



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ AZOBENZEN POLİMERLERİN ÜÇÜNCÜ-MERTEBE YÜKSEK KUTUPLULUK VE ALINGANLIK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Nursel KIRKAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ekim-2013

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEŞİTLİ AZOBENZEN POLİMERLERİN ÜÇÜNCÜ –MERTEBE YÜKSEK KUTUPLULUK VEALINGANLIK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

NurselKIRKAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ

2013, 33Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ
Doç. Dr. Aydan YILMAZ
Yrd. Doç. Dr. Mehmet TAŞER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, Fransa'da bulunan Angers Üniversitesi, Fen ve Moleküler Teknolojiler Enstitüsü, Çizgisel Olmayan Optik Laboratuarı'nda sentezlenmiş olan çeşitli moleküllerin UV-Vis dalga boyları, dinamik ikinci yüksek kutuplulukları, iki-foton soğurma geçiş-bölümleri ile üçüncü-mertebe alınganlıkları*ab-initio* kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Moleküler orbital hesaplamalar ile çalışılan bileşiklerin mikroskobik üçüncü-mertebe çizgisel olmayan optik davranışlarını ifade eden sıfırdan farklı yüksek kutupluluklara sahip oldukları gösterilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen hesaplama sonuçları, Fransa'daki Çizgisel Olmayan Optik Laboratuarı'nda ölçülen deneysel değerlerle mantıklı bir şekilde uymaktadır.

Anahtar Kelimeler:*ab-initio*, dinamik ikinci yüksek kutupluluk, iki-foton soğurma, UV-Vis, üçüncü-mertebe alınganlık, zamana-bağlı Hartree-Fock

ABSTRACT

MS THESIS

THE INVESTIGATION OF THIRD-ORDERHYPERPOLARIZABILITY AND SUSCEPTIBILITY PROPERTIES OF VARIOUS AZOBENZENE POLYMERS

NurselKIRKAN

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ

2013, 33Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ
Assoc. Prof. Dr. Aydan YILMAZ
Asist. Prof. Dr. Mehmet TAŞER

In this MS thesis study, UV-Vis wavelengths, dynamic second hyperpolarizabilities, two-photon absorption cross-sections and third-order susceptibilities of various molecules synthesized at Angers University, Institute of Molecular Technologies, Nonlinear Optic Laboratory, in France have been calculated using *ab-initio* quantum mechanical methods. It has been shown by the *ab-initio* molecular orbital calculations that the studied compounds have nonzero hyperpolarizabilities, indicating microscopic third-order nonlinear optical behavior. The calculation results in this thesis study are in reasonable accordance with the experimental one measured at the Nonlinear Optic Laboratory in France.

Keywords:*ab-initio*, dynamic second hyperpolarizability,two-photon absorption,UV-Vis,third-order susceptibility, time-dependent Hartree-Fock

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'na Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

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

Tez çalışma süresince yardımlarını gördüğüm Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Nursel KIRKAN

KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI **1**

2. ÇİZGİSEL VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK **3**

2.1. Harmonik Osilatör ve Çizgisel Optik Alınganlık 4
2.2. Anharmonik Osilatör ve Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık 5
2.3. Makroskobik Teori 10
2.4. İkinci-Harmonik Türetim 12
2.5. Üçüncü-Harmonik Türetim 13
2.6. İki-Foton Soğurma 14
2.7. Mikroskobik Teori 15

3. ÜÇÜNCÜ-MERTEBE YÜKSEK KUTUPLULUKLARİLE ALINGANLIKLARIN HESAPLANMASINDA KULLANILAN METOTLAR **17**

3.1. Modern Kuantum-Kimyasal Yaklaşımlar 17
3.1.1. Tepki hesaplamalarında kullanılan model Hamiltoniyen'ler 18
3.2. Moleküler ÇizgiselOlmayan Optik Tepkiler için *Ab-initio* Hesaplama Metotları 18

4. ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL OPTİK VE ÜÇÜNCÜ-MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI **20**

4.1. Üçüncü-Mertebe Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler 20
4.1.1. Verici ve alıcı grupların kuvvetliliği 21
4.1.2. Yan grupların etkisi 21
4.1.3. Solvatokromizm 21

5. TEORİK ÇALIŞMALAR **23**

5.1. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin UV-Vis Dalga Boylarının Hesaplanması 23

5.2. İtme-Çekme AzobenzenPolimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin Üçüncü-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması 23

5.3. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin İki-Foton Soğurma Geçiş-Bölümlerinin Hesaplanması 24

5.4. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin Üçüncü-Mertebe Alınganlıklarının Hesaplanması 25

5.5. İtme-ÇekmeAzobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin Kimyasal Yapı Şekilleri 25

6.*AB-İNİTİO* HESAPLAMA SONUÇLARI, TARTIŞMA VE ÖNERİLER 26

6.1. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2,S3) Bileşiklerinin*Ab-initio* Çalışması 26

6.2. İtme-ÇekmeAzobenzenPolimer(S1, S2, S3) Bileşiklerinin *Ab-initio* HesaplamaSonuçlarını Gösteren Çizelgeler 28

KAYNAKLAR 29

ÖZGEÇMİŞ 33

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\vec{P}$: Elektrik polarizasyon vektörü

$\vec{E}$: Elektrik alan vektörü

$\vec{B}$: Magnetik alan vektörü

χ : Elektrik alınganlığı

ω : Optiksel frekans

ω_0 : Doğal salınım frekansı

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

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

λ : UV-Vis dalga boyu

$\delta(\omega)$: İki-foton soğurma geçiş-bölümü

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

ρ : Yük yoğunluğu

j : Akım yoğunluğu

c : Işık hızı

n: Kırılma indisi

L : Yerel alan faktörü

Kısaltmalar

CI : Konfigürasyon etkileşimi (configuration interaction)

CIS : Tekli uyarılmış konfigürasyon etkileşimi (single configuration interaction)

CPHF : Çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock (coupled perturbe Hartree-Fock)

CT : Yük transferi (charge transfer)

FF : Sonlu-alan (finite-field)

HF : Hartree-Fock

MP : Møller-Plesset

NLO : Çizgisel olmayan optik (nonlinear optic)

OKE : Optiksel Kerr etkisi (optical Kerr effect)

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

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

SCFMO : Öz-uyumlu alan moleküler orbital (self-consistent field molecular orbital)

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)

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çizgisel olmayan optik (nonlinear optic) "NLO" elektromagnetik alanların malzemeler içerisinde frekans, faz veya diğer fiziksel özellikler üzerinde oluşturduğu değişiklikleri ve etkileşimlerini inceler. NLO gösteren malzemeler; ikinci-harmonik türetim (second-harmonic generation) "SHG", üçüncü-harmonik türetim (third-harmonic generation) "THG", frekans çiftlenimi, elektro-optik iletişim, optiksel bilgi alma ve işleme gibi çeşitli optoelektronik teknolojiler içerisinde geniş ve önemli uygulama alanlarına sahiptir. NLO gösteren malzemeler üç temel sınıfa ayrılabilir. Çok tabakalı yarıiletken yapılar, molekül temelli makroskobik sistemler ve inorganik katılar. Araştırma sonuçları, molekül temelli makroskobik π-elektron sistemlerinin oldukça iyi NLO karakteristiklere sahip olduklarını göstermektedir. Bu malzemeler; yüksek hızda tepki süreleri, düşük dielektrik sabitler ve artan NLO davranışlar verebilirler.

NLO alanındaki ilk önemli keşif 1970 yılında gerçekleştirilmiştir. Davydov ve ark. (1970), farklı verici/alıcı gruplara sahip çeşitli organik moleküller içerisinde güçlü SHG sinyalleri elde etmişlerdir. Bu buluş sonrasında, pek çok bilim adamı SHG çalışmaları için yeni organik moleküller sentezlemeye başlamıştır. 1980 lerde ikinci-mertebe NLO özellikteki organik malzemelerin tasarlanması hız kazanmıştır. Kuadratik NLO özellikte olan bu materyallerin tasarlanmasına ve sentezlenmesine olan ilgi son yıllarda artmıştır (Prasad ve Williams, 1991; Burland, 1994; Zyss, 1994; Benning, 1995; Dalton ve ark., 1995; Nalwa ve Miyata, 1997; Verbiest ve ark., 1997; Wolff ve Wortmann, 1999). Bir seri NLO potansiyeline sahip bileşik, (-OH) ve (-Cl) substitue türevli salisilaldimin temelli Schiff bazı ligandının elektrik dipol momentleri ve birinci yüksek kutuplulukları, *ab-initio* kuantum hesaplamalar kullanılarak hesaplanmıştır (Karakaş ve ark., 2004). Hesaplama sonuçları, substitue konumlarının bu bileşiklerin NLO özellikleri üzerinde önemli bir rol oynadığını ortaya koymaktadır. N-(2-Nitrobenzaliden)-2, 4-dimetilanilin bileşiğinin üçüncü-mertebe NLO davranışını elde etmek için, zamana-bağlı Hartree Fock (time-dependent Hartree-Fock) "TDHF" metodu kullanılarak hem dispersiyondan bağımsız (statik) hem de λ=825-1125 ile 1050-1600 nm dalga boyu bölgelerinde frekansa bağlı (dinamik) çizgisel kutuplululuklar (α) ve ikinci yüksek kutuplululuklar (γ) hesaplanmıştır (Karakaş ve ark., 2007). Yüksek kutuplululuklar üzerine *ab-initio* hesaplama sonuçları, her iki bileşiğin mikroskobik üçüncü-mertebe NLO davranışını ifade eden sıfırdan farklı değerli ikinci yüksek kutuplululuklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Schiff bazı metal komplekslerinin

