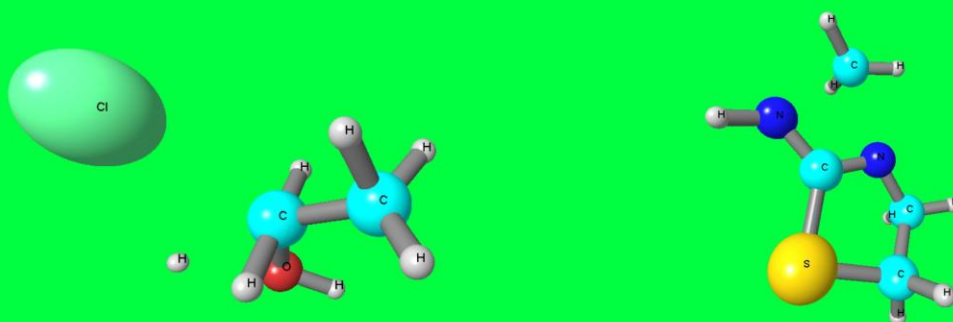
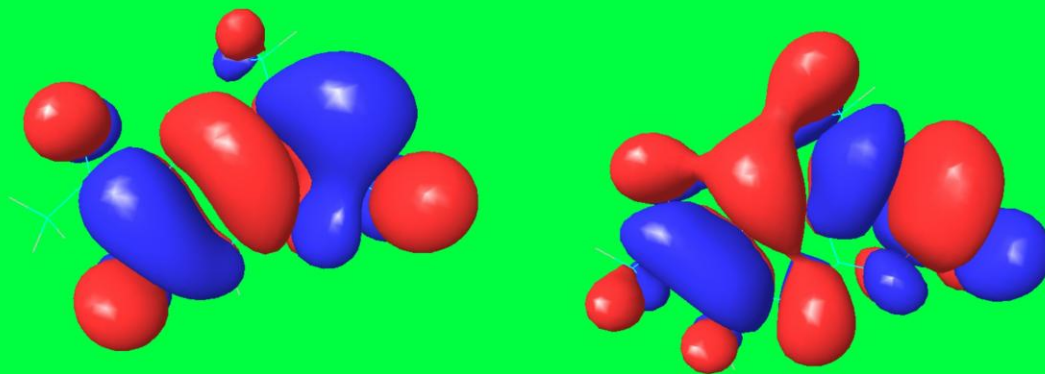


A.G. Yeshimbetov, A.X. Xaitbayev, S.A. Maulyanov, H.S. Toshov



KOMPYUTER KIMYOSI



TOSHKENT

Kirish

Kompyuter kimyosi - kimyoning informatsion texnologiyalarsiz tasavvur qilish qiyin bo'lgan sohasidir. Ushbu fan kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan cheklanib qolmasdan o'z ichiga empirik usullarda birikmalarning turli xil fizik-kimyoviy xarakteristikalar hisobi, moddalar reaksiya qobiliyatini baholash va biologik faolliklarini ifodalovchi matematik modellar tuzish, hamda dinamik jarayonlarni modellash kabi izlanishlarni qamrab olmoqda. Uning yuzaga kelishiga 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 fanining shakllanishiga sabab bo'lgan. Xartri, Fok va Rutanlar tomonidan taklif qilingan Shredinger to'lqin tenglamasining yechimi bugungi kundagi an'anaviy kvant-kimyoviy hisoblash usullarining asosini tashkil qildi. Ushbu fanning shakllanishida yana Hund, Malliken, Lauvdin, Sleyter, Popl, Parizer, Dyuar va boshqa olimlar muhim ro'l o'ynaganlar. Fukui birikmalarning reaksiya qobiliyatini baholashda chegaraviy molekulyar orbitallar muhim ahamiyat kasb qilishini aniqladi va 1981 yilda Hoffman bilan birgalikda Nobel mukofoti sovrindori bo'lishgan.

Valter Kon tomonidan zichlik funksionali nazariyasining (ZFN) takomillashtirilishi kompyuter kimyoda keskin burilish yasadi. Shu sababli, V. Kon va J. Popl 1998 yilda mos ravishda zichlik funksionali 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 faolligini bashorat qilishda qo'llanilishiga olib keldi va yangi tipdagi hisoblash majmualarining yaratilishiga sabab bo'ldi.

Bugungi kunda informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo'llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Informatsion texnologiyalar rivojlanishi tarixiga bog'liq holda yaqin o'tmishga nazar salsak, 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 (optimizatsiya qilmasdan) hisoblashlar bajarilgan, jumladan birikmaning umumiy energiyasi, dipol momenti, atomlardagi zaryad taqsimotlari, orbital energiyalari va shu kabi kattaliklar aniqlangan. Lekin geometriya muqobillangandan keyingi hisoblangan xarakteristikalar muqobillanmasdan oldingi hisoblangan xarakteristikalaridan farq qilishi mumkin.

1970 yillardan boshlab bir necha hisoblash usullarini o'z ichiga olgan majmualar yaratildi. Shulardan eng mashhuri – Gaussian (GAUSSIAN70) dasturi 1970 yilda J. Popl tomonidan yaratilgan. Undan keyin HONDO5 (1976), AMPAC (1985) va MOPAC (1989) dasturlari yaratilgan. 1975-1985 yillarda kvant-kimyoviy hisoblashlarga bag'ishlangan bir nechta adabiyotlar chop etildi. Shulardan, 1985 yilda Tim Klark “The Handbook of Computational Chemistry” monografiyasi shakllanib ulgurgan kompyuter kimyosi fanining yanayam rivojlanishiga sabab bo'ldi.

Zamonaviy shaxsiy kompyuterlar sekundiga milliard (10^9) o'p'etatsiya bajaradi. Supercomputerlar esa sekundiga kvadrillion (10^{15}) operatsiya bajarishga qodir.

Kompyuter kimyosi chet ellarda “Computational chemistry”, “Molecular modeling”, “Компьютерная химия”, “Математическое моделирование” kabi fanlar sifatida o'qitilmoqda va u hisoblashlarning kvant-kimyoviy usullaridan tashqari molekulyar mexanika, molekulyar dinamika, molekulyar doking va QSAR sohalarini ham o'z ichiga olmoqda.

Kvant-kimyoviy dasturlar 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” – dasturning bepul ekanligini ifodalaydi. “Commercial” – pullik dastur. “Academic” – ilmiy izlanishlar olib borayotgan davlat tashkilotlari uchun bepul yoki chegirmali pullik variantdagi dastur.

Ta’kidlanganidek, kimyoda qo’llaniladigan dasturlar sifat va miqdor jihatdan ortib bormoqda. Lekin, bitta molekulani hisoblash jarayonida sistema zaryadi va spin multipletligini inobatga olinmasa, noto’g’ri ma’lumotlar olinishi mumkin. Undan tashqari, muqobillash jarayonida “RMS gradient” qiymati katta ko’rsatilsa, sistema global minimum holati o’rniga local minimum holatida qolib ketishi mumkin. Yana shuningdek, talabalar malakaviy bitiruv ishida yoki ilmiy ishlarida hisoblashlarni qaysi dasturda va qanday sharoitlarda o’tkazganligini to’liq keltirishi lozim. Yuqoridagilardan tashqari, yana shuni ta’kidlab o’tish lozimki, kvant-kimyoviy hisoblashlar ma’lum bir maqsadga qaratilgan va natijalar izohlanib, aniq xulosalar kertirilgan bo’lishi kerak.

Talabalar va kvant-kimyoviy hisoblashlarga qiziquvchi yoshlarning to’g’ri hisoblashlar olib borishi hamda olingan bir necha yuz varaqli (bir necha megabaytdan-gigabaytgacha bo’lgan) natijalar ichidan kerakli ma’lumotni ola bilish qobiliyatini shakllantirish maqsadida ushbu uslubiy qo’llanma tuzildi. Qo’llanma kompyuter kimyosi sohasida o’zbek tilidagi ilk qo’llanma hisoblanadi. Shundan kelib chiqqan holda, ayrim xato va kamchiliklarga yo’l qo’yilgan bo’lishi mumkin. E’tiroz, talab va takliflar beminnat qabul qilinadi.

Mualliflar

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 harakatlanayotgan 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:

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

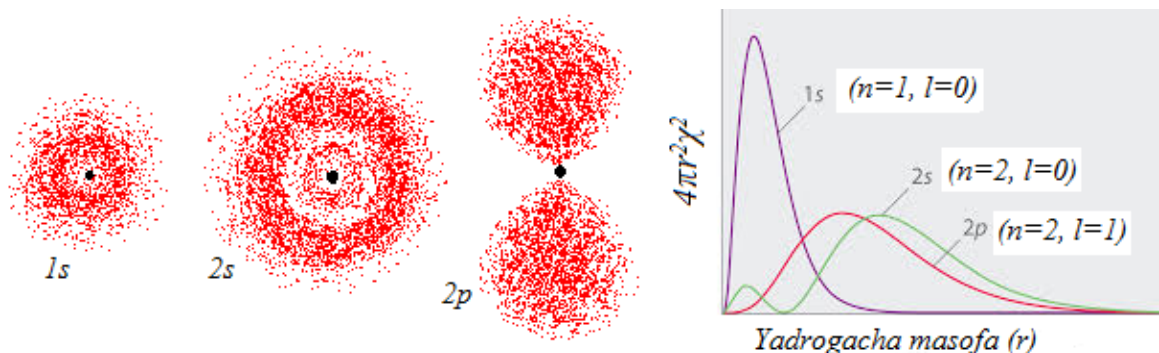
$$\chi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{z}{a_0} \right)^{3/2} (2 - \rho) e^{-\rho/2} \quad 2s\text{-orbital}$$

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

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

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

Sharsimon (sferik) 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 $r=2.5 \text{ \AA}$).



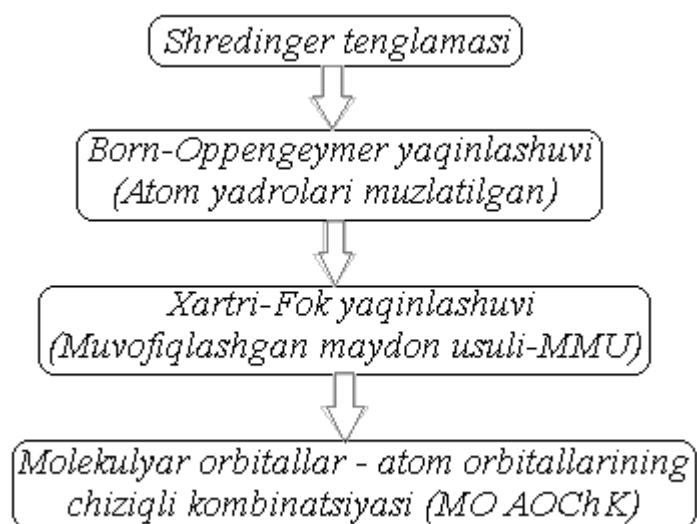
-Rasm. $4\pi r^2 \chi^2$ -r bog'liqligini ifodalovchi grafik (o'ngda).

Vodorod atomining to'liq funksiyasi ko'p elektronli sistemalarda elektronlararo ta'sirlashuvini (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:

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

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

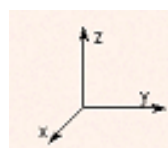
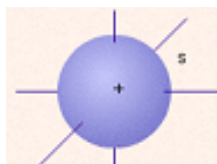
Shuning uchun ham Shredinger tenglamasi ko'p elektronli sistemalar uchun bir necha yondoshuvlar asosida yechiladi:



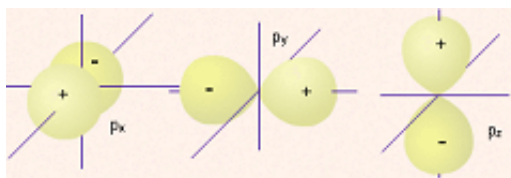
Atom orbitallar va molekulyar orbitallar

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

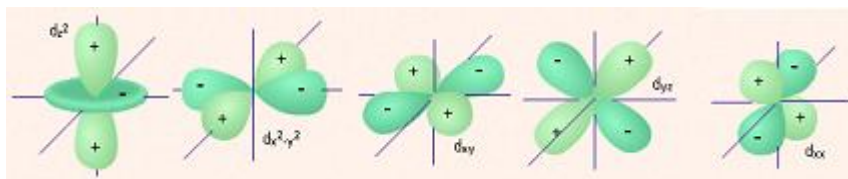
s-orbital (bitta):



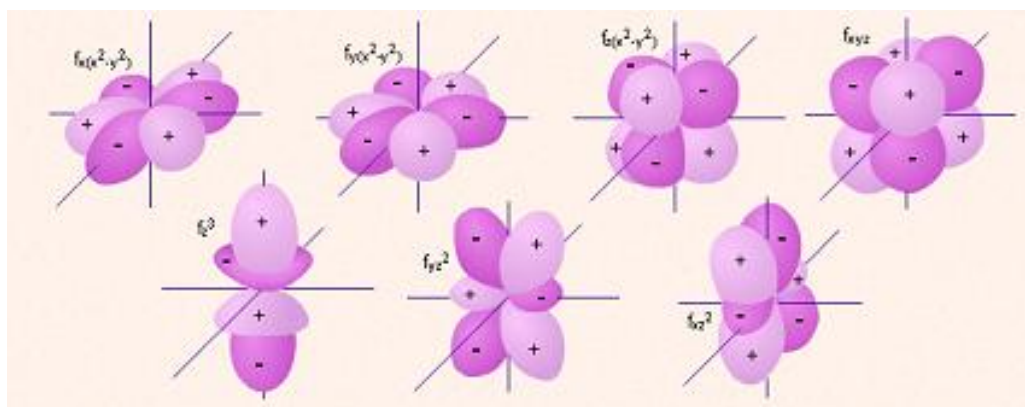
p-orbitallar uchta - $p(x)$,
 $p(y)$, $p(z)$:



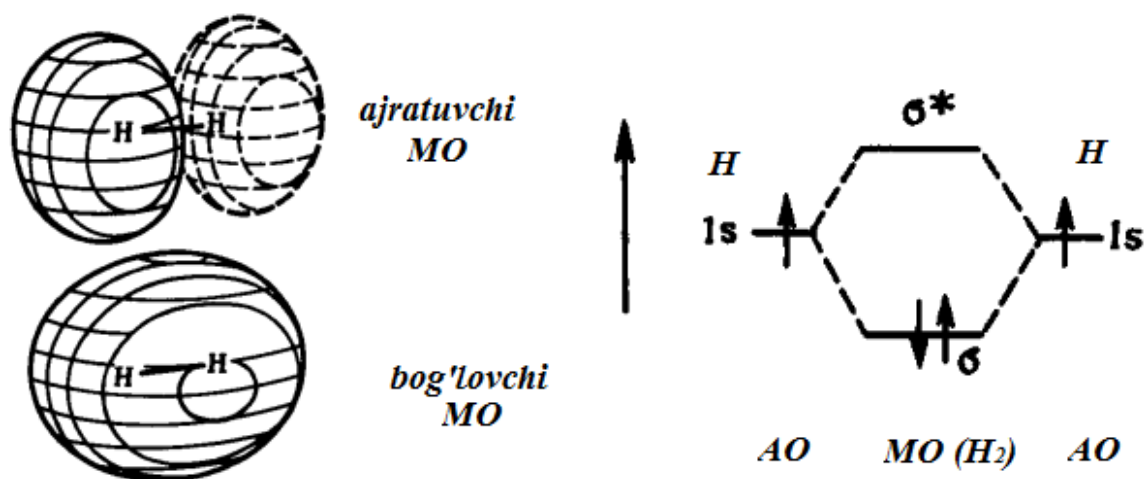
d-orbitallar beshta - $d(z^2)$, $d(x^2-y^2)$, $d(xy)$,
 $d(yz)$, $d(zx)$:



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

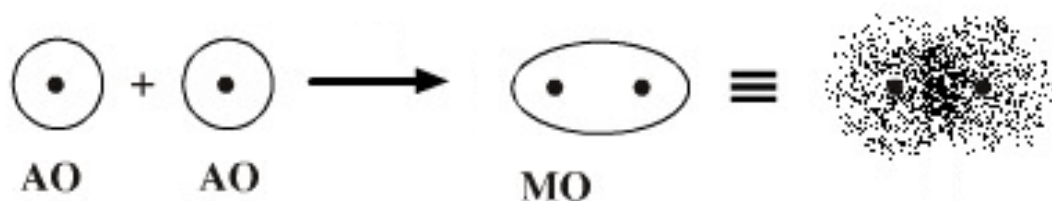


H_2 molekulası MO-li ikkita H s-AO-larining chiziqli kombinatsiyasi ko'rinishida (MO AOChK) hosil qilinadi. Molekuladagi AO-lar o'zaro qoplanishidan bog'lovchi va ajratuvchi molekulyar orbitallarni (MO) hosil qiladi.

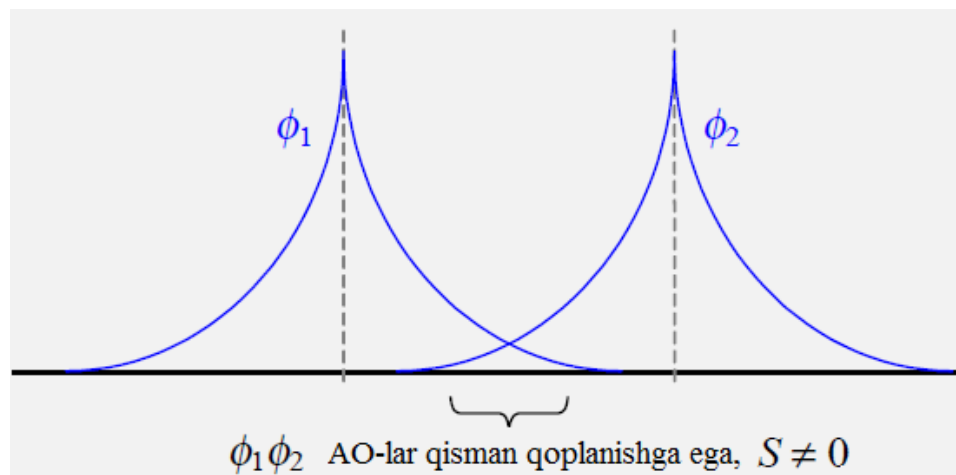


-Rasm. Ikkita vodorod atomidan bog'lovchi va ajratuvchi MO-lar hosil bo'lishi.

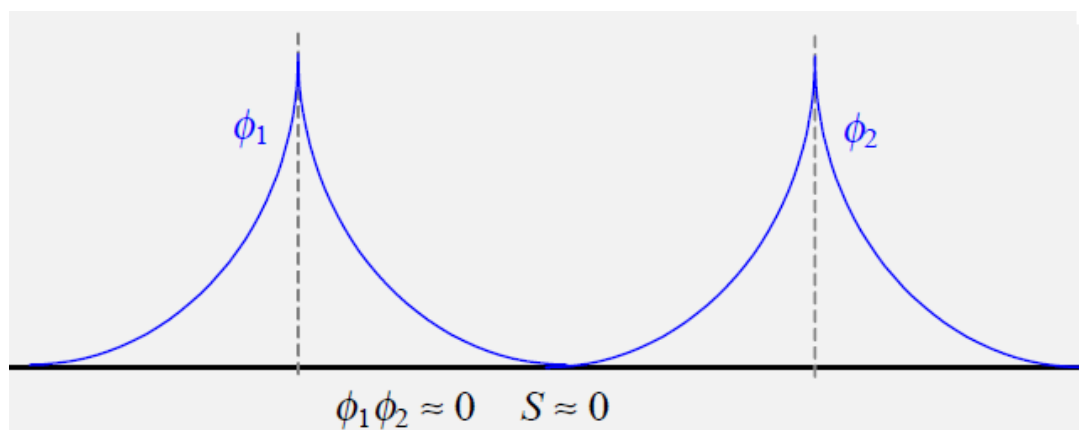
Ikkita vodorod atomining s-elektronlari qoplanishidan hosil bo'lgan H_2 elektron taqsimoti quyidagicha:



Birinci 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-tenglamani radial qismini aks ettiradigan tenglamani Sleyter taklif qilgan (shundan kelib chiqqan holda Sleyter tipidagi orbital –STO deyiladi):

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

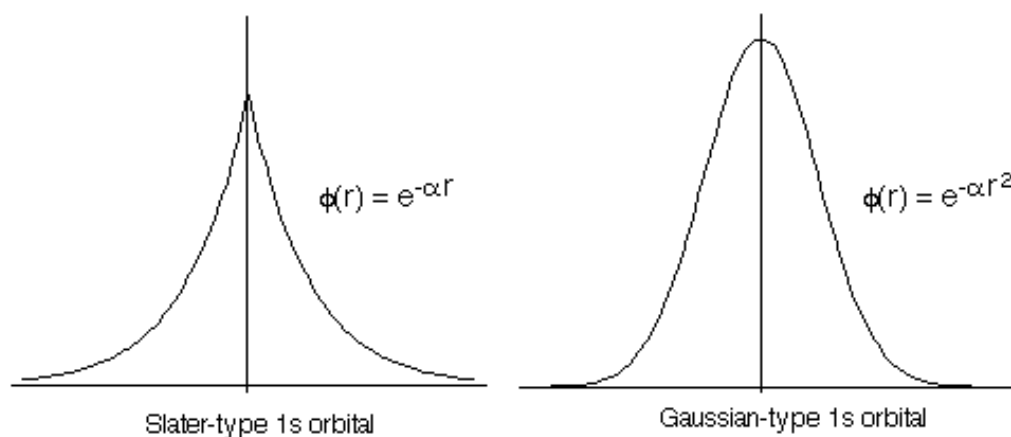
$$R_{\zeta_{nl}l}^{STO} = \frac{(2\zeta_{nl})^{3/2}}{\sqrt{(2l+1)!}} (2\zeta_{nl}r)^l \exp(-\zeta_{nl}r) \quad (6)$$

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:

$$\chi_{nlm}^{GTO}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}^{GTO}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (7)$$

$$R_{nl}^{GTO}(r) = \frac{2(2\alpha)^{3/4}}{\pi^{1/4}} \sqrt{\frac{2^{2n-l-2}}{(4n-2l-3)!!}} \times (\sqrt{2\alpha}r)^{2n-l-2} \exp(-\alpha r^2) \quad (8)$$



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

$$\sum_j (F_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_{mj} = 0 \quad (9),$$

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 elektron hamda atom yadrolari o'zaro ta'sirini inobatga oladi; P_{kl} — bog' tartibini va atom zaryadini ifodalovchi matritsa; $\langle ij | kl \rangle$ — ikkita elektronning kulon ta'sirlashuvini ifodalovchi integral:

$$\langle ij | kl \rangle = \iint \chi_i(\mu) \chi_j(\mu) (1/r_{\mu\alpha}) \chi_k(\alpha) \chi_l(\alpha) d\tau_\mu dr_\alpha \quad (10).$$

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, nolinch 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 muvaffaq bo'linadi, jumladan ularning gomologik birikmalar qatori bo'yicha o'zgarishlarini aniqlash imkoni tug'iladi.

Yarim empirik usullarning rivojlanishida differensial qoplanishni umuman e'tiborga olmaydigan –nol holatdagi differensial qoplanish (ingliz tilida *ZDO – Zero Differential Overlap*) yaqinlashuviga asoslangan usullar katta 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 parametrlanadi. 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 elektron faqat A atom ta'sir doirasida, B atomga tegishli ν elektron 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 markazli almashinuv integrallari ham inobatga olingan.

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

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

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

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

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

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

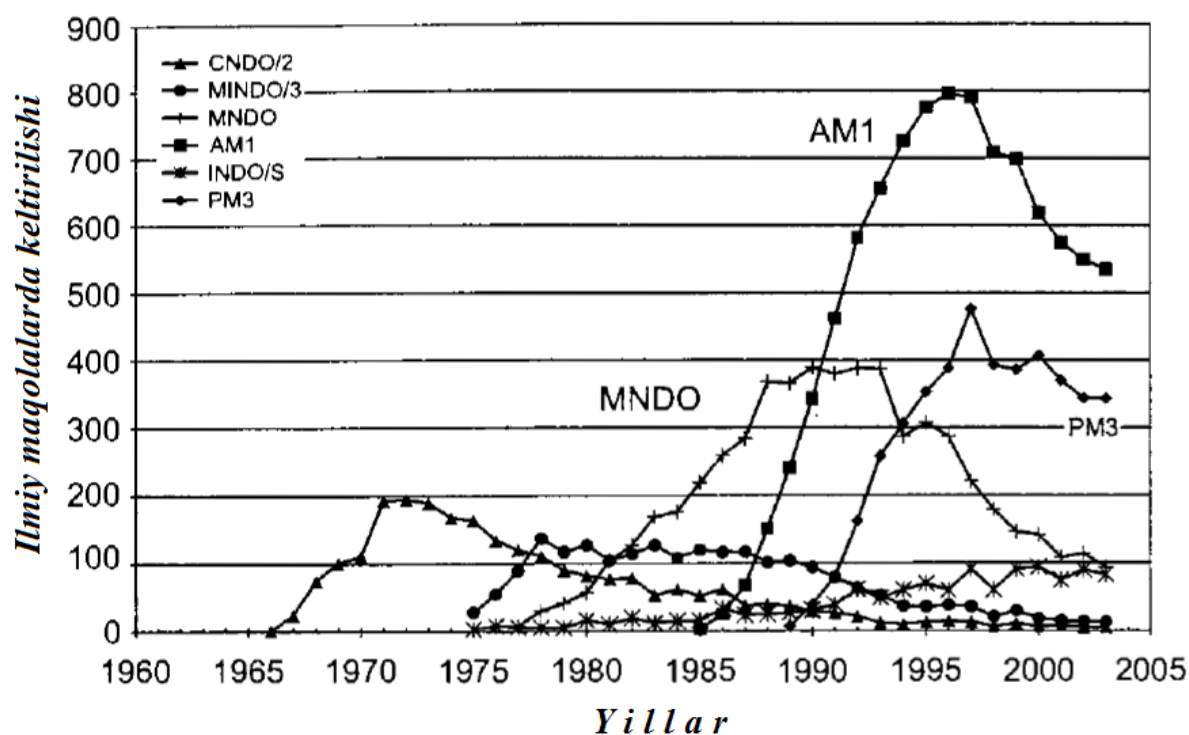
Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, CNDO va INDO usullarining elektron (UB/ko'rinuvchi) spektrlarni tavsiflash uchun yaratilgan variantlari, mos ravishda CNDO/S va INDO/S –lar hozirgacha o'z ahamiyatini yo'qotmagan.

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

Keyinchalik, NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) yaqinlashuviga asoslangan yuqori darajada parametrlangan – MNDO, AM1 va PM3 kabi usullar yaratildi va yaqin-yaqingacha keng miqyosda 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

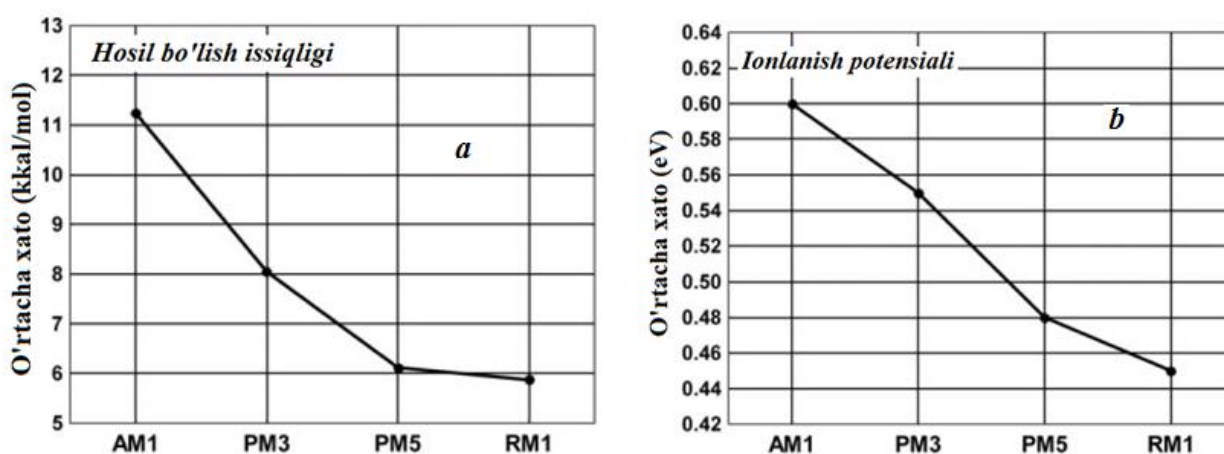
Yil	Usul	Parametrlashda qatnashgan birikmalar soni
1977	MNDO	□ 39 Eksperimental kattaliklari
1985	AM1	□ 200 Eksperimental kattaliklari
1989	PM3	□ 500 Eksperimental kattaliklari
2007	PM6	>9000 Eksperimental kattaliklari & ab initio*
2012	PM7	>9000 Eksperimental kattaliklari & ab initio*

*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 ($\text{\AA}^{-1}$)	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) avtori Jeyms Styuart (J. Stewart) tomonidan yaratilgan PM5 usuli ayrim kattaliklarni

hisoblashda katta xatoliklarga olib kelishi aniqlandi. Shundan keyin u Mopac 2012 dasturiga 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 molekulalar 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 basis to'plamlarida benzol molekulasini hisobi

Basis to'plam (Basis Set)	Basis 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 $\propto N^4$.

