

24.1 ya 73
K-9

**KIMYOVIY BIRIKMALAR
TUZILISHI VA XOSSALARINI
MATEMATIK MODELLASH**

24.1 ya 43
44-93

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI**

N.Q. Muhamadiyev

KIMYOVIY BIRIKMALAR TUZILISHI VA XOSSALARINI MATEMATIK MODELLASH

O'quv qo'llanma

*Cho'pon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi
Toshkent – 2016*

TerDU ARM
№

UO'K 54-3:519.6(075.8)

KBK 24.1ya73

M 93

Taqrizchilar:

T. Boboyev – *k.f.d., professor (O'zmu);*

X. Xushvaqto'v – *f.-m.f.n., dotsent (SamDU).*

N.Q. Muhamadiyev

M 93 Kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalarini matematik modellash [matn]. N. Muhamadiyev/ o'quv qo'llanma/ O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi – T.: Cho'lpon nomidagi NMIU, 2016. 264 bet.
ISBN 978-9943-05-888-0

O'quv qo'llanma 5140500 – Kimyo bakalavri ta'lim yo'nalishining o'quv rejasidagi «Kimyoviy birikmalar tuzilishi va reaksiyon qobiliyatini matematik modellash» fani mutaxassislik kursining va 5A140501– Fizik kimyo ixtisosligi bo'yicha magistraturaning o'quv rejasiga tanlov fani sifatida kiritilgan «Kompyuter kimyosi» fanining o'quv dasturi asosida yozilgan bo'lib, unda kimyoviy birikmalar tuzilishi va reaksiyon qobiliyatini matematik modellashning zamonaviy usullari atroflicha yoritilgan, laboratoriya ishlari va ularni bajarish tartiblari hamda talabalar bilimini nazorat qilish uchun nazorat savollari va testlar keltirilgan. Kitob ilmiy-tadqiqot institutlarining xodimlari, kimyo fanlari ixtisosligi bo'yicha katta ilmiy xodim – ilmuvehillar uchun ham o'quv qo'llanma vazifasini o'tashi mumkin.

UO'K 54-3:519.6(075.8)

KBK 24.1ya73

ISBN 978-9943-05-888-0

© N.Q. Muhamadiyev, 2016

© Cho'lpon nomidagi NMIU, 2016

SO'Z BOSHI

O'zbekiston Respublikasining «Ta'lim to'g'risida»gi Qonuni, Kadrlar tayyorlash milliy dasturi hamda Vazirlar Mahkamasining 1998 yil 5-yanvardagi «Uzluksiz ta'lim tizimini darsliklar va o'quv adabiyotlari bilan ta'minlashni takomillashtirish to'g'risida»gi 4-sonli qarori ijrosini ta'minlash nuqtai nazaridan O'zbekiston Respublikasi uzluksiz ta'lim tizimi muassasalarini yangi avlod o'quv adabiyotlari bilan ta'minlash, talaba-o'quvchilarni komil inson qilib yetishishiga qaratilgan darsliklar va o'quv adabiyotlarini yaratish bugungi kunning dolzarb vazifasidir. Chunki barkamol avlod tarbiyasini va raqobatbardosh kadrlarni tayyorlashni zamonaviy adabiyotlarsiz tasavvur etish mushkul.

Ma'lumki, universitetlarning 5140500 – Kimyo bakalavri ta'lim yo'nalishining o'quv rejasiga «Kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalari matematik modellashtirish» fani mutaxassislik kursi sifatida va «Kompyuter kimyosi» fani esa 5A140501 – Fizik kimyo ixtisosligi bo'yicha magistraturaning o'quv rejasiga tanlov fani sifatida kiritilgan. Lekin bugungi kunga qadar mazkur fanlardan o'zbek tilida o'quv adabiyotlari yozilgan va chop etilgan emas.

Hisoblash texnikasining rivojlanishi bilan kvant mexanikasining kimyoda qo'llanilish imkoniyatlaridan kelib chiqqan holda shuni qayd etish mumkinki, bugungi kunda kompyuter birlamchi kimyoviy yoki fizikaviy tajribalar o'tkazadigan tadqiqot asbobiga aylandi.

Bugungi kunda «Kompyuter kimyosi» nomini olgan fan sohasi kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan chegaralanmasdan to'kis nazariy usullar doirasini, jumladan, modda fizik-kimyoviy xossalari hisoblashning turli noempirik va yarimempirik usullarini, sun'iy intellekt va neyron to'rlari usullarining qo'llanilishini, ma'lumotlar bazasi, kimyoviy jarayonlarning statistik xarakteristikallari va

dinamikasini qamrab oldi. Qayd etilgan yo'nalishlarning har biri universitet kursining predmeti bo'lishi mumkin. Bu esa universitetlarda ta'lim oladigan kimyogar talabalarda modda xossalari va reaksiyon qobiliyatini oldindan aytish, modda tuzilishi va xossasi orasidagi bog'liqliklarni o'rganish asosida ma'lum xossaga ega bo'lgan kimyoviy birikmalarni sintez qilish yo'llarini ishlab chiqish haqidagi ko'nikmalarni shakllantirishda juda muhimdir.

«Kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalarini matematik modellash» fanidan o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan tasdiqlangan dastur asosida yozilgan bo'lib, 5140500 – Kimyo bakalavri ta'lim yo'nalishida ta'lim oladigan talabalarga mo'ljallangan va asosiy e'tibor molekula fazoviy tuzilishini vizuallashtirish; molekula geometrik tuzilishining statistik xarakteristikalarini va dinamikasini hisoblashning klassik mexanikaga asoslangan usullari; molekulyar mexanika, molekulyar dinamika, Broun dinamikasi, Monte-Karlo usuli; kvant-kimyoviy hisoblashlarning yarimempirik usullari; kvant-kimyoviy hisoblashlarning noempirik (ab initio) usullari; «Modda tuzilishi – xossa» orasidagi o'zaro bog'liqliklar (QSAR) haqidagi nazariy bilimlar va ChemOffice, HyperChem va GAUSSIAN universal dasturlar majmualarida bajariladigan amaliy mashg'ulotlarga qaratilgan.

I. KIMYOVIY BIRIKMALAR TUZILISHI VA XOSSALARINI MATEMATIK MODELLASH FANINING PREDMETI, VAZIFALARI VA AHAMIYATI

Zamonaviy jamiyatning rivojlanish tezligi doimiy oshib boryapti. Ishlab chiqarishning turli sohalari yanada texnologiyalashib bormoqda, fan yangidan-yangi murakkab vazifalarga duch kelmoqda, ularni yechish nafaqat tajribaviy usullarni takomillashtirishni, balki olingan natijalarni qayta ishlash usullarini ham takomillashtirish va yangilarini ishlab chiqishni talab qilmoqda. Ushbu jarayonlarda informatsion texnologiyalar muhim o'rinni egallamoqda. Ularning qo'llanilishi yakuniy natijalarni olishni tezlatish bilan bir qatorda tadqiqotchilarda paydo bo'lgan nazariy va amaliy masalalarni yechishda yangidan-yangi ufqlar ochadi. Kimyo fani ham bundan mustasno emas, unda ham informatsion texnologiya yutuqlaridan keng foydalaniladi.

Molekulyar struktura parametrlari, ularning fizik-kimyoviy xossalari va kimyoviy birikmalarning reaksiyon qobiliyatini matematik usullarni qo'llab hisoblashlarga qiziqish kimyoda atom-molekulyar tushunchalar paydo bo'lishi bilan boshlangan edi. Dalton va boshqa kimyo fanining klassik darg'alarining ishlaridayoq atom-molekulyar ta'limotni modda xossalari miqdoriy jihatdan ifodalashga qo'llashga harakatlar qilingan. Moddalar xossalari tizimli o'rganish XIX asrda Kapp, Bertlo, Tomsenlarning ishlarida boshlangan. XX asrning boshlarida esa kimyoviy tuzilishning klassik nazariyasi asosida Paskal, Teylor, Rossin va boshqa olimlar tamonidan davom ettirilgan. Faqat kvant nazariyasining rivojlanishi bilan molekula geometrik tuzilishi va modda xossasini oldindan aytish (bashoratlash) haqiqiy ilmiy asosga ega bo'ldi. Hisoblash texnikasining rivojlanishi esa kvant mexanikasini kimyoda qo'llanilish imkoniyatlarini juda ham oshirib yubordi.

Nazariy fizika, amaliy hisoblash matematika va kimyoning birlashtirilishidan kvant kimyosi deb ataladigan bilim sohasi yuzaga

keldi. Uning asoschisi sifatida R.Malliken nomi qayd etiladi. R.Malliken molekulyar orbitallar nazariyasining asoslarini yaratgan va bu ishlari uchun 1966-yilda Nobel mukofatiga sazovor bo'lgan. O'sha paytda u quyidagi satrlarni yozgan: «Shunday davrlar keladiki yuzlab, hatto minglab kimyogarlar laboratoriyaga emas, hisoblash mashinalariga boradi». Qayd etish mumkinki, R.Malliken aytgan davr keldi. Haqiqatda bugungi kunda kompyuter tadqiqotchining asbobiga aylandi. Unda birlamchi kimyoviy yoki fizik tajribalar amalga oshirilmoqda. Bugungi kunga kelib tadqiqotchilar, o'qituvchilar, muhandislar jamoasi shakllandiki, ular uchun kompyuterlarning kimyoda qo'llanilishi asosiy ilmiy soha va ijodiy kuchlarni amaliyotda qo'llashning asosiy sohasi bo'lib qoldi. Kimyoda kompyuter modellashtirishiga to'lig'icha bag'ishlangan ilmiy jurnallar payda bo'ldi. Internet tarmog'ining rivojlanishi bu jarayonlarni yanada tezlatdi, elektron jurnallarning paydo bo'lishiga olib keldi. Elektron jurnallar, masalan «Kompyuter kimyosi» jurnali (www.ejtc.wiley.co.uk) ilmiy maqolalarni chop ettirish muddatini minimal qisqartiradi, ilmiy ma'lumotlar almashinuvini kengaytiradi.

Bugungi kunga kelib «Kompyuter kimyosi» nomini olgan fan sohasi kvant-kimyoviy hisoblashlar bilan chegaralanmasdan, u o'zida ko'plab nazariy usullarni qamrab olgan. Jumladan moddalarning fizik-kimyoviy xossalarni hisoblashning turli Yarimempirik va noempirik usullari, sun'iy intellekt usullari va neytron turlarining qo'llanilishi, ma'lumotlar bazasi, kimyoviy jarayonlar statistik va dinamik xarakteristikalarini sonli modellashtirish va boshqalar. Qayd etilgan har bir yo'nalishning o'zi alohida universitet kursining predmeti bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham kimyo bakalavr yo'nalishi bo'yicha mutaxassislar tayyorlashda «Moddalar xossalari va tuzilishini matematik modellashtirish» fan sifatida o'quv rejadan o'rin oldi. Kimyo ixtisosligi bo'yicha magistrlar tayyorlashda o'quv rejaning ajralmas qismiga aylandi. Oliy ta'limdan keyingi ta'lim – doktorantura tizimida «Matematik modellashtirish» fani bo'yicha imtihon topshirish belgilandi.

Mazkur kurs doirasida 26 soat ma'ruza o'qiladi 30 soat laboratoriya ishlari bajariladi, mustaqil ishlar uchun 30 soat vaqt ajratilgan.

Kursni o'rganishda asosiy e'tibor beriladigan mavzular quyidagilar:

- kimyoviy tadqiqotlarda kompyuterlarni qo'llash;
- kuch maydonlari yordamida molekulyar modellashtirish uslublari;
- Kvant kimyosi molekulyar sistemalar tahlilida.
- Kvant-kimyó uslublari yordamida molekulyar strukturalarni ifodalash;
- kimyoviy masalalarning yarimempirik uslublari yordamida yechilishi;
- Ab initio – noempirik kvant kimyoviy hisob uslublari;
- Ab initio kvant kimyoviy hisob uslublari masalalar yechish;
- kimyoviy birikmalarning xossalari va elektron tuzilishi;
- kimyo va farmatsevtika tadqiqotlarida QSAR va QSPR tahlil uslublari ishlatilishi.

Kursni o'rganishdan hosil qilinadigan asosiy ko'nikmalar:

- molekula tuzilishining fazoviy ko'rinishi;
- organik birikmalar fizik-kimyoviy xossalarini ularning kimyoviy tuzilishi asosida bashoratlash va kimyoviy birikmalar ma'lumotlar bazasi tizimlarini boshqarish;
- kvant kimyosi;
- klassik mexanika: molekulyar mexanika, molekulyar dinamika, Broun dinamikasi, Monte-Karlo usullariga asoslangan molekula geometrik tuzilishi, statistik va dinamik xarakteristikalarini hisoblash usullari.

Kursni o'rganishda asosiy e'tibor nafaqat masalaning nazariy asoslanishiga qaratilmasdan, balki ularning amaliyotda qo'llanilishiga ham asosiy e'tibor qaratiladi. Ushbu vazifalarni bajarishda kompyuterlarning dasturiy ta'minotlari muhim o'rinni egallaydi.

Ma'lumki, bir tomondan matn va grafiklar bilan ishlash uchun umumiy dasturiy majmualar (Microsoft Office, ABBYY FineReader, Adobe Reader, WinDjView, Adobe Photoshop, CorelDRAW, ACDSee, Origin va boshqalar) ishlatilsa, boshqa tomondan esa murakkab hisoblashlarni amalga oshirish uchun ishlatiladigan va obyektlar ko'rinishini osonlashtiruvchi ixtisoslashgan dasturlar, hamda moddalar identifikatsiyasini amalga oshirishda

qo'llaniladigan va o'zida turli moddalar parametrlarini o'zida mujassamlashtirgan dasturlar (ChemDraw, Isis/Draw, ChemBio-Draw, HyperChem 6.0, Atomic Models v1.0, MOPAC, GAUSSIAN va boshqalar) ishlatiladi. Tadqiqotlar uchun mo'ljallangan asbob-uskunalar (YaMR-, IQ-spektrometrlar, yorituvchi va skanerlovchi elektron mikroskoplar, xromatograflar, xromato-mass-spektrometrlar va boshqalar) bilan ishlashga mo'ljallangan dasturiy ta'minotlar ham ixtisoslashgan dasturlardir.

Elektron-hisoblash texnikasining rivojlanishi turli soha tadqiqotchilariga «qo'lda» hisoblanishi mumkin bo'lmagan hisoblashlarni bajarish imkonini berdi. Bu esa tekshiriladigan hodisalarni yanada aniqroq va sifatli tadqiq etishga sharoit yaratdi.

Molekulyar sistemalar tuzilishi va xossalarini hisoblash uchun kvant-kimyoviy nazariyalardan foydalanish yuqori tezlikda ishlovchi hisoblash texnikasini talab etadi. Bunday masalalarni yechishda quvvatli EHM lardan tashqari ushbu maqsadlar uchun qo'llaniladigan dasturiy ta'minot ham muhim o'rin egallaydi. Hozirgi kunda mavjud bo'lgan dasturiy majmualardan quyidagilarini ajratish mumkin: *GAMESS*, *Gaussian*, *Dalton* va *NWChem* dasturiy komplekslari, *HyperChem*, *ChemOffice*, *PRIRODA*.

1.1. GAMESS dasturi (Programma GAMESS)

General Atomic and Molecular Electronic Structure System — atom va molekulyar strukturalarni hisoblashga mo'ljallangan umumiy tizim. Bugungi kunda GAMESS dasturining uchta versiyasi mavjud bo'lib, ular AQSH (US), Angliya (UK) va Rossiyada (PC) qo'llab-quvvatlanadi va yangilanib boriladi. GAMESS-PC ning asosiy o'ziga xos ustunligi uning boshqa kvant-kimyoviy dasturlarga nisbatan katta tezlikda ishlashi. Bu esa murakkab molekulalarni tekshirishda juda muhimdir. Lekin bugungi kunda funksiyalari ko'p bo'lgani (lekin sekin ishlovchi) versiya GAMESS-US dir.

GAMESS dasturining ba'zi imkoniyatlari quyida keltirilgan:

1) RHF, UHF, ROHF, GVB va MCSCF yaqinlashuvlarida kelishilgan maydon usulida molekulyar to'liq funksiyani hisoblash imkoniga ega;

2) Klasterlar va funksional zichlikka bog‘liq holda g‘alayonlanish nazariyasi (teoriya vozmusheniy), konformatsion o‘zaro ta’sirga asoslanib elektron korrelyatsiyasi energiyasini hisobga oladi.

3) MNDO, AM1 va PM3 Yarimempirik usullarda hisoblashlarni amalga oshirish imkoniyati mavjud;

4) Analitik gradiyentlarni qo‘llab molekula geometriyasini maqbullashtirish, o‘tish holatini izlashni avtomatlashtirish imkoniyatiga ega;

5) Tebranish masalalarini yechish – IQ – va kombinatsiyali sochilish spektrlarining valent tebranishlari chastotalarini hisoblash imkoniyatiga ega;

6) Dipol momenti, elektrostatik potensial, elektron va spin zichligi, Malliken va Lyovdin bo‘yicha joylashishni analiz qilish kabi molekulyar xossalarni hisoblash imkoniga ega;

7) Erituvchi ta’sirini modellashtirish imkoniga ega.

1.2. GAUSSIAN dasturi (Programma GAUSSIAN)

Hozirgi kunda Gaussian dasturiy majmuasi eng keng tarqalgan kvant-kimyoviy hisoblashlarni amalga oshiruvchi vositalardan biridir. Buning asosiy sababi unda ko‘plab kvant-kimyoviy usulning mujassamligi, yuqori samaraga ega ekanligi va foydalanuvchi interfeysining qulayligidir.

G98 va G03 dasturlar majmuasining asosiy imkoniyatlari:

1) Molekulyar mexanika, yarimempirik yaqinlashuvlar, chegaralangan va chegaralanmagan Xarri-Fok usullarida tekshirilayotgan sistema energiyasi hisoblash va strukturasi maqbullashtirish;

2) Korrelyatsiya energiyasini hisobga olish usullari keng qo‘llanilgan – g‘alayonlar nazariyasi, bog‘langan klasterlar, konfiguratsion o‘zaro ta’sirlar, zichlik funksionali o‘zaro kelishilgan ko‘p konfiguratsiyali usullar uchun analitik gradientlar bilan energiyani hisoblash va strukturani maqbullashtirish imkoniyati mavjud;

3) prof. Morokuma va boshqalar tomonidan rivojlantirilgan *molekulalarni parsionlash uslubiyati* – **ONIOM** hisobiga juda katta bo‘lgan molekulyar tizimlarni ham modellashtirish imkoniyati

mavjud. Unga ko'ra molekulyar tizimlar 3 ta sohaga bo'linadi. Ularda hisoblash aniqligining to'liq darajasi qaraladi;

4) RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 va CASSCF usullari uchun kuch konstantalarini analitik hisoblaydi;

5) Molekula keng ko'lamdagi spektrlarini, shu bilan bir qatorda termokimyoviy parametrlar va Yadro magnit rezonansi (YaMR) kimyoviy siljishlarini hisoblash imkoniyati mavjud;

6) Tekshiriladigan tizim xossasiga erituvchi ta'sirini hisobga oladi.

Dalton va NWChem dasturiy komplekslari (Programmnie kompleks Dalton i NWChem). Ushbu dasturiy komplekslar Unix-tizimi uchun (Linux, Mac OS va h.z.) yaxshi funktsionallikka ega va erkin tarqatiladi.

Dalton dasturining farq qiladigan tomonlari:

1) Dastlabki matn sifatida tarqatiladi;

2) 64-bitli protsessorlar va operatsion sistemalar qo'llab-quvvatlaydi;

3) Hisoblar yaxshi masshtablanadi, samarali parallellanadi;

4) Relyativistik omillar hisoblanadi;

5) Molekula xossalarini hisoblashda elektron korrelyatsiyaning o'ziga hos tomonlarini bog'langan klasterlar nazariyasi va ko'p determinantli yondashuv yordamida ixtisoslashtiradi.

1.3. HyperChem dasturi (Programma HyperChem)

Dastur o'zida birikmalarning 3D-strukturalarini vizualizatori funksiyasini hamda kvant-kimyoviy hisoblashlarni amalga oshirish imkoniyatlarini o'zida mujassamlashtirgan.

Molekulyar dinamika va Yarimempirik usullar bilan bir qatorda ikkinchi tartibli g'alayonlanish nazariyasi va funktsional zichliklar bilan elektron korrelyatsiyasini hisobga olish amalga oshirilgan.

Dasturning yutug'i sifatida unda molekula dastlabki geometriyasini berilishini yengillashtiruvchi molekulyar fragmentlar keng katalogining hamda hisoblashlarni bajarish davomida molekula geometriyasining maqbullashtirilishini nazorat qilish imkoniyatining mavjudligini (maqbullashtirishdagi barcha o'zgarishlar display

ekranida to'xtovsiz tasvirlanadi) ko'rsatish mumkin. Lekin undagi qator kamchiliklar mazkur dasturni tadqiqotchining asosiy quroli sifatida foydalanishga tavsiya etish imkon bermaydi. Ular quyidagilar:

1) Kompyuter resurslaridan samarasiz foydalanish, shu bilan bir qatorda ko'p vaqt yo'qotilishiga olib keladigan molekulyar tizimlar geometriyasini maqbullashtirishni tashkil etish;

2) Tanlanadigan bazis to'plamlari va elektron korrelyatsiyasini hisobga oluvchi usullarning chegaralanganligi;

3) Molekulyar tizim dastlabki geometriyasini Z-matritsalar shaklida berilgandagina simmetriyani hisobga olish imkoniyati mavjud. Bu esa molekulyar strukturalarni interfaol tuzish bahosini anchaga kamaytiradi.

1.4. PRIRODA dasturi (Programma PRIRODA)

Ushbu kvant-kimyoviy dastur ko'p sig'imli molekulyar model-lashtirishning original amalga oshirilishiga misoldir. PBE funksional zichlik usuli yordamida uch eksponentsialli bazis to'plami bilan chatishtirilgan holda hisoblash vaqti N^4 o'rniga N^3 ga tushirilgan. DFT bilan bir qatorda g'alayonlanish va bog'langan klasterlar nazariyalari amalga oshirilgan, Dannning korrelyatsion-kelishilgan va relyativistik tuzatishlarni hisobga oluvchi psevdopotensialli bazislarni hisobga olish imkoniyati mavjud.

Dasturning kamchiligiga foydalaniladigan hisoblash uslu-biyatlarining «qovushmasligi» ni jumladan bazislar to'planiga diffuz qobiqlar yoki qo'shimcha qutblanish funksiyalarini qo'sha olmas-likni kiritish mumkin.

Shunday dasturiy vositalar komplekslaridan yana biri ChemOffice (CambridgeSoft Corporation firmasining mahsuloti) dir. Ushbu dasturiy majmua bugungi kunda eng ko'p tarqalgan dasturlardan biri bo'lib, quyidagi 4 ta alohida dasturlarni o'z ichiga olgan:

- «Kimyoviy muharrir» CS ChemDraw – an'anaviy kimyoviy formulalar muharriri vositasi;
- ixtisoslashgan ma'lumotlar bazasi muharriri CS ChemFinder – kimyoviy birikmalar strukturasi yaratish, tahrirlash va ma'lumotlar bazasini boshqarish uchun mo'ljallangan;

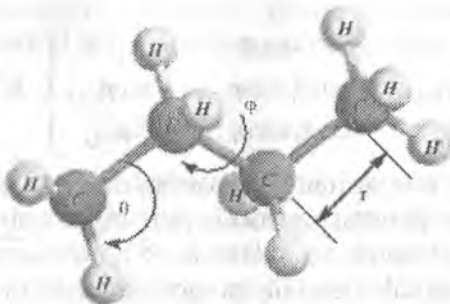
- CS Chem3D dasturi – kimyoviy birikmalar fazoviy modellarini ko‘rish, kompyuter modellashtirish va hisoblashlar uchun mo‘ljallangan;
- CS Table Editor jadval muharriri – CS ChemD dasturida ishlatiladigan jadval ma’lumotlarini ko‘rish va tahrirlash uchun muljallangan.

Nazorat savollari

1. *Kimyoviy birikmalarning tuzilishi va xossalari matematik modellash fanining predmeti nimadan iborat?*
2. *Kimyoviy birikmalarning tuzilishi va xossalari matematik modellash fanining oldida qanday vazifalar turadi?*
3. *Kimyoviy birikmalarning tuzilishi va xossalari matematik modellash fani qanday ahamiyatga ega?*
4. *Qanday kvant-kimyoviy dasturlarni bilasiz?*
5. *GAMESS dasturi yordamida qanday vazifalar bajariladi?*
6. *Gaussian dasturi yordamida qanday vazifalar bajariladi?*
7. *HyperChem dasturi boshqa dasturlardan qaysi jihatlari bilan farq qiladi?*
8. *ChemOffice qanday tashkiliy qismlardan tashkil topgan va ular qanday vazifalarni bajaradi?*
9. *PRIRODA dasturi yordamida qanday vazifalar bajariladi?*

II. MOLEKULAR MEXANIKA

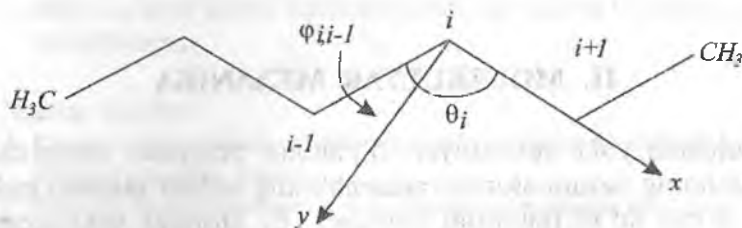
Molekula yoki molekulyar to'planlar potensial energiyasini hisoblashning asosini atomlar ansamblining additiv sxemasi tashkil etadi. Unga ko'ra potensial energiya (E) atomlar yoki atomlar guruhlar juftlarining o'zaro ta'sirlari energiyalarining yig'indisi sifatida qaraladi. Turli o'zaro ta'sirlar ichida valent bog'langan va valent bog'lanmagan atomlarning o'zaro ta'sirlari ajratiladi. Chunki, valent o'zaro ta'sirlar qaraladigan kimyoviy bog'lanishga yaqin joylashgan atomlar va bog'ning yo'nalganligi hisobga olinadi. Shuning uchun ham ularni ifodalash uchun molekula tashkil etuvchi atomlarining joylashishini umumlashgan koordinatalar deb ataluvchi dekart koordinata sistemasiga (1-rasm) o'tkazish qulaydir. Bunda atomlar orasidagi masofa (r), valent burchagi (θ) va ichki aylanishning qirra burchagi (φ) ifodalanadi.



1-rasm. Molekuladagi atomlarning umumlashgan koordinatalari.

Potensial energiyani aniq hisoblashlarda atomlarning dekart koordinatalarini umumlashgan koordinatalar orqali ifodalash lozim. Buning uchun lokal (mahalliy) tizimdagi i – bog' bilan bog'langan atomlarning koordinatalari ifodalanadi (x o'qi i - va $i+1$ – atomning

bog'i yo'nalishida yo'nalgan, y o'qi $i, i-1, i+1$ tekisligida yotadi, z o'qi xy tekisligi bilan o'ng koordinatlar tizimini hosil qiladi). Koordinataning lokal tizimi 2-rasmda berilgan:



2-rasm. Koordinataning lokal tizimi.

Umumlashgan koordinatalarga o'tilgandan keyin barcha atomlarning koordinatalarini molekular atomlar ining boshlang'ich skeletlarini bir xil tizimda ifodalash uchun ularni matritsali qayta o'tkazish orqali olish mumkin. Agar i -tizimdagi atomlarning koordinatalari x_i bo'lsa, u holda ularni $i-1$ - tizimga o'tkazish qayta o'tkazish orqali amalga oshiriladi:

$$x_{i-1} = A_i x_i + B_i \quad (1)$$

Bunda

$$A_i = \begin{pmatrix} -\cos \theta_i & -\sin \theta_i & 0 \\ \sin \theta_i \cos \varphi_{i-1,i} & -\cos \theta_i \cos \varphi_{i-1,i} & -\sin \varphi_{i-1,i} \\ \sin \theta_i \sin \varphi_{i-1,i} & -\cos \theta_i \sin \varphi_{i-1,i} & \cos \varphi_{i-1,i} \end{pmatrix}, \quad B_i = \begin{pmatrix} r_{i-1,i} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Molekulaning muvozanatdagi konfiguratsiyasi potensial energiyaning minimal qiymatiga javob beradi. Agar potensial energiya atomlar orasidagi masofa va valent bog' deformatsiyasiga bog'liq bo'lgan darajali tashkil etuvchilarga ajratilsa, noldan farq qiladigan birinchi had kvadratik bo'lishi kerak, ya'ni:

$$E_1 = K_s(r - r_0)^2 + K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (2)$$

bunda K_s va K_θ - mos ravishda valent bog'ining cho'zilishi va valent burchagining egilishiga javob beradigan kuch doimiylari;
 r_0 - umumlashgan bog'lar orasidagi masofa (bog' uzunligi):

θ_0 — umumlashgan bog' burchagi.

(2)-formula bilan ifodalangan potensial energiya atomlarning valent va deformatsion garmonik tebranishlariga mos keladi. Temperatura ko'tarilishi bilan atomlarning harakati garmonik tebranishga kam o'xshash bo'ladi. Potensial energiyaning atomlar orasidagi masofaga bog'liqligini bog' uzilganga qadar Morze potentsiali bilan kerakli aniqlikda ifodalash mumkin. Potensial funksiyani ifodalashning boshqa empirik ko'rinishlari (modellari) ham mavjud. Ular EHM da o'tkaziladigan amaliy hisoblashlarda qo'llanilmaydi, Chunki eksponentani hisoblash darajani hisoblashga qaraganda ko'p vaqtni talab qiladi.

Shuning uchun ham garmonik yaqinlashuvga qaraganda deformatsiya potensial energiyasini hisoblash aniqligini oshirish uchun potensial funksiyaning darajali hadlarga bo'lish ko'paytiriladi. Valent bog'ining deformatsiyasi uchun uchinchi va to'rtinchi darajali hadlari bo'lgan funksiya, valent burchagi uchun esa oltinchi tartibli tuzatishli funksiya ishlatiladi:

$$E_S = K_{1S}(r - r_0)^2 + K_{2S}(r - r_0)^3 + K_{3S}(r - r_0)^4 \quad (3)$$

$$E_B = K_{1B}(\theta - \theta_0)^2 + K_{2B}(\theta - \theta_0)^6 \quad (4)$$

Bundan tashqari egilish-cho'zilish tuzatgichi yordamida o'zgaruvchilar o'rtasidagi o'zaro ta'sir, ya'ni molekuladagi valent burchagining o'zgarishi bilan atomlar orasidagi masofaning o'zgarishi hisobga olinadi:

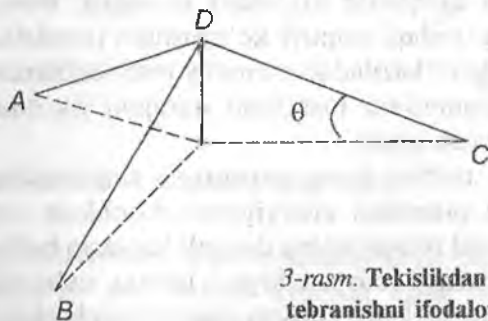
$$E_{SB} = K_{SB}(r - r_0)(\theta - \theta_0) \quad (5)$$

Molekula potensial energiyasining burchak ichki aylanishi φ ga bog'liqligi qaraladigan bog'ga ulangan atomlar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarni hisobga oladi. Bu funksiya davriy bo'lishi mumkinligini hisobga olib, uni Furiye qatoriga bo'lingan holda ifodalash mumkin. Amaliyotning ko'rsatishicha Furiye qatorining uchta hadi ko'pgina atomlar guruhlarining potensial funksiyalarini aniq ifodalash uchun yetarli:

$$E_\varphi = \frac{V_1}{2}(1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \quad (6)$$

bunda V_1, V_2, V_3 – qaraladigan bog‘ga bog‘langan atomlarning turiga bog‘liq bo‘lgan parametrlar.

Agar atom sp^3 gibridlashgan holatda bo‘lsa, u holda tekislikdan tashqaridagi tebranish ham hisobga olinadi. Uni markaziy atom D ni ABC atomlar tekisligidan uzoqlashish burchagi θ bilan xarakterlash mumkin (3-rasm):



3-rasm. Tekislikdan tashqaridagi tebranishni ifodalovchi sxema.

Tekislikdan tashqaridagi tebranishni hisobga oluvchi potensial funksiya sifatida deformatsion tebranish uchun berilgan (4) ni (5) tuzatish bilan faqat berilgan gruppada atomlari tekislikdan tashqaridagi tebranishiga mos keluvchi egilish doimiysini hisobga olgan holda qo‘llash mumkin.

Molekulyar assotsiatning umumiy potensial energiyasini barcha molekulalardagi barcha atomlar guruhlariga valent energiyalari va valentli bo‘lmagan o‘zaro ta’sirlar ulushlarining yig‘indisi sifatida ifodalash mumkin:

$$E = \sum_{\text{bog'lar}} E_S + \sum_{\text{burchaklar}} E_B + \sum_{\text{burchaklar}} E_{SB} + \sum_{\text{qirralar burchaklari}} E_\varphi + \sum_{\text{atomlar juftlari}} E_{NB} \quad (7)$$

Formuladagi birinchi to‘rtta hadlarning yig‘indisi valent o‘zaro ta’sirdagi barcha atomlar guruhlariga bo‘yicha, keyingi hadlar esa – valent bog‘lanmagan atomlarning barcha juftlari bo‘yicha hisoblanadi. Potensial energiya boshqa tomondan *sterik energiya* ham deb ataladi. Uning absolyut (mutlaq) qiymati chegaraviy fizik ma’noga ega bo‘ladi va kvant kimyosi usullari bilan hisoblangan molekulaning to‘liq energiyasi bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri solishtirish

mumkin emas. Shu bilan bir qatorda bir molekula turli konformerlarining yoki bir sinfga taalluqli bo'lgan turli tuzilishdagi molekularning sterik energiyalarini solishtirishda ma'no bo'ladi.

Valentli bo'lmagan o'zaro ta'sirlarning potensial funksiyalarini ikki guruhga, ya'ni Van-der-Vaals va elektrostatik o'zaro ta'sirlarga ajratish mumkin. Molekulyar mexanikada Van-der-Vaals o'zaro ta'sirning potensial funksiyasi sifatida ko'pincha Lennerd-Djons potentsiali ishlatiladi:

$$E_1(r) = -A_1r^{-6} + B_1r^{-12}, \quad (8)$$

bunda r — atomlar orasidagi masofa; A_1 va B_1 — berilgan atomlar tipiga bog'liq bo'lgan konstantalar.

Bu potensial ikki parametrlidir. Shuning uchun ham ular barcha ko'rinishdagi valentli bo'lmagan o'zaro ta'sirlarni ifodalayvermaydi. Ushbu ta'sirlarni yanada aniqroq ifodalashda modifikatsiyalangan uch o'lchamli Bukingem potentsalidan («6-exp» potentsiali) foydalaniladi:

$$E_2(r) = -A_2r^{-6} + B_2 \exp(-Cr). \quad (9)$$

Bukingem potentsiali ko'pgina holatlarda uchinchi parametrdning qo'shilishi hisobiga tajribada olingan natijalar bilan mos kelishiga va qoniqarli natijalar olinishiga qaramasdan amaliy hisoblashlarda «6-12» potentsial funksiyasidan (8-tenglamadan) foydalanishni afzal ko'radi, chunki eksponentani hisoblash uchun ko'p mashina vaqti talab etiladi. Turli ko'rinishdagi valentli bo'lmagan o'zaro ta'sirlar (dispersion, induksion) turli potentsial funksiyalar bilan ifodalashiga qaramasdan aniq hisoblashlarni o'tkazishda ular o'rtasidagi farq hisobga olinmaydi va barcha turdagi o'zaro ta'sirlar, shu bilan bir qatorda vodorod bog'i bir xil funksiya bilan, masalan, tajriba natijalaridan yoki kvant-kimyoviy hisoblashlardan aniqlangan parametrlar yordamida (9) tenglama bilan ifodalanadi.

Potensial energiyaning elektrostatik tashkil etuvchisi barcha hisoblashlarda muhim emas, lekin qutbli birikmalar uchun sezilarli ulush berishi mumkin. Zaryadlangan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir Kulon qonuni bilan ifodalanadi:

TerDU ARM
№

$$E_{qq} = \frac{q_1 q_2}{Dr}, \quad (10)$$

bunda q_1 va q_2 — birinchi va ikkinchi zarrachalarning mos ravishdagi zaryadlari; r — zarrachalar orasidagi masofa; D — molekulaning o'zi va erituvchi bilan ta'sirlashishi natijasida elektrik o'zaro ta'sirning kamayishiga bog'liq bo'lgan muhitning samarali dielektrik o'tkazuvchanligi. Atomlardagi zaryadlarni aniqlash masalasi yetarli darajada murakkab. Chunki atom nuqtali zaryadga ega emas va elektron zichlik katta hajmda tarqalgan. Dielektrik konstantani (D) aniqlash ham yanada murakkabdir. Ko'pgina hollarda dielektrik konstantani (D) aniqlash dielektrik o'tkazuvchanlik qiymatini o'lchash orqali baholanadi, atomlardagi zaryad miqdorini esa kichik molekulalar dipol momentlariga bo'lish yoki noempirik kvant-kimyoviy hisoblashlar natijasida aniqlanadi.

Dipollar, ya'ni qutblangan molekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlar quyidagi potensial funksiya orqali ifodalanishi mumkin:

$$E_{\mu\mu} = \frac{\mu_1 \mu_2 (\cos \chi - 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2)}{D_\mu r_{12}^3} \quad (11)$$

bunda μ_1 va μ_2 — birinchi va ikkinchi bog'lanishlarning mos ravishdagi dipol momentlari; r_{12} — bog'larni o'zaro bog'lovchi vektor; χ — bog'lar vektorlari orasidagi burchak; α_1 — r_{12} va μ_1 vektorlar orasidagi burchak; α_2 — r_{12} va μ_2 vektorlar orasidagi burchak; D_μ — samarali dielektrik doimiysi.

Ba'zi hisoblashlarda «zaryad-zaryad» va «dipol-dipol» o'zaro ta'sirdan tashqari «zaryad-dipol» o'zaro ta'sir ham quyidagi potensial funksiya yordamida hisobga olinadi:

$$E_{q\mu} = \frac{q\mu \cos \alpha}{r_{q\mu}^2 \sqrt{D_\mu D_q}}$$

bunda $r_{q\mu}$ — bog' o'rtasidagi q zaryad bilan dipol momenti μ ni bog'lovchi vektor uzunligi; α — bog' dipol momenti vektori bilan bog' o'rtasini zaryadni bog'lovchi vektor orasidagi burchak.

Elektrik o'zaro ta'sirlarga o'xshab bo'linmagan elektron juftlarining (BEJ) o'zaro ta'siri ham hisobga olinadi. Energiyada bu ulush molekula konformatsiyasining barqarorligi turli atomlar

bo'linmagan elektron juftlarining (BEJ) o'zaro itarilishidan buzilgan holatlarda hisobga olinadi. Bu o'zaro ta'sirlarning tabiati kvant-kimyoviydir va elektronlarning o'zaro, elektronlarning yadro bilan va yadrolarning o'zaro ta'siri bilan bog'liq. Shu bilan bir qatorda bo'linmagan elektron juftlarining o'zaro ta'sirini empirik sxema doirasida elektrostatik potensialni oson modifikatsiyalab, bo'linmagan elektron juftlarning o'zaro ta'siri uchun potensial funksiyani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$E_{AP} = \frac{Sq_i q_j}{r_{ij}}, \quad (12)$$

bunda q_i, q_j — i va j atomlar bo'linmagan elektron juftlarining samarali zaryadlari; r_{ij} — ular orasidagi masofa; S — quyidagi ko'rinishdagi tuzatish koeffitsienti.

$$S = \begin{cases} r_{ij} \geq r_m \text{ da } 1 \\ rij < r_m \text{ da } ar_{ij}^2 + br_{ij} + c \end{cases}, \quad (13)$$

bunda r_m — kritik qiymat; a, b va c — koeffitsientlar, ulardan ikkitasi chegara shartlari asosida hisoblanadi: $r_{ij}' = r_m$ da potensial va uning birinchi hosilasi uzilishga ega bo'lmazligi kerak.

Valentli bo'lmagan o'zaro ta'sir rasmiy jihatdan cheksiz masofada qaraladi. Lekin amalda masofa uzayishi bilan u keskin kamayadi va ko'p atomli molekulada valentmas o'zaro ta'sir energiyasiga ulushni faqat yaqin joylashgan atomlar beradi. Shuning uchun ham hisoblashlarni qisqartirish uchun valentli bo'lmagan o'zaro ta'sir energiyasini hisoblashda barcha atomlarni emas, balki faqat tanlangan atomlardan kritik qiymatdan katta bo'lmagan masofada joylashgan atomlarni olish maqsadga muvofiq. Juda ham uzoqda joylashgan atomlarning valentli bo'lmagan o'zaro ta'sir energiyasini nolga teng deb olish mumkin. Ushbu tartibda bajarilgan ishga valentli bo'lmagan o'zaro ta'sir potensialini «kesish» deyiladi va u mingdan ziyod atomlardan tashkil topgan, masalan, polimer sistemalar uchun energiyani hisoblashni sezilarli darajada tezlatishga olib keladi. Valentli bo'lmagan o'zaro ta'sir potensialini «kesish»ni bajarishda ma'lum qiyinchiliklarga duch kelish mumkin. Jumladan, kesish nuqtasida potensial energiya funksiyasi uzilish bo'ladi. Bu

esa energiyani minimallashtirish yoki molekulyar dinamika algoritmidagi chetga chiqishga olib kelishi mumkin. Ushbu muammoni bartaraf etish uchun potensialni «kesish» «o'zgartiruvchi» deb ataladigan funktsiya yordamida bajariladi. Unda energiya funktsiyasi qiymatidan kesish nuqtasidagi nol qiymatga asosiy o'tish amalga oshiriladi. Bunday o'tish funktsiyalari sifatida amalda polinomlar ishlatiladi. «Kesish» ni qo'llanilishiga misol tariqasida dastlabki funktsiya (E_{NB}) yordamida hisoblanadigan valentli bo'lmagan o'zaro ta'sir funktsiyasini (E'_{NB}) ko'rsatish mumkin:

$$E'_{NB} = E_{NB} F_{cat} \quad (14)$$

bunda F_{cat} – «kesish» funktsiyasi quyidagicha hisoblanadi:

$$F_{cat} = \begin{cases} r_{ij} < r_{ij}^{on} & da \ 1 \\ r_{ij}^{on} \leq r_{ij} < r_{ij}^{off} & da \ \frac{(r_{ij}^{off} - r_{ij})^2 (r_{ij}^{off} + 2r_{ij} + 3r_{ij}^{on})}{(r_{ij}^{off} - r_{ij}^{on})^3} \\ r_{ij} \geq r_{ij}^{off} & da \ 0 \end{cases} \quad (15)$$

bunda r_{ij}^{on} va r_{ij}^{off} masofaning berilgan qiymatlari.

Ushbu holatda $r_{ij}^{on} \leq r_{ij} < r_{ij}^{off}$ oralig'ida «kesish» beshinchi tartibli polinom yordamida amalga oshiriladi.

Molekulyar sistemalarning potensial energiyasini hisoblashning qarab chiqilgan sxemasi molekulyar mexanikadagi ko'pgina zamonaviy kuch maydonlari uchun umumiy hisoblanadi. Eng ko'p tarqalgan kuch maydoni Elindjer tomonidan ishlab chiqilgan MM2 kuch maydonidir. U Chem3D dasturida asos sifatida ishlatiladi. HyperChem dasturida hisoblashlar bir necha kuch maydonlari yordamida amalga oshirilishi mumkin. Ular atroflicha quyida bayon etilgan. Turli kuch maydonlari parametrlardagi farqlardan tashqari potensial funktsiyalar qismlarini hisoblash, hamda molekula uglevodorod qismini bo'laklarga bo'lish (fragmentlash) darajasida ham farq qiladi. Shunga bog'liq holda kuch maydonlari CH_2 – guruhdagi vodorod atomlarini yaqqol hisobga oladigan (All Atom

Force Fields) va CH_2 – guruhni bir atom sifatida qaraydigan (United Atom Force Fields) larga bo‘linadi. Keyingi turdagi kuch maydoni asosan polimerlar va biopolimerlarda qo‘llaniladi. Berilgan sistemalarda o‘lchami katta bo‘lgan molekularlar tekshirilganligi uchun CH_2 – guruhning qo‘pol ifodalanishi mashina vaqtini keskin tejashga olib keladi va natijada o‘rganiladigan sistema o‘lchamini oshirish imkoniyati paydo bo‘ladi.

2.1. Chem3D da molekulyar mexanika va molekulyar dinamika

Molekulyar mexanika va molekulyar dinamikani Chem3D dasturida hisoblash uchun dastur menyusida MM2 bandi bor. Unda esa molekulyar sistema geometriyasini maqbullashtirish uchun *Minimize Energy* va molekulyar dinamika algoritmini ishga tushurish uchun *Molecular Dynamics* buyruqlari bor.

2.1.1. Kuch maydonining potensial funksiyalari

Chem3D dasturida kengaytirilgan va modifikatsiyalangan MM2 kuch maydoni ishlatilgan. Kuch maydoni potensial funksiyalarini modifikatsiyalash asosan Pander ishlaridan foydalanishga asoslangan. Undan tashqari Chem3D dasturi mualliflari og‘ir atomlar uchun yangi parametrlar, noma‘lum bo‘lgan atomlar uchun esa parametrlarni baholashning evristik algoritmini qo‘shishgan.

Valent bog‘larning cho‘zilish energiyasi. MM2 kuch maydonida valent bog‘larning cho‘zilish energiyasi garmonik yaqinlashuv qo‘llanilib quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$E_{\text{str}} = 71,94 \sum_{\text{bog'lar}} K_S (r - r_0)^2$$

bunda 71,94 – energiyani kkal/mol da hisoblash uchun sonli koeffitsient; K_S – bog‘ning qattqlik parametri; r_0 – atomlararo muvozanatdagi masofa.

Ushbu parametrlarning qiymatlari Elindjir tomonidan turli atomlar juftlari uchun (C-C, C-N, C-O va boshqalar) tebranish

spektrlari bo'yicha olingan tajriba natijalari asosida hisoblangan. Agar molekullarning muvozanat konfiguratsiyalarini topish lozim bo'lsa masala hal etiladigan bo'lsa, u holda garmonik yaqinlashuv o'rinni. Lekin molekulyar-dinamik hisoblashlarda, ayniqsa yuqori temperaturalarda u aniqmas natijalarni beradi. Shuning uchun ham Chem3D dasturda potensial energiyaning uchinchi va to'rtinchi darajali hadlarini hisobga oladigan ifoda ishlatiladi, ya'ni:

$$E_{str} = 71,94 \sum_{bog'lar} K_s ((r - r_0)^2 + CS(r - r_0)^3 + QS(r - r_0)^4). \quad (17)$$

Formuladagi CS va QS parametrlar tajriba natijalarida turli atomlar guruhlar uchun hisoblangan bo'lib, ularning qiymatlari Chem3D dasturining parametrlar bazasida berilgan. Noma'lum atomlar guruhlar uchun parametrlar evristik algoritm yordamida topiladi. Foydalanuvchi parametrlarni tahrir qilish imkoniyatiga ega. Tinch turgan holatda hisoblashlar (17) formula bo'yicha ma'lumotlar bazasida saqlanadigan parametrlardan foydalangan holda bajariladi. Agar unga CS va QS parametrlarning qiymatlari nolga teng deb berilsa, u holda hisoblashlar Elindjerning MM2 parametrlashtirishi beradigan natijalarga ekvivalent bo'ladi.

Valent burchaklari deformatsiyasining energiyasi. MM2 parametrlashtirishining haqiqiy variantida valent burchaklari energiyasini hisoblash xuddi bog'larning cho'zilishidagi garmonik yaqinlashuv kabi hisoblanadi:

$$E_{bend} = 0,02191418 \sum_{burchaklar} K_b (\theta - \theta_0)^2, \quad (18)$$

bunda 0,02191418 — energiyani kkal/mol da hisoblash uchun sonli koeffitsient; K_b — burchakning qattqlik parametri; θ_0 — burchakning muvozanatdagi qiymati. Ushbu parametrlarning qiymatlari Elindjer tomonidan C-C-C, C-O-C, C-C-N kabi guruhlar uchun tajriba natijalari asosida hisoblangan va Chem3D dasturining parametrlar bazasida mavjud. Har qanday uchta atomlar bog' burchaklarining muvozanatdagi qiymati markaziy atomning qaysi boshqa atom bilan bog'langanligiga bog'liq. Uglerod atomi uchun uchta variant mavjud: CH₂, CRH, CR₂. Birinchi yozuv C atomi ikkita vodorod atomlari bilan bog'langanligini bildiradi (masalan, propanda C-C-C bog'i uchun). Ikkinchi yozuv ikkita o'rinbosardan biri uglevorod

dorod radikal ekanligini ko'rsatadi (izobutandagi C-C-C bog'i). CR2 har ikkala o'rinbosar ham uglevdorod radikal ekanligini ko'rsatadi (2,2-dimetilpropan). Valent burchaklari uchun uchta parametrlar jadvali bor. Ular asosiy, uch hadli va to'rt hadli jadvallardir.

Yuqori temperaturalar uchun garmonik yaqinlashuvning qoniqarsiz natijalar berishi bog' burchagining qat'iy qiymatga ega bo'lmaganidir. Chem3D dasturida valent burchagining egilish energiyasidagi aniqlik oltinchi tartibli hadni qo'shish orqali amalga oshiriladi:

$$E_{bend} = 0,02191418 \sum_{burchaklar} K_b ((\theta - \theta_0)^2 + SF(\theta - \theta_0)^6). \quad (19)$$

SF ning qiymati tinch holat uchun 0,00000007 ga teng deb qabul qilingan. Agar parametrlar jadvalidagi bu qiymat nolga tenglashtirilsa, u holda hisoblash natijalari Elindjarning MM2 parametrlashi boyicha olingan natijalarga ekvivalent bo'ladi.

Qayrilish-cho'zilish tuzatgichi. Valent burchagi o'zgarganda bog' uzunligining o'zgarishini hisobga oluvchi tuzatgich barcha bog'lar va valent burchaklarining yig'indisi shaklida quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$E_{SB} = \sum_{burchaklar/bog'lar} \frac{1}{2} K_{SB} (r - r_0) (\theta - \theta_0). \quad (20)$$

Turli atomlar birlashmalari uchun K_{SB} parametrlari Chem3D dasturining parametrlar bazasida berilgan.

Yassilikdan tashqaridagi deformatsiyani hisobga oluvchi tuzatgich trigonal yassi struktura (3-rasm) hosil qiluvchi barcha atomlar guruhlarining yig'indisi ko'rinishida quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$E_{OOP} = \sum_{guruhlar} K_B ((\theta - \theta_0)^2 + SF(\theta - \theta_0)^6). \quad (21)$$

Ichki aylanish energiyasi. Ichki aylanish energiyasini hisoblash uchun kosinus bo'yicha Furye qatoriga yoyilgan energiya funksiyasining uch hadini o'z ichiga olgan formula ishlatiladi:

$$E_{tor} = \sum_{bog'lar} \left(\frac{V_1}{2} (1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2} (1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2} (1 + \cos 3\varphi) \right) \quad (22)$$

Bunda V_1 , V_2 , va V_3 parametrlarning qiymatlari har qaysi tipdagi burchaklar uchun (masalan, C-C-C-C, C-O-C-N va boshqalar) Chem3D dasturining parametrlar bazasida mavjud.

Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyasi. Chem3D dasturida Van-der-Vaals o'zaro ta'sir uchun kuch maydoni funksiyasi sifatida o'zida darajali va eksponensial hadlarni mujassamlashtirgan «6-exp» potentsiali qo'llaniladi. Darajali funksiya atomlarning uzoq masofadan tortilishlarni, eksponensial funksiya esa uzoq masofalardagi itarishlarni ifodalaydi:

$$E_{VDW} = \sum_i \sum_j \varepsilon (290000e^{\frac{12,5}{R}} - 2,25R^{-6}), \quad (23)$$

bunda $R = \frac{r_{ij}}{R_i + R_j}$, ε – «potensial o'ra» chuqurligini xarakterlovchi parametr; R_i va R_j – Van-der-Vaals radiuslarining qiymatlari, ularning yig'indisi barcha valent bog'lanmagan atomlar juftlari bo'yicha hisoblanadi.

Parametrlar jadvalida har bir atom uchun Van-der-Vaals radiuslarining qiymatlari va har bir atomlar jufti uchun parametrning qiymatlari saqlangan.

Hisoblash vaqtini qisqartirish maqsadida Van-der-Vaals potentsiali masofa 10 angstromdan katta bo'lganda beshinchi tartibli polinom yordamida «kesish» yo'li bilan hisoblanadi.

Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyasini hisoblash dasturi alohida-alohida ikki guruh atomlar (bir-biridan uchta valent bog'lari bilan ajratilgan va bir-biridan to'rt hamda undan ortiq valent bog'lari bilan ajratilgan atomlar guruhi) bo'yicha yig'indini hisoblaydi. Birinchi guruhga 1,4 VDW, ikkinchisiga esa 1,4 VDW mas o'zaro ta'sir deyiladi. Bunday bo'linish 1,4 VDW o'zaro ta'sirni valentli bo'lmagan o'zaro ta'sirga kiritilishi mumkinligi bilan izohlanadi. Chunki valent bog'i va burchagi bilan aniqlanadigan atomlar orasidagi masofa chegaralangan qiymatlarda o'zgarishi mumkin.

Elektrik o'zaro ta'sir energiyasi. Chem3D dasturida elektrik o'zaro ta'sir energiyasi uchta o'zaro ta'sirlar, ya'ni zaryad-zaryad, dipol-dipol va dipol-zaryadlar yig'indilari shaklida hisoblanadi.

Elindjerning MM2 kuch maydoniga dipol-zaryad o'zaro ta'sir kiritilmagan, Chem3D mualliflari esa uni dasturga kiritishgan. Har qaysi turdagi energiya barcha zaryadlangan atomlar va bog'lar dipol momentlarining yig'indilari shaklida hisoblanadi.

Zaryad-zaryad o'zaro ta'sir energiyasi:

$$E_{qq} = 332,05382 \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{D_q r_{ij}} \quad (24)$$

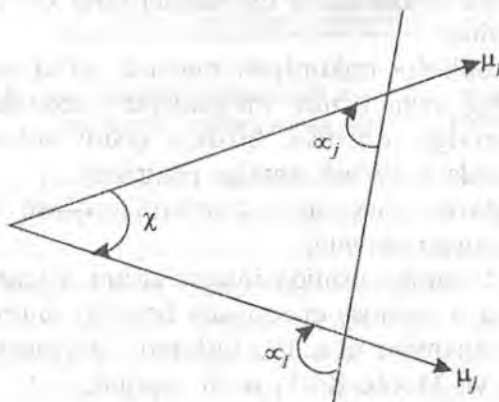
bunda 332,05382 – energiyani kkal/mol da hisoblash uchun sonli koeffitsient; q_i va q_j atomlardagi zaryadlar; D_q – muhitning samarali dielektrik o'tkazuvchanligi.

Dipol-dipol o'zaro ta'sir energiyasi:

$$E_{\mu\mu} = 14,388 \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \mu_j}{D_\mu r_{ij}^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j) \quad (25)$$

bunda 14,388 – energiyani kkal/mol da hisoblash uchun sonli koeffitsient; qolgan belgilashlar (11) formuladagiga o'xshash. Burchaklarni belgilashlar 4-rasmda keltirilgan sxemada tushuntirilgan.

Dipol-zaryad o'zaro ta'sir energiyasi:



4-rasm. Dipol-dipol o'zaro ta'sir energiyasini hisoblashda burchaklarni beigilash.

$$E_{q\mu} = 69,120 \sum_i \sum_j \frac{q_i \mu_j}{r_{ij}^2 \sqrt{D_q D_\mu}} (\cos \alpha_j) \quad (26)$$

bunda 69,120 – energiyani kkal/mol da hisoblash uchun sonli koeffitsient; qolgan belgilashlar (12) formuladagiga o‘xshash. Atomlardagi zaryadlar, bog‘larning dipol momentlari va dielektrik doimiylari qiymatlari parametrlarning bazasida saqlanadi.

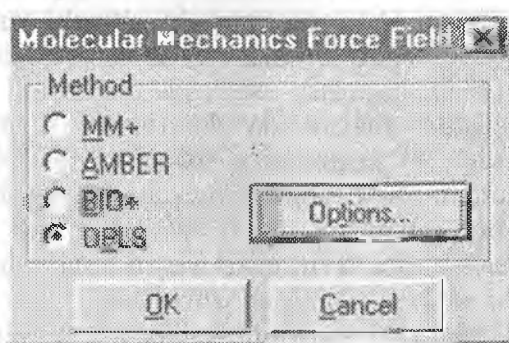
π – bog‘lar energiyasi. Tarkibida π – bog‘lari bo‘lgan molekulyar modellar uchun Chem3D dasturi orbitalar energiyasini Parizer-Parr-Popl (PPP) usulini qo‘llab hisoblaydi. Ushbu usul CNDO usulining o‘zginasi bo‘lib, unda barcha valent elektronlari uchun variatsiya masalasini yechish o‘rniga Xartri-Fok usuli faqat π – elektronlar uchun yechiladi, σ – AO lari esa qutblanmagan deb hisoblanadi va yadro tarkibiga kiritiladi. Hisoblashlar natijasida tarkibida π – elektronlar bo‘lgan bog‘lar tartibi hisoblanadi va bog‘lar uzunligi hamda kuch doimiylarining muvozanatdagi parametrlari tuzatiladi.

HyperChem dasturida molekulyar mexanika va molekulyar dinamika usullarida modellashtirishni keskin kengaytiradigan o‘ziga xos tomonlari bor bo‘lib, ular quyidagilardan iborat:

- kimyoviy birikmalarning turli sinflariga parametrlangan molekulyar mexanika kuch maydonlarining bir necha variantlari mavjud;
- «Aralash hisoblash» imkoniyati mavjud, ya’ni molekulyar modelning bir qism uchun molekulyar mexanika usulida hisoblash amalga oshirilsa, boshqa qismi uchun kvant-kimyoviy usulda hisoblash amalga oshiriladi;
- eritmalarni davriy chegaraviy shartlarni qo‘llash bilan modellashtirish imkoniyati mavjud;
- molekulyar dinamika usulida integrallashni o‘zgarmas temperaturada va o‘zgarmas energiyada bajarish mumkin;
- molekulyar dinamika usulidan tashqari Lanjenovskiy dinamikasi usuli va Monte-Karlo usuli mavjud;
- dinamik modellashtirish natijalari keyingi statistik qayta ishlashlar uchun qulay bo‘lgan holatda saqlanadi.

2.1.2. Molekulyar mexanikaning kuch maydonlari

Hisoblashlar uchun HyperChem dasturida quyidagi kuch maydonlaridan birini tanlash mumkin: MM+, AMBER, BIO+, OPLS. Kuch maydonini tanlash Setup menyuning Molecular Mechanics punkti tanlanganda ochiladigan Molecular Mechanics Force Field formasidan (5-rasm) tanlanadi. Options tugmasi har qaysi kuch maydonining ba'zi umumiy parametrlarini sozlash imkonini beradi: elektrik o'zaro ta'sirlarning hisoblash usuli, Van-der-Vaals potentsiallarini kesish radiuslari va boshqalar. Turli kuch maydonlari bir-biridan molekulyar model potentsial energiya va potentsial funksiyalar parametrlaridagi alohida ulushlarni hisoblash usuli bilan farq qiladi.



5-rasm. HyperChem dasturida molekulyar mexanika kuch maydonini tanlash uchun shaklning ko'rinishi.

MM+. Ushbu kuch maydoni HyperChem dasturida molekulyar mexanika kuch maydonining asosi hisoblanadi. Uning prototipi Chem3D dasturidagi kabi Elindjering MM2 kuch maydonidir. HyperChem dasturining mualliflari potentsial funksiya ko'rinishini aniqlab va yangi atomlar tiplari uchun parametrlarni qo'shib, uni jiddiy modifikatsiyalashdi. Parametrlarning ma'lumotlar bazasi tahrirlash uchun ochiq, Chunki foydalanuvchi parametrlarning qiymatlariga aniqlik kiritishi va ularni ma'lumotlar bazasiga kiritishi mumkin.

Valent burchaklari cho'zilishining potensial energiyasi uchun MM+ da uchinchi darajali hadlarga bo'lingan ifodalash ishlatiladi:

$$E_{str} = 71,94 \sum_{\text{bog'lar}} K_S ((r-r_0)^2 + CS (r-r_0)^3). \quad (27)$$

Bu esa molekula modeli geometriyasini maqbullashtirish uchun yetarli. Faqat amaliyotning ko'rsatishicha yuqori temperaturalarda molekulyar dinamik modellashtirishda uchinchi darajali hadning nogarmoniklik tuzatgichi sifatida qo'llanilishi yetarli emas. Chem3D dasturida valent bog'lanishlar deformatsiyasi energiyasini hisoblash uchun ishlatiladigan (7) ifoda molekulyar-dinamik modellashtirishda barqaror natijalarni beradi.

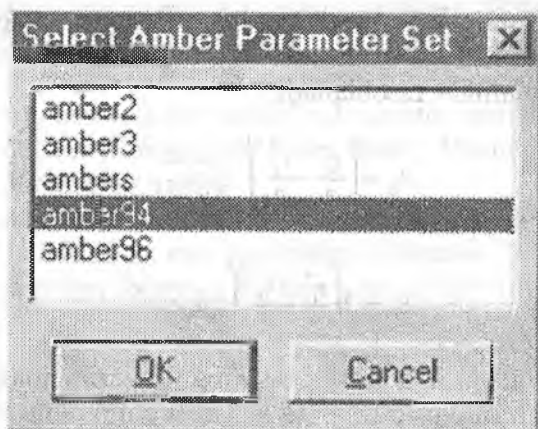
Valent burchaklar deformatsiyasi energiyasini hisoblash Chem3D dasturidagi (19 formula) kabi oltinchi tartibli tuzatish aniqligigacha hisoblaydi. Egilish-qayrilish tuzatgichi va ichki aylanish energiyasini hisoblash usullarida ahamiyatli farq yo'q.

MM+ kuchlanish maydonida elektrostatik o'zaro ta'sirlarni hisoblash uchun (25) formuladagi zaryad-zaryad o'zaro ta'siri hisobga olinmasdan, balki bog'larning dipol momentlariga asoslangan yondoshuv ishlatiladi.

Van-der-Vaals o'zaro ta'siri energiyasini hisoblashda Chem3D dasturidagi kabi «6-exp» potentsiali ishlatiladi.

AMBER. Ushbu kuch maydoni Kaliforniya universiteti professori Piter Kolman boshchiligidagi guruh tomonidan oqsillar va nuklein kislotalar strukturasi hisoblash uchun ishlab chiqilgan. Uning birinchi versiyasida atomlar guruhlarini birlashtirish prinsipi (-CH₂-guruhi bitta atom deb qaralgan) ishlatilgan, keying versiyalarida esa to'liq atomli modifikatsiya yaratilgan. HyperChem dasturida ushbu kuch maydonining turli modifikatsiyalariga o'tkazish imkoniyati mavjud. Buning uchun Setup menyusidan Select Parameter Set bandi tanlanib, Select Amber Parameter Set formasi yordamida AMBER modifikatsiyasi tanlanadi (6-rasm).

Ushbu kuch maydoni makromolekulalarni modellashtirish uchun maxsus yaratilganligi uchun ko'pgina quyi molekulyar organik birikmalar uchun mos holdagi parametrlar bo'lmaganligi uchun yaroqsiz.



6-rasm. HyperChem dasturidan AMBER kuch maydoni modifikatsiyasini tanlash formasi.

Bog‘lanishlar va valent burchaklari diformatsiyasi energiyalarining potensial funksiyalari AMBER maydonida garmonik yaqinlashuvlar bilan chegaralanadi, ya’ni:

$$E_{str} = \sum_{bog'lar} K_s ((r - r_0)^2). \quad (27)$$

$$E_{bend} = \sum_{burchaklar} K_b (\theta - \theta_0)^2. \quad (28)$$

Potensial funksiyalarning parametrlari *str.txt va *ben.txt tipidagi matn fayllarida bo‘ladi va zarurat bo‘lgan hollarda foydalanuvchi ularni tahrirlashi mumkin.

Burchak ichki aylanish va burchak o‘zgargandagi bog‘ uzunligidagi chetlanishga tuzatish uchun potensial funksiyalar MM+ kuch maydonidagi formulalarga o‘xshash formulalar bo‘yicha hisoblanadi.

AMBER kuch maydonida Van-der-Vaals o‘zaro ta’sir uchun «6–12» potensial ishlatiladi:

$$E_{VDW} = \sum_{i,j} \left(\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right) \quad (30)$$

Bunda yig'indini hisoblash barcha valent bo'lmagan bog'lanishlar bo'yicha amalga oshiriladi. A_{ij} va B_{ij} konstantalari quyidagi formulalar yordamida hisoblanadi:

$$A_{ij} = \left(\frac{r_i^*}{2} - \frac{r_j^*}{2} \right)^{12} \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (31)$$

$$B_{ij} = 2 \left(\frac{r_i^*}{2} - \frac{r_j^*}{2} \right)^6 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (32)$$

bunda r_i^* i tipidagi ikki atom orasining muvozanatdagi masofasi; $\varepsilon - i$ tipidagi atomlar o'zaro ta'sirlari uchun «potensial o'ra» chuqurligi. Ushbu parametrlarning qiymatlari parametrlarning ma'lumotlar bazalarida *nbd.txt va *npr.txt matn fayllari shaklida saqlanadi. Qoidaga ko'ra 1,4 o'zaro ta'sir uchun 0,5 masshtablovchi omili ishlatiladi.

Elektrostatik o'zaro ta'sirlar energiyasini hisoblash uchun faqat zaryad-zaryad tipidagi o'zaro ta'sir hisobga olinadi:

$$E_{qq} = \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{\varepsilon R_{ij}} \quad (33)$$

bunda yig'indini hisoblash q_i va q_j zaryadga ega bo'lgan barcha atomlar bo'yicha amalga oshiriladi.

Donor-akseptor o'zaro ta'sir va vodorod bog'lanish energiyasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$E_{HBD} = \sum_{i,j} \left(\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right) \quad (34)$$

C_{ij} , D_{ij} koeffitsientlari mos ravishdagi donor-akseptor juftlari uchun *hbd.txt tipidagi parametrlarning ma'lumotlar bazasida mavjud.

Bo'linmagan elektron juftlari bo'lgan atomlar (oltingugurt atomi) uchun ular o'ziga xos parametrlar bilan soxta atomlar sifatida modellashtiriladi.

BIO+. Ushbu kuch maydoni CHARM (Chemistry at Harvard Molecular Mechanics) kuch maydonining rivojlantirilgani bo'lib,

makromolekulalarni modellashtirish uchun yaratilgan. Birlashgan atomlar kuch maydoni bo'lgan CHARM dan farqli ularoq BIO+ to'liq atomli kuch maydonidir. BIO+ kuch maydonining parametrlari asosan aminokislotalarni modellashtirish uchun yaroqli. Parametrlashtirish ikkita imkoniyatidan birini Select Parameter Set punkti yordamida tanlash mumkin.

BIO+ kuch maydoni potensial funksiyalarining analitik ko'rinishlari AMBER kuch maydoninikiga o'xshash. Uning o'ziga xos tomonlari shundan iboratki, bo'linmagan elektron juftli atomlarni hisoblamaydi va vodorod bog'iga javob beradigan had yo'q. Bu kamchiliklar dastur mualliflari tomonidan qayd etilgan va keyinchalik ular bartaraf etiladi.

OPLS. Yuqorida qayd etilgan oxirgi ikkita kuch maydonlari kabi OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) kuch maydoni ham oqsillar va nuklein kislotalarni modellashtirish uchun ishlab chiqilgan. Uning o'ziga xos tomoni shundan iboratki, valentli bolmagan o'zaro ta'sirlar parametrlari mos holdagi quyi molekulyar birikmalarni Monte-Karlo usulida atroflicha modellashtirish asosida olingan. Agar erituvchi yaqqol berilsa, mazkur kuch maydoni AMBER ga qaraganda yaxshi ishlaydi deb hisoblanadi. Ko'pgina uglerod atomlari uchun birlashgan atomlar modeli qo'llaniladi. BIO+ kuch maydoni kabi OPLS kuch maydonida ham bo'linmagan elektron juftli atomlar va vodorod bog'i hisobga olinmaydi.

Potensial funksiyalarning analitik ko'rinishi AMBER kuch maydoniniki kabi, faqat Van-der-Vaals o'zaro ta'sirlar quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$A_{ij} = 4(\sigma_i \sigma_j)^6 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (35)$$

$$B_{ij} = 4(\sigma_i \sigma_j)^3 \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (36)$$

bunda $\sigma_i = \frac{r_i}{\sqrt{2}}$.

Elektrostatik o'zaro ta'sirlar uchun muhit dielektrik o'tkazuvchanligining masofaga bog'liqligini ifodalovchi topshiriq

opsiyasi berilmagan, chunki erituvchi molekullari yaqqol berilishi zarur.

Nazorat savollari

1. Molekulyar mexanika va kuch maydoni haqida tushuncha bering.
2. Chem3D dasturida molekulyar mexanika va molekulyar dinamikaning o'ziga xos tomonlari nimalardan iborat?
3. Kuch maydonining qanday potentsial funksiyalarini bilasiz?
4. Molekulyar mexanikaning kuch maydonlari qanday birikmalar uchun ishlab chiqilgan va ularning o'ziga xos tomonlari nimalardan iborat?
5. Molekulyar tizimlarda dinamikani modellashning qanday ahamiyati bor?
6. Molekulyar dinamikaning qanday usullarini bilasiz?

