



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TETRAAZAMAKROSAYKIL MOLEKÜLLERİNİN İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşe Nur ORDUKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos -2019

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TETRAAZAMAKROSAYKIL MOLEKÜLLERİNİN İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ayşe Nur ORDUKAYA

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ

2019, 65 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Ömer DERELİ
Prof.Dr. Aslı KARAKAŞ
Doç.Dr. Yusuf CEYLAN

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Malezya'da bulunan Malaya Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Laboratuarı'nda sentezlenmiş olan (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis (3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin) ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin) moleküllerinin UV-Vis dalgaboyları, elektrik dipol moment, statik çizgisel kutupluluk, statik birinci yüksek kutupluluk, statik ikinci yüksek kutupluluk ile dinamik çizgisel kutupluluk, dinamik birinci ve ikinci yüksek kutuplulukları *ab-initio* ve yoğunluk fonksiyonel teori kullanılarak hesaplanmıştır. Tez çalışmasında çalışılan tüm bileşikler için hesaplanan çizgisel ve çizgisel olmayan optiksel sonuçlar; Malezya'daki Araştırma Laboratuvarı'nda elde edilen deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: *ab-initio*, dinamik ikinci yüksek kutupluluk, UV-Vis, zamana-bağlı Hartree-Fock, konfigürasyon etkileşimi

ABSTRACT

MS THESIS

THE DETERMINATION OF SECOND AND THIRD-ORDER NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF TETRAAZAMACROCYCLE MOLECULES

Ayşe Nur ORDUKAYA

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN PHYSICS**

Advisor: Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ

2019, 65 Pages

Jury
Prof.Dr. Ömer DERELİ
Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ
Doç. Dr. Yusuf CEYLAN

In this MS thesis study, the UV-Vis wavelengths, electric dipole moments, static dipole polarizabilities, static first hyperpolarizabilities, static second hyperpolarizabilities, dynamic dipole polarizabilities, dynamic first and second hyperpolarizabilities of (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimethyl-3H-indol-2-yl)-2,3,11,12-tetrakis(octyloxy)-5,14 dihydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine) and (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimethyl-3H-pyrrolo[3,2-h]quinolin-2-yl)-2,3,11,12-tetrakis(octyloxy)-5,14-dihydrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazacyclotetradecine) synthesized at Malaya University, Faculty of Sciences, Department of Physics, Recearch Physics Laboratory, in Malaysia have been calculated using *ab-initio* and density functionel theory methods. The linear and nonlinear optical results of all compounds calculated in this MS thesis study have been compared with the experimental data performed at the Research laboratory in Malaysia.

Keywords: *ab-initio*, dynamic second hyperpolarizability, UV-Vis, time-dependent Hartree-Fock, configuration interaction

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Tez çalışmamda bilgileri ve tecrübeleriyle bana her konuda yol gösteren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu tez yazımı sürecinde ve tüm eğitim hayatım sürecinde maddi-manevi desteklerini ve dualarını eksik etmeyen anneme, babama ve ablama ne kadar teşekkür etsem azdır. Aynı zamanda bu tez yazım sürecinde yardım ve destekleri ile bana sabır gösteren bir mesai arkadaşından çok fazlası olan kıymetli dostlarım Ayşe KARATAŞ ve Ali KARAKAYA'ya sonsuz teşekkürler.

Ayşe Nur ORDUKAYA

KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ----- **iv**

ABSTRACT ----- **v**

ÖNSÖZ ----- **vi**

İÇİNDEKİLER ----- **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ----- **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI ----- **1**

2. TEORİK ESASLAR ----- **3**

2.1. Çizgisel Optik Alınganlık ve Harmonik Osilatör ----- 4

2.2. Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık ve Anharmonik Osilatör ----- 6

2.3. Makroskobik Teori ----- 11

2.4. İkinci-Harmonik Türetim ----- 13

2.5. Üçüncü-Harmonik Türetim ----- 15

2.6. Mikroskobik Teori ----- 16

2.7. Çizgisel Kutupluluk, Elektrik Dipol Moment, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Yüksek Kutuplulukların Hesaplanmasında Kullanılan Metotlar ----- 17

2.7.1. Çizgisel olmayan optiğin kuantum teorisi ----- 17

2.7.1.1. Moleküler çizgisel olmayan optiksel tepkiler için *ab-initio* hesaplama metotları ----- 20

2.7.1.2. Yoğunluk fonksiyonel teori ----- 22

2.7.1.2.1. Gradyent düzeltmeli ve hibrit fonksiyoneller ----- 22

2.7.1.2.2. DFT'nin geçmişi ve geleceği ----- 26

2.8. Organometalik ve Organik Moleküllerin Çizgisel Optik, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Çizgisel Olmayan Optiksel Davranışları ----- 28

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA ----- **30**

3.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis (3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14 dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) Bileşiklerinin Çizgisel Olmayan Optiksel Hesaplamaları ----- 30

3.1.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-

tetrakis(oktiloksi)-5,14 dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) bileşiklerine ait elektriksel dipol momentler, statik çizgisel kutupluluklar ile ikinci-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanması ---------- 33
3.1.2. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) bileşiklerine ait dinamik çizgisel kutupluluklar, statik üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluklar, dinamik ikinci ve üçüncü-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanması---------- 34
3.1.3. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin) (Q_2) Bileşiklerinin OPA Hesaplamaları ---------- 35

4. HESAPLAMA SONUÇLARI VE ÖNERİLER ---------- 36

4.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis (3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14 dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) Bileşiklerinin *Ab- initio* ve DFT Hesaplama Sonuçları ---------- 36

4.2. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis (3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo [b,i][1,4,8,11]tetraazasoykıltedradesin (Q_1) ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) Bileşiklerinin Hesaplama Sonuçları Üzerine Tartışma ve Öneriler ---------- 40

4.3. *Ab-initio* ve DFT Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler---------- 41
4.3.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasoykıltedradesin (Q_1) ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) bileşiklerinin ab-initio ve DFT hesaplama sonuçlarını gösteren çizelgeler--------- 41

KAYNAKLAR---------- 44

ÖZGEÇMİŞ---------- 52

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\vec{E}$: Elektrik alan vektörü

$\vec{P}$: Elektriksel kutuplanma vektörü

χ : Elektrik alınganlığı

$\vec{P}_l$: Çizgisel elektriksel kutupluluk vektörü

$\vec{P}_{nl}$: Çizgisel olmayan elektriksel kutupluluk vektörü

α_0 : Çizgisel soğurma katsayısı

α_2 : İki-foton soğurma katsayısı

ω : Işık frekansı

q : Noktasal yük

ρ : Yük yoğunluğu

ϵ_0 : Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği

μ_0 : Serbest uzayın manyetik geçirgenliği

c : Işık hızı

e : Elektron yükü

r : Orbital yarıçapı

k : Coulomb sabiti

ω_0 : Öz titreşim frekansı

N : Ortam içerisindeki harmonik osilatör atomlarının yoğunluk sayısı

$\delta_{ijk}^{(2\omega)}$: Miller deltası

x : Elektronun denge konumundan yer değiştirmesi

s : Atomik ayrılma miktarı

j : Akım yoğunluğu

ρ_0 : Serbest elektrik yük yoğunluğu

j_0 : Serbest akım yoğunluğu

f : Yerel alan düzeltme tensörü

$\varepsilon_{xc}(\rho)$: Elektron başına değiş-tokuş ve korelasyon enerjilerinin toplamı

E_x : Değiş-tokuş enerjisi

E_c : Korelasyon enerjisi

μ : Elektrik dipol moment

α : Çizgisel kutupluluk

β : Birinci yüksek kutupluluk (ikinci-mertebe yüksek kutupluluk)

γ : İkinci yüksek kutupluluk (üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk)

$\chi^{(1)}$: Çizgisel alınganlık

$\chi^{(2)}$: İkinci-mertebe alınganlık

$\chi^{(3)}$: Üçüncü-mertebe alınganlık

$\langle\alpha\rangle$: Ortalama çizgisel kutupluluk

$\langle\beta\rangle$: Ortalama birinci yüksek kutupluluk

$\langle\gamma\rangle$: Ortalama ikinci yüksek kutupluluk

$\beta - V$: Birinci yüksek kutupluluğun vektör kısmı

β_{tot} : Toplam birinci yüksek kutupluluk

Kısaltmalar

AM1 : Austin Modeli 1 (Austin Model 1)

B3LYP :3-parametreli Becke, Lee, Yang ve Parr değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (Becke 3-term correlation functional; Lee, Yang, and Parr exchange functional)

CC : Çiftlenmiş küme (Coupled Cluster)

CCSD(T) :Tekli, çiftli (üçlü) uyarmalara sahip çiftlenmiş küme teorisi (Coupled Cluster theory with singles, doubles (triples))

CI : Konfigürasyon etkileşimi (Configuration Interaction)

CIDRT : Hartree-Fock referans determinantından tüm çiftli şekilde işgal edilen moleküler orbitallere sahip konfigürasyon etkileşimleri (Configuration interaction with all doubly occupied molecular orbitals from Hartree-Fock reference determinant)

CPHF : Çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock (Coupled perturbed Hartree-Fock)

DFT : Yoğunluk Fonksiyonel teori (Density functional theory)

EDF1 : Deneysel yoğunluk fonksiyoneli 1 (Empirical density functional version 1)

EFISH : Elektrik alanda türetilen ikinci-harmonik (Electric-field-induced second-harmonic)

FF : Sonlu-alan (Finite-field)

FMO : Sınır moleküler orbital (Frontier molecular orbital)

GGA :Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımı (Generalized-gradient-approximation)

HF : Hartree-Fock

HRS : Hyper-Rayleigh tarama (Hyper-Rayleigh scattering)

KS : Kohn-Sham orbitalleri (Kohn-Sham orbitals)

LDA : Yerel yoğunluk yaklaşımı (Local-Density Approximation)

LSDA : Yerel spin yoğunluk yaklaşımı (Local-Spin-Density Approximation)

LYP : Lee-Yang-Parr fonksiyoneli (Lee-Yang-Parr functional)

MP : Møller-Plesset

MRCI : Çoklu referans konfigürasyon etkileşimi (Multireference Configuration Interaction)

NLO : Çizgisel olmayan optik (Nonlinear optics)

OPA : Tek-foton soğurma (One-photon absorption)

PM3 : Parametrizasyon modeli 3 (parameterized model 3)

QCISD(T) : Tekli, çiftli (üçlü) uyarmalara sahip kuadratik konfigürasyon etkileşimi (Quadratik Configuration Interaction with singles, doubles (triples))

SCF : Öz-uyumlu alan (Self-consistent field)

SHG : İkinci-harmonik türetim (Second-harmonic generation)

TDHF : Zamana-bağlı Hartree-Fock (Time-dependent Hartree-Fock)

THG : Üçüncü-harmonik türetim (Third-harmonic generation)

TPA : İki-foton soğurma (Two-photon absorption)

VSXC : Van Voorhis-Scuseria değiş-tokuş korelasyon fonksiyoneli (Van Voorhis-Scuseria exchange-correlation functional)

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çizgisel olmayan optik (nonlinear optic) "NLO"; elektromagnetik alanların malzemeler üzerine uygulanmasıyla malzemede oluşan enerji değişikliklerini ortaya koyar. Aynı zamanda söz konusu alanlar sebebiyle çalışılan sistemlerin fazı ya da çeşitli özellikleri üzerinde meydana getirdiği değişimleri araştırır. Sözü edilen elektromagnetik alanlar; malzemelerin bulunduğu fazı ve başka kimyasal olmayan özellikler üzerinde oluşturduğu değişiklikleri inceler. NLO özelliğindeki materyaller; ikinci ve üçüncü-harmonik türetim (second and third-harmonic generation) "SHG" ve "THG", frekans çiftlenimleri, optiksel veri alma, elektro optiksel iletişim ve işleme gibi çeşitli alanlarda kullanılır. NLO özelliğe sahip sistemler; birden fazla katmanlı yarı iletkenler, inorganik katı malzemeler ve molekül temelli makroskobik yapılar olarak sınıflandırılmaktadır. Bu özelliklere sahip malzemeler; artan hızda tepki verileri, zayıflamış dielektrik ve büyük optiksel çizgisel olmayış özelliği sunmaktadır.

NLO çalışmalarına ilk olarak, 1970 yılında gerçekleştirilen bir deney ile başlanmıştır. Farklı alıcı ve vericiler barındıran organik moleküllerden büyük SHG sinyalleri elde edilmiştir (Davydov ve ark., 1970). Bu sinyallerin alınmasından sonra SHG çalışmalarında farklı organik yapıların sentezleri denenmiştir. Takip eden yıllarda, 1980'lerin ilk zamanlarında, çift mertebeden NLO özellikteki moleküllerin sentezlenmesi çalışmaları hızla artarak devam etmiştir. Son yıllara bakıldığında NLO özellik taşıyan malzemelerin elde edilmesine olan ilgi ve alaka büyümüştür (Prasad ve Williams, 1991; Burland, 1994; Zyss, 1994; Benning, 1995; Dalton ve ark., 1995; Nalwa ve ark., 1997; Verbiest ve ark., 1997; Wolff ve Wortmann, 1999). (-OH) ve (-Cl) içeren Schiff bazlarının elektrik dipol momentleri ve birinci yüksek kutupluluk değerleri a*b-initio* hesaplama tekniğinden faydalanarak bulunmuştur (Karakas ve ark., 2004). Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; NLO tabiat substitasyon konumları farklılaştıkça farklı olmaktadır. N-(2-Nitrobenzaliden)-2, 4-dimetilanilin molekülü için frekansa bağlı ve frekanstan bağlı olmayan çizgisel kutupluluk (α) ile üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluk (γ) zamana-bağlı Hartree-Fock (Time-Dependent Hartree-Fock) "TDHF" metodu aracılığıyla bulunmuştur (Karakas ve ark., 2007). Bu sonuçlardan anlaşılmaktadır ki araştırılan molekül, sıfır olmayan üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklar ve üçüncü-mertebe NLO davranışındadır. Schiff bazlarında bulunan metal içeren kompleks yapıları için de NLO yapıların araştırılması yapılmıştır. Bu tür yapıların NLO özellikler taşıdıkları görülmüştür. Söz konusu bu yapıların büyük

değerde optiksel çizgisel olmayış özellikte olmaları, metal atomlarıyla ligand yapılar arasındaki elektron yoğunluk transferleri nedeniyledir. Bazı azoazulenler için NLO deneyleri yapılmıştır. Essaidi ve ark. (2011); THG ile SHG yöntemlerinden yararlanarak çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu deney sonuçları bize bazı sonuçlar göstermektedir. Tiazol substitusyonunun azulen türevlerinde NLO tabiatı arttırdığı görülmüştür. Iliopoulos ve ark. (2010), Z-tarama tekniği kullanarak prilo-tetrafulvalen yapılarının üçüncü-mertebe NLO özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan deneylerde ortaya çıkan büyük değerli NLO tepkiler, prilo-tetrafulvalen türlerin fotonik ve optoelektronik araştırmalarda kullanılabileceğini ortaya çıkartmıştır. Alkinil-rutenyum organometalik kompleksler serisinin NLO durumları SHG ve THG metotlarından faydalanarak bulunmuştur (Sahraoui ve ark., 2009). İncelenen yapılarda yüksek birinci ve ikinci yüksek kutupluluklar bulunmuştur.

Bu çalışma, Malezya'da bulunan Malaya Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında sentezlenen (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasoykıltedradesin ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltetradesin moleküllerinin NLO özelliklerinin bilgisayarda hesaplama sonuçlarını ortaya koymaktadır. Malezya'daki Araştırma Laboratuvarında sentezlenen (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetill-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasoykıltedradesin ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasoykıltedradesin bileşiklerinin kuantum kimyasal yöntemler aracılığıyla elektrik dipol momentleri, statik çizgisel kutuplulukları, birinci ve ikinci yüksek kutuplulukları ile dinamik çizgisel kutuplulukları ve tek-foton soğurma (one-photon absorption) "OPA" değerleri elde edilecektir. *Ab-initio* ile yoğunluk fonksiyonel teori sonuçları, Malezya'daki Araştırma Laboratuvarındaki deney sonuçlarıyla kıyaslanacak, elde edilen sonuçların yorumlanması gerçekleştirilecektir.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde; harmonik ve anharmonik osilatörler, klasik çizgisel optik alınganlık ve çizgisel olmayan optik alınganlık, makroskobik teori, ikinci ve üçüncü-harmonik türetimler, mikroskobik teori, elektrik dipol moment, ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutuplulukların hesaplanmasında kullanılan metodlar, gradyent düzeltmeli hibrit fonksiyoneller, DFT'nin geçmişi ve geleceği anlatılmıştır. Organik ve

organometalik bileşikler için çizgisel ve çizgisel olmayan optiksel tabiatlar vurgulanmıştır.