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

Barcha mavjud bo'lgan, noempirik usullar birinchi bosqichda MMU rejimida MO AOCChK 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'liqin funksiyasi yadro harakatiga bog'liqmas deb nazarda tutadi hamda hisoblash aniqligiga sezilarli ta'sir qilmaydi.

Ko'pincha, noempirik hisoblash usullarining aniqligi qanday basis 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 basis to'plamlari sifatida STO-3G, 3-21G, 6-31G va boshqalarni keltirish mumkin.

Nisbatan oddiy tipdagi basis 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 basis yig'indilardan nisbatan ma'lum bo'lgani – STO3G hisoblanadi. Test sifatidagi hisoblashlarni amalga oshirishda STO-nG basis yig'indisidan foydalanish natijalari ko'rsatishicha, $n > 3$ holatda hisoblash natijalari juda o'xshash hisoblanadi. Minimal qiymatdagi basis yig'indilar o'z tarkibiga faqat atom orbitallarini qamrab oladi.

Atomlarning sferik simmetriyasi va molekulalarning makon bo'ylab joylashish invariantlik tavsiflari barcha uchta p – orbitallarni kamida bitta p – elektron vujudga kelishida ham tarkibga kiritishni talab qiladi. Bordan neongacha ikkinchi davr tarkibidagi elementlarning minimal qiymatdagi basisi 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 basis tarkibga $2p$ – orbitallarni kiritish talab qilinadi.

-Jadval. Hisoblash usullarida xar bitta atomga mos keladigan

basis funksiyalar soni

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

Bitta tipdagi ($1s$, $2s$ va hakoza) Sleyter orbitallari uchun davriy tizimda xohlagan qatorlar uchun approksiyalanuvchi Gauss tipidagi funksiyalar n chiziqli kombinatsiyasi faqatgina sleyter eksponenta qiymati bo'yicha aniqlanadi, bu qiymat masshtabni kengaytiruvchi ko'paytma rolini bajaradi. Gauss funksiyalari n

boshlang'ich kombinatsiyalari eksponensial ko'paytmaga ega bo'lgan slayter 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 molekulalar uchun hisoblash natijalari bo'yicha tuzatishlar kiritiladi. Sleyter eksponentalar son qiymati orbital o'lchamlarini aniqlab beradi. Ushbu holat bilan masishtablarni 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 basisning kamchiligi – molekulaning tuzilishga bog'liq holatda orbitallarning o'lchamlari o'zgarishlarini aniqlash imkoni mavjud emasligi bilan belgilanadi. Hisoblashlarda orbitalning minimal basisi kengaytirilishi yoki siqilishi mumkin emas, bunda orbital eksponenta qiymati qat'iy belgilangan holatda kuzatiladi. Bu holatdagi minimal basisda kuzatiluvchi kamchilik odatda, neytral molekulalar va ionlar bo'yicha solishtirma hisoblashlarni amalga oshirish natijalari yomonlashishiga olib keladi. Ushbu ko'rinishdagi manzara kuchli darajada anizotrop xususiyatga ega bo'lgan molekulalarda 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 basisda bir xil AO to'plami qo'llaniladi.

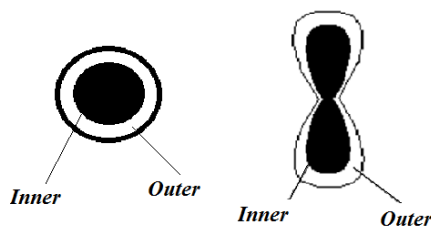
Minimal STO-3G basis to'plami vodorod atomida (1s) bitta basis funksiyani (atom orbitali), ikkinchi davrga kiruvchi – Li dan Ne gacha (1s, 2s, 2p_x, 2p_y va 2p_z) atomlarda beshta funksiyani va uchinchi davrdagi Na dan Ar gacha (1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y va 3p_z) atomlarda to'qqizta funksiyani o'z ichiga oladi. U 1970 – yillarda zamonaviy tezkorlikdagi, xotira hajmi katta bo'lgan EHM lar paydo

bo'lgunga qadar keng tarqalgan. STO-3G basisi ma'lum bir yillar davomida noempirik optimallashtirishda standart sifatida qayd qilingan, biroq unda bir qator kamchiliklar mavjud. STO-3G basisining ko'p sonidagi kamchiliklari uning kichik o'lchamga egaligi va oddiyligi bilan belgilanadi, bu ko'rinishdagi kamchiliklar nisbatan keng ko'lamdagi valent elektronlari ajratilgan (*split-valence*) basislardan foydalanishda bartaraf qilinadi, hozirgi vaqtda STO-3G basisi amaliyotda foydalanishdan deyarli chiqarib tashlangan.

Valent elektronlari ajratilgan (bo'lingan) va biekspontensial basis to'plamlari: 3-21G basisi va 6-31G basislari.

Nisbatan tezkor kompyuterlarning yaratilishi STO-3G usulining 3-21G basis to'plami tomonidan siqib chiqarilishiga sabab bo'ldi va ancha yillar birikmalarning geometriyalarni muqobillashda keng qo'llanildi. 3-21G basis to'plamida ichki qavat orbitallarni tavsiflashda uchta, valent orbitallarni tavsiflash uchun – ikkita va bitta Gauss funksiyalaridan foydalaniladi. Zamonaviy, noempirik dasturlarda 3-21G basis to'plami vodoroddan xlorgacha bo'lgan elementlar uchun mavjud bo'lib, bunda nisbatan katta xajmdagi basis yig'indilari turli xil dasturlar asosida Mendeleev davriy jadvali tarkibidagi barcha elementlar uchun optimallashtirilmagan. Litiy va berilliy uchun basis 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 basis orbitallarni tavsiflashda primitiv Gauss funksiyalar soni beshga teng yoki undan kam bo'lgan vaziyatlarda sezilarli holatda qayd qilinadi.

Bu kamchiliklar 6-31G basis to'plamida tuzatilgan. AO egiluvchanligini oshirishga valent elektronlari ajratilgan va biekspontensial (*double zeta*) basis yig'indilaridan foydalanish orqali erishiladi. Ushbu basis 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 basis yig'indisida nomidan ko'rinib turganidek, yig'ilgan ko'rinishdagi va diffuz holatdagi tarkibiy tashkillovchilardan faqat valent orbitallar bo'linishi amalga oshadi. Biekspontensial basisda valent va shuningdek, ichki qavat orbitallar ham qismlarga ajratiladi, ya'ni ikkita turli xillikdagi eksponentialarga ega hisoblanadi. Valent elektronlari ajratilgan basis yig'indilari orasida 6-31G basisi nisbatan keng tarqalgan. Bunda 6-31G ko'rinishdagi qisqartma ichki qavat orbitalining oltita Gauss funksiyalaridan tashkil topganligi va valent orbitallar ikkita tarkibiy tashkillovchilarga – 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 basisda 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 polyarizatsion funksiyaga ega bo'lgan standart holatdagi basis yig'indilar orasida 6-31G* polyarizatsion basis yig'indisi keng tarqalgan. Uning tarkibida sinch holatidagi orbitallarni tavsiflash uchun oltida primitiv Gauss funksiyalaridan foydalanilib, bunda valent holatdagi s – va p – orbitallar uchun uchta va bitta funksiya, shuningdek oltita d – funksiyalar yig'indisi mavjud hisoblanadi (yulduzcha bilan ko'rsatilgan). Oltita d – funksiyalar beshta d – va bitta s – orbitallarga ekvivalent holatlar va integrallarni hisoblash uchun nisbatan qulay hisoblanadi.

Odatda, basis 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.

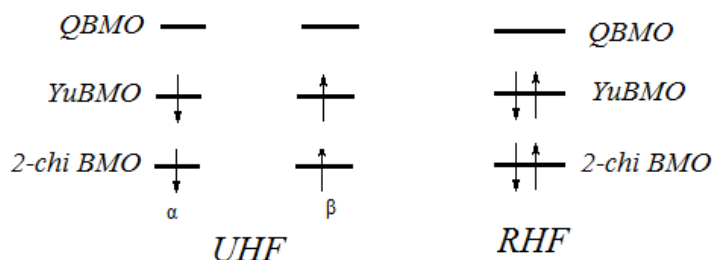
*6-31G** basisda barcha vodorod atomlarida p – funksiyalarning qo'shilishi.* Basis to'plamning egiluvchanlik xususiyatini oshirishda navbatdagi qadam – vodorod atomlari uchun p – funksiyaning kiritishdan tashkil topadi, bu yulduzcha bilan belgilanadi, masalan – 6-31G** ko'rinishida belgilanadi, p – orbitallar vodorod tarkibida valent holatdagi s – orbitallar kabi funksiya bajaradi, va valent holatdagi p – orbitallar uchun d – orbitallar singari funksiyaga ega hisoblanadi. Valent orbitallarining uch marotabalik parchalinishiga ega bo'lgan, nisbatan yanada egiluvchanlikka ega bo'lgan holat – 6-311G* va o'z tarkibida biekspensial funksiyaga ega bo'lgan d – funksiya dan 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 basis yig'indilarini tarkibga kiritish imkoniyati qarab chiqiladi, bunda ularning eksponenta qiymatlari 0,1 dan 0,01 gachani tashkil qiladi. Bu ko'rinishdagi basislar qo'shimcha diffuzion funksiyalarga ega basislar deb nomlanadi. Basisga 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 basis tarkibga vodorod atomi bo'yicha s – diffuzion funksiyasi ham 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 basis anionlarni hisoblash uchun standart holat hisoblanadi, 3-21 basis esa neytral molekularlar 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 elektron bor deb qaraladi:



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

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

–jadval. Ayrim ikki atomli molekulalarning dissotsialanish energiyasi

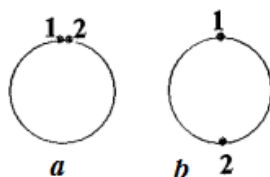
Molekula	Dissotsialanish energiyasi (E_{diss}), eV	
	Nazariy	Eksperiment
H ₂	2.65	4.75
N ₂	1.19	9.90
F ₂	-0.30	1.68

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, nazariy hisoblangan E_{diss} tajribada aniqlanganidan kichik. Xatto, F_2 molekulasi uchun olingan natija tajriba bilan mos kelmaydi. XFR hisobiga ko'ra F_2 molekulasi barqaror bo'lmashligi 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.

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

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 molekulalar uchun aniqlangan korrelyatsion energiyalar –jadvalda keltirilgan.

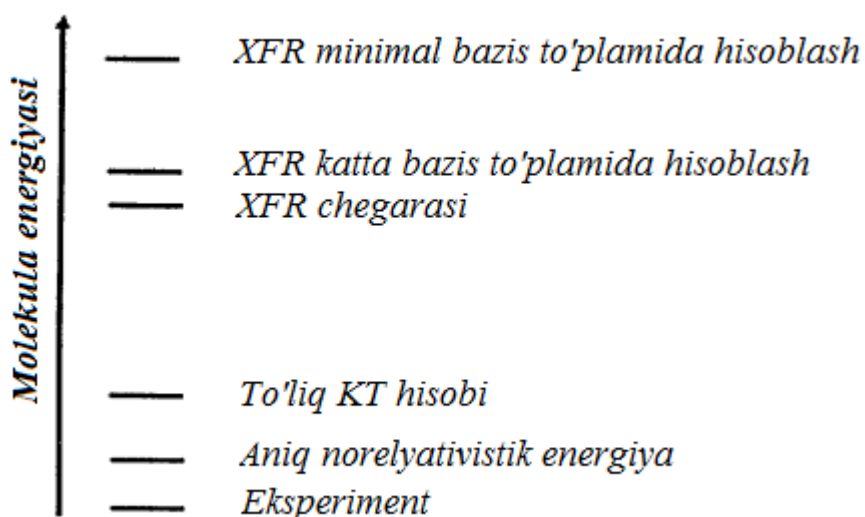
-Jadval. Korrelyatsion energiya (E_{kor} , eV)

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 mutunosib 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 elektron 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.

Zichlik funktsionali 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:

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

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, $E_0 = F[\rho_0] = E[\rho_0]$ (11).

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).

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (12),$$

$$T_s[\rho] = \sum_i^M \left\langle \varphi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \varphi_i \right\rangle \quad (13)$$

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.

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

$$\sum_{\nu=1}^N (K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0, \quad \mu = 1, 2, \dots, N \quad (14)$$

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

$$|K_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}| = 0. \quad (15)$$

Umumiy energiya XFR usulida quyidagicha topilishini inobatga olsak:

$$E_{Total} = T + E_{ne} + J + K + E_{nn}, \quad (16)$$

DFT usulida ham xuddi shunga o'xshash:

$$E_{DFT}[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (17)$$

16 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 $E_{nn} = \text{const}$.

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

Yarim empirik hisoblashlarda (Mopac) ELEKTRONIC ENERGY 16 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 dasturida 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
    