optiksel çizgisel olmayan davranışları da son yıllarda aktif olarak çalışılmaya başlanmıştır (Karakaş ve ark., 2007; Karakaş ve ark., 2008). Schiff bazı metal kompleksleri de NLO davranışları göstermektedir. Metal atomu ile ligandlar arasındaki elektron yoğunluğu transferi yüzünden bu yapıların büyük çizgisel olmayan optiksel özellikler göstermesi beklenir. Essaidi ve ark. (2011), bazı azo-azulen türevlerinin NLO özelliklerini deneysel olarak araştırmışlardır. Çizgisel ve NLO soğurma, SHG ve THG tekniklerini kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki azulen türevlerinin NLO özelliklerinin artışında tiazol substitusyonu önemli bir rol oynamaktadır. Iliopoulos ve ark. (2010), prilo-tetrafulvalen bileşiklerinin üçüncü-mertebe NLO parametrelerini Z-tarama ölçümleri ile incelemişlerdir. Deneylerden elde edilen yüksek NLO tepki, prilo-tetrafulvalen moleküllerinin optoelektronik/fotonik uygulamalar için çok ümit verici adaylar olduklarını ortaya koymaktadır.

Sahraoui ve ark. (2009), bir seri alkinil-rutenyum organometalik komplekslerinin NLO özelliklerini SHG ve THG deneysel teknikleriyle belirlemişlerdir. Söz konusu komplekslerin güçlü ikinci ve üçüncü-mertebe NLO özellikler taşıdıkları deneysel olarak belirlenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışması, sentezlenen ve deneysel olarak NLO özellikleriaraştırılançeşitli azobenzen polimerlerin NLO davranışlarının teorik araştırma sonuçlarını içermektedir (Karakaş ve ark., 2013).Çalışmada, araştırılan bileşiklerin UV-Visdalga boyları, dinamik ikinci yüksek kutuplulukları, iki-foton soğurma geçiş-bölümleriile üçüncü-mertebe alınganlıklarının *ab-initio* hesaplama metotları verilecektir.*Ab-initio* hesaplama sonuçları, tez çalışmasında incelenen moleküller ile ilgili gerçekleştirilen deneysel çalışmalarla karşılaştırılarak sonuçlar yorumlanacaktır.

Yüksek lisans çalışmasının ikinci bölümünde çizgisel optik ile çizgisel olmayan optik arasındaki farklılıklar tanımlanmıştır. En genel olarak elektrik polarizasyonu denklemi yazılarak çizgisel ve çizgisel olmayan optiksel parametreler ifade edilmiştir.Üçüncü bölümde; üçüncü-mertebe yüksek kutuplulukların hesaplanmasında kullanılan kuantum kimyasal yaklaşımlar ile model Hamiltoniyen tanımları verilmiştir. Dördüncü bölümde; organik moleküllerin çizgisel optik ve üçüncü-mertebe çizgisel olmayan optik davranışlarını etkileyen faktörler açıklanmıştır. Beşinci bölümde; tez çalışmasında çalışılan bileşiklerin dinamik üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklar ile alınganlıklarının *ab-initio* hesaplama yöntemleri anlatılmıştır. Altıncı bölümde; beşinci bölümde çalışılan moleküllerin *ab-initio* hesaplama sonuçları, bu sonuçların tartışması ve öneriler verilmiştir.

2. ÇİZGİSEL VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK

Bir dielektriğe elektrik alanı $(\vec{E})$ uygulandığında, iç yük dağılımı değişir. Bu elektrik çift kutup momentlerinin oluşmasına neden olur. Bunlar da toplam iç alana katkı yaparlar. Dış alan, ortamdaki (+) ve (-) yükleri birbirinden ayırır, bunlar da ek bir alan katkısında bulunurlar. Bir ortamda ilerleyen bir ışık dalgasının elektromanyetik alanı gevşek bağlı elektronlara kuvvet uygular. Çift kutuplular sıraya dizilirler ve dielektriğin yönelmeli bir kutuplanması oluşur. Bu kuvvetlerin genelde küçük ve doğrusal izotropik (eşdoğrultusal) bir ortamda oluşturduğu elektrik kutuplanması $(\vec{P})$, uygulanan elektrik alana paralel ve alanla doğru orantılıdır. Kutuplanma elektrik alanını izler, elektrik alan harmonik ise kutuplanma da harmonik olur.

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

Burada χ elektrik alınganlığı denen boyutsuz bir sabittir.

Elektrik alan çok büyük olduğunda, $\vec{P}$ nin $\vec{E}$ ile değişimi doğrusal olmaz. Elektrik alan ile birlikte gittikçe artan bir doğrusal olmama beklenebilir. NLO bölgesi olarak elektrik ve magnetik alan şiddetlerinin birinci dereceden daha yüksek kuvvetlerinin başat rol oynadığı olaylar bölgesi anlaşılır. Böylece, bir ortamın toplam elektriksel kutupluluğu aşağıdaki gibi verilebilir.

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

Burada $\vec{P}_l$çizgisel elektriksel kutupluluk (linear electrical polarizability) ve $\vec{P}_{nl}$ çizgisel olmayan elektriksel kutupluluk (nonlinear electrical polarizability) olarak tanımlanmaktadır. Klasik yaklaşımda; $\vec{P}_l$ harmonik osilatör modeli ve $\vec{P}_{nl}$ anharmonik osilatör modeli ile elde edilebilir.

2.1. Harmonik Osilatör ve Çizgisel Optik Alınganlık

ωfrekansında uygulanan bir elektrik alan tarafından sürülen ve harmonik bir potansiyel içerisinde elektron bağını tanımlayan model, çizgisel optiksel alınganlığın izahını verir. Atomlarının herbirisi tek elektrona sahip N tane atomdan oluşan bir ortam düşünelim. Her bir elektron, bağlı bulunduğu çekirdek tarafından meydana getirilen harmonik bir potansiyel altında $\omega_0$doğal salınım frekansıyla salınsın. ωoptiksel frekansında salınan dış alan aşağıdaki şekilde verilebilir.

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

Sürülen alan ve harmonik potansiyelin etkisi altındaki böyle bir elektronun hareket denklemi Newton' un 2. Kanunu'ndan aşağıdaki gibi elde edilebilir.

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

Burada x elektronun denge konumundan yer değiştirmesi, ω_0 harmonik osilatörün doğal salınım frekansı, γ çizgisel optiksel kayıpla ilişkili sönüm katsayısı,e ve m sırasıyla elektronunun yükü ve kütlesidir.
Denk. (2.4) ün bir deneme çözümü aşağıdaki gibi verilebilir.

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

Denk. (2.4) de Denk. (2.5) ile verilen x deneme çözümü, 1. ve 2. türevleri yerine yazılarak deneme çözümünün A genliği için aşağıdaki ifade bulunabilir.

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

Polarizasyon ve yer değiştirme arasındaki ilişki $P = -ex$ şeklinde verilmektedir. Bu ifadede yer alan x yerine, Denk. (2.5) ile verilen deneme çözümünü kullanırsak

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

ifadesini buluruz. Burada $c.c.$, kompleks konjugeyi tanımlamaktadır. Birinci-mertebeden polarizasyonun çizgisel optiksel alınganlıkla arasındaki ilişkiden aşağıdaki ifadeyi elde edebiliriz.

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

Bu denklemden $\chi^{(1)}(\omega)$ nın aşağıdaki ifadeye eşit olduğu görülmektedir.

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

Burada N, ortam içerisindeki harmonik osilatör atomlarının yoğunluk sayısıdır. Bu tipik bir Lorentz biçimidir. Dış optiksel frekans ω, osilatörün doğal salınım frekansı ω_0 ile uyumlu hale getirildiğinde dispersiyon bir rezonans durumunu içerecektir. Dış sürücü alan rezonans boyunca frekansı taradığında; $\chi^{(1)}$ in imajiner kısmı işaretini değiştirmezken,$\chi^{(1)}$ in reel kısmı işaretini değiştirir. Oluşturulan dipol moment uygulanan alanınkiyle aynı frekansta salınır. Ancak sürücü alan, bazı faz gecikmelerine sahiptir.

2.2. Anharmonik Osilatör ve Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık

Harmonik model, çizgisel alınganlığa başlamanın başarılı klasik bir izahını vermektedir. Ancak bu model, uygulanan optiksel alana göre herhangi bir çizgisel olmayan tepkiyi tahmin etmekte başarısız olur. Bu yetersizliği ortadan kaldırmak için anharmonik osilatör modelinden yararlanılır.

Anharmonik osilatör modelini kullanarak, ikinci ve üçüncü-mertebeden çizgisel olmayan optiksel büyüklükler arasındaki ilişkiler belirlenebilir. Öncelikle ikinci-mertebeden çizgisel olmayan optiksel özellikleri elde etmeye çalışalım.