Üçüncü bölümde ise; araştırma bulguları ve tartışma kısmında bahsi geçen (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin molekülleri için elektrik dipol momentler, statik çizgisel kutupluluk, ikinci-mertebeden yüksek kutupluluk, dinamik çizgisel kutupluluk, statik üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluk, dinamik ikinci ve üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluk hesaplamaları verilmiştir. Ayrıca bu bölümde çalışılan bileşiklere ait tek-foton soğurma (one-photon absorption) "OPA" hesaplamaları da açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde ise; tez çalışmasında incelenen bileşiklerin *ab-initio* ve DFT hesaplamaları üzerine tartışma ile önerileri verilmektedir.

2. TEORİK ESASLAR

Elektrik alan $(\vec{E})$ uygulanarak bir dielektriğin iç yük dağılımı değiştirilebilir. Bu durumda çift kutuplanma taşıyan momentler elde edilir. Söz konusu momentler dielektrik yapının toplam iç alan toplamına katkıda bulunurlar. Ortamdaki yüklerin birbirinden ayrılmasına neden olan dışardan uygulanan alandır. Ayrılan yükler de başka alan ortaya çıkartırlar. Bir ortamda bulunan ışık dalgasının elektromagnetik alanı, zayıf bağa sahip elektronlar üzerinde kuvvet uygularlar. Çift kutuplu yapılar sıraya geçer ve dielektriğe ait yönelimli bir kutuplanmayı oluştururlar. Bu mevcut kuvvetlerin eşdoğrultusal (doğrusal izotropik) ortam içerisinde meydana getirmiş olduğu elektrik kutuplanması $(\vec{P})$, uygulanmış olan elektrik alanına paralel olup aynı zamanda alan ile doğru orantılıdır. Elektrik alanı ve kutuplanma birbirini izlediğinden, alan harmonik olduğunda kutuplanmanın da harmonik olması beklenecektir.

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \tag{2.1}$$

Yukarıdaki denklemde;

χ: Elektrik alınganlığını ifade etmektedir. Boyutsuz bir sabittir.

Oldukça yüksek alanlarda $\vec{P}$ ile $\vec{E}$'nin değişimi çizgisel olmayacaktır. Elektrik alanı ile birlikte doğrusal olmayışta bir artış görülür. NLO bölgeleri; magnetik ve elektrik alanlara ait değerlerin büyüklüklerinin birinci dereceden büyük olduğu durumları ifade eder. Bir ortama ait elektriksel kutuplulukları şu şekilde tanımlayabiliriz.

$$\vec{P} = \vec{P}_l + \vec{P}_{nl} \tag{2.2}$$

Yukarıdaki denklemde;

$\vec{P}_l$: Çizgisel elektriksel kutupluluğu (linear electrical polarizability)

$\vec{P}_{nl}$: Çizgisel olmayan elektriksel kutupluluğu (nonlinear electrical polarizability) vermektedir. Bunlar sırası ile klasik yaklaşımda; harmonik ve anharmonik osilatörleri anlatan modellerden elde edilebilir.

2.1. Çizgisel Optik Alınganlık ve Harmonik Osilatör

Çizgisel optiğe karşılık gelen alınganlıklar; frekansı ω olan elektrik alan ile meydana getirilen ve harmonik potansiyel etkisindeki elektrona karşılık gelen bağı ortaya koyan bir yapısal model ile izah edilir. Her biri bir elektronlu, *N* atomlu bir sistem göz önüne alalım. Bu ortamda yer alan elektronların, çekirdeklerinden kaynaklanan bir harmonik potansiyel etkisi ile ω_0 doğal salınım frekansı ile salınımda bulunduğunu düşünelim. Optiksel frekansı ω olan dış alanı aşağıdaki denklemle ifade edebiliriz.

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{E_0}{2}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \tag{2.3}$$

Dinamiğin temel bağıntısından yararlanarak Denk. (2.3)'de tanımlanan elektrik alan ile harmonik potansiyelin etkisinde bulunan elektron için hareket denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 = \frac{-eE_0}{2m}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \tag{2.4}$$

Denk. (2.4) ile verilen;

x: Elektronun denge pozisyonundan uzaklığı

ω_0: Harmonik osilatör için doğal salınıma karşılık gelen frekans

γ: Çizgisel optikle alakalı sönüm parametresi

e: Elektronun yükü

m: Elektrona karşılık gelen kütle

olarak tanımlanmıştır.

Denk.(2.4)' e ait, bir çözüm olarak Denk. (2.5) ile verilen ifadeyi yazabiliriz.

$$x = Ae^{i\omega t} + kompleks\ konjüge\ (c.c.) \tag{2.5}$$

Denk. (2.5)' teki deneme çözümünün birinci ve ikinci türevlerini Denk. (2.4)' ün içerisine koyarak deneme çözümü için *A* genliğini Denk. (2.6) olarak yazabiliriz.

$$A = \frac{-eE_0}{2m}\frac{1}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2} \tag{2.6}$$

Elektronun denge konumundan olan yer değiştirmesi ile elektrik polarizasyonunun ilişkisi $P = -ex$ olarak verilmektedir. Bu ifadedeki x' i Denk. (2.5)' ten alırsak aşağıdaki denklemi elde ederiz.

$$P = \frac{e^2E_0}{2m}\frac{e^{i\omega t}}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)} + c.c. \tag{2.7}$$

Denklem (2.7)' de gösterilen $c.c.$ kompleks konjugeye karşılık gelmektedir. Çizgisel optiksel alınganlık ile birinci-mertebeden polarizasyonun ilişkisini aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$P^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2}\left(\chi^{(1)}(\omega)e^{i\omega t} + c.c\right)E_0 \tag{2.8}$$

Denk. (2.8)'de geçen $\chi^{(1)}(\omega)$ ifadesi

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{m}\frac{1}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2} = \frac{-Ne^2}{m}\frac{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega}{(\gamma\omega)^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2} \tag{2.9}$$

olarak tanımlanmaktadır.

Denklem (2.9)'da geçen *N*, ortam içerisindeki harmonik osilatörleri gösteren atomlara ait yoğunluk sayılarını ifade etmektedir. Dışarıdan gönderilen ω frekansının osilatörün ω_0 doğal salınım frekansı ile eşleşmesi dispersiyonun bir rezonans durumunu ortaya koyar.

Ortam rezonans frekansı ile tarandığında; Denk. (2.9)' da geçen $\chi^{(1)}$' in imajiner kısmı işaretini değiştirmez fakat reel kısımda işaret değişikliği görülür. Meydana gelen dipol moment, dışarıdan uygulanan elektrik alanla özdeş frekansta salınım yapacaktır. Ancak sürücü olanın faz gecikmelerine sahip olacağı aşikârdır.

2.2. Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık ve Anharmonik Osilatör

Harmonik osilatör modeli; klasik alınganlık için verilebilecek başarılı bir yöntemdir. Ancak bu modelde, uyguladığımız optiksel alanlara göre NLO tepkileri belirlemek mümkün değildir. Bu başarısızlığı yok etmek amacıyla anharmonik osilatör modeli kullanılabilir. Anharmonik osilatör modeli ile NLO büyüklüklerden ikinci ve üçüncü-mertebe olanları tanımlayabiliriz. Bunun için ilk başta NLO özelliklerden çift mertebeye karşılık gelenleri bulalım. Bx^2 anharmonik kuadratik terimini Denk. (2.4)'e ekleyelim.

Verilen denklemde B anharmonik kuadratik katsayıyı göstermektedir. Sonuçta anharmonik osilatör denklemi Denk. (2.10) olarak verilebilir.

$$\frac{d^2x}{dt^2}+\gamma\frac{dx}{dt}+\omega_0^2x+Bx^2=\frac{-eE_0}{2m}\left(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\right) \tag{2.10}$$

Eklenen anharmonik terimin sağlanması için Denk. (2.10)' a ait deneme çözümünde ikinci-mertebeye karşılık gelen terimler de bulunmalıdır. Denk. (2.11)'de, Denk. (2.10)'a ait çözüm verilmiştir.

$$x=A^{(1)}e^{i\omega t}+A^{(1)*}e^{-i\omega t}+A^{(2)}e^{2i\omega t}+A^{(2)*}e^{-2i\omega t}=x^{(1)}+x^{(2)} \tag{2.11}$$

Denk. (2.10), iki farklı denklem şeklinde bölünüp çözümü gerçekleştirilebilir. Söz konusu denklemlerin ilkinde yalnızca birinci-mertebeye karşılık gelen tepkiler bulunur. Birinci-mertebe yer değiştirme terimlerini içeren ifadeyi Denk. (2.12) şeklinde yazabiliriz.

$$\frac{d^2x^{(1)}}{dt^2}+\gamma\frac{dx^{(1)}}{dt}+\omega_0^2x^{(1)}=\frac{-eE_0}{2m}\left(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\right) \tag{2.12}$$

Denk. (2.10)'dan ayrılan bir başka bağıntı, ikinci-mertebenin tepkilerini bulunduracak tarzda verilir. Denk. (2.10) içerisindeki x yer değiştirmesinde yalnızca birinci-mertebeye ait $x^{(1)}$ yer değiştirmesi bulunmalıdır. Homojen olarak elde edilen bu diferansiyel denklem Denk. (2.13)'de verilmiştir.

$$\frac{d^2x^{(2)}}{dt^2}+\gamma\frac{dx^{(2)}}{dt}+\omega_0^2x^{(2)}+B\left(x^{(1)}\right)^2=0 \tag{2.13}$$

Denk. (2.13)' te geçen $x^{(2)}$ yer değiştirme durumuna denk gelen $A^{(2)}$ genliğini Denk. (2.14)'teki ifadeyle yazabiliriz.

$$A^{(2)}=\frac{e^2E_0^2}{4m^2}\frac{1}{(i\gamma\omega+\omega_0^2-\omega^2)^2}\frac{(-B)}{(2i\gamma\omega+\omega_0^2-4\omega^2)} \tag{2.14}$$

$P^{(2)}(2\omega)$ ile $\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)$'nin arasındaki ilişki kullanılarak Denk. (2.15)'i yazabiliriz.

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2}\left(\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)e^{2i\omega t} + c.c\right)E_0^2 \tag{2.15}$$

Denk. (2.15)' te geçen ikinci-mertebeden alınganlığı aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega) = \frac{Ne^3}{2m^2}\frac{1}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^2}\frac{B}{(2i\gamma\omega + \omega_0^2 - 4\omega^2)} \tag{2.16}$$

Bu ifade, ω sürdüğümüz frekansın malzemenin ω_0 doğal salınımına ait frekans değeri ω_0' a özdeş olması durumunda ve ayrıca ikinci-harmonik türetimin meydana getirildiği frekansın da ω_0' a eşit olması durumunda bir rezonans gerçekleştirileceğini ortaya koyar. Bu durum ise iki durum rezonansı olarak ifade edilmektedir.

$$\delta_{ijk}^{(2\omega)} = \frac{\chi_{ijk}^{(2\omega)}(2\omega)}{\chi_{ii}^{(1)}(2\omega)\chi_{jj}^{(1)}(\omega)\chi_{kk}^{(1)}(\omega)} \tag{2.17}$$

Denk. (2.17) "Miller Deltası" nı göstermektedir. Yukarıdaki ifade için tek boyuta karşılık gelen durum Denk. (2.18) olarak yazılmaktadır.

$$\delta^{(2\omega)} = \frac{\chi^{(2)}(2\omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)\left(\chi^{(1)}(\omega)\right)^2} \tag{2.18}$$

(2.7) ve (2.16) denklemleri incelendiğinde Miller Deltasını tanımlayan ifadenin, anharmonik kuadratik terim B ile bağlantılı bir parametreyi ortaya koyacağını görebiliriz. Bu durum Denk. (2.19) ile verilmektedir.

$$\delta^{(2\omega)} = \frac{mB}{2e^3N^2} \tag{2.19}$$

Denk. (2.19) ile verilen N atomik sayının yoğunluğu, büyük moleküler yapılarda $10^{22}/cm^3$ seviyesinde kaldığı için bütün kristallere ait Miller kuralı'nın yaklaşık eşit olacağı anlamındadır (Zernike, 2006).

Denk. (2.4) içerisine Cx^3 üçüncü-mertebeye karşılık gelen anharmonik terimi ekleyelim. Bu ifade de geçen C, anharmonik kuadratik katsayıdır. Bu durumda anharmonik osilatör Denk. (2.20)' deki gibi verilebilir.

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Cx^3 = \frac{-eE_0}{2m}\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) \tag{2.20}$$

Denk. (2.10)'u çözmede kullandığımız adımları üçüncü-harmonik polarizasyonun denklemini bulmada kullanalım. Denk. (2.20)' ye ait çözümü aşağıdaki şekilde verebiliriz.

$$x = \left(A_\omega^{(1)} e^{i\omega t} + c.c.\right) + \left(A_\omega^{(3)} e^{i\omega t} + c.c.\right) + \left(A_{3\omega}^{(3)} e^{3i\omega t} + c.c.\right) \tag{2.21}$$

Denk. (2.20)'ye ait çözümde, Denk. (2.10)'u çözmek için izlenen yöntem kullanılacaktır. İlk önce Denk. (2.20), Denk. (2.10)' un elde edilmesinde uyguladığımız şekilde farklı iki duruma ayrıştırılmalıdır. Bölünen ifadelerin üçüncü-mertebe kısımlarını gösteren homojen türden olanı Denk. (2.22)'deki gibidir.

$$\frac{d^2x^{(3)}}{dt^2} + \gamma\frac{dx^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(3)} + C\left(x^{(1)}\right)^3 = 0 \tag{2.22}$$

Denk. (2.22)' ye ait çözümler Denk. (2.23) ve (2.24) şeklinde ifade edilebilir.

$$x_{3\omega}^{(3)} = -\frac{C}{(3i\gamma\omega + \omega_0^2 - 9\omega^2)}\left(-\frac{eE_0}{2m}\right)^3\left(\frac{e^{i\omega t}}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2} + c.c\right)^3 \quad (2.23)$$

$$x_{\omega}^{(3)} = \frac{1}{8}\frac{C}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)}\left(\frac{eE_0}{m}\right)^3\left(\frac{3e^{i\omega t}}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^2(-i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)} + c.c\right) \quad (2.24)$$

Polarizasyon ve üçüncü-mertebe alınganlık arası ilişki Denk. (2.25) ile tanımlanmaktadır.

$$P^{(3)} = \frac{1}{2}\left(\left(\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)e^{i\omega t}E_0^3 + c.c\right) + \left(\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)e^{3i\omega t}E_0^3 + c.c\right)\right) \quad (2.25)$$

Üçüncü-mertebeden tepkiyi (2.26) ve (2.27) gibi yazabiliriz.

$$\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega) = \frac{Ne^4}{4m^3}\frac{1}{(3i\gamma\omega + \omega_0^2 - 9\omega^2)}\frac{C}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^3} \quad (2.26)$$

$$\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega) = \frac{3N}{4}\left(\frac{e^4}{m^3}\right)\frac{1}{((\gamma\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega)^2)}\frac{C}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (2.27)$$

Denk. (2.26), $\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$' ün $\omega = \omega_0$ temel veya üçüncü-harmonik frekanslar durumunda rezonansta olacağını gösteririr. Denk. (2.26), paydada geçen $(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)$ ifadesini yok etmek amacıyla Denk. (2.9)' dan faydalanarak çizgisel tepkiyi ortaya koyan $\chi^{(1)}(\omega)$ türünden yazılabilir. Bu durumda Denk. (2.28) bulunmuş olur.

$$\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)=\frac{m}{4N^3e^4}(-C)\chi^{(1)}(3\omega)\left(\chi^{(1)}(\omega)\right)^3 \tag{2.28}$$

C; anharmonik katsayını elde etmek için, yerdeğiştirme miktarı x ile atomik ayrılma miktarını tanımlayan s aynı büyüklük mertebesinde iken, harmonik ve anharmonik yapılandırmayı ifade eden kuvvetlerin de eşit değerde olması gerekmektedir. Bu durum (2.29) denklemi ile tanımlanmıştır.

$$\omega_0^2 s = Cs^3 \tag{2.29}$$

Frekansın çok küçük bir rezonansı tanımlaması durumunda, Denk. (2.29) kullanılarak Denk. (2.26)' yı, Denk. (2.30) şeklinde elde edebiliriz.

$$\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)=\frac{N}{4}\left(\frac{e^4}{m^3}\right)\frac{C}{\omega_0^8}=\frac{N}{4s^2\omega_0^6}\left(\frac{e^4}{m^3}\right) \tag{2.30}$$

2.3. Makroskobik Teori

$\vec{E}$ ile $\vec{P}$'nin ilişkisi Maxwell denklemlerinden bulunabilir.

$$\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\quad,\qquad \vec{\nabla}\times\vec{B}=\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}+\frac{4\pi}{c}\vec{j}\quad,\qquad \vec{\nabla}\cdot\vec{E}=4\pi\rho \tag{2.31}$$

Denk. (2.31)' de $\vec{E}$ elektrik alanı, $\vec{B}$ ise magnetik alanı göstermektedir. Yük yoğunluğu ρ ve akım yoğunluğu j ile tanımlanmıştır. ρ ile j arasındaki bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{j}+\frac{\partial\rho}{\partial t}=0 \tag{2.32}$$

Elektrik dipol yaklaşıklığı altında, ρ ile j Denk. (2.33) ve (2.34) şeklinde verilebilir.

$$\rho = \rho_0 - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \tag{2.33}$$

$$\vec{j} = \vec{J_0} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \tag{2.34}$$

Denk. (2.33) ve (2.34)' de sırası ile ρ_0 ve j_0, serbest elektrik yük ve serbest akım yoğunluklarını tanımlamaktadır. Serbest ortamlarda, serbest akım ve elektrik yük yoğunluklukları bulunmaz.

$$\rho_0 = 0 \quad , \quad j_0 = 0 \tag{2.35}$$

Serbest bir ortamda, Denk. (2.31) içerisinde verilen $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho$ Maxwell denkleminden Denk. (2.36) elde edilebilir.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} + 4\pi\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 0 \tag{2.36}$$

Denk. (2.36) ve (2.31)' deki denklemler birleştirildiğinde

$$\nabla^2\vec{E} - \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \frac{\partial^2\vec{E}}{c^2\partial t^2} - \frac{4\pi}{c^2}\frac{\partial^2\vec{P}}{\partial t^2} = 0 \tag{2.37}$$

bulunur.

