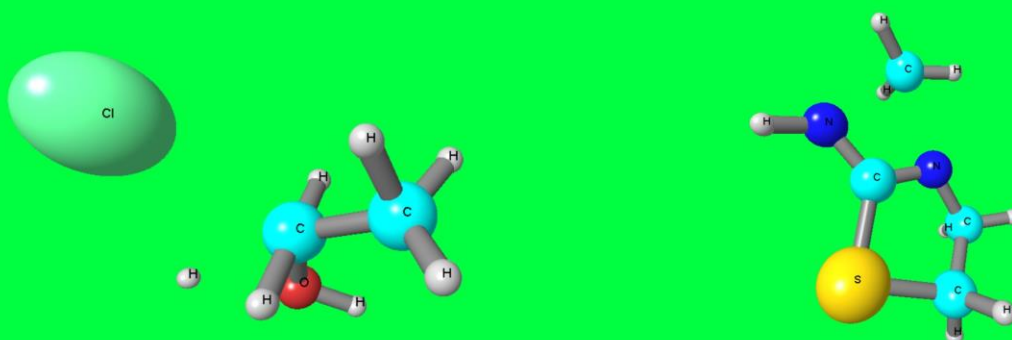
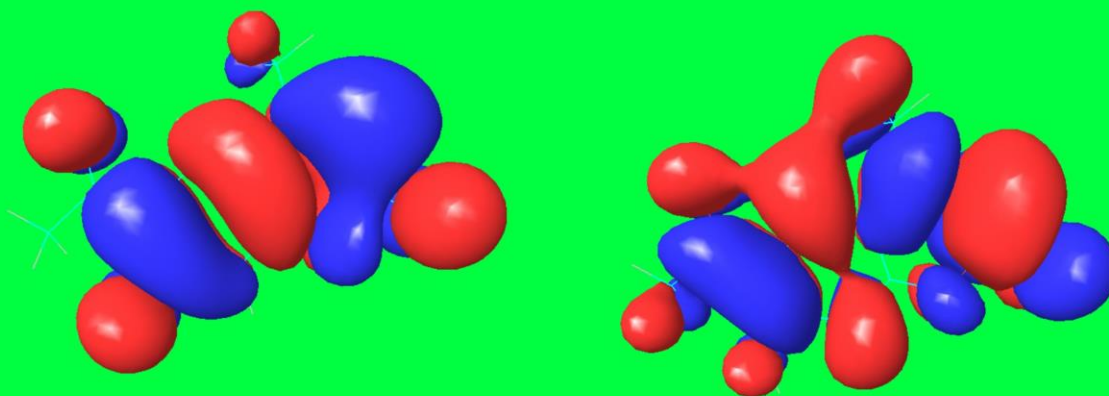


A.G. Yeshimbetov, X.S. Toshov, A.X. Xaitbayev, S.A Mauvlyanov



KOMPYUTER KIMYO



TOSHKENT

Mundarija

Kirish

Kvant-mexanikasining asosiy tenglamasi

Atom orbitallar va molekulyar orbitallar

Sleyter va Gaussian tipidagi orbitallar

Xartri-Fok-Rutan tenglamasi

Yarim empirik hisoblash usullari

Hisoblashning noempirik usullari

Funksional zichlik nazariyasi (DFT)

Hisoblashlarning empirik usullari

Molekulyar mexanika usullari

Molekulyar dinamika

Sistema zaryadi va spin multipletligi

Geometriyani muqobillash va muqobillash algoritmlari

Yordamchi majmualar (interfeyslar) va ularda input fayllarni tayyorlash

Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari

Hisoblashlarda muhit ta'sirini inobatga olish usullari

Atom zaryadlarini hisoblash usullari

Tautomerlarni va proton ko'chishi o'rganish.

Konformatsion izlanishlar

YaMR siljishlarni o'rganish

IQ-spektrlar hisobi

UB va ko'rinuvchi spektrlar hisobi

Birikmalarning reaksiyon qobiliyatini o'rganish

Reaksiyalarni modellashtirish. O'tish holati

QSAR

Molekulyar doking va virtual skrining

Natijalarni qayta ishlash. Hisoblashlardagi xatolik turlari va ularni qayta ishlash

Amaliyot uchun vazifalar

Savollar

Ilovalar

Inglizcha atamalar izohi

Kirish

Kompyuter kimyo - kimyoning informatsion texnologiyalarsiz tasavvur qilish qiyin bo'lgan sohasidir. Ushbu fan kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan cheklanib qolmasdan o'z ichiga empirik, yarimempirik 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. Uning yuzaga kelishida kvant mexanikasi va kvant-kimyo fanlaridagi yutuqlar bevosita sababchi bo'lgan.

Kvant-kimyo fani kimyoning ancha yosh sohalaridan biri hisoblanadi. Kanadalik olim, Errol Rewals "Computational chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics (2003)" kitobida yozishicha, kvant-mexanikasining paydo bo'lishida Shredinger tenglamasi sabab bo'lgan bo'lsa, ushbu tenglamaning Hyukkel tomonidan sodda ko'rinishda kimyoga kirishi kvant-kimyo faning shakllanishiga sabab bo'lgan. Xartri, Fok va Rutan tomonidan taklif qilingan Shredinger to'lqin tenglamasining yechimi bugungi kundagi an'anaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullarining asosini tashkil qildi. Ushbu fanning shakllanishida Hund, Malliken, Lauvdin, Sleyter, Popl, Parizer, Dyuar va boshqa olimlar muhim ro'l o'ynagan. Fukui birikmalarning reaksiya qobiliyatini baholashda chegaraviy molekulyar orbitallar muhim ahamiyat kasb qilishini aniqladi va 1981 yilda Hoffman bilan birgalikda Nobel mukofoti sovrindori bo'lishgan.

Valter Kon tomonidan funksional zichlik nazariyasining (FZN) takomillashtirilishi kompyuter kimyoda keskin burilish yasadi. Shu sababli, V. Kon va J. Popl 1998 yilda mos ravishda funksional zichlik nazariyasi va Gaussian hisoblash majmuasi uchun Nobel mukofoti sovrindori bo'lishgan.

Korvin Xansh tomonidan asos solingan QSAR sohasi kompyuter kimyoda birikmalarning tuzilish formulalari asosida yangi parametrlarning aniqlanishiga va

ularning biologik faollikni bashorat qilishda qo'llanilishiga olib keldi. Yangi tipdagi hisoblash majmualarining yaratilishiga sabab bo'ldi.

 <p>Ervin Shredinger (1887-1961)</p>	 <p>Duglas Reyner Xartri (1897-1958)</p>	 <p>Vladimir Aleksandrovich Fok (1898-1974)</p>
 <p>Klemens Rutan</p>	 <p>Robert Malliken (1896-1986)</p>	 <p>Per Olov Lauvdin (1916-2000)</p>

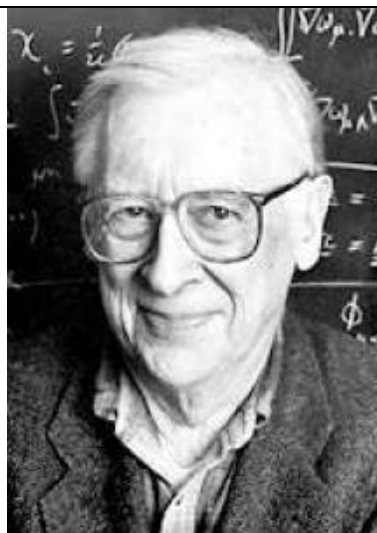
Bugungi kunda, informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo'llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Informatsion texnologiyalar rivojlanishi tarixiga bog'liq holda yaqin o'tmishga nazar solsak, 1960-1970 yillarda bitta hisoblash usuli bitta majmuani tashkil qilgan. IBM370/195, CDC7600 va UNIVAC1110 kompyuterlari sekundiga 500 ming -2 million (o'rtacha 10^5) operatsiya bajargan. Ushbu kompyuterlarda bitta hisoblash usulida berilgan geometriyani muqobillamasdan (optimizasiya qilmasdan) hisoblashlar bajarilgan. Birikmaning umumiy energiyasi, dipol momenti, atomlardagi zaryad taqsimotlari, orbital energiyalari va shu kabi

kattaliklar aniqlangan. Lekin, geometriya muqobillangandan keyin - birikma energetik (global) minimum holatida aniqlangan kattaliklar tajribaga yaqin bo'ladi.

1970 yillardan boshlab bir necha 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) programmalar yaratilgan. 1975-1985 yillarda kvant-kimyoviy hisoblashlarga bag'ishlangan bir nechta kitoblar chop etildi. Shulardan, 1985 yilda Tim Klark "Kompyuter kimyo" (The Handbook of Computational Chemistry) monografiyasi shakllanib ulgurgan kompyuter kimyo faning yanayam rivojlanishiga sabab bo'ldi. Bugungi, zamonaviy shaxsiy kompyuterlar sekundiga milliard (10^9) o'p'etatsiya bajaradi. Supercomputerlar esa sekundiga kvadrillion (10^{15}) operatsiya bajarishga qodir.





Jon Sleyter
(1900-1976)



Jon Popl
(1925-2004)



Walter Kohn

		<p><i>Xund, Xyukkel, Pirson, Parr, Klopman, Дьюар, R. Hoffmann</i></p>
<p><i>Corwin Herman Hansch</i> <i>(1918 – 2011)</i> <i>Korvin Xansh</i></p>	<p>Kenichi Fukui (1918-1998). (Nobel 1981, R. Hoffmann)</p> <p><i>Fukui</i></p>	

Kompyuter kimyo chet ellarda “Computational chemistry”, “Molecular modeling” 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.

Kvant-kimyoviy programmalar 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 programma.

Foydalanuvchi hisoblashni qaysi programmada va qanday qilib o’tkazganligini ilmiy ishida keltirishi lozim. Yana shuningdek, kvant-kimyoviy hisoblashlar ma’lum bir maqsadga qaratilgan va natijalar izohlanib, aniq xulosalar kertilgan bo’lishi kerak.

Kvant-mexanikasining asosiy tenglamasi

Kvant-mexanika qoidalariga muvofiq, molekulaning tuzilishi va xususiyatlari uning to'liq funksiyalari (Ψ) orqali aniqlanishi mumkin. To'liq funksiya kvant-mexanikasining asosiy tenglamasi hisoblangan Shredinger tenglamasi asosida hisoblab topilishi mumkin:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Ma'lumki, Shredinger tenglamasi faqat bir elektronli sistemalar (H , H_2^+ va He^+) uchun yechimga ega.

Klassik mexanikada x o'qi bo'ylab xarakatlanayotgan zarrachaning umumiy energiyasi $E=T+U$ ifoda bilan topiladi. Kvant mexanikasida esa uning umumiy energiyasi gamiltonian operatori (H) yordamida aniqlanadi:

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) + U \quad (2)$$

bu yerda, U -potensial energiya bo'lib, klassik mexanika va kvant mexanikasida z zaryadli zarrachaning yadro yaqinidagi potensial energiyasi $-ze^2/r$ ifoda bilan aniqlanadi. 2-Tenglamaning birinchi qismi kinetik energiyani ifodalaydi:

$$-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\left(\frac{d^2}{dx^2}\right) = T$$

Elektronning harakati koordinatalar o'qining hamma qismida qaraladigan bo'lsa 2-chi ifoda quyidagi ko'rinishga keladi:

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}\right) + U$$

yoki

$$H = -\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m}\right)\Delta + U$$

bu yerda Δ -Laplas operatori.

3-Tenglamaning yechimi qutbli koordinatalar sistemasida (r, θ, φ) ifodalanuvchi atom funksiyalari hisoblanadi:

$$\chi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4)$$

Bu funksiyada R_{nl} - n va l kvant sonlari bilan aniqlanadigan radial qism, Y_{lm} - l va m kvant sonlari bilan aniqlanadigan burchak qism.

H atomi uchun Shredinger tenglamasining aniq yechimi asosida topilgan ayrim χ_{nlm} funksiya quyida keltirilgan:

$$\chi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-\rho} \quad 1s\text{-orbital}$$

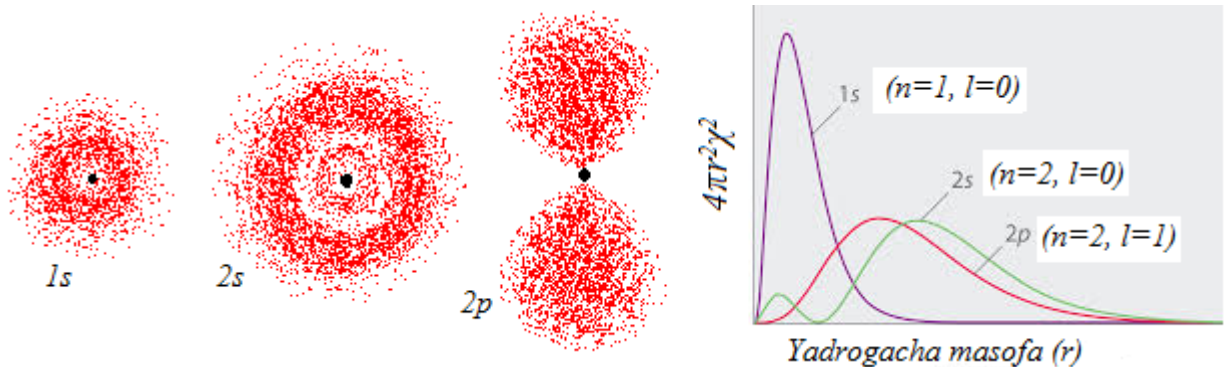
$$\chi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2} \quad 2s\text{-orbital}$$

$$\chi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \cos \theta \quad 2p_z\text{-orbital}$$

$$\chi_{211} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2} \sin \theta \cos \theta \quad 2p_x\text{-orbital,}$$

$$\rho = zr/a_0, \quad a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 me^2}$$

Sferik (sharsimon) bulutda elektron zichlik χ^2 hosilasi deb olinsa, uning maydoni $4\pi r^2$ -ga teng. Elektron zichlikning ($4\pi r^2 \chi^2$) yadrogacha masofaga (r) bog'liqlik grafigi tuzilganda 1s elektron uchun Bor radiusiga teng masofada ($r=0.53 \text{ \AA}$) elektron zichlik maksimal ekanligi topilgan (2s uchun $r=2.5 \text{ \AA}$).



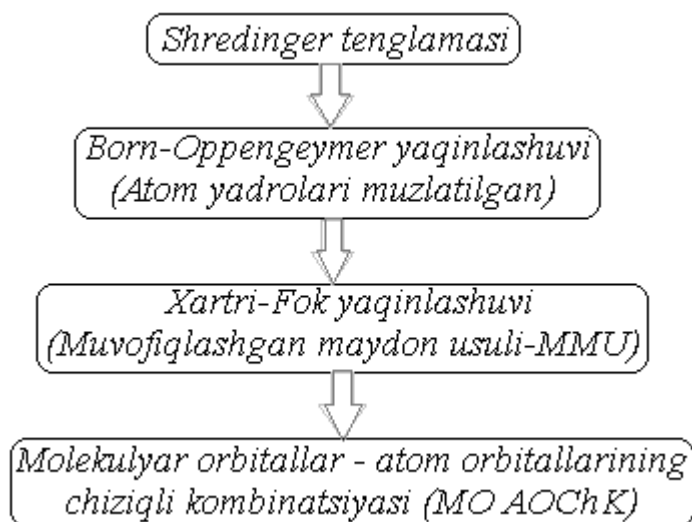
-Rasm. $4\pi r^2 \chi^2$ -r bog'likligini ifodalovchi grafik (o'ngda).

Vodorod atomining to'liqin funksiyasi ko'p elektronli sistemalarda elektronlararo tasirlashuvni (e^2/r_{ij}) inobatga olmaganligi uchun elektron holatini to'liq ifodalay olmaydi. Ushbu ta'sirlashuvni inobatga olgandan keyin 3-tenglamadagi energiya operatori H quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$H = \left[-\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \sum_{i=1}^n \Delta_i - \sum_i \frac{ze^2}{r_i} + \sum_{i \neq j} \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \quad (5)$$

Bunday ko'rinishdagi operatorlar molekulara'ro ta'sirlarni baholashi uchun bir vaqtning o'zida ko'p (birdan ortiq) elektronlarning koordinatalariga bogliq va bu Shredinger tenglamasining aniq yechimini cheklaydi.

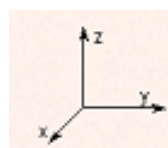
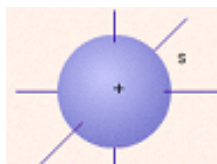
Shuning uchun ham, Shredinger tenglamasi ko'p elektronli sistemalar uchun bir necha yondoshuvlar asosida yechiladi:



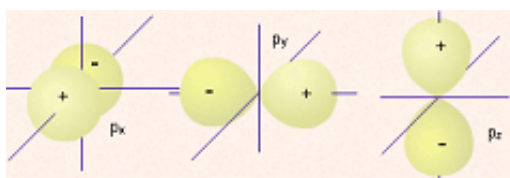
Atom orbitallar va molekulyar orbitallar

Maktab kimyosidan ma'lumki, yadro atrofidagi elektronning bo'lish ehtimolligi eng ko'p (~90%) bo'lgan fazo orbital deyiladi.

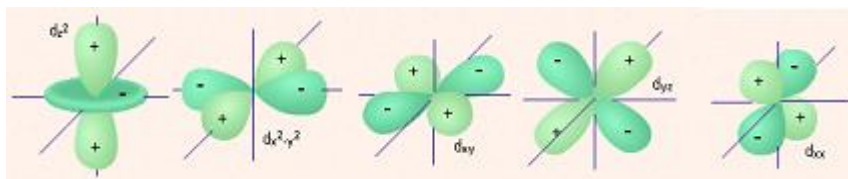
s-orbital (bitta):



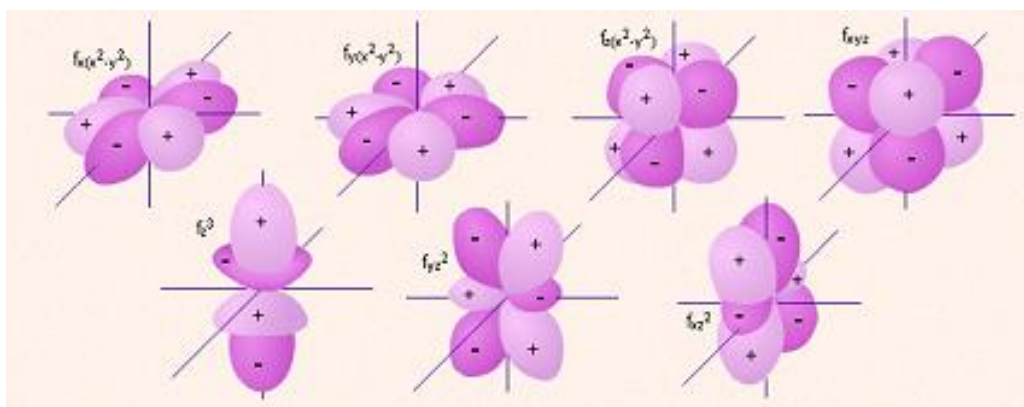
p-orbitallar uchta - $p(x)$,
 $p(y)$, $p(z)$:



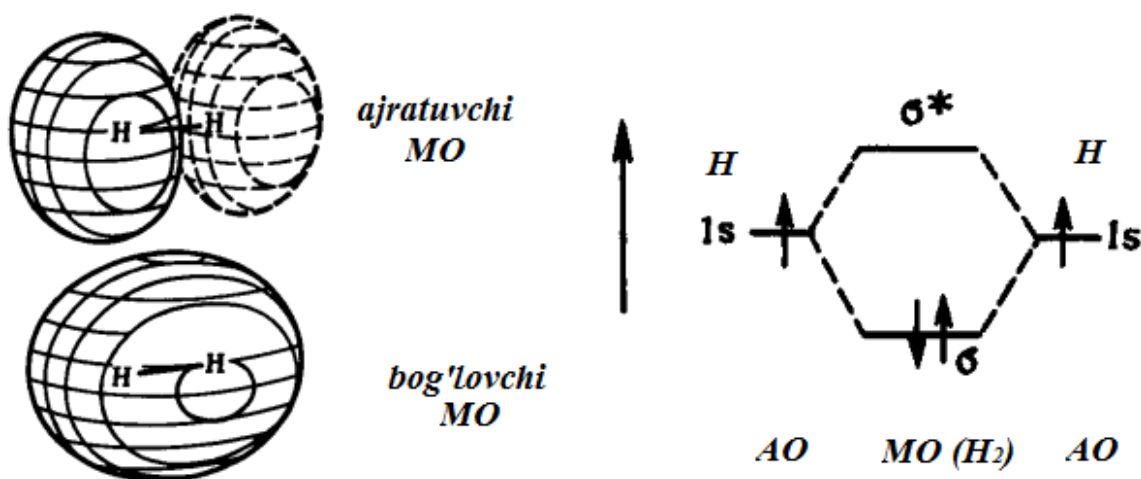
d-orbitallar beshta - $d(z^2)$, $d(x^2-y^2)$, $d(xy)$,
 $d(yz)$, $d(zx)$:



f-orbitallar yettita - $f_x(x^2-y^2)$, $f_y(x^2-y^2)$, $f_z(x^2-y^2)$, $f(xyz)$, $f(z^3)$, $f(yz^2)$, $f(xz^2)$:

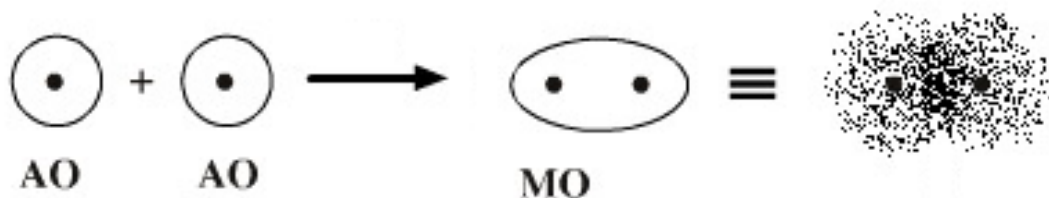


H₂ molekulasida MO-li ikkita H s-AO-larining chiziqli kombinatsiyasi ko'rinishida (MO AOChK) hosil qilinadi. Molekuladagi AO-lar o'zaro qoplanishidan bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitallarni (MO) hosil qiladi.

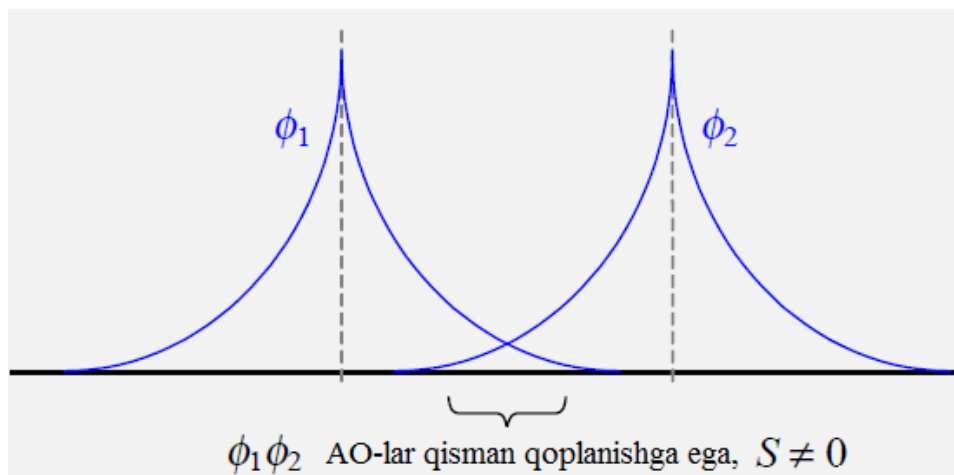


-Rasm. Ikkita vodorod atomidan bog'lovchi va ajratuvchi MO-lar hosil bo'lishi.

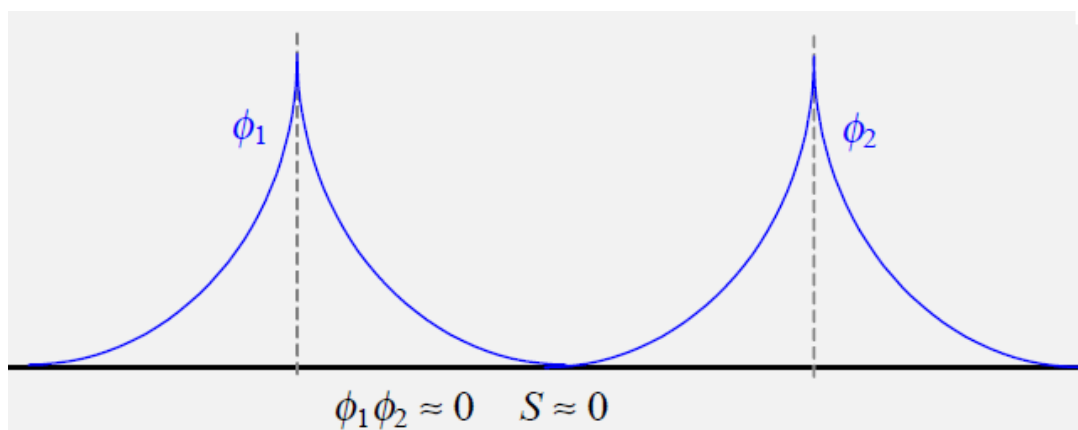
Ikkita vodorod atomining s-elektronlari qoplanishidan hosil bo'lgan H₂ elektron taqsimoti quyidagicha:



Birinchi H atomi s-elektronini ϕ_1 2-chi H atomi s-elektronini ϕ_2 funksiyalar bilan belgilab olsak AO-lar qoplanishini ifodalovchi $\phi_1\phi_2$ funksiya diagrammasi quyidagicha bo'ladi:



Hisoblashlarda AO-lar qoplanishini ifodalovchi integral - qoplanish integrali (S). Qoplanish yuzaga kelmagan holatlarda $\phi_1\phi_2$ funksiya nolga teng.



Sleyter va Gaussian tipidagi atom orbitallar

Atom funksiyalarini ifodalovchi 4-tenglamaning radial qismini aks ettiradigan tenglamani Sleyter taklif qilgan (shundan kelib chiqqan holda Sleyter tipidagi orbital –STO deyiladi):

$$\chi_{\zeta_{nl}l}^{\zeta} = R_{\zeta_{nl}l}^{STO}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

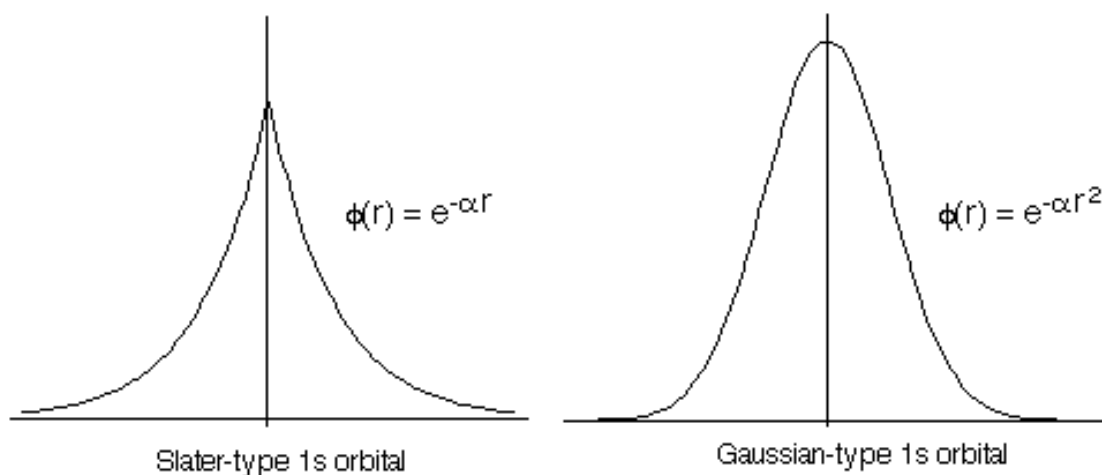
$$R_{\zeta_{nl}}^{STO} = \frac{(2\zeta_{nl})^{3/2}}{\sqrt{(2l+1)!}} (2\zeta_{nl}r)^l \exp(-\zeta_{nl}r)$$

bu yerda, ζ - Sleyter eksponentasi. Eksponentalar son qiymati orbital o'lchamlarini aniqlab beradi.

Hisoblashlarda tegishli integrallar Sleyter tenglamasi o'rniga Gaussian tipidagi orbitallarni (GTO) qo'llaganda ancha tez yechilishi aniqlangan:

$$\chi_{nlm}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{GTO}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$R_{nl}^{GTO}(r) = \frac{2(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{2^{2n-l-2}}{(4n-2l-3)!!}} \times (\sqrt{2\alpha}r)^{2n-l-2} \exp(-\alpha r^2)$$



Xartri-Fok-Rutan tenglamasi

Koordinata qismlari (MO-lar) atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyalari (AOChK) ko'rinishidan tashkil topgan va to'lqin funksiya (Ψ) qiymati spin – orbitallarining antisimmetrik hosilasi ko'rinishida yozilishi asosidagi kvant-mexanik usullar keng tarqalgan. Yadroning holati muzlatilgan (Born-Oppengeymer yaqinlashuvi) deb hisoblaniladi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar algebraik tenglamalar tizimidan tashkil topgan *Xartri-Fok-Rutan* tenglamasi (8)

asosida hisoblab topiluvchi MO bo'yicha atom orbitallarining taqsimlanish koeffisientini topish asosida amalga oshiriladi.

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0 \quad (8),$$

Bu yerda, $F_{ij} = F'_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} (\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle)$; S_{ij} — χ_i va χ_j atom orbitallarining qoplanish integrali; F'_{ij} — bir elektronli gamiltonianning matritsa elementlari. U elektronlarning kinetik energiyasini va electron 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:

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

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

Chiziqli bo'lmagan 8 tenglamalar sistemasini yechishda muvofiqlashgan maydon usuli qo'llaniladi. Unga ko'ra nolinci yondoshuv sifatida ixtiyoriy C_{mi} koeffisientlar majmuasi olinadi va u asosida F_{ij} matritsasi tuziladi. Tuzilgan matritsa asosida 8 tenglama yechilib yangi F_{ij} matritsasi koeffisientlari aniqlanadi. Bu holat F_{ij} matritsasi elementlari va C_{mi} koeffisientlari o'zgarmas bo'lib qolguncha davom etadi.

Xartri-Fok-Rutan tenglamasi yechimlariga nisbatan yondoshuvlarga bog'liq holatda kvant-kimyoviy usullar noempirik (*ab initio*) va yarim empirik turlarga ajratiladi.

Noempirik usullar XFR tenglamasining qat'iy yechimlariga asoslangan. Hisoblashlar davomida molekula tarkibidagi barcha elektronlar va elektronlararo o'zaro ta'sirlashish integrallari hisobga olinadi. *Ab initio* usulida hisoblashlarning muhim tomonlaridan biri MO-larda taqsimlanuvchi basis AO -lar turini tanlashdan iborat. *Ab initio* usullarining kamchiliklaridan biri ko'p atomli (30-dan ortiq atomli) birikmalarda katta basis to'plamlari tanlanganda hisoblash vaqtining sezilarli darajada ko'pligi bilan bog'liqdir.

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 hisoblaniladi. Bu ko'rinishdagi soddalashtirishlarning o'rni 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 muvafaq 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 rol 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).

Nol holatdagi differensial qoplanish (NDQ) yaqinlashuvining asosiy maqsadi –hisoblashlarni sezilarli darajada soddalashtirishga qaratilgan. NDQ yaqinlashuvining ikki elektronli integralga tadbiq 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 keladi.

NDQ yaqinlashuviga asoslangan usullardan biri, 1965 yilda J. Popl tomonidan yaratilgan *CNDO* (*Complete Neglet 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 toppish ehtimoliyatiga 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'pchilik ikki elektronli integrallarning 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 (J) - elektronlar-yadrolar, elektronlar-elektronlar kabi elektrostatik ta'sirlarni xarakterlaydi. A atomga tegishli μ electron faqat A atom ta'sir doirasida, B atomga tegishli ν electron esa faqat B atom ta'sir doirasida holatida energiyani hisoblaydi.

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

-Jadval. CNDO usulini parametrlashda H atomi va 2-chi 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

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 aniqlangan.

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 markzli almashinuv integrallari ham inobatga olingan.

Almashinuv (rezonans) integrali (K). A va B yadrolar o'rtasidagi elektronlar almashinuvini ifodalaydi. Bir lahzada A atomga tegishli μ electron ikkinchi lahzada B atomga tegishlidir. Bir lahzada B atomga tegishli ν electron ikkinchi lahzada A atomga tegishlidir.

CNDO usulida ($\mu\mu|\nu\nu$) 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:

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

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

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

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

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

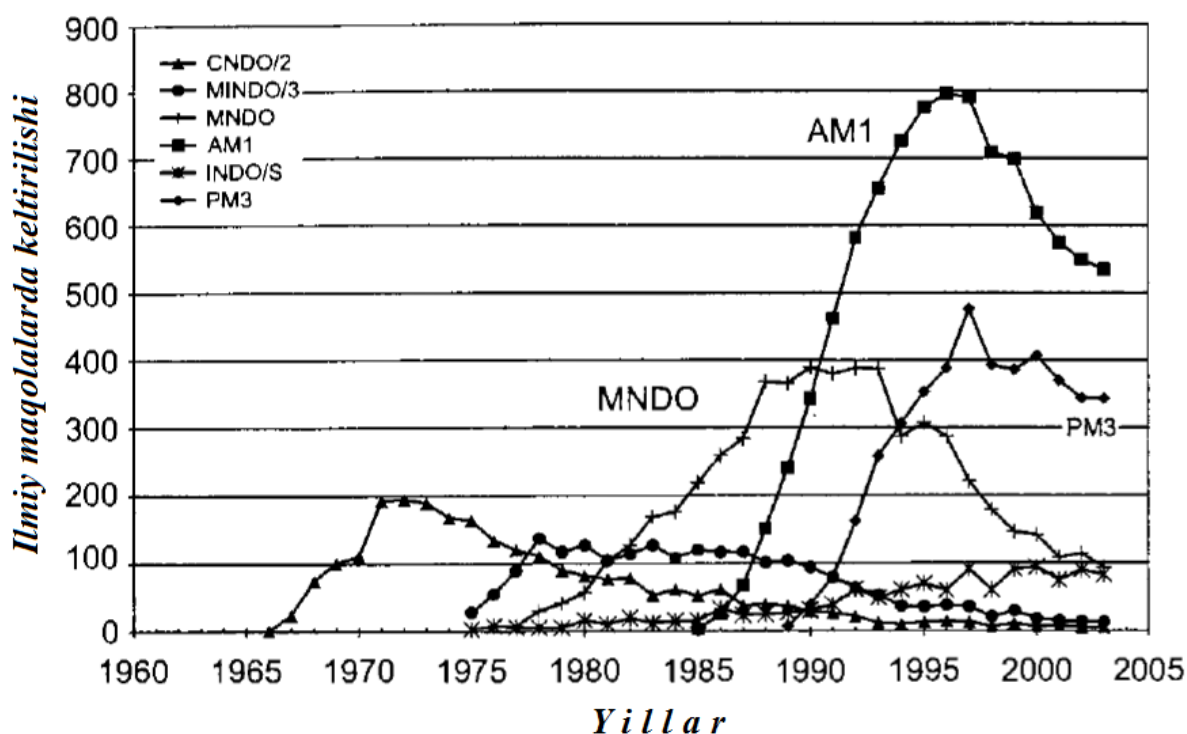
Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, CNDO va INDO usullarining elektron (UB/ko'rinuvch) spektrlarni tavsiflash uchun yaratilgan variantlari, mos ravishda CNDO/S va INDO/S –lar hozirgacha o'z ahamiyatini yo'qotmagan.

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 foydalanilib kelindi. Bu usullar organik birikmalarning xosil bo'lish issiqligi qiymatini va geometrik ko'rsatkichlarini baholash uchun parametrlangan.

NDDO variantidagi usullarda A va B atomlar dagi 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	$\langle p_\pi p'_\pi p_\pi p'_\pi \rangle$



-Rasm. Yarim empirik usullar manbalarda keltirilishi.

Ko'pgina 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 komplekslarini muqobillash jarayonida RTT usuli natijalaridan ancha farq qiladigan ma'lumotlar olingan.

