

NCC Türkiye Eđitimleri

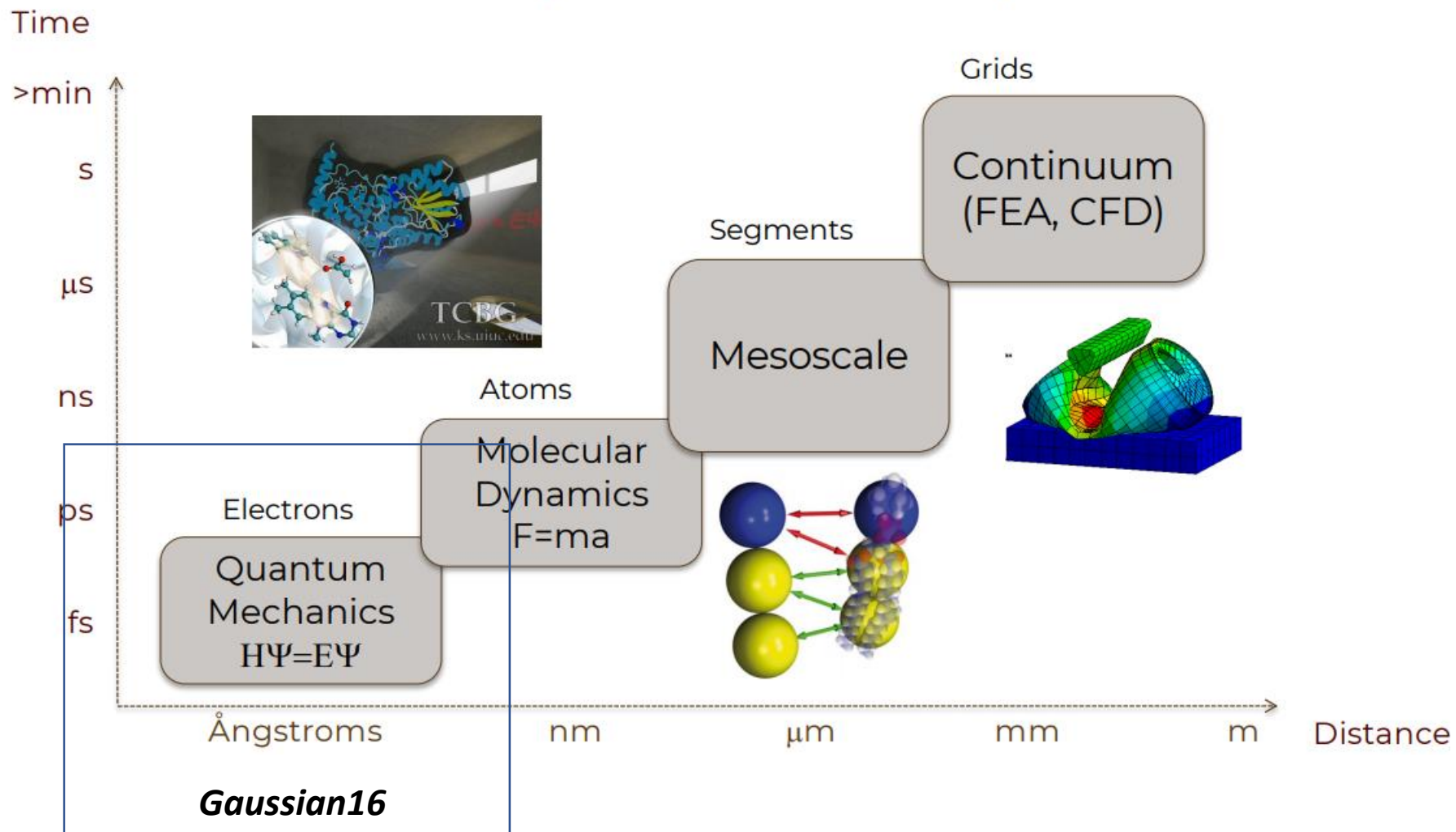
Gaussian Elektronik Yapı Modellemesi Eđitimi

Erol Yıldırım
Orta Doęu Teknik Üniversitesi

Tarih: 23 Aralık 2024 | Saat:09.30
Çevrim İçi



Microscopic \leftrightarrow Macroscopic



- <http://172.16.6.20/>
- <https://openondemand.yonetim/>
- MobaXterm, WinSCP, putty ...required
- <https://gaussian.com/gaussian16/>
- Gaussian 16, Revision C.01 TRUBA'da yüklü versiyon.

Gaussian ve Gaussview yüklemek için:

module load apps/gaussian/g16-avx

module load apps/gaussian/gview

Çalışacağınız Klasör:

/arf/scratch/eyildirim

Chk dosyasını fchk yapmak için:

/arf/sw/apps/gaussian/avx/g16/formchk xxxx.chk

GAUSSIAN16-GİRİŞ

- Gaussian, Prof John Pople ve Carnegie Mellon Üniversitesi'ndeki araştırma grubu tarafından ilk olarak 1970 yılında Gaussian 70 adıyla yayınlanan genel amaçlı bir hesaplamalı kimya yazılım paketidir.
- Gaussian, herhangi bir bileşiğin enerjilerini, geometrilerini, titreşim frekanslarını, geçiş durumlarını, reaksiyon yollarını, spektroskopik özelliklerini hesaplayabilen genel amaçlı bir ab initio elektronik yapı paketidir.
- O zamandan beri güncellenmektedir. Son versiyonu Gaussian 16.
- Gaussian Adı, Pople'nin moleküler elektronik yapı hesaplamalarını hızlandırmak için Gaussian orbitallerini kullanmasından kaynaklanmaktadır.
- Gauss, kimyagerler, kimya mühendisleri, biyokimyacılar, fizikçiler ve malzeme mühendisleri tarafından kimyasal ilginin yerleşik ve yeni alanlarındaki araştırmalarda kullanılır.

Başlangıç Olarak

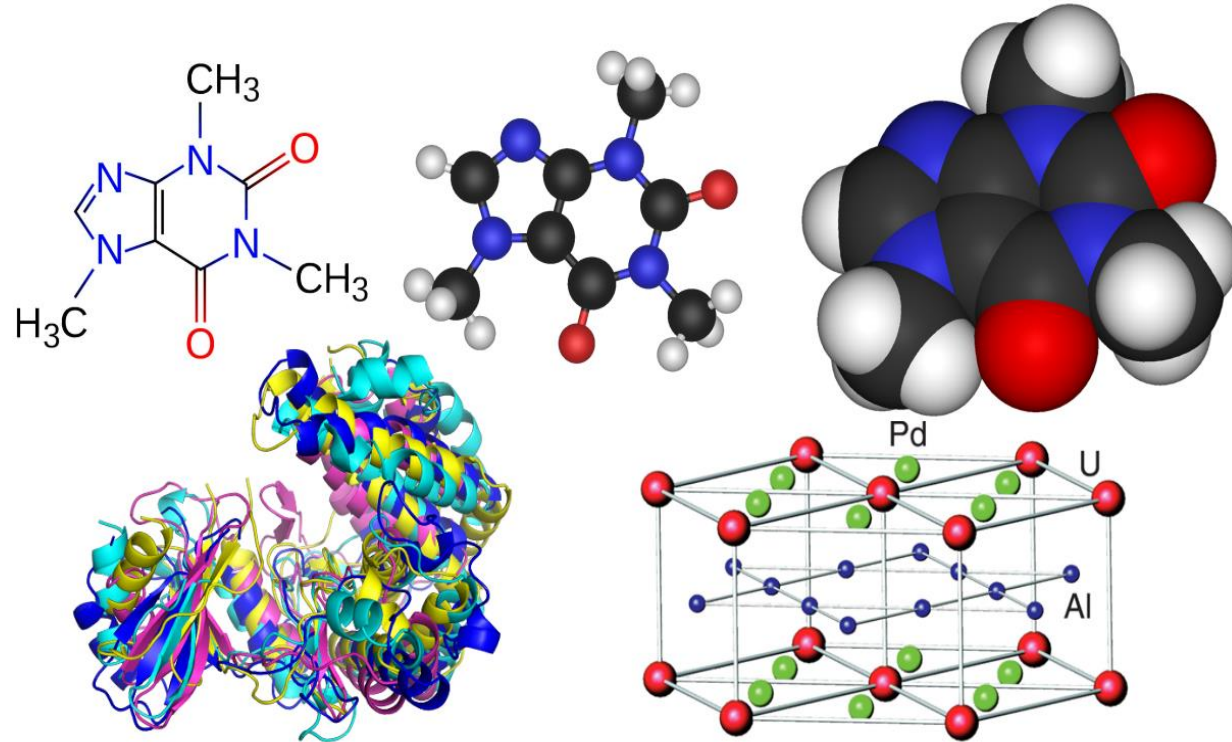
- Moleküler Koordinatlar (hesaplamaya dahil edilecek tüm atomlar için atomik koordinatlar, kartezyen koordinatlar, iç koordinatlar (yani z-matris), vb.)
- Yük (molekülün/moleküler sistemin genel yükü)
- Multiplicity (eşleşmemiş elektron sayısı)
- Simetri (Nokta Grubu)

Moleküler Yapı

Çoğu kimyacı bir bileşiğin adını duyduğunda ilk aklına gelen şey yapısıdır.