```

17 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.

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + a \cdot E_X^{HF} + b \cdot \Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{VWN} + c \cdot \Delta E_C^{GGA} \quad (18),$$

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, Vilk va Nusair (Vosko, Wilk, Nusair) formulasidan foydalanilgan hamda gradient korreksiya kiritilgan.

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

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

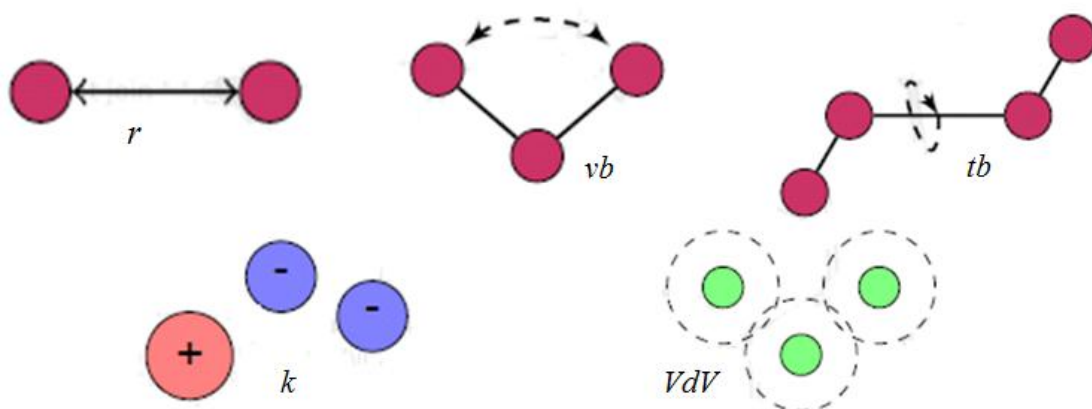
Hisoblashlarning empirik usullari

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 dastur 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 burchak (ν), 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:

$$E = E_{\text{bog}} + E_{\text{vb}} + E_{\text{tb}} + E_{\text{VdV}} + E_{\text{Kulon}} \quad (19)$$



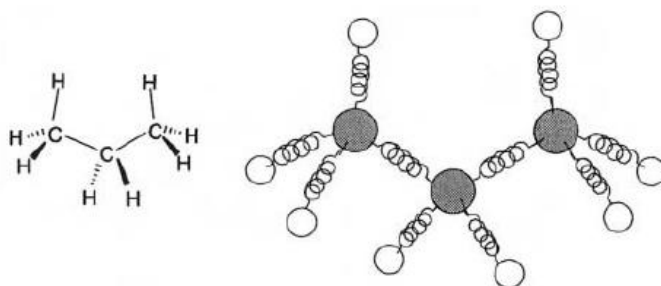
Bog' energiyasini ifodalash

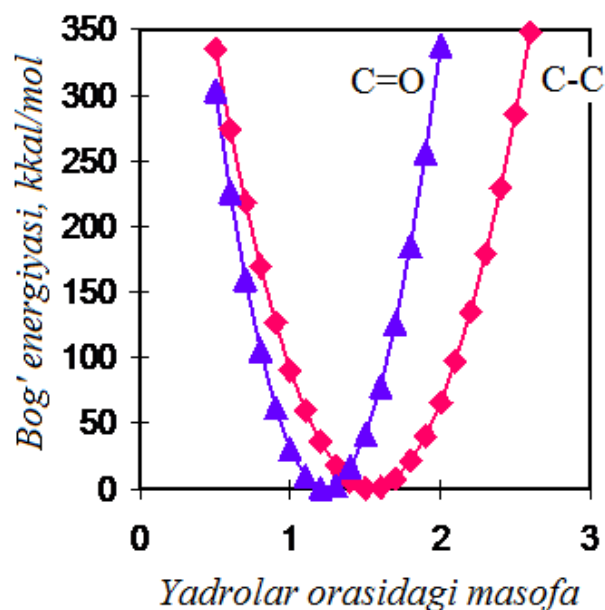
MM usuli empirik usul –tajribada olingan geometrik va boshqa kattaliklar asosida parametrlanadi. Ma'lum bo'lgan, alohida olingan har bitta kimyoviy bog' uzunligi ideal bog' uzunligi (r_0) sifatida kiritilgan. Masalan, sp^3 gibrirlangan C atomlari orasidagi C-C bog' uzunligi 1.508 Å, sp^2 gibrirlangan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

$$E_b = \frac{k}{2}(r - r_0)^2 \quad (20),$$

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 masofagacha uzayishi va qisqarishi mumkin. Yadrolar orasidagi masofa oshishi bilan potensial energiya ham keskin oshadi (-rasm).

MM usulida kimyoviy bo'glar prujinadek tasavvur 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:

$$E_{vb} = \frac{k_i}{2} (\phi_i - \phi_0)^2 \quad (21)$$

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

$$E_{vb} = \frac{k_i}{2} (\phi_i - \phi_0)^2 \left(1 - k'(\phi_i - \phi_0) - k''(\phi_i - \phi_0)^2 - k'''(\phi_i - \phi_0)^3 - k''''(\phi_i - \phi_0)^4 \dots \right) \quad (22).$$

Torsion bog' energiyasi quyidagi ko'rinishdagi ifodalar yordamida aniqlanadi:

$$E_{tb} = \left(\frac{V_1}{2} \right) (1 + \cos(\theta_{ab})) + \left(\frac{V_2}{2} \right) (1 - \cos(2\theta_{ab})) + \left(\frac{V_3}{2} \right) (1 - \cos(3\theta_{ab})) \quad (23)$$

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

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

$$E_{vdV} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4 \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (24),$$

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

Kulon ta'sirni to'liq ifodalovchi formulalar quyidagicha:

$$E(q_1, q_2) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (25),$$

$$E = \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (26),$$

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 atrofidagi muhitning dielektrik singdiruvchanligi.

MM usuli dasturlari C atomlarini va boshqa atomlarni gibridlanish holati va strukturasining o'ziga xos xususiyatlarini to'liq namoyon etishi uchun parametrlash jarayonida qaytadan nomerlangan (-jadval). Masalan, har bir sinf birikmalaridagi C atomining elektron tuzilishlarini inobatga olgan holda C atomi uchun 15 ta raqamlash kiritilgan. Alkenlardagi sp^2 -gibridlangan C atomi 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	elektron 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_2SO_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, tetragonal
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. Gchemical, 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 modellash 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.

Molekulyar dinamikada zarrachalarning harakati (dinamikasi) Nyuton qonunlari bilan ifodalashnadi ($F=ma$, $F=-F$). Atomlarning harakatini modellashtirish jarayonida har bir atomga ta'sir qiluvchi kuch (F) quyidagicha topilishi mumkin:

$$F_i = \frac{dU}{dr_i} \quad (27),$$

bu yerda, U-potensial energiya funktsiyasi, r -i atomning holati. Tezlanish (a), tezlik (v) va holat o'zgarishi (r_i) quyidagi ifodalar bilan aniqlanadi.

$$a_i = \frac{F_i}{m_i} \quad (28), \quad v = \frac{r}{t},$$

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

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

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

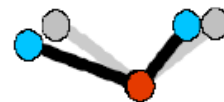
Zarrachaning x o'qi bo'yicha dastlabki (t vaqtdagi) holati va tezligini quyidagicha aniqlab olsak:

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

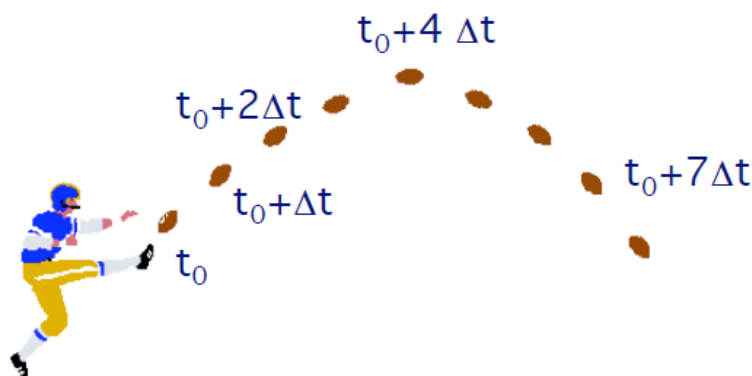


$t + \Delta t$ vaqtdagi holati (sistema dinamikasining 1-chi qadami) quyidagicha aniqlanadi:

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

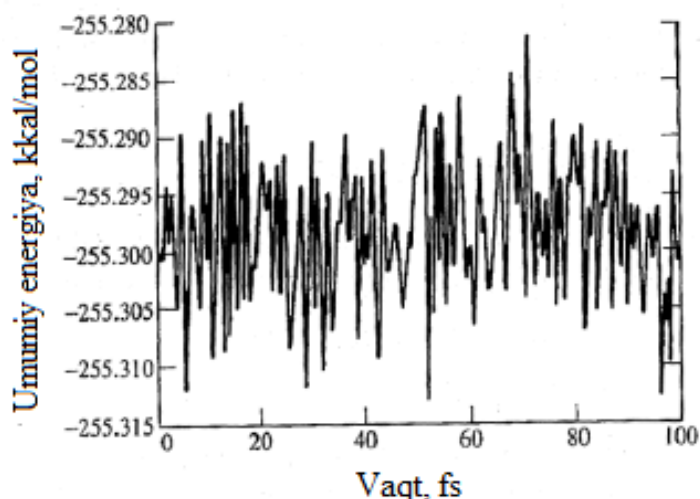


$x(t + \Delta t)$ yordamida $x(t + 2\Delta t)$ aniqlanishi mumkin. Xuddi shuningdek, dastlabki tezlik $v(t)$ yordamida keyingi qadamdagi tezlik $v(t + \Delta t)$ aniqlanishi mumkin.



-Rasm. Trayektoriyani vaqt bo'yicha ifodalash qoidalari.

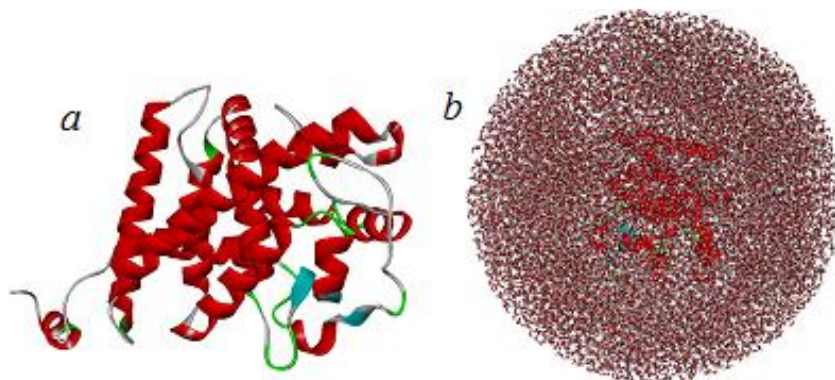
Trayektoriyalar temperature va bosim ta'sirini o'zgarishi ta'sirini inobatga olgan holda yozilishi mumkin. Vaqt o'lchovi sifatida - femtosekund (10^{-15} s.), pikosekund (s) yoki nanosekund olinadi. Quyida vaqt davomida sistema energiyasi o'zgarishini ko'rsatuvchi diagramma keltirilgan.



-Rasm. Vaqt davomida sistema energiyasi o'zgarishini ko'rsatuvchi MD hisoblash diagrammasi.

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.

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

MD hisoblashlarini uchun mo'ljallangan Gromacs, LAMMPS, AMBER, Monte Carlo va boshqa dasturlar mavjud. HyperChem dasturida ham kichik molekulalar uchun MD hisoblashlarini ma'lum vaqt davomida qizdirish yoki sovitish natijasida umumiy energiya o'zgarishini hisoblash mumkin. Undan tashqari, birikmalarni suv muhitidagi (200-dan ortiq suv molekulasini tutgan to'rtburchak yacheyka) ma'lum bir vaqt oralig'idagi dinamikasini hisoblash mumkin.

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 kislota 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 molekullarning 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:

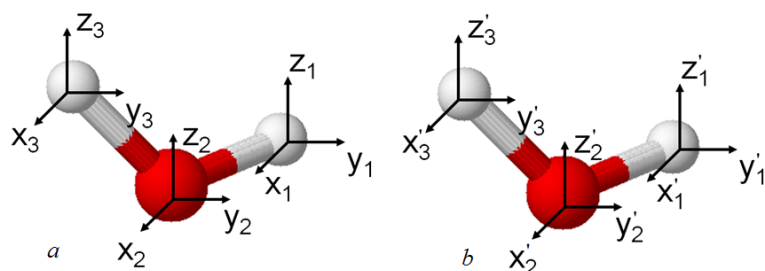
$$\text{SM} = 2S + 1,$$

bu yerda S- birikmaning to'liq spin soni. Sistemada elektronlar soni toq bo'lsa, ya'ni bitta juftlashmagan elektron bo'lsa $S=1/2$ va $\text{SM}=2\cdot 1/2+1=2$ bo'ladi. Reaksiyalarni modellash jarayonida, masalan $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{OH}^-$ sistemaning zaryadi $\text{CHARGE}=0$ va $\text{SM}=1$. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}^+$ sistemaning zaryadi $\text{CHARGE}=1$ va $\text{SM}=1$.

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'tkazilgan 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 dasturlarida 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 keyingi oxirgi koordinatalar quyidagicha:

Mopac: Oxirgi koordinata

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

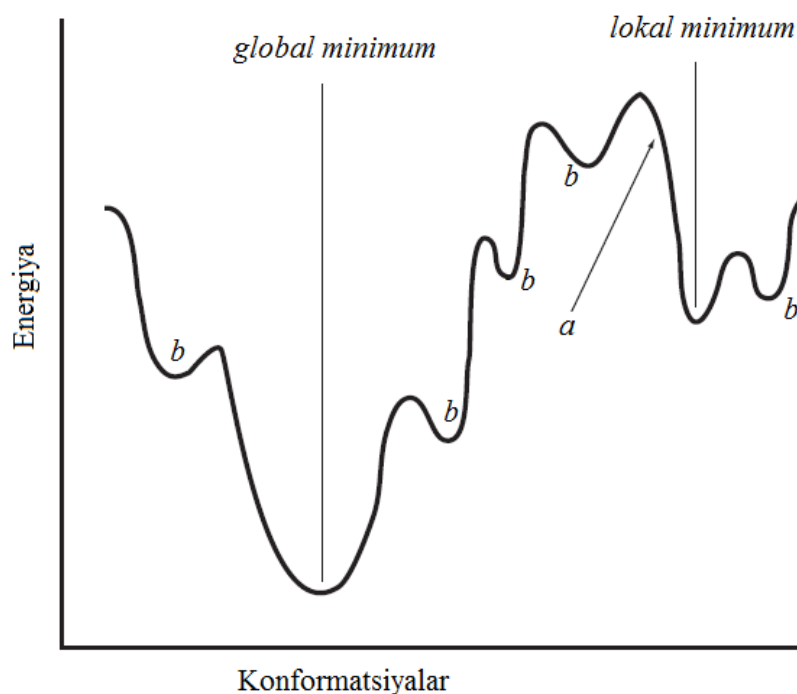
Firefly: Oxirgi koordinata

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

Ikkala dasturda 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. Shuning uchun hisoblashlarda muqobillash algoritmini va muqobillash uchun RMS gradient normasi (GNorm) kattaligini tanlash muhim ahamiyat kasb qiladi.

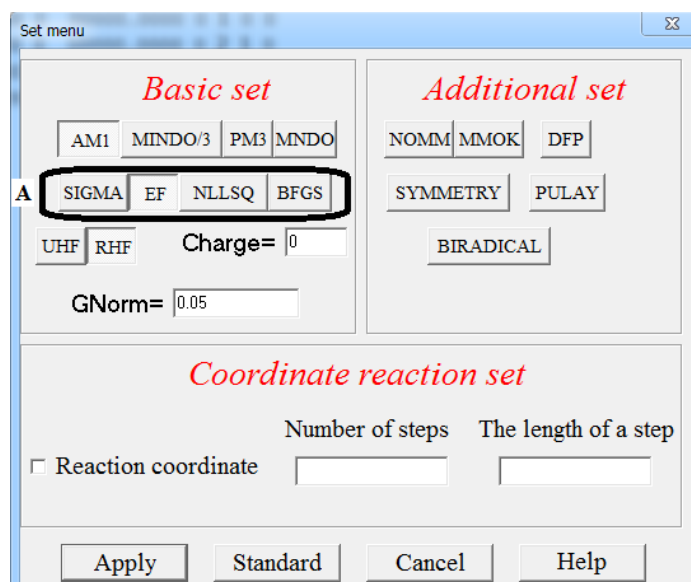


-Rasm. Potensial energetik sath.

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.

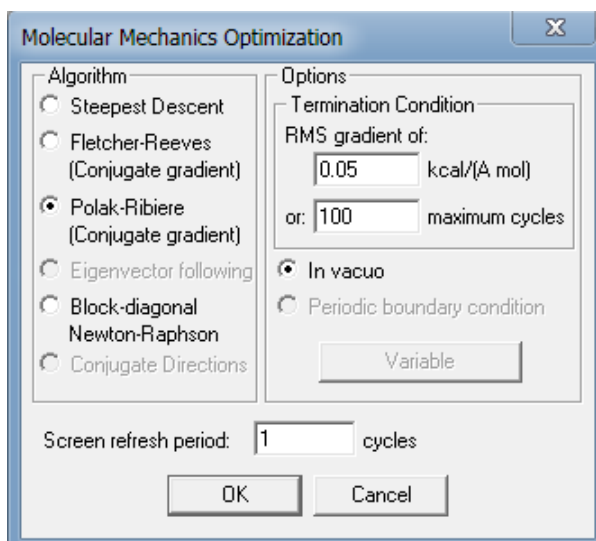
Hisoblash dasturlaridagi mavjud bo'lgan muqobillash algoritmlari va jarayonlariga to'xtalamiz.

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

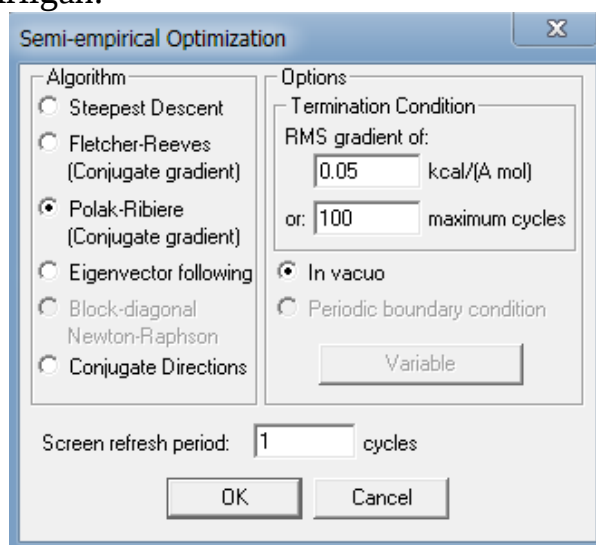


Mopac qo'llanmasidan yoki sichqonchani A qismga olib borish orqali quyidagilarni olish mumkin: SIGMA-Minimize gradients using SIGMA (SIGMA yordamida gradientni qisqartirish); EF- use EF routine for minimum search (minimum holatni topish uchun EF algoritmini qo'llash); NLLSQ - Minimize gradients using 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 algoritm. BFGS algoritmi uni yaratgan olimlar (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) nomiga qo'yilgan. Bu algoritm 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 algoritm ko'rsatilmagan holatlarda, yani avtomatik muqobillash usuli sifatida BFGS tanlangan. Mopac 2012 dasturida esa EF algoritmi tanlangan.

Hyperchem dasturida MM, yarim empirik va noempirik usullarda muqobillash uchun 6-ta algoritm 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 dasturlar majmuasidagi eng maqbul algoritm sifatida e'tirof etilgan. HyperChem dasturida 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 muvoffiqlash 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 dasturida RMS

gradient 10^{-4} qilib kiritilgan. Uni OPTTOL kalit so'ziga 10^{-5} yoki 10^{-6} qilib kichiklashtirish (OPTTOL=0.000001) mumkin.

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

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

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

Firefly/Gamess dasturining o'ziga xos xususiyatidan biri shundan iboratki, input faylda kamchiliklar bo'lsa, out fayl oxirida "CALCULATION TERMINATED ABNORMALLY" yozuvi keltiriladi. Kamchiliklar bo'lmagan holatda esa "CALCULATION TERMINATED NORMALLY" yozuvi keltiriladi. Lekin, bu keltirilgan yozuv 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)

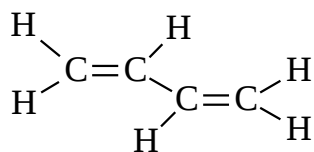
Birikmalarning hisoblashlar uchun dastlabki geometriyalarini tayyorlash hamda hisoblash natijalarini grafik tarzda ifodalash maqsadida yordamchi dasturlar-interfeyslar yaratilgan. Sababi, Mopac va boshqa majmualar faqat maxsus input fayllarni tushunadi. Interfeyslarda modda geometriyasi chizilib, input fayllar xosil qilinadi. Shuning uchun oldin ayrim input fayllarni qarab chiqamiz.

Mopac Z-matritsasi

Z – matritsa – molekuladagi atomlarning ichki kordinatalarini empiric e parametrlar (bog' uzunligi, valent burchak va torsion burchak) yordamida tartibli kiritilishidir. Mopac Z-matritsasi Mopac 2009 (2012), WinMopac 7.2 kvant-

kimyoviy hisoblash dasturlarida hisoblash uchun modda tuzilishini kiritish usulidir.

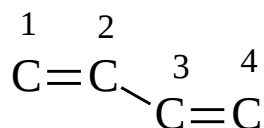
Butadien molekulasini uchun mopac z-matritsasini tuzamiz.



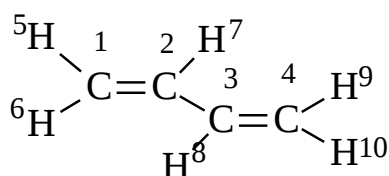
Uglerod atomlari quyidagicha raqamlangan holatlarda hisoblashlar noto'g'ri bajarilishi mumkin. Sababi, hisoblash dasturi C3 atomi C1 atomi bilan bog'langanligini tushunmasdan C2 atomi bilan bog'langan deb qaraydi:



Shuning uchun, birinchi navbatda empirik molekulasini uglerod atomlari ketma-ketlik buzilmagan holatda, tartibli raqamlanadi:



Keyin vodorod atomlari qo'shiladi.



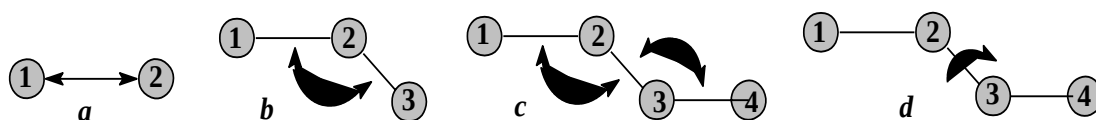
Z-Matritsa tuzishda atomlar tartib raqamiga mos ravishda kiritiladi.

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.

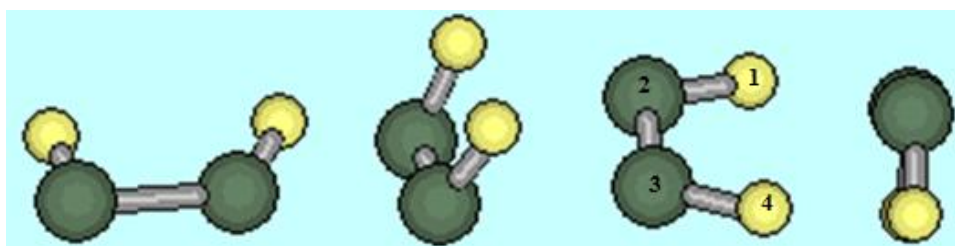
<i>t/r</i>	<i>Atom</i>	<i>Bog' uzunligi, Å</i>	<i>Valent burchak</i>	<i>Torsion burchak</i>	<i>B</i>	<i>V</i>	<i>T</i>
<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>
1	C	0.0	0.00	0.00	0	0	0
2	C	1.4	0.00	0.00	1	0	0

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

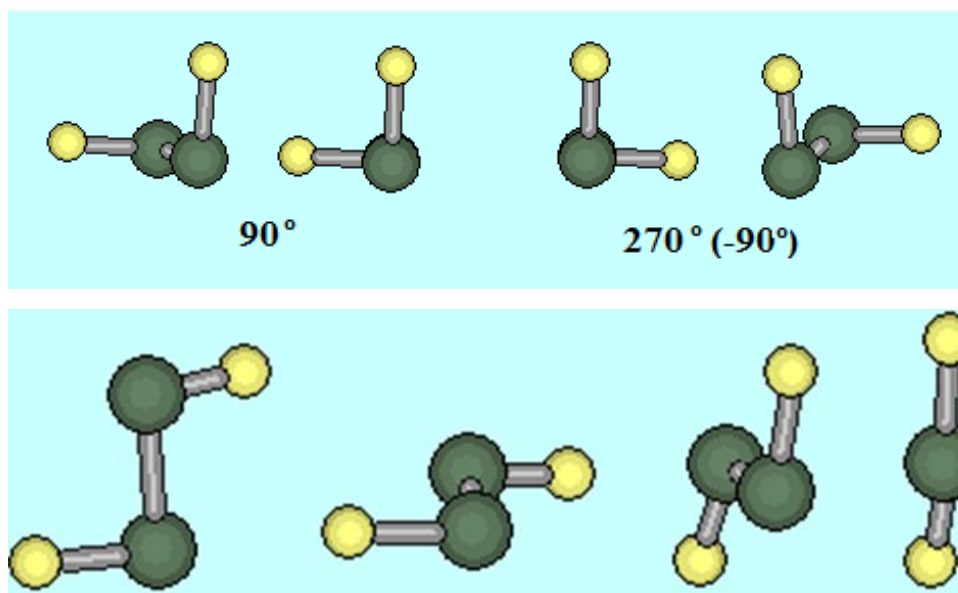
VI-ustunda har bir kiritilayotgan atom qaysi atomga bog'langanligi ko'rsatiladi. VII va VIII-ustunlarda mos ravishda valent hamda torsion burchakni belgilovchi atomlar tartib raqami kiritiladi. C1 atomi koordinata boshida bo'lganligidan, *III-VIII* ustunlar 0-ga teng. C2 atom C1 atom bilan bog'langan 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.



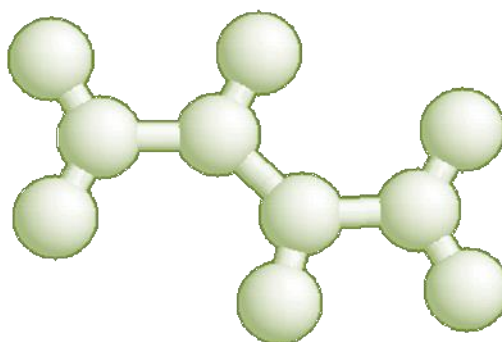
Torsion burchak 180° .

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 butadien molekulasining hisoblash uchun tuzilgan Z-matritsasi quyidagicha:

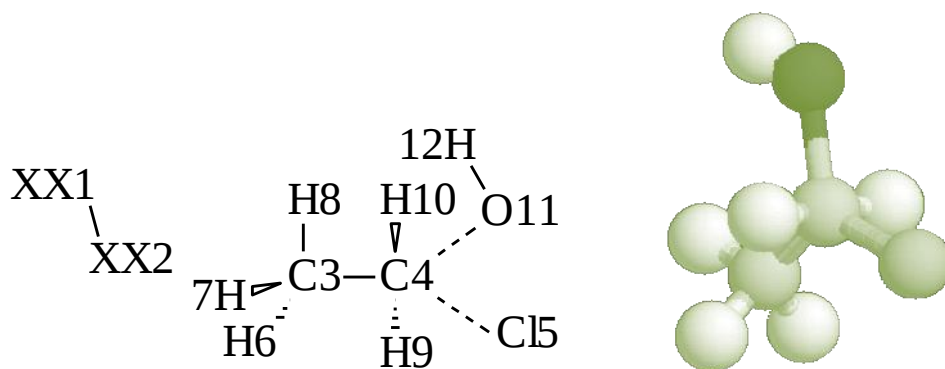
C	0.0	0	0.00	0	0.00	0	0	0	0
C	1.4	0	0.00	0	0.00	0	1	0	0
C	1.4	1	135.00	1	0.00	0	2	1	0
C	1.4	1	135.00	1	180.00	1	3	2	1
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	1	2	3
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	1	2	3
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	2	1	5
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	3	2	7
H	1.1	1	120.00	1	180.00	1	4	3	2
H	1.1	1	120.00	1	0.00	1	4	3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



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

Bog' uzunligi, valent va torsion burchaklar qiymatlaridan keyin 0 va 1 raqamlari qo'yilgan ustun keltirilgan. 1-soni hisoblash jarayonida ushbu bog' uzunligi yoki burchakni optimizatsiya qilish kerakligini ko'rsatadi. 0-soni kiritilgan kattalikning o'zgartirilmasligini 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:



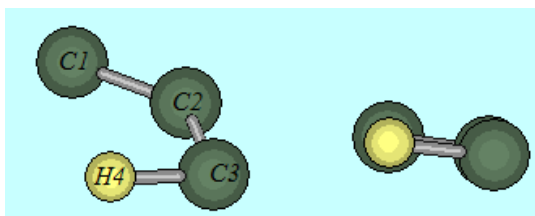
Z-matritsa tuzish uchun foydalanilgan geometriya (chapda) va Winmopac7.21 dasturida z-matritsa asosida yaratilgan uch o'lchamli geometriya (o'ngda).

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

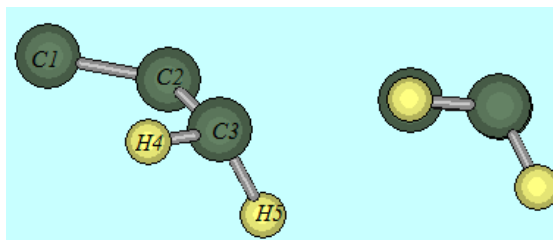
WinMopac7.21-111.dat(matrix)									
File Edit Options Language Help									
Initial matrix Full results Brief results Final matrix									
1-chi satr "Mopac kalit so'zlari"									
2-chi satr izohlar uchun									
3-chi satr izohlar uchun									
XX	0.0	0	0.00	0	0.00	0	0	0	0
XX	1.4	0	0.00	0	0.00	0	1	0	0
C	1.5	1	120.00	1	0.00	0	2	1	0
C	1.5	1	120.00	1	0.00	1	3	2	1
C1	1.8	1	120	1	90.00	1	4	3	1
H	1.2	1	120.00	1	60.0	1	3	4	5
H	1.2	1	120.00	1	180.00	1	3	4	5
H	1.2	1	120.00	1	-60.00	1	3	4	5
H	1.2	1	90.00	1	180.00	1	4	3	1
H	1.2	1	90.00	1	0.0	1	4	3	1
O	1.8	1	120.00	1	-90.00	1	4	3	1
H	1.0	1	120.00	1	0.00	1	11	4	3

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

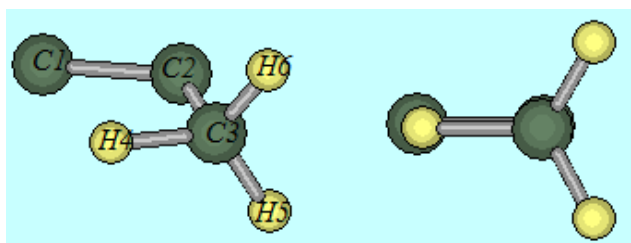
Aytaylik, C1-C2-C3 va H4 bir tekislikda.



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

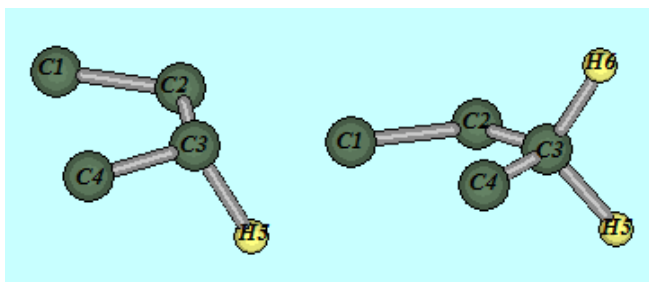


Metil guruhining oxirgi, H6 atomini qo'shishda torsion burchak 240° yani - 120° deb olinadi.

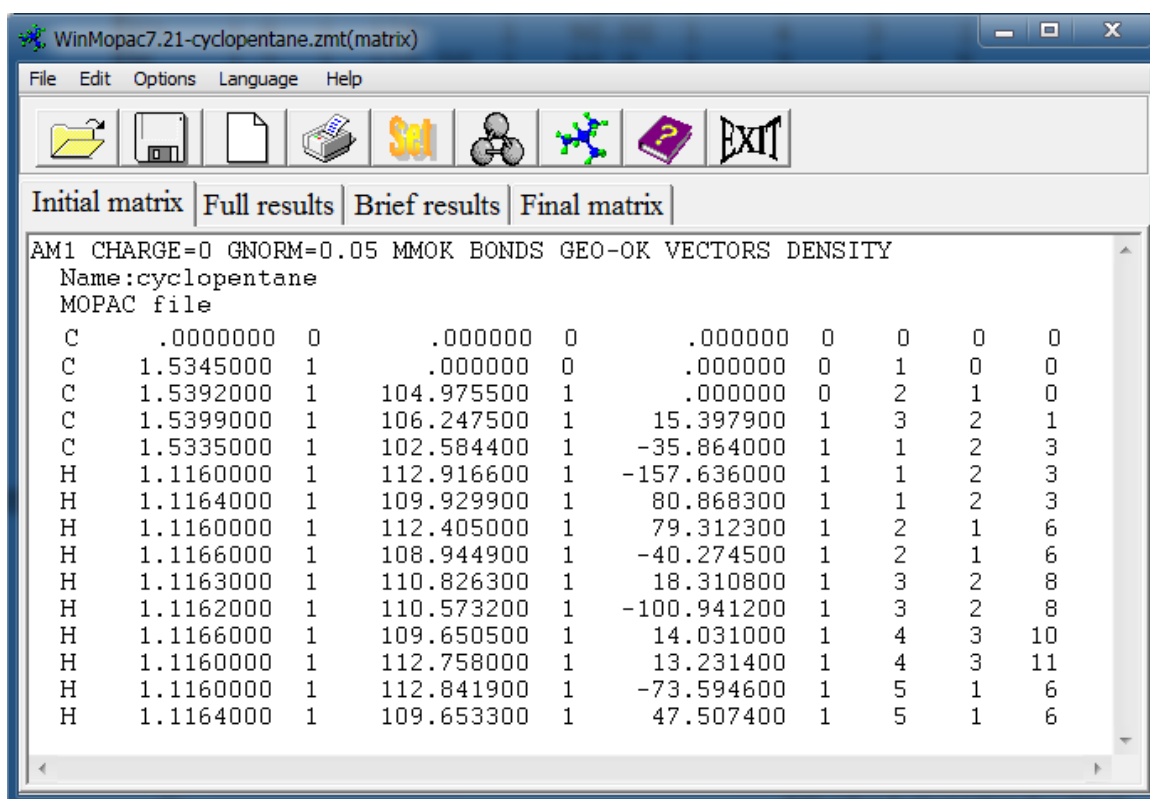
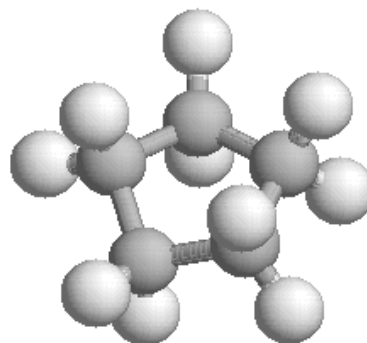
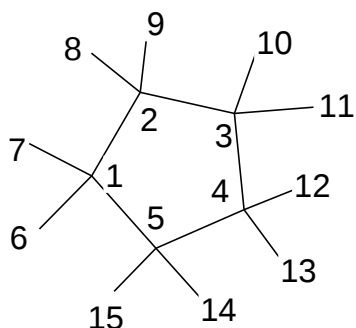


Agar C1-C2-C3-H4 torsion burchagini C2-C3 bog'i atrofida aylantirsak, torsion burchak 0° - 359° - 0° (360°) oraliqda bo'lishi mumkin. 360° teng uch qismga bo'linsa 120° . Shuning uchun ham H5 va H6 atomlari qo'yilganda torsion burchak 120° olinda. Agar C1-C2-C3-H4 torsion burchak 60° deb olinsa, H5 va 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-matriza tuzamiz. Uglerod atomlari ketma-ketlikka rioya qilgan holda 1-dan 5-gacha raqamlangan. Har bitta C atomiga 2ta H atomi bir-biriga nisbatan $\square 120^\circ$ 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

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

Gamess Z-matritsasida har bir kiritilayotgan atomning bog' uzunligi "dis" so'zi bilan tartibli

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
 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

*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.*

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

*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.*

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

*Bog' uzunliklari R, valent burchak A
 hamda torsion burchak D
 raqamlangan harflari bilan belgilab
 olinib, ularning kattaliklari atomlar
 kiritilib bo'lgandan keyin kiritiladi.*

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

Kartsian ko'rinishidagi input fayllar

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

Avogadro dasturida mpiric e molekulasini 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

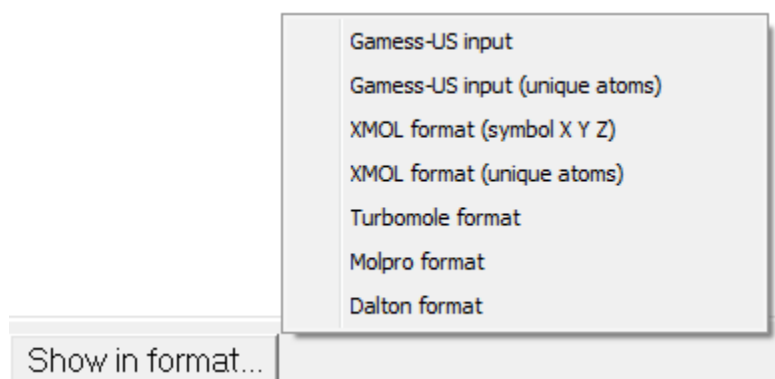
Butadienning ChemCraft dasturida Gamess (Firefly) dasturi uchun hosil qilingan karsian ko'rinishidagi input fayli:

```

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

```

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



Butadienning Winmostar dasturida Gaussian dasturi uchun hosil qilingan karsian ko'rinishidagi input fayli:

```

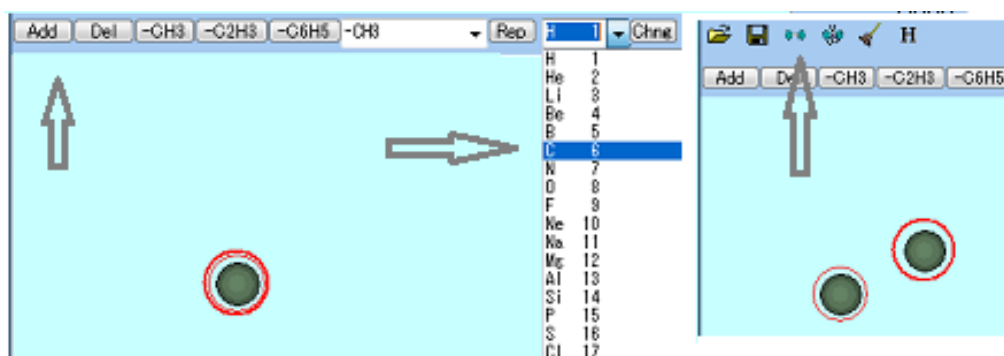
!%chk=temp
# kalit so'zlar
Izohlar uchun 1-chi satr
Izohlar uchun 2-chi satr
Izohlar uchun 3-chi satr
0 1 (birikma zaryadi va spin multipletligi)
C -0.616897905 -2.162501277 0.000000000
C -0.440427317 -0.486030689 0.000000000
C 0.530160919 0.528675193 0.000000000
C 0.530160919 2.058086958 0.000000000
H -1.558074375 -2.721324807 0.000000018

```

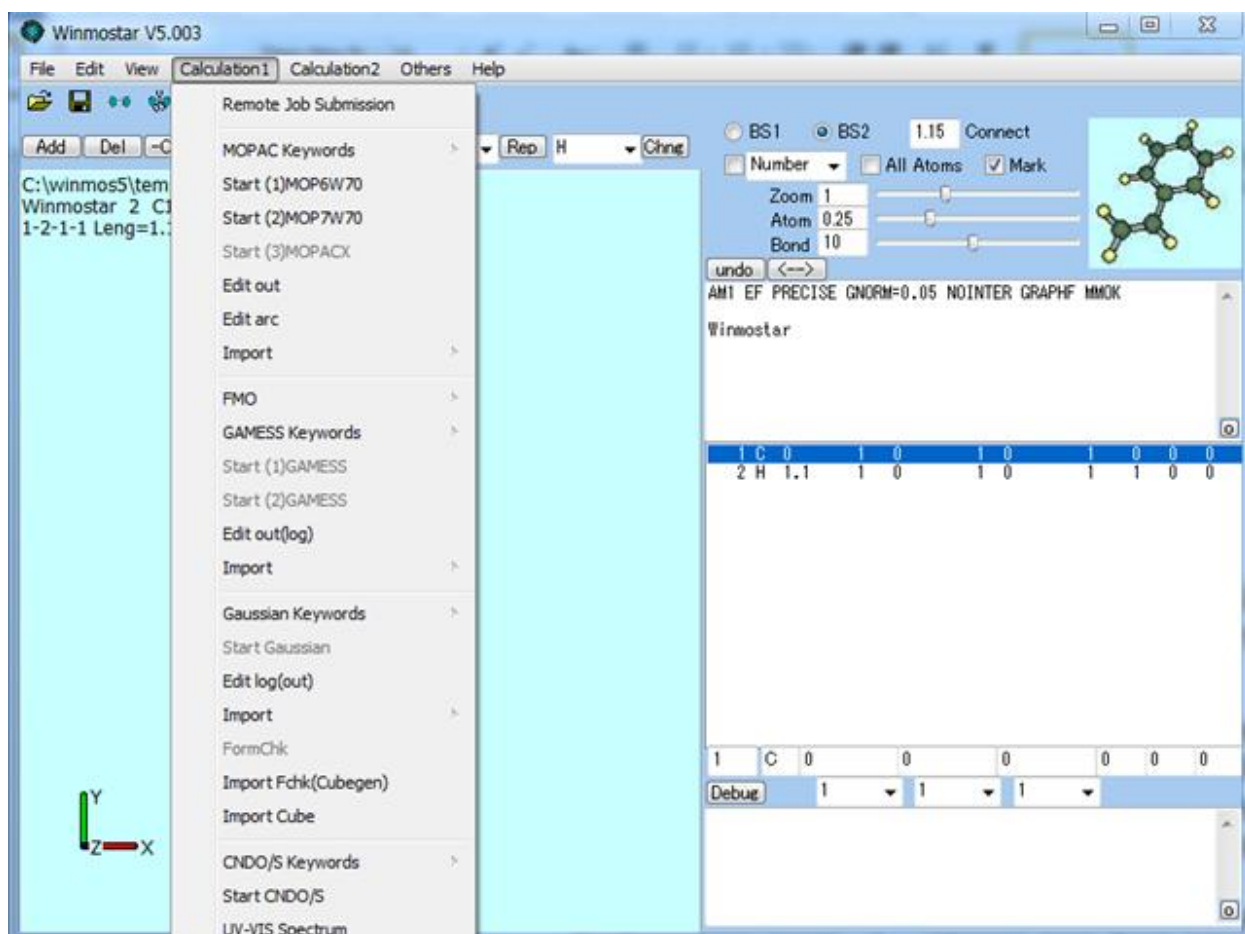
```
H 0.204011907 -2.923985245 0.000000000
H -1.232426990 0.253865796 0.000000000
H 1.508478051 0.408471228 0.000000000
H -0.314291687 2.948129896 0.000000000
H 1.356594269 2.770915954 -0.000000012
```

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

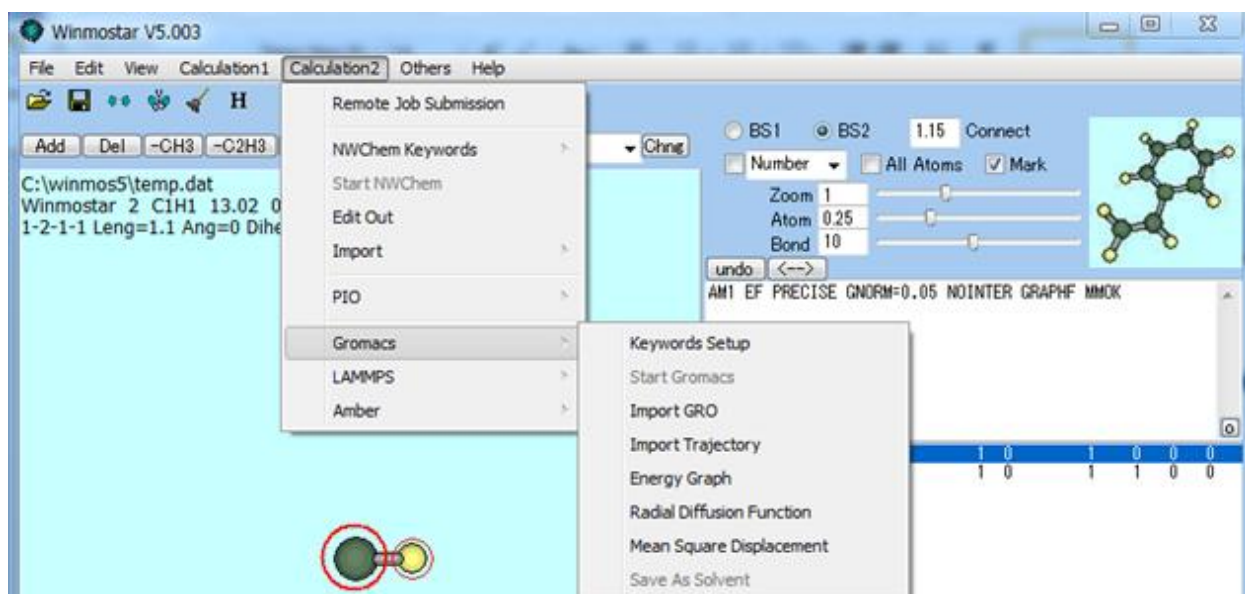
Yuqorida Avogadro, GaussView, MaSK, ChemCraft va WinMostar interfeyslarida Mopac, Gamess yoki Gaussian input fayllarini tuzish mumkinligi aytiladi. Bu interfeyslarning ichida Yaponiyalik olimlar tomonidan yaratilgan WinMostar (www.winmostar.com) dasturi keng imkoniyatlarga ega. Unda birikmalarning geometriyasini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



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



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

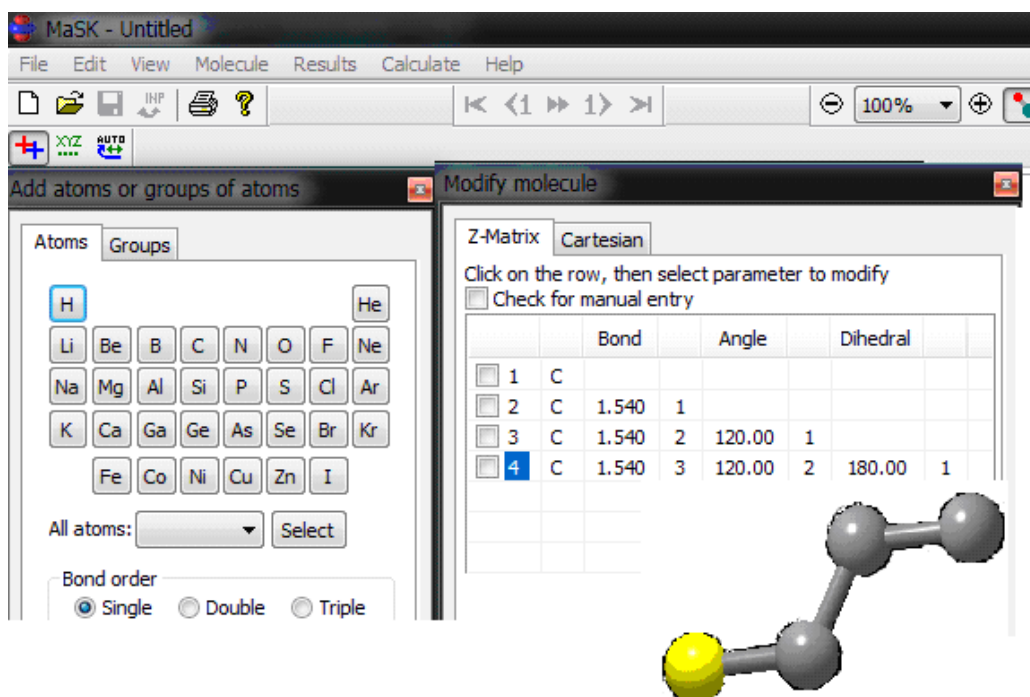


Dasturning uch oylik demo (trial), bir yillik student va ilmiy xodimlarga mo'ljallangan kommersial litsenziyalari mavjud.

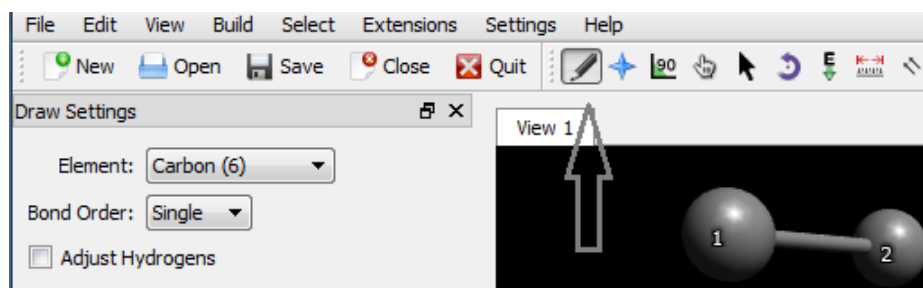
GaussView (www.gaussian.com) interfeysi asosan Gaussian dasturida hisoblashlarni amalga oshirish va hisoblash natijalarini (*.out va *.log fayllarni) o'qishga mo'ljallangan (komertsial) majmua.

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

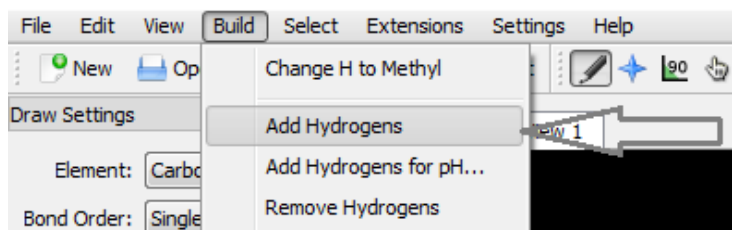
MaSK interfeysi Gamess dasturi uchun birikma geometriyasini chizish yo'li bilan input fayl tuzish imkoniyatiga ega. Yuklab olish va o'rnatish mumkin (*bepul*). Birikma geometriyasini chizish uchun avvalo “++” (Add atoms or groups of atoms) belgi va kerakli atom tanlanadi. Keyingi atom tanlangandan keyin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



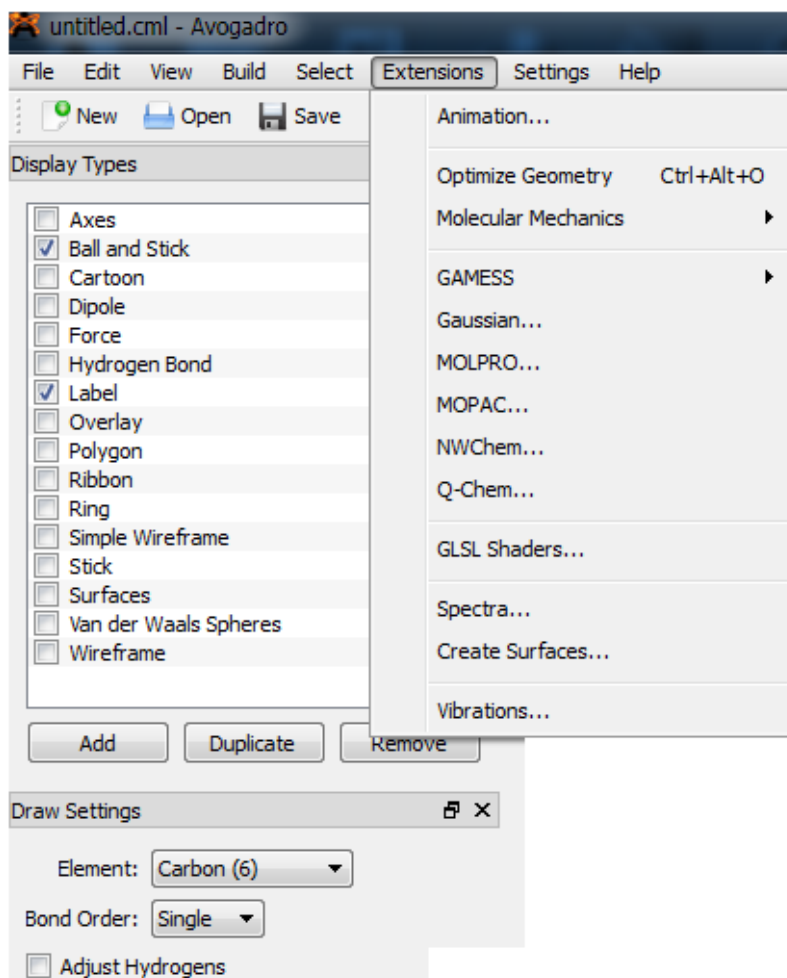
Avogadro – interfeys hamda molekulyar mexanika hisoblash majmuasi (*bepul*). Birikmalar geometriyasi chizish (draw tool) yo'li bilan hosil qilinadi. “Draw tool” dasturda “qalam” belgisi bilan ifodalangan.



Chizilgan C atomlariga “Add hydrogens” tugmasini bosish orqali H atomlarini qoʻshish mumkin.



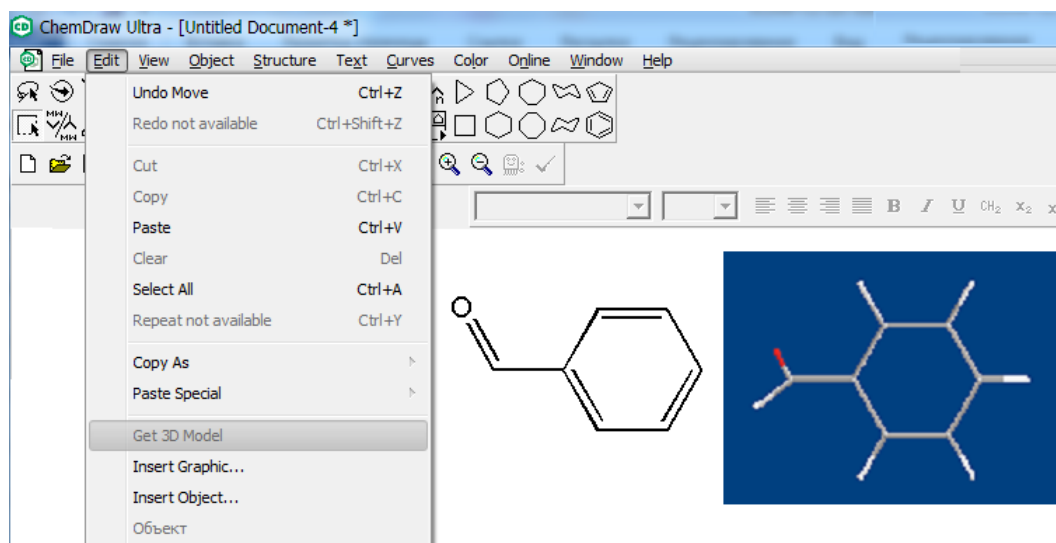
Avogadro dasturi koʻpchilik kvant-kimyoviy hisoblash majmualari uchun input fayllar tuzish koʻzda tutilgan.



Birikma geometriyasi chizilayotganda boglangan atomlar ketma-ketligi saqlanishi kerak. Hisoblash jarayonlari visuallashtirilgan majmualarda notartib

holatda chizilgan struktura normal optimizatsiya qilinishi mumkin. Lekin, Gamess, Gaussian kabi dasturlarda noempirik hisoblashlarda xatoliklarga yo'l qo'yilishi mumkin.

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

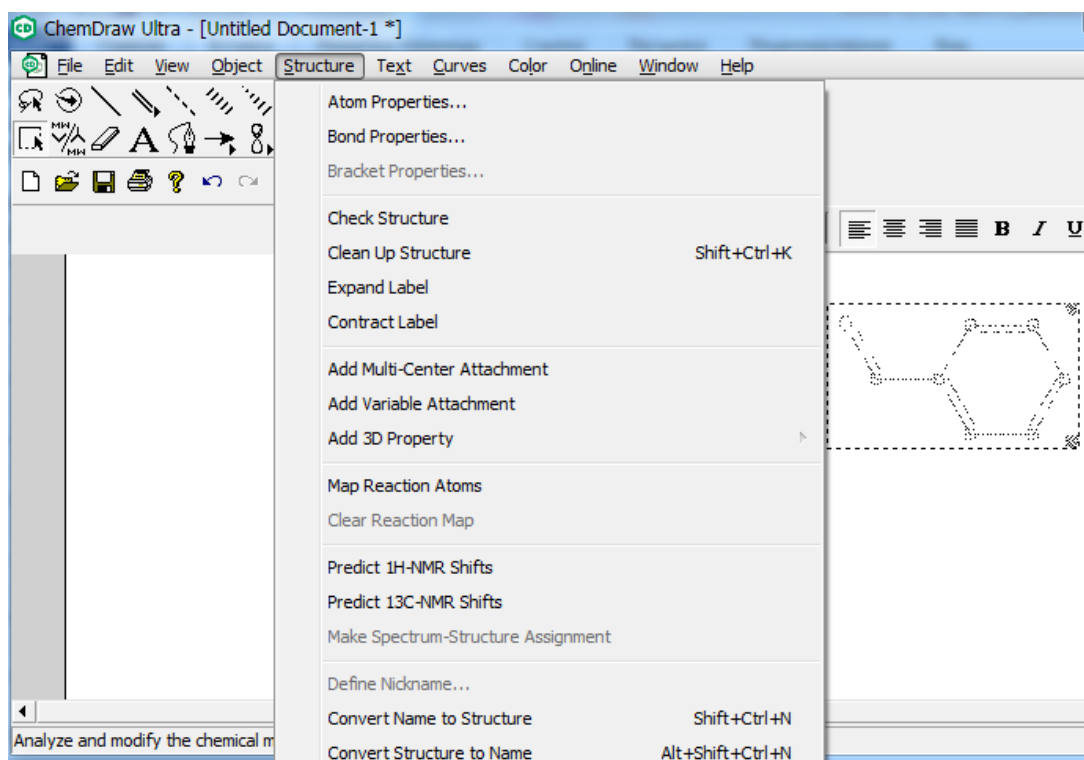


Umuman olganda, **ChemOffice** keng imkoniyatga ega, kimyogarlarga to'liq ko'makchi vazifasini o'tay oladigan dastur (*pullik*).

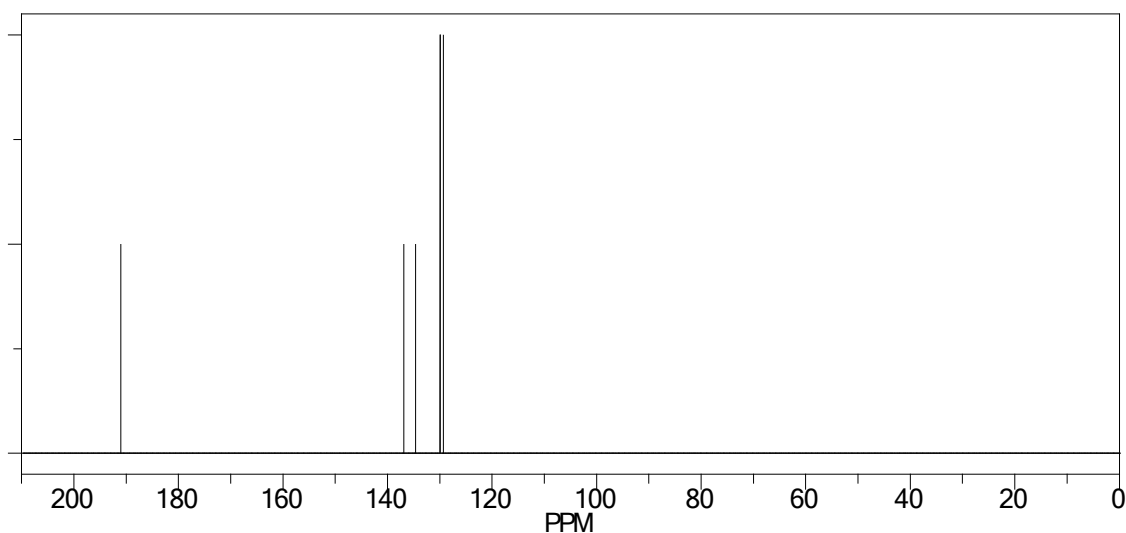
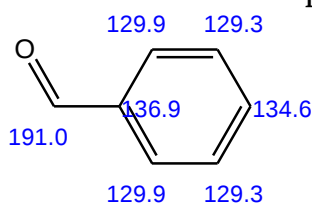
ChemOffice dasturi quyidagi tarkibiy qismlardan iborat:

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

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

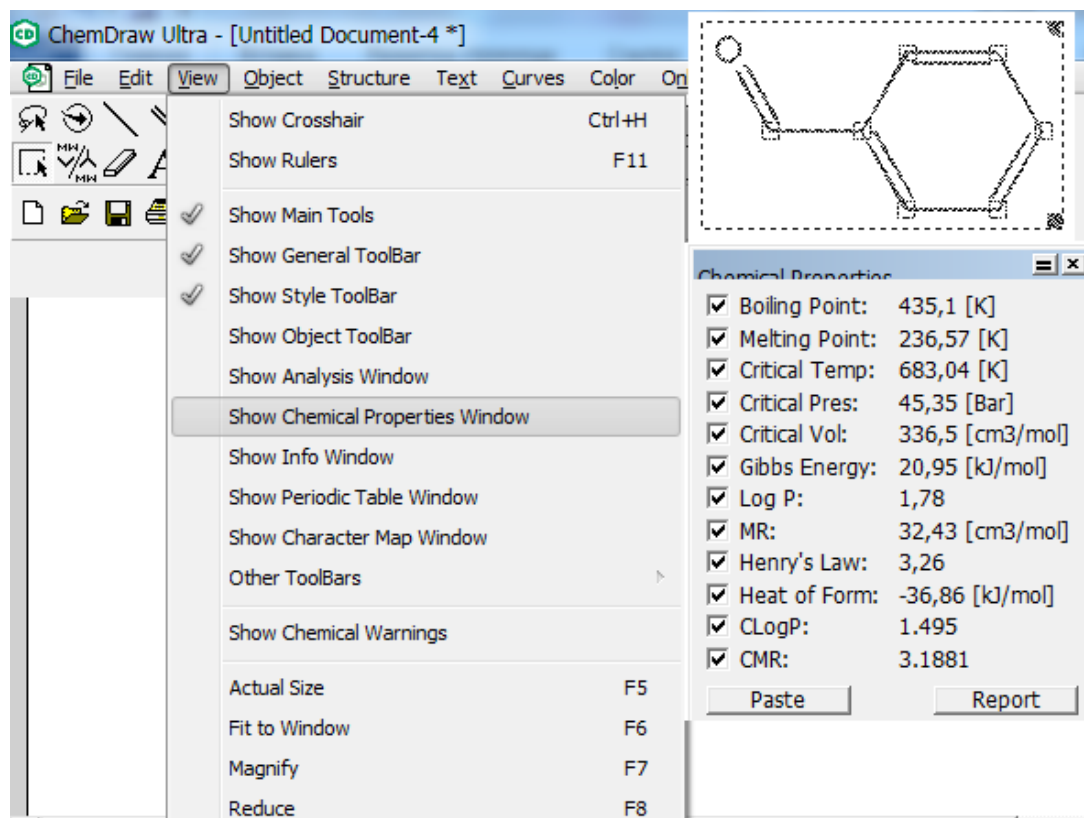


Birikmalarning nazariy PMR va ^{13}C YaMR spektrlarini ko'rish mumkin.

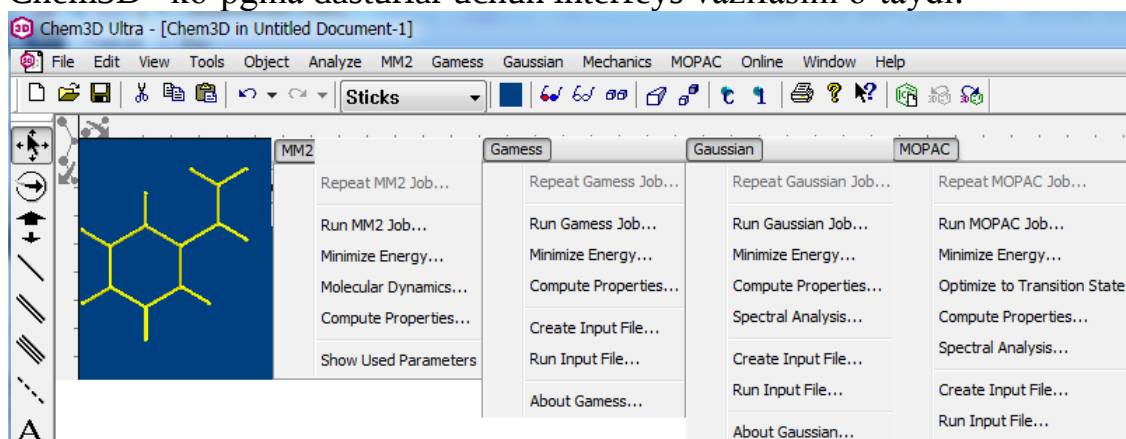


-Rasm. Benzaldegid ^{13}C YaMR spektri.

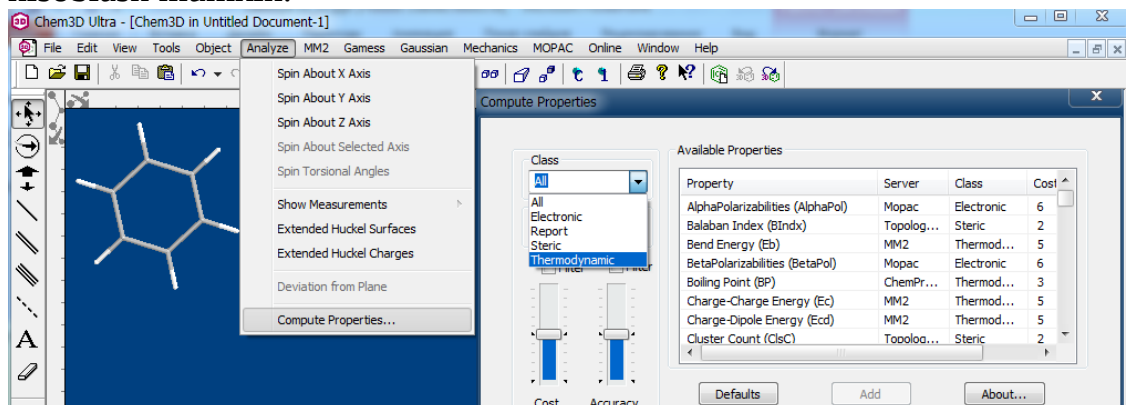
Undan tashqari birikmalarning fizikaviy xossalarini ($t_{\text{qayn.}}$, t_{suyuq} va b.) hisoblash mumkin.



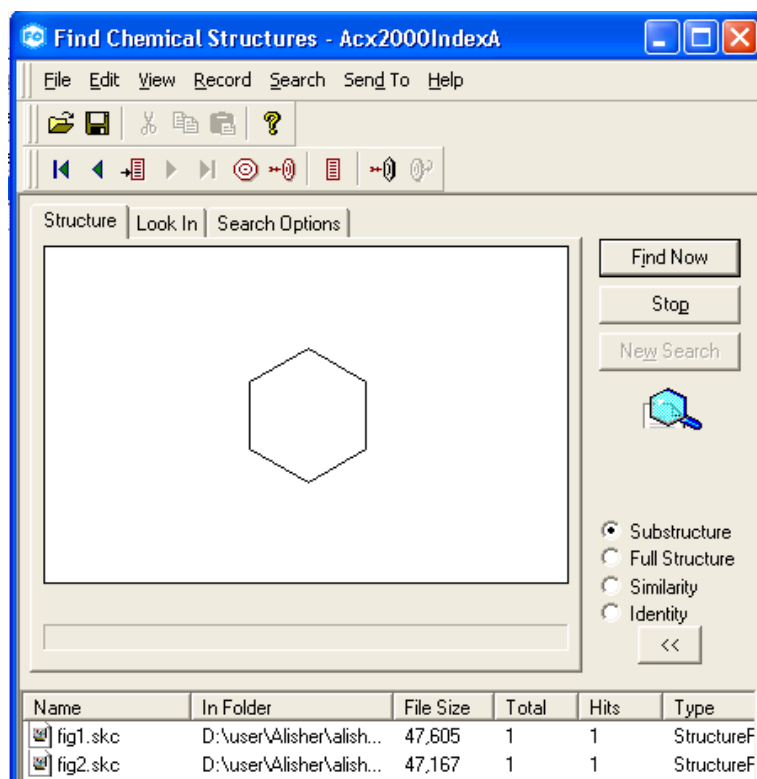
Chem3D –ko'pgina dasturlar uchun interfeys vazifasini o'taydi.



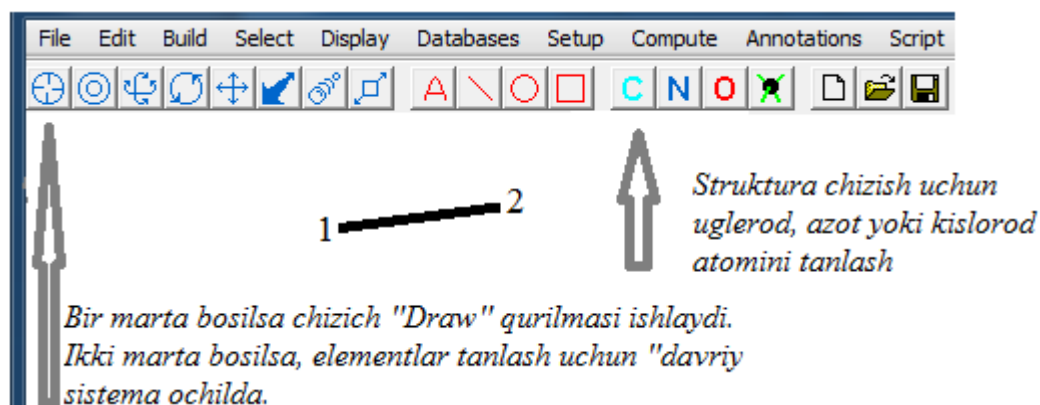
Yana shuningdek, Chem3D –da birikma uchun 50-dan ortiq deskriptorlarni hisoblash mumkin.



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



HyperChem dasturlar majmuasida, xuddi Avogadro dasturidek, “Draw” vositasidan foydalanib birikma strukturasini 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.

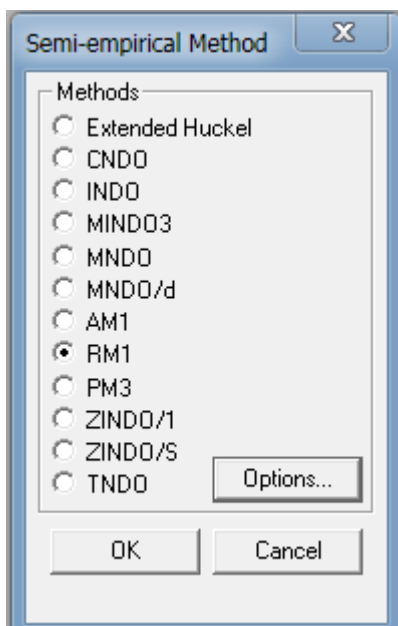


Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari

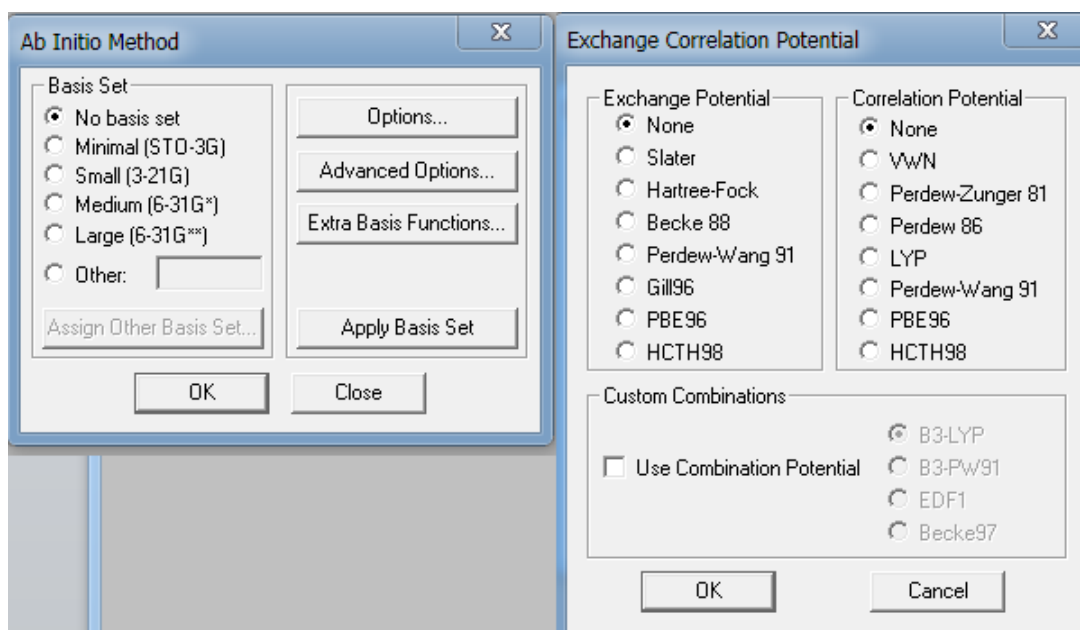
Ta'kidlab o'tilganidek, informatsion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda ishlatiladigan dastur majmualari sifat va miqdor jihatdan rivojlandi va rivojlanmoqda. Ularning asosiy turlari [www. internet](http://www.internet) saytida tavsiflangan. Biz faqat ayrimlari xaqida to'xtalamiz xolos. Eng birinchi 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 Elektronik Structure System) Gordon guruhi tomonidan yaratilgan kvant-kimyoviy hisoblash majmuasi sanaladi. Uning PC/GAMESS varianti A. Granovski tomonidan Windows uchun modifikatsiya 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'tkazish imkoniyatini beruvchi majmualardan biri HyperChem hisoblanadi. GAUSSIAN va GAMESS dasturlaridan 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 dasturiga MM+, AMBER, BIO+ va OPLS MM usullari kiritilgan. Yarim empirik usullarining qariyb hammasi kirgan:



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

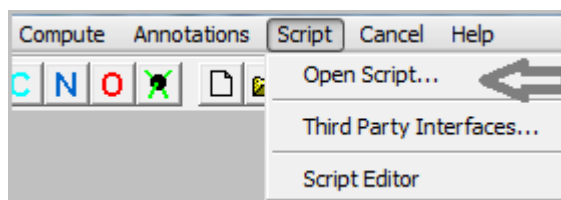


Molekulyar dinamika hisoblashlarini ham amalga oshirish mumkin. Reaksiyalarni modellash va o'tish holatlarini topish mumkin. Undan tashqari, HyperChem dasturida bajariladigan ishlar uchun script fayl yordamida algoritm tuzish mumkin. Quyida etan molekulasini chizish uchun mo'ljallangan script fayl keltirilgan:

```
; build Etan

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

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



Yarim empirik hisoblashlar uchun mo'ljallangan, keng tarqalgan majmualardan biri MOPAC sanaladi. J. Styuart (J. Stewart) 1981 yildan boshlab uni 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 dasturida 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>)

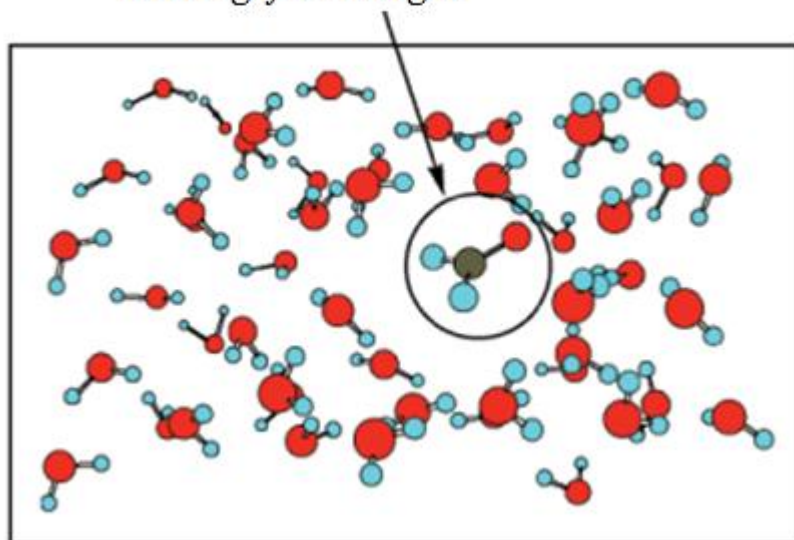
Kvant-kimyoviy hisoblarda erituvchi ta'sirini inobatga olish usullari

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'tkazuvchanlikka (ϵ) ega bo'lgan bir jinsli qutbli maydon deb qaraladi. Eritgan modda solvent ichidagi bo'shliqqa joylashtiriladi. Dielektrik o'tkazuvchanlikka 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 molekulasida bo'shliqda ma'lum bir tartibda yo'nalgan bo'ladi hamda molekula tuzilishi ta'sirlashuv natijasida vakuumdagiga nisbatan o'zgaradi. Eritgan moddaning erkin solvatlanish energiyasi G_{solv} quyidagi tarkibiy qismlar yig'indisidan iborat:

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

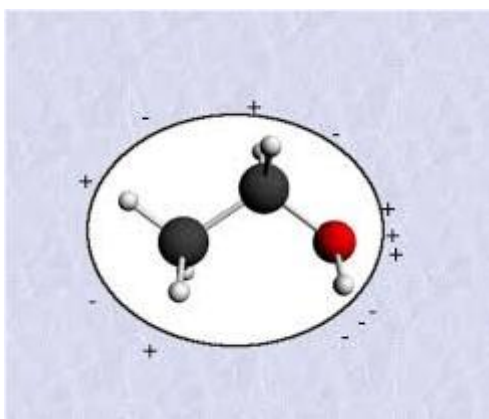
bu yerda, ΔG_{el} – erituvchi va erigan birikma orasidagi elektrostatik ta'sirlashuv, $\Delta G_{disp.}$ – dispersion (solvent-solvat Van-der-Vaals) ta'sirlashuv, $\Delta G_{kav.}$ - kavitatsion energiya, yani erigan modda bo'shlig'i atrofida tashqi qatlamni hosil qilishda sarflanadigan energiya.

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

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

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

GameSS/Firefly dasturida faqat 14 erituvchi ta'sirini inobatga oluvchi D-PCM usuli mavjud:



Solvation:	Solvent:
PCM	Water
	Water
	Methanol
	Ethanol
	Chloroform
	CCl ₄
	Benzene
	Toluene
	Chlorobenzene
	Nitromethane
	Cyclohexane
	Aniline
	Acetone
	THF
	DMSO

-Jadval. Ayrim erituvchlarning dielektrik o'tkazuvchanligi (ϵ)

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

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

! GAMESS (US) STYLE.

