

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

**QARSHI DAVLAT UNIVERSITETI**

Qo‘lyozma huquqida

UDK. 547.912

**MUSURMONOV OYBEK TOG‘AY O‘G‘Lining**

**“Neft tarkibidagi kimyoviy birikmalarning reaksiya qobiliyatini kvant-  
kimyoviy hisoblash orqali o‘rganish”**

**5A140503- NEFT VA GAZ KIMYOSI VA TEXNOLOGIYASI**

Magistr  
akademik darajasini olish uchun yozilgan  
dissertatsiya

**Ilmiy rahbar:**

k.f.n., katta o‘qituvchi Kodirov A.A.

**Qarshi-2016**

## MUNDARIJA

<b>KIRISH</b> .....	3
<b>I-BOB. ADABIYOTLAR SHARHI</b> .....	13
<b>1.1 Kvant-mexanikasining asosiy tenglamasi</b> .....	14
<b>1.2 Yarim empirik hisoblash usullari</b> .....	19
<b>1.3 Hisoblashning noempirik usullari</b> .....	24
<b>1.4 Molekulyar mexanika usullari. Hisoblashlarning empirik usullari</b> .....	36
<b>1.5 Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari</b> .....	51
<b>I-bob bo'yicha xulosa</b> .....	59
<b>II- BOB. TAJRIBALAR QISMI</b> .....	61
<b>1. Turli hisoblash usullaridan foydalanish</b> .....	61
<b>2. Birikmalarning tuzilishini o'rganish</b> .....	65
<b>II-bob bo'yicha xulosa</b> .....	74
<b>III-BOB. NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI</b> .....	76
<b>1. Benzoy kislotasining kvant-kimyoviy hisoblari</b> .....	76
<b>2. Furfurolning kvant-kimyoviy hisoblari</b> .....	78
<b>3. Furanning kvant-kimyoviy hisoblari</b> .....	80
<b>4. Pirrolning kvant-kimyoviy hisoblari</b> .....	82
<b>5. Tiofenning kvant-kimyoviy hisoblari</b> .....	85
<b>6. III-bob bo'yicha xulosa</b> .....	88
<b>XULOSA</b> .....	89
<b>FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI</b> .....	90

## KIRISH

Jahonda moliyaviy-iqtisodiy inqiroz kengayib va chuqurlashib borayotgan bir paytda, hayot O'zbekistonda iqtisodiy-ijtimoiy sohada amalga oshirilayotgan islohotlar tufayli barpo etilgan omillar bunday inqirozlar ta'sirini yumshatishga qodir ekanligini ko'rsatmokda. Mamlakatimizda jahon moliyaviy - iqtisodiy inqiroziga qarshi choralar dasturi ishlab chiqildi va uni amalga oshirish boshlab yuborildi. Mamlakatimiz Prezidenti I.A.Karimovning "Jahon moliyaviy iqtisodiy inqirozi, O'zbekiston sharoitida uni bartaraf etishning yo'llari va choralari" asarida, inqirozga qarshi choralardan biri – bu "korxonalarni modernizasiya qilish, texnik va texnologik qayta jihozlashni yanada jadallashtirish, zamonaviy moslashuvchan texnologiyalarni keng joriy etish" deb ta'kidlanadi. Yangi, raqobatbardosh texnologiyalarni qo'llash masalasi bevosita fan va ta'lim-tarbiya sohasiga ham tegishlidir[1-4].

O'zbekiston hayotida bosib o'tilgan yo'l – kelajagi porloq yangi tariximizning sermazmun, sershiddatligi, sinovlarga boyligi, qizg'in va murakkabligi bilan ajralib turadi, yani mamlakatimiz tarixida muhim ahamiyatga ega bo'lgan ijtimoiy – iqtisodiy va siyosiy islohotlar amalga oshirilayotgan jarayonda fuqarolarning demokratik jamiyat qurish yo'lidagi ongi, tushunchalari va dunyoqarashlari o'zgarib borayotganligining guvoxi bo'lyapmiz.

Bozor iqtisodiyoti taraqqiyotining hozirgi bosqichida gaz va neft sanoati mamlakat yoqilg'i industriyasining yetakchi tarmoqlaridan biriga aylangan va tarmoqda ishlab chiqaruvchi kuchlarni har tomonlama rivojlantirishga katta etibor berilmoqda [5].

Bugungi kunda Qashqadaryo viloyati Respublikamiz gaz va neft sanoatining katta markaziga aylandi. Viloyatda qazib olinayotgan gaz tarkibida oltingugurt birikmalari ko'p uchraydi. Uni tozalash maqsadida 1972 yil iyun oyida Muborak gazni qayta ishlash zavodi ishga tushdi. Zavod nafaqat Muborak, balki butun Qashqadaryo hududi va Buxoro viloyati hamda qo'shni

Turkmaniston sarhadlaridan qazib olingan oltingugurtli gazni tozalash va uning tarkibidan kondensat ajratib olishda katta ahamiyatga ega[6].

Qashqadaryo viloyati yoqilg'ini energetika zaxiralari bo'yicha O'zbekistonda yetakchi o'rinni egallaydi. Haqiqatdan ham respublika bo'yicha qazib olinayotgan neftning 89,7%, gazning 96,2, kondensatning 99,6, oltingugurtning esa 100 foizi viloyatimiz zaminiga to'g'ri keladi. 1990 – 94 yillarda mamlakatga 164 milliard kub metrdan ko'proq gaz, sal kam 6 mln tonna neft, 1,75 mln tonna oltingugurt, 6,1 ming tonna kondensat, 54,4 ming tonna suyultirilgan gaz yetkazib berilgan. Shu davr mobaynida 100 dan oshiqroq gaz, neft quduqlari ishga tushurildi. Topilgan neft zahirasiining 70 foizi, gaz zahirasiining 71 foizi Qashqadaryo mintaqasiga to'g'ri keladi [7].

Ijtimoiy-iqtisodiy rivojlanish ilm-fan va texnika taraqqiyotiga suyanan holda yo'lga qo'yishni va ishlab chiqarish samaradorligini oshirishni talab etadi. Fan va texnika taraqqiyotining tezlashishiga avvalambor turli jarayonlarni avtomatlashtirish va mexanizatsiyalashni joriy etish, ishlab chiqarishda ishlatiladigan jihozlarni va qurilmalarni yaratishda kam materiallar va metall sarflash orqali erishiladi. Bu narsa birinchi navbatda kimyo sanoati va kimyo mashinasozligida ishlab chiqarilayotgan uskunalar, texnologik tizimlar hamda ko'p tonnali kimyoviy mahsulotlar ishlab chiqariladigan avtomatlashtirilgan tizimga taalluqlidir. Yangicha kechadigan texnologik jarayonlar uchun zamonaviy issiqlik va massa almashinuvchi, vakuumli reaktorlar ishlab chiqarishni ko'paytirish lozim.

Faqatgina yangi zavodlar qurish yoki ishlab turgan korxonalarining sonini ko'paytiribgina kimyoviy mahsulotlarning miqdorini oshirish bilan birgalikda ularning tannarxini pasaytirishga erishib bo'lmaydi, balki bu narsani ta'minlash uchun takomillashtirish va yakka quvvati yuqori bo'lgan qurilmalarni yaratish zarur. Bunday qurilmalar tejamkor bo'lib, kam joy egallaydilar, ularni yasashda kam metall sarf bo'ladi hamda ularga nisbatan kam ishchi xizmat qiladi [8].

Neft qazib chiqarish jarayonida quduq devori va ko'tarilish quvurlarida, nasos jixozlari va neftni yig'ish va tayyorlash tizimidagi yer usti inshootlarida

qattiq noorganik moddalarning to'planishi kuzatiladi. Tuzlarning to'planishi neft qazib chiqarishni murakkablashtiradi, qimmatbaho jixozlarni ishdan chiqishiga, katta xajmdagi ta'mirlash ishlariga olib keladi, natijada neftni to'liq qazib chiqarilmasligi va yo'qotilishiga sabab bo'ladi.

Texnologik jarayonlar va ishlatiladigan qurilmalar o'zaro uzviy bog'langan bo'lib, har bir jarayonga mashina va qurilmalarning ma'lum aniq turlari termasi mos keladi. Ishonchli va tejamkor ishlab chiqarish jarayonini yaratish mutaxassisidan ushbu ishlab chiqarishda o'rnatilgan mashina, moslama va qurilmalar to'g'risida aniq bilimlarga ega bo'lishini talab etadi. Undan mashina va qurilmalarning tuzilishi va ishlash tamoyillarini, ularning afzalliklari va kamchiliklarini, unumdorligini hisoblash usullarini, qurulmaning texnik mustahkamligini taxminiy hisoblash mahoratiga ega bo'lish hamda ularni korroziyadan saqlashning asosiy usullarini va turli materiallarning o'zini korroziyaga qarshi chidashini bilish talab etiladi. Yangi ishlab chiqarishni tashkil etish yoki amaldagisini qayta qurishda mutaxassis laboratoriya sharoitida va yarimsanoat sharoitida qurilmalarda olib borilgan tadqiqot natijalarini qo'llay olish va qurilmalarni keng miqyosda joriy etishning tamoyillarini bilishi zarur.

Neft kimyosi, organik kimyo va organik sintez sohasidagi har qanday ilmiy tadqiqot natijalari ma'lum bir samarador usullarni qo'llash natijasida o'tkazilgan reaksiyalarning mohiyatiga bog'liq bo'ladi. Shu sababdan, tadqiqotchi yoki ilmiy xodim har bir kimyoviy reaksiya haqida chuqur ma'lumotga ega bo'lishi, reaksiya jarayoning borish mexanizmlarini, reaksiyaga ta'sir etuvchi omillarni va reagentlarning tabiatini, ularning fazoviy tuzilishi bilan bog'liq kimyoviy xossalarni aniq bilmog'i kerak bo'ladi.

Ma'lumki, informasion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo'llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Yana shuningdek, hisoblash majmualarida birikmalarning elektron tuzilishini va geometrik xarakteristikalarini ifodalash maqsadida besh mingdan ortiq nazariy parametrlar (deskriptorlar, ko'rsatkichlar) aniqlangan.

Yaratilgan deskriptorlar birikmalarning reaksiya qobiliyati, fizik-kimyoviy xarakteristikalarini va biologik faolliklarini matematik modellashda, ya'ni miqdoriy jihatdan baholovchi matematik tenglamalar (modellar) tuzishda keng qo'llanilmoqda. Deskriptorlar orasida elektron tuzilishni ifodalovchi parametrlar muhim ahamiyat kasb qiladi. Sababi, birikmalarning kimyoviy, biologik va spektral xususiyatlarining nomoyon bo'lishida moddalarning elektron tuzilishi muhim rol o'ynaydi. Birikmalarning elektron tuzilishlarini Fotoelektron-, YAMR-, IQ- va UB-spektroskopiya usullari yordamida eksperimental o'rganish mumkin. Shuning uchun ham ayrim adabiyotlarda ushbu fizik tadqiqot usullari va kvant-kimyoning "eksperimental usullari" deb nomlangan. Ular kvant-kimyoviy hisoblash usullarini baholash uchun mezon vazifasini o'taydi.

**Mavzuning dolzarbligi.** Hozirgi kunda O'zbekiston neft va gazni qazib olish va qayta ishlash bo'yicha jahondagi yirik mamlakatlar qatorida yitakchi o'rinlardan biriga aylanib bormoqda. Oltingugurtli birikmalarning yoqilg'ini tarkibida ko'p bo'lishi qurilmalar va ichki yonuv dvigatellarining korroziyalanishiga va yoqilg'ining yonish mahsuloti sifatida ajralib chiquvchi oltingugurt oksidlarining atmosferaga chiqishiga olib keladi. Ma'lumki, benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar va uning hosilalari keng spektrdagi turli xil biologik faollikka ega. Birikmalarning elektron tuzilishlarini Fotoelektron-, YAMR-, IQ- va UB-spektroskopiya usullari yordamida eksperimental o'rganish mumkin. Shuning uchun ham ayrim adabiyotlarda ushbu FTU kvant-kimyoning "eksperimental usullari" deb nomlangan. Ular kvant-kimyoviy hisoblash usullarini baholash uchun mezon vazifasini o'taydi. Hisoblashlarni amalga oshirish jarayonida birikma geometrik xarakteristikalarini to'g'ri kiritish muhim choralardan sanaladi. Hisoblash usuli geometriyani optimizatsiya qilish jarayonida umumiy energiya potensial sathining global minimum holatini topa olmasdan energiyasi yuqoriroq bo'lgan yashirin minimum holatida qolib ketishi mumkin. Bunday geometriya uchun hisoblangan fizik-kimyoviy parametrlar noto'g'ri hisoblanadi.

Bu qator birikmalar uchun fizik tadqiqot usullari asosida taqqoslanib, tanlangan hisoblash usullari birikmalarining yana shuningdek, ushbu birikmalarning hali o'rganilmagan hosilalarining fizik-kimyoviy parametrlarini aniqlash imkonini beradi. Tanlangan usullar orqali topilgan fizik-kimyoviy parametrlar asosida bu birikmalarning xossalarini ifodalovchi «ishonchli matematik modellar» tuzish mumkin. Buning natijasida, ya'ni «ishonchli matematik modellar» asosida yo'naltirilgan sintezni amalga oshirish imkonini beradi. Shuning uchun ham birikmalarning geometrik va fizik-kimyoviy parametrlarini to'g'ri ifodalovchi hisoblash usullarini tanlash muhim ahamiyat kasb etadi.

**Tadqiqot obykti va predmeti.** Turli neft konlari mahsulotlari tarkibidagi kimyoviy birikmalarni (benzoy kislotasi, furfurool, pirrol va tiofenlar) turli kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali reaksiyon qobiliyatini hamda turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlash ular orqali fizik-kimyoviy analiz usullaridan foydalanib ularning tuzilishini o'rganish hisoblanadi.

**Magistrlik dissertasiya ishining maqsadi.** Ushbu magistrlik ishida Qashqadaryo vohasining neft koni mahsulotlari tarkibida uchraydigan kislorodli, azotli va oltingugurtli organik birikmalar (benzoy kislotasi, furfurool, pirrol va tiofenlar), xususan benzol halqasi bilan kondensirlangan teofen halqasi tutgan birikmalarni neft tarkibidan kimyoviy usullar yordamida ajratib olish, ajratish uslubining eng qulay va maqbul yo'llarini topish, olingan birikmalarning tuzilishi va tarkibini aniqlash, ularni tabiiy strukturasi bilan kimyoviy usulda olingan birikmalariga taqqoslash hamda olingan birikmalarning reaksiyon qobiliyatini turli kvant-kimyoviy usullar yordamida ularning xossalarini o'rganish belgilangan. Neft koni mahsulotlari tarkibida uchraydigan kislorodli, azotli va oltingugurtli organik birikmalar benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar uchun optimal yarim empirik va noempirik kvant-kimyoviy hisoblash usullarini ni tanlash va atomlardagi elektron zichlikning YAMR signallari bilan bog'liqligini va ushbu birikmalarni mos keluvchi majmualar orqali IQ-spektrlarini o'rganishdan iborat. Shuningdek, nazariy hisoblangan

YAMR signallari bilan tajribada aniqlangan YAMR signallarini korrelyasiyasini o'rganish hisoblanadi.

**Magistrlik dissertasiya ishining vazifalari.** Neft koni mahsulotlari tarkibida uchraydigan kislorodli, azotli va oltingugurtli organik birikmalar benzoy kislotasi, furfurol, pirrol, furan va tiofenlar uchun optimal yarim empirik va noempirik kvant-kimyoviy hisoblash usullarini ni tanlash va atomlardagi elektron zichlikning YAMR signallari bilan bog'liqligini va ushbu birikmalarni mos keluvchi majmualar orqali IQ-spektrlarini o'rganish. Shuningdek: organik birikmalar hisoblangan benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlar tuzilish formulalarini Avagadro, Mask, Ximoffis, Giperxim majmualarida turli fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlash;

- Avagadro majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol, furan va tiofenlarning fazoda joylashish formulasini aniqlash;

- Mask majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlarning fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlash;

- Ximoffis majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol, furan va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektrini o'rganish:

- Giperxim majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o'rganish:

**Tadqiqotning asosiy masalalari va farazlari.** Ushbu ishida neft tarkibidagi oltingugurtli organik birikmalar, xususan benzol halqasi bilan kondensirlangan teofen halqasi tutgan birikmalarni neft tarkibidan kimyoviy usullar yordamida ajratib olish, ajratish uslubining eng qulay va maqbul yo'llarini topish, hamda olingan birikmalarning reaksiyon qobiliyatini turli kimyoviy reaksiyalar yordamida sinash orqali ayrim hosilalarini sintez qilish masalalari belgilangan. Ma'lumki, benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlar va uning hosilalari keng spektrdagi turli xil biologik faollikka ega. Bu qator birikmalar uchun fizik-kimyoviy usullari asosida taqqoslanib, tanlangan hisoblash usullari bilan ushbu birikmalar o'rganiladi shuningdek, ushbu



birikmalarning hali o'rganilmagan hosilalarining fizik-kimyoviy parametrlarini aniqlash imkonini beradi. Tanlangan usullar orqali topilgan fizik-kimyoviy parametrlar asosida bu birikmalarning xossalarini ifodalovchi «ishonchli matematik modellar» tuzish mumkin. Buning natijasida, ya'ni «ishonchli matematik modellar» asosida yo'naltirilgan sintezni amalga oshirish imkonini beradi. Shuning uchun ham birikmalarning geometrik va fizik-kimyoviy parametrlarini to'g'ri ifodalovchi hisoblash usullarini tanlash muhim ahamiyat ega hisoblanadi.

**Mavzu boyicha qisqacha adabiyotlar tahlili.** Mavzuga doir ko'pgina adabiyot malumotlari ko'rib chiqildi. Shuningdek, O'zbekistonda neft va gazni qazib olish va qayta ishlash haqida va O'zbekistonda neft va gaz sohasida bir qancha yirik loyihalar ishlab chiqilayotganligi, shu o'rinda Qashqadaryo mamlakat neft va gaz sanoatining katta markaziga aylanib borayotganligi haqida ma'lumotlar keltirildi.

Bugungi kunda ishlab chiqarilayotgan zamonaviy ko'p quvvatli ichki yonuv dvigatellari yuqori sifatli motor yoqilg'ilarini talab etishi va buning uchun barcha ishlab chiqarilayotgan motor yoqilg'ilari yuqori sifatli bo'lishi bilan birga oltingugurtli va aromatik birikmalardan chuqur tozalanishi lozimligi va shunga muvofiq neft mahsulotlarini kimyoviy usullardan foydalanib tozalash, moy fraksiyalarini va qoldiq qismini erituvchilar bilan tozalash, neft mahsulotlarining kimyoviy tarkibini aniqlash va neftning oltingugurtli birikmalari to'g'risidagi ma'lumotlar ham o'rganib chiqildi.