Modelleme yapı ile başlar.

Doğru başlangıç yapısı önemlidir.



GaussView ile neler yapabilirsiniz?

Moleküler Yapıları inceleyebilirsiniz

Fare işlemlerini ve/veya hassas konumlandırma araç çubuğunu kullanarak herhangi bir ekranda 3B'yi döndürme, çevirme ve yakınlaştırma, uzaklaştırma.

Herhangi bir yapısal parametre için sayısal değeri görüntüleme.

Aynı yapının birden fazla senkronize veya bağımsız görünümünü kullanma (özelleştirilebilir)

Birden fazla yapıyı bir topluluk olarak işleme. Görüntüleme biçimleri: wire, tüpler, top ve çubuk/bağ türü, boşluk doldurma (CPK) stili

Element, NMR shielding için atom başına etiketleri görüntüleyin (mevcut olduğunda)

Sis özelliğiyle derinliği görselleştirin.

Stereokimya bilgilerini görüntüleyin.

Seçim yeteneklerine göre atomları vurgulama, görüntüleme veya gizleme (isteğe bağlı olarak kalıcı)

GaussView ile neler yapabilirsiniz?

Molekülleri Oluştur/Değiştir

Atomlar, fonksiyonel gruplar, halkalar, amino asitler (merkezi parça, amino veya karboksil sonlandırılmış) ve nükleozitler (merkezi parça, C3'-, C5'-sonlandırılmış, serbest formlar) için kullanışlı paletler

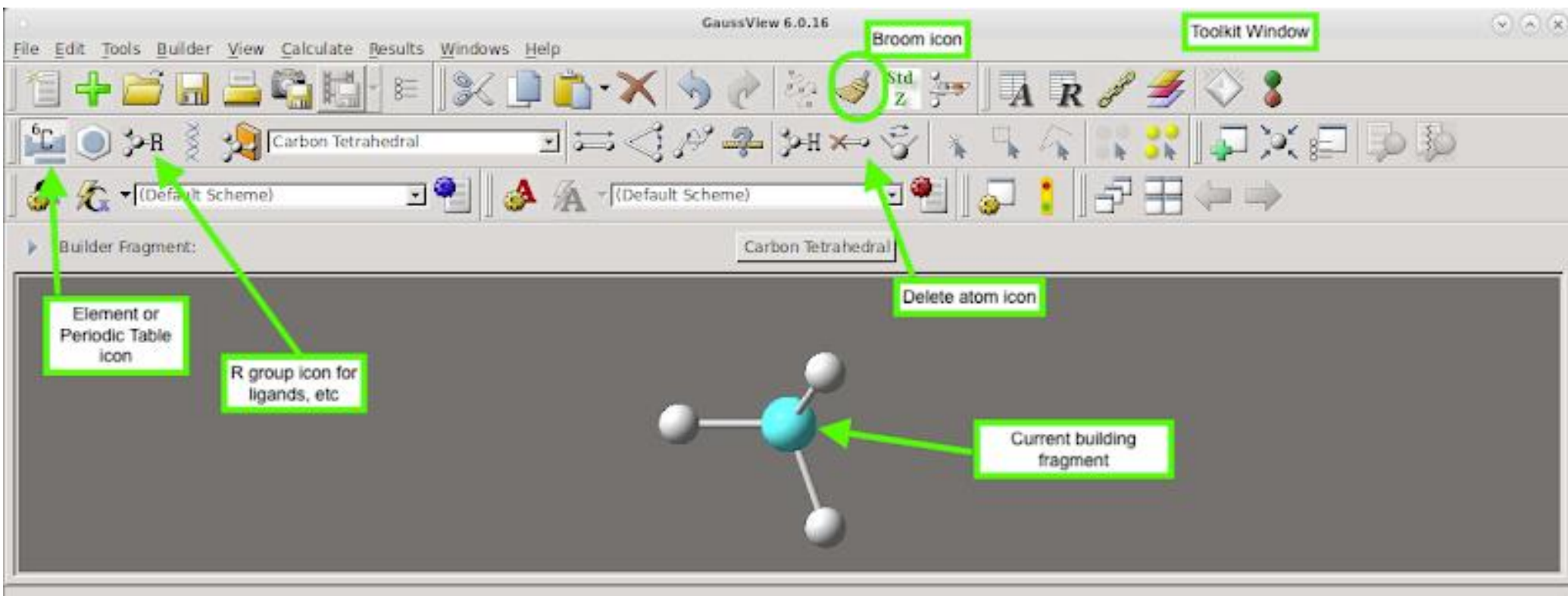
Özel parça kütüphaneleri

Standart molekül dosya biçimlerini içe aktarabilirsiniz:

- PDB, including ones created by AMBER. Optionally include/discard waters, apply standard residue bonding on PDB import.
- Gaussian input (.gjf and .com), output (.log), checkpoint (.chk and .fchk), cube (.cub), and frequency (.gfrq) files
- Sybyl .mol2, .ml2.; include/convert .mol2 lone pairs
- MDL files: .mol, .rxn, .sdf
- Crystallographic Information files: .cif
- Optionally include intermediate structures from optimizations, scans, etc.

GaussView ile neler yapabilirsiniz?

- Bağ türünü/uzunluğunu, bağ açılarını, dihedral açıları değiştirebilirsiniz.
- İsteğe bağlı olarak bağlanmayı yeniden hesaplayabilirsiniz.
- Moleküler yapının simetrisini artırın veya azaltın; yapıyı belirli bir nokta grubuna sınırlayın
- Ayna ters yapı oluşturabilirsiniz
- Yapıyı seğili atom etrafında ters çevirebilirsiniz
- Optimizasyonlar sırasında dondurulmuş atomları/koordinatları belirtebilirsiniz.
- Spektrumları görüntüleyebilirsiniz: IR, Raman, NMR, VCD, ROA, UV-Vis, vb.
- QST2/QST3 TS optimizasyonları için atom eřdeęerliklerini ayarlayabilirsiniz.



Gaussian Input

Aşağıda Gauss hesaplamasının farklı bölümleri yer almaktadır

```
%nprocshared=2
```

Shared Processors

```
%chk=water.chk
```

Checkpoint File

```
# opt freq b3lyp/sto-3g scrf=(solvent=water) geom=connectivity
```

Route Card

```
Water Molecule Optimization
```

Title

```
0 1
```

Charge & Multiplicity

```
O      -0.26319297   -0.17756711   0.02240362  
H       0.69680703   -0.17756711   0.02240362  
H      -0.58364756    0.72736872   0.02240362
```

Structure Coordinates

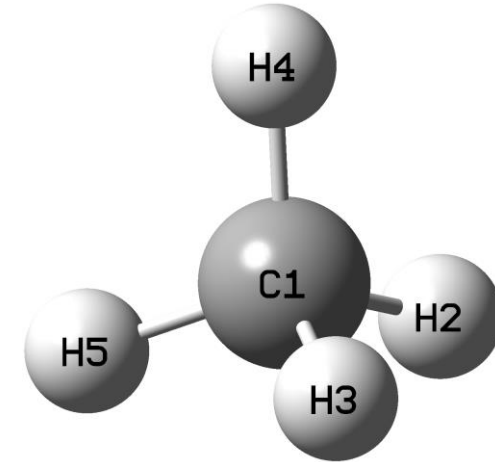
```
1 2 1.0 3 1.0  
2  
3
```

Connectivity Information

Moleküler Yapı

Every atom has three cartesian coordinates, methane:

C	-1.69999999	1.55000011	0.00000000
H	-1.34334556	0.54119011	0.00000000
H	-1.34332715	2.05439830	0.87365150
H	-1.34332715	2.05439830	-0.87365150
H	-2.76999999	1.55001330	0.00000000



Or, we only describe the internal relationships between the atoms:

C				distance of this atom to atom #1 = 1.07 Å			
H	1	1.07					
H	1	1.07	2	109.47			
H	1	1.07	2	109.47	3	120.0	
H	1	1.07	2	109.47	3	-120.0	dihedral angle between this atom, the atoms to which distance and angle are defined (#1 & #2) and atom #3 = 120.0°

Z-Matris

C

O 1 OC

H 1 HC 2 A

H 1 HC 2 A 3 180.0

OC 1.2

HC 1.08

A 120.0

- "C" İlk atom bir karbondur.
- "O 1 OC" İkinci atom, OC'nin ilk atomuna uzaklığı olan bir oksijendir.
- "H 1 HC 2 A" Üçüncü atom, HC'nin ilk atomuna uzaklığı olan ve A'nın üçüncü, birinci ve ikinci atomları arasında bir açığa sahip bir hidrojenidir (derece cinsinden).
- "H 1 HC 2 A 3 180.0" Dördüncü atom, HC'nin ilk atomuna uzaklığı olan ve A'nın üçüncü, birinci ve ikinci atomları arasında bir açığa sahip bir hidrojenidir. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü atomlar arasındaki dihedral açı 180 derecedir (düzlemsel molekül).

Hesaplanabilecek Özellikler

- Birçok moleküler özellik hesaplanabilir:
- Bağ enerjileri ve reaksiyon enerjileri
- Temel, uyarılmış ve geçiş durumlarının yapıları
- Atom yükleri ve elektrostatik potansiyeller
- Titreşim frekansları (IR ve Raman)
- UV ve IR spektrumları için geçiş enerjileri ve yoğunlukları
- NMR kimyasal kaymaları
- Dipol momentleri, polarize edilebilirlikler ve hiperpolarize edilebilirlikler
- Reaksiyon yolları ve mekanizmaları

```
#P HF/6-31G(d) opt=AddRed
```

```
test1 HF/6-31G(d) opt formaldehyde
```

```
0 1  
C1  
O2 1 r2  
H3 1 r3 2 a3  
H4 1 r3 2 a3 3 180.0
```

```
r2=1.20  
r3=1.0  
a3=120.
```

3 4 1.60

Bu geometriyi kullan

```
# B3LYP/6-31G(d) Opt=ModRedundant
```

```
test to see how to freeze coordinates
```

```
0 1  
H      0.0 0.0 0.0  
O      1 1.0  
H      2 1.2 1 105.0
```

```
1 2 F  
2 3 F
```

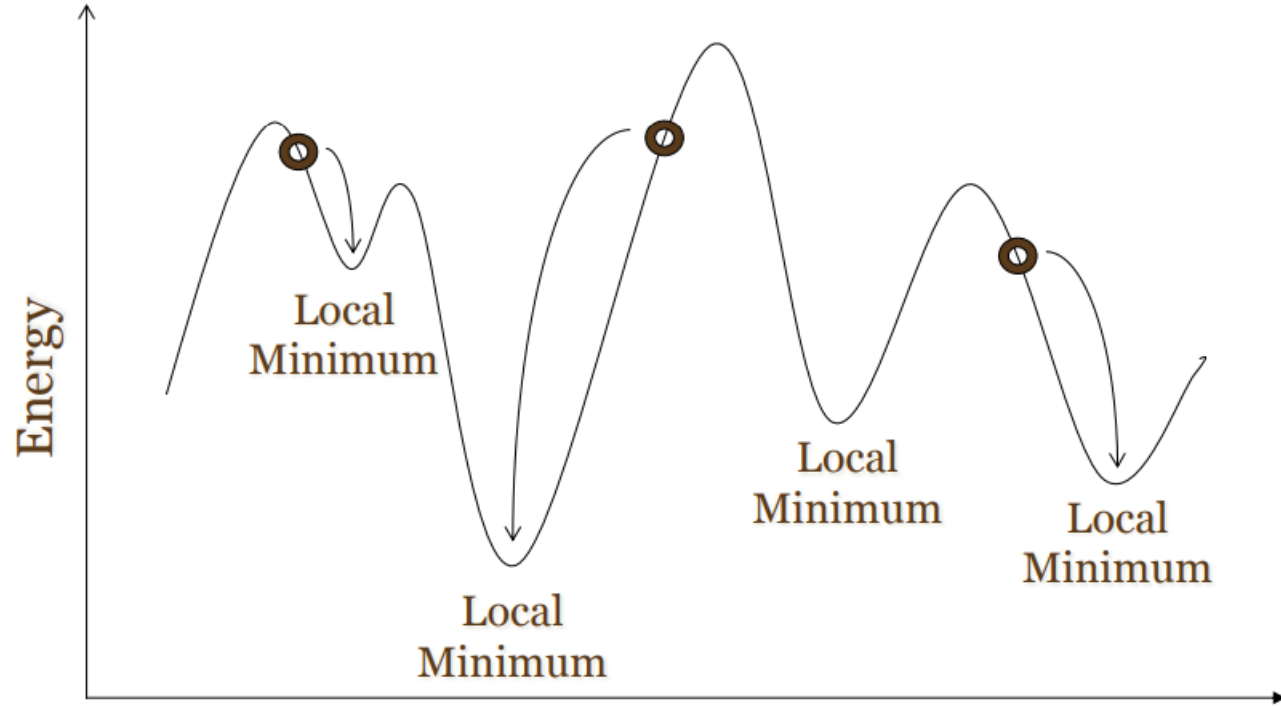
Bağ uzunluğu sabit tutmak için

Komut satırı “#”

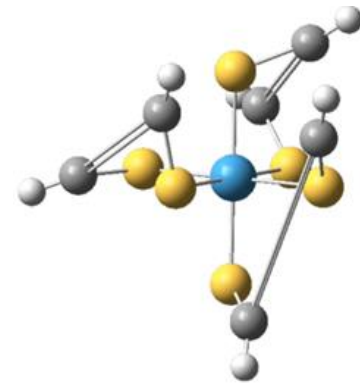
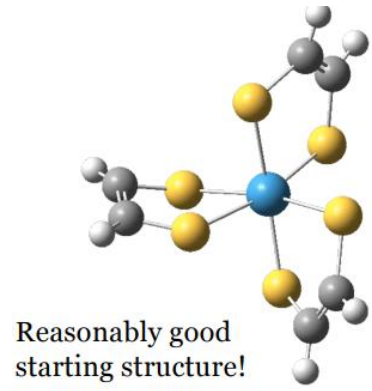
- The route line contains (but not limited to) the following information:
- **Property to be calculated** (Energy, Optimization, Frequency, UV, NMR, Scan etc.)
- **Functional** (Theory, like DFT, Hartree Fock etc.)
- **Basis Set**
- **Solvation Information** (Solvent to be used)
- **Other parameters** (SCF tightness, convergence criterion, etc.)

What is a basis set? We 'll understand it in the upcoming discussion.

Lokal Minimum yapıardan kaçınmak için Konformasyonel analiz gerekir



Elektronik yapı hesaplamaları için makul bir başlangıç geometrisi gereklidir.



