

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ ORGANİK MOLEKÜLLERİN
ÇİZGİSEL KUTUPLULUK VE
BİRİNCİ YÜKSEK KUTUPLULUKLARININ
DENEYSEL TEKNİKLER VE *AB-INITIO*
KUANTUM MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

NİHAL KAHRAMAN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Konya, 2010

DANIŞMAN: Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEŞİTLİ ORGANİK MOLEKÜLLERİN
ÇİZGİSEL KUTUPLULUK VE
BİRİNCİ YÜKSEK KUTUPLULUKLARININ
DENEYSEL TEKNİKLER VE
AB-INITIO KUANTUM MEKANİKSEL
YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI**

NİHAL KAHRAMAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

Bu tez 14/04/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
(Üye)

.....
Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ
(Danışman)

.....
Yrd. Doç. Dr. Z. Erdem KOÇ
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÇEŞİTLİ ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL KUTUPLULUK VE BİRİNCİ YÜKSEK KUTUPLULUKLARININ DENEYSEL TEKNİKLER VE AB-INITIO KUANTUM MEKANİKSEL YÖNTEMLERLE ARAŞTIRILMASI

Nihal KAHRAMAN
Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ashı KARAKAŞ

2010, 54 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL
Doç. Dr. Ashı KARAKAŞ
Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, çeşitli organik moleküller tasarlanmıştır. Araştırılan moleküllerin elektrik dipol momentleri, çizgisel kutuplulukları ve birinci yüksek kutuplulukları *ab-initio* kuantum mekaniksel metodlar kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda bulunan sıfırdan farklı elektrik dipol moment değerleri, araştırılan bileşiklerin kutuplu yapıda olduklarını ortaya çıkarmıştır. Moleküler orbital hesaplamalar ile çalışılan bileşiklerin mikroskobik ikinci-mertebe çizgisel olmayan optik davranışlarını ifade eden sıfırdan farklı yüksek kutupluluklara sahip oldukları gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: çizgisel olmayan optik, çizgisel kutupluluk, birinci yüksek kutupluluk, elektrik dipol moment, *ab-initio* hesaplamalar.

ABSTRACT**MS Thesis****THE INVESTIGATION OF LINEAR POLARIZABILITIES AND
FIRST HYPERPOLARIZABILITIES WITH EXPERIMENTAL
TECHNIQUES AND AB-INITIO QUANTUM MECHANICAL
TECHNIQUES OF VARIOUS ORGANIC MOLECULES****Nihal KAHRAMAN****Selçuk University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Department of Physics****Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ****2010, 54 Pages****Jury: Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL****Assoc. Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ****Assist. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ**

In this MS thesis study, various organic molecules have been designed. The electric dipole moments, linear polarizability and first hyperpolarizability tensorial components of all the investigated molecules have been calculated using *ab-initio* quantum mechanical methods. The computational results revealed that the investigated compounds have polar structures due to nonzero electric dipole moment values. It has been shown by the *ab-initio* molecular orbital calculations that the studied compounds have nonzero hyperpolarizabilities, indicating microscopic second-order nonlinear optical behavior.

Key Words: nonlinear optic, linear polarizability, first hyperpolarizability, electric dipole moment, *ab-initio* calculations.

ÖNSÖZ

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

Tez çalışmam süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana her konuda ışık tutan, yol gösteren değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ' a teşekkürlerimi sunuyorum.

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

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....	5
2. ÇİZGİSEL OPTİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK NEDİR?.....	7
2.1. Harmonik Osilatör ve Çizgisel Optik Alınganlık.....	8
2.2. Anharmonik Osilatör ve Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık.....	10
2.3. Makroskobik Teori	14
2.4. İkinci-Harmonik Türetim.....	20
2.5. Mikroskobik Teori.....	22
3. ÇİZGİSEL KUTUPLULUK VE İKİNCİ-MERTEBE YÜKSEK KUTUPLULUKLARIN HESAPLANMASINDA KULLANILAN METODLAR.....	24
3.1. Modern Kuantum-Kimyasal Yaklaşımlar.....	24
3.1.1. Tepki hesaplamalarında kullanılan model Hamiltoniyen' ler...	26
3.2. Moleküler Çizgisel Olmayan Optik Tepkiler için <i>Ab-initio</i> Hesaplama Metodları.....	27
4. ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL OPTİK VE İKİNCİ- MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI.....	29
4.1. Çizgisel Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler	30
4.2. İkinci-Mertebe Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler.....	31
4.2.1. Verici ve alıcı grupların kuvvetliliği.....	31
4.2.2. Yan grupların etkisi.....	32
5. TEORİK ÇALIŞMALAR	33