İlk olarak Denk. (2.4) e ikinci-mertebeden bir Bx^2anharmonik kuadratik terimi ilave edelim. Burada B, anharmonik kuadratik katsayıdır. Bu durumda anharmonik osilatör denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

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

Bu denklemin bir deneme çözümü, yeni eklenen anharmonik kuadratik terimi de sağlayabilmek için ikinci-mertebeden terimler içermek zorundadır. Bu durumda Denk. (2.10) un deneme çözümünü aşağıdaki gibi verebiliriz.

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

Denk. (2.10), özel olarak tanımlanan iki denkleme ayrıştırılarak çözülür. Bu denklemlerden ilki sadece birinci-mertebeden tepkileri içerir. Sadece birinci-mertebeden yer değiştirmeleri bulunduran denklem aşağıdaki gibi verilebilir.

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

Denk. (2.10) un ayrıştırılacağı ikinci denklem, ikinci-mertebeden tepkileri bulunduracak şekilde düzenlenir. Ancak; Denk. (2.10) içindeki anharmonik kuadratik terimin x yer değiştirmesi, birinci-mertebeden $x^{(1)}$ yer değiştirmelerinden oluşacaktır. Homojen biçimli bu diferansiyel denklem aşağıdaki gibi verilebilir.

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

Denk. (2.13) ten $x^{(2)}$ yer değiştirmesinin $A^{(2)}$ genliği aşağıdaki gibi yazılabilir.

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

$P^{(2)}(2\omega)$ile$\chi^{(2)}(-2\omega;\omega,\omega)$arasındaki ilişkiden aşağıdaki ifade elde edilebilir.

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

Burada,

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

şeklindedir. Bu denklem, sadece dış sürücü frekans ω sistemin doğal salınım frekansı ω_0 a eşit olduğunda değil; aynı zamanda ikinci-anharmonik türetimden sorumlu olan frekans 2ω da ω_0 a eşit olduğunda rezonansa ulaşılacağını göstermektedir. Bu son durum iki-foton rezonansı olarak adlandırılır.

1964 de Miller tarafından keşfedilen deneysel bir kural, aşağıdaki niceliği ifade eder (Byer, 1974).

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

Denk. (2.17) de verilen nicelik "Miller deltası" olarak da adlandırılır. Bu denklemin bir boyutlu karşılığını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

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

Denk. (2.7) ve Denk. (2.16) nın gözden geçirilmesiyle; Miller deltasının, anharmonik kuadratik katsayı B ile ilişkili bir parametre olduğunu görebiliriz. Bu ilişki

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

şeklindedir. Bu ifade ilk olarak Garrett ve Robinson tarafından türetilmiş olup, atomik sayı yoğunluğu N tüm yoğun maddelerde $10^{22}/\text{cm}^3$ mertebesinde kaldığı için Miller kuralının tüm kristallerde hemen hemen bir sabit olduğu anlamına gelir (Zernike, 1973).

Şimdi de Denk. (2.4) e üçüncü-mertebeden bir Cx^3 anharmonik kuadratik terimi ilave edelim. Burada C, anharmonik kuadratik katsayıdır. Bu durumda anharmonik osilatör denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

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

Denk. (2.10) un çözümünde yapılan benzer işlemler, üçüncü-harmonik polarizasyonu elde etmek için uygulanabilir. Bu denklemin bir deneme çözümünü aşağıdaki gibi verebiliriz.

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

Denk. (2.20) yi çözebilmek için, daha önce ikinci-mertebeden anharmonik osilatör denkleminin çözümünde gerçekleştirilen yöntem izlenecektir. Öncelikle Denk. (2.20) yi, Denk. (2.10) un çözümünde yaptığımız gibi iki tane denkleme ayrıştırmalıyız. Ayrıştırılan bu denklemlerden üçüncü-mertebeden tepkileri içeren homojen biçimli olanını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz.

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

Bu denklemden aşağıdaki ifadeleri çözüm olarak yazabiliriz.

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

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

Üçüncü-mertebeden alınganlıklar ve polarizasyon arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilebilir.

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

Burada üçüncü-mertebe tepki

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

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

şeklini alır. Denk. (2.26) $\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ nın, ya temel frekans $\omega = \omega_0$ da ya da üçüncü-harmonik frekans $3\omega = \omega_0$ da rezonans davranışına sahip olacağını gösterir. $\chi^{(3)}(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$için yazılan ifade, paydadaki $(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)$ faktörünü yok etmek için Denk. (2.9) kullanılarak $\chi^{(1)}(\omega)$ çizgisel tepkileri cinsinden yeniden düzenlenebilir. Bu durumda aşağıdaki ifade elde edilebilir.

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

Anharmonik katsayı C ile ilgili bir tahminde bulunmak için; x yer değiştirmesi ve s atomik ayrılma miktarı aynı büyüklük mertebesine sahip olduğunda, harmonik ve anharmonik yapılandırma kuvvetlerinin de aynı değerde olmasını bekleriz. Bu durum aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$\omega_0^2 s = Cs^3 \quad (2.29)$$

Frekans oldukça düşük bir rezonansta iken, Denk. (2.29) un da kullanılmasıyla Denk. (2.26) aşağıdaki ifadeye indirgenir.

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

2.3. Makroskobik Teori

$\vec{E}$ile$\vec{P}$arasındaki en genel ilişkiyi elde etmek için Maxwell denklemlerinden devam etmek gerekir.

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

$\vec{E}$ve$\vec{B}$, sırasıyla, elektrik ve magnetik alanlardır. ρve$j$ ise, sırasıyla, yük ve akım yoğunluklarını tanımlar. ρve$j$arasındaki ilişki aşağıdaki ifade ile verilebilir.

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

Elektrik dipol yaklaşımı altında,ρ ve j aşağıdaki ifadelerle verilebilir.

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

$$\vec{j} = \vec{j_0} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \tag{2.34}$$

Buradaρ_0 ve j_0, sırasıyla, serbest elektrik yük ve akım yoğunluklarıdır. Serbest bir ortamda, serbest elektrik yük ve akım yoğunlukları yoktur.

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

Serbest ortam için $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho$ ile verilen Maxwell denklemi aşağıdaki gibi olur.

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

Denk. (2.36) ve ikinci Maxwell denklemi aşağıdaki şekilde birleştirilebilir.

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

NLO, bir malzemenin optiksel özellikleri üzerinde ışığın meydana getirdiği değişiklikleri inceler. Lazer ışığı, bir malzemenin optiksel özelliklerini değiştirmek için yeterince güçlüdür. Bir materyal sisteminin uygulanan optiksel alana tepkisi, ancak optiksel alanın kuvvetine çizgisel olmayan şekilde bağlı olduğunda bir NLO davranış gösterir.

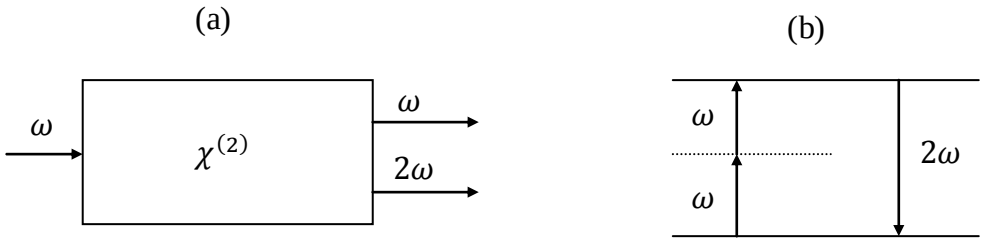
Çizgisel olmayan optiği tanımlamak için; bir materyal sisteminin ω frekansında birim hacim başına elektrik dipol momentini ifade eden kutupluluk vektörünün, $\vec{P}(\omega)$, uygulanan optiksel alanın kuvvetine,$\vec{E}(\omega)$, nasıl bağlı olduğunu ifade edelim. Bir lazer ışığının $\omega_2, \omega_3, \ldots\ldots\ldots, \omega_s$ frekanslı elektromagnetik alanları altında bir büyük hacimli ortam içerisinde bir t anında meydana getirdiği ω_1 frekansındaki makroskobik kutupluluk, $P(\omega_1,t)$ aşağıdaki gibi tanımlanabilir (Boyd, 1992).

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

Burada; $\chi_i^{(0)}$sıfırıncı mertebeden alınganlık olup, molekülün elektrik dipol momentine, μ, karşılık gelir. $\chi_{ij}^{(1)}$çizgisel alınganlıktır. Daha yüksek mertebeden $\chi_{ijk\ldots}^{(n)}(n>1)lern$.mertebeden çizgisel olmayan optiksel alınganlık tensör bileşenleridir.$\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ ...şeklindedir. Alt indisler kartezyen bileşenleri, tekrarlı alt indis ise x, y ve z üzerinden toplamı ifade eder.

2.4. İkinci-Harmonik Türetim

NLO davranışa bir örnek olarak Şekil 2.1 de gösterilen ikinci-harmonik türetim sürecini göz önüne alalım;



Şekil 2.1. (a)İkinci-harmonik türetimin geometrisi
(b)İkinci-harmonik türetimi tanımlayan enerji-seviyesi diyagramı

İkinci-harmonik türetim sürecinde; elektrik alan kuvveti aşağıdaki ifade ile tanımlanan bir lazer ışığı, ikinci-mertebe alınganlığını, $\chi^{(2)}$, sıfırdan farklı yapacak şekilde bir kristal üzerine gönderilir.