- Thermal Correction to Energy

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e$$

- Thermal Correction to Enthalpy

$$E_{corr} = E_{tot} + k_B T$$

- Thermal Correction To Gibbs Free Energy

$$G_{corr} = H_{corr} + TS_{tot}$$

- Total electronic energy = ϵ_0
- Sum of electronic & ZPE = $\epsilon_0 + \epsilon_{ZPE}$
- Sum of electronic & T energy = $\epsilon_0 + \epsilon_{tot}$
- Sum of electronic & T enthalpy = $\epsilon_0 + H_{corr}$
- Sum of electronic & T free energy = $\epsilon_0 + G_{corr}$

Sum of electronic and zero-point Energies=	-79.140431
Sum of electronic and thermal Energies=	-79.137210
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-79.136266
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-79.163404

Thermochemistry analysis follows the frequency and normal mode data:

```

Zero-point correction=                .023261 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=         .026094
Thermal correction to Enthalpy=       .027038
Thermal correction to Gibbs Free Energy= .052698
Sum of electronic and zero-point Energies=-527.492585
Sum of electronic and thermal Energies= -527.489751
Sum of electronic and thermal Enthalpies=-527.488807
Sum of electronic and thermal Free Energies=-527.463147

```

$E_0 = E_{elec} + ZPE$
 $E = E_0 + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$
 $H = E + RT$
 $G = H - TS$

- Bir teori düzeyi seçin

- Teori düzeyi, Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan Hamiltoniyen'i (H) belirler
- HF, MP2, MP3, DFT (B3LYP, BP86, vb.), CCSD, vb.

Bir baz seti seçin

- Baz seti, dalga fonksiyonunu tanımlamak için kullanılacak atomik orbitalleri tanımlamak için kullanılan fonksiyonlar için katsayı ve üs kümesidir. 6-31G(d), SDD, LANL2DZ, vb.

Kalibrasyon

- deneysel verilere karşı
- kıyaslama hesaplamalarına karşı (CCSD(T), MRCI, vb.)

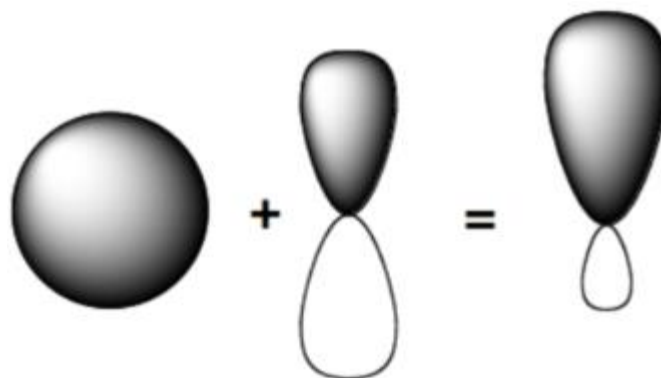
$S = \sum m_s$ $m_s = 1/2$ spin up, alpha $m_s = -1/2$ spin down, beta

Number of unpaired e ⁻	Spin	Spin Multiplicity	
0	S=0	1	Singlet
1	S=1/2	2	Doublet
2	S=1	3	Triplet
3	S=3/2	4	Quartet
4	S=2	5	Quintet

- Avogadro benzeri yardımcı yazılımlar kullanmak

Polarization Functions

- Polarization functions have higher angular momentum
- They allow for anisotropic variations that occur in bonding and help model the inter-electronic cusp.



- Examples include **6-31G(d)** or **6-31G*** which include *d* functions on the *heavy* atoms and **6-31G(d,p)** or **6-31G**** which include *d* functions on heavy atoms and *p* functions on hydrogen atoms.

Diffuse Functions

- Diffuse basis functions are additional functions with small exponents, and are therefore large
- They allow for accurate modelling of systems with weakly bound electrons, such as
 - ✓ Anions
 - ✓ Excited states
- A set of diffuse functions usually includes a diffuse s orbital and a set of diffuse p orbitals with the same exponent
- Examples include **6-31+G** which has diffuse functions on the heavy atoms and **6-31++G** which has diffuse functions on hydrogen atoms as well.

NH₃ 3-21G

atom	# atoms	AO	degeneracy	basis fxns	primitives	total basis fxns	total primitives
N	1	1s(core)	1	1	3	1	3
		2s(val)	1	2	2 + 1 = 3	2	3
		2p(val)	3	2	2 + 1 = 3	6	9
H	3	1s(val)	1	2	2 + 1 = 3	6	9
					total =	15	24

Farklı Baz Setleri

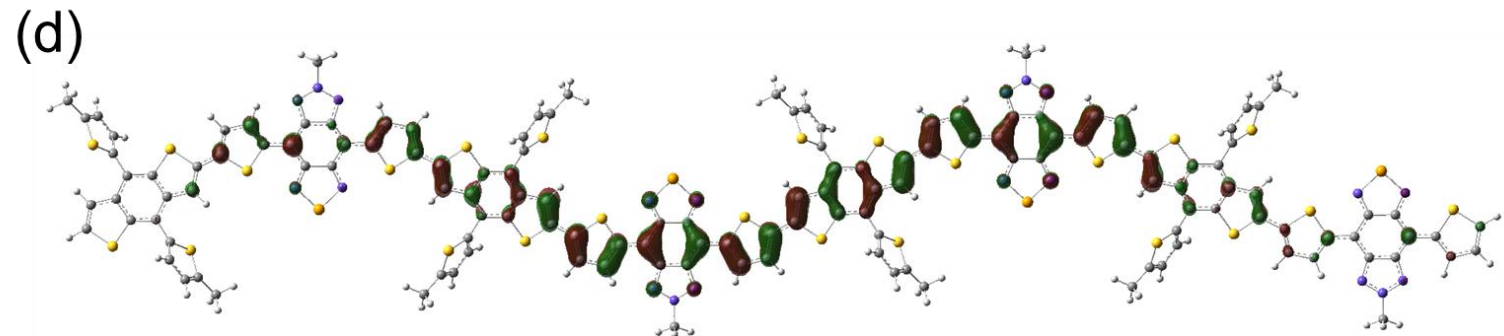
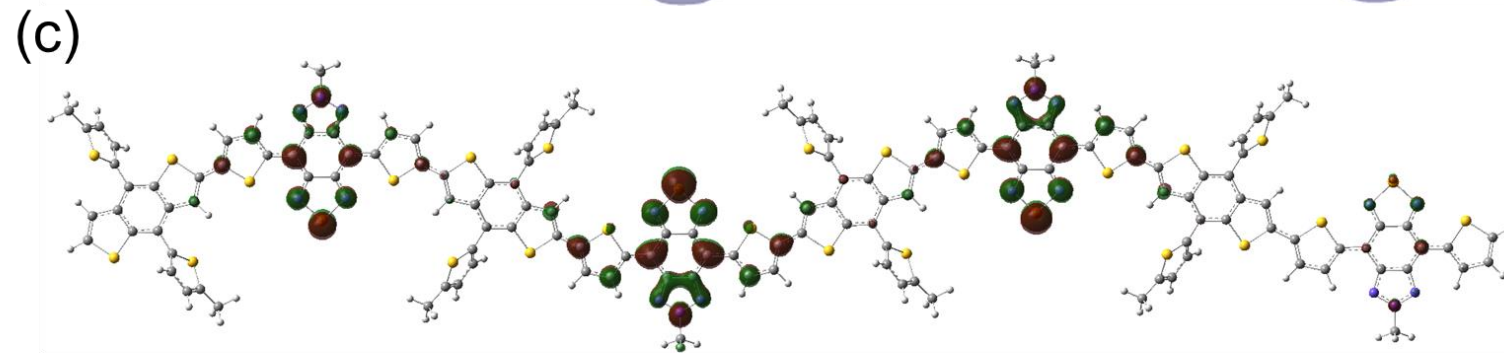
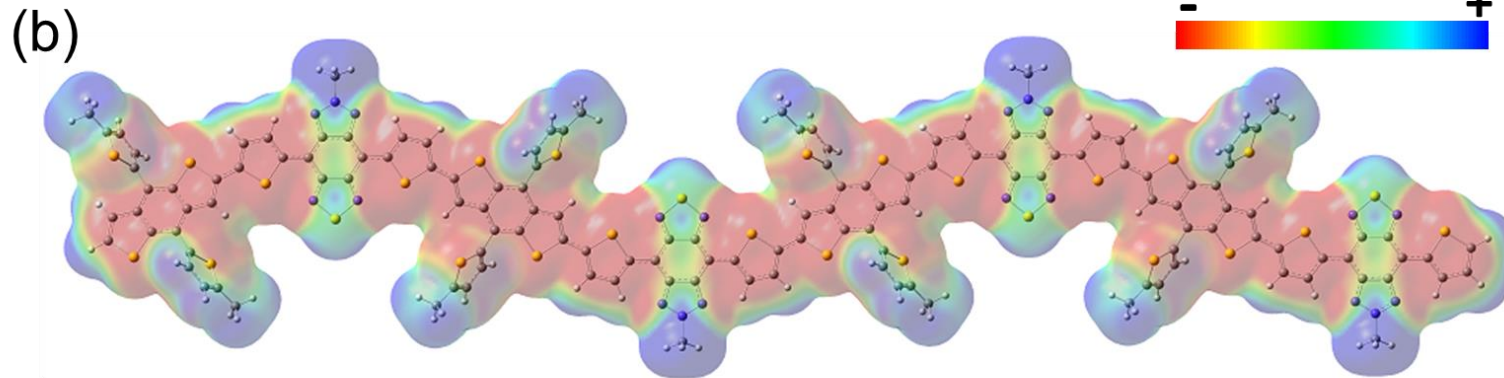
Baz Seti Türü	Pople	Ahlrichs	Duning Huzinga
Double ζ	6-31G	Def2-SVP	cc-pVDZ
Triple ζ	6-311G	def2-TZVP	cc-pVTZ
Quadruple ζ		Def2-QZVP	cc-pVQZ