III. MOLEKULAR DINAMIKA

3.1. Molekulyar dinamika usuliga kirish

3.1.1. Molekulyar dinamika usulining fizik asosi

Molekulyar dinamika usulining asosida barcha atomlar moddiy nuqta deb olingan ko'p atomli molekulyar sistemaning modeli ifodalanishi yotadi. Sistemada har qaysi atomning o'zini tutishi harakatning klassik tenglamasi bilan ifodalanadi.

Unga ko'ra:

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{F}_i \quad (1)$$

i – atom tartibi ($1 \leq i \leq n$), n – sistemadagi barcha atomlar soni, m_i – atom massasi, \vec{r}_i – atom radiusining vektori, \vec{F}_i – atomga ta'sir etuvchi teng ta'sir kuchi.

Teng ta'sir kuchi ikki tashkil etuvchidan tashkil topgan:

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}{\partial \vec{r}_i} + \vec{F}_i^{\text{ex}} \quad (2)$$

U – sistemaning potensial energiyasi, \vec{F}_i^{ex} – molekulaning muhit bilan ta'sirlashishini aniqlovchi kuch.

Birinchi tashkil etuvchi – barcha atomlar tomonidan berilgan atomga ta'sir etuvchi kuch. Atomlar o'rtasidagi o'zaro ta'sir potentsialdir, shuning uchun ham birinchi kuch sistema potensial energiyasining gradienti sifatida ifodalangan.

Sistema potensial energiyasini atomlar o'rtasidagi turli o'zaro ta'sirlarning yig'indisi shaklida ifodalash mumkin:

$$U = U_b + U_v + U_\phi + U_f + U_{\text{og}} + U_{\text{vW}} + U_{\text{Hb}} \quad (3)$$

U_b – valent bog'larning potensial energiyasi, U_v – valent burchaklarining potensial energiyasi, U_ϕ – to'rsimon burchakning potensial energiyasi, U_f – yassi guruhlar va psevdotarsion bur-

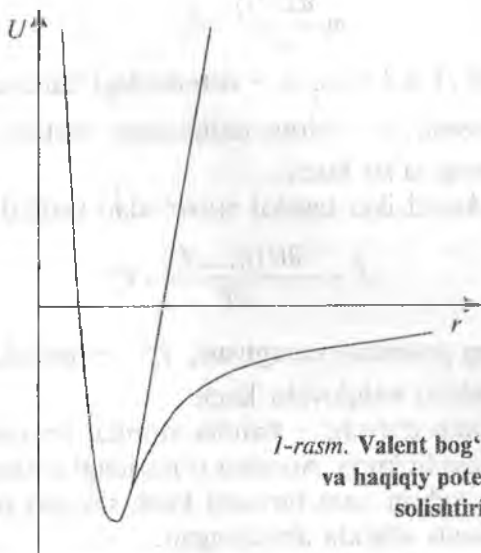
chaklar, U_{qq} – kulon kuchlari, U_{vw} – Van-der-Vaals o‘zaro ta’sirlar, U_{mb} – vodorod bog‘lanishlar.

Har qaysi tipdagi o‘zaro ta’sir uchun o‘zining fenomenologik qonuni kiritiladi.

Valent o‘zaro ta’sirlar energiyasi va valent burchaklarining tebranish energiyasi parabolik potentsiallar (4- va 5-tenglama) bilan ifodalanadi:

$$U_b(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_b} K_{b,i} (r_i - r_{o,i})^2, \quad (4)$$

bunda $K_{b,i}$ – valent bog‘ining samarali qattiqligi, i – molekuladagi bog‘ tartibi, N_b – valent bog‘lanishlarning to‘liq soni, r_i – bog‘ uzunligi, $r_{o,i}$ – muvozanatdagi bog‘ uzunligi.



Potensialning parabolik ifodalanishi bog‘ni uzmasdan yuqori temperaturalarda hisoblashlarni amalga oshirish imkonini beradi:

$$U_v(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_v} K_{v,i} (\alpha_i - \alpha_{o,i})^2, \quad (5)$$

$K_{v,i}$ – valent burchagining samarali egiluvchanligi, i – valent burchagining tartibi, N_v – valent burchaklarining to‘liq soni, α_i –

valent burchagining qiymati, $\alpha_{0,l}$ – valent burchagining muvozanatdagi qiymati.

Valent ta'sirlarni ifodalovchi haqiqiy potensialni parabolikka almashtirilishi xona temperaturasida valent bog'lanishning temperaturasi past bo'lishi bilan oqlangan (1-rasm). Shu bilan bir vaqtda yuqori temperaturalarda ham model hisoblashlarini amalga oshirish kerak va bunda parabolik potensialning qo'llanilishi valent bog'larini uzilishiga olib kelmaydi.

Qirralar (tarsion) burchaklar, yassi guruhlar va psevdokirrali burchaklar Furye qatoridan tashkil topgan umumiy (6) tenglama bilan beriladi. Barcha holatlarda to'rttadan ziyod bo'lmagan hadlarni qoldirish yetarli ekanligi aniqlangan:

$$U_{\varphi}(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{\varphi=1}^F \sum_{l=1}^L K_{\varphi,l} [1 + g_{\varphi,l} \cos(n_{\varphi,l} \alpha_{\varphi})], \quad (6)$$

$K_{\varphi,l}$ – konstanta, φ – qirralar orasidagi burchak raqami, l – garmonika (qat-qat qilib bo'kilgan) raqami, $g_{\varphi,l}$ – qirralar orasidagi burchak potensialiga garmonika qo'shgan ulush ($-1 < g_{\varphi,l} < 1$), $n_{\varphi,l}$ – garmonika takroriyliqi. U_l va U_{φ} potenciallari bir-biridan konstantalar bilan farq qiladi.

Zaryadlangan atomlar o'zaro ta'sirining potensial energiyasi elektrostatik potensial bilan xarakterlanadi:

$$U_{qq}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{i,j}} \quad (7)$$

\vec{r}_i, \vec{r}_j – o'zaro ta'sirlashuvchi atomlarning koordinatalari, q_i, q_j – ularning partsial zaryadlari, ϵ – muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi (vakuum uchun $\epsilon = 1$), $r_{i,j} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$.

Valent bog'lari orqali bog'lanmagan atomlar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar Lenard-Djons (8) potentsiali yoki vodorod bog' uchun potensial (9) yordamida ifodalanadi:

$$U_{vw}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \left[\frac{A}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B}{r_{i,j}^6} \right] \quad (8)$$

$$U_{\text{hb}}(\bar{r}_i, \bar{r}_j) = \sum_{i \neq j} \left[\frac{A'}{r_{i,j}^{12}} - \frac{B'}{r_{i,j}^{10}} \right] \quad (9)$$

B va A , A' va B' — mos ravishda potensial o'ra chuqurligi va uning minimumi joylashishini aniqlovchi konstantalar, $r_{i,j} = |\bar{r}_i - \bar{r}_j|$, bunda \bar{r}_i va \bar{r}_j — o'zaro ta'sirlashuvchi atomlarning koordinatalari.

Ushbu formulalarda itarilish $\sim \frac{1}{r_{ij}^{12}}$ had bilan ifodalanadi (approximirlanadi), 12-darajaning tanlanishi matematik jihatdan qulaylik tug'dirilishi bilan bog'langan.

Vodorod bog'lanishi maxsus tipdagi bog'lar jumlasiga kirib, H^+ ionining radiusi boshqa ionlarnikiga qaraganda bir tartibga kichikligi bilan ifodalanadi. (8) va (9) formulalarda tortishishni

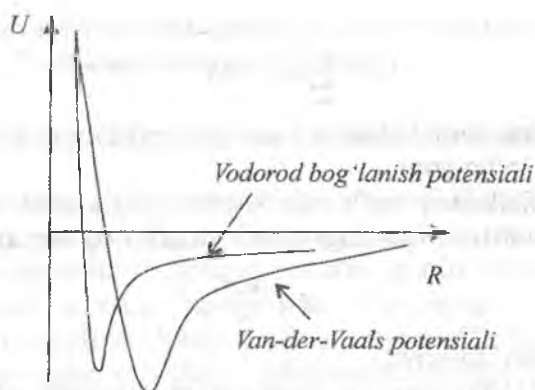
ifodalovchi hadlarda farq bor. (8) formuladagi $\frac{B}{r_{ij}^6}$ had bog'liqlik dispersion dipol-dipol o'zaro ta'siriga mos keladi, (9) formuladagi

$\frac{B'}{r_{ij}^{10}}$ had esa fenomenologik mulohazadan kelib chiqqan holda qo'shilgan (2-rasm).

Qator kuch maydonlarining zamonaviy tahririda (masalan, AMBER ning 96 versiyasidan boshlab) (9) formulada vodorod bog'lanish potentsiali qo'llanilmaydi, Lennard-Djons potentsiallari kombinatsiyalari va yaqin atomlarning kulon ta'sirlari esa samarali hisobga olinadi.

Biomakromolekulalar strukturasi hisoblashda eng ko'p qo'llaniladigan kuch maydonlari:

1. **AMBER** (Assisted Model Building with Energy Refinement) oqsillar, nuklein kislotalari va qator sinf molekullari uchun qo'llaniladi. Materiallar xossalari hisoblashga tavsiya etilmaydi.
2. **CHARMm** (Chemistry at Harvard Macromolecular mechanics) unchalik ko'p bo'lmagan molekullardan boshlab solvat-



2-rasm. Vodorod bog'lanishi va Van-der-Vaals ta'sirlari uchun potentsiallarni solishtirish.

lashgan biologik makromolekulalargacha bo'lgan turli sistemalar uchun ishlatiladi.

3. **CVFF** (Consistent Valence Force Field) kuch maydoni tashkil etuvchilarning nogarmonik va o'zaro ta'sir tashkil etuvchilarini aniqlashda qo'llaniladi. Kuch maydoni peptidlar va oqsillarni hisoblash uchun parametrlashtirilgan.

Molekulyar dinamikaning dasturiy amalga oshirilishida sistema ichki koordinatalari atomlarning dekart koordinatalariga va Yeyring algoritmi yordamida hisoblanadi.

3.1.2. Temperatura va termostatlar

Haqiqiy eksperimentlarda (tajribalarda) bizni qiziqtirayotgan molekulalar eritmada va erituvchi molekulalari bilan faol o'zaro ta'sirda bo'ladi. Sistema temperaturasi tashqi muhit bilan issiqlik almashinishi hisobiga saqlanadi. Molekulalarning tashqi muhit bilan o'zaro ta'sirini batafsil hisobga olish mumkin emas. Tashqi muhit bilan energiya almashinuvini hisobga olish uchun maxsus algoritmlar – **termostatlar** ishlatiladi.

Molekulyar dinamikada molekulyar sistemaning temperaturasi kinetik energiyaning solishtirma o'rtacha qiymati orqali kiritiladi. Kinetik energiyaning solishtirma o'rtacha qiymati uchun ifoda quyidagicha:

$$E = \sum_{n=1}^N m_n v_n^2 / 2N \quad (10)$$

m – atomning molekulyar massasi, v – atomning tezligi, N – atomlarning to'liq soni.

Statistik fizikadan ma'lumki, sistemaning kinetik energiyasi va uning temperaturasi quyidagi nisbat orqali bog'langan:

$$E = \frac{3k_B T}{2}, \quad (11)$$

k_B – Bolsman doimiysi.

(10) va (11) ifodalardan «temperatura» ning lahzadagi (berilgan vaqtdagi) qiymati olinadi:

$$T = \sum_{n=1}^N m_n v_n^2 / (3Nk_B). \quad (12)$$

Keyin vaqt bo'yicha o'rtacha qiymatga o'tkaziladi va molekulyar-dinamik tajribadagi temperaturaning qiymati olinadi:

$$\bar{T} = \frac{1}{3Nk_B \tau} \int_0^{\tau} \sum_{n=1}^N m_n v_n^2 dt. \quad (13)$$

Konfiguratsion fazodagi reprezentativ nuqtalarning skanerlanishini tezlatish uchun hisoblashlar yuqori temperaturalarda amalga oshiriladi.

Termostatlarning qo'llanilishi sistema relaksatsiyasi bosqichida juda muhimdir. Termodinamik muvozanat qaror topgan holatda termostat temperaturasi bilan molekulyar sistemaning temperaturasi mos kelishi kerak. Odatda sistema osti (podsystema) energiyasi termostat energiyasidan ancha kichiq bo'ladi. Bu esa amaldagi muvozanatning shartidir. Odatda molekulyar dinamikani o'rganishda termostat temperaturasi qayd etiladi. Bunda molekulyar sistemaning temperaturasi har xil sabablarga ko'ra o'zgarishi mumkin. Masalan, oxirgi qadamda zarrachani integrallash klassik ta'qiqlangan sohada qolib ketishi mumkin. Bu esa energiyaning keskin sakrashiga, keyin esa temperaturaning o'zgarishiga olib keladi.

Quyida energiya ko'p uchraydigan termostatlar modellari – to'qnashishlar dinamikasiga asoslangan *kollizionli termostat* va

ishorasini o'zgartiruvchi chiziqsiz ishqalanish harakati tenglamasini qo'llaydigan *Berendsen termostati* qaraladi.

3.1.2.1. Kollizionli (to'qnashish) termostat

Termostatning ushbu modelida o'rganiladigan molekulyar sistema bilan o'zaro ta'sirda bo'lgan virtual zarrachalar muhiti kiritiladi. To'qnashishlar egiluvchi sharlar qonuni bo'yicha amalga oshadi. Virtual zarracha massasi va sistemadagi to'qnashishlar chastotasini o'zgartirib, hisob natijalarining tajriba natijalari bilan eng yaxshi mosligiga erishiladi. Odatda vakuumdagi hisoblashlarda virtual zarracha massasi 18 m.a.b., to'qnashishlar chastotasi esa 55–60 ps⁻¹ qiymatlarda beriladi. Ushbu muhit qovushqoqlik xossalari bo'yicha normal sharoitda suvga yaqindir.

Termostat temperaturasi virtual zarrachalarning tezlik bo'yicha taqsimlanish funksiyasini aniqlaydi:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) \quad (14)$$

$f(v)$ – virtual zarrachaning tezlik bo'yicha taqsimlanish funksiyasi ehtimoli; $f(v)dv$ – virtual zarracha mutlaq tezligining v dan $v+dv$ gacha interval oralig'ida bo'lish ehtimoli, m – virtual zarracha massasi, k – Bolsman konstantasi, T – termostat temperaturasi.

To'qnashishlar chastotasi Puasson taqsimoti bo'yicha beriladi:

$$p(r) = \left(\frac{\xi t}{r!} \right) e^{-\xi t}, \quad (15)$$

$p(r)$ – berilgan $(0, t)$ vaqt oralig'ida r marta to'qnashishlar bo'lish ehtimoli, ξ – to'qnashishlar chastotasi.

3.1.2.2. Berendsen termostati

Berendsen algoritmi ishorasi o'zgaradigan ishqalanishga asoslangan. Temperaturaning (T) muvozanatdagi qiymatdan chetlanishi Landau-Teller tenglamasiga ko'ra tuzatiladi:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau}, \quad (16)$$

$T(t)$ – temperaturaning berilgan vaqtdagi qiymati.

Temperatura qiymatining chetlanishi vaqtga (τ) qarab eksponensial kamayadi. Kinetik energiyaning o'zgarishi har qadamda molekulyar sistemadagi atomlar tezliklarini qaytadan masshtablash yo'li bilan modellashtiriladi:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_1} \left(\frac{T_0}{T(t - \frac{\Delta t}{2})} - 1 \right)}. \quad (17)$$

λ – tezlikni qayta hisoblash koeffitsienti, τ_1 – vaqt doimiysi, 1 ps.

Ma'lumki, Berendsen termostatining unchalik katta bo'lmagan sistemalarda va uzun trayektoriyalarda qo'llanilishi erkinlik darajasi bo'yicha energiyaning notekis taqsimlanishi bilan bog'liq bo'lgan fizik jihatdan aniq bo'lmagan natijalarga olib keladi.

3.1.3. Trayektoriya uzunligi va ergodiklik

Molekulyar dinamikada trayektoriya uzunligi integrallash qadamining amalga oshirilgan qadamlar soniga ko'paytmasiga tenglashtiriladi. Trayektoriya uzunligini tanlash trayektoriyaning ergodikligi tushunchasi bilan ko'p jihatdan bog'liq. Molekulyar dinamikada odatda trayektoriya bo'ylanmasining o'rtacha qiymati (yoki vaqt bo'yicha o'rtacha qiymati) bilan ish ko'riladi. Amaliyotda esa odatda ansambllar bo'yicha o'rtacha qiymat bilan ish ko'riladi. Sistema statistik xarakteristikalarini bilan molekulyar-dinamik hisoblashlar natijalarini solishtirish uchun trayektoriya juda yaxshi ergodiklik xossalariga ega bo'lishi kerak. Haqiqatda bu sistema integrallanish vaqtida u konfiguratsion fazoning barcha ahamiyatli sohalarida bir necha marta bo'lishi kerakligini bildiradi.

(18) tenglamani qo'llab, har qaysi energetik to'siqlarni oshib o'tishi uchun zarur bo'lgan vaqtga qaraganda katta bo'lgan vaqtdagi molekula trayektoriyasining minimal uzunligini baholash mumkin:

$$\tau \sim 3^N e^{\frac{U}{kT}} \quad (18)$$

τ — to'siqni oshib o'tish vaqti, N — molekuladagi tarsion burchaklar soni, U — energetik to'siq qiymati, k — Bolsman doimiysi, T — temperatura.

3.1.4. Sonli integrallash. Verle usuli

Klassik harakat tenglamalari sistemasini sonli yechishning turli usullari mavjud. Molekulyar dinamikada hisoblash aniqligi va tezligining murosali usuli bo'lgan Verle usuli keng qo'llaniladi. Unga kora atomlarga ta'sir etuvchi kuchlar potensial energiyaning hosilasi sifatida qaraladi:

$$\bar{F}_i = -\bar{\nabla}_i \sum_j u(r_{ij}) \quad (19)$$

Bundan keyin atomlarning yangi koordinatalari hisoblanadi va ulardan teng ta'sir etuvchi kuchlar aniqlanadi:

$$\bar{r}_i(t + \Delta t) = \bar{r}_i(t) + \bar{v}_i(t)\Delta t + \frac{\alpha_i(t)}{2}\Delta t^2, \quad (20)$$

bunda a — tezlanish, $\alpha(t + \Delta t) = \frac{F(t + \Delta t)}{m}$.

Atomning harakat tezligi esa quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \left(\frac{a(t + \Delta t) + a(t)}{2} \right) \Delta t. \quad (21)$$

Integrallash ishlarini bajarishning eng muammoli tomoni integrallash qadamini tanlashdir. Qadam katta tanlansa, integrallash xatosi ahamiyatli bo'lib, beqaror trayektoriyani hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin. Qadamni kichik tanlanishi esa hisoblash vaqtini anchaga oshirib yuborishi mumkin. Turli erkinlik darajasi bo'ylab o'zgaradigan harakat tenglamasida vaqt xarakteristikalari bir-biridan keskin farq qiladi. Tez va sekin o'zgaruvchilar bo'yicha aniq hisoblashlarni amalga oshirish uchun ular bo'yicha integrallash qadamlarni tanlash turlicha bo'lishi mumkin. Tez o'zgaruvchi bo'yicha nisbatan katta qadam tanlanishi mumkin. Verle usulida

integrallash qadami bir xil olinadi va 1,0– 1,5 fs maqbul qadam hisoblanadi. Bu qiymat har qanday tezlikda harakatlanuvchi molekulyar tebranish davrining o'ndan bir qismini tashkil etadi.

Atomlarning boshlang'ich tezligi tasodifiy sonlarning generatori yordamida Maksvell taqsimotiga mos ravishda berilgan temperaturada tanlanadi.

3.1.5. Natijalarni qayta ishlash. Statistikalalar

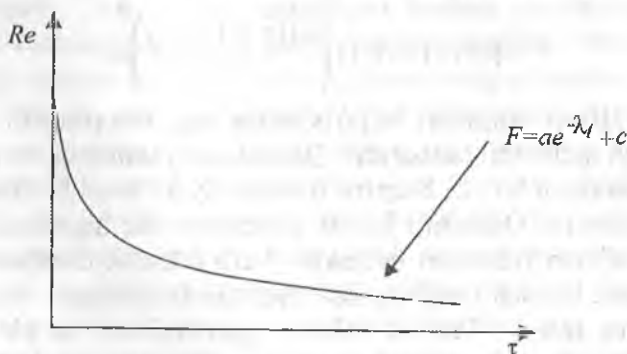
Natijalar analizida ko'pincha bir, ikki va uch tarsion (qirralararo) burchaklar uchun ehtimoliyat zichligining taqsimoti bo'yicha ma'lumotlardan hamda vaqtli avto va krosskorrelyatsiyali funktsiyalardan foydalaniladi:

$$p(a_n) = \int_{-\pi}^{\pi} \dots \int_{-\pi}^{\pi} p(a_1, \dots, a_n, \dots, a_N) \prod_{\substack{i=1 \\ i \neq n}}^N da_i. \quad (22)$$

$$F_{xx} = \left\langle e^{i\varphi(t)} e^{-i\varphi(t+\tau)} \right\rangle - \left\langle e^{i\varphi(t+\tau)} \right\rangle^2. \quad (23)$$

3-rasmda avtokorrelyatsion funktsiya haqiqiy qismining vaqtga bog'liqlik grafigi berilgan.

$$F_{xy} = \left\langle e^{i\varphi(t)} e^{-i\varphi(t+\tau)} e^{iF(t)} e^{-iF(t+\tau)} \right\rangle - \left\langle e^{i\varphi(t)} e^{-i\varphi(t+\tau)} \right\rangle \left\langle e^{-iF(t)} e^{iF(t+\tau)} \right\rangle. \quad (24)$$



3-rasm. Avtokorrelyatsion funktsiya haqiqiy qismining vaqtga bog'liqlik grafigi.

Krosskorrelyatsion funksiyaning grafigi turlicha ko‘rinishga ega bo‘lishi mumkin. Agar krosskorrelyatsion funksiyaning qiymati nolga yaqin bo‘lsa, u holda mos ravishda dinamik o‘zgaruvchilar funksiyaga bog‘liq emas; agar funksiya qiymati birdan katta bo‘lsa, musbat korrelyatsiya, noldan kichik bo‘lsa manfiy korrelyatsiya kuzatiladi. Burchak o‘zgaruvchilari holatida bir burchak soat strelkasi bo‘yicha o‘zgarsa, boshqasi soat strelkasiga teskaricha o‘zgaradi.

3.1.6. Natijalarning solishtirma analizi

Molekulaning dinamik holatidagi o‘xshashlik va farqlarning tahlili uchun turli usullar ishlatiladi. Masalan, molekula erkin energiyasi darajasining topologik tuzilishi kartasi, ikki qirrali burchaklarning avto va krosskorrelyatsion funksiyalari o‘rganiladi.

Ushbu obyektlarning dispersion analizi o‘tkaziladi. Bunda farqlarni aniqlash uchun Yevklidov o‘lchami kiritiladi. Masalan, bir xildagi obyektlarni tanlash va konformatsion erkinlik darajalarini klassifikatsiyasi uchun erkin energiya darajalarining kartalari orasidagi farq ishlatiladi. Ikki o‘lchamli kartalar va avtokorrelyatsion funksiyalar farqini aniqlashda ishlatiladigan o‘lchamlar quyida keltirilgan:

$$d_{ir} = a^2 \sqrt{\sum i(p_{r,i}(\varphi, \psi) - p_{s,i}(\varphi, \psi))^2}, \quad (25)$$

$$d_{rs} = \sqrt{\frac{\int_0^r (f_r(t) - f_s(t))^2 dt}{\max \int_0^r (f_i(t)) dt}}, \quad (26)$$

bunda r, s indekslar ikkita turli aminokislotalar qoldiqlariga mos keladi, a – bo‘laklash parametri, p – ehtimoliyat zichligi, f – avtokorrelyatsion funksiya haqiqiy qismining qiymati, i indeks bilan avtokorrelyatsion funksiya belgilangan, qaraladigan maydonda integral ostidagi uning qiymati maksimal. Klasterli tarmoqlanishni tuzish uchun minimal masofani tanlash algoritmi qo‘llaniladi.

3.1.7. Molekulyar dinamika protokoli

Molekulyar-dinamik tajribani o'tkazishning aniq xarakterlash va olingan natijalarni boshqa mualliflarning natijalari bilan solishtirish uchun hisoblashni bajarishdagi ma'lum parametrlarni ifodalash yoki molekulyar dinamika protokolini yozish lozim. Molekulyar dinamika protokolida quyidagilarni ko'rsatish zarur:

- potensial maydon;
- trayektoriya uzunligi;
- termostat temperaturasi;
- foydalaniladigan termostatlar;
- berendsen termostatidagi vaqt doimiysi, τ ;
- virtual zarracha massasi (m) va virtual zarrachalarning atomlar bilan to'qnashishlarining o'rtacha chastotasi (ν) (termostatdagi to'qnashishlar);
- muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi;
- kulon o'zaro ta'sirlar uchun radius kesimi, R_L ;
- van-der-Vaals kuchlari uchun radius kesimi, R_{vdw} ;
- sonli integrallash algoritmi;
- boshlang'ich tezliklar va konfiguratsiyalarni aniqlash usuli;
- integrallash qadami;
- trayektoriyani hisoblash bilan parallel holda olib boriladigan statistik ma'lumotlar to'plamidagi qadam;
- trayektoriyali fayldagi ma'lumotlarni yozish qadami.

Aniq vazifaga qarab molekulyar dinamika protokoliga hisoblash usuliga taalluqli bo'lgan boshqa ma'lumotlarni ham kiritish mumkin.

Nazorat savollari

1. Molekulyar dinamikaning qanday usullarini bilasiz?
2. Molekulyar dinamika usulining fizik asosi nimadan iborat?
3. Molekulyar dinamikada temperatura va termostatlar nima uchun kerak?
4. Trayektoriya uzunligi va ergodikligi qanday xarakteristikalarini beradi?
- 1.4. Sonli integrallashning Verle usuli mohiyatini ayting.
- 1.5. Nima maqsadda molekulyar dinamikada natijalar statistik qayta ishlanadi?

IV. KVANT KIMYONING YARIMEMPIRIK USULLARI

4.1. Yarimempirik usullarining mohiyati

Noempirik (*ab initio*) usullar kvant kimyoning aniq hisoblash usullari bo'lishiga qaramasdan ularni keng qo'llanilishiga to'siqlik qiladigan bir qator quyidagi muhim kamchiliklar mavjud:

- hisoblashlarning n^4 ga (bunda n – bazis atom orbitallarining soni) oshadigan hisob vaqtiga bog'liq bo'lgan qiyinchiligi, $n=200-250$ tadan superkompyuterlardan foydalanishni talab qilishi ($n=200-250$ kengaytirilgan bazis qo'llanilganda atomlar soni $N = 10-20$ ga mos keladi);
- hozirgi kunga qadar korrelyatsion energiyani to'liq hisobga olish muammosi hal qilingan emas. Chunki ba'zi hollarda korrelyatsion energiya molekula to'liq energiyasiga (E_{tot}) nisbatan kichik bo'lishiga qaramasdan mustahkam kovalent bog' energiyasiga mos keladi. Masalan, HF molekulasida uchun kelishilgan maydon (KM) usulining Hartri-Fok chegarasida (HFCh) hisoblashi quyidagi xarakteristikalarni beradi:

1-jadval

HF molekulasining tajribada olingan va hisoblangan to'liq (E_{tot}) va dissotsiatsiya energiyasi (E_D)

Xarakteristika	Tajriba	KM ni HFChda hisoblash
E_{tot}	-2734,16	-2722,65
E_D	-6,08	-4,11

To'liq energiyaning hisoblash xatosi 0,5% dan oshmasligiga qaramasdan kimyoviy ahamiyatli dissotsiatsiya energiyasi (E_D) quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$E_D = E_{tot} - E_{at}$$

bunda E_{at} – molekulanı tashkil etuvchi izolyatsiyalangan atomlar energiyasi. Uning nisbiy xatosi 30% dan yuqori bo‘ladi va mutlaq xato $1,97 \text{ eV} = 45,5 \text{ kkal/mol}$ ni tashkil etadi. Bu qiymat ko‘pgina ikki atomli molekulalardagi kovalent bog‘ energisi bilan mos keladi:

2-jadval

Tajriba natijalariga ko‘ra I va II davr gomoyadroli ikki atomli molekulalarning bog‘ uzunliklari (R_0) va dissotsiatsiya energiyalari (E_D)

Xarakteristika	H ₂	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂
$R_0, \text{ \AA}$	0,75	2,67	1,59	1,31	1,10	1,21	1,42
$E_D, \text{ kkal/mol}$	103	25	69	150	225	118	36

Shunday qilib hisoblash aniqligini ko‘pi bilan bir tartibga oshirish mumkin.

Yarimempirik usullar yuqorida qayd etilgan muammolarni yechishga qaratilgan va noempirik usullardan qo‘yidagi muhim jihatlari bilan farq qiladi:

- yaqinlashuvlar kiritiladi va kiritilgan yaqinlashuvlar yordamida ikki elektronli integrallarning $(\mu\nu|\rho\sigma)$ soni qisqaradi;
- ba’zi ikki elektronli integrallar hamda bir elektronli integrallar

$$(H_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \hat{H} | \varphi_\nu \rangle) \text{ va qoplash integrallari } (S_{\mu\nu} = \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle)$$

hisoblanmaydi, tajribada olingan natijalarga suyanib baholanadi.

Shuni alohida qayd etish kerakki, Shredingerning molekulyar tenglamasini yechishga yondoshuv nuqtai nazaridan yarimempirik va noempirik usullar bir-biridan farq qilmaydi. Yarimempirik usullar uchun ham noempirik usullar uchun xos bo‘lgan umumiy sxema xarakterli. Farq shundan iboratki, yarimempirik usullarda hisoblashning har qaysi bosqichi juda ixchamlashtirilgan.

Ko‘rsatilgan farqlar yarimempirik usullarning ustunliklari va kamchiliklarini aniqlaydi. Noempirik usullarga qaraganda ularning asosiy ustunliklari quyidagilardan iborat:

- hisoblash tezligi bir necha tartibga oshadi (3-jadval). Haqiqatan ham noempirik usullarda ikki elektronli integrallarning soni (m) bo'lib, ularni hisoblashga asosiy mashina vaqti sarf bo'ladi: $m \cdot n_i^4$, bunda n_i — tanlangan ba'zis hisobga olingandagi barcha atomlar AO ning umumiy soni. Yarimempirik usullarda umumiy holda $m \cdot n_v^4$, bunda n_v — valent AO ning umumiy soni, lekin qoidaga ko'ra qo'shimcha yaqinlashuvlar hisobiga yana ham kichik bo'ladi. Natijada tarkibi 100–200 atomlar tashkil topgan katta organik molekullarni ham hisoblash imkoniyati paydo bo'ladi.
- kimyoviy birikmalarning ba'zi sinflari (asosan organik moddalar) uchun yarimempirik usulda hisoblangan molekula xarakteristikalari noempirik usullardan past emas, ba'zi hollarda yuqori bo'ladi. Chunki yarimempirik usullarda parametrlashtirish aniq moddalarning real xarakteristikalarining tajribada olingan qiymatlari bo'yicha amalga oshiriladi. Bu esa o'z-o'zidan qiymatlarning yuqori aniqlikda aks etishini ta'minlaydi.

3-jadval

Propan molekulasida ikki elektronli integrallar soni va ularni turli yarimempirik va *ab initio* usullarda hisoblashning nisbiy vaqti

Integrallar va hisoblash vaqti	Yarimempirik usullar			STO-3G bazisdagi <i>ab initio</i> usuli
	CNDO	INDO, MINDO	MINDO, AM1, PM3	
1-markazli	11	26	173	368
2-markazli	55	55	568	6652
3-, 4--2-markazli	0	0	0	31226
Umumiy soni	66	81	741	38226
Nisbiy hisoblash vaqti*	1	1,2	11	580

*Hisoblash vaqtini baholashda faqat integrallarni hisoblash uchun sarf bo'lgan vaqt hisobga olinadi. Aslida matematik operatsiyalarning murakkablashuvi hisoblashlarni sekinlashtiradi.

Yarimempirik usullar chegaralanganligining asosi uning ustunliklari bilan bir ildizga ega. Bunday o'ziga xoslik barcha kvant kimyoviy hisoblash usullariga xos va «hisoblash aniqligi – hisoblash tezligi» parametrlaridagi maqbul nisbatni tanlay olmaslik bilan bog'langan. Barcha yarimempirik usullar uchun quyidagi kamchiliklar xos:

- yarimempirik usullarda hisoblashlarning aniqligi kengaytirilgan bazis (bieksponensial yoki undan ham murakkab) *ab initio* usullariga qaraganda ancha past;
- obyektlar atrofi, jumladan ularning fizik xarakteristikalar to'plami berilgan yarimempirik usullarda qoniqarli aniqlikda o'rganilishi mumkin bo'lishiga qaramasdan ularda qo'llaniladigan parametrlashtirish sxemalari o'ziga xos chegaralanishga ega. Yarimempirik usullar odatda organik moddalarni hisoblash uchun ishlatiladi. Metallorganik, jumladan kompleks birikmalar ishlatilganda parametrlashtirishning maxsus sxemasi talab etiladi. Quyida berilgan aniq usullarning kamchiliklari qayd etiladi.
- yuqorida qayd etilgan kamchilik hamda yarimempirik usullardagi ko'plab «nofizik» yaqinlashuvlar xossalardagi anomaliya holati, yangi xossalarni paydo bo'lishini, ya'ni berilgan qator uchun xos bo'lmagan birikma uchun xarakteristikalarini oldindan aytib va sabablarini tushuntirib bera olmaydi. Boshqacha aytganda yarimempirik usullar amaliyotchi kimyogar uchun yaxshigina ko'makchi bo'lib, qiyin bo'lgan eksperimentlarni o'tkazmasdan o'rganiladigan sistemaning xossalarni baholash, nazariyachi kimyogar uchun esa paydo bo'ladigan yangi xossalarni tushuntirish va oldindan aytish imkoniyati tug'iladi.

Yuqorida qayd etilganlar ustunlik va kamchiliklardan ko'rinib turibdiki, yarimempirik usullarning muvaffaqiyati aniq hisoblanishi lozim bo'lgan obyektlar va xossalar doirasida ularga qo'yilgan chegaralar yaqinlashuvlarning o'ziga xosligi va har qaysi usulning parametrlashtirish sxemasiga bog'liq. Endi usullarni ularning murakkablashuvi qatorida qaraymiz. Bunda biz eng ko'p ishlatiladigan yarimempirik usullarni qaraymiz. Quyida qaraladigan barcha usullar

ChemOffice va HyperChem hisoblash dasturlariga kiritilgan. Har qaysi usulning amaliyotda qo'llanilishi 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

Yarimempirik usullarning amaliyotda qo'llanilish imkoniyatlari

Usul	Hisob uchun maqbul obyekt	Ustunliklar	Kamchiliklar
CNDO	Asosiy holatida juftlashgan elektronlari bo'lmagan katta molekulalar	Elektronlar taqsimoti, dipol momentlari, molekulalar geometriyasi qoniqarli hisoblanadi	Hosil bo'lish issiqligi, ionlanish potentsiallari, spinlar zichligi qoniqarsiz baholanadi
INDO	Juftlashmagan shu bilan bir qatorda uyg'ongan holatdagi elektronli katta molekulalar	CNDO usulidagilar + spinlar zichligi	Hosil bo'lish issiqligi, ionlanish potentsiallari qoniqarsiz baholanadi
MINDO/3	Karbokationlar, polinitro-birikmalar, silanlar	Molekulaning ko'plab standart xarakteristikalari qoniqarli hisoblanadi	Vodorod bog'i qoniqarsiz hisoblanadi, uch markazli bog'ning barqarorligi qayta baholanadi, aromatik birikmalar barqarorligi, hamda juftlashmagan elektronlarning itarilishiga to'liq baho berilmaydi. Valent burchaklarining qiymati 6–8° ga ortiqcha hisoblanadi.
MNDO	Tarkibidafosfor va bor bo'lgan molekulalar	MINDO/3 usulidagi vodorod bog'ini qoniqarsiz hisob-lashidan boshqabarcha kamchiliklar bartaraf qilingan	Tarkibida karbokationlar va polinitro birikmalar bo'yicha hisob natijalari MINDO/3 ga qaraganda yomon; vodorod bog'i qoniqarsiz hisoblanadi, uzoq masofadagi atomlar

			orasidagi itarishlar baholanmaydi, uch mar-kazli bog'lar energiyasi baholanmaydi, ichki aylanishlardagi to'siqlarni hisoblash natijalari qoniqarsiz.
AM1, RM3	Turli organik birikmalar, shu bilan bir qatordavodorod bog'la-nishli sistemalar	MNDO usulidagi asosiy kamchiliklarga barham berilgan	Tarkibidafosfor va bor bo'lgan molekullarni hisoblash natijalari MNDO usuliga qaraganda yomon, karbokationlar, polinitro birikmalar MINDO/3 usuliga qaraganda yomon hisoblanadi

4.2. Asosiy yarimempirik usullar va ularning o'ziga xosligi

4.2.1. CNDO usuli

CNDO (Differensial qoplanishlarni e'tiborga olmaslik usuli – Complete Neglecting of Differential Overlap) usuli tarixan birinchi yarimempirik usuli bo'lib, unda juda muvaffaqiyatli tanlangan parametrlashtirish sxemasi va yaqinlashuvlar majmuasi organogen elementlardan (C, H, N, O) tashkil topgan barcha organik birikmalarni hisoblash imkonini beradi. CNDO usulining o'tmishdoshi – oddiy Hyukkel usuli va Parizer-Parr-Popl (PPP) usuli bo'lib, ularda elektronli yaqinlashuvlar ishlatilgan va tarkibida sistema bo'lgan molekullarni tadqiq etish uchun mo'ljallangan. CNDO usuli J.Popl guruhi tomonidan 1965-yilda ishlab chiqilgan va yarimempirik usullarini keng qo'llanilish davri ochilgan va bugungi kunda ham davom etmoqda. Keyingi ishlab chiqilgan barcha usullarda CNDO usulidagi asosiy g'oya saqlanib qolingan va parametrlashtirish

sxemalarini yaxshilash va ba'zi yaqinlashuvlarning bahridan o'tish hisobiga hisoblashlar aniqligi oshirilgan. Shuning uchun ham bugungi kunda amaliyotda juda kam qo'llanilishiga qaramasdan CNDO usuliga atroflicha to'xtalamiz.

CNDO usulining asosiy yaqinlashuvlari

1. Atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi (AOCHK) – molekulyar orbitallar (MO) yaqinlashuvi.

2. Valentli yaqinlashuv. Molekulyar orbitallarni tuzishda atom orbitallarining faqat valent qavati ishlatiladi. Molekulyar orbitallarni to'ldirishda esa atom orbitallaridagi «valent» elektronlari qaraladi. Qolgan elektronlar esa (valentlik namoyon qilmaydigan elektronlar) bog'lanishlarda ishtirok etmaydi va yadro zaryadida akslanadi. *Ab initio* usulidan farqli ularoq barcha integrallarni hisoblashda slayter tipidagi orbitallar bazisi ishlatiladi.

3. Nolinchi differensial qoplanishli (NDQ) yaqinlashuv. Bu barcha yarimempirik usullardagi markaziy va eng jiddiy yaqinlashuvdir. Uni qisqacha quyidagicha ifodalash mumkin: har qanday olingan ikkita AO lari umumiy nuqtaga ega emas, ya'ni qoplanmaydi. NDQ dagi matematik yaqinlashuvni quyidagi formula ifodalaydi:

$$\varphi^*_{\mu} \varphi_{\nu} dV = 0. \quad (1)$$

Ushbu yaqinlashuv tufayli yarimempirik usullarda *ab initio* usulga qaraganda hisoblash tezligi anchaga yuqori bo'ladi. Haqiqatan ham unga ko'ra uch va to'rt markazli ikki elektronli $(\mu\nu|\rho\sigma)$, $(\mu\mu|\rho\sigma)$ va $(\mu\nu|\rho\rho)$ integrallarni hisoblash uchun mashina vaqtining asosiy ulushi sarf bo'ladi. Yarimempirik usullarda esa bu integrallar nolga teng, ular ichida bir va ikki markazli integrallardan nolga teng bo'lmaganlari $(\mu\mu|\nu\nu)$ va $(\mu\mu|\mu\mu)$ kulon integrallaridir. Bu yerda NDQ yaqinlashuvi fizik ma'noga ega emasligini va qandaydir darajada qoplanish matritsasining diagonal elementlari diagonal bo'lmaganlariga qaraganda katta qiymatga ega ekanligi orqali asoslanishini qayd etamiz. Ushbu yaqinlashuv qo'llanilishining to'g'riligini yarimempirik usullarda bajariladigan fizik-kimyoviy hisoblashlardagi additivlik orqali tasdiqlash mumkin.

4. Kulon integrallari $(\mu\mu|v\nu)$ φ_μ va φ_ν (s -, p_x -, p_y - yoki p_z -) orbitalarining tabiatiga emas, faqat ularda lokallashgan M va N atomlarning tabiatlariga bog'liq deb olinadi. Chunki kulon integrallari ikki elektron bulutlari o'zaro ta'sirining potensial energiyasiga mos keladi. Bu yaqinlashuv barcha valent orbitalari bo'yicha o'zaro ta'sirlar o'rtacha qilib olinishini bildiradi. To'g'ridan-to'g'ri $\gamma_{MN} = (\mu\mu|v\nu)$ integrallari hisoblanadi.

Yuqorida ko'rsatilgan yaqinlashuvlar ikki elektronli integrallar soni va hisoblash vaqtini keskin kamaytiradi. Masalan, yuqorida propan molekulasini bilan keltirilgan misolda CNDO usuli 66 ta ikki elektronli integrallarni (11 ta bir markazli va 55 ta ikki markazli, 3-jadval) talab qiladi. Umuman olganda bunday soddalashtirishlar ko'p atomli molekular bilan hisoblashlar uchun ham yetarli. Lekin umumiy qoidalarga zid bo'lgan tomoni shundan iboratki, usul aniqligini oshirish uchun qo'shimcha ixchamlashtirishlar qo'shilishi talab qilinadi. Masalaning nozik tomoni shundan iboratki, NDQ yaqinlashuvining ketma-ket qo'llanilishi qoniqarsiz natijalarga olib keladi. Unga ko'ra ko'pgina ikki elektronli integrallardan tashqari bir elektronli rezonans intergallari $H_{\mu\nu}$ va qoplanish matrisasidagi barcha diagonal bo'lmagan integrallar $S_{\mu\nu}$ ham nolga teng bo'lishi kerak. Shu bilan bir qatorda aynan qayd etilgan integrallar kimyoviy bog' energiyasiga asosiy hissa qo'shadi. Ularni hisobga olinmasligi molekuladagi nol bo'lmagan kuchlar sifatida yadrolararo va elektronlararo itarish hamda elektronlar va yadrolar o'rtasidagi tortishish kuchlari (bir elektronli kulon integrallari $H_{\mu\mu}$ bilan ifodalanadi) qoladi. Molekula aynan shunday qaralsa, u atomlarga ajralishi kerak.

Shuning uchun ham *bir elektronli rezonans integrallari va qoplanish integrallariga NDQ yaqinlashuvi* qo'llanilmaydi. Shunday noizchilik asosiy yarimempirik yaqinlashuvning «nofizik»ligini ifodalaydi. Shu bilan bir qatorda ushbu integrallarni ma'lum bazis to'plamlari doirasida oddiy usullar yordamida hisoblash almashingan ikki elektronli intergallarni hisobga olmaslikni oqlamaydi, ular uchun NDQ yaqinlashuvining qo'llanilishi to'g'riligicha qoladi. Mos keladigan parametrlashtirish sxemasining qo'llanilishi orqali bundan chiqishning imkoni topilgan. Buning uchun ko'plab nol

bo'lmagan integrallar to'g'ridan-to'g'ri hisoblanmasdan ularning qiymatlari ma'lumotnomalar jadvallaridan olinadi. Ko'pgina qaraladigan atomlarning jadvallarda berilgan qiymatlari ularning tajribada topilgan parametrlari bilan mos keladi, boshqalari esa shunday tanlanadiki, ularning qiymatlari tajribada olinganlari bilan eng yaxshi mos keladi. Ko'plab molekulalar va ularning xossalari hamda tajribalarda olingan qiymatlar bo'yicha moslashtirilgan yarimempirik parametrlar usulning qaysi sinf moddalari uchun ishlashi, qaysi molekulyar xarakteristikalarini yetarli darajadagi aniqlikda hisoblashi bilan aniqlanadi.

CNDO usulida bir elektronli integrallarni hisoblash uchun yetarli darajada yaqinlashuvlar mavjud. Ulardan aniq fizik ma'noga ega bo'lgan va usul parametrlarini tanlash usuli haqida tasavvur beradigan usullardan ba'zilarini bilan tanishamiz.

- bir elektronli kulon integrallari ikki qismga ajratiladi:

$$\langle \varphi_\mu | \hat{H} | \varphi_\mu \rangle = \left\langle \varphi_\mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \right| \varphi_\mu \right\rangle - \sum_{r \neq M} \left\langle \varphi_\mu \left| \frac{|Z'_r|}{r-R_M} \right| \varphi_\mu \right\rangle \quad (2)$$

undagi birinchi had atom yadrosi M maydonidagi φ_μ orbitalda joylashgan elektron energiyasiga javob beradi, ikkinchisi ushbu elektronning molekuladagi boshqa atomlar bilan o'zaro ta'sirini ifodalaydi. Valent yaqinlashuvga ko'ra hisoblashlarda atomning to'liq zaryadi (Z) ishlatilmaydi, balki atomning barcha valent elektronlari chiqarilgandan keyin qolgan ionning zaryadiga teng bo'lgan atomning qoldiq zaryadi Z' ishlatiladi.

Birinchi integralni hisoblash uchun bir elektronli gamiltonianning xususiy funksiyasi deb hisoblanib, Geppert-Mayer va Sklyar yaqinlashuvi φ_μ ishlatiladi:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \right) \varphi_\mu = U_\mu \varphi_\mu. \quad (3)$$

U holda barcha birinchi integral quyidagicha ifodalanadi:

$$\left\langle \varphi_\mu \left| -\frac{1}{2}\Delta - \frac{Z'_M}{|r-R_M|} \right| \varphi_\mu \right\rangle = \langle \varphi_\mu | U_\mu | \varphi_\mu \rangle = U_\mu \langle \varphi_\mu | \varphi_\mu \rangle = U_\mu. \quad (4)$$

Bunday holda U_μ ning fizik ma'nosi izolyatsiyalangan M atomdagi φ_μ orbitalda joylashgan elektronning to'liq energiyasini ifodalaydi. Shuning uchun ham bu kattalikni baholash uchun tajriba natijalari ishlatiladi. CNDO/1 deb nomlanadigan CNDO usulining dastlabki parametrlashtirish sxemasida

$$U_\mu = -I_\mu, \quad (5)$$

olingan. Bunda I_μ — elektron φ_μ orbitaldan chiqarilgan deb olingandagi atomning ionlanish potentsiali. 1966-yilda parametrlashtirish sxemasi yaxshilangan CNDO/2 da

$$U_\mu = -\frac{A_\mu + I_\mu}{2}, \quad (6)$$

bunda A_μ elektronga moyillikka mos keladi.

Shuni alohida qayd etish lozimki, (5) va (6) larning nisbati U_μ ning aniq qiymatini bermaydi, faqat parametrlashtirishning aniq sxemasi doirasida u yoki bu darajadagi muvaffaqiyatli yaqinlashuvidir.

Integrall ikkinchi qismining $H_{\mu\mu}$ interpretatsiyasi nisbatan murakkab bo'lganligi uchun bu yerda atroflicha qaralmaydi.

Bir markazli rezonans integrallarini $H_{\mu\nu}$ hisoblash uchun quyidagi nisbat ishlatiladi:

$$\langle \varphi_\mu | \hat{H} | \varphi_\nu \rangle = \beta_{MN} \langle \varphi_\mu | \varphi_\nu \rangle = \beta_{MN} S_{\mu\nu}, \quad (7)$$

bunda

$$\beta_{MN} = \frac{1}{2}(\beta_M + \beta_N), \quad (8)$$

β_M va β_N parametrlari faqat atomlarning tabiatiga bog'liq bo'lib, ularning qiymatlari ikki atomli gomoyadroli molekular uchun $H_{\mu\nu}$ va $S_{\mu\nu}$ qiymatlari noempirik hisoblashlardan olinadi.

Keltirilgan misollar CNDO usulining parametrlari ko'p sonli va har xil ekanligini ko'rsatadi. Ularning qiymatlari, sonlarini maqbul tanlash, hisoblash formulalaridagi o'rnini aniqlash parametrlashtirish sxemasining samarasini aniqlaydi. Shunday tanlash muammosi barcha yarimempirik usullar uchun asosdir.

CNDO usuli boshqa yarimempirik usullardan faqat bitta ustunlikka ega. U ham bo'lsa hisoblashning nisbatan yuqori tezlikdaligidir.

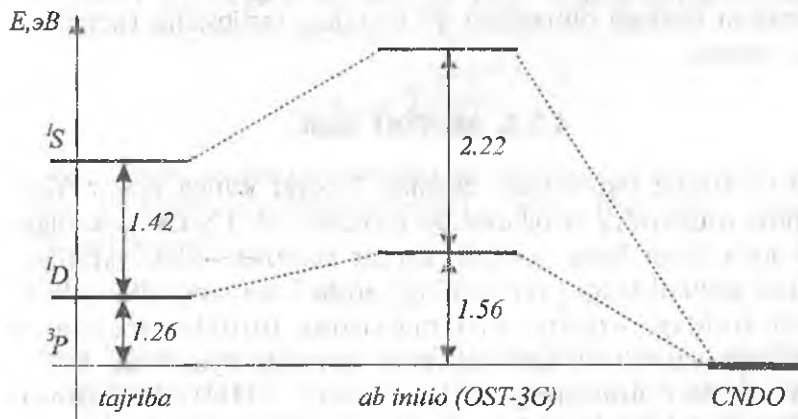
Shuning uchun ham hisoblashlarda limitlovchi omil mashina vaqti bo'lganligi uchun katta sistemalar (shu bilan bir qatorda biomakromolekulalar) uning qo'llanilishini chegaralagan.

4.2.2. INDO usuli

INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap – Chastichnoe Prenebrejenie Differentsialnim Perekrivaniem (ChPDP) – Differensial qoplanishlarni qisman e'tiborga olmaslik DQQEO) usuli oxirgi yarimempirik usullardan biri bo'lib, Dj.Popl tomonidan 1967-yilda ishlab chiqilgan.

U CNDO usulidagi kimyoviy reaksiyalarda paydo bo'ladigan o'tish komplekslarining uyg'ongan holatlari uchun xos bo'lgan nol bo'lmagan spin momentiga (ya'ni juftlashmagan elektronlari) ega bo'lish bilan bog'liq bo'lgan molekula barcha xarakteristikalarini qoniqarsiz hisoblashdagi kamchiliklarni bartaraf etishga qaratilgan. Misol tariqasida uglerod atomlari to'plamlarining energiyasini hisoblash natijalarini qaraymiz (1-rasm).

1-rasmdan ko'rinib turibdiki, CNDO usuli barcha to'plamlar uchun bir xil energiyani berayapti, bu esa sifat nuqtai nazaridan



1-rasm. Uglerod atomi to'plamlarini Russel-Saunders sxemasining nolinch yuqinlashuvda *ab initio* usulining minimal bazisida va CNDO usulida hisoblash hamda tajribada olingan natijalar bilan solishtirish natijalari.

ham noto'g'ri. Bu xatoning sababi usuldagi yaqinlashuvning xatosidir. To'plamlar energiyalari orasidagi farq bir markazli ikki elektronli integrallarning almashinishidan aniqlanadi.

Xususan:

$$E(^1D) - E(^1P) = 2(p_x p_y | p_x p_y), \quad (9)$$

$$E(^1S) - E(^1D) = 3(p_x p_y | p_x p_y). \quad (10)$$

Bunday integrallar CNDO usulidagi yaqinlashuvda nolga teng deb olinadi, shuning uchun ham to'plamlar energiyalari orasidagi farq ham mavjud bo'lmaydi.

Buni bartaraf etish uchun INDO usulida CNDO usulida qo'llanilgan ba'zi yaqinlashuvlar ishlatilmagan, ya'ni barcha bir markazli ikki atomli integrallar ($\mu\nu|\mu\nu$) hisobga olingan va ularning qiymatlari usul parametrlarining ro'yxatiga kiritilgan. Ular tajribada olingan atomlarning spektrlaridan topiladi, (9) va (10) nisbatlar qo'llanilib, atomlar to'plamlari orasidagi energiya farqi aniqlanadi (har qaysi energiyaning qiymatiga atom spektridagi ma'lum spektr javob beradi). Natijada INDO usuli CNDO usuliga qaraganda qator ustunliklarga ega bo'ladi (ilovaga qarang), lekin differensial qoplanishni hisobga olmaslikni qo'llashdagi tartibsizlik (noketmetlik) oshadi.

4.2.3. MINDO usuli

60-yillarning oxirlaridan boshlab hozirgi kunga qadar Yari-mempirik usullarning rivojlanishiga professor M. Dyuar asos solgan guruh juda katta hissa qo'shdi. Dyuar sharofati bilan yaratilgan MINDO usullari tadqiqotchilarning guruhi Yarimempirik usullarni har xil sinfdagi organik birikmalarning turlicha xossalarini o'rganishga yaroqli bo'lgan universal quroliga aylantirdi. Ushbu guruh usullari nomining o'z ziyoy uning MINDO usulining modifikatsiyasi ekanligini ko'rsatadi.

MINDO usullarida ososiy yaqinlashuvlarga jiddiy o'zgarishlar kiritilmagan, lekin parametrlashtirish sxemasi sezilarli modifikatsiyalangan.

MINDO usullarida parametrlashtirish sxemasining asosiy o'ziga xosligi.

1. Kulon integrallari to'g'ridan-to'g'ri hisoblanmaydi, Ono-Klopman formulasi bo'yicha baholanadi:

$$\gamma_{MN} = \frac{1}{\sqrt{R_{MN}^2 + 0,25 \left(\frac{1}{\gamma_{MM}} + \frac{1}{\gamma_{NN}} \right)^2}}, \quad (11)$$

unda R_{MN}^2 atomlar o'rtasidagi masofa, γ_{MM} va γ_{NN} — parametrlar.

2. Bir elektronli rezonans integrallari quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_{\mu} + I_{\nu}) \beta_{MN}, \quad (12)$$

bunda β_{MN} — parametr.

3. Atomlar qoldiqlarining itarish energiyalari quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$E_{rep} = \sum_{i < j} Z'_i Z'_j + \left[\gamma_{ij} + \left(\frac{1}{R_{ij}} - \gamma_{ij} \right) e^{\sigma_{ij} R_{ij}} \right], \quad (13)$$

CNDO va INDO usullaridagi kabi nuqtali zaryadlar uchun Kulon qonuni bo'yicha emas:

$$E_{rep} = \sum_{i < j} \frac{Z'_i Z'_j}{R_{ij}}, \quad (14)$$

hisobga olinib, atomlar o'rtasidagi masofa R_{MN} juda katta bo'lganda qoldiq atomlarning o'zaro itarishlari quyidagi bog'liqlik orqali aniq aparoksimirlanadi:

$$E_{rep} = \sum_{i < j} Z'_i Z'_j \gamma_{ij}, \quad (15)$$

undagi kulon integrali $\gamma_{ij} z'_i$ va z'_j qoldiq zaryadlarga ega bo'lgan ikki elektron bulutlarining itarilish energiyasiga javob beradi. $R_{ij} \rightarrow 0$ da (13) tenglama (14) ga, $R_{ij} \rightarrow \infty$ da esa (15) ga aylanishini ko'rish qiyin emas. Shunday qilib, atomlarning o'zaro ta'sirlashish tipiga bog'liq bo'lgan ∞_{ij} parametrlar to'plami paydo bo'ladi.

MINDO usul INDO usulining modifikatsiyasi bo'lib, uning MINDO/1, MINDO/2 va MINDO/3 variantlari yaratilgan.

MINDO/3 Yarimempirik usullar ichida parametrlashtirish sxemasi eng murakkab bo'lgan usuldir. 1- va 2-davr elementlari uchun 102 ta har xil parametrlardan iborat. Ilovada ko'rsatilgan qator kamchiliklarga qaramasdan MINDO usuli molekulyar xarakteristikalar qiymatini baholamasdan olish imkoniyatini beruvchi birinchi Yarimempirik usuldir. MINDO/3 da qo'llanilgan qulay parametrlashtirish sxemasi hozirgi kunda ham hisoblashlarda qo'llanilmoqda.

4.2.4. MNDO usuli

1977-yilda yaratilgan MNDO usuli yarimempirik usullarni noempirik usullarga asta-sekin yaqinlashtirishda qo'yilgan qadamdir. Yuqorida qayd etilganidek, nolinch differensial qoplanish (NQD) yaqinlashuvi yarimempirik usullar kamchiliklari va yutuqlarining asosiy manbasidir. yarimempirik usullar aniqligini oshirishga har qanday urinishlar ushbu yaqinlashuvdan to'liq yoki qisman rad etilishiga bog'liq. To'liq rad etilish *ab initio* usullarining valent yaqinlashuviga qaytishni bildiradi. Chunki barcha ikki elektronli integrallar hisoblanadi, mashina vaqtini tejash maqsadi talab qilinmaganidan bir elektronli integrallar parametrlashtiriladi. Barcha integrallarni hisoblashdan qisman voz kechish deganda ulardan nolinch differensial qoplanish (NQD) ning parametrlanish sxemasiga qat'i amal qilgan holda ularning ayrimlari qoldiriladi. Har qanday yarimempirik usulning shunday yo'ldan borishini bilamiz. INDO va MINDO usullarida nolinch differensial qoplanish yaqinlashuvlarning bir markazli ikki elektronli integrallarini hisoblashdagi chetlanishlar bo'lishiga qaramasdan boshqa bir markazli integrallarni tashlab yuborish molekullarning o'ziga xosligini ifodalash ular tarkibida juftlashmagan elektronlar bo'lishi bilan bog'liq bo'lgan qoniqarsiz natijalar olishga olib keladi.

MNDO usulida nolinch differensial qoplanish yaqinlashuvidan voz kechish bo'yicha yana bir qadam qo'yilgan. Nolinch differensial

qoplanish yaqinlashuv nolinchii ikki atomli differensial qoplanish yaqinlashuvi bilan almashtirilgan.

MNDO usulidagi yaqinlashuvning farq qiluvchi o'ziga xos tomonlari.

1. Nolinchii ikki atomli differensial qoplanish yaqinlashuviga ko'ra faqat turli atomlarning elektronlari qoplanmaydi. Har qanday bir xil atomlar juftining atom orbitallarining qoplanishi hisobga olinadi. Natijada nafaqat kulon ($\mu\mu|\nu\nu$) va almashinuv ($\mu\nu|\mu\nu$) integrallari balki INDO va MINDO usullaridagi kabi barcha bir markazli integrallar ($\mu\nu|\rho\sigma$) ham hisoblanadi. Shu bilan usullarning yuqorida qayd etilgan kamchiliklariga barham beriladi.

2. Kulon integrallari ($\mu\mu|\nu\nu$) φ_μ va φ_ν orbitallarining tipiga bog'liq holda hisoblanadi. Shunday qilib, CNDO usulidagi to'rtinchi yaqinlashuvga barham beriladi. Natijada MNDO usuli MINDO/3 usuliga qaraganda valent burchaklarining qiymatlarini aniqroq hisoblaydi (ilovaga qarang), Chunki ular shu bilan bir qatorda atom orbitallarining gibridlanish tipiga ham bog'liq bo'ladi.

MNDO usulida parametrlashtirish sxemasida MINDO/3 usuliga qaraganda bitta muhim o'zgarish kiritilgan. Bir elektronli rezonans integrallarini hisoblashda bog' tipi bo'yicha parametrlashtirish chiqarib tashlangan (masalan, (12) formuladagi β_{MH} parametr atomlar orasidagi masofaga bog'liq bo'lgan funksiyaga almashtirilgan):

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} (I_\mu + I_\nu) f(R_{MN}). \quad (16)$$

Natijada 1- va 2-davrlar atomlari uchun ishlatiladigan parametrlar soni 102 tadan 41 ta gacha kamayadi.

4.2.5. AM1 va PM3 usullari

M.Dyuar guruhining yarimempirik usullarning modifikatsiyasi bo'yicha oxirgi urinishlarining muvaffaqiyatlisi 80-yillarning oxiriga tegishli. 1985-yilda ular bugungi kunda eng keng tarqalgan yarimempirik usullardan biri bo'lgan AM1 (Austin Model 1 -

«ostinovskaya model № 1» — ostina modeli № 1) usulini taklif etishdi. Usul M.Dyuar guruhi ishlaydigan universitet joylashgan Ostin shahri (Texas shtati, AQSH) sharafiga uning nomi bilan nomlangan.

MNDO usuliga qaraganda bu usulda atomlar o'rtasidagi ba'zi uzoq ta'sirlarni baholashga, xususan, molekuladagi (ilova) ichki aylanish to'siqlarini baholashga barham berilgan. Natijada MNDO usulidagi asosiy kamchilik yo'qotilgan va vodorod bog'ni hisoblash imkoniyati tug'ilgan. Vodorod bog'ini hisoblashning ilgari usullarida maxsus modifikatsiyalashlar amalga oshirilgan.

Yarimempirik usullarni qarab chiqish davomida shuni qayd etish kerakki, bu usullardagi nolinchi differensial qoplanish yaqinlashuv sxemalari ularni yanada takomillashtirishdagi imkoniyatlarini yo'qotgan deb aytish mumkin. RM3 (Parameter Model 3 — «parametricheskaya model № 3» — parametrli model № 3) — nomidan ham kelib chiqib, usulning oxirgi modifikatsiyasi, AM1 usuli parametrlari to'plamining ixchamlashtirilishidir va AM1 usulining yutuq va kamchiliklariga ega.

Yarimempirik usullarning kelajakdagi hisoblash texnikasining rivojlanishi bilan parallel holda ab initio usullariga tomon asta-sekinlik bilan yaqinlashishi bo'yicha ketadi.

4.3. Molekulyar xarakteristikalarini hisoblash

Yuqorida qarab chiqilgan usullar ko'plab molekulyar xarakteristikalarini hisoblash imkonini beradi. Ularning ba'zilari ilovada keltirilgan. Ushbu bo'limda ba'zi eng muhim o'rganiladigan xarakteristikalariga, birinchi navbatda esa ularning fizik ma'nolariga to'xtalamiz.

Bu xarakteristikalarini aniq kimyoviy masalani hal etishda qo'llanilishi bo'yicha misollar keyingi qismda beriladi. *Agar bir necha molekulalarning xossalari solishtirma analizni amalga oshirmoqchi bo'lsangiz, barcha molekulalarni aynan bir xil yarimempirik usul yordamida hisoblash lozimligini yodda tuting!*

4.3.1. Molekulalar energiyasi

Har qanday yarimempirik usul molekulaning bir nechta energetik xarakteristikasini hisoblash imkonini beradi:

1) Molekuladagi barcha elektronlarga mos keladigan elektron energiyasi (E_{el}).

2) Atom qoldiqlarining itarish energiyasi (E_{rep}).

3) Molekulaning to'liq energiyasi ($E_{tot} = E_{el} + E_{rep}$).

4) Normal sharoitda hosil bo'lish entalpiyasi (ΔH_f^0) quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\Delta H_f^0 = \sum_I \Delta H_f^0(I) + \left(E_{tot} - \sum_I E(I) \right), \quad (17)$$

bunda $\Delta H_f^0(I)$ va $E(I)$ lar mos ravishda I-atomning standart hosil bo'lish issiqligi va to'liq energiyasi (jadval ma'lumotlari). Qavslar ichidagi ifodaga *bog'lovchi energiya* deyiladi. (17) formula entalpiyaning tebranish tashkil etuvchisini (shu bilan bir qatorda nolinch tebranish energiyasini — E_{zv}) hisobga olmaydi.

Qat'iy holda olganda ideal gaz holdagi 1 mol moddaning entalpiyasi T temperaturada quyidagi tashkil etuvchilarni o'z ichiga oladi:

$$H(T) = E_{tot} + E_{zv} + RT^2 \frac{d \ln Q}{dT} + RT, \quad (18)$$

bunda Q — taqsimlanishning molekulyar funksiyasi. Reaksiya ΔH ni hisoblashlarda reaksiya davomida Q o'zgarmaydi deb olinib, (18) ifodadagi uchinchi had qisqartiriladi.

Bu kamchilik usulni parametrlashtirish bilan qisman qoplanadi.

4.3.2. Molekula geometriyasi

Molekulaning geometrik parametrlari bog' uzunligi, valent va qirralar (tarsion) orasidagi burchaklarni o'z ichiga oladi. AMI usulida bog' uzunligini hisoblashning xatosi o'rtacha 0,01 Å ni tashkil etadi, valent burchaklari bir necha gradus aniqlikkacha hi-

soblanadi. Bu qiymatlar natijalarni tajribalarda olingandagi xatolar tartibida (chegarasida).

Amaliyotda ko'p hollarda molekular geometrik parametrlari bilan ular energiyalari orasidagi bog'liqlikni topish talab qilinadi. Masalan, alkanlarda ichki aylanish to'siqlarini hisoblash va maqbul konformatsiyani topishda $E_{tot} = f(\mu_{XCCX})$ bog'liqligini topish talab etiladi (bunda φ_{XCCX} - S-C bog'ini atrofida aylanish natijasida hosil bo'lgan qirralar orasidagi (torsion) burchak). Murakkab holatlarda funksional bog'liqlik bir necha bir-biriga bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilarni (N atomdan tashkil topgan molekula uchun 3N-6 gacha).

Bunday holda sirt potensial energiyasini hisoblash (SPE) haqida gap ketadi. SPE ni hisoblash kompyuter kimyoning asosiy masalalaridan biri. Chunki uning yordamida molekulaning kimyoviy va dinamik xossalari haqida muhim xulosalarga kelish mumkin, kimyoviy reaksiya mexanizmini o'rganish mumkin. Xususan SPE reaksiyaning koordinatasi bo'yicha o'zgarishidan o'tish holatining asosiy termodinamik xarakteristikalarini (ΔH^* , ΔG^* , ΔS^*) topish mumkin.

4.3.3. Molekulyar orbital energiyasi va shakli

Yarimempirik usullarda molekulyar orbital (MO) energiyasi ab initio usullari kabi bir elektronli Fok operatorlarining xususiy qiymatlaridan to'g'ridan-to'g'ri olinadi. Bunda MO yuqori bandligi (MOYUB) va quyi erkinligi (MOQE) juda katta qiziqish uyg'otadi. Chunki molekulaning ko'pgina xossalari ushbu orbitallarning ko'rinishiga bog'liq bo'ladi. Masalan Kupmens teoremasini qo'llab, MOYUB va MOQE energiyalari qiymatlaridan birinchi ionlanish potensialini ($I_M = E_{MOYUB}$), elektronga moyillik ($A_M = -E_{MOQE}$) va molekula uchun uning donor-akseptor va oksidlanish-qaytarilish xossalarni ifodalovchi energetik tirqish ($E_{MOQL} - E_{MOYUB}$) baholaniadi.

MO lar formasining ko'rsatilgan chegaralari organik reaksiyalarning mexanizmlari haqida xulosa qilishga olib keladi. Chunki

elektrofil hujum asosan MOYUB qiymatlari katta bo'lgan sohasida, nukleofil hujum esa – MOQE qiymati katta bo'lgan sohada boradi. Undan tashqari ikki molekula bir-biri bilan MOYUB va MOQE ko'p kesishgan joylarda reaksiyaga kirishadi.

Nazorat savollari

1. *Yarimempirik usullarining mohiyati nimadan iborat?*
2. *Asosiy yarimempirik usullar va ularning o'ziga xosligi nimadan iborat?*
3. *CNDO usuli qanday ustunlik va kamchiliklarga ega?*
4. *INDO usuli qanday ustunlik va kamchiliklarga ega?*
5. *MINDO/3 va MNDO usullari qanday ustunlik va kamchiliklarga ega?*
6. *AM1 va RM3 usullari qanday ustunlik va kamchiliklarga ega?*
7. *Molekulalar energiyasini hisoblash formulasini yozing?*
8. *Molekula geometriyasi qaysi kattaliklari hisoblanadi?*
9. *Molekulyar orbital energiyasi va shakli qanday bo'ladi?*

V. KVANT KIMYONING NOEMPIRIK (AB INITIO) USULLARI

Ab initio termini «birlamchi prinsiplardan» ma'nosini anglatadi. Rus tilida chiqadigan ilmiy adabiyotlarda bunday hisoblash usullariga noempirik usullar deb ham ataladi.

Har qanday ab initio usulining vazifasi shundan iboratki, berilgan kristallik strukturaga ega bo'lgan kimyoviy birikmaning fizik va kimyoviy xossalarini qo'shimcha empirik ma'lumotlarsiz nisbatan aniq va kam kompyuter vaqtini sarflab hisoblashdir.

Umuman olganda kvant-kimyoviy ifodalashlar barcha zarrachalarga, jumladan elektronlar va yadrolarga ham taalluqli bo'lishi kerak. Lekin amaliyotda Born-Oppeneymer yaqinlashuvi ishlatilib, unda yadroning harakati hisobga olinmaydi, elektronlar qo'zg'almas yadrolar tizimi hosil qilgan potentsialda harakatlanadi deb olinadi.