Işığın, bir malzemenin optiksel özellikleri üzerinde meydana getirdiği farklılıklar NLO ile açıklanır. Bir malzemeye ait optiksel özellikleri değiştirmek için güçlü bir lazer ışığı kullanılmalıdır. Kullanılan malzemenin üzerine uyguladığımız optiksel alanlara verdiği davranışlar, çizgisel olmayacak şekilde optiksel alanların kuvvetleriyle bağlantılı olduğunda NLO tepkiler gösterecektir.

NLO tabiatları ortaya koymak için; malzemelerin ω frekansında birim hacim başına elektrik dipol momentlerini tanımlayan $\vec{P}(\omega)$ kutupluluk verktörlerinin uygulanacak alan kuvvetleri $\vec{E}(\omega)$ ile arasındaki ilişkiyi ifade edelim. $\omega_2, \omega_3, \ldots\ldots\ldots, \omega_s$

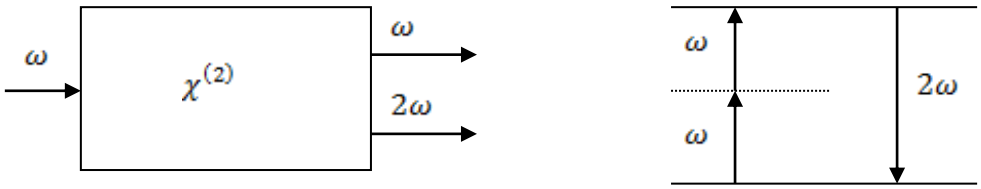
frekanslarındaki lazer ışığına ait elektromagnetik alanlar tarafından herhangi bir t anında ortamda meydana getirilen ω_1 frekansındaki makroskobik kutupluluğu, $P(\omega_1, t)$, aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz (Boyd, 1992).

$$P_i(\omega_1,t) = \chi_i^{(0)} + \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_1;\omega_2)E_j(\omega_2,t) + \sum_{j\leq k} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1;\omega_2,\omega_3)E_j(\omega_2,t)E_k(\omega_3,t)$$
$$+ \sum_{j\leq k\leq l} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_1,\omega_2,\omega_3,\omega_4)E_j(\omega_2,t)E_k(\omega_3,t)E_l(\omega_4,t) +$$
$$= \mu + P^{(1)}(\omega_1,t) + P^{(2)}(\omega_1,t) + P^{(3)}(\omega_1,t) + \cdots \quad (2.38)$$

Denk. (2.38)' de $\chi_i^{(0)}$ sıfırıncı-mertebeden alınganlığı, μ molekülü tanımlayan elektrik dipol momentini ve $\chi_{ij}^{(1)}$ çizgisel alınganlığı tanımlar. İkinci ile daha büyük mertebeleri ortaya koyan NLO alınganlık tensör bileşenleri $\chi_{ijk\ldots}^{(n)}(n > 1)$ olarak ifade edilmiştir. Burada $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 \ldots$ ile gösterilmektedir. Alt indis ile tekrar eden alt indis ise, sırası ile, kartezyen koordinatlarda tanımlanan bileşenleri ve x, y, z üzerinden gerçekleştirilecek toplamları tanımlar.

2.4. İkinci-Harmonik Türetim

Bir NLO sürecin örneği, aşağıdaki şekilde verilen ikinci-harmonik türetim ile izah edilebilir.



(a) (b)

Şekil 2.1. (a)İkinci-harmoniğe ait geometri
(b)İkinci-harmonik türetime ait enerji-seviye şeması

İkinci-harmonik türetim metodunda; aşağıdaki denklem ile tanımlanan elektrik alana sahip bir lazer ışığı ikinci-mertebe alınganlığı, $\chi^{(2)}$, sıfır olmayan bir kristal üzerine gönderilir.

$$E(\omega,t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + c.c. \tag{2.39}$$

Denk. (2.39)' da $c.c.$, kompleks eşleniği tanımlamaktadır. Söz konusu kristalde oluşan çizgisel olmayan kutupluluğu Denk. (2.40) ve (2.41) ile ifade edebiliriz (Boyd, 1992).

$$P^{(2)}(2\omega,t) = \chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)E^2(\omega,t) \tag{2.40}$$

veya

$$P^{(2)}(2\omega,t) = 2\chi^{(2)}(0;\omega,-\omega)EE^* + \chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)e^{-2i\omega t}E^2(\omega) + c.c \tag{2.41}$$

Denk. (2.41)' den görülmektedir ki; ikinci-mertebe kutupluluk, sıfır frekansa sahip terim ile 2ω frekansa sahip (ikinci terim) iki farklı terim içermektedir. Son terim ikinci-harmonik frekansa sahip bir ışık meydana getirirken, birinci terim elektromagnetik bir ışınım oluşturmaz.

Merkezi simetriye sahip kristallerde karşılık gelen koordinat eksenlerinin tersinir hale getirilmesi, fiziksel nicelikleri ifade eden durumları değişmez bırakmalıdır. Bu

nedenle bu tür malzemeler ile çift mertebeli harmonik türetimlerin meydana getirilmesi beklenmez. Yalnızca tek mertebeli harmonik türetimler oluşturulabilir. Çift mertebeye ait elektrik polarizasyonlarının ifadesini aşağıdaki gibi verebiliriz.

$$P_i^{2n}(\omega) = \chi_{ijk\dots 2n}^{(2n)}(-\omega;\omega_1,\omega_2,\dots,\omega_{2n})E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)\dots E_{2n}(\omega_{2n}) \tag{2.42}$$

Uzaysal inversiyon uyguladığımızda, polar vektörler olan kutuplanma vektörleri ve uyguladığımız alanlar işaretlerini değiştirirler. Bu durum Denk. (2.43)'te tanımlanmıştır.

$$-P_i^{(2n)}(\omega) = (-1)^{2n}\chi_{ijk\dots 2n}^{(2n)}(-\omega;\omega_1,\omega_2,\dots\omega_{2n})E_j(\omega_1)E_k(\omega_2)\dots E_{2n}(\omega_{2n})$$
$$-P_i^{(2n)}(\omega) = P_i^{(2n)}(\omega) \tag{2.43}$$

Denk. (2.43)' ün sağlanabilmesi, ancak $\chi^{(2n)}$' lerin sıfır olması ile mümkündür.

2.5. Üçüncü-Harmonik Türetim

Üçüncü-mertebeden katkıları içeren kutupluluk, Denk. (2.44) ile verilen denklem gibi yazılabilir (Boyd, 1992).

$$P^{(3)}(t) = \chi^{(3)}E^{(3)}(t) \tag{2.44}$$

Denk. (2.44)' te verilen elektrik alanı

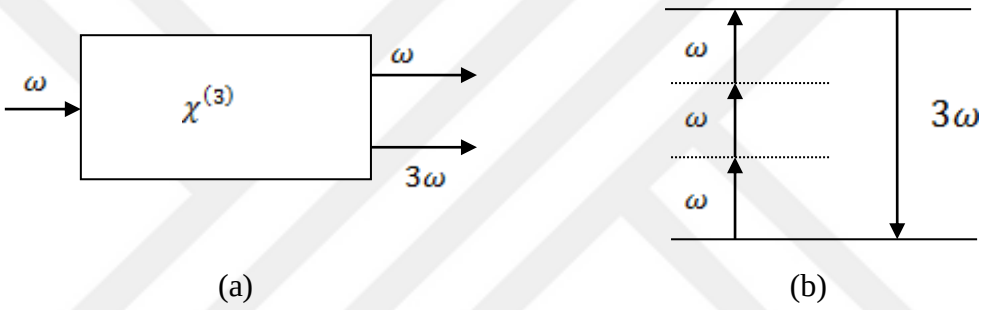
$$E(t) = A\cos\omega t \tag{2.45}$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

$cos^3\omega t = \frac{1}{4}\cos 3\omega t + \frac{3}{4}\cos\omega t$ ifadesini Denk. (2.44)'te yerine yazarak üçüncü-mertebeden çizgisel olmayan kutupluluğu aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

$$P^{(3)}(t) = \frac{1}{4}\chi^{(3)}A^3 \cos c.c., t + \frac{3}{4}\chi^{(3)}A^3 \cos \omega t \qquad (2.46)$$

Denk. (2.46)'daki birinci terimin, ω frekanslı uyguladığımız alan tarafından üretilen 3ω frekanslı tepkileri ortaya koyduğu görülmektedir. Birinci terim Şekil 2.2'de geometrisi tanımlanan üçüncü-harmoniğe karşılık gelen türetimdir. Bu sürecin Şekil 2.2 (b)'deki foton temsilinde, ω frekansına sahip üç adet foton birleşerek 3ω frekansındaki bir adet fotonu oluşturur.



Şekil 2.2. (a) Üçüncü-harmonik türetime ait geometri

(b) Üçüncü-harmonik türetime karşılık gelen enerji seviye diyagramı

2.6. Mikroskobik Teori

Atom veya molekül üzerine bir lazer ışığının elektromagnetik alanı gönderildiğinde, ortam içerisinde elektriksel kutupluluklar oluşarak NLO özellikler üretilebilmektedir. Mikroskobik durumda moleküller üzerinde üretilen $\vec{P}$ kutupluluğuyla ω frekansına sahip gönderilen elektromagnetik dalgadaki elektrik alanı $\vec{E}$ ile ilişkili ifadeyi Denk. (2.47)'deki gibi bulabiliriz. (Armstrong ve ark., 1962; Bloembergen ve Shen, 1964; Ward, 1965; Orr ve Ward, 1971; Chemla ve Zyss, 1987; Kanis ve ark., 1994).

$$P_i(\omega_1) = \sum_j \alpha_{ij}(-\omega_1;\omega_2)E_j(\omega_2) + \sum_{j\le k} \beta_{ijk}(-\omega_1;\omega_2,\omega_3)E_j(\omega_2)\,E_k(\omega_3) + \sum_{j\le k\le l} \gamma_{ijkl}(-\omega_1;\omega_2,\omega_3,\omega_4)E_j(\omega_2)\,E_k(\omega_3)E_l(\omega_4) + \cdots \quad (2.47)$$

Denk. (2.47) içerisinde $P_i(\omega_1)$, mikroskobik ortamda üretilen ω_1 frekanslı kutupluluğu, α dipol kutupluluğu veya çizgisel kutupluluğu, β ikinci-mertebe yüksek kutupluluğu (birinci yüksek kutupluluk) ve γ ise üçüncü-mertebe yüksek kutupluluğu (ikinci yüksek kutupluluk) ifade etmektedir. j yönelimi doğrultusunda uyguladığımız elektrik alan bileşenleri ise E_j ile gösterilmiştir.

Makroskobik ortamlarda ikinci-mertebe NLO davranışa ait ifadenin, mikroskobik ortamdaki β ile olan ilişkisi (2.48) ile verilmiştir.

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N\beta_{ijk}f_i f_j f_k \quad (2.48)$$

Burada *N* moleküler sayı yoğunluğu, f moleküller arasındaki etkileşimden oluşan yerel alanları gösteren parametreler olarak ifade edilmiştir.

NLO katsayılarını elde edebilmek için çalışılan sistemlerde deneysel ve teoriksel β değerlerini bulmamız gerekir. α, β ve γ 'nın kuantum mekaniksel metodlarla hesaplanmasını ve bu yöntemleri ilerleyen bölümlerde açıklayacağız.

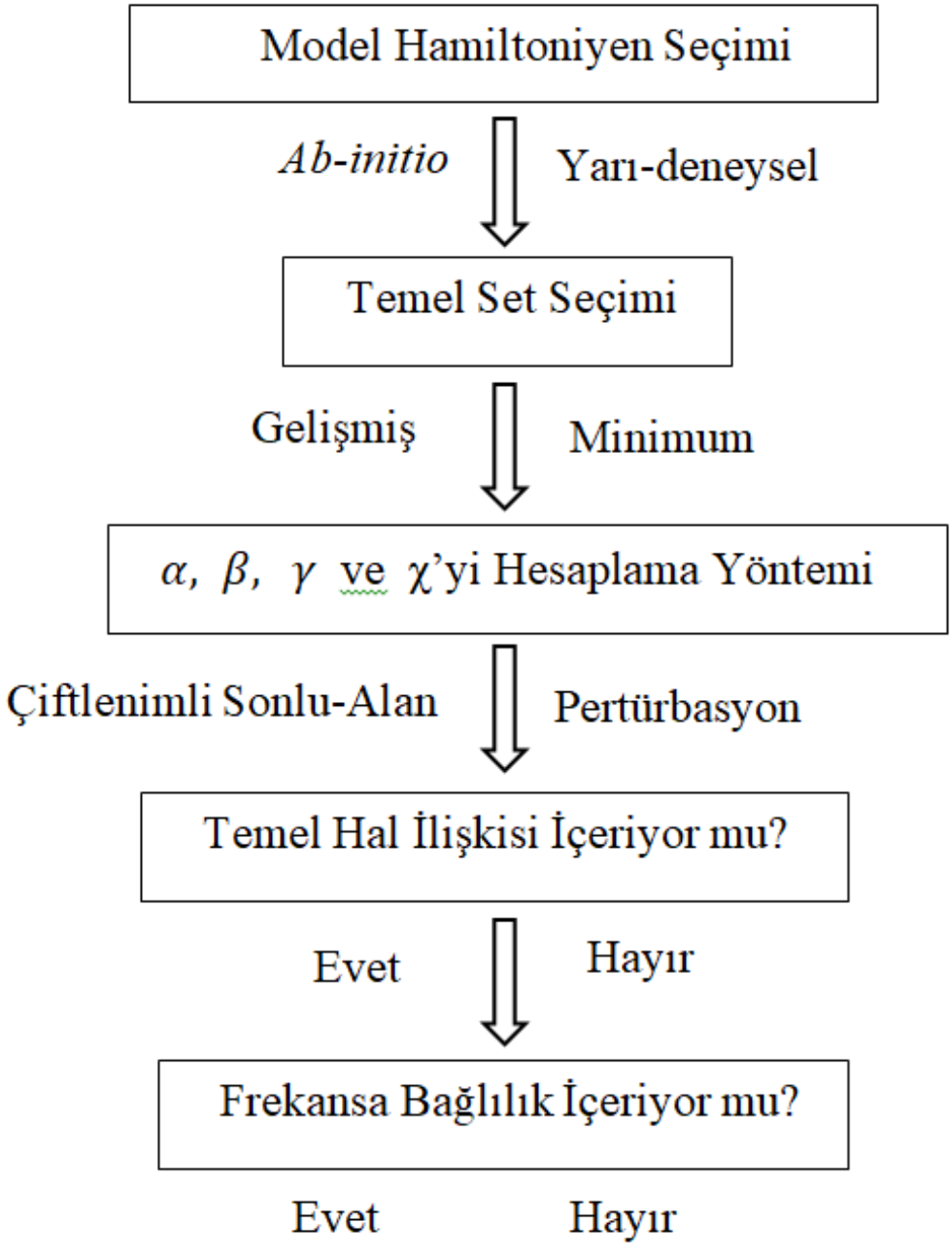
2.7. Çizgisel Kutupluluk, Elektrik Dipol Moment, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Yüksek Kutuplulukların Hesaplanmasında Kullanılan Metotlar

2.7.1. Çizgisel olmayan optiğin kuantum teorisi

NLO özellikler hesaplanırken karşılaştığımız α, β, γ ve χ ifadelerini bulmak için ilk olarak gelişmiş ve kullanışlı bir bilgisayar metodunun tercih edilmesi, daha sonrasında uygun model Hamiltoniyen'in seçilmesi gerekmektedir. Temel set ve en elverişli metod ile Hamiltoniyen hesaplanmaya çalışılır. Söz konusu metod kullanılarak NLO tepkiler ve çizgisel optikle ilgili işlemler yapılabilecektir. Moleküler sistemlere ait NLO tepkilerin, kimyasal yaklaşımlar ışığında değerlendirmeleri gerekebilir. Bahsi

geçen metod kullanılarak ikinci ile üçüncü-mertebeye karşılık gelen NLO tepkiler ve çizgisel optikle ilişkili hesaplamalar yapılabilecektir. Şekil (2.3), NLO özelliklere ait hesaplamalardaki kullanılan modelleri gösteren diyagramdır. Bu diyagram, çizgisel optik ile optiksel çizgisel olmayan tepkileri hesaplamak için kullanılabilmektedir.