Doğruluk ve Baz Seti

- Hesaplanan özelliklerin doğruluğu, baz setinin kalitesine duyarlıdır.
- Hidrojen florür molekülünün bağ uzunluğunu ve ayrışma enerjisini göz önünde bulunduralım:

Basis set	Bond Length (Å)	D_0 (kJ/mol)
6-31G(<i>d</i>)	0.9337	491
6-31G(<i>d</i> , <i>p</i>)	0.9213	523
6-31+G(<i>d</i>)	0.9408	515
6-311G(<i>d</i>)	0.9175	484
6-311+G(<i>d</i> , <i>p</i>)	0.9166	551
Expt.	0.917	566

HOMO-LUMO-ESP



Ikan EA, Goker S, Sarigul H, Yildirim E, Udum YA, Toppare L. The impact of [1,2,5]chalcogenazolo[3,4-f]-benzo[1,2,3]triazole structure on the optoelectronic properties of conjugated polymers. *J Polym Sci.* 2020;58:956–968. <https://doi.org/10.1002/pol.20190275968>

Önemli web Siteleri

- <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejustx.asp>
- <https://www.basissetexchange.org/>
- <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/pseudopotentials/index.en.html>
- Correlation Consistent Basis Sets
<http://tyr0.chem.wsu.edu/~kipeters/basis.html>
- <http://sobereva.com/multiwfn/>

HF - Hartree Fock (uses RHF for singlets and UHF for others)

RHF - restricted Hartree Fock

UHF - unrestricted Hartree Fock

ROHF - spin-restricted open-shell Hartree Fock

CASSCF - complete active space

DFT- Density Functional Theory (Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi)

MP2 - Moller-Plesset second order correlation energy correction

MP3 - Moller-Plesset third order correlation energy correction

MP4 - same as MP4SDTQ

MP4DQ - Moller-Plesset fourth order correlation energy correction with double and quadruple substitutions.

MP4SDQ - Moller-Plesset fourth order correlation energy correction with single, double and quadruple substitutions.

MP4SDTQ - Moller-Plesset fourth order correlation energy correction with single, double, triple and quadruple substitutions.

CI - same as

CIS - configuration interaction with single excitations

CID - configuration interaction with double excitations

CISD - configuration interaction with single and double excitations

QCISD - quadratic configuration interaction with single and double excitations

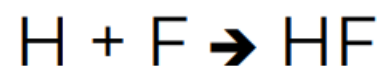
QCISD(T) - quadratic configuration interaction with single and double excitations and triples contribution to the energy

CC: Couples Cluster

....

HF<MP2<CISD<MP4(SDQ)~CCSD<MP4<CCSD(T)

Hartree-Fock and Post-HF (Post-SCF)



Method	ΔE_{bond} (kcal mol ⁻¹)
HF/STO-3G	73.9
HF/6-311++G(3df,3pd)	97.9
MP2/6-311++G(3df,3pd)	144.9
MP3/6-311++G(3df,3pd)	137.9
MP4/6-311++G(3df,3pd)	141.8
QCISD/6-311++G(3df,3pd)	138.8
QCISD(T) /6-311++G(3df,3pd)	140.6
Experimental	141.2

Hesaplama Maaliyeti

Level of Theory	Scaling
HF	N^3 iterative
Density Functional Theory	N^3 iterative
MP2	N^5 non-iterative
MP3, MP4(SDQ)	N^6 non-iterative
CISD, CCSD, QCISD	N^6 iterative
MP4(SDTQ)	N^7 non-iterative
MP5	N^8 non-iterative
CISDT, CCSDT, QCISDT	N^8 iterative
MP6	N^9 non-iterative
MP7	N^{10} non-iterative
CISDTQ, CCSDTQ, QCISDTQ	N^{10} iterative

N: baz fonksiyonu sayısı

Yoğunluk Fonksiyoneli Sayısı

- Fonksiyonel – Bağımsız değişkeni aynı zamanda bir fonksiyon olan fonksiyona fonksiyonel denir.
- $E_0(\rho)$ için, ρ temel durumun elektron yoğunluğu olduğunda, r elektron sayısını ve potansiyeli belirler. Bu nedenle, temel durum özelliklerini de tanımlar.
- Teoride, DFT ab initio, varyasyonel, boyut-genişletilmiş
- Kesin fonksiyonel form bilinmemektedir, bu nedenle, deneysel verilere uyması için parametrelendirilmiş yaklaşık birfonksiyonel kullanılır.
- Günümüzde DFT hesaplamaları için kullanılan fonksiyoneller yaklaşık ve parametrelendirilmiştir.
- Şu anda uygulanan DFT ab initio olmayabilir, varyasyonel değil, boyut-genişletilmiş

$$E_{DFT}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{ne}[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] + \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)]$$

$T[\rho(r)]$ = Kinetic Energy of the non-interacting electrons

$V_{ne}[\rho(r)]$ = nuclei-electron coulombic attraction

$V_{ee}[\rho(r)]$ = electron-electron coulombic repulsion

$\Delta T[\rho(r)]$ = correction to the Kinetic Energy due to the interacting nature of all electrons

$\Delta V_{ee}[\rho(r)]$ = all non-classical corrections to the electron-electron interactions

$$E_{DFT}[\rho(r)] =$$

$$\sum_i^N \left(\langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^A \frac{Z_A}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle + \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' | \chi_i \rangle \right) + E_{xc}[\rho(r)]$$

$$E_{xc} = \Delta T[\rho(r)] + \Delta V_{ee}[\rho(r)]$$

GGA

- Exchange: B (Becke) , PW91 (Perdew and Wang)
- Correlation: , LYP (Lee, Yang, and Parr), P86 (Perdew) , PW91 (Perdew and Wang)
- Exchange-Correlation together: BLYP, BP86, PW91PW91, etc

Long-range and/or dispersion corrected Functionals
wB97XD

Meta-GGA
M06L

Hibrit

From the Gaussian on-line manual:

Becke Three Parameter Hybrid Functionals. These functionals have the form devised by Becke in 1993 [\[Becke93a\]](#):

$$A * E_X^{\text{Slater}} + (1-A) * E_X^{\text{HF}} + B * \Delta E_X^{\text{Becke}} + E_C^{\text{VWN}} + C * \Delta E_C^{\text{non-local}}$$

where A , B , and C are the constants determined by Becke via fitting to the G1 molecule set.

There are several variations of this hybrid functional. **B3LYP** uses the non-local correlation provided by the LYP expression, and VWN functional III for local correlation (not functional V). Note that since LYP includes both local and non-local terms, the correlation functional used is actually:

$$C * E_C^{\text{LYP}} + (1-C) * E_C^{\text{VWN}}$$

In other words, VWN is used to provide the excess local correlation required, since LYP contains a local term essentially equivalent to VWN.