Tekshiriladigan obyektning elektron tuzilishini kvanto-kimyoviy hisoblashlardan oldin gamiltonionlar tanlanadi. Boshqacha aytganda qanday o'zaro ta'sirlar va qaysi ko'rinishda hisobga olinishi aniqlanadi. Ko'pgina holatlarda kinetik energiya, elektronlarning yadrolar bilan elektrostatik o'zaro ta'siri, hamda yadrolarning o'zaro ta'sirini hisobga oluvchi nerelyativik gamiltonianlarni qarash bilan chegaralanadi. Og'ir atomlar uchun relyativistik effektlarni hisobga olish juda muhim. Ularni qarab chiqish uchun gamiltonianlarga spin-orbital o'zaro ta'sirlarga javob beradigan had qo'shilishi kerak, yoki relyativistik bo'lmagan hisoblashlarni o'tkazib, *a posteriori* tuzatishini, masalan, qo'zg'alish nazariyasini qo'llab, kiritish kerak.

Gamiltonian ko'rinishi va elektronlar soni berilgan sistema elektron tuzilishi haqidagi zaruriy ham statistik, ham dinamik ma'lumotlarni saqlaydi. Undan keyin qaralayotgan sistemaning elektroneytralligi, ya'ni elementar yacheykaga to'g'ri keladigan

elektronlar soni yadro zaryadining yig'indisiga tengligi hisobga olinadi.

Keyin sistemaning qaysi xossalari aniqlash qiziqarli ekanligi aniqlanadi. Masalan, qattiq jismlar fizikasida elektron tizimning asosiy holati fundamental rolni o'ynaydi. Shuning uchun ham uni va unga bog'liq holda fizik-kimyoviy xossalarni aniqlash eng e'tiborga loyiqdir.

Sistemaning asosiy holatini aniqlash uchun Shredinger tenglamasini yechish va asosiy holatning energiyasini topish kerak. Lekin umumiy holda bu tenglamani ko'p elektronli sistemalar uchun yechishning iloji yo'q. Shuning uchun ularni yechishda ko'p elektronli masalani bir elektronlga olib keladigan bir qator usullar qo'llaniladi. Mazkur ma'ruzada eng keng tarqalgan usullar haqida gap boradi.

5.1. Kvant-kimyoviy usullar ierarxiyasi

Umuman olganda molekula uchun Shredingerning elektron tenglamasini Xartri-Fok usulida yoki elektron korrelyatsiyasini hisobga oluvchi biror usul yordamida faqat fizika va matematika qonunlari asosida taqriban yechish mumkin. Buning uchun fundamental fizik konstantalar, atom yadrolarining soni va xilini bilish kerak. Lekin ommaviy hisoblashlar uchun bu juda murakkab yo'l va amaliyotda boshqacha yondashiladi. Avvalo Born-Oppeneymer yaqinlashuvi qo'llanilib, *molekulaning strukturasi yadro koordinatalari ko'rinishida* beriladi. Keyin esa qoidaga ko'ra AOCHK sining MO yaqinlashuviga harakat qilinadi va AO ni aks ettiruvchi analitik funksiyalar tanlanadi. Shu bilan «tashqari» dan olinadigan ma'lumotlarga chegara qo'yiladi. Undan keyin barcha integral-larning hisoblanishi bilan bog'liq bo'lgan qat'iy o'zaro kelishuv (agar imkoniyati bo'lsa, molekulalar simmetriyasi hisobga olingan holda) o'tkaziladi. MO ni hisoblashning bunday usuliga *noempirik* yoki *ab initio*, *ya'ni birlamchi prinsiplardan* deb yuritiladi. Maydon o'zaro kelishuvi (MO'K) hisobining qat'iylik darajasi va mos ravishda uning murakkabligi turlicha bo'lishi mumkin: hisoblashning turli darajadagi to'liqlik bilan olib borilishiga uyg'ongan

elektronlar konfiguratsiyasini qo'shish mumkin, yoki bir determinantli yaqinlashuv bilan chegaralash mumkin. Noempirik hisoblashlarda qo'llaniladigan bazis funksiyalar soni ham turlicha bo'lishi mumkin. Ularning barchasi hisoblashning maqsadi va kompyuterning unumdorligidan aniqlanadi. Kvanto-kimyoviy usullarning ierarxiyasi kontsentrlangan ko'rinishda 1-rasmda keltirilgan. Uning yordamida hisoblash darajasi qancha yuqori bo'lsa, shuncha aniq natijalar olinishi mumkinligi tushunarli. Shu bilan bir qatorda ko'pgina maqsadlarda quyi darajadagi hisoblashlarni o'tkazish bilan chegaralanish yetarli bo'ladi. Undan tashqari moddalar qatori tekshirilayotgan holatlarda ularning mutlaq energiya qiymatlari va boshqa xarakteristikalari emas, balki nisbiy kattaliklarini hisoblash mumkin bo'lganda, hisoblash sxemasidagi integrallarni hisoblamasdan, balki ularning qiymatlarini tajribada olingan ma'lumotlar asosida baholash lozim bo'ladi.

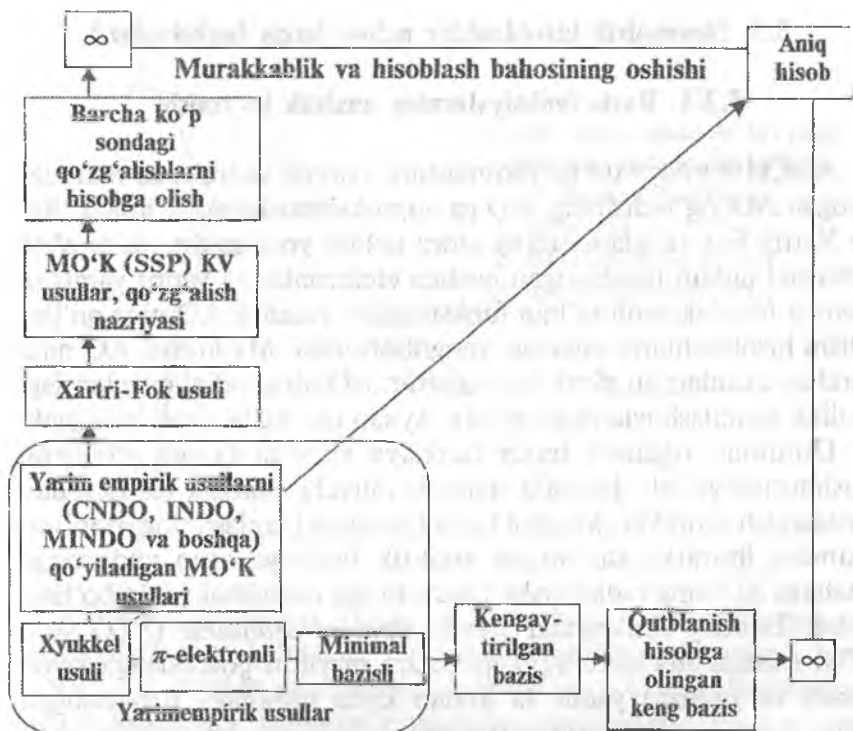
Bunday hollarda integrallarning ko'p qismini, ularning qiymatlarini kichik deb hisoblab, nolga tenglashtirish mumkin va mos ravishda parametrlar kattaliklarini samarali o'zgartirish mumkin. Hisoblashning bunday usullariga *yarimempirik* usullar deyiladi.

Ular yordamida olib borilayotgan hisoblashlar nisbatan oddiy va noempirik usullarga qaraganda tez bajariladi va ular ba'zi hollarda yaxshi natijalarni beradi. Bunga esa muvaffaqiyatli parametrlashtirish hisobiga erishilishini va yarimempirik usullarning asosiy kamchiligi bo'lgan parametrlarning bir sinfdan boshqasiga o'tkazilganda yomon ishlashini yoddan chiqarmaslik kerak.

U yoki bu usullarda hisoblanadigan kvanto-kimyoviy dasturlarning soni ko'p. Ularning to'liq to'plami Indiana (AQSH) shtati universitetining kvanto-kimyoviy dasturlar fondida mavjud.

5.2. Noempirik usullar

Xartri-Fokning noempirik usuli va uning elektron korrelyatsiyasini turli usullarda hisobga olgan kengaytmasi qator kompyuter dasturlarida amalga oshirilgan va bugungi kunda keng tarqatilmoqda. Bular GAUSSIAN, GAMESS, CADPAC, CRYSTAL, HYPER



1-rasm. Kvant-kimyoviy hisoblash usullarining ierarxiyasi.

CHEM dasturlaridir. Ular turli platformadagi UNIX-stansiyali qudratli zamonaviy hamda shaxsiy kompyuterlarda ishlashga mo'ljallangan. Hisoblashlar muloqat tartibida o'tkaziladi.

Buning uchun hisoblash usuli ko'rsatilishi, molekuladagi yadrolarning koordinatalari va elektronlar soni berilishi, hamda hisoblash o'tkaziladigan bazis tanlanishi kerak. Bazisni tanlash muhim ahamiyatga ega.

Chunki natijalar, hisoblash vaqti hamda hisoblashning qiymati bazisning tanlanishiga bog'liq. Buni keyinchalik qarab chiqamiz.

5.3. Noempirik hisoblashlar uchun bazis funksiyalar

5.3.1. Bazis funksiyalarning analitik ko'rinishi

AOCHQ ning MO ga yaqinlashuvi barcha yadrolarda markazlashgan AO yig'indisining MO ga approksimatsiyasidan iborat. AO bu Xartri-Fok tenglamasining atom uchun yechimidir, ya'ni o'rta potensial uchun hisoblangan boshqa elektronlar va yadro yaratgan atomlar bir elektronli to'liqin funksiyasidir. Analitik AO ning qo'llanilishi hisoblashlarni anchaga yengillashtiradi. Ma'lumki, AO ning burchak qismlari bu sferik burmalardir. AO ning radial qismlaridagi analitik yaqinlashuvlarni qaraymiz. Aynan ular bazis tipini aniqlaydi.

Umuman olganda bazis funksiya sifatida fazoda elektron taqsimotini yetarli darajada qamrab oluvchi istalgan funksiyadan foydalanish mumkin. Maqbul bazis funksiyani tanlashning mohiyati shundan iboratki, tanlangan analitik funksiya aniq vodorodga o'xshash AO ning radial tashkil etuvchisiga maksimal yaqin bo'lishi kerak. Bunday funksiyalar *sleyter tipidagi orbitallar* (STO yoki STO) sifatida ma'lum. STO markaziy maydon potensialiga javob beradi va yadroga yaqin va undan katta masofaga uzoqlashgan to'liqin funksiyasining aniq assimpototik holatini qoniqtiradi (2-rasm):

$$V(r) = -\zeta n/r + [n(n-1) - l(l+1)]/2r^2 \quad (1)$$

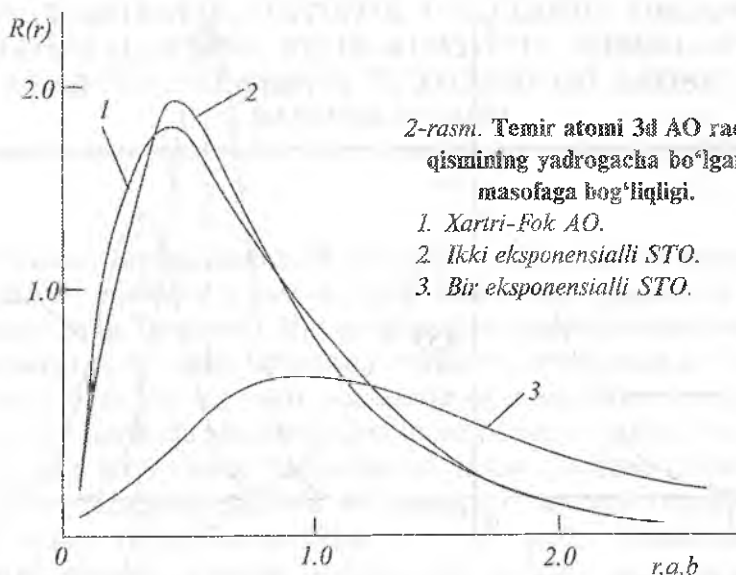
bunda n va l – bosh va orbital kvant sonlari, $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

Sferik (r, θ, φ) koordinatalarida STO quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\chi(\zeta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} \gamma_{lm}(\theta, \varphi), \quad (2)$$

bunda N – mo'tadillashtiruvchi ko'paytuvchi, $\gamma_{lm}(\theta, \varphi)$ sferik burilishlar, m – magnit kvant soni.

$l = -1$ da STO eksponensial faktori $\zeta = Z/n$ bo'lgan vodorodga o'xshash atomning AO ga o'tadi. Shuning uchun ham STO $l > 1$ bo'lganda STO AO holatini so'zsiz bajaradi; l ning qiymati bir xil, lekin n turlicha bo'lganda STO ortogonal (to'g'ri) bo'lmaydi.



2-rasm. Temir atomi 3d AO radial qismining yadrogacha bo'lgan masofaga bog'liqligi.

1. Xartri-Fok AO.
2. Ikki eksponensialli STO.
3. Bir eksponensialli STO.

STO ikki markazli kulon va almashinish integrallarini tez hisoblashga mos kelmaydi. Bunday integrallarni hisoblash bazis funksiyalar sifatida *gaus tipidagi orbitalar* (GTO) qo'llanilganda juda soddalashadi. Bu bazis funksiyalari quyidagi muhim xossalarni namoyon qiladi: $A(A_x, A_y, A_z)$ va $B(B_x, B_y, B_z)$ nuqtalarda markazlashgan ikki gaussian ko'paytmasi $P = (\alpha_1 A + \alpha_2 B) / (\alpha_1 + \alpha_2)$ nuqtada markazlashgan, AV chiziqda yotuvchi:

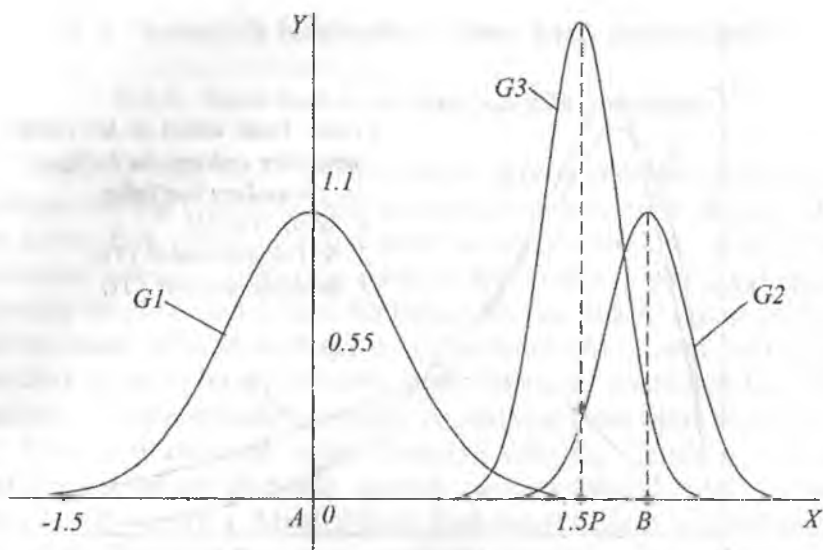
$$\exp(-\alpha_1 r_A^2) \exp(-\alpha_2 r_B^2) = \exp[-(\alpha_1 \alpha_2 r_{AB}^2) / (\alpha_1 + \alpha_2)] \exp[-(\alpha_1 + \alpha_2) r_P^2].$$

(3) gaussiandir. Gaussian xossasining interpretatsiyasi 3-rasmda keltirilgan.

GTO markaziy maydon potensialiga javob beradi:

$$V(r) = \frac{2\alpha^2}{r^2} + \frac{[n(n-1) - l(l+1)]}{2r^2}.$$

GTO berilgan markazda l bir xil, lekin n har hil bo'lganda STO kabi ortogonal (to'g'ri) emas. Yakka holdagi GTO ning kamchiligi shundan iboratki, ularning yadro yaqini va uzoqroqdagi radial holati aniq to'liq funksiyalaridan farq qiladi.



3-rasm. Ikkita $G1 = \exp(-2x^2)$ (markazi A nuqtada bo'lgan) va $G2 = \exp[-8(x-2)^2]$ (markazi V nuqtada bo'lgan) gaussianlarning ko'paytmasi markazi R nuqtada bo'lgan uchinchi $G3 = \exp(-10x^2 + 32x - 32)$ gaussidir. $G3$ ning qiymati uni ifodalashda gaussian amplitudasiga mos holga keltirish uchun 1000 ga ko'paytirilgan.

Nazorat savollari

1. Kvanto-kimyoviy usullar ierarxiyasini izohlang.
2. Noempirik usullar uchun bazis funksiyalar nimani xarakterlaydi?
3. Bazis to'plamlari qanday nomlanadi?
4. Kimyoviy birikmalar xossalarini ifodalashda bazis funksiyalarning o'zni nimadan iborat?
5. Noempirik kvanto-kimyoviy hisoblashlarning aniqligi qanday?
6. Kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalarini noempirik usullarda modellash-tirishni kompyuterda bajarish qanday amalga oshiriladi?

VI. TAJRIBAVIY-STATISTIK USULLARDA ORGANIK BIRIKMALARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARINI ULARNING KIMYOVIY TUZILISHLARI ASOSIDA BASHORATLASH

Bugungi kunga kelib turli kimyoviy tuzilishdagi bir necha o'n millionlab moddalar sintez qilingan. Ulardan bir necha o'n mingi amaliyotda qo'llanilyapti. Har qaysi modda o'ziga xos fizik-kimyoviy xossalarga ega. Lekin ko'plarini, jumladan amaliyotda qo'llaniladigan moddalarning turli xossalarning aniq qiymatlari yo'q. Ko'pgina tajribada aniqlangan ma'lumotlar topish imkoniyati yo'q, bo'lganlari ham adabiyotlarda tarqoq holda. Shuning uchun ham kimyoviy birikmalar tuzilishi va xossalari o'rtasidagi korrelyatsion bog'liqlikni (Quantitative Structure — Property Relationship — QSPR) miqdor jihatidan aniqlash eng dolzarb muammolardan biridir. Bunday bog'liqliklarning o'rnatilishi nafaqat mavjud bo'lgan moddalardan berilgan xossalarni namoyon qilish uchun eng maqbul bo'lgan birikmani tanlash imkoniyatini beradi, balki berilgan xossani namoyon qiladigan yangi moddani maqsadli sintezlashning amalga oshirish yo'lini aniqlaydi.

Molekulyar nuqtai nazardan organik birikmalarning barcha xarakteristikalarini 3 guruhga bo'lish mumkin:

- **kollegativ xarakteristikalar.** Bu xarakteristikalar birikmaning tuzilishiga bog'liq bo'lmagan holda modda gramm-molekulasiga (modda miqdoriga) hisoblanganda bir xil qiymatga ega bo'ladi. O'z-o'zidan bu kattaliklarning son qiymati modda miqdoriga bog'liq bo'ladi. Kollegativ xarakteristikalariga faqat ideal gazlar va ideal eritmalar ega;
- **addetiv xarakteristikalar.** Gramm-molekulaga hisoblaganda bu xarakteristikalar ideal holatda molekula tashkil etuvchi atomlari yoki atomlar guruhlari kattaliklarining yig'indisiga teng bo'lgan qiymatga ega. Qat'iy addetivlikka faqat molekulyar og'irlik ega. Ko'pgina fizik xarakteristikalar ham ma'lum yaqinlashuv bilan addetivdir. Masalan, mol hajm, mol

issiqlik sig'imi, mol yonish issiqligi, mol refraksiya va boshqalar;

- **konstitutiv xarakteristikalar.** Bu xarakteristikalar to'liq molekulaning tuzilishi bilan aniqlanadi. Bu xarakteristikalarning kolligativ va additivlikka nisbatan hech qanday aloqasi yo'q. O'ziga xos konstitutiv xarakteristikalar yorug'likni tanlab yutish, magnit rezonansi va boshqalar kiradi. Bunday xarakteristikalar ma'lum ma'noda moddaning mos holdagi chaqiruv guvohnomasidir.

Ba'zi hollarda molekulararo va ichki molekulyar ta'sirlar birikmalarning kollegativ va additiv xossalari kuchli ta'sir etadi va konstitutiv xarakteristikalarni aks ettiradi.

Additivlik tamoyili organik birikmalar turli fizik-kimyoviy xarakteristikalarini empirik hisoblash uchun juda samarali vositadir. Ushbu tamoyilga binoan 1 mol modda uchun mos holdagi xossa alohida atomlar, atomlar guruhlari yoki bog'lar yig'indisi orqali hisoblanadi, ya'ni:

$$F = \sum_i n_i F_i, \quad (1)$$

bunda F — tekshirilayotgan mol xarakteristika; n_i — ushbu xarakteristikaga ulush qo'shadigan i -tipidagi komponentlar soni yoki ulushi; F_i — komponent ulushining soni qiymati.

Alohida olingan komponentlarning tashkil etuvchilari (F_i) ulushlarini hisoblash uchun turli kimyoviy birikmalar uchun tekshiriladigan xossa bo'yicha ma'lumotlar to'plami bo'lishi zarur. To'plamga kiritilgan birikmalar tarkibida analiz qilinayotgan birikma tarkibidagi kamida birorta struktur element bo'lishi kerak.

To'plamlar soni qancha katta bo'lsa, alohida olingan tashkil etuvchining (atomlar, atomlar guruhi, bog'lar va h.k.) ishonchliligi shuncha katta bo'ladi. Gomologik qator moddalarining fizik-kimyoviy xossalari bo'yicha ma'lumotlarni qayta ishlashda yaxshi natijalar olinadi. (1) chiziqli tenglamaga binoan matematik jihatdan inkrementlarni hisoblash masalasi ma'lum moddalarning fizik-kimyoviy xossalari to'plamidan tenglama koeffitsientlarini topishga olib keladi.

Chunki bugungi kunga kelib turli ma'lumotlarga doir adabiyotlarda minglab organik birikmalar va sanoatda ishlab chiqariladigan polimerlarning xossalari bo'yicha juda ko'plab tajriba natijalari chop etilgan. Shuning uchun inkrementlarni hisoblash amalda qiyinchiliklar tug'dirmaydi. Inkrementlar aniqlangandan keyin (1) tenglama yangi, ya'ni noma'lum birikma xossalarini hisoblash uchun ishlatiladi.

Amaliyotda molekulani tashkil etgan struktura elementlarining tabiatiga qarab inkrementlar usulida ikki yondoshuv keng yoyilgan:

- **atomlar ulushlarini qo'llash.** Molekulaning tekshiriladigan xarakteritikasida additivlik sharti to'liq bajarilganda molekula tashkil etuvchi atomlarning ulushlari sifatida hisoblanishi mumkin. Lekin bunday oddiy usul ma'lum qo'llanilish chegarasiga ega. Yuqorida qayd etilganidek, to'liq additiv xarakteristikasiga atom massa ega. Ko'pgina fizik-kimyoviy xarakteristikalar atomlar inkrementlari ulushlari bilan yetarli darajada ifodalanmaydi.
- **guruhlar ulushlarini qo'llash.** Eng ko'p uchraydigan atomlar guruhlarida atomlarning kombinatsiyasi yo'li bilan (masalan — CH_2 — yoki — OH) additiv sxema yordamida moddalarning xossalarini ifodalash imkoniyatini sezilarli darajada kengaytirish mumkin.

Haqiqatda kimyoviy birikmaning u yoki bu sinfiga mansub bo'lgan xossalarining kelib chiqishi xarakterli kimyoviy guruhning (masalan, —OH, —COOH va h.z.) mavjudligi bilan aniqlanadi.

Shuni alohida qayd etish kerakki, ba'zi hollarda aniq guruhning ulushi uning atrofiga guruhlarga bog'liq. Bu esa o'ziga xos guruhlar sonini ko'paytirishga olib keladi. Masalan, benzol halqasidagi qo'sh-bog' chizikli uglevodoroddagi qo'shbog' bilan ekvivalent emas. Shuning uchun benzol halqasini alohida guruh sifatida qarash lozim.

Additiv guruhli ulush usulining mohiyatini tushuntirish uchun standart sharoitda (ΔH_u) xlor almashgan alkanlarning bug'lanish entalpiyasidan uglevodorodlar fragmentlari (bo'laklari) va funksional guruhlarning inkrementlarini hisoblaymiz. Ushbu yaqinlashuv doirasida bug'lanish entalpiyasini molekulaning tashkil etuvchi

atomlar guruhlarini miqdorining chiziqli funksiyasi (1) ko'rinishida ifodalash mumkin. Birinchi yaqinlashuvda uglevodorod fragmentlari ulushini molekuladagi $C-H$ bog'lar soni bo'yicha baholash mumkin. Lekin har tomonlama tahlillar birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi uglerod atomlaridagi $C-H$ bog'lar bir-biriga ekvivalent emasligini ko'rsatadi.

Shuning uchun $-CH$, $-CH_2$ va $-CH_3$ molekula fragmentlarini turli atomlar guruhlarini sifatida qarash maqsadga muvofiq:

$$\Delta H_u = n_1 \Delta H_{CH} + n_2 \Delta H_{CH_2} + n_3 \Delta H_{CH_3} + n_4 \Delta H_{Cl}, \quad (2)$$

bunda ΔH_{CH} , ΔH_{CH_2} , ΔH_{CH_3} , ΔH_{Cl} birikma bog'lanish entalpiyasiga guruhlarining (inkrementlarning) mos hissalarini;

n_1 , n_2 , n_3 , n_4 — berilgan birikma molekulasiidagi guruhlarining mos soni.

Inkrementlarni hisoblash uchun ishlatiladigan tajribaviy ma'lumotlar massivi odatda ikki guruhga bo'linadi. Birinchi guruh massiviga o'rgatuvchi tanlov deyilib, inkrementlarni to'g'ridan — to'g'ri hisoblash uchun ishlatiladi. Ikkinchi guruhga tekshiruvchi tanlov deyilib, aniqlangan koeffitsientlar asosida hisoblangan modda xossalari tajriba natijalari bilan solishtirish va bashoratlash aniqligini baholash uchun ishlatiladi. O'rgatuvchi tanlanmaning hajmi qancha katta bo'lsa, bashoratlashning ishonchligi shuncha katta bo'ladi.

Boshqa tomondan agar unchalik katta bo'lmagan tanlamada turli tuzilishli va molekuladagi atomlar soni turlicha bo'lgan moddalarning ko'proq xossalari bashoratlash imkoniyati bo'lsa, usulning samarasi yanada yaqqol nomoyon bo'ladi.

Bug'lanish entalpiyasi uchun ma'lumotlar adabiyotlarda juda ko'plab moddalar uchun berilgan. Usul imkoniyatlarini namoyish etish uchun tarkibida uglerod atomlari soni oltitadan katta bo'lmagan 12 ta chiziqli va tarmoqlangan alkanlar va xloralkanlarni olib, hajmi katta bo'lmagan tanlama asosida inkrementlarni hisoblaymiz (1-jadval).

Solishtiruv tanlamasi sifatida ma'lumotnoma (spravochnik) dagi molekula tarkibidagi uglerod atomlari soni yettigacha bo'lgan katta guruh birikmalardan (alkanlar va xloralkanlar) foydalanamiz.

O'rgatuvchi sifatida tanlanadigan birikmalarining standart sharoitdagi
bug'lanish entalpiyalari qiymatlari

Birikmaning nomi	Guruhlar soni				ΔH_b , kj/mol
	-CH	-CH ₂	-CH ₃	-Cl	
Etan	0	0	2	0	5,16
Propan	0	1	2	0	14,79
Butan	0	2	2	0	21,62
Pentan	0	3	2	0	26,43
Geksan	0	4	2	0	31,56
2,2-dimetilpropan	0	0	4	0	21,84
2-metilpentan	1	2	3	0	29,89
3-metilpentan	1	2	3	0	30,27
2,2-dimetilbutan	0	1	4	0	27,69
1-xlorbutan	0	3	1	1	33,51
1-xlorpentan	0	4	1	1	38,24
1-xlorgeksan	0	5	1	1	42,83

(2) tenglama ko'rinishidagi regressiya tenglamasining koeffitsientlarini Microsoft Excel dasturidan foydalanib, qisqa kvadratlar usulida hisoblash qulay. Unda maxsus «LINEYN» funksiyasi bo'lib, chiziqli model koeffitsientlarini qisqa kvadratlar usulida hisoblash imkonini beradi. Aynan shunday model yuqorida keltirilgan (2) tenglamadir, chunki tanlamalar asosida hisoblanadigan barcha noma'lum koeffitsientlar (atomlar guruhlarining inkrementlari) unga birinchi daraja bilan kiradi.

1-jadvalda keltirilgan ma'lumotlar Microsoft Excel varag'iga joylashtiriladi (1-rasm). Ma'lumotlar jadvalning oxiridagi qatorning C18:F18 blokilariga C3:F3 bloklaridagiga nisbatan teskari tartibda atomlar guruhlarining belgisi bilan yoziladi. Bu belgilar (nomlar) mos holdagi inkrementlarni simvallashtiradi. Ularni hisoblash natijalari keyingi qatorda joylashadi. Koeffitsientlar yozilishining

C3:F3 qatordagi bog‘liq bo‘lmagan o‘zgaruvchilarga nisbatan teskaricha joylashishiga sabab shuki, «LINEYN» funksiyasi hisoblangan koeffitsientlar massivini aynan shu tartibda, ya’ni teskari tartibda chiqaradi.

The screenshot shows a Microsoft Excel spreadsheet with the following data:

Birikmaning nomi	Guruhlar soni				Hb, kJ/mol
	-CH	-CH ₂	-CH ₃	-Cl	
Etan	0	0	2	0	5,16
Propan	0	1	2	0	14,79
Butan	0	2	2	0	21,62
Pentan	0	3	2	0	26,43
Geksan	0	4	2	0	31,56
2,2-dimetilpropan	0	0	4	0	21,84
2-metilpentan	1	2	3	0	29,89
3-metilpentan	1	2	3	0	30,27
2,2-dimetilbutan	0	1	4	0	27,69
1-xlorbutan	0	3	1	1	33,51
1-xlorpentan	0	4	1	1	38,24
1-xlorheksan	0	5	1	1	42,83

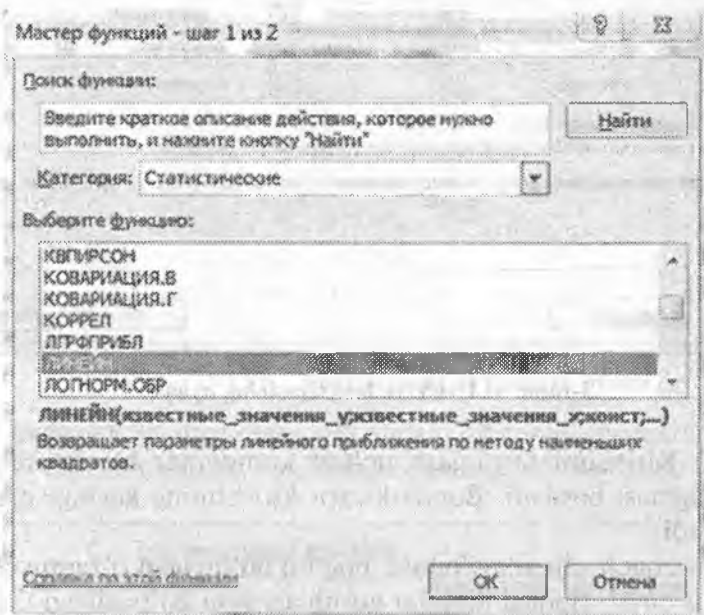
Inkrementlarni hisoblash			
-Cl	-CH ₃	-CH ₂	-CH

1-rasm. Inkrementlarni hisoblash uchun alkanlar va xloralkanlarning bug‘lanish issiqliklari ma’lumotlari aks etgan Microsoft Excel varag‘i.

«LINEYN» funksiyasi Microsoft Excel funksiyalari jumlasiga kirib, bitta qiymat emas, balki bir nechta koeffitsientlarni massivda beradi. Shuning uchun uni kiritish ma’lumotlar va funksiyalarni oddiy kiritilishidan farq qiladi. Funksiyadan foydalanish uchun sichqoncha yordamida inkrementlar nomidan pastdagi C19:F19 kataklar ajratiladi.

Inkrementlarni hisoblash			
-Cl	-CH ₃	-CH ₂	-CH

Birinchi maydonda «Izm-znach-y» C4:G15 kataklarda joylashgan bo'g'lanish entalpiyasining tajribaviy qiymatlarini joylashtirish kerak. Bu faqat sichqoncha bilan varaqning kerakli maydonini

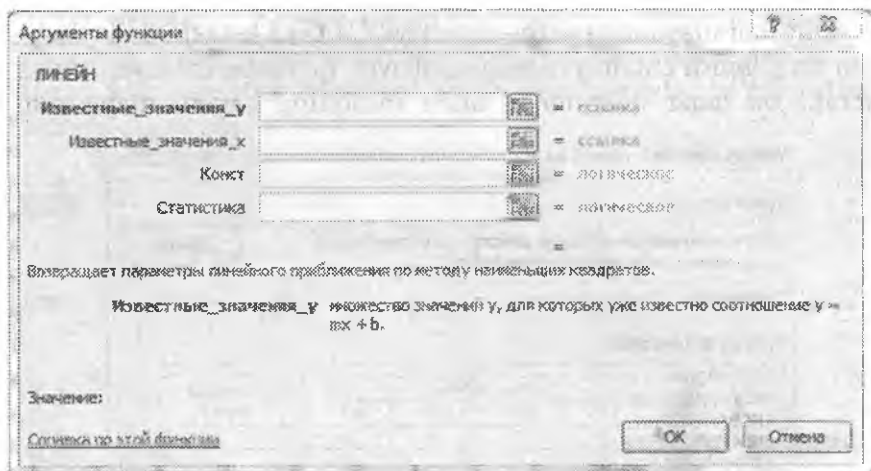


2-rasm. Funksiyani izlash panelidan kategoriya va funksiyani tanlash.

bo'yash orqali amalga oshiriladi. Keyin instrumentlar panelidagi fn tugmasi bosiladi (funksiyani qo'yish) va funktsiya masterining ochilgan oynasidagi (2-rasm) kategoriyadan «Statisticheskie», funksiyalar guruhidan esa «LINEYN» funksiyasi tanlanadi.

«OK» tugmasi bosilgandan keyin «LINEYN» funksiyasining oynasi ochiladi. Undagi funktsiya argumentlarning maydoni (3-rasm) to'ldiriladi.

Oynani kiritish maydonidan o'ngda joylashgan tugmani bosib, uni qaytarib qo'yish mumkin. Kataklarga ma'lumotlar kiritilganidan keyin oyna ilgari holatiga tugmani bosish orqali qaytariladi. Ma'lumotlar to'g'ri kiritilganda dastur funksiyasi oynasining kiritish maydonida kiritilgan qiymatlar boshlang'ich elementlarining massivi



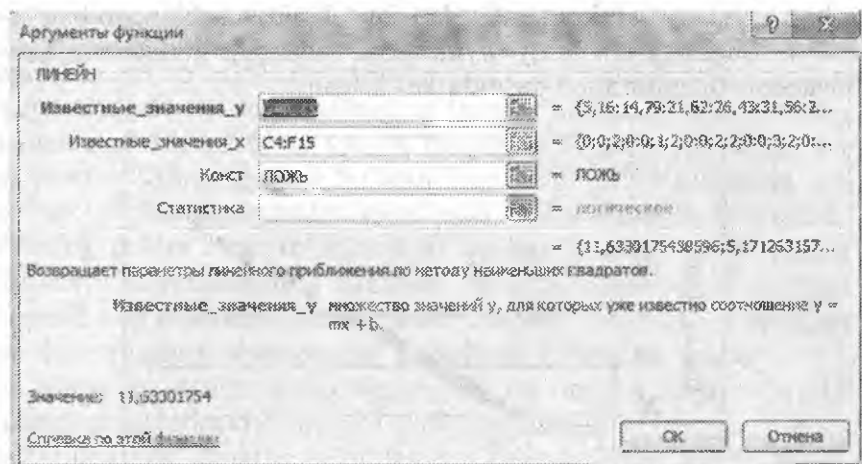
3-*ras*m. «LINEYN» funksiyasining oynasi.

chiqadi. Kiritishni tasdiqlash uchun kompyuter klaviaturasidagi Enter tugmasi bosiladi. Bunda kursor kiritishning keyingi maydoniga o'tadi.

«Izm-znach-ch» maydonida bog'liq bo'lmagan o'zgaruvchilar, ya'ni har qaysi tipdagi atomlar guruhlarini soni ko'rsatilgan C4:F15 kataklar blokining manzili ko'rsatilishi lozim.

«Konstanta» maydonida regressiya tenglamasining erkin hadini hisoblash yoki hisoblamaslikni ko'rsatuvchi «ISTINA» (haqiqat) yoki «LOJ» (yolg'on) mantiqiy qiymat joylashtirilishi kerak. Qaraladigan holatda (2) regressiya tenglamasi erkin hadga ega emas. Shuning uchun berilgan maydonga «loj» qiymati kiritiladi. «Statistika» maydonini bo'sh qoldirish mumkin. Chunki berilgan holatda regressiya tenglamasining statistik tahlilining chiqarilishi shart emas. Ma'lumotlar to'g'ri kiritilganda funksiya oynasi 4-rasmda ko'rsatilgan ko'rinishni oladi.

Kiritish maydonining quyida hisoblangan koeffitsientlar masivining boshlang'ich qiymatlari ko'rinadi. Ushbu qiymatlarni varaqning oldindan ajratilgan kataklarga kiritish uchun kompyuter klaviaturasidagi Ctrl+Shift+Enter tugmalari bir vaqtning o'zida bosiladi. Kiritishning aynan shunday usuli Microsoft Excel da



4-*rasm.* «LINEYN» funksiyasining to'ldirilgan oynasi.

kataklar massivida formulani kiritishda qo'llaniladi. Natijada kataklarda koeffitsientlarning hisoblangan qiymatlari paydo bo'ladi.

Inkrementlarni hisoblash			
-Cl	-CH ₃	-CH ₂	-CH

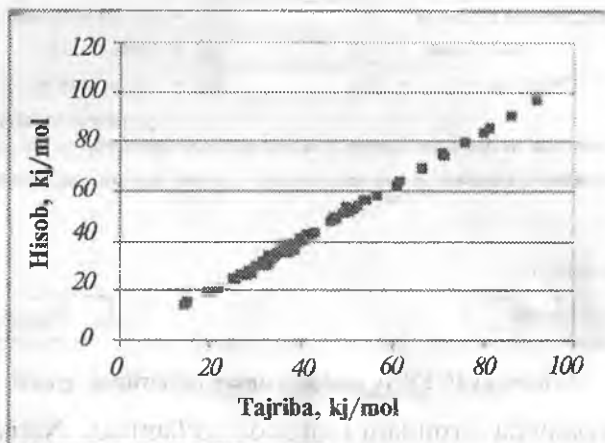
11,63301754 5,171263158 5,347263158 3,871684211

Koeffitsientli har qaysi katakning kiritish qatorida massivning kiritilgan formulasi ifodalanadi:

$$=(\text{LINEYN}(\text{G4:G15};\text{C4:F15};\text{LOJ}))$$

Shunday qilib, (2) tenglama bo'yicha bug'lanish issiqligini hisoblash uchun atomlar guruhlarining inkrementlari hisoblanadi. Ushbu tenglama yordamida qaraladigan sinfdagi (alkanlar va xloral-kanlar) boshqa birikmalarning bug'lanish issiqligi hisoblanishi mumkin. Fizik xossani bashoratlash aniqligini baholash uchun tekshirish tanlovi qo'llaniladi. Qaraladigan holatda ma'lumotnomada keltirilgan koeffitsientlarni hisoblashda ishlatilmagan boshqa aniq moddalardan foydalanish mumkin. Alkanlar, alkenlar va monoal-mashgan galogenalkanlar sinflariga mansub bo'lgan 36 birikma

uchun aniqlangan inkrementlardan foydalanib, hisoblangan bug‘lanish issiqligining tajribaviy qiymatlarga mosligini ifodalovchi korrelyatsion diagramma 5-rasmda keltirilgan.



5-rasm. Alkanlar, alkenlar va monoalmashgan galogenalkanlarning hisoblangan bug‘lanish issiqliklarining tajribaviy qiymatlarga mosligini ifodalovchi korrelyatsion diagramma.

Ushbu qaralgan yondoshuv noma‘lum moddalar xossalari uchun ham ishonchli natijalarga olib keladi degan xulosaga keltiradi. Kerak bo‘lgan hollarda moslikning statistik tahlilini o‘tkazish va bashoratlash aniqligini baholash mumkin. Tahlillar shuni ko‘rsatadiki, inkrementlarni hisoblash uchun birikmalar sonining oshirishi, masalan, o‘rgatuvchi tanlovga nafaqat monoalmashgan, balki dialmashgan galogenalkanlarning qo‘shilishi (1) chiziqli model bo‘yicha bashoratlash aniqligini kamaytiradi. Umumiy holda alohida guruhlar tashkil etuvchilarining o‘zaro ta‘sirini hisobga olish uchun (1) tenglamaga o‘zaro ta‘sirni hisobga oluvchi had qo‘shilishi mumkin:

$$F = \sum_i F_i n_i + \sum_{i < j} F_{ij} n_i n_j, \quad (3)$$

bunda F_i — mos i guruhning chiziqli effekti; F_{ij} — i va j guruhlar o‘zaro ta‘sir effektlari.

Inkrementlar usuli ko'pgina amaliy holatlarda yetarli darajadagi aniqlikka ega bo'lishiga qaramasdan uning qo'llanilish imkoniyatlari chegaralangan. Bu chegaralanishlar izomer birikmalar fizik xarakteristikalarini solishtirishda yaqqol namoyon bo'ladi. Ma'lumki, bir xil brutto-formulaga ega bo'lgan izomerlar turli strukturaga ega bo'ladi va ularning xossalari ham ba'zi hollarda keskin farq qiladi. Shuning uchun ham inkrementlar usuliga muqobil usul sifatida kimyoviy birikmalarining tuzilishi va fizik xossalari o'rtasidagi empirik bog'liqliklarni tuzish kelib chiqadi. Shunday usullardan biri bu strukturli deskriptorlar (topologik indekslar) usulidir.

Kimyoviy strukturaning deskriptori bu organik birikma strukturasi xarakterlovchi son yoki sonlar to'plamidir. Umuman olganda moddaning struktur formulasidan kelib chiqqan holda hisoblanishi mumkin bo'lgan har qanday son (molekulyar massa, aniq atomlar, bog'lar yoki guruhlar, molekulyar hajm) deskriptor rolini bajarishi mumkin. Shuning uchun additiv-guruhli usulni struktur deskriptorlar usulining xususiy holati deb qarash mumkin. Shunga qaramasdan ushbu usullar o'rtasida ma'lum farqlar bor. Agar inkrementlar usulida struktura deskriptori sifatida molekularning aniq fizik xarakteristikasi, masalan, mos holdagi atomlar guruhlarning hajmiy yoki mol ulushlari ishlatilsa, topologik indekslar usulida formal kattaliklar — topologik indekslar ishlatiladi.

Topologik indekslar molekulyar strukturalarining nazariy-graf yoki nazariy-informatsion invariantlaridir.

O'z-o'zidan «kimyoviy birikma strukturasi qanday qilib bir nechta sonlar yoki sonlar to'plami bilan kodlashtirish mumkin?» — degan muammo paydo bo'ladi. Shunday qilish kerakki, bunda ifodalashda buzilish bo'lmasligi kerak, ya'ni har bir sonlar to'plamiga aniq molekulyar struktura aynan mos kelishi lozim. Molekula strukturasi kodlashtiruvchi songa **topologik indeks** deyiladi. Bugungi kungacha ham mazkur muammo oxirigacha yechilmagan, ya'ni istalgan kimyoviy birikmaning strukturasi ifodalash uchun bir xil xarakterlovchi indekslar topilmagan.

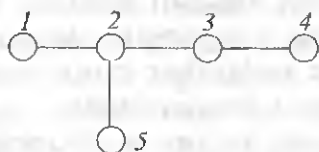
Topologik indekslarni tuzishning ba'zi usullarini qaraymiz. Molekula topologik strukturasi kodlashtirish uchun graflar nazariyasi — obyektlarning topologik xossalari ifodalashga bag'ish-

langan matematikaning bo'limi keng qo'llaniladi. Topologik xossalar cho'qqilar va ularni birlashtiruvchi chiziqlar (qovurg'alar) holida berilishi mumkin. Vodorod atomlari o'chirilgan uglevodorod zanjirini kimyoviy graf sifatida qarash mumkin. Molekulani bunday berilishining mohiyati shundan iboratki, bunda molekulaning barcha metrik xossalari — atomlar orasidagi masofa va valent burchagi tashlab yuboriladi, faqat atomlarning bog'langanligi ifodalanadi, ya'ni molekulaning faqat topologik xossasi qaraladi. Nazariyaning klassik variantida atomlar tiplari va bog'lar tiplari o'rtasidagi farqlar hisobga olinmaydi. Bundan qat'i ifodalanish faqat to'yingan uglevodorodlar sinfini ifodalashda qo'llanilishga yaroqli.

Topologik indekslar nazariyaning zamonoviy variantlarida cho'qqilar va qovurg'alarga turli atomlar va bog'lar tipiga javob beruvchi vazn berilish yo'li bilan atomlar va bog'lar tiplari orasidagi farqlar hisobga olinadi.

Topologik indekslar kimyoviy grafni songa aylantirish yo'li bilan tuziladi. Ushbu kimyoviy grafni songa aylantirishlar indeksdan indeksga o'zgaradi.

Izopentan molekulasini misolida topologik indekslarni hisoblashni qarab chiqamiz. Izopentanning kimyoviy grafi quyidagi ko'rinishga ega:



Grafni miqdor jihatidan xarakterlash uchun u topologik matritsa ko'rinishida beriladi. Buni turli usullarda bajarish mumkin. Topologik indekslarni tuzish amaliyotida ikki tipdagi matritsa: masofa matritsasi va qo'shni matritsasi holida berilishi keng qo'llaniladi. Ular kimyoviy grafga mos keluvchi qator va ustunlardan iborat kvadrat matritsalaridir. Matritsa qatori va ustunining raqami uning cho'qqisining raqamiga teng. Matritsada D ning har qaysi elementi i cho'qqini j cho'qqi bilan birlashtiruvchi eng yaqin yo'l d_{ij} bilan belgilanuvchi qovurg'alar soni bilan beriladi. Aralashtirish matritsasi A elementlari i cho'qqi qovurg'ali j cho'qqi bilan bog'

langan yoki bog'lanmagan holda d_{ij} bilan belgilanadigan qiymatlari birga yoki nolga teng bo'ladi. 5-rasmda izopentan uchun mos keladigan matritsalar ko'rsatilgan:

D					A						
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5
1	0	1	2	3	2	1	0	1	0	0	0
2	1	0	1	2	1	2	1	0	1	0	1
3	2	1	0	1	2	3	0	1	0	1	0
4	3	2	1	0	3	4	0	0	1	0	0
5	2	1	2	3	0	5	0	1	0	0	0

5-rasm. Izopentan molekulasining masofa (D) va aralashgan matritsasi (A).

Turli mualliflar indekslarni ifodalashning har xil usullarini taklif etishgan. Viner tomonidan birinchilardan bo'lib taklif etilgan topologik indekslar masofa matritsasi elementlari yig'indisining yarim sifatida hisoblanadi, ya'ni:

$$W = \frac{1}{2} \sum d_{ij}. \quad (4)$$

D matritsa elementlari qiymatlari (4) tenglama bo'yicha izopentan uchun hisoblansa $W=18$ ga teng.

Viner indeksi unchalik yuqori diskriminlovchilik xossasini namoyon qilmaydi. Turli indekslar D va A matritsalarining u yoki bu variantlaridan iborat. Masalan, D matritsaning o'rtacha kvadratik masofasini aniqlash unchalik qiyin emas:

$$S = \left[\frac{\sum_{d_i=1}^{d_i^{(\max)}} g_i d_i^2}{\sum_{d_i=1}^{d_i^{(\max)}} g_i} \right]^{\frac{1}{2}}$$

bunda g_i D matritsadagi oralaridagi masofa d_i bo'lgan cho'qqilar juftiga mos keluvchi son.

Izopentan uchun mos ravishda:

$$S = \left[\frac{4 \cdot 1^2 + 4 \cdot 2^2 + 2 \cdot 3^1}{10} \right]^{\frac{1}{2}} = 1,949.$$

Shunga o'xshash indeksni bog'langan matritsa uchun ham olish mumkin. Masalan, Barton tomonidan kiritilgan indeks bog'langan matritsa barcha elementlarining yig'indisidir, ya'ni:

$$A = \sum a_{ij}.$$

Izopentan uchun uning qiymati 8 ga teng.

Bog'langan matritsa va masofa matritsasi oddiy ifodalanganda faqat u to'yingan uglevodorodlarni ifodalash uchun yaroqli. Shuning uchun geteroatomli va karrali bog'li birikmalarda topologik indeks-larni hisoblash uchun formulani qo'llash imkoniyatlarini ken-gaytiruvchi yondoshuvlar taklif etilgan. Bularga mos holdagi matritsa elementlariga vaznlar kiritish yo'li bilan erishiladi. Matritsa diagonal komponentlarining vaznlari mos holdagi kimyoviy graf berilgan cho'qqisini hosil qiladigan atomning istalgan xususiy xarakteristikasidan, masalan, ushbu element atomi yadrosining zaryadidan kelib chiqqan holda hisoblanadi, masofa matritsasining diagonal bo'lmagan elementlari vazni esa bog'lanadigan atomlar va bog'lar tipi (oddiy, qo'sh, uch) ga bog'liq holda o'rnatiladi. Matritsaning shunday modifikatsiyasidan keyin indekslarni klassik matritsa uchun hisoblashlarda ishlatiladigan formulalar yordamida hisoblash mumkin.

Masofa va bog'langan matritsalariga asoslangan topologik indekslardan tashqari qator boshqa struktur deskriptorlar mavjud: markazlashgan topologik indekslar, nazariy — informatsion in-dekslar, tarkibli indekslar va boshqalar. Organik birikmalarning tuzilishini ifodalash uchun mavjud bo'lgan struktur deskriptor-larning xilma-xilligi ularning ma'lum kamchiliklarga ega ekanligini ko'rsatadi. Birinchidan barcha topologik indekslar aniq sharoitlarda ifodalanadi, ya'ni molekular strukturalarni bir xil ma'noda ifodalash mumkin emas. Ikkinchidan, ba'zi topologik indekslar va fizik xossalar o'rtasida kuzatilgan yaxshi korrelyatsiya boshqa xos-saga o'tganda qoniqarsiz bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham struktur deskriptorlar usuliga asoslangan ko'pgina zamonoviy dasturlar tekshiriladigan birikma xarakteristikalarini ifodalash uchun bir nechta xilma xil indekslarni tanlab oladi.

Aniq topologik indeks tanlanganidan keyin «struktura – xossa» o‘rtasidagi bog‘liqliklarni ifodalash indeks kattaligi yoki ularning to‘plamlari va mos holdagi xossaning miqdoriy qiymatini bog‘lovchi regressiya tenglamasi koeffitsientlarini hisoblash yo‘li bilan amalga oshiriladi. Regressiya tenglamasining ko‘rinishi va uning parametrlarini hisoblash algoritmi turlicha bo‘lishi mumkin. Masalan, yuqorida qaralgan qisqa kvadratlar usulidan passiv eksperiment sxemasi bo‘yicha foydalanish mumkin. Agar imkoniyat bo‘lsa tajriba sharoiti maqsadli o‘zgartiriladi, ya‘ni topologik indeksning qiymati oldindan berilgan birikma tekshirilsa, u holda tajribalarni rejalashtirishning biror usulidan foydalanish ma‘noga ega bo‘ladi. Lekin bunday imkoniyat kamdan-kam hollarda kuzatiladi. Shuning uchun rejalashtirishning moslashgan usuli, xususan «sirpanuvchi nazorat» usuli qo‘llaniladi.

Uning mohiyati shundan iboratki, i -chi birikmadan uzoqlashtirilgan k birikmadan tashkil topgan o‘rgatuvchi to‘plamdan iborat bo‘lib, tanlangan deskriptorlar to‘plami va regressiya funksiyasi uchun koeffitsientlar topiladi. Olingan model bo‘yicha noma‘lum moddaning xossasi bashoratlanadi. Bunda bashoratlashning xatosi yodda saqlanadi. Ushbu bajariladigan ish tartibi tekshiriladigan birikma molekulalar to‘plamining har qaysisi uchun k marta takrorlanadi.

Shunday qilib «sirpanuvchi» xatolar vektori shakllantiriladi. U orqali korrelyatsiya koeffitsienti, adekvatlik dispersiyasi hisoblanadi va bashoratlash samaradorligi baholanadi.

Adaptatsiya (moslashuv) usullarining turli tumanligi neyron turlari yordamida tajribaviy bog‘liqliklarni ifodalovchi algoritm-larning xilma xilligidandir. Bugungi kunda bu usullar kompyuter kimyosida qo‘llanilmoqda.

Shuni alohida qayd etish kerakki, topologik indekslar ularning yuzakilikdan tashkil topganligidan ma‘lum kamchiliklarga ega. Tekshirishlarning boshlang‘ich bosqichlarida bu kamchilik emas, balki uning ustunligidir.

Chunki u ko‘p hajmdagi tajribaviy ma‘lumotlarni qayta ishlash va birikmalarning eng istiqbolli sinflarini tanlash imkoniyatini beradi. O‘z-o‘zidan topologik indekslar kimyoviy birikmalar biolo-

gik faoliyatini bashoratlash — QSAR nisbatini tuzish sohasida hamma vaqt asosiy instrument bo'lib qolaveradi. Shu bilan bir qatorda tekshirilayotgan jarayonni ifodalovchi fizikaviy nazariyaning paydo bo'lishi tekshirilayotgan hodisalarni birikmaning aniq fizik xarakteristikasi (molekula hajmi, geometrik xarakteristikalar elektron zichlikning taqsimlanishi va h.k.) bilan bog'lash ehtiyojini paydo qildi. Modda fizik-kimyoviy xossasini struktur deskriptorlar usulida hisoblash kvant-mexanikasi darajasida asoslashga ruxsat beradi. Bugungi kunda kvant-kimyoviy hisoblashlarning ochiq bo'lganligidan QSPR nisbatlarni tuzish uchun molekulyar struktura deskriptorlari sifatida asosan kvant-kimyoviy usullarda hisoblangan molekulyar xarakteristikalar, masalan, atomlarda xususiy zaryadlarning tarqalishi ishlatiladi.

Yuqorida bayon etilgan molekulyar deskriptorlarni qo'llanilishiga asoslangan organik birikmalarning fizik-kimyoviy xossalarini hisoblashning empirik usullari kompyuter kimyosining turli masalalarini yechish uchun qo'llaniladigan ko'plab zamonaviy dasturiy vositalar paketlarida o'z aksini topgan. Misol tariqasida Chem 3D paketining ushbu sohada qo'llanilish imkoniyatlarini keltiramiz.

Chem3D dasturida struktur deskriptorlari usulida birikmalarning fizik-kimyoviy xossalarini hisoblash uchun Chem3D Ultra varianti CS Chem Pro bilan berilgan. Uning ishlatilishidan modeli uch o'lchamli muharrir oynasida ifodalangan birikmaning quyidagi fizik va termodinamik xossalarini hisoblash mumkin:

Boiling Point — normal atmosfera bosimida moddaning qaynash temperaturasi, K;

Critical Temperature — kritik qaynash temperatura, K — undan yuqori temperaturoda gaz suyuqlikka uning bosimiga bog'liq bo'lmagan holda o'tmaydi;

Critical Pressure — kritik temperaturaga mos keluvchi bosim, bar;

Critical Volume — kritik hajm, sm^3/mol — kritik temperatura va bosimdagi moddaning hajmi;

Heat of Formation — 298,15 K va 1atm bosimdagi birikmaning hosil bo'lish issiqligi, kkal/mol;

Henry's Law Constant – Genri qonuni konstantasining logarifmi;

Ideal Gas Thermal Capacity – bosim 1 atm va temperatura 218,15 K dagi birikmaning ideal gaz holatidagi issiqlik sig'imi (j/mol);

LogP – n-oktan suv aralashmadagi ajralish koeffitsientining logarifmi;

Melting Point – birikmaning 1 atm bosimdagi suyuqlanish temperaturasi, K;

Molar Refractivity – molyar refraksiya indeksi, cm^3/mol ;

Standard Gibbs Free Energy – 298,15 K temperatura va 1 atm bosimdagi erkin Gibbs energiyasi, kJ/mol;

Vapor Pressure – 25°C temperaturadagi birikma bug'ining bosimi, Pa;

Water Solubility – 25°C temperaturada suvda eruvchanlik, mg/l.

Hisoblashlar «Analyze»/«Computer Properties» menyusining ilovasini qo'llab, amalga oshiriladi. Berilgan «Slass» va «Server» maydonlarida teng holatda «All» opsiyasi o'rnatilgan bo'lib, «Property» ro'yxatiga barcha xossalar va paketda mavjud bo'lgan barcha hisoblash usullari kiritiladi. Ushbu bobda qaralgan usullar bilan chegaralanish uchun «Server» maydonidagi ro'yxatdan «Chem Prop Pro» qiymati tanlanishi kerak. Shundan keyin «Add» (Qo'shish) va «Remov» (O'chirish) tugmalari yordamida «Selected Properties» oynasida tekshiriladigan modda uchun hisoblanadigan xossalari ro'yxati shakllantiriladi.

Har qaysi xossa uchun «Parametr» tugmasi yordamida usul tanlanishi mumkin. Jumladan, «Best Estimate» (Eng yuqori baho) yoki «Literature Values» (Adabiyotlar ma'lumotlari). Keyingi holatda xossalar hisoblanmaydi, balki adabiyotlardagi ma'lumotlar manbaalari asosida tuzilgan ma'lumotlar bazasidan tanlanadi. Yuqorida qayd etilgan parametrlarni hisoblash uchun ishlatilgan usullar haqidagi ma'lumotlar «Property» maydoniga «Full Report» qiymati tanlanganda chiqariladi. Bunday holatda qaraladigan birikma uchun barcha hisoblangan natijalar va adabiyotlardagi ma'lumotlar chiqariladi.

Ba'zi moddalar inkrementlarini hisoblash uchun ishonchli tajriba natijalari bo'lmagan taqdirda moddalarning mos holdagi xossalarni hisoblashga kirishish taqiqlanadi. Ba'zi moddalar uchun buning aksincha, turli mualliflar tomonidan taklif etilgan bir nechta inkrementlar to'plamlari mavjud. Shuni alohida qayd etish kerakki, Chem3D dasturida qabul qilinganidek, ushbu usulning umumiy kamchiligi tahlil etiladigan birikma molekulasidagi atomlar soni 100 dan ortiq bo'lmashligi kerak. Birikma xossasining hisoblangan qiymatlari «Message» oynasida chiqariladi.

Misol tariqasida izopentan uchun hisoblashning to'liq hisobotini quyida keltiramiz:

Property Server: ChemPropPro

Parameters: Method= Best Estimate

Full Report:

Data from database

<Name of molecule>

Butane, 2-methyl-

2-Methylbutane

<Molecular formula>

C5 H12

<CAS>

78-78-4

<Molecular weight>

72.1503

<Molar Refraction>

25.290

<Reference>

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th ed.; Weast, R.C., Ed.; CRC:

Boca Raton, FL, 1984.

The molar refractivity was evaluated from refractive index, nD, molecular weight, M, and density, d, by using the expression: $MR = [(nD^{**2} - 1)/(nD^{**2} + 2)](M/d)$

<Entropy [cal/mol/K]>

82.090 at 25 C

<Reference>

Stull, D.R.; Westrum, Jr., E.F.; Sinke, G.C. The Chemical Thermodynamics of

Organic Compounds John Wiley, New York 1969, 1.

<Heat of Formation [Kcal/mol]>

-36.700 +/- 0.1 at 25 C

<Reference>

Pedley, J.B.; Rylance, J. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and

Organometallic Compounds University of Sussex, Brighton, England 1977, 1.

Estimation of logarithm of Partition Coefficient [n-Octanol/Water] Log(p)

Log(p).....: 2.50

St..deviation.: 0.47

by Crippen's fragmentation: J.Chem.Inf. Comput. Sci., 27, 21 (1987).

Log(p).....: 2.42

St..deviation.: 0.49

by Viswanadhan's J.Chem.Inf.Comput.Sci., 29, 163 (1989).

Estimation using Broto's fragmentation method

Log(p).....: 2.38

St..deviation.: 0.09

by Broto's method: Eur.J.Med.Chem.- Chim.Theor., 19, 71 (1984).

Estimation of Molar Refractivity

MR.....: 25.45 [cm.cm.cm/mol]

St..deviation.: 1.27

by Crippen's fragmentation: J.Chem.Inf.Comput.Sci., 27, 21 (1987).

MR.....: 24.75 [cm.cm.cm/mol]

St..deviation.: 0.77

by Viswanadhan's fragmentation: J.Chem.Inf.Comput.
Sci.,29,163(1989).

Estimation of Henry's Constant (H)

1. method: $H = -1.721 \log[\text{unitless}]$

Estimation of mean error.: 0.0620

2. method: $H = -1.648 \log[\text{unitless}]$

Estimation of mean error.: 0.200

Estimation of the Boiling and Freezing points.

Normal Boiling Point [p=1atm]: 303.37 [K]

Standard Error: 20.400 [K]

Joback fragmentation method modified by S.E. Stein

Normal Boiling Point [p=1atm]: 313.56 [K]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

Freezing Point [p=1atm]: 130.61 [K]

Standard Error: 25.000 [K]

Joback fragmentation method

Estimation of the Critical properties.

Critical Temperature: 464.67 [K]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

Critical Pressure: 35.013 [bar]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

Critical Volume: 309.50 [cm.cm.cm/mol]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

Estimation of the Thermodynamics properties

Heat of Formation [T=298.15K, p=1atm]: -151.81 [kJ/mol]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

Gibbs Energy [T=298.15K, p=1atm]: -11.220 [kJ/mol]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

Ideal gas thermal capacity for T= 298.15 [K] and p=1atm: 120.95 [J/(mol.K)]

Standard Error: Error was not estimated.

Joback fragmentation method

End of Text of Full Report

VII. QSAR – STRUKTURA VA FAOLLIK O‘RTASIDA MIQDORIY O‘ZARO BOG‘LIQLIK

QSAR – nima?

QSAR – ingliz tilidagi Quantitative Structure Activity Relationships so‘zlarining qisqartmasi bo‘lib, Struktura-Faollikning miqdoriy nisbatini anglatadi.

Zamonaviy kimyo fanining eng muhim vazifalaridan biri modda tuzilishi bilan xossasi o‘rtasidagi bog‘liqlikni o‘rnatishdir. Yangidan sintez qilinmoqchi bo‘lgan organik birikmalar soni oshib bormoqda. Shuning uchun ham hali sintez qilinmagan yangi moddaning aniq xossasini miqdor jihatdan uning ma‘lum fizik-kimyoviy xossalari asoslanib aytish (bashoratlash) eng dolzarb vazifadir.

Tarixan bularning barchasi modda strukturasi bilan uning xossalari orasidagi miqdoriy bog‘liqlikni topish va bu bog‘liqlikni miqdoriy ko‘rinishda, masalan, matematik tenglama ko‘rinishida ifodalashdan boshlandi. Bu tenglama bir sonlar to‘plamining (xossani ifodalovchi) boshqa sonlar to‘plami (strukturani ifodalovchi) bilan bog‘liqligini ifodalashi kerak. Xossani sonlar vositasida ifodalash juda oson – qator moddalarning fiziologik faolliklarini miqdoriy o‘lchash mumkin. Kimyoviy birikmalarning tuzilishini sonli ifodalash nisbatan qiyin masala. Bugungi kunda kimyoviy birikmalarning tuzilishini QSAR da sonli ifodalashda kimyoviy strukturalarning deskriptorlari deb ataluvchi kattaliklar ishlatiladi.

Deskriptor – organik birikma strukturasi xarakterlovchi parametr bo‘lib, uning o‘ziga xos tomoni shundan iboratki, u berilgan strukturaning o‘ziga xos tomonini ifodalaydi. Umuman olganda deskriptor kimyoviy birikmaning struktur formulasidan hisoblanuvchi istalgan son – molekulyar massa, alohida tipdagi (masalan gibridlangan) atomlar, bog‘lar yoki guruhlar soni, molekulyar hajm, atomlardagi xususiy zaryadlar va boshqalar bo‘lishi mumkin.

QSAR da fiziologik faollikni bashoratlashda asosan strukturaning sterik, topologik o'ziga xosligi, elektron effektlar, liofilliklar asosida hisoblangan deskriptor ishlatiladi. QSAR da topologik deskriptorlar deb ataluvchi deskriptorlar muhim o'rinni egallaydi. Struktur deskriptorlar tekshiriladigan moddaning bionishon-molekula bilan bog'lanish mustahkamligini baholashda katta ahamiyat kasb etadi. Elektron effektlar deskriptorlari birikmaning ionlanishi yoki qutblanishini ifodalaydi. Liofillik deskriptorlari birikmaning yog'larda erish xususiyatlarini baholashda, ya'ni dorivor moddaning hujayra membranasi va boshqa shu kabi biologik to'siqlardan o'tish xususiyatini baholash imkonini beradi.

QSAR usulida struktura formulasi graflar nazariyasiga, ya'ni ixtisoslashgan matematik apparat yordamiga tayanadi va matematik graflar ko'rinishda ifodalanadi. Graf – cho'qqilar va tartibli yoki tartibsiz cho'qqilar to'plamlari (qovurg'a) shaklida berilgan matematik obyektidir. Graflar nazariyasi graflar invariantlari deb ataladigan kattaliklarni hisoblash imkonini beradi. Ular o'z navbatida deskriptorlar sifatida qaraladi. Ular tekshiruvchilarning yuqori potensial faollikka ega bo'lgan noma'lum birikmalar tuzilishini yasash ishlarini anchaga osonlashtiradi. Shunday qilib QSAR modeli – bu matematik tenglama (model) bo'lib, uning yordamida bir tomondan moddaning fiziologik faolligini, ikkinchi tomondan esa istalgan xossasini ifodalash mumkin. Boshqacha aytganda QSAR – bu struktura va xossa o'rtasidagi miqdoriy nisbatdir.

QSAR metodologiyasi quyidagicha ishlaydi. Boshida tuzilishi va fiziologik faolli (tajribadan olingan qiymatlar) aniq bo'lgan birikmalar ikki qismga: o'rgatuvchi va testlovchi to'plamlarga bo'linadi.

Ushbu to'plamlarda faollikni xarakterlovchi sonlar aniq strukturalarga mos keladi. Keyin deskriptorlar tanlanadi (bugungi kunda yuzlab deskriptorlar o'ylab topilgan, lekin ulardan foydalilari sonoqligina; maqbul deskriptorlarni tanlash bo'yicha turlicha yondoshuvlar mavjud). Keyingi bosqichda o'rgatuvchi to'plamdan foydalanib, faollikning modda uchun tanlangan deskriptorga matematik bog'liqligi (matematik tenglama tanlanadi) tuziladi va natijada QSAR-tenglama olinadi.

QSAR tenglamasining to'g'ri tuzilganligi testlovchi struktura to'plami bilan tekshiriladi. Buning uchun dastlab testlovchi to'plamdagi tanlangan har qaysi struktura uchun deskriptorlar hisoblanadi, keyin ular QSAR-tenglamaga qo'yilib, faollikning qiymatlari hisoblanadi va ular aniq tajribaviy natijalar bilan solishtiriladi. Agar testlovchi to'plam bilan olingan hisoblash natijalari tajribaviy natijalar bilan mos kelsa (ruxsat etilgan xato chegarasida) u holda QSAR-tenglamani yangi, hali sintez qilinmagan modda xossalarini bashoratlash uchun qo'llash mumkin. QSAR usuli imkoniyatida aniq faollikka ega bo'lgan unchalik ko'p bo'lmagan kimyoviy birikmalar bo'la turib, kerakli strukturani (yoki modifikatsiyalash uchun yo'nalishni ko'rsatish) va shu bir qatorda tekshirishlar doirasini keskin qisqartirish imkonini beradi.

Rivojlangan davlatlarda QSAR sohasidagi ishlar o'sib boruvchi jadallikda olib borilmoqda – QSAR usullarining aniq xossaga ega bo'lgan yangi birikmalarni yaratishda qo'llanilishi vaqt va resurslarni keskin kamaytirishga va kerakli xossalarni namoyon qiladigan moddalarni maqsadli sintez qilish imkonini beradi.

QSAR metodologiyasida masalalar to'g'ri va teskari ajratiladi. QSAR ning to'g'ri masalasi berilgan strukturaga qarab faollikni bashoratlashdan iborat. QSAR ning teskari masalasi esa berilgan qiymatdagi faollikni namoyon qiladigan kimyoviy strukturani tuzishdir.

Yuqorida gap biologik faollik haqida borayotganligi uchun QSAR tushunchasi dorivor preparatlarni kompyuter modellash (yoki dorilarning kompyuter dizayni) terminiga yaqin. Shuning uchun ham ingliz tilidagi adabiyotlarda Computer Aided Drug Design termini, yoki qisqacha CADD – hisoblash usullari majmuasi (shu bilan bir qatorda QSAR usullari ham) va moddalarning maqsadli molekulyar dizayni uchun ishlatiladigan dasturlar majmuasidir. Hozircha hisoblash dizayni haqida gapirishga erta, chunki potensial dorilarning ko'pgina xossalari bugungi kunda tajriba yo'li bilan aniqlanadi. Hisoblash usullari sifatii tabiatni kasb etadi. CADD (dorilarning kompyuter dizayni) ni CAMD (Computer Aided Molecular Design) – kompyuterli molekulyar dizaynning xususiy yo'nalishi deb qarash mumkin.

