	0.011	0.006
F	0.023	0.017	0.011
Si	0.030	0.019	0.045

O'rtacha (absolyut) xatolik (MAE - Mean Absolute Error) quyidagicha aniqlanadi:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |f_i - y_i|,$$

f_i - nazariy hisoblangan geometrik parametrlar, y_i - RTT usulida aniqlangan geometrik parametrlar.

9.1-jadvaldagi kattaliklar kichik organik birikmalar asosida olingan. Steroid tipdagi birikmalarning geometriyasi yarim empirik RM1, PM6 va PM7, yana shuningdek, noempirik RHF/6-31G(d,p) usullarida optimizatsiyalandi (9.2-jadval).

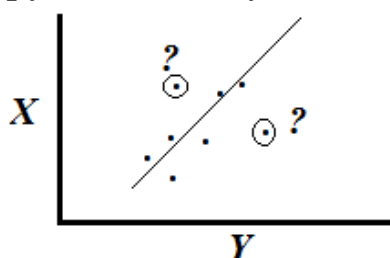
9.2-jadval. Steroid tipdagi halqa C atomlari orasidagi bog' uzunligi

Bog' uzunligi	RTT	RM1	PM6	PM7	RHF/6-31G(d,p)
C1-C2	1.555	1.52	1.529	1.529	1.528
C2-C3	1.501	1.534	1.532	1.531	1.521
C3-C4	1.527	1.549	1.562	1.553	1.543
C4-C5	1.556	1.542	1.559	1.551	1.565
C5-C6	1.534	1.525	1.536	1.534	1.533

9.3-jadval. Ayrim steroid tipdagi birikma geometrik ko'rsatkichlarini hisoblashdagi o'rtacha absolyut xatolik

Geometrik ko'rsatkichlar	Методлар			
	RM1	PM6	PM7	RHF/6-31G(d,p)
Bog' uzunligi, Å	0.018	0.011	0.012	0.011
Valent burchak, °	1.493	1.364	1.228	0.969
Torsion burchak, °	3.771	3.249	2.894	2.771

Siklik tuzilishli to'yingan uglevodorodlarning bog' uzunligi, valent va torsion burchaklarini aniqlashda eng kam xatolik RHF/6-31G(d,p) usuli bilan maqbullashtirish yordamida aniqlandi. Ammo nazariy hisoblangan va tajribada aniqlangan geometrik parametrlar orasidagi farqning ($\Delta = f_i - y_i$) katta manfiy va musbat qiymatlari (? bilan ko'rsatilgan) o'rtacha xatolik qiymatini kamaytirishi mumkin.



X va Y chiziqli funksiyasida katta chetlashish holatlari "eng katta xatolik" (Largest error) orqali yaqqol ko'zga tashlanishi mumkin.

Shuning uchun hisoblashlarda eng katta xatolik (Largest error) ham muhim ahamiyat kasb etadi.

9.4-jadval. Tajribada aniqlangan va hisoblangan ayrim torsion burchak qiymatlari va ular orasidagi farq ($\Delta, ^\circ$)

RTT	RM1	$\Delta, ^\circ$	PM6	$\Delta, ^\circ$	PM7	$\Delta, ^\circ$	6-31G	$\Delta, ^\circ$
61.935	59.389	-2.55	57.295	-4.64	57.629	-4.31	56.387	-5.55
173.015	177.165	4.15	176.42 9	3.41	176.46 6	3.45	173.99	0.98
167.896	171.798	3.90	170.40 2	2.51	170.88 7	2.99	168.73 6	0.84
62.867	62.101	-0.76	61.199	-1.67	61.132	-1.73	59.33	-3.54
57.861	54.283	-3.58	52.234	-5.63	53.78	-4.08	52.612	-5.25
173.817	170.817	-3.0	169.26	-4.56	170.72 8	-3.09	169.77 9	-4.04
55.246	61.078	5.83	58.247	3.0	58.177	2.93	56.193	0.95

Qaralgan usullarning (PM7 usulidan tashqari) hammasida eng katta xatolik (Largest error) $\sim 5.5^\circ$.

Statistikada va ilmiy izlanishlarda keng qoʻllaniladigan xatoliklarni hisoblash usullaridan yana biri – RMSE (RMSD). Root mean square error (deviation) - oʻrtacha kvadratik xato yoki chetlashishni (среднеквадратическое отклонение) tavsiflaydi.

Nazariy va eksperimental koʻrsatkichlarning bir-biriga bogʻliqligini hamda bironta usulning qanchalik darajada tajribada olingan natijalarni aks ettirishini baholashda R^2 miqdoriy bogʻliqlik koeffitsiyenti qoʻllaniladi. U quyidagicha aniqlanadi:

$$r_{XY} = \frac{\sum(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum(X - \bar{X})^2 \sum(Y - \bar{Y})^2}}$$

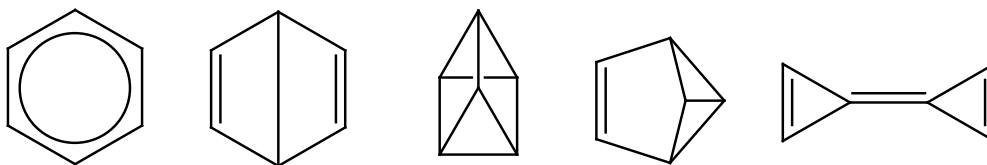
Amaliyot uchun vazifalar

1. Jadvalni to'ldiring.

Organik birikmalarning elektron tuzilishini ifodalovchi eksperimental va nazariy parametrlar

Eksperimental parametrlar	Nazariy parametrlar
1. Ionlanish potentsiali	1.
2. Elektroniga moyillik	2.
3. λ_{\max} (nm)	3.
4. Guruhlar to'liq soni (cm^{-1})	4.
5. Kimyoviy siljish (ppm)	5.
6. pK_a	6.

2. Quyidagi strukturalarning umumiy energiyasini MM, yarim empirik va ab initio usullarida hisoblang va optimal (eng kichik energiya qiymatiga ega bo'lgan) strukturani toping.



3. Siklogeksanning kreşlo va vanğa strukturalarini chizing va MM, yarim empirik va ab initio usullarida umumiy energiyasini hisoblang. Jadval ko'rinishida yozing.
4. 2-Aminofuran molekulasini Avogadro dasturida chizing va quyidagi ko'rsatkichlarni toping.
 - a. Ideal va real bog' uzunliklarini;
 - b. atomlarning parametrlashdagi raqamini;
 - c. atom zaryadlarini;
 - d. tartib raqamini;
 - e. umumiy energiya va uning tarkibiy qismlarini.
5. Anilin molekulasi uchun bitta yasama atomdan foydalanib, Mopac Z-matritsasini tuzing. Uni WinMopac 7.21 programmasida oching.
6. WinMopac 7.21 programmasida etan, butadiyen va benzol molekulalarini bitta algoritm va turli hisoblash usullaridan foydalanib hisoblang. Natijalarni taqqoslang.