G16'da mevcut fonksiyoneller

DEĞİŞİM FONKSİYONELLERİ: Slater, $X\alpha$, Becke 88, Perdew-Wang 91, Barone-modifiye PW91, Gill 96,PBE, OPTX, TPSS, revize edilmiş TPSS, BRx, PKZB, ω PBEh/HSE, PBEh

KORELASYON FONKSİYONELLERİ: VWN, VWN5, LYP, Perdew 81, Perdew 86, Perdew-Wang 91, PBE, B95,TPSS, revize edilmiş TPSS, KCIS, BRC, PKZB, VP86, V5LYPDİĞER SAF FONKSİYONELLER: VSXC, HCTH fonksiyonel ailesi, τ HCTH, B97D, M06L, SOGGA11, M11L,MN12L, N12, MN15L

HİBRİT YÖNTEMLER: B3LYP, B3P86, P3PW91, B1 ve varyasyonları, B98, B97-1, B97-2, PBE1PBE,HSEh1PBE ve varyasyonları, O3LYP, TPSSh, τ HCTHhyb, BMK, AFD, M05, M052X, M06, M06HF, M062X,M08HX, PW6B95, PW6B95D3, M11, SOGGA11X, N12, MN12SX, N12SX, MN15, HISSbPBE, X3LYP,BHandHLYP; kullanıcı tarafından yapılandırılabilir hibrit yöntemler

DENEYSEL DAĞILIM (Dispersion): PFD, GD2, GD3, GD3BJ Empiricaldispersion=GD3

DAĞILIM DAHİL FONKSİYONELLER: APFD, B97D3, B2PLYPD3UZUN ARALIKLI DÜZELTME: LC- ω PBE, CAM-B3LYP, ω B97XD ve varyasyonlar, Hirao'nun genel LCd üzeltmesi

Koopmans Teoremi

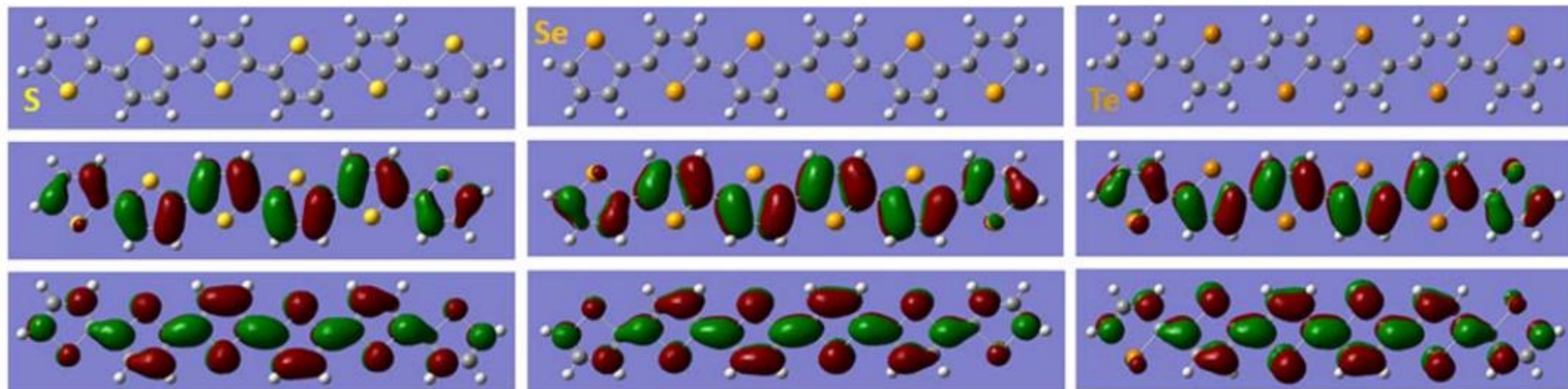
- Kapalı kabuklu bir atom veya molekülden bir elektronu çıkarmak için gereken enerji, çıkarıldığı orbital enerjisinin negatifi ile iyi bir şekilde yaklaşık olarak hesaplanır:
- İyonlaşma Enerjisi $\cong -E(\text{HOMO})$

YFT Tanımlayıcıları

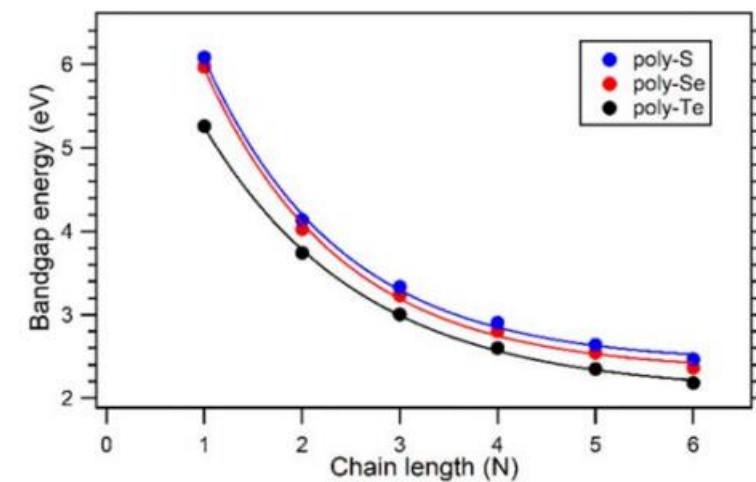
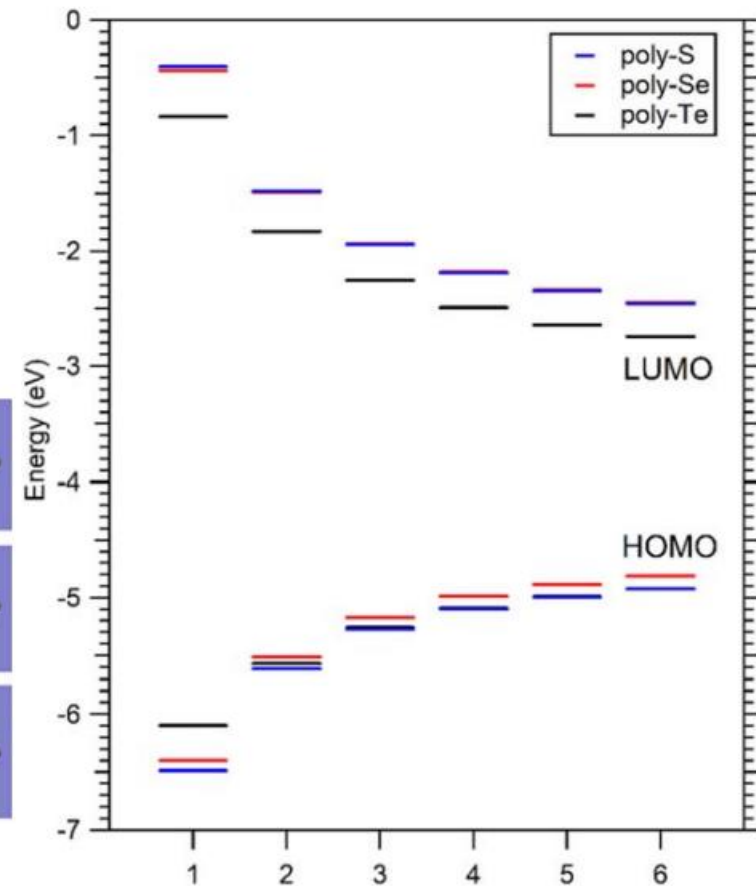
- Elektronik kimyasal potansiyel μ , bir sistemin temel durumda çevre ile elektron yoğunluğunu değiştirme olasılığı ile ilişkilidir.
- Elektronik kimyasal potansiyel μ 'nin, elektron yoğunluğu kaybına karşı direncin bir ölçüsü olan Mulliken elektronegatifliğinin negatifi olan χ ile tanımlanması, atomlar ve moleküller için elektronegatiflik değerlerini hesaplamanın bir yolunu sunar.
- Kimyasal sertlik η , bir molekülün çevre ile elektron yoğunluğunu değiştirme direnci olarak düşünülebilir.
- Elektrofiliklik ω indeksi, bir molekülün çevreden ek bir miktarda elektron yoğunluğu, ΔN , edindiğinde enerji stabilizasyonunun bir ölçüsünü verir.