Shunday qilib, kompyuterli molekulyar dizayn molekulyar modellashtirish uchun qo'llaniladigan yondoshuvlar (usullar, dasturlar) yig'indisidir. Keyingi o'n yillikda hisoblash usullarining eksponensial rivojlanishi asosan hisoblash manbaalarining quvvati va ikkinchidan turli usullar va yondoshuvlarning oshishi bilan bog'liq.

Hisoblash biologiyasi, bioinformatika sohalaridagi tadqiqotlar hamda predmetlararo hisoblash fanlari nisbatan yosh (sohaning ayrim bo'laklari oyoqqa turish bosqichida). Rossiyada QSAR ning targ'ibotchilaridan biri Moskva davlat universiteti kimyo fakulteti organik kimyo kafedrasining akademik N.S.Zefirov boshchiligidagi hisoblash kimyosi guruhidir. Bugungi kunga kelib qator ilmiy-tadqiqot institutlari va oliy o'quv yurtlari QSAR mavzusiga doir ishlarni u yoki bu darajada boshqarishmoqda. Bu borada O'zbekiston FA O'simlik moddalar kimyosi instituti (rahbar prof.Shaxidayatov X.M.) va Samarqand davlat universitetida («Ushlanish kattaligi – xossa» o'zaro bog'liqligi asosida) bajarilayotgan ishlarni misol sifatida ko'rsatish mumkin.

Nazorat savollari

1. *Struktura-Faollikning miqdoriy nisbati – QSAR amaliy jihatdan nimani beradi?*
2. *QSAR da qanday parametrlar ishlatiladi?*
3. *QSAR ning to'g'ri va teskari masalalari nimadan iborat?*
4. *QSAR ning ma'lum xossaga ega bo'lgan moddalar sintezidagi ahamiyati nimani beradi?*
5. *Molekulyar dizaynga izoh bering.*

VIII. HyperChem PROFESSIONAL DASTURIDA HISOBLASHLAR

8.1. Molekulani poliempirik kvant-kimyoviy usulda hisoblash

Ishning maqsadi: *Hyper Chem* dasturi yordamida molekulaning singlet holatida *MM+* molekulyar mexanik usulida hamda *MNDO* usulida yarimempirik kvant-kimyoviy hisoblashlarni o'tkazish va olingan natijalarning kimyoviy nuqtai nazaridan tahlili.

Ishning bajarilish tartibi.

1. Hyper Chem dasturini ishga tushurish.

Buning uchun «PUSK» tugmasi bosilib, menyudan HyperChem Professional papkasi ochiladi va undan HyperChem Professional fayli ishga tushiriladi.

2. Berilgan ko'p atomli molekulani yasash.

Buning uchun dasturning ishchi oynasiga o'qituvchi tomonidan taklif etilgan geterosiklik molekula atomlarini quyidagi qoidaga rioya etgan holda joylashtiring. Oldin uglerod atomlari (aromatik halqa, aromatik zanjirlar) undan keyin esa navbati bilan boshqa guruh atomlari (vodorod atomlaridan tashqari) qo'yiladi. Atomlar oynaga soat strelkasi bo'yicha kiritiladi. Atomlarning raqamlanishi kompyuter tomonidan avtomatik ravishda bajariladi. Molekula tuzilishini dastur oynasiga kiritishni osonlashtirish uchun uni redin qog'oziga chizib ko'ring.

Hyper Chem dasturining grafik qobiq vositasida molekulani yasash oldingi ishlarda keltirilgan.

3. Vodorod atomlarini qo'shish va molekula boshlang'ich geometriyasini model tuzuvchi yordamida maqbullashtirish.

Tuzilgan model avtomatik ravishda vodorod atomlari qo'shilishi bilan elementlarning valentligi va atomlar o'rtasidagi o'rnatilgan bog' tartibiga mos ravishda qayta tuziladi. Chizmaning noto'g'ri bajarilganligini va molekula geometriyasini nisbatan to'g'ri tuzish hamda atomlararo masofa va valent bog'larini to'g'rilash uchun

Build menyusidan **Add& Model** build buyrug'i tanlanadi. Bunda ikki o'Ichamli sxema uch o'Ichamliga aylantirilishi mumkin. Agar vodorod atomlari oynada aks ettirilmasa, u holda **Display** menyusidan **Shov hydrogens** opsiyasini bekor qilish kerak.

Hyper Chem dasturidagi natijalarini *.hin kengaytmasi bilan alohida nomda (masalan, Nitrobenzol.hin) saqlang.

4. Hisob protokollning (bayonnomasi) log faylini ishga tushurish.

File menyusidan **Star Log Hu** tanlang. Faylga nom beriladi va molekulyar mexanik hisoblash bayonnomasini yozishning to'liqlik darajasi **Mechanics print level=9** o'rnatiladi.

5. Molekulani hisoblash.

Birinchi usul: Molekulyar-mexanika usulida molekula geometriyasini maqbullashtirish.

Setup menyusidan molekulyar-mexanika usuli (**MM+**) (**Molecular Mechanics**) tanlanadi; tanlangan katakchaga «**MM+**» o'rnatiladi. Geometriyani maqbullashtirish jarayoni Computer menyusidan **Geometry Optimizaton** orqali ishga tushuriladi.

Maqbullashtirish jarayoni tugaganda dastur ishchi oynasining pastki qatorida «**Converged=YES**» yozuvi paydo bo'ladi va yuqoridagi yozuv esa yo'qoladi.

Har qanday hisoblashlar tanlangan usulda bajarilib bo'lganidan keyin va yangi hisoblashlarga kirishishdan oldin olingan natijalar fizik-kimyoviy nuqtai nazardan interpretatsiya qilinadi.

6. Molekulyar mexanik usulda hisoblash natijalarining interpretatsiyasi

6.1. Molekula tuzilishining tahlili

Molekulyar koordinatalarni hisoblash (bog' uzunligi, istalgan atomlar rasidagi masofa, valent va qirra burchaklari). Molekula geometriyasini kvant-kimyoviy **MNDO** yarimempirik usulda maqbullashtirishga kirishishdan oldin molekulaning geometrik xarakteristikalarini (bog' uzunligi va valent burchagi), **MM+** molekulyar mexanika usuli yordamida amalga oshirish davomida aniqlab borish maqsadga muvofiq.

Hyper Chemda geometriya molekulasini o'lcha tartibi oldinda yozilgan. Sizga berilgan birikma uchun 3 ta atomlararo masofa va 3 ta valent burchagini belgilab oling. Barcha aniqlangan bog'

uzunligi ($^{\circ}$ A da) va valent burchagi (gradus) bo'yicha ma'lumotlarni holat qatoridan olib umumiy jadvalga solishtirish uchun yozing.

Molekula geometriyasi bo'yicha *MM+*, *MNDO* usullari yordamida hisoblangan natijalarni tajriba natijalari (kimyoviy sxemalar yoki internetdan olingan) bilan solishtiring. Olib borilgan hisoblashlarning aniqligi haqida xulosa chiqaring.

1-jadval

Molekula tuzilishi (nitrobenzol misolida)

O'lanadigan xarakteristika	MM+ hisoblash	MNDO hisoblash	Tajriba
O ₂ -N ₁	1,177	1,212	1,229
C ₅ -C ₇	1,343	1,405	1,385
C ₆ -H ₁₁	1,103	1,091	1,095
C ₄ -C ₅ -C ₆	118,2	119,27	118,1
C ₅ -C ₆ -C ₇	121,0	120,46	120,3
O1-N2-O3	117,5	120,09	123,2

Jadvaldagi ma'lumotlardan bilish mumkinki, *MNDO* usulida hisoblash aniqligi bog' uzunligi uchun $\sim 0,04A^{\circ}$ ni, valent burchagi uchun esa $\sim 3-4^{\circ}$ ni tashkil etadi.

Olingan manzarani molekulaning ko'rinishi bilan *Edit* menyusidagi *Cope image (F9)*ni qo'llab nusxasini oling. Olingan tasvir nusxasi buferiga joylashtiriladi. Uni har qanday matnli yoki grafik muharrir (*redactor*)ga olib qo'yish mumkin. Nusxasi olingan tasvirni mos nom bilan (masalan, nitrobenzol) o'zingizning ishchi papkangizda saqlang.

Molekuladagi elementlar va ularning raqamlarini ishchi oynada ko'rish uchun *Display* menyusidan *Labels* keyin esa *Number* yoki *Symbol* tanlanadi.

Molekulani uch o'lchamli fazoda ifodalash uchun *Display* menyusidan *Rendering* parametri tanlanadi.

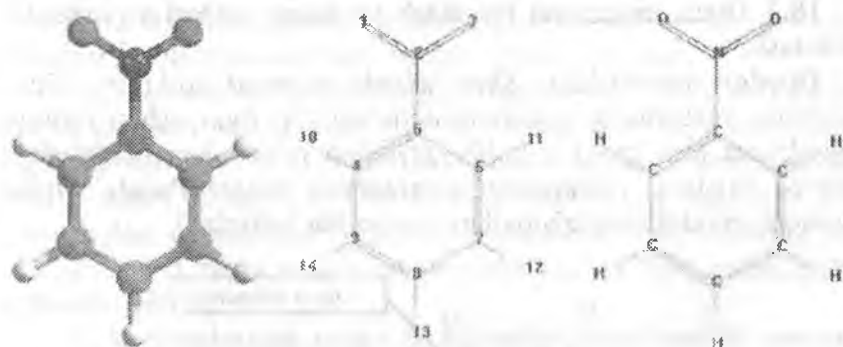
7. log faylni yopish.

File menyusidan Stop Log ni tanlang. Shu bilan MM+ usuli uchun interpretatsiya tugaydi va shuning uchun MNDO usulida hisoblashga o'tish mumkin.

Hisoblash natijalarini *.hit kengaytmasida alohida nom bilan (masalan, *nitrobenzol-MM+.hit*) ishchi papkangizda saqlang.

8. Hisoblash protokoli log-faylni ishga tushuring.

File menyusidan Start Log tanlanadi. Faylga nom beriladi va kvant-kimyoviy hisoblashlar protokolini yozishning to'liq darajasi *Quantum print level=9* o'rnatiladi.



Rendering — Balls va
Cylinders
molekulaning umumiy
ko'rinishi

Atomlari
raqamlangan
molekulaning
umumiy ko'rinishi

Atomlar belgilari
qo'yilgan
molekulaning
umumiy ko'rinishi

1-rasm. Nitrobenzol misolida molekulaning ko'rinishi.

9. Molekulani hisoblash.

Ikkinchi usul: Molekula geometriyasini maqbullashtirish va elektron tuzilishini MNDO yarimempirik usulda hisoblash.

Setup menyusidan Semi-empirical tanlanadi; oynaga MNDO o'rnatiladi (III va undan yuqori davr elementlari uchun MNDO o'rnatiladi). Zarur bo'lganda Options tugmasi yordamida mos ravishda zaryadning asosiy (Lowest) yoki birinchi uyg'onish holati (Next Lovest) o'rnatiladi.

Computer menyusidan Geometry Optimization buyrug'i tanlanib geometriyani maqbullashtirish ishga tushiriladi. Oynaning

pastida *Conv= YES* yozuvi paydo bo'lishi bilan hisoblash jarayoni tugaydi va yuqori blokirovkasi yo'qoladi.

10. Yarimempirik usulda hisoblash natijalarining interpretatsiyasi

10.1 Molekula tuzilishining tahlili

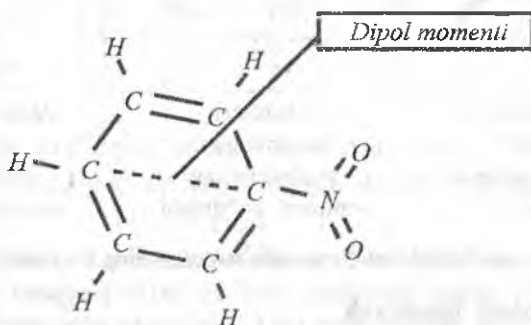
Molekulyar koordinatalarni hisoblash (bog' uzunligi, istalgan atomlar orasidagi masofa, valent va karralar burchaklari).

Molekulaning geometrik parametrlari bilan javobni to'ldirishni davom ettiring.

Keyingi interpretatsiya (10.2-10.10 bandlar) faqat *MNDO* usuli uchun bajariladi. Chunki bu bandlar elektron tuzilishiga taalluqli.

10.2 Dipol momentini hisoblash va uning vektori yo'nalishini ifodalash.

Display menyusidan *Show dipole moment* tanlanib, dipol momenti vektorining ifodalanishi qo'shiladi. Agar ushbu buyruq bajarilmasa (kul rang) u holda qaytadan molekulani hisoblashga buyruq beriladi. (*Computer menyusidan Single Point*). Dipol momenti modulining qiymatlari *log-faylda* keltiriladi.



log-fayli fragmentidan misol

Dipole (Debyes)	x	y	z	Total
Point-Chg.	4,134	-2,368	-0,000	4,764
sp Hybrid	0,419	-0,240	-0,000	0,483
pd Hybrid	0,000	0,000	0,000	0,000
Sum	4,553	-2,608	-0,000	<u>5,247</u>

Barcha qiymatlar Debay (D) birligida berilgan

2-rasm. Dipol momentini hisoblashga doir misollar.

Dipol moment yoʻnalishini yaqinroq qarash uchun molekulani aylantirish instrumenti yordamida aylantirish yoki koʻrish masshtabini kattalashtirish lozim.

Keyingi topshiriqlarni bajarish uchun *Edit=Copy imoge(F9)* foydalanib xossa grafik ifodasi yoki molekula parametrlarini mos nom bilan ishchi papkada saqlash uchun nusxa olinadi.

10.3 Eruvchanlikni baholash.

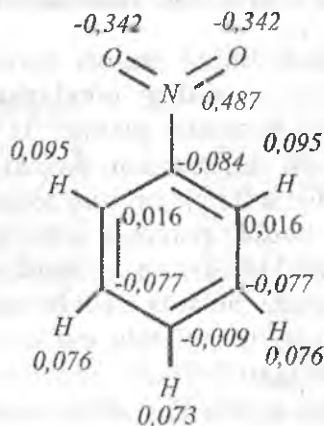
Eruvchanlikni baholash molekula elektrik dipol momentini maʼlum erituvchilarning dipol momentlari (masalan, $MCH_2O = 1,83D$, $M(CH_3OH) = 1,69D$ bilan solishtirish orqali amalga oshiriladi.

Dipol momentlarining yaqinligiga qarab moddaning qutbli yoki qutbsiz erituvchilarda erishi haqida xulosa qilinadi.

Nitrobenzolning eruvchanligini baholashga misol nitrobenzol dipol momentining qiymati $5,25 D$. Demak berilgan modda kuchli qutbli erituvchilarda eriydi yoki oʻzi erituvchidir. Chunki molekula katta dipol momentiga ega yani boshqa misol sifatida $CClF_3$ molekulasi qaraladigan boʻlsa uning elektrik dipol momenti $0,27 D$ ga teng. Demak molekula mos ravishda kuchsiz qutbli erituvchilarda eriydi.

10.4. Atomlarning samarali zaryadlari, elektrostatik potensial xaritasi va toʻliq zaryadlar zichliklarini hisoblash.

Atomlarning samarali zaryadlarining ekrandagi tasvirini chiqarish uchun *Display* menyusidan *Labels* va keyin esa *Change* buyruqlari tanlanadi.



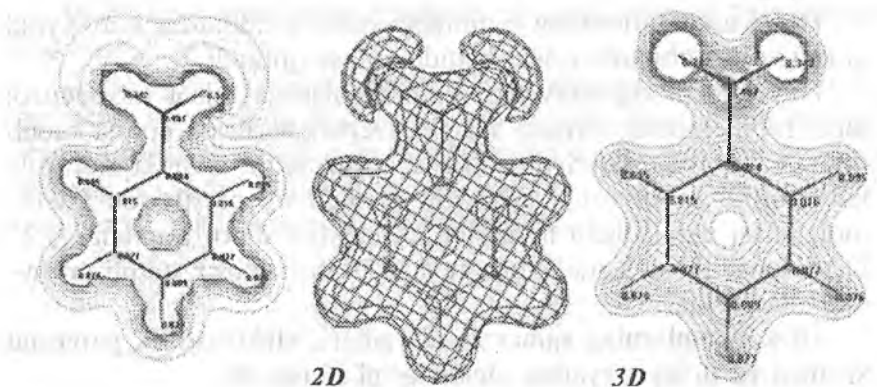
3-rasm.
Nitrobenzol
molekulasi tashkil
etuvchi
atomlarning
samarali zaryadi.

Atomlar atrofida zaryadlarning kuzatilgan taqsimlanish benzoldagi vodorodning akseptor o'rinbosarga almashgandan keyingi ta'sirini ko'rsatadi.

Elektrostatik potensial taqsimotining tuzilishi va toqlashmagan elektron juftlarini ko'rish.

Buning uchun Computer menyusidan *Plot Molecular graphs* tanlanadi. Oynada *Electrostatic potensial* tanlanadi va ifodalash usuli *3D* yoki *2D* o'rnatiladi.

Keltirilgan rasm elektrostatik potensialning musbat va manfiy sohaslarida taqsimlanishini ko'rsatadi.



4-rasm. Nitrobenzol molekulasida elektrostatik potensial (2 va 3D) va zaryadning to'liq zichligini rasmiylashtirishga misol.

Elektrostatik potensialning musbat zaryadi yashil rang bilan ifodalanadi. Kislorod atomidagi tenglashmagan elektron jufti sohasida elektrostatik potensial manfiy. U siren (och binafsha) rangida ifodalanadi. Bu esa, masalan, molekulaning erituvchi bilan o'zaro ta'siri hamda fikrlash imkoniyatini beradi. Ma'lumki kationlar manfiy anionlar esa musbat potensial sohasiga intiladi.

Masalan anilin ($C_6H_5NH_2$) va nitroanilin ($NH_2-C_6H_4-NO_2$) solishtirilganida birinchi holatda azotda toqlashmagan elektron jufti ko'rinadi, nitroanilin holatida esa elektron juftining xalqa ichiga nisbatan tortilgan bo'ladi. Shundan keyin Computer menyusidan yana bir marta *Plot Molecular graphs* tanlanadi.

Muloqot oynasida Total Charge density va ifodalash usuli 2D yoki 3D o'rnatiladi.

Oynadagi tasvir mos nom bilan ishchi papkada saqlanadi.

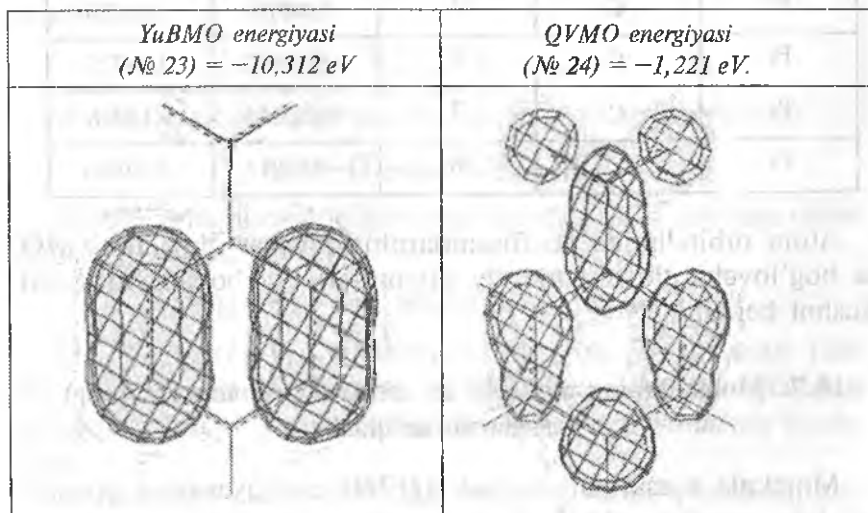
Molekulyar potentsiallar taqsimoti rejimidan chiqish uchun sichqonchanning o'ng tugmasi bo'sh joyga bosiladi.

10.5. Energetik sathlar diagrammalarini tuzish, yuqori band (YUBMO) va quyi bo'sh (QVMO) molekulyar orbitalarini grafik ifodalash

Energetik diagrammani olish uchun *Computer* menyusidan *Orbitals* tanlanadi.

Noempirik (*ab initio*) hisoblashlardan farqli o'laroq bunda barcha elektron tizimlar hisobga olinadi, yarimempirik usullarda (masalan, *MNDO*) valent yaqinlashuvi qo'llaniladi. Masalan F atomini ifodalashda 9 ta elektrondan faqat 7 tasi hisobga olinadi. Nitrobenzoldagi N, O va C atomlari uchun MNDO usulida hisoblanganda 1s elektronlar hisobga olinadi.

To'lgan orbitallar nafaqat rang (to'lganlari yashil bo'shlari sariq) bilan balki *Leabels* (v) belgisini qo'yishi bilan ham ajratiladi.



5-rasm. Nitrobenzol MO xarakteristikasi va 2D fazodagi chegaralari.

Olingan molekulyar orbitallarning grafik ifodasini olish uchun oynada Orbitals buyrug'idan MO ning kerakli raqami (*Number*) tanlanadi. Bunda energetik daraja qizil rangga kiradi. Shundan keyin tasvirning 2D yoki 3D oynasi o'rnatiladi, *Plot* va *OK* bosiladi.

YUTMO va *QTMO* da *AO* ning ulushlari (Nitrobenzol uchun *Eigenvectors* va *Eigenvalues(ev)* seksiya fragmentlari) qiymatlari nolga teng bo'lmaganlari berilgan (jadvalning haqiqiy o'ichi ancha katta).

Mol Orbital			23VZMO	24 NBMO
Eigenvalue			-10,312	-1,221
Tip orbitali	Atom	Raqam		
Pz	N	2	-0,00000	-0,30188
Pz	O	1	-0,00134	0,21777
Pz	O	3	0,00128	0,21781
Pz	C	4	0,49900	0,36765
Pz	C	5	0,00010	-0,46746
Pz	C	6	-0,49892	0,36775
Pz	C	7	-0,50111	0,18258
Pz	C	8	-0,00013	-0,50831

Atom orbitallarida koeffitsientlarning musbat qiymatlari MO da bog'lovchi ulushni manfiy qiymatlari esa bo'shashtiruvchi ulushni beradi.

10.7. Molekulaning nukleofil va elektrofil (donor-akseptor) xossalari aniqlash

Molekula xossalari tanlash *QVMO* energiyasining qiymati bo'yicha amalga oshiriladi: Agar ishora «+» bo'lsa molekula nukleofil; ishora «-» bo'lsa elektrofil.

Nitrobenzol molekulasining nukleofil va elektrofil xossalarini aniqlash misolida tushuntiramiz.

QVMO energiyasi = $-1,221$ ekv

KMBO energiyasi manfiy, shuning uchun nitrobenzol elektrofiledir. Kimyoviy reaksiyalarda nukleofil elektronni bemalol beradi, elektrofil esa bemalol qabul qiladi. Agar *QVMO* da elektron energiyasi musbat bo'lsa, bu degani bu joyda elektronning bo'lishi energetik jihatdan foydasiz, ya'ni uyg'otilishidan unga tushgan energiya molekulaning tark etishi mumkin. Shunday qilib, $E_{QVMO} < 0$ da molekula elektronlar band bo'lmagan orbitaliga tushgan «begona» elektron unda qoladi. Chunki bu energetik jihatdan qulay, ya'ni molekula elektronlar donori bo'ladi. Shuning uchun ham ikki molekuladan kompleks hosil bo'lishida birinchi molekuladan ikkinchi molekulaga o'tkazilishining yetarli shartidir.

$$E_{QVMO} 1 > 0, \quad E_{QVMO} 2 < 0$$

10.8. Molekulaning qattiqligi va yumshoqligini aniqlash

Molekulaning uyg'onish potentsiali quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$\Delta E = E_{QVMO} - E_{YUBMO}.$$

Molekulaning qattiqligi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\eta = (E_{QVMO} - E_{YUBMO}) / 2.$$

Molekulaning yumshoqligi uning qattiqligi bilan quyidagi nisbat orqali bog'langan:

$$S = 1 / (2\eta), \text{ ya'ni } S = 1 / (E_{QVMO} - E_{YUBMO}).$$

Agar *YUBMO* bilan *QVMO* o'rtasidagi energetik tirqish 1ekv dan oshsa reagent qattiq, agar *YUBMO* bilan *QVMO* o'rtasidagi energetik tirqish 1ekv dan kichik bo'lsa reagent yumshoq hisoblanadi.

Nitrobenzol molekulasining qattiqligi yoki yumshoqligini aniqlash.

Nitrobenzol molekulasida *YUBMO* va *QVMO* lar holatlari orasidagi farq lekv dan katta. Shuning uchun ham nitrobenzol molekulasida qattiq elektrofildir.

Molekula qattiqligining miqdoriy qiymati.

$$\eta = (E_{QVMO} - E_{YUBMO})/2 = (-1,221 + 10,312)/2 = 4,545 \text{ eV.}$$

10.9. Molekulaning reaksiyon markazlari holatini hisoblash

Qattiq reagentlardagi asosi reaksiyon markazlarning holatlari taxminan atomlardagi zaryadlar bilan aniqlanadi. Buning uchun Malliken bo'yicha tekshirilayotgan molekula atomlarida zaryadlar taqsimoti keltirilishi lozim.

Zaryadlar kattaliklari va ishoralari asosida kimyoviy reaksiyada hujum qilinadigan yo'nalishning eng katta ehtimoli haqida xulosa qilinadi.

Yumshoq reagentlarda reaksiyon markazlarning holati elektron zichliklar chegarasidan aniqlanadi. A atomdagi elektron zichlik chegarasi quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$f_A = 2 \sum_{\mu \in A} C_{i\mu}^2 \quad (1)$$

bunda $C_{i\mu}$ — A atomda markazlashgan AO bo'yicha *MO* nukleofilda *YuBMO* yoki elektrofilda *QVMO* ning chegaraviy bo'lishi koef-fisientlari.

f_A kattaliklarini hisoblash va ular asosida eng ehtimoli katta bo'lgan hujum yo'nalishi haqida xulosaga kelish mumkin.

Muqobil reaksiyon markazga reagent hujumining yo'nalishini baholash uchun ulardagi zaryad kattaliklari (zaryad nazorati), *YUBMO* yoki *QVMO* dagi (orbital nazorati) AO koeffisientlarining kattaliklari va ishoralaridan foydalaniladi.

Reaksiyon markaz holatini aniqlashga misol.

Qattiq reagent sifatida nitrobenzol molekulasining reaksiyon qobiliyati atomlardagi zaryadlar bilan aniqlanadi.

Atomlarda maksimal zaryadlarning taqsimlanishi quyidagicha:

O3	-0,342
O2	-0,342
N1	0,487

Maksimal manfiy zaryad kislorod atomlarida.

Xulosa: kislorod atomlari elektrofil hujumining eng ehtimolli markazidir.

Turli moddalarning reaksiya qobiliyatlarini solishtirish uchun chegaraviy orbitallar energiyalarining E_{YUBMO} va E_{QVMO} qiymatlari va ishoralarini bilish juda muhim. Qator aromatik va geterosiklik birikmalarda nukleofil va elektrofil almashinish reaksiyalarida zaryad nazorati qo'llaniladi.

10.10. Tanlangan molekula spektrini modellashtirish va eng ravshan tebranishning xarakteristikalarini aniqlash

Strukturasi $MM+$, $MNDO$ usullarida tekshirilganidan keyin tekshirilayotgan molekuladagi atomlarning tebranishlari atomlarning koordinatalaridan foydalanib hisoblanadi.

Tebranish spektrini hisoblash *Computer* menyusidan *Vibration*, *Rotation HU* tanlash orqali amalga oshiriladi. Hisoblash oynaning quyi qismida *Calculating Vibrational Spectrum...* yoki 100% yozuvi paydo bo'lishi bilan tugaydi.

Tanlangan tebranish spektrini hisoblash vaqti elektron struktura va muvozanatdagi geometriyani aniqlash kabi molekula tuzilishining murakkabligiga bog'liq.

Tanlangan spektrni modellashtirish natijalarini ko'rish *Computer* menyusidan *Vibrational Spectrum HU* tanlash orqali amalga oshiriladi. Keyin *Vibrational Spectrum* oynasida 3-4 ta engyorqin normal tebranishlarni tanlang va faol chiziqning raqami, va chastotasi va yorqinligini qayd eting.

Chastota (cm^{-1} da) qiymati *log-fayl* final qismida keltiriladi (misolga qo'shing va *Apply* tugmasini bosing. *Menyudagi Cancel* buyrug'i bilan tebranish to'xtatiladi.

Barcha chastotalar musbatmi?

Manfiy chastotali, tebranishlarni tashkil etadi.

Nitrobenzol uchun model IQ- spektriga misol (*log-fayldan* fragment)

===== IR Spectrum =====

31 Normal Mode Frequency **1827.60** cm^{-1} Intensity **285.13387**

...

28 Normal Mode Frequency **1605.93** Intensity **221.70650**

...

11 Normal Mode Frequency **726.64** cm^{-1} Intensity **102.257**

...

Dastlabki ikkita qiymat NO va CN bog'larining valent tebranishlariga, uchinchi guruhi esa molekulaning deformatsion tebranishiga taalluqli.

10.11. Molekulaning energetik xarakteristikalarini log-fayldan qo'shimcha keltirish

Nitrobenzol uchun misol

ENERGIES AND GRADIENT

Total Energy = -35381.2387025 (kcal/mol)

Binding Energy = -1503.6380795 (kcal/mol)

Isolated Atomic Energy = -33877.6006230 (kcal/mol)

Elektronik Energy = -150210.5977513 (kcal/mol)

Core-Core Interaction = 114829.3590488 (kcal/mol)

Heat of Formation = 14.3299205 (kcal/mol)

Gradient = 0.0952986 (kcal/mol/Ang)

Log-faylni yopish

11. log-faylni yozish.

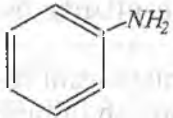
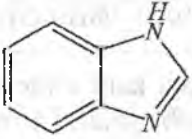
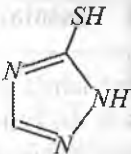
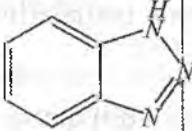
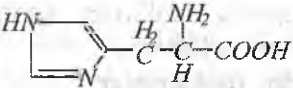
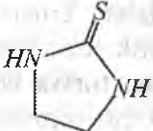
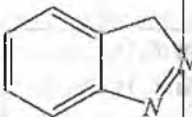
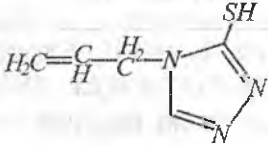
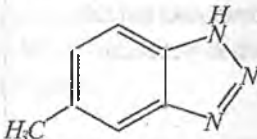
File menyusidan Stop Log HU tanlang.

Natijalarni *Hypen Chem* programmaning *hin-faylida* ishchi papkada alohida nom (masalan, *nitrobenzol - MNDO. Hin*) bilan saqlang.

12. Hisobotni Word yoki OpenOffice muharririda tayyorlash

Yuqorida ko'rsatilgan misolga o'xshab, *MM+* va *MNDO* usullarida quyida keltirilganlarning biri uchun molekula geometrik, elektron tuzilishi, spektral xarakteristikalari va reaksiyon qobiliyatlarini hisoblang.

**Talabalarning yakka tartibda ishlashlari uchun
molekulalar namunalari:**

<p><i>Anilin</i></p> 	<p><i>Benzimidazol</i></p> 	<p><i>Merkaptotriazol</i></p> 
<p><i>Benztriazol</i></p> 	<p><i>Gistidin</i></p> 	<p><i>Imidazol-idin-tion</i></p> 
<p><i>Indol</i></p> 	<p><i>Merkopto-amin-triazol</i></p> 	<p><i>Metil-benztriazol</i></p> 

Bajarilgan ish bo'yicha hisobot 3 qismdan iborat bo'lib, ularda quyidagi ma'lumotlar yoritilishi kerak:

1. **MM+** (molekulyar mexanik) usullarida molekulaning dastlabki hisobi.

2. **MNDO** yarimempirik usulida maqbullashtirish.

3. Hisob natijalarining interpretatsiyasi.

Hisobotga molekulyar geometriya bo'yicha ma'lumotlarni qo'shing, barcha tasvirlarni keltiring va ularning tagiga nomini yozing, natijalarni keltiring.

8.2. Yarimempirik usullarda hisoblash aniqliklarini solishtirish

Ishning maqsadi: Ikki elektronli o'zaro ta'sirni hisobga olmaslik molekulaning asosiy geometrik, elektrik, spektroskopik va termodinamik xossalariga ta'sirini turli yarimempirik usullarda hisoblang.

Ushbu ishda keyingi ishlardagi kabi molekula strukturasi tu-zish, hisob usulini tanlash va hisoblashlarni amalga oshirish tushirib qoldirilgan. Chunki ularning barchasi 4.1-laboratoriya ishida batafsil yoritilgan.

1-qisim. Turli yarimemperik usullarda hisoblash natijalarini noempirik usul natijalari bilan solishtirish.

Laboratoriya ishi bo'yicha topshiriqlar.

1. O'qituvchidan ikkitadan molekula oling. Ulardan biri qutbsiz yoki kuchsiz qutbli molekula, ikkinchisi esa qutbli bo'lsin.

2. Yaqinlashishga asoslangan 4 ta yarimempirik usullarni (**CNDO**, **INDO**, **MNDO** va **AMI**) tanlang.

Qutbsiz yoki kuchsiz qutbli molekulalar	1) CH_3-CH_3 , 2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 3) C_6H_6 , 4) C_2H_2 , 5) CH_3Cl , 6) $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 7) CO_2 , 8) BH_3 , 9) CCl_4 , 10) BCl_3
Tarkibida geteroatom bo'lgan qutbli molekulalar.	1) H_2O_2 , 2) $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, 3) HCOOH , 4) CH_3OH , 5) CH_3NH_2 , 6) CH_3COOH , 7) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, 8) KHCO_3 , 9) KSCN , 10) $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$

3. Tanlangan yarimempirik usullar yordamida har bir molekula ni maqbullashtirish bilan to'liq hisobini o'tkazish va ishchi oynada yoki log-fayl hisobotidan natijalarini aniqlash:

- geometrik (**bog'lar uzunligi va valent burchaklari**);
- elektrik (**atomlardagi zaryadlar va dipol momenti**);
- spektral (**IQ-tebranish chastotalari**) xarakteristikalar;
- hosil bo'lish issiqliklari (entalpiya).

Hisob natijalarini jadvalga qayd eting.

Bozis	R_{AB}	$\langle ABC \rangle$	Atomlardagi zaryadlar	Dipol momenti	Tebanish chastotasi	$\Delta_r H^\circ$
CNDO						
INDO						
MNDO						
AMI						

4. Solishtirish asosida molekulaning u yoki bu xarakteristikalarini hisoblash uchun tanlangan usullarning yaroqliligi haqida xulosa chiqaring.

5. Olingan natijalarni **STO 4-21G** quyi bazalarida noempirik **abinitio** usulida hisoblash natijalari bilan solishtiring.

II-qism. Hisob natijalarini tajribada aniqlangan qiymatlari bilan solishtiring.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

1. Gomoyadroli molekular uchun ionlanish potentsiali (*I*) elektronga moyillik (*A*) atomlararo muvozanatdagi masofa (*R*) va dissotsiya energiyasini nisbatan aniq baholovchi yarimempirik usullardan (**CNDO**, **INDO**, **MNDO** va **AMI**) birini aniqlang. Tajribada topilgan natijalar 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

Molekulaning tajribada aniqlangan qiymatlari

N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molekula	H ₂	Li ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	P ₂	S ₂	Cl ₂	Br ₂
I, ekv	15,4	5,1	12,4	15,6	12,1	15,7	11,1	9,4	11,5	10,7
A, ekv	—	0,45	3,27	-1,80	0,45	3,08	0,59	1,67	2,38	2,22
R, Å	0,74	2,67	1,24	1,10	1,21	1,41	1,89	1,89	1,99	2,28
D, kkal/mol	103	24	143	225	118	37	116	101	57	46

Izoh: Molekulada MNDO yarimempirik usuli MNDO/d bilan AM1 esa PM3ga almashtiriladi.

**Solishtirish natijalarini quyidagi jadval asosida
rasmiylashtirishi mumkin**

Usul	Tajriba	CNDO	INDO	MNDO	AMI
I, Ekv					
A, ekv					
R, A°					
D, kkal(mol)					

2. Qaysi yarimemperik usullarda (**CNDO, INDO, MNDO va PM**) entalpiya Hf (hosil bo'lish issiqligi) qiymatini tajribada olingan qiymatga yaqin hisoblashni aniqlang. Ba'zi moddalarning tajribada topilgan qiymatlari 3-jadvalda keltirilgan

3-jadval

Molekulalar entalpiyasining tajribaviy qiymatlari

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molekula	LiH	BeH ₂	B ₂ H ₆	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	PH ₃	H ₂ S	HCl
ΔH_f kkol/mol	30,7	78,1	7,5	-20,3	-11	-57,8	-64,2	2,2	-4,8	-22,1

3. Qaysi yarimemperik usullarda (**CNDO, INDO, MNDO va PM3**) ikki atomli molekulaning dipol momentini tajribada aniqlangan qiymatlarga yaqin ekanligini aniqlang. Ba'zi molekulalarning dipol momentlari qiymatlari 4-jadvalda keltirilgan.

4-jadval

**Molekulalar dipol momentlarining tajribada aniqlangan
qiymatlari**

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molekula	BH	CH	NH	HO	HF	HCl	HBr	HI	CO	CS
μ, D	0,58	0,89	1,49	1,98	1,83	1,08	0,78	0,38	0,11	1,96

5-jadvalda guruhlar bo'yicha yo'nalgan molekular dipol momentlarining qiymatlarini hisoblang ularni tajribada aniqlangan qiymatlar bilan solishtiring.

Nima uchun guruhlar bo'yicha baholash aniqligi o'zgaradi?

4. Olingan natijalarni solishtirish asosida tanlangan usulning molekularni u yoki bu xarakteristikalarini hisoblashga yaroqliligi haqida xulosa chiqaring.

5. Yuqorida qayd etilgan xarakteristikalarni 6-31G bilan bajaring.

5-jadval

Molekula dipol momentlarining tajribaviy qiymatlari

№	1			2		
Molekula	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se
μ , D	1,48	0,89	0,18	1,87	1,17	0,24
№	3			4		
Molekula	C ₃ H ₈	CH ₃ -CH=CH ₂	CH ₃ -C≡CH	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CCl ₃ H
μ , D	0,09	0,364	0,78	1,83	1,62	1,01
№	5			6		
Molekula	CH ₃ Br	CH ₂ Br ₂	CBr ₃ H	Piridin	Atseton	Toluol
μ , D	1,80	1,40	0,99	2,15	2,83	0,38

8.3. Siklik birikmalarda solishtirma bog' energiyasini hisoblash

Ishning maqsadi: Yarimemperik usullarda hisoblangan molekularning energetik xarakteristikalari va xossasiga polimerlanish darajasining ta'sirini baholash.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

1. AM+ usuli yordamida to'liq maqbullashtirish bilan quyidagi C-C bog'ning mustahkamligini aniqlang: C₂H₂, C₃H₃, C₅H₅, C₆H₆, C₇H₇, C₈H₈, C₉H₉, C₁₀H₁₀. Bitta C-H bog'ning bog'lanish

energiyasini 100 kkal/mol ga teng deb qabul qiling. Quyidagi hollarni qarang.

a) neytral molekula; b) bir zaryadli anion

2. Geometriyani maqbullashtirmasdan qaysi (C_8 , C_{20} , C_{60} , C_{180} , C_{240} , C_{540}) C-C biryarim bog'ining mustahkamligi yuqoriligini *CNDO* usulini qo'llab aniqlang. Fullirenlarning tayyor molekulyar strukturalarini *.hin kengaytmali fayllarda o'qituvchidan oling.

3. Siklik C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} molekularini yasang va *PM3* usuli yordamida qaysi siklda C-C bog'i mustahkam ekanligini aniqlang. Agar molekula energiyasi bog'lar soniga bo'linsa, u holda mos ravishda molekuladagi bog' energiyasi olinadi.

4. 1-3 topshiriqlar uchun A-A bog' uzunligi o'zgarishi bilan A-A bog' energiyasi qanday o'zgarishini baholang.

5. Quyidagi polisiklik aromatik molekular uchun *CNDO* yarimempirik usulida geometriyani maqbullashtirmasdan energetik tirqish kengligini hisoblang.



Tayyor molekulyar strukturalarni *.hin fayllarda o'qituvchidan oling.

8.4. Ikki atomli molekularning molekulyar orbitallari simmetriyasini o'rganish

Ishning maqsadi: Oddiy ikki atomli molekular misolida *MO* klassifikatsiyasini o'rganish.

Laboratoriya ishlariga topshiriqlar.

O'qituvchi tomonidan berilgan ikki atomli gomoyadroli AA va geteroyadroli molekular uchun quyidagi topshiriqlar bajariladi:

6-jadval

Gomoyadroli molekular

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molekula	Si ₂	Li ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	P ₂	S ₂	Cl ₂	B ₂

Getroyadroli molekularlar va molekulyar ionlar

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molekula	LiF	CN ⁻	NO ⁻	BN	BF	LiCl	BeO	BC ⁻	CO	CN ⁺

CN sian guruh, NO guruh va shunga o'xshash neytral guruhlar bir erkin valentli (toq sonli elektronli) va multipletli 2 ga teng bo'lgan beqaror organik radikaldir. Shuning uchun ham tanlangan moddalarning singlet holatini hisoblash qulay bo'lishi uchun zaryadlangan ionlar (CN⁻, NO⁻ va x-3) olingan.

1. *MNDO* usulida kvant-kimyoviy hisoblashlarni o'tkazing: dipol momentini aniqlang, energetik diagrammasini tuzing va uning tahlilini o'tkazing. Natijalarni log-faylga yozing.

2. Barcha valent *MO* larini – va tipidagi orbitallarga bo'ling.

3. Istalgan 2 *MO* uchun gibrid orbitallar tipini aniqlang, atomlardagi zaryadlar va atomlararo kimyoviy bog' tipini (kovalent, qutbli, ion) aniqlang.

4. Energiyaning ishorasi va *QVMO* va *YUBMO* shaklidan molekulaning donorlik va akseptorlik xossalarini aniqlang.

8.5. Molekulani noempirik kvant-kimyoviy usulda hisoblash

Ishning maqsadi: *Hyper Chem* dasturlar majmuasi yordamida molekulaning noempirik kvant-kimyoviy usulda hisoblash va olingan natijalarning kimyoviy interpretatsiyasi.

Ishning bajariish tartibi.

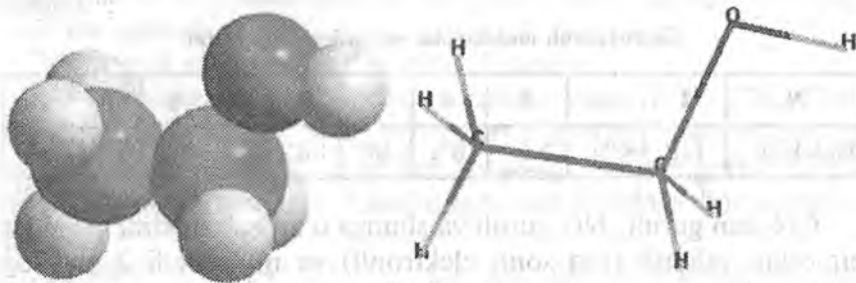
1. Taklif etilgan molekulaning tuzish.

Ushbu ishda molekulaning noempirik usulda hisoblash ishlarini etin, etanol misolida olib boriladi (6-rasm.)

Natijalarni *hin-fayl*da saqlash.

2. *Hisoblash protokoli log-faylini ishga tushurish.*

File menyusidan *Start-Log* tanlanadi. Faylga nom beriladi va kvant-kimyoviy hisoblashlar protokolini to'ldirilish darajasi o'rnatiladi: *Quantum print level=9*.

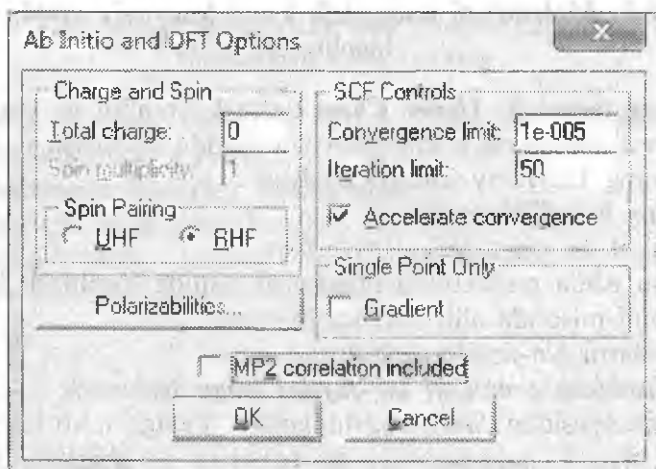


6-rasm. Etanol molekulasini modellari.

3. *Ab-initio* usulida noempirik hisoblashlar.

Ushbu ishda *STO-3G* minimal bazisda boshlangich molekula geometriyasini chegaralash bilan hisoblanadi. *Setup* menyusidan *ab-initio* tanlanadi; oynaga minimal basis o'rnatiladi. Kerak bo'lgan holda *Options* tugmasi yordamida mos ravishda o'rnatiladi. Teng turgan holdagi parametrlar 7-rasmda ko'rsatilgan.

Computer menyusidan *Geometry Optimization* buyrug'i tanlanib, geometric maqbullashtirilishi bilan hisob jarayoni ishga tushiriladi. 10–15 atomidan iborat molekulaning hisoblash *Pintium* sinfidagi mashinada 10 minutdan ko'p vaqtni olishi mumkin.



7-rasm. Noempirik hisoblashning bazis sharoitlari.

Hisoblash bazisining xarakteristikalari.

C_2H_5OH molekulasini *STO-3G* standart bazis to'plamida hisoblashdan ostov va *valent AO* li ifodalash uchun 3 gause orbitalarining chiziqli kombinatsiyasidan foydalaniladi. Shunday qilib C_2H_5OH molekulasini hisoblash uchun to'liq bazis 62 primitiv funksiyalaridan iborat:

$$2^*C^*(3^*(1s)+3^*(2s+3^*2p))+1^*O(3^*(1s)+3^*(2s+3^*2p))+6^*H^*(3^*(1s))=63s$$

4. Molekula tuzilishining tahlili.

4.1. Noempirik usulda hisoblash natijalarining tahlili.

Molekulyar koordinatalarni hisoblash (bog' uzunligi, valent va qirralar o'rtasidagi bog'lar). *Abinito* usuli yordamida olingan molekula geometriyasi bo'yicha ma'lumotlarni tajribada olingan kattaliklar bilan (internetdagi kimyoviy sprovochniklardan foydalaning) solishtiring. O'tkazilgan hisoblashlarninganiqligi haqida xulosa qiling.

4.2. Molekuladagi bog'larning xossalari.

Bog' uzunligi, bog' tartibi, atomlarning valentliklarini shunday kovalent va ionli birikmalar bilan solishtirib, tekshirilayotgan molekuladagi bog'larning kovalentlik, ionlilik darajalariga sifat jihatdan baho berish mumkin.

4.3. Dipol momentini hisoblash va uning vektor yo'nalishini ifodalash.

1-laboratoriya ishidagi tartibda bajariladi.

4.4. Atomlarning samarali zaryadlari, elektrostatik potensial kartasi va to'liq zaryad zichligini hisoblash.

4.5. Energetik sohalar diagrammalarini tuzish, yuqori band (*YUBMO*) va quyi vakant (*QVMO*) molekulyar orbitallarini ifodalash.

4.6. Molekulaning nukleofilik va elektrofillik xossalarini aniqlash.

4.7. Molekulaning qattiqligi va yumshoqligini aniqlash.

4.8. Molekulaning tebranish spektrlarini modellashtirish va nisbatan yorqin tebranishlar xarakteristikalarini aniqlash.

Molekuladagi tebranishlarning valent yoki deformatsion tebranishga tegishlilikini aniqlash.

5. Log-faylini yopish.

File menyusidan *Stop Log. Ni* tanlang.

6. Word yoki Open Office muharririda, hisobotni tayyorlash.

Molekula geometriyasi bo'yicha ma'lumotlarni (rasmlarni) qo'shing va ularga izohlar yozing, olingan natijalarni muhokama qiling.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

Yuqorida keltirilgan misolga o'xshab ab-initio usulida *STO-3G* bazis to'plamida geometrik struktura, elektron, spektral xarakteristikalarini hisoblang hamda kimyoviy xossasi va reaksiya qobiliyatini qurishda keltirilgan biror modda uchun aniqlang.

8.6. Noempirik usulda hisoblash aniqligini solishtirish

Ishning maqsadi: Noempirik usulda tanlangan AO bazisining molekulaning asosiy geometrik, elektrik, spektral va termodinamik xossalarini hisoblash aniqligiga ta'sirini baholash. Molekulyar sistemalarini hisoblash uchun standart bazis to'plash mezonlarini aniqlash.

1-qism. Abinitio noempirik usulida turli bahslardagi hisoblash natijalarini solishtirish.

1. Jadvalda keltirilgan birorta molekulani o'qituvchidan oling

N	1	2	3	4	5
Molekula	CH ₄	CCl ₃ F	CF ₃ Cl	CCl ₄	CF ₄
N	6	7	8	9	10
Molekula	SiH ₄	CCl ₃ H	CF ₃ H	CCl ₂ F ₃	CH ₂ Cl

2. Abinitio usulining 6 bazis to'plamini tanlang (to'plam *STO-3G RHF, 3-21G RHF, 3-21G UHF, 3-21G RHF+MP2, 6-31G RHF, 6-31G**RHF* bazislardan tashkil topgan bo'lishi kerak).

Molekula geometriyasini maqbullashtirish bilan har qanday tanlangan bazisda hisoblashlarni bajarib, natijalarni ekrandan oling yoki log-faylga yozing.

– geometrik (bogʻ uzunligi va valent burchagi);
 – elektrik (atomlardagi zaryadlar, elektron zichligi va dipol momenti);

– spektral (tebranishning ν chastotasi) xarakteristikalar.

4. Olingan natijalarni oʻzaro solishtiring.

5. Solishtirishlar asosida har bir tanlangan bazis toʻplamini molekulaning u yoki bu xarakteristikasini hisoblashga yaroqliligi haqida xulosa chiqaring.

Hisoblash natijalarini quyidagi jadvalda toʻldiriladi.

Bazis	R_{AB}, R_{BC}	$\langle ABC \rangle$	Atomdagi zaryad	Dipol momenti	Tebranish chastotasi	ν, H°
STO-3G						
3-21G RHF						
3-21G UHF						
3-21G RHF+MP2						
6-31G RHF						
6-31G**RHF						

Hisoblashlarda *MP2* elektron korrelyatsiyasini hisobga olib, korrelyatsiya energiyasini (mutlaq va umumiyga nisbatan%) koʻrsating.

II-qism. Tajriba natijalari bilan hisob natijalarini solishtiring.

Laboratoriya ishi uchun topshiriqlar.

1. Noemperik usullardan qaysi bazisda (*STO-3G RHF*, *3-21G UHF*, *6-31G RHF*) ionlanish potentsiali (*I*), elektronga moyillik energiyasi (*A*), atomlar orasidagi muvozanatdagi masofa (*R*) va dissotsatsiya energiyasini (*D*) gomoyadroli molekularlar uchun aniqlang (hisoblash uchun molekularlar jadvalda keltirilgan).

Molekulalar xarakteristikalarining tajribaviy qiymatlari

T/r	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Molekula	H ₂	Li ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	P ₂	S ₂	Cl ₂	Br ₂
I, eV	15,4	5,1	12,4	15,6	12,1	15,7	11,1	9,4	11,5	10,7
A, eV	—	0,45	3,27	-1,80	0,45	3,08	0,59	1,67	2,38	2,22
R, Å	0,74	2,67	1,24	1,10	1,21	1,41	1,89	1,89	1,99	2,28
D, kkal/mol	103	24	143	225	118	37	116	101	57	46

Olingan natijalar quyidagi jadval ko‘rinishida rasmiylashtiriladi.

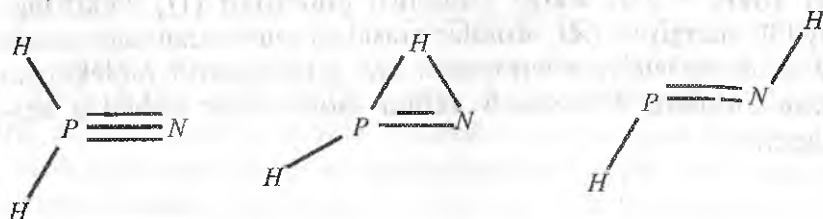
Usul	Tajriba	STO-3G	3-21G RHF	3-21G UHF	6-31G RHF
I, ekv					
A, ekv					
R, °A					
D, kkal/mol					

8.7. Molekulyar o‘tish jarayonlarini modellashtirish

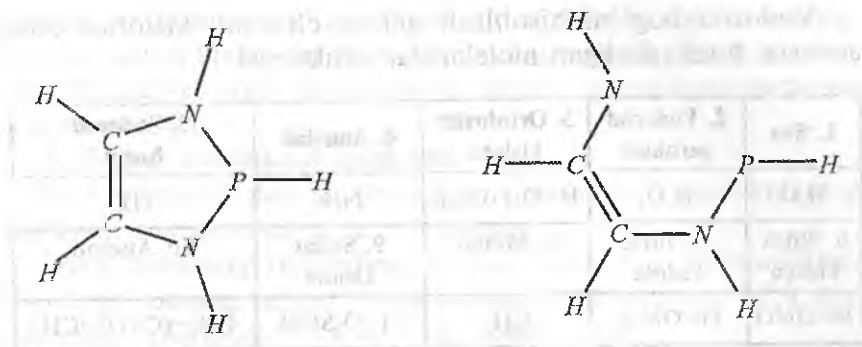
Ishning maqsadi: Molekulyar struktura alohida konformatsiyalarining energetik xarakteristikalarini hisoblash.

Turli strukturalarini yasash:

a) fosfinonitren — H₂PN.



b) 1,2,3-diazafasfolen PN₂C₂H₅



MM+, PM3 usullarida va STO-3G bazisini qoʻllab noempirik sirt lokal minimumlarida potensial energiyani, tebranish chastotasi va oʻtish holati energiyasini hisoblang. Berilgan molekulyar konformatsiyalarning geometriyasi maqbullashtirilgandan keyingi nisbiy energetik barqarorligi haqida xulosalar chiqaring.

B molekula uchun

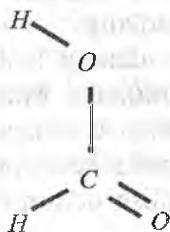
- fosfoga bogʻlangan vodorodni ftorga almashtirib;
- fosfor atomini almashtirib hisoblashlarni takrorlang.

8.8. Vodorod bogʻini oʻrganish

Ishning maqsadi: Vodorod bogʻining hosil boʻlish mexanizmini oʻrganish.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

Chumoli kislotaning suv, H_2O_2 , CH_3OH , NH_3 , HF , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , CH_3-COCH_3 , CH_2COOH lar bilan molekulararo assotsiatsiyalarining tuzilishini yasang. Ular uchun geometriya energiya va tebranish chastotalarini hisoblang. Hisoblashlarni PM3 va abinitio (STO-3G) usullarini qoʻllab bajaring.



8-rasm. Chumoli kislota molekulasining strukturasi.

Vodorod bog'ini hisoblash uchun chumoli kislotasi bilan assotsiat hosil qiladigan molekular strukturasi.

1. Suv	2. Vodorod peroksid	3. Ortofosfat kislotasi	4. Ammiak	5. Vodorod ftorid
H_2O	H_2O_2	$H-O_2P(OH)_2$	NH_3	HF
6. Nitrit kislotasi	7. Nitrat kislotasi	8. Metan	9. Sulfat kislotasi	10. Atseton
$H-ONO$	$H-ONO_2$	CH_4	$H-O_3SOH$	$CH_3-(C=O)-CH_3$

8.9. Molekulaning solvatlanishi va molekulyar dinamikasini o'rganish

Ishning maqsadi: molekulaning eritmadagi issiqlik xarakterini modellashtirish jarayonida uning konformatsion harakati haqida ma'lumotlar olish.

Ishning bajarilish tartibi:

Molekulani yasang

1. Izolyatsiyalangan strukturani hisoblash «Molekulyar mexanika» hisoblash usulini o'rnatish (Setup-molecular Mechanics-MM+) va ichki molekulyar ta'sirlarining potensial energiyasini (E_1) o'lchash (Computer – Single Point).

Molekula geometriyasini maqbullashtirish (Computer-Geometry Optimization) bajariladi.

Molekula geometriyasini maqbullashtirish (Computer-Geometry Optimization) bajariladi.

Potensial energiyani minimallashtirish jarayonida molekula konformatsiyasidagi o'zgarishlarni kuzating. Molekula geometriyasi maqbullashtirilganidan keyin potensial energiyani (E_2) o'lchang. Strukturani alohida faylda saqlang.

Maqbullashtirilgan molekulaning izolyatsiyalangan strukturasi geometrik parametrlarini aniqlang. Maqbullashtirilgandan keyin E_1 va E_2 potensial energiyalarga erishilgandagi olingan natijalarni solishtiring. Molekulyar dinamika jarayonida molekula geometriyasining o'zgarishini nazorat qilish uchun bizlarga qirralar orasidagi

burchak va birorta bog' uzunligini bir nom bilan faylda saqlang. Buning uchun tanlangan parametr boshlangandan Select menyusidan Name Selection ni tanlang va nazorat qilinayotgan parametr nomini yozing.

2. Erigan strukturani hisoblash.

Uch o'lchamli fazada (molekula o'lchamlari) molekulaning maksimal chiziqli o'lchamlarini aniqlang.

Suvli boksning (idishning) zaruriy minimal o'lchamlarini hisoblang. Buning uchun molekulaning o'lchamlariga 10°A dan (har qaysi tomondan 50°A dan) qo'shing.

Suvli boksni berish uchun **Setup** menyusidan **Periodio Bax** ni tanlang. Yaqin suv molekulari bilan erigan modda orasidagi masofa $2,7^{\circ}\text{A}$ ga teng deb qabul qilingan.

Sistemaning potensial energiyasini minimallashtirin. Erigan strukturaning maqbullashtirish natijalarini alohida faylda saqlang.

Molekula maqbullashtirilgan erigan strukturasi geometrik parametrlarini o'lchang «suv-molekula» sistemasida o'zaro ta'sirning to'liq energiyasini (E_3) o'lchang.

Molekulani belgilang va uni ajratib olib, «suv-suv» o'zaro ta'sirning energiyasini (E_4) o'lchang.

(Computer menyusidan Single Point)

Edit menyusidan Undo tugmasini bosing, sistemani to'liq tiklaydi (yoki saqlangan faylni oching).

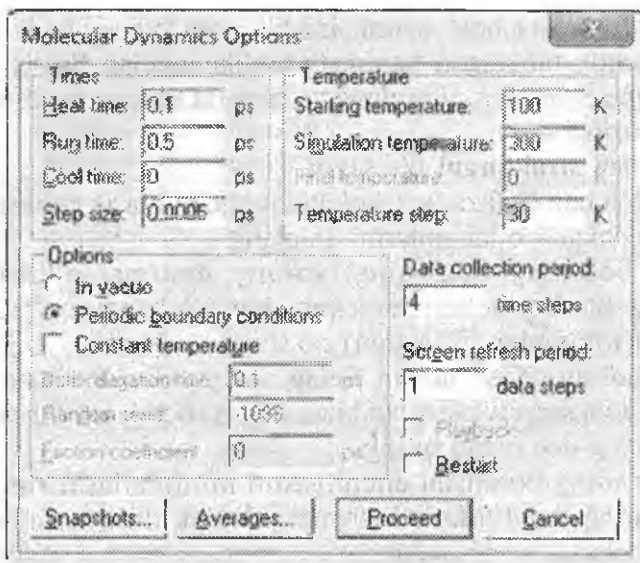
Molekulani belgilang Select-Complement buyrug'i yordamida suv molekularini belgilang va ularni o'chiring. Molekulalararo o'zaro ta'sir energiyasini (E_5) bilan solishtiring. To'liq sistemani tiklang.

Molekulaning suvli muhit bilan o'zaro ta'sirlashish energiyasini $E = E_3 - E_4 - E_5$ formula bo'yicha hisoblang.

Molekulaning suvli muhit bilan o'zaro ta'sirlashishning energetik jihatdan qulay yoki qulaymasligi haqida xulosa chiqaring.

3. Molekulyar dinamikani hisoblash.

Molekulyar dinamika usuli parametrlarini (9-rasmga qarang) qo'llab molekulaning suvli eritmalardagi issiqlik harakatini model-lashtirishni amalga oshiring.



9-rasm. Molekulyar dinamika parametrlarini o'rnatish.

Molecular Dynamics Averages muloqot buyrug'i yordamida bog'liqliklarni (oldindan qirralar orasidagi burchak va bog' uzunligi ko'rinishida saqlangan E_{kin} , E_{pot} , E_{tot}) o'rtacha qiymatini olish va ifodalash uchun ma'lumotlarni belgilang.

Dinamik hisoblashlardan keyin sistema yangi minimal energiyasini (E_6) aniqlash uchun sistema geometriyasini qaytadan maqbullashtiring.

Maqbul konformatsiyaga erishilganligini tahlil eting.

Chiqish fayli CSV fayli yordamida Excel dasturi yordamida konformatsion parametrlarning vaqtinchalik bog'liqliklari grafiklarini tuzing.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

Yuqorida qayd etilgan reja asosida o'qituvchi tomonidan berilgan molekula uchun hisoblashlarni o'tkazing.

Solvatlanish va molekulyar dinamik hisoblashlar uchun molekularlar:

1. Chumoli kislota	2. Vodorod peroksid	3. Ortofosfat kislota	4. Ammiak	5. Metanol
$\text{H}-(\text{C}=\text{O}-\text{OH})$	H_2O_2	$\text{H}-\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2$	NH_3	CH_3OH
6. Nitrit kislota	7. Nitrat kislota	8. Etanol	9. Sulfat kislota	10. Atseton
$\text{H}-\text{ONO}$	$\text{H}-\text{ONO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}-\text{O}_3\text{SOH}$	$\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$

Hisobotning mazmuni.

Molekulaning maqbullashtirilishdan oldin, vakuumda, suvda va isitilgandan keyingi maqbullashtirilgan fazoviy strukturalari ifodalangan 4 ta rasm.

Molekula vakuumdagi dastlabki konformatsiyasi potensial energiyasining qiymati (E_2), sistemaning suvda maqbullashtirilgandan keyingi (E_3) va molekulyar dinamika o'tkazilgandan keyingi (E_6) energiyalari qiymatlari. Molekulaning suv muhiti bilan o'zaro ta'sirlashish energiyasi hisoboti.

Konformatsiya parametrlarining molekulyar dinamikani modelashtirish vaqtiga bog'liqlik grafiklari.

8.10. Sirt potensial energiyasini tuzish

Ishning maqsadi: Sirt potensial energiyasi grafiklarining tahlilidan birikmaning muvozanatdagi geometriyasi parametrlari va bog'lar energiyalarini aniqlash.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

1. Suv molekulasini uchun sirt potensial energiyasining bir o'lchamli qismini PM3 usulida tuzing va bog' uzunligi $R(\text{O}-\text{H})$ va bog' burchagi ($\angle\text{HOH}$) ning muvozanatdagi qiymatlarini aniqlang. Bog' uzunligini o'zgartirish oralig'i, burchak va qadam o'zgarishlarining qiymatlarini o'zingiz tajribada aniqlangan bog' uzunligi $R(\text{OH})=1.9572^\circ\text{A}$ va burchak $\angle\text{HOH}=104,5^\circ$ ga teng ekanligidan kelib chiqqan holda tanlang.

2. Suv molekulasining maqbul geometriyasini izlash. Ikki o'lchamli sirt potensial energiyasida minimum energiyaning joylashishini aniqlash.

Suv molekulasini energiyasini (to'liq maqbullashtirishsiz) bog' uzunligi O-H va burchak HOH qiymatlarini jadvalda keltirilgandek qo'lda kiritib hisoblang.

Bog' uzunligi va burchagi qiymatlarini o'zgartirib, 9-jadvalning kataklarini to'ldiring.

9-jadval

Suv molekulasini energiyasi

		Bog' uzunligi,				
		0,940	0,945	0,950	0,955	0,960
Burchak, °	102,5					
	103,0					
	103,5					
	104,0					
	104,5					

3, 1, 2-bandlardagi amallarni quyidagi molekular uchun amalga oshiring.

Metanol	Metan	Amiak	Karbanat angidrid	Etan	Bor gidrat
Vodorod sulfid	Atsitelin	Ditsilenin	Formaldigid	Uglerod sulfide	Bor xlorid

*sirt potensial energiyasini tuzish uchun bog' uzunligi va bog' burchagini o'qituvchi bilan tanlang.

Olingan natijalarni Excel jadvaliga kiriting va ulardan foydalanib hajmiy diagramma tuzing. Maksimum nuqtasini ko'rsating va uni bog' uzunligi R(OH) va bog' burchagining (<HOH) muvozanatdagi qaysi qiymatlariga mos kelishini aniqlang. Ushbu nuqtadan u yoki bu tomonga siljish energiyaning oshishiga olib kelish yoki kelmasligiga, ya'ni nuqtaning statsionar emasligiga e'tiborni qarating.

8.11. Elektron spektral va qo'zg'algan holatlarni hisoblash

Ishning maqsadi: Asosiy va qo'zg'algan holatdagi muvozanatdagi geometriya parametrlarini farqlarni aniqlash, uyg'onish energiyasini (vertikal va adiabatik) aniqlash va elektron o'tishlar spektrlarini tahlil etish.

7.5-laboratoriya ishida keltirilgan molekularlar asosida quyidagi vazifani bajaring.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

1. 7.5-laboratoriya ishidagi molekulani noempirik usulda tahlil etishning davomi sifatida qo'zg'algan holatdagi molekula geometriyasini hisoblang. Molekula qo'zg'algan holatining parametrlarining o'rnatish uchun multipletlikni 3 ga teng ya'ni triplet holat deb oling. (uchun Xertri-Fok usulini «chegarasiz»ga o'zgartirish talab etiladi). Vertikal energiyani hisoblash uchun uyg'onish energiyasi molekula geometriyasi maqbullashtirilmasdan hisoblash bajariladi.

Adiabatik energiyani hisoblash uchun qo'zg'alishni to'liq geometriyani maqbullashtirish bilan bajaring (Single Point-buyrug'i). Har ikkala qo'zg'alish energiyasini solishtiring va ular orasidagi farqni tushuntiring.

2. Ko'p konfiguratsiyali o'zaro ta'sirlar usuli (Single Point CI) yordamida o'tishlarning elektron spektrlarini hisoblang.

Eluzonic Spectrum diagrammasi tahlilidan eng kichik energetik o'tish energiyasini (nm va ekv da) aniqlang. Ushbu o'tishlarning tabiatini (singlet yoki triplet) aniqlang

*Elektron yutulish spektrlarini tahlilidan molekulaning OPTIK faolligini aniqlang.

8.12. Atomlarning elektron tuzilishi

Ishning maqsadi: Noempirik Xertri-Fok usulida atomlarning elektron konfiguratsiyani aniqlash.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

RHF/6-31G*, UHF/6-31G*, UHF MP2/6-31G* usullarida quyidagilarni hisoblang.

- a. to'liq va elektron energiyasi;
- b. birlamchi ionlanish potentsiallar;
- c. elektronga moyillik;
- d. atomlarning har bir elektroniga to'g'ri keladigan elektron korrelyatsiyasini (MP2) baholang;
- e. atomlarning elektron konfiguratsiyasi va asosiy holatining termalarini aniqlang;

Ko'rsatma: Birlamchi ionlarning potentsiali elektronga moyilligi a) Kupmans nazariyasi va b) Xatri-Fok yaqinlashuvini qo'llab, neytral va zaryadlangan sistemalar energiyalar farqini hisoblashdan topiladi.

Natijalarni tajribaviy ma'lumotlar bilan solishtiring. U yoki bu usulning atom elektron tuzilishini ifodalash uchun yaroqliligi haqida xulosa chiqaring.

Topshiriqlar variantlari.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Al			S		Ar		Ca		Br

8.13. Ikki atomli molekullarning elektron tuzilishi

Ishning maqsadi: Yarimemperik PM va noemperik Xatri-Fok usullarida oddiy ikki atomli gomo va geteroyadroli molekullarning elektron konfiguratsiyalari va tuzilishlarini aniqlang.

Laboratoriya ishiga topshiriqlar.

RHF MP2, UHF PM3, UHF/6-31G*, UHF MP2/6-31G* usullarida quyidagilarni hisoblang:

- a. to'liq va elektron energiyasi;
- b. orbitallar energiyasi;
- c. birlamchi ionlanish energiyasi va elektronga moyillik;
- d. muvozanatdagi masofa;
- e. bog'lanish energiyasi;

f. atomlarning har bir elektroniga to'g'ri keladigan elektron korrelyatsiyani baholang.

Ko'rsatma: Birlamchi ionlarning potentsiali elektronga moyillik

a) Kupmans nazariyasi va b) Xatri-Fok yaqinlashuvini qo'llab neytral va zaryadlangan sistemalar energiyalar farqini hisoblashdan topiladi.

Molekula va uning ioni bir xil yaqinlashuvda hisoblanishiga e'tiborni qarating.

Natijalarni tajribaviy ma'lumotlar bilan solishtiring. U yoki bu usulning atom elektron tuzilishini ifodalash uchun yaroqliligi haqida xulosa chiqaring.

Sizga berilgan molekula uchun alohida atomlarda orbitallar energiyalari qiymatlaridan foydalanib yopiq qobiqli va Xatri-Fok yaqinlashuvi bilan chegaralangan molekulyar sistema uchun molekulyar diagrammada mos ravishda orbital sathlarining holatini aniqlang.