7. WinMopac 7.21 dasturida etan, butadiyen va benzol molekularini bitta hisoblash usuli va turli algoritmlardan foydalanib hisoblang. Natijalarni taqqoslang.
8. Xromofor tutgan birikmalarni toping va UB-spektrini hisoblang? Tajribada olingan UB-spektri bilan taqqoslang?
9. Karbonil, gidroksid va C=N guruh tutgan birikmalarni chizing va ularning tebranishlarini nazariy IQ-spektridan ko'rsating.
10. ChemOffice dasturida quyidagi birikmalarni nomlang, ^{13}C YaMR, PMR spektrlarini hisoblang, fizik-kimyoviy parametrlarini hisoblang va ikki o'lchamli strukturani uch o'lchamli holatga o'tkazing.
11. ChemOffice dasturida uch o'lchamli struktura chizing. Uni HyperChem, Avogadro va boshqa dasturlar o'qiy oladigan formatlarda saqlang.
12. HyperChemda propan molekulasini chizadigan skript fayl tuzing.
13. Uglevodorodlarning qaynash temperaturasi va molekulyar massasi orasidagi miqdoriy bog'liqlikni aniqlang.
14. Ayrim birikmalarning nazariy va tajribada aniqlangan ^{13}C YaMR signallari korrelyatsiyasini aniqlang.
15. O'zingiz biladigan birikmalarning bir-biri bilan miqdoriy korrelyatsiyaga ega bo'lgan kattaliklarni toping va R^2 ni keltiring.
16. HyperChem dasturida propan molekulasini chizadigan skript fayl tuzing.
17. HyperChem dasturida "Reaction map" yordamida quyidagi reaksiya o'tish holatini toping: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$.
18. Nitroanilinni PM3 yarim empirik usulida hisoblang? Band molekulyar orbitallar sonini toping va MO larni tahlil qiling? YuBMO va QBMO reaksiyon markazlarini ko'rsating.
19. Toluol va anilin molekularini yarim empirik hamda *ab initio* usullarida hisoblang. Malliken bo'yicha atom zaryadlarini ko'rsating.
20. Suv molekulasini uchun turli xil bazis to'plamlarida hisoblashlar o'tkazing. Band va bo'sh MO-lar soni o'zgarishini aniqlang.
21. Aspirin molekulasini vakuumda va suv molekularini qo'shgan holda MD usulida hisoblang. Vaqt va energiya bog'liqlik grafigini tuzing.

Mustaqil ta'lim uchun mavzular

1. E. Shryodinger va uning chop qilingan ilmiy ishlari
2. N.L. Elinjer va uning chop qilingan ilmiy ishlari
3. Popl, Dyuar va Styuartlarning hisoblash usullari tadqiqotlaridagi o'rni
4. CCDC ma'lumotlar markazi va *.cif fayllarni o'qiydigan dasturlar
5. Birikmalarning xossa-xususiyatlarini o'rganishda inkrementlar usuli
6. Fukui, Hoffman va Pirsonlarning nazariy organik kimyoda tutgan o'rni
7. Kimyoda qo'llaniladigan kompyuter dasturlari
8. Kimyo dasturlaridagi fayl formatlari
9. Yumshoq va qattiq kislota hamda asoslar nazariyasi

Mavzularni mustahkamlash uchun testlar

1. Hisoblash formulasida trigonometrik funksiyalarni tutgan formula orqali ifodalanadigan energiya turini ko'rsating!
 - A. Torsion burchak hisobi
 - B. Kulon ta'sirlashuvi
 - C. Bog'lar cho'zilish energiyasi
 - D. VdV ta'sirlashuvi
2. Potensial o'ra tushunchasi qanday energiya turini hisoblashda mavjud?
 - A. VdV ta'sirlashuvi
 - B. Bog'lar energiyasi
 - C. Valent burchaklar energiyasi
 - D. Dipol-dipol ta'sirlashuv
3. Molekulyar mexanika uslubi orqali hisoblanmaydigan parametrlar turini ko'rsating.
 - A. Ionlanish potentsiali
 - B. Hosil bo'lish issiqligi
 - C. Bog' uzunligi
 - D. Torsion burchak
4. MM uslubi orqali hisoblanmaydigan parametrlar turini ko'rsating.
 - A. Molekulyar orbital tuzilishi
 - B. Valent burchak
 - C. Molekula o'lchami
 - D. Molekulalar stereokimyoviy parametrlari
5. MM uslubi orqali hisoblanmaydigan parametrlarni ko'rsating.
 - A. Kimyoviy bog' energiyasi
 - B. Bog' uzunligi
 - C. Hosil bo'lish issiqligi
 - D. Molekula o'lchami
6. Berilgan usullardan yarim-empirik usuliga tegishlisini ko'rsating.
 - A. MNDO
 - B. B3LYP
 - C. RHF/3-21G
 - D. MM+
7. Yarim-empirik usullarning empirik usullariga nisbatan afzalligini ko'rsating.
 - A. Elektronlar tizimining hisoblanishi
 - B. Hisoblash tezkorligi
 - C. Hosil bo'lish issiqligi hisoblanishi

- D. Molekula geometriyasi hisoblanishi
- 8.** Ab initio usulini boshqa usublardan farqi.
- A. Barcha ta'sirlashuvlar hisoblanishi
- B. Elektrostatik parametrlar hisoblanishi
- C. Geometrik parametrlar maqbullanishi
- D. VdV ta'sirlashuvlarining inobatga olinishi
- 9.** Maqbullashtirishsiz hisob - bu:
- A. Geometriya o'zgarishi inobatga olinmagan holda energiya hisobi
- B. Zaryadlar inobatga olingan holda energiya hisobi
- C. Kulon ta'siri inobatga olingan energiya hisobi
- D. VdV ta'sirlashuvi inobatga olingan energiya hisobi
- 10.** Stereokimyoviy deb hisoblanmaydigan parametrlarni ko'rsating.
- A. Zaryad
- B. Valent burchak
- C. Torsion burchak
- D. Bog' uzunligi
- 11.** Stereokimyoviy deb hisoblanadigan parametрни ko'rsating
- A. Bog' uzunligi
- B. Ionlanish potentsiali
- C. Hosil bo'lish entalpiyasi
- D. Dipol momenti
- 12.** SCF uslubi bu:
- A. O'zaro kelishilgan maydon uslubi
- B. Geometriya optimizatsiyasi
- C. Tizim zaryadini topish
- D. Molekulyar orbitallarning lokalizatsiyasi
- 13.** Xartri-Fok uslubida inobatga olinmaydigan ta'sirlashuvlarni ko'rsating.
- A. Korrelyatsion ta'sirlashuv
- B. Yadrolararo mavjud bo'lgan kulon ta'sirlashuvi
- C. Elektronlararo kulon ta'sirlashuvi
- D. O'zaro almashinuv ta'sirlashuvi
- 14.** RHF Xartri-Fok (restricted Hartree-Fock) uslubi - molekulyar tizimlarni quyidagi prinsip asosida hisoblaydigan kvant-kimyo uslubi
- ...
- A. Molekulyar orbitallar 2 ta elektron bilan to'ldirilgan
- B. Kulon ta'sirlashuvlari inobatga olinmaydi
- C. Har bitta molekulyar orbitalda bitta elektron joylashgan
- D. Molekulyar orbitallar kimyoviy bog'larda lokallashgan