NLO tepkiler hesaplanırken model Hamiltoniyen olarak *ab-initio* ile yarı deneysel (semi-empirical) Hamiltoniyen'ler kullanılabilmektedir. Bu modeller içerisinde *ab-initio* tekniği en çok tercih edilendir. Çünkü en doğru sonuçları ortaya çıkarabilmektedir. Yarı-deneysel metodlar daha az tercih edilmektedir. *Ab-initio* metodların avantajı olduğu gibi dezavantajları da vardır. Dezavantajı; yarı-deneysel metodlara göre bilgisayarda hesaplama yaparken çok zaman kaybına neden olmasıdır.



Şekil 2.3. Birinci ile ikinci yüksek kutupluluk, dipol kutupluluk ile alınganlıkların bulunmasında kullanılabilecek durumları gösteren diyagram

Yüksek lisans tezinde; hesaplama yöntemlerinden bileşiklerin yüksek kutuplulukları (ikinci ile üçüncü-mertebe), çizgisel kutuplulukları ve elektrik dipol momentlerinin elde edilmesinde DFT ve *ab-initio* metodlarından faydalanılmış olup bu çalışmaların tez çalışmasında kullanılış şekilleri hakkında bilgi verilecektir.

Çoğunlukla kullanılan a*b-initio* paket programları arasında HONDO (Dupuis ve ark., 1976), GAMESS (Schmidt ve ark., 1993) ile GAUSSIAN 03W tercih edilmektedir. Bu paket programlarda çalışılacak temel fonksiyonlar isteğe bağlı seçilmektedir. Seçilen bu fonksiyonlar, atomik yapıları, en doğru gösterecek biçimde optimize edilir. Atomik yapıların oluşum şekillerindeki orbitaller, bu fonksiyonlarla tanımlanır. Fakat bu, NLO tepki hesaplamalarında yeterli olmamaktadır. Bundan dolayı, kutuplulukların yüksek mertebeden olanlarını hesap ederken, dağınım fonksiyonları ve kutuplanmayı kapsayan gelişmiş takımlar gerekmektedir.

Başlangıçta, molekülün NLO tepkili giriş geometrisini elektronik durumundan gelen verilerle kıyaslayıp en başta iyileştirme yaparsak, NLO hesabındaki çıkış değerlerinin doğruluk payını maksimum oranda artırmış oluruz. Bunun sonucunda bu tepkilere ait *ab-initio* değerleri, özuyumlu alan (self-consistent field) "SCF" düzeyinde iyileştirilmiş geometrik şekiller ve ileri düzeyde seçilen temel setler ile bulunmuş olacaktır.

2.7.1.1. Moleküler çizgisel olmayan optiksel tepkiler için *ab-initio* hesaplama metotları

β ve γ değerleri hesaplanırken, çalışılan moleküllerin elektronik durumlarına bakılır. Model Hamiltoniyen bu yapılara göre belirlenir. Bu model seçiminden sonra β ve γ değerlerini bulabilmek için serbest moleküllerde kullanılan pertürbasyon tekniği veya pertürbasyon içerisinde Hamiltoniyen'in de yer aldığı HF (Hartree-Fock)'nin genel kullanım türünü ifade eden sonlu alan (finite-field) "FF" metodu tercih edilir (Kurtz ve ark., 1990).

Hamiltoniyen'de alanı barındıran prosedürler genellikle FF ya da "çiftlenimli metodlar" şeklindeki çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock (coupled perturbed Hartree-Fock) "CPHF" yöntemler şeklinde ifade edilir. Dipol kutupluluk, ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutuplulukları hesaplamada elektrik dipol momentlerin elektrik alanlarına göre, sırası ile, bir, iki ve üçüncü türevleri alınmaktadır (Kanis ve ark., 1994).

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j}\Big|_{E=0} , \qquad \beta_{ijk} = \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k}\Big|_{E=0} , \qquad \gamma_{ijkl} = \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l}\Big|_{E=0} \qquad (2.49)$$

Denk. (2.49) ile verilen denklemlerin türevlerinin sayısal hesabı FF yöntemi ile bulunur. HF tekli determinantından yüksek kutupluluk değerleri için CPHF analitik gradyentler kullanılır.

Frekanstan bağımsız olarak gerçekleştirilen hesaplamalarda kullanılan TDHF metodu, CPHF tekniğine eşdeğer olmaktadır. *Ab-initio* çalışmalarında temel hale karşılık gelen enerji ile toplam elektronik enerjinin farkını gösteren korelasyon enerjilerinin elde edilmesi de oldukça önemlidir.

NLO tepkilerin elde edilmesi için üst ya da daha alt sınırlar, HF düzeyindeki varyasyonel basit ilkeleri veremezler. HF dalga fonksiyonlarındaki bu tür eksikleri ortadan kaldırmada, dalga fonksiyonları Slater determinantlarının doğrusal kombinasyonları biçiminde yazılabilir. Bu da konfigürasyon etkileşimine (configuration interaction) "CI" karşılık gelmektedir.

Buna ilaveten enerji ve elektronların ilişkisini gösteren gösteren (Møller-Plesset) "MP" pertürbasyon tekniğinden faydalanabiliriz (Møller ve Plesset, 1934; Hehre ve ark., 1986). Söz konusu pertürbasyon bağıntısı; SCF temel hale karşılık gelen dalga fonksiyonlarına eklediğimiz uyarmalarla ilişkili olacak şekilde iki, üç ve dördüncü-mertebeye karşılık gelen pertürbasyonlar olarak tanımlanabilmektedir. Bu pertürbasyonlar içerisinde ikinci-mertebeye karşılık geleni, yüksek kutupluluk hesaplamalarındaki elektron korelasyonlarının yaklaşık %90'ını karşılayabilmektedir (Hammond ve Rice, 1992; Sekino ve Bartlett, 1992).

2.7.1.2. Yoğunluk fonksiyonel teori

n sayıda elektron bulunduran bileşiğin elektrik dalga fonksiyonları, *3n* uzay koordinatları ile *n* sayıda spinin Denk. (2.50)'de verildiği gibi bir ilişkisi bulunmaktadır.

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 - \sum_i \sum_\alpha \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.50)$$

Denk. (2.50)'deki Hamiltoniyen operatörü bir ile iki-elektronlu uzaysal terimlere sahip olduğunda, moleküllere ait enerjiler sadece altı adet uzaysal koordinatlı integraller olarak ifade edilebilir. Çok elektrona sahip moleküllerin dalga fonksiyonlarını oluşturmak oldukça önemlidir. Çünkü enerji hesaplanırken kullanılan dalga fonksiyonu daha az önemli olur (Levine, 1999).

2.7.1.2.1. Gradyent düzeltmeli ve hibrit fonksiyoneller

Tekli elektron gaz modellerini gösteren yaklaşımlar, lokalize-spin-yoğunluk yaklaşımları (Local-Spin-Density Approximation) "LSDA" ile lokalize-yoğunluk yaklaşımlarını (Local-Density Approximation) "LDA" esas alır. LDA modelinde korelasyon enerjileri $\varepsilon_{xc}(\rho)$ ile değiş-tokuş enerjileri,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{xc}(\rho)\,d\vec{r} \quad (2.51)$$

şeklindedir. Bu denklemde integral hesaplamaları tüm uzay üzerinden yapılıp; $d\vec{r}, dx.dy.dz$' yi göstermektedir. Denklemde geçen $\varepsilon_{xc}(\rho)$, elektron yoğunluğu ρ ve korelasyon enerjileri ile elektronun homojen gazında elektronların her birinin başına düşen değiş-tokuş enerjileri toplamını göstermektedir. Aynı zamanda LSDA teorisi ise spinleri farklı olan elektronlara ait orbitalleri içeren DFT tekniğinin genelleştirilmiş biçimi olarak tanımlanmaktadır.

Spin-α elektron yoğunlukları $\rho^\alpha(r)$ ve spin-β elektron yoğunlukları $\rho^\beta(r)$ da spin DFT metodunda ayrı ayrı çalışılabilmektedir. Bu iki durumun fonksiyonel yazımı E_{xc} aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$E_{xc} = E_{xc}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] \tag{2.52}$$

ρ^{α} ve ρ^{β} 'nın bir fonksiyonu E_{xc}^{LSDA} içindeki integralde yer almaktadır. LSDA'nın yapısında bulunan fonksiyoneller konuma sahip elektronların yoğunluklarının varyasyonları için LSDA'nın düzeltilmesini amaçlarlar. Genelleştirilmiş gradyent yaklaşımında (Generalized-gradient-approximation) "GGA", $\vec{\nabla}\rho^{\alpha}(\vec{r})$ ve $\vec{\nabla}\rho^{\beta}(\vec{r})$ gradyentlerini içerecek tarzda korelasyon ve değiş-tokuş enerjileri aşağıdaki gibi gösterilebilir.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}] = \int f(\rho^{\alpha}(\vec{r}), \rho^{\beta}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^{\alpha}(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho^{\beta}(\vec{r}))\, d\vec{r} \tag{2.53}$$

(2.53) ile verilen denklemde f spin yoğunlukları ve onların gradyentleri gösterilmiştir. $\vec{\nabla}\rho^{\alpha}(\vec{r})$ ve $\vec{\nabla}\rho^{\beta}(\vec{r})$ bağıntıları, (2.54)' teki fonksiyon gradyentini oluşturan ifadeyi kullanarak,

$$grad\ g(x,y,z) \equiv \vec{\nabla} g(x,y,z) \equiv i\frac{\partial g}{\partial x} + j\frac{\partial g}{\partial y} + k\frac{\partial g}{\partial z} \tag{2.54}$$

şeklinde yazılabilir.

Değiş-tokuş ve korelasyon şeklinde iki bölüme ayrılan E_{xc}^{GGA} ifadesi Denk. (2.55)' te yazılmıştır.

$$E_{xc}^{GGA} = E_{x}^{GGA} + E_{c}^{GGA} \tag{2.55}$$

Değiş-tokuş fonksiyoneli ile yaklaşık gradyent düzeltmeli korelasyon enerjileri, farklı sınırlayıcı durumlardaki en olası E_x ve E_c fonksiyonelleri vasıtasıyla çeşitli teorik durumlar dikkate alınarak revize edilmiş ve iyileştirilmiştir (Levine, 1999). Genellikle mevcut E_x, Perdew ve Wang'ın 1986 yılında kullandıkları deneysel olarak veri içermeyen değiş-tokuş fonksiyonelleri PWx86 veya PW86' dır. 1988 yılında Becke tarafından ifade edilen fonksiyonel, B veya Becke88, B88 ve Bx88 ile 1991 yılında Perdew ve Wang tarafından gösterilen değiş-tokuş fonksiyonelleri PWx91 şeklindedir. Denk. (2.56)' da B88 değiş-tokuş fonksiyonelininin geniş kapsamlı ifadesi verilmektedir.

$$E_x^{B88} = E_x^{LSDA} - b\sum_{\sigma=\alpha,\beta}\int \frac{(\rho^\sigma)^{4/3}\chi_\sigma^2}{1+6b\,\chi_\sigma \sinh^{-1}\chi_\sigma}\,d\vec{r} \qquad (2.56)$$

Bu denkleme göre verilen, $\chi_\sigma \equiv |\vec{\nabla}\rho^\sigma|/(\rho^\sigma)^{4/3}$, $\sinh^{-1} x = ln\left[x + (x^2+1)^{1/2}\right]$, b ise 0.0042 atomik birim (atomic unit) "a.u." olarak deneye ait bir parametreyi göstermektedir. Bu kapsamda E_x^{LSDA}, Denk. (2.57) ile gösterilir.

$$E_x^{LSDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/3}\int\left[(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}\right]\,d\vec{r} \qquad (2.57)$$

Söz konusu olan bu fonksiyonellerden B88 ile PWx86'nin, deneysel parametre içermeyen moleküler özellikleri belirlemede kullanıldığında, hemen hemen çok yakın sonuçlar verdikleri görülmektedir. Genelde kullanılan serbest korelasyon fonksiyonellerini ifade eden Perdew-Wang 1991 parametrelerini, E_c ise Becke'nin korelasyon fonksiyonellerini (Bc95 veya P96), Perdew'in 1986'daki korelasyon fonksiyonellerini (P86 veya Pc86), Lee- Yang- Parr (LYP) fonksiyonellerini içerir.

Deneysel parametreler içermeyen Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) ise korelasyon ve değiş-tokuş fonksiyonelleridir (Perdew ve ark., 1996). Değiş-tokuş fonksiyonelleri ile korelasyon fonksiyonelleri birlikte ifade edilebilir.

Söz konusu notasyonda; Lee-Yang-Parr korelasyon fonksiyonelleri (Lee ve ark., 1988), Becke'nin değiş-tokuş fonksiyonelleri (Becke, 1988) ile temel set 6-31G*'da yazılan Kohn-Sham (KS) orbitalleri ile (Kohn ve Sham, 1965) elde edilmektedir. Korelasyon fonksiyonelleri LSDA'ya ait VWN, Vosko-Wilk-Nusair tarafından bulunmuştur.

E_x ile E_c'yi içeren hibrit fonksiyonelleri, E_x değiş-tokuş enerji fonksiyonellerini bulmak amacıyla aşağıdaki şekilde yazılmaktadır.

$$E_x \equiv -\frac{1}{4}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\langle\theta_i^{KS}(1)\theta_j^{KS}(2)|\,1/r_{12}\,|\theta_j^{KS}(1)\theta_i^{KS}(2)\rangle \qquad (2.58)$$

3 parametreye sahip Becke, Lee, Yang ile Parr'ın geliştirdiği değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelleri (Becke 3-term correlation functional; Lee, Yang and Parr

exchange functional) “B3LYP” (veya hibrit fonksiyonelleri Becke 3LYP) aşağıdaki denklemle gösterilmektedir.

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{LYP} \quad (2.59)$$

Yukarıda verilen denklemde geçen parametreler, a_0=0.20, a_x=0.72 ve a_c=0.81, deneysel enerji değerlerini uydurmak için yazılmıştır. Denk. (2.59)’daki E_c^{LYP} terimi, hibrit fonksiyonelleri B3PW91’i göstermektedir. Hibrit fonksiyonelleri (Becke’ nin) B1B96 Denk. (2.60) ile ifade edilmektedir.

$$E_{xc}^{B1B96} = E_x^{B88} + E_c^{B96} + a_0(E_x - E_x^{B88}) \quad (2.60)$$

Bu denklemde kullanılan a_0=0.28 ifadesi atomik enerji uyumu için kullanılmıştır.

Hibrit fonksiyonelleri B3PW91, B3LYP ve B1B96’nın geliştirilmesi amacıyla Becke’nin önerdiği hibrit fonksiyonelleri Denk. (2.61) ile tanımlanmıştır (Becke, 1997; Schmider ve Becke, 1998).

$$E_{xc} = E_x^{GGA} + c_xE_x + E_c^{GGA} \quad (2.61)$$

Denk. (2.61) ile verilen bağıntıda c_x bir parametredir. E_x^{GGA} ve E_c^{GGA} bağıntılarına bakıldığında ise sırayla, 3 ve 6 parametreli GGA fonksiyonellerini ifade etmektedir.