**Tadqiqotda qo'llanilgan usublarning qisqacha tavsifi.** Neft koni mahsulotlari tarkibida uchraydigan kislorodli, azotli va oltingugurtli organik birikmalar benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar uchun optimal yarim empirik va noempirik kvant-kimyoviy hisoblash usullarini ni tanlash va atomlardagi elektron zichlikning YAMR signallari bilan bog'liqligini va ushbu birikmalarni mos keluvchi majmualar orqali IQ-spektrlarini o'rganish. Shuningdek: organik birikmalar hisoblangan benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar tuzilish formulalarini Avagadro, Mask, Ximoffis, Giperxim

majmualarida turli fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlandi. Avagadro majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurool, pirrol va tiofenlarning fazoda joylashish formulasi, Mask majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlarning fizik-kimyoviy kattaliklari, Ximoffis majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektri, Giperxim majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o'rganildi.

Ushbu ishda fizik va fiziko-kimyoviy tavsiflarini, molekulyar massalarini, neftning gruppali va individual tarkibini va ularning fraksiyalarini aniqlash uchun va neft tarkibidagi turli geterosiklik birikmalar vakillaridan ayrimlari kimyoviy xossalarini o'rganishda tadqiqotning klassik va zamonaviy usullaridan foydalanildi.

**Magistrlik ishining nazariy va amaliy ahamiyati.** Qashqadaryo vohasining turli neft konlari tarkibidagi kislorodli, oltingugurtli va azotli organik birikma foydalanib benzoy kislotasi, furfurool, pirrol, furan va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektri, Giperxim va Ximoffis majmuasidan foydalanib birinchi navbatda tadqiqot qilinmagan ilmiy izlanishlar olib borishdan iborat bo'lib xizmat qiladi. Xuddi shu ishni bajarishda olib borilgan ilmiy oltingugurtli birikmalar tuzilishini taqqoslashlar neft kimyosi va amaliyoti uchun ham va organik sintez fani uchun ham muhim ahamiyatga ega hisoblanadi. Organik birikmalar hisoblangan benzoy kislotasi, furfurool, pirrol va tiofenlar tuzilish formulalarini Avagadro, Mask, Ximoffis, Giperxim majmualarida turli fizik-kimyoviy kattaliklari aniqlandi.

**Magistlik ishining ilmiy yangiligi.** Magistrlik dissertasiyasida neft mahsulotlari tarkibida uchraydigan kislorodli, azotli va oltingugurtli organik birikmalardan hisoblangan benzoy kislotasi, furfurool, pirrol va tiofenlar uchun optimal yarim empirik va noempirik kvant-kimyoviy hisoblash usullarini ni tanlash va atomlardagi elektron zichlikning YAMR signallari bilan bog'liqligini va ushbu birikmalarni mos keluvchi majmualar orqali IQ-spektrlari o'rganildi.

Shuningdek: organik birikmalar hisoblangan benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlar tuzilish formulalarini Avagadro, Mask, Ximoffiss, Giperxim majmualarida turli fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlandi. Avagadro majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlarning fazoda joylashish formulasi, Mask majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlarning fizik-kimyoviy kattaliklari, Ximoffis majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektri, Giperxim majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o'rganildi.

Ushbu ishda turli organik birikmalarning fizik va fiziko-kimyoviy tavsiflari, molekulyar massalari, neft tarkibidagi turli geterosiklik birikmalar vakillaridan ayrimlarining kimyoviy xossalarini o'rganishda tadqiqotning klassik va zamonaviy usullaridan foydalandik.

**Dissertasiya tarkibining qisqacha tavsifi.** Ushbu ishi A4(210x290) format qog'oziga kompyuterda bir yarim intervalda 14 o'lchamli Times New Roman UZ shriftida tayyorlandi. Bitiruv malakaviy ishining umumiy hajmi 88 varaqdan iborat bo'lib, titul varag'i, kirish, mavzuning dolzarbligi, ishning maqsadi va vazifalari, amaliy ahamiyati, uchta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

## I-BOB. ADABIYOTLAR SHARHI

Bugungi kunda informasion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo‘llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Informasion texnologiyalar rivojlanishi tarixiga bog‘liq holda yaqin o‘tmishga nazar solsak, 1960-1970 yillarda bitta hisoblash usuli bitta majmuani tashkil qilgan. IBM370/195, KDK7600 va UNIVAK1110 kompyuterlari sekundiga 500 ming -2 million (o‘rtacha  $10^5$ ) operatsiya bajargan. Ushbu kompyuterlarda bitta hisoblash usulida berilgan geometriyani muqobillamasdan (optimizatsiya qilmasdan) hisoblashlar bajarilgan, jumladan birikmaning umumiy energiyasi, dipol momenti, atomlardagi zaryad taqsimotlari, orbital energiyalari va shu kabi kattaliklar aniqlangan. Lekin geometriya muqobillangandan keyingi hisoblangan xarakteristikalar muqobillanmasdan oldingi hisoblangan xarakteristikalaridan farq qilishi mumkin [9-11].

1970 yillardan boshlab bir necha hisoblash usullarini o‘z ichiga olgan majmualar yaratildi. Shulardan eng mashhuri - Gaussian (GAUSSIAN70) dasturi 1970 yilda J. Popl tomonidan yaratilgan. Undan keyin XOND05 (1976), AMP AK (1985) va MOPAK (1989) dasturlari yaratilgan. 1975-1985 yillarda kvant- kimyoviy hisoblashlarga bag‘ishlangan bir nechta adabiyotlar chop etildi. Shulardan, 1985 yilda Tim Klark “The Handbook of Computational Chemistry” monografiyasi shakllanib ulgurgan kompyuter kimyosi fanining yana ham rivojlanishiga sabab bo‘ldi.

Zamonaviy shaxsiy kompyuterlar sekundiga milliard ( $10^9$ ) operatsiya bajaradi. Superkompyuterlar esa sekundiga kvadrillion ( $10^{13}$ ) operatsiya bajarishga qodir.

Kompyuter kimyosi chet ellarda “Computational chemistry”, “Molecular modeling”, “Kompyuternaya ximiya”, “Matematicheskoye modelirovaniye” kabi fanlar sifatida o‘qitilmoqda va u hisoblashlarning kvant-kimyoviy usullaridan tashqari molekulyar mexanika, molekulyar dinamika, molekulyar doking va QSAR sohalarini ham o‘z ichiga olmoqda.

Kvant-kimyoviy dasturlar ushun “Demo”, “Trial”, “Free”, “Commercial” va “Academic” kabi litsenziya turlari mavjud [10-13].

“Demo” va “trial” - ma’lum muddat (1-3 oy) mobaynida kompyuterga o’rnatilib ishlaydigan, dasturning ko’rgazmali varianti hisoblanadi. “Free” - dasturning bepul ekanligini ifodalaydi. “Commercial” - pullik dastur. “Academic” - ilmiy izlanishlar olib borayotgan davlat tashkilotlari uchun bepul yoki chegirmali pullik variantdagi dastur.

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

Magistrlar va kvant-kimyoviy hisoblashlarga qiziquvchi yoshlarning to’g’ri hisoblashlar olib borishi hamda olingan bir necha yuz varaqli (bir necha megabaytdan-gigabaytgacha botgan) natijalar ikkidan kerakli ma’lumotni olib bilish qobiliyatini shakllantirish maqsadida ushbu yo’nalishdagi ishlarni olib borishni va rivojlantirish ma’qul topdik.

### **1.1 Kvant-mexanikasining asosiy tenglamasi**

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

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

Ma’lumki, Shredinger tenglamasi faqat bir elektronli sistemalar ( $H$ ,  $H_2^+$  va  $He^+$ ) uchun aniq yechilishi mumkin.

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

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

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

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

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

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

yoki

$$H = - \left( \frac{h^2}{8\pi^2 m} \right) \Delta + U \quad (3)$$

bu yerd,  $\Delta$ -Laplas operatori.

3-tenglamaning yechimi sferik koordinatalar sistemasida  $(r, \theta, \varphi)$  ifodalanuvchi atom funksiyalari hisoblanadi:

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

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

$H$  atomi uchun Shredinger tenglamasining aniq yechimi asosida topilgan ayrim  $X_{nlm}$  funksiyalar quyida keltirilgan:

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

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

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

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

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

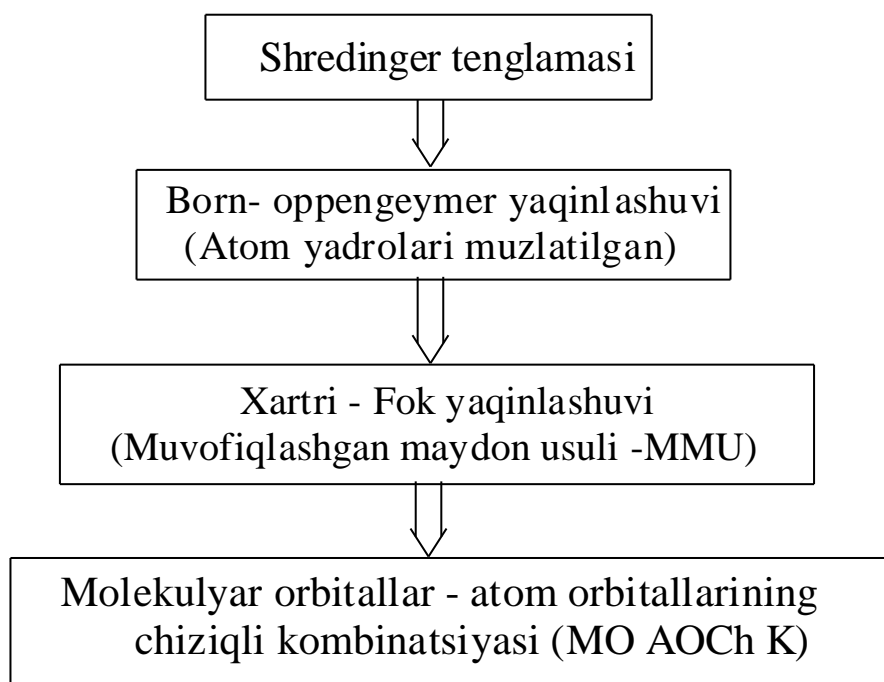
Sharsimon (sferik) bulutda elektron zichlik  $X^2$  hosilasi deb olinsa, uning maydoni  $4\pi r^2$  – ga teng. Elektron zichlikning ( $4\pi r^2 X^2$ ) yadrogacha masofaga ( $r$ ) bog'liqlik grafigi tuzilganda 1 s elektron uchun Bor radiusiga teng masofada ( $r=0.53 \text{ \AA}$ ) elektron zichlik maksimal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

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

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

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

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



### Atom orbitallar va molekulyar orbitallar

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

$H_2$  molekulasida MO-li ikkita H s-AO-larining khiziqlik kombinatsiyasi ko'rinishida (MO AOKhK) hosil qilinadi. Molekuladagi AO-lar o'zaro qoplanishidan bog'lovkhi va ajratuvkhi molekulyar orbitallarni (MO) hosil qiladi.

Birinchi H atomini s-elektronini  $\phi_1$ , 2-chi H atomini s-elektronini  $\phi_2$  funksiyalar bilan belgilab olsak, AO-lar qoplanishini ifodalovchi  $\phi_1\phi_2$  funksiya diagrammasi quyidagicha bo'ladi.

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

### Sleyter va Gaussian tipidagi atom orbitallar

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



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

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

Bu yerda,  $\zeta$ -Sleyter eksponentasi. Eksponentalar son qiymati orbital o'lchamlarini aniqlab beradi. Hisoblashlarda tegishli integrallar Sleytertenglamasi o'rniga Gaussian tipidagi orbitallarni (GTO) qo'llaganda ancha tez yechilishi aniqlangan[9,12-15].

### Xartri-Fok-Ruton tenglamasi

Koordinata qismlari (MO-lar) atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyalari (AOChk) ko'rinishidan tashkil topgan va to'lqin funksiya ( $\Psi$ ) qiymati spin-orbitallarining antisimmetrik hosilasi ko'rinishida yozilishi asosidagi kvant-mexanik usullar keng tarqalgan. Yadroning holati muzlatilgan (Born-Oppengeymer yaqinlashuvi) deb hisoblaniladi. Kvant-kimyoviy hisoblashlar algebraik tenglamalar tizimidan tashkil topgan Xartri-Fok-Ruton tenglamasi (9) asosida hisoblab topiluvchi *MO* boyicha atom orbitallarining taqsimlanish koeffisientini topish asosida amalga oshiriladi.

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

Bu yerda,  $F_{ij}$  — bir elektronli gamiltonianning matritsa elementlari

$$F_{ij} = F'_{ij} + \sum_{k,l} P_{kl} (\langle ij | kl \rangle - \frac{1}{2} \langle ik | jl \rangle); S_{ij} = \chi_i \nu \chi_i$$

atom orbitallarining qoplanish Integrali;  $F'_{ij}$  — bir elektronli gamiltonianning matritsa elementlari. U elektronlarning kinetik energiyasini va elektron hamda atom yadrolari o'zaro ta'sirini inobatga oladi;  $P_{kl}$  — bog' tartibini va atom zaryadini ifodalovchi matritsa;  $\langle ij | kl \rangle$  — ikkita elektronning kulon ta'sirlashuvini ifodalovchi integral:

$$\langle \frac{ij}{kl} \rangle = \iiint \chi_i(\mu) \chi_j(\mu) \left( \frac{1}{r_{\mu\kappa}} \right) \chi_k(\kappa) \chi_l(\kappa) d\tau_\mu dr \quad (10)$$

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

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

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

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

### 1.1 Yarim empirik hisoblash usullari

Yarim empirik hisoblash usullarda *Xartri-Fok-Rutan* tenglamasi molekula tarkibidagi elektronlarning faqat bir qismi ( $\pi$ - elektronlar yoki valent elektronlar) o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashishlarni inobatga olgan holda, bir qator soddalashtirishlar asosida hisoblaniladi. Bu ko'rinishdagi soddalashtirishlarning o'rni gamiltonian tuzib chiqilayotganda tajriba ma'lumotlari asosida tanlab olingan empirik parametrlar bilan to'ldiriladi (kompensatsiyalanadi). Yarim empirik usullarda parametrlarning aniq tartibda tanlab olinishi hisobiga

molekulaning ayrim fizik-kimyoviy xususiyatlarini to'g'ri ifodalashga muvaffaq bo'linadi, jumladan ularning gomologik birikmalar qatori boyicha o'zgarishlarini aniqlash imkoni tug'iladi.

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

Nol holatdagi differensial qoplanish (NDQ) yaqinlashuvining asosiy maqsadi -hisoblashlarni sezilarli darajada soddalashtirishga qaratilgan. NDQ yaqinlashuvining ikki elektronli integralga tadbiq etilishi alohida darajada muhim ahamiyatga ega bo'lib, bu holat barkha ukhta va to'rtta markazli integrallar, va shuningdek ko'pgina bir va ikki markazli integrallarni mustasno qilishga olib keladi.

NDQ yaqinlashuviga asoslangan usullardan biri, 1965 yilda J. Popl tomonidan yaratilgan *CNDO (Komplete Neglet of Differential Overlap - differensial qoplanishni umuman inobatga olmaslik)* usuli va uning variantlari - *CNDO/1* va *CNDO/2* hisoblanadi. Bu usulda differensial qoplanish to'liq inobatga olinmaydi[13, 16-19].

Differensial qoplanish deganda, aniqrog'i,  $\square_{\mu}$  va  $\square_{\nu}$  funksiyalarning differensial qoplanishi deganda  $\square_k$  hamda  $\square_l$  funksiyalarning umumiy hajmida  $i$  elektronni toppish ehtimoliyatiga aytiladi.

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

Kulon integral (J) –elektronlar-yadrolar, elektronlar-elektronlar kabi elektrostatik xarakterlaydi. A atomga tegishli  $\mu$  elektron faqat A atom taq'sir doirasida, B atomga tegishli  $\nu$  elektron esa, faqat B atom ta'sir doirasida holatida energiyani hisoblaydi.

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

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

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

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

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

Almashinuv (rezonans) integrali (K). A va B yadrolar o'rtasidagi elektronlar almashinuvini ifodalaydi. Bir lahzada A atomga tegishli  $\mu$  elektron

ikkinchi lahzada B atomga tegishlidir. Bir lahzada B atomga tegishli  $\nu$  elektron ikkinchi lahzada A atomga tegishlidir.

CNDO usulida ( $\mu|\nu$ ) kulon integrallari  $\square_\mu$  va  $\square_\nu$  orbitallar ( $s, p_x, p_y$  yoki  $p_z$ ) tabiatiga bog'liq bo'lmasdan faqat ular lokallashgan A va B atomlar tabiatiga ( $S_A S_A | S_B S_B = P_A P_A | S_B S_B = P_A P_A | P_B P_B$ ) bog'liq deb qaralgan bo'lsa, INDO usulida orbitallar tabiati inobatga olingan. Bir markazli ikki elektronli (Kulon) integrallarga s-s, s-p, p-p, p-p ( $p=p_x, p=p_y$  yoki  $p_z$ ) va sp-sp ta'sirlashuvlar uchun eksperimental parametrlar (G, L) kiritilgan.

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

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

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

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

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

Ko'pgina izlanishlar natijasida MNDO, AM1 (Austin Model 1) va PM3 (Parametric model 3) usullartining kamchiliklari aniqlandi. Masalan, nitro- va aminoguruhlarining atom zaryaslarini hisoblashda AM1 va PM3 usullari kamchiliklarga ega ekanligi, yana shuningdek metal komplekslarini muqobillash jarayonida RTT usuli natijalaridan ancha farq qiladigan ma'lumotlar olingan.

2-Jadval. Yarim empirik usullarini yaratish jarayonida parametrlashda foydalanilgan birikmalar soni

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

\*Eksperimental natijalar bilan birgalikda ab initio usulidan foydalanilgan.