- 15.** UHF Xartri-Fok (unrestricted Hartree-Fock) uslubi - molekulyar tizimlarni hisoblaydigan kvant-kimyo uslubi bo'lib u quyidagi qoidaga asoslangan ...
- A. 2 ta elektronli molekulyar orbitallar g'oyasidan voz kechishga (1 elektronli modelga)
 - B. Molekulani aktiv holatlarga keltirishga
 - C. Molekulyar orbitallarda faqatgina 2 ta elektron joylashadi deb qarashga
 - D. Molekulyar tizim uchun tashqi muhit ta'sirini inobatga olishga
- 16.** Kim tomonidan birikmalarning ionlanish potentsiali (IP) manfiy ishora bilan olingan yuqori band MO (YuBMO) energiyasiga qariyb teng ekanligi ko'rsatilgan?
- A. Kupmans
 - B. Fukui
 - C. Parr
 - D. Popl
- 17.** Ichki novalent elektronlar ishtiroki ...
- A. ab initio uslublarida hisoblanib, yarim-empirik uslublarda hisoblanmaydi
 - B. yarim-empirik uslublarda hisoblanib, ab initio uslublarida hisoblanmaydi
 - C. faqat DFT uslubida hisoblanadi
 - D. hech qanday uslubda inobatga olinmaydi
- 18.** Rentgen tuzilish tahlili uslublari yordamida olingan kichik molekulyar massali organik moddalar va ularning ayrim metallar bilan komplekslarining 3D geometriyani qaysi ma'lumotlar bazasidan olish mumkin?
- A. Cambridge Structural Data Centre (CCDC)
 - B. ScienceDirect
 - C. Nucleic Acid Database (NDB)
 - D. Brookhaven Protein DataBank (PDB)
- 19.** Dori-darmonlarni kompyuter yordamida modellashtirishda ishlatiladigan uslublarni ko'rsating.
- A. QSAR, CoMFA, QSPR, doking, de novo, PASS
 - B. Yarim-empirik uslublar: MNDO, MINDO/3, PM3, AM1, CNDO, ZINDO
 - C. Noempirik uslublar: MP2, CCSD, CCQD, DFT, HF
 - D. Empirik uslublar: AMBER, UFF, MM, MM+
- 20.** Minglab moddalarning biomakromolekula bilan nazariy

- bog‘lanishiga asoslanib, tezkor virtual skrining o‘tkazadigan uslubni aniqlang.
- A. Doking
 - B. ab initio
 - C. QSPR
 - D. QSAR
- 21.** HyperChem dasturida kerakli bo‘lgan uslubni tanlashda ishlatiladigan ro‘yxat nomini ko‘rsating.
- A. Setup
 - B. Compute
 - C. Build
 - D. Display
- 22.** Hyperchem dasturida Labels ro‘yatidagi atom zaryadlarini chiqazib beradigan ma’lumotnomani ko‘rsating.
- A. Charge
 - B. Symbol
 - C. Number
 - D. Type
- 23.** Avogadro dasturidagi MM usullari:
- A. UFF, MMFF94, Ghemical, GAFF
 - B. MMFF94, MNDO, STO3G, AMBER
 - C. PM3, RM1, BIO+, MM+
 - D. ZINDO, GAFF, Ghemical, MNDO
- 24.** HyperChem dasturidagi MM usullari:
- A. AMBER, BIO+, OPLS, MM+
 - B. UFF, MMFF94, Ghemical, GAFF
 - C. MMFF94, MNDO, STO3G, AMBER
 - D. ZINDO, GAFF, Ghemical, MNDO
- 25.** Avogadro dasturida “Set Background color” nimani ifodalaydi?
- A. Ishchi oyna (fon) rangini o‘zgartirishni
 - B. Atomlar uchun rang tanlash
 - C. H-bog‘ uchun rang tanlash
 - D. Shar-sterjenli ko‘rinish uchun rang tanlash
- 26.** HyperChem dasturida ishchi oyna rangi qanday o‘zgartiriladi?
- A. File-Preferences
 - B. Display-Rendering
 - C. Edit-Translate
 - D. Display-Labels
- 27.** Noempirik nuqtai nazardan etan uchun band molekulyar orbitallar

sonini ko'rsating

- A. 9
- B. 8
- C. 7
- D. 6

- 28.** Kvant-kimyoning "Eksperimental" usullarini ko'rsating.
- A. FES, ETS, IQ-, UB-, YaMR-spektroskopiya, RTT, Polyarografiya
 - B. IQ-, UB-spektroskopiya, pH-metriya, polyarografiya
 - C. Konduktometriya, FES, ETS, YaMR-spektroskopiya
 - D. pH metriya, Konduktometriya, Kulonometriya, YaMR-spektroskopiya
- 29.** MMFF94 usulida atsetilen uglerodi (sp-gibridlangan) qanday son bilan parametrlangan?
- A. 4
 - B. 5
 - C. 3
 - D. 2
- 30.** Bog'lanmagan atomlar orasidagi ta'sirlashuv turlari ...
- A. Kulon va VdV
 - B. Torsion va Dihedral
 - C. Kulon va Torsion
 - D. Dihedral va VdV
- 31.** Avogadro dasturida molekula shar-sterjen ko'rinishida quyidagi ... yordamida ifodalanadi.
- A. Ball and Stick
 - B. Simple Wireframe
 - C. Ring
 - D. Ribbon
- 32.** Avogadro dasturida element belgisi, tartib raqami, bog' uzunligi nima yordamida qo'yiladi?
- A. Label
 - B. Ring
 - C. Ribbon
 - D. Wireframe
- 33.** HyperChem dasturida suv molekulari joylashgan quticha nima yordamida hosil qilinadi?
- A. Setup-Periodic Box
 - B. Build-Calculate Types
 - C. Compute-QSAR Properties