Farklı parametreler barındıran alternatif fonksiyoneller de tavsiye edilmiştir. Bunların deneysel moleküler verilere uyum sağlaması amaçlanmıştır. E_x’e ait değerler, Van Voorhis-Scuseria değiş-tokuş korelasyon fonksiyonellerinde (Van Voorhis-Scuseria exchange-correlation functional) “VSXC” bulunmazlar. Atomik enerji değerlerini hesaplamak için B3LYP fonksiyonellerine göre daha uyumlu sonuçlar verebilmektedir. VSXC fonksiyonelleri ile elde edilen bağ uzunluk değerinde ise B3LYP ile hesaplanan değerlerden daha başarısız sonuçlar alınmaktadır (Van Voorhis ve Scuseria, 1998). Ayrıca temel set 6-31G* ile, deneysel yoğunluk fonksiyonelleri 1 (density functional version 1) “EDF1” içerisinde yer alan 9 adet parametrenin optimizasyonu gerçekleştirilmektedir (Adamson ve ark., 1998). EDF1 kullanılarak atomlara ait enerjiler başarılı bir şekilde hesaplanmaktadır.

2.7.1.2.2. DFT' nin geçmişi ve geleceği

Bu konuda ilk olarak 1964 ve 1965 tarihlerinde Kohn ve Sham'a ait bir çalışma yapılmıştır (Hohenberg ve ark., 1990). Katıları çalışmak amacıyla, söz konusu yayınlardan sonra LSDA kullanılarak KS DFT uygulamalarına geçilmiştir. DFT metodu, katılara ait kuantum kimyasal hesaplamalarda başarılı bir yoldur. DFT aracılığıyla 1980'li yıllarda moleküllere ait elektronik yapı hesaplamalarında karşılaşılan başarısızlıklar oldukça iyi bir şekilde çözülmeye başlanmıştır. Aynı yıllarda LSDA DFT hesaplamaları, ayrışma enerjileri üzerinde verimsiz kalmasına karşılık, moleküllere ait geometrileri elde etmede başarılı olmuştur.

1980'li yılların ortalarına gelindiğinde Becke'nin gradyent düzeltmeli fonksiyonlarının eklenmesi DFT yönteminde başarılı sonuçlar ortaya çıkarmıştır. 1988'li yıllarda denge geometrileri için olumlu sonuçlar veren analitik gradyentlerin DFT yönteminde uygulanması, sonrasında 1993'te DF fonksiyonellerinin GAUSSIAN programında kullanılmasını getirmiştir. 1990'lı yılların ortalarındaysa moleküller için DFT hesaplamalarının başarılı bir şekilde kullanıldığını görmekteyiz.

DFT yöntemi ile, korelasyon hesaplamaları gerçekleştirmeyen Hartree-Fock çalışmaları yaklaşık aynı sürede sonuçlar vermektedir. DFT hesaplamalarında korelasyonların, molekül üzerindeki davranışları da çalışılabilmektedir.

KS DFT hesaplamalarının *ab-initio* bir metoda karşılık gelip gelmemesi tartışma konusudur. E_{xc}'nin en doğru şekilde elde edilip hesaplamalar içerisinde kullanılması durumunda, KS DFT'nin *ab-initio* bir yönteme karşılık gelmesi beklenebilir. Ancak gerçek E_{xc}'nin bilinmesi ve bulunması söz konusu olamayacağından LSDA içerisinde, gradyent düzeltmesine sahip olan E_{xc} modelinden faydalanılmalıdır. Gradyent düzeltmesine sahip bazı fonksiyonellerin deneyle elde edilen parametreleri içerdikleri bilinmektedir. Deneylerle, elde edilen hibrit fonksiyonellerin taşıdığı sabit değerler bulunabilmektedir. Böylece deneylerle belirlenen parametreleri içeren bu tür fonksiyonların kullanılması, metodu *ab-initio* olmaktan çıkartmaktadır. DFT yönteminin kullanacağı parametrelerin sayıları, Austin model 1 (Austin modeli 1) "AM1" ya da parametrizasyon modeli 3 (parameterized model 3) "PM3" şeklindeki yarı deneysel modellerle kullanılan parametrelerden daha az olmaktadır. *Ab-initio* ve KS DFT metotları farklı metotlardır. Farklı şekillerde düşünülmelidir. Ancak DFT

yönteminin de bir takım başarısızlıkları bulunmaktadır. Bu başarısızlıklar kısaca aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

Temel halleri içeren Hohenberg-Kohn-Sham yöntemi, 1988 yılında Burke ve Gross tarafından uyarılmış haller üzerinde KS DFT metodunun kullanımını getirmiştir (Burke ve Gross, 1998). Ancak söz konusu yöntemde moleküllerin uyarılmış hallerine ait hesaplamaların başarısız sonuçlar verdiği görülmüştür. DFT aracılığıyla singlet ve triplet simetrileri gibi oldukça düşük durumların hesaplanması yapılabilmektedir. Yaklaşık fonksiyonellerin kullanılması ile KS DFT'nin gerçek temel hal enerjilerinin altındaki enerji sonuçlarını vermesi sebebiyle başarısız kaldığı görülmektedir.

Sıkça kullanılmakta olan fonksiyoneller tamamen göz ardı edilmekte olan etkileşimlerden bağımsız da değildir. Ancak E_{xc}'nin doğru olarak elde edilmesi, öz etkileşim enerjilerinin ihmal edildiği öz etkileşim düzeltmeleri gerektirmektedir.

KS DFT fonksiyonelleri ile genelde aktivasyon enerjilerine ait olumlu neticeler üretilmez. Fakat; bir çok fonksiyonelin moleküler özellikler üzerinde verimli sonuçlar ürettiği bilinmektedir. Yine de; tekli ve çiftli (ya da üçlü) uyarmaları bulunduran çiftlenmiş küme teorileriyle (Coupled Cluster theory with singles, doubles (triples)) "CCSD(T)" elde edilenler kadar iyi sonuçlar vermezler. Oldukça büyük moleküllere ait hesaplamalar DFT kullanılarak gerçekleşmektedir. Ancak "QCISD(T)" ile "CCSD(T)", ufak moleküllerin hesaplanmalarıyla sınırlandırılmıştır.

Çiftlenmiş küme (Coupled Cluster) "CC", CI ile MP tekniklerinden faydalanarak başarılı neticeler alınmaktadır. KS DFT yönteminde doğruluğu daha yüksek E_{xc} fonksiyonelleri elde etmenin açık bir yöntemi bulunmamaktadır. Bu sebeple doğru sonuçlar elde edilinceye kadar farklı fonksiyonellerle çalışılmaktadır (Levine, 1999).

Örnek olarak; Ne_2 ve He_2 içerisinde bulunan bağ durumları, BPW91, BLYP ve B3LYP fonksiyonelleri ile belirlenemez. K2-BVWN ve PBE fonksiyonelleri ise, bağlarla ilgili başarılı tahminlerde bulunurlar (Zhang ve ark., 1997). Adamo ve Barone (1998) tarafından, PW91 değiş-tokuş fonksiyonunda yer alan parametrelerin ayarlanmasıyla, modifiye Perdew-Wang (mPW) değiş-tokuş fonksiyonelinin bulunması amacıyla Denk. (2.62)'de yer alan hibrit fonksiyoneli ile, Ne_2 ve He_2 için titreşim frekansları, elektronik yapı enerjisi ile bağ uzunluğu değerlerinin başarılı sonuçlar verdiği ifade edilmiştir.

$$E_{xc} = 0.75E_x^{mPW91} + 0.25E_x + E_c^{PW91} \quad (2.62)$$

Hibrit ile gradyent düzeltmesine sahip fonksiyonellerin moleküllerin elektronik yapı hesaplamaları için genellikle iyi neticeler verdikleri görülmektedir. DFT yöntemi göstermektedir ki doğru E_x ile E_c fonksiyonelleri bazı durumları sağlamalıdır (Filippi ve ark., 1996). Hohenberg-Kohn metodu, etkileşimde olmayan elektronları içeren referans sistemlere uygulanabilmektedir. Bu teorem, doğru elde edilmiş temel halin elektron yoğunluğuyla moleküllere dışarıdan uyguladığımız potansiyelleri bulmada kolaylık sağlamaktadır. E_{xc} fonksiyonellerinin kullanımı, günümüzde de bir takım çalışmalarla geliştirilmektedir.

DFT metodunu kullanan bazı öncü gruplar; DFT'nin, HF ve HF'yi temel alan korelasyon yöntemlerinin (CI, CC, MP) yerlerine geçebileceğini düşünmektedirler. Aynı zamanda, hem teoriksel yollarla kimyasal parametreleri ifade etmenin hem de kuantum mekaniksel hesaplamaları gerçekleştirmenin başarılı bir metodu olduğunu savunmaktadırlar (Kohn ve ark., 1996).

2.8. Organometalik ve Organik Moleküllerin Çizgisel Optik, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Çizgisel Olmayan Optiksel Davranışları

Organik ile organometalik bileşiklere ait çizgisel optik ve birinci ve ikinci yüksek kutupluluk NLO özellikler, moleküler yapılar arasındaki bir takım etkileşimler sonucu oluşmaktadır. Birbirleriyle zıt özellikteki yapılara sahip iki grubun arasında bulunan yük transferleri nedeni ile elektron alıcı-verici substituentler bulunduran organik bileşiklerin, büyük mertebeden NLO tepkilere yol açması beklenmektedir (Nalwa ve ark., 1997). Merkezi simetrili olmayan organik moleküller çift mertebe içeren kutupluluk değerleri gösterebilirler. Alıcı ve verici substituent içeren π-konjuge bileşikleri, merkezi simetrilere sahip olduklarında SHG aktiviteleri taşımazlar. En iyi bilinen π-konjuge yapılar; Stilben, Bifenil, Toluen, Benzen, Azobenzen ile Benzeliden şeklindedir. π-konjuge yapılara bağlanan elektron alıcı ve verici gruplarını aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

Alıcılar: CN, CHO, NO, NO_2, COR, SSI, CF_3, SO_2R, CONHR, COOH, COO^-, $CONH_2$, $COCF_3$, $CONR_2$, SO_2CH_3, $SO_2C_3F_7$, SO_2NH_2 (R: Alkil grup)

Vericiler: F, OH, Cl, Br, I, OR, SH, NH_2, SR, N_2H_3, CH_3, NHR, $NHCH_3$, OCH_3, SCH_3, $NHCOCH_3$, $COOCH_3$, $C(CH_3)_3$, OC_6H_5, $N(CH_3)_2$ (R: Alkil grup)

Organik bileşikler içerisinde, Schiff bazı ligandlarının farklı alıcı ve verici grupları bulundurması halinde çeşitli elektro-kimyasal tepkileri ortaya çıkardığı görülmüştür. Ayrıca Schiff bazı ligandlarının pek çoğu NLO özellikler vermektedirler (Nicoud ve Twieg, 1987; Jalali-Heravi ve ark., 1999; 2000). Optiksel-elektrik modülatörleri ile enerji çiftlenimlerinin elde edilmesinde, metal organik yapıların sentezlemesine olan ilgi de artmıştır (Nalwa, 1991; Whittall ve ark., 1998; Le Bozec ve Renouard, 2000; Di Bella, 2001; Lacroix, 2001). Metal atomlarıyla ligand yapılar arası elektron yoğunluğu transferleri yüzünden Schiff bazı metal yapılarının da yüksek değerli yüksek kutupluluklar vermesi beklenmektedir.

Oldukça güçlü elektron vericisi olarak kabul edilen tetratiafulvalen (TTF) bileşiğine, yük transfer etkileşim özelliklerinin bulunması amacıyla çok farklı elektron alıcı, elektron verici dyadlar ya da triadlar bağlanmaktadır (Giacalone ve ark., 2004). TTF temeline sahip yapılar da pek çok kez incelenmiştir (Sahraoui ve ark., 1998; Sahraoui ve ark., 2000; Fuks-Janczarek ve ark., 2005). π-elektron yapıları bulunduran TTF serilerinin de yüksek elektron verici özellikleri ile farklı türden NLO tabiatlar vermesi beklenmektedir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

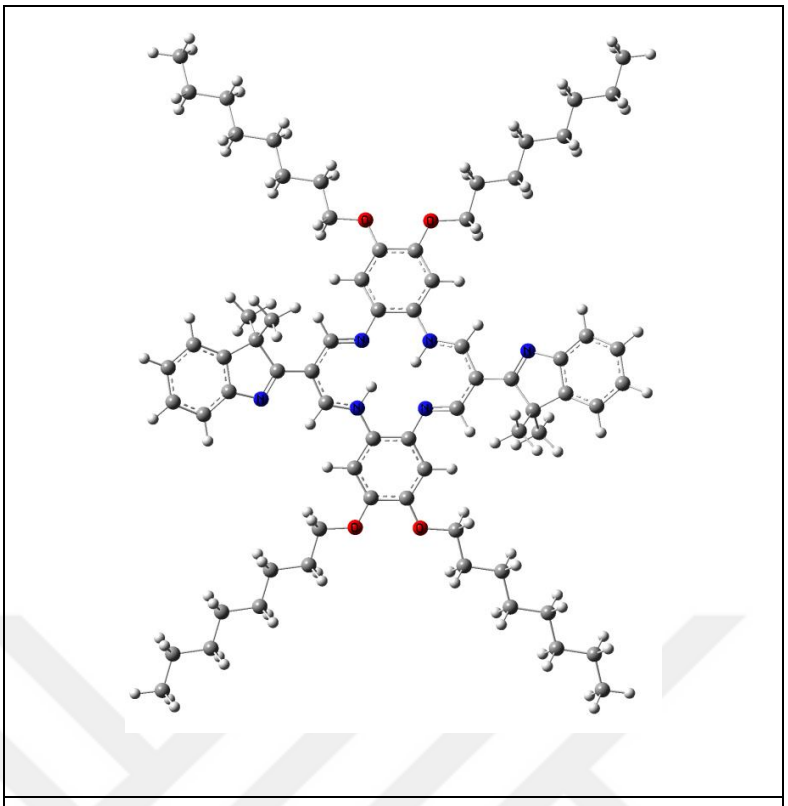
3.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis (3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14 dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) Bileşiklerinin Çizgisel Olmayan Optiksel Hesaplamaları

Organik NLO yapıların temel tasarımı, elektronik yük dağılımına ait olan π-orbital delokalizasyonunun üst üste binme etkisi sebebiyle π-bağ sıralanışında meydana getirilir. Verimli elekton-donor ve akseptör substituentleri π-bağ sıralanışının en sonuna eklemek, gelişmiş bir NLO davranışı ortaya çıkartarak bir asimetrik elektron dağılımına sebep olabilir (C.C. Frazier ve ark., 1987; Zhang ve ark., 1994; H. O. Marcy ve ark., 1995). Organik bileşiklerin kuadratik NLO özellikleri inorganik materyallerden daha verimli oldukları için yaygın bir şekilde araştırılmaktadır (R. Burzynski ve ark., 1996; S. R. Marder ve ark., 1997). NLO özelliklere sahip donor ve akseptör içeren delokalize π-elektron sistemlerin pek çoğuna rağmen, bunların çok azı optiksel dalga kılavuzları ve ikinci-harmonik türetimler gibi verimli uygulamalar içerisinde kullanılabilmektedir (Prabhu ve ark., 2001). UV bölgede iyi optiksel iletime sahip olmak özellikle bir NLO kristal içerisinde tercih edilmelidir. Lineer optiksel ve ikinci-mertebe NLO etkilere ilaveten, üçüncü-mertebe optiksel çizgisel olmayışda oldukça artan bir ilgiye sahiptir. Üçüncü-mertebe NLO süreçler, üçüncü harmonik türetim ve optiksel sınırlandırma gibi önemli uygulamalara sahiptir (J. S. Shirk ve ark., 1993; A. Bhardwaj ve ark., 2001). Deneysel olarak belirlenen momentler (dipol ile kuadrupol) ve yüksek kutupluluklar da büyük korelasyon durumları ve doğru temel setlerle *ab-initio* hesaplamaları aracılığıyla bulunabilmektedir (G. Maroulis, 1998).