3-Jadval. Ayrim yarim empirik usullarining hosil bo'lish issiqligini hisoblashdagi xatoliklar\*

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

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

Keltirilgan kamchiliklar keyinchalik yaratilgan RM1 (Recife Model 1), PM6 va PM7 hisoblash usullarida bir muncha kamaytirilgan. RM1 usuli AM1 usulining qayta parametrlangan usuli hisoblanadi. Uni parametrlashda quyidagi parametrlar ishlatilgan:  $U_{ss}$ -s AO uchun bir elektronli bir markazli integralni

ifodalovchi kattalik;  $U_{pp-p}$  AO uchuin bir elektronli bir markazliu integralni ifodalovchi kattalik;

$\beta_s$  – s AO uchun bir elektronli ikki markazli rezonans integralini ifodalovchi kattalik;  $\beta_{p-p}$  AO uchun bir elektronli ikki markazli rezonans integralini ifodalovchi kattalik;  $\alpha_A$  – A atomning yadro-yadro itarishishini ifodalovchi kattalik;  $G_{ss}$ - s-s AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral;  $G_{sp}$ - s-p AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral;  $G_{pp}$ - p-p AO-larning itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral;  $G_{2p}$  – p-p AO-larning bir-biridan itarishishini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral;  $H_{sp}$ - AO- larning almashinuvini ifodalovchi bir markazli ikki elektronli integral;  $\alpha_i$  ,  $b_i$  ,  $c_i$  – ko'paytiriluvchi koeffisientlar ( $i=1-4$ );  $\zeta_s$  – s tipdagi STO uchun eksponenta va  $\zeta_p$ - p tipdagi STO uchun eksponenta.

PM7 usuli davriy sistemadagi 70 ta element uchun parametrlangan yagona yarim empirik hisoblash usuli sanaladi. Parametric modellar (PM) avtori Jeyms Styuart (J. Stewart) tomonidan yaratilgan PM5 usuli ayrim kattaliklarni hisoblashda kata xatoliklarga olib kelishi aniqlandi. Shundan keyin u Morac 2012 dasturiga kiritilmadi[10, 19-23].

### **1.3 Hisoblashning noempirik usullari**

Hisoblashlarning noempirik usullari Xartri-Fok-Rutan (XFR) tenglamalarini qat'iy tartibda yechishga asoslaniladi. Bunda hisoblash davomida molekula tarkibidagi barcha elektronlar va shuningdek, elektronlararo o'zaro ta'sirlashishlarda barcha integrallar hisobga olinadi. Ab initio usulida hisoblashning muhim jihatlaridan biri – bu MO tarkibiga kiruvchi AO (basis funksiya) turini tanlashdan iborat. Ab-initio usulining kamchiligi –katta molekulalar uchun hisoblashda mashina vaqtining sezilarli darajada ko'p sarflanishi bilan bog'liqdir. Masalan, benzolni (CORE i5, 2.60 GHz kompyuterda) AM1 usulida hisoblash ushun 0.1 sekund vaqt ketsa noempirik usulning STO-3G basis to'plamida 45 marta ko'p, yani 4.5 sekund vaqt sarflanadi

*Ab initio* usuli o'zining hisoblashlarida yetarlicha darajada ko'p sondagi hisoblash resurslarini talab qiladi. *Ab initio* atamasi Shredinger tenglamasini yechishda molekulyar tizimning noempirik holatda qarab chiqilishini nazarda tutadi va uning asosida olingan Rutan tenglamasini yechishni amalga oshiradi. Lekin, *ab initio* usullarida ayrim holatlarda ko'p elektronli tenglamalarni yechishni osonlashtirish maqsadida bir qator cheklovlarga yo'l qo'yiladi. Noempirik hisoblashlar maqbul boigan holatdagi yechimga nisbatan toiiq va ravshan erishish imkonini beradi, biroq amaliyotda ulardan foydalanish cheklangan bo'lib, bu holat EHM mashina vaqti resurslari cheklanganligi bilan bogiiqdir, bu esa faqat uncha katta oichamga ega bo'lmagan molekulalar uchungina hisoblashlami amalga oshirish imkonini beradi. Bunday holatlarda katta basis to'plami yoki- elektron korrelyasiyalardan voz kechiladi va albatta hisoblash aniqligi ancha pasayadi[9,23-26].

Barcha mavjud boigan, noempirik usullar birinchi bosqichda MMU rejimida MO AOChk usuli bo'yicha bir elektronli (Sleyter determinantlari) hisoblashlarini amalga oshiradi. Hisoblashning noempirik usullarida, yarim empirik hisoblash usullari kabi Born - Oppengeymer yaqinlashuvidan foydalaniladi, bu yaqinlashuvga muvofiq, atom yadrosi vaqt davomida harakatsiz holatda qoladi (muzlatilgan hisoblanadi) va elektron zichlikning qayta taqsimlanishi yadroning har bir qayd qilingan holati uchun bir zumda amalga oshadi. Bu holatda elektronlarning toiqin funksiyasi yadro harakatiga bog'liqmas deb nazarda tutadi hamda hisoblash aniqligiga sezilarli ta'sir qilmaydi.

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



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

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

Atomlar sferik simmetriyasi va molekulalarning fazoda joylashish invariantlik talablarga barcha uchta  $p$ - orbitallarni kamida bitta  $p$ -elektron vujudga kelishida ham tarkibga kiritishni talab qiladi. Bordan Neogacha ikkinchi davr elementlarning minimal qiymatdagi basisi quyidagi ko'rinishdagi beshta orbitallarni o'z ichiga oladi:  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  va  $2p_z$ .

Davriy sistema tarkibida barcha elementlarning muvofiqlikda tavsiflanishi uchun Litiy va Berilliy uchun garchi, Litiy va Berilliyning atom elektronlari  $1s$  va  $2s$  orbitallarda joylashgan bo'lsada, shartli ravishda STO-nG basis tarkibga  $2p$ -orbitalarni kiritish talab qilinadi.

Bitta tipdagi ( $1s$ ,  $2s$  va hokazo) Sleyter orbitallari uchun davriy tizimda xohlagan qatorlar uchun approksiyalanuvchi Gauss tipidagi funksiyalar  $n$  chiziqli kombinatsiyasi faqatgina sleyter eksponenta qiymati boyicha aniqlanadi, bu qiymat masshtabni kengaytiruvchi ko'paytma rolini bajaradi. Gauss funksiyalari  $n$  boshlang'ich kombinatsiyalari eksponensial ko'paytmaga ega bo'lgan sleyter AO ko'rinishga ega hisoblanadi (Sleyter eksponentasi deb nomlanib,  $\zeta$ , bilan belgilanadi) va birga teng hisoblanadi.  $\zeta$  qiymatning 1 dan

farqli bo'lishida,  $\zeta$ , qiymat uchun STO-nG yig'indisini xosil qilishda boshlang'ich kombinatsiyalar tarkibida Gauss funksiyalari eksponentialarini ko'paytirish talab qilinadi.

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

Minimal STO-3G basis to'plami vodorod atomida ( $1s$ ) bitta basis funksiyani (atom orbitali), ikkinchi davrga kiruvchi - Li dan Ne gacha ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  va  $2p_z$ ) atomlarda beshta funksiyani va uchinchi davrdagi Na dan Ar gacha ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ,  $3s$ ,  $3p_x$ ,  $3p_y$  va  $3p_z$ ) atomlarda to'qqizta funksiyani o'z ichiga oladi. U 1970 yillarda zamonaviy tezkorlikdagi, xotira hajmi katta bo'lgan EHM lar paydo bo'lgunga qadar keng tarqalgan. STO-3G basisi ma'lum bir yillar davomida noempirik optimallashtirishda standart sifatida qayd

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

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

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

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

MMU rejimida MO tuzib chiqilishida ushbu har ikkala tip orbitallar o'zaro bir-biriga bog'liq bo'lmagan holatda turli xilda variatsiyalanadi. Ushbu

ko'rinishda, molekulyar orbita tuzilishga o'z hissasini qo'shuvchi AO o'lchami yig'ilgan ko'rinishdagi va diffusion tavsiflarga ega bo'lgan tashkil qiluvchilar boyicha berilgan qiymatlar doirasida o'zgarishi mumkin. Valent elektronlari ajralgan va biekspensial basis yig'indisida nomidan ko'rinib turganidek, yig'ilgan ko'rinishdagi va diffuz holatdagi tarkibiy tashkilovchilardan faqat valent orbitallar bo'linishi amalga oshadi. Biekspensial basisda valent va shuningdek, ichki qavat orbitallar ham qismlarga ajratiladi, ya'ni ikkita turli xollikdagi eksponentialarga ega hisoblanadi. Valent elektronlari ajratilgan basis yig'indilari orasida 6-31G basisi nisbatan keng tarqalgan. Bunda 6-31G ko'rinishdagi qisqartma ichki qavat orbitalining oltita Gauss funksiyalaridan tashkil topganligi va valent orbitallar ikkita tarkibiy tashkilovchilarga –ya'ni, uchta Gauss funksiyalardan iborat bo'lgan yig'ilgan ko'rinishdagi va bitta Gauss funksiyadan iborat bo'lgan-diffuz holatdagi funksiyalardan tashkil topganligini ifodalaydi.

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

Tarkibida polarizatsion funksiyaga ega bo'lgan standart holatdagi basis yig'indilar orasida 6-31G\* polarizatsion basis yig'indisi keng tarqalgan. Uning tarkibida sinch holatidagi orbitallarni tavsiflash uchun oltida primitiv Gauss funksiyalaridan foydalanilib, bunda valent holatdagi  $s$  - va  $p$  - orbitallar uchun uchta va bitta funksiya, shuningdek oltita  $d$  - funksiyalar yig'indisi mavjud hisoblanadi (yulduzcha bilan ko'rsatilgan). Oltita  $d$  - funksiyalar beshta  $d$  - va

bitta  $s$  - orbitallarga ekvivalent holatlar va integrallarni hisoblash uchun nisbatan qulay hisoblanadi.

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

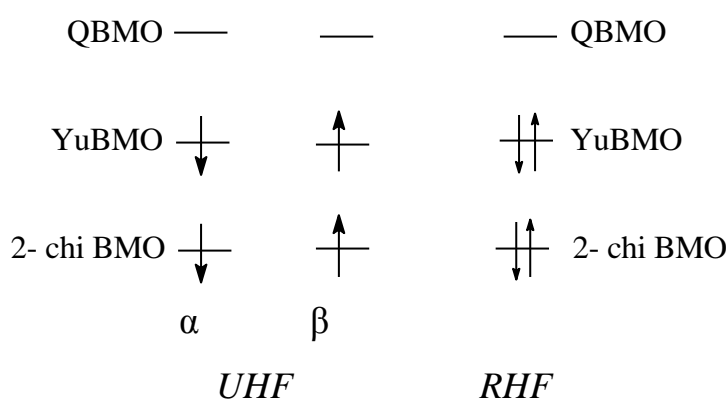
*6-31G\*\** basisda barcha vodorod atomlarida  $p$  — funksiyalarning qo'shilishi. Basis to'plamning egiluvchanlik xususiyatini oshirishda navbatdagi qadam - vodorod atomlari uchun  $p$  - funksiyani kiritishdan tashkil topadi, bu yulduzcha bilan belgilanadi, masalan – 6 - 31G\*\* ko'rinishida belgilanadi,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

Anionlar yoki bog'lanmagan elektron juftliklarini nisbatan aniqroq holatda tavsiflashni talab qiluvchi, molekulalarda hisoblashlarni amalga oshirish uchun noempirik dasturlar tarkibida maxsus diffuzion  $s$  - va  $p$  - orbitallar to'plamiga ega basis yig'indilarini tarkibga kiritish imkoniyati qarab chiqiladi, bunda ularning eksponenta qiymatlari 0,1 dan 0,01 gachani tashkil qiladi. Bu ko'rinishdagi basislar qo'shimcha diffuzion funksiyalarga ega basislar deb nomlanadi. Basisga qo'shimcha funksiyalarning kiritilishi «+» simvol bilan ifodalanadi, masalan - 6- 31+G\*.6-31+G\* qisqartmasi shuni anglatadiki, ya'ni diffuzion tavsifga ega bo'lgan  $s$ - va  $p$ - funksiyalardan tashqari, og'ir atomlarda basis tarkibga vodorod atomi boyicha  $s$ -diffuzion funksiyasi ham kiritiladi. Diffuz funksiyalar yadrodan kata uzoqlik masofasida joylashgan elektronlarni nisbatan yaxshiroq tavsiflash imkonini beradi, bu esa ularning anionlar boyicha hisoblashlari davomida talab qilinadi. 3-21+G basis anionlarni hisoblash uchun

standart holat hisoblanadi, 3-21 basis esa neytral molekular va kationlarni hisoblashda qulay hisoblanadi.

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

Spin boyicha cheklanmagan XF (UHF) usulida MO-lar  $\alpha$  va  $\beta$  spin MO-larga ajratiladi. Spin boyicha cheklangan XF (RHF) usulida esa har bitta MO-da antiparallel spinli 2-ta elektroin bor deb qaraladi:



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

7-jadval. Ayrim ikki atomli molekularning dissotsialanish energiyasi.

Molekula	Dissotsialanish energiyasi ( $E_{\text{diss}}$ ), eV	
	Nazariy	Eksperiment
H <sub>2</sub>	2.65	4.75
N <sub>2</sub>	1.19	9.90
F <sub>2</sub>	-0.30	1.68

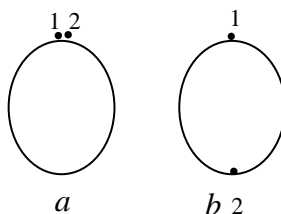
Elektron korrelyasiyalar. Molekulalarning XFR usulida hisoblangan energiyasi hamisha tajribada aniqlanganidan kichik bo'ladi. Bunga ayrim ikki atomli birikmalarning dissotsialanish energiyasini misol qilishimiz mumkin.

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, nazariy hisoblangan  $E_{\text{diss}}$  tajribada aniqlanganidan kichik. Xatto,  $F_2$  molekulasida uchun olingan natija tajriba bilan mos kelmaydi. XFR hisobiga ko'ra  $F_2$  molekulasida barqaror bo'lmasligi kerak.

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

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

Bunday almashtirish natijasida,  $a$  va  $b$  holatdagi elektronlar holati XFR tanlamasidan ekvivalentdir. Ammo, bir maydonda harakat qilayotgan elektronlarning kulon itarishish ta'sirlashuviga ko'ra  $b$  holat  $a$  holatga nisbatan afzalroqdir. Demak, XFR tenglamasida inobatga olinmagan elektronlarning kulon korrelyasiyasi mavjud.



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

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

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

8-Jadval. Korrelyatsion energiya ( $E_{\text{kor}}$ , eV)

Sistema	$E_{kor}$ , eV	Sistema	$E_{kor}$ , eV
H <sup>-</sup>	-1.08	CH <sub>4</sub>	-8.0378
He	-1.1461	NH <sub>3</sub>	-9.8255
Li	-1.2319	H <sub>2</sub> O	-9.7840
LiH	-1.96	H <sub>2</sub> CO	-16.2661
H <sub>2</sub>	-1.06	Benzol	-46.7957

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

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

#### Zichlik funksionali nazariyasi

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

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

Unga ko'ra molekulaning asosiy elektron holatdagi xossalari asosiy holat elektron zichlik funksiyasi  $p_0(x,y,z)$  bilan aniqlanadi.

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



Xoenberg-Kon teoremasiga ko'ra, molekulaning asosiy holatdagi xossasi asosiy holat zichligining funktsional. Masalan, sistema energiyasi  $E_0$  zichlik funksiyasi natijasida topilishi mumkin:  $p_0(x,y,z) \rightarrow E_0$

Funksiyani  $F[p_0]$  bilan belgilasak,  $E_0 = F[p_0]=E[p_0]$  (11).

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

1-chisi ( $T_s$ ), ta'sirlashmayotgan elektronlar sistemasi hisoblanishini, 2-chisi ( $T_c$ ) to'ldiruvchi (korreksiya) qismni ifodalaydi (korrektion).

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

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

Bu yondoshuv asosida molekulyar sistemalarni xuddi XFR usulidek o'rganish imkoniyati tug'uldi, yani orbitallarni tuzish MO AOChk Kon-Shem usulida olib boriladi va atom orbitallarni ifodalash basis to'plamlari yordamida olib boriladi, yana shuningdek, orbitallar va ularning energiyalari MMU bilan aniqlanadi.

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

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

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

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

Umumiy energiya XFR usulida quyidagicha topilishini inobatga olsak:

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

DFT usulida ham xuddi shunga o'xshash:

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

16 tenglamada  $E_{ne}$ - elektronlarning yadroga tortishish energiyasi,  $J$ - elektronlarning o'zaro itarishish kulon energiyasi,  $K$ -almashinuv energiyasi,  $E_{nn}$ - yadrolararo ta'sirlashuv, Born-oppengeymer yaqinlashuviga ko'ra  $E_{nn} = \text{konst.}$

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

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

Bir nechta yondoshuvlarga asoslangan DFT usullari taklif qilingan. Masalan, lokal spin zichlik yondoshuvi (Local Spin Density Approximation), gradientli korreksiya (GGA-Generalized Gradient Approximation) va gibrid usullar.

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

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

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

#### **1.4 Molekulyar mexanika usullari. Hisoblashlarning empirik usullari**

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

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

Reaksiya tartibining olingan qiymatlari yaqin musbat butun son qiymatgacha yaxlitlanadi. Talaba o'tkazilgan tajribalar asosida o'rganilayotgan reaksiya uchun differensial kinetic tenglama keltirib chiqarishi lozim.

O'qituvchi ko'rsatmasi bilan talaba o'rganilayotgan reaksiya uchun tezlik doimiysi (o'rtacha) qiymatini ham hisoblash mumkin.

Tajribada qo'llaniladigan barcha reagentlar: KJ,  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ , NaCl,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  va mos ravishda ionlarning:  $\text{J}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  va  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  boshlang'ich konsentrasiyalari 1-eritma komponentlarini 2-eritmaga quyilgan paytda o'zgaradi (barcha tajribalar uchun reaksiyon aralashmaning umumiy hajmi 100 ml) va 1-jadvalda ko'rsatilgan konsentrasiyalarga mos kelmaydi. Shuning uchun reaksiyada qatnashadigan ionlarning boshlang'ich konsentrasiyalari (6) va undan kelib chiqadigan (7) va (8) tenglamalar yordamida hisoblanadi.

Bog' energiyasini ifodalash.

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

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

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

*Valent va torsion burchak energiyasini ifodalash*

MM usulida valent burchak energiyasini ifodalashda quyidagi ifodadan foydalaniladi:

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

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

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

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

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

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

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

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

Bu yerda,  $\epsilon_{ij}$  va  $\sigma_{ij}$  potentsial o'ra chuqurligini ifodalovchi kattaliklar.

Kulon ta'sirni to'liq ifodalovchi formulalar quyidagicha:

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

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

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

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

Kislorod atomi uchun 7 xil, N atomi uchun 10 xil raqamlash kiritilgan.