- D. Display-Rendering
- 34.** Birikma geometriyasini qaysi dasturda chizish yo‘li bilan hosil qilib bo‘lmaydi?
- A. Nanotube Modeler
 - B. Chem3D
 - C. Avogadro
 - D. HyperChem
- 35.** Uglerod va boshqa atomlar nanozarrachalarini tuzishga mo‘ljallangan dasturni ko‘rsating.
- A. Nanotube Modeler
 - B. Chem3D
 - C. Avogadro
 - D. HyperChem
- 36.** Birikma geometriyasini qaysi dasturda chizish yo‘li bilan hosil qilib bo‘lmaydi?
- A. Mercury
 - B. HyperChem
 - C. Avogadro
 - D. Chem3D
- 37.** cif fayllarni ... dasturida ochib, birikma tuzilishi, geometrik parametrlar, kristal katakcha tuzilishi, birikmani o‘rgangan olimlar haqida ma’lumotlar va qaysi ilmiy jurnalda chop qilinganligi kabi ma’lumotlarni olish mumkin.
- A. Mercury
 - B. HyperChem
 - C. Avogadro
 - D. Chem3D
- 38.** ChemWindow dasturida birikma atomlarining foiz tarkibi qaysi menyu qismidan topiladi?
- A. Other - Calculate Mass
 - B. Arrange - Scale
 - C. View - Other Tools
 - D. Chemistry - Calculate MolValues
- 39.** IsisDraw dasturida birikma atomlarining foiz tarkibi qaysi menyu qismidan topiladi?
- A. Chemistry - Calculate MolValues
 - B. Chemistry - Generate Name
 - C. Arrange - Scale
 - D. Other - Calculate Mass

40. 2D strukturalarni hosil qilish dasturlari ichida imkoniyati ancha yuqori bo'lgan dasturni ko'rsating.
- ChemDraw
 - HyperChem
 - ChemWindow
 - IsisDraw
41. Gibbs erkin energiyasini ko'rsata oladigan 2D tuzilish formulasini hosil qiluvchi dasturni ko'rsating
- ChemDraw
 - IsisDraw
 - ChemWindow
 - Avogadro
42. Yarim empirik nuqtayi nazardan etan uchun band molekulyar orbitallar sonini ko'rsating?
- 7
 - 6
 - 8
 - 9
43. Popl bazis to'plamlarida ($n-ijG$) n nimani ifodalaydi?
- Valent elektronlar uchun funksiyalar soni
 - Har bir atom uchun funksiyalar soni
 - Ichki qavat elektronlari uchun funksiyalar soni
 - Ichki va tashqi elektronlar uchun funksiyalar soni
44. Bir xil bo'lgan usullarni ko'rsating.
- $n-ij+G(d,p)$ va $n-ij+G^{**}$
 - $n-ijG(d)$ va $n-ij+G^{**}$
 - $n-ij+G^*$ va $n-ijG(d)$
 - $n-ij+G(d,p)$ va $n-ijG(d)$
45. "Valence-split basis sets" nima?
- Valent elektronlarning ikki qismga bo'linishi
 - Valent atom orbitallari soni
 - Valent elektronlar yondashuvi
 - Valent elektronlar uchun funksiyalar soni
46. Noempirik usullarda umumiy integrallar soni quyidagi ifoda bilan topiladi.
- $q+p$
 - $p-q$
 - $p=N(N+1)/2$
 - $q=p(p+1)/2$

47. Yarim empirik hisoblash usullarida (CNDO, INDO, ...AM1) nechta markazli integrallar yechiladi?
- 1 va 2 markazli
 - 1 - 4 markazli
 - 3 va 4 markazli
 - Ko‘p markazli
48. Quyidagi yarim-empirik hisoblash usullarini “oddiydan mukammalroq” tartibda ko‘rsating.
- CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, RM1, PM6, PM7
 - AM1, RM1, PM3, PM5, PM7, CNDO, ZINDO/S, PM6
 - CNDO, MNDO, MINDO/3, AM1, PM3, RM1, PM6, PM7
 - AM1, RM1, PM3, INDO, MINDO/3, PM7, CNDO
49. Valent elektronlar yondashuvi nima?
- Faqat valent elektronlarning inobatga olinishi
 - Vodorod atomi uchun p orbitalning inobatga olinishi
 - Ichki va tashqi qavat elektronlari uchun alohida funksiyalar
 - Vodoroddan tashqari hamma atomlar uchun ichki qavat elektronlarining inobatga olinishi
50. Kimyoviy reaksiyalarda YuBMO va QBMO larning roli haqida ilmiy izlanishlar olib borgan olim kim?
- Fukui
 - Sleyter
 - Popl
 - Vudvord
51. AB birikma uchun rezonans (almashinuv) integrali nimani ifodalaydi? A va B atomlarda mos ravishda a hamda b elektronlar bor.
- $bA-aB$
 - $bA-bB$
 - $aA-bB$
 - $aA-bB$
52. QSAR sohasi bu:
- Tajribalar asosida matematik model tuzish
 - Oqsil-oqsil ta’sirni o‘rganish
 - Retseptor-dorivor modda ta’sirini o‘rganish
 - Deskriptorlarni hisoblash
53. Miqdoriy bog‘liqliklarni ifodalashda, shuningdek, QSAR sohasida ham korrelyatsiya koeffitsiyentiga (R^2) qo‘yilgan talab - ...
- $R^2 > 0.7$
 - $R^2 < 0.7$

- C. $R^2=1$
- D. $R^2>0.5$

54. Hisoblash natijalarini baholashda keng qo'llaniladigan xatolik turlari ...
- A. MAE, R^2 , RMSE, Largest error
 - B. Percentage error, Largest error
 - C. MAE, R^2 , Largest error
 - D. MAE, R^2 , RMSE, Percentage error
55. Kvant kimyoviy hisoblash (Mopac, WinMopac, ORCA, Firefly, Gaussian) dasturlarida "Kalit so'zlar" nimani ifodalaydi?
- A. Bajariladigan hisoblashlarni
 - B. Molekulaning nechta atomdan tarkib topganligini
 - C. Fayl nomi va izohlarni
 - D. Dastlabki geometriyasi tuzilgan dastur nomini
56. WinMopac 7.21 dasturida PI kalit so'zi nimani ifodalaydi?
- A. Bog' tartibini hisoblashni
 - B. Bog' uzunligini hisoblashni
 - C. Zaryad taqsimotni hisoblashni
 - D. Bog' uzunliklarini ko'rsatishni
57. DFT - zichlik funksionali nazariyasi asoschisi kim?
- A. V. Kon (Walter Kohn)
 - B. J. Popl (John Pople)
 - C. J. Styuart (James Stewart)
 - D. M. Dyuar ([Michael Dewar](#))
58. Mopac dasturi yaratilishi bilan birgalikda J. Styuart (James Stewart) tomonidan yaratilgan yarim-empirik hisoblash usulini ko'rsating.
- A. PM3
 - B. PM5
 - C. PM6
 - D. PM7
59. Jon Popl (John Pople) noempirik usullar yaratuvchisi hisoblanadi. U qaysi yarim-empirik usulni yaratgan?
- A. PPP
 - B. PM3
 - C. AM1
 - D. MNDO
60. Qaysi hisoblash majmuasi DFT hisoblashlarni bajarish imkoniyatiga ega emas?
- A. Mopac