Molekula energetik sath egri chizig'ining muvozanatdagi masofani katta va kichik tomonga 20% ga o'zgartirilgandagi holatini tekshiring.

Topshiriqlar variantlari.

Gomoyadroli molekularlar

1	2	3	4	5
$\text{Cl}_2, \text{Cl}_2^-$	$\text{Be}_2, \text{Be}_2^+$	S_2, S_2^+	C_2, C_2^-	N_2, N_2^+
6	7	8	9	10
$\text{Al}_2, \text{Al}_2^+$	F_2, F_2^-	$\text{Mg}_2, \text{Mg}_2^+$	O_2, O_2^+	$\text{Si}_2, \text{Si}_2^+$
11	12	13	14	15
$\text{Li}_2, \text{Li}_2^+$	P_2, P_2^+	B_2, B_2^+	$\text{Ne}_2, \text{Ne}_2^+$	$\text{Na}_2, \text{Na}_2^+$
16	17	18	19	20
$\text{Ar}_2, \text{Ar}_2^-$	K_2, K_2^+	$\text{Ca}_2, \text{Ca}_2^+$	$\text{Ge}_2, \text{Ge}_2^-$	$\text{Br}_2, \text{Br}_2^-$

Geteroadroli molekular

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO	NO	FO	ClO	SiO	PN	SO	NaF	LiO	CF
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
LiF	BeO	BN	LiC	BeF	AlO	CS	BP	NaO	LiCl

9.1. Chemoffice/Chem3D dasturi bilan ishlashning asosiy ko'nikmalari

Ishning maqsadi. Dasturlarning interfeyslaridan foydalanishni o'rganish.

Ishni bajarishga kirishish uchun nazorat savollari.

1. Qanday qilib qattiq diskda berilgan nomdagi papka yaratiladi?

2. Berilgan papkada qanday qilib fayl saqlanadi? Fayl qanday qayta nomlanadi? Fayldan qanday nusxa ko'chiriladi? Fayl qanday o'chiriladi?

3. Fayl (papka) qanday ochiladi?

Ishning borishi.

I. Chem3D dasturi bilan ishlash.

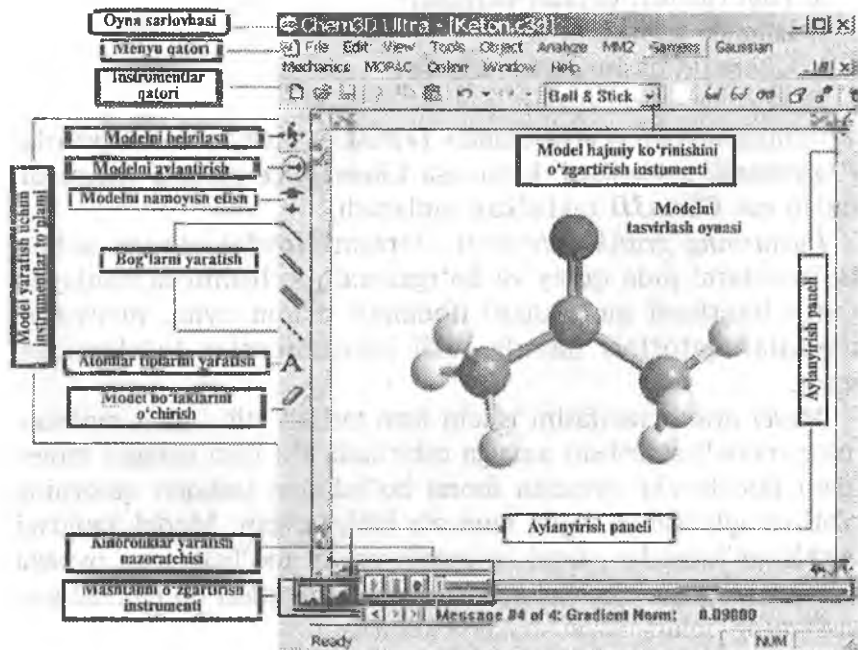
Dasturning ishchi oynasi qanday ochiladi?

Buning uchun «**Ishga tushir**» («Pusk») menyusidan Dasturlar (*Programmi*) zakladkasi, keyin esa *ChemOffice* papkasi tanlanadi. Undan esa *Chem3D* zakladkasi tanlanadi.

Dasturning grafik interfeysi (1-rasm) foydalanuvchi uchun hisoblashlarni juda qulay va ko'rgazmali bo'lishini ta'minlaydi. Dastur interfeysi molekulani ifodalash uchun oyna, menyu va buyruqlar qatorlari hamda turli instrumentlar to'plamidan iborat.



Model oynasi vazifasini ishchi fazo tashkil etib, unda molekulaning modellashtirilishi amalga oshiriladi. Bu fazo nafaqat molekulani ifodalovchi oynadan iborat bo'lishidan tashqari qatorning holati va aylanish yo'lagini ham o'z ichiga olgan. Model haqidagi tegishli ma'lumotlar ularni chiqarish uchun mo'ljallangan oynaga chiqariladi. Quyida modellarning oyna elementlari qo'llaniladigan masalaning tiplari jadval shaklida keltiriladi.

Element	Tushuncha
Model oynasi	Ishchi fazo – unda modelning tasviri kiritiladi, tuzish va o'zgartirish jarayonlari amalga oshiriladi. Modelning qanday yoyilgan va uning masshtabiga qaramasdan dekart sistemasi koordinatasining hisob boshlanish nuqtasi (0,0,0) oyna markaziga joylashtiriladi. Dekart koordinata sistemasining o'qlari model oynasiga nisbatan harakatsiz qoladi.
Satrning holati	Berilgan modelning faol chegaralari va modelning yashiringan atomlari haqidagi ma'lumotlarni aks ettiradi.
Aylanish yo'lak-lari (paneli)	Qaysi atom ajratib, belgilanganiga bog'liq holda turli o'qlar atrofida aylanishlarni amalga oshiradi.
Oyna sarlavhasi	Model saqlangan fayl nomini aks ettiradi
Satr menyusi	Model bilan amalga oshirilishi mumkin bo'lgan operatsiyalar menyusidan tashkil topgan.



1-rasm. Chem3D dasturining grafik interfeysi.

Masshtablash paneli modelning o'lchamlarini o'zgartirish imkonini beradi.

Masshtablash paneli elementlari	Tushuntirish
Kichraytirish 	Masshtabni kichiklashtiradi. U bir marta bosilsa, mashtab 10 % ga kichiklashadi.
Kattalashtirish 	Masshtabni kattalashtiradi. U bir marta bosilsa, mashtab 10 % ga kattalashadi.


Modelni tuzish uchun instrumentlar to'plami modellarni tuzish va ularni boshqarish imkonini beradi.

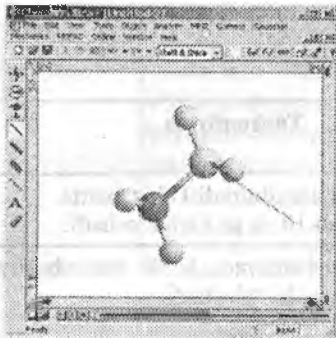
1. Modelni tuzish

Yangi modelni yaratish uchun *Fayl (File)* menyusidan *Yarat – Sozdat (New model)* tanlanadi. Keyin to'g'ridan-to'g'ri modelni tuzishga kirishiladi. Misol sifatida atseton molekulasi modelini tuzish tartibi amalga oshiriladi.

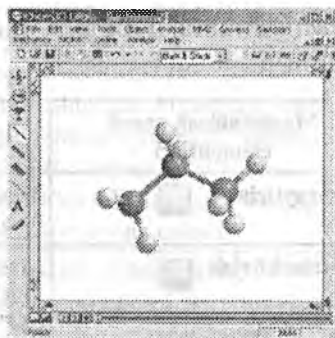
1. Modelning uglerodli asosini yaratish.

Birinchi qadamda modelning uglerodli asosi yaratiladi. Buning uchun *bog'larni yaratish instrumentidan* foydalanib, bog' yaratiladi. Ushbu instrument qo'llanilganda faqat uglerod-uglerod bog'i yaratiladi.

Buning uchun bir bog'  instrumenti bosiladi va oynada uni istalgan yo'nalish bo'yicha uzaytirib (sichqoncha knopkasi bilan oyna maydoni bo'yicha bosiladi va uning chap tomondagi tugmasi bosilgan holda istalgan tomonga tortiladi va qo'yib yuboriladi) bog' chiziladi. Modelga yana bog'larni qo'shish uchun bog'lar instrumentlari panelidan kerakli bog' instrumenti tanlanadi. Maydondagi model qaysi atomiga bog' qo'shiladigan bo'lsa, u tanlanadi. Sichqoncha chap tugmachasi bosilgan holda bog' kerakli nuqtagacha cho'ziladi. Shundan keyin bosib turilgan tugmacha qo'yib yuboriladi. Standart to'g'rilangan holatlarda uglerod atomlari paydo bo'lishi bilan uglerod atomining gibridlanish darajasiga mos ravishda avtomatik ravishda vedorod atomlari modelga qo'shiladi.



1-qadam

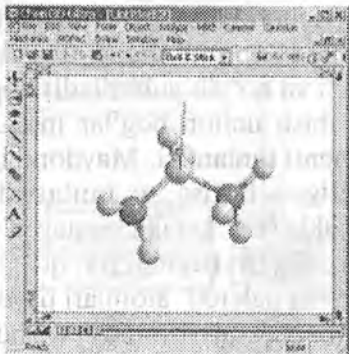


2-qadam

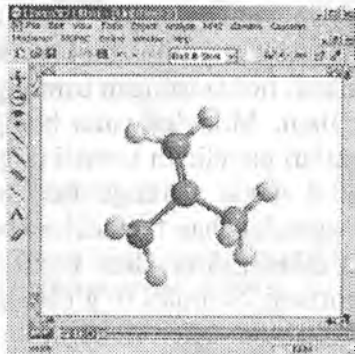
2. Modelga geteroatomlarni kiritish

Molekulaning uglerod asosi yaratilgandan keyin unga geteroatomlarni kiritib, modelni o'zgartirish mumkin. Modelga geteroatomni kiritish uchun quyidagi usuldan foydalanish mumkin:

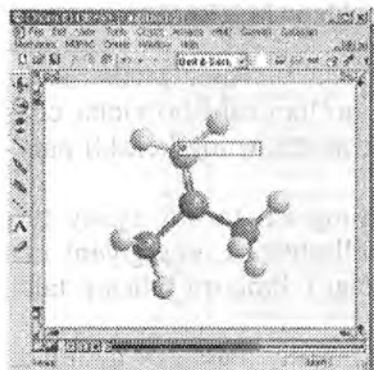
Birinchidan bog'lar yaratish instrumentining qo'shimcha bog'i yaratiladi (3-, 4-qadam). Undan keyin instrumentlar to'plamidan atomlar tipini berish instrumenti tanlanadi va uning o'rniga geteroatom almashtiriladigan atom bo'yicha bosiladi (5-qadam). Shundan keyin tekstni kiritish uchun o'chib yonadigan kursorli katak (yacheyka) paydo bo'ladi. Ushbu katakka geteroatomning belgisi teriladi, shundan keyin klaviaturaning Enter klavishi bosiladi. Natijada tanlangan uglerod (yoki vodorod) atomi geteroatomga almashtiriladi.



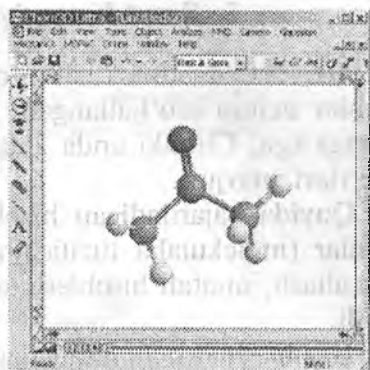
3-qadam



4-qadam



5-qadam



6-qadam

3. Qo'shimcha funksiyalar

Modeldagi ortiqcha elementlarni instrumentlar panelidagi kerakli tugmachani modelning keraksiz qismiga bosish orqali amalga oshiriladi. Modelning ma'lum qismini ajratish uchun ajratish instrumentidan foydalaniladi.

Molekulaga (masalan, svitterionlar uchun) zaryad qo'yish uchun quyidagi ikki usuldan foydalanish mumkin:

— *tekst instrumentidan foydalanib.* Zaryad qo'yilishi lozim bo'lgan atom ustiga ko'rsatkich bosiladi va klaviaturada «+» yoki «-» teriladi. Terilgan zaryad keyingi hisoblashlar uchun dastur tomonidan avtomatik holda qayd etiladi

— *kalit so'zlarni qo'llab.* MOPAC menyusidan **Energiyani minimallashtirish — Minimizatsiya Energii (Minimize Energy)** tanlanadi. Keyin **Umumiy — Obshee (General)** menyudan, **Qo'shimcha kalit so'zlar — Dopolnitelnie klyuchevie slova (Additional Keywords)** katagiga **CHARGE=n** kalit so'zi teriladi. Bunda n musbat yoki manfiy zaryadga javob beradi (-2, -1, +1, +2 va h.z.).

Ikkala usulda olingan zaryadning taqsimlanishi bir xil bo'lmasligi ham mumkinligini alohida ta'kidlash lozim.

3. Kvant-kimyoviy hisoblashlar. MOPAC

MOPAC dasturi turli molekullarda yarimempirik hisoblashlar uchun mo'ljallangan. Dastur qo'llanilishi bo'yicha chegaraga ega, Chunki unda 250 ta og'ir atomlarning kerakli parametrlari mavjud.

Quyida bajariladigan hisoblashlarning ish tartibi asosiy terminlar (molekullar tuzilishini maqbullashtirish, energiyani minimallashtirish, nuqtali hisoblashlar) haqidagi bilimlarni bilishni talab etadi.

Hisoblashlar uchun quyidagi tipdagi asosiy masalalar ajratiladi:

- energiyani minimallashtirish;
- o'tish holatini izlash;
- molekulaning turli xossalarini hisoblash (dipol momenti, tenzorlar, zaryadli taqsimlanish va boshqalar).

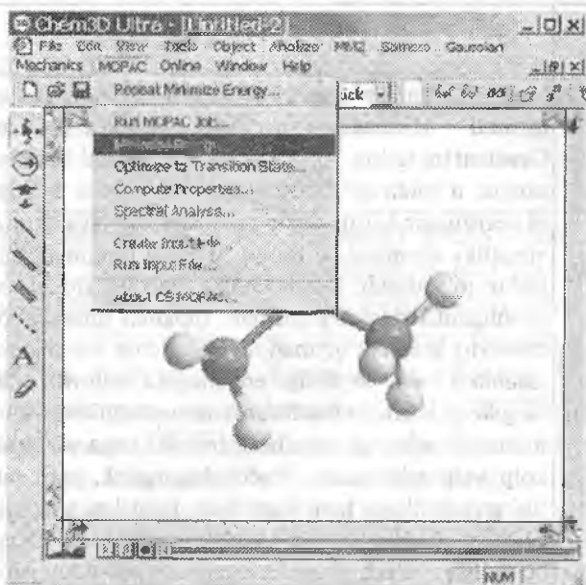
1. Modelning energiya minimumini izlash, molekula xossalarini hisoblash

Dasturlarni ishga tushurish (Zapusk programmi).

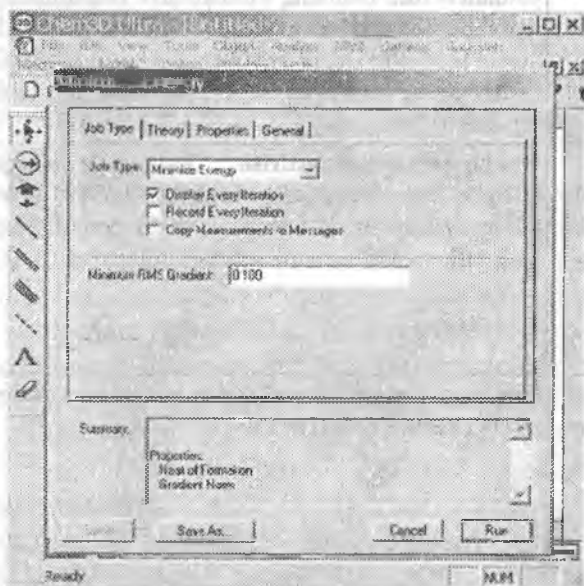
Energiyani minimallashtirish bu eng birinchi va zarur bo'lgan va bajarilishi lozim bo'lgan ishlardan biridir. Bu molekulaning boshqa xossalari bo'yicha aniq ma'lumotlarni olishning garovidir. Shuning uchun molekula xossalarini hisoblashga kirishishdan oldin modelning energiyasi minimallashtirilishi lozim. Energiyani minimallashtirish uchun *MOPAC* menyusidan *Energiyani minimallash – Minimizatsiya energii (Minimize Energy)* (7-qadam) tanlanadi. Shundan keyin amalga oshiriladigan ishlarning muloqat oynasi paydo bo'ladi. Muloqat oynasi to'rtta menyuchalardan tashkil topgan: *masala tipi – tip zadachi (Job type)*, *nazariya tipi – tip teorii (Theory)*, *xossa – svoystva (Properties)*, *umumiy – obshee (General)*.

Masala tipi – tip zadachi (Job type) (8-qadam) menyuchasida displey ekraniga chiqariladigan hisoblash natijalarini nazorat qiladigan va gradientning minimal qiymatini beradigan opsiyalar to'plamini o'rnatish mumkin.

Masala tipi – tip zadachi (Job type) menyuchasida yana qanday opsiyalarni tanlash mumkin?



7-qadam.



8-qadam.

Agar siz xohlasangiz	U holda
Potensial energiyasirtida minimumni izlash aniqligining me'zonini bering	Buning uchun klaviatura yordamida — Gradientning minimal qiymati — Minimalnoe znachenie gradienta (Minimum RMS Gradient) ni tering. Agar siz $<0,01$ qiymatni bermoqchi bo'lsangiz, u holda qo'shimcha tayanch iboralar seksiyadan LET ni berishingiz lozim. Agar potensial energiya sirtidagi «tepalik» ahamiyatsiz bo'lsa, u holda minimallashtirish ishlari to'xtatiladi. Bunday holda mahalliy (lokal) minimumga erishilganlik haqida gapiriladi. Indamay turishda (po umolchaniyu) gradient qiymati 0,100 ga teng bo'lib, aniqlik va hisoblash vaqti foydasiga eng maqbul tanlovdir. Bu qiymatning kamaytirilishi hisoblashlarni sustlashtiradi, chunki minimum sohasiga yaqinlashgan sayin unga yetishish uchun ko'p vaqt talab etadi. Xuddi shuningdek, gradient qiymatining oshirilishi ham hisoblash natijalari aniqligini oshirilishiga olib kelmaydi. Qancha gradientning qiymati katta bo'ladigan bo'lsa, shuncha minimum holatidan uzoqlashish kuzatiladi. Lekin konformatsion analizda bu holat bahosiz yordam berishi mumkin. Molekulalar konformatsiyasi barqaror bo'lib, ular energiya bo'yicha farq qiladi. Shuning uchun ham juda kichik gradiyent berib, minimallashtirish natijasida eng quyi energiyaga javob beradigan konformatsiya topiladi.
Maqbullash-tirishning har bir qadamida minimallashtirish jarayonini «tirik» kuzatish	Har bir qadamni aks ettirish — Otobrajenie kajdogo shaga (Display Every Iteration). Eslatma: Har bir qadamni minimallashtirish aks ettirish va ma'lumotlarni saqlash hisoblash vaqtini keskin oshishiga olib keladi.
Minimallashtirishning har bir qadamini qayta takrorlash uchun uni video tasvir kadri sifatida yozish	Har bir qadam natijalarini yozish — Zapis rezultatov kajdogo shaga (Record EveryIteration).

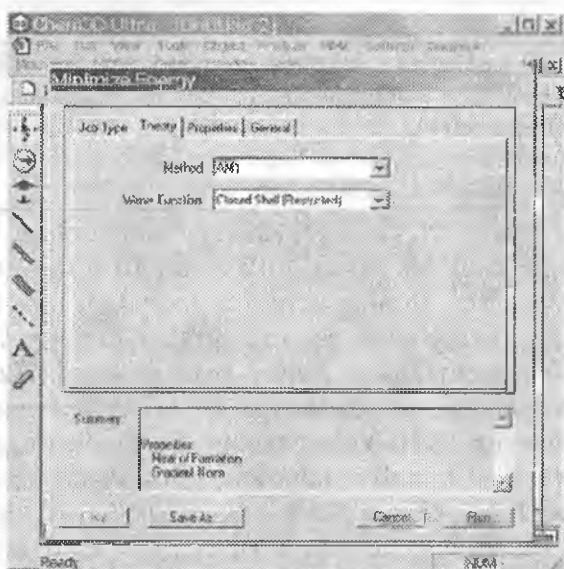
Hisoblashlar natijalarini xabar shaklida aks ettirish	O'lbashlardan xabar shaklida nusxa ko'chirish — Kopirovat izmereniya v vide soobsheniya (CopyMeasurements to Messages)
---	---

Nazariya tipi — tip teorii (Theory) menyuchasi (9-qadam) masala uchun usul va foydalaniladigan to'liq funksiyaning berilishida ishlatiladi. Buning uchun birinchidan, mos usul (*AMI*, *RM3* va h.z.), ikkinchidan esa mos to'liq funksiyasi tanlanadi. **Wave Function** menyusidan **Xartri-Foka (Closed Shells i Open Shells)** chegaralangan-ogranichennim (RHF) va chegaralanmagan — neogranichennim (UHF) usul tanlanadi. Tinch turganda yopiq va ochiq bulutli sistemalar uchun **chegaralangan-ogranichennim (RHF) Xartri-Foka (Closed Shells i Open Shells)** qo'yilgan bo'ladi. Agar model ochiq elektronli bulutga ega bo'lsa, u holda chegaralangan **Xartri-Foka** usulining *polielektron yaqinlashuvi* va *konfiguratsion o'zaro ta'sir (KUT)* usuli sistemalarning singletli mikrohalatlari uchun amal qiladi.

Xartri-Fokaning chegaralanmagan usuli alternativ bo'lib, u yopiq hamda ochiq sistemalardagi molekullarni hisoblash uchun qo'llaniladi, lekin hisoblashlar uchun kamida ikki marta ko'p vaqt talab qiladi.

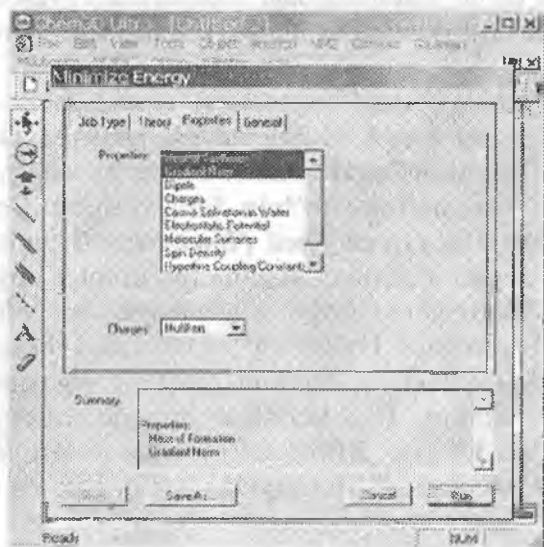
Xartri-Fokaning chegaralangan usuli amal qilishi uchun to'liq funksiyaning **Yopiq buluti — Zakritaya obolochka (Closed Shell (Restricted))** tanlanishi kerak. Xartri-Fokaning chegaralanmagan usuli amal qilishi uchun to'liq funksiyaning **Ochiq buluti-Otkritaya obolochka (Open Shell (Unrestricted))** tanlanadi.

MOPAC dasturi «indamay turgan» (po umolchaniyu) bo'yicha model uchun minimal energiyani izlashda *gradient bo'yicha tushish algoritmini* (Eigenvector Following, EF). Lekin boshqa *Broyden — Fletcher — Goldfarb — Shanno (BFGS) algoritmidan* ham foydalanish mumkin. Uni berish uchun qo'shimcha tayanch iboralar katagiga EF yoki BFGS kalit iboralarni kiritish kerak. Bu shartlar MOPAC dasturi tomonidan avtomatik ravishda qabul qilinadi.

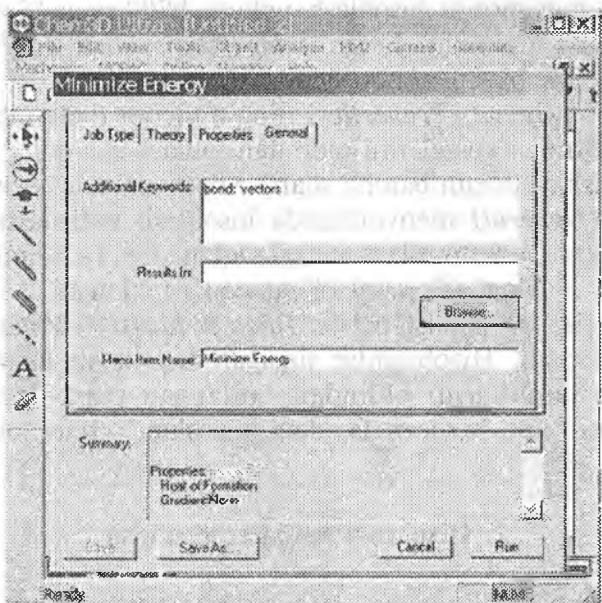


9-qadam.

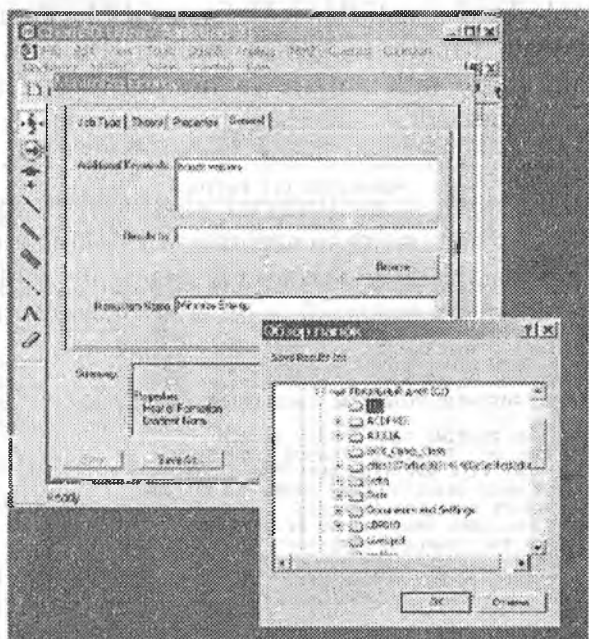
Xossa – svoystva (Properties) menyuchasi (10-qadam). MOPAC dasturi dipol momenti, zaryadlar taqsimoti, qutblanish tenzorlari, molekulaning elektrostatik potentsiallari va boshqalarni hisoblash imkonini beradi.



10-qadam.



11-qadam.



12-qadam.

Zaryad taqsimotini hisoblash uchun *Milliken* yoki *Vang-Ford* modelini olish mumkin. Lekin *Vang-Ford* modeli AM1 usulidagi poliempirik hisoblashlarda qo'llaniladi.

Xossa – *svoystva (Properties)* ning muloqot oynasida molekulaning qiziqtirgan xossalarini oldindan tanlash ma'qul.

Hisoblashlar uchun barcha shartlar berilganidan keyin *umumiy* – *obshee (General)* menyuchasida hisoblash natijalarini saqlash uchun direktoriya ko'rsatiladi va fayl saqlanadi (11-qadam). Buning uchun *Top* – *Nayti (Browse)* (12-qadam) tanlanadi.

Hisoblashlarni bajarish uchun *Ishga tushurish* – *Zapustit (Run)* tugmasi bosiladi. Hisoblashlar tugaganidan keyin hisoblashning barcha ma'lumotlarini oldindan tanlangan papkadagi «*.out» kengaytmasi bilan berilgan fayldan (masalan, atseton.out) topish mumkin.

2. Hisoblash natijalarini o'qish

Tanlangan papkadagi «*.out» kengaytmasi bilan berilgan natijaviy faylda barcha natijalar teks formatida beriladi. Berilgan faylning quyidagi bandlarini qarash muhim. Birinchi navbatda hisoblashning start ma'lumotlari va tayanch iboralari bo'lgan buyruqlar qatori beriladi:

```

*****
**                                     MOPAC2000 (c) Fujitsu                                     **
*****

                                AM1 CALCULATION RESULTS

*****
*                                     MOPAC *****                                     CALC'D. 2016/10/22
*
* AM1      - THE AM1 HAMILTONIAN TO BE USED
* GEO-OK   - OVERRIDE INTERATOMIC DISTANCE CHECK
* ESR      - RHF SPIN DENSITY CALCULATION REQUESTED
* MMOK     - APPLY MM CORRECTION TO CONN BARRIER
* ESP      - ELECTROSTATIC POTENTIAL CALCULATION
* EPS= 78.501
* EF       - USE EF ROUTINE FOR MINIMUM SEARCH
* T=       - A TIME OF 3600.000 SECONDS REQUESTED
* DUMP=N   - RESTART FILE WRITTEN EVERY 3600.000 SECONDS
* GNORM=   - EXIT WHEN GRADIENT NORM DROPS BELOW .100
* GRAPH    - GENERATE FILE FOR GRAPHICS
* MULLIK   - THE MULLIKEN ANALYSIS TO BE PERFORMED
* HYPERFINE- HYPERFINE COUPLING CONSTANTS TO BE PRINTED
*****020000
EF GNORM=0.100 MMOK GEO-OK AM1 MULLIK EPS= ESP EPS=78.501 GRAPH ESR HYPERFINE

```

Keyin molekulaning Z-matritsasi keltiriladi:

ATOM NUMBER (I)	CHEMICAL SYMBOL	BOND LENGTH (ANGSTROMS)	BOND ANGLE (DEGREES)	TWIST ANGLE (DEGREES)	NR	NS	NC
		NA:J	NB:NA:J	NC:NB:NA:J			
1	C	0.000000	0.000000	0.000000			
2	C	1.516615 *	0.000000	0.000000	1		
3	O	1.210406 *	121.087605 *	0.000000	2	1	
4	C	1.516979 *	118.395018 *	-179.954441 *	1	1	1
5	H	1.115161 *	110.063253 *	123.397219 *	1	2	2
6	H	1.113217 *	111.142148 *	3.498795 *	1	2	3
7	H	1.113373 *	109.977996 *	-116.461095 *	1	1	3
8	H	1.113241 *	111.156104 *	-176.870825 *	4	2	1
9	H	1.113222 *	109.976213 *	69.155893 *	4	2	2
10	H	1.113089 *	110.109282 *	-56.889281 *	4	2	1

Keyingi bosqichda Z-matritsa dekart koordinatalar sistemasiga aylantiriladi.

CARTESIAN COORDINATES

NO.	ATOM	X	Y	Z
1	C	0.0000	0.0000	0.0000
2	C	1.5166	0.0000	0.0000
3	O	2.1524	1.0300	0.0000
4	C	2.1957	-1.3565	-0.0011
5	H	-0.3819	-0.5755	-0.8730
6	H	-0.4015	1.0364	-0.0628
7	H	-0.3804	-0.4663	0.9368
8	H	3.3026	-1.2517	0.0557
9	H	1.9435	-1.9073	-0.9350
10	H	1.8565	-1.9550	0.8739

Keyingi ikki qatorda ko'rsatilgan atomlar uchun qo'llanilayotgan parametrlar keltirilgan adabiyotlarga bibliografik havola (ssilka) keltiriladi. Shu bilan bir qatorda molekula simmetriyasining nuqtali guruhlari va molekulyar formulasi keltiriladi.

RHF CALCULATION, NO. OF DOUBLY OCCUPIED LEVELS = 12

H: (AM1): M. J. S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)

C: (AM1): M. J. S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)

O: (AM1): M. J. S. DEWAR ET AL, J. AM. CHEM. SOC. 107 3902-3909 (1985)

EMPIRICAL FORMULA: C3 H6 O

MOLECULAR POINT GROUP : C2v

Qo'llaniladigan Xartri-Fok usulining tipi va molekuladagi ikki marta to'lgan energetik darajalarning soni albatta ko'rsatiladi.

Energetik xarakteristikalarining yig'indi ma'lumotlari quyida keltirilgan.

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

	AMI	CALCULATION	
			MOPAC2000 Version 1.11 2016/10/22
FINAL HEAT OF FORMATION =		-59.89031 KCAL =	-250.58108 KJ
COSMO AREA =	81.28	SQUARE ANGSTROMS	
COSMO VOLUME =	48.21	CUBIC ANGSTROMS	
TOTAL ENERGY =		-787.89290 EV	
ELECTRONIC ENERGY =		-568.07718 EV	POINT GROUP: C2v
CORE-CORE REPUSSION =		-221.81572 EV	
DIELECTRIC ENERGY =		-0.71856 EV	
IONIZATION POTENTIAL =		11.16851	
NO. OF FILLED LEVELS =		12	
MOLECULAR WEIGHT =		58.080	

Ushbu bo'limda shu bilan bir qatorda maqbullashtirish algoritmi, hisoblashlar vaqti, tanlangan usul tipi, band molekulyar orbitalar soni va o'rganilayotgan molekulaning molekulyar massasi ko'rsatiladi. Hisoblarning qolgan natijalari kelgusi laboratoriya ishlarida atroflicha qaraladi.

9.2. Molekula geometriyasini maqbullashtirish. Maqbullashtirish algoritmlari

Ishning maqsadi. Maqbullashtirish usulining tanlanishiga qarab maqbullashtirish natijalari qanday o'zgarishini baholash. Maqbullashtirish algoritmining tanlanishiga qarab aniqlikning o'zgarishini baholash.

Ishni bajarishga kirishish uchun nazorat savollari.

1. Molekulani maqbullashtirish nima?
2. Potensial energiya sirti deganda nima tushuniladi? Unda qanday xarakterli nuqtalar joylashgan? Ekstrimum belgilari.
3. Maksimum va minimum belgilari. Mahalliy (keng qamrovli) minimumlar va maksimumlar. O'tish holatlari.
4. «Gradient bo'yicha harakat» nima?
5. Molekula geometriyasini maqbullashtirishda minimum/maksimumga erishishning me'zoni nima?

6. MOPAC da maqbullashtirishda maqbullashtirishning qaysi asosiy ikkita algoritmi qo'llaniladi?

7. Molekulaning qaysi energetik xarakteristikalari sizga ma'lum?

Ishning borishi.

1. Molekulani uchta usulda (MINDO/3, PM3, AM1, CNDO, MNDO) EF algoritmini qo'llab maqbullashtiring.

2. Molekulani uchta usulda (MINDO/3, PM3, AM1, CNDO, MNDO) BFGS algoritmini qo'llab maqbullashtiring.

3. Har qaysi poliempirik usul uchun hisob natijalarini umumlashtiruvchi jadval tuzing.

Ko'rsatkichlar	Algoritm	
	EF	BFGS
Gradient qiymati		
Molekula energetik xarakteristikalarining qiymati		

Hisoblash natijalari *.out faylining quyidagi qismida beriladi. Bunda hisoblashlar *gradient bo'yicha tushish algoritmi (Eigenvector Following, EF)* bo'yicha olib borilgan bo'lsa, u natijalarda ko'rsatiladi. Agar hisoblashlar *Broydena - Fletchera - Goldfarba - SHanno (BFGS)* algoritmidan olib borilgan bo'lsa, u holda faylda hech qanday ma'lumot berilmaydi.

GEOMETRY OPTIMISED USING EIGENVECTOR FOLLOWING (EF).
SCF FIELD WAS ACHIEVED

AM1 CALCULATION

MOPAC2000 Version 3.11
2016/10/22

```
FINAL HEAT OF FORMATION = -59.89031 KCAL = -250.58108 KJ
COSMO AREA = 81.28 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME = 48.21 CUBIC ANGSTROMS

TOTAL ENERGY = -787.89290 EV
ELECTRONIC ENERGY = -566.07718 EV POINT GROUP: C2V
CORE-CORE REPULSION = -221.81572 EV
DIELECTRIC ENERGY = -0.71856 EV

IONIZATION POTENTIAL = 11.16851
NO. OF FILLED LEVELS = 12
MOLECULAR WEIGHT = 58.080
```

4. Jadvaldagi umumlashgan ma'lumotlar asosida maqbullashtirish algoritmiga bog'liq holda hisoblash natijalari qanday o'zgarishini tahlil qiling.

5. Turli usullarda maqbullashtirishning turli algoritmlarini qo'llab maqbullashtirilgan molekula uchun (bog' uzunligi, valent burchagi, qirralar orasidagi burchak) Z-matritsada ko'rsatilgan molekulaning geometrik parametrlaridan iborat ikkita jadval tuzing.

Geometrik parametrlar	1-usul	2-usul	3-usul
1-algoritm			
Molekula geometrik xarakteristikalarining qiymatlari			
2-algoritm			
Molekula geometrik xarakteristikalarining qiymatlari			

6. Maqbullashtirishning tanlangan usuli va berilgan usulda tanlangan algoritmiga bog'liq holda molekula geometrik xarakteristikalarining o'zgarishini analiz qiling.

9.3. Molekula dipol momentini hisoblash orqali zaryadlar taqsimoti hisoblarining aniqligini baholash

Ishning maqsadi. Molekulada zaryad taqsimotni nisbatan aniq hisoblovchi poliempirik hisob usulini tanlash.

Ishni bajarishga kirishish uchun nazorat savollari.

1. Kvant-kimyoviy hisoblashlarning qaysi ikki sinfi sizga ma'lum?
2. Hisoblashlarning qaysi poliempirik usullari sizga ma'lum? Ularning qisqartmasini (abbreviaturasini) izohlang.
3. Nolinchi differensial qoplash nima?
4. Tajribaning qanday sharoitlari poliempirik hisob usullarini takrorlaydi?
5. Molekulaning dipol momentini qaysi formula bo'yicha hisoblash mumkin?
6. Fazoning turli yo'nalishlari bo'yicha molekulaning dipol momenti qiymatlari turlichami?

Ishning bajarilishi.

1. Taklif etilgan (o'qituvchi tomonidan berilgan) molekulani poliempirik usullar doirasida maqbullashtiring (maqbullashtirish usuli o'qituvchi tomonidan ko'rsatiladi).

2. *.out fayldagi ma'lumotlardan dipol momentining umumiy kattaliklarini aniqlang.

DIPOLE	X	Y	Z	TOTAL
POINT-CHG.	-2.479	-4.029	-0.005	4.731
HYBRID	-0.074	-0.120	-0.001	0.141
SUM	-2.553	-4.150	-0.006	4.872

3. Bu kattaliklarning qanday tashkil etuvchilardan iborat ekanligini aniqlang.

4. Hisoblangan dipol momentining tajribada aniqlangan qiymatlar bilan mos kelishini aniqlang (tajriba natijalarini Gordon, A., Ford, R. Sputnik Ximika. — M.: Mir, 1976. — 511s. dan olish mumkin).

5. Tajriba natijalariga mos kelishi yoki kelmasligidan foydalanib, qaysi hisoblash usuli ma'qulroq ekanligini aniqlang.

9.4. Mono- va di-almashgan benzol qatori moddalarida nukleofil va elektrofil hujum markazlarini aniqlash

Ishning maqsadi. Kvant-kimyoviy hisoblashlarni qo'llab, mono- va di-almashgan benzol hosilalarida nukleofil va elektrofil hujum markazlarini (atomlardagi zaryadlarni) aniqlash. Zaryad taqsimoti haqidagi ma'lumotlardan foydalanib, di-almashgan benzol hosilalari uchun kelishilgan oriyentatsiya qoidasiga ko'ra reaksiyaning yo'nalishini bashoratlash.

Ishni bajarishga kirishish uchun nazorat savollari.

1. Aromatik qator moddalarida elektrofil almashinish mexanizmi qanday boradi?

2. Elektrofil almashinish nazariyasi doirasida benzol halqasidagi o'rinbosarlar (qaysi belgiga ko'ra) qanday ikki sinfga bo'linadi?

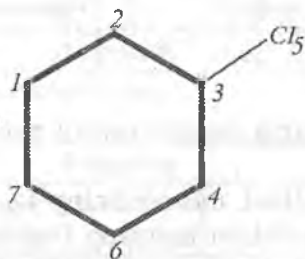
3. Polialmashgan benzollar qatorida kelishilgan oriyentatsiya prinsipi.

Ishning bajarilishi.

1. Poliempirik hisoblash usullari doirasida mono- va dimashgan benzol qatori molekularini maqbullashtirish (usul misol sifatida olinadigan molekula o'qituvchi tomonidan ko'rsatiladi).

2. Chiquvchi *.out fayldagi Z-matritsa ma'lumotlaridan foydalanib, molekuladagi atomlarni raqamlash. Sxematik ko'rinishda ifodalash.

Masalan:



3. Zaryadlar taqsimoti haqidagi ma'lumotlardan foydalanib, atomlar raqamlariga mos keladigan zaryadlarni qo'yish. Zaryadlar taqsimoti diagrammasini tuzish.

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	C	-0.149916	4.1499
2	C	-0.149194	4.1492
3	C	-0.150563	4.1506
4	C	-0.147632	4.1476
5	C	-0.098942	4.0989
6	C	-0.147377	4.1474
7	Cl	-0.038322	7.0383
8	H	0.175806	0.8242
9	H	0.172141	0.8279
10	H	0.175801	0.8242
11	H	0.179121	0.8209
12	H	0.179077	0.8209

4. Zaryadlar taqsimotiga binoan monoalmashgan benzol hosilalaridagi o'rinbosarlarning qaysi sinfga taalluqli ekanligini aniqlash.

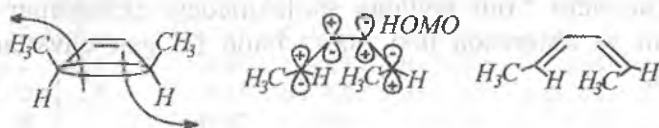
5. Zaryadlar taqsimoti haqidagi ma'lumotlardan foydalanib, atomlar raqamlariga mos keladigan zaryadlarni qo'yish. Zaryadlar taqsimoti diagrammasini tuzish. U qaysi tipdagi orientant?

6. Kelishilgan oriyentatsiya prinsipi bo'yicha keyingi elektrofil almashinish markazini aniqlash. Zaryadlar taqsimoti bo'yicha qilingan hisob natijalarining nazariy bashoratlash bilan mos kelishini aniqlash.

9.5. 1,3-butadiyen misolida elektrosiklik jarayon mexanizmini o'rganish. Konrotator va disrotator tipidagi elektrotsikllanish

Ishning maqsadi. Kvant-kimyoviy hisoblash natijalarini qo'llab (yuqori bandli molekulyar orbitallar – YUBMO (VZMO) va quyi erkin molekulyar orbitallar – QEMO (ISMO) ni ifodalovchi tenglamalar ko'rinishi), 1,3-butadiyenning ikki tipdagi (konrotator va disrotator) elektrotsikllanishini o'rganish.

Izoh. Tarkibida $4n$ elektronlar bo'lgan siklik bo'lmagan sistemalarda yuqori bandli molekulyar orbitallarda (o'zb. YUBMO, rus. VZMO, ingl. HOMO) simmetriyasi shundayki, ularda zanjirlar oxiridagi orbitallar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar simmetriya tekisligidan qarama-qarshi tomonda bo'lgan yarim orbitallar o'rtasidagi qoplanishlarni hisobga olishi kerak. Bu faqat *konrotator* deb ataluvchi jarayonda mumkin, *ya'ni*:



Tarkibida $4n$ elektronlar bo'lgan siklik bo'lmagan sistemalarda zanjirlar oxiridagi orbitallar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarda simmetriya tekisligining bir tomonda bo'lgan yarim orbitallar o'rtasidagi qoplanishlarni hisobga olish kerak. Bu *disrotator* deb ataluvchi jarayonda amalga oshadi, *ya'ni*:



Ishni bajarishga kirishish uchun nazorat savollari.

1. MO da AOCHK ning mohiyati nimada ?
2. Qaysi sinf reaksiyasi perisiklik reaksiyalar deb nomlangan? Qanday perisiklik reaksiyalarni bilasiz?
3. 1,3-butadiyenning to'rt xil molekulyar orbitallarini chizing. Ularni energiyaning ortishi bo'yicha joylashtiring. Chizilgan molekulyar orbitallardan qaysilari YUBMO, qaysilari esa QEMO?
4. Butadiyen sikllanishning qaysi ikki mexanizmi oldin taklif etilgan. Qaysi holatlarda ular amalga oshadi va nima uchun? Orbitalar diagrammalarini qo'llab isbotlang.

Ishning borishi.

1. Poliempirik usullar doirasida 1,3-butadiyenning sis-konformatsiyasini maqbullashtiring (maqbullashtirish usuli o'qituvchi tomonidan ko'rsatiladi). Bunda **BONDS VECTORS** qo'shimcha tayanch iborasidan foydalaning. Undan foydalanish xususiy vektorlarni hisoblashni ishga tushirish imkonini beradi.

2. Chiquvchi *.out faylidagi Z-matritsa ma'lumotlaridan foydalanib, molekuladagi atomlarni raqamlang. Atomlarning raqamlanishini sxematik ifodalang.

3. Chiquvchi *.out faylidan molekuladagi elektronlar qancha ekanligini va sistemada ikki marta band bo'lgan qavatlar sonini aniqlang.

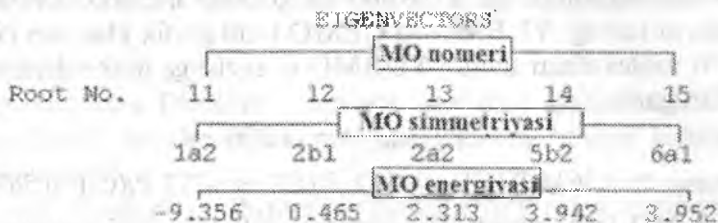
```
AMI          CALCULATION
MOPAC2000 version 1.11
2016/10/22

FINAL HEAT OF FORMATION =          27.04224 KCAL =          113.14473 KJ
COSMO AREA =          34.24 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME =          50.01 CUBIC ANGSTROMS

TOTAL ENERGY =          -993.66719 EV
ELECTRONIC ENERGY =          -435.53223 EV POINT GROUP:      C2H
CORE-CORE REPULSION =          -158.13496 EV
DIELECTRIC ENERGY =          -0.15387 EV

IONIZATION POTENTIAL =          9.63593
NO. OF FILLED LEVELS =          11
MOLECULAR WEIGHT =          54.091
```

4. Quyidagi ma'lumotlarga binoan YUBMO va QEMO lar tartibi va ularning energiyalarini aniqlang:



AO tipi	Atom tipi	Atom nomeri	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S	C	1	-0.0001	0.0001	-0.0003	0.1005	-0.0320					
Px	C	1	-0.0003	0.0002	-0.0003	-0.0147	0.1007					
Py	C	1	-0.0004	0.0003	0.0004	-0.3137	-0.2705					
Pz	C	1	-0.5634	0.5665	0.4272	0.0002	0.0006					
S	C	2	0.0000	0.0000	0.0000	-0.2183	0.1533					
Px	C	2	0.0002	0.0001	-0.0003	-0.1333	0.1756					
Py	C	2	-0.0002	-0.0001	0.0001	-0.3814	-0.2517					
Pz	C	2	-0.4272	-0.4231	-0.5634	0.0001	-0.0007					
S	C	3	0.0001	-0.0001	0.0000	0.2140	0.1591					
Px	C	3	-0.0012	0.0013	-0.0021	-0.3268	0.2855					
Py	C	3	0.0009	-0.0010	0.0017	-0.2459	-0.0925					
Pz	C	3	0.4272	-0.4231	0.5634	-0.0004	0.0018					
S	C	4	-0.0001	-0.0001	-0.0003	-0.0997	-0.0346					
Px	C	4	-0.0019	-0.0019	0.0011	-0.3004	0.2801					
Py	C	4	0.0019	0.0017	-0.0008	-0.1143	-0.0119					
Pz	C	4	0.5634	0.5665	-0.4272	-0.0007	0.0005					
S	H	5	0.0002	0.0000	0.0003	-0.3675	-0.1485					
S	H	6	0.0000	0.0000	-0.0001	0.1774	0.3919					
S	H	7	0.0003	-0.0003	0.0008	-0.0800	-0.4388					
S	H	8	0.0003	0.0004	0.0007	0.0924	-0.4359					
S	H	9	0.0000	0.0000	-0.0001	-0.1858	0.2966					
S	H	10	0.0002	0.0000	0.0002	0.3716	-0.1381					

5. YUBMO va QEMO larni aniqlang va energiyasini yozib oling. YUBMO va QEMO lar energiyalari farqidan foydalanib 1,3-butadiyen molekulasini asosiy qo'zg'alman holatdan birinchi qo'zg'alman holatga o'tishi uchun qancha energiya zarurligini hisoblang.

6. Xususiy vektorlarning xususiy qiymatlaridan foydalanib, MO hosil bo'lishda ishtirok etadigan AO r-orbitallar loqoslarining ishoralarini aniqlang. YUBMO va QEMO lar ifodalovchi tenglamalarni tuzing. YUBMO va QEMO larni grafik jihatdan ifodalang. Ba'zi molekular uchun YUBMO ni tuzishga doir misollar quyida keltirilgan:

$$E_{YUBMO} = - 9.356 \text{ eV}$$

$$\psi_{YUBMO} = 0.5634 P_z(C1) + 0.4272 P_z(C2) - 0.4272 P_z(C3) - 0.5634 P_z(C4)$$

7. MO larni tuzish diagrammasiga ko'ra qaysi usullarda (konrotator yoki disrotator) 1,3-butadiyening uyg'onmagan va uyg'ongan holatlardan siklobutenga sikllanishini amalga oshirilishini ko'rsating. Sizing xulosangiz π -sistema elektronlari miqdorining sikllanishda ishtirokiga va reaksiyaning o'tish sharoiti xarakteriga asoslangan sikllanish tipi haqidagi ehtimoliyat bilan mos keladimi?

9.6. Turli aminokislotalarning gaz muhitida barqarorligini o'rganish

Ishning maqsadi. Aminokislotalarning xossalarini gaz muhitida o'rganish.

Ishni bajarishga kirishish uchun nazorat savollari.

1. Qaysi ion svitter?
2. Eng muhim aminokislotalarni ayting.
3. Quyidagi aminokislotalaning kimyoviy (struktur) formulasini yozing:

1. asn (asparagin)
2. ala (alanin)
3. gly (glitsin)
4. his (gistidin)
5. gln (glutamin)
6. ser (serin)
7. trp (triptofan)
8. lys (lizin)
9. val (valin)
10. leu (leysin)
11. ile (izoleysin)

4. Sizga aminokislotalarning tuzilishi haqida nimalar ma'lum. Aminokislotalar uchun gaz faza va eritmalarda aminokislotalar qanday holatda bo'ladi? Nima sababdan shunday ekanligini tushuntiring?

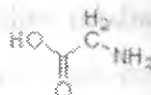
Ishning borishi.

1. Qo'shimcha **BONDS** tayanch iborasini qo'llab, AM1 va RM3 usullarida tavsiya etilgan aminokislotalaning neytral formasini maqbullashtirish.

2. *.out fayldagi ma'lumotlar asosida neytral zaryadlangan aminokislotalar molekulasida zaryadlarning taqsimlanishini o'rganish.

NET ATOMIC CHARGES AND DIPOLE CONTRIBUTIONS

ATOM NO.	TYPE	CHARGE	ATOM ELECTRON DENSITY
1	O	-0.353549	6.3535
2	C	0.407591	3.5924
3	C	-0.094848	4.0848
4	O	-0.343183	6.3452
5	N	-0.417616	5.4176
6	H	0.317116	0.6829
7	H	0.166400	0.8336
8	H	0.134023	0.8660
9	H	0.202820	0.7972
10	H	0.183246	0.8168



3. Atomlar o'rtasidagi bog' tartibini o'rganish va ularni sxematik ifodalash.

BOND ORDERS AND VALENCIES

	1	C 2	C 3	4
O 1	2.139130			
C 2	1.075630	3.720415		
C 3	0.038815	0.901191	3.892956	
O 4	0.127368	1.691872	0.048957	1.900609
N 5	0.012057	0.031631	1.030555	0.001306
H 6	0.880013	0.062062	0.001290	0.014702
H 7	0.002366	0.013566	0.931369	0.009666
H 8	0.001719	0.012416	0.933586	0.009313
H 9	0.000078	0.001245	0.005587	0.000737
H 10	0.000084	0.001201	0.005607	0.000687

*.out faylidan molekulaning energetik xarakteristikalarini yozib olish:

```
FINAL HEAT OF FORMATION = -119.67561 RCAL = -500.72276 KJ
COSMO AREA = 85.17 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME = 51.01 CUBIC ANGSTROMS

TOTAL ENERGY = -1174.59350 EV
ELECTRONIC ENERGY = -849.89717 EV POINT GROUP: C1
CORE-CORE REPULSION = -324.69633 EV
DIELECTRIC ENERGY = -1.31382 EV

IONIZATION POTENTIAL = 10.40803
NO. OF FILLED LEVELS = 15
MOLECULAR WEIGHT = 75.067
```

4. 1-3 bandlarni aminokislotaning svitter-ion strukturasi uchun takrorlash.

5. Energiya bo'yicha turlicha ikki holatni solishtirish va aminokislotalar uchun gaz fazadagi u yoki bu holatning barqarorligi haqida xulosa qilish.

6. Elektron tuzilishi va zaryad taqsimoti bo'yicha ikkita turli holatlarni solishtirish.

X. GAUSSIAN DASTURI YORDAMIDA REAKSIYA MEXANIZMINI O'RGANISH

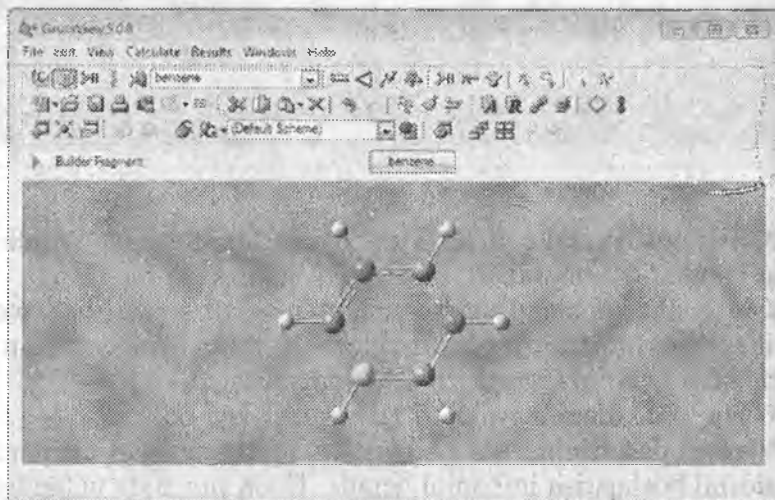
10.1. GaussView dasturida ishlash

10.1.1. GaussView dasturining interfeysi bilan tanishish

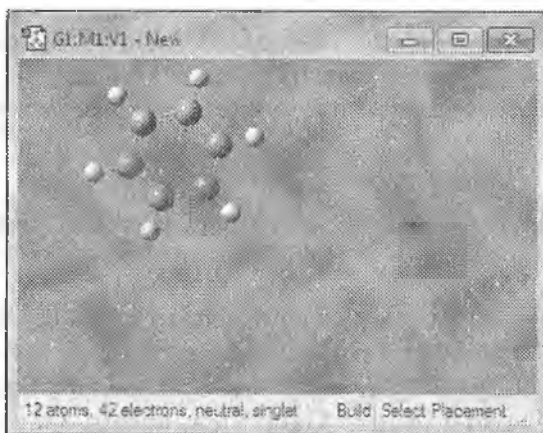
GaussView dasturi -- vizualizator dasturi kirish fayllarini yaratish va Gaussian dasturida hisoblashni amalga oshirish jarayonida yaratiladigan chiqish fayllarni ko'rish uchun mo'ljallangan. Shuni alohida qayd etish lozimki, GaussView dasturi Gaussian dasturi bilan ishlash uchun yaratilgan. Dasturning oxirgi versiyasi oldin-gilaridan qator ustunliklariga ega bo'lib dasturdan foydalanuvchi ishini anchaga osonlashtiradi. Dasturda amalni topshiriqlarni bajarishga o'tishdan oldin uning interfeysi bilan tanishish maqsadga muvofiqdir.

GaussView dasturining interfeysi

Dastur Windows OC ishga tushirilganidan keyin dasturning asosiy ishchi oynasi paydo bo'ladi (1-rasm).

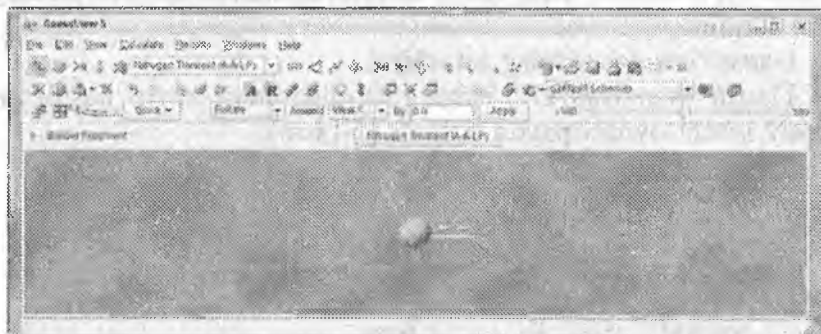


Dasturning asosiy oynasi.



1-rasm. GaussView dasturining asosiy va ishchi oynasi.

Dasturining asosiy oynasi asosiy va instrumentlar menyusidan iborat (2-rasm).



2-rasm. Asosiy va instrumentlar menyusi.

Asosiy menyu File, Edit, View Calculate, Results, Windows, Help bandlaridan iborat.

File – fayllar bilan ishlash uchun mo'ljallangan. Bu bandda quyidagi buyruqlar joylashgan. New->Create Molecule Group (Ctrl+N)- dasturida yangi ishchi oyna yaratiladi.

Open – diskdagi mavjud bo'lgan ishchi fayl ochiladi.

View – dasturining ishchi oynasida ifodalanadigan elementlar miqdorini boshqarish imkonini beradi. Tinch turganda uchta band qo'yilgan bo'ladi.

Hydrogens – vodorod atomining ko'rsatgichi.

Dummies – fiktiv atomni ko'rsatadi.

Bonds – valent bog'langan atomlar o'rtasidagi bog'ni ko'rsatadi. Elementlar belgilari va atomlarning tartib raqamini ko'rish uchun mos ravishda Symbols va Labers bandlei bilan belgilanishi lozim.

Result – hisoblash natijalari bo'yicha olingan parametrlarni ko'rish holiga kelish imkoniyatini beradi.

Ushbu bandda quyidagi buyruqlar joylashgan:

Vibrations – tebranish chastotasi // holatiga keltiriladi.

Scan – elektron to'liq energiyasining bir yoki bir nechta geometrik parametr arga bog'liqlik egri chizig'ini ko'rinish holatiga olib keladi.

IRC/Path – reaksiya koordinatalari bo'yicha qiyaliklarni (tushishlarni) ko'rinish holatiga olib keladi.

Optimization – molekula strukturasi maqbullashtirish jarayonida energiyaning o'zgarish grafigini ko'rinish holatiga olib keladi.

Help – dastur bilan ishlashga doir ko'plab savollarga ma'lumotlarni chaqiradi.

Instrumentlar menyusi. Ushbu bandda mazkur fan bo'yicha laboratoriya ishlarini bajarishda foydalanadigan asosiy funksiyalari qarab chiqiladi (1-jadval).

1-jadval

Instrumentlar menyusining tugmalari va ularning funksiyalari



«Elementlar jadvali» tugmasi



«Siklik fragmentlar» tugmasi



«Radikalli fragmentlar»



«Bog'lar uzunligini o'zgartirish»



«Valent burchakni o'zgartirish»



«Qirralar o'rtasidagi burchakni o'zgartirish»



«Atomni o‘chirish»



«Molekulyar orbitalni ko‘rsatish»



«Markaz bo‘yicha tasvir»



«Oxirgi harakatni bekor qilish»



«Oxirgi harakatga qaytarish»



«Tasvirni o‘chirish»

10.1.2. GaussView dasturida molekulani yaratish

GaussView dasturida molekulani yaratish ikki usulda amalga oshirilishi mumkin:

- atomlarni ketma-ket qo‘shish bilan;
- atomlar, sikllik va radikalli fragmentlarni ketma-ket qo‘shish orqali.

Ikkinchi usul texnik nuqtai nazaridan qulay va ustundir. Bu Gauss-View dasturining bazasiga kiritilgan sikl va radikalli fragmentlar maqbul strukturaga yaqin geometrik strukturaga ega ekanligi va molekula geometrik parametrlarini maqbullashtirishni hisoblash vaqtini keskin kamayishiga olib kelishi bilan izohlanadi.

Bu holat o‘rganiladigan molekulyar sistema o‘lchamining oshishi bilan yaqqol namoyon bo‘ladi.

Har ikkala usulda molekulani yaratish quyidagi misollarda qaraladi.

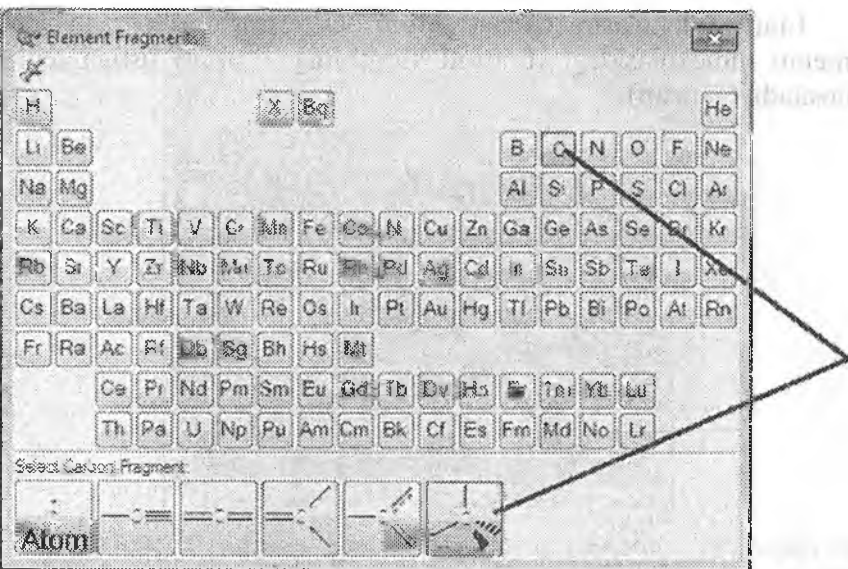
1. Misol. Nitroetan molekulasini atomlarni ketma-ket ko‘chish usulida tuzish.

Asosiy bosqichlar:

1. GaussView dasturi ochiladi

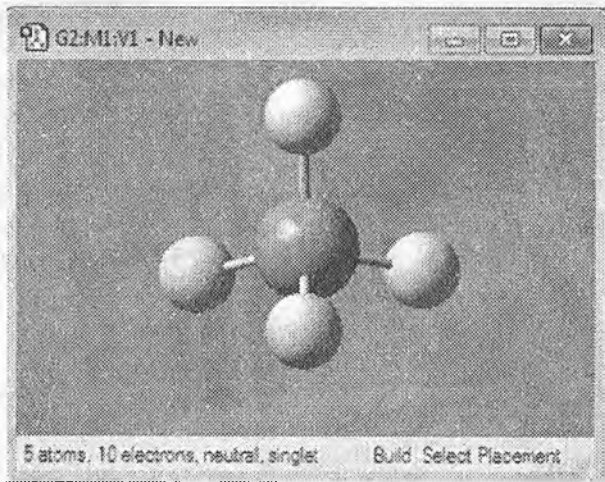
2. Dasturning asosiy oyna instrumentlar menyusidan «Elementlar jadvali», tugmasi (1-jadval, 2-rasm) ikki marta bosiladi.

Paydo bo‘lgan **Element Fragments** oynasida sp^3 – gibridlangan uglerod atomi tanlanadi (3-rasm).



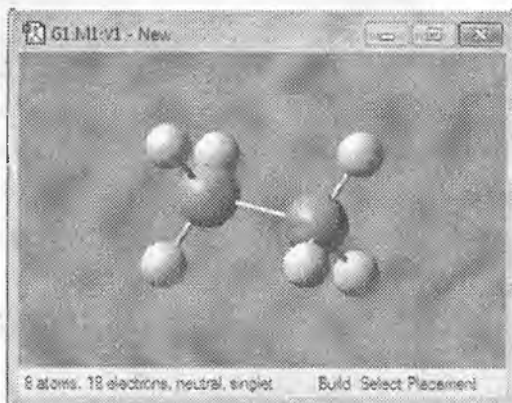
3-rasm. Uglarod atomi fragmentini tanlash.

Dastur ishchi oynasining istalgan nuqtasiga bosiladi. Ushbu harakat natijasida ishchi oynada metan molekulasini paydo bo'lishi kerak (4-rasm).



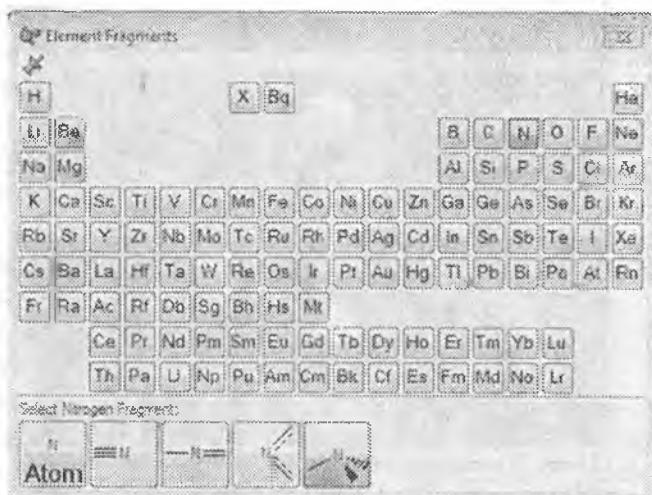
4-rasm. Metan molekulasini.

Etan molekulasini yasash uchun dasturning ishchi oynasidagi metan molekulasidagi vodorod atomining birortasi ustiga tugma bosiladi (5-rasm).



5-rasm. Etan molekulasini.

«2» banddagi o'xshash «Elementar jadvali» oynasidan valentligi III bo'lgan azot atomi tanlanadi (6-rasm) va u etan molekulasidagi birorta vodorod atomiga almashtiriladi. Yuqorida bajarilgan birinchi beshta bandlarining natijasi etilamin molekulasidir (7-rasm).



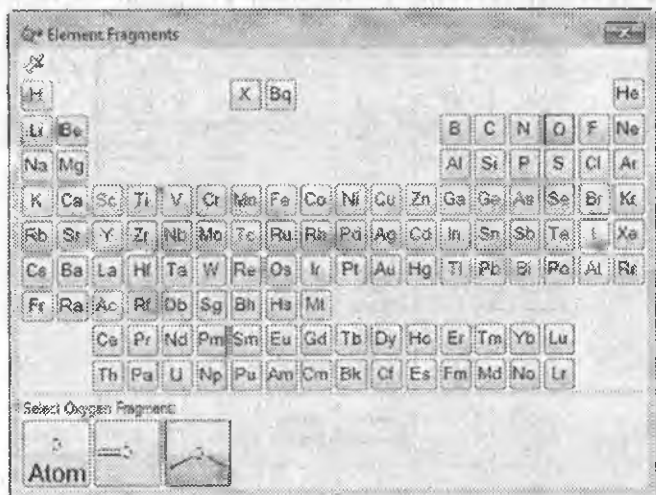
6-rasm. Azot atomi fragmentni tanlash.



7-rasm. Etilamin molekulası.

«Elementlar jadvali» dan kislorod atomi «Atom» tanlanadi va ketma-ket aminogruppar kislorod atomiga almashtiriladi (8-rasm).

Ushbu harakatlarning bajarilishi natijasida nitroetan molekulası hosil bo'ladı.



8-rasm. Kislorod atomini tanlash.



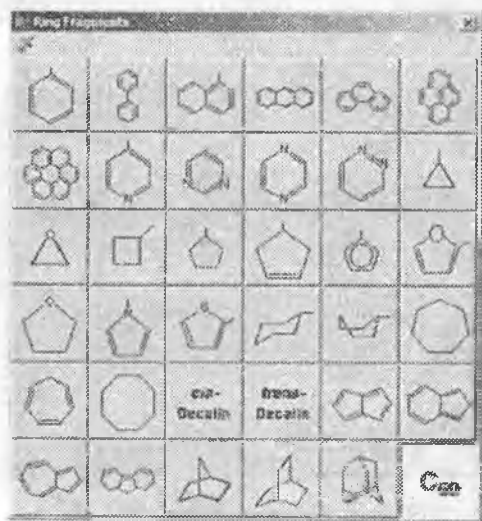
9-rasm. Nitroetan molekulasini.

2-misol. 2-metil, 1,3,5-trinitrobenzol sikl va radikalni fragmentlarni ketma-ket qo'shish usulida yasash.

Asosiy bosqichlar:

1-3 dastlabki uchta bosqich 1-misoldagi uchta bosqichga mos keladi.

Dasturning asosiy oynasidagi instrumentlardan «Siklli fragmentlar» tugmasi ikki marta bosiladi (1-jadval, 2-rasm). Ring



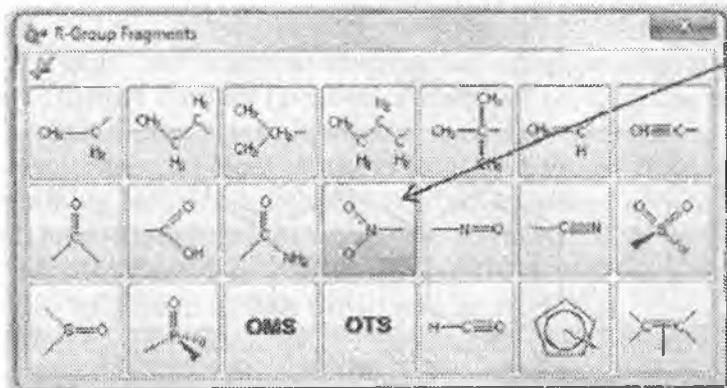
10-rasm. Benzol molekulasini tanlash.