\$SYSTEM \$END

\$CONTRL RUNTYP=OPTIMIZE SCFTYP=RHF DFTTYP=B3LYP1 ICHARG=-1 COORD=CART \$END

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

\$STATPT NSTEP=100 OPTTOL=0.000001 \$END

\$PCM SOLVNT=WATER \$END

\$DATA

CNS

C1

NITROGEN 7.0 0.000000000 0.000000000 0.000000000

CARBON 6.0 1.470000000 0.000000000 0.000000000

SULFUR 16.0 2.380000000 1.576166000 0.000000000

\$END

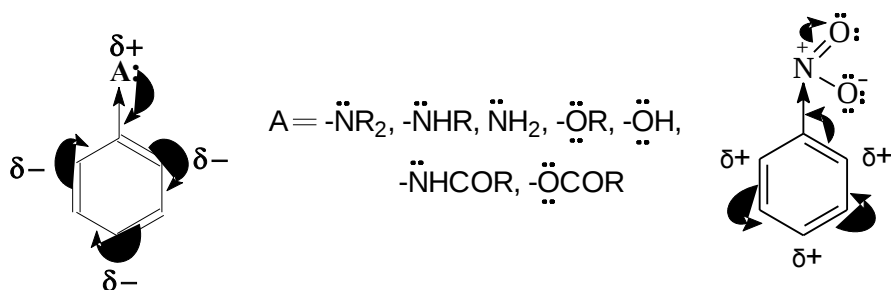
Hisoblash natijasida quyidagi energetik kattaliklar olindi:

```

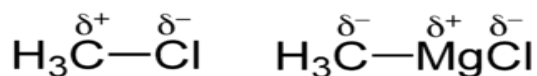
FREE ENERGY IN SOLVENT    =  -308196.55 KCAL/MOL
INTERNAL ENERGY IN SOLVENT =  -308136.15 KCAL/MOL
DELTA INTERNAL ENERGY     =    0.00 KCAL/MOL
ELECTROSTATIC INTERACTION  =   -60.40 KCAL/MOL
PIEROTTI CAVITATION ENERGY =    0.00 KCAL/MOL
DISPERSION FREE ENERGY    =    0.00 KCAL/MOL
REPULSION FREE ENERGY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

Atom zaryadlarini hisoblash usullari

Kimyo fanida moddalarning muhim parametrlaridan biri ulardagi zaryad taqsimoti hisoblanadi. Zaryad taqsimotini aniqlagan holda moddalarning reaksiya markazlarini, reaksiyalarning borish mexanizmlarini, aromatik 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^- , elektron buluti boshqa atom tomonga siljigan atomning zaryadi esa δ^+ bilan belgilanadi.



Atomlarning zaryad qiymatini eksperimental usullar bilan aniqlab bo'lmaydi, lekin uni hisoblashning bir 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 elektron qobiqlar bo'ylab joylashgan manfiy zaryadga ega elektronlardan tashkil topgan bo'lib, bu tavsiflar har bir atomda o'ziga xos farqlanishlarni belgilab beradi. Biroq, zich holatdagi elektron qobiqlarning yadroga tortilib turish tavsiflari haqidagi tushuncha bu holatda zichlik bo'yicha elektronlarning taqsimlanish qonuniyatlarini batafsil tushuntirib berish imkoniyatini bermaydi. Bunda elektronlarning yadro atrofida joylashishi barqaror holatdagi son bilan ifodalash mumkin bo'lgan qiymatga ega bo'lmasdan, balki vaqt ulushlari davomida yadrodan ma'lum bir masofada joylashish holatida bo'lishi qayd qilinadi. Garchi, bu su'niy holatda tasavvur qilingan manzarani ifodalab 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.

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

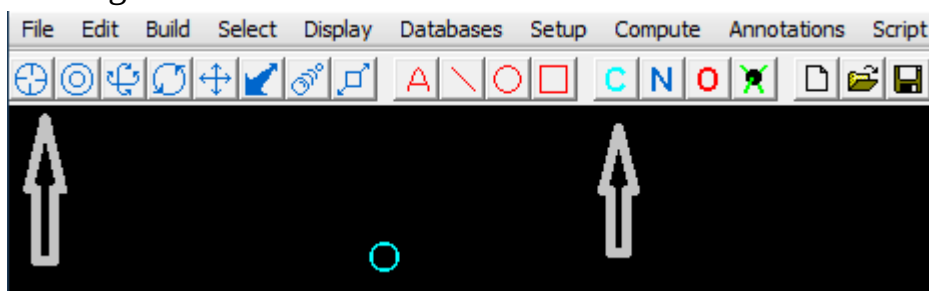
Bu yerda, $\Psi^*\Psi$ kompleks qo'shma funksiyadir. Bu tenglik **normallashtirish sharti** deb ataladi. Ψ funksiya har doim mos koeffisientlarni tanlash orqali normalangan bo'lishi kerak.

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

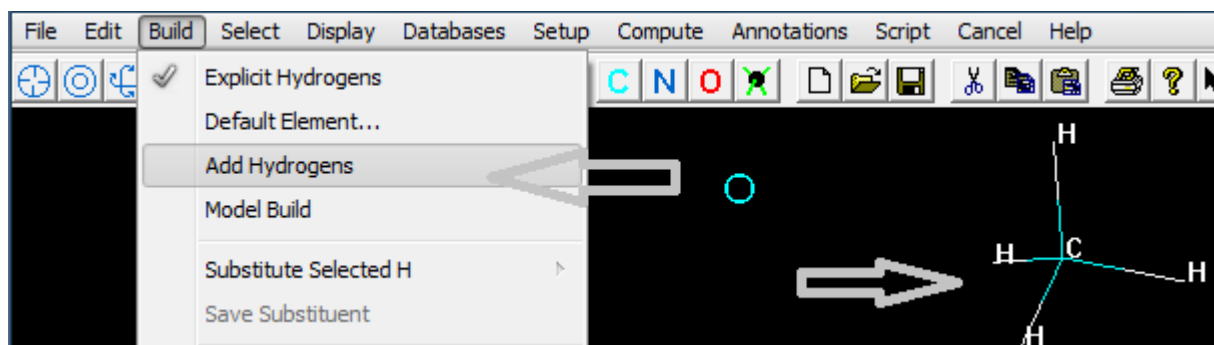
C-doimiy koeffisientlar.

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

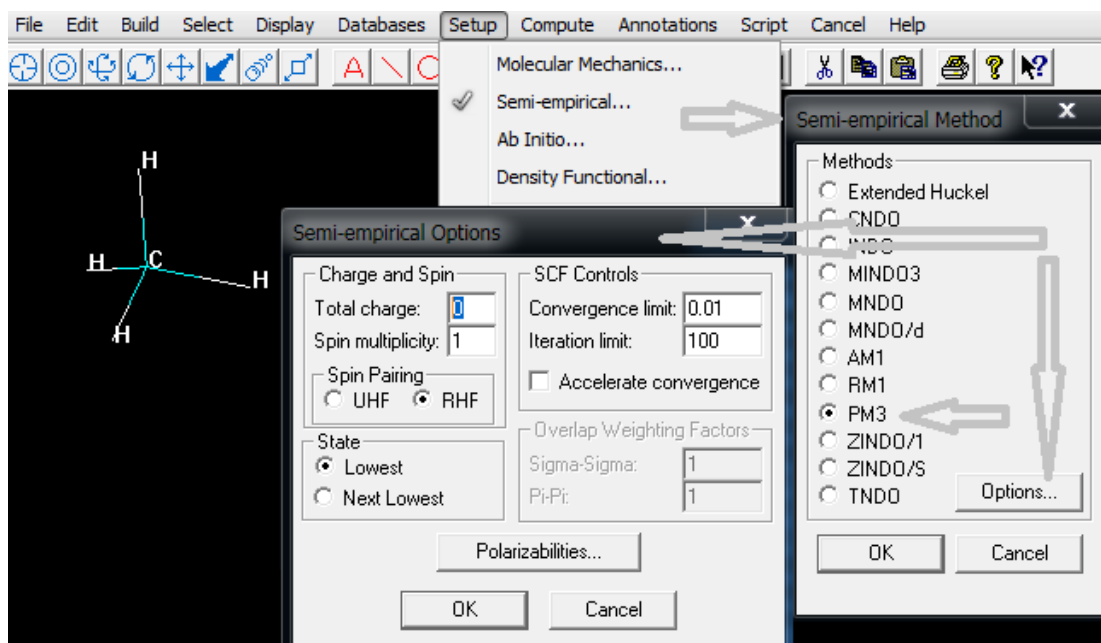
Hyperchem majmuasida “draw” tugmasi yordamida C atomini belgilab olinadi va darchaga bitta bosiladi.



C atomi xosil qilingandan keyin menyudagi Build bo'limidagi “Add Hydrogens” tugmasi yordamida vodorod atomlari qo'shiladi –metan molekulasini 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:

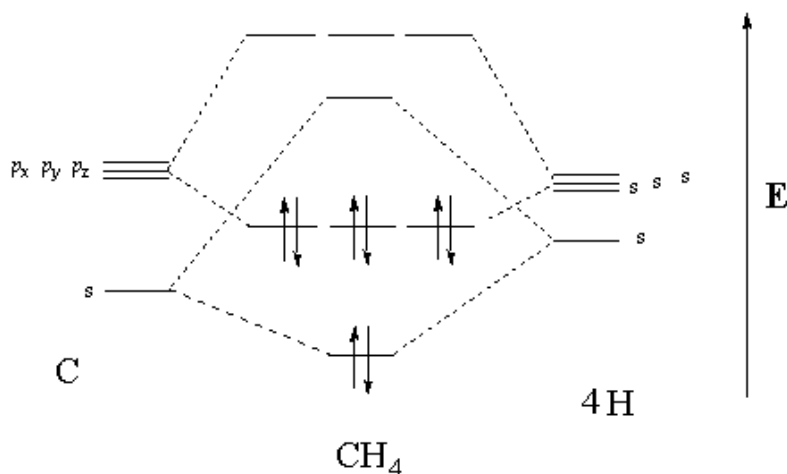
$$(0.34822)^2 + (0.61339)^2 + (0.04937)^2 + (0.06983)^2 + (0.46145)^2 + (0.53128)^2 = 1,0000126272$$

4-ustun uchun:

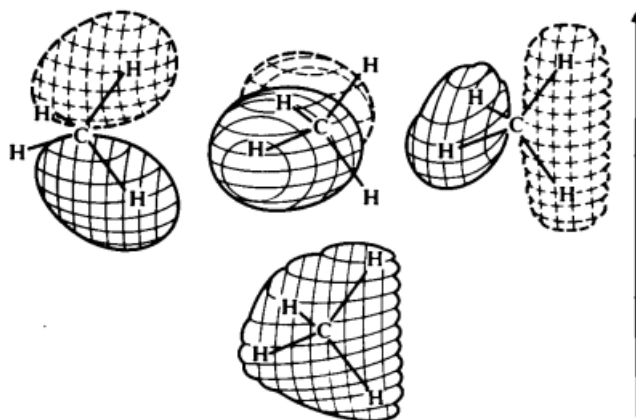
$$(0.51728)^2 + (0.26104)^2 + (0.40523)^2 + (0.57315)^2 + (0.34705)^2 + (0.22610)^2 = 0,9999976679$$

Qaralgan to'rtta ustun metan molekulasi 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, ya'ni 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) koeffitsientlar kvadratlarining yig'indisi ham 1-ga teng.



-Rasm. Yarim empirik nuqtai nazardan CH_4 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 elektron populations (AO-lardagi elektron zichlik)" natijalaridan foydalanish mumkin. Uglerod atom orbitallari (s, px, py va pz) ulushlari yig'indisini topamiz:

$$C(S)+C(P_x)+C(P_y)+C(P_z)=1.11085+0.99987+0.99987+0.99987=4.11046$$

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

Noempirik hisoblash usullarida Malliken bo'yicha atom zaryadi qoplanish integralini (S_{ij}) inobatga olgan holda quyidagi ifoda yordamida aniqlanadi:

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

i va j A atom orbitallari; Z_A — yadro zaryadi, P_{ij} bog' tartibini ifodalovchi matritsa.

Kichik basis to'plamida (3-21G) C atomi va boshqa 2-chi davr elementlari uchun 9ta AO mavjud. 2S va 2P elektron 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 molekulasida uchun 3-21G basis to'plamida 17ta basis funksiya (AO) mavjud. Ulardagi elektron 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 Malliken 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.

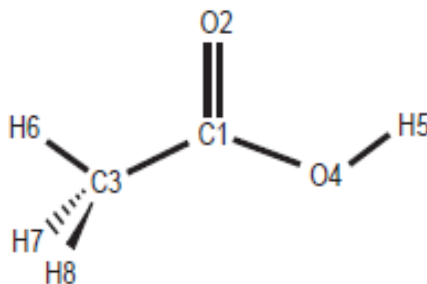
Tabiiy orbitalar tushunchasi – bu birinchi tartibdagi zichlik matritsasining qisqartirilgan shakli tavsiflarini ifodalab beradi. Bu usullar orthogonal tavsiflar bilan cheklanadi. Elektron zichlikni lokallashtirish ishlari ketma-ketligi atom tarkibidagi ikkita elektronga ega bo'lgan holatni tavsiflashga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

Molekula tarkibidagi atomlar (AIM – Atoms in molecules). Molekula tarkibidagi barcha atomlarning elektron zichligini kompleks holatda tahlil qilishda umumiy bog'liqligi usulidan foydalanib, bu usul – *molekula tarkibidagi atomlar usuli deb nomlanadi.* AIM usuli eng avvalo, uzluksizlikdagi elektron zichlik taqsimlanishini tavsiflash uchun qo'llaniladi. Bunda Laplas elektron 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 elektron zichlikni o'rganishdan tashkil topgan bo'lib, har bir joylashish holati markazidagi o'rtacha nuqta qiymati

aniqlanadi. Bu ko'rinishdagi minimum nuqta zichlik chizig'I bo'ylab atomlarni o'zaro birlashtiruvchi soha hisoblanadi. Bu nuqtadan barcha ko'rsatilgan yo'nalishlar bo'ylab yo'nalgan gradient vektorlari, ushbu nuqtaga deyarli perpendikulyar holatda joylashib, atomlarning o'zaro bog'lanishlari sohalarini yuzaga keltiradi. Gradient vektori yadro atrofida uch o'lchamli holatda joylashgan yuzani tavsiflab beradi. Ushbu sohada joylashgan atomlar soni umumlashtirilgan holatda, atomning zichlik taqsimoti qiymati aniqlanadi. Elektron zichlik qiymati asosida atomning tavsiflari ishlab chiqilishi mumkin. AIM usuli sxemasi ayrim boshqa turdagi sxemalardan foydalanish imkoni mavjud bo'lmagan holatlarda muvafaqqiyatli 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 tashqari holatlarni qarab chiqsangiz, bu holda zichlik taqsimoti qiymatiga boshqa molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashishlar ham o'z ta'sirini ko'rsatishi qayd qilinadi. Bunda foydalanuvchi usul-*elektrostatik ta'sirlashishlar usuli* deb nomlanadi. 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 atomlari uchun turli xil hisoblash usullarida aniqlangan zaryad taqsimotlari keltirilgan.



-Jadval. Sirka kislota atomlari uchun nisbiy atom zaryadlari

Usul	ZTT	C(1)	O(2)	C(3)	O(4)	H(5)	H(6)
AM1	Malliken	0.35	-0.38	-0.38	-0.36	0.27	0.17
PM3	Malliken	0.39	-0.40	-0.36	-0.31	0.24	0.15
HF/STO-3G	Malliken	0.33	-0.27	-0.21	-0.30	0.21	0.08
HF/6-31G*	Malliken	0.74	-0.56	-0.57	-0.70	0.47	0.21
HF/6-311++G**	Malliken	0.33	-0.39	-0.52	-0.25	0.31	0.16
DFT*/STO-3G	Malliken	0.24	-0.24	-0.25	-0.25	0.22	0.10
DFT/6-31G*	Malliken	0.56	-0.45	-0.51	-0.56	0.41	0.19
DFT/6-311++G**	Malliken	0.15	-0.31	-0.48	-0.17	0.28	0.17
HF/STO-3G	NBO	0.42	-0.31	-0.20	-0.34	0.23	0.07
HF/6-31G*	NBO	0.99	-0.70	-0.75	-0.80	0.51	0.25
HF/6-311++G**	NBO	0.96	-0.69	-0.62	-0.76	0.49	0.21
DFT/STO-3G	NBO	0.31	-0.26	-0.24	-0.27	0.23	0.08
DFT/6-31G*	NBO	0.82	-0.60	-0.78	-0.72	0.50	0.26
DFT/6-311++G**	NBO	0.80	-0.60	-0.68	-0.70	0.48	0.23
AM1	CHELPG	0.19	-0.20	-1.01	-0.31	0.26	0.34
PM3	CHELPG	-0.61	0.52	-4.44	0.11	0.39	1.35
HF/STO-3G	CHELPG	0.80	-0.46	-0.50	-0.56	0.33	0.12
HF/6-31G*	CHELPG	0.86	-0.62	-0.34	-0.67	0.44	0.09
HF/6-311++G**	CHELPG	0.92	-0.66	-0.35	-0.69	0.45	0.10
DFT/STO-3G	CHELPG	0.65	-0.40	-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

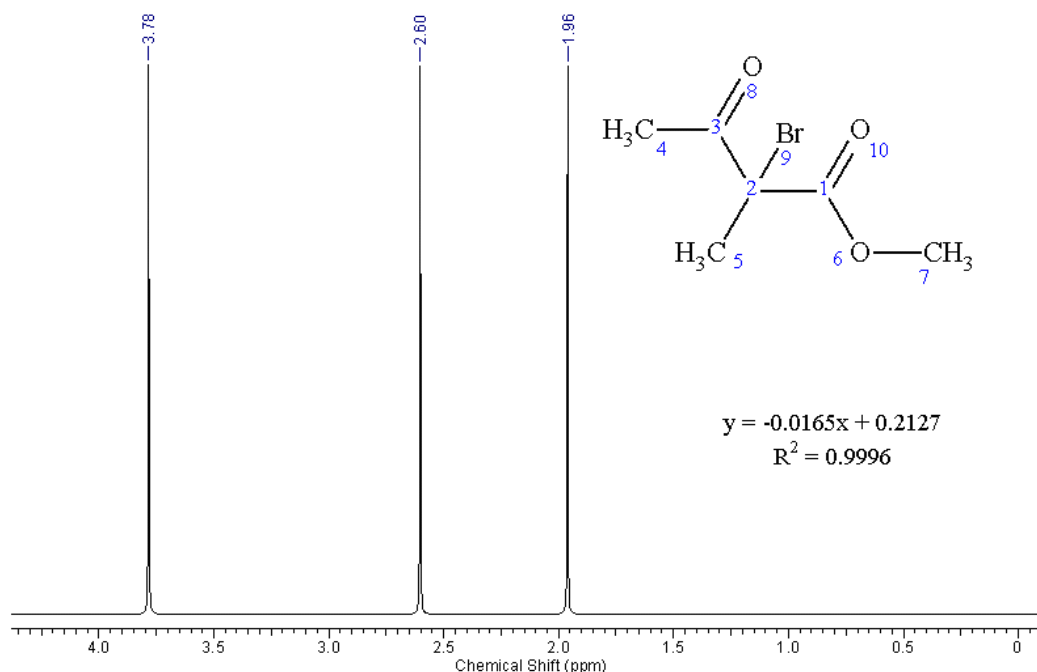
Ayrim olimlar tomonidan ultrabinafsha (UB)-, infraqizil (IQ)- va yadro magnit rezonansi (YaMR) spektroskopiya usullari kvant-kimyoning “eksperimental” usullari qatoriga kiritilgan. Bu qatorga birikmalarning ionlanish potensialini (Kupmans teoremasiga ko’ra E_{YUBMO}) aniqlab beruvchi fotoelektron spektroskopiya (Photoelektron spectroscopy-PES) usuli kiritilgan. Yana shuningdek, oksidlanish va qaytarilish potensialini aniqlovchi polyarografiya hamda elektron 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 elektron zichlik (Qo’shni guruhlar ta’siri)
- Fazoviy holat
- Anizotropiya effekti
- Erituvchi tabiati
- H –bog’
- Molekulalararo ta’sirlar

➤ Harorat va boshqa omillar.

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



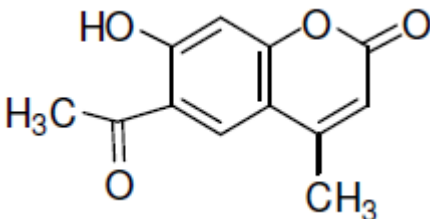
-Rasm. Metil 2-bromo-2-metil-3-oksobutanoatning PMR spektri.

Uchta metil guruhi protonlarining elektron zichligi qo'shni guruhlar ta'sirida o'zgargan va shuning natijasida signallari uchta joyda kuzatiladi. 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.

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'sh bog' tutgan va aromatik birikmalar atom zaryadlarining YaMR signallari bilan taqqoslash ancha murakkab. Sababi, qo'sh bog'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	
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	
R^2		0.7759	0.8391	0.8768	

*Atom zaryadlari yaqro sonini ayirmasdan keltirildi.

Birikmalarning YaMR-spektrlarini o'rganish

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

Gaussian dasturida birikmaning kimyoviy siljishlarini (ekranlanish kattaligini - magnetic shielding tensor) o'rganish uchun NMR (Nucleir Magnetic

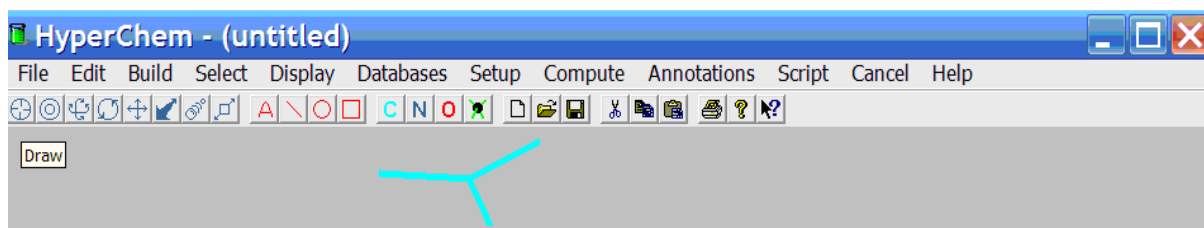
Resonanse) kalit so'zi kiritiladi. Undan tashqari, YaMR spektrni hisoblash usuli sifatida GIAO, CSGT, IGAIM yoki SingleOrigin usullaridan birini tanlash mumkin (#NMR=GIAO B3LYP/6-31G). #NMR=all belgilansa SingleOrigin, IGAIM va CSGT usullari bilan ekranlanish kattaligi hisoblanadi. Olingan natijalar Gaussveiw dasturida standart birikma (^1H va ^{13}C uchun TMS) ekranlanish kattaligi bilan solishtirish orqali YaMR spektrlar vizualizatsiya qilinishi mumkin.

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

IQ-spektrlar hisobi

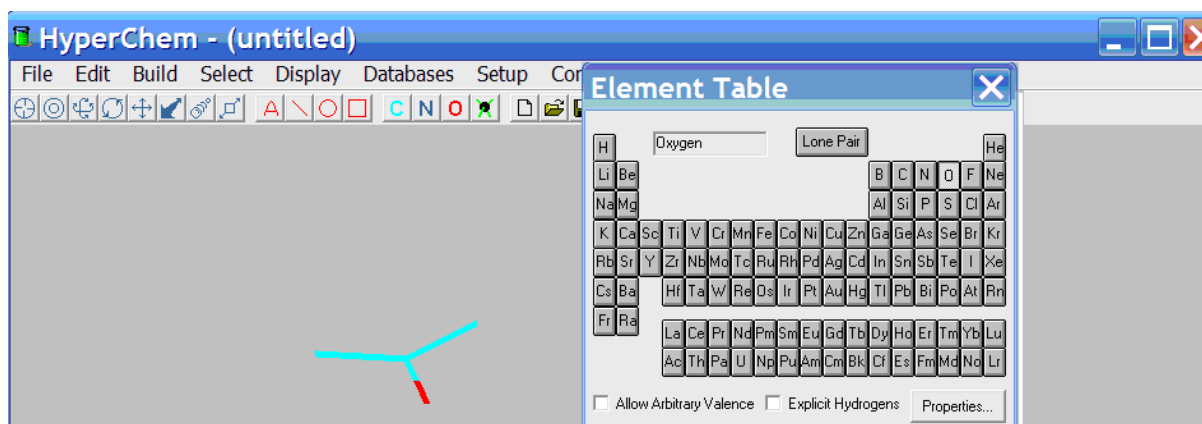
Tebranish turlarini mukammal o'rganish va animatsion holatda ko'rish uchun kvant-kimyoviy hisoblashlardan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Hyperchem - tebranishlarni vizual ko'rsatib bera oladigan, eng qulay dasturlar majmuasi hisoblanadi. Lekin, shuni takidlab o'tish kerakki, eksperimental va nazariy 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'liq 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:

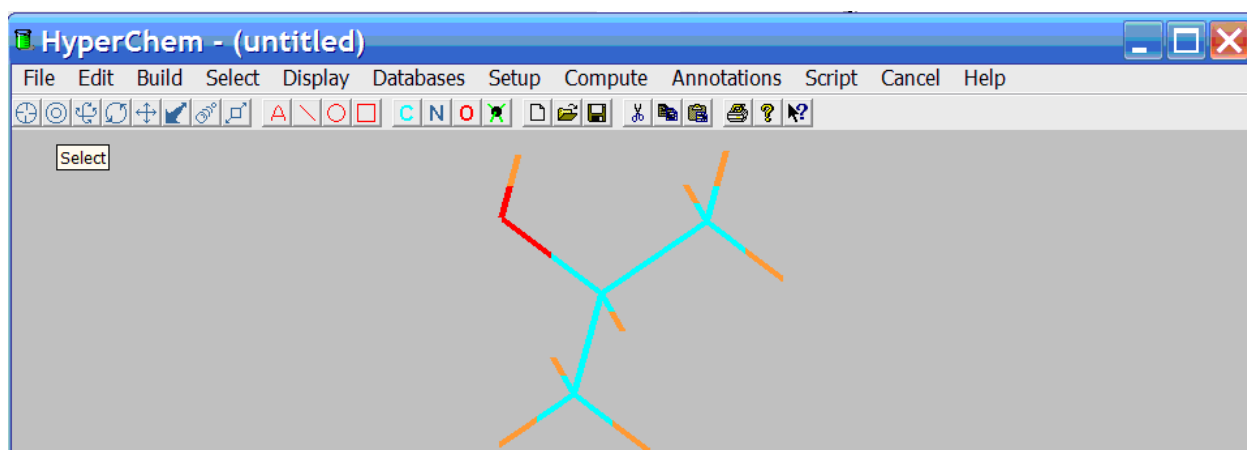


Chizish (Draw) tugmasini ikki marta bosib, elementlar jadvali ochiladi va undan kislorod atomi belgilab olinadi. Bu amalni instrumentlar panelidagi kislorod atomini (O) belgilash orqali ham amalga oshirsa bo'ladi. Undan keyin, kursorni

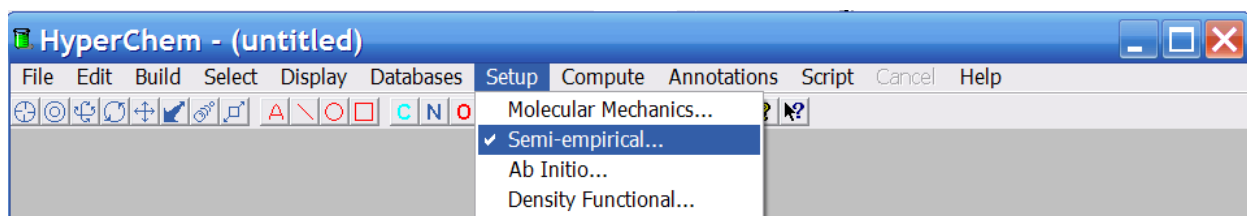
chizilgan chiziqlardan birining uchiga bosiladi. Elementlar jadvalidan uglerod atomi belgilab olinib, qolgan ikkita chiziq uchiga va chiziqlar birlashgan nuqtaga bosiladi.

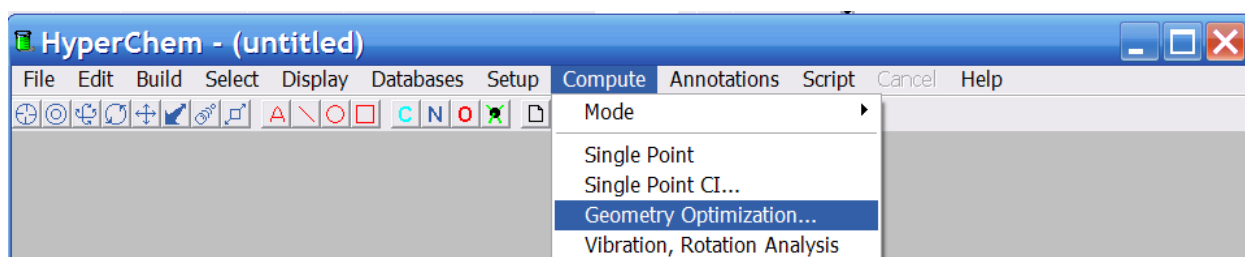
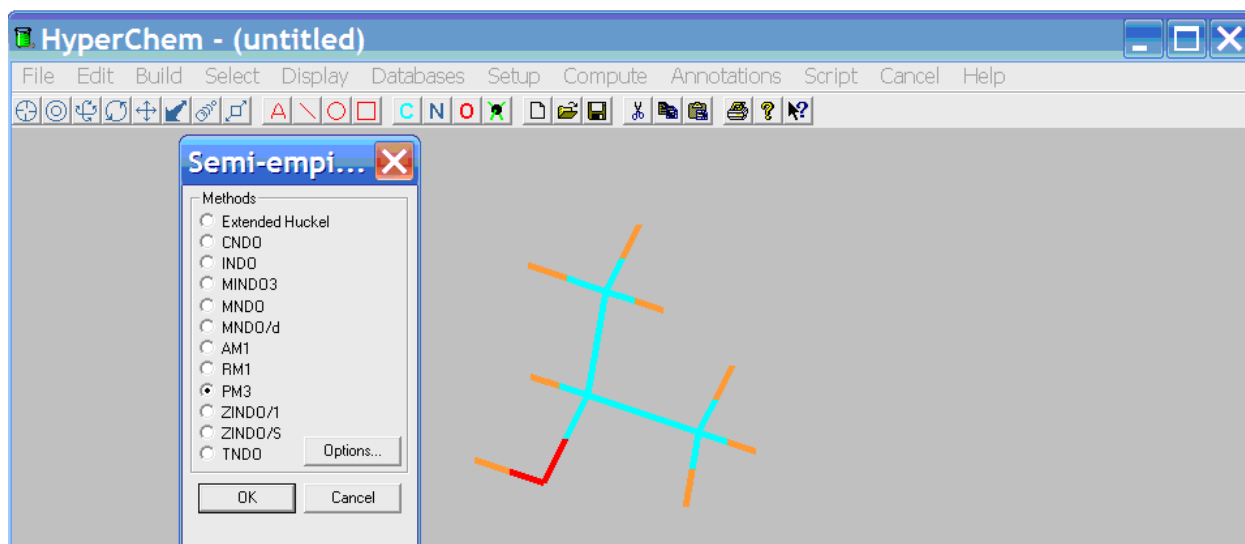


Shundan keyin, belgilash (Select) tugmasini ikki marta bosiladi, natijada kerakli joyga vodorod atomi qo‘shilgan, propanol-2 strukturasi hosil bo‘ladi:

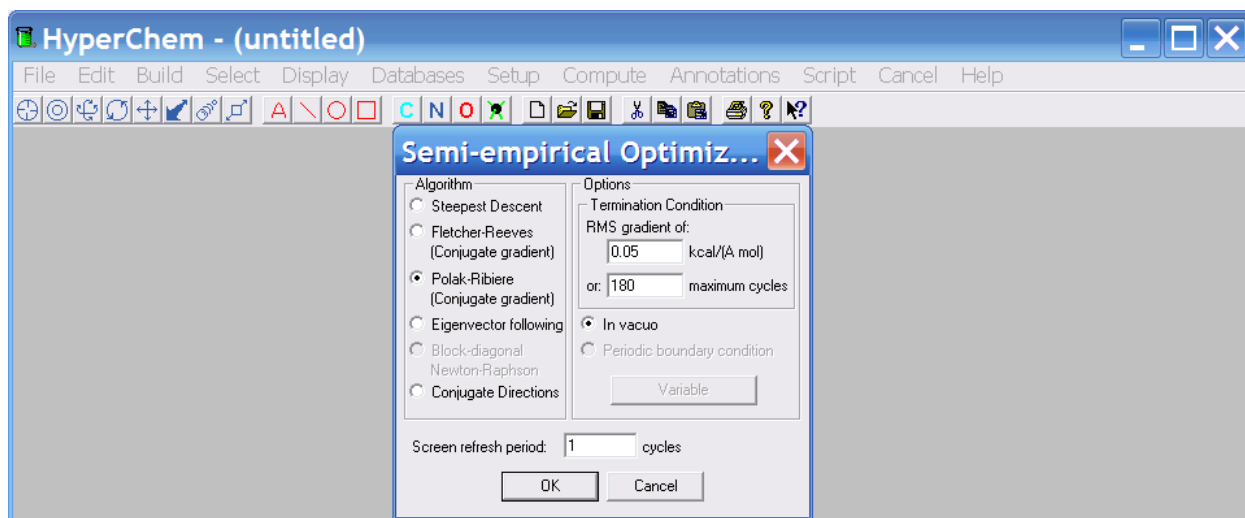


Chizilgan geometriyani yarim empirik (semi-empirikal) hisoblash usuli yordamida optimizatsiya qilish uchun menyular satridagi **Setup**–ga kiriladi va RM3 metodi belgilab olinib, hisoblash (**Compute**) qismidan Geometry Optimization yozuvi bosiladi.

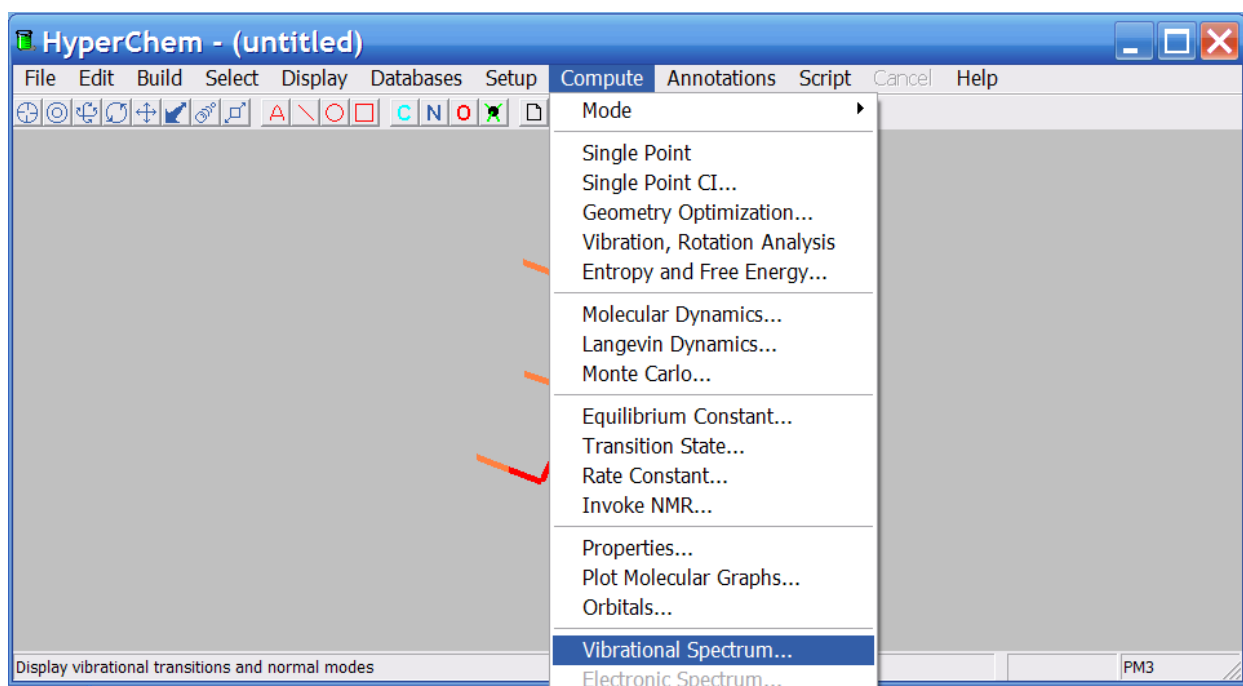




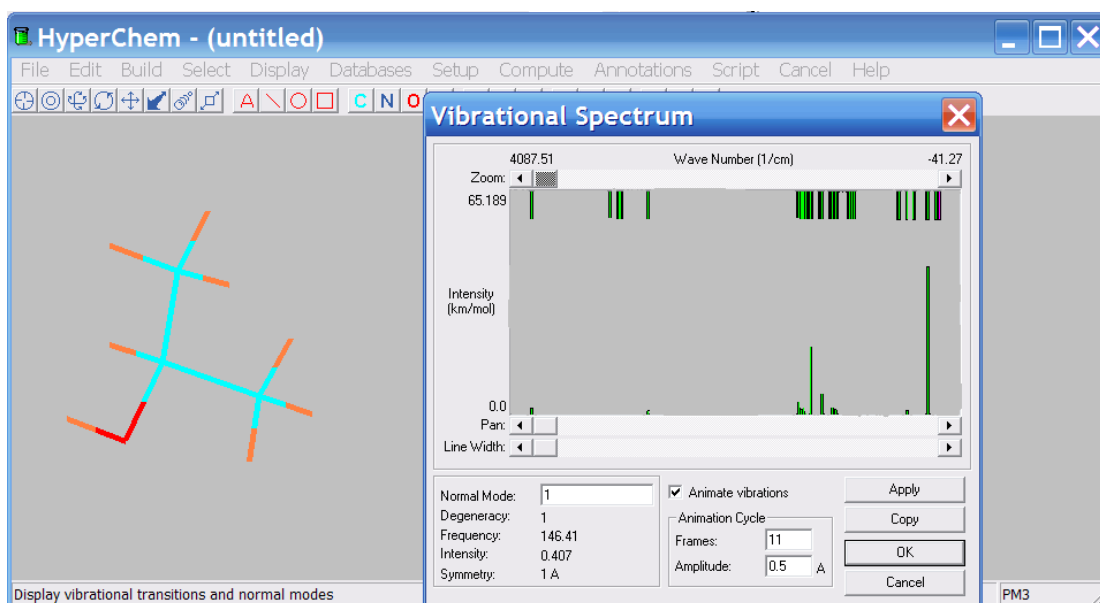
Muqobillash (optimizatsiya) algoritmi sifatida Polak-Ribiere algoritmi belgilanadi. OK tugmasini bosish bilanoq geometriya optimal holatga keltiriladi.



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



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



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

(Input fayl)

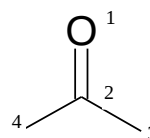
PM3 CHARGE=0 GNORM=0.1 FORCE SINGLET

Name: Aceton

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

```
O   .0000000 0      .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:

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

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) dasturida 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

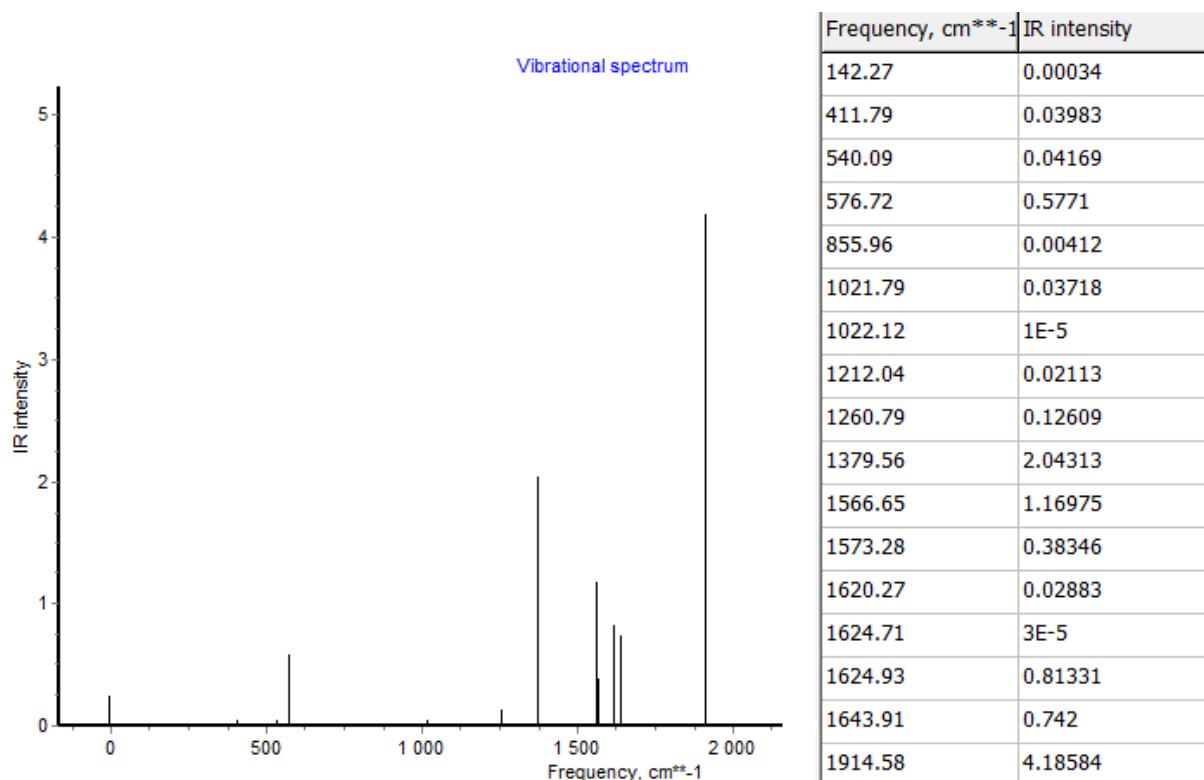
OXYGEN	8.0	0.168649456	0.000004718	-0.000052631
CARBON	6.0	1.387370926	0.000003918	-0.000017356
CARBON	6.0	2.169410314	1.275266972	0.162443022
CARBON	6.0	2.169408917	-1.275266351	-0.162432318
HYDROGEN	1.0	1.493109699	2.109845171	0.268849186
HYDROGEN	1.0	2.809667845	1.441057351	-0.697497507
HYDROGEN	1.0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

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

Animate Vibration:

UB va ko'rinuvchi spektrlar hisobi

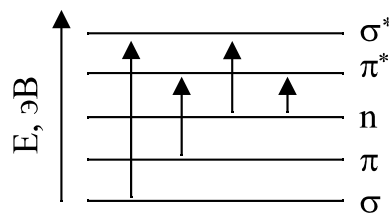
Molekula ultrabinafsha va ko'rinuvchi nurlarni yutib, asosiy holatdan energiyasi yuqoriroq qo'zg'algan holatga o'tadi. Molekula yutgan nurlarni qayd qilish natijasida 200-800 nm sohasida yutilish spektrlari yuzaga keladi. Bu spektrlar UB-spektrofotometrda to'lqin uzunlikning optik zichlikka bog'liqlik 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 elektron sathlarini o'rganishda MO usuli keng qo'llanilmoqda. Organik birikmalar uchun σ -bog', π -bog' hosil qilishda qatnashgan σ va π tipdagi orbitallar mavjud. Undan tashqari bo'g'lanmagan elektron juft (n) ham MO hosil qiladi. Ularning energiyasi quyidagi tartibda oshadi: $\sigma < \pi < n$. Qo'zg'alish jarayonida bu elektronlar energiyasi yuqori bo'lgan bo'sh orbitallarga, yani π^* va σ^* orbitallarga ko'chadi.

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



UB-spektrlarning uzoq to'liqlik 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 ($\lambda_{\max}$, nm) bir qator birikmalarning reaksiya qobiliyatini aks ettiruvchi belgidir. Sababi, u nazariy hisoblanadigan birikmalarning qattiqligini ko'rsatuvchi kattalik bilan taqqoslanadi. YuBMO va QBMO orasidagi tirqish qancha katta bo'lsa elektron o'tish energiyasi ham katta bo'ladi va molekula qattiq hisoblanadi. Va aksincha, YuBMO va QBMO orasidagi tirqish 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.

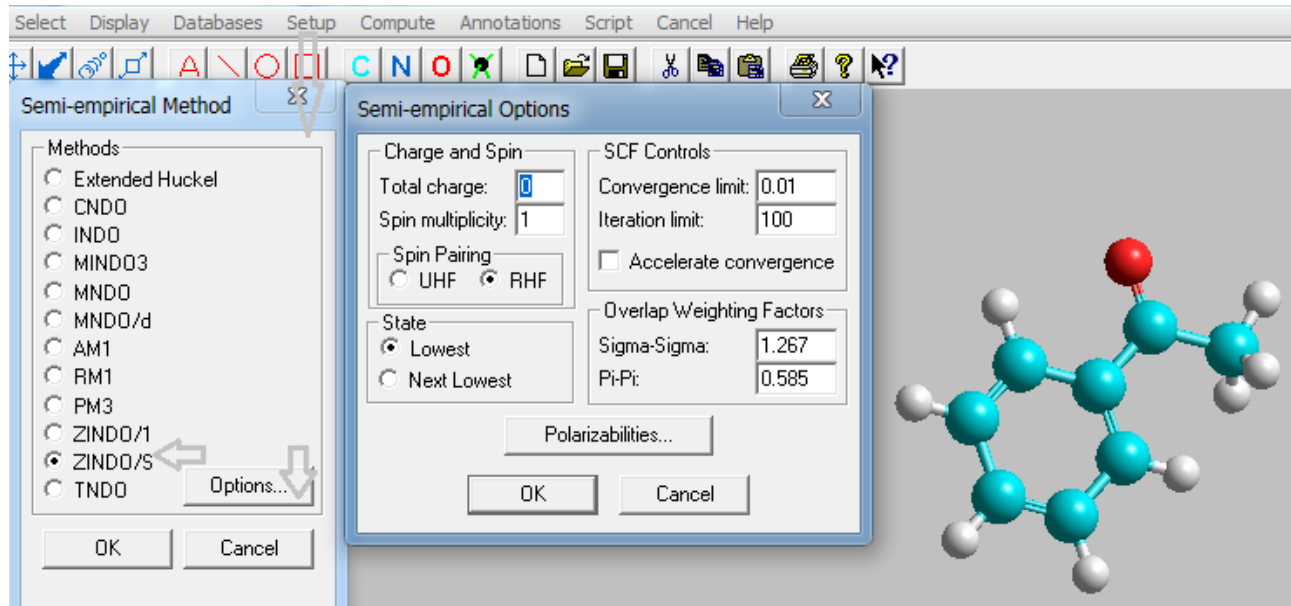
Ta'kidlab o'tilganidek, UB-spektrlarni nazariy o'rganishda CNDO/S va INDO/S (ZINDO/S) yarim empirik usullari keng qo'llaniladi. Undan tashqari noempirik usullar va DFT usullari yordamida ham UB-spektrlarni hisoblash mumkin. DFT usulining TDDFT ko'rinishi karbonil guruhi tutmagan birikmalarni o'rganishda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

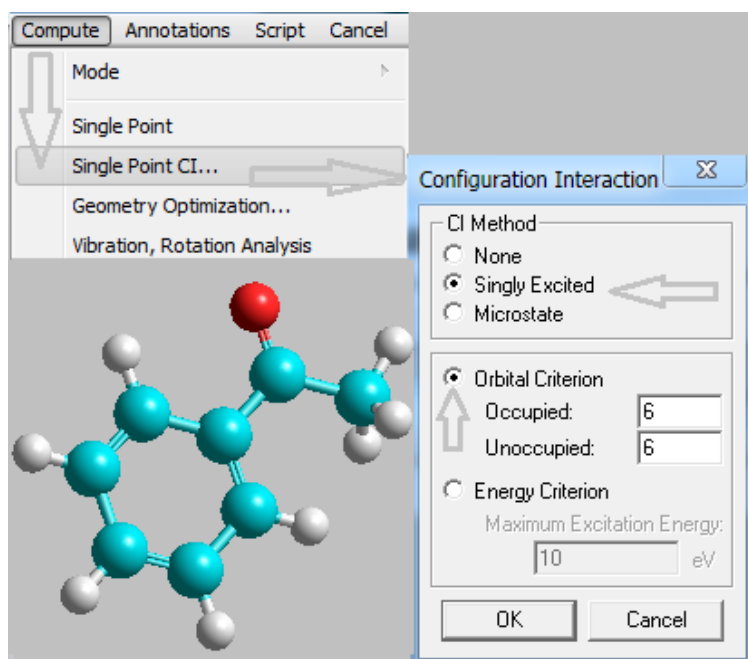
Ushbu usul va majmuadan foydalanib asetofenonning nazariy UB-spektrini o'rganamiz.