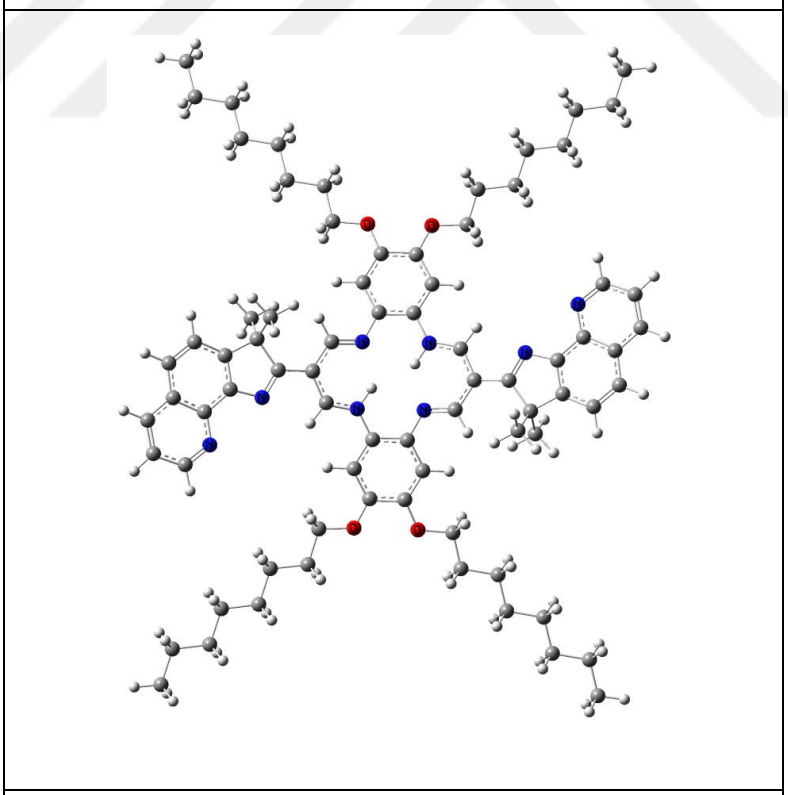
Makrosiklik moleküller, metal-iyon seçimini düzenlemek için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Izatt ve ark., 1995; Lehn, 1995). Alkali veya alkali toprak metal iyonları içeren uygun yapıları tasarlamak için önemli olan anahtar durum, katyonun uzanımı ile makrosaykıl tarafından türetilen kavite arasındaki uyumu belirlemektir (Izatt ve ark., 1995; Lehn, 1995).

12 üyeli-ligand gibi oldukça küçük makrosiklik kaviteler için makrosaykıl, metal iyonuna yakın bir yere yerleşme eğilimi gösterir (Curtis, 1979; J.C.A. Boeyens ve S.M. Dobson, 1987; A.Bianchi ve ark., 1991).

Bir diğer çalışılan 14 üyeli tetraazamakrosaykıl, sayklemin 5,6,5,6 düzenlenişin yerine 5,5,5,7 çilat birimi ve özdeş sayıda atoma sahip bu{14}N_4 yapısıdır (Mauro Micheloni ve ark., 1982). Sayklem ve sayklın (Curtis, 1979; J.C.A. Boeyens ve S.M. Dobson, 1987; A.Bianchi ve ark., 1991) ve {14}N_4(2,3,5,6,8,9,11,14-oktahidrobenzo{1}{1,4,7,10}tetraazosiklotedradesin) (Patrícia Antunes ve ark., 2003) tetraazamakrosaykıllar yapısal karaktarizasyonlarını elde etmek için sentezlenmiştir. Ancak sayklem, sayklın ve bz{14}N_4 tetraazamakrosaykıllar üzerine herhangi bir ikinci ve üçüncü-mertebe NLO karakterizasyonlar söz konusu çalışmalar içerisinde yeterince bahsedilmemektedir (Curtis, 1979; J.C.A. Boeyens ve S.M. Dobson, 1987; A.Bianchi ve ark., 1991; Patrícia Antunes ve ark., 2003) (A.Bianchi ve ark., 1991; Frisch ve ark., 2004). Tetraazamakrosaykıllar ümit verici NLO davranış gösterebilirler. Bu nedenle Şekil 3.1'deki tetraazamakrosaykılların çok ilginç ikinci ve üçüncü-mertebe NLO özellikler vermesi beklenmektedir (Ordukaya ve Karakas., 2019). Materyallerin NLO tabiatı, teoriksel metodlar tarafından çabuk ve masrafsız bir şekilde bulunabilmektedir. Yüksek lisans tezinde amaç; Şekil 3.1'deki Q_1-Q_2 'nin elektrik dipol moment, statik ve dinamik dipol kutupluluk, ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk değerlerini elde etmektir. Bu çalışmadaki moleküllerin ikinci ve üçüncü-mertebe NLO değerlerini bulmak amacıyla DFT ve TDHF yaklaşımları kullanılmıştır. Çalışılan molekülün çizgisel-optiksel, kuadratik ve kübik NLO tepkilerin teoriksel hesaplamaları yeni verimli tetraazamakrosaykılların planlanması için uygun veriler ortaya koyabilecektir. Bu tez çalışmasının amacı, aynı zamanda, aynı makrosiklik yapıya Q_2 içerisinde pirol [3,2-h]kuinolin yerine Q_1 içerisinde indol substitutasyonu yapıldığında farklı zincir dizilişlerinin elde edilmesiyle bu durumun mikroskobik ikinci ve üçüncü-mertebe çizgisel olmayış etkilerini belirlemektir. NLO özelliklerin dışında, en düşük uzanımlı elektronik geçişlere ait olan elektronik dalgaboyları, CI yöntemi kullanılarak da bilgisayarda hesaplanmıştır. OPA dalgaboylarının hesaplama sonuçları UV-Vis spektroskobi üzerine dayanan deneysel analizlerle karşılaştırılmıştır.



Q_1



Q_2

Şekil 3.1. Q_1 ve Q_2 bileşiklerinin moleküler modelleri

3.1.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin) Q_1 ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14 dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin) Q_2 bileşiklerine ait elektriksel dipol momentler, statik çizgisel kutupluluklar ile ikinci-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanması

Bu tezde bilgisayarda hesaplanan özellikler, elektrik dipol mometler ve statik dipol kutupluluk ile birinci yüksek kutuplulukların tensörlerinin elde edilmesini içerir. Öncelikle, bu tez çalışmasındaki Q_1-Q_2 molekülleri üzerinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Geometri optimizasyonlarının ardından; elektrik dipol momentler, dispersiyondan-bağımsız dipol kutupluluklar ile birinci yüksek kutupluluklar hesaplanmıştır. μ , statik α ve β değerlerini hesaplamak için sonlu alan (FF) metodu kullanılmıştır (Kurtz ve ark., 1990). FF yöntemi yüksek kutupluluk değerlerinin hesaplanmasında başarılı bir yaklaşım ortaya koymaktadır (Cohen ve Roothaan, 1965). Kutupluluk ve yüksek kutuplulukları elde etmek için bu tez çalışmasında kullanılan 6-31G (d) kutupluluk fonksiyonlarını içeren set oldukça tatmin edici görülmektedir. Bu temel setin, yaklaşık Hartee Fock standardında molekül yapıları ortaya çıkarması beklenmektedir. 6-31G (d) temel setiyle DFT/B3LYP seviyesinde GAUSSIAN03W programı aracılığıyla; geometri optimizasyonları, μ , statik α ve β hesaplamaları gerçekleştirmiştir. Şekil 3.1'deki tetraazamakrosaykılların moleküler modellerini tasarlamak için, GaussView (R. Dennington ve ark., 2009) programı, GAUSSIAN03W (Frisch ve ark., 2004) için arayüz programı olarak çalıştırılmıştır. Elekto-optik özellikleri hesaplamak için DFT tekniklerinin performansları literatürdeki sistematik araştırmalar tarafından gösterilmiştir (G. te Velde ve ark., 2001). Organik ve organometalik materyaller için yüksek kutupluluk tensör bileşenleri, yaygın bir şekilde, B3LYP fonksiyonları tarafından türetilmektedir (Silva ve ark., 2005; Chaoyong Mang ve Kechen Wu, 2006). Bu söz konusu fonksiyonel mantıklı bir şekilde iyi deneysel durumlara karşılık gelmektedir (Silva ve ark., 2005; Chaoyong Mang ve Kechen Wu, 2006; Cardoso ve ark., 2009). Bu tez çalışmasında yönelimsel ortalama (izotropik) dipol kutupluluk $\langle\alpha\rangle$ ve β_{tot} (toplam birinci statik yüksek kutupluluk) Denk. (3.1) ve Denk.

(3.2) kullanılarak hesaplanmıştır (Bogaard ve Orr, 1975; Thanthiriwatte ve Nalin de Silva, 2002) (M.P. Bogaard ve B.J. Orr, 1975; Kanchana S ve ark., 2002).

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}\left(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}\right) \quad (3.1)$$

$$\beta_{tot} = \left(\left(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz}\right)^2 + \left(\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx}\right)^2 + \left(\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy}\right)^2\right)^{1/2} \quad (3.2)$$

3.1.2. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin) Q_1 ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin) Q_2 bileşiklerine ait dinamik çizgisel kutupluluklar statik üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluklar, dinamik ikinci ve üçüncü-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanması

Pek çok bilgisayar metodu, yüksek kutuplulukların hesaplanması için kullanılan başarılı teoriksel yaklaşımlar ortaya koymaktadır. Öz uyumlu alan tekniği sıklıkla, frekansa bağlı yüksek kutupluluk değerlerini elde eder (D.P. Shelton ve ark., 1994). $\gamma(0;0,0,0)$ $\omega = 0$'da ve $\omega = 0.04282$ atomik birimlerde "a.u" (λ_{max} =1064 nm) $\alpha(-\omega;\omega)$, $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$, $\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ değerleri GAMESS programı (Intelx86) ile 6-31G(d) setinden faydalanarak TDHF yaklaşımı tarafından bulunmuştur. Statik yüksek kutupluluklar yukarıda ifade edilen $\gamma(0;0,0,0)$ile tanımlanmaktadır. TDHF yöntemi içerisindeki, sırasıyla, SHG ve THG grupları, ω frekanslarında $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ve $\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ hesaplamalarını gerçekleştirmiştir. Dinamik yüksek kutuplulukların hesaplamaları, ikinci-mertebe yüksek kutupluluğun vektörel kısmını gösteren $\beta - V$ (β vektör) şeklinde karakterize edilmektedir (Korambath ve Karna, 2000). Bu tez çalışmasında $\beta - V$ ve ortalama (izotropik) kübik yüksek kutuplulukları $\langle \gamma \rangle$ hesaplamak için aşağıdaki denklemler kullanılmıştır.

$$\beta - V = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (3.3)$$

burada $\beta_i (i = x, y, z)$ Denk. (3.4) ile tanımlanmıştır.

$$\beta_i = \frac{1}{3} \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji}) \quad (3.4)$$

$$\langle \gamma \rangle = (1/5) [\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})] \quad (3.5)$$

3.1.3. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin) (Q_2) Bileşiklerinin OPA Hesaplamaları

Bu tez çalışmasında çalışılan malzemelere ait en ufak uzanıma sahip elektronik geçişleri gösteren dalgaboyları (λ_{max}), GAMESS programı içerisindeki 6-31G temel seti ile TDHF yönteminin CIDRT grubu (Hartree Fock referans determinantından tüm çiftli şekilde uyarılmış moleküler orbitalleri içeren konfigürasyon etkileşimi) kullanılarak elde edilmiştir (Intel x 86).

Dinamik dipol kutupluluklar, yüksek kutupluluk ve maksimum OPA dalgaboyu değerlerini elde etme çalışmaları; 5.8 GB RAM (Random Access Memory) bellek ve 2 GHz frekanslı I7-2630QM işlemcisi olan Intel (R) core (TM) bilgisayarında Linux Fedora release 11 (Leonidas) işletim sistemine sahip Linux PC GAMESS programı ile hesaplanmıştır.

4. HESAPLAMA SONUÇLARI VE ÖNERİLER

Verimli NLO tabiat içeren moleküler yapıların sentezlenmesi, NLO süreçlerde gerçekleştirilen çalışmaların en önemli amaçlarından birisidir. Deneysel çalışmalar öncesinde karşılaşılabilecek olumlu ya da olumsuz durumların tahmin edilmesinde önceden gerçekleştirilecek teorik çalışmalar kullanışlı bulunmaktadır.

Yüksek dipol moment değerlerinden, büyük değerde β_{tot} ile γ sonuçları alınabilmektedir (Lukas ve ark., 2003). Literatür içerisinde yaygın şekilde, alıcı ve verici yan gruplar bulunduran organiklerin ikinci ile üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluklarıyla elektrik dipol momentleri ilişkisi ortaya koyulmaktadır (Carter ve Zyss, 1987; Chemla ve Zyss, 1987; Prasad ve Williams, 1991). Karakas ve ark.(2008; 2010) tarafından, yüksek kutuplulukların sıfır olmayan sonuçlarının, sıfır olmayan elektrik dipol momentlerle mümkün olacağı gösterilmiştir.

4.1. (6E,8E,15E,17E)-7,16-bis(3,3-dimetil-3H-indol-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis (oktiloksi)-5,14-dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11] tetraazasaykıltedradesin (Q_1) ve ((6E,8E,15E,17E)-7,16-bis (3,3-dimetil-3H-pirol[3,2-h]kuinolin-2-yil)-2,3,11,12-tetrakis(oktiloksi)-5,14 dihidrodibenzo[b,i][1,4,8,11]tetraazasaykıltetradesin (Q_2) Bileşiklerinin *Ab- initio* ve DFT Hesaplama Sonuçları

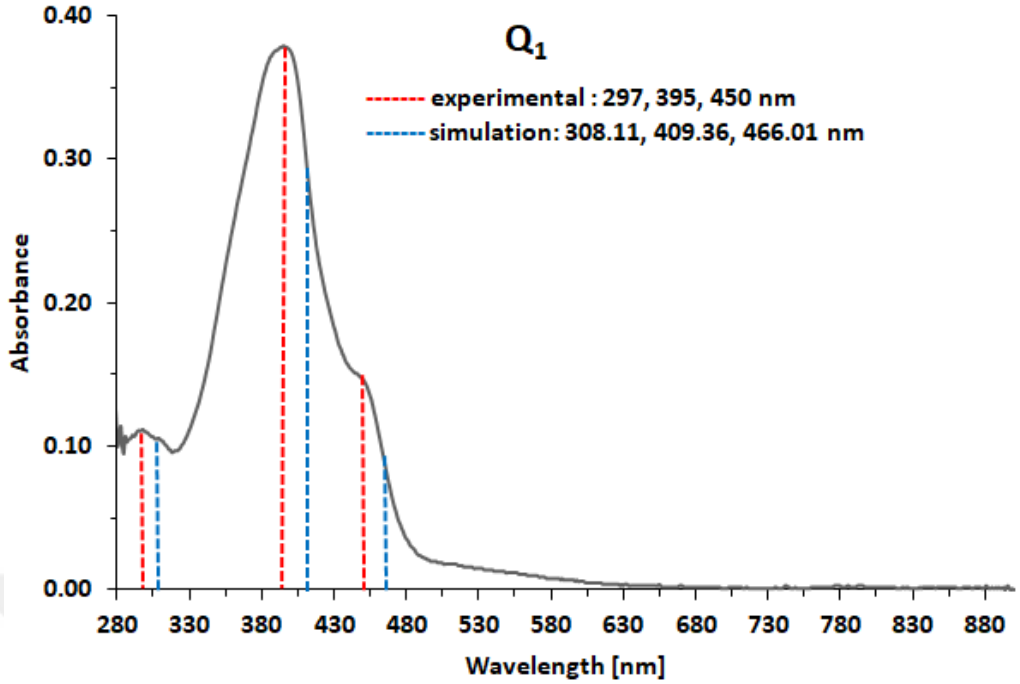
Yüksek lisans tezinde, Q_1-Q_2 için elektrik-dipol moment verileri Çizelge 4.3.1a'da gösterilmiştir. Di Bella ve ark. (Santo Di Bella ve Ignazio Fragalà, 2003), INDO/S-SOS yaklaşımını kullanarak tetraazamakrosaykıl-koordine olmuş Nikel (II) kompleksinin serbest ligandı için temel hal elektrik dipol momentini 2.2 D olarak hesaplamışlardır. Bella ve ark. (2003)'nın buldukları μ; Q_1 ile Q_2 için, sırasıyla, tez içerisinde hesaplanan değerden yaklaşık 1.2 ve 2.7 kat daha yüksek bulunmuştur. Makrosaykıl ve rotaksin tetraazamakrosaykılların, sırasıyla, elektrik dipol momentleri, iki-durum modelinden 2.54 D ve 1.56 D (R. Czaplicki, 2008) olarak elde edilmiştir. Çizelge 4.3.1a içerisindeki μ değerleri, Czaplicki (2008) tarafından makrosaykıl için çalışılan iki-durum modelinin sonucundan yaklaşık 1.4 ve 3.1 kat daha küçük bulunmuştur. Q_1' in μ için hesaplanan sonucu (1.726 D), Czaplicki (2008) tarafından tahmin edilen değerle (rotaksan için 1.56 D) oldukça iyi bir şekilde eşleşmiştir.