Fragment oynasidan (10-rasm) benzol molekulasiga mos keluvchi sikl fragment (bo‘lagi) tanlanadi va «**Ishchi oyna**»dagi metan molekulasining biror atomi benzolga almashtiriladi, natijada metilbenzol molekulasini olinadi (11-rasm).



11-rasm. Metilbenzol molekulasini.

Dastur asosiy oynasining **instrumentlar menyusidagi «Radikalli fragment»** tugmasi ikki marta bosiladi (1-jadval, 2-rasm). Nitrogruppaga mos keladigan radikalli fragment tanlanadi (12-rasm).



12-rasm. NO₂ radikalli fragmentni tanlash.

Benzol halqasidagi 2,4,6-holatlarda vodorod atomlari ketma-ket nitroguruh radikalli fragmentiga almashtiriladi (13-rasm), natijada 2-metil-1,3,5-trinitrobenzol molekulasini hosil bo'ladi.

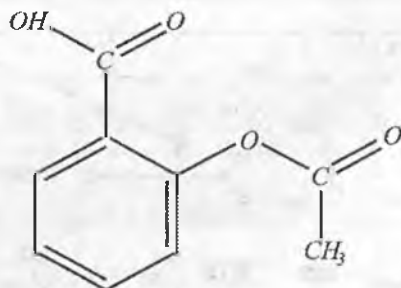


13-rasm. 2-metil-1,3,5-trinitrobenzol molekulasini.

Topshiriqlar

GaussView dasturida quyidagi molekullarni yasash.

1. Tetranitrometan
2. Geksanitroetan
3. Orto-, meta-, va para-anilin
4. 2-atsetiloksibenzoy kislota

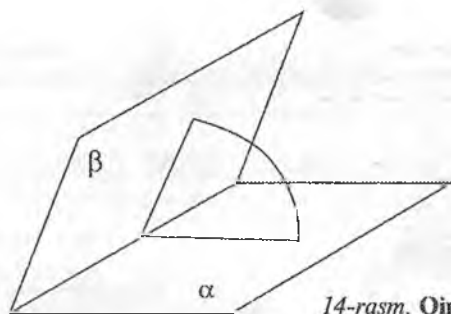


5. 1-metil-2-etilbenzol
6. 2,2-dinitroetilendiamin $(H_2N)_2C=C(NO_2)_2$

10.1.3. Molekula geometrik parametrlarini aniqlash

Molekula geometrik strukturasi ifodalash uchun uchta asosiy geometrik parametrlarni bilish kerak. Bu parametrlar:

- 1) Bog' uzunligi;
- 2) Valent burchagi-bir atomdan chiqib ikki yo'nalishdagi kimyoviy bog' hosil qilgan burchak;
- 3) Qirralararo burchak-bitta to'g'ri chiziqdan chiqqan ikki tekislikning hosil qilgan burchagi (14-rasm).



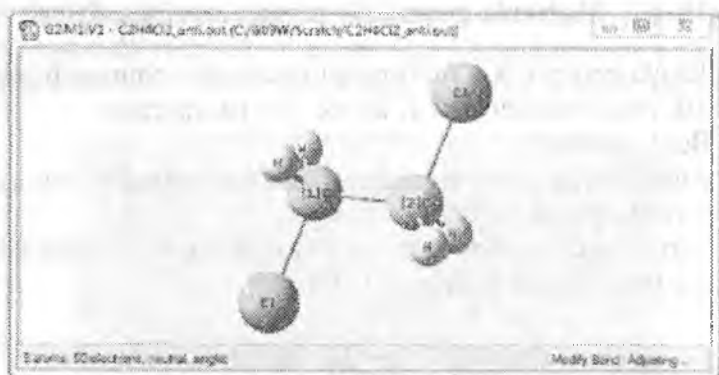
14-rasm. Qirralararo burchak.

3-misol. Gauss-View dasturida 1,2-dixloretan molekulasi tuzish va 1) C-C bog'i uzunligini; 2) Cl-C-C valent burchagini; 3) Cl-C-C-Cl qirralararo burchakni aniqlash.

Asosiy bosqichlar

- 1) 1,2-dixloretan molekulasi tuziladi (1-misolidagi kabi),
- 2) C-C bog'i uzunligining qiymatini aniqlash uchun dasturning asosiy oynasi instrumentlar menyusidan «Bog' uzunligini o'zgartirish» tugmasi bosiladi (1-jadval 2-rasm) va keyin ishchi oynadan ketma-ket ikkita uglerod atomlar ajratiladi (15-rasm). Ishchi oynadagi element belgisi yonidagi kvadrat qavsdagi son tanlangan atomlarning tartibini belgilaydi. Bog' uzunligining qiymati «Bond Semicem Smart Slide» oynasida beriladi. Bog' uzunligini o'zgartirish uchun I ga kerakli qiymatni to'g'ridan-to'g'ri kiritish yoki II yugurdakni siljitish orqali amalga oshiriladi.

Eslatma. Bog' uzunligini o'zgartirishda qulay bo'lishi uchun atomlardan birini III oynadagi Rotate Groupni Fixedga almashtirish lozim.



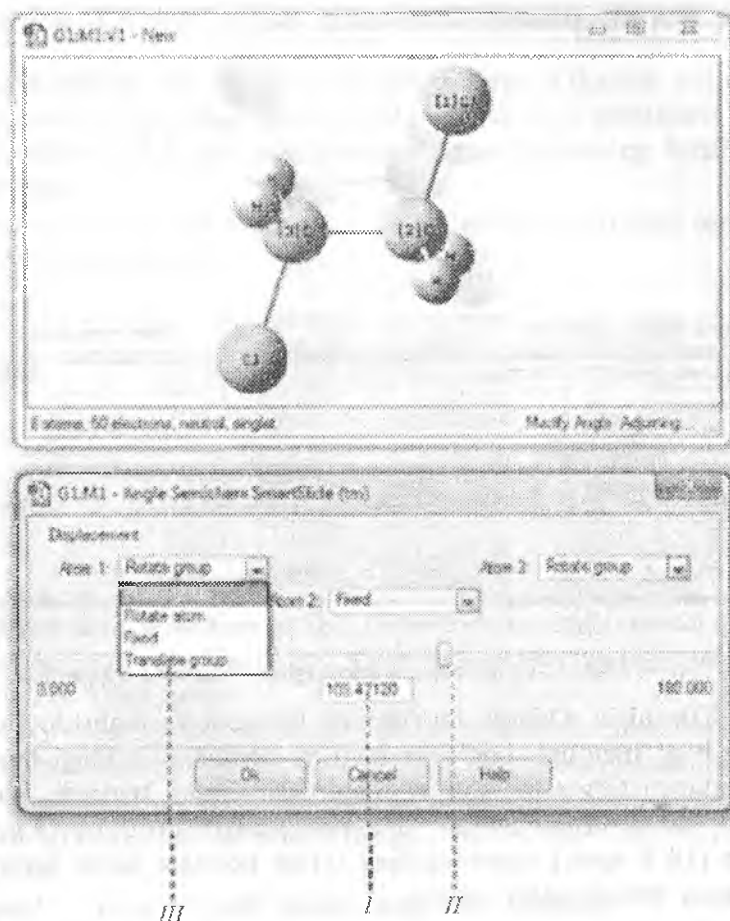
III II I

15-rasm. C-C bog' uzunligi qiymatini o'lchash va uni o'zgartirish.

3) CI-C-C valent burchagini aniqlash uchun dasturning asosiy oynasidagi **Instrumentlar** menyusidan «**Valent burchagini o'zgartirish**» tugmasi bosiladi va ishchi oynasidan $CI \rightarrow C \rightarrow C$ atomlari ketma-ket ajratiladi (16-rasm).

Ilova. Shuni nazarda tutish kerakki, uchta atom ketma-ket ajratilganda ikkinchi atom bog'ning choqqisidir.

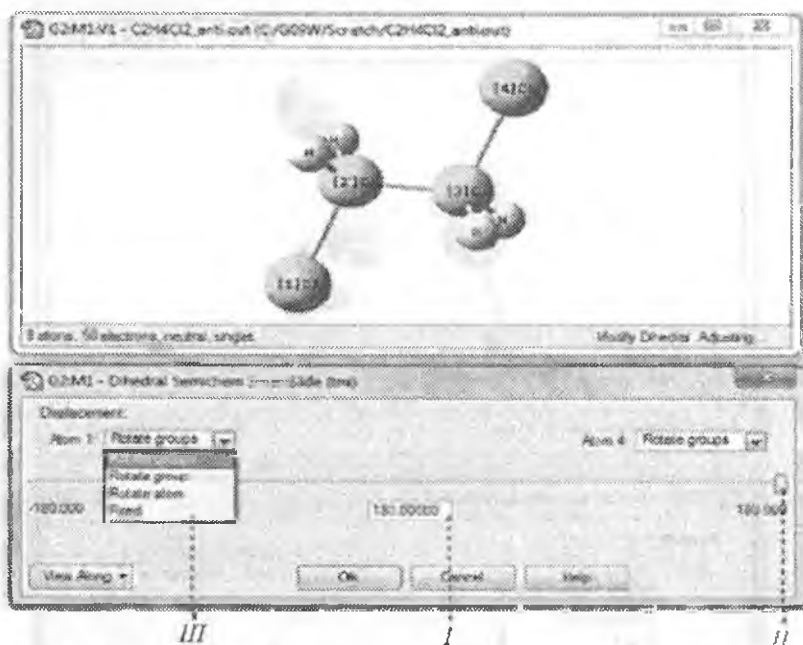
Valent burchagi qiymatini o'zgartirish bog' uzunligini o'zgartirish kabi I maydonga kerakli qiymatni kiritish yoki II yugurdak holatni o'zgartirish orqali amalga oshirish mumkin. Bog' uzunligini o'zgarishidagi kabi qulaylik uchun birinchi atom holati III oynadagi Rotate Group Fixedga o'zgartirish orqali belgilanadi.



16-rasm. Cl-C-C valent burchagi qiymatini o'ichash va o'zgartirish.

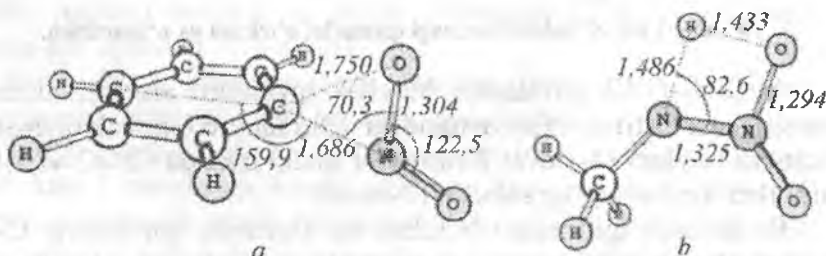
4. Cl-C-C-Cl qirralararo burchak qiymatini aniqlash uchun asosiy oyna instrumentlar oynasidagi «Qirralararo burchak qiymati» tugmasi bosiladi (1-jadval 2-rasm) va ishchi oynada Cl→C→C→Cl atomlari ketma-ket ajratiladi (17-rasm).

Bu holatda qirralararo burchak bir xlorometil guruhining C-C bog' boshqa guruhiga nisbatan aylanishiga olib keladi. Qirralararo burchak qiymat o'zgartirish bog' uzunligi va bog' burchagini o'zgartirishga o'xshab bajariladi.



17-rasm. Cl-C-C-Cl qirralararo burchagini o'lash va o'zgartirish.

1. Topshiriq. Odatda moddaning (reagent va mahsulot) o'tish holati bog' uzunligi, bog' burchagi va qirralar orasidagi burchak qiymatlarini to'g'ridan-to'g'ri o'zgartirish orqali tuziladi. Shunga bog'liq holda nitrobenzolda (18 a-rasm) nitro-nitritli qayta guruhlanish (18 b-rasm) reaksiyasining o'tish holatiga javob beradigan molekula strukturasi tuzing.



18-rasm. Reaksiyalarning o'tish holati reaksiyalari:
 a) nitrobenzolda nitro-nitritli qayta guruhlanib
 b) metilnitroamin atsi-formasining hosil bo'lishi.

10.2. GAUSSIAN 09 dasturida hisoblashlar o'tkazish

GAUSSIAN 09 dasturida hisoblashlarni o'tkazish uchun gif (Gaussianjob file) kengaytirmasi bilan kirish fayli yaratilishi kerak. Misol sifatida 2,2-dinitroetilendiamin molekulasining kirish fayli keltirilgan:

```
#pm3 opt=(calcfc,maxcycle=200) scf=(xqc,maxcycle=200) freq nosymm
```

Title card required

O	1			
C		-0.63190000	-0.00370000	0.00000000
C		0.77900000	0.01650000	0.00000000
N		-1.44940000	-1.20840000	0.00000000
O		-2.58240000	-1.24390000	0.00000000
O		-0.83750000	-2.47160000	0.00000000
N		-1.48160000	1.18010000	0.00000000
O		-2.61520000	1.18490000	0.00000000
O		-0.90420000	2.45940000	0.00000000
N		1.51140000	1.14240000	0.00000000
N		1.54210000	-1.08940000	0.00000000
H		2.55950000	1.08790000	0.00000000
H		1.08310000	2.09760000	0.00000000
H		2.58820000	-1.00570000	0.00000000
H		1.14030000	-2.05590000	0.00000000

Kirish fayli % section bo'lishi bilan boshlanadi. Unda checkpoint faylining nomi va so'raladigan mashina vaqti ko'rsatilishi mumkin. Bu bo'lim shart emas.

Keyin tashlashlar va tashlashsiz Raute Section bo'limi # belgisi bilan boshlanadi. Bu bo'limning qatorida tayanch iboralarining tartibi hamda harflarni gestri ahamiyatsiz.

Yuqoridagi//harflar bilan ajratilgan kalit so'zlarning ahamiyatini qaraymiz:

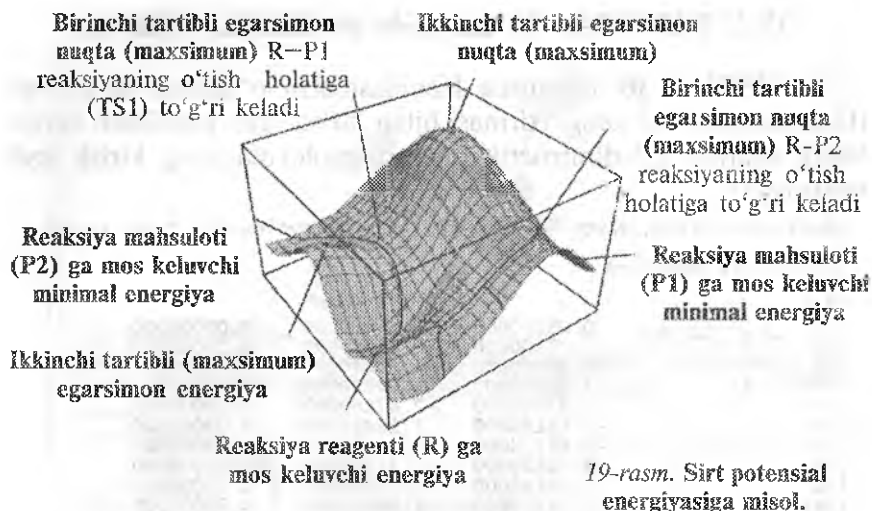
pm3 — yarimempirik kvant-kimyoviy hisoblash;

opt — sirt potensial energiyasida maksimum yoki minimumga javob beradigan strukturani izlashni amalga oshirish (19-rasm). Tenglik ishorasidan keyin qavs ichida maqbullashtirishni amalga oshirish parametrik ko'rsatiladi;

scf — o'zaro kelishilgan maydon usuli bo'yicha to'liq elektron energiyasini hisoblash;

fred — tebranish chastotasi va termodinamik karakteristikalarini hisoblash;

nosymm — hisoblash simmetriya hisobga olinmagan holda o'tkaziladi;



Route Section bo'limidan so'ng bitta tashlashdan keyin izoh qatori (Title Card Required) kiritiladi. Undan keyin bitta tashlash yoki verguldan keyin zaryad va sistemaning (tizimining) spinli multiplietligi ko'rsatiladi.

Yangi qatordan boshlab molekulaning koordinatalari keltiriladi. Berilgan misolda dekart (x,y,z) koordinatalari keltirilgan.

Gaussian 09 W dasturining chiqish fayli out kengaymasiga ega.

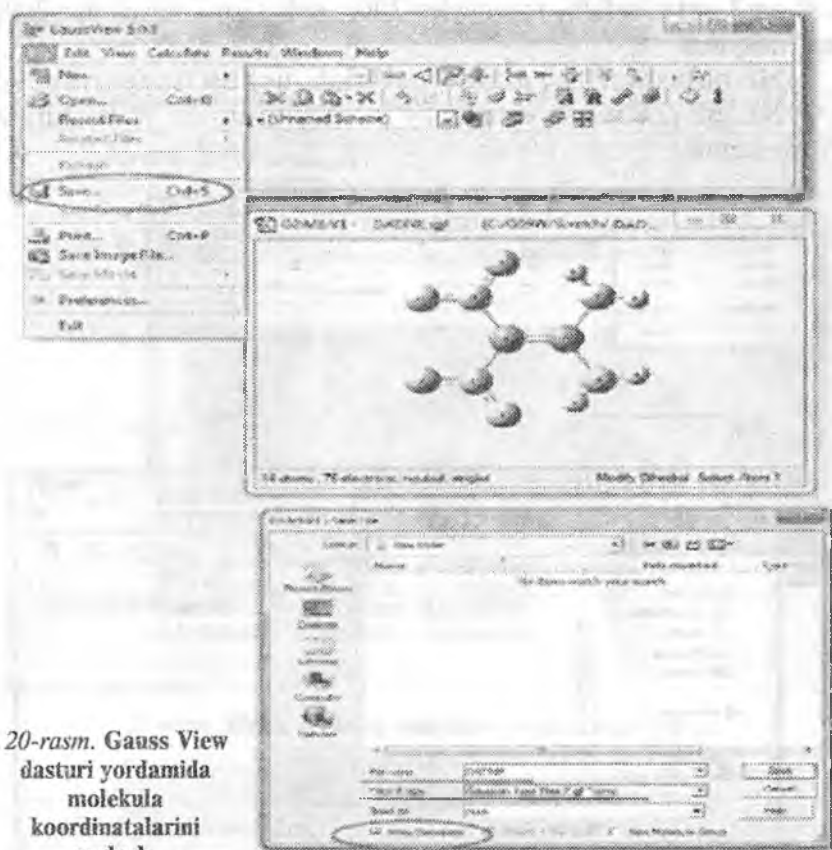
Gaussian 09 W dasturining interfaysi bilan bog'liq bo'lgan batafsil ma'lumotlar qatori o'quv qo'llanmalar, dasturning ma'lumotnomalari va dasturda berilgan.

4-misol. 2,2-dinitroetilendiamin (DADNE) molekulasini tuzish.

Gaussian 09 w dasturida geometrik parametrlarni maqbullashtirish va tebranish chastotasini hisoblashni amalga oshirish. GaussView dasturida maqbullashtirish egri chizig'i va tebranish chastotasini vizuallashtirishni amalga oshirish hisoblash natijalari bo'yicha chiqish faylidan entalpiya, Gibbs erkin energiyasi va entropiya qiymatlarini yozib ko'chirib olish.

Asosiy bosqichlar:

1) Kirish. Faylini yaratish uchun **Gauss View** dasturining ishchi oynasida 2,2-dinitroetilendiamin molekulasini yasash va faylni DADNE gif (20-rasm) nomi bilan saqlash.



20-rasm. Gauss View dasturi yordamida molekula koordinatalarini saqlash.

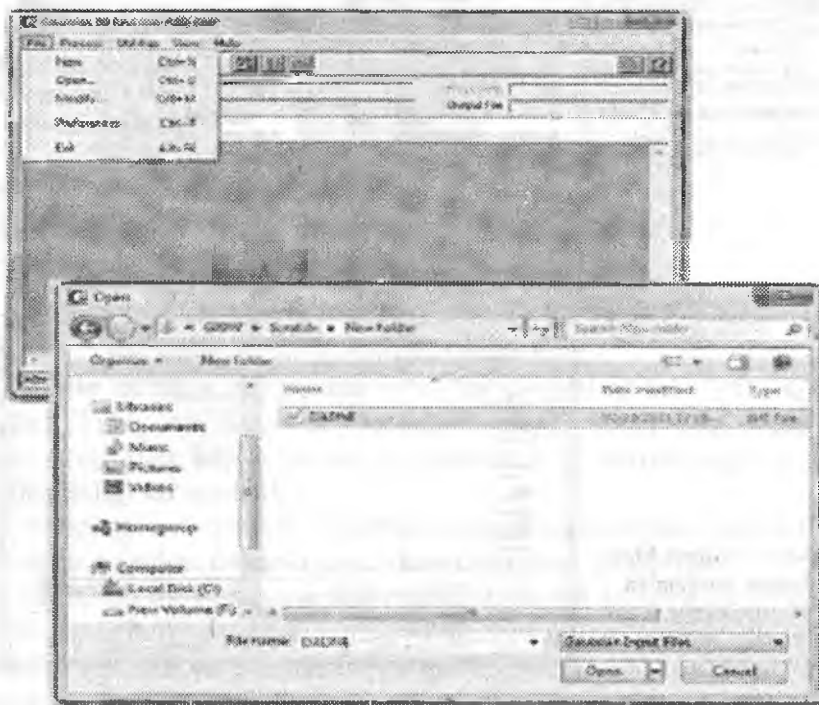
GaussView dasturi avtomatik ravishda faylni gif kengaytmasi bilan saqlashni taklif etadi. Molekulani dekart koordinotalarida saqlash uchun yon qatordagi **Write Cartesians** – dekart koordinatalarida yozish va so‘z birikmasidan keyin belgi qo‘yish lozim.

Agar ushbu belgi olib tashlansa koordinatalari Z-matrisa ko‘rinishda saqlanadi.

2) Kirish faylini tahrirlash uchun u matn muharririda (masalan. Bloknot muharririda) ochilishi lozim. Buyuruq qatoriga aniq hisob uchun zarur bo‘lgan kalit so‘zlar (tayanch iboralari) kiritiladi. Yuqorida keltirilgan misolda quyidagi kalit so‘zlardan foydalanilgan:

```
# pm3 opt=(cafcfc, maxcycle=200) scf=(xqs, maxcycle=200)
freq nosymm
```

3) Hisoblashlarni amalga oshirish uchun tayyorlangan DADNE.gif (21-rasm) kirish faylini Gaussian-09 W dasturida ochish kerak.

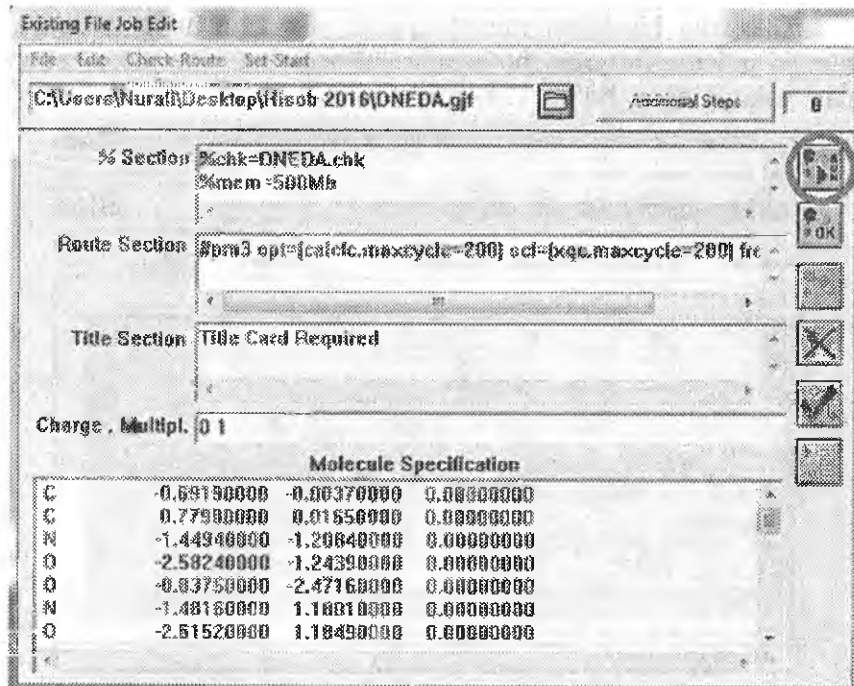


21-rasm. Kirish faylini Gaussian 09 W dasturida olish.

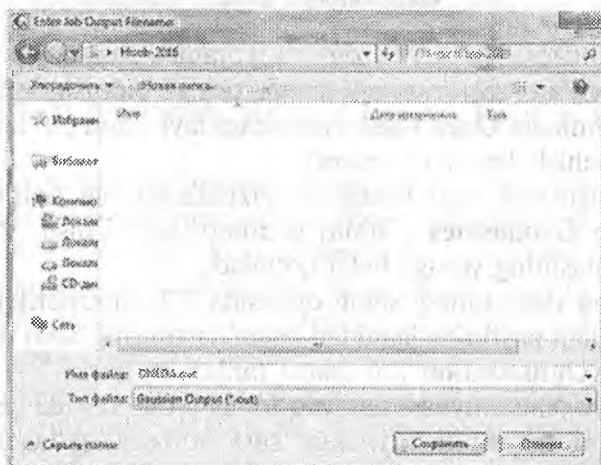
Fayl ochilgandan keyin monitor ekranida kirish fayllarini tashkillashtirilgan oynasi paydo bo'ladi (22-rasm).

Hisoblashni boshlash uchun RUN tugmasini (aylanaga olingan) (22-rasm) bosish kerak. Keyingi qadamda Gaussian dasturi chiqish fayli nomini va uni saqlash joyini so'raydi (23-rasm).

Teng turganda (po umolchaniyu) chiqish faylining nomi kirish fayllarining nomi kabi bo'ladi. Ishlash oson bo'lsin uchun chiqish faylini kirish fayli qayerda bo'lsa o'sha joyida saqlash kerak.

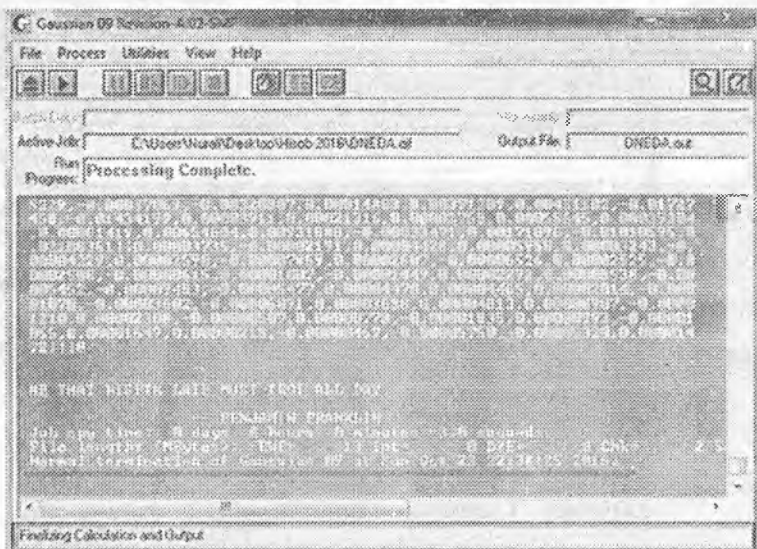


22-rasm. Kirish faylining shakli oshirilgan tahrir oynasi.



23-rasm. Gaussian dasturida chiqish faylini saqlash.

Dasturda hisoblash muvaffaqiyatli yakunlangan bo‘ladi qachonki, u Run Progress bo‘limida «Processing Complete» so‘zi bilan yakunlangan bo‘lsa (24-rasm).



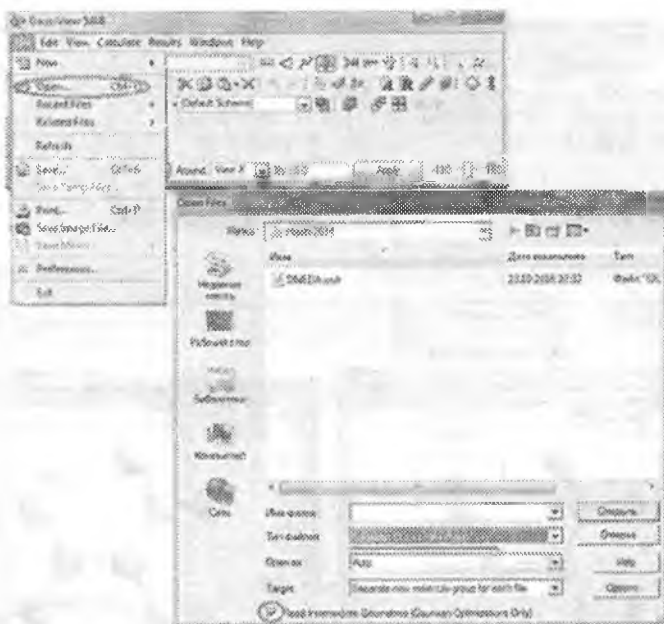
24-rasm. Gaussian 09 dasturining muvaffaqiyatli yakunlanishiga misol.

4) Maqbullashtirish egri chizig‘i va tebranish chastotasini ko‘rish uchun **Gauss View** dasturida ouf kengaytirmali chiqish faylini **Files of Type** bo‘limidagi **Open Files** oynasidagi fayl tipini gif dan out ga o‘zgartirib ochish kerak (25-rasm).

Maqbullashtirish egri chizig‘ini vizuallashtirish uchun **Read Intermediate Geometries** (Oraliq geometriyani o‘qish, 25-rasm) so‘z qo‘shilmasining yoniga belgi qo‘yiladi.

GaussView dasturining ishchi oynasida 2.2-dinitroetilendiamin molekulasini bilan paydo bo‘lganidan keyin dasturning bosh menyusidan **Results\Optimization** (26-rasm) tanlanishi zarur.

GaussView ishchi oynasining yuqori chap burchagida geometrik parametrlarni maqbullashtirishga sarf bo‘lgan qadamlar soni ko‘rsatiladi (26-rasmda 64). Maqbullashtirish egri chizig‘idagi birinchi nuqta boshlang‘ich strukturaga mos keladi va uning koor-



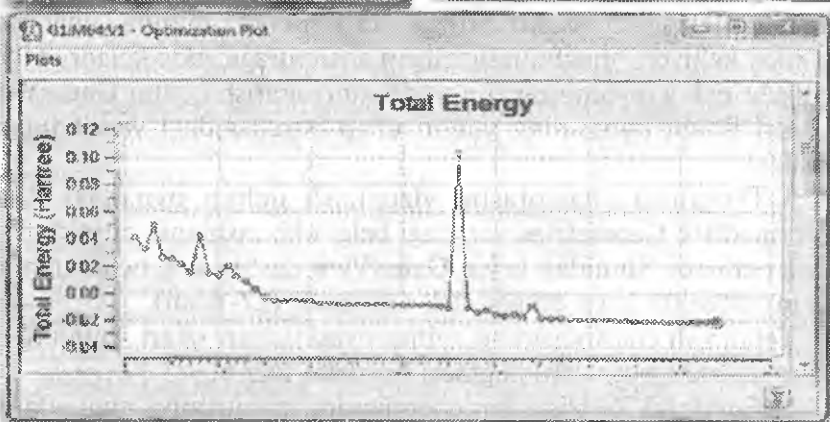
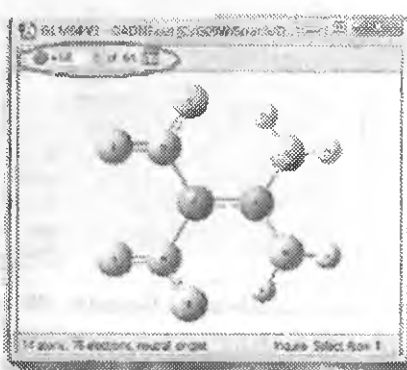
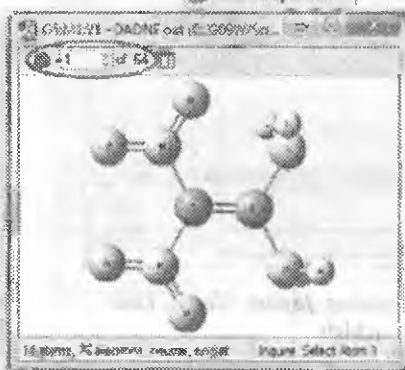
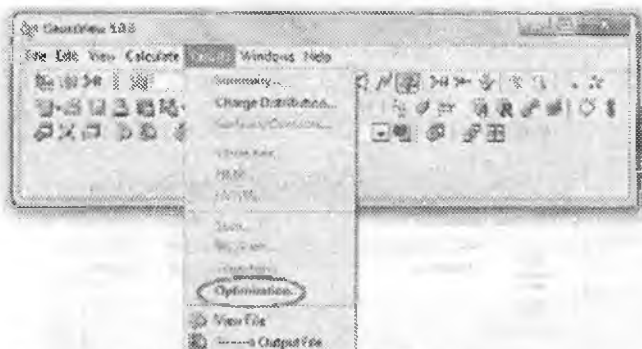
25-rasm. *GaussView 09* dasturining faylini *GaussView* dasturida ochish.

dinatalari kirish faylida ko'rsatilgan. Oxirgi nuqta minimal energiyaga mos keluvchi maqbullashtirilgan strukturaga mos keladi. Maqbullashtirish jarayonining animatsiyasini yaratish uchun **GaussView** dasturi ishchi oynasining yuqori chap burchagidagi yashil tugma bosiladi.

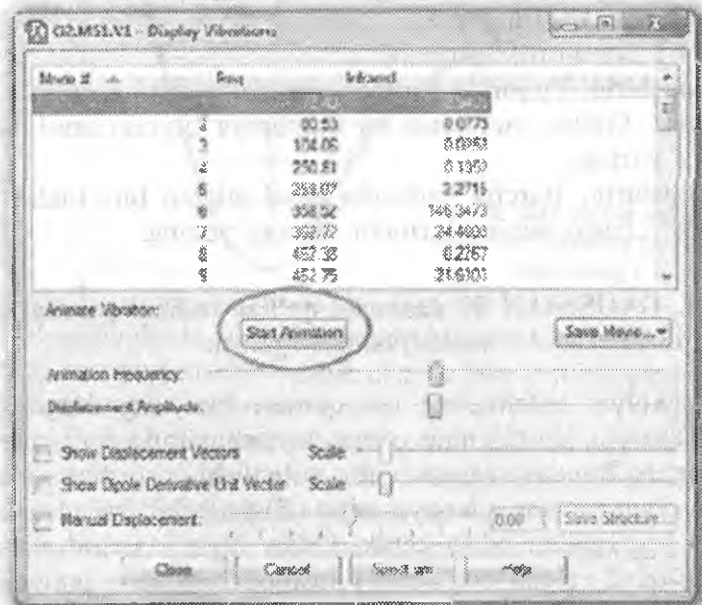
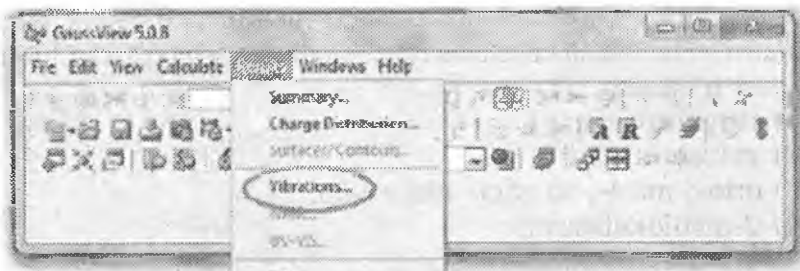
5. Tebranish chastotasini vizuallashtirish uchun oynadagi **Read Intermediate Geometries** yonidagi belgi olib tashlanib chiqish fayli yana ochiladi. Shundan keyin **GaussView** dasturining bosh menyusidan yuqorida qayd etilganidek tanlanadi (27-rasm).

Tebranish chastotasining animatsiyasi uchun «start Animation» (animatsiyani boshlash) tugmasi bosilishi lozim.

6. Entalpiya, Gibbs erkin energiyasini va entropiya qiymatlarini topish uchun chiqish fayli matn muharririda (masalan Bloknotda) ochilishi kerak va undan «Sum of electronic and thermal Entbal-pics» so'z birikmasi (28-rasm) topiladi.



26-rasm. GaussView dasturida maqbullashtirish egri chizig'ini vizuallashtirish.



27-rasm. GaussView dasturida tebranish chastorasini vizuallashtirish.

```

Zero-point correction= 0.095143 (hartree/Particle)
Thermal correction to Energy= 0.103992
Thermal correction to Enthalpy= 0.104936
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.060662
Sum of electronic and zero-point energies= 0.073701
Sum of electronic and thermal energies= 0.082549
Sum of electronic and thermal enthalpies= 0.083494
Sum of electronic and thermal free energies= 0.039205
  
```

	E (Thermal) Kcal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	65.256	32.037	93.214
Electronic	0.000	0.000	0.000

28-rasm. Gaussian 09 dasturining chiqish faylidan (*.out) entalpiya Gibbs erkin energiyasi va entropiya qiymatlarini topish.

1-topshiriq. Quyidagi molekulalar uchun geometrik parametrlarni va tebranish chastotasini maqbullashtirish bo'yicha hisoblashlarni o'tkazing.

- 1) titronitrometan;
- 2) geksanitroetan;
- 3) orto-, meta-, va para- nitroanilin;
- 4) 2-asetiloksibenzol;
- 5) 2,2-dinitroetilendiamin;
- 6) 1-metil-2-etilbenzol;
- 7) 1,2,3-trinitroksipropan.

2-topshiriq. Yuqorida berilgan moddalarning har qaysisi uchun entalpiya, Gibbs energiyasi va entropiya qiymatlarini aniqlab, daftarga yozing.

3-topshiriq. Barcha yuqorida qayd etilgan birikmalar uchun tebranish chastotasining birinchi qismini yozing.

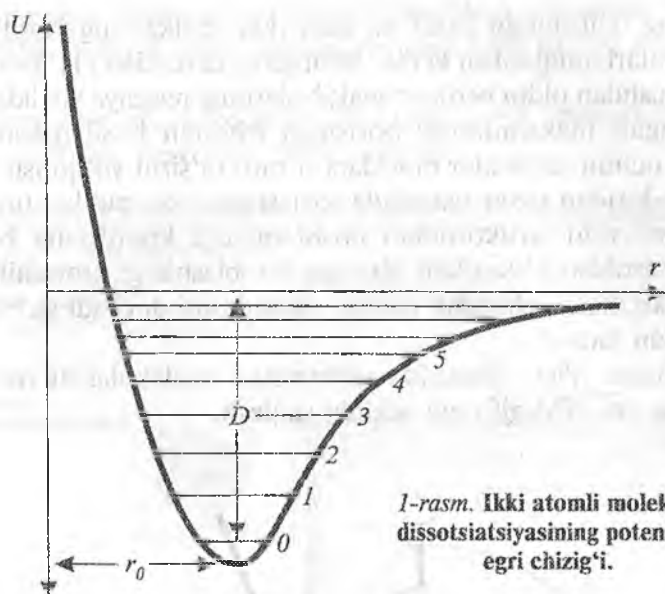
10.3. GAUSSIAN 09 dasturini qo'llab radikal parchalanish reaksiyasini o'rganish

Molekulyar sistemaning har qanday kimyoviy o'zgarishi uni tashkil etuvchi atomlarning o'zaro joylashuvining o'zgarishi bilan bog'langan. Bunday o'zgarishning yo'nalishi va tezligini oldindan aytilish uchun sistema energiyasining (E) yadrolarning o'zaro joylashuviga bog'liqlikni bilish kerak. Oddiy holat ikki atomli sistema bo'lgani qayd etilgan bog'liqlik 1-rasmda keltirilgan potensial egri chiziq bilan ifodalanadi.

Yadro orasidagi masofaga bog'liqlikda ushbu egri chiziqning nuqtasi X va Y atomlarning o'zaro ta'sir etmagan holatiga ($U=0$ soxa), yoki barqaror XY molekulaga ($U=U_{min}$), yoki X va Y atomlarning rekombinatsiyasi jarayonida yoki XY molekulaning dissosiyatsiyasida amalga oshadigan oraliq hosil bo'lishlarga mos keladi.

XY bog'ning uzilish energiyasi, X, Y atomlar energiyalari yig'indisi va XY molekula energiyasi farqidan hisoblanishi mumkin.

Kimyoviy reaksiya barcha elementlarini 2 guruhga ajratish mumkin.



1-rasm. Ikki atomli molekula dissotsiatsiyasining potensial egri chizig'i.

1) Reaksiyalarda ular uchun sirdagi reaksiya koordinatasida potensial energiya maksimumga ega bo'lib, u reaksiyaning o'tish holati sifatida qabul qilingan.

2) Ikkinchi holat ko'plab jarayonlar uchun xos bo'lib unda kimyoviy bog'ning uzunligini ikki radikalning hosil bo'lishi bilan bo'ladi. Bunday holatlarda faollashish entalpiyasi reaksiya entalpiyasi bilan mos keladi va uni o'z navbatida quyidagi ifodadan foydalanib hisoblashimiz mumkin.

$$\Delta_f H^\circ(R_1-R_2) = [\Delta_f H_{298}(R_1) + \Delta_f H_{298}(R_2)] - \Delta_f H_{298}(R_1-R_2)$$

bunda

$$\Delta_f H_{298}(R_1-R_2), \Delta_f H_{298}(R_1) \text{ va } \Delta_f H_{298}(R_2) -$$

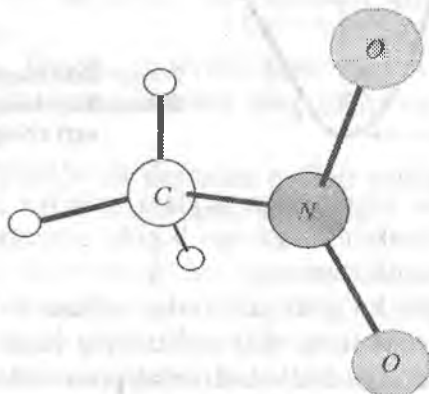
Dastlabki modda va kimyoviy bog'ning uzilishidan hosil bo'lgan radikallarning hosil bo'lish entalpiyasi.

1-misol. Nitrometan molekulasidagi C-N bog'ining uzilishi entalpiyasini aniqlash $\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{NO}_2^*$

Bog' uzilishining entalpiyasi (1) formula bo'yicha hisoblanadi. Buning uchun dastlabki modda (Masalan; metanning) va C-N

bog'ining uzilishidan hosil bo'lgan ikki radikalning hosil bo'lish entalpiyalari aniqlanishi kerak. Shunga qaramasdan (1) formuladan foydalanishdan oldin berilgan reaksiyalarning reaksiya yo'lida yaqqol ifodalangan maksimumsiz borishiga ishonch hosil qilish kerak. Buning uchun radikallar orasidagi o'zaro ta'sirni yo'qotish maqsadida bir-biridan uzoq masofada joylashgan ikki radikal tuzilishiga javob beruvchi strukturadan boshlanuvchi koordinata bo'yicha tushish hisoblari o'tkaziladi. Bunday hisoblashlarga **Downhill** (ingliz tilidan tarjimai-xolmadan pastga) prosedurasi deyiladi va bir necha qadamdan iborat:

1) **Gauss View** dasturida nitrometan molekulasini tuzish (2-rasm) va uni **NM.gif** fayli saklida saqlash.



2-rasm. Nitrometan molekulasini.

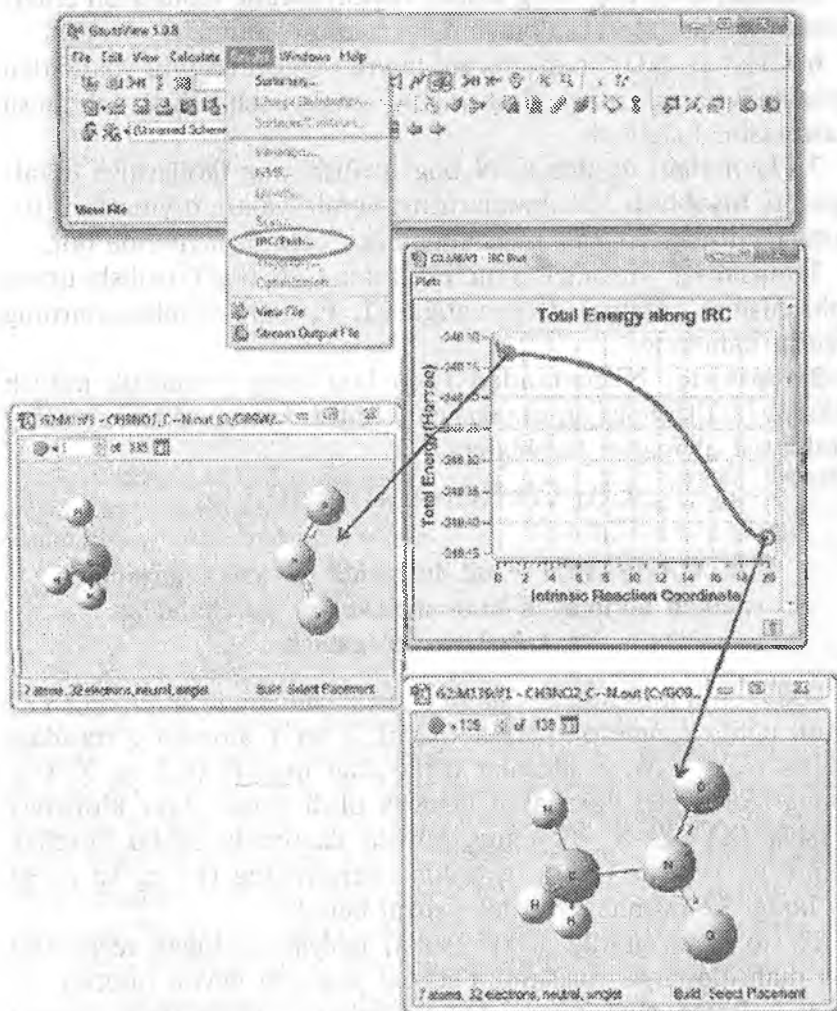
2) **Gaussian 09** dasturida quyidagi parametrlarni qo'llab, geometriyani maqbullashtirish hisoblarini amalga oshirish.

```
# pm3 opt=(calcfc, maxcycle=200) scf(xqc, maxcycle=200)
freq nosymm
```

3) **Gauss View** dasturida **NM.out** faylini ochish. Dastur asosiy oynasining **instrumentlar menyusidan «Bog' uzunligini o'zgartirish»** (1-jadval 2-rasm, oldingi bo'lim) tugmasini bosish va dasturning ishchi oynasidagi uglerod va azot atomlarini ketma-ket belgilash. Ushbu atomlar o'rtasidagi bog'ni uzish uchun **None** belgisini qo'yish C-N bog' uzunligini qiymatiga $4,5^{\circ}\text{A}$ beriladi va fayl **NM-C-N.gif** nomi bilan saqlanadi.

4) Gaussian 09 dasturida Downhill hisoblash o'tkaziladi. Buning uchun NM-C-N.gif kirish faylida quyidagi kalit so'zlar ishlatilishi zarur:

irc=(downhill, maxcycle=100, stepsize=8, maxpoints=100, calcfc) scf=(xqc, maxcycle=500) nosymm



3-rasm. Gauus View dasturida Downhill hisoblashlarini vizuallashtirish.

5. **Downhill** hisoblashlari natijalarni vizuallash uchun **NM-C-N.out** fayli **Gauss View** dasturida ochiladi. Dasturning bosh menyusidagi **Results\IRC/Path** 3-rasmda ko'rsatilganidek tanlanadi. 3-rasmdan ko'rinib turibdiki, energiyaning reaksiya koordinataga bog'liqlik egri chiziqda yaqqol ifodalangan maksimumi yo'q.

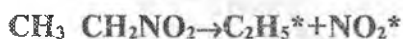
Demak, C-N bog'ining uzilish reaksiyasining faollashish entalpiyasini aniqlashda (1) ifodadan foydalanish mumkin.

6 CH_3^* va NO_2^* radikallarini buyruq qatorining ikki bandidan foydalanib yasash maqbullashtirishni amalga oshirish va tebratish chastotasini hisoblash.

7. (1) ifodani qo'llab C-N bog' uzilishining faollashish entalpiyasini hisoblash. Birikmalarning entalpiyalari qiymatlari 10-rasmda (oldingi bo'lim) ko'rsatilganidek chiqish fayllarida bor.

1-topshiriq. Nitrometan molekulasida C-N bog'i uzulishi uning faollashishini entalpiyasi qiymatiga Cl, F, NO_2 o'rinbosarlarning ta'sirini baholang.

2-topshiriq. Nitroetandan C-N bog'ining gomolitik uzilish reaksiyasi o'tish holatisiz amalga oshishini isbotlang va reaksiyaning entalpiyasi qiymatini hisoblang:

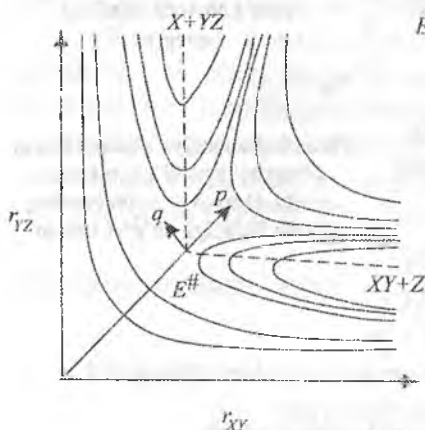


10.4. GAUSSIAN – 09 dasturida nitroalkanlarning radikall bo'lmagan monomolekulyar parchalanish reaksiyalarini o'rganish

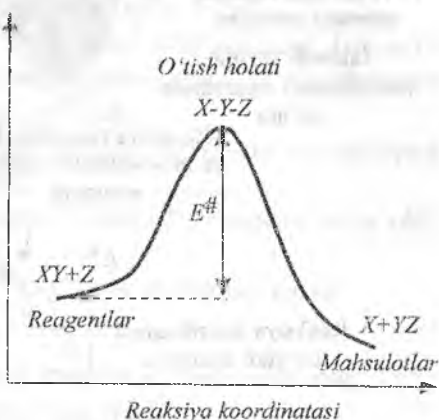
Ikki atomli molekuladan farqli o'laroq uch atomli sistema (XYZ) uchun uchta geometrik parametrlarni: X va Y atomlar o'rtasidagi masofa (r_{xy}), Y va Z atomlar o'rtasidagi masofa (r_{yz}) va X-Y-Z atomlari orasidagi burchakni hisobga olish zarur. Agar kimyoviy reaksiya ($\text{XY} + \text{Z} = \text{X} + \text{YZ}$) ning borishi davomida ushbu burchak doimiy va 180° da bo'lsa, u holda energiyaning (E) r_{xy} va r_{yz} ga bog'liqligi 32-rasmda keltirilgan sirtini beradi.

To'siq bilan ajratilgan ikki (soha) izolyatsiyalangan reagentlar yoki mahsulotlarga maksimum sohasi yaqinida davon nuqtasi esa o'tish holatiga mos keladi. O'tish holatiga o'tish (faollashgan) kompleks molekula sistemaning shunday holatiki, reagentlarga

nisbatan ba'zi bog'lar kuchsizlashgan yoki kuchaygan. O'tish holati bu elementar reaksiyada dastlabki moddalarning mahsulotlariga o'tish holatiga mos keluvchi atomlar konfiguratsiyasi deb hisoblanishi mumkin. Oddiyroq ifodalaganda; O'tish holati bu reagentlar ham emas, mahsulotlar ham emas.



32-rasm. $XY+Z \rightarrow X+YZ$ reaksiyaning sirt potentsial energiyasi: nuqtali chiziq — reaksiya koordinatasi q , strelka — q ning yo'nalishi va $E^\#$ nuqtada uning orthogonal koordinatalari p .



33-rasm. 32-rasmda ifodalangan sirt uchun reaksiya koordinatasi yo'nalishida energetik egri chiziq.

Maksimum bilan dastlabki moddalar energiyalari orasidagi farq-bu to'g'ri reaksiyaning faollanish energiyasi (33-rasm). Umuman olganda N atomidan tashkil topgan sistema $3N$ erkinlik darajasiga ega bo'lib, ulardan uch tasi ilgari lama va 3 tasi aylanma harakatga taalluqli bo'ladi. Jami $3N-6$ yoki $3N-5$ (chiziqli molekula uchun) ichki erkinlik darajasiga ega. Undan berilgan o'lchashlar soniga mos keladigan fazoda potentsial energiyaning chet sirtini tuzish mumkin. Bu yerda imkoniyatli yadro konfiguratsiyalardan bir yoki bir necha molekullarga mos keladigani bo'ladi (34-rasm).

Bir minimumdan boshqasiga o'tishning, (masalan, $R1$ reagentlardan $P1$ mahsulotlariga o'tish) da bir necha usullari mavjud. Ularning barchasi nisbatan barqaror boshlang'ich va oxirgi

Birinchi tartibli egarsimon nuqta (maksimum) R-P1 reaksiyaning o'tish holatiga (TS1) to'g'ri keladi

Reaksiya mahsuloti (P1) ga mos keluvchi minimal energiya

Ikkinchi tartibli (maksimum) egarsimon no'qta

Reaksiya reagenti (R) ga mos keluvchi minimal energiya

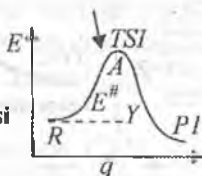
Ikkinchi tartibli egarsimon nuqta (maksimum)

Birinchi tartibli egarsimon nuqta (maksimum) R-P2 reaksiyaning o'tish holatiga to'g'ri keladi

Reaksiya mahsuloti (P2) ga mos keluvchi minimal energiya

Potensial energiya gipersirtidagi birinchi tartibli egarsimon no'qta kimyoviy reaksiyaning o'tish holatiga to'g'ri keladi

Reaksiya koordinatasi bo'ylab energilik



34-rasm. Sirt potensial energiyasining modeli.

holatlar bilan ajratilgan yuqori potensial energiya sohasi orqali o'tish bilan bog'liq.

Berilgan ushbu marshrutlarning barchasida eng yuqori nuqta-davon nuqtasi mavjud. Energetik jihatdan eng qulay bo'lgan marshrutga (yo'lga) reaksiya marshruti deyiladi.

Kimyoviy reaksiya kinetikasi va mexanizmini kvant-kimyoviy dasturlarni qo'llab o'rganish bir necha bosqichlarni o'z ichiga oladi:

1) O'rganiladigan reagentlar va mahsulotlarni yasash va ularning xarakteristikalarini hisoblash.

2) Reagentlar va mahsulotlarning geometrik strukturalari asosida o'tish holatining strukturasini tuzish. Geometrik parametrlarni maqbullashtirish va tebranish chastotasini hisoblash.

3) Tanlangan strukturalarning o'tish holatini mosligini tekshirish.

Ilova; molekulyar struktura o'tish holati sifatida xarakterlanadi. Qachonki, unda birlamchi minimal tebranish chastotaga yoki Gess matritsasida biror manfiy qiymat bo'lsa.

4) O'rganilayotgan reaksiya o'tish holatining mosligini o'tish holatidan reaksiya koordinati bo'yicha reagentlar va mahsulotlar tomonga tushishlarni hisoblash orqali tekshirish.

Ilova: topilgan o'tish holatining to'g'rilik mezoni-reaksiyalar koordinatalari bo'yicha tushishning birinchi va oxirgi nuqtalarini o'rganiladigan reaksiya va mahsulotlariga mos keladi.

5) Reaksiya koordinatalari bo'yicha tushishning birinchi (dastlabki) va oxirgi nuqtalari uchun maqbullashtirish va tebranish chastotalarini hisoblashni amalga oshirish.

6) Reaksiyaning faollashish entalpiyasi aktivlanish entalpiyasi va reaksiya entalpiyasini hisoblash.

7) Reaksiya tezligi konstantasini hisoblash, eksponensiya oldi kattaligini aniqlash, $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ bog'liqlik grafigini tuzish.

Kimyoviy reaksiyaning asosiy kinetik va termodinamik parametrlarini hisoblash

Reaksiya tezlik doimiysining temperaturaga bog'liqligi Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$k = A_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

bunda

A_0 – eksponensiya oldi ko'paytuvchisi;

E_a – faollanish energiyasi;

R – universal gaz doimiysi;

T – temperatura, K.

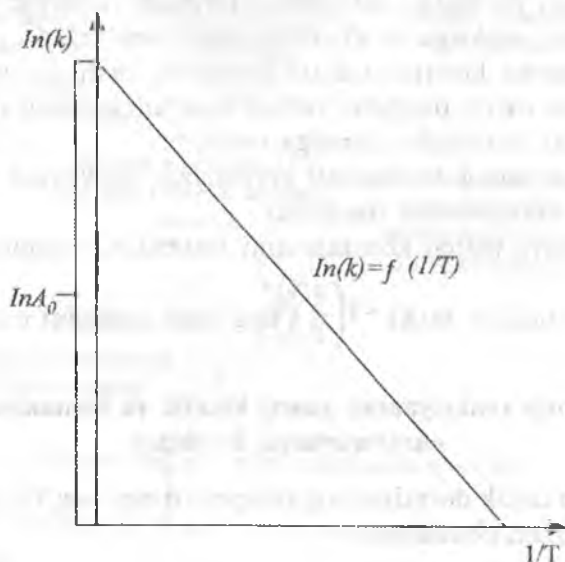
Agar E_a temperaturaga bog'liq bo'lmasa, u holda $A_0 = T \rightarrow \infty$ bo'lgandagi tezlik doimiysiga (k_0) teng bo'ladi. Ko'pgina hollarda E_a va A_0 temperaturaga kuchsiz bog'liq bo'ladi va temperaturaning kichik oralig'ida bu bog'liqlikni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Agar (4.1) tenglamaning har ikkala qismi logarifmlansa, u holda

$$\ln(k) = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (1 a)$$

olinadi.

Bunda A_0 , E_a va R — doimiy kattaliklar. Demak, $\ln(k)$ ning $\frac{1}{T}$ ga chiziqqligini ifodalovchi $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ tenglama chiziqqlidir. (35-rasm).



35-rasm. $\ln(k)$ ning $1/T$ ga bog'liqligi.

O'tish holati nazariyasining asosiy qarashlari va kvant-kimyoviy usullarni qo'llab, elementar kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasini (k_T) hisoblash mumkin. Bu hisoblashlarda muhim o'rinni reaksiya tezlik doimiysining konsentratsiya orqali ifodalangan faol

kompleksni hosil bo'lish muvozanati konstantasiga $\left(\frac{R}{C}\right)$ bog'liqlikni ifodalovchi Eyring tenglamasi egallaydi:

$$k_t = \frac{eK_b T}{h} K_C^{\#} \quad (2)$$

bunda K_b — Bolsman doimiysi, h — Plank doimiysi.

Faol kompleks hosil bo'lishi muvozanat konstantasini hisoblashga bog'liq holda o'tish holati nazariyasi statistik va termodinamik

variantlarga farqlanadi. Statistik yondashuvida muvozanat konstantasi faol kompleksning holatlari $Q^\#$ bo'yicha yig'indi va reagent holatlari Q_{reag} bo'yicha yig'indi orqali ifodalanadi:

$$k_f = \frac{eK_b T}{h} \frac{Q^\#}{N_A V} e^{-\frac{E_0^\#}{RT}} \quad (3)$$

bunda N_A – Avagadro soni; V – molekula harakatlanadigan hajm; $E_0^\#$ – °K dagi reaksiyaning energiyasi.

Ideal gaz uchun holat bo'yicha umumiy yig'indini holatlar bo'yicha molekulyar yig'indilarga almashtirish mumkin. Bunga molekulyar yig'indilarni turli harakatlar javob beradigan tashkil etuvchilarning ko'paytmalari deb qarash mumkin:

$$Q = Q_{\text{ilgar}} Q_{\text{el}} Q_{\text{aylanma}} Q_{\text{tebranma}} \quad (4)$$

Ilgarilanma harakatning statistik yig'indisi kattaligi molekula massasi bilan aniqlanadi.

$$Q_{\text{ilgari}} = \left(\frac{2\pi m K_b T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (5)$$

bunda; V – molekulaning harakatlanadigan hajmi.

Q_{tebr} kattaligi molekulaning ko'rinishiga bog'liq. Oddiy holat ikki atomli molekula uchun Q_{tebr} quyidagi tenglama bilan ifodalanadi;

$$Q_{\text{tebr}} = \frac{8\pi^2 r^2 M K_b T}{\sigma h^2} \quad (6)$$

bunda; r – yadrolararo masofa, M – molekulaning keltirilgan massasi, $G=1$ simmetrik bo'lmagan va $G=2$ simmetrik molekular uchun.

Ko'p atomli molekular uchun yana bitta harakat turi – molekula bir qismining boshqa qismiga nisbatan aylanishi kuzatiladi.

Ichki aylanish imkoniyati holati bo'yicha umumiy yig'indisini hisoblashda e'tiborga olinishi lozim. Ichki aylanish hisobiga tebranish erkinlik darajasining soni kamayadi. Umumiy holda aylanma

harakat S erkinlik darajasiga ega bo'lishi mumkin. Ulardan 3 tasi molekulaning aylanishiga va S-3 tasi ichki aylanishga taalluqli. Ichki aylanishni hisobga olish yetarli darajadagi murakkab muammo, ayniqsa to'xtatilgan aylanish holatida yanada murakkablashadi. Ko'p atomli molekulalarda ichki to'xtatilgan aylanish haqidagi masalani yechish usuli Pitser [16] tomonidan taklif etilgan. Ichki aylanishning termodinamik funksiyaga hissasini (masalan; issiqlik sig'imiga va entropiyaga) birinchi marta olingan maxsus jadval yordamida baholash mumkin. Ikki o'zgaruvchi sifatida potensial to'siq balandligining $U_0 / K_b T$ ga va erkin aylanish holati bo'yicha yig'indining teskari qiymatiga nisbatini olish mumkin.

Holat bo'yicha tebranish kattaligi yig'indisini hisoblash nisbatan oddiy masaladir. Ma'lumki chiziqli bo'lmagan molekula $3N-6$ tebranishni amalga oshirishi mumkin, chiziqlisi esa $-3N-5$.

Agar molekula ichki aylanish bilan bog'liq bo'lgan erkinlik darajasiga ega bo'lsa, u holda tebranishlar soni mos ravishda kamayadi. Umumiy holda tebranishlar soni n bo'lgan molekula uchun holat bo'yicha tebranishlar yig'indisi quyidagicha ifodalanadi:

$$Q_{\text{tebr}} = \prod_{i=1}^n \left(1 - e^{-\frac{nv_i}{K_b T}} \right)^{-1} \quad (7)$$

bunda V_i - tebranish chastotasi.

Elementar kimyoviy reaksiyalar tezlik konstantasini hisoblashning statistik varianti amaliy hisoblashlarda qulay.

Shunga qaramasdan termodinamik yondashuv olingan natijalar analizida ma'lum ustunliklarga ega. Termodinamikaning ma'lum formulalaridan foydalanib faol kompleksni hosil bo'lish muvozanat konstantasini Gibbsning erkin faollanish energiyasi (ΔG^\ddagger) faollanish entropiyasi (ΔS^\ddagger) va faollanish entalpiyasi (ΔH^\ddagger) orqali ifodalash mumkin:

$$K_p^\ddagger = e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{RT}} \quad (8)$$

Ko'pgina hollarda qaraladigan monomolekulyar reaksiyalar uchun faol kompleksning hosil bo'lishi zarrachalar sonining o'zga-

rishisiz amalga oshadi $\Delta K_c = \Delta K_p$, bo'lganligi uchun tezlik konstantasi quyidagicha ifodalanadi:

$$K_T = \frac{eK_b T}{h} e\left(-\frac{\Delta G^\#}{RT}\right) = \frac{eK_b T}{h} e\left(-\frac{\Delta S^\#}{R}\right) e\left(-\frac{\Delta H^\#}{RT}\right) \quad (9)$$

Arrenius tenglamasiga o'xshash menyudan foydalanib eksponensiya oldi ko'paytuvchisi quyidagicha ifodalanadi:

$$A_0 = \frac{eK_b T}{h} e\left(-\frac{\Delta S^\#}{R}\right) \quad (10)$$

Bunda: T-hisoblash va tajriba o'tkaziladigan temperatura. Eksponensiya oldi ko'paytuvchisi A_0 qiymatini hisoblash uchun turli harakatlar (tebranma, aylanma) bog'liq bo'lgan faollanishning entropiya tashkil etuvchisini aniq baholash kerak. Monomolekulyar parchalanish reaksiyasi uchun entropiyaning ilgari tashkil etuvchisini hisobga olmasa ham bo'ladi.

Faollanish entropiyasi. Faollanish entropiyasi va faollanishning erkin Gibbs energiyasi quyidagi ifodalardan hisoblaniladi:

$$\Delta H^\# = \Delta H_{298}^\circ(\text{TS}) - \sum \Delta H_{298}^\circ(\text{R}_i), \quad (11)$$

$$\Delta S^\# = \Delta S_{298}^\circ(\text{TS}) - \sum \Delta S_{298}^\circ(\text{R}_i), \quad (12)$$

$$\Delta G^\# = \Delta G_{298}^\circ(\text{TS}) - \sum \Delta G_{298}^\circ(\text{R}_i), \quad (13)$$

bunda $\Delta H_{298}^\circ(\text{TS})$, $\Delta S_{298}^\circ(\text{TS})$, $\Delta G_{298}^\circ(\text{TS})$ — mos ravishda o'tish holatining entalpiyasi, entropiyasi va erkin Gibbs energiyasi;

$\Delta H_{298}^\circ(\text{R}_i)$, $\Delta S_{298}^\circ(\text{R}_i)$, $\Delta G_{298}^\circ(\text{R}_i)$ — mos ravishda reagentlarning entalpiyasi, entropiyasi va erkin Gibbs energiyasi.

Reaksiya faollanish entalpiyasi $\Delta H^\#$ (11) faollanish energiyasi (I) bilan quyidagicha bog'langan:

$$E_a = \Delta H^\# + nRT \quad (14)$$

bunda n — reaksiya molekulyarligi.

Reaksiyaning issiqlik effekti (entalpiyasi) mahsulot hosil bo'lish entalpiyalari yig'indisidan reagentlar hosil bo'lishi entalpiyalar yig'indisining ayirmasidan hisoblanadi.

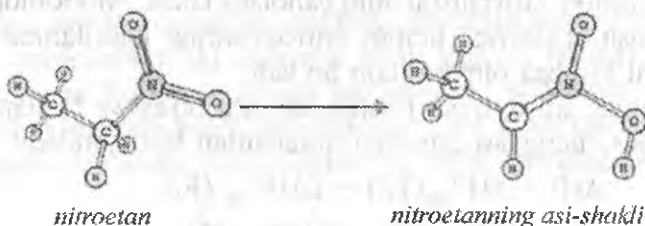
$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta_f H_{298}^\circ(\text{M}_i) - \sum \Delta_f H_{298}^\circ(\text{R}_i) \quad (15)$$

Kimyoviy reaksiya mexanizmini o'rganishning asosiy bosqichlari kinetik termodinamik parametrlarni va hisoblashlar 1-misolda qaraladi.

1-misol. Gaussian 09W dasturini qo'llab nitroetanning asi-formasining (shaklini) hosil bo'lish reaksiyasini o'rganish. Reaksiyaning faollashish entalpiyasi va entalpiyasi qiymatlarini hisoblash

$\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ grafigini tuzish va $T=700$ Kda $\ln(A_0)$ qiymatini aniqlash.

Nitroalkanlar asi-formasining hosil bo'lish reaksiyasi — bu ugleroddagi vodorod atomini nitro guruhdagi kislorod atomiga o'tkazish reaksiyasidir (36-rasm).



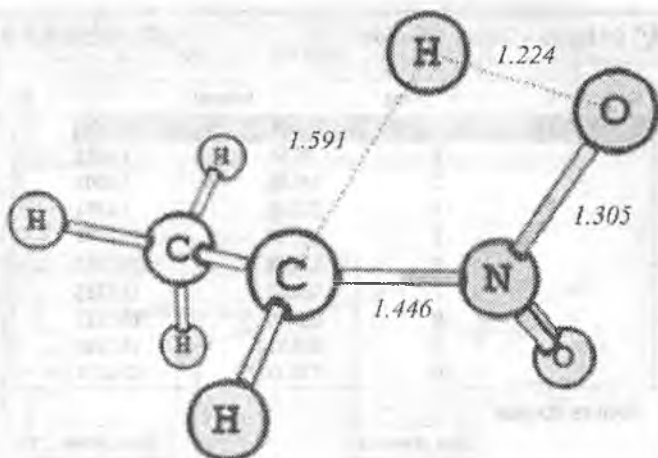
36-rasm. Nitroetanning asi-shaklining hosil bo'lish reaksiyasi.

1) Birinchi bosqichda. Reagent va reaksiya mahsulotlariga mos keluvchi nitroetan va nitroetanning asi-formasi molekullarini yasash va geometriyasi hisoblanadi. (36-rasmga qarang). Maqbul-lashtirish uchun quyidagi parametrlar qo'llaniladi:

pm3 opt=(cal cfc, maxcycle=200) scf=(xqc, maxcycle=200)
freq nosymm

2) O'tish holatining strukturasi yasash hisoblashlar bilan amalga oshiriladi. Asi-formasi hosil bo'lish reaksiyasining o'tish holatiga C-H bog'ini uzilishi va O-H bog'i hosil bo'lishining boshlanish strukturasi mos keladi. (37-rasm).

O'tish holatini tuzish uchun Gauss View dasturida maqbullashtirilgan nitroetan (reagent) molekulasiga mos keluvchi out-fayl ochilishi kerak. Ochilgan oynada o'tish holatiga o'xshash strukturani yasash amalga oshiriladi (37-rasm). Undan keyin fayl TS.gif nom bilan saqlanadi.