5.1. <i>m</i> -Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen tartrat (B1), Bis(2,4-diamino kuinazolin(1+)) tartrat dihidrat (B2), <i>p</i> -Nitrofenilbiguanid monohidrat (B3), <i>m</i> -Nitrofenilbiguanid monohidrat (B4), <i>p</i> -Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen fosfat (B5) Bileşiklerinin Elektrik Dipol Moment ve Statik İkinci-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması.....	33
5.2. <i>m</i> -Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen tartrat (B1), Bis(2,4-diamino kuinazolin(1+)) tartrat dihidrat (B2), <i>p</i> -Nitrofenil biguanid monohidrat (B3), <i>m</i> -Nitrofenilbiguanid monohidrat (B4), <i>p</i> -Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen fosfat (B5) Bileşiklerinin Statik ve Dinamik Çizgisel Kutupluluk ile Dinamik İkinci-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması.....	35
5.3. Çalışılan Bileşiklerin Kimyasal Yapı Şekilleri.....	38
6. <i>AB-INITIO</i> HESAPLAMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	40
6.1. <i>m</i> -Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen tartrat (B1) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	40
6.2. Bis(2,4-diaminokuinazolin(1+)) tartrat dihidrat (B2) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	41
6.3. <i>p</i> -Nitrofenilbiguanid monohidrat (B3) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	42
6.4. <i>m</i> -Nitrofenilbiguanid (B4) monohidrat Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	43
6.5. <i>p</i> -Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen fosfat (B5) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	44
6.6. <i>Ab-initio</i> Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Tablolar.....	44
7. KAYNAKLAR.....	55

1. GİRİŞ

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 yarı iletken 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 $\lambda=825-1125$ ile $1050-1600$ nm dalga boyu bölgelerinde frekansa bağlı (dinamik) çizgisel kutupluluklar (α) ve ikinci yüksek kutupluluklar (γ) hesaplanmıştır (Karakaş ve ark. 2007). Yüksek kutupluluklar üzerine *ab-initio* hesaplama sonuçları, her iki bileşiğin mikroskopik üçüncü-mertebe NLO davranışını ifade eden sıfırdan farklı değerli ikinci yüksek kutupluluklar gösterdiğini ortaya koymaktadır. Schiff bazı metal komplekslerinin optiksel çizgisel olmayan davranışları da son zamanlarda 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.

Yüksek lisans çalışması, tasarlanan çeşitli organik moleküllerin NLO davranışlarının teorik olarak yapılan araştırmaları ile bunların sonuçlarını içermektedir. Tez çalışmasında, tasarlanan bileşiklere bağlanan elektron verici/alıcı yan grupların konum ve farklılıklarının bu moleküllerin NLO özelliklerini nasıl etkiledikleri araştırılmıştır. Çalışmada, araştırılan bileşiklerin elektrik dipol momentleri, çizgisel kutuplulukları ve ikinci-mertebe NLO özelliklerinin *ab-initio* hesaplama metodları verilecektir. *Ab-initio* hesaplama sonuçları, moleküllerin yapıları ile ilişkilendirilerek NLO davranışlar yorumlanacaktır.

2. ÇİZGİSEL OPTİK VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK NEDİR?

Bir dielektriğe \vec{E} alanı 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 dış (bağ) elektronlarına kuvvet uygular. Çift kutuplular sıraya dizilirler ve dielektriğin yönemeli bir kutuplanması oluşur. Bu kuvvetlerin genelde küçük ve doğrusal izotropik (eşdoğrultusal) bir ortamda oluşturduğu elektrik kutuplanması, uygulanan elektrik alana paralel ve alanla doğru orantılıdır. Kutuplanma elektrik alanını izler, elektrik alanı harmonikse kutuplanma da harmonik olur.

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Burada χ elektrik alınganlığı denen boyutsuz bir sabittir.