Çizelgeler 4.3.1b - 4.3.1d, dispersiyondan bağımsız dipole kutupluluklar ile ikinci ve üçüncü-mertebeden yüksek kutuplulukların bir takım hesapladığımız büyüklüklerini listelemektedir. Statik $\langle\alpha\rangle$, β_{tot} ve $\langle\gamma\rangle$ ile ilgili teoriksel sonuçlar Q_2>Q_1 sıralamasında bir azalışa sahiptir. Q_1-Q_2 için, sırasıyla, β_{tot}'un hesaplanan değerleri Di Bella ve ark. (2003) tarafından rapor edilen tetraazamakrosaykılın serbest ligandınınkinden ($|\beta|$= 4.3×10^{-30} esu) yaklaşık 9.6 ve 15.4 kat daha yüksek elde edilmiştir (Çizelge 4.3.1c).

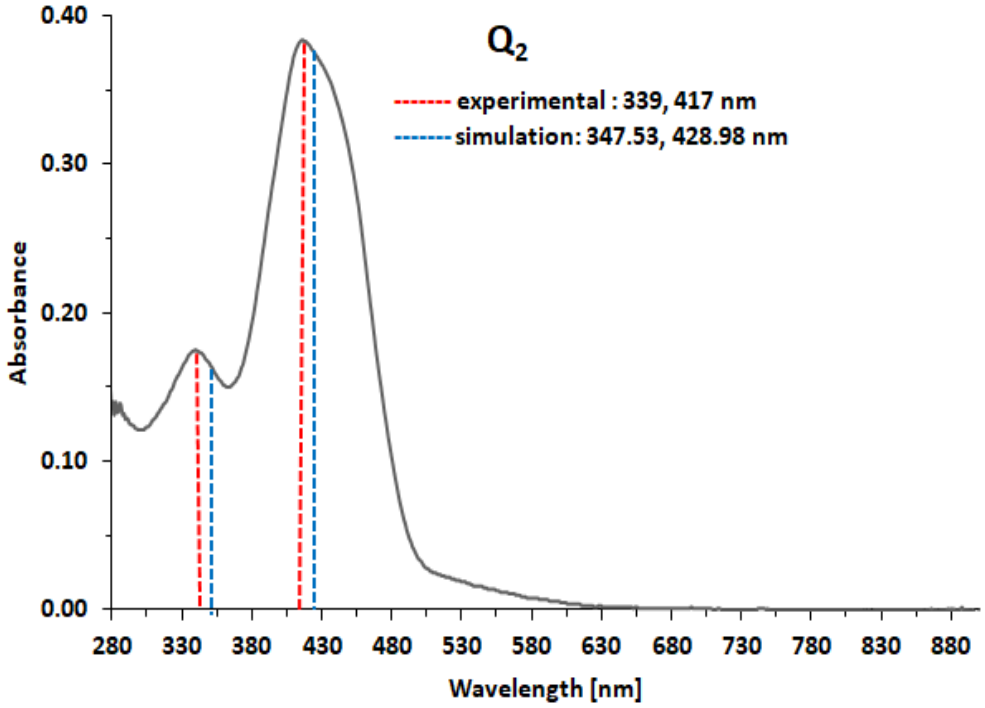
Bilindiği üzere kuadratik ve kübik yüksek kutupluluk parametreleri elektro-optik katsayılar üzerinde yoğun etkilere sahiptir. Bu parametreler, malzemenin büyüklüğüne ve şekline bağlı olup yük transfer iletimi civarında rezonans artışı oluştururlar. Bu NLO parametreleri, ayrıca, optiksel alanların frekansları tarafından güçlü bir şekilde etkilenirler. Çizelgeler 4.3.1e-4.3.1g Q_1-Q_2 için frekansa bağımlı dipol kutupluluklar, ikinci ile üçüncü-mertebeden yüksek kutuplulukların çeşitli hesapladığımız büyüklüklerini göstermektedir. Frekansa bağlı $\langle\alpha\rangle$, $\beta-V$ ve $\langle\gamma\rangle$'nın büyüklükleri, statik olanlarla özdeş azalışı ortaya koyan Q_2>Q_1 sıralamasında elde edilmiştir (Çizelge 4.3.1b-4.3.1g). Q_2 için pirol [3,2-h] kuinolin biriminin bulunması, Q_1 ile kıyasla statik ve dinamik $\langle\alpha\rangle$, β_{tot}, $\beta-V$, $\langle\gamma\rangle$ değerlerinin açık artışlarına katkıda bulunmuştur (Çizelgeler 4.3.1b-4.3.1g). Q_2 içerisinde pirol [3,2-h] kuinolin yerine Q_1 içerisinde indol birimi substitutasyonunun, ikinci ve üçüncü-mertebe optiksel çizgisel olmayışın azalmasına sebep olduğu görülmektedir. Q_2 içerisinde NLO tabiatın artışı; artan sayıda moleküler yapının asimetrik düzensizliğinin artırılmasına yol açtığı için molekül arası yük transferi moleküller arası yük artışına sebep olmuştur. Czaplicki (2008) tarafından katonin tetraazamakrosaykıl için dinamik β (80.10×10^{-30} esu λ=1064 nm'de)'nın hesaplanan değeri, Q_2 için elde edilen değerle ($\beta-V$=85.933×10^{-30} esu) iyi bir şekilde uyuşmaktadır (Çizelge 4.3.1f). DFWM deneyinden ölçülen tetraazamakrosaykılın kübik yüksek kutupluluğu ($\langle\gamma\rangle$=0.6×10^{-33} esu, λ=532 nm) (Czaplicki, 2008), Q_2' nin hesaplama sonucuyla ($\langle\gamma\rangle$=0.652×10^{-33} esu) iyi bir şekilde eşleşmektedir ve Q_1'kinden ($\langle\gamma\rangle$=0.312×10^{-33} esu) yaklaşık 2 kat daha yüksektir (Çizelge 4.3.1g). Arfaoui ve ark. (2006) 1064 nm' de SHG tekniği kullanılarak rotaksin tetraazamakrosaykıl için $\langle\gamma\rangle$

değerini (0.149×10^{-33} esu) olarak ölçmüşlerdir (Arfaoui ve ark., 2006). Q_1 ve Q_2 için, sırasıyla, 1064 nm'de $\langle\gamma\rangle$ değerleri, bir benzer tetraazamakrosaykılın ölçüm sonucundan (0.149×10^{-33} esu) neredeyse iki ve dört kat daha büyük bulunmuştur (Çizelge 4.3.1g).

Yüksek lisans tez çalışmasında, kloroform çözücüsü içerisinde Q_1-Q_2'nin UV-Vis spektrumları 190-1100 nm bölgesini kapsayan spektrofotometre tarafından kaydedilmiştir. Şekil 4.1-4.2 Q_1-Q_2 için UV-Vis soğurma spektrumunu göstermektedir. Temel halden uyarılmış duruma geçişi anlatan dikey geçiş enerjileri de OPA'yı yani UV-Vis spektrumunu ortaya koymak üzere hesaplanarak elde edilmiştir. Optiksel soğurmanın maksimumuna karşılık gelen hesaplanan dalgaboyları da (λ_{max}) Şekil 4.1-4.2 içerisinde gösterilmiştir. Teoriksel olarak elde edilen (λ_{max}) değerleri, Q_1-Q_2 için kaydedilen ölçüm sonuçları ile mantıklı bir şekilde uymaktadır. Şekil 4.1-4.2 içerisinde gösterildiği gibi çalışılan tetraazamakrosaykıllar hem visible (tek band) hem de UV bölgeler içerisinde (Q_1 için 2 band Q_2 için tek band) elektronik geçişler ortaya çıkarmıştır. 290-470 nm bölgesindeki meydana gelen soğurma bantları Q_1-Q_2 içerisindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. CI, elektronik olarak uyarılmış durumların özelliklerinin hesaplanmasında kullanılabilmektedir. İlk önce, elekronik temel halin HF dalga fonksiyonundan başlanır ve daha sonra bir CI hesabı gerçekleştirilir. Böylece malzemelerin optiksel spektrumlarının tanımlanması için mantıklı bir yol ortaya koyulmuş olur. Şekil 4.1-4.2'den görülmektedir ki hesaplanan dikey geçiş enerjileri, onların karşılık gelen ölçüm sonuçlarından biraz daha yüksektir. Bu yüksek simülasyon enerjileri uyarılmış seviyelerin temel seviyelere eklenmesi ile ilişkili olarak bu tez çalışmasındaki indirgenmiş CI yönteminden kaynaklanmış olabilir. Kloroform çözücüsü içerisinde 2,3,11,12-bis(1',4',7',10',13'-pentaoksatridekametilen)-5,14-dihidro-7,16-dietilbenzo[b,i]{1,4,8,11} tetraazasiklotetradesin için λ_{max} değerlerini 295 nm, 398 nm ve 488 nm olarak ölçmüşlerdir (Sakata ve ark., 1990). Q_1 için teoriksel olarak (308.11 nm, 409.36 nm, 466.01 nm) ve deneysel olarak (297 nm, 395 nm, 450 nm) elde edilen λ_{max} değerleri, Sakata ve ark. (1990)'nın çalışması içerisinde rapor edilen benzer tetraazamakrosaykılın deneysel değerleri ile oldukça tutarlıdır.



Şekil 4.1. Q_1 bileşiği için UV-Vis spektrumu ile teorik simülasyon değerleri



Şekil 4.2. Q_2 bileşiği için UV-Vis spektrumu ile teorik simülasyon değerleri

4.2. Q_1 ve Q_2 Bileşiklerinin Hesaplama Sonuçları Üzerine Tartışma ve Öneriler

Yüksek lisans tezinde incelenen tetraazamakrosaykıllar için UV-Vis deneyleri gerçekleştrilmiş ve ölçüm sonuçları CI tekniği tarafından hesaplama sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. OPA davranışı üzerine hesaplama sonuçlarından görülmektedir ki en düşük uzanımlı elektronik geçişlere karşılık gelen dalgaboyu değerleri hem visible (tek band) hem de UV (Q_1 için iki band ve Q_2 için tek band) bölgelerinde yerleşmektedir. Ayrıca deneysel verilerle uyum içerisindedir. Q_1 ve Q_2,nin dispersiyondan bağımsız ve frekansa bağlı dipol kutupluluk, ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk tepkilerini tanımlamak adına DFT ve TDHF metotları kullanılmıştır. Araştırılan bileşikler; sıfırdan farklı yüksek kutupluluk tensör bileşenlerini vererek mikroskobik, kuadratik ve optiksel çizgisel olmayışlara sahip bulunmuştur. Pirol [3,2-h] kuinolin birimine sahip Q_2 türevi daha yüksek dinamik ve statik β_{tot}, $\beta - V$, $\langle\gamma\rangle$ değerlerine sahiptir. Böylece Q_1 türevinden daha iyi ikinci ve üçüncü mertebe NLO özellikler göstermiştir. İncelenen tetraazamakrosaykıllar için çizgisel optiksel ve NLO tabiat üzerine hesapladığımız veriler literatürdeki benzer tetraazamakrosaykıl sistemlerinin değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında ayrıca çalışmış olduğumuz yapılarla ilgili hesaplanan bileşiklerin teoriksel hesaplamaları ve sonuçları Uluslararası Çevre Bilimi ve Mühendisliği Araştırmaları Sempozyumu 2018 (International Symposium for Environmental Science and Engineering Research 2018) "ISESER 2018" (Ordukaya ve ark., 2018) ve "ISESER 2019" (Ordukaya ve ark., 2019), tebliğler olarak sunulmuştur.

4.3. *Ab-initio* ve DFT Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler

4.3.1. Q_1 ve Q_2 Bileşiklerinin *ab-initio* ve DFT Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler

Çizelge 4.3.1a. Q_1 ve Q_2 bileşiklerine ait B3LYP/6-31G(*d*) seviyesinde DFT metoduyla hesaplanan elektrik dipole momentle μ (Debye) ve dipole moment bileşenleri

Bileşik	μ_x	μ_y	μ_z	μ
Q_1	0.000	0.000	-1.726	1.726
Q_2	0.000	0.000	-0.814	0.814

Çizelge 4.3.1b. Q_1 ve Q_2 bileşiklerine ait B3LYP/6-31G(*d*) seviyesinde DFT metoduyla hesaplanan statik $\alpha(0;0)$ 'nın bazı seçilen bileşenleri ile $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değerleri

Bileşik	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
Q_1	175.080	194.191	79.625	149.632
Q_2	206.256	214.904	81.866	167.675

Çizelge 4.3.1c. Q_1 ve Q_2 için B3LYP/6-31G(*d*) seviyesinde DFT metodu ile hesaplanan statik $\beta(0;0,0)$ 'nın bazı seçilen bileşenleri ile $\beta_{tot}(0;0,0)$ ($\times 10^{-30}$ esu) değerleri

Bileşik	β_x	β_y	β_z	β_{tot}
Q_1	0.003	0.004	41.304	41.304
Q_2	0.000	0.000	66.454	66.454

Çizelge 4.3.1d. Q_1 ve Q_2 için B3LYP/6-31G(*d*) temel seti ve TDHF metoduyla hesaplanan tüm statik $\gamma(0;0,0,0)$ ve $\langle\gamma\rangle(0;0,0,0)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değerleri

Bileşik	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle\gamma\rangle$
Q_1	1306.377	3254.858	29.393	576.785	62.618	317.283	1300.800
Q_2	2007.301	5586.487	31.290	753.032	91.055	428.712	2034.136

Çizelge 4.3.1e. Q_1 ve Q_2 için 6-31G(*d*) temel setinde TDHF metoduyla hesaplanan $\omega = 0.04282$ a.u'da frekansa bağlı $\alpha(-\omega;\omega)$ 'nın bazı seçilen bileşenleri ve $\langle\alpha\rangle(-\omega;\omega)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değerleri

Bileşik	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
Q_1	103.794	116.277	41.186	87.086
Q_2	126.848	126.574	41.942	98.454

Çizelge 4.3.1f. Q_1 ve Q_2 için 6-31G(*d*) temel setinde TDHF metoduyla hesaplanan $\omega = 0.04282$ a.u'da frekansa bağlı $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ ve $\beta - V$ ($\times 10^{-30}$ esu) değerleri

Bileşik	β_{xxx}	β_{yyy}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	$\beta - V$
Q_1	0.001	-0.004	1.454	0.005	-0.010	52.613	52.613
Q_2	0.000	0.000	1.824	0.000	0.000	85.933	85.933

Çizelge 4.3.1g. Q_1 ve Q_2 için 6-31G(*d*) temel setinde TDHF metoduyla hesaplanan $\omega = 0.04282$ a.u'da frekansa bağlı $\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ 'nın $\langle\gamma\rangle(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değerleri

Bileşik	γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle\gamma\rangle$
Q_1	3025.022	8267.952	74.408	1273.920	146.466	777.952	3126.816
Q_2	4606.556	19711.439	116.186	2029.191	231.288	1502.587	6526.540

5. KAYNAKLAR

A. Bhardwaj, P. O. Hedekvist ve Vahala, K., 2001, All-optical logic circuits based on polarization properties of nondegenerate four-wave mixing, *Journal of the Optical Society of America B*, 18.

A.Bianchi, M.Micheloni ve P.Paoletti, 1991, Thermodynamic aspects of the polyazacycloalkane complexes with cations and anions, *Coordination Chemistry Reviews*, 110 (1), 17-113.

Adamo, C. ve Barone, V., 1998, Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models, *Journal of Chemical Physics*, 108 (2), 664-675.

Adamson, R. D., Gill, P. M. W. ve Pople, J. A., 1998, Empirical density functionals, *Chemical Physics Letters*, 284 (1), 6-11.

Arfaoui, I., Bermúdez, V., Bottari, G., Nadai, C. D., Jalkanen, J.-P., Kajzar, F., Leigh, D. A., Lubomska, M., Mendoza, S. M., Niziol, J., Rudolf, P. ve Zerbetto, F., 2006, Surface Enhanced Second Harmonic Generation from Macrocycle, Catenane, and Rotaxane Thin Films: Experiments and Theory, *J. Phys. Chem.*, 110 (15), 7648-7652.

Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J. ve Pershan, P. S., 1962, Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric, *Physical Review*, 127 (6), 1918-1939.

Becke, A. D., 1988, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical Review A*, 38 (6), 3098-3100.

Becke, A. D., 1997, Density-functional thermochemistry .5. Systematic optimization of exchange-correlation functionals, *Journal of Chemical Physics*, 107 (20), 8554-8560.

Benning, R., 1995, Spectroscopy for surface science, *Journal of Material Chemistry*, 5, 365-378.

Bloembergen, N. ve Shen, Y. R., 1964, Quantum-Theoretical Comparison of Nonlinear Susceptibilities in Parametric Media, Lasers, and Raman Lasers, *Physical Review*, 133 (1A), A37-A49.