9-Jadval. MM usulida atomlarning turlari va raqamlanishi

Raqam	Simvol	Tavsifi	Raqam	Simvol	Tavsifi
1	C	$sp^3$ -uglerod	28	H	Enol yoki amid
2	C	$sp^2$ - uglerod, alken	48	H	Ammoniy
3	C	$sp^3$ -uglerod, C=O(N)	36	D	Deyteriy
4	C	$sp$ -uglerod	20	EJ	Electron juft

22	C	siklopropan	15	S	Sulfide, R <sub>2</sub> S
29	C·	radikal	16	S+	R <sub>3</sub> S <sup>+</sup>
30	C+	karbokation	17	S	Sulfoksid, R <sub>2</sub> SO
38	C	sp <sup>2</sup> -uglerod, siklopropan	18	S	R <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>
50	C	sp <sup>2</sup> -uglerod, aromatik	42	S	sp <sup>2</sup> -S, tiofen
56	C	sp <sup>3</sup> -C, siklobutan	11	F	ftorid
57	C	sp <sup>2</sup> -siklobuten	12	Cl	xlorid
58	C	Karbonil, siklobuta	13	Br	bromid
67	C	C=O, sikopropan	14	I	yodid
68	C	Karbonil, keten	26	B	Boron, trigonal
71	C	Keton uglerodi	27	B	Boron, tetroganal
8	N	sp <sup>3</sup> -azot	19	Si	silan
9	N	sp <sup>3</sup> -azot, amid	25	P	Fosfin, R <sub>3</sub> P
10	N	sp-azot	60	P	5 valentli P
37	N	Azo yoki piridin, -N=	51	He	geliy
39	N+	sp <sup>3</sup> -N, R <sub>4</sub> N <sup>+</sup>	52	Ne	neon
40	N	sp <sup>2</sup> -azot, pirrol	53	Ar	argon
43	N	Azoksi, -N=N-O	54	Kr	kripton
45	N	Azid	55	Xe	ksenon
46	N	Nitro, -NO <sub>2</sub>	31	Ge	germaniy
72	N	Imin, oksim, =N-	32	Sn	qalay
6	O	sp <sup>3</sup> -kislород	33	Pb	Qo'rg'oshin, R <sub>4</sub> Pb
7	O	sp <sup>2</sup> -kislород, karbonil	34	Se	selen
41	O	sp <sup>2</sup> -kislород, furan	35	Te	tellur
47	O <sup>-</sup>	Karboksilat	59	Mg	Magniy
49	O	Epoksi	61	Fe	Temir (II)
69	O	Amin oksid	62	Fe	Temir (III)
70	O	Keton	63	Ni	Nikel (II)
5	H	Vodorod	64	Ni	Nikel (III)

21	H	Spirtlardagi, OH	65	Co	Kobalt (II)
23	H	Amin, NH	66	Co	Kobalt (III)
24	H	Karboksil, COOH			

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

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

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

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

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

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

### Molekulyar dinamika.

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

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

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

Bu yerda, U-potensial energiya funksiyasi, r-I atomning holati. Tezlanish (a), tezlik (v) va holat o'zgarishi ( $r_i$ ) quyidagi ifodalar bilan aniqlanadi.

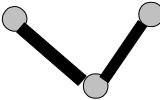
$$a_i = \frac{F_i}{m_i} \quad (28), \quad v = \frac{r}{t} \quad (29)$$

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

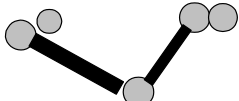
$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (30)$$

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

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

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


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

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




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

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

Bugungi kunda biologik makromolekulalarni o'rganishda MD usullari keng qo'llanilmoqda. MD usullarida ta'sirlashayotgan biologik sistemalarning energetic sathdagi global minimumini toppish makromolekulada mavjud bo'lgan ko'pchilik local minimumlar tufayli juda murakkab. Shuning uchun ham tarkibida 100-dan ortiq suv molekulasini, ligand molekulasini va makromolekulani mbirgalikda qo'shib hisoblaydigan MD hisoblashlari asosan superkompyuterlarda olib boriladi.

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

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

#### Sistema zaryadi va spin multipletligi

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

Sistema zaryadi deganda, ionlarning kation yoki anion ekanligini ifodalash. Masalan, ammoniy kationi “+1”, sulfat kislota anioni ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) “-2” bilan belgilanadi (10-jadval).

10-Jadval. Ionlarning zaryadini ifodalash

Ion	Zaryad (CHARGE)	Ion	Zaryad (CHARGE)
$\text{NH}_4^+$	+1	$\text{OH}^-$	-1
$\text{NH}_3$	0	$\text{Hal}^-$	-1
$\text{SO}_4^{-2}$	-2	$\text{C}_2\text{H}_5^+$	+1
$\text{HSO}_4^-$	-1	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	-1
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	-1	$\text{PO}_4$	+3

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

#### Geometriyani muqobillash algoritmlari

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

Muqobillash jarayonida oxirgi geometriyada atom koordinatalari dastlabkisidan farq qiladi.

11-Rasm. Suv molekulasi atomlarining (a) va muqobillashdan keying koordinatalari.

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

Muqobillashning asosiy maqsadi pootensial energetik sathda (PES) geometriyaning eng minimal (global minimum) holatini topishdan iborat.

Hisoblash a nuqtadan boshlansa, muqobillash local minimum holatida to'xtaydi. Undan tashqari yashirin minimum b nuqtalarda ham to'xtashi mumkin. Shuning uchun hisoblashlarda muqobillash algoritmini va muqobillash uchun RMS gradient normasi (GNorm) kattaligini tanlash muhim ahamiyat kasb qiladi.

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

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

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

Mopac qo'llanmasidan yoki sichqonchani A qismga olib boorish orqali quyidagilarni olish mumkin: SIGMA-Minimize gradients using SIGMA(SIGMA yordamida gradientni qisqartirish); EF- use EF routine for minimum seach (minimum holatni toppish uchun EF algoritmini qo'llash); NLLSQ-Minimize gradients using NLLSQ(NLLSQ yordamida gradientni qisqartirish); BFGS- use BFGS routine for minimum seach (minimum holatni toppish uchun BFGS algoritmini qo'llash). SIGMA-A. Komornicki va J.W.McIver tomonidan (1971 yilda) taklif qilingan muqobillash algoritmi. EF 1986 yilda J.Baker tomonidan o'tish holatini izlash algoritmi sifatida taklif qilingan. NLLSQ (Non-Linear Least Squares-chiziqli bo'lmagan eng kichik kvadrat) 1972 yilda R.H. Bartels tomonidan taklif qilingan algoritm. BFGS algoritmi uni yaratgan olimlar (Broyden –Fletcher-Goldfarb-Shanno) nomiga qoyilgan. Bu algoritm 1970 yilda yaratilgan. DFP (Davidon-Fletcher-Powell)-1959-1963 yillarda W.C. Davidon, R. Fletcher va M.J.D. Powell tomonidan taklif qilingan kvazinyuton usuliga asoslangan muqobillash algoritmi. Qolgan algoritmlar ham kvazinyuton usuliga asoslangan. WinMopac 7.21 usulida kalit

so'zlar qatorida algoritmlar ko'rsatilmagan holatlarda, ya'ni avtomatik muqobillash usuli sifatida BFGS tanlangan. Mopac 2012 dasturida esa EF algoritmi tanlangan.

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

Hyperchem yaratuvchilar tomonidan Polak-Ribiere algoritmi ushbu dasturlar majmuasidagi eng maqbul algoritmlar sifatida e'tirof etilgan. HyperChem dasturlar muqobillash aniqligi RMS (Root Mean Square- o'rtacha kvadratik farq) gradientiga bog'liq. RMS qanchalik kichik bo'lsa, hisoblash aniqligi shuncha yuqori bo'ladi. Odatda, RMS=0.01 olinadi. Sikllar soni muvofiqlash siklining sonini ifodalaydi. Muqobillashning oxiriga yetmasdan to'xtab qolmasligi uchun sikl sonini ko'proq (masalan, 1000) ko'rsatgan maqsadga muvofiqdir.

Firefly/Gamess majmuasida NR (Nyuton-Rafson), RFO, QA, GDIIS, SCHLEGEL va BFGS muqobillash algoritmlari mavjud. Muqobillash RUNTYP=OPTIMIZE kalit so'zi yopirdamida olib boriladi Firefly dasturida RMS gradient  $10^{-4}$  qilib kiritilgan. Uni OPTTOL kalit so'ziga  $10^{-5}$  yoki  $10^{-6}$  qilib kichiklashtirish (OPTTOL=0.00000001) mumkin.

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

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

Input fayl da kamchiliklar boimagan holatda Gaussian dasturidagi hisoblashlar berilgan RMS gradientga yetgandan keyin to'xtaydi.

Firefly/Gamess dasturining o'ziga xos xususiyatidan biri shundan iboratki,, input faylda kamchiliklar boisa, out fayl oxirida "CALCULATION TERMINATED ABNORMALLY" yozuvi keltiriladi. Kamchiliklar bo'lmagan

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

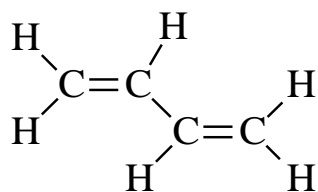
#### Yordamchi majmualar (interfeyslar).

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

#### Mopac Z-matritsasi

Z - matritsa - molekuladagi atomlarning ichki kordinatalarini empiricDe parametrlar (bog' uzunligi, valent burchak va torsion burchak) yordamida tartibli kiritilishidir. Mopac Z-matritsasi Mopac 2009 (2012), WinMopac 7.2 kvant- kimyoviy hisoblash dasturlarida hisoblash uchun modda tuzilishini kiritish usulidir.

Butadiene molekulasini uchun mopac z-matritsasini tuzamiz.

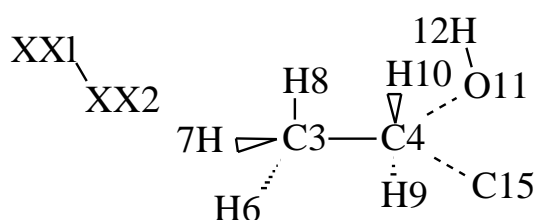


Uglerod atomlari quyidagicha raqamlangan holatlarda hisoblashlar noto'g'ri bajarilishi mumkin, sababi, hisoblash dasturi C3 atomi C1 atomi bilan bog'lanjganligini tushunmasdan C2 atomi bilan bog'lanjgan deb qaraydi:



Bog' uzunligi, valent va torsion burchaklar qiymatlaridan keyin 0 va 1 raqamlari qoyilgan ustun keltirilgan. 1-soni hisoblash jarayonida ushbu bog' uzunligi yoki burchakni optimizatsiya qilish kerakligini ko'rsatadi. 0-soni kiritilgan kattalikning o'zgartirilmashligini bildiradi, yani usha bog' yoki burchak optimizatsiya qilinmaydi. Hosil qilingan tekst fayl \*.zmt yoki \*.dat fayllari ko'rinishida saqlanishida saqlangandan keyin Mopac (Winmopac) o'qiydi.

Z-matritsani tuzishda "yasama" (dummy) atomlardan ham foydalanish mumkin. Yasama atom XX harflari bilan belgilanadi. Etilxloridning OH<sup>-</sup> anioni ta'sirida hosil bo'lgan o'tish holati uchun z-matritsa tuzamiz:



Z-matritsa tuzish uchun foydalanilgan geometriya (chapda) va Winmopac 7.21 dasturida z - matritsa asosida yaratilgan uch o'lchamli geometriya (o'ngda).

Yasama atomlarni xohlagan joyda qoyish mumkin. Yasama atomlarni 1 va 2 raqamlari bilan belgiladik. Birikma atomlar 3 sonidan boshlab tartibli ravishda raqamlanadi.

Metil va metilen guruh vodorod atomlarining torsion burchaklarini aniqlashni C1-C2-C3(H<sub>3</sub>) va C1-C2-C3(H<sub>2</sub>)-C4 misollarida qaraymiz.

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

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

Metil guruhining oxirgi, H6 atomini qo'shishda torsion burchak 240<sup>0</sup> yani 120<sup>0</sup> deb olinadi.

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

C1-C2-C3-C4 bir tekislikda yotgan deb tasavvur qilgan holda, C3 atomiga 2- ta H atomini kiritamiz. H4 atomini kiritishda ham C1-C2-C3-H4 torsion burchak  $120^\circ$  belgilanadi. H5 atomini kiritishda esa  $240^\circ$  ( $-120^\circ$ ) tanlanadi. Toyingan uglevodorodlarda valent burchak  $109^\circ - 110^\circ$  deb olinadi.

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

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

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

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

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

MaSK interfeysi Gamess dasturi uchun birikma geometriyasini chizish yo'li bilan input fayl tuzish imkoniyatiga ega. Yuklab olish va o'rnatish



mumkin\* (*bepul*). Birikma geometriyasini chizish uchun avvalo “++” (Add atoms or groups of atoms) belgi va kerakli atom tanlanadi. Keyingi atom tanlangandan keyin “++” oldingi atom ustiga bosiladi va dastuming o’zi kimyoviy bog’ hosil qiladi. Masalan, “++” bilan H atomi tanlanib, oldingi C atomi ustiga bosilsa C-H bog’i hosil bo’ladi. Shu amal yana takrorlansa H-C-H guruhini hosil qiladi.

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

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

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

Birikma geometriyasi chizilayotganda boglangan atomlar ketma-ketligi saqlanishi kerak. Hisoblash jarayonlari visuallashtirilgan majmualarda notartib holatda chizilgan struktura normal optimizatsiya qilinishi mumkin. Lekin, Gamess, Gaussian kabi dasturlarda noempirik hisoblashlarda xatoliklarga yo’l qoyilishi mumkin.

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

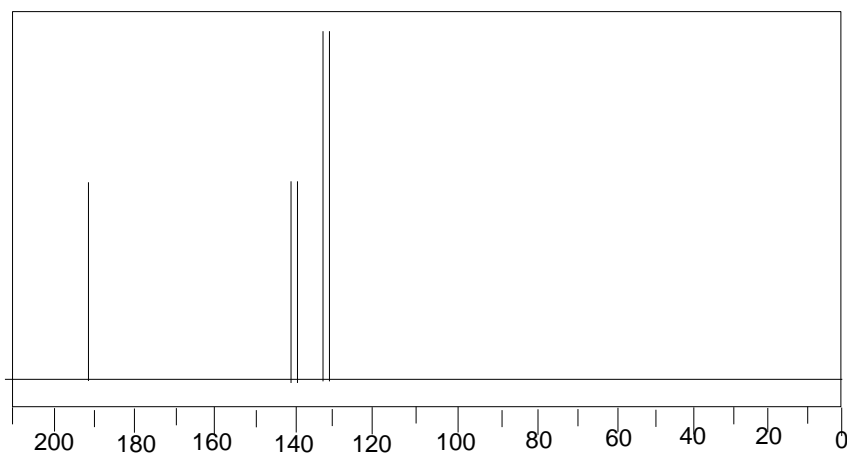
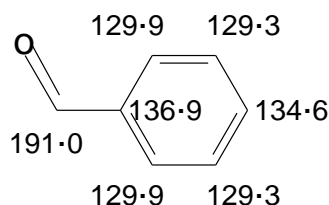
Umuman olganda, **ChemOffice** keng imkoniyatga ega, kimyogarlarga to’liq ko’makchi vazifasini o’tay oladigan dastur (*pullik*).

ChemOffice dasturi quyidagi tarkibiy qismlardan iborat:

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

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

Birikmalarning nazariy PMR va  $^{13}\text{C}$  YamR spektrlarini ko'rish mumkin.



14-Rasm. Benzaldegid  $^{13}\text{C}$  YamR spektri.

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

Chem 3D-ko'pgina dasturlar uchun interfeys vazifasini o'taydi.

Yana shuningdek, Chem 3D-da birikma uchun 50-dan ortiq deskriptorlarni hisoblash mumkin.

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

**HyperChem** dasturlar majmuasida, xuddi Avogadro dasturidek, "Draw" vusiiasiuan iu\_yuaiainu unnvinct suuMuiasim va uni Mopac hamda boshqa kvant-kimyoviy hisoblash usullari uchun input fayllar tayyorlash mumkin.

HyperChemda birikmalarni molekulyar mexanika, yarim Llempirik, noempirik hamda DFT usullari bilan hisob-kitoblar qilish mumkin. Infraqizil va ultrabinafsha spektrlarini hisoblash mumkin.

### **1.5 Kimyoda qo'llaniladigan hisoblash majmualari**

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

GAMESS (General Atomic and Molecular Elektronik Structure System) Gordon guruhi tomonidan yaratilgan kvant-kimyoviy hisoblash majmuasi sanaladi. Uning PC/GAMESS varianti A. Granovski tomonidan Windows uchun modifikatsiya qilingan. Ushbu variant 2009 yildan boshlab Firefly deb nomlanmoqda. U bir necha yarim empirik va noempirik hisoblash usullarini o'z ichiga olgan. Yana shuningdek, DFT, MP2-4 hisoblashlarini amalga oshirish mumkin. UB- va IQ- spektrlarini DFT va noempirik usullarda hisoblash mumkin.

Ham yarim empirik ham noempirik, yana shuningdek molekulyar mexanika usullarida hisob-kitob o'tkazish imkoniyatini beruvchi majmualardan biri HyperChem hisoblanadi. GAUSSIAN va GAMESS dasturlaridan farqli ravishda hisoblanishi kerak bo'lgan birikmaning geometriyasi xuddi qalam bilan chizilgandek hosil qilinadi va hisoblashlami bevosita kuzatib turish imkoniyati mavjud, >ani vizualizatsiya qilingan. HyperChem dasturiga MM+, AMBER,

BIO+ va OPLS MM usullari kiritilgan. Yarim empirik usullarining qariyb hammasi kirgan:

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

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

Yarim empirik hisoblashlar uchun mo'ljallangan, keng tarqalgan majmualardan biri MOPAC sanaladi. J. Styuart (J. Stewart) 1981 yildan boshlab uni yaratishni boshlagan, lekin birinchi varianti 1989 yilda yaratildi. 1989-2000 yillar mobaynida kimyoning barcha muammolarini yechishga bag'ishlangan ilmiy maqolalar turli xil nashrlarda chop etildi. Ilk variantlarida (Mopac6 va Mopac7) MINDO/3, MNDO, AMI va PM3 usullari kiritilgan edi. Bugungi kundagi oxirgi versiyasi MOPAC2012 dasturida MINDO/3, MNDO, AMI, PM3, RM1, PM6 va PM7 yarim empirik usullari mujassam.