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

Burada $c.c.$, kompleks eşleniği göstermektedir. Söz konusu kristal içerisinde meydana gelen çizgisel olmayan kutupluluk, aşağıda verilen iki ifade ile tanımlanabilir (Boyd, 1992).

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

ya da

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

Denk. (2.41) den görülüyor ki ikinci-mertebe kutupluluk, sıfır frekanslı (ilk terim) ve 2ωfrekanslı (ikinci terim) iki katkıdan oluşmaktadır. Son katkı terimi ikinci-harmonik frekanstaki ışığın türetimine yol açacaktır. İlk katkı terimi ise bir elektromagnetik ışınım ortaya çıkartmaz.

Merkezi simetrili kristallerde koordinat eksenlerinin tümünün tersine çevrilmesi, fiziksel nicelikler arasındaki bağıntıları değişmez bırakmalıdır. Bu nedenle bu tür maddelerle, çift-mertebeden harmonik türetim oluşturulamaz. Ancak tek-mertebeden harmonik türetim oluşturulabilir. Çift mertebeden elektrik polarizasyonu ifadesini aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

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

Uzaysal inversiyon altında, kutuplanma vektörü ve uygulanan alanlar işaret değiştiren polar vektörler olup aşağıdaki ifade ile verilebilir.

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

Denk. (2.43), $\chi^{(2n)}$in sıfır olmasını gerektirir.

2.5. Üçüncü-Harmonik Türetim

Çizgisel olmayan kutupluluğa üçüncü-mertebe katkı aşağıda verilen ifade ile tanımlanabilir (Boyd, 1992).

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

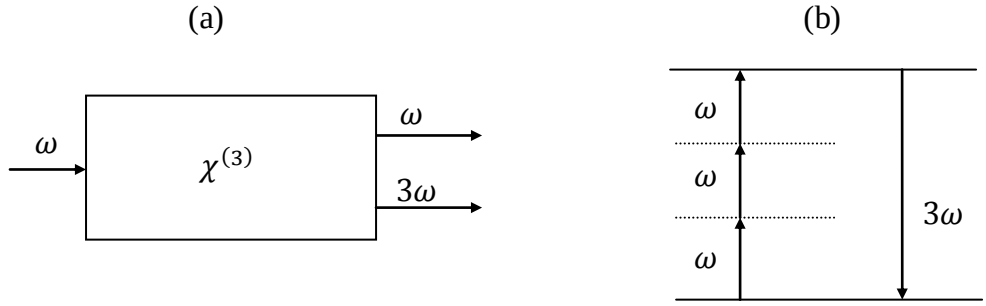
Burada elektrik alan aşağıdaki ifade ile verilebilir.

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

$cos^3\omega t = \frac{1}{4}\cos 3\omega t + \frac{3}{4}\cos\omega t$ifadesinin kullanılmasıyla üçüncü–mertebeden çizgisel olmayan kutupluluk aşağıdaki gibi olur.

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

Denk. (2.46) daki ilk terim, ω frekansında uygulanan alanın meydana getirdiği 3ω frekansındaki tepkiyi tanımlamaktadır. Bu terim, Şekil 2.2 de gösterilen üçüncü-harmonik türetim sürecini oluşturmaktadır. Şekil 2.2 nin (b) kısmında gösterilen busürecin foton temsiline göre, ω frekanslı üç foton birleşerek 3ω frekanslı tek bir foton meydana getirir.



Şekil 2.2. (a)Üçüncü-harmoniktüretimin geometrisi
(b)Üçüncü-harmonik türetimi tanımlayan enerji-seviyesi diyagramı

2.6. İki-Foton Soğurma

NLO davranışın bir başka örneği ise iki-foton soğurma (two-photon absorption) "TPA" sürecidir. İki-foton soğurma sürecinde, bir atom yada molekül eş zamanlı olarak aynı yada farklı enerjili iki foton soğurur. Üçüncü-mertebe optiksel çizgisel olmayışın varlığından kaynaklanan çeşitli süreçler arasında en ilginç olanları, bir ışık ışınının bir başka ışık ışını tarafından kontrol edilmesine olanak sağlayanlardır. Buradaki söz konusu alınganlık ifadesi $\chi^{(3)}(-\omega_4;\omega_1,\omega_2,\omega_3)$ olarak verilmektedir. Bu, dejenere durumda, ω frekanslı bir ışının yayılmasının aynı frekanslı bir başka ışın tarafından kontrol edilebileceği anlamına gelir. Bu etki için uygun alınganlık $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$ şeklinde tanımlanır. Alınganlığın bu ifadesi için bazı örnekler; güce bağlı kırılma indisi, öz odaklanma, optiksel Kerr etkisi (optical Kerr effect) "OKE" dir.

Işığın frekansı malzemenin uyarma frekansına yaklaştığında, kuantum kimyasal hesaplamalardan elde edilen üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk için dispersiyon ilişkilerinin incelenmesi; bir dejenere süreçte γ ve $\chi^{(3)}$ için tek-foton rezonansı olacağını gösterir. $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$için, giriş frekanlarının kombinasyonlarında rezonanslarda beklenebilir. Işığın belirli bir dalga boyu tek-foton rezonansından uzak olabilmesine rağmen, bazı malzemelerde aynı frekansın iki-foton rezonansı çizgisel olmayışı baskın yapabilir. $\chi^{(3)}$ ve karşılık gelen mikroskobik katsayı γ dikkate değer bir

şekildearttırılabilir. Bir rezonansın tek fotona yada iki fotona yaklaşması, alınganlığın imajiner kısmının da ortaya çıkmasına yol açar. Böylece hem γ hem de $\chi^{(3)}$kompleks olur. Birinci-mertebe alınganlığın imajiner kısmı tek-foton soğurmadan sorumlu olup, çizgisel soğurma katsayısıyla ilişkilidir. Benzer şekilde, üçüncü-mertebe alınganlığın imajiner kısmı ise iki-foton soğurma ile ilişkili olmaktadır.

2.7. Mikroskobik Teori

Bir lazer ışığının elektromagnetik alanı bir atom veya molekül üzerine düşürüldüğünde, madde içerisinde elektriksel kutupluluk üreterek NLO özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar. Mikroskobik ortamda, bir molekül içerisinde meydana getirilen $\vec{P}$ kutupluluğu ile ω frekanslı gelen elektromagnetik dalganın elektrik alanı $\vec{E}$ arasındaki ilişkiyi aşağıdaki şekilde yazabiliriz (Armstrong ve ark., 1918; Bloembergen ve Shen, 1964; Ward, 1965; Orr ve Ward, 1971; Chemla ve Zyss, 1987; Kanis ve ark., 1994).

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

Burada; $P_i(\omega_1)i$ inci moleküler eksen boyunca ω_1 lazer frekansında bir mikroskobik ortamda üretilen kutupluluk, α çizgisel kutupluluk, β birinci yüksek kutupluluk (ikinci-mertebe yüksek kutupluluk), γ ikinci yüksek kutupluluk (üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk) ve E_j, j yönelimi boyunca uygulanan elektrik alan bileşenidir.

Makroskobik ikinci-mertebe çizgisel olmayan optik davranış, bunlara karşılık gelen mikroskobik β terimleri ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir.

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

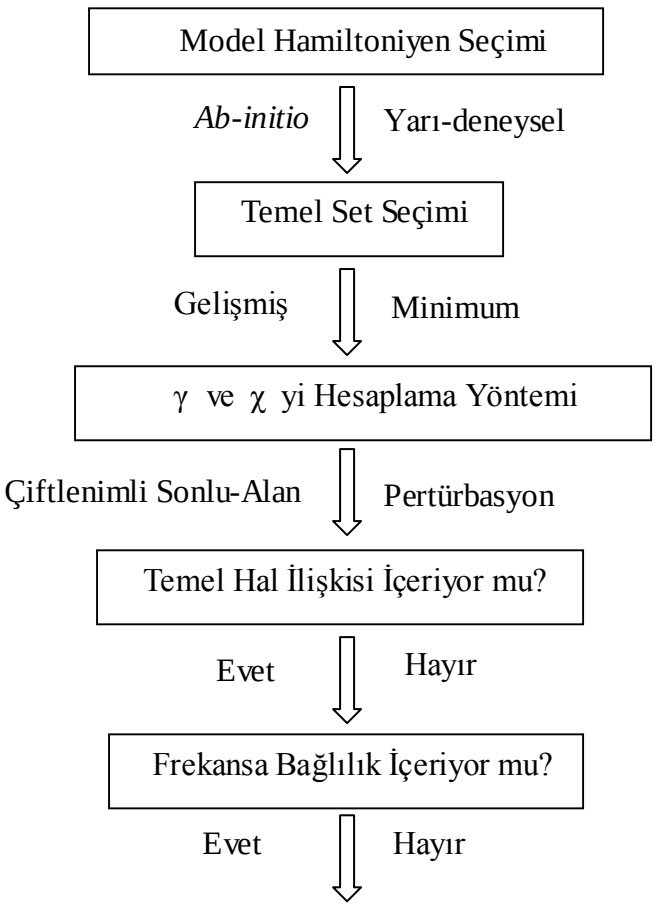
Denk. (2.48) içerisinde, N moleküler sayı yoğunluğu ve $f$molekül arası etkileşimlerden ortaya çıkan yerel alan faktörüdür. Bir moleküler sistem için teoriksel veya deneysel olarak β nın büyüklüğünü elde ederek, makroskobik ikinci-mertebe NLO katsayılar tahmin edilebilir.