37-rasm. Nitroetan asi-formasining hosil bo'lish reaksiyasida o'tish holatining strukturasi.

O'tish holatni hisoblash uchun kirish faylining buyruq qatorida quyidagi parametrlar ishlatiladi:

```
#pm3 opt=(ts, calcall, maxcycle=200) scf =(xqc, max-  
cycle=200) freq nosymm
```

3) O'tish holati strukturasi mosligini tekshirish uchun GaussView dasturida TS.out fayli ochib, dasturning bosh menyusidan 27-rasmda ko'rsatilganidek Results Vibrations tanlanadi.

Izoh: Gauss View dasturining o'ziga xosligi shundan iboratki, matrisadagi ikkinchi hosilaning manfiy qiymati Freqning birinchi ustunida keltirilgan minimal chastotaga to'g'ri keladi.

Asi-formaning hosil bo'lishining o'tish holati uchun birinchi chastota- $1951,62 \text{ cm}^{-1}$ ni tashkil etadi (38-rasm). Ushbu chastota vodorod atomining ugleroddan kislorod harakatiga mos keladi.

4. Reaksiya koordinatalari bo'ylab tushishini hisoblash

Kirish faylini yaratish uchun Gauss View dasturida TS.out fayli ochilib, u IRC.gif faylida saqlanadi. Reaksiya koordinatalari bo'ylab tushish kirish faylining birinchi qatori quyidagi ko'rinishga ega:



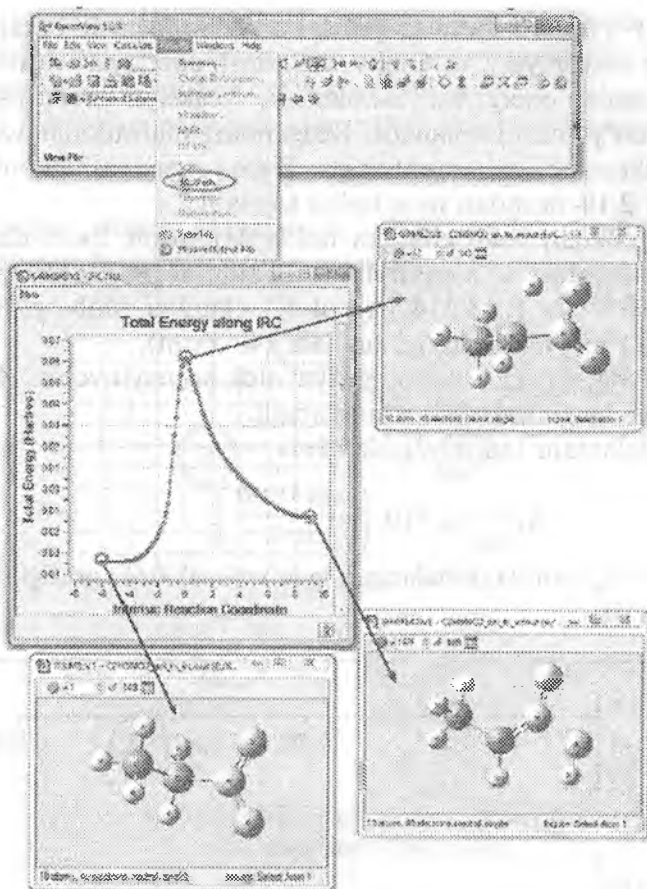
38-rasm. Nitroetan asi-formasining hosil bo'lish reaksiyasida o'tish holatiga mos keladigan tebranish chastotasi.

```
#pm3 irc=(calcfc,maxcycle =100,maxpoints=1000,stepsize=5)
      scf = (xqc, maxcycle=200) nosymm
```

IRC hisoblash natijalarni vizuallashtirish uchun Gauss View dasturida IRC.out fayli ochiladi, 39-rasmda ko'rsatilganidek, dasturning boshidan **Results/IRC/Path** tanlanadi.

Grafikdagi birinchi va oxirgi nuqtalar reagent va reaksiya mahsulotiga mos keladi.

Izoh: Ko'pgina holatlarda GaussView dasturida IRC grafidagi reagent va reaksiya mahsulot o'rnini almashtiriladi. Energiya maksimumdagi nuqta reaksiyaning o'tish holatiga mos keladi.



39-rasm. Gauss View dasturida reaksiya koordinatalari bo'ylab tushish egri chizig'ni vizuallashtirish.

5. Ushbu bosqichda reaksiya koordinatalari bo'yicha birinchi va oxirgi nuqtalardagi maqbullashtirish amalga oshiriladi. Buning uchun 39-rasmda keltirilgan grafikdan reaksiya reagentlaridan mos keladigan nuqta tanlanadi va u R.gif faylida saqlanadi. Birinchi va oxirgi nuqtalarni maqbullashtirish uchun ushbu misolning 1 bandida ko'rsatilganga o'xshash parametrlar ishlatiladi:

#pm3 opt=(calcfc, maxcycle=200) scf=(xqc, maxcycle=200) freq nosymm

6. (11)–(14) formulalar yordamida faollashish entalpiyasi, faollashish entropiyasi, va Gibbs faollashish energiyasi va reaksiya-ning faollashish energiyasi hisoblanadi. Reaksiya entalpiyasi (15) tenglama bo'yicha hisoblanadi. Reagentlar, mahsulotlar va o'tish holati strukturalari uchun entalpiya, Gibbs energiyasi va entropiya qiymatlari 2.10-rasmdan mos holda topiladi.

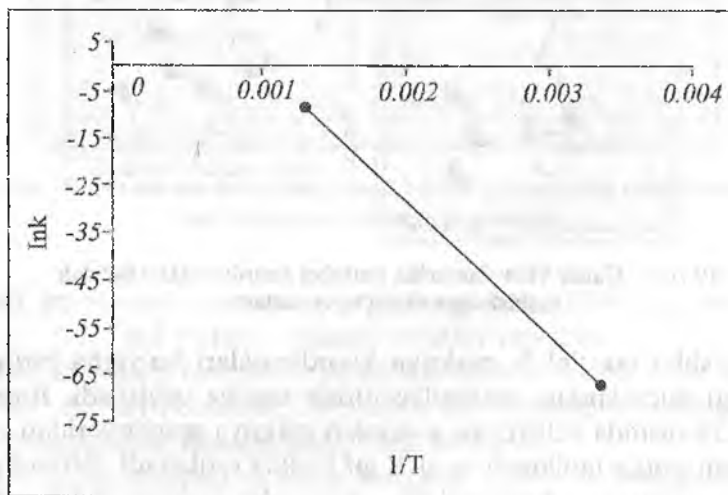
7.(9) ifodadan kelib chiqqan holda Microsoft Excel dasturida tezlik konstantasi k hisoblanadi. Bunda $K_B=1.38 \cdot 10^{-23}$ kj/k: $h=6.626 \cdot 10^{-34}$ j/s $R=8.314$ j/(mol*K) ekanligi inobatga olinadi $\ln(k)f(1/T)$ bog'liqlik grafigi tuziladi (40-rasm).

(10) ifoda asosida eksponensiya oldi ko'paytuvchisi A_0 yoki grafik bo'yicha $\ln A_0$ kattaligi aniqlanadi.

(1) tenglamani taqribiy ishlatishda

$$K_i = A_0 \cdot 10 \left(\frac{-E_a \cdot 1000}{20 \cdot T} \right) \quad (16)$$

bunda E_a – kj/mol da ifodalangan $\lg(k)=f(1000/T)$ grafigi tuzilishi ham mumkin.



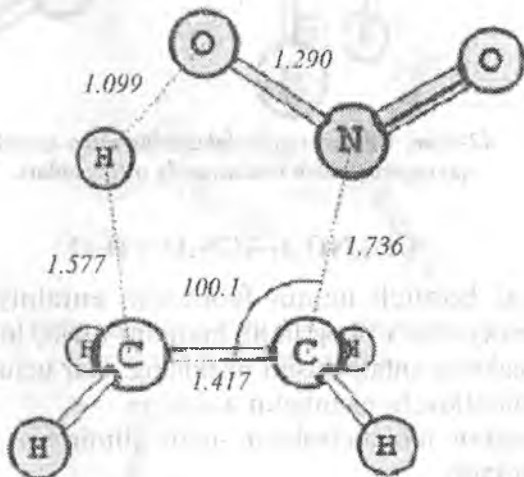
40-rasm. Nitroctanning asi-formasini hosil bo'lish reaksiyasi uchun $\ln(k)=f(1/T)$ bog'liqlik grafigi

1-topshiriq. Quyidagi reaksiyalar uchun faollanish entalpiyasi, reaksiya entalpiyasi qiymatlarini aniqlang va $\ln(k)=f(1/T)$ bog'liqlik grafigini tuzing, $\ln(A_0)$ qiymatini toping.

1) Nitroetan molekulasidan nitrat kislotani eliminirlash:

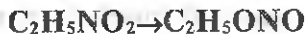


Ushbu reaksiya 41-rasmda keltirilganidek, besh a'zoli siklli tekislik o'tish holati orqali amalga oshadi.



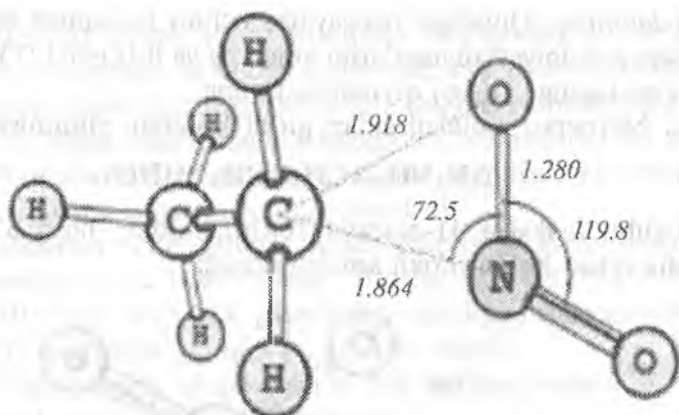
41-rasm. Nitroetan molekulasidan nitrat kislotani eliminirlash reaksiyasining o'tish holati.

2) Mahsulot sifatida etilnitratning nitro-nitritli qayta guruhlanish bilan hosil bo'lishi;



Ushbu reaksiyaning borishida reaksiya markazining ikki parametri o'zgarishi bilan bir vaqtda nitroetan molekulasidagi nitroguruh va o'tish holatining aylanishi amalga oshadi. Bu C-NO₂ bog'ining uzilishi va C-ONO bog'ining hosil bo'lishi bilan boradi. O'tish holatining tuzilishi 42-rasmda keltirilgan.

2-topshiriq. Ko'p bog'liqlik dinitrometandan suvni elimirlash reaksiyasining mexanizmini o'rganish:



42-rasm. Nitrometan molekulasida nitro-nitriti qaytagurublanish reaksiyasida o'tish holati.



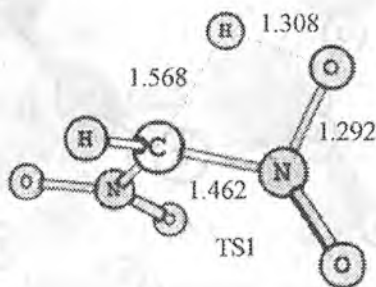
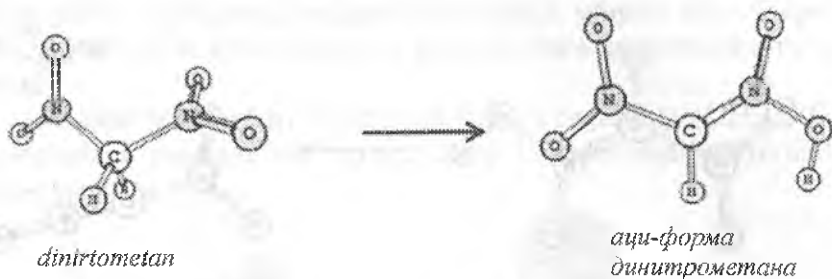
Har qaysi bosqich uchun faollanish entalpiyasi qiymatini hisoblang. $\ln(k)=f(1/T)$ bog'liqlik grafigini tuzib, $\ln(A_0)$ qiymatini aniqlang. Reaksiya entalpiyasini hisoblang. Har uchala bosqichdan qaysi biri limentlovchi ekanligini aniqlang.

Dinitrometan molekulasidan suvni elimirlash reaksiyasi uch bosqichda boradi:

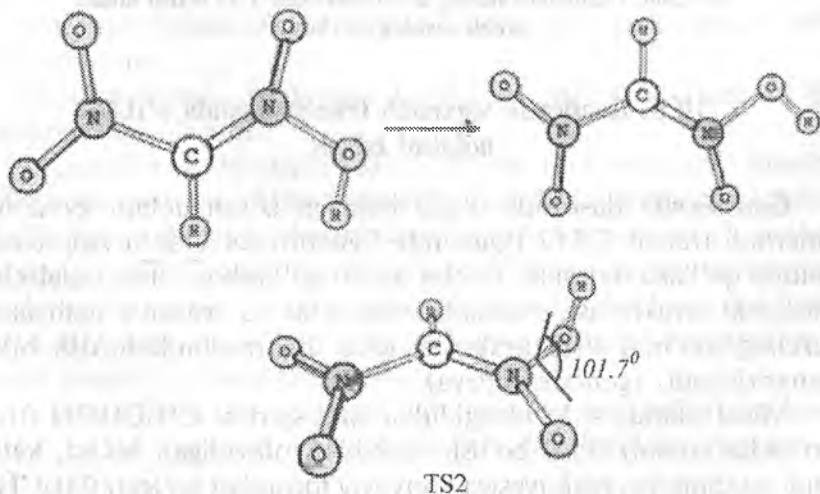
1) Birinchi bosqichda TS1 o'tish holati orqali dinitrometan asi-formasining molekulasida hosil bo'ladi (43-rasm).

2) Ikkinchi bosqichda dinitrometan asi-formasidagi OH guruhi-ning 180° aylanishi bilan bog'liq bo'lgan konformatsion o'tish amalga oshadi (44-rasm). O'tish holatiga TS2 struktura mos keladi. O-N-O-H qirralar orasidagi burchak qiymati 101.7° ni tashkil etadi.

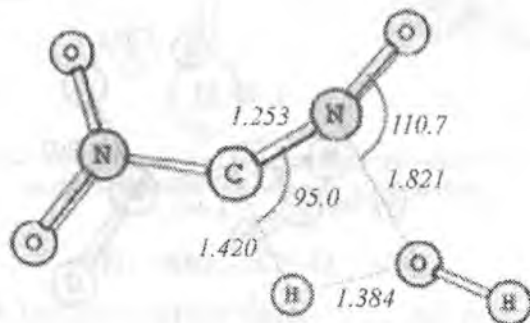
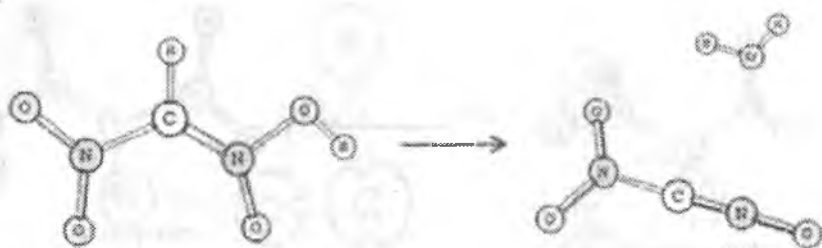
3. Uchinchi bosqichda dinitrometanning asi-formasidan TS3 o'tish holati orqali suv molekulasining ajralishi amalga oshadi (45-rasm).



43-rasm. Dinitrometan asi-formasining TS1 holati orqali hosil bo'lish reaksiyasi sxemasi.



44-rasm. TS2 o'tish holati orqali amalga oshuvchi dinitrometanning asi-formasidagi konformatsion o'tish.



TS3

45-rasm. Dinitrometanning asi-formasidan TS3 o'tish holati orqali suvning ajralishi.

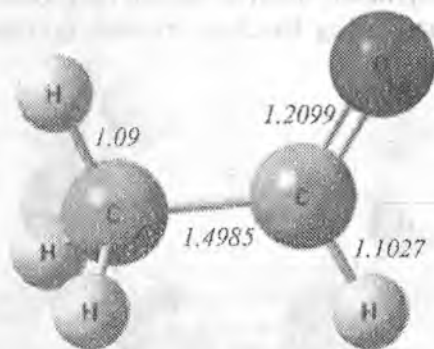
10.5. Kvadratik sinxronli tranzit usulida o'tish holatini izlash

Gaussian09 dasturida o'tish holatini izlash uchun kvadratik sinxronli tranzit QST2 (Quadrate Synchronous Transit Approach) usulini qo'llash mumkin. Ushbu usulni qo'llashda o'tish holatining dastlabki strukturasi, dastlabki reagentlar va reaksiya mahsulotlarining ma'lum strukturalari asosida uni maqbullashtirish bilan generirlanadi. (generiruyetsiya).

Misol sifatida sirka aldegididan vinil spirtini CH_3CHOH (tiras bo'yicha etenol) hosil bo'lish reaksiyasi olinadigan bo'lsa, keto-enol tautomeriya reaksiyasiga kimyoviy formulasi bo'lgan CH_3CHO kiradi. Sirka aldegidi (atsetoaldegid) eng muhim aldegidlarni biridir. U tabiatda ko'p uchraydi (kofeda, pishgan mevalarda, nonda) va

o'simliklar organizmida metabolizm natijasi sifatida sintezlanadi. Aldegidlar ichida ishlab chiqarish ko'lami jihatidan birinchi o'rinda turadi.

1. GaussView dasturi yordamida sirka aldegidning (CH_3CHO) molekulasini yasaldi va $\text{CH}_3\text{CHO.gif}$ fayli sifatida saqlanadi (46-rasm).



46-rasm. Sirka aldegidi molekulasining geometrik strukturasi.

2. $\text{CH}_3\text{CHO.gif}$ faylini matn muharririda (Bloknotda) oching va birinchi qatorni o'zgartiring:

```
pm3 opt = (calcafc, maxcycle =200) scf = (maxcycle =200)
fred nosymm
```

Fayl saqlanadi. Saqlangan $\text{CH}_3\text{CHO.gif}$ fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

3. GaussView dasturida $\text{CH}_3\text{CHO.out}$ fayli ochiladi. Results Vibrations buyruqlari bilan tebranish chastotasining qiymati tekshiriladi. Agar tebranish chastotalarining barcha qiymatlari musbat bo'lsa, u holda 4-qadamga o'tiladi. Agar tebranish chastotasining hech bo'lmaganda birorta qiymati manfiy bo'lgan taqdirda CH_3CHO molekulasini bog' burchagi yoki uzunligi o'zgartirilgan holda yasaldi (1 bandga qaytiladi).

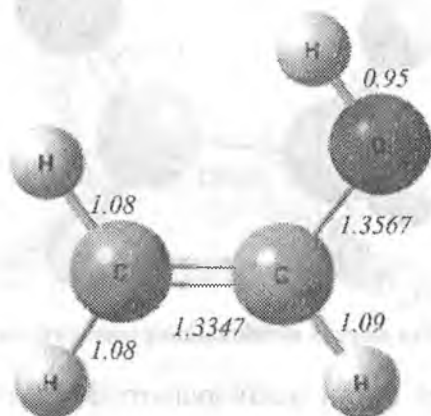
4. GaussView dasturini qo'llab reaksiya mahsuloti bo'lgan CH_2CHOH yasaldi va $\text{CH}_2\text{CHOH.gif}$ shaklida saqlanadi (47-rasm).

5. $\text{CH}_2\text{CHOH.gif}$ fayli matn muharririda ochiladi va birinchi qatori o'zgartiriladi.

pm3 opt =(calcfc, maxcycle =200) scf=(maxcycle =200) freg nosymm

Fayl saqlanadi. Gaussian 09 dasturida CH₂CHOH.gif fayli hisoblanadi.

6. GaussView dasturida CH₂CHOH.out fayli ochiladi va Results/Vibrations buyruqlari bilan tebranish chastotasining qiymatlari tekshiriladi (qiymatlarning barchasi musbat bo'lishi kerak).

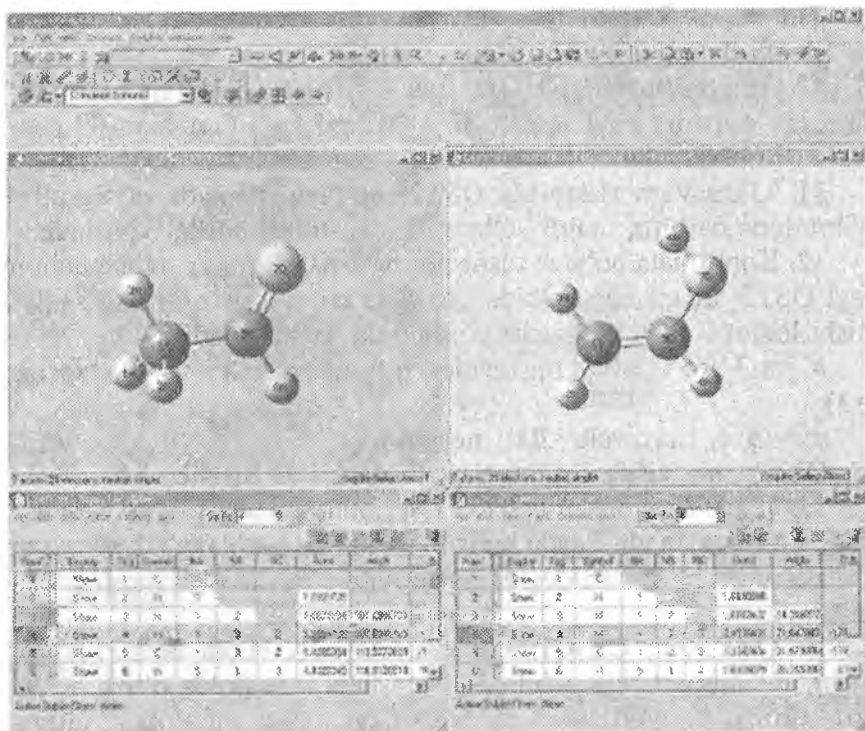


47-rasm. Etenol molekulasining geometrik strukturasi.

7. Gauss View dasturida olingan CH₂CHO.out va CH₂CHOH.out fayllarini bir vaqtning o'zida ochiladi. Edit/Atom list yo'lini qo'llab har ikkala fayl uchun Z-matritsadagi atomlar ro'yxati ochiladi. Har ikkala birikma uchun Z-matritsadagi atomlar tartibi bir xil bo'lishi kerak. Shuningdek har ikkala fayl uchun Tag va Symbol ustunlari bir xil bo'lishi lozim (48-rasm). To'g'irlashlardan keyin har ikkala fayl uchun Atom list yopiladi.

8. Dastlabki CH₃CHOH.out uchun Edit menyusidan Connection tanlanadi. Ochiladigan oynadan Z-Mat Tools tugmasi bosiladi va Opt all tanlanadi, keyin esa Ok bosiladi.

File/Save yordamida fayl CH₃CHO.gif ga o'zgartirilgan holda quyi qatorda paydo bo'lgan Writi Cartesians kvadratidagi belgi olib tashlanib saqlanadi.



48-rasm. QST2.gif faylni yaratish uchun Z-matritsalaridagi atomlar tartibi.

9. 8-banddagi ishlar CH₂CHOH.out uchun ham bajariladi va fayl CH₂CHOH_z.gif ga o'zgartirilgan holda saqlanadi.

Shablon qo'llanilgan holda QST2.gif fayli yaratiladi.

%chk =QST2 chk #pm3 opt=(QST2, calcfe, maxcycle=500
FREQ)

Bo'sh qator

Title Card Required

Bo'sh qator

0.1

Dastlabki modda CH₃CHO ning Z-matritsasi (CH₃CHO_z.gif faylidan olinadi)

Bo'sh qator

Title Card Required

Bo'sh qator

10. Mahsulot CH_2CHOH ning Z-matritsasi (CH_2CHO_z .gif faylidan olinadi) Fayl saqlanadi. QST2.gif fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

11. GaussView dasturida QST2.out fayli ochiladi va Results/Vibrations da bitta manfiy tebranish chastotasi borligi ko'riladi.

12. Koordinata bo'ylab tushishining kirish faylini yaratish uchun fayl QST2_irc.gif ko'rinishida quyidagi buyruq qatori bilan saqlanishi lozim (matn muharriri yordamida to'g'rilanadi):

```
# pm3 irc=(calcfc.maxcycle=100,maxpoints =1000,stepsize =3)
```

```
scf=(9 c, maxcycle=200) nosymm
```

QST2_irc.gif fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi

13. GaussView dasturida QST2_irc.out fayli ochiladi va Results/IRC/Path tanlanadi. Paydo bo'lgan grafikdan boshlang'ich va oxirgi strukturalarning sirka aldegidi va etanol molekulariga mosligi tekshiriladi.

14. QST2.out, CH_3CHO .out va CH_2CHOH .out fayllari Bloknot matn muharririda ochiladi. 28-rasmga mos holda o'tish holati strukturasi, reagentlar va mahsulotlar uchun entalpiya, Gibbs energiyasi va entropiya qiymatlari topiladi.

15. (11)-(14) formulalar bo'yicha reaksiyaning faollanish entalpiyasi, Gibbsning faollanish energiyasi va faollanish entropiyasi hisoblanadi. Reaksiya entalpiyasi (15) formula bo'yicha hisoblanadi.

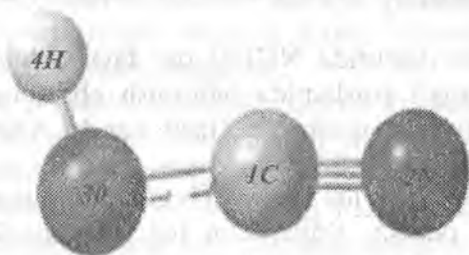
2-misol. Sianit kislotaning oksaziringa izomerlanish reaksiyasining o'tish holatini QST3 usulida izlash.

Sinxron tranzit QST3 usuli QST2 usulidan shu bilan farq qiladiki, bunda kirish fayliga reagentlar va reaksiya mahsulotlarining ma'lum strukturalaridan tashqari taxmin qilinayotgan o'tish holatining strukturasi ham qo'shiladi (1-misolga qarang).

Sianit kislota $\text{HO-C}\equiv\text{N}$ dastlabki reagentning modeli sifatida shunisi bilan qiziqki, unda 4 ta turli atomlar bor. U izosianit kislota $\text{HN}=\text{C}=\text{O}$ bilan tautomer muvozanatda bo'ladi. Misol sifatida sianit kislotaning oksaziringa izomerlanish reaksiyasi qaraladi. Kirish faylini

yaratish uchun dastavval dastlabki reagent va mahsulotining strukturasini hisoblanadi.

1. Gauss View dasturida sianit kislotasi HOCN dastlabki molekulasini yasaladi va HOCN.gif fayli shaklida saqlanadi (49-rasm).



49-rasm. Sianit kislotasi molekulasining geometrik strukturasi.

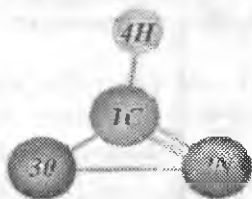
2. HOCN.gif fayli bloknotda ochilib, birinchi qator quyidagicha o'zgartiriladi.

`#pm3 opt=(calcfc, maxcycle=200) scf=(maxcycle =200) freg nosymm`

Fayl saqlanadi va HOCN.gif fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

3. GaussView dasturida HOCN.out fayli ochiladi. Results/Vibrations buyrug'i yordamida tebranish chastotasining qiymati tekshiriladi. $\angle\text{NCO}$ va $\angle\text{COH}$ valent burchaklari o'lchanadi.

4. GaussView dasturidan foydalanilib, reaksiyaning siklik mahsuloti bo'lgan oksazirin molekulasini yasaladi va NCHO.gif fayli shaklida saqlanadi (50-rasm).



50-rasm. Oksazirin molekulasining geometrik strukturasi.

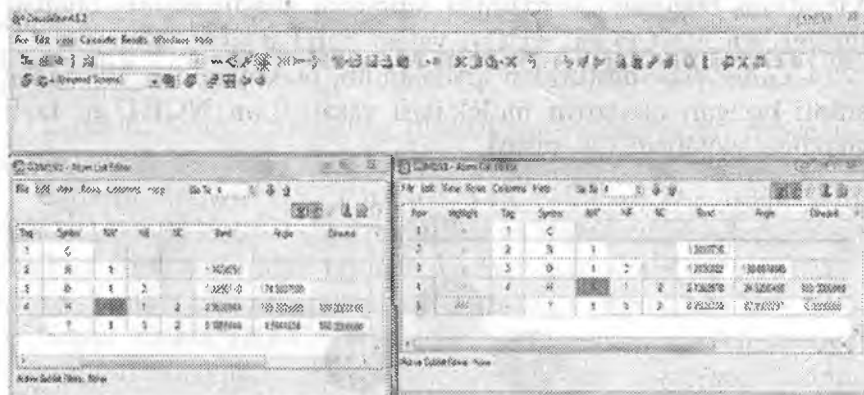
5. NCHO.gif fayli matn muharriri (bloknот) da ochiladi va birinchi qator quyidagicha o'zgartiriladi.

#pm3 opt=(calcfc, maxcycle=200) scf=(maxcycle=200) freg nosymm

Fayl saqlanadi. NCHO.gjf fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

6. GaussView dasturida NCHO out fayli ochiladi va Results/Vibrations buyrug'i yordamida tebranish chastotasining qiymati tekshiriladi (barchasi musbat bo'lishi kerak) <NCO va <COH valent burchaklari o'lchanadi.

7. GaussView dasturida bir vaqtning o'zida olingan HOCN.out va NCHO.out ochish. Edit/Atom list yo'lidan foydalanib, har ikkala fayl uchun Z-matritsadaki atomlar ro'yxati ochiladi. Bunda Z-matritsa atomlar tartibiga e'tibor qaratiladi. Har ikkala birikma uchun atomlar tarkibi ya'ni Tag va Symbol ustunlari har ikkala faylda ham bir xil bo'lishi kerak (51-rasm). Dastlabki birikmada vodorod atomi kislorodga birikkan. Shuning uchun NA ustunida 3 soni turibdi. Mahsulotda esa vodorod atomi uglerod atomiga birikkan, lekin o'tish holatini hisoblash uchun qatordagi ketma-ketlikni saqlash juda muhim. Shuning uchun vodorod atomi kislorod atomiga biriktiriladi. To'g'rilashlardan keyin har ikkala fayl uchun atom list yopiladi.



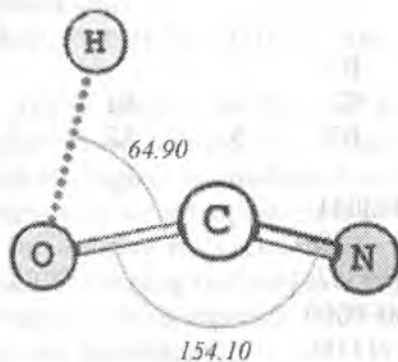
51-rasm. QST3.gjf faylini yaratish uchun Z-matritsadaki atomlar tartibi.

8. Dastlab HOCN.out fayli uchun Edit menyusidan Connection tanlanadi. Ochilgan oynaning o'ng tomonidagi Z-mat Tools tugmasi bosiladi va Optall tanlanadi keyin esa OK bosiladi. Fayl HOCN_z.gif nomi bilan oynaning pastki qismida paydo bo'lgan Write Cartesian kvadratidagi belgi olib tashlanib File/Save yordamida saqlanadi.

9. NCHO.out uchun ham 8-band takrorlanadi va fayl NCHO_z.gif nomi bilan saqlanadi.

10. O'tish holatini ifodalash uchun (GaussView dasturini qo'llab) dastlabki reagent va olingan mahsulotdagi <NCO va <COH burchaklari solishtiriladi. Reaksiya davomida O-H bog'i uziladi va X-H bog'i hosil bo'ladi. Shu bilan bir qatorda <COH bog'i burchagining qiymati kamayadi. Vodород atomi shunday joylashgan bo'lishi kerakki, u kislorod va uglerod atomlaridan bir xil masofada uzoqlikda joylashsin. Bunda <NCO burchagi ham kamayadi.

Rasm (model) Write Cartesians kvadratidagi belgi olib tashlanib, TS.gif nomi bilan saqlanadi (52-rasm).



52-rasm. QST3.gif fayli uchun o'tish holatining geometrik strukturasi.

11. QST3.gif faylida oldin dastlabki reagentning (HOCN_z.gif fayldan olinadi), keyin mahsulot (NCHO_z.gif fayldan olinadi) spetsifikatsiyalanadi va faylning oxirida o'tish holatining strukturasi (TS.gif fayldan olinadi) keltiriladi. Fayl quyidagi shablon qo'llanilib yaratiladi:

#pm3 opt =(QST3, calcfc, maxcycle =300) freg

Bo'sh qator

Sianit kislota molekulasining Z-matritsasi bosh qator

0,1

C

N	1	B1				
O	1	B2	A1			
H	1	B3	A2	2	D1	0

Bo'sh qator

B1 1.16243331

B2 1.32507905

B3 1.82652192

A1 174.24110526

A2 30.24025673

D1 -179.83151729

Bo'sh qator

Oksazirin molekulasining Z-matritsasi bo'sh qator

0,1

C

N	1	B1				
O	1	B2	2	A1		
H	1	B3	3	A2	2	D1 0

Bo'sh qator

B1 1.31363041

B2 1.21294649

B3 1.15145262

A1 125.95000000

A2 135.60911166

D1 180.00000000

Bo'sh qator

Title Card Required

Bo'sh qator

0,1

Keyin TS.gif fayllardan olingan o'tish holatining Z-matritsasi keltiriladi.

Fayl saqlanadi. QST3.gif fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

12. Olingan QST3.out fayli GaussView dasturida ochilib, Results/Vibrations da bitta manfiy tebranish chastotasi borligi ko'riladi.

13. Reaksiya koordinatasi bo'yicha tushishning kirish faylini yaratish uchun fayl QRST3_irc.gjf shaklida quyidagi buyruq qatori bilan saqlanadi.(tekst muharririda to'g'irlanadi);

pm3 irc=(calcfc, maxcycle=100, maxpoints=500, stepsize=5)
scf=(xqc, maxcycle=500) nosymm

QST3_irc.gjf fayli Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

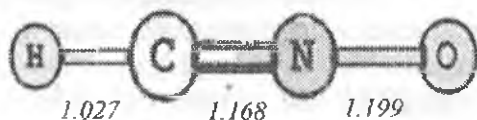
14. Gauss View dasturida QST3_irc.out fayli ochiladi va Results/IRC/Path tanlanadi. Paydo bo'lgan grafikdan birinchi nuqta tanlanadi va agar uning strukturasi (tuzilishi) dastlabki modda-sianit kislotasi tuzilishiga mos kelsa, u QST3_R.gjf fayli sifatida saqlanadi. Agar uning strukturasi reaksiya mahsuloti-oksazirin strukturasi mos kelsa, u holda u QST_P.gjf faylida saqlanadi. Birinchi va oxirgi nuqtalarni maqbullashtirish uchun quyidagi parametrlardan foydalaniladi.

#pm3 opt=(calcfc, maxcycle=100)scf=(xqc, maxcycle=100)
freg nosymm

15. QST3.out, QST3_R.out va QST3_P.out fayllari matn muharriri bloknot yordamida ochiladi va 28-rasmga mos ravishda o'tish holati, dastlabki reagent va mahsulot strukturalari uchun entalpiya, Gibbs energiyasi va entropiya qiymatlari topiladi.

16. (11)-(14) formulalar bo'yicha faollanish entalpiyasi, faollashish entropiyasi, Gibbsning faollashish energiyasi va reaksiyaning faollashish energiyalari hisoblanadi. (15) tenglama bo'yicha reaksiyaning entalpiyasi hisoblanadi.

1-topshiriq. QST3 usulida oksazirindan fulmin kislotani ($\text{HC}=\text{N}\rightarrow\text{O}$) hosil bo'lish reaksiyasi uchun o'tish holatini toping. Ushbu topshiriqni bajarish uchun fulmin kislotasi molekulasini chizishda 53-rasmga keltirilgan strukturadan foydalanish lozim. Fulmin kislotasi sianit kislotasi izomeridir.



53-rasm. Fulmin kislotasi molekulasining geometrik strukturasi.

10.6. Kimyoviy reaksiya mexanizmini o'rganishda sirt potensial energiyasini skanerlashni qo'llash

Elektron to'liq energiyasi bir yoki bir necha geometrik parametrlarga bog'lar uzunligi, valent yoki qirralar burchagiga bog'liq holda hisoblashga sirt potensial energiyasini skanerlash (SCAN) deyiladi.

Ko'pgina hollarda Scan prosedurasi kimyoviy elementar reaksiyasi bosqichlarini dastlab o'rganishda hamda o'tish holati strukturasi lokallashtirish uchun qo'llaniladi. Bu yerda shuni qayd etish kerakki, potensial energiyani skanerlash yetarli darajada qo'pol proseduradir va uni ehtiyotsizlik bilan ishlatilishi kimyoviy birikmaning reaksiya qobiliyatini o'rganishda xatoga olib kelishi mumkin. Shuning uchun ham odatda Scan doirasida o'tkazilgan hisoblashlar o'tish holatini izlash va reaksiya koordinatalari bo'yicha tushishlarni hisoblash yo'li bilan tekshiriladi.

Gaussian 09 dasturining kirish faylida Scan hisoblashning ikki imkoniy usulini qaraymiz;

1. Qattiq skanerlash-skanerlash hisoblashlar jarayonida boshqa geometrik parametrlar maqbullashtirilmasdan faqat berilgan geometrik parametrning kattaligi o'zgartiriladi.

Route Section da # belgisidan keyin to'g'ridan-to'g'ri Scan so'zi ko'rsatiladi. Molekulaning koordinatalari Z-matritsa ko'rinishida yoziladi.

Kirish faylining strukturasi suv molekulasida misolida quyida keltirilgan. Ushbu fayl qattiq skanerlashni ifoda etib, uning bajarilish davomida OH bog'ining 0.96°A qiymatdan boshlanib o'zgarishida to'liq elektron energiyasini hisoblash bajariladi. Bog' uzunligi o'zgarishining qadami kattaligi 0.1°A tashkil etadi, qadamlar soni esa 25 ga teng B1 bog'ining uzunligi va valent burchagi A1 ning qiymatlari o'zgarimasdan qoladi.

```
#Scan pm3 nosymm
```

```
Title Card Required
```

```
0.1
```

```
O
```

```
H
```

```
1
```

```
B1
```

H	1	B2	2	A1
B1	0.96000000			
B2	0.96000000		25	0.1
A1	109.50000006			

2. Yumshoq skanerlash-skanerlash hisoblashlari jarayonida faqat ko'rsatilgan geometrik parametrning kattaligi o'zgartiriladi va mos ravishda qolgan geometrik parametrlar maqbullashtiriladi.

Yumshoq skanerlashning kirish fayli Route Section maqbullashtirishni hisoblash uchun (opt) ham ishlatiladi.

Molekula koordinatalari Z-matritsa shaklida yoziladi. Route Section da albatta opt=z-matrix ko'rsatiladi. Kirish faylining Z-matritsasi bizni qiziqtirayotgan parametr qiymati bilan bir qatorda probeldan keyin quyida ko'rsatilgan kabi «s m n» qo'shiladi.

opt = z- matrix pm3 nosymm

Title Cand Required

0.1

O

H 1 B1

H 1 B2 2 A1

B1 0.96000000

B2 0.96000000 S 25 0.1

A1 109.50000006

Bunda; S -- Scan kalit so'zidan

m -- skanerlash hisoblashlari uchun qadamlar soni

n -- qadam kattaligi.

Yuqorida keltirilgan kirish faylining strukturasi yumshoq skanerlashga mos keladi. Uning bajarilishida 0.96°A boshlanib, 0.1°A qadam qiymati bilan qadamlar soni 25 bo'lganda suv molekulasidan O-H bog'i uzunligining o'zgarishida to'liq elektron energiyasi hisoblanadi.

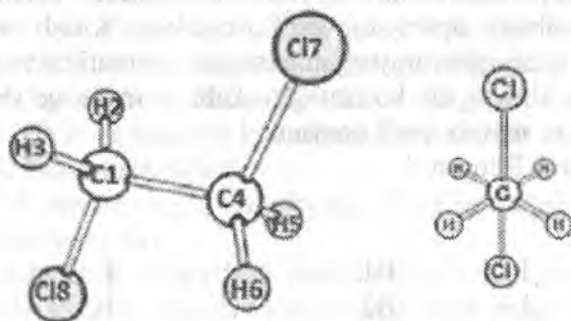
Skanerlashning har qaysi bosqichida bog' uzunligini B1 va valent burchagi A1 maqbullashtiriladi.

1-misol. Skanerlash prosedurasidan foydalanib 1.2-dixloretan molekulasining konformatsion analizini bajarish.

Ushbu laboratoriya ishi ikki asosiy bosqichdan iborat:

- birinchi bosqichda skanerlash prosedurasidan foydalanib energiyaning C-C bog'iga nisbatan xlormetil guruhining aylanishiga bog'liqlik grafigi tuziladi:
- ikkinchi bosqichda maksimum energiyaga mos keluvchi struktura o'tish holati sifatida hisoblanadi. Minimum energiyaga mos keluvchi energiya uchun maqbullashtirish amalga oshiriladi.

1. Trans konformatsiyaga mos keluvchi 1,2-dixloretan molekulasini yasaydi (54-rasm). Qirralar orasidagi (C18-C1-C4-C17) 180.0 ni tashkil etadi.



54-rasm. 1,2-dixloretan trans-konformatsiyasining geometrik strukturasi.

Fayl $C_2H_4Cl_2$ trans.gif shaklida saqlanadi.

Ushbu topshiriqni bajarish uchun molekulyar struktura Z-matritsa ko'rinishida yozilgan bo'lishi kerak. Buning uchun 55-rasmda ko'rsatilganidek, Write Cartesians dagi belgi olinib, fayl saqlanadi.

2. $C_2H_4Cl_2$ trans.gif fayli Gaussian 09 dasturida quyidagi parametrlardan foydalanib hisoblanadi:

```
#pm3 opt=(calcfc, maxcycle=200) scf=(xqs, maxcycle=200) freg nosymm
```

3. GaussView dasturida $C_2H_4Cl_2$ trans out fayli ochiladi $C_2H_4Cl_2$ _scan.gif fayli shaklida saqlanadi.

Ilova: molekula koordinatalari birinchi bandidagi singari Z-matritsa ko'rinishida yozilishi kerak.



55-rasm. Molekula koordinatalarini Z-matrisa ko‘rinishida saqlash uchun Write Cartesions belgisi olib tashlanadi.

4. $C_2H_4Cl_2_scan.gjf$ fayli matn muharririda (bloknotda) ochiladi (3.6.3-rasm).

Skanerlash hisoblarini bajarish uchun qirralar orasidagi burchak D5 qiymatiga «S 36 10.0» qo‘shiladi. Bu to‘liq elektron energiyasini qirralar orasidagi burchak D5 har 10° o‘zgarganda va qadamlar soni 36 ga teng bo‘lganda hisoblaydi degani.

Qirralar orasidagi burchak D5 ning o‘zgarishi bitta xlormetil guruhining boshqasiga nisbatan C-C bog‘i atrofida aylanishiga mos keladi. Ushbu hisoblashlarni amalga oshirish uchun quyidagi parametrlardan foydalaniladi.

#pm3 opt=(z-matrix, calcfc, maxcycle=200) scf=(xqs, maxcycle=200) nosymm

5. Skanerlash hisoblashlari natijalarini ko‘rinish holatiga keltirish uchun 3.6.4-rasmida ko‘rsatilganidek, dasturning bosh menyusida

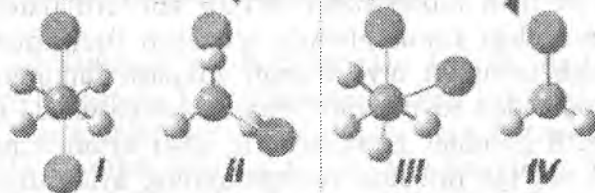
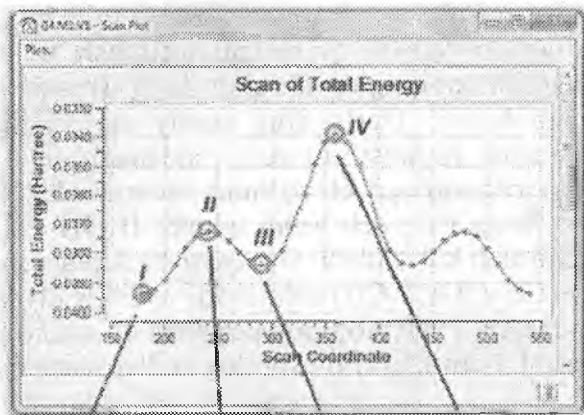
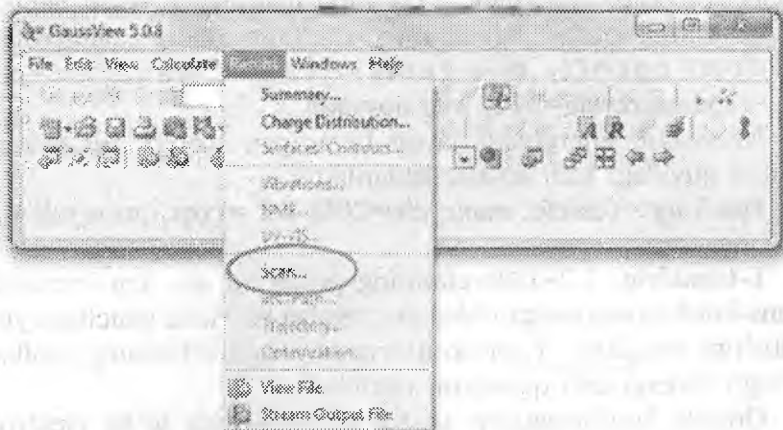
C	1	B1					
H	1	B2	2	A1			
C	1	B3	3	A2	2	D1	0
H	4	B4	1	A3	3	D2	0
H	4	B5	1	A4	3	D3	0
Cl	4	B6	1	A5	3	D4	0
Cl	1	B7	4	A6	5	D5	0
B1		1.10475941					
B2		1.10475932					
B3		1.50509555					
B4		1.10475969					
B5		1.10475939					
B6		1.77569712					
B7		1.77569713					
A1		107.12227890					
A2		111.72573161					
A3		111.72569956					
A4		111.72566961					
A5		108.61589588					
A6		108.61590566					
D1		-122.66339910					
D2		180.00000000					
D3		-60.00433158					
D4		59.99779168					
D5		-59.99791811					

56-rasm. 1.2-dixloretan molekulasidagi xlorometil guruhining aylanish skanerlashini hisoblash uchun kirish fayli.

Results Scan tanlanib, C₂H₄Cl₂_scan.out fayli GaussView dasturida ochiladi.

57-rasmdagi I struktura trans-konformatsiyasiga mos keladi, II struktura-trans-konformatsiya 2a o'tish holatiga mos keladi, III struktura – konformatsiya va struktura, IV struktura-gosh-sis-konformatsiya holatiga mos keladi. IV struktura CI-C-C atomlari orqali o'tuvchi tekislikka nisbatan simmetrik bo'lgan gosh-konformatsiyalari o'rtasidagi o'tish holatini ham xarakterlaydi.

57-rasmdagi grafikdan turli konformatsiyalarga mos keluvchi nuqtalar tanlanadi va mos ravishda I.gif, II.gif, III.gif, va IV.gif



57-rasm. GausView dasturida skanerlash egrı chizig'ining ko'rinish holati.

fayllari shaklida saqlanadi. Maksimal energiyaga javob beradigan strukturani hisoblash uchun quyidagi kalit soʻzlar ishlatiladi:

```
#pm3 opt=(ts,noeigentest,calcfc,maxcycle=200)
scf=(xqc,maxcycle=512) freg nosymm
```

Minimum energiyaga javob beradigan strukturani hisoblash uchun quyidagi kalit soʻzlar ishlatiladi:

```
#pm3 opt=(calcfc, maxcycle=200) scf =(xqs, maxcycle=200)
freg nosymm
```

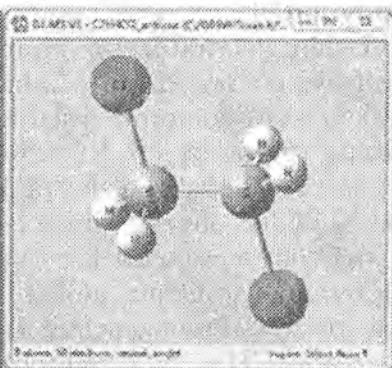
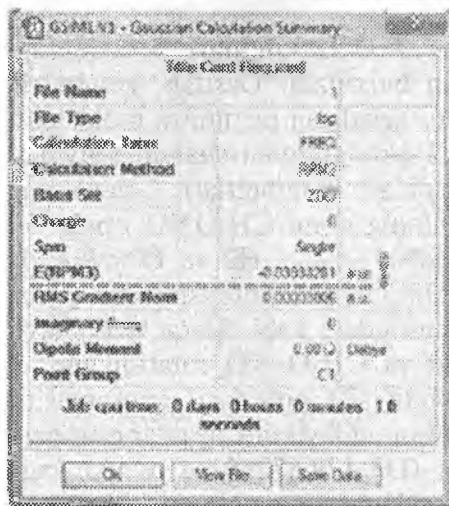
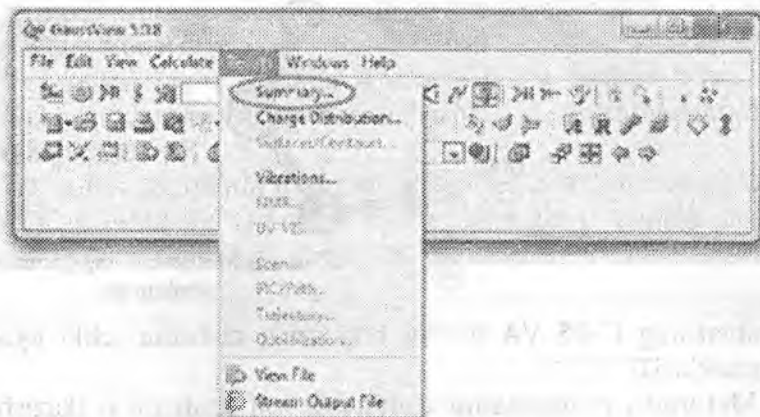
1-topshiriq. 1.2-dixloretanning gosh- va sis- konformatsiyasi trans-konformatsiyasiga nisbatan energiya boʻyicha qanchaga yuqori yotishini aniqlang. Trans-konformatsiyasiga oʻtishning faollanish toʻsigʻi (energiyasi) qiymatini hisoblang.

Odatda konformatsion analizini oʻtkazishda toʻliq elektronlar energiyasi qiymatiga tayaniladi.

Toʻliq elektronlar energiyasi qiymatini aniqlash uchun GaussView dasturida hisoblangan chiqish fayli (masalan, C₂H₄Cl₂_trans.out) ochiladi. Dasturning asosiy menyusidan 58-rasmda koʻrsatilganidek Results\Summary tanlanadi.

Daftarga (varaqqa) aylanish egri chizigʻining sxemasi chiziladi I struktura energiyasi nolga teng deb qabul qilinib, II, III va IV strukturalarining energiyalari koʻrsatiladi. Har qaysi struktura uchun qirralararo burchak ϕ (C18-C1-C4-C17) aniqlanadi va uning qiymati yozib olinadi (54-rasm). Trans konformatsiyadan (I-struktura) gosh-konformatsiyaga (III-struktura) oʻtishining faollanish toʻsigʻi qiymati hisoblanadi.

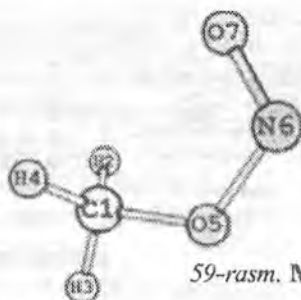
2-misol. Metilnitrit molekulasining konformatsion analizi. 1-misolda qaralgan metodika tarkibida ikkitadan koʻp boʻlmagan funksional guruhi boʻlgan molekularlar uchun konformatsion analizini yuqori darajadagi ishonchlilikda oʻtkazish funksional guruhlarining aylanish toʻsiqlari qiymatlarini aniqlash imkonini beradi. Ushbu metodikadan foydalanib, etan molekulasida C-C bogʻiga nisbatan metil guruhlar guruhlarining ichki aylanishini, nitrobenzolda C-N bogʻiga nisbatan nitroguruhning aylanishini oʻrganish mumkin. Shunga qaramasdan kimyogar nazariyachilar birdan ziyod ichki aylanishli boʻlgan molekularlar uchun muvozanat strukturasi aniqlash masalasiga duch keladi.



58-rasm. Hisob natijalarini GaussView dasturida ko'rish.

Shuning uchun ham mazkur laboratoriya ishida metilnitrit molekulasi konformatsion analizi keltirilgan (59-rasm).

59-rasmdan ko'rinib turibdiki, metilnitrit molekulasi ikkita ichki aylanish imkoniyati bor: NO fragmenti bo'lagining O5-N6 bog'iga nisbatan aylanishi, hamda ONO bo'lagining C1-O5 bog'iga nisbatan aylanishi. Shuning uchun konformatsion analizni aniq o'tkazish uchun $E = f(\varphi_1, \varphi_2)$ bog'liqlik grafiqi tuzilishi lozim (E - to'liq elektron energiyasi φ_1 va φ_2 - ONO va NO funksional



59-rasm. Metilnitritning geometrik strukturasi.

guruhlarning C-05 VA 05-N6 bog'lariga nisbatan ichki aylanish burchaklari).

Metilnitrit molekulasini konformatsion analizini o'tkazishning asosiy tartibi:

Ushbu laboratoriya ishining 1-3 bosqichlari 1-misoldagi dastlabki uchta bandga o'xshash bajariladi. Dastlab, geometrik strukturasi sis-konformatsiyaga mos keladigan metilnitrit molekulasi yasaladi (59-rasm). O7-N6-O5-C1 qirralararo burchakning qiymati 0° tashkil etadi kalit so'zlar va hisoblash parametrlari 1-misolning ikki bandidan olinadi. Kirish faylining nomi-CH₃ONO_opt.gif.

4. Ushbu bosqichda har qaysi N6-O5-C1-H2 va O7-N6-O5-C1 burchaklar uchun alohida-alohida sirt potensial energiyasi skanerlanadi. Buning uchun 1-misolidagi kabi ikkita kirish fayli yaratiladi. CH₃-CNO_rotation.gif va CH₃O-NO_rotation.gif

N6-O5-C1-H2 burchagi uchun sirt potensial energiyasini skanerlash uchun CH₃-ONO_rotation.gif faylining qirralar orasidagi burchak mos keladigan D3 qator (D3 179.67295204) ONO fragmentning C-O bog'ga nisbatan aylanishga mos keluvchi o'zgarishda quyidagi o'zgarish kiritiladi:

D3 179.67295204 5.0

O7-N6-O5-C1 burchagi uchun sirt potensial energiyani skanerlash uchun CH₃O-NO_rotation.gif faylidagi D4 burchak uchun quyidagi o'xshash o'zgartirish kiritiladi:

D4 -0.14596000 S 72 5.0

Hisoblashlar uchun quyidagi kalit so'zlar ishlatiladi:

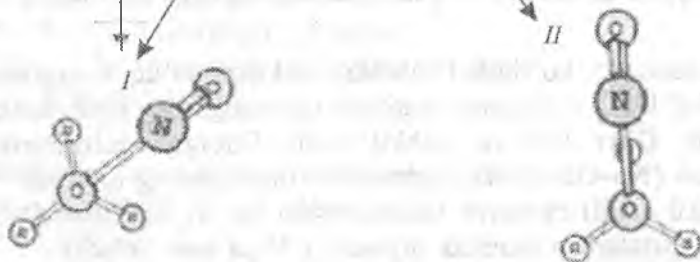
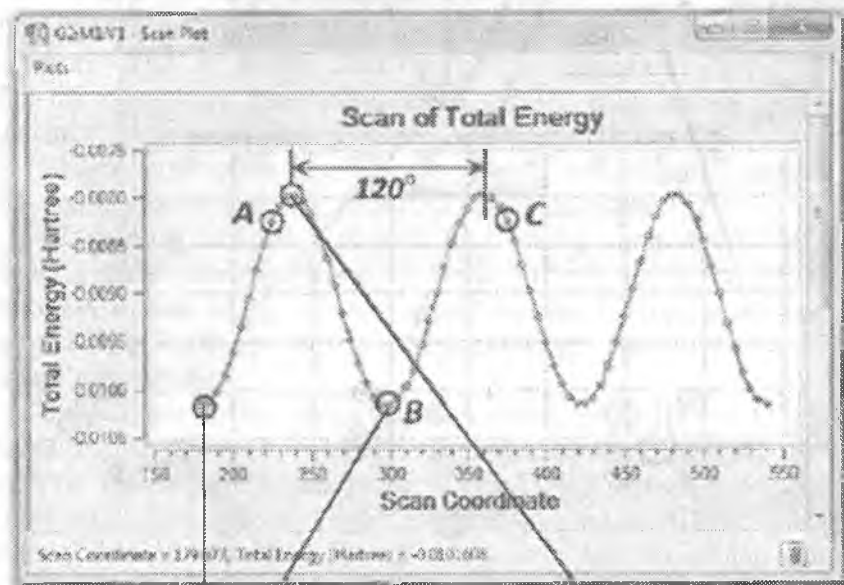
% mem =1 Gb

% nprocshred=2

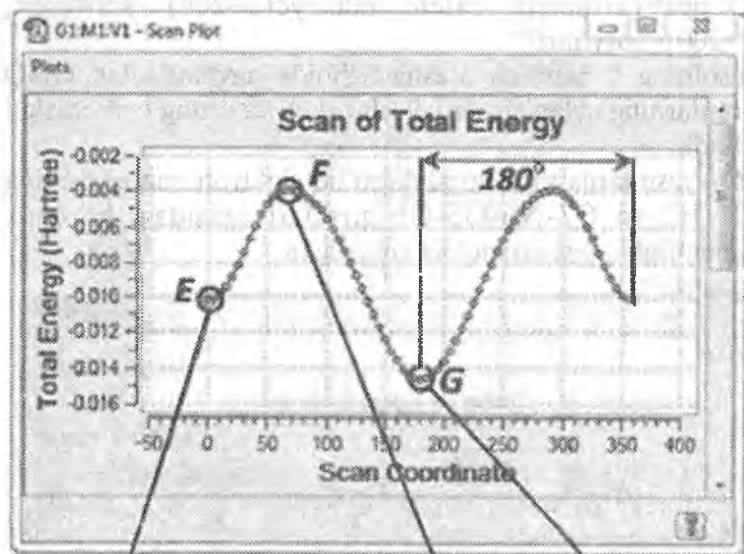
pm3 opt=(z-matrix, calcfc, maxcycle=200) scf=(xqc, maxcycle=200) nosymm

5. 1-misolning 5 bandida o'xshash holda navbati bilan ONO va NO guruhlarning aylanish vizuallashtiriladi va uning egri chizig'i analiz qilinadi.

60 va 61- rasmlarda mos ravishda to'liq elektron energiyasining N6-O5-C1-H2 va O7-N6-O5-C1 qirralari orasidagi burchak qiymatiga bog'liqlik egri chiziqlari keltirilgan.



60-rasm. Metilnitrit molekulasida N6-O5-C1-H2 qirralararo burchak qiymatiga elektron to'liq energiyasining bog'liqligi egri chizig'i.



61-rasm. Metilnitrit molekulasida O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak qiymatiga elektron to'liq energiyasining bog'liqligi egri chizig'i.

60-rasmdan ko'rinib turibdiki, elektron to'liq energiyasining N6-O5-C1-H2 qirralararo burchak qiymatiga bog'liqlik funksiyasi davridir. Davr 120° ni tashkil etadi. Energiya minimumiga I struktura (N6-O5-C1-H2 qirralararo burchakning qiymati -62.3° ni tashkil etadi) energiya maksimumga esa II struktura (N6-O5-C1-H2 qirralararo burchak qiymati 1.7° ga mos keladi).

Ilova: 60-rasmdagi skanerlash koordinatalari qirralararo burchak qiymati 360 gradus oralig'ida o'zgartirilganini ko'rsatadi.

60-rasmda keltirilganidek, aylanish egriligining davri 120° ni tashkil etadi. To'liq elektron energiyasini $E=f(\varphi_1, \varphi_2)$ funksiya sifatida bog'liqligini chizishda egri chizig'ining A-B-C qismini qayd etish kerakki, nomoyish uchun egri chiziqning 120° ga oshadigan qismini qarash maqsadga muvofiqdir.

Elektron to'liq energiyasining O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak qiymatiga bog'liq holda o'zgarish egri chizig'i (61-rasm) local minimum.

I (O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak qiymati -0° sis-konformatsiya), maksimum III (O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak qiymati -69.8° ni tashkil etadi) va chuqur minimum IV (O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak qiymati -180.0 , trans konformatsiya) ga ega.

Shuni qayd etish kerakki, 60-rasmda keltirilgan I struktura 61-rasmda keltirilgan III struktura bilan mos keladi.

61-rasmda berilgan aylanish egri chizig'ining davri 180° ni tashkil etishi hisobga olinadi. U holda O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak uchun to'liq elektron energiyasining $E=f(\varphi_1, \varphi_2)$ funksiya sifatida bog'liqlik egri chizig'ini tuzishda egri chizig'ining E-F-G qismi qiziqarlidir.

6. Elektron to'liq energiyasining N6-O5-C1-H2 va O7-N6-O5-C1 qirralararo burchaklar qiymatlariga bog'liqligini tuzish uchun Gauss View dasturida CH3-ONO_rotation.out fayli ochiladi. Aylanish egriligi (Results→Scan) ochiladi va egri chizig'idan 60-rasmga o'xshash A nuqtaga mos keladigan nuqta tanlanadi (aylanish egri chizig'idan N10 nuqta) va kirish fayli (File→Save)

CH₃-O-NO_rotation.gif yaratiladi.

7. CH₃-O-NO_rotation.gif kirish faylidagi

D3 -135.32705

D4 -2.137577

Qatorlar uchun quyidagi o'zgarishlar qilinadi

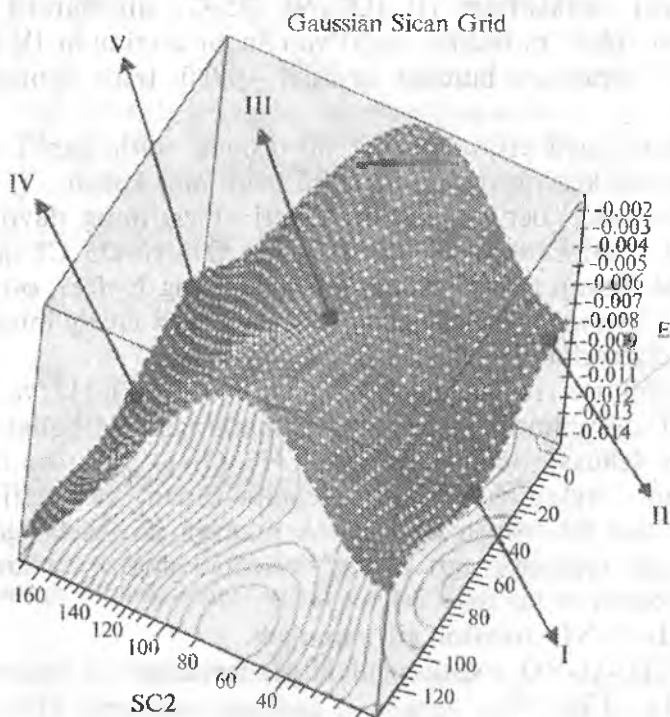
D37 -135.32705 S 15 10.0

D4 -2.137577 S 35 5.0

Gaussian 09 dasturida hisoblash uchun quyidagi kalit so'zlar va parametrlardan foydalaniladi:

```
% mem =1Gb
% nprocshared=2
#pm3opt=(calcfc,zmatrix,maxcycle=300)pm3nosymmcf=
(xqc,maxcycle=500)
```

8. Elektron to'liq energiyasining N6-O5-C1-H2 va O7-N6-O5-C1 qirralararo burchak qiymatlariga bog'liqligi sirtini ko'rinish holatiga keltirish uchun (62-rasm) GaussView dasturida CH₃-O-NO_rotation.out fayli ochiladi va Resul→Scan bajariladi.



62-rasm. Elektron to'liq energiyasining N6-O5-C1-H2 va O7-N6-O5-C1 qirralararo burchaklar qiymatlariga bog'liqligi.

62-rasmda keltirilgan nuqtalar tartibi 60-rasm va 61-rasmlarda ko'rsatilgan nuqtalar tartibi bilan mos keladi. V nuqta ulardan mustasno bo'lib, metilnitrit trans-konformatsiyaga ONO fragmenti

aylanishining energiya maksimumiga mos keladi. 62-rasmda ko‘rinib turibdiki, metilnitritning trans-konformatsiyasiga mos keluvchi global minimumga IV struktura javob beradi.

Egarsimon nuqta III (62-rasm) I-III-IV (61 va 62 rasm) konformatsion o‘tishning o‘tish holatiga mos keladi. I va II nuqtalar (62-rasm) 60-rasmdagiga o‘xshab sis-metilnitritda ONO fragmentining aylanishi uchun energiya minimumi va maksimumiga mos keladi.

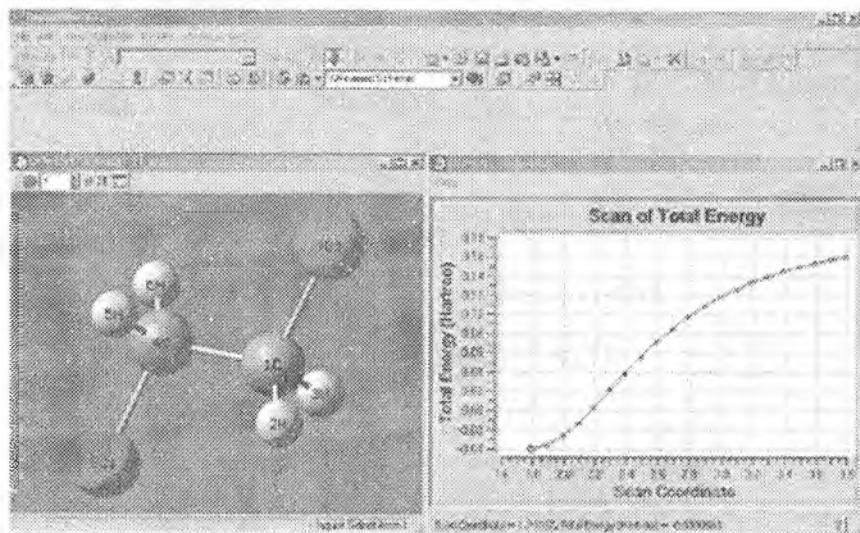
2-topshiriq. 1-misolning 6 va 7 bandlariga o‘xshab I, II va III nuqtalarining nisbiy energiyasini aniqlang. IV struktura to‘liq elektron energiyasining qiymati nolga teng deb qabul qilinadi.

Gaussian 09 dasturida hisoblash uchun 1-misolning 6 bandidagi kalit so‘zlar ishlatiladi.

3-topshiriq. II, III va IV (62-rasm) reaksiya muvozanat konstantasini quyidagi formula bo‘yicha hisoblash;

$$\ln K = -\Delta G/RT \quad (6.1)$$

bunda ΔG – reaksiyaning Gibbs erkin energiyasi.



63-rasm. Trans-dixloretan molekulasida xlor atomining uzilishida sirt potensial energiyasining grafik ifodasi.

3-misol. 1.2-dixloretran molekulasida C-C bog' uzunligini o'zgartirib, sirt potensial energiyasini qattiq skanerlash

1. Matn muharririda trans-1.2-dixloretran molekulasining maqbullashtirilgan strukturasi uchun Z-matritsa yoziladi (uni yasash va hisoblash 54-rasmda ko'rsatilgan). Cl-C bog' uzunligining qiymatidan keyin (B6, kirish fayli misolida) qadamlar soni (masalan, 20) va qadamlar uzunligining qiymati (masalan, 0.1°A) qo'yiladi.

2. Fayl C₂H₄Cl₂_Cl_scan_pm3.gif nomi bilan saqlanadi va Gaussian 09 dasturida hisoblanadi.

3. GaussView dasturida C₂H₄Cl₂_Cl_scan_pm3.out fayli ochiladi va Results/Scan buyrug'i bilan xlor atomining uzilishida sirt potensial energiyasining grafik ifodalanishi ochiladi (63-rasm).

Bunda faol oyna ochiladi va unda strukturani qadamli skanerlashdagi o'zgarish yaqqol ko'rinadi. Grafikdagi nuqtalar soni skanerlashdagi berilgan qadamlar soniga mos keladi.