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

*Zichlik taqsimoti tahlili (ZTT)* -bu molekula yadrosi atrofidagi elektron zichlik yoki taqsimlanishni tavsiflash to'lqin funksiyasi va u bilan bog'liq bo'lgan boshqa axborotlarning matematik usulda ifodalanishi hisoblanadi.

Atom qobiqlari tavsiflari bevosita tajriba yo'li bilan kuzatilishi mumkin emas, chunki bu tafsiflar takrorlanmas ko'rinishda o'ziga xoslikka ega bo'lib, har qanday turdagi fizik tavsiflar orqali aks ettirish imkonini bermaydi. Ma'lumki, atom musbat zaryadga ega bo'lgan yadro va uning atrofida elektron qobiqlar boylab joylashgan manfiy zaryadga ega elektronlardan tashkil topgan bo'lib, bu tavsiflar har bir atomda o'ziga xos farqlanishlami belgilab beradi.

Biroq, zich holatdagi elektron qobiqlarning yadroga tortilib turish tavsiflari haqidagi tushuncha bu holatda zichlik boyicha elektronlarning taqsimlanish qonuniyatlarini batafsil tushuntirib berish imkoniyatini bermaydi. Bunda elektronlarning yadro atrofida joylashishi barqaror holatdagi son bilan ifodalash mumkin bo'lgan qiymatga ega bo'lmasdan, balki vaqt ulushlari davomida yadrodan ma'lum bir masofada joylashish holatida bo'lishi qayd qilinadi. Garchi, bu su'niy holatda tasavvur qilingan manzarani ifodalab molekulyar darajadagi o'zaro ta'sirlashishlarda nukleofil yoki elektrofil ta'sirlashishlarga moyillik xususiyatlarini tavsiflashda samarali ko'rinishda, holatni oldindan baholash imkonini beradi. Bu tavsiflar kimyogar uchun ion yoki kovalent tabiatga ega qutblanishlar, bog'lanishlar va hokazo holatlarni oydinlashtirish imkonini beradi.

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

Ayrim kamchiliklarga qaramasdan, Malliken boyicha zaryad hisobi juda keng ommalashgan. Ehtimol, ushbu usulning keng ommalashishining eng asosiy sabablaridan biri- ushbu usulning oson tushinilishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Bu holat albatta, katta darajada afzallikni belgilab beradi, chunki zichlik taqsimoti tahlili ko'pgina holatlarda kimyo yo'nalishida amalga oshiriluvchi tajriba natijalarini miqdoriy jihatdan oldindan aytib berish maqsadlarida ham foydalaniladi. Qayd qilib o'tish kerakki, hozirgi vaqtda mavjud bo'lgan adabiyot ma'lumotlari tarkibida Malliken ZTT ikki xil nuqtai nazardan tavsiflanishi kuzatiladi. Bu holatdagi farqlanishlar asosan turli xil dasturiy paketlardan foydalanilganda tahlillarning turli xilda aks ettirilishi va

ularning turli xilda nomlanishi asosida kelib chiqadi. Shuning uchun Malliken . boyicha atom zaryadini yarim empirik PM3 va noempirik usullarda qarab chiqamiz.

### Lauvdin zichlik taqsimoti tahlili.

Lauvdin ZTT sxemasi Malliken tomonidan ishlab chiqilgan zichlik taqsimotini tadbiq qilish mumkin bo'lmagan orbitallarni tavsiflash uchun foydalaniladi. Ushbu ZTT dastlab, orthogonal jamlama asosida atom orbitallarini tavsiflash va ushbu asosda to'lqin funksiyalari haqida yangi tasavvurlarni hosil qilishni nazarda tutadi. Lauvdin ZTT usuli nisbatan amaliyotda kam qo'llaniladi, chunki bu tahlil usuli orthogonal holatni yuzaga keltirishda nisbatan ko'p sondagi hisoblashlar amalga oshirilishini talab qiladi, shuningdek bu sxema mavjud dasturiy paketlarga kam darajada moslashtirilishi qayd qilinadi. Firefly dasturi Lauvdin boyicha atom zaryadini hisoblash imkoniyatini beradi.

#### *Tabiiy bog' tartibi tahlili (NBO ~ Natural bond order analysis)*

NBO usuli bir butun umumiylikdagi tahlillar jamlamasini o'z ichiga oladi. Ulardan biri - tabiiy zichlik taqsimoti tahlili usuli (NPA - *Natural population analysis*) bo'lib, har bir atomda qancha sondagi elektronlar joylashishi %

mo'ljallanganligini, yani elektronlar zichlik qiymati bandligini aniqlashda ishlatiladi. Ayrim tadqiqotchilar tomonidan NBO va NPA usullari birgalikda, navbat bilan qo'llanilishi maqsadga muvofiq deb hisoblaniladi. Shu bilan birgalikda, molekulyar orbitallarni tavsiflashda NBO usulidan foydalaniladi.

Tabiiy orbitalar tushunchasi - bu birinchi tartibdagi zichlik matritsasining qisqartirilgan shakli tavsiflarini ifodalab beradi. Bu usullar orthogonal tavsiflar bilan cheklanadi. Elektron zichlikni lokallashtirish ishlari ketma-ketligi atom tarkibidagi ikkita elektronga ega bo'lgan holatni tavsiflashga tadbiq qilinadi. Bu ko'rinishdagi holatlarda butun atom boylab umumlashtirib chiqilishi nazarda tutiladi. Atom yadrosi va uning atrofidagi qobiqlar boyicha tavsiflar o'zaro tortishish va itarilish kuchlari amal qilinishini ko'rsatdi. Shuningdek, atom elektron qobiqlarida elektronlarning joylashish zichlik taqsimotini

tavsiflashda qarama- qarshi spinlarga ega orbitallarning elektronlar bilan bandligi masalasini qarab chiqishda nisbatan oddiy ko'rinishdagi Lyuis modelidan ham foydalaniladi. Bu usulning ko'pgina mavjud dasturiy paketlar bilan mos tushishi qayd qilinadi.

Molekula tarkibidagi atomlar (AIM - Atoms in molecules). Molekula tarkibidagi barcha atomlarning elektron zichligini kompleks holatda tahlil qilishda umumiy bog'liqligi usulidan foydalanib, bu usul - *molekula tarkibidagi atomlar usuli deb nomlanadi*. AIM usuli eng avvalo, uzluksizlikdagi elektron zichlik taqsimlanishini tavsiflash uchun qo'llaniladi. Bunda Laplas elektron zichlik qoidasi va gradient qiymati tadqiqi qilinishi asosida tahlil amalga oshiriladi. AIM usuli o'z tarkibiga ko'p sondagi grafik tahlil usullari va zichlik taqsimoti usullarini qamrab oladi. Bu jarayonda birinchi qadam - to'liq holatdagi elektron zichlikni o'rganishdan tashkil topgan bo'lib, har bir joylashish holati markazidagi o'rtacha nuqta qiymati aniqlanadi. Bu ko'rinishdagi minimum nuqta zichlik chizig'i boylab atomlarni o'zaro birlashtiruvchi soha hisoblanadi. Bu nuqtadan barcha ko'rsatilgan yo'nalishlar boylab yo'nalgan gradient vektorlari, ushbu nuqtaga deyarli perpendikulyar holatda joylashib, atomlarning o'zaro bog'lanishlari sohalarini yuzaga teltiradi. Gradient vektori yadro atrofida uch o'lchamli holatda joylashgan yuzani tavsiflab beradi. Ushbu sohada joylashgan atomlar soni umumlashtirilgan holatda, atomning zichlik taqsimoti qiymati aniqlanadi. Elektron zichlik qiymati asosida atomning tavsiflari ishlab chiqilishi mumkin. AIM usuli sxemasi ayrim boshqa turdagi sxemalardan foydalanish imkoni mavjud bo'lmagan holatlarda muvafaqqiyatli qo'llanilishi qayd qilinadi. Afsuski, bu usulda zichlik qiymatining yuza maydon qiymatlari asosida aniqlanishi maqsadga muvofiq kelmaydi. Masalan, Li va Na qatoridagi element atomlarini tavsiflashda AIM usuli aniq farqlanishlarni belgilab bermaydi. Ushbu ko'rinishda, bu usul ayrimholatlarda kutilgan natijani bermaydi.

*Elektrostatik ta'sirlashishlarga —molekulyar elektrostatik ta'sirlashuvlar (MEP)*. O'zaro elektrostatik ta'sirlashishlar qiymati elektrostatik potensial

asosida hisoblaniladi. Elektrostatik potensial qiymati odatda, molekula atrofidagi yuza boylab hisoblaniladi. Bunda ushbu qiymat egri chizig'iga muvofiq holatda yadro atrofidagi zichlik qiymati aniqlanadi. Formamid molekulasidagi kontur chiziqlar protonlanish kislorod atomiga borishini ko'rsatmoqda

Elektrostatik ta'sirlashishlar usuli molekulyar mexanika sohasida yaqinlashtirilgan hisoblashlarda ko'p ishlatiladi. Bir qator elektrostatik hisoblash usullari ishlab chiqilgan. Jumladan, *Merz- Singh - Kollman (MK)*, *Chelp*, *ChelpG* algoritmlaridan foydalaniladi. Eng keng qo'llaniluvchi elektrostatik ta'sirlashishlar usuli boyicha hisoblash sxemasi - bu *ChelpG usuli* hisoblanadi. Bu usul ayniqsa, molekulyar mexanikada samarali qo'llaniladi.

#### Zaryad taqsimoti va YamR.

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

Ma'lumki,  $^1\text{H}$  va  $^{13}\text{C}$  YAMP signallari mos ravishda 0-10 hamda 0-250 million ulushi (m.u.) oralig'ida kuzatilishi ko'pgina omillarga bog'liq:

- Atomlardagi elektron zichlik (Qo'shni guruhlar ta'siri)



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

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

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

#### Birikmalarning YamR-spektrlarini o'rganish.

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

Gaussian dasturida birikmalarning kimyoviy siljishlarini (ekranlanish kattaligini - magnetic shielding tensor) o'rganish uchun NMR (Nuclear Magnetic Resonance) kalit so'zi kiritiladi. Undan tashqari, YamR spektrni hisoblash usuli

sifatida GIAO, CSGT, IGAIM yoki SingleOrigin usullaridan birini tanlash mumkin (#NMR=GIAO B3LYP/6-31G). #NMR=all belgilansa SingleOrigin, IGAIM va CSGT usullari bilan ekranlanish kattaligi hisoblanadi. Olingan natijalar Gaussveiw dasturida standart birikma ( $^1\text{H}$  va  $^{13}\text{C}$  uchun TMS) ekranlanish kattaligi bilan solishtirish orqali YamR spektrlar vizualizatsiya qilinishi mumkin.

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

#### IQ-spektrlar hisobi.

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

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

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

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

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

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

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

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

### **I-bob bo'yicha xulosa**

Ma'lumki, informasion texnologiyalar rivojlanishi bilan kimyoda qo'llaniladigan hisoblash usullari hamda majmualari sifat va miqdor jihatdan jadal rivojlanmoqda. Yana shuningdek, hisoblash majmualarida birikmalarning elektron tuzilishini va geometrik xarakteristikalarini ifodalash maqsadida besh mingdan ortiq nazariy parametrlar (deskriptorlar, ko'rsatkichlar) aniqlangan. Yaratilgan deskriptorlar birikmalarning reaksiyon qobiliyati, fizik-kimyoviy

xarakteristikalarini va biologik faolliklarini matematik modellashtirishda, ya'ni miqdoriy jihatdan baholovchi matematik tenglamalar (modellar) tuzishda keng qo'llanilmoqda. Deskriptorlar orasida elektron tuzilishni ifodalovchi parametrlar muhim ahamiyat kasb qiladi. Sababi, birikmalarning kimyoviy, biologik va spektral xususiyatlarining nomoyon bo'lishida moddalarning elektron tuzilishi muhim rol o'ynaydi. Birikmalarning elektron tuzilishlarini Fotoelektron-, YAMR-, IQ- va UB-spektroskopiyalar usullari yordamida eksperimental o'rganish mumkin. Shuning uchun ham ayrim adabiyotlarda ushbu fizik tadqiqot usullari va kvant-kimyoning "eksperimental usullari" deb nomlangan. Ular kvant-kimyoviy hisoblash usullarini baholash uchun mezon vazifasini o'taydi.

## II. TAJRIBA QISM

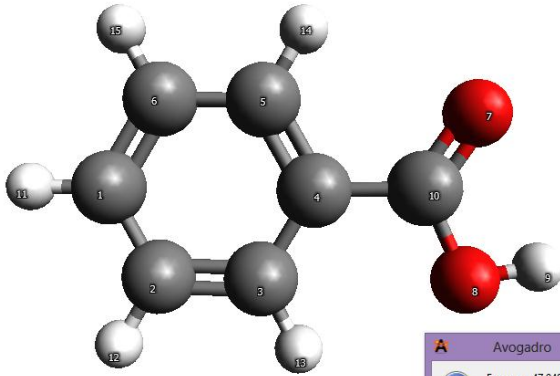
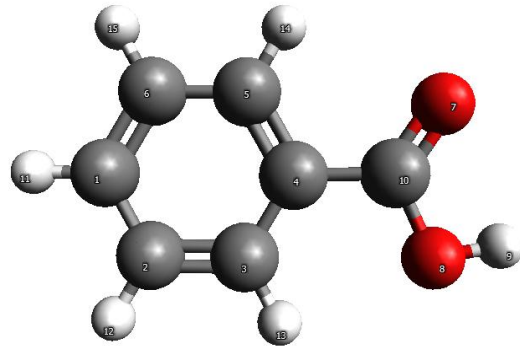
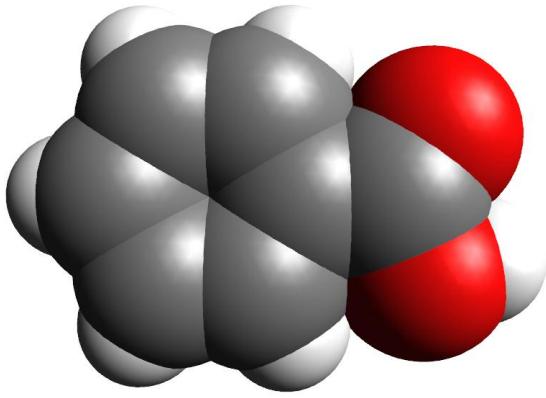
### 2.1. Turli hisoblash usullaridan foydalanish.

Turli birikmalarni tuzilishini shuningdek geometriyalari avvalo ChemOffice ultra programmasida ikki o'lchamli ko'rinishda chizib olindi, ChemOffice ultra programmasining imkoniyatlaridan foydalangan holda birikmalar geometriyalari ikki o'lchamdan uch o'lchamga o'tqazildi va Hyperchem programmasi ochadigan formatda saqlandi.

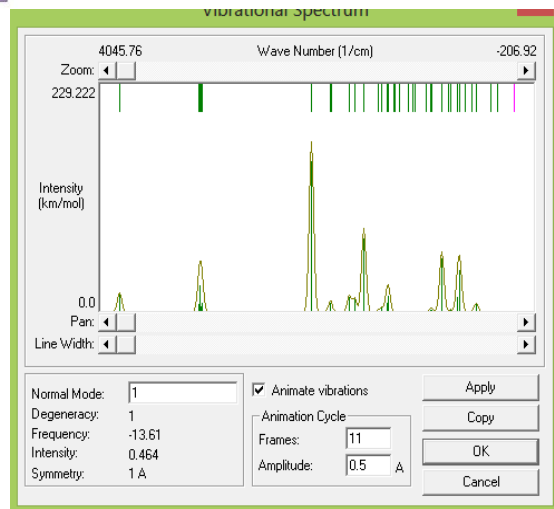
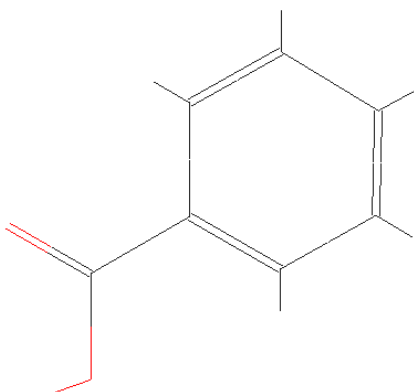
Hyperchem programmasida mavjud bo'lgan molekulyar mexanika (MM) usullaridan biri MM+ birikmalarning dastlabki geometriyalarini optimizasiya (muqobillash) jarayonida qo'llanildi, MM usullari yarim-empirik va noempirik usullardan farqli ravishda har qanday holatda joylashgan N, S va boshqa atomlarni empirik parametrlar (bog' uzunligi, valent va torsion burchak) asosida normal holatga tezkor ravishda olib keladi, Optimizasiya qilish jarayonida ancha aniqlikni talab qiladigan gradiyent - RMS gradiyent 0,01 deb tanlandi, MM+ usulida muqobillangan geometriyalar Z-matrisa (\*.zmt) ko'rinishida saqlandi.

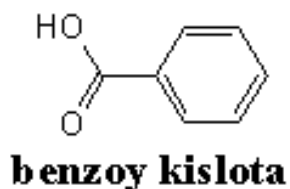
Keyingi bosqichdagi hisoblashlar, ya'ni yarim-empirik hisoblashlar MOPAC-2012[24] programmasida o'tqazildi, O'rganilgan birikmalarning har biri yarim-empirik usullarining eng oxirgi yaratilgan, yuqori darajada parametrlangan RM1[19], PM6[20] va PM7[21] metodlarini qo'llagan holda optimizasiya qilindi.

Noempirik hisoblashlar, ya'ni o'rganilgan birikmalarning geometriyalarini optimizasiya qilish jarayonlari Firefly 8,0,1 (oldingi PC Gamess) programmasida RHF/6-31G(d,p) bazis to'plamida amalga oshirildi. Optimizasiya qilish vaqti zamonaviy shaxsiy kompyuterlarda (hp/i5) bir haftagacha davom etdi. O'rganilgan birikmalarning input fayllari (\*.inp) MaSK, Winmostar va Chemcraft interfeyslari yordamida hosil qilindi, Hisoblash natijalarini vizuallashtirishda ham ushbu interfeyslardan foydalanildi.