- B. Hyperchem
 - C. ORCA
 - D. Gaussian
- 61.** Germaniyalik olim F. Niis (Frank Neese) tomonidan yaratilgan dasturni ko'rsating.
- A. ORCA
 - B. MOPAC
 - C. GAUSSIAN
 - D. GAMESS
- 62.** Qaysi hisoblash majmuasi 3 turga bo'lingan?
- A. GAMESS
 - B. HyperChem
 - C. GAUSSIAN
 - D. ORCA
- 63.** B3LYP DFT usuli qaysi guruhga tegishli?
- A. Hybrid GGA
 - B. LDA
 - C. Meta GGA
 - D. GGA
- 64.** Quyidagi DFT guruhlari ichida qaysi bir usul aniqligi yuqori?
- A. Hybrid Meta GGA
 - B. LDA
 - C. Hybrid GGA
 - D. GGA
- 65.** LDA, GGA, Meta GGA, Hybrid GGA va Hybrid Meta GGA. Keltirilgan tartib nimani ifodalaydi?
- A. DFT usullari mukammallashib borishini
 - B. DFT usullarini
 - C. DFT usullari soddalashib borishini
 - D. DFT ekvivalent usullarini
- 66.** Bugungi kundagi eng mukammal hisoblash usuli - ...?
- A. Full CI/ab initio
 - B. DFT/ab initio
 - C. MP2/ab initio
 - D. RHF/ab initio
- 67.** Quyidagi parametrlardan qaysi biri elektron tuzilish parametri hisoblanmaydi?
- A. Modda massasi
 - B. Modda atomlaridagi zaryad taqsimoti

- C. Modda ionlanish potentsiali
 D. Kimyoviy bog‘ tartibi
- 68.** Erkin valentlik indeksi nimani ifodalaydi?
 A. Birikma atomning boshqa atomni biriktira olish qobiliyati
 B. Birikma atomining eng katta valentligini
 C. Birikma atomining eng kichik valentligini
 D. Birikma atomining turli xil valentlikda bo‘lishi
- 69.** Quyida keltirilgan qaysi bir reaksiya qobiliyat indeksi chegaraviy molekulyar orbitallar bilan bog‘liq emas?
 A. q(A) - umumiy zaryad taqsimoti
 B. q(HOMO) - yuqori band MOdagi zaryad taqsimoti
 C. q(LUMO) - quyi bo‘sh MOdagi zaryad taqsimoti
 D. Kimyoviy qattqlik
- 70.** Chegaraviy molekulyar orbitallar (MO) nima?
 A. Eng yuqori band va eng quyi bo‘sh MO
 B. Birinchi band MO va birinchi bo‘sh MO
 C. Birinchi bog‘lovchi MO va birinchi bo‘shashtiruvchi MO
 D. Birinchi band MO va birinchi vakant MO
- 71.** Birikmalar qatorida yuqori band molekulyar orbital (YuBMO) energiyasi nimani ifodalaydi?
 A. Elektronodonorlik qobiliyatining o‘zgarishini
 B. Elektronoaktseptorlik qobiliyatining oshishini
 C. Elektronoaktseptorlik qobiliyatining kamayishini
 D. Elektronoaktseptorlik qobiliyatining o‘zgarishini
- 72.** Kimyoviy birikmalar qattqligi va yumshoqligi, kimyoviy potensial, elektromanfiylik hamda elektrofillik indeksi ... asosida aniqlanadi.
 A. HOMO va LUMO
 B. Dipol moment
 C. Atomlardagi zaryad taqsimoti
 D. Hosil bo‘lish entalpiyasi
- 73.** N va O atomlari protonga moyilligi ... asosida aniqlanadi.
 A. Hosil bo‘lish entalpiyasi
 B. Dipol moment
 C. Atomlardagi zaryad taqsimoti
 D. HOMO va LUMO
- 74.** Molekula singlet holatida molekulyar orbitallarda juftlashmagan (toq) elektronlar sonini ko‘rsating.
 A. 0
 B. 1

- C. 2
D. 3
- 75.** Molekula dublet holatida molekulyar orbitallarda juftlashmagan (toq) elektronlar sonini ko'rsating.
A. 1
B. 0
C. 2
D. 3
- 76.** Molekula triplet holatida molekulyar orbitallarda juftlashmagan (toq) elektronlar sonini ko'rsating.
A. 2
B. 0
C. 1
D. 3
- 77.** Kompleks birikmalarni hisoblashda qaysi DFT usuli kengroq qo'llaniladi?
A. PBE0
B. B3LYP
C. BLYP
D. B3
- 78.** PASS dasturi yordamida qanday ma'lumotlar olinadi?
A. Struktura asosida mumkin bo'lgan biologik faolliklar
B. Dasturdagi empirik hisoblashlar asosida reaksiyon markazlar
C. Birikmalarning fizikaviy xossalari
D. Birikmalarning fazoviy ko'rinishi
- 79.** Qo'shbog' bog' tartibi 1.68 bo'lsa, sigma va pi bog' taxminiy tartibi qanday?
A. 1 va 0.68
B. 0.68 va 1
C. 0.90 va 0.78
D. 0.88 va 0.80
- 80.** Yakka bog' tartibi 1 dan katta bo'lishi mumkinmi?
A. Delokallashish hisobiga 1 dan katta bo'lishi mumkin
B. Hisoblashdagi kamchiliklar evaziga 1 dan katta bo'lishi mumkin
C. Sigma bog' maksimal 1 ga teng
D. Bog' qutbli bo'lsa 1 dan katta bo'lishi mumkin
- 81.** N=C-N guruhida N=C va C-N bog'lari uzunligi qariyb bir xil. Bog' tartibi qanday bo'lishi mumkin?
A. 1.5 va 1.5