Elektrik alan çok büyük olduğunda, P nin E ile değişimi doğrusal olmaz. Elektrik alan ile birlikte gittikçe artan bir doğrusal olmama beklenebilir. Çizgisel olmayan optik (nonlinear optic) “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:

$$P = P_l + P_{nl} \quad (2.2)$$

Burada P_l çizgisel elektriksel kutupluluk (linear electrical polarizability) ve P_{nl} çizgisel olmayan elektriksel kutupluluk (nonlinear electrical polarizability) olarak tanımlanmaktadır. Klasik yaklaşımda; P_l harmonik osilatör modeli ve P_{nl} anharmonik osilatör modeli ile elde edilebilir.

2.1. Harmonik Osilatör ve Çizgisel Optik Alınganlık

ω frekansında uygulanan bir elektrik alan tarafından sürülen ve harmonik bir potansiyel içerisinde elektron bağımlı 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 ω_0 doğal salınım frekansıyla salınsın. ω optiksel frekansında salınan dış alan aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{E_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2.1.1)$$

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

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{-eE_0}{2m} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2.1.2)$$

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 kütesidir.

Denk. (2.1.2) nin bir deneme çözümü aşağıdaki gibi verilebilir:

$$x = A e^{i\omega t} + \text{kompleks konjuge}. \quad (2.1.3)$$

Denk. (2.1.2) de Denk. (2.1.3) ile verilen x deneme çözümü, 1. ve 2. türevleri yerine yazılarak deneme çözümünün A genliği için aşağıdaki ifade bulunabilir:

$$A = \frac{-eE_0}{2m} \frac{1}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.1.4)$$

Polarizasyon ve yer değiştirme arasındaki ilişki $P = -ex$ şeklinde verilmektedir. Bu ifadede yer alan x yerine, Denk. (2.1.3) ile verilen deneme çözümünü kullanırsak

$$P = \frac{e^2 E_0}{2m} \frac{e^{i\omega t}}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)} + c.c. \quad (2.1.5)$$

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

$$P^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2}(\chi^{(1)}(\omega)e^{i\omega t} + c.c)E_0 . \quad (2.1.6)$$

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

$$\chi^{(1)}(\omega) = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2} = \frac{-Ne^2}{m} \frac{(\omega^2 - \omega_0^2) + i\gamma\omega}{(\gamma\omega)^2 + (\omega^2 - \omega_0^2)^2} . \quad (2.1.7)$$

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 yararlanır.

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

İlk olarak Denk. (2.1.2) ye ikinci-mertebeden bir Bx^2 anharmonik kuadratik terimi ilave edelim. Burada B , anharmonik kuadratik katsayıdır. Bu durumda anharmonik osilatör denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Bx^2 = \frac{-eE_0}{2m} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2.2.1)$$

Bu denklemin bir deneme çözümü, yeni eklenen anharmonik kuadratik terimi de sağlayabilmek için ikinci-mertebeden terimler içermek zorundadır. Bu durumda Denk. (2.2.1) in deneme çözümünü aşağıdaki gibi verebiliriz:

$$x = A^{(1)} e^{i\omega t} + A^{(1)*} e^{-i\omega t} + A^{(2)} e^{i2\omega t} + A^{(2)*} e^{-i2\omega t} = x^{(1)} + x^{(2)}. \quad (2.2.2)$$

Denk. (2.2.1), 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:

$$\frac{d^2x^{(1)}}{dt^2} + \gamma \frac{dx^{(1)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(1)} = \frac{-eE_0}{2m} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}). \quad (2.2.3)$$

Denk. (2.2.1) in ayrıştırılacağı ikinci denklem, ikinci-mertebeden tepkileri bulunduracak şekilde düzenlenir. Ancak; Denk. (2.2.1) içindeki anharmonik kuadratik terim x yer değiştirmesi, birinci-mertebeden $x^{(1)}$ yer

değişikliklerinden oluşacaktır. Homojen biçimli bu diferansiyel denklem aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\frac{d^2 x^{(2)}}{dt^2} + \gamma \frac{dx^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(2)} + B(x^{(1)})^2 = 0. \quad (2.2.4)$$

Denk. (2.2.4) den $x^{(2)}$ yer değiştirmesinin $A^{(2)}$ genliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$A^{(2)} = \frac{e^2 E_0^2}{4m^2} \frac{1}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)} \frac{(-B)}{[2i\gamma\omega + \omega_0^2 - 4\omega^2]}. \quad (2.2.5)$$

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

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2} \left(\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) e^{i2\omega t} + c.c. \right) E_0^2. \quad (2.2.6)$$