Organik moleküllerin α, βve γ değerleri çeşitli kuantum-kimyasal metotlar kullanılarak teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bir sonraki bölümde;γ ve χ değerlerinin hesaplanmasında kullanılan metotlardan bahsedilecektir.

3. ÜÇÜNCÜ-MERTEBEYÜKSEKKUTUPLULUKLAR İLE ALINGANLIKLARINHESAPLANMASINDA KULLANILAN METOTLAR

3.1. Modern Kuantum-Kimyasal Yaklaşımlar

Moleküler NLO davranış hesapları γ ve χ değerlerini elde etmek için hem bir bilgisayar metodunun belirlenmesine hem de bir model Hamiltoniyen'in tanımlanmasına ihtiyaç duyar. Seçilen ideal bir metot; kullanılan temel set ile Hamiltoniyen' i tam olarak belirleyecek, çizgisel optik ve üçüncü-mertebe NLO tepkileri doğru bir şekilde hesaplayacak ve minimum sayıdaki hesaplama algoritmaları ile herhangi bir boyuttaki moleküler birim için tepkinin kimyasal bir yaklaşımda yorumlanmasını sağlayacaktır. Şekil 3.1 de, çizgisel optik ile üçüncü-mertebe NLO tepkilerin bilgisayarda hesaplanmasında kullanılabilecek model seçimlerini gösteren bir akış diyagramı verilmektedir.



Şekil 3.1. Üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk ve alınganlıkhesaplamalarında kullanılabilecek seçenekleritanımlayan akış diyagramı

3.1.1. Tepki hesaplamalarında kullanılan model Hamiltoniyen'ler

NLO özelliklerin hesaplamalarında çalışılan model Hamiltoniyen' ler *ab-initio* ve yarı-deneysel olmak üzere iki tiptir. Yarı-deneysel metotların kullanımı genellikle daha az talep görürken, kimyasal yapıları yorumlamada daha doğru sonuçlar verebilen *ab-initio* metotları sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak *ab-initio* metotlar, yarı-deneysel tekniklerle kıyaslandığında bilgisayar hesaplama süreleri açısından çok daha fazla zaman alır. Bu tez çalışmasında, Bölüm 5 de tanımlanacak olan tüm moleküllerin üçüncü-mertebe yüksek kutuplulukları ve alınganlıklarının hesaplanmasında *ab-initio* tekniklerden yararlanılmıştır. Bu sebeple de ağırlıklı olarak *ab-initio* hesaplama metotları üzerinde durulacaktır.

NLO alanındaki elektronik yapı hesaplamaları için yaygın olarak kullanılan bazı *ab-initio* paket programlar HONDO (Dupuis ve King, 1976), GAMESS (Schmidt ve ark., 1993) ve GAUSSIAN 03W (Frisch ve ark., 2004) şeklinde sıralanabilir. Bu *ab-initio* paketlerinde kullanılacak temel fonksiyonların belirlenmesi isteğe bağlıdır. Seçilen fonksiyonlar, atomun özelliklerine tam olarak uyabilmek için optimize edilirler. Minimum temel hesaplamalarda bu fonksiyonlar, en basit atomik oluşum şeması içerisinde işgal edilen orbitalleri tanımlarlar. Bu tür bir temel NLO tepki hesaplamaları için genellikle yeterli değildir. Yüksek kutupluluk hesaplamalarında, kutuplanma ve dağınım fonksiyonlarını içeren çeşitli gelişmiş temel setlere ihtiyaç duyulur. Elektronik yapı-NLO özellikleri hesaplamalarının girdi geometrileri, bir ilave hesap üzerinden optimize edildiğinde, NLO çıktı parametrelerindeki doğruluk önemli ölçüde artmış olacaktır. Böylece *ab-initio* NLO özelliklerin hesaplamaları; gelişmiş temel setlerle, öz-uyumlu alan (self-consistent field) "SCF" *ab-initio* seviyesinde tam olarak optimizeolmuş geometriler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

3.2. Moleküler Çizgisel Olmayan Optik Tepkiler için*Ab-initio* Hesaplama Metotları

Bir model Hamiltoniyen belirlendikten sonra, elektronik yapıya uygun olarak γ değerlerini hesaplamak için iki temel teknik kullanılabilir. Bu tekniklerden ilki;γhesaplamalarının alandan bağımsız olan serbest moleküller üzerinde gerçekleştirildiği bir pertürbasyon yöntemidir. Diğeri ise; pertürbasyonun Hamiltoniyen içerisinde bulunduğu, Hartree-Fock "HF" tekniğinin genelleştirilmiş bir şekli olan

sonlu-alan (finite-field) "FF" yöntemidir (Kurtz ve ark., 1990). Hamiltoniyen içerisinde alan içeren teknikler 'çiftlenimli teknikler' olarak bilinir ve genellikle FF veya çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock (coupled perturbe Hartree-Fock) "CPHF" olarak adlandırılır. Denk. (3.1) de gösterildiği gibi, çiftlenimli yöntemlerde elektrik dipol momentin sıfır alan sınırında elektrik alana göre üçüncü kısmi türevi ikinci yüksek kutupluluğu vermektedir (Kanis ve ark., 1994).

$$\gamma_{ijkl} = \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \Big|_{E=0} \tag{3.1}$$

CPHF metotları, genellikle bir tekli determinattan (HF) yüksek kutuplulukları hesaplamak için analitik gradyentleri kullanır. Ayrıca verilen bir temel içerisinde, statik hesaplamalar için TDHF yaklaşımına eşdeğerdir. FF ise, Denk. (3.1) deki türevlerin sayısal olarak elde edildiği hesaplamalardır.

Ab-initio hesaplamalarında, HF seviyesinde hesaplanan temel hal enerjisi ile aynı temel içerisinde hesaplanan toplam elektronik enerji arasındaki enerji farkını gösteren korelasyon enerjisinin belirlenmesi çok önemlidir. HF seviyesindeki basit varyasyonel prensipler, yüksek kutuplulukları içeren tepki özelliklerinin hesaplanması için daha üst ya da alt sınırları veremezler. Bir HF dalga fonksiyonundaki bu yetersizlikleri ortadan kaldırmak için; fonksiyon, Slater determinantlarının bir çizgisel kombinasyonu olarak tanımlanabilir. Bu durum konfigürasyon etkileşimi (configuration interaction) "CI" olarak adlandırılmaktadır. Alternatif olarak, elektron ve enerji korelasyonlarını içeren Møller-Plesset "MP" pertürbasyon teorisinden yararlanılabilir (Møller ve Plesset, 1934; Hehre ve ark., 1986). MP yaklaşımı; temel hal SCF dalga fonksiyonuna eklenen uyarmaların mertebesine göre ikinci "MP2", üçüncü "MP3" veya dördüncü "MP4" mertebe pertürbasyonlar olarak özelleştirilebilir. Özellikle MP2, yüksek kutupluluklar üzerinde elektron korelasyon etkilerinin en azından %90 ını yeterli bir şekilde sağlayabilmektedir (Hammond ve Rice, 1992; Sekino ve Bartlett, 1992).

4. ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL OPTİK VE ÜÇÜNCÜ-MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI

Organik moleküllerin çizgisel optik ve üçüncü-mertebe NLO özellikleri çeşitli molekül arası etkileşimlerinden kaynaklanır. Elektron verici/alıcı gruplara sahip olan kutuplu aromatik moleküller, zıt karakterli bu iki grup arasındaki yük transferinden dolayı yüksek mertebeden NLO davranışlar gösterirler (Nalwa ve Miyata, 1997). Simetri merkezi taşımayan bir organik molekül, ikinci-mertebe yüksek kutupluluklara sahip olabilir. Öte yandan verici/alıcı gruplar içeren π-konjuge moleküller, simetri merkezine sahip iseler SHG aktivitesi gösteremezler. Benzen, azobenzen, stilben, toluen, bifenil, polien iyi bilinen π-konjuge sistemlerdir. Bir π-konjuge sisteme bağlanabilen elektron verici/alıcı gruplar aşağıdaki gibi verilebilir.

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

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

Organik moleküller arasında Schiff bazı ligandları, genellikle farklı verici/alıcı gruplara sahip çeşitli yan gruplar içerir ve bu nedenle de ilginç elektro-kimyasal özellikler gösterebilir. Ayrıca Schiff bazı bileşiklerinin pek çoğu mikroskobik NLO davranışa sahip olarak bulunmuştur (Nicoud ve ark., 1987; Jalali-Heravi ve ark., 1999; Jalali-Heravi ve ark., 2000). Frekans çiftlenimi ve optiksel-elektrik modülatörler için potansiyel NLO malzemeler olarak metal organik komplekslerinin sentezleri son yıllarda yoğun ilgi görmektedir (Nalwa, 1991; Whittall ve ark., 1997; Bozec ve Renouard, 2000; Bella, 2001; Lacroix, 2001). Metal atomları ile ligandlar arasındaki elektron yoğunluğu transferi sebebiyle, Schiff bazı metal komplekslerinin büyük moleküler yüksek kutupluluklar göstermesi beklenebilir.