Avogadro  
 Energy = 47,9483 kJ/mol  
 OK



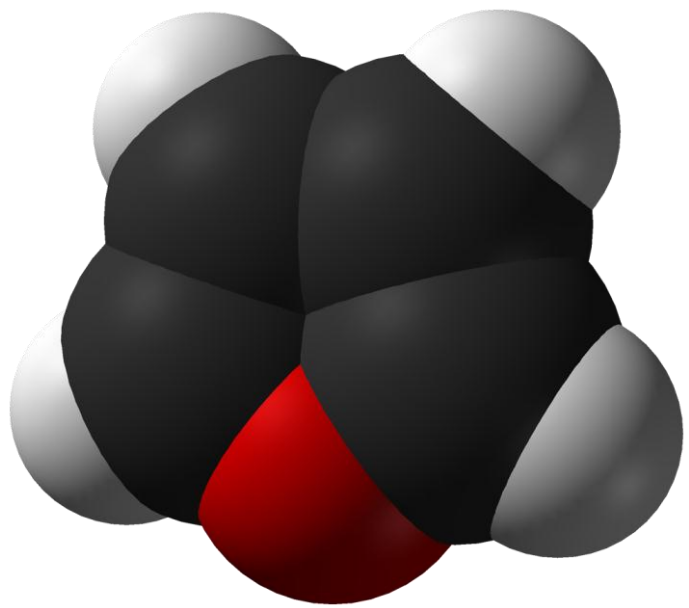
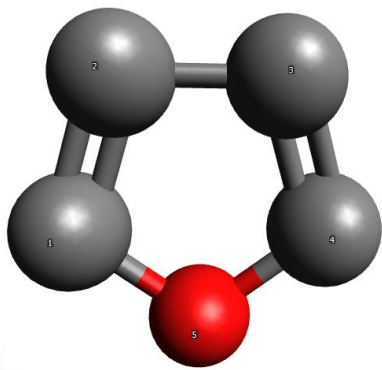
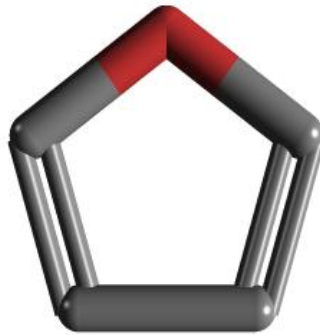


Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 531,95 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 355,17 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 751,38 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 46,28 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 343,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: -223,44 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: 1,86
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 32,09 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: 5,35
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form: -301,55 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 1,885
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 3,3412
<input type="button" value="Paste"/> <input type="button" value="Report"/>	

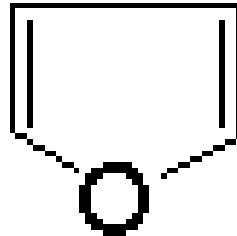
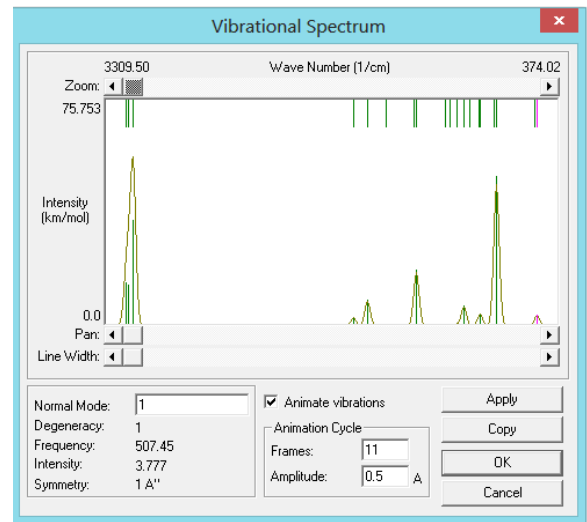
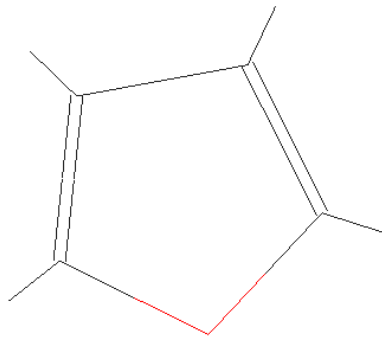
## 2.2. Birikmalarning tuzilishini o'rganish.

Benzoyl kislotasini turli xil kattaliklarini tuzilish formulalarini Avagadro, Mask, Ximoffis, Giperxim majmualarida turli fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlandi. Avagadro majmuasidan foydalanib benzoyl kislota, furfuro, pirrol va tiofenlarning fazoda joylashish formulasi, Mask majmuasidan foydalanib benzoyl kislota, furfuro, pirrol va tiofenlarning fizik-kimyoviy kattaliklari, Ximoffis majmuasidan foydalanib benzoyl kislota, furfuro, pirrol va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektri, Giperxim majmuasidan foydalanib benzoyl kislotasining turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o'rganildi.

Furan birikmasining turli xil kattaliklarini tuzilish formulalarini Avagadro, Mask, Ximoffis, Giperxim majmualarida turli fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlandi. Avagadro majmuasidan foydalanib benzoyl kislota, furfuro, pirrol va tiofenlarning fazoda joylashish formulasi, Mask majmuasidan foydalanib benzoyl kislota, furfuro, pirrol va tiofenlarning fizik-kimyoviy kattaliklari, Ximoffis majmuasidan foydalanib benzoyl kislota, furfuro, pirrol va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektri, Giperxim majmuasidan foydalanib benzoyl kislotasining turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o'rganildi.





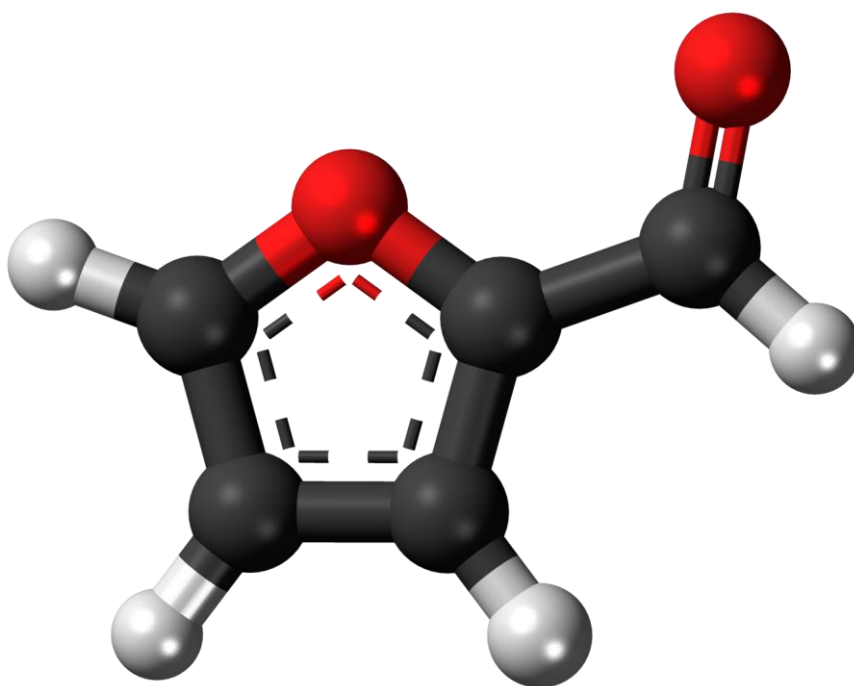


**furan**

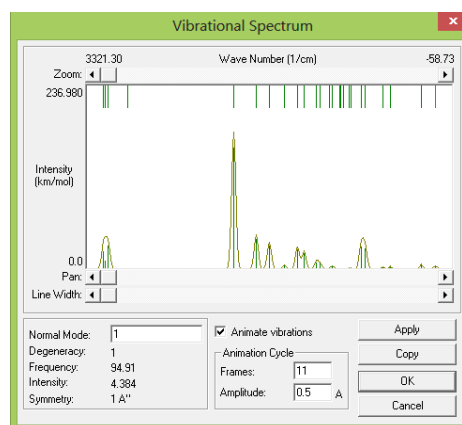
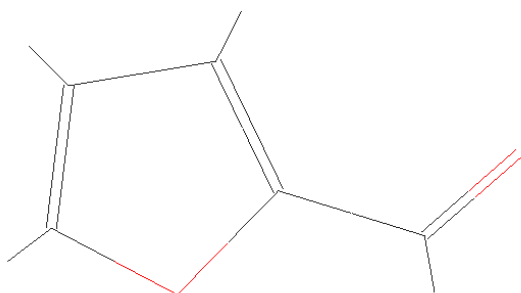
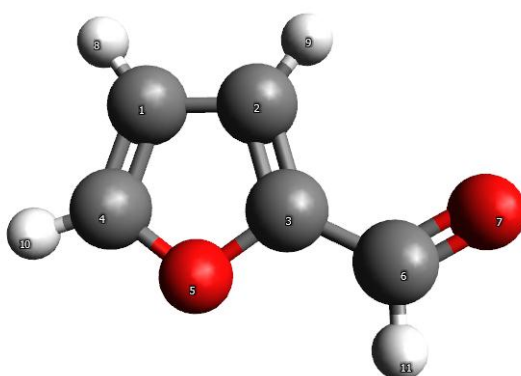
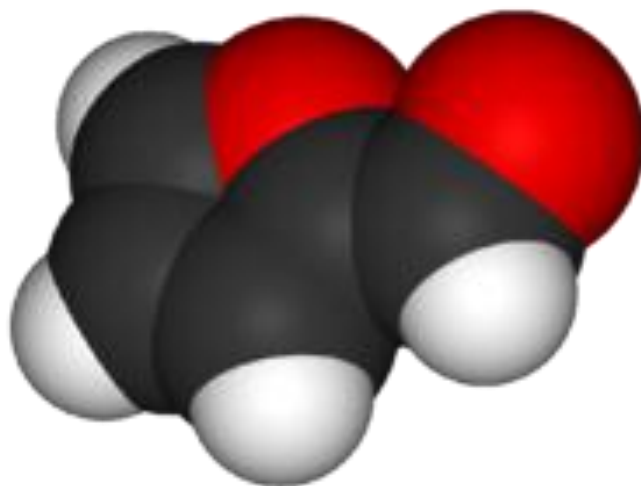
Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 363,49 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 185,32 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 594,58 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 51,24 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 242,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: -2,82 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: 1,08
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 25,21 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: -0,1
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form: -88,31 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 1.137
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 2.4213

Paste Report

Aldegid birikmalar qatoriga kirivchi furfuroolning ham turli xil kattaliklari shuningdek molekulasining tuzilishi hamda muqobil (optimal) tuzilishi aniqlandi. Hyperchem programmasida mavjud bo'lgan molekulyar mexanika (MM) usullaridan biri MM+ birikmalarning dastlabki geometriyalarini optimizatsiya (muqobillash) jarayonida qo'llanildi, MM usullari yarim-empirik va noempirik usullardan farqli ravishda har qanday holatda joylashgan N, S va boshqa atomlarni empirik parametrlar (bog' uzunligi, valent va torsion burchaklari) asosida normal holatga olib kelindi.

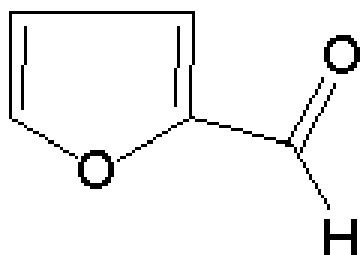


Olingan ma'lumotlar asosida tajribada aniqlangan va kvant-kimyoviy hisoblash majmualari orqali olingan ma'lumotlar taqqoslash hamda solishtirish aniqlangan ba'zi bir noaniqliklar mavjud bo'lganda esa ularni qayta hisoblash hamda ikkilamchi eksperimentlar quyish lozim bo'ladi.



Giperxim majmuasidan foydalanib furfurolni turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektri o'rganildi.

Moddalarning turli geometrik kattaliklarini aniqlashda barcha moddalarda Mask hamda Avagodra majmualaridan foydalanildi va ularda muqobillashtirib (optimizasiya) olindi.



**furfurol**

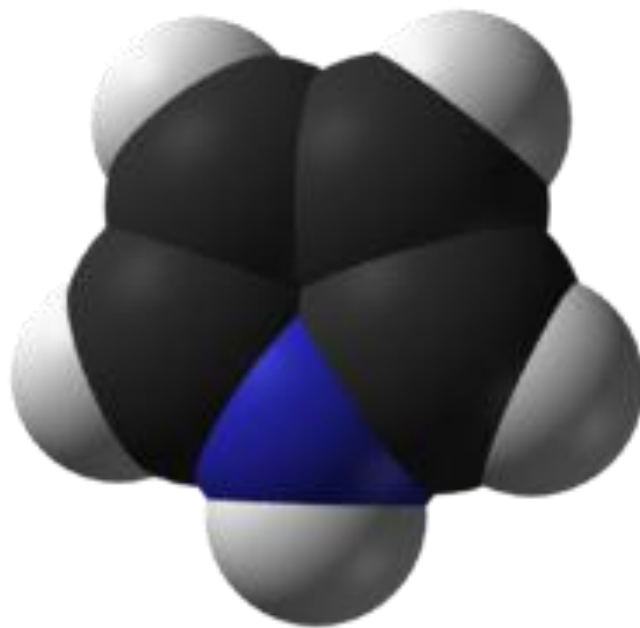
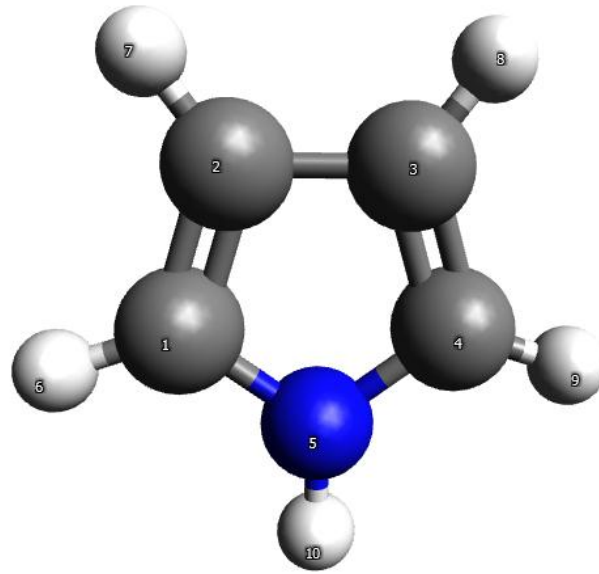
Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 440,01 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 251,11 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 678,15 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 48,63 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 315,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: -103,55 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: -0,29
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 31,49 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: 3,13
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form: -206 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 0,36
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 2,9968

Paste Report

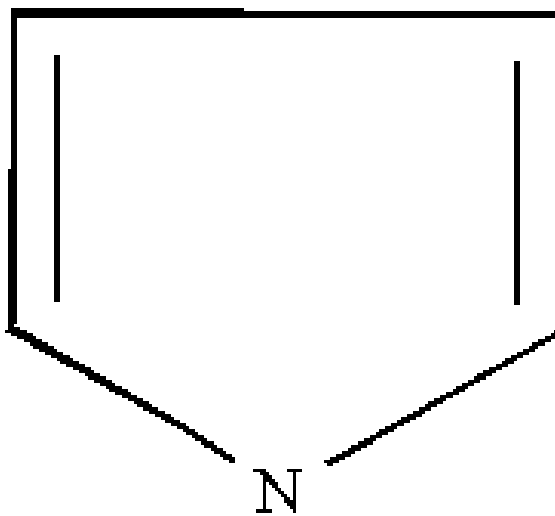
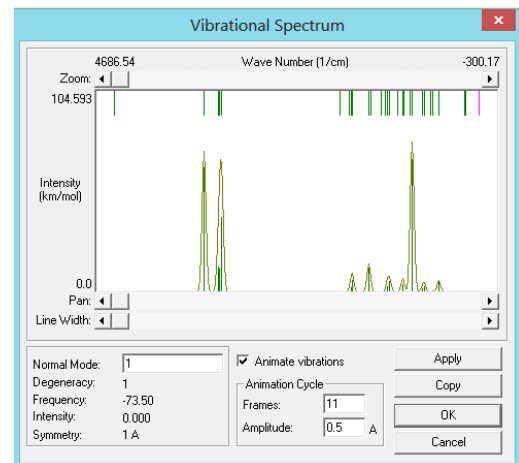
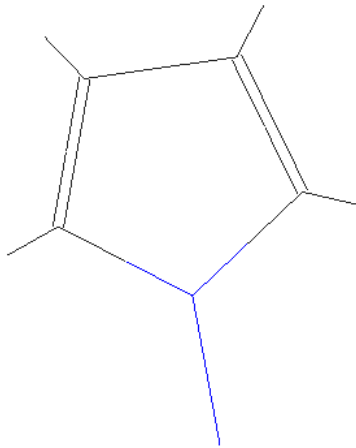
Kimyoviy birikmalar ichida geterohalqali birikmalar alohida o‘rin tutadi. Ularning kimyoviy tuzilish o‘rganish ularda “farmakofor” guruhlarining mavjudligini ko‘rsatadi.

Giperxim majmuasidan foydalanib tiofenni turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o‘rganildi.

Olingan ma’lumotlar asosida tajribada aniqlangan va kvant-kimyoviy hisoblash majmualari orqali olingan ma’lumotlar taqqoslash hamda solishtirildi.



Pirrolning turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektr Giperxim majmuasidan foydalanib IQ-spektrini oʻrganildi.