-Jadval. Yarim empirik usullarni yaratish jarayonida parametrlashda foydalanilgan birikmalar soni

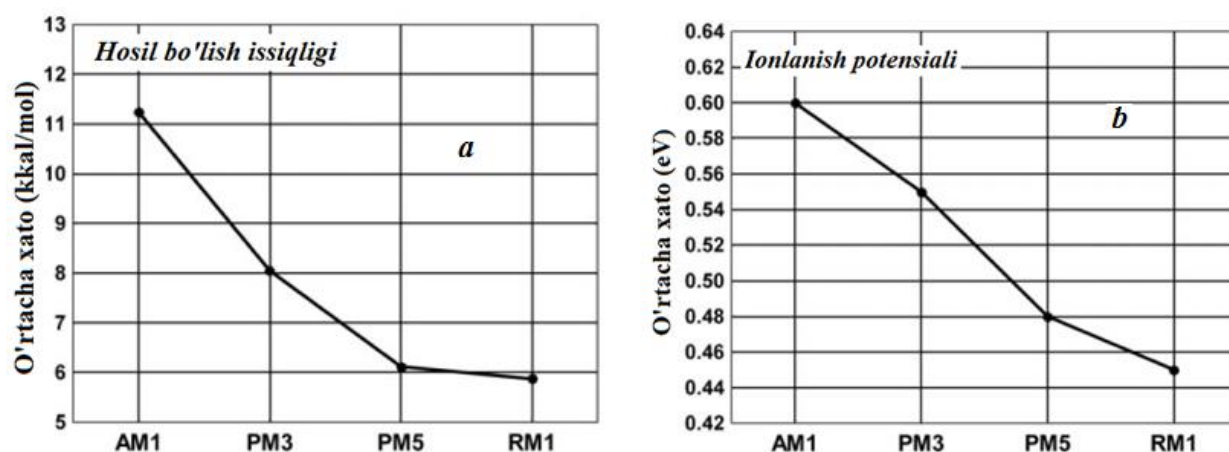
Yil	Usul	Parametrlashda qatnashgan birikmalar soni	
1977	MNDO	~39	Eksperimental kattaliklari
1985	AM1	~200	Eksperimental kattaliklari
1989	PM3	~500	Eksperimental kattaliklari
2007	PM6	>9000	Eksperimental kattaliklari & ab initio*
2012	PM7	>9000	Eksperimental kattaliklari & ab initio*

*Eksperimental natijalar bilan birgalikda ab initio usulidan foydalanilgan.

-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.



-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 koeffisientlar ($i=1-4$); ζ_s –s tipdagi STO uchun eksponenta va ζ_p –p tipdagi STO uchun eksponenta.

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

Parametr	H	C	N	O
U_{ss} (eV)	-11.96067697	-51.72556032	-70.85123715	-96.94948069
U_{pp} (eV)	-	-39.40728943	-57.97730920	-77.89092978
β_s (eV)	-5.76544469	-15.45932428	-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 (atom birlik)	1.08267366	1.85018803	2.37447159	3.17936914
ζ_p (atom birlik)	-	1.76830093	1.97812569	2.55361907

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

Hisoblashning noempirik usullari

Hisoblashlarning noempirik usullari Xartri-Fok-Rutan (XFR) tenglamalarini qat'iy tartibda yechishga asoslaniladi. Bunda hisoblash davomida molekula tarkibidagi barcha elektronlar va shuningdek, elektronlararo o'zaro ta'sirlashishlarda barcha 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 sekund vaqt ketsa noempirik usulning STO-3G basis to'plamida 45 marta ko'p, yani 4.5 sekund vaqt sarflanadi (-jadval).

-Jadval. Turli xil bazis to'plamlarida benzol molekulasi hisobi

Bazis to'plam (Basis Set)	Bazis funksiya	Energiya (a.b.)	Noldan farqli ikki elektronli integrallar soni	Vaqt (sekund)
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

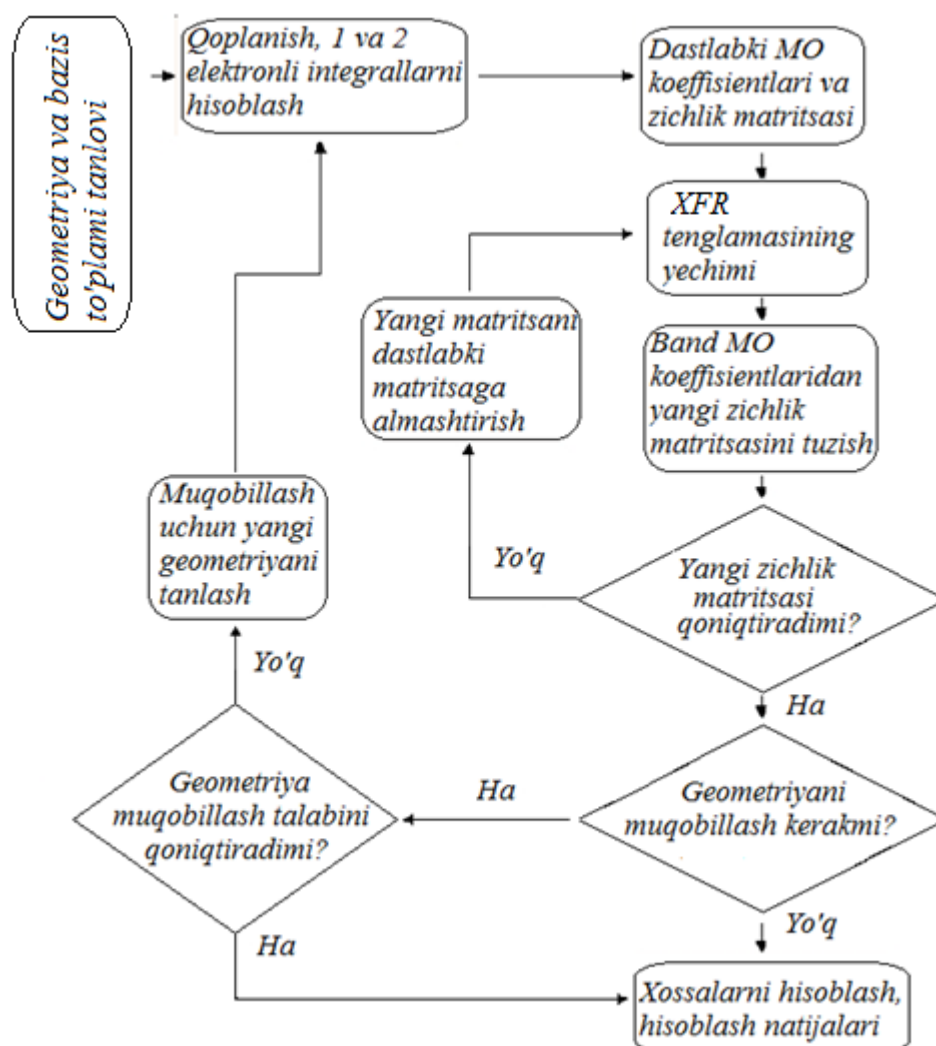
AO-lar sonini N bilan belgilab olsak, uning soni ortishi bilan ikki elektronli integrallar uchun sarflanadigan vaqt $\sim N^4$.

Ab initio usuli o'zining hisoblashlarida yetarlicha darajada ko'p sondagi hisoblash resurslarini talab qiladi. *Ab initio* atamasi Shredinger tenglamasini yechishda molekulyar tizimning noempirik holatda qarab chiqilishini nazarda tutadi va uning asosida olingan Rutan tenglamasini yechishni amalga oshiradi. Lekin, *ab initio* usullarida ayrim xolatlarda ko'p elektronli tenglamalarni echishni 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 molekulalar uchungina hisoblashlarni amalga oshirish imkonini beradi. Bunday holatlarda katta bazis to'plami yoki elektron korrelyasiyalardan 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) hisoblashlarini amalga oshiradi. Hisoblashning noempirik usullarida, yarim empirik hisoblash usullari kabi Born – Oppengeymer yaqinlashuvidan foydalaniladi, bu yaqinlashuvga muvofiq, atom yadrosi vaqt davomida harakatsiz holatda qoladi (muzlatilgan hisoblanadi) va elektron zichlikning qayta taqsimlanishi yadroning har bir qayd qilingan holati uchun bir zumda amalga oshadi. Bu holatda elektronlarning to'lqin funksiyasi yadro harakatiga bog'liqmas 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 tipidagi AO elektron zichlikning taqsimlanishi bo'yicha bir nechta Gauss funksiyalari bilan ifodalanib, 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.



-rasm. Noempirik usullarning ishlash algoritmini.

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 koeffitsientlari shunday holatda tanlanadiki, ya'ni ularning chiziqli kombinatsiyasi sleyter tipidagi orbitallar tavsiflariga yaqinlashtiriladi. Garchi, dastlab STO-2G va STO-6G sinovlardan o'tkazilgan bo'lsada, bu ko'rinishdagi bazis yig'indilardan 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 molekullarning makon bo'ylab joylashish invariantlik tavsiflari barcha uchta p – orbitallarni kamida bitta p – elektron vujudga kelishida xam 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 $2p_z$. (-jadval).

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

-Jadval. Hisoblash usullarida xar bitta atomga mos keladigan

bazis funksiyalar soni

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

Bitta tipdagi ($1s$, $2s$ va hakoza) Sleyter orbitallari uchun davriy tizimda hoxlagan qatorlar uchun approksiyalanuvchi Gauss tipdagi funksiyalar n chizikli 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-nG yig'indisini xosil qilishda boshlang'ich kombinatsiyalar tarkibida Gauss funksiyalari eksponentalarini 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

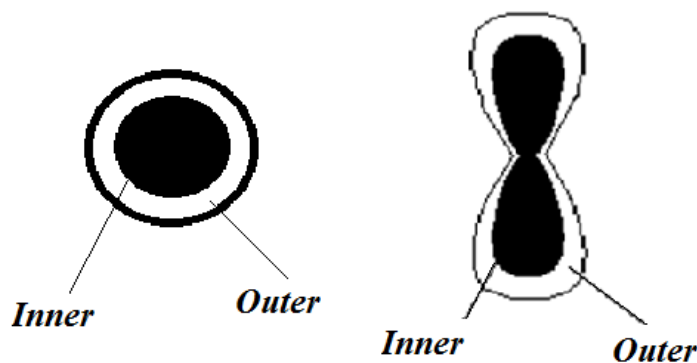
hisoblash natijalari bo'yicha tuzatishlar kiritiladi. Sleyter eksponentalar son qiymati orbital o'lchamlarini aniqlab beradi. Ushbu holat bilan masshtablarni kengaytirish ko'paytmasi izohlanadi. ζ qiymati kamayishi bilan orbitallarning diffuz tavsiflari va energiyasi qiymati ortadi. Eksponentaning yuqori 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 holatda kuzatiladi. Bu holatdagi minimal bazisda kuzatiluvchi kamchilik odatda, neytral molekular va ionlar bo'yicha solishtirma hisoblashlarni amalga oshirish natijalari yomonlashishiga olib keladi. Ushbu ko'rinishdagi manzara kuchli darajada anizotrop xususiyatga ega bo'lgan molekularlarda 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 sondagi kamchiliklari uning kichik o'lchamga egaligi va oddiyliigi 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 biekspontensial bazis to‘plamlari: 3-21G bazisi va 6-31G bazislari.

Nisbatan tezkor kompyuterlarning yaratilishi STO-3G usulining 3-21G bazis to‘plami tomonidan siqib chiqarilishiga sabab bo‘ldi va ancha yillar birikmalarning geometriyalarni muqobillashda 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 xajmdagi 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 biekspontensial (*double zeta*) bazis yig‘indilaridan foydalanish orqali erishiladi. Ushbu bazis to‘plamlarida AO ikkita qismdan–nisbatan yig‘ilgan (kompakt) ko‘rinishdagi, ichki va diffuzion tavsifga ega bo‘lgan – tashqi qismlardan tashkil topadi (rasm).



-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 tuzilishga 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 biekspontensial bazis yig‘indisida nomidan ko‘rinib turganidek, yig‘ilgan ko‘rinishdagi va diffuz holatdagi tarkibiy tashkillovchilardan faqat valent orbitallar bo‘linishi amalga oshadi. Biekspontensial 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 tashkilovchilarga – ya’ni, uchta Gauss funksiyalardan iborat bo‘lgan yig‘ilgan 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 molekulalar 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 oltita 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 molekulalar tarkibida mavjud bo'lgan valent d – orbitallarga nisbatan boshqacha qiymat kuzatiladi. SHuningdek, noempirik dasturlar tarkibida odatdagi beshta d – orbitallar qo'llanilishi imkoniyati qarab chiqiladi.

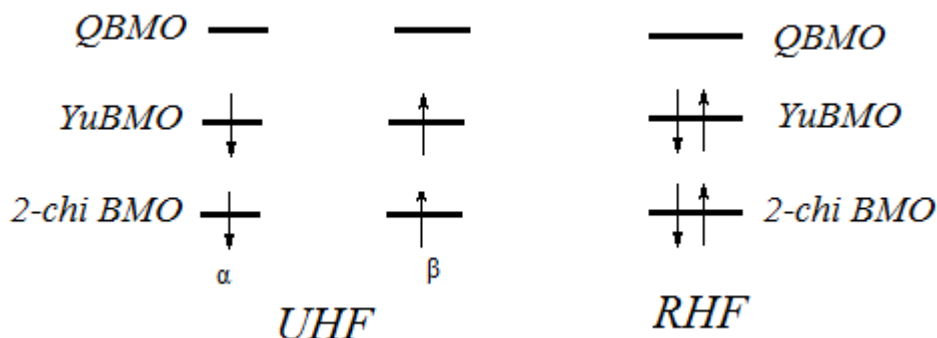
*6-31G** bazisda barcha vodorod atomlarida p – funksiyalarning qo'shilishi.* Bazis to'plamning egiluvchanlik xususiyatini oshirishda navbatdagi qadam – vodorod atomlari uchun p – funksiyani kiritishdan tashkil topadi, bu yulduzcha bilan belgilanadi, masalan – 6-31G** ko'rinishida belgilanadi, p – orbitallar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

Anionlar yoki bog'lanmagan elektron juftliklarini nisbatan aniqroq holatda tavsiflashni talab qiluvchi, molekulalarda 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 «+» simvol 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 tarkibga vodorod atomi bo'yicha s – diffuzion funksiyasi xam kiritiladi. Diffuz funksiyalar yadrodan katta uzoqlik masofasida joylashgan elektronlarni nisbatan yaxshiroq tavsiflash imkoninii 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.

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 electron 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 optimalashtirilgan bo'lsa, u holda hisoblashlar UHF/6-31G*//6-31G* ko'rinishida ifodalanadi.

Elektron korrelyasiyalar. Molekulalarning XFR usulida hisoblangan energiyasi xamisha tajribada aniqlanganidan kichik bo'ladi. Bunga ayrim ikki atomli birikmalarning dissotsialanish energiyasini misol qilishimiz mumkin.

–jadval. Ayrim ikki atomli molekularning dissotsialanish energiyasi

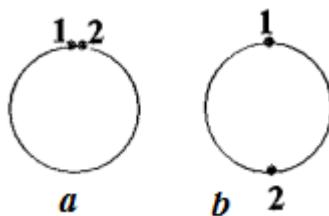
Molekula	Dissotsialanish energiyasi (E_{diss}), eV	
	Nazariy	Eksperiment
H ₂	2.65	4.75
N ₂	1.19	9.90
F ₂	-0.30	1.68

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

Yuqorida ko'rsatilgan XFR usulidagi kamchiliklar haqiqiy kulon ta'sirlashuv potentsiali (I) o'rniga o'rtalashgan potentsialning (II) olinishi bilan bog'liq.

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

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.



-Rasm.

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

$$E_{kor} = E_{aniq} - E_{XF}$$

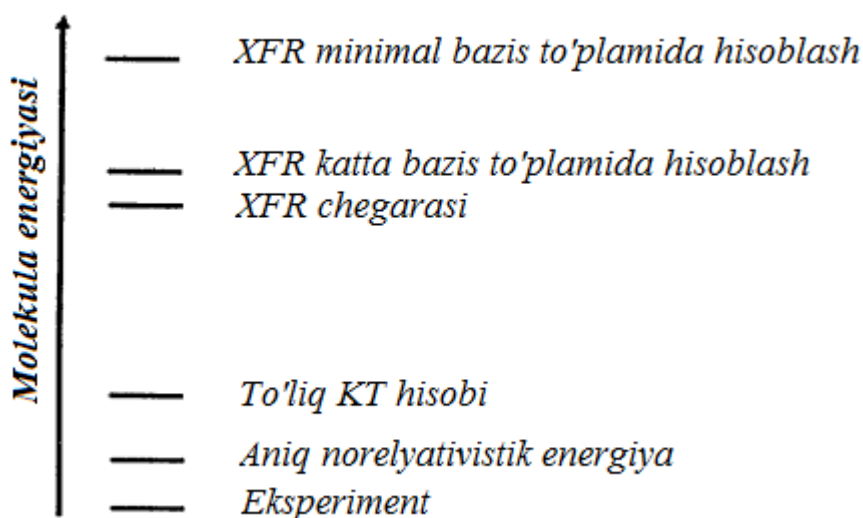
Molekulaning aniq norelyativistik energiyasi Shredinger tenglamasini relyativistik qismlarni (spin-orbital, spin-spin va boshqa ta'sirlashuvlarni) inobatga olmagan gamiltonian yordamida yechish natijasida aniqlanadi. Ayrim atom va molekular uchun aniqlangan korrelyatsion energiyalar –jadvalda keltirilgan.

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

Sistema	E_{kor} , eV	Sistema	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

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

XFR usulida to'liq KT (full configuration interaction – FULL CI) murakkab hisoblash usullarida electron korrelyasiyalarni inobatga olingan holda hisoblash aniqligi XFR chegarasidan o'tishi mumkin (-Rasm). Lekin, bu hisoblashlar ko'p atomli sistemalar uchun kompyuter xotirasi bilan bog'liq bo'lgan Van Flek katastrofasi deb nomlanuvchi muammoni yuzaga keltiradi.



-Rasm. XFR usullarining aniqlik darajasini ko'rsatuvchi diagramma.

Funksional zichlik nazariyasi

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

Bu usul asosida Kon-Shem yondoshuvi 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.

Matematika kursidan ma'lumki, funksiya biron bir sonni xuddi shunday songa yoki boshqasiga o'girish xususiyatidir. Buni kalkulyatorda 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, sistema 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-chisi (T_s), ta'sirlashmayotgan elektronlar sistemasi hisoblanishini, 2-chisi (T_c) to'ldiruvchi (korreksiya) qismni ifodalaydi (correction).

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho],$$

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

Bu yondoshuv asosida molekulyar sistemalarni xuddi XFR usulidek o'rganish imkoniyati tug'ildi, yani orbitallarni tuzish MO AOChK usulida olib

boriladi va atom orbitallarni ifodalash basis to'plamlari yordamida olib boriladi, yana shuningdek, orbitallar va ularning energiyalari MMU bilan aniqlanadi.

Funksional zichlik nazariyasida xuddi XFR tenglamasidek Kon-Shem tenglamasi mavjud:

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

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

$$|K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0.$$

Umumiy energiya XFR usulida quyidagicha topilishini inobatga olsak:

$$E_{Total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn}, \quad (111)$$

DFT usulida ham xuddi shunga o'xshash:

$$E_{DFT}[\rho] = T_S[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (222)$$

111 tenglamada 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 $E_{nn} = \text{const}$.

222 tenglamadagi kinetik energiys T_S Kon-Shem orbitallaridan tashkil topgan Sleyter determinant yordamida topiladi. E_{XC} – korrelyasion-almashinuv funksionali.