4.1. Üçüncü-MertebeÇizgisel Olmayan Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler

Organik moleküllerin yüksek kutuplulukları, verici/alıcı grupların kuvvetliliği ve yan grupların konumları ile ilişkilidir. Üçüncü-mertebe NLO özellikleri etkileyen bu faktörler bir sonraki iki kesimde tartışılacaktır.

4.1.1. Verici ve alıcı grupların kuvvetliliği

Çeşitli organik bileşiklerin büyük üçüncü-mertebe NLO davranışları gelişmiş π-konjuge sistemlerden ortaya çıkmaktadır. Yük transferi bir aromatik zincir yapının elektron verici ve elektron alıcı özelliklerinden kaynaklanır. Bir verici ve alıcı grup içeren kutuplu moleküller genellikle büyük üçüncü-mertebe NLO tepkiler için tanımlanmaktadır. Optiksel çizgisel olmayışın büyüklüğü, verici-alıcı grupların kuvvetliliğine bağlıdır ve verici-alıcı grupların en iyi kombinasyonu üçüncü-mertebe NLO davranış üzerinde büyük bir artış sağlar (Spassova ve Enchev, 2004).

Çeşitli araştırma sonuçları verici/alıcı gruplar taşıyan bileşiklerin γ değerlerinin, bu grupların kuvvetlilikleri ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir. Büyük γdeğerleri elde etmek için, güçlü verici/alıcı gruplara ihtiyaç duyulur.

4.1.2. Yan grupların etkisi

Moleküler yan grupların NLO özellikleri nasıl etkilediklerini bilmek çok önemlidir. Aşağıdaki örnekler; benzen ve stilben sistemlerinin γdeğerleri üzerinde, farklı atomlar ile elektron verici/alıcı grup etkilerini ortaya koymaktadır. Cheng ve ark. (1989), benzene, azo ve perfloro ile stilbene, azo ve azometin gibiπ-konjuge grupların bağlanmasının γdeğerlerini önemli ölçüde değiştirdiğini bulmuşlardır. Asetilen karbonları ile fenil karbonları arasındaki bağ uzunluğu farklılıkları, stilben türevleriyle kıyaslandığında NLO özelliğin azalmasına neden olmuştur. Bu nedenle de yan grup taşıyan benzen ve stilben türevleri, yan grup etkisi ile azalan NLO davranışlar göstermişlerdir.

4.1.3. Solvatokromizm

UV-Vis spektroskopilerinden elde edilen dalga boyları NLO özellik gösteren malzemelerin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır (Kulakowska ve Kucharski 2000). Solvatokromizm, bathokromik (daha uzun dalga boyuna doğru kırmızıya kayma) ve hypsokromik (daha kısa dalga boyuna doğru maviye kayma) olmak üzere iki ayrı özellikte bulunabilir. Moleküllerin solvatokromik davranışları, sıfırdan farklı birinci yüksek kutupluluklara sahip olacaklarının göstergesidir (Thomas ve ark. 1999).

Schiff bazı ligandlarının birinci yüksek kutuplulukları üzerine farklı elektron verici/alıcı grupların ve konumlarının etkisi son yıllarda büyük ilgi görmektedir (Marder ve ark. 1991, Blanchard-Desce ve ark. 1995, Raos ve Del Zoppo 2002). Moleküllerin NLO tepkilerinin anlaşılmasında ise UV- Vis spektroskopilerinden faydalanılmaktadır. Solvatokromik özellikteki bileşiklerin sıfırdan farklı β değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca Schiff bazı ligandlarını içeren metal komplekslerinin pek çoğu NLO özellikler gösterebilmektedir.

İtme-çekme azobenzen polimerlerinliteratürde gözlenen NLO özelliklerinden dolayı, tez projesi süresince Fransa'daki Angers Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma laboratuarında sentezlenmiş olan bu tür bileşiklerin teorik olarak UV-Vis dalga boyları elde edilmiştir.Bu moleküller için üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklar ve alınganlıklar*ab-initio* olarak hesaplanmıştır. Bir sonraki bölümde, bu çalışmada incelenen bileşiklerin UV-Vis dalga boyları, üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk ve alınganlıkları ile iki-foton soğurma geçiş-bölümlerinin hesaplanmasında kullanılan teoriksel teknikler üzerinde durulacaktır.

5. TEORİK ÇALIŞMALAR

5.1. İtme-ÇekmeAzobenzen Polimer (S1, S2, S3) BileşiklerininUV-Vis Dalga Boylarının Hesaplanması

Bir molekülün en düşük uyarılmış durumları için tekli uyarılmış konfigürasyonetkileşim (single configuration interaction) "CIS" dalga fonksiyonları şu şekilde hesaplanır: Sabitlenmiş bir geometri seçilir. Bu, bir temel set kullanılarak bulunan optimize temel hal geometrisidir. Söz konusu temel set, seçilen geometride bir tekli determinant öz-uyumlu alan moleküler orbital (self-consistent field molecular orbital) "SCFMO" temel hal dalga fonksiyonunu hesaplamada kullanılır. Bu hesap aynı zamanda işgal edilmemiş orbitaller setini oluşturur. Uyarılmış hal, yüksek bir titreşim seviyesi içinde türetilir. Böylece elektronik soğurma spektrumundaki gözlemlenen maksimum yoğunluk frekansı(υ_{mak}) geometride hiçbir değişime karşılık gelmez.υ_{mak}enerji değişimi, dikey uyarma enerjisi (CIS) olarak adlandırılır. Dikey uyarma enerjisinin tahmini, uyarılmış hal enerjisi ile temel hal enerjisi arasındaki farkı göz önüne alınarak bulunur.

$$E_{\substack{dikey\ uyarma \\ enerjisi(CIS)}} = E_{\substack{uyarılmış \\ hal\ enerjisi}} - E_{0_{\substack{temel\ hal \\ enerjisi}}} \qquad (5.1)$$

Bu tez çalışması süresince Şekil 5.1 de kimyasal yapıları tanımlanan moleküllerin en düşük uzanımlı elektronik geçişlerine ait$\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş dalga boyları (λ_{mak}), CIS metodu kullanılarak hesaplanmıştır. S1, S2, S3 bileşiklerinin λ_{mak} değerlerinin hesaplanmasında Pople'ın 6-31G split valans temel seti (Francl ve ark., 1982) kullanılmıştır.λ_{mak} hesaplamaları CIS/6-31G seviyesinde GAUSSIAN 03W (Frisch ve ark., 2004) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2. İtme-ÇekmeAzobenzenPolimer(S1, S2, S3)Bileşiklerinin Üçüncü-Mertebe Yüksek Kutuplulukların Hesaplanması

S1, S2, S3 bileşiklerinin dinamik üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklarının *ab-initio*olarak hesaplanmasında GAMESS programından (Schmidt ve ark., 1993) yararlanılmıştır.

İlk olarak 6-311+G(d,p) temel seti (Clark ve ark., 1983)ile moleküler yapılar üzerinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. Bir temel setin seçimi (yüksek)kutuplulukların doğru hesaplanması için önemlidir. Barlett ve ark. (1983)' na göre çok büyük temel setler (yüksek)kutuplulukların doğru tahmininde son derece önemlidir. Çeşitli temel setler içeren kutuplanma ve dağınım fonksiyonları (yüksek)kutuplulukları hesaplamak için güvenli bir şekilde uygulanabilir.

Şekil 5.1 de verilen bileşiklerinin ω=0.08562 atomik birim (atomic unit) "a.u." (λ=532 nm) frekansında dinamik $\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$ tensör bileşenleri, GAMESS programının TDHF yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Yönelimsel ortalama (izotropik) γdeğeri, tensör bileşenleri cinsinden aşağıdaki ifade kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\langle\gamma\rangle = \frac{1}{15}\sum_{i,j}\left(\gamma_{iijj}+\gamma_{ijij}+\gamma_{ijji}\right) \qquad i,j = x,y,z \tag{5.2}$$

Tüm dinamikγ hesaplamaları, 5.8 GB RAM ve 2 GHz I7-2630QM işlemcili Intel (R) core (TM) PC' de Linux Fedora release 11 (Leonidas) işletim sistemi altında çalışan Linux PC GAMESS programı ile gerçekleştirilmiştir.