**pirrol**

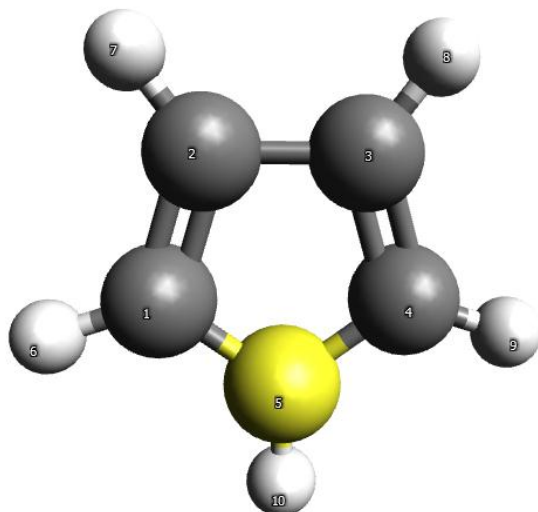
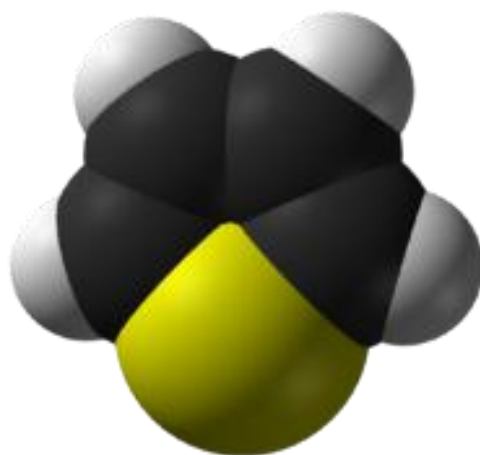
Chemical Properties window showing various physical and chemical data for pyrrole. The data is as follows:

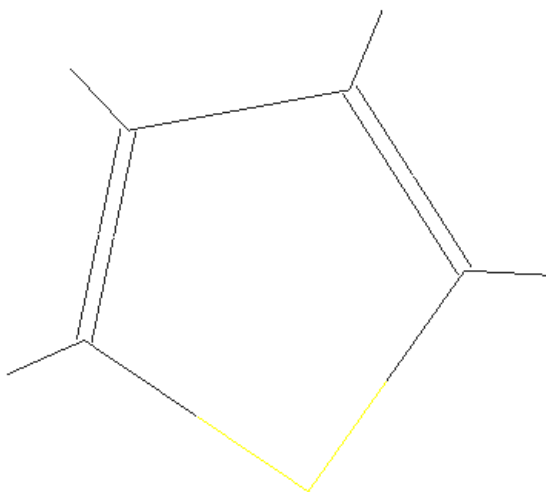
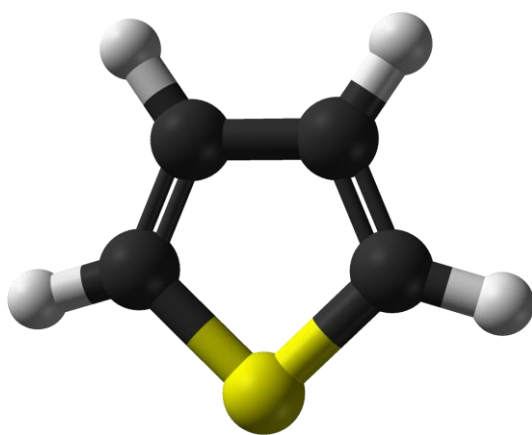
Property	Value
Boiling Point	412,24 [K]
Melting Point	271,53 [K]
Critical Temp	670,65 [K]
Critical Pres	48,63 [Bar]
Critical Vol	306,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
Gibbs Energy	167,33 [kJ/mol]
Log P	1,1
MR	33,07 [cm <sup>3</sup> /mol]
Henry's Law	0
Heat of Form	54,7 [kJ/mol]
CLogP	1.58
CMR	3.012

Buttons for Paste and Report are located at the bottom of the window.

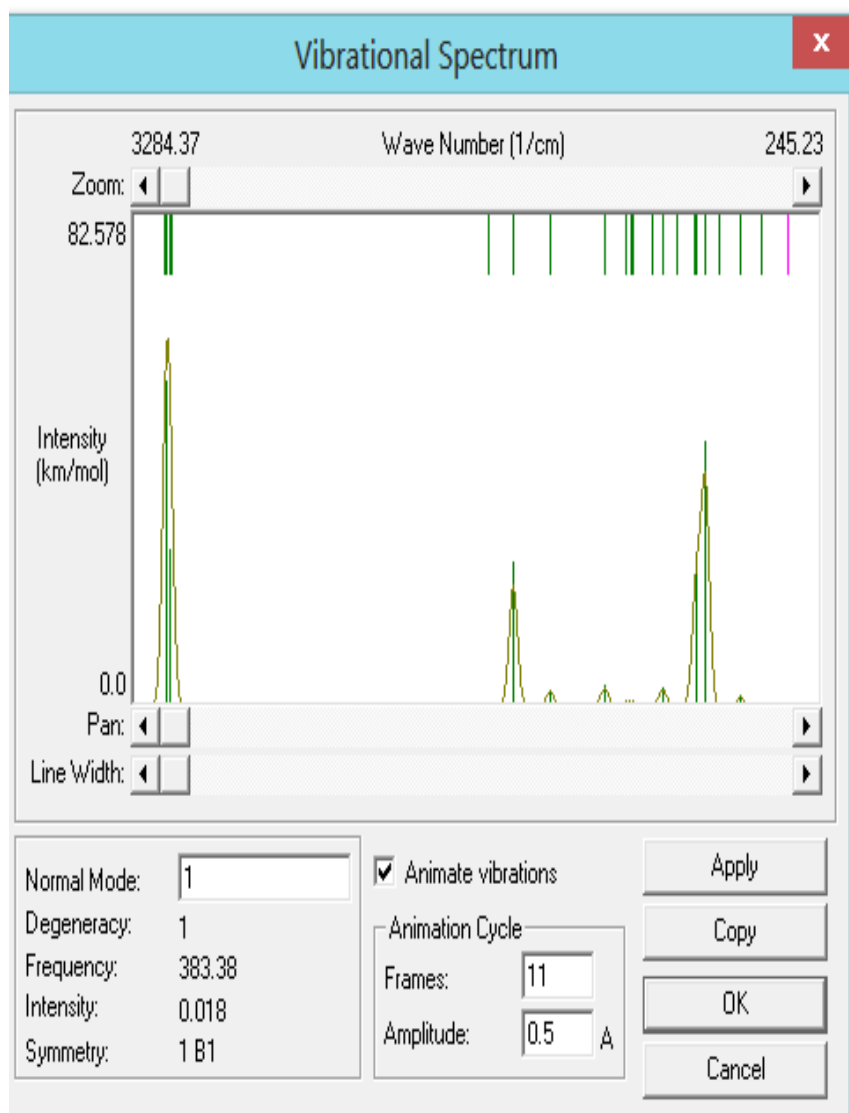
Tiofen o'z tuzilishiga ko'ra pirrol hamda furanga nisbatan elektromanfiyligi kichik oltingugurt atomi saqlashi, bu esa uning ko'pgina birikmalarida bir qancha biologik faollikni namoyon qilishi kuzatilgan.

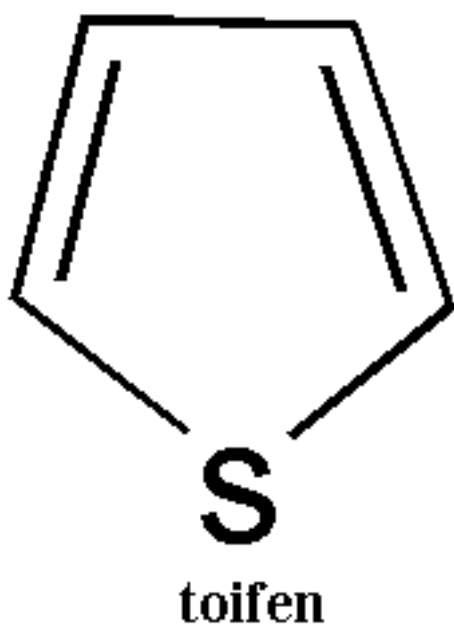
Moddalarning turli geometrik kattaliklarini aniqlashda barcha moddalarda Mask hamda Avagodra majmualaridan foydalanildi va ularda muqobillashtirildi.





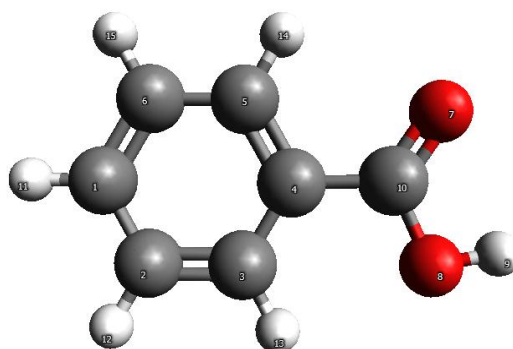
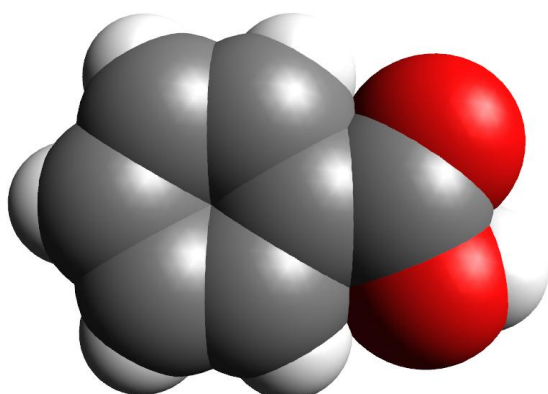






Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 332,27 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 162,27 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 549,11 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 50,09 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 229,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: 95,4 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: 1,45
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 25,72 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: -0,41
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Fom: 49,85 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 1.788
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 2.4977

Paste Report



## II-bob bo'yicha xulosa

Hyperchem programmasida mavjud bo'lgan molekulyar mexanika (MM) usullaridan biri MM+ birikmalarning dastlabki geometriyalarini optimizatsiya (muqobillash) jarayonida qo'llanildi, MM usullari yarim-empirik va noempirik usullardan farqli ravishda har qanday holatda joylashgan N, S va boshqa atomlarni empirik parametrlar (bog' uzunligi, valent va torsion burchak) asosida normal holatga tezkor ravishda olib keladi, Optimizatsiya qilish jarayonida ancha

aniqlikni talab qiladigan gradiyent - RMS gradiyent 0,01 deb tanlandi, MM+ usulida muqobillangan geometriyalar Z-matrisa (\*.zmt) ko‘rinishida saqlandi.

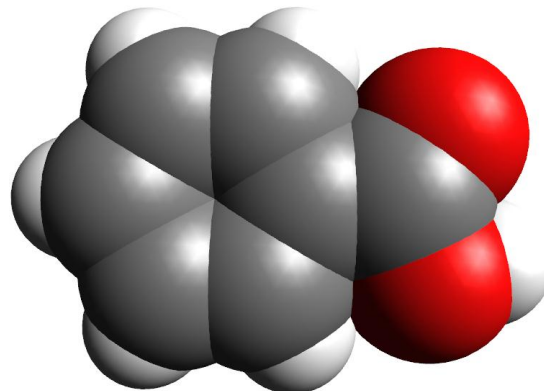
Keyingi bosqichdagi hisoblashlar, ya’ni yarim-empirik hisoblashlar MOPAC-2012[24] programmasida o‘tqazildi, O‘rganilgan birikmalarning har biri yarim-empirik usullarining eng oxirgi yaratilgan, yuqori darajada parametrlangan RM1[19], PM6[20] va PM7[21] metodlarini qo‘llagan holda optimizasiya qilindi.

Noempirik hisoblashlar, ya’ni o‘rganilgan birikmalarning geometriyalarini optimizasiya qilish jarayonlari Firefly 8,0,1 (oldingi PC Gamess) programmasida RHF/6-31G(d,p) bazis to‘plamida amalga oshirildi. Optimizasiya qilish vaqti zamonaviy shaxsiy kompyuterlarda (hp/i5) bir haftagacha davom etdi. O‘rganilgan birikmalarning input fayllari (\*.inp) MaSK, Winmostar va Chemcraft interfeyslari yordamida hosil qilindi, Hisoblash natijalarini vizuallashtirishda ham ushbu interfeyslardan foydalanildi.

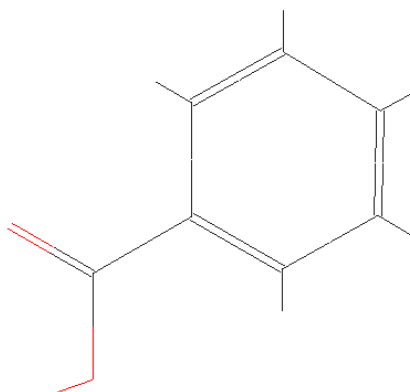
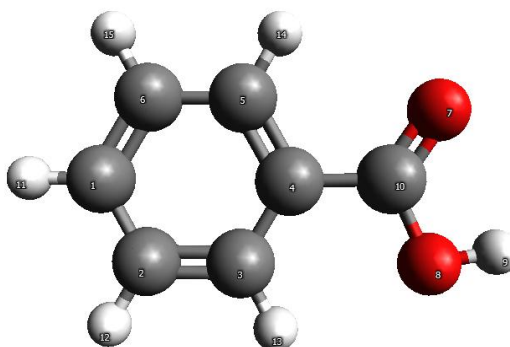
### III-BOB. NATIJALAR VA ULARNING MUHOKAMASI

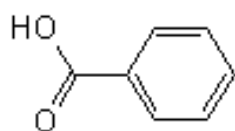
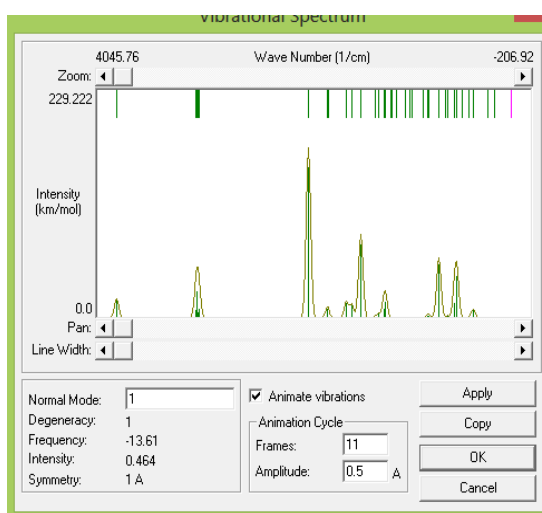
#### 1. Benzoy kislotasining kvant-kimyoviy hisoblari.

Hozirgi paytda eng ko‘p ishlatilayotgan kimyoviy birikmalardan biri – benzoy kislotasi hisoblanib u ko‘plab birikmalar ishlab chiqarishda shuningdek



turli reaksiyalarda ham ko‘p ishlatiladi.

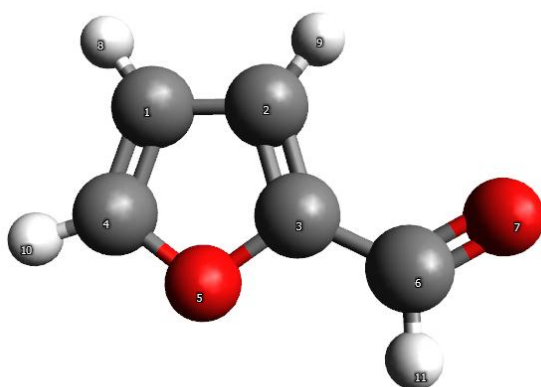
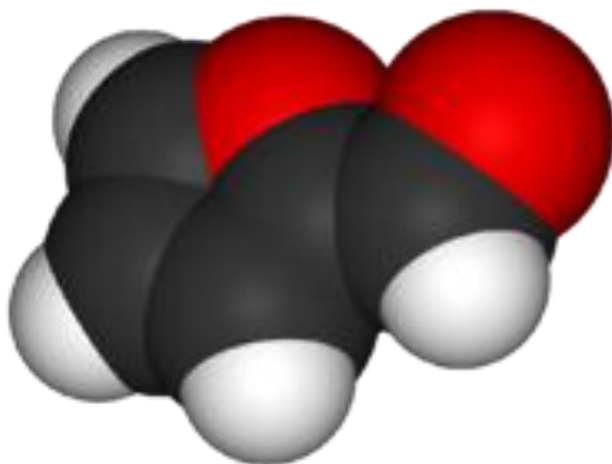


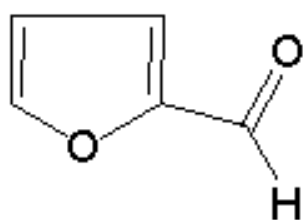
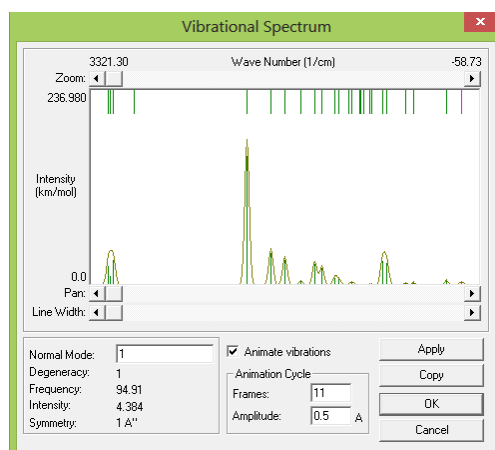
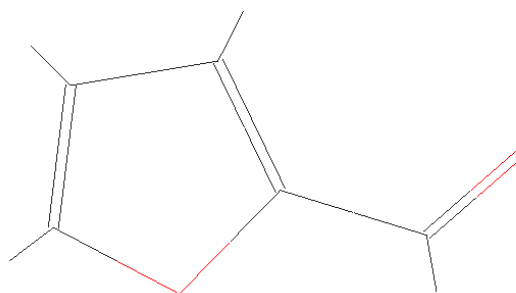


**benzoyl kislota**

Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 531,95 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 355,17 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 751,38 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 46,28 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 343,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: -223,44 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: 1,86
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 32,09 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: 5,35
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form: -301,55 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 1,885
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 3,3412
<input type="button" value="Paste"/> <input type="button" value="Report"/>	