Bogaard, M. ve Orr, B., 1975, International review of science, physical chemistry, In: Molecular structure and properties, Eds: Butterworths London, p. 149.

Boyd, R. W., 1992, Nonlinear Optics, *Academic press. New York*.

Burland, D. M., 1994, Optical Nonlinearities in Chemistry - Introduction, *Chemical Reviews*, 94 (1), 1-2.

C.C. Frazier, M.P. Cockerham, E.A. Chauchard ve C.H. Lee, 1987, Second-harmonic generation in aromatic organic compounds,, *Journal of the Optical Society of America B*, 4.

Campagnola, P. J., Wei, M.-d., Lewis, A. ve Loew, L. M., 1999, High-Resolution Nonlinear Optical Imaging of Live Cells by Second Harmonic Generation, *Biophysical Journal*, 77 (6), 3341-3349.

Cardoso, C., Abreu, P. E. ve Nogueira, F., 2009, Structure Dependence of Hyperpolarizability in Octopolar Molecules, *J. Chem. Theory Comput.*, 5 (4), 850-858.

Carter, G. M. ve Zyss, J., 1987, Introduction, *Journal of the Optical Society of America B*, 4 (6), 1018-1024.

Chaoyong Mang ve Kechen Wu, 2006, First hyperpolarizabilities of vinylogue organometallic sesquifulvalene chromophores: A DFT study, *International Journal of Quantum Chemistry*, 106 (12), 2529-2535.

Chemla, D. ve Zyss, J., 1987, Nonlinear Optical Properties of organic molecules and crystals, *Academic press. New York*, 23-187.

Cisek, R., Spencer, L., Prent, N., Zigmantas, D., Espie, G. S. ve Barzda, V., 2009, Optical microscopy in photosynthesis, *Photosynth Res*, 102 (2-3), 111-141.

Cohen, H. D. ve Roothaan, C. C. J., 1965, Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed- Shell Systems, *J. Chem. Phys*, 43, 34-39.

Curtis, N. F., 1979, Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press,, p. 219-334.

Dalton, L. R., Harper, A. W., Ghosn, R., Steier, W. H., Ziari, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R., Jen, A.-Y. ve Shea, K. J., 1995, Synthesis and processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics, *Chemistry of Materials*, 7 (6), 1060-1081.

Davydov, B. L., L.D., D., Dunina, V. V., Zhabotinski, M. E., Zolin, V. K., Kreneva, L. G. ve Samokhina, M. A., 1970, Connection between charge transfer and laser second harmonic generation, *JEPT Lett*, 12 (16).

Di Bella, S., 2001, Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes, *Chemical Society Reviews*, 30 (6), 355-366.

Dupuis, M., Rys, J. K. ve ng, H. F., 1976, Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions, *The Journal of Chemical Physics*, 65 (1), 111-116.

Filippi, C., Gonze, X. ve Umrigar, C., 1996, Generalized gradient approximations to density functional theory: comparison with exact results, *arXiv preprint cond-mat/9607046*.

Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., Milliam, J. M. ve Iyengar, S. S., T., J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N.,, Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., T oyota, K., Fukuda, R.,, Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene,, M., L., X., Knox, J. E., Hratchian, H. P., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., , Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi,, R., P., C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., , Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D.,, Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K.,, Foresman, J. B., Ortiz, J. B., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J.,, Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L.,, Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gill, , M. W., C., M., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., ve Pople, J. A., 2004, GAUSSIAN 03W. Gaussian 03,Revision E. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT., 2004, Gaussian 03, Revision E. 01 2004 (Gaussian, Inc.: Wallingford, CT).

Fuks-Janczarek, I., Luc, J., Sahraoui, B., Dumur, F., Hudhomme, P., Berdowski, J. ve Kityk, I. V., 2005, Third-Order Nonlinear Optical Figure of Merits for Conjugated TTF−Quinone Molecules, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (20), 10179-10183.

G. Maroulis, 1998, Hyperpolarizability of H_2O revisited: accurate estimate of the basis set limit and the size of electron correlation effects,, *Chem. Phys. Lett.*, 289, 403-411.

G. te Velde , F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders ve T. Ziegler, 2001, Chemistry with ADF, *Journal of Computational Chemistry*, 22 (9), 931-967.

H. O. Marcy, M. J. Rosker, L. F. Warren, P. H. Cunningham, C. A. Thomas, L. A. DeLoach, S. P. Velsko, C. A. Ebbers, J.-H. Liao ve Kanatzidis, M. G., 1995, l-Histidine tetrafluoroborate: a solution-grown semiorganic crystal for nonlinear frequency conversion, *Optics Letters*, 20.

Hammond, B. L. ve Rice, J. E., 1992, Ab-initio determination of the nonlinear optical properties of HCI, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (2), 1138-1143.

Hehre, W., Radom, L., Schleyer, P. v. R. ve Pople, J., 1986, Ab initio molecular orbital theory 38.

Illiopoulos, K., Czaplicki, R., El Quazzani, H., Balandier, J. Y., Chas, M., Goeb, S., Salle, M., Gindre, D., ve Sahraoui, B., 2010, Physical origin of the third order nonlinear optical response of orthogonal pyrrolo-tetrathiafulvalene derivatives, *Applied Physics Letters*, 97 (10), 101-104.

Intel x 86, w., Linux, OS/2, DOS) version., PC GAMESS version 6.2, build number 2068., *This version of GAMESS is described in: M:W: Schmidt ve ark.: J. Comput. Chem. 14 (1993) 1347.*

Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S. ve Bruening, R. L., 1995, Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocycle Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules, *Chem. Rev.*, 95, 2529-2586.

J. S. Shirk, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli ve Snow, A. W., 1993, Optical limiter using a lead phthalocyanine, *Applied Physics Letters*, 63.

J.C.A. Boeyens ve S.M. Dobson, 1987, Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles,, *Elsevier Science*, Amsterdam, p. 1-102.

Jalali-Heravi, M., Khandar, A. A. ve Sheikshoaie, I., 1999, A theoretical investigation of the structure, electronic properties and second-order nonlinearity of some azo Schiff base ligands and their monoanions, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55 (12), 2537-2544.

Jalali-Heravi, M., Khandar, A. A. ve Sheikshoaie, I., 2000, Characterisation and theoretical investigation of the electronic properties and second-order nonlinearity of some three dentate salicylaldiminato Schiff base ligands, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56 (8), 1575-1581.

Kanchana S, Thanthiriwatte, K.M ve Nalin de Silva, 2002, Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617 (1-3), 169-175.

Kanis, D. R., Ratner, M. A. ve Marks, T. J., 1994, Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects, *Chemical Reviews*, 94 (1), 195-242.

Karakas, A., Elmali, A., Ünver, H. ve Svoboda, I., 2004, Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldimine-based ligands, *Journal of Molecular Structure*, 702 (1), 103-110.

Karakas, A., Donmez, E., Kara, H. ve Elmali, A., 2007, Synthesis, crystal structure, spectroscopic studies and Ab-initio calculations on third-order optical nonlinearity of a five-coordinate chloroiron (III) complex, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 16 (03), 329-341.

Karakas, A., Ünver, H. ve Elmali, A., 2008, Synthesis, structure, linear and third-order nonlinear optical behavior of N-(3-hydroxybenzalidene)4-bromoaniline, *Journal of Molecular Structure*, 877 (1), 152-157.

Karakas, A. ve Ünver, H., 2010, Third-order nonlinear optical properties and structures of (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-2,6-dimethylaniline and (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-2,3-dimethylaniline, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (5), 1492-1496.

Karakas, A., Ceylan, Y., Karakaya, M., Taser, M., Terlemez, B. B., Eren, N., El Kouari, Y., Laugdali, M., Arof, A. K. ve Sahraoui, B., 2018, 0ne-photon absorption characterizations,dipole polarizabilities and second hyperpolarizabilities of chlorophyll a and crocin, *Open Chemistry*.

Kohn, W. ve Sham, L. J., 1965, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Physical Review*, 140 (4A), A1133-A1138.

Kohn, W., Becke, A. D. ve Parr, R. G., 1996, Density Functional Theory of Electronic Structure, *The Journal of Physical Chemistry*, 100 (31), 12974-12980.

Korambath, P. P. ve Karna, S. P., 2000, (Hyper)polarizabilities of GaN, GaP, and GaAs Clusters: An Ab Initio Time-Dependent Hartree−Fock Study, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 (20), 4801-4804.

Kurtz, H. A., Stewart, J. J. P. ve Dieter, K. M., 1990, Calculation of the Nonlinear Optical-Properties of Molecules, *Journal of Computational Chemistry*, 11 (1), 82-87.

Lacroix, P. G., 2001, Second-order optical nonlinearities in coordination chemistry: The case of bis(salicylaldiminato)metal Schiff base complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2), 339-348.

Le Bozec, H. v. ve Renouard, T., 2000, Dipolar and Non-Dipolar Pyridin and Bipyridine metal complexes for nonlinear optics, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000 (2), 229-239.

Lee, C., Yang, W. ve Parr, R. G., 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B*, 37 (2), 785-789.

Lehn, J.-M., 1995, VCH

Levine, I. N., 1999, Qunatum chemistry, p.573-592.

M.P. Bogaard ve B.J. Orr, 1975, A.D. Buckingdam(Ed.), MTP International Review of Science, *Butterworths*,, London,, p. 149.

Mauro Micheloni, Piero Paoletti, Antonio Poggi ve Fabbrizzi, L., 1982, Co-ordinating tendencies of a 14-membered tetra-aza macrocycle which forms a seven-membered chelate ring, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1, 61-65.

Møller, C. ve Plesset, M. S., 1934, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Review*, 46 (7), 618-622.

Nalwa, H., Perry, J. ve Miyata, S., 1997, Nonlinear optics of organic molecules and polymers, *CRC Press, New York*, 813.

Nalwa, H. S., 1991, Organometallic materials for nonlinear optics, *Applied organometallic chemistry*, 5 (5), 349-377.

Nicoud, J. ve Twieg, R., 1987, Design and synthesis of organic molecular compounds for efficient second-harmonic generation, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, 1, 227-296.

Ordukaya, A., Karakaya, M., Ceylan, Y., Eren, N., Taser, M., Gozutok, A., Karakas, A., 2018, the investigation of first hyperpolarızabilities of benzaldehyde-4- nıtro pheny hydrazone derivative, International symposium for enviromental science and engineering research, page:127

Ordukaya, A., ve Karakaş, A., 2019, Determination of linear and nonlinear optical behaviour of novel tetraazamacrocycle derivatives, International symposium for enviromental science and engineering research, page: 155

Orr, B. J. ve Ward, J. F., 1971, Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system, *Molecular Physics*, 20 (3), 513-526.

Patrícia Antunes, Paula M. Campello, Rita Delgado, Michael G. B. Drew, Vítor Félixe ve Isabel Santos, 2003, Metal complexes of a tetraazacyclophane: solution and molecular modelling studies, *Dalton Transactions,*, 1852-1860.

Perdew, J. P., Burke, K. ve Ernzerhof, M., 1996, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters*, 77 (18), 3865-3868.

Prabhu, S. G., Rao, P. M., Bhat, S. I., Upadyaya, V. ve Inamdar, S. R., 2001, Growth and characterization of N-(2-Chlorophenyl)-(1-Propanamide)- a nonlinear organic crystal, *Journal of Crystal Growth*, 233.

Prasad, P. N. ve Williams, D. J., 1991, Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, Wiley, p.

R. Burzynski, M. K. Casstevens, Y. Zhang ve Ghosal, S., 1996, Novel optical composites: second-order nonlinear optical and polymeric photorefractive materials for optical information storage and processing applications,, *Optical Engineering*, 35.

R. Czaplicki, 2008, Some selected functionalized catenanes, rotaxanes and the DNA for nonlinear optical applications., Universite d'Angers.

R. Dennington, T. Keith ve J.Millam, GaussView, Version 5.0.9 (Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009).

S. R. Marder, B. Kippelen, Jen, A. K.-Y. ve Peyghambarian, N., 1997, Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications, *Nature*, 388.

Sahraoui, B., Rivoire, G., Terkia-Derdra, N., Salle, M. ve Zaremba, J., 1998, Third-order nonlinear optical properties of new bisdithiafulvenyl-substituted tetrathiafulvalene, p.

Sahraoui, B., Nguyen Phu, X., Nozdryn, T. ve Cousseau, J., 2000, Electronic and nuclear contributions to the third-order nonlinear optical properties of new polyfluroalkysulfanyl-substituted tetrathiafulvalene derivatives, *Synthetic Metals*, 115 (1), 261-264.

Sahraoui, B., Luc, J., Meghea, A., Czaplicki, R., Fillaut, J. L. ve Migalska-Zalas, A., 2009, Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 11 (2).

Santo Di Bella ve Ignazio Fragalà, 2003, Second- Order Nonlinear Optical Properties of Tetraaza- Coordinated Nickel(II) Complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2606-2611.

Schmider, H. ve Becke, A. D., 1998, Optimized density functionals from the extended G2 test set

Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert, S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A. ve Su, S., 1993, General atomic and molecular electronic structure system, *Journal of computational chemistry*, 14 (11), 1347-1363.

Sekino, H. ve Bartlett, R. J., 1992, New Algorithm for High-Order Time-Dependent Hartree-Fock Theory for Nonlinear Optical-Properties, *International Journal of Quantum Chemistry*, 43 (1), 119-134.

Silva, I. C. d., Silva, R. M. d., K.M. ve Silva, N. d., 2005, Investigations of nonlinear optical (NLO) properties of Fe, Ru and Os organometallic complexes using high accuracy density functional theory (DFT) calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 728, 141-145.

Thanthiriwatte, K. S. ve Nalin de Silva, K. M., 2002, Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—ab initio quantum chemical calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617 (1), 169-175.

Van Voorhis, T. v. ve Scuseria, G. E., 1998, A novel form fot the exchange-correlation energy functional, *The Journal of Chemical Physics*, 109 (2), 400-410.

Verbiest, T., Houbrechts, S., Kauranen, M., Clays, K. ve Persoons, A., 1997, Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design, *Journal of Materials Chemistry*, 7 (11), 2175-2189.

Ward, J. F., 1965, Calculation of Nonlinear Optical Susceptibilities Using Diagrammatic Perturbation Theory, *Reviews of Modern Physics*, 37 (1), 1-18.

Whittall, I. R., McDonagh, A. M., HAMPHREY, M. ve Samoc, M., 1998, Organometallic complexes in nonlinear optics I: second- order nonlinearities, *Elseiver*, p.291-362.

Wolff, J. J. ve Wortmann, R., 1999, Organic Materials for Second-Order Non-Linear Optics, In: Advances in Physical Organic Chemistry, Eds: Bethell, D.: Academic Press, p. 121-217.

Zernike, F. v. M., J.E., 2006, Applied nonlinear optics, *Courier Corporation*, p.25-52.

Zhang, H. W., Batra, A. ve R.B.Lal, 1994, Growth of large methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate: 2-methyl-4-nitroaniline crystals for nonlinear optical applications, *Journal of Crystal Growth*, 137.

Zhang, Y., Pan, W. ve Yang, W., 1997, Describing van der Waals Interaction in diatomic molecules with generalized gradient approximations: The role of the exchange functional, *The Journal of chemical physics*, 107 (19), 7921-7925.

Zyss, J., 1994, Molecular nonlinear optics: materials, physics and devices, *Academic press. New York*.

6. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe Nur ORDUKAYA

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : Selçuklu / 27. 08. 1991

Telefon : 0506 102 55 16

Faks : 0332 221 88 80

e-mail : anurordukaya@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Selçuklu Atatürk Lisesi, KONYA	**2009**
Üniversite	:	Ankara Üniversitesi, ANKARA	**2015**
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, KONYA	**2019**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2015- halen	Konya Bilim Merkezi	Astronom- Eğitmen

YABANCI DİLLER

İngilizce

BİLDİRİLER

Yüksek Lisans Tez Çalışması'da KAYNAKLAR bölümünde verilen, aşağıda ifade edilen SCI kapsamındaki makaleler yayınlanmıştır.

1) **Ordukaya, A**., Karakaya, M., Ceylan, Y., Eren, Nuretdin., Taser, M., Gozutok, A., Karakas, A. 2018, "The ınvestigation of first hyperpolarizabilities of benzaldehyde-4-nitro phenyl hydrazone derivative", International symposium for enviromental science and engineering research (ISESER 2018) Konya-Turkey Page:127 (poster sunum)

2) **Ordukaya, A.** ve Karakas A., 2019 "Determination of linear and nonlinear optical behaviour of novel tetraazamacrocycle derivatives", International symposium for enviromental science and engineering research (ISESER 2019) Konya-Turkey Page:155 (poster sunum)