Yarim empirik hisoblashlarda (Mopac) ELECTRONIC ENERGY 111 tenglamadagi T , E_{ne} , J va K energiyalar summasini 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

```

222 tenglamadagi tenglamadagi E_{xc} qiymatini topish orqali ko'p elektronli sistemalarning 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 yondoshuvlarga asoslangan DFT usullari taklif qilingan. Masalan, lokal spin zichlik yondoshuvi (Local Spin Density Approximation), gradientli korreksiya (GGA-Generalized Gradient Approximation) va gibrid usullar.

LSDA usullarida XFR hisoblash aniqligidagi natijalar olingan. GGA yondoshuviga asoslangan usullar sarasiga B88 va LYP usullarini kiritish mumkin. B88 1988 yil Bekke tomonidan taklif qilingan. LYP usulining avtorlari Li, Yang va Parr hisoblanadi. Hisoblashlarda GGA yondoshuviga asoslangan usullarda LDA yondoshuviga nisbatan aniqroq natijalar olingan.

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

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

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. Yana shuningdek, korrelyasion energiyalarni ifodalashda Vosko, Wilk va Nusair (Vosko, Wilk, Nusair) formulasidan foydalanilgan hamda gradient korreksiya kiritilgan.

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

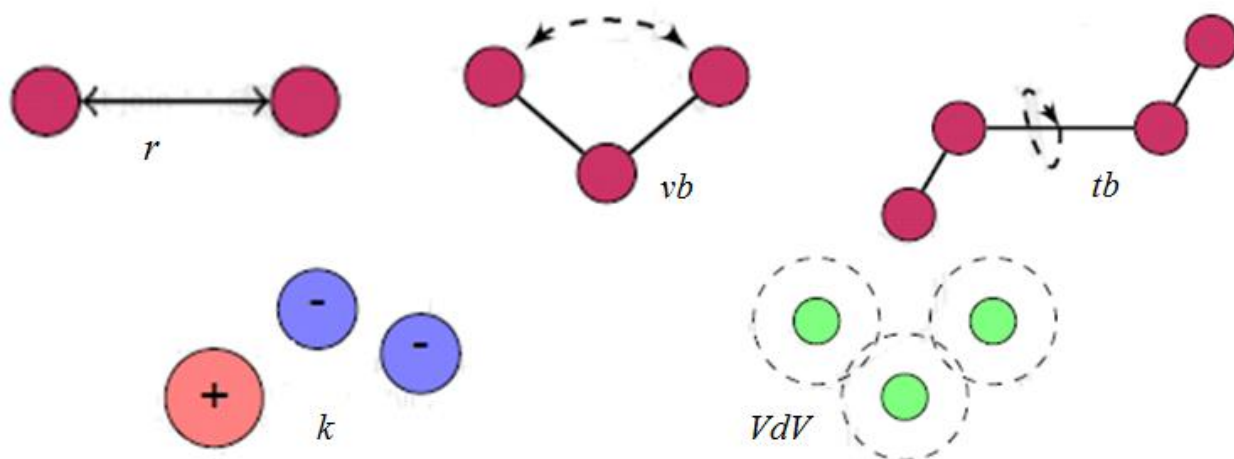
Gaussian programmasida LSDA, BPV86, B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91, PBEPBE, HSEH1PBE, HCTH, TPSSTPSS, WB97XD va boshqa usullari mavjud.

Molekulyar mexanika usullari

Molekulyar mexanika nazariyalari o'tgan asrning 60-chi yillarida T. Xill va A.I. Kitaygorodskiyar tomonidan yaratilgan. Molekulyar mexanika termini 1958 yilda L. Bartell tomonidan taklif qilingan. Birinchi molekulyar mexanika tipidagi hisoblashlarni amalga oshiruvchi programma K.B. Viberg (K.B. Wiberg) tomonidan 1965 yilda ishlab chiqilgan. 1976 yilda N.L. Ellinjer (N.L. Allinger) MM1 usulini, 1977 yilda esa MM2 usulini taklif qildi.

Molekulyar mexanika (MM) usullarida atomlar kuch maydonlarida joylashgan N'yuton zarrachalari deb qaraladi. Ularning o'zaro ta'siri potensial energiya bilan ifodalanadi. Potensial energiya bog' uzunliklari (r), bog'lar orasidagi butchak (νb), ikki yonli (torsion) burchak va bog'lanmagan fragmentlar orasidagi elektrostatik (k) hamda Van-der-vaals ta'sirlashuvlariga bog'liq. MM yoki kuch maydonlari usullarida umumiy potensial energiya yuqorida keltirilgan ta'sirlashuvlar energiyalarining yig'indisi sifatida topiladi:

$$E = E_{\text{bog}'} + E_{\nu b} + E_{\text{tb}} + E_{\text{VdV}} + E_{\text{Kulon}}$$



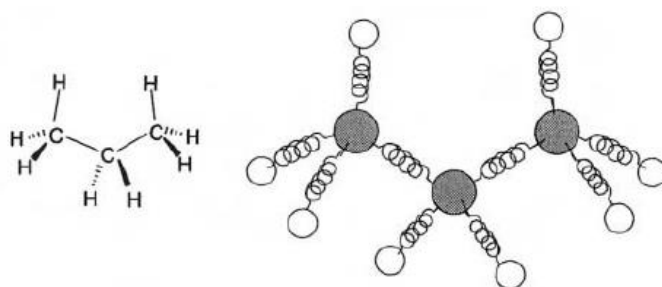
Bog' energiyasini ifodalash

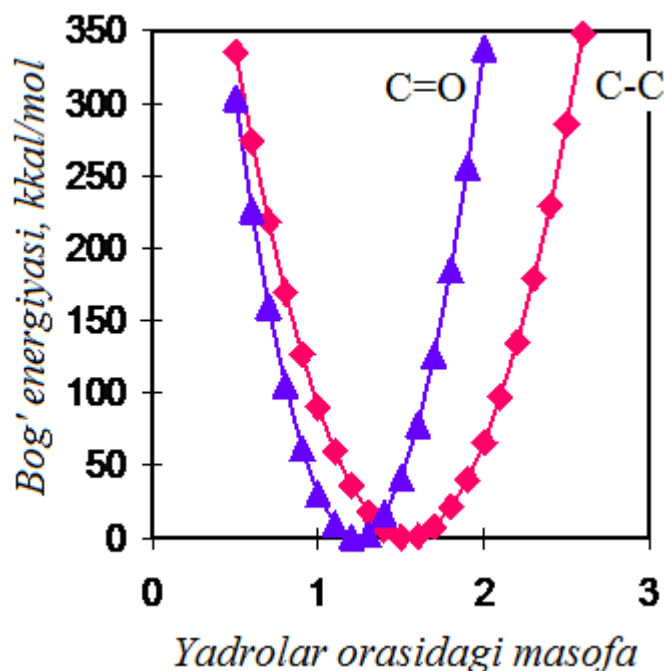
MM usuli empirik usul –tajribada olingan geometrik va boshqa kattaliklar asosida parametrlanadi. Ma'lum bo'lgan, alohida olingan har bitta kimyoviy bog' uzunligi ideal bog' uzunligi (r_0) sifatida kiritilgan. Masalan, sp^3 gibridlangan C atomlari orasidagi C-C bog' uzunligi 1.508 Å, sp^2 gibridlangan C atomlari orasidagi C=C bog' uzunligi 1.333 Å va sp gibridlangan C atomlari orasidagi C≡C bog' uzunligi 1.200 Å deb kiritilgan. Bog' energiyasini topishda quyidagi ifoda yordamida minimal energetik holat energiyasi olinadi:

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

bu yerda, k -parametrlashda aniqlanadiga o'zgarmas kattalik, r_0 –parametrlashda kiritilgan ideal bog' uzunligi va r –qaralayotgan birikmadagi ideal bog' uzunligidan farq qiluvchi (real) bog' uzunligi. Ma'lumki, kimyoviy bog'lar uzunligi belgilangan masofagach uzayishi va qisqarishi mumkin. Yadrolar orasidagi masofa oshishi bilan potensial energiya ham keskin oshadi (-rasm).

MM usulida kimyoviy bo'glar prujinadek tasaffur qilinadi.





-Rasm. C=O va C-C bog' uzunligining energiyaga bog'liqlik diagrammasi.

Valent va torsion burchak energiyasini ifodalash

MM usulida valent burchak energiyasini ifodalashda quyidagi ifodadan foydalaniladi:

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

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' energiyasi quyidagi ko'rinishdagi ifodalar yordamida aniqlanadi:

$$E_{tb} = \left(\frac{V_1}{2} \right) (1 + \text{Cos}(\theta_{ab})) + \left(\frac{V_2}{2} \right) (1 - \text{Cos}(2\theta_{ab})) + \left(\frac{V_3}{2} \right) (1 - \text{Cos}(3\theta_{ab}))$$

Van-der-Vaals va Kulon ta'sirlashuvlari energiyalarini ifodalash

VdV ta'sirni to'liq ifodalovchi formulalardan biri Leonard-Jons potentsiali hisoblanadi:

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

bu yerda, ϵ_{ij} va σ_{ij} potensial o'ra chuqurligini ifodalovchi kattaliklar.

Kulon ta'sirini to'liq ifodalovchi formulalardan biri quyidagicha:

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

$$E = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r_{ij}}$$

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

MM usuli programmalarini C atomlarini va boshqa atomlarni gibridlanish holati va strukturasi o'ziga xos xususiyatlarini to'liq namoyon etishi uchun parametrlash jarayonida qaytadan nomerlangan (-jadval). Masalan, har bir sinf birikmalaridagi C atomining electron tuzilishlarini inobatga olgan holda C atomi uchun 15 ta raqamlash kiritilgan. Alkenlardagi sp^2 -gibridlangan C atomi karbonildagi sp^2 -gibridlangan C atomidan farq qilishi maktab kimyosidan ma'lum. Kislorod atomi uchun 7 xil, N atomi uchun 10 xil raqamlash kiritilgan.

-Jadval. MM usulida atomlarning turlari va raqamlanishi

Raqam	Simvol	Tavsifi	Raqam	Simvol	Tavsifi
1	C	sp^3 -uglerod	28	H	enol yoki amid
2	C	sp^2 -uglerod, alken	48	H	ammoniy
3	C	sp^3 -uglerod, C=O(N)	36	D	deyteriy
4	C	sp -uglerod	20	EJ	electron juft
22	C	siklopropan	15	S	sulfide, R_2S
29	C·	radikal	16	S+	R_3S^+
30	C+	karbokation	17	S	Sulfoksid, R_2SO

38	C	sp ² -uglerod,siklopropen	18	S	R ₂ SO ₂
50	C	sp ² -uglerod, aromatik	42	S	sp ² -S, tiofen
56	C	sp ³ -C, siklobutan	11	F	ftorid
57	C	sp ² -C, siklobuten	12	Cl	xlorid
58	C	Karbonil, siklobutanon	13	Br	bromid
67	C	C=O, siklopropanon	14	I	yodid
68	C	Karbonil, keten	26	B	Boron, trigonal
71	C	Keton uglerodi	27	B	Boron, tetroganal
8	N	sp ³ -azot	19	Si	silan
9	N	sp ³ -azot, amid	25	P	Fosfin, R ₃ P
10	N	sp-azot	60	P	5 valentli P
37	N	Azo yoki piridin, -N=	51	He	geliy
39	N ⁺	sp ³ -N, R ₄ N ⁺	52	Ne	neon
40	N	sp ² -azot, pirrol	53	Ar	argon
43	N	Azoksi, -N=N-O	54	Kr	kripton
45	N	Azid	55	Xe	ksenon
46	N	Nitro, -NO ₂	31	Ge	germaniy
72	N	Imin, oksim, =N-	32	Sn	qalay
6	O	sp ³ -kislород	33	Pb	Qo'rg'oshin, R ₄ Pb
7	O	sp ² -kislород, karbonil	34	Se	selen
41	O	sp ² -kislород, furan	35	Te	tellur
47	O ⁻	karboksilat	59	Mg	magniy
49	O	epoksi	61	Fe	Temir (II)
69	O	Amin oksid	62	Fe	Temir (III)
70	O	keton	63	Ni	Nikel (II)
5	H	Vodorod	64	Ni	Nikel (III)
21	H	Spirtlardagi, OH	65	Co	Kobalt (II)
23	H	Amin, NH	66	Co	Kobalt (III)
24	H	Karboksil, COOH			

Bugungi kunda, ko'pchilik hisoblash majmualari uchun MM usullari yaratilgan va kiritilgan:

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

UFF-universal force field (Universal kuch maydoni), MMFF-Merk Molecular Force Field.

MM usuli kvant-kimyoviy usullarga nisbatan juda tezkor usul sanaladi. Lekin, aniqligi yarim empirik va noempirik usullarnikiga nisbatan past. MM usullarida N, O kabi atomlaridagi bog'lanmagan elektron juft ta'sirlashuvlari to'liq inobatga olinmagan. Tautomerlar, konformerlar va boshqa birikmalarning umumiy energiyasi hisobida tajriba bilan mos tushadigan ma'lumotlar olingan.

Ayrim MM usullari atom zaryadlari va hosil bo'lish issiqligini hisoblashga parametrlangan.

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.

Molekulyar dinamika

Molekulyar dinamika molekulalarning harakatini mikrodarajada modellashtirish orqali ma'lum birikmalarning fizikaviy makroxarakteristikalarini aniqlash imkonini bermoqda. Makroxarakteristikalar - molekulalarning ma'lum vaqt davomida fazodagi harakati natijasida qoldirgan izi, ya'ni trayektoriyasini qayd qilish orqali aniqlanadi.

Maktab fizika darsligidan ma'lumki, jismlarning harakati (dinamikasi) Nyutonning ikkinchi qonuni bilan ifodalanadi, ya'ni $\vec{F} = m \cdot \vec{a}$. Fazoda \vec{F} kuch ta'sirida harakatlanayotgan jism tezlanishini radius vector orqali ifodalasak

$$\vec{a} = \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2}, \quad \text{bundan} \quad F_i = m_i \cdot \frac{d^2 r_i}{dt^2},$$


bu yerda, r_i - i atomning radius vektori, m_i - i atom massasi, F_i –boshqa atomlar tomonidan i atomga ko'rsatilgan ta'sir kuchi. Nyutonning uchunchi qonuniga ko'ra: $F_i = -F_i$, ya'ni har bir ta'sir qarama-qarshi yo'nalishdagi aks ta'sirni vujudga keltiradi. MD hisoblashlarida aks ta'sir energiyasi MM usulida qaralgan umumiy energiyani topish formulasidan aniqlanadi.

Ma'lum bir t vaqtdagi tezlanish (a) potensial energiya hosilasidan aniqlanishi mumkin:


$$a_i(t) = -\frac{1}{m} \frac{dF}{dr_i(t)},$$

Trayektoriyani aniqlash uchun Nyuton tenglamasining femtosekundlardagi (10^{-15} s.) sanoqli yechimini topish talab qilinadi. Buning uchun funksiyalarni Taylor qatoriga yoyish amaliyotidan foydalaniladi.

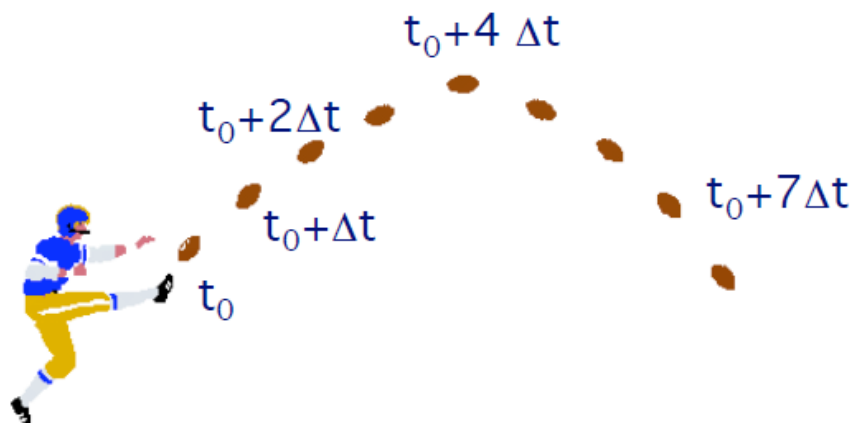
Zarrachaning x o'qi bo'yicha dastlabki (t vaqtdagi) holati va tezligini quyidagicha aniqlab olsak:

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


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

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


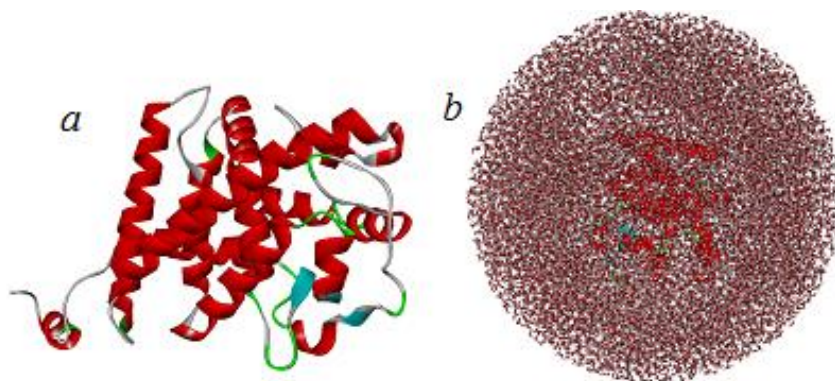
$x(t+\Delta t)$ yordamida $x(t+2\Delta t)$ aniqlanishi mumkin. Xuddi shuningdek, dastlabki tezlik $v(t)$ yordamida keyingi qadamdagi tezlik $v(t+\Delta t)$ aniqlanishi mumkin.



-Rasm. Trayektoriyani vaqt bo'yicha ifodalash qoidalari.

Trayektoriyalar temperatura, bosim ta'sirini, erituvchilarni va boshqa faktorlarni inobatga olgan holda yozilishi mumkin.

Bugungi kunda biologik makromolekulalarni o'rganishda MD usullari keng qo'llanilmoqda. MD usullarida ta'sirlashayotgan biologik sistemalarning energetik sathdagi global minimumini topish makromolekulada mavjud bo'lgan ko'pchilik lokal minimumlar tufayli juda murakkab. Shuning uchun ham tarkibida 1000-dan ortiq suv molekulasini, ligand molekulasini va makromolekulani birgalikda qo'shib hisoblaydigan MD hisoblashlari asosan superkompyuterlarda olib boriladi. Masalan, quyidagi oqsil molekulasini (a) MD usulida o'rganish uchun 15800-ta suv molekulasini tutgan sferik yacheyka hosil qilingan (b):



-rasm. Oqsil molekulasini va 15800-ta suv molekulasini tutgan sferik yacheyka.

Bunday sistemalarni talab qilingan qadam () va tezliklarni (24 qadam/sek) inobatga olgan holda shaxsiy kompyuterlarda MD hisoblashlarini amalga oshirish uchun qariyb 20000 soat vaqt ketadi.

MD hisoblashlarini uchun mo'ljallangan Gromacs, LAMMPS, AMBER, Monte Carlo va boshqa programmalar mavjud. HyperChem programmasida ham kichik molekulalar uchun MD hisoblashlarini amalga oshirish imkoniyati mavjud.

Sistema zaryadi va spin multipletligi

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

Sistema zaryadi deganda, ionlarning kation yoki anion ekanligini ifodalash. Masalan, ammoniy kationi "+1", sulfat kisloata anioni (SO_4^{-2}) "-2" bilan belgilanadi (-jadval).

-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 molekulalarning 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 sistemaning 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:

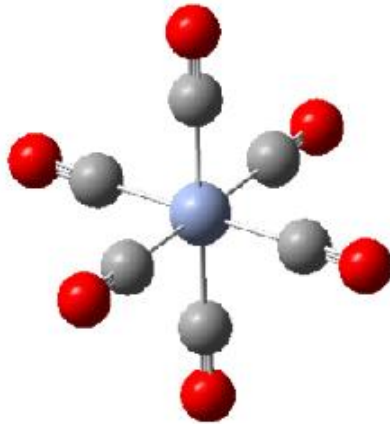
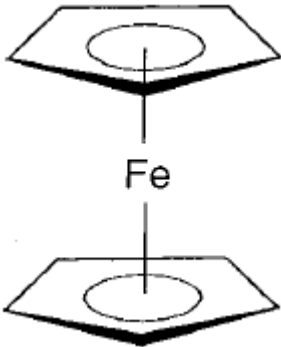
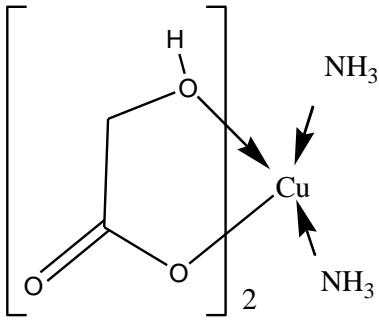
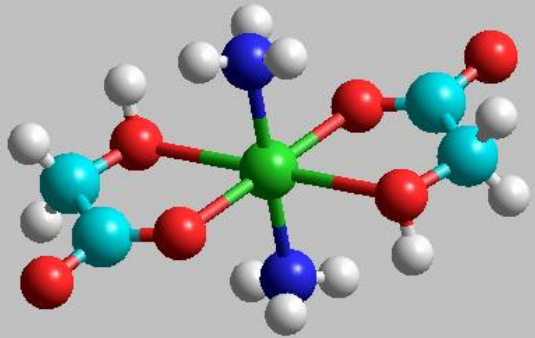
$$\text{SM} = 2S + 1,$$

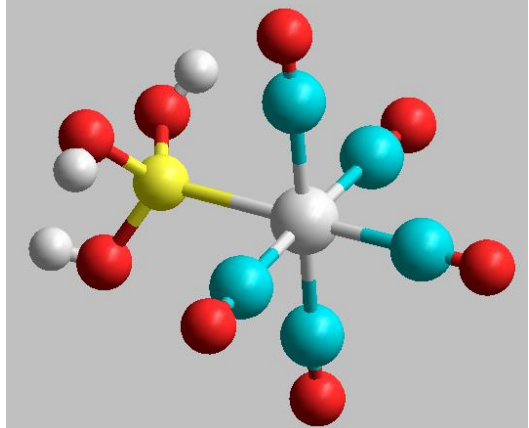
bu yerda S- birikmaning to'liq spin soni soni. Sistemada elektronlar soni toq bo'lsa, ya'ni bitta juftlashmagan electron bo'lsa $S=1/2$ va $\text{SM}=2\cdot 1/2+1=2$ bo'ladi. Reaksiyalarni modellar jarayonida, masalan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{OH}^-$ sistemaning zaryadi

CHARGE=0 va SM=1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}^+$ sistemaning zaryadi CHARGE=1 va SM=1.

Metall komplekslari uchun sistema zaryadini va SM-ni tanlash koordinatsion birikmalar kvant-kimyoviy hisoblashlari bilan chuqurroq tanishib chiqishni taqozo qiladi.

Quyidagi jadvalda ayrim kompleks birikmalar uchun zaryad va SM qiymati keltirilgan.

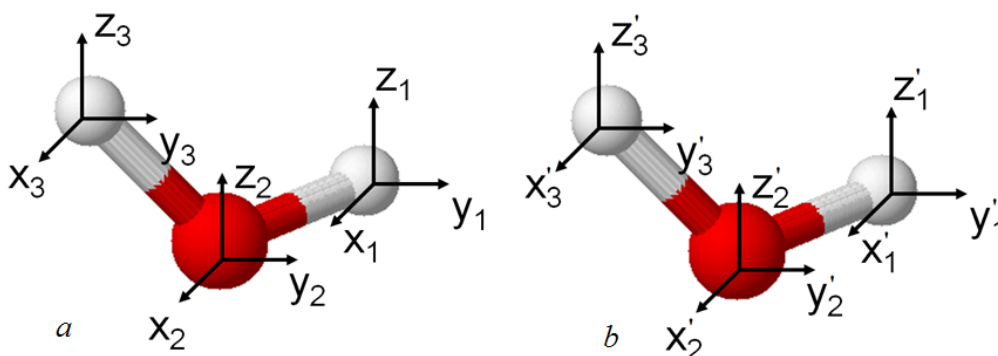
Kompleks	CHARGE	SM
$\text{Cr}(\text{CO})_6$		<p style="text-align: center;">0</p> <p style="text-align: center;">1</p>
<p style="text-align: center;">Ferrosen</p>		<p style="text-align: center;">0</p> <p style="text-align: center;">1</p>
		<p style="text-align: center;">0</p> <p style="text-align: center;">2</p>

$(\text{HO})_3\text{PMo}(\text{CO})_5$		0	1
--	--	----------	----------

Geometriyani muqobillash algoritmlari

Hisoblashlarni berilgan geometriya uchun yoki muqobillash 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.

Muqobillash jarayonida oxirgi geometriyada atom koordinatalari dastlabkisidan farq qiladi.



-Rasm. Suv molekulasini atomlarining dastlabki (a) va muqobillashdan keyingi koordinatalari.

Suv molekulasini Mopac va Firefly programmalarida muqobillash 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 keying oxirgi koordinatalar quyidagicha:

Mopac: Oxirgi koordinata

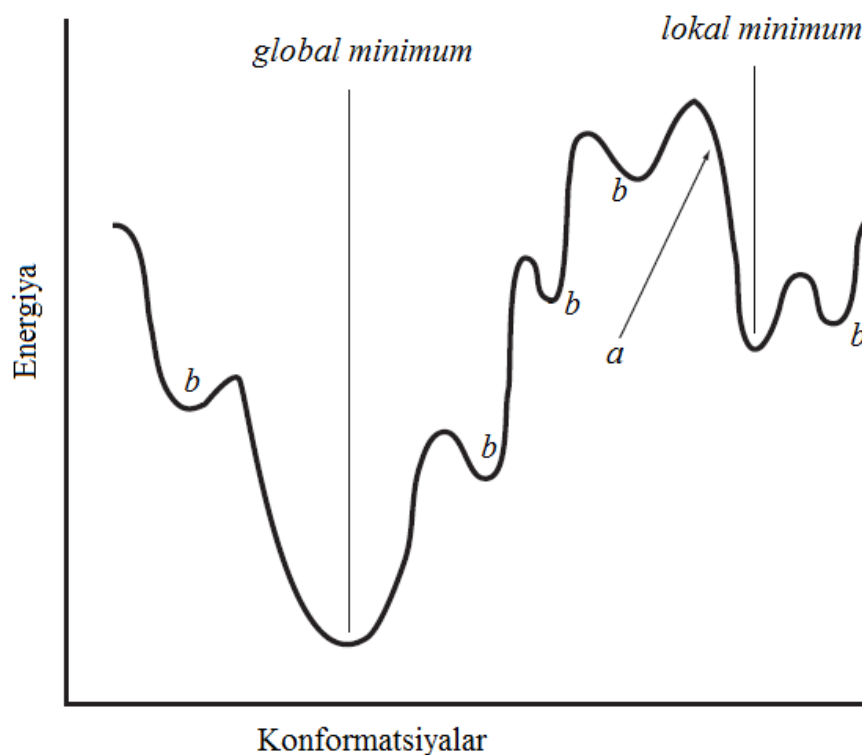
ATOM	X	Y	Z
O	-.2133	-.3017	.0000
H	.7479	-.3017	.0000
H	-.4383	.6328	.0000

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 muqobillash jarayonida atom koordinatalari z -o'qiga nisbatan o'zgartirildi.

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

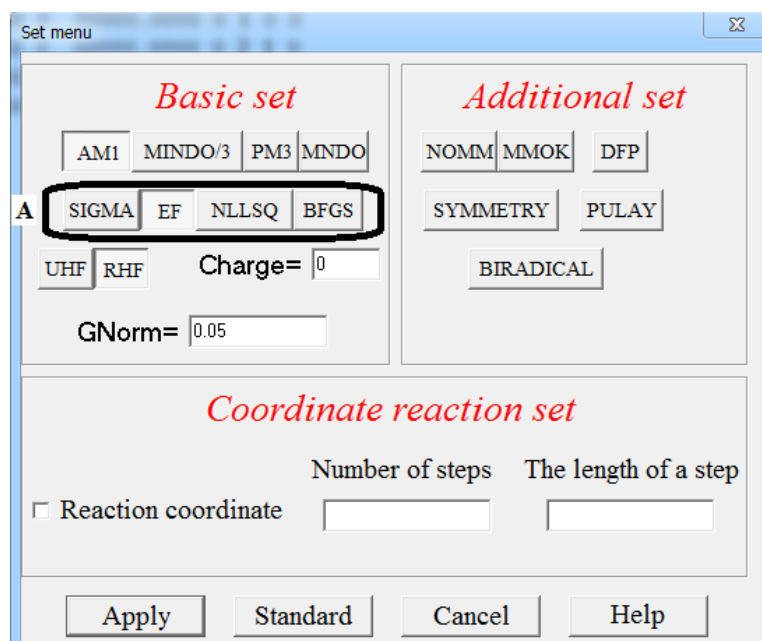


-Rasm. Potensial energetik sath.

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

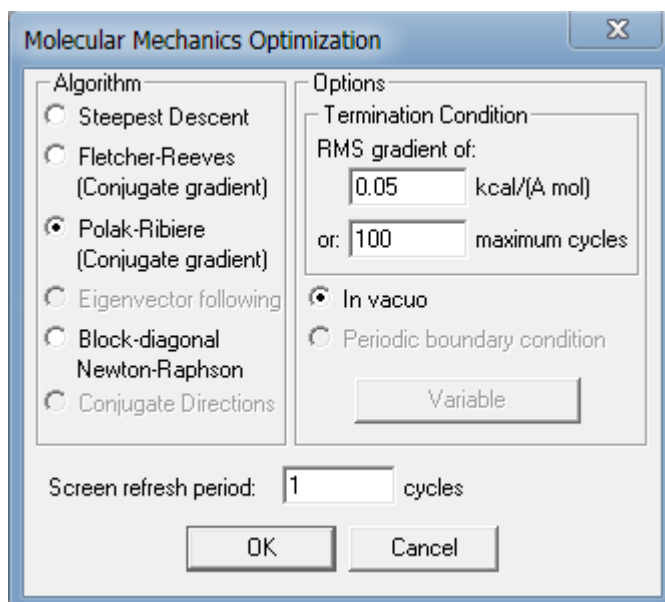
Hisoblash programmalaridagi mavjud bo’lgan muqobillash algoritmlari va jarayonlariga to’xtalamiz.

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

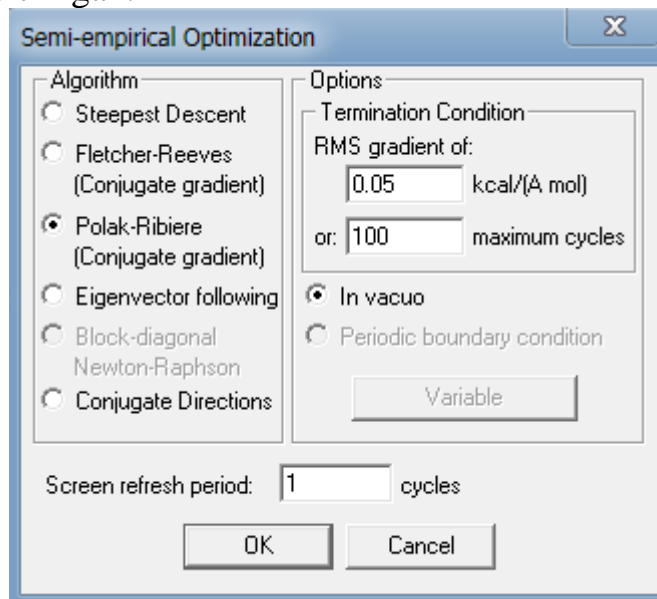


Mopac qo'llanmasidan yoki sichqonchani A qismga olib borish orqali quyidagilarni olish mumkin: SIGMA-Minimize gradients using SIGMA (SIGMA yordamida gradientni qisqartirish); EF- use EF routine for minimum search (minimum holatni topish uchun EF algoritmini qo'llash); NLLSQ - Minimize gradients using NLLSQ (NLLSQ yordamida gradientni qisqartirish); BFGS - use BFGS routine for minimum search (minimum holatni topish uchun BFGS algoritmini qo'llash). SIGMA - A. Komornicki va J.W. McIver tomonidan (1971 yilda) taklif qilingan muqobillash 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 W. C. Davidon, R. Fletcher va M.J.D. Powell tomonidan taklif qilingan kvazinyuton usuliga asoslangan muqobillash algoritmi. Qolgan algoritmlar ham kvazinyuton usuliga asoslangan. WinMopac 7.21 usulida kalit so'zlar qatorida algoritmi ko'rsatilmagan holatlarda, yani avtomatik muqobillash usuli sifatida BFGS tanlangan. Mopac 2012 dasturida esa EF algoritmi tanlangan.

Hyperchem programmasida MM, yarim empirik va noempirik usullarda muqobillash uchun 6-ta algoritmlar kiritilgan. Quyidagi rasmda MM usulida muqobillash mumkin bo'lgan algoritmlar faol holatda ko'rsatilgan.



Yarim empirik va noempirik muqobillash uchun ko'zda tutilgan algoritmlar quyidagi rasmda keltirilgan:



Hyperchem yaratuvchilari tomonidan Polak-Ribiere algoritmi ushbu programmalar majmuasidagi eng maqbul algoritmlar sifatida e'tirof etilgan. HyperChem programmasida muqobillash 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 soni

muvofiglash siklining sonini ifodalaydi. Muqobillashning oxiriga yetmasdan to'xtab qolmasligi uchun sikl sonini ko'proq (masalan, 1000) k'orsatgan maqsadga muvofiqdir.

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

Gaussian programmasida geometriyani muqobillash "opt" kalit so'zi vositasida bajariladi. Ushbu programmada 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 programmasida muqobillashning ijobiy natija bilan tugaganligini darcha pastidagi "Converged = Yes" ifodalaydi.

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

Firefly/Gamess programmasining 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 muqobillash oxiriga yetganligini bildirmaydi! Muqobillash tugaganligini "EQUILIBRIUM GEOMETRY LOCATED" va aksincha "THE GEOMETRY SEARCH IS NOT CONVERGED yoki FAILURE TO LOCATE STATIONARY POINT" bildiradi.

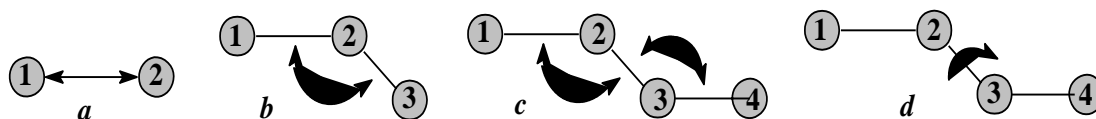
Yordamchi majmualar (interfeyslar)

Birikmalarning hisoblashlar uchun dastlabki geometriyalarini tayyorlash hamda hisoblash natijalarini grafik tarzda ifodalash maqsadida yordamchi programmalar-interfeyslar yaratilgan. Sababi, Mopac va boshqa majmualar faqat

Z-matritsada *I*-qatordagi tartib raqamlari keltirilmaydi, *II*-qatordagi atom simvollaridan 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

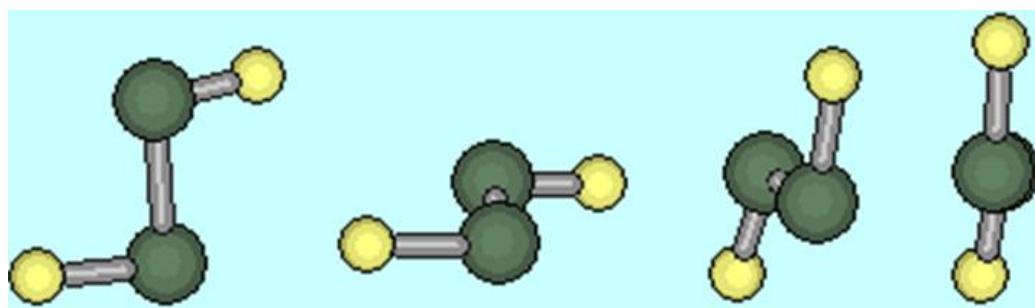
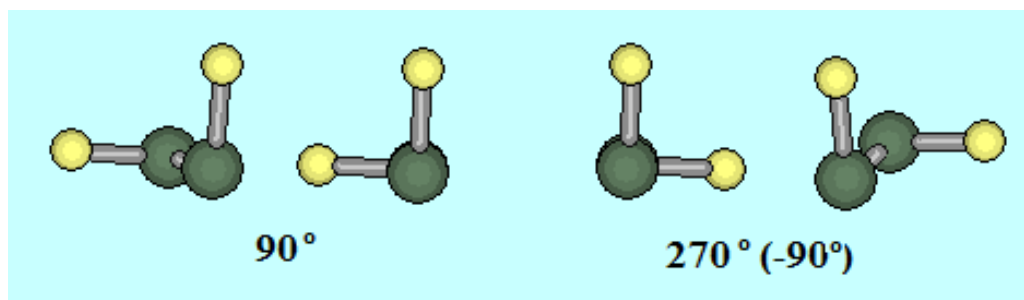
VI-ustunda har bir kiritilayotgan atom qaysi atomga bog'langanligi ko'rsatiladi. *VII* va *VIII*-ustunlarda mos ravishda valent hamda torsion burchakni belgilovchi atomlar tartib raqami kiritiladi. *C1* atomi koordinata boshida bo'lganligidan, *III-VIII* ustunlar 0-ga teng. *C2* atom *C1* atom bilan 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 qiluvch atomni ko'rsatadi. Torsion burchak to'rtta atom orasida, yani uchta bog' orasida bo'ladi.



1-Rasm. Bog' uzunligi (*a*), valent burchak (*b*, *c*) va torsion burchak (*d*).



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



Torsion burchak 180°.

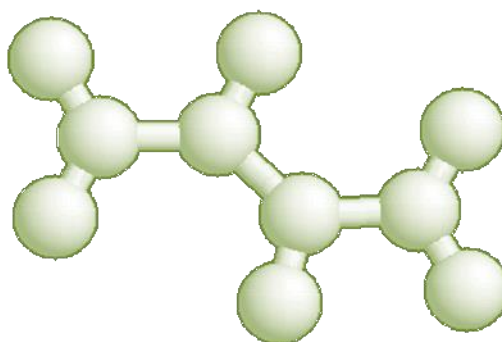
H5 vodorod atomi C1 atomiga bog'langanligini, yana shuningdek ushbu atomning C2 va C3 atomlari bilan mos ravishda valent hamda torsion burchaklar hosil qilganligini VI-VIII ustunlardan bilib olishimiz mumkin. H6 atomining geometrik parametrlarini kiritishda torsion burchakni to'g'ri kiritish muhim ahamiyat kasb qiladi. 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 empirik molekulasining hisoblash uchun tuzilgan Z-matritsasi quyidagicha:

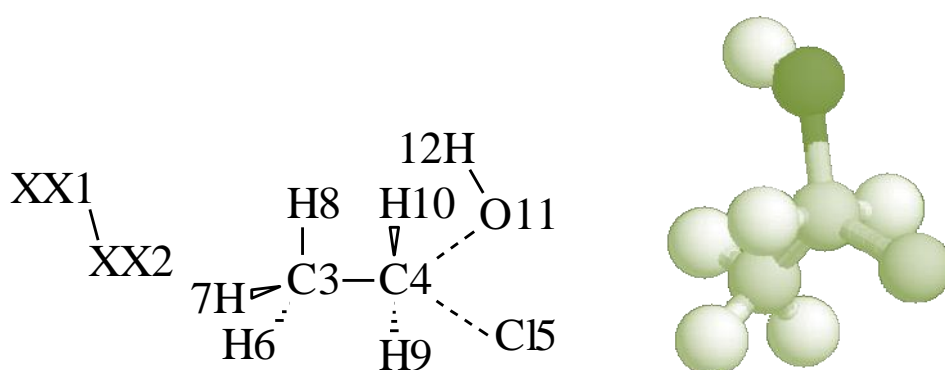
C	0.0	0	0.00	0	0.00	0	0	0	0
C	1.4	0	0.00	0	0.00	0	1	0	0
C	1.4	1	135.00	1	0.00	0	2	1	0
C	1.4	1	135.00	1	180.00	1	3	2	1
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	1	2	3
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	1	2	3
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	2	1	5
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	3	2	7
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	4	3	2
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	4	3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



Winmopac7.21 programmasida 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 optimizatsiya qilish kerakligini ko'rsatadi. 0-soni kiritilgan kattalikning o'zgartirilmashligini bildiradi, yani o'sha bog' yoki burchak optimizatsiya qilinmaydi. 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 programmasida z-matritsa asosida yaratilgan uch o'lchamli geometriya (o'ngda).

Yasama atomlarni xoxlagan 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

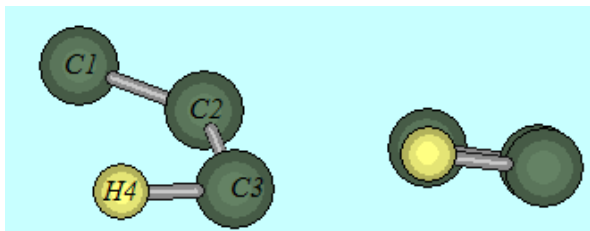
Initial matrix | Full results | Brief results | Final matrix

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

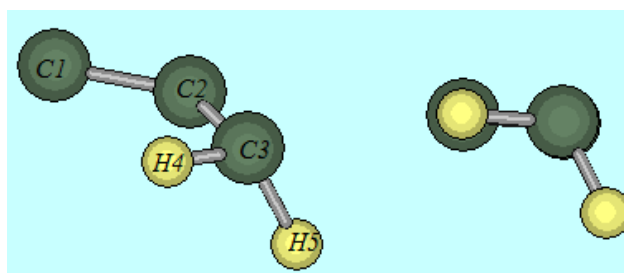
XX	0.0	0	0.00	0	0.00	0	0	0	0
XX	1.4	0	0.00	0	0.00	0	1	0	0
C	1.5	1	120.00	1	0.00	0	2	1	0
C	1.5	1	120.00	1	0.00	1	3	2	1
C1	1.8	1	120	1	90.00	1	4	3	1
H	1.2	1	120.00	1	60.0	1	3	4	5
H	1.2	1	120.00	1	180.00	1	3	4	5
H	1.2	1	120.00	1	-60.00	1	3	4	5
H	1.2	1	90.00	1	180.00	1	4	3	1
H	1.2	1	90.00	1	0.0	1	4	3	1
O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

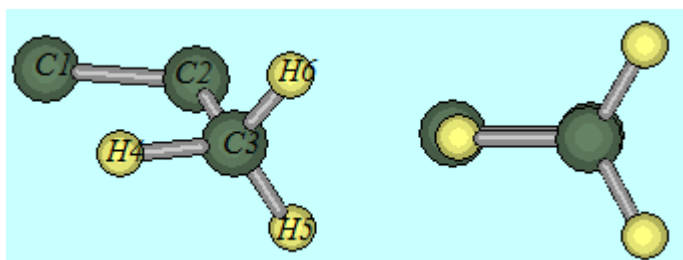
Aytaylik, C1-C2-C3 va H4 bir tekislikda.



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

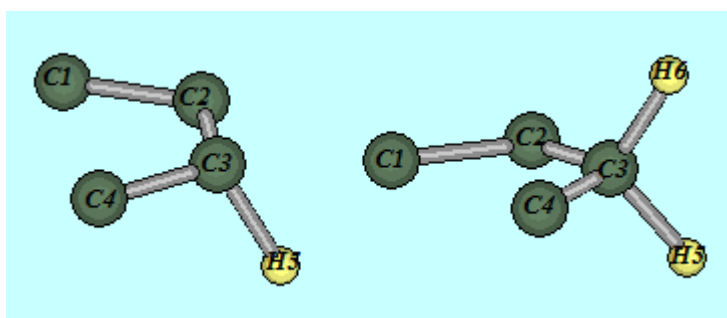


Metil guruhining oxirgi, H6 atomini qo'shishda torsion burchak 240° yani -120° deb olinadi.

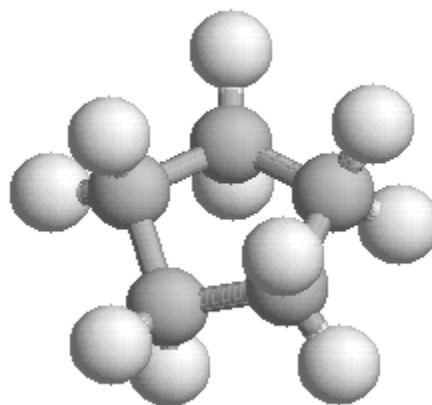
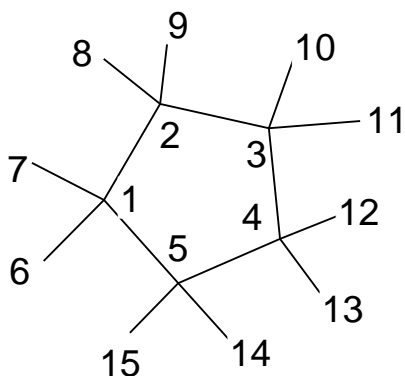


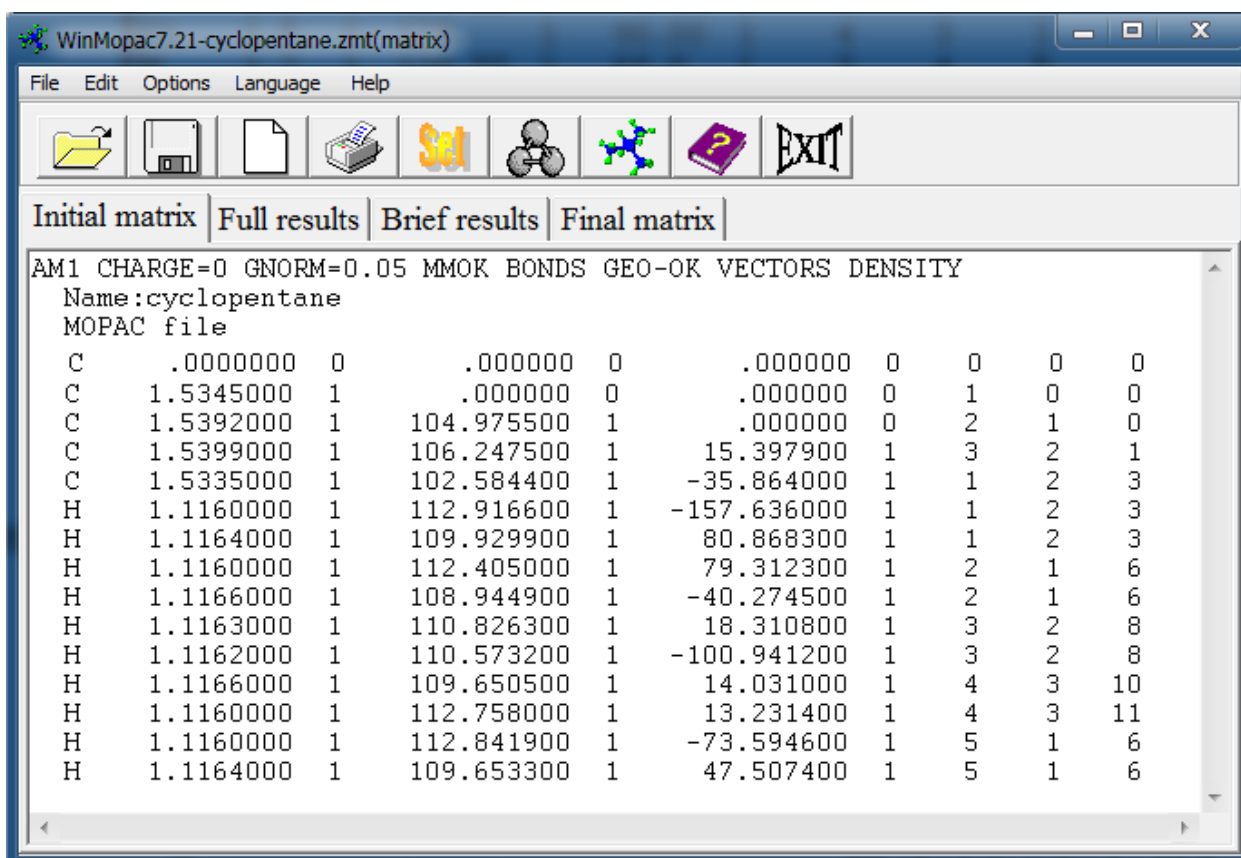
Agar C1-C2-C3-H4 torsion burchagini C2-C3 bog'i atrofida aylantirsak torsion burchak 0° - 359° - 0° (360°) oraliqda bo'lishi mumkin. 360° teng uch qismga bo'linsa 120° . Shuning uchun ham H5 va H6 atomlari qo'yilganda torsion burchak 120° olinda. Agar C1-C2-C3-H4 torsion burchak 60° deb olinsa, H5 va 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 molekulasi uchun Z-matrisa 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.





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

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

Gamess (Firefly) programmasi \$DATA belgisidan boshlab kiritiladi. Oldin birikmaning brutto formulasi va simmetriya guruhi (C1) keltiriladi.

Gamess Z-matritsasi har bir kiritilayotgan atomning bog' uzunligi "dis" so'zi bilan tartibli raqamlanadi. Dis-so'zi inglizcha "distance-masofa". Xuddi shuningdek, valent burchak va torsion burchak kattaliklari mos ravishda "ang" (angle-burchak) hamda "dih" (dihedral-ikki yonli) so'zlari yordamida kiritiladi. Geometrik parametrlar kattaliklari atomlar kiritilgandan keyin bir qator tashlab, keyin ketma-ketlikda kiritiladi.

```
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
```

Gaussian Z-matritsasi

```
!%chk=temp
# kalit so'zlar

Winmostarda tuzilgan
```

```
0 1
C
C 1 R2
C 2 R3 1 A3
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
```

Gaussian Z matrisasi 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 qatorda ketma-ket kiritiladi. Butadienning 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 kattaliklari atomlar kiritilib bo'lgandan keyin kiritiladi.

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

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 programmasida mpirc e molekulasi uchun hosil qilingan carsian 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

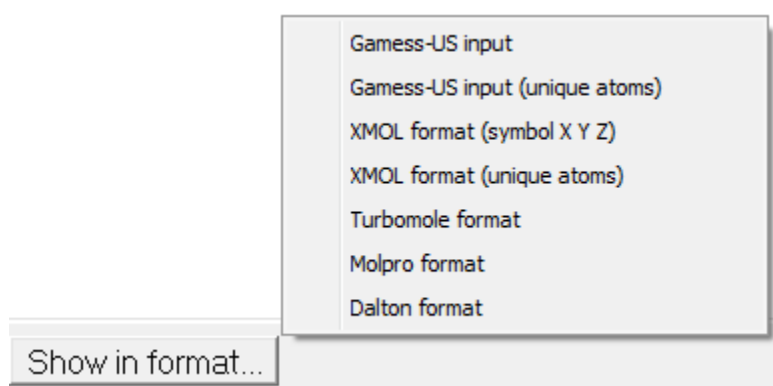
Butadienning ChemCraft programmasida Gamess (Firefly) programmasi uchun hosil qilingan karsian ko'rinishidagi input fayli:

```

$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 programmalar karsian formatiga o’gira oladi.



Butadienning Winmostar programmasida Gaussian programmasi uchun hosil qilingan karsian ko’rinishidagi input fayli:

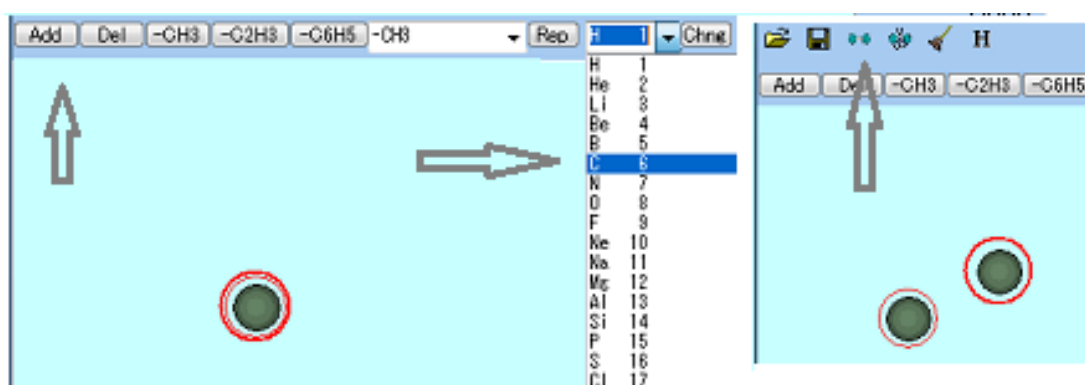
```

!%chk=temp
# kalit so'zlar
Izohlar uchun 1-chi satr
Izohlar uchun 2-chi satr
Izohlar uchun 3-chi satr
0 1 (birikma zaryadi va spin multiptligi)
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

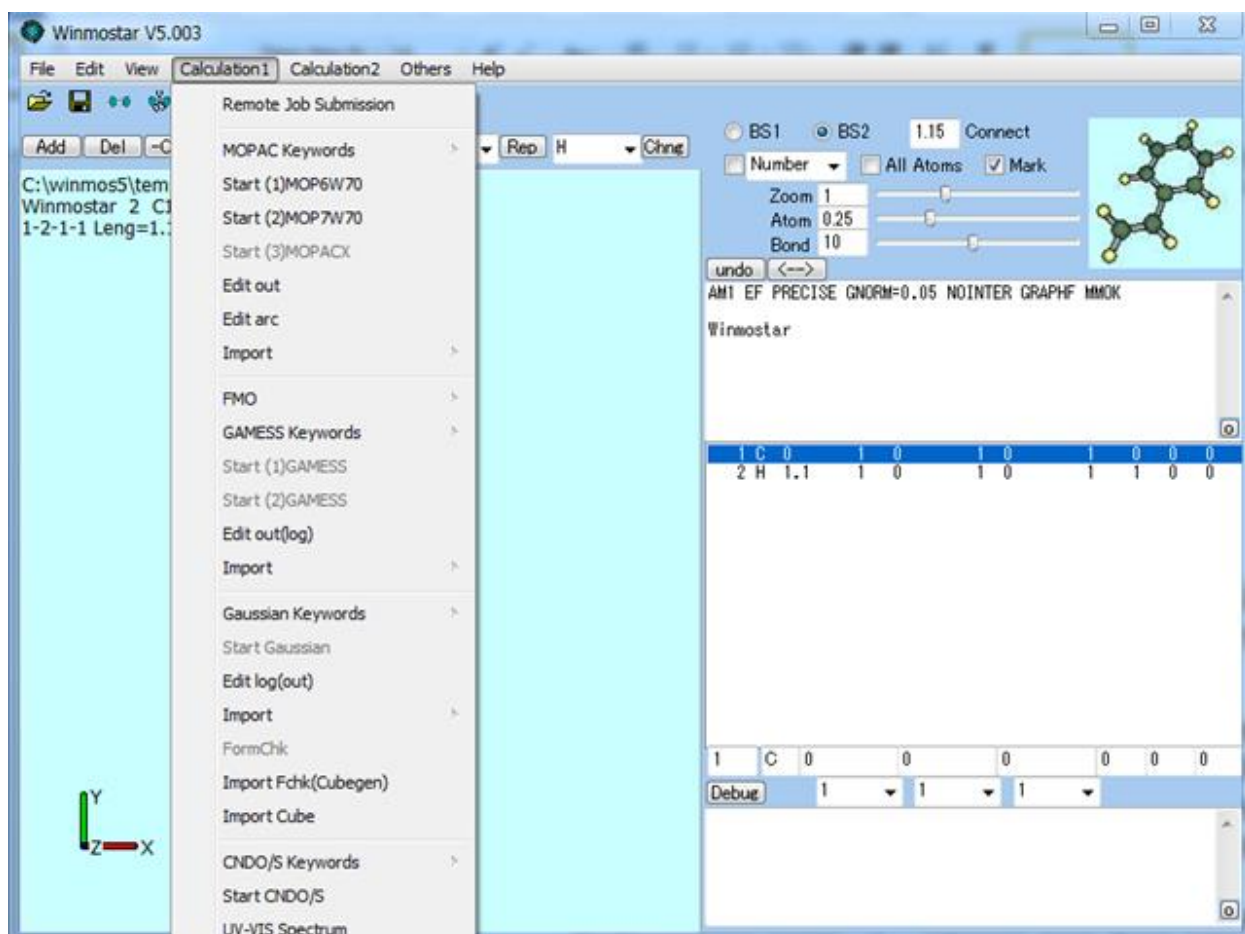
```

Tasavvur qilingan geometriyani mopac Z-matritsasi ko'inishida kiritish juda qulay hisoblanadi. Uni OpenBabel-2.3.2 programmasi yordamida 100-dan ortiq input fayllarga o'girish mumkin.