- B. Bog' uzunligi bog' tartibiga ta'sir qilmaydi
 C. 2 va 1
 D. 2 va 2
- 82.** N atomlardan iborat bo'lgan tizimning Z-matritsasiga kiritiladigan geometrik parametrlar sonini ko'rsating.
 A. $3N-6$
 B. $N!$
 C. $3N$
 D. N^2
- 83.** MOPAC dasturida hisoblash aniqligini kuchaytirish uchun kiritiladigan "kalit" so'zni ko'rsating.
 A. PRECISE
 B. LOCALISE
 C. RESTART
 D. BONES
- 84.** MOPAC dasturida molekula geometriyasini maqbullashtirishsiz hisoblash uchun kiritiladigan "kalit" so'zni ko'rsating.
 A. OSCF
 B. LOCALISE
 C. PI
 D. BONES
- 85.** MOPAC dasturida molekulyar orbitallar hisobining "kalit" so'zni ko'rsating.
 A. VECTORS
 B. CHARGE
 C. PI
 D. SYMMETRY
- 86.** Kimyoviy trayektoriya bu - ...
 A. Molekula geometriyasining bosqichma-bosqich o'zgarishi
 B. Kimyoviy reaksiya
 C. Atomlarning zaryadlari
 D. Polyarizatsion o'tish
- 87.** Iteratsiya jarayoni (SCF) bu:
 A. Ko'p elektronli sistemaning o'zaro kelishganligi
 B. Atomlar bo'yicha zaryadlar taqsimlanganligi
 C. Molekulaning elektrostatik maydonlari hisobi
 D. Molekulaning termodinamik parametrlari hisobi
- 88.** Ab initio hisoblashlarida vodorod atomi uchun p-orbitalni inobatga oladigan usulni ko'rsating.

- A. 3-21G**
 - B. 3-21G*
 - C. 3-21G
 - D. 3-21G(d)
- 89.** Zamonaviy hisoblashlarda erituvchi ta'sirini inobatga olishning keng tarqalgan usulini ko'rsating.
- A. Polarizable continuum conduction model (CPCM)
 - B. Supermolekula usuli
 - C. Molekulani erituvchi molekularari muhitida hisoblash usuli
 - D. Molekulani zaryadlangan zarrachalar muhitida hisoblash usuli
- 90.** Erituvchi ta'sirini inobatga olishning supermolekula usuli nimaga asoslangan?
- A. Molekulaga bir nechta erituvchi molekulasini qo'shib hisoblash
 - B. Polarizable continuum conduction model (CPCM) usulida hisoblash
 - C. Molekulani erituvchi molekularari muhitida hisoblash usuli
 - D. Molekulani zaryadlangan zarrachalar muhitida hisoblash usuli
- 91.** Qaysi kvant-kimyoviy parametрни bitta hisoblashda topib bo'lmaydi?
- A. Protonga moyillik
 - B. Elektronga moyillik
 - C. Ionlanish potentsiali
 - D. Atomlardagi zaryad taqsimoti
- 92.** Qaysi kvant-kimyoviy parametрни bitta hisoblashda topib bo'lmaydi?
- A. Kimyoviy bog' energiyasi
 - B. Elektronga moyillik
 - C. Ionlanish potentsiali
 - D. Atomlardagi zaryad taqsimoti
- 93.** Deprotonlanish energiyasi (entalpiyasi) bu:
- A. Proton ajralib, anion hosil bo'lishi
 - B. Proton birikib kation hosil bo'lishi
 - C. Ikkita atom orasida proton ko'chishi
 - D. Reaksiyada erkin vodorod ajralib chiqishi
- 94.** Qaysi kvant-kimyoviy parametрни bitta hisoblashda topib bo'lmaydi?
- A. Deprotonlanish energiyasi
 - B. Elektronga moyillik
 - C. Ionlanish potentsiali
 - D. Atomlardagi zaryad taqsimoti

- 95.** CI (configuration interaction) konfiguratsion ta'sirlashuv uslubi inobatga oladigan omillar ...
- A. Molekulaning qo'zg'algan holati
 - B. Molekuladagi geometrik o'zgarishlar
 - C. Molekulalararo ta'sirlashuvlar
 - D. Molekuladagi geometrik parametrlar o'zgarishi
- 96.** Davlat ilmiy tashkilotlari va OTM da foydalanish uchun beriladigan imtiyozli kompyuter dasturlarini olish uchun jo'natiladigan e-mail turini ko'rsating.
- A. @OTM internet sahifasi
 - B. @yahoo.com
 - C. @mail.com
 - D. @umail.uz
- 97.** Ilmiy etika nuqtayi nazaridan chop qilinadigan ilmiy ishlarda foydalanilgan hisoblash usuli ...
- A. To'liq ko'rsatilishi va adabiyotlarda havola qilinishi shart
 - B. Qanday usulda va kim tomonidan yaratilganligi ko'rsatilishi kerak
 - C. Kim tomonidan taqdim qilinganligi ko'rsatilishi shart
 - D. Afzalliklari va kamchiliklari ko'rsatilishi kerak
- 98.** Ilmiy etika nuqtayi nazaridan yangi olingan hisoblash natijasi:
- A. Bitta tezis va bitta maqola ko'rinishida chop qilinishi mumkin
 - B. Juda ko'p marta chop qilinishi mumkin
 - C. Bir nechta jurnalda chop qilish mumkin
 - D. Bir nechta davlatlardagi jurnallarda maqola va tezis ko'rinishida chop qilish mumkin
- 99.** Ilmiy etika nuqtayi nazaridan hisoblash ... /natijalar ... kerak.
- A. Maqsadi aniq ko'rsatilishi/tahlil qilinishi
 - B. Maqsadi ko'rsatilishi/berilmasligi
 - C. Maqsadi aniq ko'rsatilishi/faqat keltirilishi
 - D. Maqsadsiz/tahlilsiz keltirilishi
- 100.** WinMopac dasturida neytral molekula, kation va anion tizim zaryadlari qaysi kalit so'z yordamida va qanday holda ko'rsatiladi?
- A. CHARGE=0, +1, -1
 - B. ZARYAD=0, +1, -1
 - C. ATOMCHARGE=0, +1, -1
 - D. ATOMCHARGE=0, -1,+1

Ayrim atamalarning ingliz, rus va o'zbek tillaridagi qisqartmalari va ularning izohlari