“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'tkazmadik. Bunday holatlarda muqobillanmagan geometriya nazariy UB-spektri muqobillangan geometriya UB-spektridan $\lambda_{\max} = 10$ nm-gacha farq qilishi mumkin.

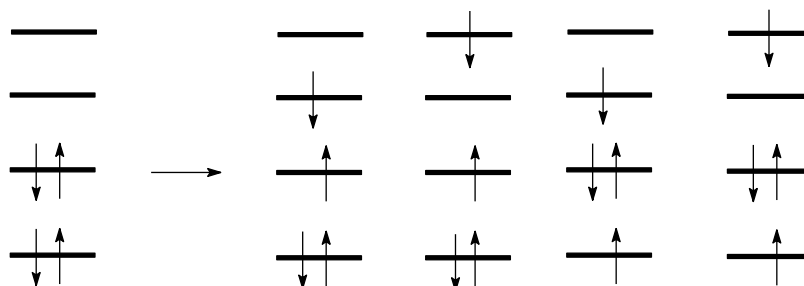
Navbatdagi amallarni quyidagi rasmda ko'rsatilganidek tanlaymiz va OK tugmasi bosiladi.



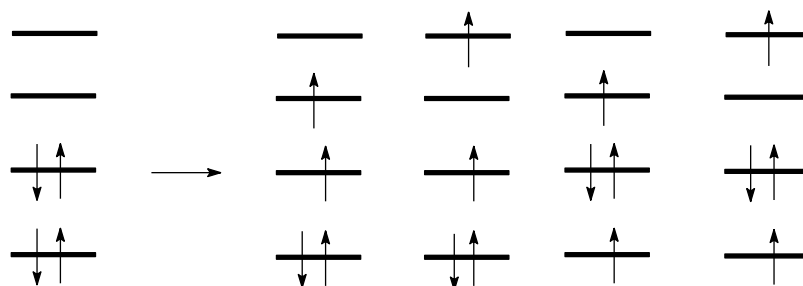
Keyin, “Single Point CI” darchasidan “Configuration Interaction” qismiga o'tiladi. “Singly Excited”, yani har bitta MO-dan faqat bitta elektron ko'chishi tanlanadi. Undan keyin, “Orbital Criteria” yoki “Energy Criteria” tanlanishi mumkin.



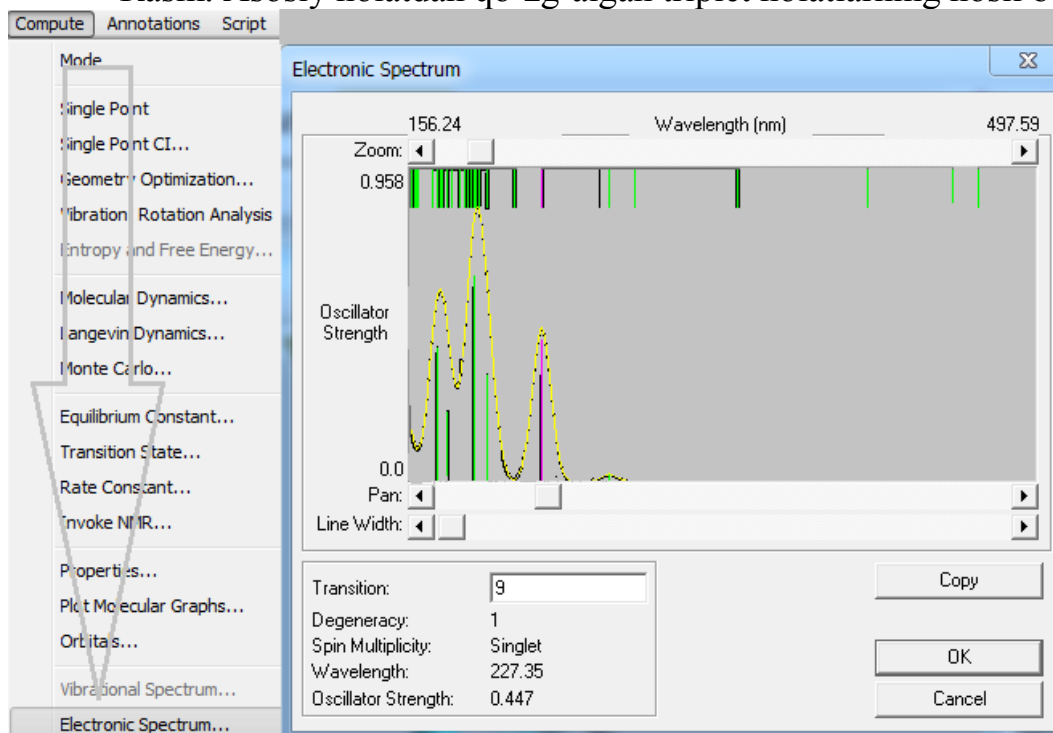
MO-lar sonini tanlash ixtiyoriy, uchta band va bo'sh MO tanlash ham mumkin. "Energy Criteria" elektron o'tish energiyasi 10 elektronovoltgacha bo'lgan elektron ko'chishlarning hammasi qaraladi. "Compute" menyusida "Elektronic Spectrum" yozuvining faol bo'lishi UB-spektr grafik ko'rinishda tayyor ekanligini bildiradi. Ushbu grafikda 83 – 484 nm oraliqdagi elektron o'tishlar keltirilgan. Bizni faqat 200-270 nm oraliqdagi asetofenon UB spektri qiziqtiradi. 264.83 nm-da otsilyator kuchi $f=0.025$ bo'lgan singlet elektron o'tish kuzatiladi. Yana shuningdek, 227.35 nm-da $f=0.447$ bo'lgan singlet elektron o'tish kuzatiladi. Singlet holatda elektron o'tishida qatnashgan elektron spin holati saqlanib qoladi. Triplet holatda esa u o'zgaradi. Asosiy holatdan qo'zg'algan singlet va triplet holatlarning hosil bo'lishi quyidagi rasmlarda keltirilgan.



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

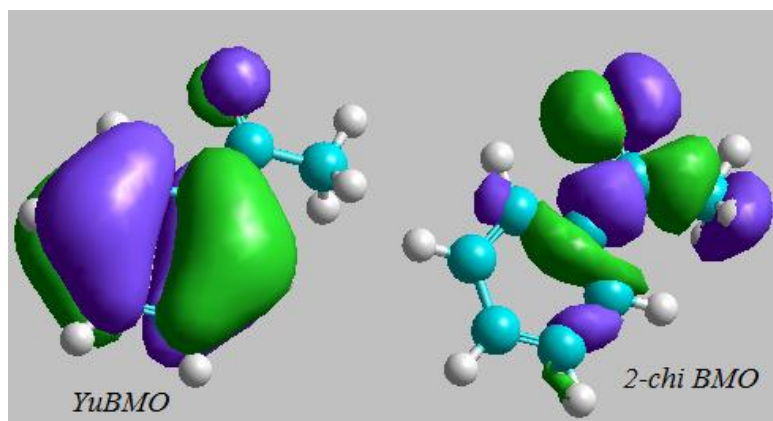


-Rasm. Asosiy holatdan qo'zg'algan triplet holatlarning hosil bo'lishi.



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 lokallashtgan, n-tipdagi MO deb qarash mumkin. Demak, 264.83 nm-dagi polosa C=O guruhi $n \rightarrow \pi^*$ elektron o'tishi tufayli yuzaga kelgan bo'lishi mumkin. Sababi, $n \rightarrow \pi^*$ o'tishi tufayli yuzaga kelgan 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

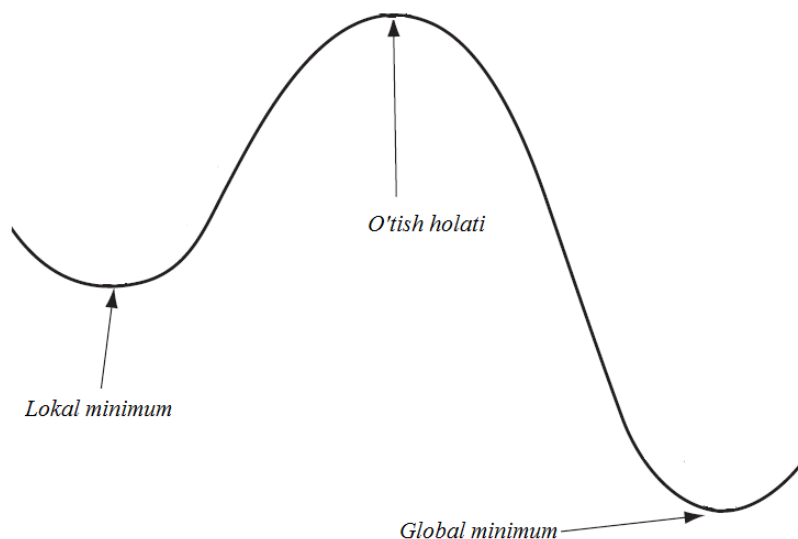
```

Nazariy spektrning 264.8 nm (37764.4 cm^{-1}) –dagi (7-chi o'tish) polosa 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 elektron o'tish koeffitsientining ($0.53^2 \rightarrow 0.28$) 23→25 MO-lar orasidagi elektron o'tish koeffitsientiga ($0.41^2 \rightarrow 0.17$) nisbatan yuqoriligi, yani ushbu sohadagi elektron o'tishda 22 MO ulushining yuqoriligi ushbu elektron 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 dasturida o'tish holatini TS (Transition search) kalit so'zi, Gaussianda esa opt=ts kalit so'zi yordamida topish mumkin.

Undan tashqari, Mopac dasturida SADDLE kalit so'zi yordamida ham o'tish holatini topish mumkin. Firefly/Gamess dasturida 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 dasturida AM1 usuli bilan timin molekulasi ning 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
```

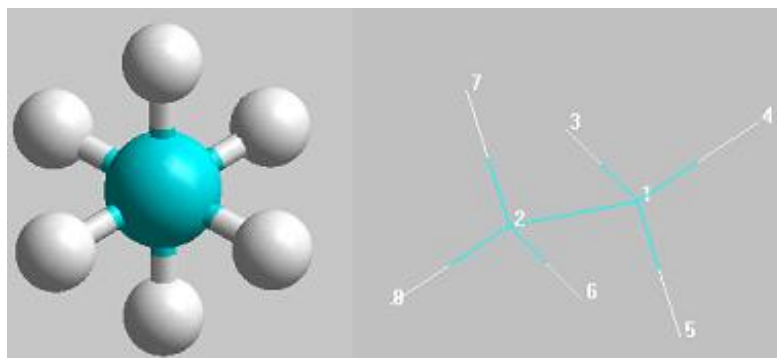


Laktam	O'tish holati	Laktim
$\Delta H_f = -61.10$ kkal/mol $E_{\text{total}} = -65.3284329945$	$\Delta H_f = -48.12$ kkal/mol $E_{\text{total}} = -65.33077570118$	$\Delta H_f = -48.39$ kkal/mol $E_{\text{total}} = -65.3081825516$

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 dasturida bajarish juda qulay. Mopac z-matritsasi tuzish bo'limida ta'kidlanganidek, torsion bog' uzunligi kattaligidan keyingi "1" soni "-1"qilib kiritilsa, ushbu torsion burchakni berilgan nuqta (POINT) va qadam (STEP) asosida aylantirish hisoblashi bajariladi.



Aytaylik, H7-C2-C1-H4 torsion burchakni C2-C1 o'qi atrofida aylantirish kerak. Ushbu torsion burchak 59.99° ekanligini z-matritsadan ko'rishimiz mumkin. Torsion burchakdan (59.9989 -dan) keyingi 1 soni (aylanaga olingan) muqobillash jarayonida ushbu torsion burchakni ham muqobillash kerakligini bildiradi. Ushbu 1 soni oldiga "-" ishorasini qo'ysak dastur "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
O
```

Bu hisoblashni to'liq bajarish uchun "Coordinate reaction set" qismida qadamlar soni va gradus ko'rsatiladi. 0-360° 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
O
```

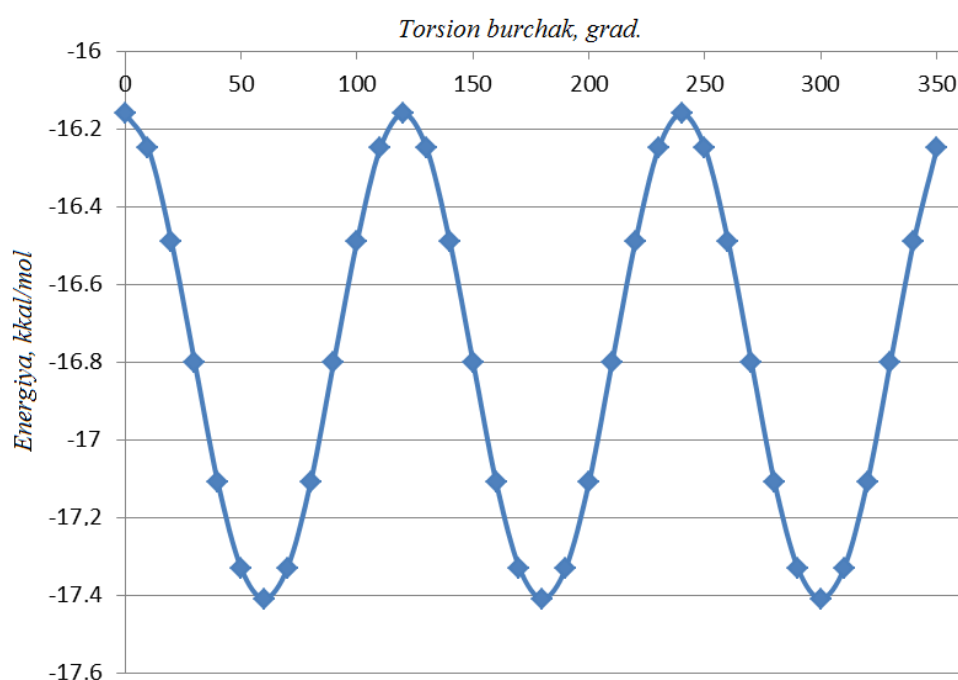
Hisoblash natijalari –jadvalda va –rasmda keltirilgan. Ichki aylanish energiyasining torsion burchakka bog'liqlik diagrammasi potensial sathida uchta maksimum va uchta minimumni ko'rishimiz mumkin. Energetik minimum nuqtalari 60, 180 va 300 (yani -60) graduslarda to'g'ri keladi. Energetik sathning maksimum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

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

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

; build Etan and torsion rotation

```

file-needs-saved no
menu-file-new
render-method sticks
calculation-method molecular-mechanics
molecular-mechanics-method mm+
selection-target atoms
show-multiple-bonds yes
explicit-hydrogens yes
multiple-selections yes
;build first capping pentagon
create-atom 6
create-atom 6
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 2 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
create-atom 1
set-bond 1 1 1 2 s
menu-build-model-build
select-atom 7 1
select-atom 1 1
select-atom 2 1
select-atom 4 1
name-selection t1
un-select-atom 7 1
un-select-atom 1 1
un-select-atom 2 1
un-select-atom 4 1
;-----
select-none
multiple-selections Yes
selection-target atoms
show-hydrogens Yes
render-method balls-and-cylinders
start-logging D:\user\tors.log Yes
;-----
calculation-method molecular-mechanics

```

```

molecular-mechanics-method mm+
optim-algorithm polakribiere
optim-max-cycles 2000
optim-convergence 0.01
;-----
errors-are-not-omsgs
query-response-has-tag (No)
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 0.0
select-none
restraint t1 0.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 10.0
select-none
restraint t1 10.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 20.0
select-none
restraint t1 20.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 30.0
select-none
restraint t1 30.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization

```

```

append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 40.0
select-none
restraint t1 40.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 50.0
select-none
restraint t1 50.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 60.0
select-none
restraint t1 60.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 70.0
select-none
restraint t1 70.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----

```

```
select-name t1
constrain-bond-torsion 80.0
select-none
restraint t1 80.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 90.0
select-none
restraint t1 90.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 100.0
select-none
restraint t1 100.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 110.0
select-none
restraint t1 110.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 120.0
select-none
restraint t1 120.0 1000
```

```

use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 130.0
select-none
restraint t1 130.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 140.0
select-none
restraint t1 140.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 150.0
select-none
restraint t1 150.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 160.0
select-none
restraint t1 160.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization

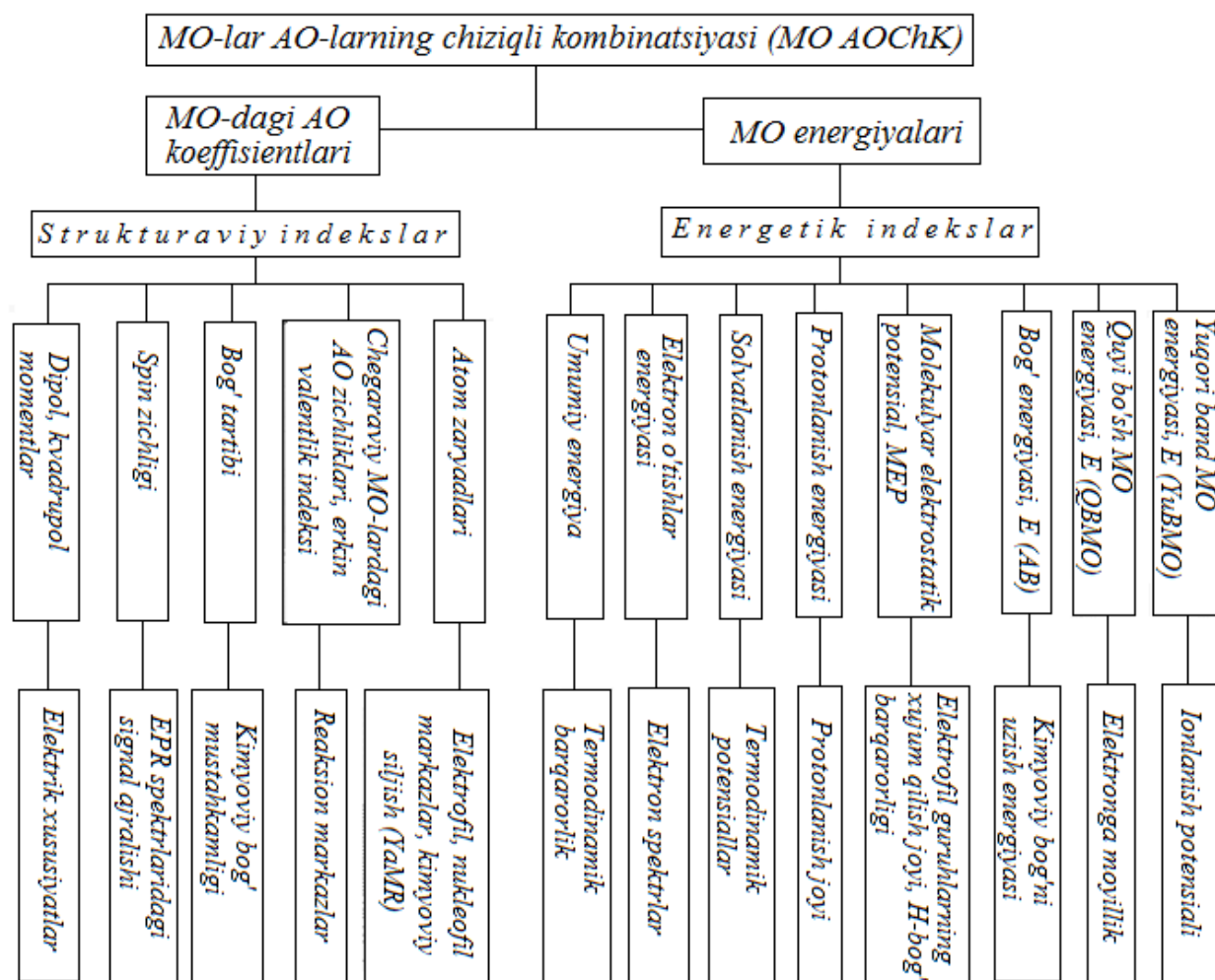
```

```

append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 170.0
select-none
restraint t1 170.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
select-name t1
constrain-bond-torsion 180.0
select-none
restraint t1 180.0 1000
use-restraint t1 Yes
;-----
select-none
do-optimization
append-omsgs-to-file D:\user\path.get
query-value named-selection-value
query-value total-energy
;-----
stop-logging
omsgs-not-to-file
exit-script
    
```

Birikmalarning reaksiyon qobiliyatini baholovchi indekslar

Birikmalarning tajribadagi aniqlangan reaksiyon qobiliyati to'g'risidagi ma'lumotlar bilan korrelyatsiya qiluvchi kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida aniqlangan elektron va energetik xarakteristikalar reaksiyon qobiliyat indekslari (RQI) hisoblanadi. Ular ikki guruhga bo'linadi. Birinchisi, kimyoviy reaksiyalarda ta'sirlashayotgan birikmalarning o'tish holatini inobatga olgan holda aniqlanadi. Ikkinchisi, statistik RQI - dastlabki birikmaning elektron tuzilishini o'rganish asosida aniqlanadigan parametrlar: atom zaryadi, bog' tartibi, orbitallar 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 asosiylaridan 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 reaksiyon markaz ($f_r^E = 2(C_r^{YuBMO})^2$) hisoblanadi. QBMO-da elektron zichligi yuqori bo'lgan atom elektronoakseptor atom hisoblanadi va nukleofil reaksiyon markaz ($f_r^N = 2(C_r^{QBMO})^2$) hisoblanadi. Orbital RQI element AO-lari kvadratlarining yig'indisi sifatida aniqlanadi:

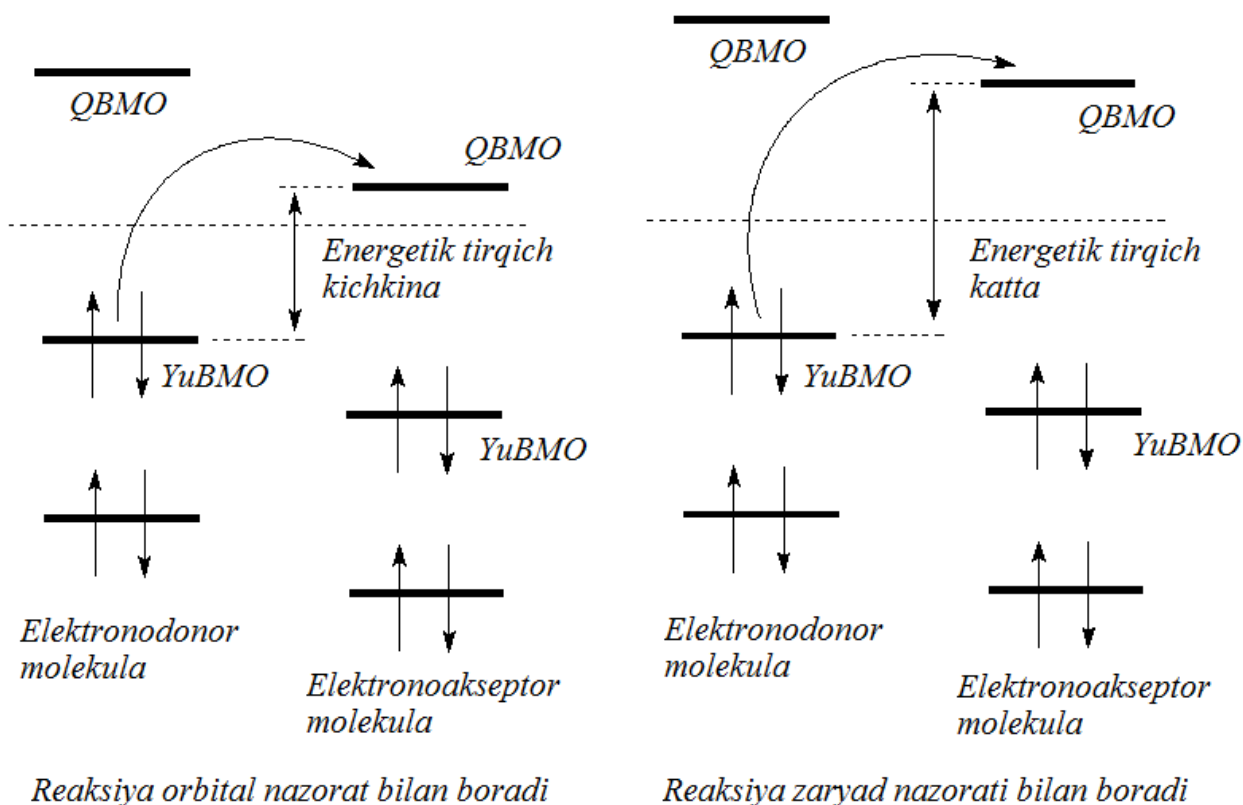
$$f_r = 2 \sum_i c_i^2 = 2(c_s^2 + c_{px}^2 + c_{py}^2 + c_{pz}^2).$$

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. Qattiqliq ionlanish potentsiali (I) va elektronga moyillik (A) ayirmasining 2-ga bo'linganika 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 birikmalarda 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.

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 dasturlarida dastlabki birikmalarning va reaksiya mahsulotlarining geometriyalarini kiritish orqali mazkur reaksiyaning o'tish holatini topish mumkin. Ammo, shuni ta'kidlab o'tish kerakki, nazariy izlanishlar kamida 3 marta avval boshidan takrorlanishi kerak va uchta holatda ham olingan natijalar bir xil bo'lsa va tajribada olingan ma'lumotlarni inkor qilmasa, hisoblashlar qoniqarli bajarilgan bo'ladi. Reaksiyalarda hosil bo'lishi mumkin bo'lgan birikmalarni oldindan o'rganish jarayonida, ya'ni reaksiya mahsulotlarini bashorat qilishda, ma'lum bo'lgan birikmalar uchun olingan natijalarga suyangan holda nazariy izlanishlar o'tkaziladi 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 xarakteristikalarini 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:

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

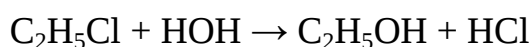
Birikmalarning hosil bo'lish issiqligi (Heat of formation - H_f , kkal/mol) yarim empirik hisoblash usullarida to'g'ridan tog'ri hisoblash jarayonida

quyidagicha aniqlanadi va hisoblash natijalarida (*.out fayllarda) keltirilgan bo'ladi:

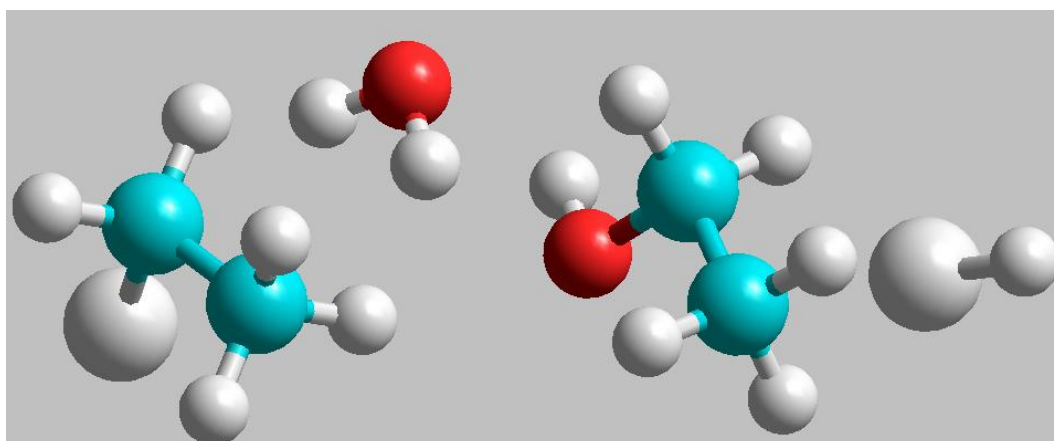
Noempirik hisoblashlarda esa ΔH_f keltirilmaydi. U qo'shimcha hisoblashlar yordamida aniqlanadi.