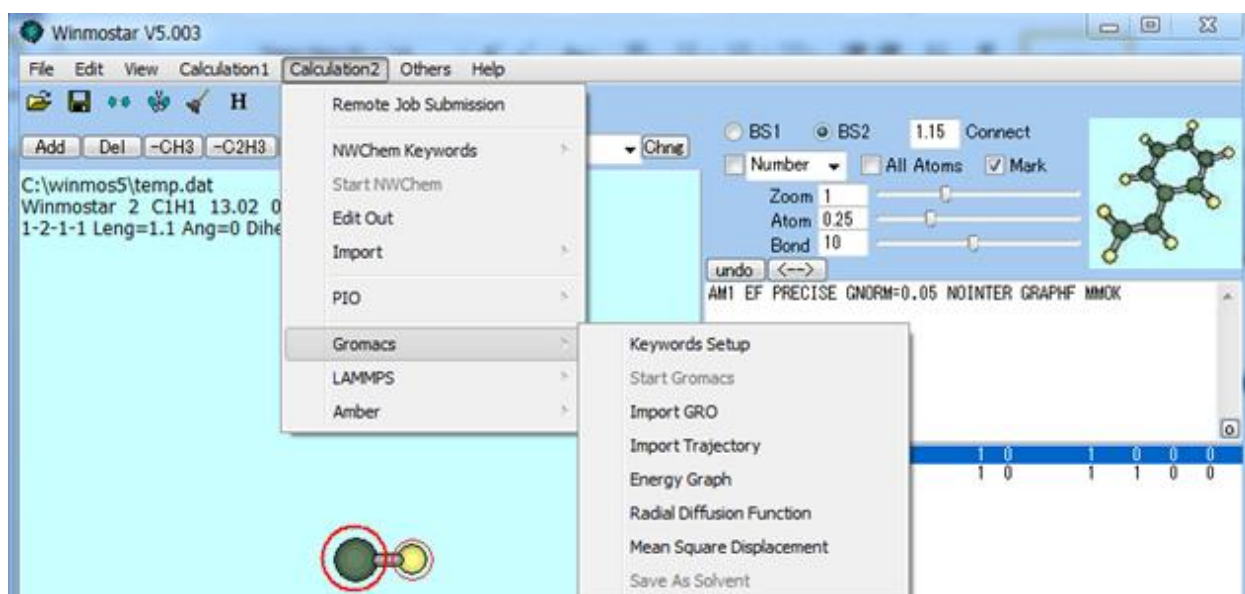
Yuqorida Avogadro, GaussView, MaSK, ChemCraft va WinMostar interfeyslarida Mopac, Gamess yoki Gaussian input fayllarini tuzish mumkinligi aytili. Bu interfeyslarning ichida Yaponiyalik olimlar tomonidan yaratilgan WinMostar (www.winmostar.com) programmasi keng imkoniyatlarga ega. Unda birikmalarning geometriyasini chizgan holda, Mopac, Gamess va Gaussian programmalar uchun input fayllarni hosil qilish mumkin. Bu programmada 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 programmada mavjud bo'lgan CNDO/S hisoblash usuli bilan xromofor tutgan birikmalarning ultrabinafsha va ko'rinuvch spektrlarini hisoblash mumkin. MOP6W70 va MOP7W70 Mopac programmalar yordamida ham yarim-empirik kvant-kimyoviy hisoblash amallarini bajarish mumkin.



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

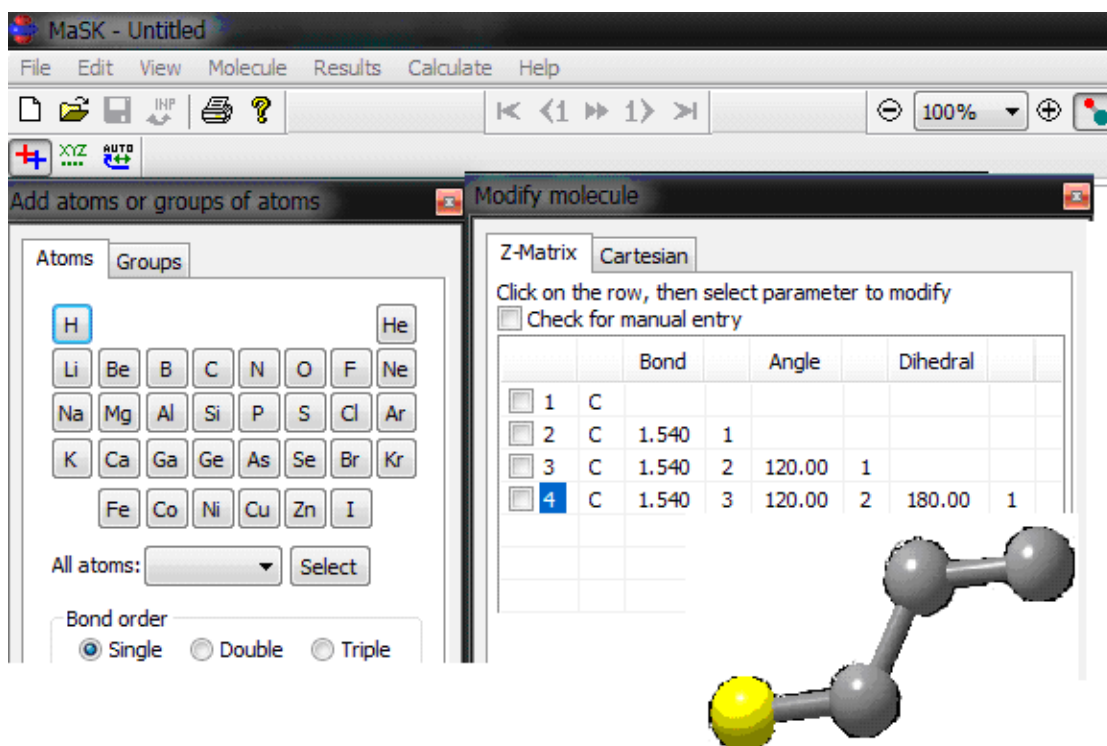


Programmaning uch oylik demo (trial), bir yillik student va ilmiy xodimlarga mo'ljallangan kommersial litsenziyalari mavjud.

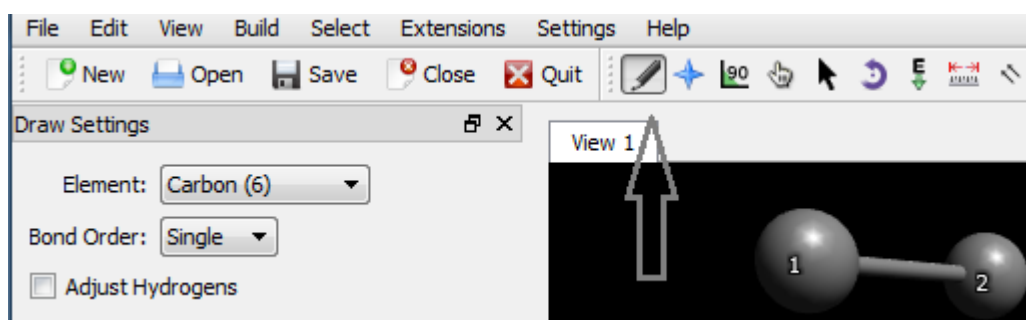
GaussView (www.gaussian.com) interfeysi asosan Gaussian programmasida hisoblashlarni empiric oshirish va hisoblash natijalarini (*.out va *.log fayllarni) o'qishga mo'ljallangan, pullik. Programmada birikmalarning geometriyasini chizish mumkin. Keng imkoniyatga ega bo'lgan Gaussian hisoblashlari uchun input fayllarni tayyorlash va hisoblash natijalarini o'qish hamda keng ochib berishga qaratilgan.

ChemCraft (www.chemcraftprog.com/order.html) programmasining cheklangan imkoniyatli, olti oylik demo varianti mavjud. Unda birikma geometriyasini chizish mumkin emas. Gaussian va Gamess input fayllarida keltirilgan birikma strukturasi visual qilish imkoniyatiga ega. Ushbu programmada Gaussian va Gamess hisoblash natijalarini tahlil qilish mumkin. Ayrim input fayllarni bir-biriga o'gira oladi.

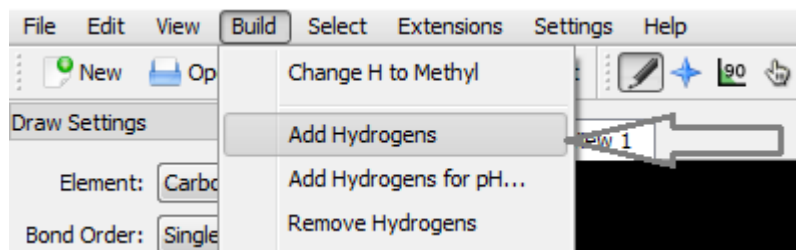
MaSK interfeysi Gamess programmasi uchun birikma geometriyasini chizish yo'li bilan input fayl tuzish imkoniyatiga ega. Yuklab olish va o'rnatish mumkin (*bepul*). Birikma geometriyasini chizish uchun avvalo “++” (Add atoms or groups of atoms) belgi va kerakli atom tanlanadi. Keyingi atom tanlangandan 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.



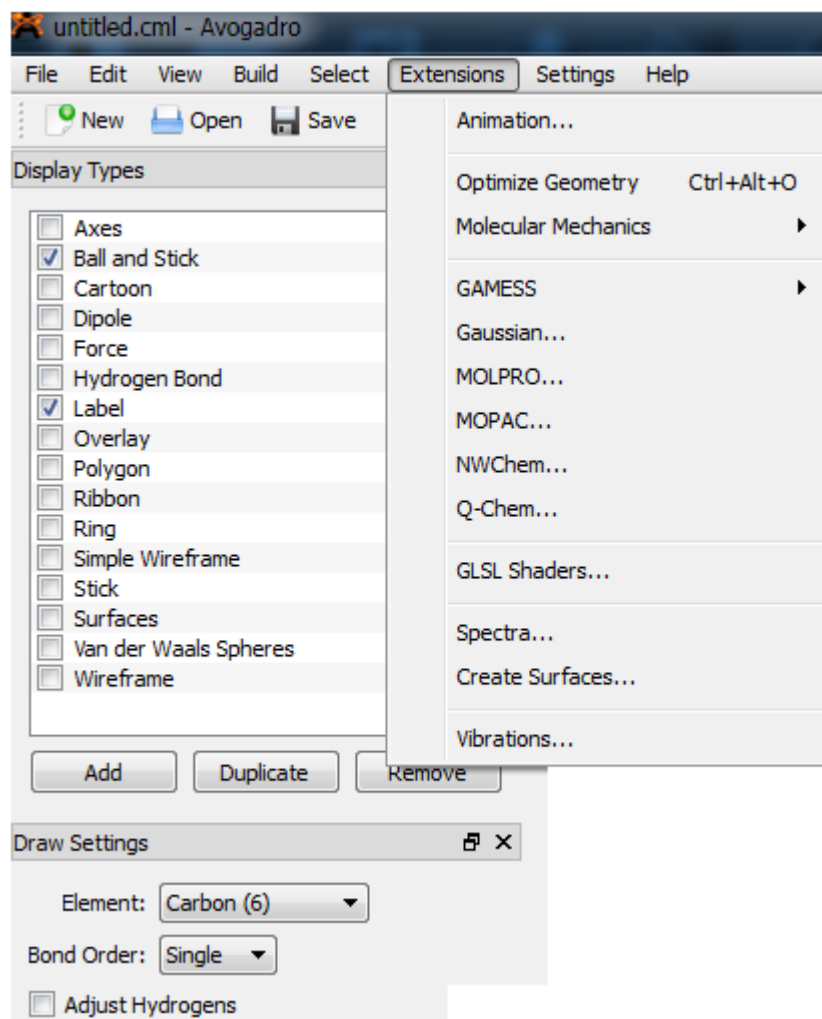
Avogadro – interfeys hamda molekulyar mexanika hisoblash majmuasi (*bepul*). Birikmalar geometriyasi chizish (draw tool) yo’li bilan hosil qilinadi. “Draw tool” programmada “qalam” belgisi bilan ifodalangan.



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

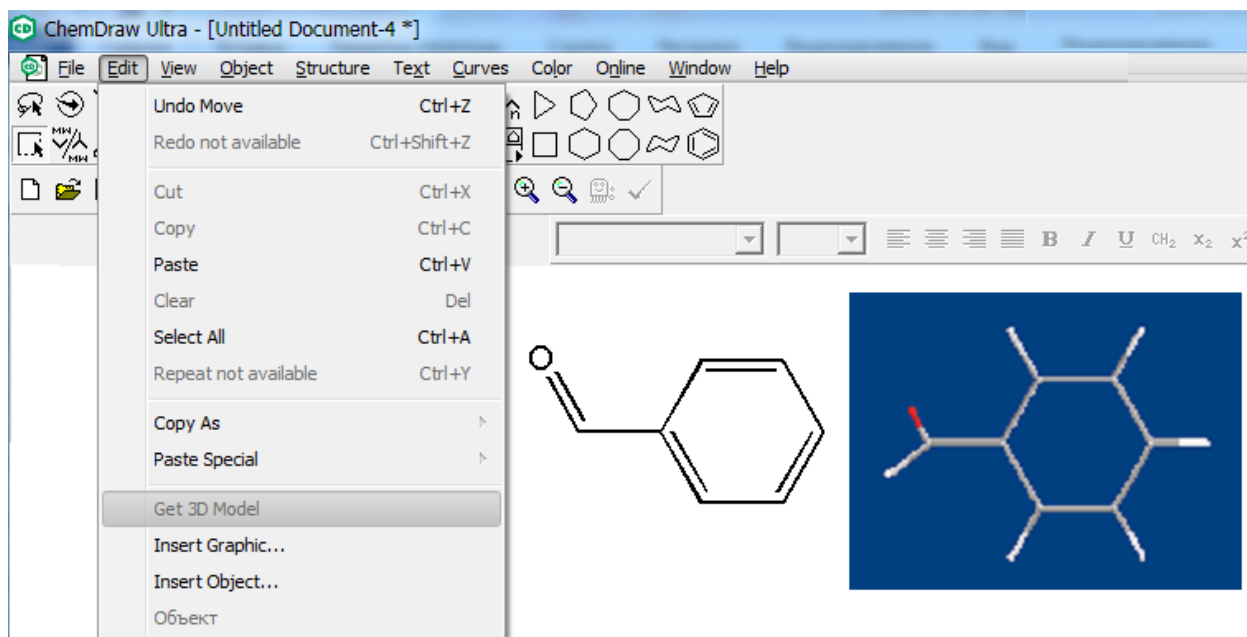


Avogadro programmasi ko’pchilik kvant-kimyoviy hisoblash majmualari uchun input fayllar tuzish ko’zda tutilgan.



Birikma geometriyasi chizilayotganda boglangan atomlar ketma-ketligi saqlanishi kerak. Hisoblash jarayonlari visuallashtirilgan majmualarda notartib holatda chizilgan struktura normal optimizasiya qilinishi mumkin. Lekin, Gamess, Gaussian kabi programmalarda noempirik hisoblashlarda xatoliklarga yo'l qo'yilishi mumkin.

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

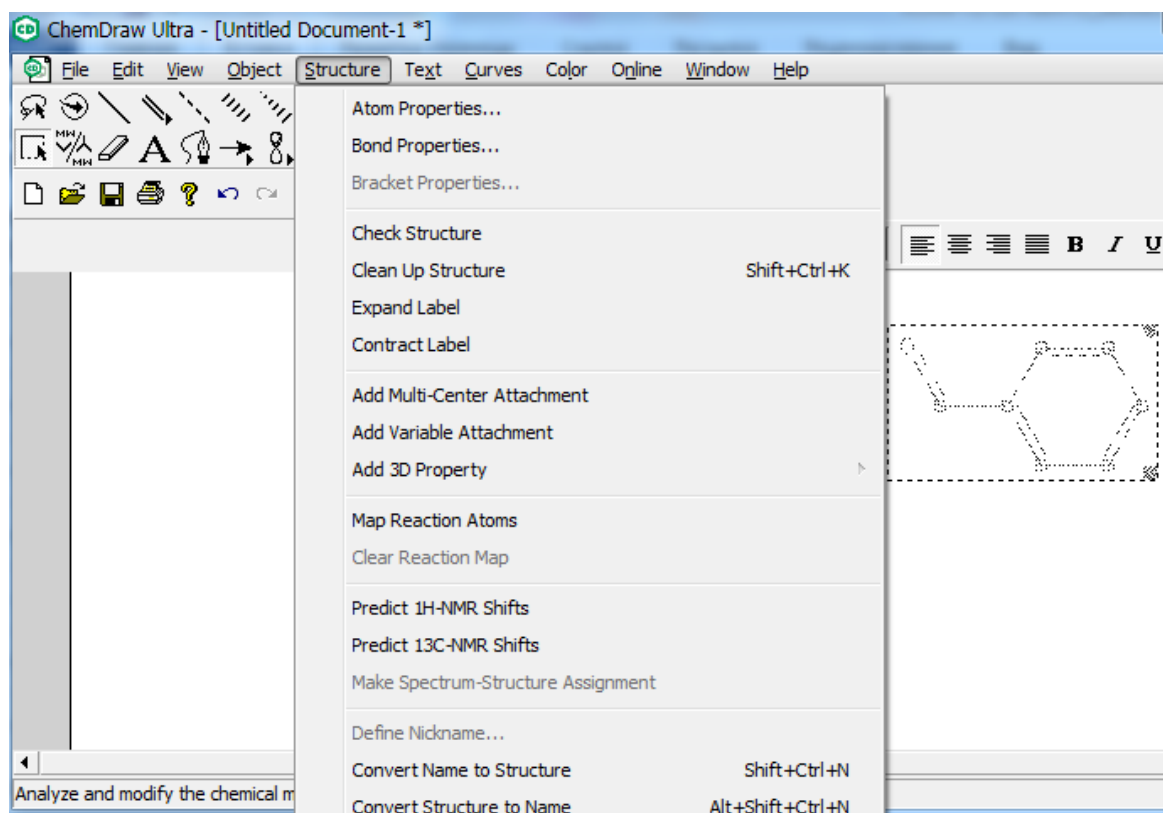


Umuman olganda, **ChemOffice** keng imkoniyatga ega, kimyogarlarga to'liq ko'makchi vazifasini o'tay oladigan programma (*pullik*).

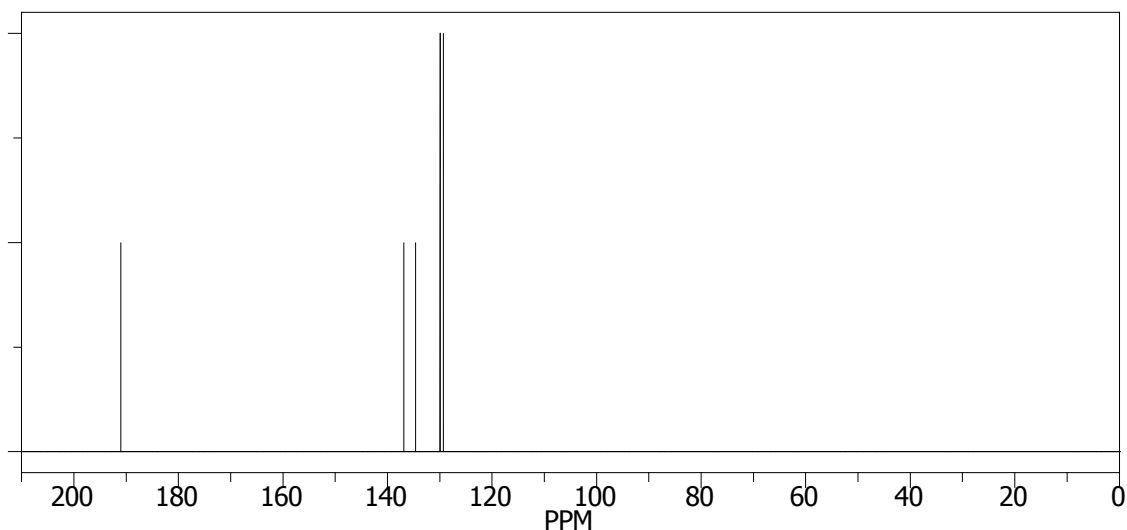
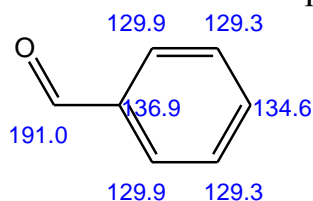
ChemOffice programmasi quyidagi tarkibiy qismlardan iborat:

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

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

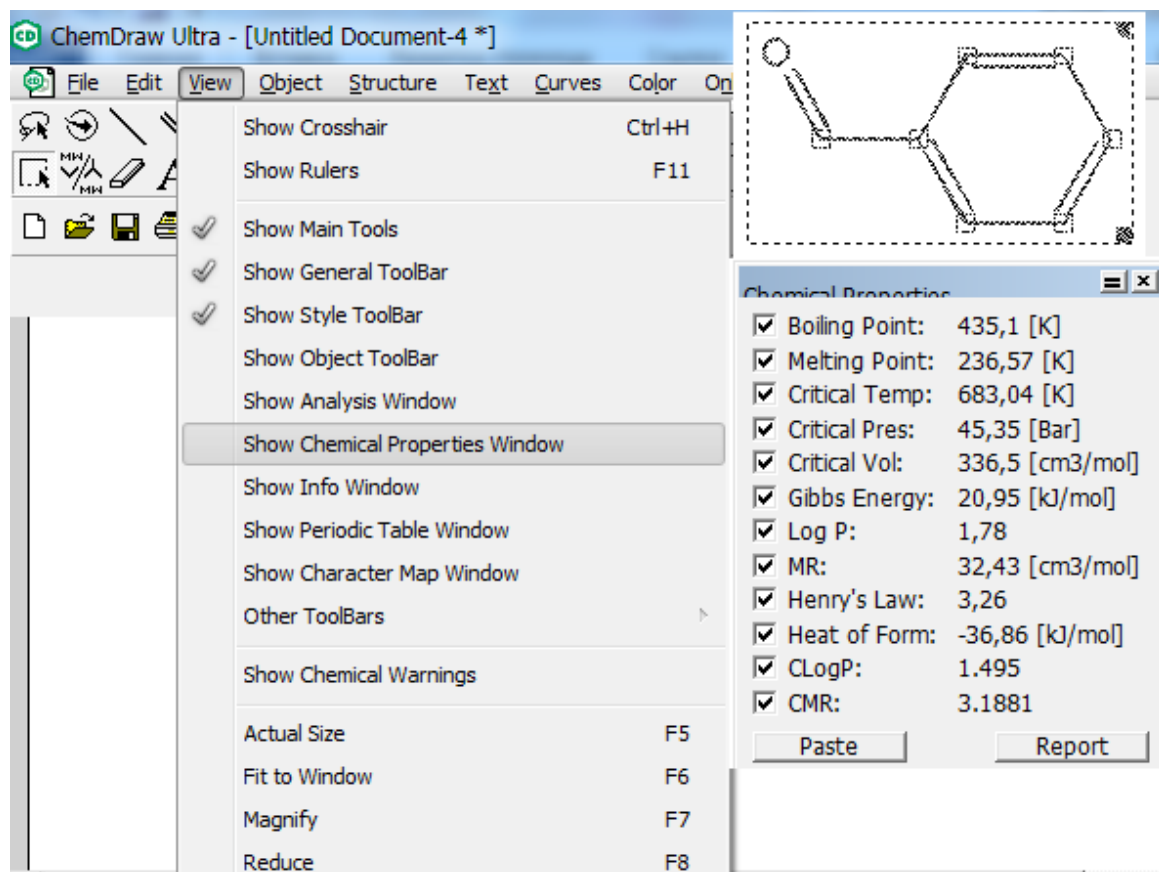


Birikmalarning nazariy PMR va ^{13}C YaMR spektrlarini ko'rish mumkin.

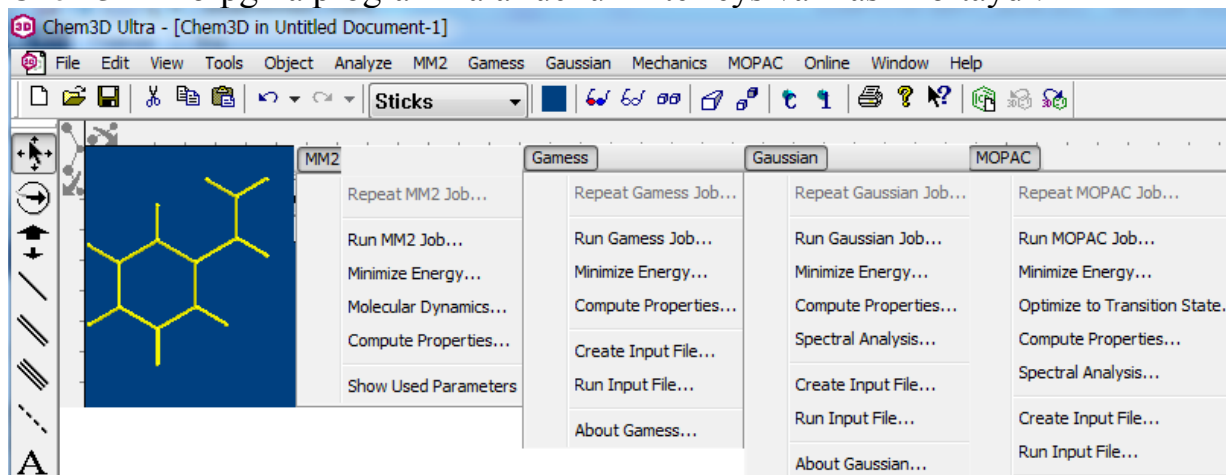


-Rasm. Benzaldegid ^{13}C YaMR spektri.

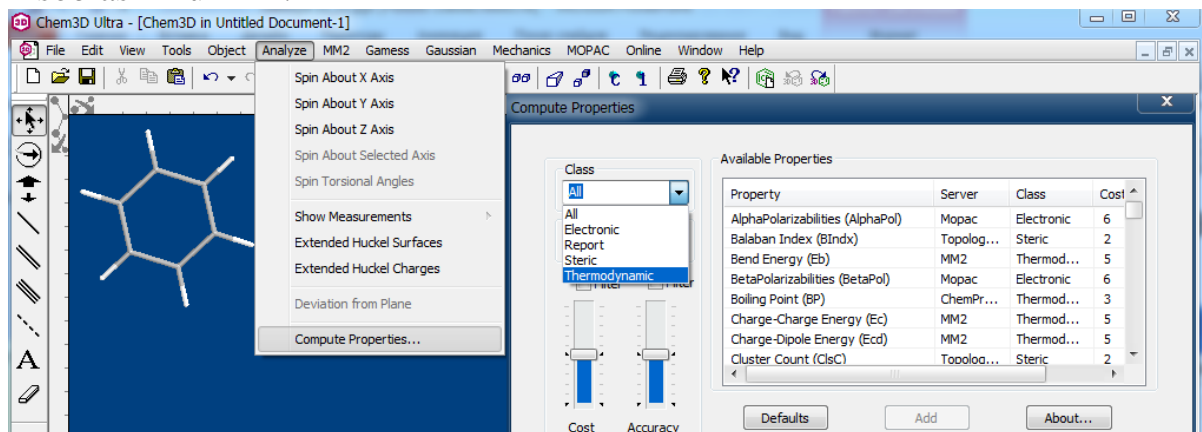
Undan tashqari birikmalarning fizikaviy xossalarini ($t_{\text{qayn.}}$, t_{suyuq} va b.) hisoblash mumkin.



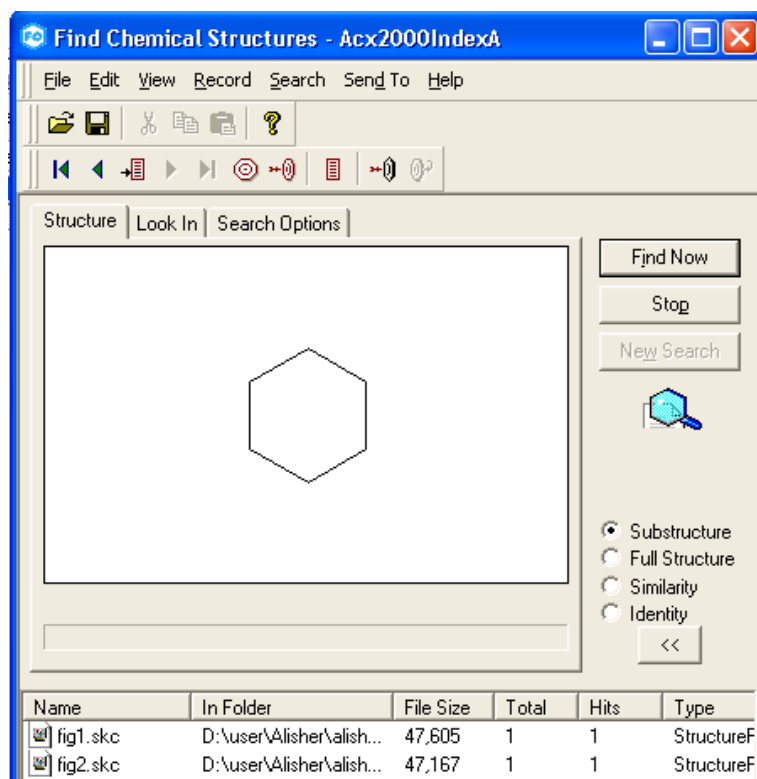
Chem3D –ko'pgina programmalar uchun interfeys vazifasini o'taydi.



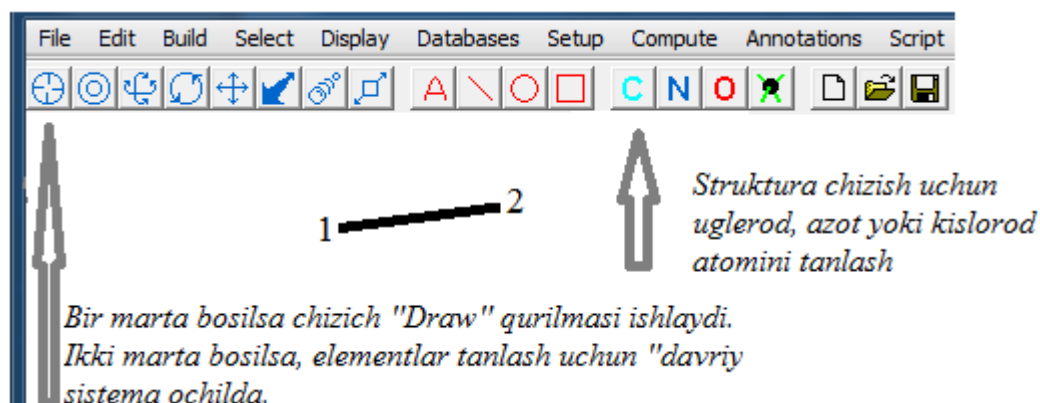
Yana shuningdek, Chem3D –da birikma uchun 50-dan ortiq deskriptorlarni hisoblash mumkin.



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



HyperChem programmalar majmuasida, xuddi Avogadro programmasidek, "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.

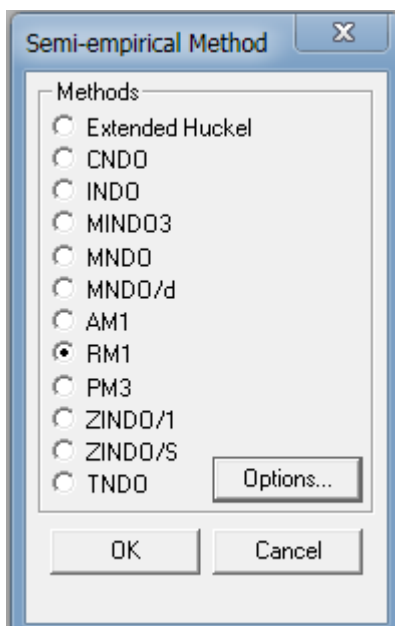


Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari

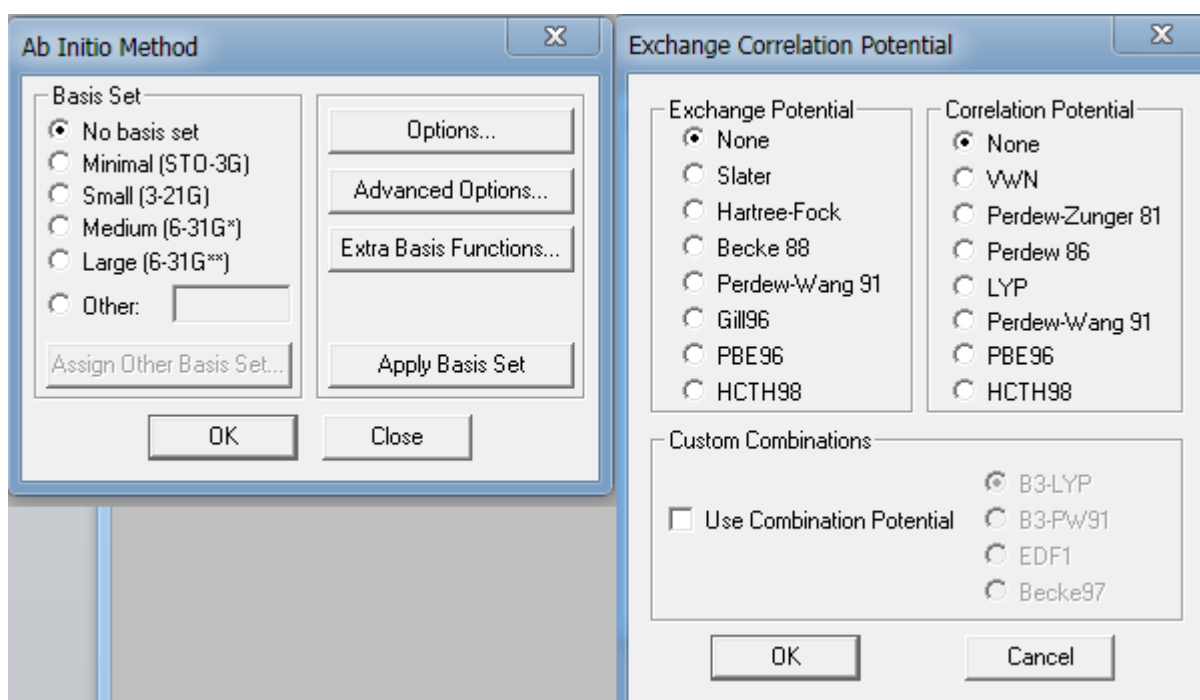
Ta'kidlab o'tilganidek, informasion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda ishlatiladigan programma majmualari sifat va miqdor jihatdan rivojlandi va rivojlanmoqda. Ularning asosiy turlari [www. internet](http://www.internet) saytida tavsiflangan. Biz faqat ayrimlari xaqida to'xtalamiz xolos. Eng 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 sistemalarida 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. Uning PC/GAMESS varianti A. Granovskiy tomonidan Windows uchun modifikasiya qilingan. Ushbu variant 2009 yildan boshlab Firefly deb nomlanmoqda. U bir necha yarim empirik va noempirik hisoblash usullarini o'z ichiga olgan. Yana shuningdek, DFT, MP2-4 hisoblashlarini amalga oshirish mumkin. UB- va IQ-spektrlarini DFT va noempirik usullarda hisoblash mumkin.

Ham yarim empirik ham noempirik, yana shuningdek molekulyar mexanika usullarida hisob-kitob o'tqazishimkoniyatini beruvchi majmualardan biri HyperChem hisoblanadi. GAUSSIAN va GAMESS programmalaridan farqli ravishda hisoblanishi kerak bo'lgan birikmaning geometriyasi xuddi qalam bilan chizilgandek hosil qilinadi va hisoblashlarni bevosita kuzatib turish imkoniyati mavjud, yani vizualizatsiya qilingan. HyperChem programmasiga MM+, AMBER, BIO+ va OPLS MM usullari kiritilgan. Yarim empirik usullarining qariyb hammasi kirgan:



No empirik usullar minimal bazis to'plamidan boshlab kichik, o'rta va katta bazis to'plamlari kiritilgan. Undan tashqari, keng turdagi DFT usullari yordamida hisoblashlar olib boorish mumkin.