• ΔN_{max} , bir elektrofilin edine $\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{v(r)} = I - A = -(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})$

$$\mu = -\chi = -1/2 (I + A) \quad \chi = 1/2 (I + A) \quad \omega = \mu^2 / \eta \quad \Delta N_{\text{max}} = -\frac{\mu}{\eta}$$



Optimized geometries of hexamers of thiophene, selenophene, and tellurophene



Uyarılmış Durum Yöntemleri

- CIS – Yapılandırma Etkileşim Teklileri.
- RPA – Rastgele Faz Yaklaşımı. CIS'e benzer ancak uyarılmış durum enerjilerinin hesaplanmasında çift uyarımları içerir.
- CIS(D) – Uyarılmış durum enerjileri için 2. dereceden Pertürbatif düzeltmeli Yapılandırma Etkileşim Teklileri.
- **Zamana Bağlı Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (TD-DFT)**

Çözücü etkisi

Sorun: Geleneksel kuantum hesaplamaları gaz fazında gerçekleştirilir Çoğu reaksiyon kimyası çözültide gerçekleştirilir Gaz fazı hesaplamaları, çözültide meydana gelen bir reaksiyona dahil olan yüklü ve/veya nötr polar moleküllerin enerjisini düzgün bir şekilde tanımlamada başarısız olur.

Olası Çözümler:

Explicit Solvent - çözücü moleküllerini sisteme dahil edilmesi.

Hesaplama açısından pahalı,

Yakınsama sorunları,

Yetersiz sayıda çözücü molekülü dahil edilirse çözücü etkileşimini yanlış olur.

Implicit Solvent - çözücü moleküllerinin etkisini kapalı bir çözücü modeli kullanarak tahmin edilmesi.

Toplu polar çözücü etkileri için makul sonuçlar verir.

Çözücü molekülü doğrudan reaksiyon kimyasına dahilse başarısız olur (yani güçlü H-bağlanması, koordineli, vb.).

Onsager Model (scrf=dipole)

PCM – Polarizable Continuum models, scrf=PCM or scrf=IEFPCM

SMD- Truhlar modeli

- Geometri Optimizasyonu ve gazda gerçekleştirilen frekans

```

Zero-point correction=                0.010473 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=         0.012833
Thermal correction to Enthalpy=       0.013777
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.000995 Gcorr
Sum of electronic and zero-point Energies= -1.122035
Sum of electronic and thermal Energies= -1.119674
Sum of electronic and thermal Enthalpies= -1.118730
Sum of electronic and thermal Free Energies= -1.133503

```

- Tek nokta PCM hesaplaması

```

Error on total polarization charges = 0.00644
SCF Done: E(RB3LYP) = -113.306376503 A.U. after 9 cycles (Esolv)
          Convg = 0.7227D-09 -V/T = 2.0112
KE= 1.120524010887D+02 PE=-3.076682289508D+02 EE= 6.113684744058D+01

```

$$G_{\text{solv}} = E_{\text{solv}} + G_{\text{corr}} = -113.306376503 + -0.000995 \text{ hartrees}$$


```
# B3LYP/6-31G(d) opt SCRF (pcm, solvent= generic, read)
```

```
0 1
```

```
O
```

```
H, 1, 0.94
```

```
H, 1, 0.94, 2, 104.5
```



Blank line

```
eps= 32.613
```

```
epsinf= 1.727
```

```
vmol= 40.45
```

```
density= 0.041
```

<https://www.youtube.com/playlist?list=PLHB5VxMFpHNPIy5mBpu1nvECjppcWx8Zn>

Atom Yükleri

- **Mulliken Population Analysis (MPA)**
- **Natural Population Analysis (NPA)**
- Löwdin Population Analysis
- Atomic Polar Tensors (APT)
- Atoms in Molecules (AIM)
- *Molecular Electrostatic Potential (MEP/ESP)*
- **Merz-Singh-Kollman (MK)**
- **CHELP**
- **CHELPG**
- **Hirshfeld (pop=CM5)**

GAUSSIAN DA POLAR KOMUTUNU YAZDIGINIZDA

Output'da

3 dipole moment(x,y,z),

6 polarizability (xx xy yy xz yz zz),

9 hyperpolarizability (xxx xxy xyy yyy xxz xyz yyz xzz yzz zzz) degeri verir.

```
1|1|UNPC-HELP-PC|SP|UB3LYP|6-311++G(d,p)|C4H6K104(2)|PHYS CHEM A|02-Fe
b-2014|0||# B3LYP/6-311++G(d,p) Polar||Potassium doped Succinic acid||
0,2|K|C,1,3.49417607|C,2,1.51138499,1,114.28587096|H,3,1.09397897,2,10
7.97468805,1,-167.37911545,0|H,3,1.09011973,2,107.45998019,1,-51.11890
454,0|C,3,1.53620012,2,113.51187227,1,72.34513644,0|H,6,1.09242595,3,1
10.92190442,2,173.02176651,0|H,6,1.09676561,3,110.15567726,2,55.576930
98,0|C,6,1.50628333,3,113.00654441,2,-64.5553915,0|O,2,1.21404638,1,46
.19702273,9,-151.83265531,0|O,2,1.34961099,1,109.64041533,10,-116.5349
0572,0|O,9,1.21706361,6,125.42726853,3,16.90224247,0|O,9,1.34637025,6,
112.27093717,3,-165.96589524,0|H,11,0.97374735,2,108.01954254,1,46.797
81417,0|H,13,0.97008539,9,107.73287734,6,-176.16149803,0||Version=IA32
W-G09RevA.02|State=2-A|HF=-1057.0554228|S2=0.75019|S2-1=0.|S2A=0.75|RM
SD=5.833e-009|Dipole=1.1933874,0.1527607,1.4693226|Polar=506.4831587,1
6.1396091,484.9905619,-0.891951,116.8952946,647.0362832|HyperPolar=105
69.4800506,2670.962727,11991.3533078,-19098.6016153,625.0300625,1048.2
206164,-11192.257079,7866.5268512,5779.9682807,10027.6504269|Quadrupo
e=1.923233,0.5380555,-2.4612885,0.0576384,-3.8786067,-1.3347557|PG=C01
[X(C4H6K104)]||@
```

Bu değerleri kullanarak:

dipole moment μ ,

$$\mu = \left(\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2 \right)^{1/2}$$

the polarizability, $\langle \alpha \rangle$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}}{3}$$

the anisotropy of the polarizability $\Delta\alpha$

$$\langle \Delta\alpha \rangle = \left[\frac{(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2 + 6(\alpha_{xy}^2 + \alpha_{xz}^2 + \alpha_{yz}^2)}{2} \right]^{1/2}$$

first-order hyperpolarizability β

$$\beta = \sqrt{(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2}$$

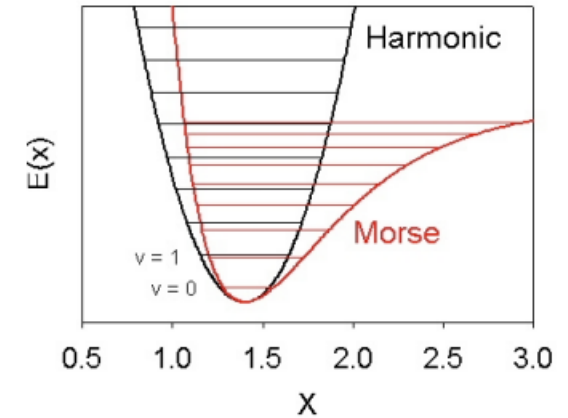
IR spektrumu

Freq komutu ile

- Gaussian'daki frekans hesaplamaları için varsayılan olarak hesaplanır.
- Birinci dereceden yaklaşım (çift harmonik) dolayısıyla yalnızca sıfırdan farklı bir yoğunluğa sahip temel bantlar (izin verilir).
- Ölçekleme faktörüyle (DFT ~ 0,98) doğru frekanslar

$$\text{IR Intensity} \propto \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)^2 \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R \partial F} \right)^2$$

- μ - Dipole Moment
- q - Normal Coordinates
- E - Energy
- R - Nuclear Coordinates
- F - External Electric Field



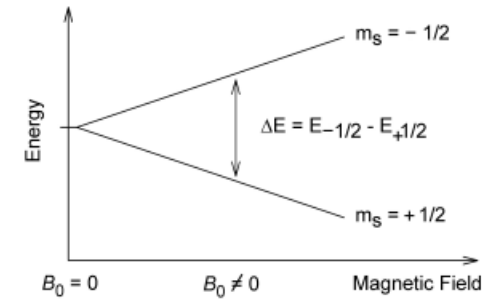
NMR spektrum

NMR komutu ile

- İlgilenilen moleküle aynı teori seviyesinde NMR standart molekülünü (yani TMS -Trimetilsilan) hesaplamak gerekir.

$$\text{NMR Shielding} \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B \partial I} \right)$$

- E - Energy
- B - External Magnetic Field
- I - Nuclear Magnetic Moment (Nuclear Spin)



$$\text{Spin - Spin Coupling} \propto \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 I} \right)$$

- Gauge-Independent Atomic Orbital (GIAO) metodu
- SCF, DFT ve MP2 için çalışır.