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

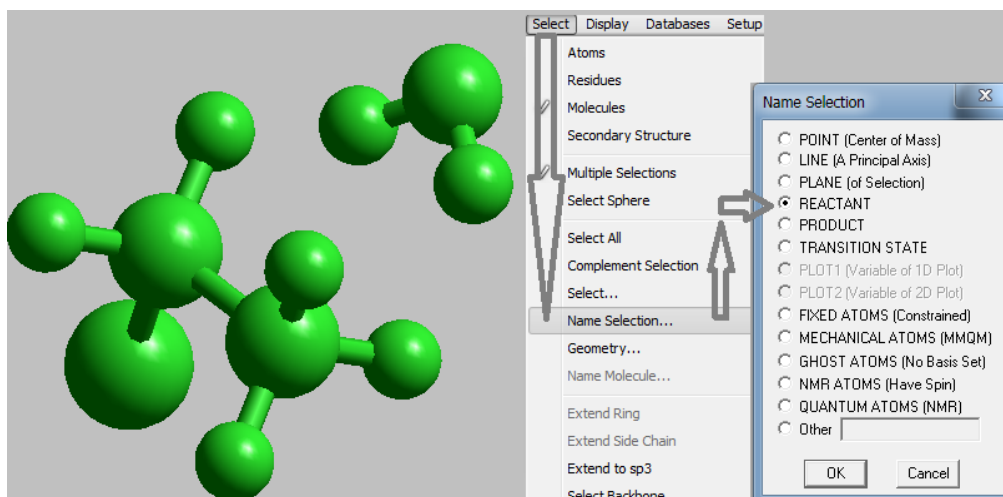
Quyidagi o'rin olish reaksiyasi uchun o'tish holatini HyperChem dasturida aniqlaymiz (HOH o'rniga OH⁻ni ham olish mumkin):



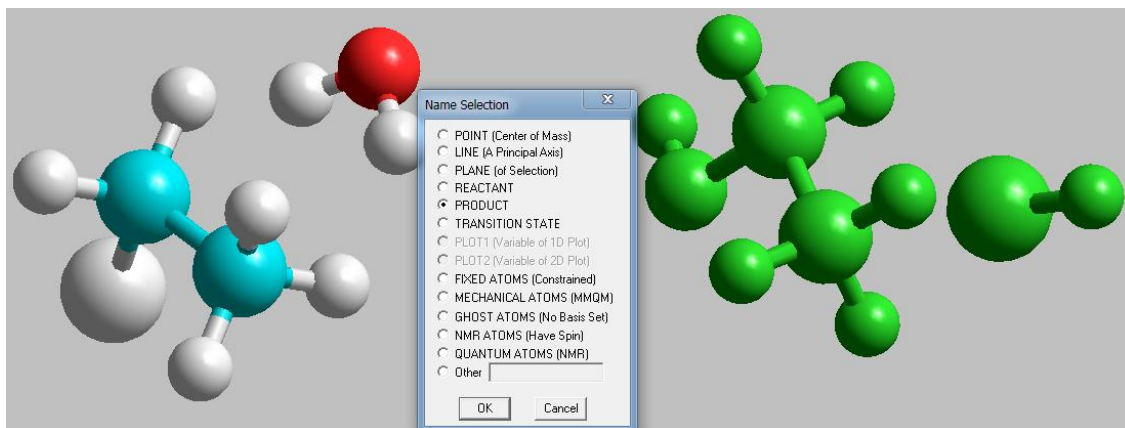
Buning uchun, HyperChem darchasida xloretan, suv, etanol va HCl molekulari chizib olinadi va MM+ usulida muqobillanadi.



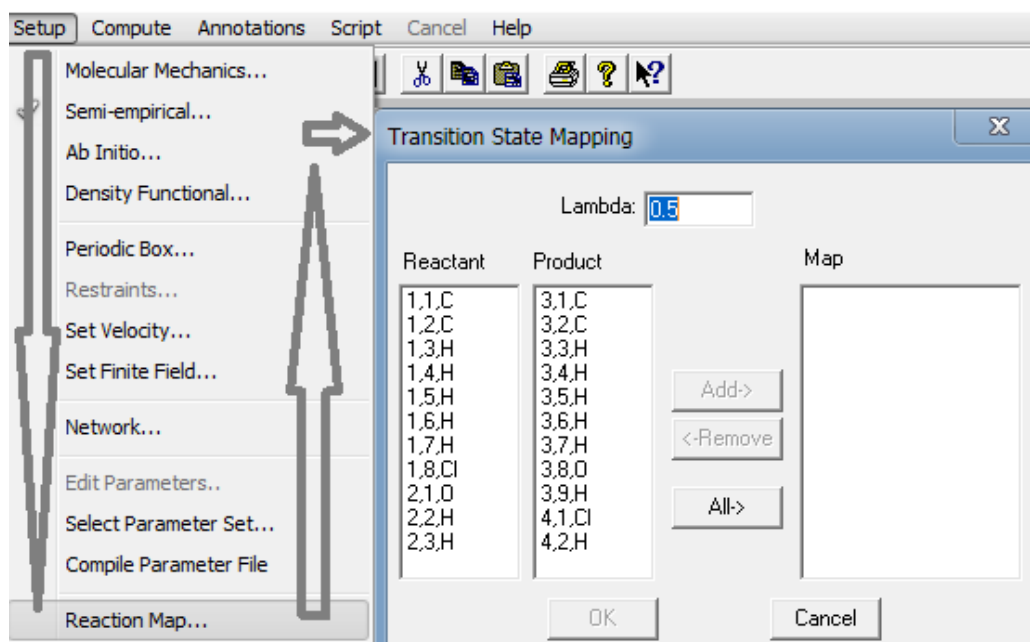
Instrumentlar panelidagi "Select"-dagi "Name Selection" yordamida dastlabki birikmalarni "REACTANT" deb belgilab olamiz:



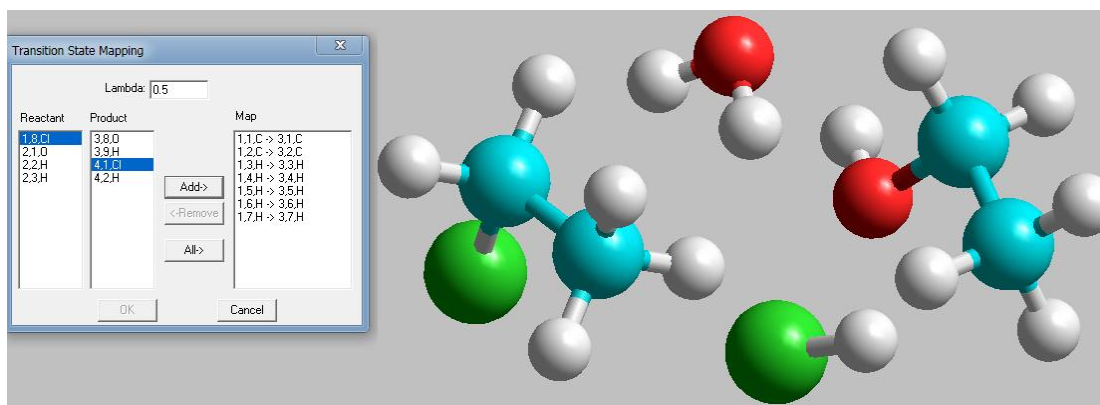
Reaksiya mahsulotlari esa “PRODUCT” deb belgilanadi:



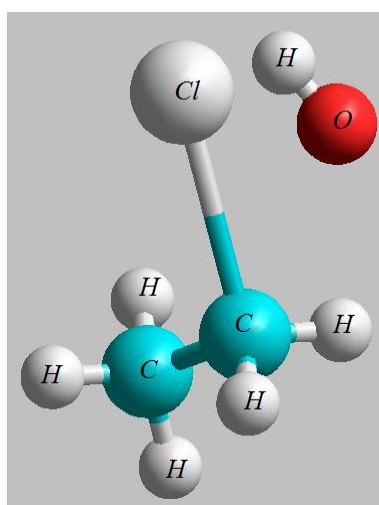
“Setup” instrumentlar panelidan “Reaction Map...” yordamida “Transition State Mapping” darchasi ochiladi. Ushbu darchada dastlabki va oxirgi moddalardagi atomlar to’g’ri ko’rsatilishi shart.



Birinchi 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 dasturida ushbu usulda olingan o'tish holati faqat o'quv-ko'rgazma vazifasini o'taydi. Sababi, yuqoridagi amallarni bir necha bor takrorlaganda turli xil o'tish holati geometriyasi olinishi mumkin. Uni faqat script fayl yordamidagi hisoblashlar bilan aniqligini oshirish mumkin.

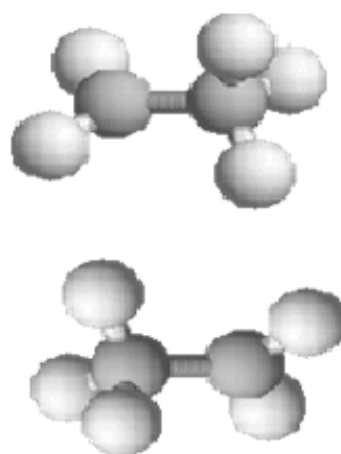
Reaksiyalarning o'tish holatini juda katta aniqlikda topish imkoniyatini beruvchi dasturlar jumlasiga Gaussian va Firefly dasturlarini kiritish mumkin. Gaussian dasturi, unda mavjud bo'lgan, o'tish holatni topish uchun mo'ljallangan QST2 va QST3 algoritmlari mavjudligi bilan Firefly dasturiga nisbatan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

holatini topa olmagan holatlarda hisoblovchi tomonidan input faylga taxminiy o'tish holati geometriyasi ham qo'shiladi. Bunday holatlarda QST3 algoritmidan foydalaniladi.

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

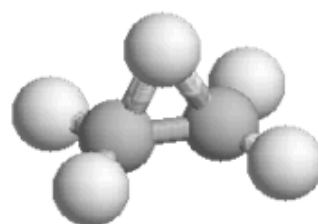
AM1 CHARGE=1 SADDLE

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



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

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



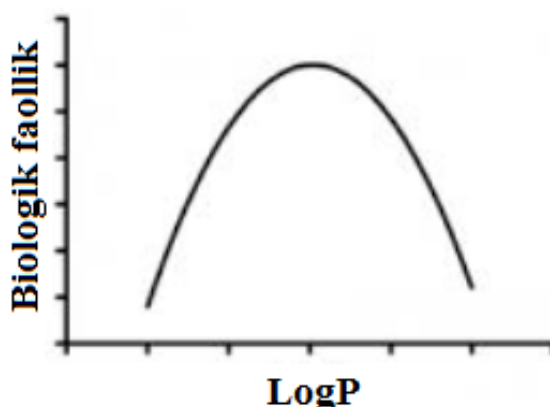
WinMopac "Reaction coordinate" qismidagi STEP1 va POINT1 kalit so'zi bilan C-Cl bog'ining uzayishini, STEP2 hamda POINT2 kalit so'zlari bilan C-O masofani belgilab, hisoblashlarni amalga oshirish mumkin. Bu hisoblash natijasida bog' uzunliklarining energiyaga bog'liqlik diagrammasini olish mumkin.

Reaksiyalarni modellashda muhim jihatlardan biri "teskari reaksiyani modellashdir". 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 tadbiq qilish uchun uning dastlabki sintez qilingan yoki o'simliklardan ajratib olingan vaqtidan hisoblaganda 5 yildan 16 yilgacha vaqt va 100 mln. dollar mablag' sarf bo'larkan. Xarajatlarni kamaytirish uchun 1000-ta birikmaning farmakologiyasini o'rganish o'rniga ularning ichidagi faol bo'lishi mumkin bo'lgan bir nechta birikmalarni o'rganish xarajatlarni keskin kamaytiradi. Birikmalarning tuzilish formulalari asosida ularning biologik faolliklarini bashorat qilish, struktura-biologik faollik bog'liqliklarini o'rganish talab qilinardi. Bu sohadagi birinchi ishni, bugungi kunda "QSAR otasi" nomini olgan Korvin Hansh 1971 yilda amalga oshirgan. U biologik faollik va LogP orasida miqdoriy bog'liqlik mavjudligini aniqlagan. LogP birikmalarning hujayra membranasidagi lipid qo'shqatlamidan o'tishini ifodalovchi kattalik bo'lib, taqsimlanish koeffisienti deyiladi. LogP QSAR sohasida qo'llanilgan 1-chi deskriptor bo'ldi.



-rasm. Hansh diagrammasi

Deskriptor – organik birikmalar tuzilishining o'ziga xos xususiyatini ifodalovchi parametr. Birikma tuzilish formulasi asosida hisoblanadigan har

qanday son deskriptor bo'lishi mumkin. Masalan, molekulyar massa, atom zaryadlari, dipol moment va boshqalar.

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

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



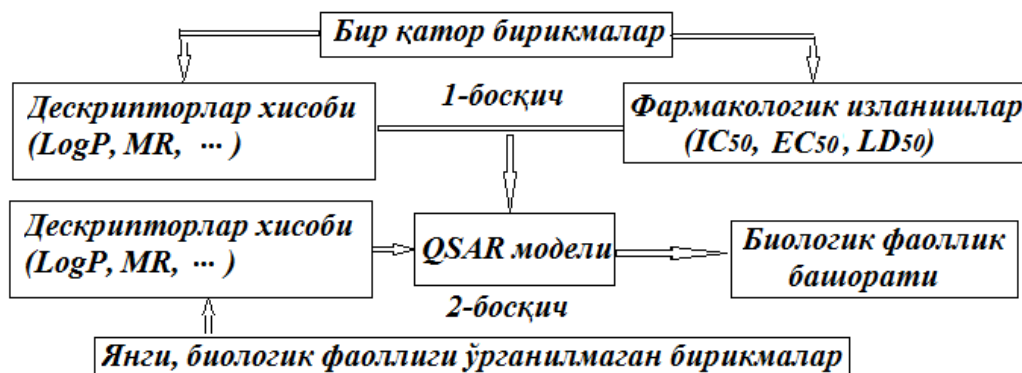
-rasm. Dragon dasturidagi deskriptorlar kategoriyasi.

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.

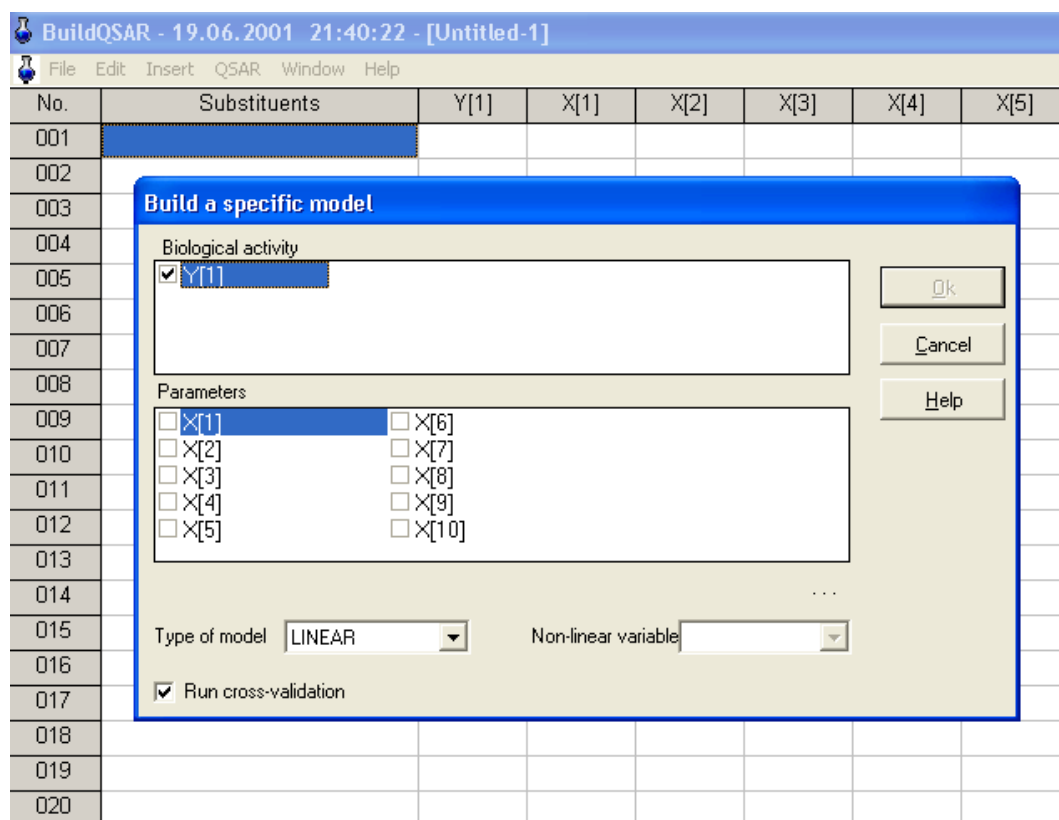
Modellar tuzish jarayonida modelning ishonchli bo'lishi muhim ahamiyat kasb qiladi. Ishonchli modellar olish uchun o'rganilayotgan birikmalarning 75-80 foizi tajriba guruhiga qolgan 20-25 foizi test guruhiga ajratiladi. Buning uchun umumiy birikmalar soni 40-dan ortiq bo'lishi tavsiya qilinadi.

Aytaylik, 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 dasturidan foydalanamiz (-rasm).



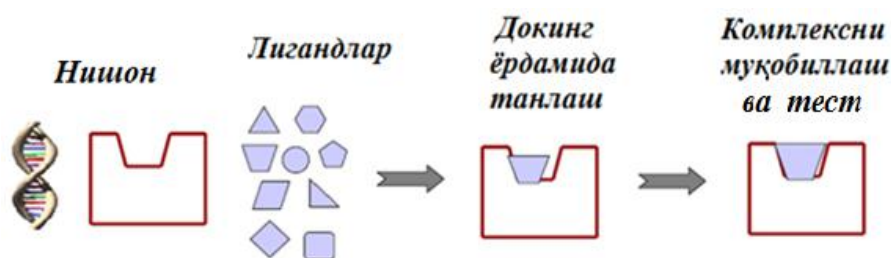
-Rasm. Modellar olishga mo'ljallangan BuilQsar dasturi.

BuildQsar dasturida o'rganilayotgan 30-ta birikmaning BF kattaligi ($\text{Log}1/\text{IC}$) $Y[1]$ deb, deskriptorlar $X[1] \dots X[n]$ belgilanadi. Dasturga korrelyasiya 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 ($Y = X1 + X2 + X3 + X4 + X5 + X6$). 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 skringing

QSAR qismida aytib o'tganimizdek, yuz minglab birikmalar ichidan biologik faolligi yuqoriroq bo'lgan, dorivor modda bo'lishi mumkin bo'lgan birikmalarni (*lider* birikmalarni) sintez va farmokologik izlanishlar uchun tavsiya qilish chiqimlarni kamaytiradi, mablag'larni tejash imkonini beradi.

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



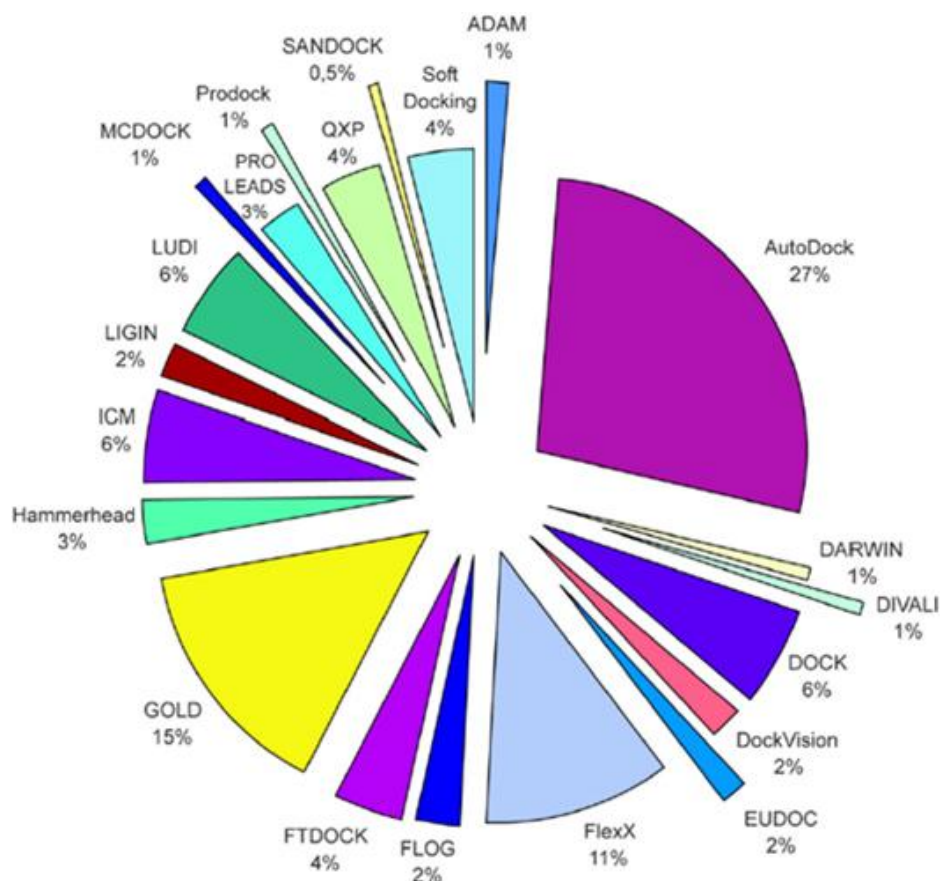
-rasm. Molekulyar doking dasturlarining ishlash tamoyillari.

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



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

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



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

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

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

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

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. Shuning uchun quyidagi jadvalda ayrim hisoblash usullarining geometrik xarakteristikalarini hisoblashdagi o'rtacha xatoliklari keltirilgan.

-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 empirik 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 (Largest error) ham muhim ahamiyat kasb qiladi.

-Jadval. Tajribada aniqlangan va hisoblangan ayrim torsion burchak qiymatlari va ular orasidagi farq (Δ , °)

RTT	RM1	Δ , °	PM6	Δ , °	PM7	Δ , °	6-31G	Δ , °
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) $\square 5.5^\circ$.

Statistikada va ilmiy izlanishlarda keng qo'llaniladigan xatoliklarni hisoblash usullaridan yana biri – **RMSE (RMSD)**. Root mean square error (deviation)- o'rtacha kvadratik xato yoki chetlashishni (среднеквадратическое отклонение) xarakterlaydi.

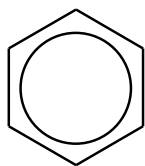
Nazariy va eksperimental xarakteristikalarining bir-biriga bog'likligini hamda bironta usulning qanchalik darajada tajribada olingan natijalarni aks ettirishini baholashda R^2 miqdoriy bog'liqlik koeffisienti qo'llaniladi. U quyidagicha aniqlanadi:

Линейный коэффициент корреляции (или коэффициент корреляции Пирсона)

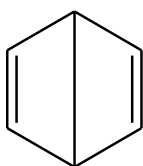
$$r_{XY} = \frac{\sum(X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum(X - \bar{X})^2 \sum(Y - \bar{Y})^2}}.$$

Amaliyot uchun vazifalar

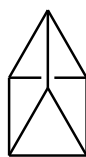
1. Benzol uchun taklif qilingan quyidagi strukturalarning umumiy energiyasini MM, yarim empirik va ab initio usullarida hisoblang?



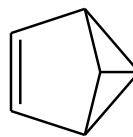
1



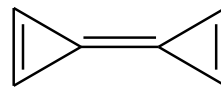
2



3



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 dasturida 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 molekulasini uchun bitta yasama atomdan foydalanib Mopac Z-matritsasini tuzing? Uni WinMopac 7.21 dasturida oching?
5. WinMopac 7.21 dasturida etan, butadiyen va benzol molekulalarini bitta algoritm va turli hisoblash usullaridan foydalanib hisoblang. Natijalarni taqqoslang.
6. WinMopac 7.21 dasturida etan, butadiyen va benzol molekulalarini 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 dasturida quyidagi birikmalarni nomlang, ^{13}C YaMR, PMR spektrlarini hisoblang, fizik-kimyoviy parametrlarini hisoblang va ikki o'lchamli strukturani uch o'lchamli holatga o'tkazing?
10. ChemOffice dasturida uch o'lchamli struktura chizing? Uni HyperChem, Avogadro va boshqa dasturlar 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 dasturida propan molekulasini chizadigan script fayl tuzing.
16. HyperChem dasturida "Reaction map" yordamida quyidagi reaksiya o'tish holatini toping: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$.
17. Nitroanilinni yarim empirik usullarda hisoblang? Molekulyar orbitallarni tahlil qiling? YuBMO va QBMO reaksiyon markazlarini ko'rsating?
18. Toluol va anilin molekulalarini 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 basis to'plamlarida hisoblashlar o'tqazing. Band va bo'sh MO-lar soni o'zgarishini aniqlang.
22. Aspirin molekulasini vakuumda va suv molekulalarini qo'shgan holda MD usulida hisoblang. Vaqt va energiya bog'liklik grafigini tuzing.

Mustaqil o'rganish uchun savollar

1. Kompyuteringizning sekundiga nechta operatsiya bajarishini toping?
([chastota $\times$ MHz] $\times$ [Yadro soni] $\times 4 \times 10^6 = ? \times 10^9$ 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. Basis 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 basis to'plamida benzol uchun hisoblanadigan integrallar umumiy sonini aniqlang?

14. UB spektroskopiya usulida elektron ko'chishlar vaqti necha sekund?

Atamaning inglizcha belgilanishi	Atamaning ruscha belgilanishi	Atamaning o'zbekcha belgilanishi	Расшифровка (Izohlanishi)
AO	АО	АО	Atom orbital (basis funksiya bilan ekvivalent)
MO	МО	МО	Molekulyar orbital
MO LCAO	МО ЛКАО	МО АОChK	MO-lar AO-larning chiziqli kombinatsiyasi
SCF	ССП	O'MM	O'zi muvofiqlashgan maydon
HF	ХФ	XF	Xartri-Fok (usul)
RHF	ОХФ	ChgXF	Cheklangan Xartri-Fok (usuli)
UHF	НХФ	ChmgXF	Cheklanmagan Xartri-Fok (usuli)
HOMO	ВЗМО	YuBMO	Yuqori band MO
LUMO	НСМО	QBMO	Quyi bo'sh (bog'lanmagan) MO
FED	ΓЭП	ChegEZ	Chegaraviy (MO-lardagi) elektron zichlik
FMO	ΓМО	ChegMO	Chegaraviy MO-lar (YuBMO va QBMO)
DFT	ТФП	FZN	Funksional zichlik nazariyasi
SCF	ССП	O'MM (MMU)	O'zi muvofiqlashgan maydon (usuli)
CI (CIS)	KB	KT	Kombinatsion ta'sirlashuv
FULL CI	ПКБ	TKT	To'liq kombinatsion ta'sirlashuv
MAE	CAO	O'AX	O'rtacha absolyut xatolik
RMSE			
QSAR		SFMB	Struktura-faollik miqdoriy bog'liqligi
QSPR		SXMB	Struktura-xossa miqdoriy bog'liqligi
MD	МД	MD	Molekulyar dinamika
MM	ММ	MM	Molekulyar mexanika
QM	КМ	KM	Kvant mexanikasi
PCM	ПКМ	QKM	Qutblangan kontinual model

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 Hiechcliffe. 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.

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	
	Zichlik funksionali 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 reaksiya qobiliyatini o'rganish	
	Reaksiyalarni modellash. O'tish holati	
	QSAR	
	Molekulyar doking va virtual skrining	
	Natijalarni qayta ishlash. Hisoblashlardagi xatolik turlari va ularni qayta ishlash	
	Amaliyot uchun vazifalar	
	Savollar	
	Ayrim atamalar izohi	
	Foydalanilgan adabiyotlar	