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

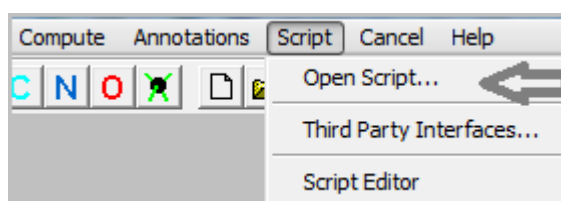
```

; 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 yaratishni boshlagan, lekin birinchi varianti 1989 yilda yaratildi. 1989-2000 yillar mobaynida kimyoning barcha muammolarini yechishga bag'ishlangan ilmiy maqolalar turli xil nashrlarda chop etildi. Ilk variantlarida (Mopac6 va Mopac7)

MINDO/3, MNDO, AM1 va PM3 usullari kiritilgan edi. Bugungi kudagi oxirgi versiyasi MOPAC2012 programmasida MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, RM1, PM6 va PM7 yarim empirik usullari mujassam.

Kimyoda qo'llanilishi mumkin bo'lgan hisoblash majmualari, imkoniyatlari va boshqa qo'shimcha ma'lumotlarni maxsus internet saytlaridan olish mumkin. (Masalan, <http://www.freechemical.info/freeSoftware/kinds.php>)

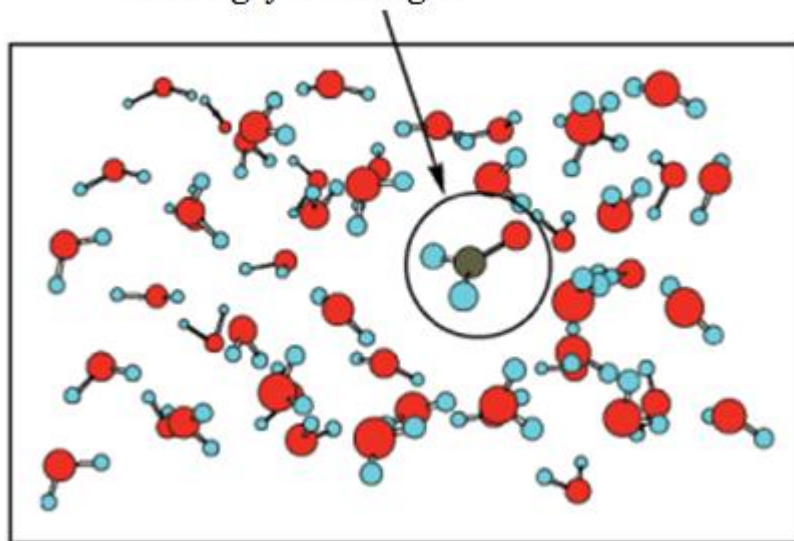
Kvant-kimyoviy hisoblarda erituvchi ta'sirini inobatga olish usullari

Ma'lumki reaksiyalar suyuq fazada boradi. Erituvchilar tabiatiga qarab reaksiya unumi va mexanizmi o'zgarishi mumkin. Shuning uchun gaz fazada qilinadigan 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 molekulalarini qo'yib hisoblashga asoslangan. Bu usul supermolekulalar yondoshuvi deb ham ataladi.

Supermolekula usuli: suv molekulari orasidagi formaldegid



Kontinual (solvaton) usullarda erituvchi molekulalari qatnashmaydi, faqat erituvchi kattaliklari kiritiladi. Reaktiv maydon modeli kontinual yondoshuvga

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. Erigan 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. Erigan moddaning erkin solvatlanish energiyasi G_{solv} quyidagi tarkibiy qismlar yig'indisidan iborat:

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

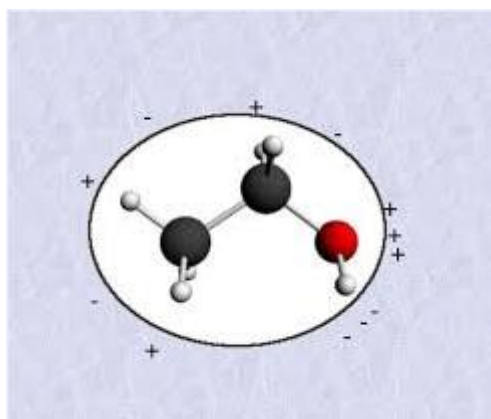
bu yerda, ΔG_{el} – erituvchi va erigan birikma orasidagi elektrostatik ta'sirlashuv, $\Delta G_{\text{disp.}}$ – dispersion (solvent-solvat Van-der-Vaals) ta'sirlashuv, $\Delta G_{\text{kav.}}$ - kavitatsion energiya, yani erigan modda bo'shlig'i atrofida tashqi qatlamni hosil qilishda sarflanadigan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

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

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 mavjud:



Solvation: Solvent:

- Water
- Methanol
- Ethanol
- Chloroform
- CCl4
- Benzene
- Toluene
- Chlorobenzene
- Nitromethane
- Cyclohexane
- Aniline
- Acetone
- THF
- DMSO

-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
Tetraxlorometan-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:

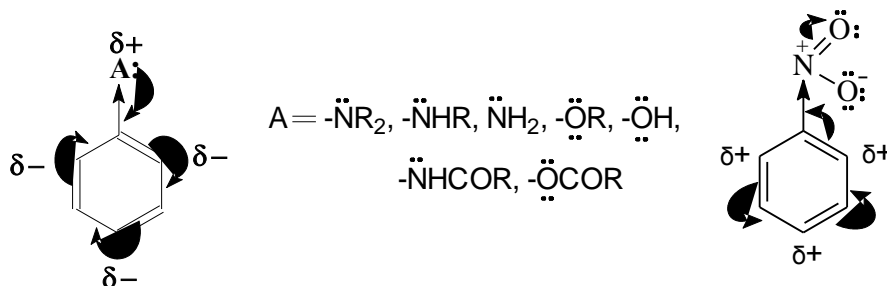
```
! GAMESS (US) STYLE.
$SYSTEM $END
$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF DFTTYP=B3LYP1 ICHARG=-1 COORD=CART $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 $END
$STATPT NSTEP=100 OPTTOL=0.000001 $END
$PCM SOLVNT=WATER $END
$DATA
CNS
C1
NITROGEN 7.0 0.000000000 0.000000000 0.000000000
CARBON 6.0 1.470000000 0.000000000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

Hisoblash natijasida quyidagi energetik kattaliklar olindi:

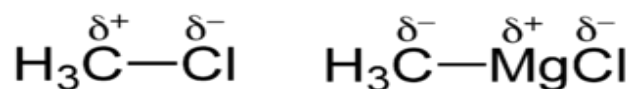
```
FREE ENERGY IN SOLVENT = -308196.55 KCAL/MOL
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT = -308136.15 KCAL/MOL
DELTA INTERNAL ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
ELECTROSTATIC INTERACTION = -60.40 KCAL/MOL
PIEROTTI CAVITATION ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
DISPERSION FREE ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
REPULSION FREE ENERGY = 0.00 KCAL/MOL
TOTAL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

Atom zaryadlarini hisoblash usullari

Kimyo fanida moddalarning muhim parametrlaridan biri ulardagi zaryad taqsimoti hisoblanadi. Zaryad taqsimotini aniqlagan holda moddalarning reaksiyon markazlarini, reaksiyalarning boorish mexanizmlarini, aromatic birikmalarda nukleofil va elektrofil reaksiyalar markazlarini aniqlash mumkin.



Odatda, kimyoviy moddalardagi atomlarning zaryadi $\delta\pm$ holatida belgilanadi. Elektron bulutni o'zi tomonga tortgan atomning zaryadi δ^- , electron buluti boshqa atom tomonga siljigan atomning zaryadi esa δ^+ bilan belgilanadi.



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

- Malliken zichlik taqsimoti tahlili (Mulliken population analysis);
- Lauvdin zichlik taqsimot tahlili (Lovdin 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 yoki taqsimlanishni tavsiflash to'liq 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 tafsiflar 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 electron 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 electron 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 bersada, 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, fundamental holatda 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 haqiqatdan ham to'liq funksiyalarning ajratilishida va kichik basis 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 tushinilishi 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 qilib o'tish 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 paketlardan 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 koeffisientlar kvadratlarining yig'indisi, ya'ni normallashtirish sharti 1-ga teng bo'lishi talab qilinadi.

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

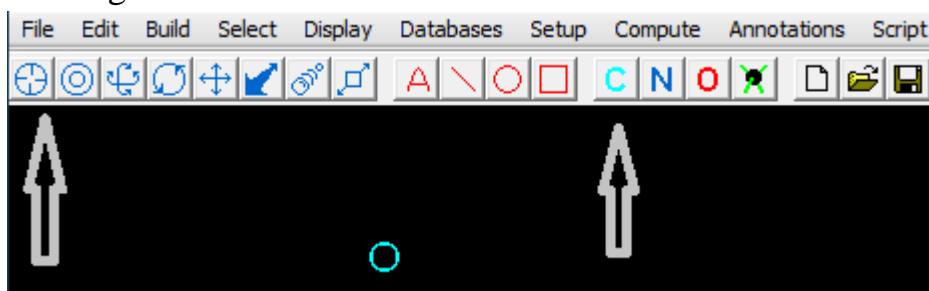
Bu yerda, $\Psi^*\Psi$ kompleks qo'shma funksiyadir. Bu tenglik **normallashtirish sharti** deb ataladi. Ψ funksiya har doim mos koeffisientlarni tanlash orqali normalangan bo'lishi kerak.

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

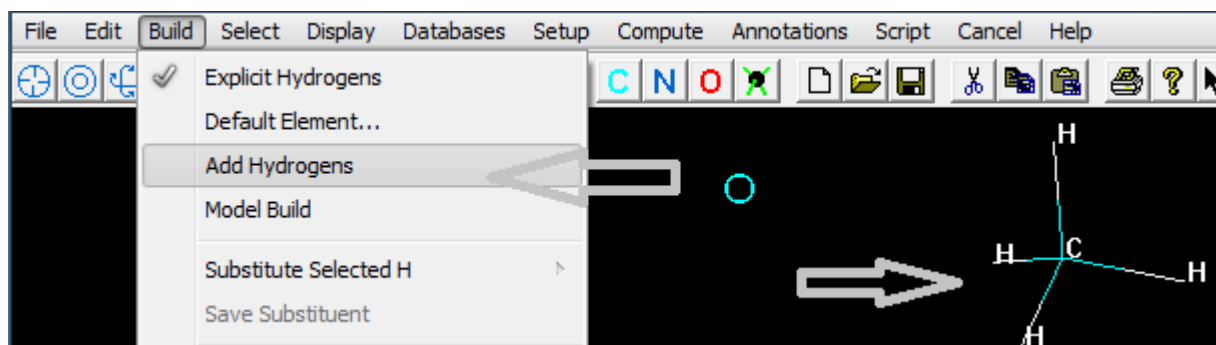
C-doimiy koeffisientlar.

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

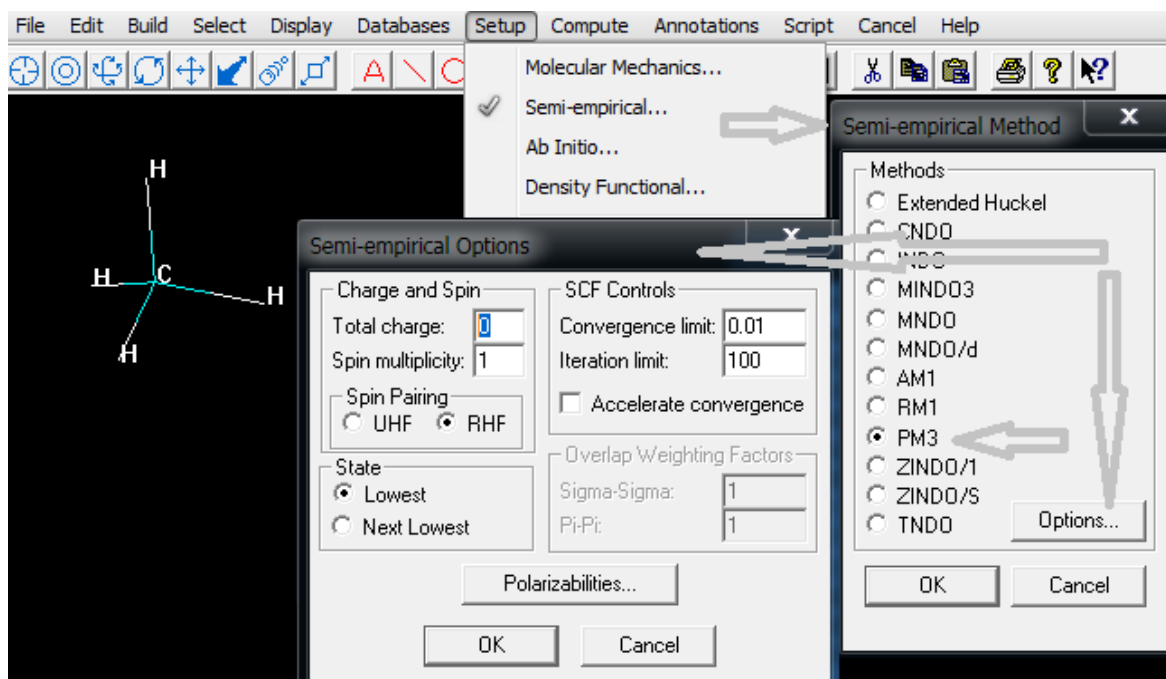
Hyperchem majmuasida "draw" tugmasi yordamida C atomini belgilab olinadi va darchaga bitta bosiladi.



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



Keyingi bosqichda metan molekulasini PM3 yarim empirik usulida optimizatsiya qilish uchun zaryad (Total charge=0) va spin (Spin multiplicity=1) tanlanadi. OK tugmalari bosiladi. Menyu "Compute" qismidan muqobillashga 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 koeffisientlari uchun normallashtirish shartini (har bir AO koeffisientlari kvadratlarining yig'indisi 1ga tengligini) har bir ustun (MO) uchun hisoblab chiqamiz:

1-ustun – energiyasi -29.87991 eV bo'lgan 1-chi band (bog'lovchi) MO:

$$(0.74527)^2 + (0.33338)^2 + (0.33338)^2 + (0.33338)^2 + (0.33338)^2 = 1 \text{ bo'lishi kerak!}$$

$$0,5554273729 + 4 \times 0,1111422244 = 0,5554273729 + 0,4445688976 = 0,9999962705$$

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:

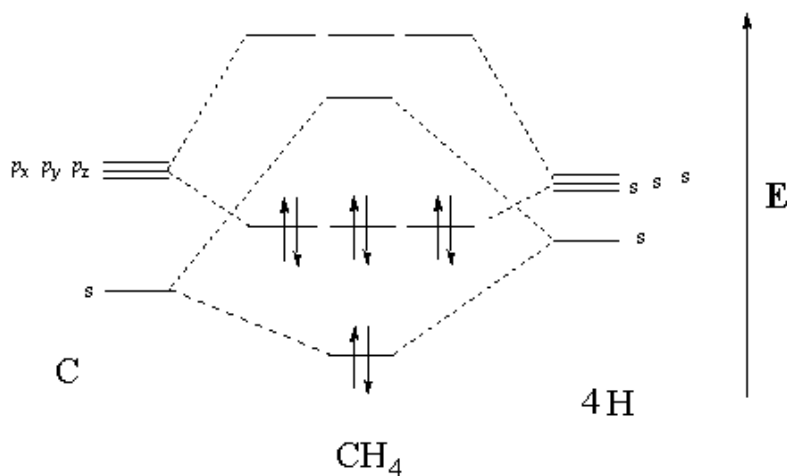
$$(0.34822)^2 + (0.61339)^2 + (0.04937)^2 + (0.06983)^2 + (0.46145)^2 + (0.53128)^2 = 1,0000126272$$

4-ustun uchun:

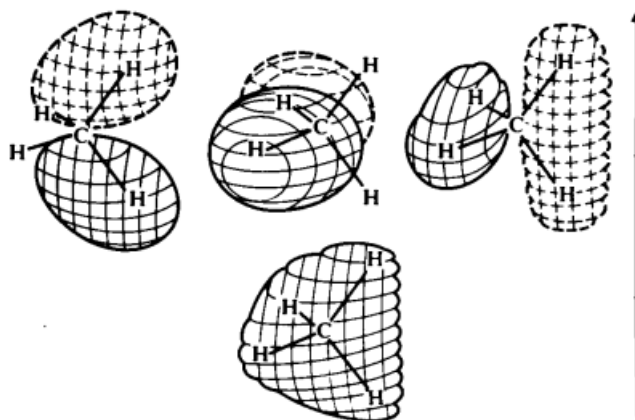
$$(0.51728)^2 + (0.26104)^2 + (0.40523)^2 + (0.57315)^2 + (0.34705)^2 + (0.22610)^2 = 0,9999976679$$

Qaralgan to'rtta ustun metan molekulasining band MO-larini tashkil qiladi. Ularning hammasida normallashtirish sharti bajarilishini 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-chi, 3-chi va 4-chi 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) koeffisientlar kvadratlarning yig'indisi ham 1-ga teng.



-Rasm. Yarim empirik nuqtai nazardan CH₄ MO-lari.



-Rasm. Metanning bog'lovchi molekulyar orbitallari diagrammasi.

To'lqin funksiyadagi koeffisientlardan 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 toppish ifodasi quyidagich: $q_A = Z_A - \sum_{i \in A} P_{ii}$

Bu yerda P_{ii} –zichlik matritsasi, Z_A -yadro zaryadi. Yarim empirik usullarda valent yondoshuvga 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:

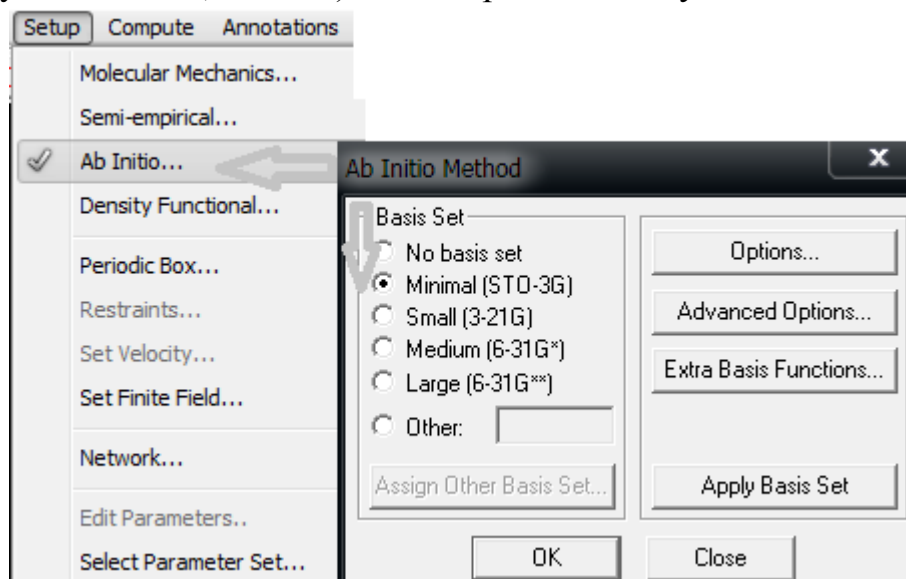
1. $1 - 0.972385 = 0.027615$
2. $1 - 0.972385 = 0.027615$
3. $1 - 0.972385 = 0.027615$
4. $1 - 0.972385 = 0.027615$

Hisoblash natijalarimizni *Hyperchem* dasturida olingan natijalar bilan taqqoslaymiz:

NET CHARGES AND COORDINATES						
Atom	Z	Charge	Coordinates(Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	-0.110460	-1.35181	0.55437	-0.00000	12.01100
2	1	0.027615	-1.86424	0.19203	0.88754	1.00800
3	1	0.027615	-1.86423	0.19203	-0.88755	1.00800
4	1	0.027615	-0.32696	0.19203	0.00000	1.00800
5	1	0.027615	-1.35181	1.64139	0.00000	1.00800

Ab initio nuqtai nazaridan CH₄ hisobi (STO-3G)

Metan molekulasini ab initio usulining minimal basis to'plamida (STO-3G) hisoblaymiz. Buning uchun hyperchem setup menyusidan Ab initio usulini, undan keyin Minimal (STO-3G) basis to'plamini tanlaymiz:



Compute menyusidagi “single point” yordamida hisoblash empiric oshiriladi.

Oldin ta'kidlanganidek, ixtiyoriy C_{mi} koeffisientlar asosida tuzilgan dastlabki F_{ij} matritsa – hisoblashlarda “Initial Guess: Eigenvalues and Eigenvectors” deb ataladi.

Initial Guess: MO Eigenvalues and Eigenvectors

Mol. Orbital		1	2	3	4	5	6
Eigenvalue		-19.66572	-5.91719	-5.60314	-5.60314	-5.60314	-3.55820
S	C 1	1.00385	0.27782	-0.00000	-0.00000	0.00000	-0.00000
S	C 1	-0.02070	-1.31713	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00000
Px	C 1	0.00000	0.00000	0.88443	-0.61664	-0.30410	0.36942
Py	C 1	-0.00000	-0.00001	-0.47992	-0.90848	0.44641	0.10553
Pz	C 1	-0.00000	0.00000	-0.49235	-0.22216	-0.98142	0.31697
S	H 2	0.00515	0.15917	0.13437	-0.08404	0.16451	-0.11279
S	H 3	0.00515	0.15917	-0.02958	-0.15801	-0.16229	1.06719
S	H 4	0.00515	0.15916	-0.20265	0.05680	0.08881	-0.71382
S	H 5	0.00515	0.15917	0.09786	0.18525	-0.09103	-0.24059
Mol. Orbital		7	8	9			
Eigenvalue		-3.55820	-3.55820	-3.45473			
S	C 1	-0.00000	-0.00000	0.10056			
S	C 1	0.00000	-0.00000	-1.04694			
Px	C 1	0.26609	0.20199	-0.00000			
Py	C 1	-0.37869	0.30584	-0.00000			
Pz	C 1	-0.18404	-0.33725	0.00000			
S	H 2	0.34077	1.07723	0.65419			
S	H 3	-0.34438	-0.17827	0.65420			
S	H 4	-0.85968	-0.20174	0.65420			
S	H 5	0.86329	-0.69722	0.65420			

Iterasiya (muvofiqlashish) tugagandan keyin (2 tenglama yechilgandan keyin) yangi F_{ij} matritsasi koeffitsientlari aniqlanadi:

```
Iteration = 1 Difference = 79.7806275128
Iteration = 2 Difference = 4.5436974569
Iteration = 3 Difference = 0.1755227883
Iteration = 4 Difference = 0.0068702237
Iteration = 5 Difference = 0.0005918943
Iteration = 6 Difference = 0.0003120691
Iteration = 7 Difference = 0.0000000002
```

Eigenvalues(a.u.) and Eigenvectors

Mol. Orbital		1	2	3	4	5	6
Symmetry:		1 A1	2 A1	1 T2	1 T2	1 T2	2 T2
Eigenvalue		-11.03249	-0.89685	-0.50884	-0.50884	-0.50884	0.69300
S C 1		0.99206	0.22040	-0.00000	0.00000	0.00000	-0.00001
S C 1		0.03700	-0.63608	0.00000	0.00000	-0.00000	0.00006
Px C 1		0.00000	-0.00000	-0.27224	-0.16281	0.47180	-0.06241
Py C 1		-0.00000	-0.00000	-0.18471	0.53213	0.07705	-1.03715
Pz C 1		-0.00000	0.00000	0.46367	0.11639	0.30771	0.31658
S H 2		-0.00665	-0.18136	0.52626	-0.00518	0.00292	-0.60188
S H 3		-0.00665	-0.18136	-0.17466	-0.18112	-0.46224	-0.11083
S H 4		-0.00665	-0.18136	-0.18061	-0.30630	0.38800	-0.27252
S H 5		-0.00665	-0.18136	-0.17098	0.49260	0.07133	0.98513
Mol. Orbital		7	8	9			
Symmetry:		2 T2	2 T2	3 A1			
Eigenvalue		0.69300	0.69300	0.71665			
S C 1		-0.00001	0.00000	0.24946			
S C 1		0.00007	-0.00001	-1.55736			
Px C 1		-0.41761	1.00075	-0.00003			
Py C 1		0.31563	0.06703	-0.00002			
Pz C 1		0.95172	0.41690	0.00006			
S H 2		-0.82521	0.14601	0.64832			
S H 3		0.65104	0.79266	0.64841			
S H 4		0.47390	-0.87499	0.64840			
S H 5		-0.29984	-0.06367	0.64841			

Sistamada N-ta electron bo'lsa band MO-lar soni $N/2$ bo'ladi. Metan molekulasida band MO-lar soni 5ta $((6+4)/2=5)$. Uglerodning 1S atom orbitali ham inobatga olingan. 6-9 ustunlar bo'sh MO. Ab initio usulida P (P_{ij}) matritsa yarim empirik usullar (P_{ii} yoki P_{jj}) matrisasidan farq qiladi. Ab initio usulida har bitta MO integral qiymati ikki markazli integrallar qiymatining haqiqiy yig'indisini ifodalab beradi.

P_{ij} matritsasi hamda qoplanish integrali yordamida A atom zaryadi quyidagicha aniqlanadi:

$$q_A = Z_A - \sum_{i,j \in A} P_{ij} S_{ij}$$

i va j A atom orbitallari; Z_A — yadro zaryadi.

$$Q_A = 6 - 6,23113 = -0.23113 \text{ (C atomi umumiy zaryadi)}$$

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS														
C	1	S	C	1	S	C	1	Px	C	1	Py	C	1	Pz
1.992145			1.200346			1.012880			1.012880			1.012879		
H	2	S	H	3	S	H	4	S	H	5	S			
0.942217			0.942218			0.942218			0.942217					

NET CHARGES AND COORDINATES						
Atom	Z	Charge (Mulliken)	Coordinates (Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	-0.231130	-0.40085238	0.05970184	-0.00000086	12.01100
2	1	0.057783	-0.92552968	-0.31130255	0.90875698	1.00800
3	1	0.057782	-0.92551856	-0.31129468	-0.90876662	1.00800
4	1	0.057782	0.64849494	-0.31129468	0.00000040	1.00800
5	1	0.057783	-0.40085311	1.17270149	0.00000040	1.00800

Kichik basis to'plamida (3-21G) C atomi va boshqa 2-chi davr elementlari uchun 9ta AO mavjud. 2S va 2P electron orbitallari ichki (inner) va tashqi (outer) qismlarga ajratilgan. Xuddi shuningdek, H s-elektron orbitallari ham ichki va tashqi qismlarga ajratiladi.

C	1S	2S _i	2P(x) _i	2P(y) _i	2P(z) _i	5 ta	Jami 9 ta
		2S _o	2P(x) _o	2P(y) _o	2P(z) _o	4ta	

Demak, metan molekulasi uchun 3-21G bazis to'plamida 17ta bazis funksiya (AO) mavjud. Ulardagi electron zichlik taqsimoti quyida keltirilgan:

ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS														
C	1	S	C	1	S	C	1	Px	C	1	Py	C	1	Pz
1.987204			0.354399			0.531120			0.531120			0.531119		
C	1	S	C	1	Px	C	1	Py	C	1	Pz	H	2	S
1.149160			0.563161			0.563161			0.563161			0.456206		
H	2	S	H	3	S	H	3	S	H	4	S	H	4	S
0.350392			0.456207			0.350393			0.456207			0.350392		
H	5	S	H	5	S									
0.456207			0.350392											

NET CHARGES AND COORDINATES						
Atom	Z	Charge (Mulliken)	Coordinates (Angstrom)			Mass
			x	y	z	
1	6	-0.773604	-0.40085238	0.05970184	-0.00000086	12.01100
2	1	0.193401	-0.92552968	-0.31130255	0.90875698	1.00800
3	1	0.193400	-0.92551856	-0.31129468	-0.90876662	1.00800
4	1	0.193401	0.64849494	-0.31129468	0.00000040	1.00800
5	1	0.193401	-0.40085311	1.17270149	0.00000040	1.00800

Lauvdin zichlik taqsimoti tahlili

Lauvdin ZTT sxemasi Mulliken tomonidan ishlab chiqilgan zichlik taqsimotini tadbiq qilish mumkin bo'lmagan orbitallarni tavsiflash uchun foydalaniladi. Ushbu ZTT dastlab, orthogonal jamlama asosida atom orbitallarini tavsiflash va ushbu asosda to'liq funksiyalari haqida yangi 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, yani 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.

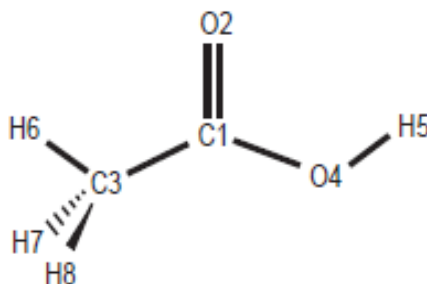
Tabiiy orbitalar tushunchasi – bu birinchi tartibdagi zichlik matritsasining qisqartirilgan shakli tavsiflarini ifodalab beradi. Bu usullar orthogonal tavsiflar bilan cheklanadi. Elektron zichlikni lokallashtirish ishlari ketma-ketligi atom tarkibidagi ikkita elektronga ega bo'lgan holatni tavsiflashga tadbiiq 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 electron 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 electron zichligini kompleks holatda tahlil qilishda umumiy bog'liqligi usulidan foydalanib, bu usul – *molekula tarkibidagi atomlar usuli deb nomlanadi*. AIM usuli eng avvalo uzluksizlikdagi electron zichlik taqsimlanishini tavsiflash uchun qo'llaniladi. Bunda Laplas electron zichlik qoidasi va gradient qiymati tadqiqi 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 electron 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 muvafaqiyatli qo'llanilishi qayd qilinadi. Afsuski, bu usulda zichlik qiymatining yuza 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 ayrimholatlarda kutilgan natijani bermaydi.

Elektrostatik ta'sirlashishlar. Yadro atrofidan tashqari holatdagi zichlik taqsimoti ташқари ҳолатларни қараб чиқсангиз, бу ҳолда зичлик тақсимоти қийматига бошқа молекулалар ўртасидаги ўзаро таъсирлашишлар ҳам ўз таъсирини кўрсатиши қайд қилинади. Бунда фойдаланилувчи усул – *электростатик таъсирлашишлар усули* деб номланади. O'zaro elektrostatik ta'sirlashishlar qiymati elektrostatik potensial asosida hisoblaniladi. Elektrostatik potensial qiymati odatda, molekula atrofidagi yuza bo'ylab hisoblaniladi. 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 molekulasini atamlari uchun turli xil hisoblash usullarida aniqlangan zaryad taqsimotlari keltirilgan.



-Jadval. Sirka kislota atamlari 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	-0.40	-0.52	-0.47	0.33	0.13

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

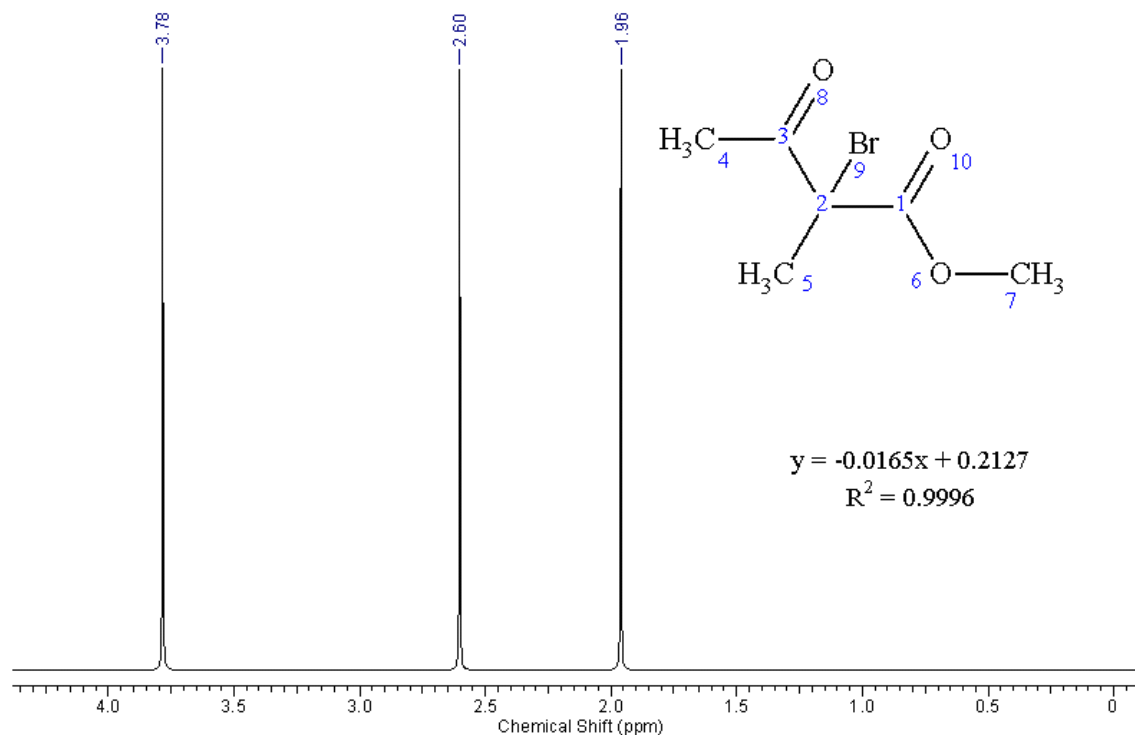
Ayrim olimlar tomonidan ultrabinafsha (UB)-, infraqizil (IQ)- va yadro magnit rezonansi (YaMR) spektroskopiya usullari kvant-kimyoning “eksperimental” usullari qatoriga kiritilgan. Bu qatorga birikmalarning ionlanish potensialini (Kupmans teoremasiga ko’ra E_{YUBMO}) aniqlab beruvchi fotoelektron spektroskopiya (Photoelectron spectroscopy-PES) usuli kiritilgan. Yana shuningdek, oksidlanish va qaytarilish potensialini aniqlovchi polyarografiya hamda electron transmission spektroskopiya (ETS) usullari kiritilgan. ETS spektroskopiyasi birikmalarning elektronga moyilligini, 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 roentgen tuzilish tahlili (RTT) usuli hisoblash usullarini baholashda mezon vazifasini o’taydi.

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

- Atomlardagi electron zichlik (Qo’shni guruhlar ta’siri)
- Fazoviy holat
- Anizotropiya effekti

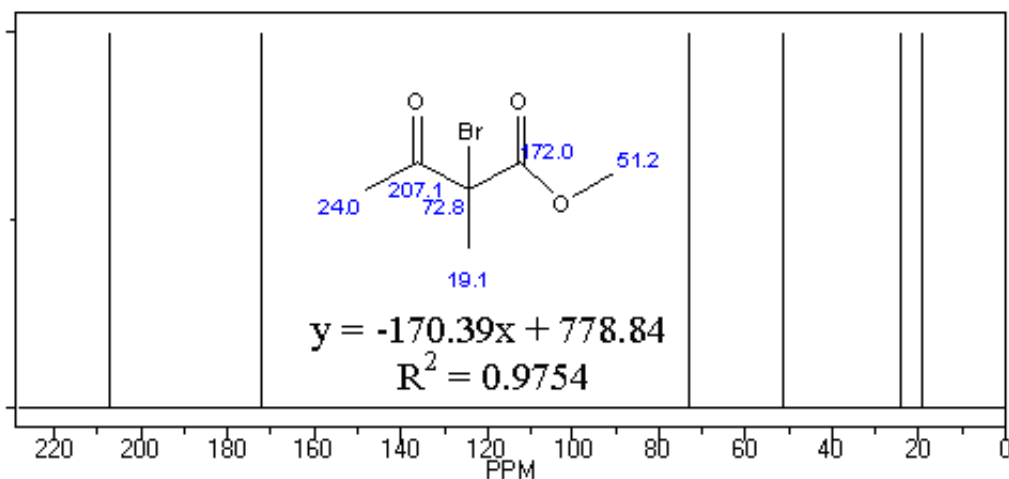
- Erituvchi tabiati
- H –bog’
- Molekulalararo ta’sirlar
- Harorat va boshqa omillar.

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



-Rasm. Metil 2-bromo-2-metil-3-oksobutanoatning PMR spektri.

Uchta metil guruhi protonlarining electron zichligi qo’shni guruhlar ta’sirida o’zgargan va shuning natijasida signallari uchta joyda kuzatiladi. Spektrdagi 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. Bu moddaning ^{13}C spektri quyidagi ko’rinishga ega:



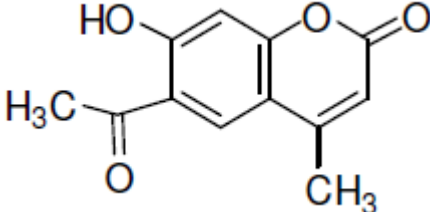
-Rasm. Metil 2-bromo-2-metil-3-oksobutanoatning ^{13}C YaMR spektri.

Molekulada 6-ta noekvivalent C atomi bo'lgani sababli ko'rilayotgan moddaning ^{13}C spektrida 6-ta signal hosil bo'lgan.

Bu birikmada metil guruhlaridagi uglerodning signallari bir-biridan keskin farq qiluvchi sohalarda chiqqanini ko'rishimiz mumkin. Bunga sabab elektronoakseptro guruhlar bilan bevosita bog'langan yoki ularga yaqin joylashgan C atomlaridagi elektron zichlik elektronoakseptor guruh tomon siljishi natijasida uning signallari kuchsiz maydon tomon siljiydi. Bu elektronoakseptor guruhning elektronomanfiyligiga bog'liq.

Adabiyotlarda, kichik molekulali 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 zaryadlarining 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 korrelyasiyasi qaraldi (-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 (-Jadval). Olingan natijalar Lauvdin bo'yicha zaryad hisobi Mallikenga nisbatan yaxshiroq korrelyasi qilishi aniqlandi.

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

№	^{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	

*ZTT yaqro sonini ayirmasdan keltirildi.

Birikmalarning YaMR-spektrlarini o'rganish

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

Gaussian programmasida birikmaning kimyobiy siljishlarini (ekranlanish kattaligini - magnetic shielding tensor) o'rganish uchun NMR (Nucleir Magnetic Resonanse) kalit so'zi kiritiladi. Undan tashqari, YaMR spektrni hisoblash usuli sifatida GIAO, CSGT, IGAIM yoki SingleOrigin usullaridan birini tanlash

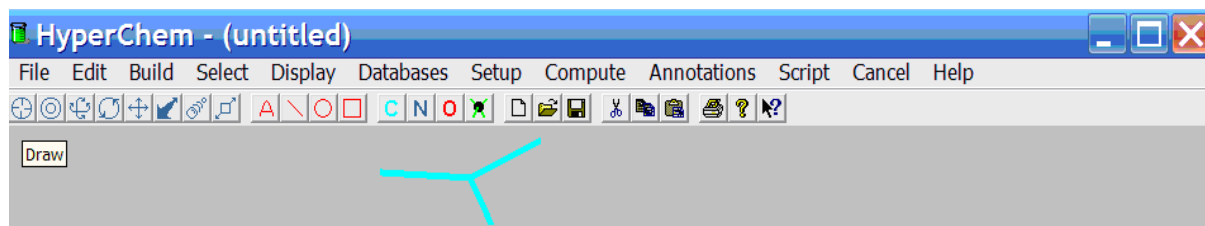
mumkin (#NMR=GIAO B3LYP/6-31G). #NMR=all belgilansa SingleOrigin, IGAIM va CSGT usullari bilan ekranlanish kattaligi hisoblanadi. Olingan natijalar Gaussveiw programmasida standart birikma (^1H va ^{13}C uchun TMS) ekranlanish kattaligi bilan solishtirish orqali YaMR spektrlar vizualizatsiya qilinishi mumkin.

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

IQ-spektrlar hisobi

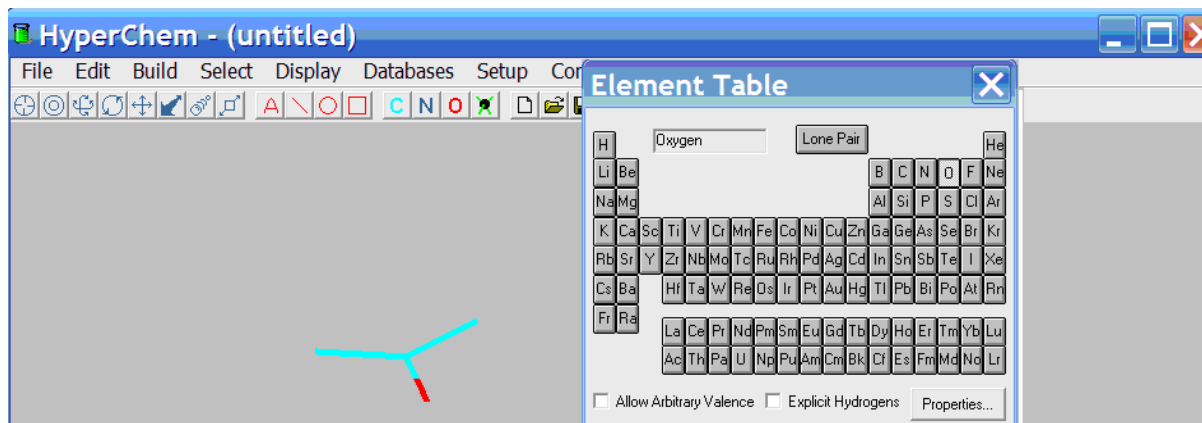
Tebranish turlarini mukammal o'rganish va animatsion holatda ko'rish uchun kvant-kimyoviy hisoblashlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Hyperchem - tebranishlarni vizual ko'rsatib bera oladigan, eng qulay programmalar majmuasi hisoblanadi. Lekin, shuni takidlab o'tish kerakki, eksperimental va nazariy 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 koeffitsientlardan (weighting factors) foydalaniladi.

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

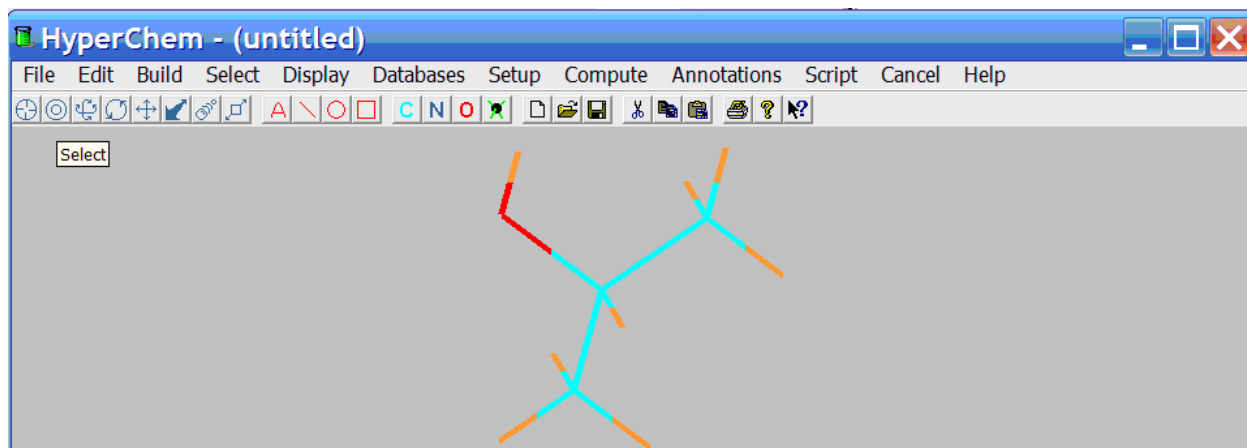


Chizish (Draw) tugmasini ikki marta bosib, elementlar jadvali ochiladi va undan kislorod atomi belgilab olinadi. Bu amalni instrumentlar panelidagi kislorod atomini (O) belgilash orqali ham amalga oshirsa bo'ladi. Undan keyin, kursorni chizilgan chiziqlardan birining uchiga bosiladi. Elementlar jadvalidan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

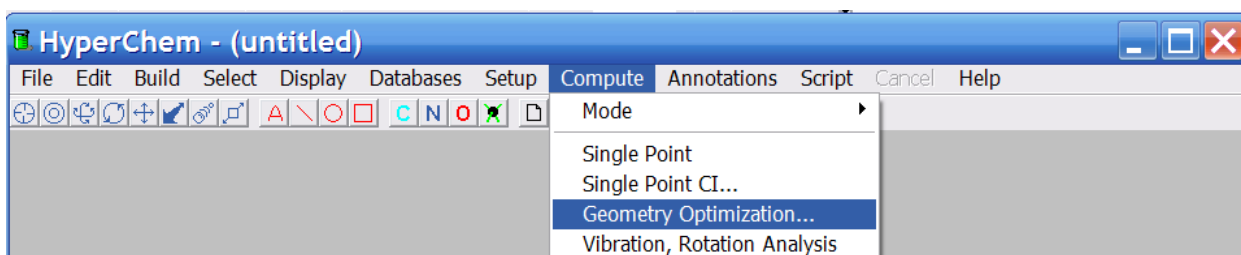
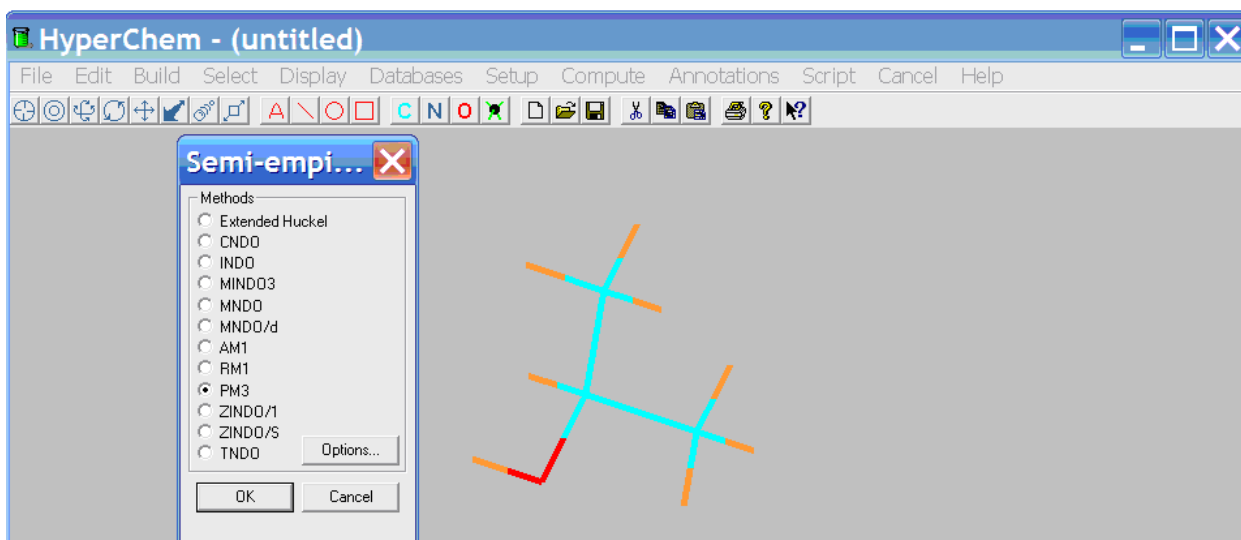
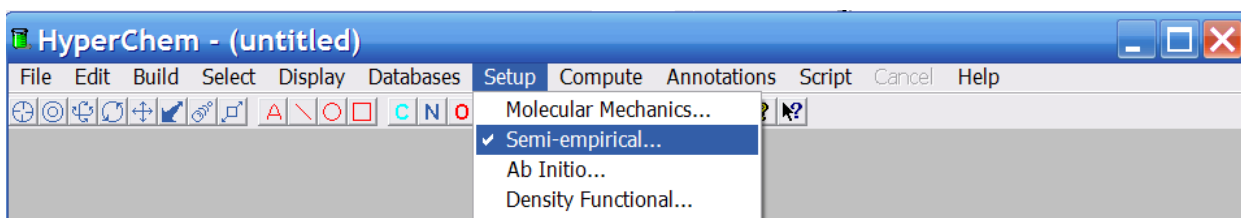
atomi belgilab olinib, qolgan ikkita chiziq uchiga va chiziqlar birlashgan nuqtaga bosiladi.



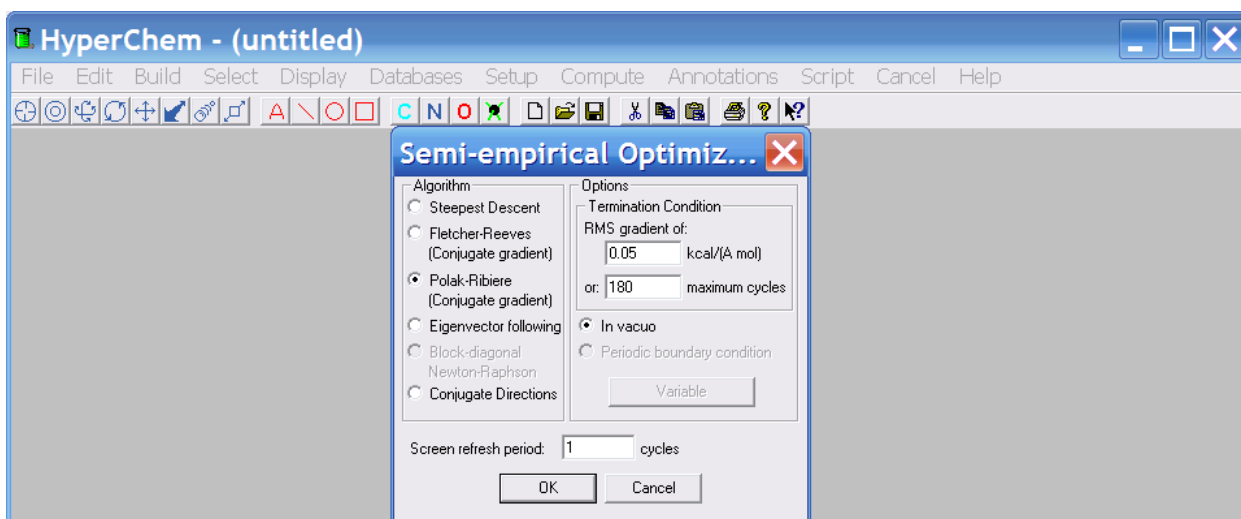
Shundan keyin, belgilash (Select) tugmasini ikki marta bosiladi, natijada kerakli joyga vodorod atomi qo‘shilgan, propanol-2 strukturasi hosil bo‘ladi:



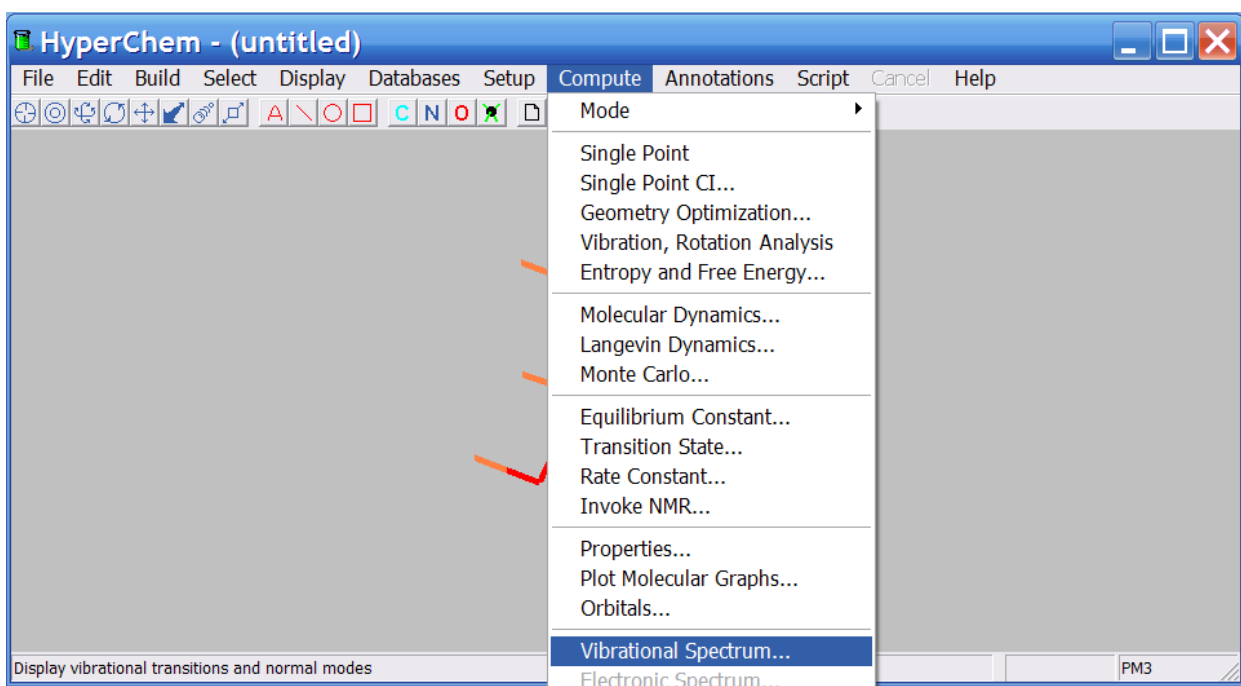
Chizilgan geometriyani yarim empirik (semi-empirical) hisoblash usuli yordamida optimizatsiya qilish uchun menyular satridagi **Setup**–ga kiriladi va RM3 metodi belgilab olinib, hisoblash (**Compute**) qicmidan Geometry Optimization yozuvi bosiladi.



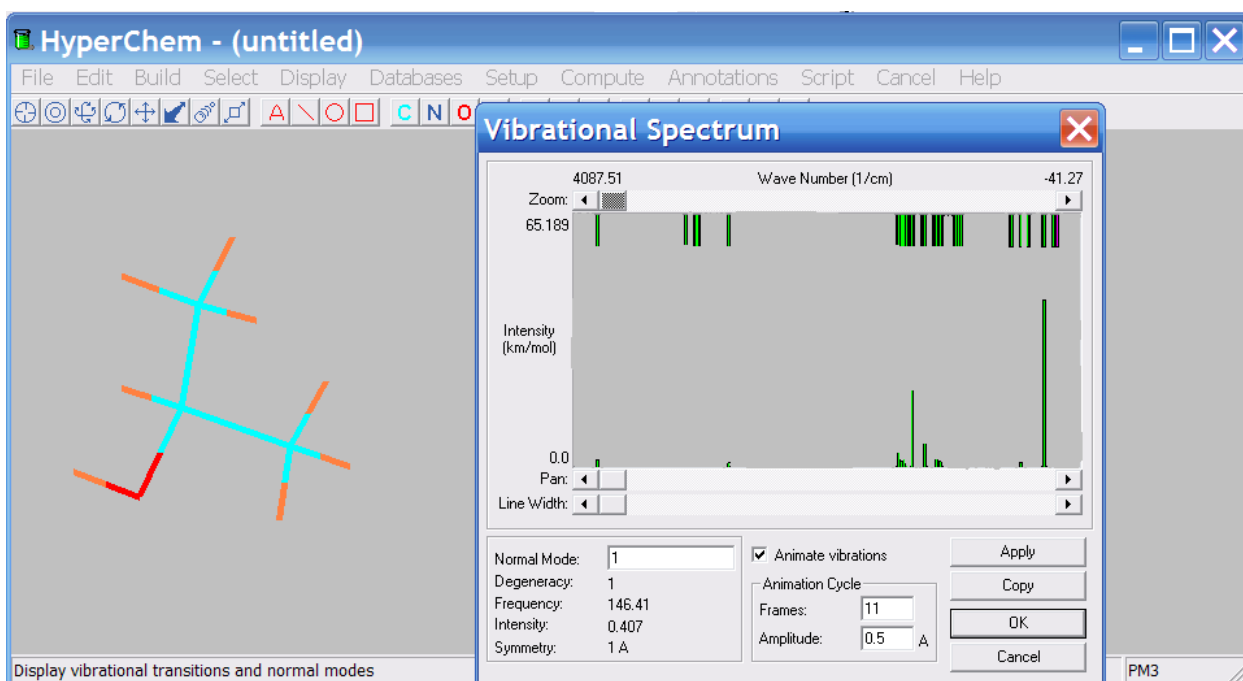
Muqobillash (optimizatsiya) algoritmi sifatida Polak-Ribiere algoritmi belgilanadi.
OK tugmasini bosish bilan oq geometriya optimal holatga keltiriladi.



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



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



WinMopac 7.21 va MOPAC2012 programmalarida 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

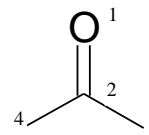
Name: Aceton

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

O .0000000 0 .000000 0 .000000 0 0 0 0

C	1.2176501	0	.000000	0	.000000	0	1	0	0
C	1.5060136	0	121.595908	0	.000000	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	ATOM PAIR	ENERGY CONTRIBUTION	RADIAL
(18-chi tebranish)		(atomlar jufti)	(Energiya taqsimoti)	

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 xarakati radial (to'g'ri chiziqli) va tangensial (burchakli) bo'lishi mumkin. C=O guruhning harakati 100.0% radial (valent tebranish). C2-C3 atomlarning bir-biriga nisbatan harakati 30.1% radial va 69.9% tangensial (deformasion). Tebranish jarayonida energiya taqsimoti quyidagicha aniqlanadi:

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

Aseton molekulasida 10 ta atomdan tarkib topgan. Chiziqli bo'lmagan aseton molekulasida uchun 24 ta ($3 \times 10 - 6 = 24$) tebranish mavjud. To'lqin soni 1972.42 cm^{-1} soha asosan (54.6%) C=O guruhiga tegishli. Ushbu tebranish natijasida C2-C3 va C2-C4 bog'larida ham tebranish (22.5%) kuzatiladi.

Firefly (oldingi PCGamess) programmasida noempirik (yarim empirik yoki DFT) usullarida nazariy IQ-spektrlarni hisoblash mumkin. Noempirik hisoblash usulining RHF/6-31G bazis to'plami Firefly/Gamess kalit so'zlari yordamida asetonning nazariy IQ-spektri hisoblandi. Input faylda atomlar X, Y va Z kordinatalar 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

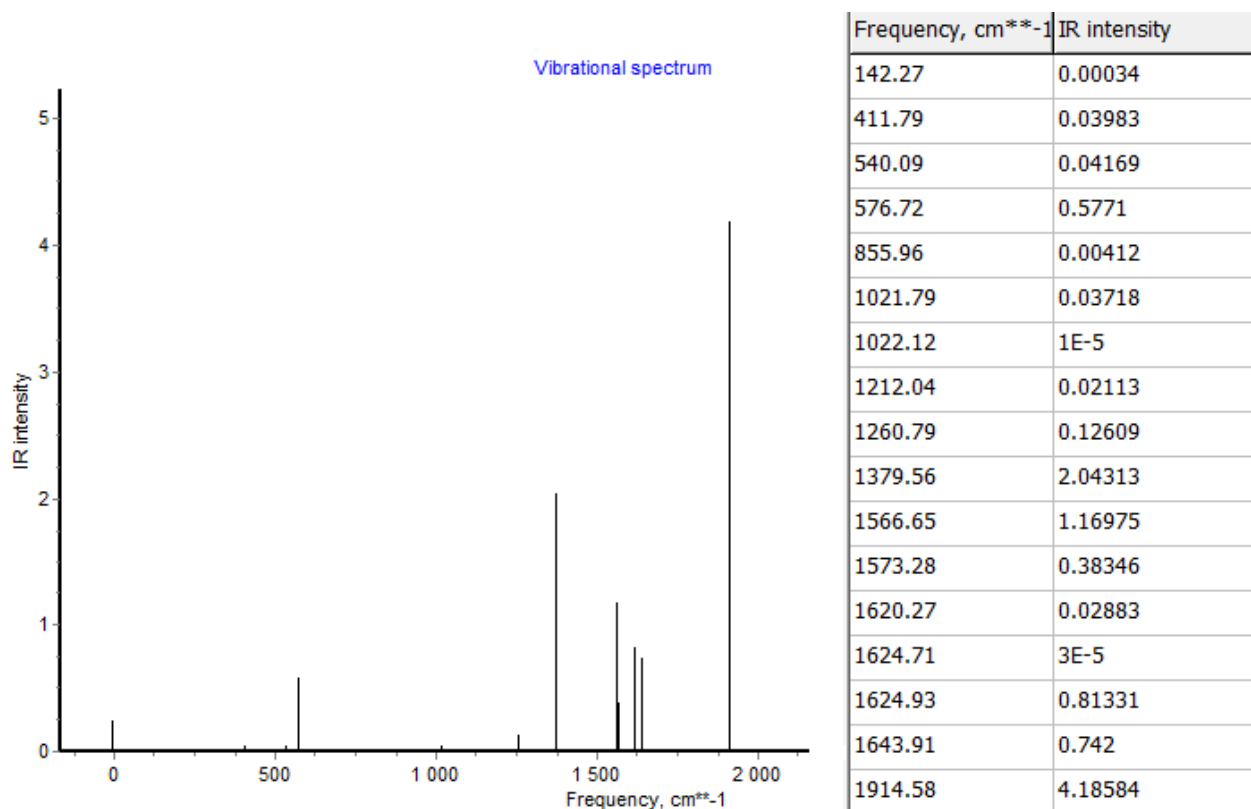
OXYGEN	8.0	0.168649456	0.000004718	-0.000052631
CARBON	6.0	1.387370926	0.000003918	-0.000017356
CARBON	6.0	2.169410314	1.275266972	0.162443022
CARBON	6.0	2.169408917	-1.275266351	-0.162432318
HYDROGEN	1.0	1.493109699	2.109845171	0.268849186
HYDROGEN	1.0	2.809667845	1.441057351	-0.697497507
HYDROGEN	1.0	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

Hisoblan natijalari 30ta tebranish energiyalarini ko'rsatdi. 1-chidan 6-chigacha keltirilgan chastotalar (Frequency) aylanish sathlari orasidagi o'tishlar natijasida yuzaga kelgan aylanma spektrlar. 24-chi 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 programmasida ham nazariy IQ-spektrlar hisobini amalga oshirish mumkin.

OPT FREQ HF/6-31G geom=connectivity

aseton

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 programmasida 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

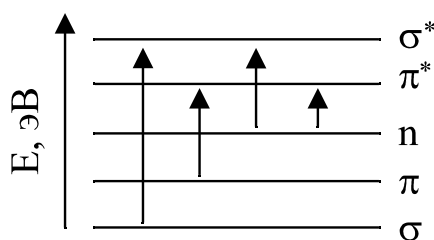
Molekula ultrabinafsha va ko'rinuvchi nurlarni yutib, asosiy holatdan energiyasi yuqoriroq qo'zg'algan holatga o'tadi. Molekula yutgan nurlarni qayd qilish natijasida 200-800 nm sohasida yutilish spektrlari yuzaga keladi. Bu spektrlar UB-spektrofotometrda to'lqin uzunlikning optic zichlikka bog'liqlik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

$$\Delta E = E_k - E_0 = h\nu \quad (...)$$

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 interpretasiya qilishda va molekulalarning electron 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, yani π^* va σ^* orbitallarga ko'chadi.

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



UB-spektrlarning uzoq to'liqinli sohasida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan π va n elektronlarning, ya'ni $\pi \rightarrow \pi^*$ va $n \rightarrow \pi^*$ ko'chishlar tufayli yuzaga kelgan polosalar kuzatiladi. YuBMO va QBMO orasidagi elektron o'tishlar tufayli yuzaga kelgan polosalar maksimumlari (λ_{\max} , HM) bir qator birikmalarning reaksiya qobiliyatini aks ettiruvchi belgidir. Sababi u nazariy hisoblanadigan birikmalarning qattiqlikini 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.

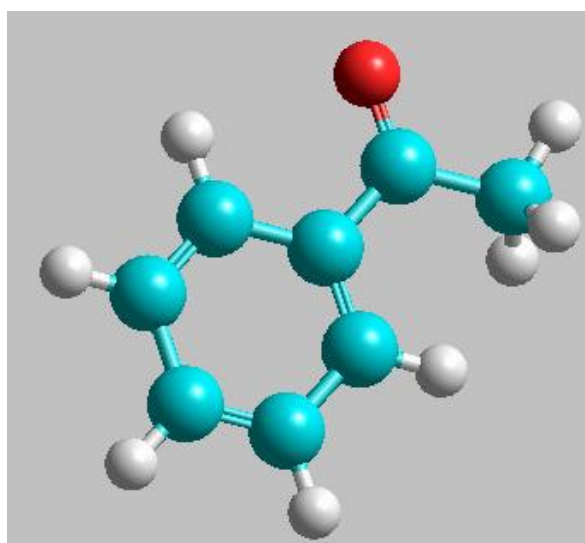
Metilgalogenidlarning UB-spektrlari va reaksiya qobiliyati orasida bog'liqlik mavjudligi aniqlangan. Ushbu tartibda $\text{CH}_3\text{F} > \text{CH}_3\text{Cl} > \text{CH}_3\text{Br} > \text{CH}_3\text{I}$ $n \rightarrow \sigma^*$ elektron o'tishining va C-Hal energiyasi kamayadi, yana shuningdek ushbu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

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

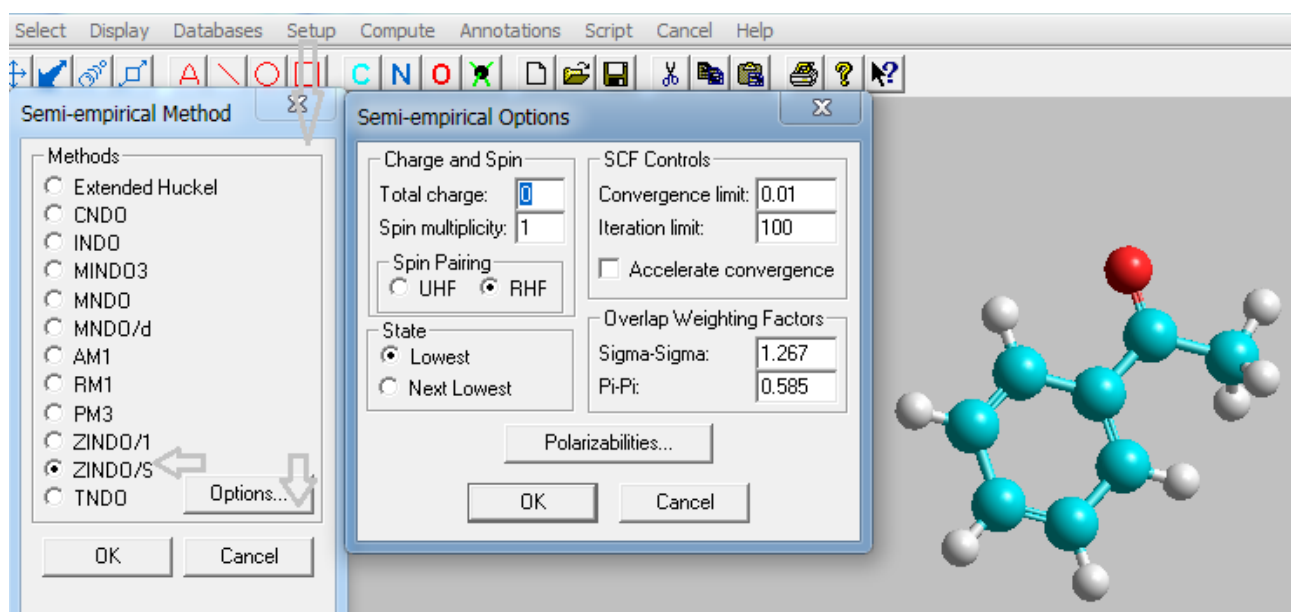
Ta'kidlab o'tilganidek, UB-spektrlarni nazariy o'rganishda CNDO/S va INDO/S (ZINDO/S) yarim empirik usullari keng qo'llaniladi. Undan tashqari noempirik usullar va DFT usullari yordamida ham UB-spektrlarni hisoblash mumkin. DFT usulining TDDFT ko'rinishi karbonil guruhi tutmagan birikmalarni o'rganishda 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 uskunasini bosib, sichqoncha yordamida asetofenon molekulasini chizamiz. Tajribaga yaqin ma’lumotlar olish uchun molekulani AM1, PM3 yoki RM1 usullaridan bittasining yordamida muqobillash mumkin. Ammo, molekula geometriyasini ZINDO/S (yana shuningdek, CNDO, INDO va b.) usuli bilan muqobillash mumkin emas. Bu yerda maqsadimiz faqat UB-spektr hisobini ko’rsatish bo’lganligi uchun, biz “Model build” yordamida asetofenon modelini tuzdib oldik. Yuqorida aytilgan usullar bilan geometriyani muqobillash o’tqazmadik. Bunday holatlarda muqobillanmagan geometriya nazariy UB-spektri muqobillangan geometriya UB-spektridan $\lambda_{\max}=10$ nm-gacha farq qilishi mumkin.

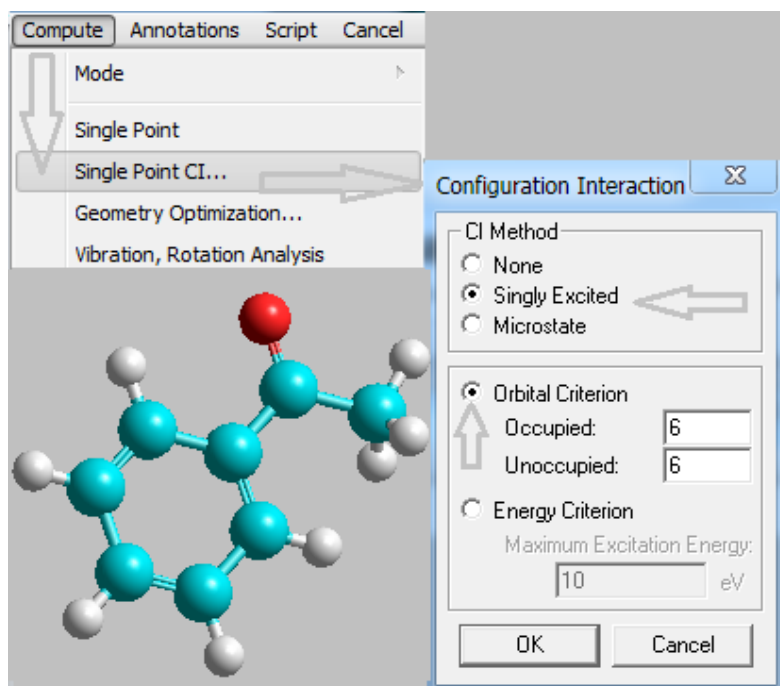


Navbatdagi amallarni quyidagi rasmda ko’rsatilganidek tanlaymiz va OK tugmasi bosiladi.

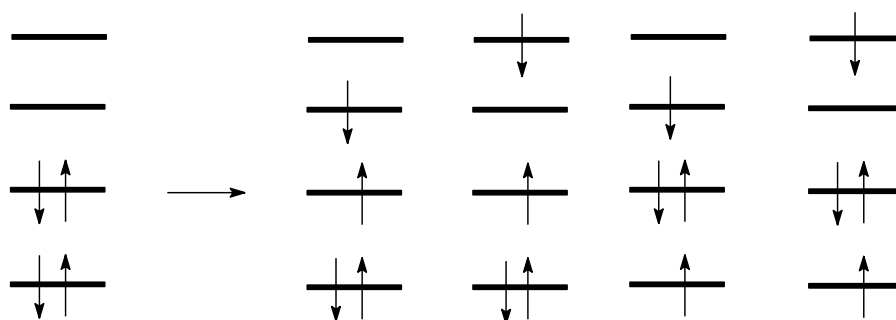


Keyingi amallarni belgilash uchun quyidagi rasmni keltiramiz.

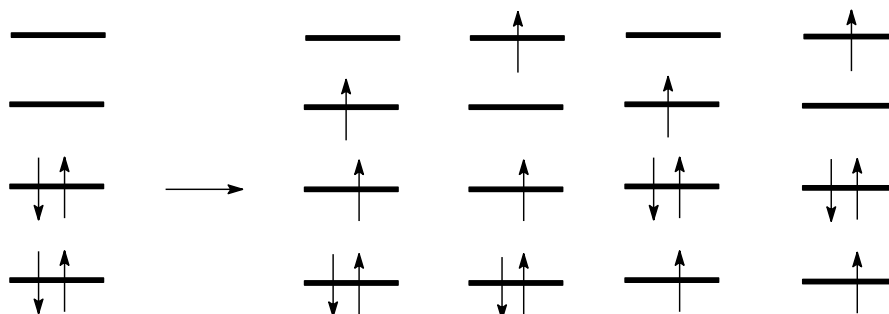
“Single Point CI” darchasidan “Configuration Interaction” qismiga o’tiladi. “Singly Excited”, yani har bitta MO-dan faqat bitta elektron ko’chishi tanlanadi. Undan keyin, “Orbital Criteria” yoki “Energy Criteria” tanlanishi mumkin.



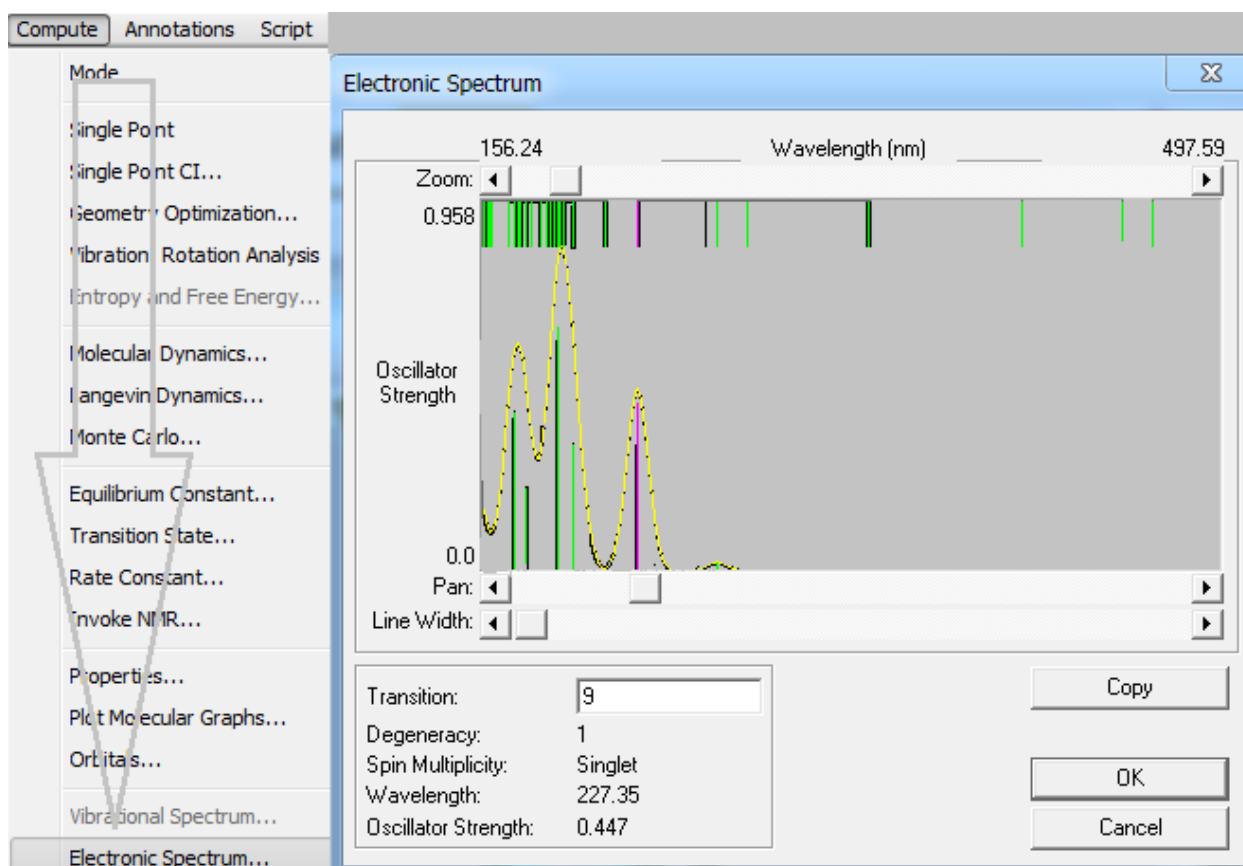
MO-lar sonini tanlash ixtiyoriy, uchta band va bo’sh MO tanlash ham mumkin. “Energy Criteria” electron o’tish energiyasi 10 elektronvoltgacha bo’lgan elektron ko’chishlarning hammasi qaraladi. “Compute” menyusida “Electronic Spectrum” yozuvining faol bo’lishi UB-spektr grafik ko’rinishda tayyor ekanligini bildiradi. Ushbu grafikda 83 – 484 nm oraliqdagi electron 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 electron o’tishida qatnashgan electron 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.



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

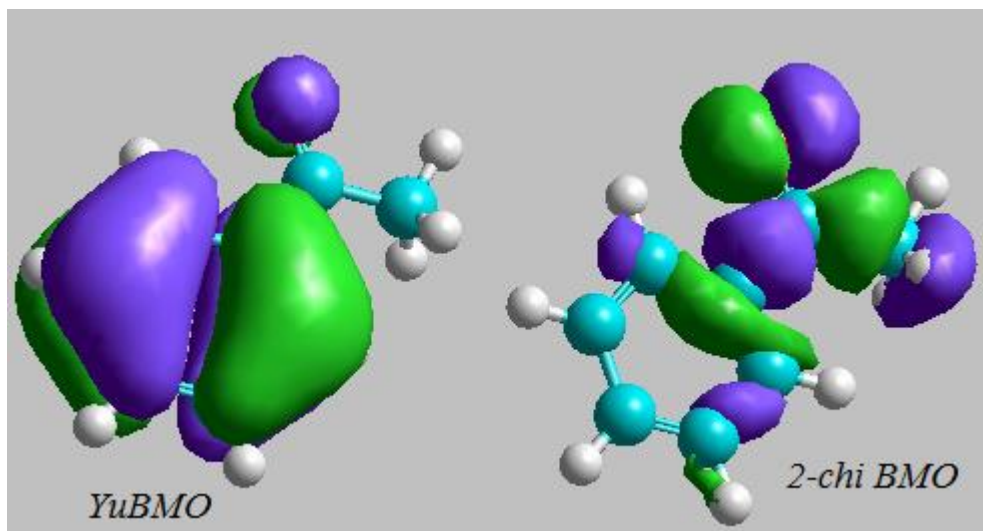


-Rasm. Asosiy holatdan qo'zg'algan triplet holatlarning hosil bo'lishi.



Tajribada singlet (ruxsat etilgan) o'tishlar natijasida yuzaga kelgan polosalarning kuzatilishi aniqlangan. Ayrim hollarda, taqiqlangan (triplet va b.) o'tishlar tufayli sodir bo'ladigan polosalar kichik intensivlikda kuzatilishi mumkin.

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



YuBMO (1-chi BMO) asosan fenil guruhining π -elektronlaridan tashkil topgan. Shuning uchun ham u π -tipdagi MO. 2-chi 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 $n \rightarrow \pi^*$ electron o'tishi tufayli yuzaga kelgan bo'lishi mumkin. Sababi, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishi tufayli yuzaga kelgan polosalarning intensivligi juda past bo'ladi. Nazariy UB-spektrlarni chuqurroq tahlil qilish uchun HyperChem protokolidan 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

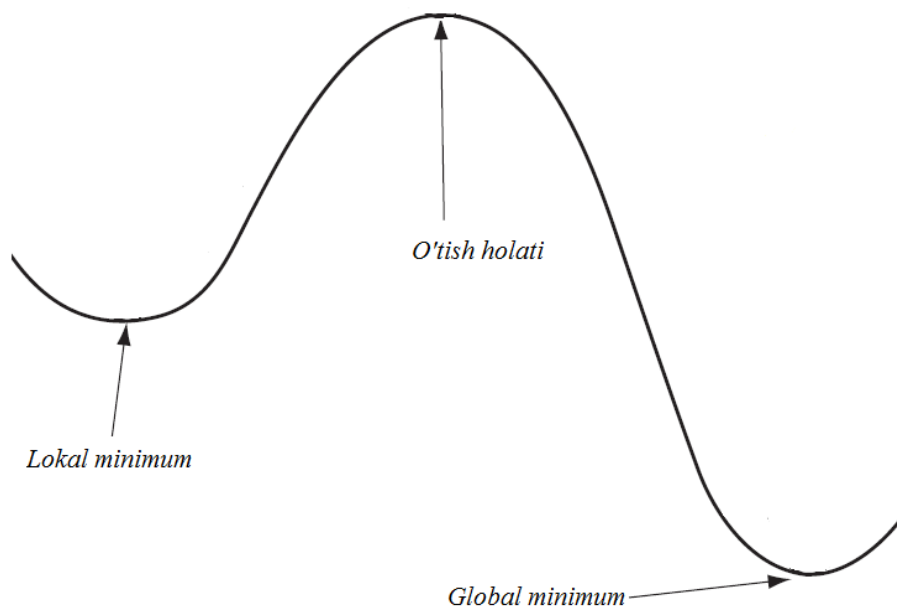
Spin Down: Occ. MO --> Unocc. MO Coefficients
-----
      23 -->  25             -0.408050
      22 -->  24             -0.532722
  