5.3. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin İki-Foton Soğurma Geçiş-Bölümlerinin Hesaplanması

$\omega/2\pi$optiksel frekansında bir molekülün iki-foton soğurma verimi, iki-foton soğurma geçiş-bölümü $\delta(\omega)$tarafından karakterize edilebilir. $\delta(\omega)$, ikinci yüksek kutupluluk $\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$'nın imajiner kısmıyla direk olarak ilişkilidir (Caylor ve ark., 1999).

$$\delta(\omega) = \frac{3\hbar\omega^2}{2n^2c^2\varepsilon_0}L^4 Im[\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)] \tag{5.3}$$

Burada;$\hbar$,2π ile bölünebilen Planck sabiti, c ışık hızı ve$\varepsilon_0$vakum ortamı için geçirgenlik katsayısıdır.$n$ortamın kırılma indisini göstermektedir.Lise yerel alan faktörüne karşılık gelir. Burada verilen hesaplamalarda; n, Ldeğerleri1 olarak alınmıştır (vakum ortamı

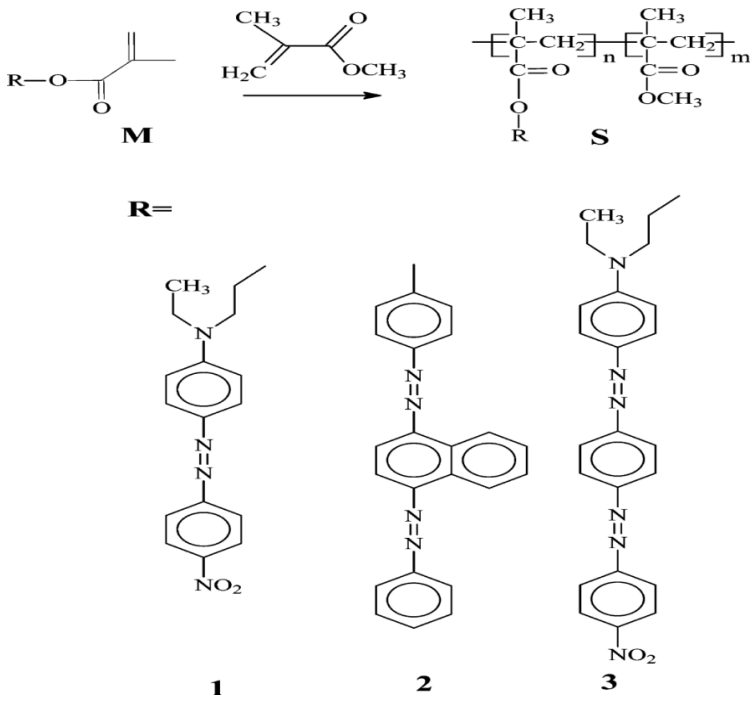
içerisinde izole edilmiş molekül).Denk. (5.2) ifadesinin Denk. (5.3) te yazılmasıyla $\delta(\omega)$ elde edilmiştir.

5.4. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin Üçüncü-Mertebe Alınganlıklarının Hesaplanması

Bu tez çalışmasında, üçüncü-mertebe çizgisel olmayan etkileşmeyi temsil eden $\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)$ alınganlık tensörleri de hesaplanmıştır. ω=0.08562 a.u. frekansında dinamik ortalama (izotropik) $\langle\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ hesaplamaları,6-311+G(*d*,*p*) temel seti ile GAMESS programının TDHF yönteminin OKE grubu kullanılarak hesaplanmıştır.

Tüm $\langle\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ hesaplamaları, 5.8 GB RAM ve 2 GHz I7-2630QM işlemcili Intel (R) core (TM) PC' de Linux Fedora release 11 (Leonidas) işletim sistemi altında çalışan Linux PC GAMESS programı ile gerçekleştirilmiştir.

5.5. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin Kimyasal Yapı Şekilleri



Şekil 5.1. S1, S2, S3 bileşiklerinin kimyasal yapıları

6. *AB-İNİTİO* HESAPLAMA SONUÇLARI, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

NLO alanındakiaraştırmaların bir önemli amacı, belirli uygulamalar için kullanışlı NLO özelliğe sahip materyallerin sentezlenmesidir. Teoriksel çalışmalar, bu tür araştırmaların olasıdurumlarınıtahminetmede yardımcı olabilir. Polimer/azobenzen NLO sistemler, çeşitli uygulamalar için önemli bir yere sahip olduklarından yaygın şekilde araştırılmaktadırlar. Bu nedenle söz konusu bu sistemlerin özellikle üçüncü-mertebe optiksel çizgisel olmayışını karakterize etmek oldukça önemli olmaktadır. Büyük TPA geçiş-bölümlerine sahip olan materyaller, optiksel güç sınırlandırma ve fotodinamik terapi gibi çeşitli uygulamalar için kullanışlı olarak bulunmuşlardır.

6.1. İtme-Çekme Azobenzen Polimer (S1, S2, S3) Bileşiklerinin*Ab-initio* Çalışması

Yüksek lisans tez çalışmasında, tek-foton soğurma (one-photon absorption) "OPA" yani UV-Vis spektrumunu gösteren temel halden her bir uyarılmış hale dikey geçiş enerjileri hasaplanmıştır. S1-S3 için hesaplanan dalga boyları (λ_{mak}) Çizelge 6.2a da gösterilmiştir. Çizelge 6.2a da görüleceği üzere S1 ve S3 sistemlerinin $\pi \rightarrow \pi^*$bantları, S2 sistemine kıyasla kırmızıya doğru değişim göstermiştir. Bu durumun sebebi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin yük transfer (charge transfer) "CT" karakterini arttıran S1 ve S3 bileşiklerinde yer alan elektron verici ve elektron alıcı substituentlerdir (Li ve ark., 2009). S3 sistemi incelenen moleküller arasında en uzun dalgaboyunda maksimum soğurma göstermiştir. Bu sistem, elektron verici ve elektron alıcı gruplar arasında meydana gelen en yüksek CT etkileşimini ortaya çıkarmıştır. Hesaplanan λ_{mak} değerleri, Çizelge 6.2a da parantez içinde verilenOuazzani ve ark.,(2011)tarafından elde edilen çalışılan sistemlerin deneysel sonuçları ile oldukça iyi uyumludur.

γdeğerleri; π-elektron konjigasyonunun uzunluğu, moleküllerin büyüklüğü ve substituentlerin doğasını içeren birtakım faktörlere bağlıdır. Düşük enerji CT özelliği genellikle $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile karakterize edilebilir. Ayrıca S1-S3 bileşiklerinin mikroskobik ve makroskobik NLO tepkileri olarak sıfırdan farklı değerli frekansa bağlı yüksek kutuplulukları ve alınganlıklarından sorumludur. S1-S3 için 532 nm dalgaboyunda hesaplanan TPA geçiş-bölümü maksimumları $\delta_{mak}(\omega)$ ve yönelimsel ortalama (izotropik) ikinci yüksek kutupluluk değerleri $\langle\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ Çizelge 6.2b

de gösterilmiştir. Hesaplanan TPA geçiş-bölümleri S2<S3<S1 sıralamasında açık bir artışa sahiptir. S1-S3' ün 56 g/L polimer konsantrasyonunda TPA parametre (β) değerlerini ölçmek için Fransa' daki Angers Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma laboratuarında 532 nm dalgaboyundaki lazer ışığı kullanılarak Z-tarama tekniği çalışılmıştır. β' nın maksimum değerleri S1-S3 için sırasıyla, 60.13, 3.46, 7.03 ($\times 10^{-5}$ cmW^{-1}) olarak elde edilmiştir. $\delta = h\upsilon\beta/N_A C$ifadesi kullanılarak, araştırılan sistemlerin deneysel TPA geçiş-bölümü maksimumları elde edilmiştir. Bu denklemde verilen δ TPA geçiş-bölümünü(cm^4 s/foton),$h\upsilon$ gelen fotonun enerjisini, β verilen materyalin TPA katsayısını (cm W^{-1}),N_A Avagadro sabitini ve CTPA bileşiğinin konsantrasyonunu(mol/litre) ifade etmektedir. Söz konusu δ bağıntısı ile hesaplanan ve elde edilen S1-S3 sistemlerinin deneysel TPA geçiş-bölümü maksimumları Çizelge 6.2b de parantezler içinde gösterilmiştir. Çizelge 6.2b de görülüyor ki, hesaplanan TPA geçiş bölümleri $\delta = h\upsilon\beta/N_A C$ dönüşüm formülü ile elde edilen deneysel değerlerle mantıklı bir şekilde uyuşmaktadır. Çizelge 6.2b de verilen $\langle\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ değerleri,$\delta_{mak}(\omega)$değerleri ile S2<S3<S1 sıralamasında aynı açık artışa sahip olarak bulunmuştur.

Teoriksel olarak hesaplanan üçüncü-mertebe alınganlıkların yönelimsel ortalama (izotropik) değerleri Çizelge 6.2c de gösterilmiştir. S1-S3 moleküllerinin, Fransa' daki Angers Üniversitesi Fizik Bölümü araştırma labaratuarında gerçekleştirilen Z-tarama ölçümleri ile deneysel olarak belirlenen üçüncü-mertebe alınganlıkları Çizelge 6.2c de parantezler içinde verilmiştir. Bu tez çalışmasında $\langle\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ değerleri için elde edilen hesaplama sonuçları, deneysel olarak elde edilen Çizelge 6.2c de parantez içindeki sonuçlarla uyum içinde bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında S1-S3 bileşiklerinin üçüncü-mertebe NLO davranışları, *ab-initio*TDHF metodu ve Z-tarama ölçümleri ile araştırılmıştır. $\langle\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ve$\langle\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$için en yüksek değerler S1 sisteminden elde edilmiştir. $\delta_{mak}(\omega)$ve$\langle\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$' ün hesaplanan değerleri, deneysel sonuçlarla oldukça tutarlıdır. S1-S3' ün OPA karakterizasyonu ile ilgili elde edilen hesaplama sonuçları da literatürde elde edilen deneysel sonuçlarla mantıklı bir şekilde uyuşmaktadır.