## 2. Furfurolning kvant-kimyoviy hisoblari.





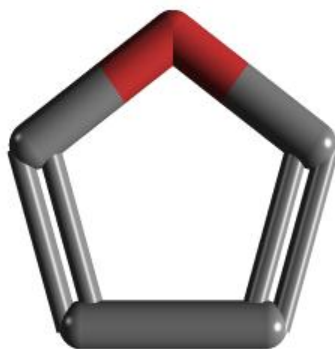
**furfural**

Chemical Properties

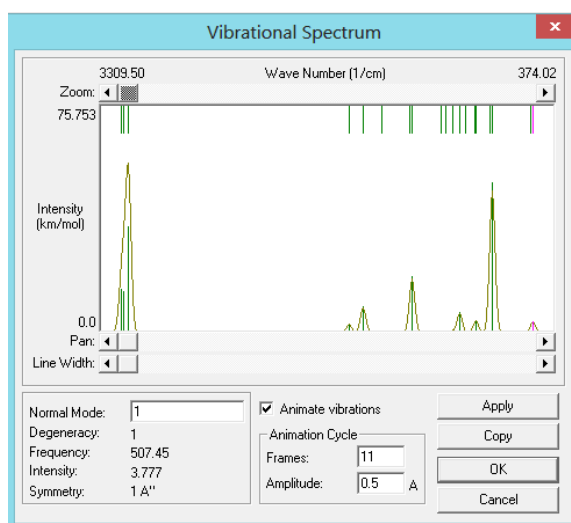
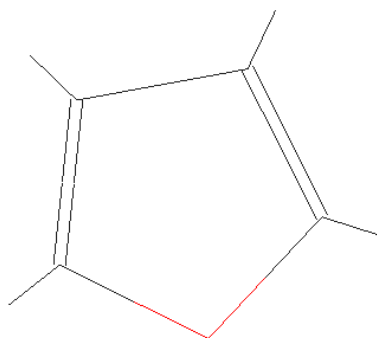
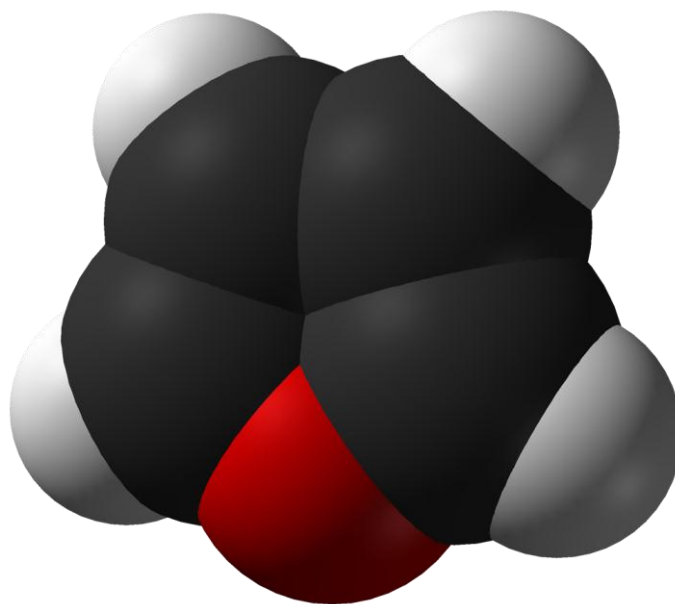
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point:	440,01 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point:	251,11 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp:	678,15 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres:	48,63 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol:	315,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy:	-103,55 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P:	-0,29
<input checked="" type="checkbox"/>	MR:	31,49 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law:	3,13
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form:	-206 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP:	0.36
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR:	2.9968

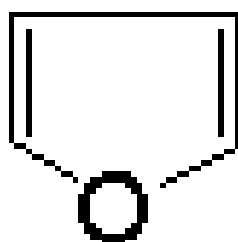
Buttons: Paste, Report

### 3. Furanning kvant-kimoyviy hisoblari.







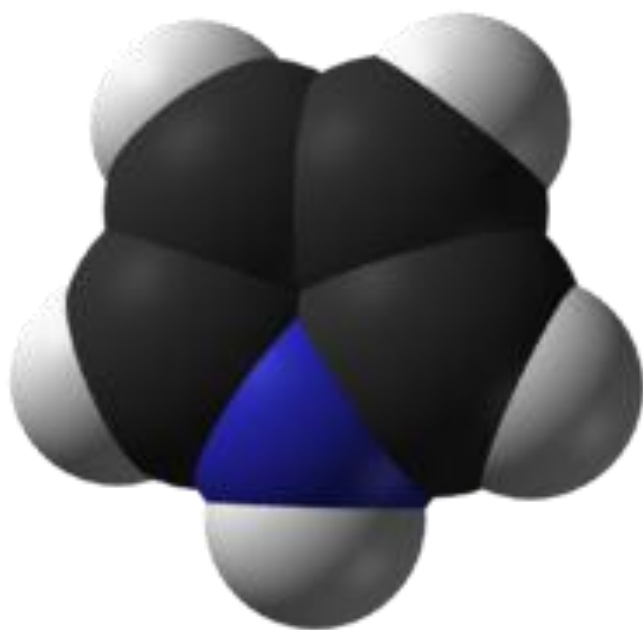
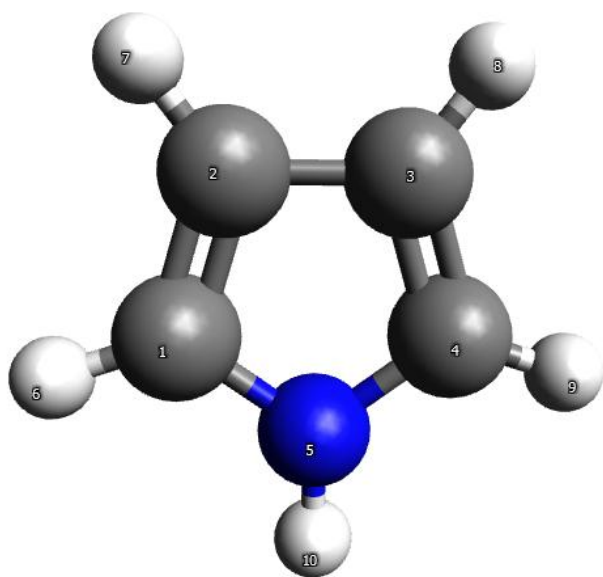


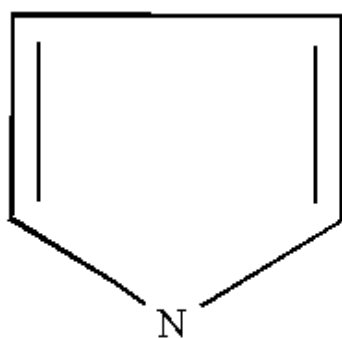
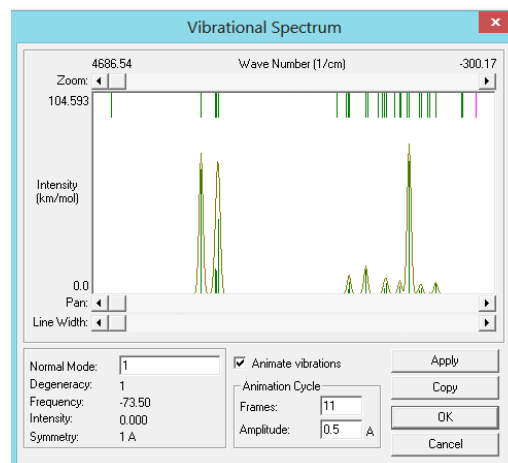
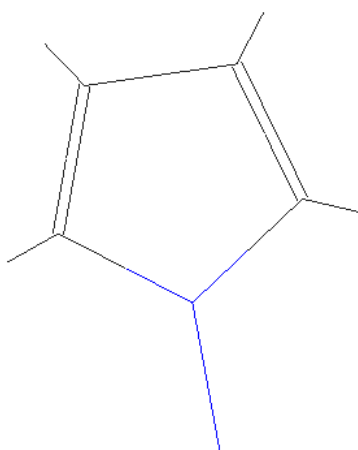
**furan**

Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 363,49 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 185,32 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 594,58 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 51,24 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 242,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: -2,82 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: 1,08
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 25,21 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: -0,1
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form: -88,31 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 1.137
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 2.4213

Paste Report

#### 4. Pirrolning kvant-kimoyviy hisoblari.

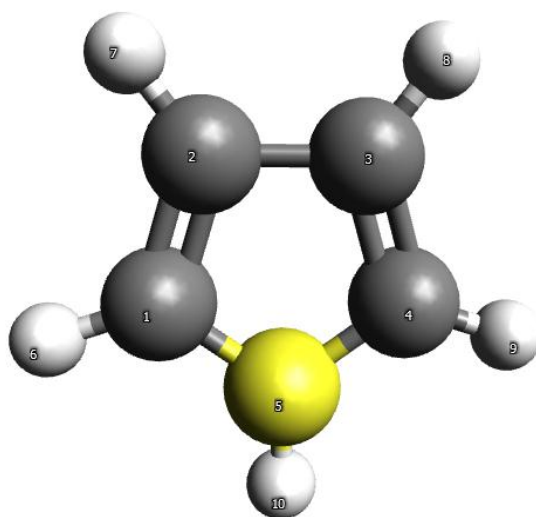
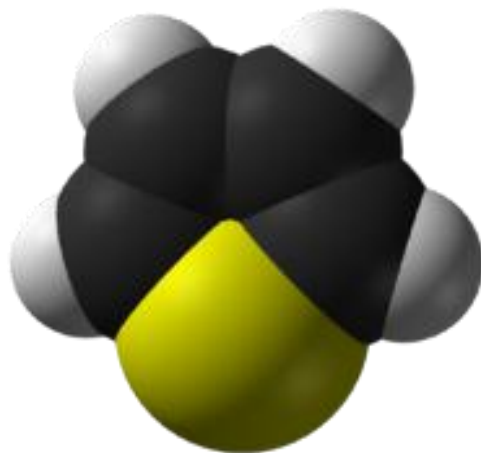


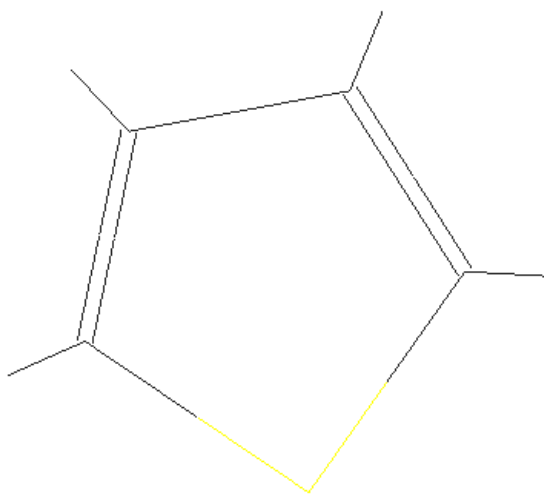
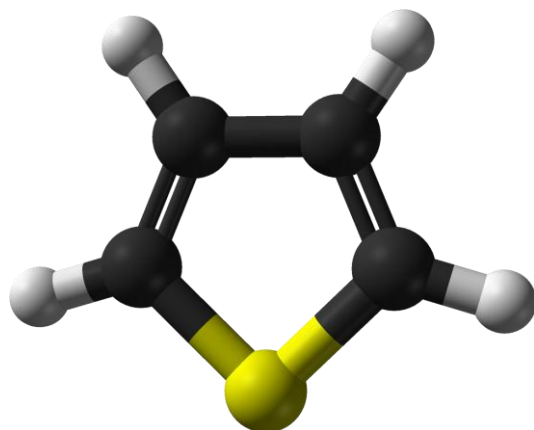


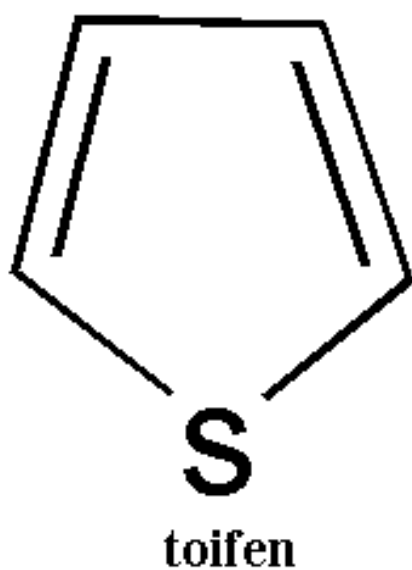
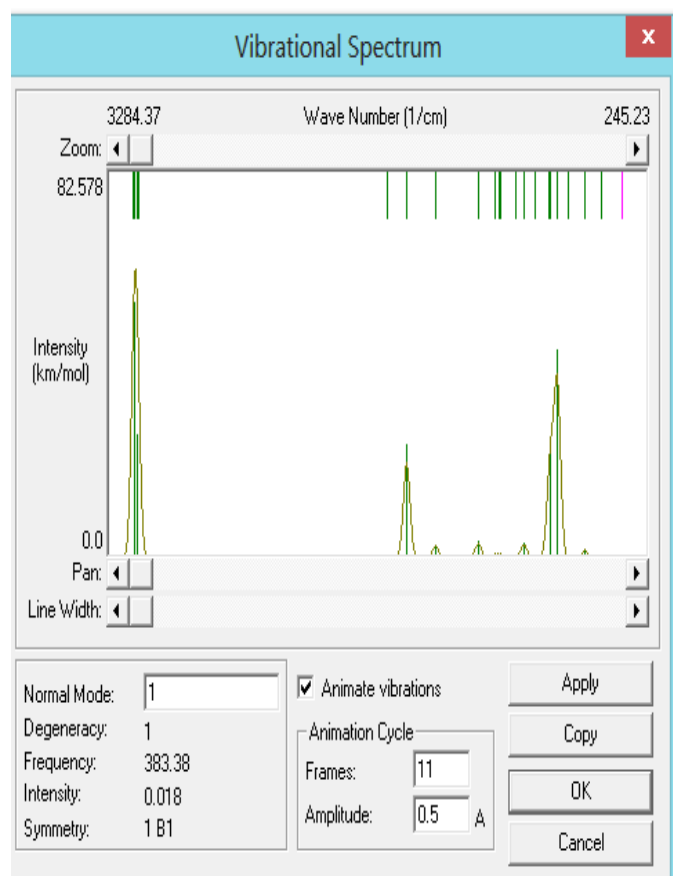
**pirrol**

Chemical Properties	
<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point: 412,24 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point: 271,53 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp: 670,65 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres: 48,63 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol: 306,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy: 167,33 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P: 1,1
<input checked="" type="checkbox"/>	MR: 33,07 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law: 0
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form: 54,7 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP: 1,58
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR: 3,012
<input type="button" value="Paste"/> <input type="button" value="Report"/>	

## 5. Tiofenning kvant-kimyoviy hisoblari.







**Chemical Properties**

<input checked="" type="checkbox"/>	Boiling Point:	332,27 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Melting Point:	162,27 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Temp:	549,11 [K]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Pres:	50,09 [Bar]
<input checked="" type="checkbox"/>	Critical Vol:	229,5 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Gibbs Energy:	95,4 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Log P:	1,45
<input checked="" type="checkbox"/>	MR:	25,72 [cm <sup>3</sup> /mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	Henry's Law:	-0,41
<input checked="" type="checkbox"/>	Heat of Form:	49,85 [kJ/mol]
<input checked="" type="checkbox"/>	CLogP:	1,788
<input checked="" type="checkbox"/>	CMR:	2,4977

Buttons: Paste, Report

Eng ko‘p ishlatilayotgan kimyoviy birikmalardan biri – benzoy kislotasi hisoblanib u ko‘plab birikmalar ishlab chiqarishda shuningdek turli reaksiyalarda ham ko‘p ishlatilishi aniqlandi.

Neft tarkibidagi turli birikmalar benzoy kislotasi, furfurol, furan, pirrol va tiofenlarning har xil tavsiflari bir-biriga solishtirildi.

Turli xil birikmalarning har xil fizik-kimyoviy kattaliklarini kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali aniqlash ko‘rsatib o‘tildi.



## XULOSALAR

Olingan natijalar va ma'lumotlardan quyidagilarni xulosa qildik:

1. «Avagadro» majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol, furan va tiofenlarning fazoda joylashishi elektron va tuzilish formulalari aniqlandi;
2. «Mask» majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, furan, pirrol va tiofenlarning fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlandi;
3. «Ximoffis» majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, pirrol, furan va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda PMR-spektrini o'rganildi;
4. «Giperxim» majmuasidan foydalanib benzoy kislotasi, furfurol, furan, pirrol va tiofenlar turli xil fizik-kimyoviy kattaliklarini hamda IQ-spektrini o'rganildi.
5. Neft tarkibidagi turli birikmalar benzoy kislotasi, furfurol, furan, pirrol va tiofenlarning har xil tavsiflari bir-biriga solishtirildi.
6. Turli xil birikmalarning har xil fizik-kimyoviy kattaliklarini kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali aniqlash ko'rsatib o'tildi.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. O'zbekiston Respublikasining "Ta'lim to'g'risida" gi qonuni. Toshkent, 1997 y.
2. Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi. Toshkent. 1997 y.
3. Karimov I.A. «Yuksak ma'naviyat - yengilmas kuch» -Toshkent: Ma'naviyat, 2008. -176 b.
1. Karimov I.A. O'zbekiston iqtisodiy islohotlarni chuqurlashtirish yo'lida. – Toshkent: O'zbekiston, 1995. -269 b.
5. Karimov I.A. O'zbekiston bozor munosabatlariga o'tishning o'ziga xos yo'li. Toshkent.: "O'zbekiston", 1993
6. Xayrullayev O. "Neft va gaz mamlakat sanoatinig muhim tarmog'i"., O'zbekiston iqtisodiy axborotnomasi, №1., 1998.
7. Zayniyev N. "Ulug' bayramga ulkan odimlar bilan borish asosiy muddaomiz"., O'zbekiston iqtisodiy axborotnomasi., № 718., 2001.
8. Karimov I.A. Mamlakatimiz taraqqiyoti va xalqimizning hayot darajasini yuksaltirish – barcha demokratik yangilanish va iqtisodiy islohotlarimizning pirovard maqsadi. –Toshkent: O'zbekiston, 2007.
9. В.Ф.Травень. Электронная структура и свойства органических молекул. Москва, химия, 1989, 384 с.
10. Т. Кларк. Компьютерная химия. Москва, Мир, 1990, 383 с.
11. J.B. Foresman, A. Frisch. Exploring Chemistry with electronic Structure Methods. Gaussian, Pittsburg, PA. 1996.
12. В.И. Минкин, Б.У. Симкин, Р.М. Минуаев. Теория строения молекул. Феникс, Ростов-на-Дону, 1997, 560 с.
13. Е.С. Апостолова, А.И. Михайлуик, В.Г. Квантово-химическое описание реакций. РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 1999, 61с.
15. В.А. Блатов, А.П. Шевченко.Методи компьютерной химии и комплекс программ HYPERCHEM. Самара, Изд-во Самарский университет, 1999.

16. Alan Hiechliffe. Modelling Molecular Structures, John Wiley, England, 2000, p.336
17. D.C. Young. Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to real-World Problems. Wiley Interscience, 2001, p.381.
18. C. Stan Tsai. An introduction to computational biochemistry. John Wiley, New York, 2002, p.368
19. E. Lewards. Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. Kluwer Academic publisher, New-York, 2004, P.472.
20. Е.В. Бутирская Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GausVeiw. Москва. Салон-Пресс, 2011, 224 с.
21. J.C. Cramer. Essentials of Computational Chemistry.Theories and Models. John \yiley, 2004, p.596.
22. Г.И. Кобзев. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004,- 150 с.
23. В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересіпкина. Полуемпирические расчетные методы квантовой химии: Учебное пособие. Самара, Универс-групп,2005, 32 с.
24. М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. Компьютернауа химия. Москва, Солон - Пресс, 2005, 536 с.
25. О.Х. Полешук, Д.М. Кижнер. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул: Учебное пособие. - Томск: Изд-во ТГПУ, 2006.- 146 с.
26. В. Б. Кобичев. Квантовая химия на ПК: Компьютерное моделирование молекулярных систем : учеб.-метод. Пособие. Иркутск : Иркут, гос. ун-т, 2006. - 87 с.