```

Nazariy spektrning 264.8 nm (37764.4 cm^{-1}) –dagi (7-chi o'tish) polisasi hosil bo'lishida 22 va 23 band MO-lar qatnashgan. YuBMO 23-chi MO sanaladi.

22-MO esa 2-chi BMO. 22→24 MO-lar orasidagi electron o'tish ko'ffisientining ($0.53^2 \rightarrow 0.28$) 23→25 MO-lar orasidagi electron o'tish ko'ffisientiga ($0.41^2 \rightarrow 0.17$) nisbatan yuqoriligi, yani ushbu sohadagi electron o'tishda 22 MO ulushining yuqoriligi ushbu electron o'tish tabiati $n \rightarrow \pi^*$ ekanligini tasdiqlaydi.

Tautomerlarni 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 programmasida o'tish holatini TS (Transition search) kalit so'zi, Gaussianda esa opt=ts kalit so'zi yordamida topish mumkin. Undan tashqari, Mopac programmasida SADDLE kalit so'zi yordamida ham o'tish holatini topish mumkin. Firefly/Gamess programmasida RUNTYP=SADPOINT kalit so'zi yordamida o'tish holati topiladi. O'tish holati bir tautomer holatdan ikkinchi ikkinchi tautomer holatiga o'tishdagi energetik sathning maksimum holati:



Firefly programmasida 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
C5H6N2O2
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
C5H6N2O2
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

```

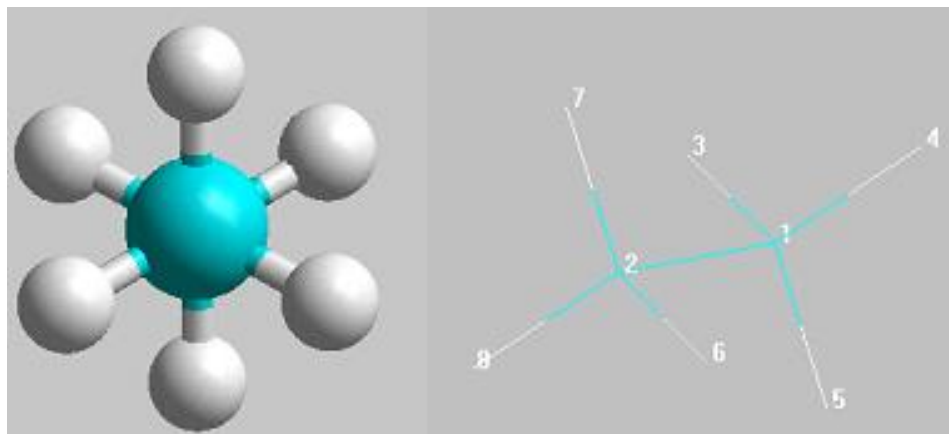


Laktam	O'tish holati	Laktim
$\Delta H_f = -61.10$ kkal/mol $E_{total} = -65.3284329945$	$\Delta H_f = -48.12$ kkal/mol $E_{total} = -65.33077570118$	$\Delta H_f = -48.39$ kkal/mol $E_{total} = -65.3081825516$

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 $E_a = 12.98$ kkal/mol.

Konformatsion izlanishlar: ichki aylanish baryerini o'rganish

Etan molekulasida misolida metil guruhining ikkinchi metil guruhiga nisbatan ichki aylanishini qaraymiz. Buni Mopac programmasida 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) muqobillash jarayonida ushbu torsion burchakni ham muqobillash 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

```

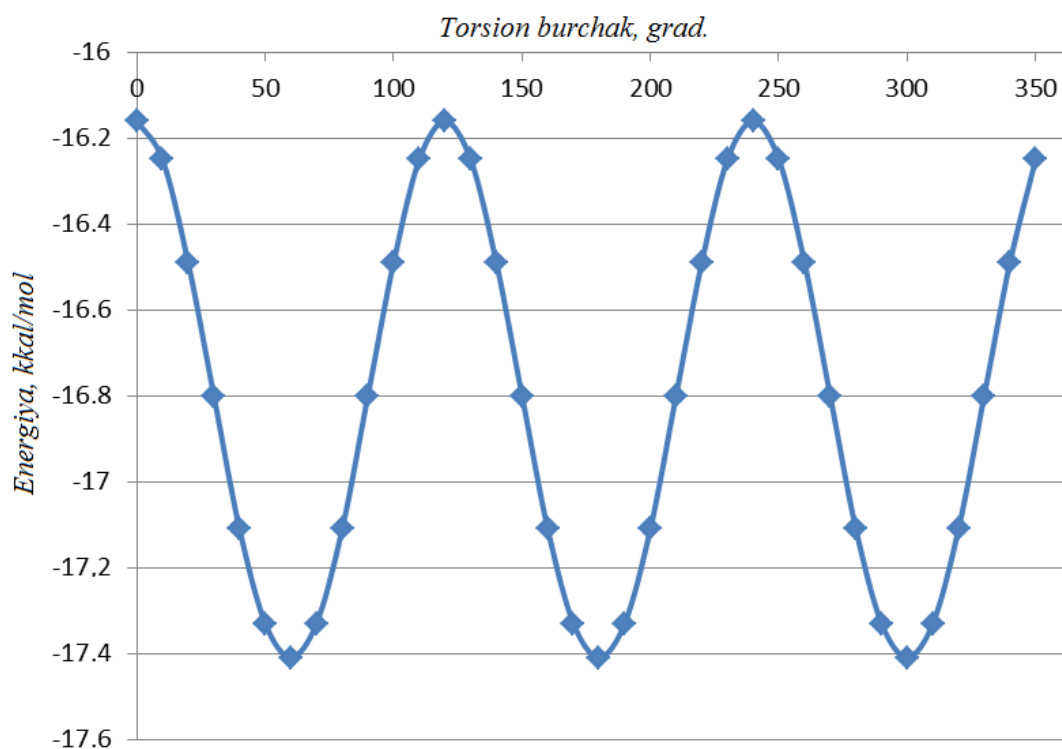
Hisoblash natijalari –jadvalda va –rasmda keltirilgan. Ichki aylanish energiyasining torsion burchakka bogʻliqlik diagrammasi potensial sathida uchta maksimum va uchta minimumni koʻrishimiz mumkin. Energetik minimum nuqtalari 60, 180 va 300 (yani -60) graduslarda toʻgʻri keladi. Energetik sathning maksimum holatlari esa 0, 120 va 240 (yani -120) graduslarda kuzatiladi.

-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



-Rasm. Torsion burchakning ichki aylanish energiyasiga bog'liqlik diagrammasi.

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

Gaussian programmasida xuddi Mopac programmasidek 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 0-360° 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
;-----
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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -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 -70.0
```

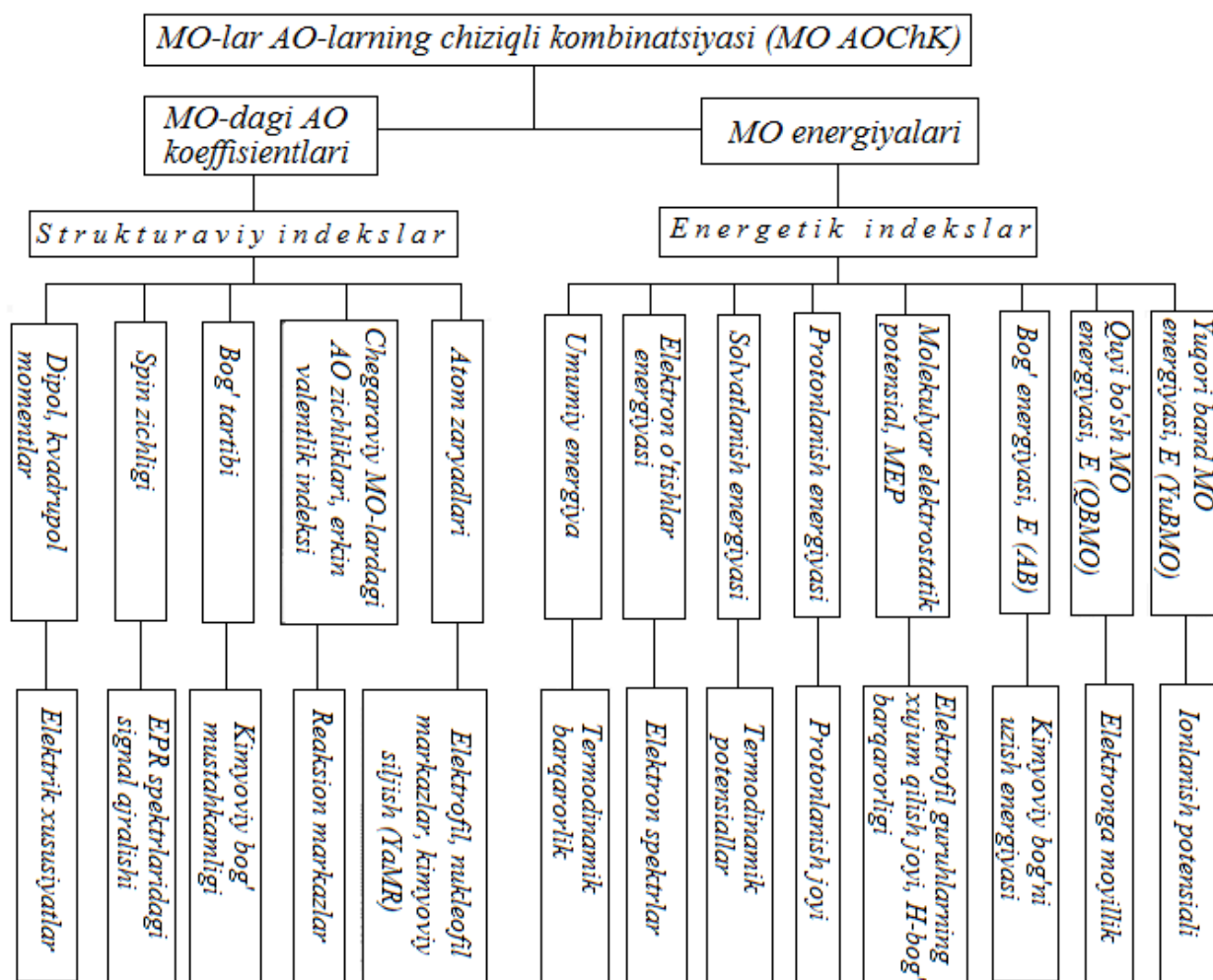
```
select-none
restraint t1 -70.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion -60.0
select-none
restraint t1 -60.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
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 -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 -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 -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 -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 -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 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
;-----
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 parametrlar: atom zaryadi, bog' tartibi, orbitalar energiyasi va boshqa kattaliklar. Bunday parametrlar QSAR sohasida deskriptorlar deyiladi (-rasm). Quyidagi rasmda energetik va strukturaviy indekslar keltirilgan.



-Rasm. Reaksiyon qobiliyat indekslari va ularning fizik-kimyoviy interpretatsiyasi.

Organik birikmalarning reaksiyon qobiliyatini baholashda qo'llaniladigan indeksning asosiyalaridan 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

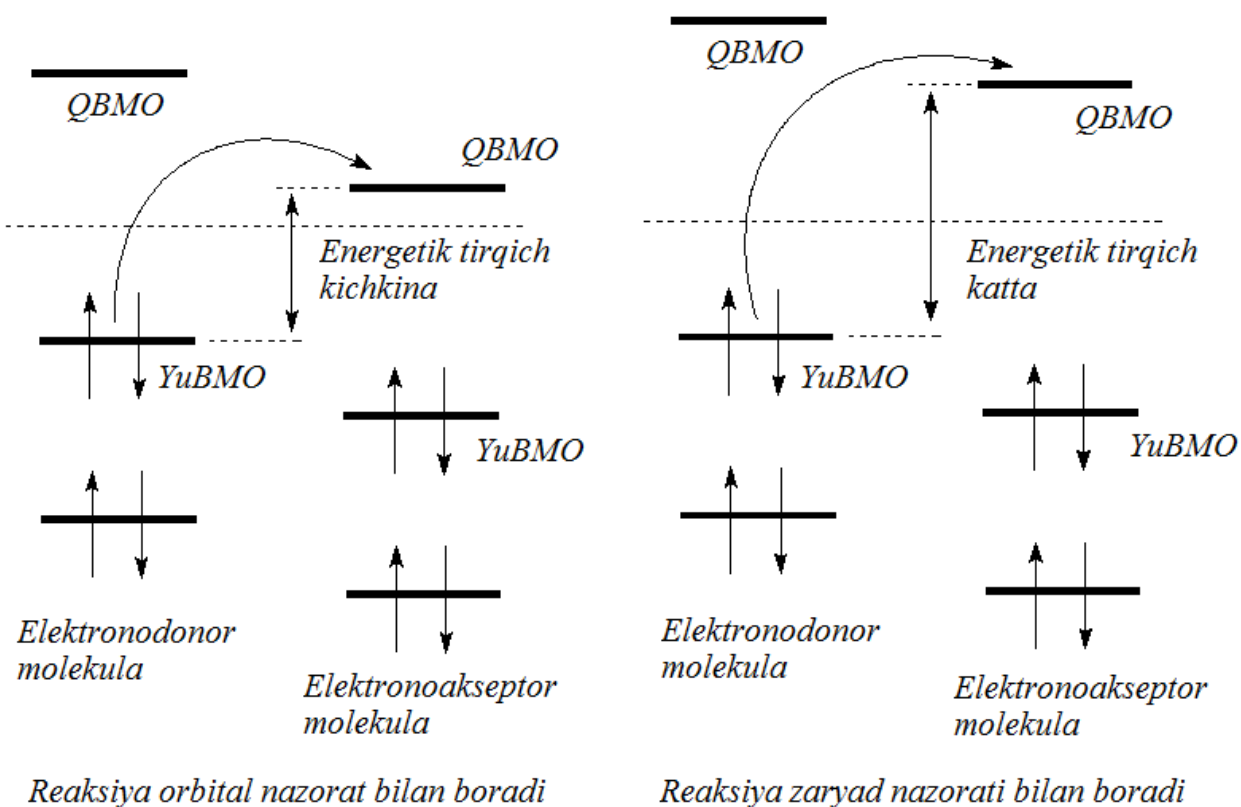
elektronodonor atom hisoblanadi va elektrofil reaksiya markazi ($f_r^E = 2(C_r^{YuBMO})^2$) hisoblanadi. QBMO-da elektron zichligi yuqori bo'lgan atom elektronoakseptor atom hisoblanadi va nukleofil reaksiya markazi ($f_r^N = 2(C_r^{QBMO})^2$) hisoblanadi. Orbital RQI element AO-lari kvadratlarining 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 (-rasm).



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

Ayrim organik birikmalarning yumshoqlik va qattiqlik kattaliklari

Molekula	σ	η
Nukleofillar		
CH ₃ -H	0.055	9.127
CH ₃ -NH ₂	0.070	7.135
CH ₃ -OH	0.066	7.526
CH ₃ -C ₆ H ₅	0.105	4.762
H-C ₆ H ₅	0.140	3.579
NH ₂ -C ₆ H ₅	0.110	4.537
HO-C ₆ H ₅	0.110	4.567
Elektrofillar		
CH ₃ -NO ₂	0.090	5.585
CH ₃ -F	0.061	8.251
CH ₃ -I	0.088	5.691
I-C ₆ H ₅	3.831	0.261
F-C ₆ H ₅	0.444	1.126
O ₂ N-C ₆ H ₅	0.965	0.518
NC-C ₆ H ₅	0.536	0.933

Reaksiyalarni modellash

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

Hisoblash programmalarida dastlabki birikmalarning va reaksiya maxsulotlarining 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 va tajribada olingan ma'lumotlarni inkor qilmasa hisoblashlar qoniqarli bajarilgan bo'ladi. Reaksiyalarda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan birikmalarni oldindan o'rganish jarayonida, yani reaksiya mahsulotlarini bashorat qilishda, ma'lum bo'lgan birikmalar uchun olingan natijalarga suyangan holda nazariy izlanishlar o'tqaziladi va natijalar taqqoslanadi. Umuman olganda, tajribada olingan ma'lumotlar hisoblash usullarini baholash uchun mezon vazifasini o'taydi. Yana shuningdek, hisoblashlarni bir nechta yarim empirik (AM1, PM3, RM1, PM6 va PM7) yoki noempirik usullarda (o'rta va katta basis to'plamlarida) olib borish maqsadga muvofiqdir.

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

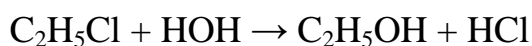
$$\Delta H_r (\text{kkal/mol}) = \sum \Delta H_f (\text{Reaksiya mahsuloti}) - \sum \Delta H_f (\text{Dastlabki birikmalar})$$

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

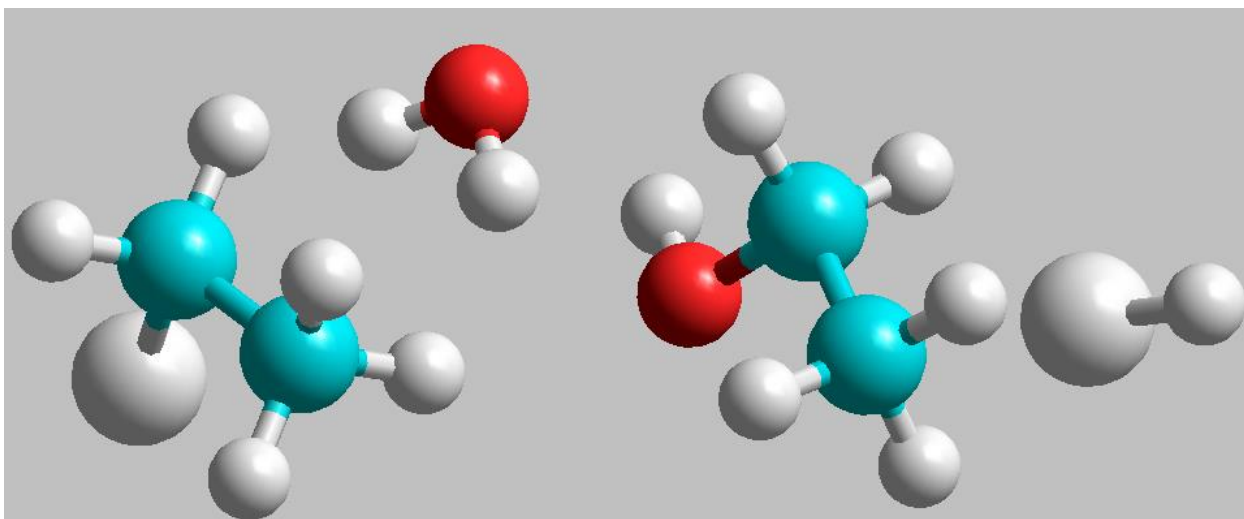
Noempirik hisoblashlarda esa ΔH_f keltirilmaydi. U qo'shimcha hisoblashlar yordamida aniqlanadi.

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.

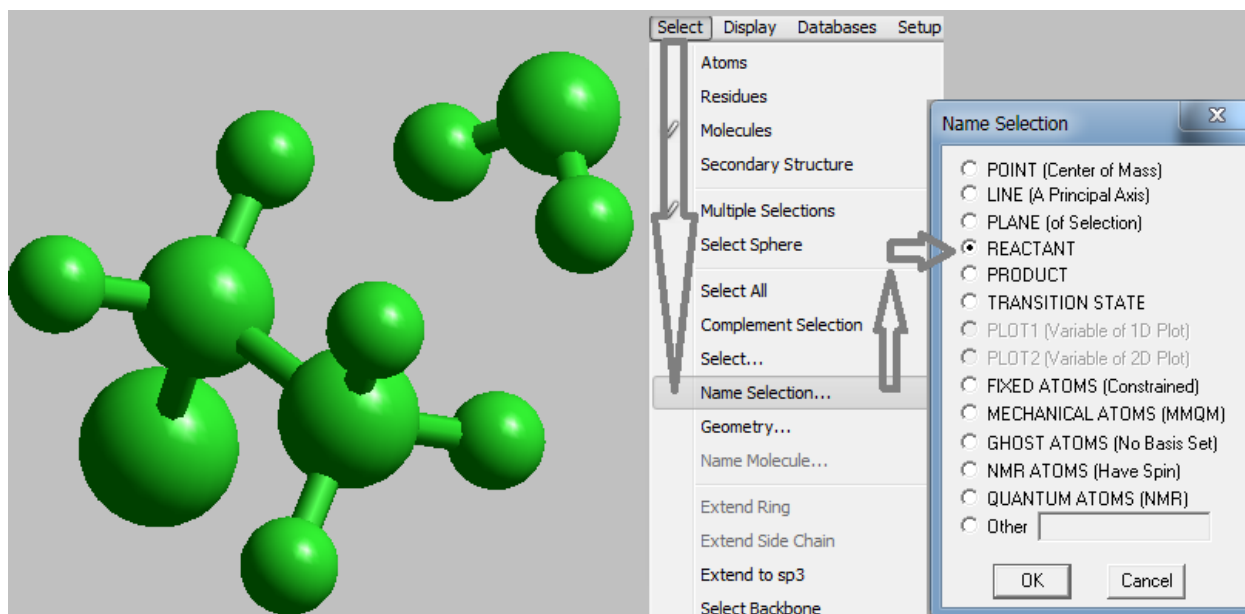
Quyidagi o'rin olish reaksiyasi uchun o'tish holatini HyperChem programmasida aniqlaymiz (HOH o'rniga OH⁻ ni ham olish mumkin):



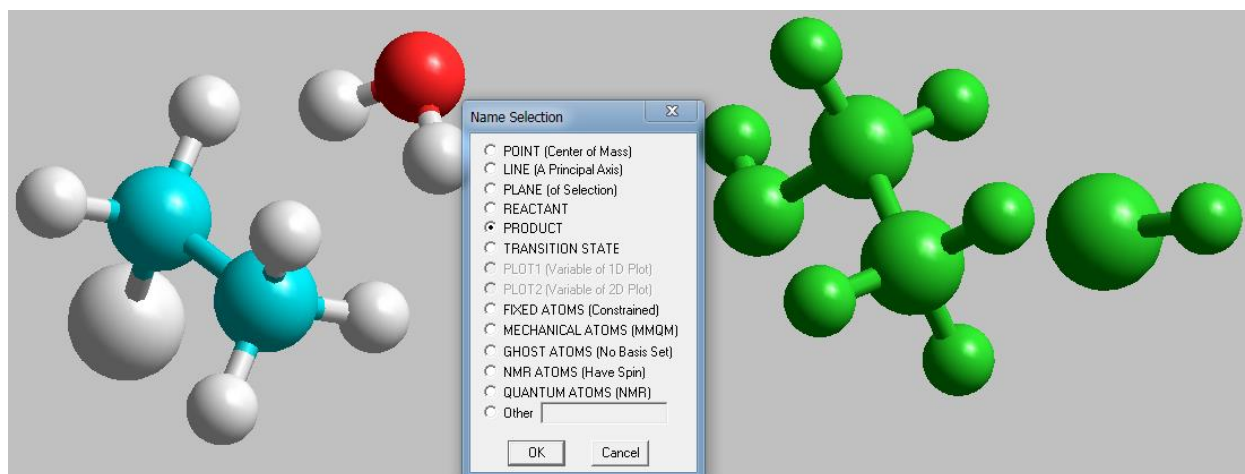
Buning uchun, HyperChem darchasida xloretan, suv, etanol va HCl molekullari chizib olinadi va MM+ usulida muqobillanadi.



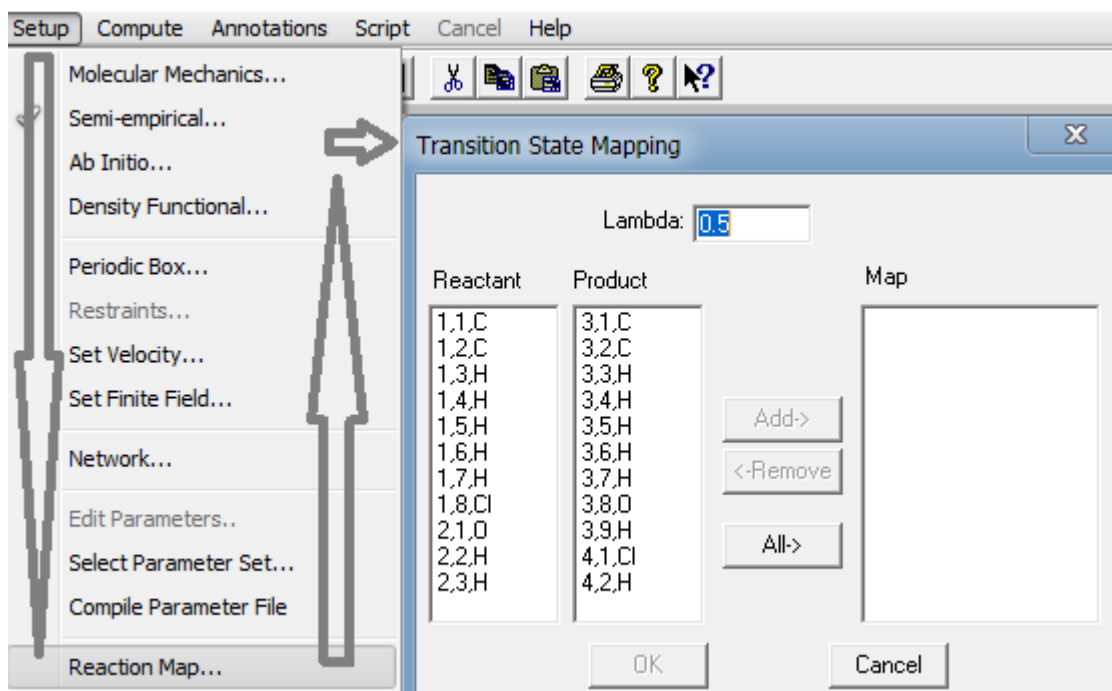
Instrumentlar panelidagi "Select"-dagi "Name Selection" yordamida dastlabki birikmalarni "REACTANT" deb belgilab olamiz:



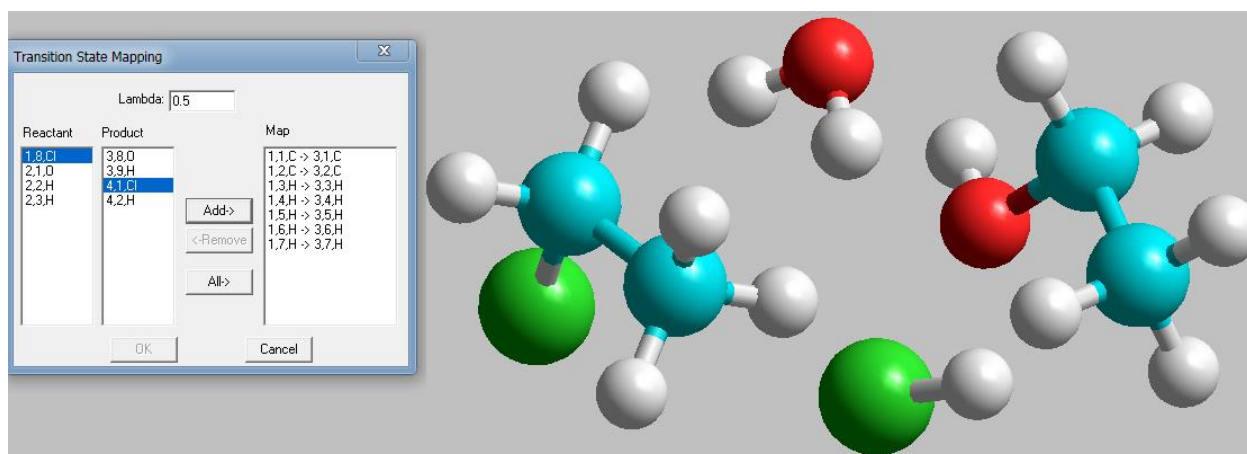
Reaksiya mahsulotlari esa “PRODUCT” deb belgilanadi:



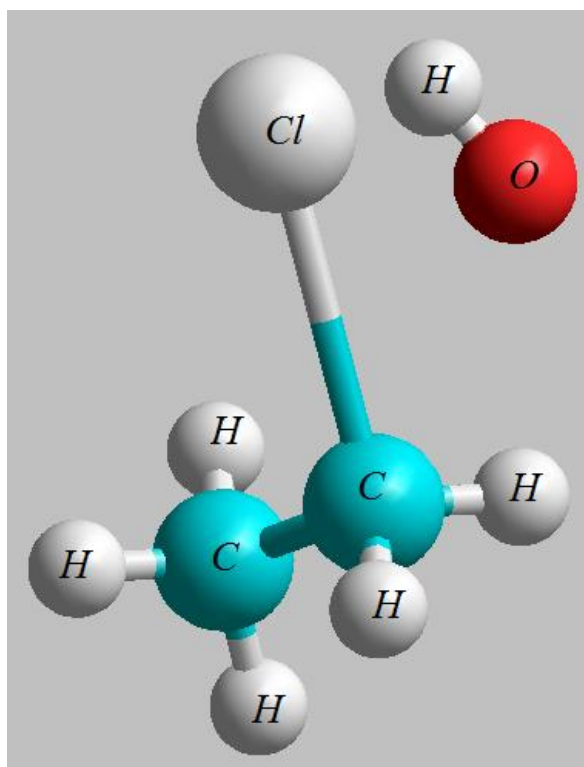
“Setup” instrumentlar panelidan “Reaction Map...” yordamida “Transition State Mapping” darchasi ochiladi. Ushbu darchada dastlabki va oxirgi moddalardagi atomlar to’g’ri ko’rsatilishi shart.



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

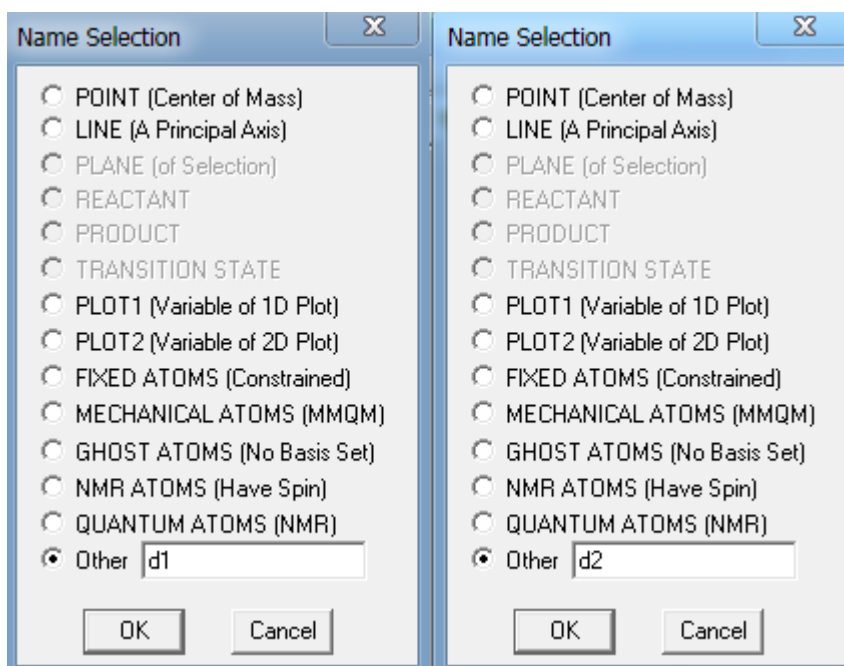


Hosil bo’lgan o’tish holatida C-Cl bog’ining uzunligi 2.63 Å, C---O atomlari orasidagi masofa 2.41 Å. H va Cl atomlari orasidagi masofa 1.35 Å.