Atamaning inglizcha belgilanishi	Atamaning ruscha belgilanishi	Atamaning o'zbekcha belgilanishi	Izoh
Ab initio	Ab initio	Ab initio	Noempirik hisoblash usuli. Avvalo, boshidan degan ma'noni bildiradi.
Absolute electro-negativity	Абсолютная электроотрицательность	Absolyut elektromanfiylik	$\chi = -\mu \cong \frac{(I + A)}{2}, eV$
Absolute hardness	Абсолютная жесткость	Absolyut qattiqlik	$\eta \cong \frac{(I - A)}{2}, eV$
Absolute softness	Абсолютная мягкость	Absolyut yumshoqlik	$\sigma = \frac{1}{\eta}, eV^{-1}$
Atomic charge	Заряд на атомах	Атомлардаги заряд	$q_{\mu} = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P$
Atomic Orbital	Атомная орбиталь	АО	Atom orbital (bazis funktsiya bilan ekvivalent)
Bond-dissociation energy (BDE)	Энергия диссоциации связи	Kimyoviy bog' uzilish energiyasi	BDE=E(radikal) +E(H)-E(mol.), kkal/mol
Complete Active Space (CAS)	Полное активное пространство	To'liq faol maydon	CAS – Multiconfiguratsion SCF hisoblashlarida qo'llaniladigan hisoblash usuli, ayniqsa qo'zg'algan

			holatlarni o'rganish uchun qo'llaniladi.
Complete active space self-consistent field second-order perturbation theory (CASPT2)	Полная теория возмущений второго порядка самосогласованного поля активного пространства	CASPT2	To'liq faol bo'shliqqa mos keladigan maydonning ikkinchi darajali g'alayonlanish nazariyasi. Qo'zg'algan holatlarni o'rganish uchun qo'llaniladigan nazariy sxema.
Configuration interaction (CI)	Конфигурационное взаимодействие (CI)	CI	Konfiguratsion ta'slashuv (CI). Qo'zg'algan holatlarni va UB spektrlarni o'rganish usuli.
Density functional theory (DFT)	Теория функционала плотности (ТФП)	FZN	Funksional zichlik nazariyasi
Density matrix ($P_{\mu\nu}$)	Матрица плотности	Zichlik matritsasi	$P_{\mu\nu} = \sum_{i=1} n_i C_{\mu i} C_{\nu i}$
Dipole moment	Дипольный момент	Dipol momenti	$\mu = -e \int \rho(x, y, z) r dV$
Electron affinity (A)	Электронное сродство	Elektronga moyillik	$A = E_{LUMO}, eV$
Electronic chemical potential	Электронный химический потенциал	Elektron kimyoviy potentsial	$-\mu \cong \frac{(I + A)}{2}, eV$
Electrostatic	Электростатический	Elektrostatik potentsial	

potential (ESP)	потенциал	$V(\mathbf{r}) = \sum_A Z_A / \mathbf{R}_A - \mathbf{r} - \int \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' / \mathbf{r}' - \mathbf{r} $	
FMO	ГМО	ChegMO	Chegaraviy MO lar (YuBMO va QBMO)
FED	ГЭП	ChegEZ	Chegaraviy (MO lardagi) elektron zichlik
FULL CI	ПКВ	TKT	To'liq kombinatsion ta'sirlashuv
HOMO	ВЗМО	YuBMO	Yuqori band MO
Ionization potential (I)	Потенциал ионизации	Ionlanish potentsiali	$I = -E_{\text{HOMO}}, \text{ eV}$
LUMO	НСМО	QBMO	Quyi bo'sh (bog'lanmagan) MO
MO	МО	МО	Molekulyar orbital
MO LCAO	МО ЛКАО	МО АОChK	MO lar AO larning chiziqli kombinatsiyasi
MAE	CAO	O'AX	O'rtacha absolyut xatolik
MD	МД	MD	Molekulyar dinamika
MM	ММ	MM	Molekulyar mexanika
PCM	ПКМ	QKM	Qutblangan kontinuyal model
QSAR	КССА	SFMB	Struktura-faollik miqdoriy bog'liqligi

QSPR	KCCC	SXMB	Struktura-xossa miqdoriy bog'liqligi
QM	KM	KM	Kvant mexanikasi
RHF	OХФ	ChgXF	Cheklangan Xartri-Fok (usuli)
RMSE	CKO	O'KX	O'rtacha kvadratik atolik
Self-Consistent Field (SCF) method	CCП	O'MM	O'zaro muvofiqlashgan maydon
UHF	HХФ	ChmgXF	Cheklanmagan Xartri-Fok (usuli)
Zero-point vibrational energy (ZPVE)	Энергия колебаний нулевой точки (ZPVE)	Nol nuqtali tebranish energiyasi (ZPVE)	Molekulaning absolyut nol (0 K) kelvindagi tebranish energiyasi. $E_{\text{vib}}(0) = (1/2)h \sum_i \nu_i$

Foydalanilgan adabiyotlar

1. В.Ф. Травень. Электронная структура и свойства органических молекул. Москва, химия, 1989, 384 с.
2. Т. Кларк. Компьютерная химия. Москва, Мир, 1990, 383 с.
3. J.V. Foresman, A. Frisch. Exploring Chemistry with electronic Structure Methods. Gaussian, Pittsburg, PA. 1996.
4. В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. Теория строения молекул. Феникс, Ростов-на-Дону, 1997, 560 с.
5. Е.С. Апостолова, А.И. Михайлюк, В.Г. Цирельсон. Квантово-химическое описание реакций. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1999, 61 с.
6. В.А. Блатов, А.П. Шевченко. Методы компьютерной химии и комплекс программ HYPERCHEM. Самара, Изд-во Самарский университет, 1999.
7. Alan Hiechliffe. Modelling Molecular Structures, John Wiley, England, 2000, p.336
8. D.C. Young. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to real-World Problems. Wiley Interscience, 2001, p.381.
9. C. Stan Tsai. An introduction to computational biochemistry. John Wiley, New York, 2002, p.368
10. E. Lewards. Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic publisher, New-York, 2004, P.472.
11. Е.В. Бутырская. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GausVeiw. Москва, Салон-Пресс, 2011, 224 с.
12. J.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models. John Wiley, 2004, p.596.
13. Г.И. Кобзев. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004.- 150 с.
14. В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие. Самара, Универс-групп, 2005, 32 с.
15. М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. Компьютерная химия. Москва, Солон-Пресс, 2005, 536 с.
16. О.Х. Полещук, Д.М. Кижнер. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТГПУ, 2006. – 146 с.

17. В. Б. Кобычев. Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем : учеб.-метод. Пособие. Иркутск : Иркут. гос. ун-т, 2006. – 87 с.
18. Ш.А. Қурбонбаева. Бетулин ва унинг хосилаларини математик моделлаш. Малакавий битирув иши. 2014.

ANNOTATSIYA

Ushbu o'quv qo'llanma "Kimyo" va "Kimyo o'qitish metodikasi" ta'lim yo'nalishi talabalari, kimyo fani o'qituvchilari, tayanch doktorant va yosh ilmiy xodimlar uchun mo'ljallangan. O'quv qo'llanma Davlat ta'lim standartlari talablari va fanning namunaviy o'quv dasturi asosida yozilgan bo'lib, unda kimyoni o'qitishda va ilmiy izlanishlarda kompyuter dasturlarini qo'llash yoritilgan. O'quv qo'llanmada kimyoviy birikmalarning fazoviy tuzilishi, elektron va energetik xarakteristikalarini, shuningdek, spektral parametrlarini zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblash majmualarida o'rganish bo'yicha ko'rsatmalar keltirilgan.