Significant Enhancement in the Seebeck Coefficient and Thermoelectric Power Factor of PEDOT:PSS by Surface Energy Filtering

Motivation: Seebeck coefficient (S) of conducting polymers are much lower than their inorganic counterparts. In this work, we find that both the S and the power factor of acid and base treated PEDOT:PSS can be enhanced by coating a layer of Rhodamine 101 zwitterion.

Results: Increasing conjugation length not only decreases band gap and increasing charge carrier density but also enhancing π - π stacking of the chains. Charge carriers are forced to be distributed nonhomogeneously along the PEDOT chain by the electric field induced by Rh101 at the interface. This creates electrostatic traps and defects that decrease conjugation length.

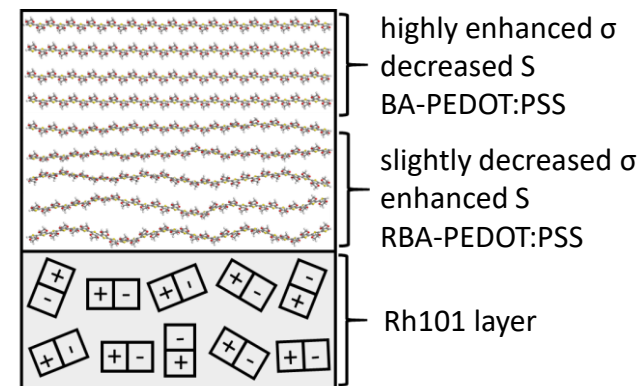
Rh101 disrupts π -conjugation of the chains by decreasing overlap of orbitals between neighboring π -bonds and planarity that resulted in the increasing band gap and reduced π - π interactions leads to lower amount of nanoscale aggregations of PEDOT chains.

Conclusion: Slight decrease in σ and enhancement in S lead to PF as high as $401.2 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ which is ascribed to the surface energy filtering and interfacial dipole moment induced by Rhodamine 101 at the surface of PEDOT:PSS films.

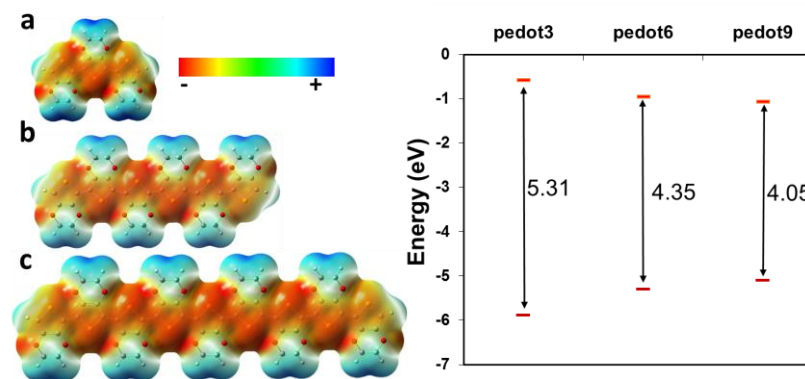
TE properties and work function of samples (Ouyang Group, NUS).

Sample	S ($\mu\text{V K}^{-1}$)	σ (S cm^{-1})	PF ($\mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$)
A-PEDOT:PSS	14.0	3057	59.9
RA-PEDOT:PSS	34.5	2294	273.0
BA-PEDOT:PSS	38.0	2089	301.7
RBA-PEDOT:PSS	47.2	1801	401.2

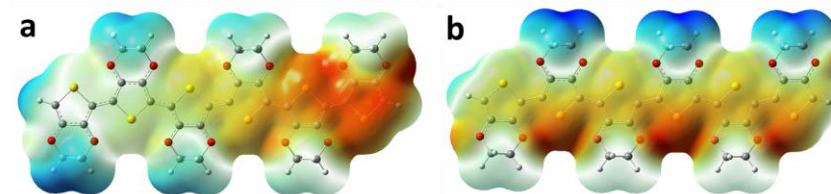
R: rhodamine interface, A: acid treatment, B: base treatment



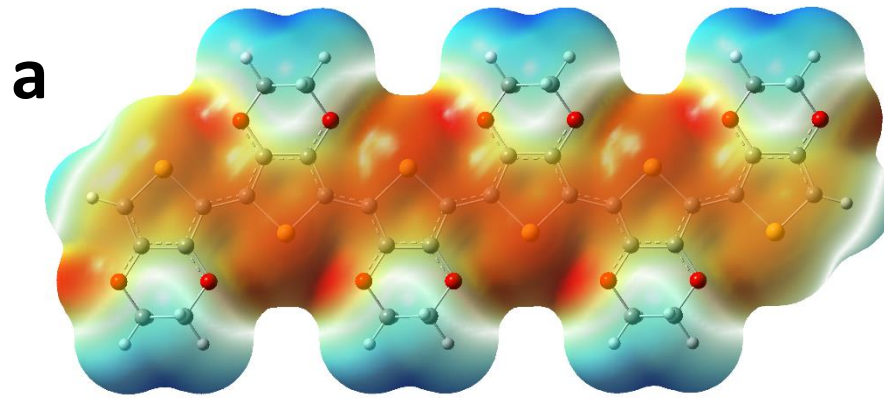
Self-organisation of PEDOT chains at the Rh 101 interface



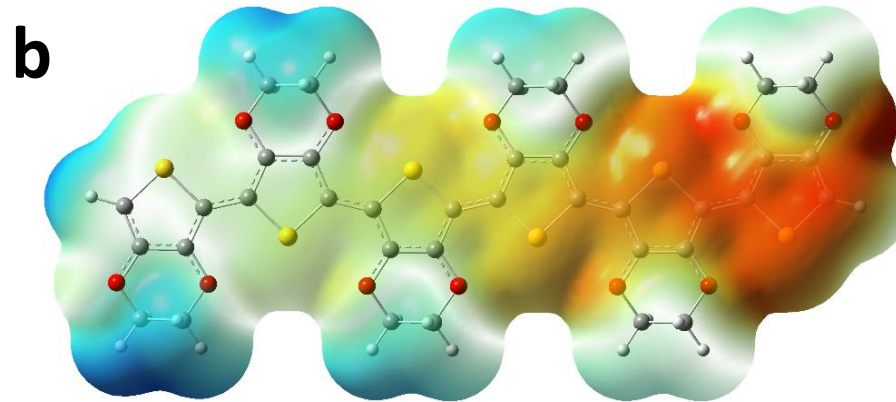
Electrostatic potential surface (ESP) for increasing conjugation length, a) PEDOT₃, b) PEDOT₆, c) PEDOT₉. Band gap for these structures.



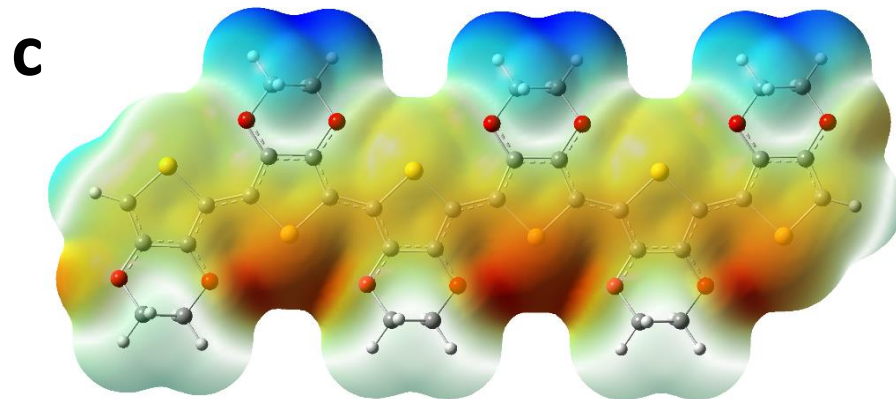
ESP for PEDOT₆ under the electric field at a) X- and b) Y-direction.



No dipole moment



X direction of 0.005 au



Y direction of 0.005 au

Field komutu ile