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

Sichqoncha yordamida C1 va Cl atomlarini belgilab olamiz. Instrumentlar panelidagi "Select" –dan "Name Selection" darchasini ochib, ushbu atomlar orasidagi masofani d1 deb belgilab olamiz. Xuddi shu usulda C1 va O atomlari orasidagi masofani d2 deb belgilab olamiz:



Shartli belgilashlar tugaganidan keyin quyidagi script faylni ochamiz (*Programma ko'rsatadigan xatolar inobatga olinmasdan hisoblash davom ettiriladi! Qadam $l=0.2 \text{ \AA}$ olingan. Uni kichraytirish hisoblash aniqligini oshiradi*):

```
;Script file
;C2H5Cl+OH-
;-----
select-none
multiple-selections Yes
selection-target atoms
show-hydrogens Yes
render-method balls-and-cylinders
start-logging D:\user\distance.log Yes
;-----
calculation-method semi-empirical
semi-empirical-method pm3
scf-convergence 0.01
max-iterations 100
accelerate-scf-convergence No
quantum-total-charge -1
multiplicity 1
uhf No
excited-state No
configuration-interaction NoCI
optim-algorithm polakribiere
optim-max-cycles 2000
optim-convergence 0.01
;-----
```

```
errors-are-not-omsgs
query-response-has-tag (No)
;-----
select-name d1
constrain-bond-length 1.6
select-none
restraint d1 1.6 1000
use-restraint d1 Yes
;-----
select-name d2
constrain-bond-length 3.0
select-none
restraint d2 3.0 1000
use-restraint d2 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value heat-of-formation
;-----
select-name d1
constrain-bond-length 1.8
select-none
restraint d1 1.8 1000
use-restraint d1 Yes
;-----
select-name d2
constrain-bond-length 2.8
select-none
restraint d2 2.8 1000
use-restraint d2 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value heat-of-formation
;-----
select-name d1
constrain-bond-length 2.0
select-none
restraint d1 2.0 1000
use-restraint d1 Yes
```

```
;-----  
select-name d2  
constrain-bond-length 2.6  
select-none  
restraint d2 2.6 1000  
use-restraint d2 Yes  
;-----  
select-none  
do-optimization  
append-omsgs-to-file D:\user\path.get  
query-value named-selection-value  
query-value heat-of-formation  
;-----  
select-name d1  
constrain-bond-length 2.2  
select-none  
restraint d1 2.2 1000  
use-restraint d1 Yes  
;-----  
select-name d2  
constrain-bond-length 2.4  
select-none  
restraint d2 2.4 1000  
use-restraint d2 Yes  
;-----  
select-none  
do-optimization  
append-omsgs-to-file D:\user\path.get  
query-value named-selection-value  
query-value heat-of-formation  
;-----  
select-name d1  
constrain-bond-length 2.4  
select-none  
restraint d1 2.4 1000  
use-restraint d1 Yes  
;-----  
select-name d2  
constrain-bond-length 2.2  
select-none  
restraint d2 2.2 1000  
use-restraint d2 Yes  
;-----  
select-none
```

```
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value heat-of-formation
;-----
select-name d1
constrain-bond-length 2.6
select-none
restraint d1 2.6 1000
use-restraint d1 Yes
;-----
select-name d2
constrain-bond-length 2.0
select-none
restraint d2 2.0 1000
use-restraint d2 Yes
;-----
select-name d1
constrain-bond-length 2.8
select-none
restraint d1 2.8 1000
use-restraint d1 Yes
;-----
select-name d2
constrain-bond-length 1.8
select-none
restraint d2 1.8 1000
use-restraint d2 Yes
;-----
select-name d1
constrain-bond-length 3.0
select-none
restraint d1 3.0 1000
use-restraint d1 Yes
;-----
select-name d2
constrain-bond-length 1.6
select-none
restraint d2 1.6 1000
use-restraint d2 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
```

```

query-value named-selection-value
query-value heat-of-formation
stop-logging
omsgs-not-to-file
exit-script

```

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

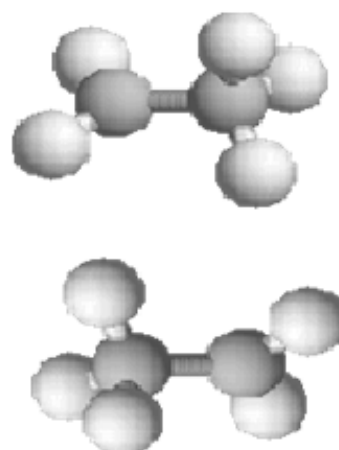
Mopac programmasida dastlabki va oxirgi birikmalar z-matritsasini belgilangan tartibda kiritib, "SADDLE" kalit so'zi yordamida reaksiyaning o'tish holatini aniqlash mumkin. Masalan, 1-chi metil guruhidagi H atomini 2-chi C atomiga ko'chishidagi o'tish holatini topish input fayli:

```
AM1 CHARGE=1 SADDLE
```

```

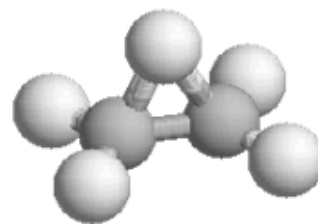
C 0.000000 0 0.000000 0 0.000000 0 0 0 0
C 1.479146 1 0.000000 0 0.000000 0 1 0 0
H 1.109475 1 111.328433 1 0.000000 0 2 1 0
H 1.109470 1 111.753160 1 120.288410 1 2 1 3
H 1.109843 1 110.103163 1 240.205278 1 2 1 3
H 1.082055 1 121.214083 1 38.110989 1 1 2 3
H 1.081797 1 121.521232 1 217.450268 1 1 2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

```



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

C	.0000000	0	.0000000	0	.0000000	0	0	0	0
C	1.3912062	1	.0000000	0	.0000000	0	1	0	0
H	1.1128898	1	122.117715	1	.0000000	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

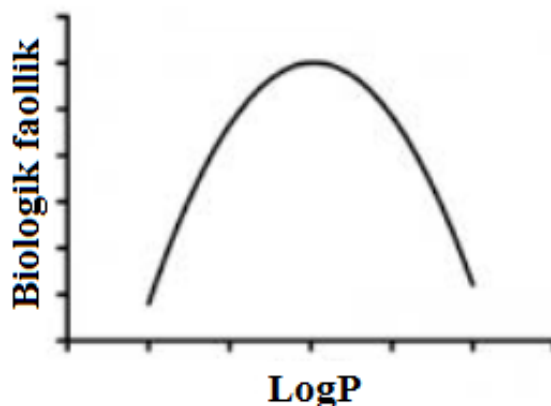


WinMopac “Reaction coordinate” qismidagi STEP1 va POINT1 kalit so’zi bilan C-Cl bog’ining uzayishini, STEP2 hamda POINT2 kalit so’zlari bilan C-O masofani belgilab, hisoblashlarni amalga oshirish mumkin. Bu hisoblash natijasida bog’ uzunliklarining energiyaga bog’liqlik diagrammasini olish mumkin.

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

QSAR/QSPR-Quantitative Structure-Activity/Property Relationship Birikma strukturasi va biologik faollik (xossa) orasidagi miqdoriy bog’liqlik

Chet el statistik ma’lumotlarida keltirilicha bitta dorini amaliyotga tadbiiq qilish uchun uning dastlabki sintez qilingan yoki o’simliklardan ajratib olingan vaqtdan hisoblaganda 5 yildan 16 yilgacha vaqt va 100 mln. dollar mablag’ sarf bo’larkan. Harajatlarni kamaytirish uchun 1000-ta birikmaning farmakologiyasini o’rganish o’rniga ularning ichidagi faol bo’lishi mumkin bo’lgan bir nechta birikmalarni o’rganish harajatlarni 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 xujayra membranasidagi lipid qo’shqatlamidan o’tishini ifodalovchi kattalik bo’lib, taqsimlanish koeffisienti deyiladi. LogP QSAR sohasida qo’llanilgan 1-chi deskriptor bo’ldi.

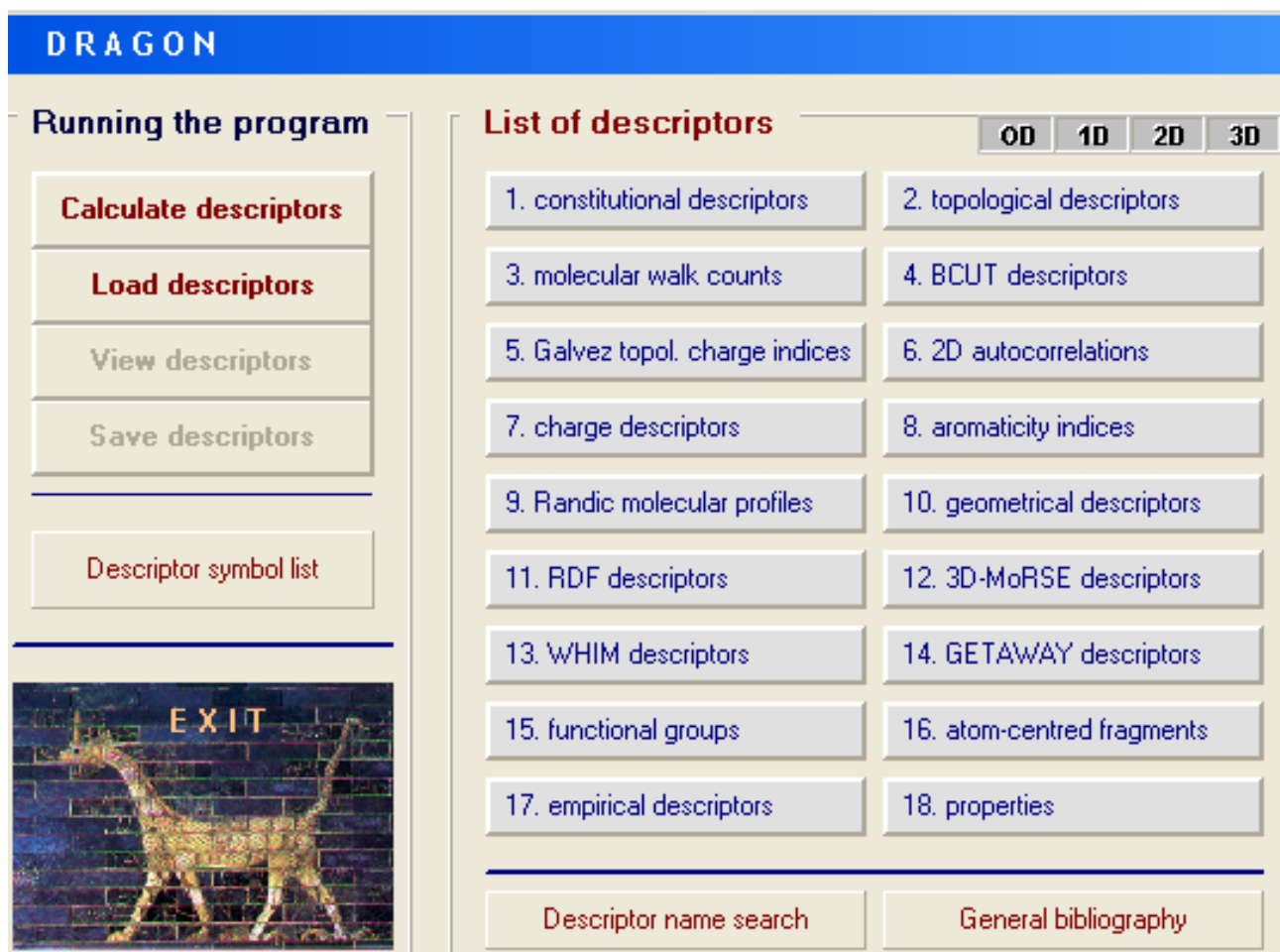


-rasm. Hansh diagrammasi

Deskriptor – organik birikmalar tuzilishining o'ziga xos hususiyatini ifodalovchi parameter. Birikma tuzilish formulasi asosida hisoblanadigan xar qanday son deskriptor bo'lishi mumkin. Masalan, molekulyar massa, atom zaryadlari, dipol moment va boshqalar.

Bugungi kunda hisoblash majmualarida birikmalarning elektron tuzilishini va geometrik xarakteristikalarini ifodalash maqsadida besh mingdan ortiq deskriptorlar aniqlangan. Deskriptorlarni hisoblaydigan maxsus programmalar yaratilgan. Shulardan eng mashxuri Dragon (komersial) programmasi hisoblanadi. Uning oxirgi versiyasi ma'lum bo'lgan deskriptorlarning hammasini hisoblash imkoniyatini beradi. Uning bepul variantida 1400-ga yaqin 18-ta kategoriyadagi deskriptorlarni hisoblash mumkin (-Rasm).

Yaratilgan deskriptorlar birikmalarning reaksiyon qobiliyati, fizik-kimyoviy xarakteristikalarini va biologik faollikni matematik modellashtirishda, yani miqdoriy jihatdan baholovchi matematik tenglamalar (modellar) tuzishda keng qo'llanilmoqda.



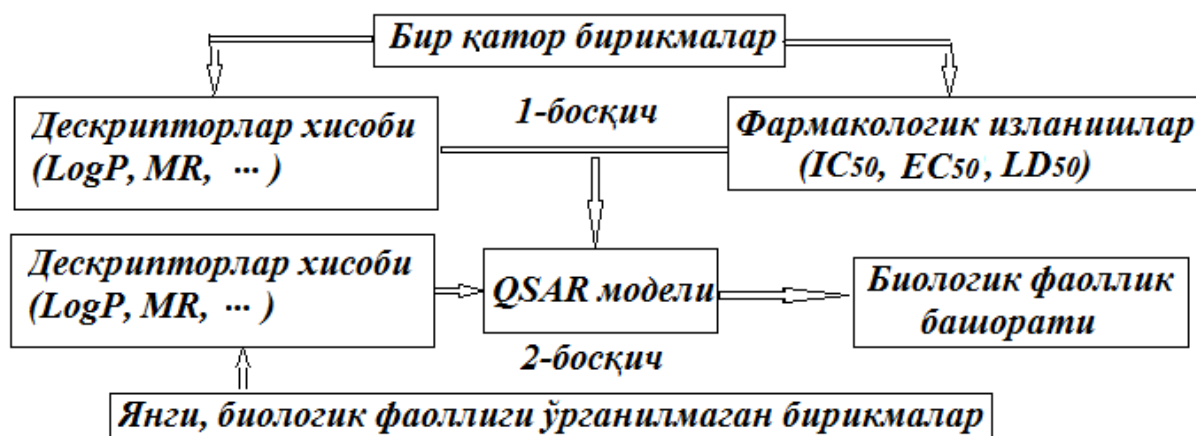
-rasm. Dragon programmasidagi deskriptorlar kategoriyasi.

QSAR yoki QSPR sohasida 1-chi bosqichda bir qator birikmalarning tajribada o'rganilgan faolligini yoki xossasini ifodalovchi kattaliklar uchun deskriptorlardan foydalangan holda matematik model tuziladi (-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.

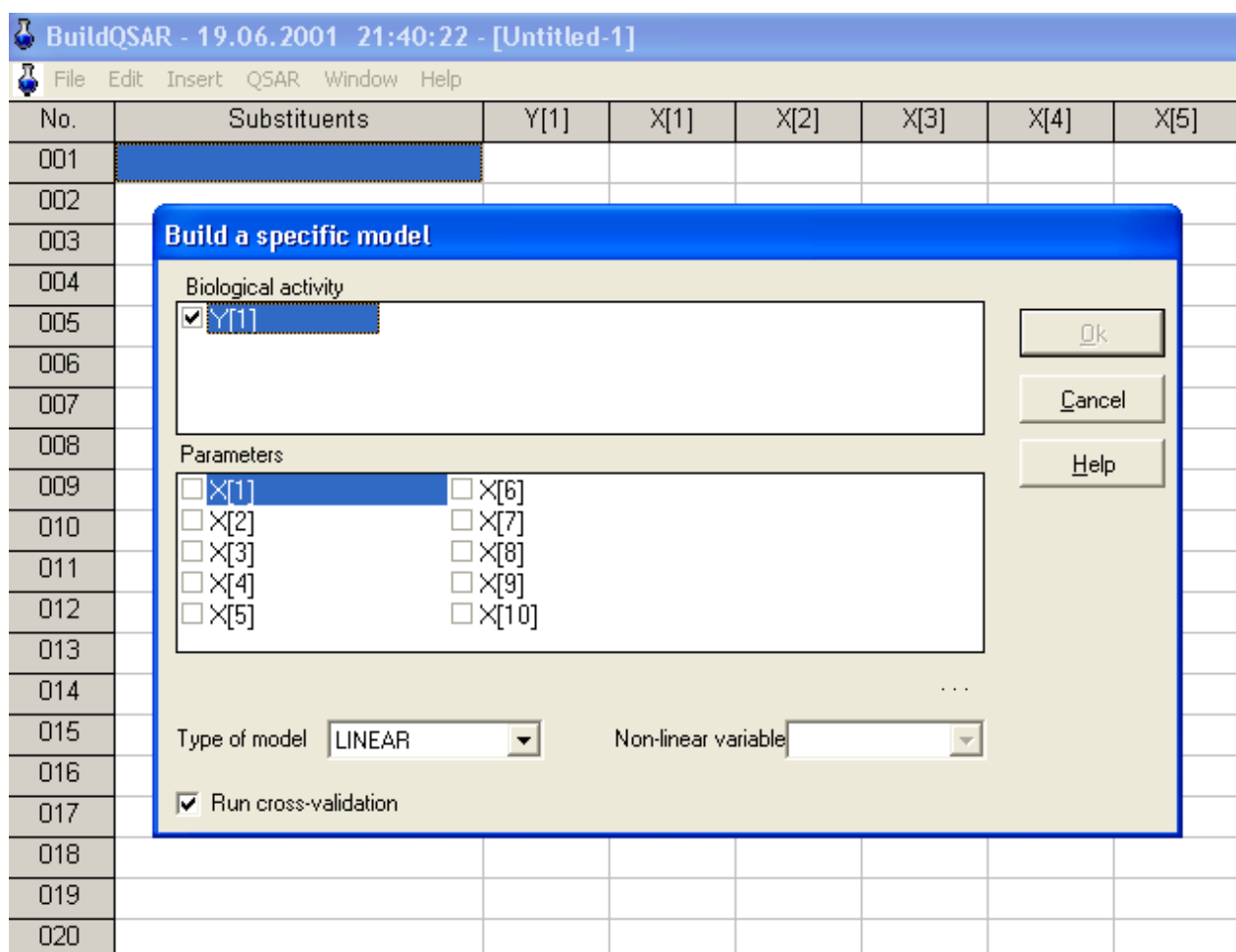
Modellar tuzish jarayonida modelning ishonchli bo'lishi muhim ahamiyat kasb qiladi. Ishonchli modellar olish uchun o'rganilayotgan birikmalarning 75-80 foizi tajriba guruhiga qolgan 20-25 foizi test guruhiga ajratiladi. Buning uchun umumiy birikmalar soni 40-dan ortiq bo'lishi tafsiya qilinadi.

Aytmalik, bizda BF qiymatlariga ega 40-ta birikma bor. Uning 10-tasini (25%) test guruhiga ajratamiz. Qolgan 30-tasi asosida matematik model tuzamiz.



-Rasm. QSAR izlanishlaridagi bosqichlar.

Model tuzish uchun maxsus BuildQsar programmasidan foydalanamiz (-rasm).



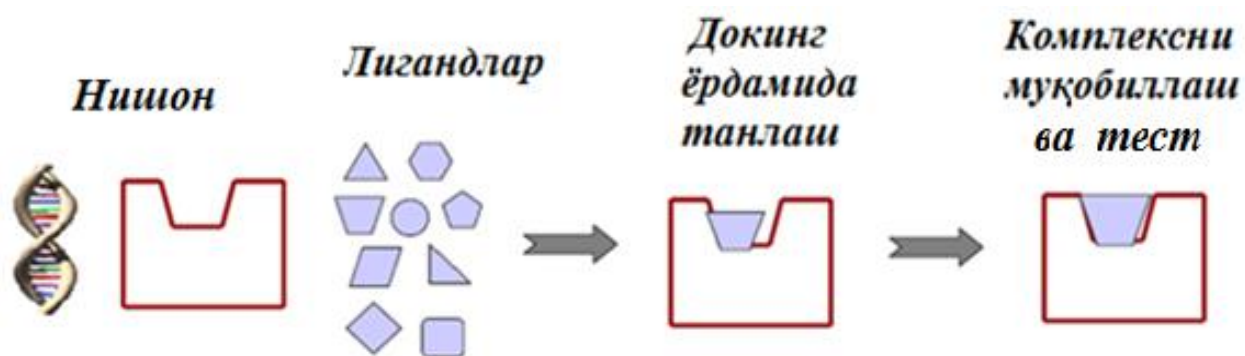
-Rasm. Modellar olishga mo'ljallangan BuilQsar programmasi.

BuildQsar programmasida o'rganilayotgan 30-ta birikmaning BF kattaligi ($\text{Log}1/\text{IC}$) $Y[1]$ deb, deskriptorlar $X[1] \dots X[n]$ belgilanadi. Programmaga korrelyasi koeffisienti $R^2 \geq 0.7$ bo'lgan, 1-7 deskriptordan tarkib topgan modellarni top deb komanda berish mumkin. 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 sonini (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 korrelyasiya koeffisienti (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 $R^2_{\text{test}} \geq 0.7$ bo'lsa topilgan model ishonchi model sanaladi.

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 tafsiya qilish chiqimlarni kamaytiradi, mablag'larni tejash imkonini beradi.

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



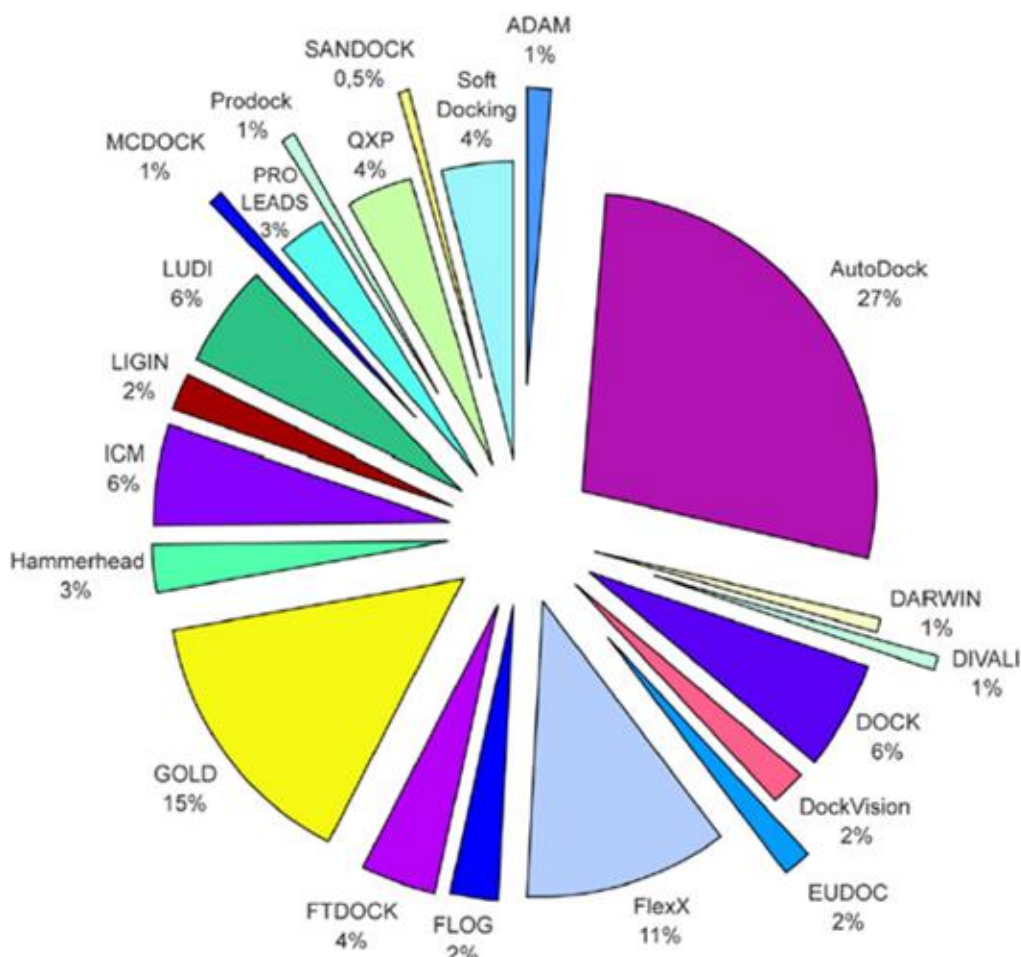
-rasm. Molekulyar doking programmalarining ishlash tamoyillari.

Doking so'zi inglizcha "dock, docking" so'zlaridan olingan bo'lib kemanding maxsus to'xtash joyini (poronni) bildiradi. Bu nom ligand molekularining makromolekulaning maxsus qismiga, yani uning faol qismlariga (active, binding site) borib bog'lanishidagi o'xshashlik tufayli berilgan.



Molekulyar doking – yumshoq va qattiq doking qismlariga bo'linadi. Qattiq dokingda makromolekula geometriyasini o'zgartirmaydi faqat ligand molekulasini geometriyasini o'zgartiradi deb qaraladi. Yumshoq dokingda xuddi ligand molekulasini kabi makromolekula qismlarida geometriya o'zgarishi hisobga olinadi.

Molekulyar doking izlanishlari maxsus doking programmalarida olib boriladi (-rasm).



-Rasm. Molekulyar doking programmalarini va ularning qo'llanilish foizlari.

Ushbu programmalarida doking izlanishlarini olib boorish uchun protein ma'lumotlar bazasida (www.pdb.com) mavjud bo'lgan RTT usuli yordamida o'rganilgan makromolekula bo'lishi shart. Makromolekula faol qismi tajriba ma'lumotlariga suyanganda holda aniqlanadi. Aniqlangan faol qism koordinatalari doking jarayonida ko'rsatiladi va ligandlar bog'lanish energiyasi (ΔG , kkal/mol) asosida baholanadi. Doking programmalarining afzallik tomoni shundaki, u ylar yordamida xatto hali sintez qilinmagan, tasavvur qilingan xar 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 xar 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.

Natijalarni qayta ishlash

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, xosil bo'lish issiqligi va boshqa kattaliklarni kvant-kimyoviy usullar bilan aniqlashda modda geometriyasining to'g'ri kiritilganligi muhim ahamiyat kasb etadi. Adabiyotlarda ayrim hisoblash usullarining geometrik xarakteristikalarini hisoblashdagi o'rtacha xatoliklari keltirilgan (-rasm.).

-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.

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

-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

-Jadval. Ayrim steroid tipdagi birikma geometrik xarakteristikalarini hisoblashdagi o'rtacha absolyut xatolik

Geometrik xarakteristikalar	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 muqobillash yordamida aniqlandi. Ammo, nazariy hisoblangan va tajribada aniqlangan geometrik parametrlar orasidagi farqning ($\Delta = f_i - y_i$) katta manfiy va musbat qiymatlari o'rtacha xatolik qiymatini kamaytirishi mumkin. Shuning uchun, hisoblashlarda eng katta xatolik ham muhim ahamiyat kasb qiladi.

-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	176.429	3.41	176.466	3.45	173.99	0.98
167.896	171.798	3.90	170.402	2.51	170.887	2.99	168.736	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	170.728	-3.09	169.779	-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) $\sim 5.5^\circ$.

Adabiyotlarda AUE (Average unsigned error) va ASE (Average signed error), median unsigned error (MUE) hamda root mean square error (RMSE) xatolik turlari ham keltiriladi. AUE mean absolute deviation (MAD) deb ham nomlanadi.

$$D_i = |x_i - \bar{x}| \quad \begin{array}{l} D_i \text{ is the absolute deviation,} \\ x_i \text{ is the data element} \end{array} \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - m(X)|$$

ASE mean signed difference (MSD) deb ham nomlanadi:

$$\text{MSD}(\hat{\theta}) = \sum_{i=1}^n \frac{\hat{\theta}_i - \theta_i}{n}$$

Root mean square error. U o'rtacha kvadrat chetlashishni (Среднеквадратическое отклонение) ifodalaydi:

Nazariy va eksperimental xarakteristikalarining to'g'ri chiziqli miqdoriy bog'liqligi R^2 bilan baholanadi. U quyidagicha aniqlanadi:

-Element tutgan birikmalar	Birikmalar soni	PM3 (AM1)		
		AUE	ASE	RMSE
C-	463	6.2 (11.1)	1.1 (3.9)	8.8 (22.1)
N-	118	6.9 (9.9)	0.2 (4.1)	9.4 (12.9)
O-	255	9.7 (33.5)	0.1 (28.8)	13.9 (61.3)

Среднеквадратическое отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}.$$

Стандартное отклонение (оценка среднеквадратического отклонения случайной величины x относительно её математического ожидания на основе **несмещённой оценки** её дисперсии):

$$s = \sqrt{\frac{n}{n-1} \sigma^2} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2};$$

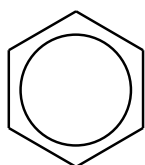
где σ^2 — **дисперсия**; x_i — i -й элемент выборки; n — объём выборки; \bar{x} — **среднее арифметическое** выборки:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{1}{n} (x_1 + \dots + x_n).$$

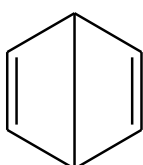
Следует отметить, что обе оценки являются смещёнными. В общем случае **несмещённую оценку** построить невозможно. Однако оценка на основе оценки несмещённой дисперсии является **состоятельной**.

Amaliyot uchun vazifalar

1. Benzol uchun taklif qilingan quyidagi strukturalarning umumiy energiyasini MM, yarim empirik va ab initio usullarida hisoblang?



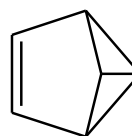
1



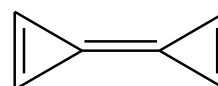
2



150



4



5

2. Siklogeksanning kreslo va vanna strukturalarini chizing va MM, yarim empirik va ab initio usullarida umumiy energiyasini hisoblang?
3. 2-Aminofuran molekulasini Avogadro programmasida chizing va quyidagi xarakteristikalarini toping?
 - a. Ideal va real bog' uzunliklarini;
 - b. Atomlarning parametrlashdagi raqamini;
 - c. Atom zaryadlarini;
 - d. Tartib raqamini;
 - e. Umumiy energiya va uning tarkibiy qismlarini.
4. Anilin molekulasi uchun bitta yasama atomdan foydalanib Mopac Z-matritsasini tuzing? Uni WinMopac 7.21 programmasida oching?
5. WinMopac 7.21 programmasida etan, butadiyen va benzol molekularini bitta algoritm va turli hisoblash usullaridan foydalanib hisoblang. Natijalarni taqqoslang.
6. WinMopac 7.21 programmasida etan, butadiyen va benzol molekularini bitta hisoblash usuli va turli algoritmlardan foydalanib hisoblang. Natijalarni taqqoslang.
7. Xromofor tutgan birikmalarni toping va UB – spektrini hisoblang? Tajribada olingan UB-spektri bilan taqqoslang?
8. Karbonil, gidroksid va C=N guruh tutgan birikmalarni chizing va ularning tebranishlarini nazariy IQ-spektridan ko'rsating?
9. ChemOffice programmasida quyidagi birikmalarni nomlang, ^{13}C YaMR, PMR spektrlarini hisoblang, fizik-kimyoviy parametrlarini hisoblang va ikki o'lchamli strukturani uch o'lchamli holatga o'tkazing?
10. ChemOffice programmasida uch o'lchamli struktura chizing? Uni HyperChem, Avogadro va boshqa programmalar o'qiy oladigan formatlarda saqlang?
11. HyperChemda propan molekulasini chizadigan script fayl tuzing?

12. Uglevodorodlarning qaynash temperaturasi va molekulyar massasi orasidagi miqdoriy bog'liqlikni aniqlang?
13. Ayrim birikmalarning nazariy va tajribada aniqlangan ^{13}C YaMR signallarini korrelyatsiyasini aniqlang?
14. O'zingiz biladigan birikmalarning bir-biri bilan miqdoriy korrelyasiyaga ega bo'lgan kattaliklarni toping va R^2 -ni keltiring.
15. HyperChem programmasida propan molekulasini chizadigan script fayl tuzing.
16. HyperChem programmasida "Reaction map" yordamida quyidagi reaksiya o'tish holatini toping: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$.
17. Nitroanilinni yarim empiric usullarda hisoblang? Molekulyar orbitallarni tahlil qiling? YuBMO va QBMO reaksiyon markazlarini ko'rsating?
18. Toluol va anilin molekularini yarim empirik hamda ab initio usullarida hisoblang? Malliken bo'yicha atom zaryadlarini ko'rsating?
19. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2$ reaksiyasida hosil bo'ladigan oraliq mahsulotlarning hosil bo'lish issiqligini toping?
20. Etilenga Br^+ va Br_2 birikishi jarayonida hosil bo'ladigan π -kompleks uchun skript fayl tuzing.
21. Suv molekulasini uchun turli xil bazis to'plamlarida hisoblashlar o'tqazing. Band va bo'sh MO-lar soni o'zgarishini aniqlang.

Mustaqil o'rganish uchun savollar

1. Kompyuteringizning sekundiga nechta operatsiya bajarishini toping?
($[\text{chastota} \times \text{MHz}] \times [\text{Yadro soni}] \times 4 \times 10^6 = ? \times 10^9 \text{ o/s}$)
2. Molekulyar orbitallar nazariyasini rivojlantirgan olimlar kim?
3. Mikroolam va makroolam qonunlariga bo'ysinuvchi usullarni taqqoslang?
4. Qanday qilib MM usullarining aniqligini oshirish mumkin?

5. O'rganilmagan birikmalarning fizik-kimyoviy parametrlarini qanday qilib bashorat qilish mumkin?
6. Belgilangan muammolar yechimiga yo'naltirilgan hisoblash usullari qanday yaratiladi?
7. Toluol molekulasida uchun yarim empirik va noempirik (STO-3G) nuqtai nazardan MO-lar sonini aniqlang?
8. DFT usuli yarim empirikmi yoki ab initio?
9. Van Flek katastrofasi nima?
10. Zaryad taqsimoti tahlili usullari J. Kramer (J. Cramer) va D. Truhlar tomonidan 4-avlodga bo'lingan. Ushbu ZTT-larni aniqlang va qaysi biri qaysi avlodga tegishli ekanligini aniqlang?
11. Potensial energetik sath nima?
12. DFT yondoshuvida to'liq funktsiya o'rniga zichlik ilgari surilgan. Nima uchun Shredinger tenglamasida yoki XFR-da zichlik ilgari surilmagan.
13. Bazis funktsiya (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?

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

Atamaning inglizcha belgilanishi	Atamaning ruscha belgilanishi	Atamaning o'zbekcha belgilanishi	Расшифровка (Izohlanishi)
AO	AO	AO	Atom orbital (basis funktsiya bilan ekvivalent)
MO	MO	MO	Molekulyar orbital
MO LCAO	MO ЛКАО	MO AOChK	MO-lar AO-larning chiziqli kombinatsiyasi
SCF	ССП	O'MM	O'zi muvofiqlashgan maydon
HF	XΦ	XF	Xartri-Fok (usul)

RHF	OXΦ	ChgXF	Cheklangan Xartri-Fok (usuli)
UHF	HXΦ	ChmgXF	Cheklanmagan Xartri-Fok (usuli)
HOMO	B3MO	YuBMO	Yuqori band MO
LUMO	HCMO	QBMO	Quyi bo'sh (bog'lanmagan) MO
FED	ΓЭΠ	ChegEZ	Chegaraviy (MO-lardagi) elektron zichlik
FMO	ΓMO	ChegMO	Chegaraviy MO-lar (YuBMO va QBMO)
DFT	TΦΠ	FZN	Funksional zichlik nazariyasi
SCF	CCΠ	O'MM (MMU)	O'zi muvofiqlashgan maydon (usuli)
CI (CIS)	KB	KT	
FULL CI	ΠKB	TKT	
MAE		O'AX	O'rtacha absolyut xatolik
AUE			
ASE			
RMSE			
QSAR		SFMB	Struktura-faollik miqdoriy bog'likligi
QSPR		SXMB	Struktura-xossa miqdoriy bog'likligi
MD		MD	Molekulyar dinamika
MM	MM	MM	Molekulyar mexanika
QM	KM	KM	Kvant mexanikasi
PCM		QKM	Qutblangan kontinual model

I L O V A

Skript fayl tuzishda ishlatiladigan kalit so'zlar

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.B. 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 GausView. 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.