АННОТАЦИЯ

Данное учебное пособие предназначено для студентов направления «Химия» и «Методика преподавания химии», а также для учителей химии, аспирантам и молодых научных исследователей. Учебное пособие написано в соответствии с требованиями государственных образовательных стандартов и типовой учебной программы, которая охватывает использование компьютерных программ в научных исследованиях и в преподавании химии. В учебнике приведены рекомендации по исследованию структуры, электронных и энергетических характеристик химических соединений, а также спектральных параметров современными квантово-химическими вычислительными комплексами.

ANNOTATION

This tutorial is intended for students in the field of "Chemistry" and "Methods of Teaching Chemistry", as well as for chemistry teachers, graduate students and young scientific researchers. The manual is written in accordance with the requirements of state educational standards and a standard curriculum that covers the use of computer programs in scientific research and in the teaching of chemistry. The textbook provides recommendations on the study of the structure, electronic and energy characteristics of chemical compounds, as well as spectral parameters of modern quantum-chemical computing complexes.

Mundarija

So‘z boshi		4
I bob	Kompyuter kimyo va kimyo ta’limi	5
1.1.	Kompyuter kimyoning fan sifatida shakllanishi	5
1.2.	Kimyo ta’limida kompyuter dasturlarining o‘rni	8
1.3.	Kimyoga oid elektron bazalar	12
II bob	Hisoblashlarning empirik usullari	15
2.1.	Molekulyar mexanika	15
2.2.	Molekulyar dinamika	23
III bob	Kvant-kimyoviy hisoblash usullari	28
3.1.	Yarim empirik hisoblash usullari	29
3.2.	Hisoblashning noempirik (ab initio) usullari	35
IV bob	Zichlik funksionali nazariyasi	45
V bob	Kimyoda qo‘llaniladigan hisoblash majmualari	50
VI bob	Kvant-kimyoviy hisoblash bayonnomalarini tuzish qoidalari	54
6.1.	Tizim zaryadi va spin multipletligi	54
6.2.	Geometriyani maqbullashtirishda qo‘llaniladigan algoritmlar	55
6.3.	Kvant-kimyoviy hisoblarda erituvchi ta’sirini inobatga olish usullari	60
VII bob	In Silico - birikmalarning biologik faolligini nazariy baholash usullari	64
7.1.	PASS dasturi	64
7.2.	QSAR/QSPR - Quantitative Structure - Activity/Property Relationship Birikma tuzilishi va biologik faollik (xossa) orasidagi miqdoriy bog‘liqlik	65
7.3.	Molekulyar doking va virtual skrining	68
VIII bob	Amaliy ko‘rsatmalar	72
8.1.	Dastlabki geometriyalarni hosil qilish usullari	72
8.2	Yordamchi dasturlar (interfeyslar)	82
8.3.	Atom zaryadlarini va birikma spektrlarni hisoblash usullari	92
8.4.	Organik birikmalarni modellashtirish bo‘yicha ko‘rsatmalar	119
8.5.	Metalloorganik birikmalarni modellashtirish bo‘yicha amaliy ko‘rsatmalar	140
IX Bob	Kimyoviy tajribalar natijalarini baholash.	144

	Hisoblashlardagi xatolik turlari va ularni qayta ishlash	
	Amaliyot uchun vazifalar	147
	Mavzularni mustahkamlash uchun testlar	150
	Ayrim atamalarning ingliz, rus va o‘zbek tillaridagi qisqartmalari va ularning izohlari	165
	Foydalanilgan adabiyotlar	169

Содержание

Предисловие		
Глава I	Компьютерная химия и химическое образование	
1.1.	Становление компьютерной химии как науки	
1.2.	Роль компьютерных программ в химическом образовании	
1.3.	Электронные базы данных по химии	
Глава II	Эмпирические методы расчета	
2.1.	Молекуляр механика	
2.2.	Молекуляр динамика	
Глава III	Квантово-химические методы расчета	
3.1.	Полуэмпирические методы расчета	
3.2.	Неэмпирические методы расчета (ab initio)	
Глава IV	Теория функционала плотности	
Глава V	Вычислительные комплексы, используемые в химии	
Глава VI	Правила составления протокола квантово-химических расчетов	
6.1.	Заряд системы и спиновая мультиплетность	
6.2.	Алгоритмы, используемые в оптимизации геометрии	
6.3.	Методы учета эффекта растворителя в квантово-химических расчетах	
Глава VII	In Silico - методы теоретической оценки биологической активности соединений	
7.1.	Программа PASS	
7.2.	QSAR/QSPR- Количественная связь между структурой соединения и биологической активностью	
7.3.	Молекулярный докинг и виртуальный скрининг	
Глава VIII	Практическое указание	
8.1.	Методы генерации исходных геометрий	
8.2.	Вспомогательные программы (интерфейсы)	
8.3.	Методы расчета распределения заряда на атомах и спектров соединений	
8.4.	Указания по моделированию органических соединений	

8.5.	Указания по моделированию металлоорганических соединений	
Глава IX	Оценка результатов химических экспериментов. Виды ошибок в расчетах и их обработка	
	Словарь некоторых терминов	
	Использованная литература	

Contents

Preface		
Chapter I	Computer Chemistry and Chemical Education	
1.1.	The formation of computer chemistry as a science	
1.2.	The role of computer programs in chemical education	
1.3.	Elektronic Chemistry Databases	
Глава II	Empirical Calculation Methods	
2.1.	Molecular mechanics	
2.2.	Molecular dynamics	
Глава III	Quantum chemical calculation methods	
3.1.	Semi-empirical calculation methods	
3.2.	Non-empirical calculation methods (ab initio)	
Глава IV	Density functional theory	
Глава V	Computational program packages used in chemistry	
Глава VI	Rules for compiling a protocol of quantum chemical calculations	
6.1.	System charge and spin multiplicity	
6.2.	Algorithms Used in Geometry Optimization	
6.3.	Methods for taking into account the solvent effect in quantum chemical calculations	
Глава VII	In Silico - methods for theoretical prediction of the biological activity of compounds	
7.1.	The PASS program	
7.2.	QSAR/QSPR- Quantitative relationship between compound structure and biological activity	
7.3.	Molecular Docking and Virtual Screening	
Глава VIII	Practical guidance	
8.1.	Initial Geometry Generation Methods	
8.2.	Supporting programs (interfaces)	
8.3.	Methods for calculating atomic charge distributions and spectra of compound	
8.4.	Guidelines for Modeling Organic Compounds	
8.5.	Guidelines for Modeling Metal Organic Compounds	
Глава IX	Evaluation of the results of chemical experiments. Types of errors in the calculations and their processing	
	Glossary of some terms	
	References	