X. KIMYOVIY BIRIKMALARNING TUZILISHINI VA XOSSALARINI MATEMATIK MODELASH FANI

TESTLAR

1. O'zaro bog'langan atomlar o'rtasidagi Van-der-Vaals energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $V = K_v(2,9 \cdot 10^5 e^{(-12,5r/r_0)} - 2,25(r_0/r)^6)$

B) $E_B = 0,02114(K_B(\theta - \theta_0)^2(1 + (7 \cdot 10^{-8}(\theta - \theta_0)^4)))$

C) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0)((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

D) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

2. Bog' burchagi deformatsiyasining energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $E_B = 0,02114(K_B(\theta - \theta_0)^2(1 + (7 \cdot 10^{-8}(\theta - \theta_0)^4)))$

B) $V = K_v(2,9 \cdot 10^5 e^{(-12,5r/r_0)} - 2,25(r_0/r)^6)$

C) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0)((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

D) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

3. Qarama-qarshi o'zaro ta'sir energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0)((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

B) $E_B = 0,02114(K_B(\theta - \theta_0)^2(1 + (7 \cdot 10^{-8}(\theta - \theta_0)^4)))$

C) $V = K_v(2,9 \cdot 10^5 e^{(-12,5r/r_0)} - 2,25(r_0/r)^6)$

D) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

4. Tarsion (qirralararo burchak) energiya qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

B) $E_B = 0,02114(K_B(\theta - \theta_0)^2(1 + (7 \cdot 10^{-8}(\theta - \theta_0)^4)))$

C) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0)((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

D) $V = K_v(2,9 \cdot 10^5 e^{(-12,5r/v_0)}) - 2,25(r_v/r)^6$

5. Dipol-dipol o'zaro ta'sir energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $E_\mu = 14,39418(\mu_A \mu_B (\cos X - 3 \cos \alpha_A \cos \alpha_B))r^2 / 1,5$

B) $E_B = 0,02114(K_B(\theta - \theta_0)^2(1 + (7 \cdot 10^{-8}(\theta - \theta_0)^4)))$

C) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0)((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

D) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

6. Keltirilgan Z-matritsa qaysi guruh (molekula) ni ifodalaydi?

C

C 1	1.54000				
H 2	1.09000	1	110.00000		
H 2	1.09000	1	110.00000	3	120.00000 0
H 2	1.09000	1	110.00000	3	240.00000 0
H 1	1.09000	2	110.00000	3	60.00000 0
H 1	1.09000	2	110.00000	3	180.00000 0
H 1	1.09000	2	110.00000	3	300.00000 0

A) Etan — C_2H_6

B) Etilen — C_2H_4

C) Metilen — CH_2

D) Propin — C_3H_4

7. Keltirilgan Z-matritsa qaysi guruh (molekula)ni ifodalaydi?

X

C 1	0.91000				
H 2	1.08000	1	125.00000		
H 2	1.08000	1	125.00000	3	180.00000 0
C 1	1.25000	2	90.00000	3	90.00000 0
C 1	1.25000	2	90.00000	4	90.00000 0
X 1	1.00000	2	90.00000	3	0.00000 0

X 1	1.41000	7	90.00000	2	180.00000	0
C 8	0.77000	1	90.00000	6	29.60000	
C 8	0.77000	1	90.00000	5	29.60000	
H 5	1.08000	2	110.00000	6	120.00000	
H 6	1.08000	2	110.00000	5	120.00000	
H 5	1.08000	2	110.00000	6	-120.00000	
H 6	1.08000	2	110.00000	5	-120.00000	
H 9	1.08000	5	110.00000	10	120.00000	
H 10	1.08000	6	110.00000	9	120.00000	
H 9	1.08000	5	110.00000	10	-120.00000	
H 10	1.08000	6	110.00000	9	-120.00000	

A) Siklopentan – C_5H_{10}

B) Siklogeksan – C_6H_{12}

C) Siklobutan – C_4H_8

D) Siklopropan – C_3H_6

8. Keltirilgan *Z*-matritsa qaysi guruh (molekula)ni ifodalaydi?

X

X 1	1.00000					
C 2	.90000	1	90.00000			
C 2	.90000	1	90.00000	3	120.00000	0
C 2	.90000	1	90.00000	3	240.00000	0
H 3	1.08000	2	122.00000	1	0.00000	0
H 3	1.08000	2	122.00000	1	180.00000	0
H 4	1.08000	2	122.00000	1	0.00000	0
H 4	1.08000	2	122.00000	1	180.00000	0
H 5	1.08000	2	122.00000	1	0.00000	0
H 5	1.08000	2	122.00000	1	180.00000	0

A) Siklopropan – C_3H_6

B) Etilen – C_2H_4

C) Etan – C_2H_6

D) Metilen – CH_2

9. Keltirilgan Z-matritsa qaysi guruh (molekula) ni ifodalaydi?

C

O 1	1.44000				
H 2	.96000	1	110.00000		
H 1	1.09000	2	110.00000	3	180.00000 0
X 1	1.00000	2	125.00000	3	0.00000 0
H 1	1.09000	5	55.00000	2	90.00000 0
H 1	1.09000	5	55.00000	2	-90.00000 0

A) Metanol – CH_4OH B) Etilen – C_2H_4 C) Etan – C_2H_6 D) Metilen – CH_2 **10. Keltirilgan Z-matritsa qaysi guruh (molekula)ni ifodalaydi?**

C

C 1	1.46000				
H 2	1.09000	1	110.00000		
H 2	1.09000	1	110.00000	3	120.00000 0
H 2	1.09000	1	110.00000	3	240.00000 0
X 1	1.00000	2	2 90.00000	3	0.00000 0
C 1	1.20000	6	6 90.00000	2	180.00000 0
X 7	1.00000	1	1 90.00000	6	0.00000 0
H 7	1.08000	8	8 90.00000	1	180.00000 0

A) Propin – C_3H_4 B) Etilen – C_2H_4 C) Etan – C_2H_6 D) Metilen – CH_2 **11. Keltirilgan Z-matritsa qaysi guruh (molekula)ni ifodalaydi?**

C

C 1	1.34000				
H 2	1.09000	1	122.00000		
H 2	1.09000	1	122.00000	3	180.00000 0
H 1	1.09000	2	122.00000	3	0.00000 0
H 1	1.09000	2	122.00000	3	180.00000 0

- A) Etilen - C_2H_4
 B) Etan - C_2H_6
 C) Metilen - CH_2
 D) Propin - C_3H_4

12. Keltirilgan Z-matritsa qaysi guruh (molekula)ni ifodalaydi?

X

C 1	1.00000				
H 2	1.09000	1	122.00000		
H 2	1.09000	1	122.00000	3	180.00000 0

- A) Metilen - CH_2
 B) Etilen - C_2H_4
 C) Etan - C_2H_6
 D) Propin - C_3H_4

13. Keltirilgan Z-matritsa qaysi molekulani ifodalaydi?

X

X 1	0.51000				
C 2	1.45000	1	90.00000		
C 2	1.45000	1	90.00000	3	120.00000 0
C 2	1.45000	1	90.00000	3	240.00000 0
C 1	1.45000	2	90.00000	3	180.00000 0
C 1	1.45000	2	90.00000	3	60.00000 0
C 1	1.45000	2	90.00000	3	-60.00000 0
H 3	1.08000	2	95.00000	1	180.00000 0
H 4	1.08000	2	95.00000	1	180.00000 0
H 5	1.08000	2	95.00000	1	180.00000 0
H 6	1.08000	1	95.00000	2	180.00000 0
H 7	1.08000	1	95.00000	2	180.00000 0
H 8	1.08000	1	95.00000	2	180.00000 0
H 3	1.08000	2	155.00000	1	0.00000 0
H 4	1.08000	2	155.00000	1	0.00000 0
H 5	1.08000	2	155.00000	1	0.00000 0
H 6	1.08000	1	155.00000	2	0.00000 0
H 7	1.08000	1	155.00000	2	0.00000 0
H 8	1.08000	1	155.00000	2	0.00000 0

- A) Siklogeksan - C_6H_{12}
 B) Metilsiklopentan - $CH_3 - C_5H_9$
 C) Etilsiklobutan - $C_2H_5 - C_4H_7$
 D) Propilsiklopropan - $C_3H_7 - C_3H_5$

14. Molekulaning umumiy potensial energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $E = \sum_{\text{bog'lar}} E_S + \sum_{\text{burchaklar}} E_B + \sum_{\text{burchaklar}} E_{SB} + \sum_{\substack{\text{qirralar} \\ \text{burchaklar}}} E_\varphi + \sum_{\text{atomalarjuftlari}} E_{NB}$

B) $E_{qm} = \frac{q\mu \cos \alpha}{r_{qm}^2 \sqrt{D_\mu D_q}}$

C) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0))(((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

D) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

15. «Zaryad-dipol» o'zaro ta'sir energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $E_{qm} = \frac{q\mu \cos \alpha}{r_{qm}^2 \sqrt{D_\mu D_q}}$

B) $E = \sum_{\text{bog'lar}} E_S + \sum_{\text{burchaklar}} E_B + \sum_{\text{burchaklar}} E_{SB} + \sum_{\substack{\text{qirralar} \\ \text{burchaklar}}} E_\varphi + \sum_{\text{atomalarjuftlari}} E_{NB}$

C) $E_{SB} = 2,51124(K_{SB}(\theta - \theta_0))(((r_1 - r_0(1)) + (r_2 - r_0(2))))$

D) $V_T = (V_1/2)(1 + \cos \omega) + (V_2/2)(1 - \cos 2\omega) + (V_3/2)(1 + \cos 3\omega)$

16. Molekulaning ichki aylanish energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

A) $E_{\text{top}} = \sum_{\text{burchaklar}} \left(\frac{V_1}{2}(1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \right)$

B) $\sum_{WDW} = \sum_i \sum_j \varepsilon (290000e^{-12,5/r} - 2,25R^{-6})$

C) $E_{qm} = \frac{q\mu \cos \alpha}{r_{qm}^2 \sqrt{D_\mu D_q}}$

D) $E = \sum_{\text{bog'lar}} E_S + \sum_{\text{burchaklar}} E_B + \sum_{\text{burchaklar}} E_{SB} + \sum_{\substack{\text{qirralar} \\ \text{burchaklar}}} E_\varphi + \sum_{\text{atomalarjuftlari}} E_{NB}$

17. O'zaro bog'langan atomlar o'rtasidagi Van-der-Vaals energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

$$A) \sum_{WDW} = \sum_i \sum_j \varepsilon (290000e^{-12.5/R} - 2,25R^{-6})$$

$$B) E_{top} = \sum_{burchaklar} \left(\frac{V_1}{2}(1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \right)$$

$$C) E_{qi} = \frac{q\mu \cos \alpha}{r_{qi}^2 \sqrt{D_\mu D_q}}$$

$$D) E = \sum_{bog'lar} E_S + \sum_{burchaklar} E_B + \sum_{burchaklar} E_{SB} + \sum_{qirralar} E_\varphi + \sum_{ainmalar/ujflari} E_{NB}$$

18. «Zaryad-zaryad» o'zaro ta'sir energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

$$A) E_{qi} = 332,0582 \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{D_q r_{ij}}$$

$$B) E_{top} = \sum_{burchaklar} \left(\frac{V_1}{2}(1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \right)$$

$$C) \sum_{WDW} = \sum_i \sum_j \varepsilon (290000e^{-12.5/R} - 2,25R^{-6})$$

$$D) E = \sum_{bog'lar} E_S + \sum_{burchaklar} E_B + \sum_{burchaklar} E_{SB} + \sum_{qirralar} E_\varphi + \sum_{ainmalar/ujflari} E_{NB}$$

19. Donor-akseptor o'zaro ta'sir va vodorod bog'i energiyasi qaysi formula bo'yicha hisoblanadi?

$$A) E_{HBD} = \sum_{i,j} \left(\frac{C_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{R_{ij}^{10}} \right)$$

$$B) E_{top} = \sum_{burchaklar} \left(\frac{V_1}{2}(1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2}(1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2}(1 + \cos 3\varphi) \right)$$

$$C) \sum_{WDW} = \sum_i \sum_j \varepsilon (290000e^{-12.5/R} - 2,25R^{-6})$$

$$D) E = \sum_{bog'lar} E_S + \sum_{burchaklar} E_B + \sum_{burchaklar} E_{SB} + \sum_{qirralar} E_\varphi + \sum_{ainmalar/ujflari} E_{NB}$$

20. Molekulalar tuzilishini modellashtirishning qaysi usullari bor?
- A) Molekulyar mexanika, yarimempirik, noempirik
 B) Molekulyar mexanika, yarimempirik, statistik
 C) Molekulyar mexanika, noempirik, statistik
 D) Yarimempirik, noempirik, statistik
21. Ushbu bog'langan atomlar ro'yxati qaysi modda tuzilishini ifodalaydi: 1-2-3-4-5-6-1?
- A) Siklogeksan
 B) Metilsiklopentan
 C) Dimetilsiklobutan
 D) Geksan
22. Ushbu bog'langan atomlar ro'yxati qaysi modda tuzilishini ifodalaydi: 1-2-3-4-5-1?
- A) Siklopentan
 B) Metilsiklobutan
 C) Dimetilsiklopropan
 D) Pentan
23. Ushbu bog'langan atomlar ro'yxati qaysi modda tuzilishini ifodalaydi: 1-2-3-4-5-6-1- 7?
- A) Metilsiklogeksan
 B) Etilsiklopentan
 C) Metiletilsiklobutan
 D) Geptan
24. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

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

- A) CNDO, INDO
- B) MINDO₃
- C) MNDO
- D) AM1

25. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

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

- A) MINDO₃
- B) CNDO, INDO
- C) MNDO
- D) AM1

26. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

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

- A) MNDO
- B) MINDO₃
- C) CNDO, INDO
- D) AM1, PM3

27. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

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

- A) AM1
 B) MINDO3
 C) MNDO, PM3
 D) CNDO, INDO

28. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

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

- A) PM3
 B) MINDO3
 C) ZINDO/1
 D) CNDO, INDO

29. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		

- A) ZINDO/1
- B) MINDO3, AM1
- C) MNDO, PM3, ZINDO/S
- D) CNDO, INDO

30. Jadvalda belgilangan elementlar qatnashgan modda xarakteristikalarini qaysi yarimempirik usulda hisoblash mumkin?

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

- A) ZINDO/S
- B) MINDO3, AM1
- C) MNDO, PM3, ZINDO/1
- D) CNDO, INDO

31. To'liq funksiyasi (ψ) qaysi ma'noni bildiradi?

- A) Elektronning atomdagi taqsimotini
- B) Molekulada elektronning uyg'ongan holatini
- C) Kimyoviy bog'ning kovalentligini
- D) Elektronning yadroga tadbqiqini

32. To'liq gibridlanish nazariyasiga ko'ra BrF_3 molekulasida qanday strukturaga ega?

- A) Bipiramida
- B) Oktaedr
- C) T-simon
- D) Chiziqli

33. Fazoviy tekislikda π – bog' qanday joylashgan?

- A) Yadro markazlarini birlashtiruvchi tekislik ustida
- B) Yadro markazlarini birlashtiruvchi tekislikda
- C) To'rtinchi tartibli simmetriya o'qiga parallel
- D) Yadro markazlarini birlashtiruvchi o'qga nisbatan 450 burchak ostida

34. Molekulaning ichki o'lchami deganda nima tushuniladi?

- A) Ichki molekulyar jarayonlar taqsimlangan soha bo'shlig'i
- B) Ichki molekulyar jarayonlar qayta taqsimlangan soha bo'shlig'i
- C) Izotermik jarayonlar amalga oshgan soha bo'shlig'i
- D) Kimyoviy bog'lanish hosil bo'ladigan soha bo'shlig'i

35. Molekula konfiguratsiyasini qaysi omillarga asosan aniqlash mumkin?

- A) Atomlar elektron bulutlarining tuzilishi va shakli
- B) Moddaning tuzilishi va zichligi
- C) Bog'ning takroriligi va bog' energiyasi
- D) Gibridlanish va elektr o'tkazuvchanlik

36. $C_2H_4Cl_2$ molekulasida potensial aylanish egri chizig'ining qaysi nuqtasida potensial energiya maksimal qiymatga ega bo'ladi?

- A) $\varphi = 180^\circ$ da
- B) $\varphi = 120^\circ$ da
- C) $\varphi = 240^\circ$ da
- D) $\varphi = 0^\circ$ da

37. Molekulaning erkin ichki aylanishi qaysi holatda mumkin?

- A) Temperatura oshganda
- B) Maxsus uyg'onishlar bo'lmagan oddiy sharoitda
- C) Modda konsentratsiyasi oshganda
- D) Bosim oshganda

38. Konformatsiya deb nimaga aytiladi?

A) Bog'lanish tartibi, bog' uzunligi va valent burchagining o'zgarmasligi saqlangan holda atomlarning bog' atrofida aylanishidan organik molekulaning qabul qilgan geometrik shakli

B) Molekulaning unga yorug'lik nuri kvanti ta'sir ettirilganidan keyingi geometrik shakli

C) Valent burchagining o'zgarmasligi saqlangan holda atomlarning bog' atrofida aylanishidan organik molekulaning qabul qilgan geometrik shakli

D) Molekulaning unga issiqlik ta'sir ettirilganidan keyingi geometrik shakli

39. Qaysi formula moddaning makroskopik xarakteristikasi – dielektrik doimiy bilan molekulyar xarakteristika – qutblanuvchanlik o‘rtasidagi bog‘liqlikni ifodalaydi?

A) $\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4}{3} \pi aN$

B) $\frac{\epsilon+1}{\epsilon-2} = \frac{4}{3} \pi RN$

C) $\frac{\epsilon+1}{\epsilon+2} = \frac{4}{3} \pi aN$

D) $\frac{\epsilon+1}{\epsilon+2} = \frac{4}{3} \pi RTN$

40. Be^{3+} ionidagi elektronning energiyasi $-54,4$ eV ga teng. Ushbu elektron uchun kvant sonlarining (n , l , m_l va m_s) qiymatlarini aniqlang.

A) $n = 2$; $l = 0, 1$; $m_l = -1, 0, 1$; $m_s = \pm 1/2$.

B) $n = 1$; $l = 0, 1$; $m_l = -1, 0, 1$; $m_s = \pm 1/2$.

C) $n = 2$; $l = 1, 1$; $m_l = -1, 0, 1$; $m_s = \pm 1/2$.

D) $n = 2$; $l = 1, 1$; $m_l = -1, 0$; $m_s = \pm 1/2$.

41. 1,2-dixloretanning qaysi shakli – sis yoki trans izomeri qutbsiz?

A) Trans shakli

B) Sis shakli

C) Trans shakli sis shakliga qaraganda qutbli

D) Sis va trans shakli

42. Berilgan zarrachalarning fazoviy tuzilishini aniqlang CF_3^+ , CF_3^- , CF_2 , SO_3^{2-} .

A) To‘g‘ri uchburchak, piramida, burchakli, piramida.

B) Uchburchak, piramida, burchakli, uchburchak.

C) Kub, piramida, burchakli, piramida.

D) To‘g‘ri uchburchak, chiziqli, burchakli, piramida.

43. CN^+ va CN^- zarrachalari uchun bog‘ tartibini aniqlang.

A) $\text{KS}(\text{CN}^+) = 2$, $\text{KS}(\text{CN}^-) = 3$

B) $\text{KS}(\text{CN}^+) = 2$, $\text{KS}(\text{CN}^-) = 2$

C) $KS(CN^+) = 1, KS(CN^-) = 3$

D) $KS(CN^+) = 1, KS(CN^-) = 2$

44. Ikki atomli molekula tebranishining kinetik energiyasi qaysi ifoda bilan ifodalanadi?

A) $E_{kinetik} = \frac{1}{2} m \left(\frac{dV}{dt} \right)^2$

B) $E_{kinetik} = \frac{1}{2} \pi r \left(\frac{dV}{dt} \right)^2$

C) $E_{kinetik} = \frac{1}{2} m \left(\frac{dm}{dt} \right)^2$

D) $E_{kinetik} = \frac{3}{2} \pi r \left(\frac{dV}{dt} \right)^2$

45. Ikki atomli molekula tebranishlari sathi qanday ketma-ketlikda joylashgan?

A) $\frac{1}{2}hv, \frac{3}{2}hv, \frac{5}{2}hv, \frac{7}{2}hv, \dots$

B) $hv, \frac{1}{2}hv, \frac{1}{4}hv, \frac{1}{8}hv, \dots$

C) $hv, 2hv, 3hv, 4hv, \dots$

D) $2hv, 4hv, 6hv, 8hv, \dots$

46. Qaysi holatda molekulaning dissotsiatsiyasi amalga oshadi?

A) Molekula birinchi energetik sathdan ikkinchisiga o'tganda

B) Tebranish kvant holati uchun molekula barcha o'yg'ongan holatga o'tganda

C) Molekula qattiq holatdan gaz holatiga o'tganda

D) Molekulaning yaxlit spektrlari diskretga o'tganda

47. Qaysi holatda tebranish spektrlari hosil bo'ladi?

A) Tebranishlar darajalari o'rtasidagi o'tish bilan bog'liq bo'lgan energiyaning o'zgarishida

B) Aylanishlar darajalari o'rtasidagi o'tish bilan bog'liq bo'lgan energiyaning o'zgarishida

C) Tebranishlar darajalaridan aylanish darajalariga o'tish bilan bog'liq bo'lgan energiyaning o'zgarishida

D) Muvozanat energiyasining o'zgarishida

48. Qaysi chastotalar xarakteristik deb ataladi?

A) B, C va D punktlarga mos keluvchi chastotalar

B) Alohida bog'ga mos keluvchi chastota

C) Alohida olingan fazoviy strukturaga mos keluvchi chastota

D) Alohida bog'lar guruhiga mos keluvchi chastota

49. IF_3 , IF_5 , IO_3^- , IO_4^- zarrachalar uchun I atomining kovalentligini aniqlang.

A) 3; 5; 5; 7.

B) 3; 3; 5; 7.

C) 3; 5; 5; 5.

D) 3; 3; 5; 5.

50. IF_3 , IF_5 , IO_3^- , IO_4^- zarrachalar uchun sterik sonlarini aniqlang.

A) 5; 6; 4; 4.

B) 5; 4; 3; 4.

C) 4; 5; 4; 4.

D) 3; 6; 5; 4.

51. ClF molekulasida bog' tartibini aniqlang.

A) 1

B) 2

C) 0

D) 3

52. SiH_3^+ va IO_2Cl_3 zarrachalarining fazoviy tuzilishini aniqlang.

A) To'g'ri uchburchak, trigonal bipiramida.

B) To'g'ri to'rtburchak, bipiramida.

C) To'g'ri uchburchak, bipiramida.

D) Kub, trigonal bipiramida.

53. Berilgan molekullardan: AlF_3 , PF_3 , ClF_3 qaysilari dipol momentiga ega?

- A) AlF_3 , ClF_3
- B) AlF_3 , PF_3
- C) PF_3 , ClF_3
- D) AlF_3

54. Molekulyar orbital – AO chiziqli kombinatsiyasi qaysi formula bilan ifodalanadi?

- A) $\psi = C_1\psi_A + C_2\psi_B$
- B) $\psi = \psi_A + \psi_B$
- C) $\psi = C_1\psi_A / C_2\psi_B$
- D) $\psi = \psi_A\psi_B$

55. Valent bog'lar usuli bo'yicha molekulyar orbital qaysi formula bilan ifodalanadi?

- A) $\psi = \psi_A\psi_B$
- B) $\psi = \psi_A + \psi_B$
- C) $\psi = C_1\psi_A + C_2\psi_B$
- D) $\psi = C_1\psi_A + C_2\psi_B$

56. Ikki atomli molekulada orbitalar energiyasi qanday tartibda oshib boradi?

- A) $\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p}$; $\sigma_{2p} < \pi_{2p}(=\pi_y, 2p) < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p}$
- B) $\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p}$; $\sigma_{2p} < \pi_{2p}(=\pi_y, 2p) < \pi^*_{2p} < \sigma^*_{2p}$
- C) $\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p}$; $\sigma_{2p} < \pi_{2p}(=\pi_y, 2p) < \sigma^*_{2p} < \pi^*_{2p}$
- D) $\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2p}$; $\sigma_{2p} < \pi_{2p}(=\pi_y, 2p) < \sigma^*_{2p} < \pi^*_{2p}$

57. Litiy molekulasining (Li_2) molekulyar orbitalini aniqlang?

- A) $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$
- B) $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})$
- C) $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})(\sigma_{2s})^2$
- D) $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$

58. Azot molekulasining (N_2) molekulyar orbitalini aniqlang?

A) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2$

B) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\sigma 2p_x)^2 (\sigma 2p_y)^2$

C) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\sigma^* 2p_x)^2 (\sigma 2p_y)^2$

D) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma^* 2p_z) (\sigma^* 2p_x)^2 (\sigma^* 2p_y)^2$

59. Kislorod molekulasining (O_2) molekulyar orbitalini aniqlang?

A) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)^2$

B) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2$

C) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\pi 2p_x)^2 (\pi 2p_y)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)$

D) $(\sigma 1s)^2 (\sigma^* 1s)^2 (\sigma 2s)^2 (\sigma^* 2s)^2 (\sigma 2p_z) (\pi 2p_x)^2 (\pi^* 2p_x)^2 (\pi^* 2p_y)^2$

60. Molekulalangan dipol momentlari $\mu(SO_2) = 5,38 \cdot 10^{-30} \text{ K} \cdot \text{m}$ va $\mu(CO_2) = 0$ ga teng bo'lsa, SO_2 va CO_2 molekulalardagi bog' burchaklari tengmi?

A) Teng emas

B) Teng

C) Bog' burchagi SO_2 va CO_2 qaraganda katta

D) Bog' burchagi SO_2 va CO_2 qaraganda kichik

61. Agar molekulaning dipol momenti $\mu(HCl) = 3,44 \cdot 10^{-30} \text{ K} \cdot \text{m}$ va atomlar yadrolari orasidagi masofa $l(H-Cl) = 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ga teng bo'lsa, HCl molekulasidagi bog'ning ionlanish darajasini hisoblang.

A) 16,4 %

B) 15,4 %

C) 16,8 %

D) 16,0 %

62. BF_3 molekulasida struktura va atomlar orasidagi bog'ning xarakteri qanday?

A) BF_3 molekulasining strukturasi tekislikda, uchta σ – bog', bog'lar o'rtasidagi burchak 120° .

B) BF_3 molekulasining strukturasi chiziqli, uchta σ – bog', bog'lar o'rtasidagi burchak 180° .

C) BF_3 molekulasining strukturasi fazoviy, uchta σ – bog', bog'lar o'rtasidagi burchak $104,5^\circ$.

D) BF_3 molekulasining strukturasi tekislikda, ikkita σ – bog' va bitta π – bog', bog'lar o'rtasidagi burchak 120° .

63. CO_2 molekulasidagi bog'lar xarakteri va ularning o'zaro joylashishi qanday?

A) CO_2 molekulasining tuzilishi chiziqli, molekulaning dipol momenti nolga teng.

B) CO_2 molekulasining tuzilishi chiziqli, molekulaning dipol momenti nolga teng emas.

C) CO_2 molekulasining tuzilishi fazoviy, molekulaning dipol momenti nolga teng.

D) CO_2 molekulasining tuzilishi tekislikda, molekulaning dipol momenti nolga teng emas.

64. Qaysi zarrachaning (He_2 yoki He_2^+) barqarorligi yuqori?

A) He_2^+

B) He_2

C) Har ikkala zarrachaning barqarorligi bir xil

D) Zarrachalarning barqarorligi ishonchli farq qilmaydi

65. NO molekulasidagi bog'lar tartibini aniqlang.

A) 2,5

B) 3

C) 2

D) 3,5

66. Sirka kislota dimeri qaysi bog' hisobiga hosil bo'ladi?

A) Vodород

B) Kovalent

- C) Ion
- D) Donor-akseptor

67. Ftorbenzoy kislotasining qaysi izomerida ichki molekulyar vodород bog'ining hosil bo'lish imkoniyati mavjud?

- A) o-ftorbenzoy kislota
- B) m-ftorbenzoy kislota
- C) p-ftorbenzoy kislota
- D) m-ftorbenzoy kislota va p-ftorbenzoy kislota

68. NH_4NO_3 molekulasi qaysi bog'lardan iborat va markaziy atomning gibridlanishi qanday?

- A) Ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^2
- B) Ion, qutbsiz kovalent, donor-akseptor, sp^2
- C) Ion, metall, donor-akseptor, sp
- D) Metall, ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^3

69. HNO_3 molekulasi qaysi bog'lardan iborat va azot atomning gibridlanishi qanday?

- A) Ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^2
- B) Ion, qutbsiz kovalent, sp^2
- C) Ion, donor-akseptor, sp^2
- D) Metall, ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^2

70. $K_4[Fe(CN)_6]$ molekulasi qaysi bog'lardan iborat va Fe atomning gibridlanishi qanday?

- A) Ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^3d^2
- B) Ion, qutbli kovalent, qutbsiz kovalent, sp^3d^2
- C) Ion, metall, sp^3d^2
- D) Metall, ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^3d^2

71. H_3O^+ molekulasi qaysi bog'lardan iborat va O atomning gibridlanishi qanday?

- A) Qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^3
- B) Ion, qutbli kovalent, sp^3
- C) Ion, vodород, sp^3
- D) Ion, qutbli kovalent, donor-akseptor, sp^3

72. $K_4[Fe(CN)_6]$ molekulasida markaziy atomning gibrirlanish turi qanday?

- A) sp^3d^2
- B) sp^3d
- C) sp^3d^3
- D) sp^3

73. XeF_6 molekulasida markaziy atomning gibrirlanish turi qanday?

- A) sp^3d^2
- B) sp^3d
- C) sp^3d^3
- D) sp^3

74. $KMnO_4$ molekulasida markaziy atomning gibrirlanish turi qanday?

- A) sd^3
- B) sp^3d
- C) sp^3d^3
- D) sp^3d^2

75. SO_2 molekulasida markaziy atomning gibrirlanish turi qanday?

- A) sp^2
- B) sp^3
- C) sp
- D) sp^2d

76. SO_3 molekulasida markaziy atomning gibrirlanish turi qanday?

- A) sp^2
- B) sp^3
- C) sp
- D) sp^3d

77. H_3PO_4 molekulasida markaziy atomning gibrirlanish turi qanday?

- A) sp^3
- B) sp^2
- C) sp
- D) sp^3d

78. NH_3 molekulasi markaziy atomining gibridlanish tipi qanday?

A) sp^3

B) sp^2

C) sp

D) sp^3d

79. ChemOffice dagi CS ChemDraw dastri nima uchun mo'ljallangan?

A) Kimyoviy formulalar muharriri (redaktori)

B) Kimyoviy birikmalar ma'lumotlari bankini tuzish, tahrirlash va boshqarish uchun

C) Kimyoviy birikmalarni vizuallashtirish, kompyuterda modellesh va hisoblashlar uchun

D) Jadval ma'lumotlarini ko'rish va tahrirlash uchun

80. ChemOffice dasturlar majmuasining CS Chem3D dasturi nimaga mo'ljallangan?

A) Kimyoviy birikmalarni vizuallashtirish, kompyuterda modellesh va hisoblashlar uchun

B) Kimyoviy formulalar redaktori

C) Kimyoviy birikmalar ma'lumotlari bankini tuzish, tahrirlash va boshqarish uchun

D) Jadval ma'lumotlarini ko'rish va tahrirlash uchun

81. ChemOffice dagi CS ChemFinder dastri nima uchun mo'ljallangan?

A) Kimyoviy birikmalar ma'lumotlari bankini tuzish, tahrirlash va boshqarish uchun

B) Kimyoviy formulalar redaktori

C) Kimyoviy birikmalarni vizuallashtirish, kompyuterda modellesh va hisoblashlar uchun

D) Jadval ma'lumotlarini ko'rish va tahrirlash uchun

82. ChemOffice dagi CS Table Editor dastri nima uchun mo'ljallangan?

A) Jadval ma'lumotlarini ko'rish va tahrirlash uchun

B) Kimyoviy formulalar redaktori

C) Kimyoviy birikmalarni vizuallashtirish, kompyuterda modellesh va hisoblashlar uchun

D) Kimyoviy birikmalar ma'lumotlari bankini tuzish, tahrirlash va boshqarish uchun

83. MOPAC dasturlar majmuasida qaysi usuldagi hisoblashlar amalga oshiriladi?

A) Yarimempirik

B) Noempirik

C) Molekulyar mexanik

D) Statistik

84. MM dasturlar majmuasida qaysi usuldagi hisoblashlar amalga oshiriladi?

A) Molekulyar mexanik

B) Noempirik

C) Yarimempirik

D) Statistik

85. GAUSSIAN dasturlar majmuasida qaysi usuldagi hisoblashlar amalga oshiriladi?

A) Noempirik

B) Yarimempirik

C) Molekulyar mexanik

D) Statistik

86. Qanday matematik modellashtirish usullari mavjud?

A) Statistik, stoxostik, determinantli

B) Regrission, korrelyatsion

C) Korrelyatsion, stoxostik

D) Statistik, regression

87. Statistika modellashtirish qaysi bosqichlardan iborat?

A) Model parametrlarini hisoblash, parametrlarning ahamiyatliligini tekshirish, olingan modelning adekvatligini baholash

B) Regrission tahlil, model parametrlarini hisoblash,

C) Korrelyatsion tahlil, parametrlarning ahamiyatliligini tekshirish

D) Modelning adekvatligini tekshirish, regression tahlil

88. Moddalarning qaysi xossalari ularning reaksiyon qobiliyatini baholashga imkon beradi?

A) Yarimempirik va noempirik usullar yordamida hisoblanadigan molekulaning xossalari: elektron zichligi, zaryadlar, elektrostatik potentsiallar

B) Molekulyar mexanika usulida hisoblanadigan molekulaning geometrik xarakteristikalarini

C) Molekula konformatsiyasini ifodalovchi kattaliklar

D) Z-matritsa

89. Moddaning reaksiyon qobiliyat indeksi sifatida qaysi kattaliklar foydalaniladi?

A) Molekula tashkil etuvchi atomlar atrofidagi elektron zichlik, zaryadlar, elektrostatik potentsiallar

B) Molekulyar mexanika usulida hisoblanadigan molekulaning geometrik xarakteristikalarini

C) Molekula konformatsiyasini ifodalovchi kattaliklar

D) Z-matritsa

90. «Struktura=f(xossa)» funksiyasini ifodalashda qaysi kattaliklardan foydalaniladi?

A) Molekula tashkil etuvchi atomlar atrofidagi elektron zichlik, zaryadlar, elektrostatik potentsiallarining reaksiya unumiga bog'liqligi

B) Molekulyar mexanika usulida hisoblanadigan molekulaning geometrik xarakteristikalarining reaksiya unumiga bog'liqligi

C) Molekula konformatsiyasini ifodalovchi kattaliklarning reaksiya unumiga bog'liqligi

D) Z-matritsaning reaksiya unumiga bog'liqligi

91. Kimyoviy reaksiya tezligi doimiysi bilan erituvchi qutbliligi orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi (Leydler-Eyring tenglamasi) formulani tanlang.

A)
$$lgk = lgk_0 + U \frac{(\varepsilon - 1)}{(2\varepsilon + 1)}$$

B) $lgk = lgk_0 + a * E_T$

C) $log \frac{K_j}{K_{0j}} = \sigma_j p_j$

D) $lgk = lgk_0 + \rho \sigma^0$

92. Kimyoviy reaksiya tezligi doimiysi bilan erituvchi qutbliligi orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi (Dimrot-Reynxardt) formulani tanlang.

A) $lgk = lgk_0 + a * E_T$

B) $lgk = lgk_0 + U \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)}$

C) $log \frac{K_j}{K_{0j}} = \sigma_j p_j$

D) $lgk = lgk_0 + \rho \sigma^0$

93. Kimyoviy reaksiya borishiga o'rinbosar (mezomer va induktiv effektlar) ta'sirini ifodalovchi Gammet tenglamasini tanlang.

A) $log \frac{K_j}{K_{0j}} = \sigma_j p_j$

B) $lgk = lgk_0 + U \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)}$

C) $lgk = lgk_0 + a * E_T$

D) $lgk = lgk_0 + \rho \sigma^0$

94. Kimyoviy reaksiya borishiga rezonans o'zaro ta'sirlarni ifodalovchi Gammet-Taft tenglamasini tanlang.

A) $lgk = lgk_0 + \rho \sigma^0$

B) $lgk = lgk_0 + U \frac{(\epsilon - 1)}{(2\epsilon + 1)}$

C) $lgk = lgk_0 + a * E_T$

$$D) \log \frac{K_j}{K_{0j}} = \sigma_j \rho_j$$

95. MOPAC dasturlarida hisoblash natijalari qaysi kengaytmali fayllarda yoziladi?

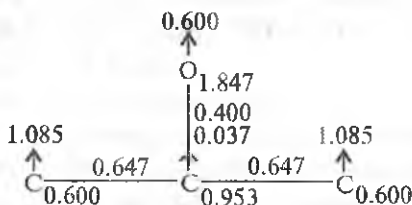
- A) *.out
- B) *.doc
- C) *.pdf
- D) *.bmp

96. Butadiyen-1,3 molekulasidagi 1- va 4-uglerod atomlarining elektron zichligini aniqlang.

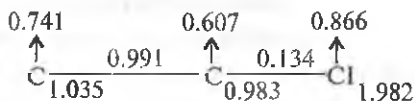
- A) 0,838, 0,838,
- B) 0,838, 0,390
- C) 0,390, 0,838,
- D) 0,390, 0,390

97. Dimetilketon molekulasidagi ikkinchi uglerod atomining elektron zichligini aniqlang.

- A) 0,037
- B) 1,085
- C) 0,600
- D) 1,847



98. Vinil xlorid molekulasidagi mos ravishda S, S va Cl atomlarining erkin elektron zichligini aniqlang.



- A) 0,741; 0,607; 0,866
- B) 0,741; 0,866; 0,607
- C) 0,866; 0,866; 0,607
- D) 0,607; 0,741; 0,866

99. Molekulyar sistemalar dinamikasini modellashtirishda qaysi usullar qo'llaniladi?

- A) Molekulyar dinamika usuli, Broun dinamikasi usuli, Monte-Karlo usuli
- B) Molekulyar dinamika usuli, kvant kimyoviy usullar
- C) Broun dinamikasi usuli, kvant kimyoviy usullar
- D) Monte-Karlo usuli, kvant kimyoviy usullar

100. Molekula xossalari yarimempirik va noempirik usullarda hisoblashning qaysi dasturiy majmualarini bilasiz?

- A) ChemOffice, HyperChem, GAUSSIAN, GAMES
- B) MM2, HyperChem, STATIDTIC, STATGRAF
- C) HyperChem, STATIDTIC, STATGRAF, EXEL,
- D) WORD, STATIDTIC, STATGRAF, EXEL

XI. GLOSSARIY

AO – atom orbitali, bir markazli, bir elektronli to‘lqin funksiyasi, unda elektronning yadro va boshqa elektronlar samarali maydonidagi holati ifodalanadi. AO yadrodan elektrongacha bo‘lgan masofa funksiyasidir va to‘rtala kvant sonlari bilan ifodalanadi.

MO – molekulyar orbital, ko‘p markazli, bir elektronli to‘lqin funksiyasi, unda elektronning ko‘p yadrolar va molekulyar tizim elektronlarining samarali maydonidagi holati ifodalanadi.

AOCHK – atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi.

MO AOCHK – atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi ko‘rinishida ifodalangan.

X-F usuli – Xartri-Fok usuli.

O‘KM-SSR (SCF) – o‘zaro kelishilgan maydon.

CHXF, CHMXF – OXF (RHF), NXF (UHF) – chegaralangan va chegaralanmagan Xartri-Fok usullari.

SPE – PPE – sirt potensial energiyasi.

CNDO (PPDP) – differensial qoplashni to‘liq inobatga olmaslik.

INDO (CHPDP) – differensial qoplashni qisman inobatga olmaslik.

NDDO (PDDP) – ikki atomli differensial qoplashni inobatga olmaslik.

MNDO (MPDP) – ikki atomli differensial qoplashni inobatga olmaslikni modifikatsiyalash.

AM1 – MPDP (MNDO) usulining varianti.

PM3 – AM1 usulining modifikatsiyasi.

KV (CI) – konfiguratsion o‘zaro ta’sir usuli.

MP2 – qo‘zg‘alish nazariyasida elektron korrelyatsiyasi energiyasini hisobga olish usuli.

VZMO – barcha elektronlar band bo‘lgan orbitallarning yuqori energiyaga ega bo‘lgan yuqori bandli molekulyar orbital.

NVMO – molekulyar orbitallarda joylashtirilgan elektronlardan eng quyi energiyaga ega bo‘lgan quyi bo‘sh molekulyar orbital.

Ab initio – Xarri-Fokning noempirik usuli.

MD – molekulyar dinamika

MM – molekulyar mexanika, (MM+, Amber – molekulyar mexanika usullari).

STO-3G – sleyter va gauss tipidagi orbitallarni approksimatsiyasiga asoslangan noempirik usulning bazis tipi.

FAOLLASHGAN KOMPLEKS (AKTIVIROVANNIY KOMPLEKS)

– O‘TISH HOLATIga qarang (sm. *PEREXODNOE SOSTOYANIE*).

AKSEPTOR (ELEKTRONOAKSEPTORLIK) XOSSASI – (AKSEPTORNIIE (ELEKTRONOAKSEPTORNIIE) SVOYSTVA) – element atomining elektronni tortish (ushlab turish) xossasi. Kimyoviy bog‘ hosil qiluvchi element atomlarining akseptorlik xossasining miqdoriy o‘lchovi ularning elektromanfiyligidir.

ALLOTROPIYA (ALLOTROPIYA) – kimyoviy elementning tuzilishi va xossalari bilan farqlanadigan ikki yoki undan ortiq oddiy moddalar holida bo‘lish hodisasidir. Tuzilishi va xossalari bilan farqlanadigan bunday oddiy moddalarga allotropik formalar yoki allotropik modifikatsiyalar deyiladi. Masalan, grafit va olmos – uglerodning ikki allotropik formalari, molekulyar kislorod va ozon – kislorodning ikki allotropik modifikatsiyasi.

AMORF MODDA (AMORFNOE VESHESTVO) – kristall bo‘lmagan modda, ya‘ni kristall panjaraga ega bo‘lmagan modda. Masalan, qog‘oz, plastmassalar, rezina, shisha, hamda barcha suyuqliklar.

ANIONLAR (АНИОНЫ) – manfiy zaryadlangan ionlar.

ATOM (ATOM) – kimyoviy elementning xossalarini o‘zida saqlagan eng kichik zarracha. Atom protonlar, neytronlar va elektronlardan tuziladi.

MASSANING ATOM BIRLIGI (ATOMNAYA YEDINITSA MASSI (a.e.m.)) – yadrosida 6 proton va 6 neytron, elektron qobig‘ida esa 6 elektron bo‘lgan uglerod ^{12}C atomi massasining $1/12$ qismi. Boshqacha nomi – uglerod birligi. Atomlar, molekullalar va elementar zarrachalar massasini o‘lchovchi birlik. Nisbiy atom massa va atom massaga ham qarang.

ATOM OG‘IRLIK (ATOMNIY VES) (sonli ifodalashda nisbiy atom massa bilan bir xil) – u yoki bu element atom massasining atom birligida (uglerod birliklarida) ifodalangan qiymati. Elementning atom massasi element tabiiy izotoplarining tarqalishi hisobga olingan holdagi o‘rtacha atom massasiga teng.

ATOM TARTIBI (ATOMNIY NOMER) – D.I.Mendeleyev davriy sistemasidagi elementning tartib raqami. Atom tartibi son jihatidan ushbu element atomi yadrosining musbat zaryadiga, ya'ni ushbu element yadrosidagi protonlar soniga teng.

VALENTLIK (VALENTNOST) – berilgan element atomining boshqa element atomi bilan bog'langandagi elektron juftlar soni.

MODDA (VESHESTVO). Tabiatshunoslikda qator tushunchalar mavjud bo'lib, ularga qat'iy ta'rif berib bo'lmaydi. Modda xuddi shunday tushunchalardan biri. Umumiy ma'noda fazoni to'ldiruvchi va massaga ega bo'lgan narsani belgilash uchun foydalaniladi. Nisbatan qisqa ma'noda modda bu bizning atrof muhitimizni o'rab olgan narsalar yoki modda – jismda bor bo'lgan narsa. Kimyoda aniq bo'lgan moddaga nisbatan ishlatiladi – natriy xlorid, kalsiy sulfat, shakar, benzin va h.z. «Oddiy modda», «murakkab modda» va «aralashma» ga qarang.

VODOROD BOG'LANISH (VODORODNAYA SVYAZ) – molekulararo bog'lanishning bir ko'rinishi. Asosan elektrostatik kuchlar natijasida yuzaga keladi. Vodrod bog'lanishni yuzaga kelishi uchun katta bo'lmagan nisbiy elektromanfiylikka ega bo'lgan, masalan, O, N, F bilan bog'langan bir yoki bir necha vodorodi bo'lgan molekular zarur. Ushbu elektromanfiylikli elementlarda juftlashgan elektronlarning bo'lishi muhim. Vodород bog'lanish suv H₂O, ammiak NH₃, vodorod florid HF kabi molekular uchun xarakterli. Masalan, HF molekulari o'zaro bir-biri bilan vodorod bog'lari orqali bog'langan bo'lib, quyida vodorod bog'lari uzuq chiziqlar bilan ifodalangan:

Vodorod bog' kovalent bog'ga qaraganda taxminan 20 marta kuchsiz bog'langan. Vodород atomlari bilan vodorod bog'ining paydo bo'lishi bilan uning valentligi rasmiy valentligidan oshadi.

QAYTARILISH (modda) (VOSSTANOVLENIE) (veshestvo) – elektronlarni qabul qilishi bilan boradigan kimyoviy reaksiya.

QAYTARUVCHI (VOSSTANOVITEL) – o'zidan boshqa moddaga (oksidlovchiga) elektron beruvchi modda.

GIBRIDLANISH (GIBRIDIZATSIYA). Nazariy dunyoqarash bo'lib, uning yordamida atom tuzilishining fizik manzarasi va tajriba yo'li bilan aniqlangan molekula geometriyasi o'rtasidagi bog'liqlik o'rnatiladi. Masalan, uglerod atomlarida s- va p-orbitallar bor bo'lishiga qaramasdan CH₄

molekulasida ularni tajriba yo'li bilan s-elektronlar hosil qilgan va p-elektronlar hosil qilgan alohida bog'larni aniqlab bo'lmaydi. (CH_4 barcha bog'lar bir xil). Shuning uchun bitta s va uchta p elektronlar «aralash tiriladi» (gibridlanadi) va natijada 4 ta yangi qat'iy bir xil elektron orbitallari (to'rtta sp^3 -gibridlashgan orbitallar) hosil bo'ladi. Ushbu 4 ta gibridlashgan orbitallar 4 ta vodorod atomlarining elektron bulutlari bilan kesishadi. Hosil bo'lgan molekulaning geometrik formulasi molekuladagi gibridlashgan orbitallar bir-biridan maksimal uzoqlikda joylashishga harakat qiladi degan qoidadan kelib chiqqan holda aytiladi. Masalan, 4 ta gibridlashgan orbitallar uchun bu tetraedr. Gibridlashda bitta yoki ikkita R orbitallar ishtirok etmagan hollarda, ular gibridlashmagan holda qoladi va yoki elektronlarni tashimaydi, yoki boshqa bog'larni (qo'sh va uchlamchi bog'lar) hosil bo'lishida ishtirok etadi. Ular mos ravishda sp^2 - va sp -gibridlanishdir. Bo'linmagan elektron juftlari ham gibridlanishda ishtirok etishi mumkin. Masalan, NH_3 — N atomlari sp^3 -gibridlashgan holatda, molekulaning ko'rinishi tetraedr, uning bir uchida bo'linmagan elektronlar jufti, qolgan uchlari esa N atomlaridir. Turli gibridlanishlarda s- va p-orbitallari o'rniga d-orbitallar ham (sp^3d - va sp^3d^2 -gibridlanishlar) ishtirok etishi mumkin. Atomning gibridlanish turi ko'pincha uning orbital diagrammasidan aniqlanadi.

DONORLIK (ELETRDONORLIK) XOSSASI (DONORNIYE (ELEKTRONODO-NORNIYE) SVOYSTVA) — atomning o'zining elektronlarini boshqa atomlarga berish qobiliyati. Kimyoviy bog' hosil qiluvchi atomning donorlik xossasining miqdoriy o'lchovi uning elektromanfiyligidir.

YADRO ZARYADI (ZARYAD YADRO) — atom yadrosining musbat zaryadi bo'lib, son jihatidan berilgan element atomi yadrodagi protonlar soniga teng. D.I. Mendeleev davriy jadvalidagi kimyoviy elementning tartib raqami ushbu element yadrosining zaryadiga tenglashtiriladi.

IZOTOPLAR (IZOTOPI) — bir element atomlarining turli ko'rinishlarda bo'lishi. Izotoplar yadrosining zaryadi bir xil (ya'ni bir xil protonlar soniga ega bo'lgan), lekin turlicha atom massaga ega bo'lgan (ya'ni turli xil neytronlar soniga ega bo'lgan) atomlardir. Tabiatda ko'pgina elementlar bir nechta izomerlar aralashmasi holida bo'ladi.

ION BOG'LANISH (IONNAYA SVYAZ) — qutbli kovalent bog'lanishning chegaraviy holati (o'ta qutbli kovalent bog'lanish). Agar

bog' hosil qiluvchi elementlar nisbiy elektromanfiyliklari orasidagi farq 2,1 ga teng yoki katta bo'lsa, ikki atom o'rtasidagi bog'ga ionli deyiladi.

IONLAR (IONI) — elementlar atomlarining (yoki atomlar guruhining) elektron qabul qilishi yoki chiqarishidan hosil bo'lgan musbat yoki manfiy zaryadli zarrachalardir. Ionlar bir zaryadli ($1+$ yoki $1-$), ikki zaryadli ($2+$ yoki $2-$), uch zaryadli va h.z. bo'lishi mumkin. «Kationlar» va «anionlar» ga ham qarang.

KATIONLAR (KATIONI) — musbat zaryadlangan ionlar.

KVANT (KVANT) — holatning bir o'zgarish aktida fizik sistema (masalan, atom) tomonidan chiqarilgan yoki qabul qilingan aniq miqdordagi (porsiyadagi) energiya. Yorug'lik kvanti — yorug'lik energiyasi porsiyasiga foton deyiladi.

KVANT SONLARI (KVANTOVIE CHISLO) — atom elektron bulutidagi aniq elektronning holatini ifodalaydi:

— **BOSH (GLAVNOE) (n)** — mavjud bo'lgan elektronning yadroga yaqin bo'lgan energetik sathdan boshlab qaysi elektron darajasida ($1, 2, 3, \dots$) ekanligini ko'rsatadi;

— **YORDAMCHI yoki ORBITAL (VSPOMOGATELNOE ili ORBITALNOE) (l)** — qavatchaning ko'rinishini ko'rsatadi (s -qavatcha, p -qavatcha, d -qavatcha, f va h.z.);

— **MAGNIT (MAGNITNOE) (m)** — aniq orbitalni ko'rsatadi (s -orbital, p_x -orbital, p_y -orbital va h.z.);

— **SPIN (SPINOVOE) (s)** — berilgan orbitaldagi elektronning o'z o'qi atrofida (soat ko'rsatkichi bo'ylab yoki unga teskari yo'nalishda) aylanishini ko'rsatadi.

KOVALENT BOG'LANISH (KOVALENTNAYA SVYAZ) — juftlashmagan elektronlarning juftlashishi natijasida hosil bo'ladigan bog'lanish. Qutbsiz kovalent bog'lanish bir xil element atomlari o'rtasida hosil bo'ladi. Qutbli kovalent bog'lanish esa nisbiy elektromanfiyligi bir biridan farq qiladigan turli atomlar o'rtasida hosil bo'ladi.

KOORDINATSION SON (KOORDINATSIONNOE CHISLO) — kristallda mavjud bo'lgan har qaysi zarrachaga ma'lum sondagi qo'shni zarrachalar tutashadi. Turli kristallarda turlicha bo'lgan ushbu qo'shni zarrachalar soniga koordinatsion son deyiladi.

KRISTALL (KRISTALL) – qattiq moddalar, ularda guruhlar: atomlar, ionlar yoki molekular fazoda tartibli joylashgan, ular amalda cheksiz takrorlanadi.

KRISTALLANISH (KRISTALLIZATSIYA) – moddani uning to‘yingan eritmasidan cho‘kmaga tushirish orqali tozalash. Amalda to‘yingan eritma yuqori temperaturada tayyorlanadi. Eritma sovutilganda u o‘ta to‘yingan holatga o‘tadi va toza kristallar cho‘kmaga tushadi. Qo‘shimchalar eritmada to‘yinmagan holda bo‘ladi, erituvchida qoladi va kristallardan filtrlanadi.

MASSA SONI (MASSOVOE CHISLO) (A) – berilgan atom yadrosidagi protonlar (Z) va neytronlar (N) yig‘indisi.

METALL BOG‘LANISH (METALLICHESKAYA SVYAZ) – kristallardagi metallarning musbat zaryadli ionlari bilan erkin (kristall hajmi bo‘ylab) harakatlanuvchi metallar atomlari tashqi elektronlari o‘rtasidagi kimyoviy bog‘.

MOLEKULA (MOLEKULA) – modda kimyoviy xossalarini o‘zida mujassamlashtirgan va erkin mavjud bo‘la oladigan eng kichik zarracha.

MOLEKULAR ORBITAL (MOLEKULARNAYA ORBITAL) – atomlar o‘rtasida kimyoviy bog‘ hosil bo‘lishda atomlar tashqi elektron bulutlarining (atom orbitallarining) qo‘shilishidan hosil bo‘lgan elektron bulut. Molekular orbitallar ikki yoki undan ortiq atom orbitallarining qo‘shilishidan hosil bo‘ladi. Molekular orbitallar soni qo‘shiladigan orbitallar soniga hamma vaqt teng bo‘ladi. Bog‘lanadigan atomlardagi barcha elektronlar yangidan hosil bo‘lgan molekular orbitallarda joylashadi.

NEYTRON (NEYTRON) – massasi taxminan $1,67 \cdot 10^{-27}$ kg yoki $1,00867$ m.a.b. bo‘lgan elektroneytral elementar (ya‘ni bo‘linmaydigan) zarracha. Neytronlar protonlar bilan atom yadrosi tarkibiga kiradi.

BO‘LINMAGAN ELEKTRONLAR JUFTI (NEPODELENNAYA PARA elektronov) – atomning kimyoviy bog‘lanishda ishtirok etmaydigan tashqi elektron jufti.

NORMAL SHAROIT (NORMALNIMI USLOVIYAMI) (n.u.) 0°C (273 K) temperatura va 1 atm (760 mm simob ustuni yoki $101\,325\text{ Pa}$) bosimga aytiladi.

NUKLONLAR (NUKLONI) – atom yadrosi tarkibiga kiruvchi elementar zarrachalar (protonlar va neytronlar).

OKSIDLANISH (modda) (OKISLENIE (veshestvo)) – oksidlovchi tomonidan elektronlarni oluvchi kimyoviy reaksiya.

OKSIDLOVCHI (OKISLITEL) – boshqa moddadan (qaytaruvchidan) elektronni oluvchi.

ORBITAL (ORBITAL) – elektronni aniqlab bo'ladigan yadro atrofidagi fazo. Undan tashqaridagi fazoda elektronni uchratish ehtimoliyati yetarli darajada kam (5 % dan kam).

ORBITAL DIAGRAMMA (ORBITALNAYA DIAGRAMMA) – elementning elektronlarning yacheykalarda strelkalar bilan tasvirlangan ELETRON YACHEYKALAR dagi qo'l bilan chizilgan ELEKTRON FORMULASI hamdir.

O'TISH HOLATI (PEREXODNOE SOSTOYANIE) (FAOLLASHGAN KOMPLEKS ham), (to je, chto AKTIVIROVANNIY KOMPLEKS) – boshlang'ich holatdan (reagentlar) oxirgi holatga (mahsulotlar) o'tishda kimyoviy reaksiyada hosil bo'ladigan qisqa vaqt yashovchi molekula. O'tish holatining energiyasi va geometriyasi reagentlar va mahsulotlarni ajratuvchi energetik to'siqning cho'qqisiga mos keladi. (FAOLLANISH EENRG'IYASIGA ham qarang).

D.I. MENDELEYEVNING DAVRIY SISTEMASI (PERIODI-CHESKAYA SISTEMA D.I.MENDELEEVA). Elementlar xossalari ularning yadro zaryadlariga mos ravishda davriy o'zgaradi.

QAVATCHA (SATHCHA ga ham qarang) (PODOBOLOCHKA) (ili PODUROVEN) – bir xil ko'rinishga ega bo'lgan elektron bulutning qismi. Masalan, beshta d-orbitallar d-qavatchani (d-sathcha), uchta r-orbitali – r- qavatchani (p-sathcha) va h.z. tashkil etadi.

SATHCHA (PODUROVN) – «Sathcha» ga qarang (sm. «podobolochka»).

QUTBLANISH (POLYARIZATSIYA) – zaryadlarning musbat va manfiylarga bo'linishi.

GUND (XUND) QOIDASI (PRAVILO GUNDA (XUNDA)). Bir xil energiyaga ega bo'lgan orbitallarni joylashtirishda (masalan, beshta d-orbitallar) elektronlar bo'sh orbitallarga birinchi navbatda toq joylashadi, shundan keyin esa orbitallar ikkinchi elektronlar bilan to'ladi.

OKTET QOIDASI (PRAVILO OKTETA). Elementlar atomlari eng barqaror elektron konfiguratsiyani egallashga harakat qiladi. Eng keng

tarqalgan barqaror elektron konfiguratsiya — tashqi elektron qobiqning 8 ta elektron bilan tugallanishidir (elektron oktet bilan).

PAULI PRINSIPI (PRINSIP PAULI). Har to'rtala kvant sonlariga (n , l , m va s) teng bo'lgan ikkita elektron bir orbitalda bo'lishi mumkin emas.

ODDIY MODDA (PROSTOE VESHESTVO) — bir xil element atomlaridan tashkil topgan modda. Masalan, temir, kislorod, olmos, argon, mis va h.z.

PROTON — elementar musbat zaryad va $1,67.10^{-27}$ kg (yoki $1,00728$ a.m.b.) massaga bo'lgan barqaror elementar (bo'linmas) zarracha. Protonlar neytronlar bilan atom yadrosining tarkibiga kiradi. D.I.Mendeleyev davriy sistemasidagi elementning tartib raqami uning yadrosidagi protonlar soniga teng.

MODDANING STANDART HOSIL BO'LISH ENTALPIYASI (STANDARTNAYA ENTALPIYA OBRAZOVANIYA VESHESTVO) — moddaning aniq sharoitda elementlardan hosil bo'lishi reaksiyasining issiqlik effekti. *ISSIQLIK EFFEKTI (TEPLOVOY EFFEKT)*, *STANDART SHAROIT (STANDARTNIE USLOVIYA)* va *ENTALPIYA (ENTALPIYA)* ga ham qarang.

XI. TAYANCH IBORALAR RO'YXATI

1. Adiabatik yaqinlashuv — Adiabaticeskoe priblijenie
2. To'liqin funksiyasining antisimetrikligi — Antisimmetrichnost volnovoy funktsii
3. Atom orbitallari — Atomnie orbitali
4. Noempirik hisoblashlar uchun bazis funksiyalar — Bazisnie funktsii dlya neempiricheskix raschetov
5. Orbitallarning gibridlanishi — Gibridizatsiya orbitaley
6. Deformatsiyalanuvchi elektron zichlik — Deformatsionnaya elektronnaya plotnost
7. Reaktsion qobiliyat indeklari — Indeksi reaktsionnoy sposobnosti
8. Kvant kimyosi — Kvantovaya ximiya
9. Kvant sonlari — Kvantovie chisla
10. Koordinatsion birikmalar — Koordinatsionnie soedineniya
12. Orbitallar joylashuvi (lokalizatsiyasi) lokalizatsiya orbitaley
13. Valent bog'lar usuli — Metod valentnix svyazey
15. Molekulyar orbitallar usuli — Metod molekulyarnix orbitaley
17. CNDO, INDO MINDO differensial qoplanishlarni hisobga olmaslikka asoslangan usullar — Metodi, osnovannie na prenebrejenii differentsialnim perekrivaniem: CNDO, INDO MINDO
18. MNDO, AM1, PM3 differensial qoplanishlar hisobga olmasligi modifikatsiyalargan usullar — Metod modifitsirovannogo prenebrejeniya differentsialnim perekrivaniem: MNDO, AM1, PM3
19. Parrizer-Popl-Parr usuli — Metod Parrizera-Popla-Parra
21. Molekulyar orbitallar — Molekulyarnie orbitali
22. Ko'p elektronli atomlar — Mnogoelektronnie atomi
23. Noempirik kvant kimyo — Neempiricheskaya kvantovaya ximiya
24. Xartri-Fokning chegaralangan va chegaralanmagan usullari — Ogranichenniy i neogranichenniy metodi Xartri-Foka
25. Bir elektronli atomlar — Odnoelektronnie atomi

28. Sirt potensial energiyasi – Poverxnost potencialnoy energii
29. Bog' tartibi – Poryadok svyazi
30. Xyukkelning oddiy usuli – Prostoy metod Xyukkelya
32. σ - va π -elektronlarni ajratish – Razdelenie σ - i π -elektronov
33. Xyukkelning kengaytirilgan usuli – Rasshirenniy metod Xyukkelya
34. Molekula simmetriyasi – Simmetriya molekul
35. π -Tutash molekulalar – π -Sopryajennie molekuli

DASTURLAR:

1. ChemOffice 2005 va keyingi versiyalari.
2. HyperChem 7.5 va keyingi versiyalari.
3. GAUSSIAN 2003 va keyingi versiyalari.
4. GAMES.
5. PRIRODA.

ADABIYOTLAR

1. *Rogers D.W.* Computational chemistry using the PC. – John Wiley & Sons, 2003. – 363 p.
2. *Cramer C.J.* Essentials of computational chemistry: theories and models. – John Wiley & Sons, 2013. – 607 p.
3. *Jensen F.* Introduction to computational chemistry. – John Wiley & Sons, 2007. – 620 p.
4. *Gilbert A.* Introduction to Computational Quantum Chemistry: Theory / University Lecture. – 2007. – 101 p.
5. *Савелев М.Е., Савелев М.М.* Компьютерная химия. – М.: СОЛОН-Пресс, 2005.
6. *Т. Кларк.* Компьютерная химия. – М.: Мир, 1990.
7. *Бутирская Э.В.* Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Гауссиан и ГауссВизв. – М.: Салон пресс, 2011. – 224 с.
8. *В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев.* Теория строения молекул. – М.: Высшая школа, 1979.
9. *В.Ф. Травен.* Электронная структура и свойства органических молекул. – М.: Химия, 1989.
10. *С.И. Рахмонкулова.* ИБМ ПК шахсий компютерида ишлаш. – Т.: «Шарқ». НМК – С.ПРИНТ, 1998.
11. *Дж.Теддер, Э.Нехвтал.* Орбитальная теория в контурных диаграммах. – М.: Мир, 1988.
12. Молекулярная механика MM2. Инструкция по эксплуатации (1977, 1982).
13. *Романова Т.А., Краснов П.О., Качин С.В., Аврамов П.В.* Теория и практика компьютерного моделирования нанообъектов. – Красноярский государственный технический университет, 2002.

Dasturlar haqidagi ma'lumotlar quyidagi web-saytlarda keltirilgan:

1. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS>
2. <http://www.gaussian.com/>
3. <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>
4. <http://www.emsl.pnl.gov/docs/nwchem/nwchem.html>
5. <http://www.hyper.com/>

MUNDARIJA

So'zboshi.....	3
----------------	---

I. KIMYOVIY BIRIKMALAR TUZILISHI VA XOSSALARINI MATEMATIK MODELLASH FANINING PREDMETI, VAZIFALARI VA AHAMIYATI

1.1. GAMESS dasturi (Programma GAMESS).....	8
1.2. GAUSSIAN dasturi (Programma GAUSSIAN).....	9
1.3. HyperChem dasturi (Programma HyperChem).....	10
1.4. PRIRODA dasturi (Programma PRIRODA).....	11

II. MOLEKULAR MEXANIKA

2.1. Chem3D da molekulyar mexanika va molekulyar dinamika.....	21
2.1.1. Kuch maydonining potensial funksiyalari.....	21
2.1.2. Molekulyar mexanikaning kuch maydonlari.....	27

III. MOLEKULAR DINAMIKA

3.1. Molekulyar dinamika usuliga kirish

3.1.1. Molekulyar dinamika usulining fizik asosi.....	33
3.1.2. Temperatura va termostatlar.....	37
3.1.2.1. Kollizionli (to'qnashish) termostat.....	39
3.1.2.2. Berendsen termostati.....	39
3.1.3. Trayektoriya uzunligi va ergodiklik.....	40
3.1.4. Sonli integrallash. Verle usuli.....	41
3.1.5. Natijalarni qayta ishlash. Statistikalalar.....	42
3.1.6. Natijalarning solishtirma analiz.....	43
3.1.7. Molekulyar dinamika protokoli.....	44

IV. KVANT KIMYONING YARIMEMPIRIK USULLARI

4.1. Yarimempirik usullarining mohiyati

4.2. Asosiy yarimempirik usullar va ularning o'ziga xosligi

4.2.1. CNDO usuli.....	50
4.2.2. INDO usuli.....	55
4.2.3. MINDO usuli.....	56
4.2.4. MNDO usuli.....	58
4.2.5. AM1 va PM3 usullari.....	59
4.3. Molekulyar xarakteristikalarini hisoblash.....	60
4.3.1. Molekulalar energiyasi.....	61
4.3.2. Molekula geometriyasi.....	61
4.3.3. Molekulyar orbital energiyasi va shakli.....	62

V. KVANT KIMYONING NOEMPIRIK (AB INITIO) USULLARI

5.1. Kvant-kimyoviy usullar ierarxiyasi.....	65
5.2. Noempirik usullar.....	66
5.3. Noempirik hisoblashlar uchun bazis funksiyalar	
5.3.1. Bazis funksiyalarning analitik ko'rinishi.....	68

VI. TAJRIBAVIY-STATISTIK USULLARDA ORGANIK BIRIKMALARNING FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARINI ULARNING KIMYOVIIY TUZILASHLARI ASOSIDA BASHORATLASH

VII. QSAR – STRUKTURA VA FAOLLIK O'RTASIDA

Miqdoriy o'zaro bog'liqlik.....	92
---------------------------------	----

VIII. HyperChem PROFESSIONAL DASTURIDA HISOBLASHLAR

8.1. Molekulani poliempirik kvant-kimyoviy usulda hisoblash.....	96
8.2. Yarimempirik usullarda hisoblash aniqliklarini solishtirish.....	110

8.3. Siklik birikmalarda solishtirma bog' energiyasini hisoblash.....	113
8.4. Ikki atomli molekullarning molekulyar orbitalari simmetriyasini o'rganish.....	114
8.5. Molekulani noempirik kvant-kimyoviy usulda hisoblash.....	115
8.6. Noempirik usulda hisoblash aniqligini solishtirish.....	118
8.7. Molekulyar o'tish jarayonlarini modellashtirish.....	120
8.8. Vodorod bog'ini o'rganish.....	121
8.9. Molekulaning solvatlanishi va molekulyar	122
8.10. Sirt potensial energiyasini tuzish.....	125
8.10. Sirt potensial energiyasini tuzish.....	125
8.11. Elektron spektral va qo'zg'algan holatlarni hisoblash.....	127
8.12. Atomlarning elektron tuzilishi.....	127
8.13. Ikki atomli molekullarning elektron tuzilishi.....	128

IX. CHEMOFFICE DASTURI BILAN ISHLASH

9.1. Chemoffice/Chem3D dasturi bilan ishlashning asosiy ko'nikmalari

9.2. Molekula geometriyasini maqbullashtirish. Maqbullashtirish algoritmlari.....	144
9.3. Molekula dipol momentini hisoblash o'qali zaryadlar taqsimoti hisoblarining aniqligini baholash.....	146
9.4. Mono- va di-almashgan benzol qatori moddalarida nukleofil va elektrofil hujum markazlarini aniqlash.....	147
9.5. 1,3-butadiyen misolida elektrosiklik jarayon mexanizmini o'rganish. Konrotator va disrotator tipidagi elektrotsiklanish.....	149
9.6. Turli aminokislotalarning gaz muhitida barqarorligini o'rganish.....	152

X. GAUSSIAN DASTURI YORDAMIDA REAKSIYA MEXANIZMINI O'RGANISH

10.1. GaussView dasturida ishlash

10.1.1. GaussView dasturining interfaysi bilan tanishish.....	155
10.1.2. GaussView dasturida molekulan yaratish.....	158

10.1.3. Molekula geometrik parametrlarini aniqlash.....	165
10.2. GAUSSIAN 09 dasturida hisoblashlar o'tkazish.....	169
10.3. GAUSSIAN 09 dasturini qo'llab radikal parchalanish reaksiyasini o'rganish.....	178
10.4. GAUSSIAN – 09 dasturida nitroalkanlarning radikal bo'lmagan monomolekulyar parchalanish reaksiyalarini o'rganish.....	182
10.5. Kvadratik sinxronli tranzit usulida o'tish holatini izlash.....	196

X. KIMYOVIY BIRIKMALARNING TUZILISHINI VA XOSSALARINI MATEMATIK MODELASH FANIDAN

Testlar.....	223
XI. Glossariy.....	249
XI. Tayanch iboralar ro'yxati.....	257
Adabiyotlar.....	259

**Nurali Qurbonaliyevich
MUHAMADIYEV**

KIMYOVIY BIRIKMALAR TUZILISHI VA XOSSALARINI MATEMATIK MODELLASH

O'quv qo'llanma

*Muharrir Davron Ulug'murodov
Badiiy muharrir Nasiba Adilxanova
Texnik muharrir Yelena Tolochko
Kompyuterda sahifalovchi Gulchehra Azizova*

Litsenziya raqami AI № 163. 09.11.2009. Bosishga 2016-yil 10-noyabrda ruxsat etildi. Bichimi $60 \times 84^{1/16}$. Ofset qog'oz. Tayms garnituras. Shartli bosma tabog'i 15,34. Nashr tabog'i 15,31. Adadi 300 nusxa. Shartnoma № 157-2016. Buyurtma № 194.

O'zbekiston Matbuot va axborot agentligining Cho'lpon nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi tezkor matbaa bo'limida chop etildi. 100011, Toshkent, Navoiy ko'chasi, 30.
Telefon: (371) 244-10-45. Faks: (371) 244-58-55.



Cho'lpon
nomidagi nashriyot-matbaa ijodiy uyi

ISBN 978-9943-05-888-0



9 789943 058880