6.2. İtme-çekme AzobenzenPolimer(S1, S2, S3) Bileşiklerinin *Ab-initio* Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler

Çizelge 6.2a. S1, S2, S3 bileşikleri için hesaplanan UV-Vis dalga boyları

Bileşik	**S1**	**S2**	**S3**
λ_{mak}(nm)	487.19 (475)	433.02, 331.77 (428), (325)	513.26, 348.40 (502), (340)

Çizelge 6.2b. S1, S2, S3 bileşikleri için hesaplanan ω=0.08562 a.u. da ortalama (izotropik) ikinci yüksek kutupluluklar ve iki-foton soğurma geçiş-bölümleri

Bileşik	$\langle\gamma(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle \times 10^{-27}$ esu	$\delta_{mak}(\omega)\left(\delta=\frac{h\upsilon\beta}{N_A C}\right)\times 10^{-42}$cm^4 s / foton
S1	10.116	2.801(3.321)
S2	0.595	0.165(0.205)
S3	1.227	0.340 (0.469)

Çizelge 6.2c.S1, S2, S3 bileşikleri için hesaplanan ω=0.08562 a.u. da ortalama (izotropik) üçüncü-mertebe alınganlık değerleri

Bileşik	$\langle\chi^{(3)}(-\omega;\omega,-\omega,\omega)\rangle$ ($\times 10^{-9}$ esu)
S1	40.001(35.17)
S2	-3.927(-2.02)
S3	6.456(4.11)

KAYNAKLAR

Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J., Pershan, P. S., 1962, *Phys. Rev.*,127, 1918.

Bartlett, R. J., Sekino, H., Pursiv, G. D., 1983, *Chem. Phys. Lett.*,98, 66.

Bella, S. D., 2001, *Chem. Soc. Rev.*,30, 355.

Benning, R. G., 1995, *J. Mater. Chem.*, 5, 365.

Blanchard-Desce, M., Runser, C., Fort, A., Borzoukas, M., Lehn, J. M., Bloy, V., Alain, V., 1995, *Chem. Phys.*, 199, 253.

Bloembergen, N. Shen, Y.R., 1964, *Phys. Rev.*, 133, A37.

Boyd, R. W., 1992, Nonlinear optics, *Academic Press*, New York.

Bozec, H. L., Renouard, T., 2000, *Eur. J. Inorg. Chem.*,229.

Burland, D. M., 1994, Optical Nonlinearities in Chemistry, *Chem. Rev.*, 94,1.

Byer, R. L., 1974, Nonlinear Optical Phenomena and Materials, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 4, 147.

Caylor, C. L., Dobrianow, I., Kimmr, C., Thome, R. E., Zipfel, W., Webb, W. W., 1999, *Phys. Rev. E*, 3831.

Chemla, D. S., Zyss, J., 1987, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, *Academic Press*, New York.

Cheng, L. T., Tam, W., Meredith, G. R., Rikken, G. L., Meijer, E. W., 1989, *SPIE Proc.*,1147, 61.

Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., Schleyer, P. V. R., 1983, *J. Compt. Chem.*, 4, 294.

Dalton, L. R., Harper, A. W., Ghosn, R., Steier, W. H., Ziari, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R. V., Jen, A. K. Y., Shea, K. J., 1995, *Chem. Mater.*, 7,1060 .

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

Dupuis, M., Rys, J., King, H. F., 1976, *J. Chem. Phys.*, 65, 111.

Essaidi, Z., Nizioł, J., Sahroui, B., 2011, *Optical Materials*,33, 1387.

Francl, M. M., Pietro, W. J., Hehre, W. J., Binkley, J. S., Gardon, M. S., Defrees, D. J., People, J. A., 1982, *J. Chem. Phys*., 77, 3654-3665.

Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, M. A., Robb, J. R., Cheeseman, J. A., Montgomery, Jr., Vreven, K. N., Burant, J. C., Milliam, J. M., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Klene, M., Li, 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., Pomelli, 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., Challacombe, M., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., Pople, J. A., 2004, Gaussian 03,Revision E. 01 (Gaussian, Inc., Wallingford CT).

Hammond, B. L., Rice, J. E., 1992, *J. Chem. Phys*.,97, 11.

Hehre, W. J., Radom, L., Schleyer, P. V.R., Pople, J. A., 1986, *Ab-initio* Molecular Orbital Theory, *Wiley*, New York.

Iliopoulos, K., Czaplicki, R., Ouazzani, H. El., Balandier, J. Y., Chas, M., Goeb, S., Salleé, M., Gindre, D., Sahraoui, B.,2010, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 101104.

Jalali-Heravi, M., Khandar, A. A., Sheikshoaie, I., 1999, *Spectrochim. Acta A.*, 55, 2537.

Jalali-Heravi, M., Khandar, A. A., Sheikshoaie, I., 2000, *Spectrochim. Acta A.*, 56, 1575.

Karakaş, A., Elmalı, A., Ünver, H., Svoboda, I., 2004, *J. Mol. Struct*.,102, 103.

Karakaş, A., Elmalı, A., Ünver, H., 2007, *Z. Naturforsch.*, 62b, 1437.

Karakaş, A., Dönmez, E., Kara, H., Elmalı, A., 2007, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 16 (3), 329.

Karakaş, A., Ouazzani, H. El, Kırkan, N., Krupka, O., Smokal, V., Migalska-Zalas, A., Sahraoui, B., 2013,*IEEE,(*15^{th} *International Conference on Transparent Optical Networks ICTON 2013),* 978-1-4799-0683-3/13.

Karakaş, A., Ünver, H., Elmalı, A., 2008, *J. Mol. Struct.*, 877,152.

Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J., 1994, *Chem. Rev.*, 94, 195.

Kulakowska, J.,Kucharski, S., 2000, *Eur. Polym.*,36, 1805.

Kurtz, H. A., Stewart, J. J. P., Dieter, K. M., 1990, *J. Comput. Chem.,* 11, 182.

Lacroix, P. G., 2001, *Eur. J. Inorg. Chem.,* 339.

Li, N., Lu, J., Xia, X., Xu, Q., Wang, L., 2009, *Polymer,* 482.

Marder, S. R., Beraton, D. N., Cheng, L. T., 1991, *Science,* 252, 103.

Møller, C., Plesset, M. S., 1934, *Phys. Rev.,* 46, 618.

Nalwa, H. S., 1991, *Apply. Organomet. Chem.*,5, 349.

Nalwa, H. S., Miyata, S., 1997, Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers, *CRC Press,* New York.

Nicound, J. F., Twieg, R. J., Chemla, D. S., Zyss, J., 1987, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, *Academic Press,* New York.

Orr, J.B. ve Ward, J.F., 1971, *Mol. Phys.,* 20, 513.

Ouazzani, H. El, Iliopoulos, K., Pranaitis, M., Krupka, O., Smokal, V., Kolendo, A., Sahraoui, B., 2011, *Phys. Chem. B,* 1944.

Prasad, P. N., Williams, D. J., 1991, Introduction to Nonlinear Optical Effect in Organic Molecules and Polymers, *Wiley,* New York.

Raos, G., Del Zoppo, M., 2002, *Spectrochim. Acta A,* 439, 589.

Sahraoui, B., Luc, J., Meghea, A., Czaplicki, R., Fillaut, J. L., Zalas, A. M.,2009,*J. Opt.A: Pure Apply. Opt.,* 11, 024005.

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., Su, S. J., Windus, T. L., Dupuis, M., Montgomery, J. A., 1993, Intel×86 (win 32, Linux, OS/2, DOS) Version. PC GAMESS version 6.2, build number 2068. *J. Comput. Chem.,* 14, 1347.

Sekino, H., Bartlett, R., 1992, *Int. J. Quantum Chem.,* 43, 119.

Spassova, M., Enchev, V., 2004, *Chem.,* 298, 29.

Thomas, K.R.J., Lin, J.T., Wen, Y.S., 1999, *J. Organomet. Chem.*,575, 301.

Verbiest, T., Houbrechts, S., Kauranen, M., Clays, K., Persoons, A., 1997, *J. Mater. Chem.,* 7, 2175.

Ward, J. F., 1965, *Phys. Rev.,* 37, 1.

Whittall, I. R., McDonagh, A. M., Humphrey, M. G., Klays, K., 1997, *Adv. Organomet. Chem.,* 7, 29.

Wolff, J. J., Wortmann, R., 1999, *Adv. Phys. Org. Chem.,* 32, 121.

Zernike, F. Ve Midwinter, J., 1973, Applied nonlinear optics, *John Wiley & Sons,* New York.

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

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	NURSEL KIRKAN
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	CİHANBEYLİ/1987
Telefon	**:**	05545591617
e-mail	**:**	nrsl_krkn@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Cihanbeyli Anadolu Lisesi/Cihanbeyli/KONYA	2005
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi/Selçuklu/KONYA	2010

Yayınlanan Yayın:

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

Karakaş, A., Ouazzani, H. El, Kırkan, N., Krupka, O., Smokal, V., Migalska-Zalas, A., Sahraoui, B., 2013, *IEEE,(*15^{th}*International Conference on Transparent Optical Networks ICTON 2013),* 978-1-4799-0683-3/13.