Burada,

$$\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{Ne^3}{2m^2} \frac{1}{(i\omega\gamma + \omega_0^2 - \omega^2)^2} \frac{B}{(2i\gamma\omega + \omega_0^2 - 4\omega^2)} \quad (2.2.7)$$

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):

$$\delta_{ijk}^{(2\omega)} = \frac{\chi_{ijk}^{(2\omega)}(2\omega)}{\chi_{ii}^{(1)}(2\omega)\chi_{jj}^{(1)}(\omega)\chi_{kk}^{(1)}(\omega)} . \quad (2.2.8)$$

Denk. (2.2.8) de verilen nicelik ‘‘Miller deltası’’ olarak da adlandırılır. Bu denklemin bir boyutlu karşılığını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$\delta^{(2\omega)} = \frac{\chi^{(2)}(2\omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)[\chi^{(1)}(\omega)]^2} . \quad (2.2.9)$$

Denk. (2.1.7) ve Denk. (2.2.7) nin gözden geçirilmesiyle; Miller deltasının, anharmonik kuadratik katsayı B ile ilişkili bir parametre olduğunu görebiliriz. Bu ilişki

$$\delta^{(2\omega)} = \frac{mB}{2e^3 N^2} \quad (2.2.10)$$

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

Şimdi de Denk. (2.1.2) ye üçüncü-mertebeden bir Cx^3 anharmonik kuadratik terimi ilave edelim. Burada C , anharmonik kuadratik katsayıdır. Bu durumda anharmonik osilatör denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x + Cx^3 = \frac{-eE_0}{2m} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.2.11)$$

Denk. (2.2.1) in çözümünde yapılan benzer işlemler, üçüncü-harmonik polarizasyonu elde etmek için adapte edilebilir. Bu denklemin bir deneme çözümü aşağıdaki gibi verilebilir:

$$\begin{aligned} x &= (A_\omega^{(1)} e^{i\omega t} + c.c.) + (A_\omega^{(3)} e^{i\omega t} + c.c.) + (A_{3\omega}^{(3)} e^{i3\omega t} + c.c.) \\ &= \chi_\omega^{(1)} + \chi_\omega^{(3)} + \chi_{3\omega}^{(3)} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)}. \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

Denk. (2.2.11) i çözebilmek için, daha önce ikinci-mertebeden anharmonik osilatör denkleminin çözümünde gerçekleştirilen yöntem izlenecektir. Öncelikle Denk. (2.2.11) i, Denk. (2.2.1) in çözümünde yaptığımız gibi iki tane denkleme ayrıştırmalıyız. Ayrıştırılan bu denklemlerden üçüncü-mertebeden tepkileri içeren homojen biçimli olanını aşağıdaki gibi ifade edebiliriz:

$$\frac{d^2x^{(3)}}{dt^2} + \gamma \frac{dx^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 x^{(3)} + C(x^{(1)})^3 = 0. \quad (2.2.13)$$

Bu denklemden aşağıdaki ifadeleri çözüm olarak yazabiliriz:

$$x_{3\omega}^{(3)} = \frac{C(x^{(1)})^3}{[3i\gamma\omega + \omega_0^2 - 9\omega^2]} = - \frac{C}{[3i\gamma\omega + \omega_0^2 - 9\omega^2]} \left(-\frac{eE_0}{2m} \right)^3$$

$$\times \left(\frac{e^{i\omega t}}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} + c.c. \right)^3 \Big|_{3\omega} \quad (2.2.14)$$

$$\begin{aligned} x_\omega^{(3)} &= \frac{(x^{(1)})^3 \Big|_\omega}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} = -\frac{C}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} \left(-\frac{eE_0}{2m} \right)^3 \left(\frac{e^{i\omega t}}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} + c.c. \right)^3 \Big|_\omega \\ &= \frac{1}{8} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^3 \frac{C}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} \\ &\times \left[\frac{3e^{i\omega t}}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^2 (-i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)} + c.c. \right]. \quad (2.2.15) \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} P^{(3)} &= \frac{1}{2} \{ (\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega) E_0^3 e^{i3\omega t} + c.c.) \\ &\quad + (\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega) E_0^3 e^{i\omega t} + c.c.) \}. \quad (2.2.16) \end{aligned}$$

Burada üçüncü-harmonik alınganlık

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega) &= \frac{Ne^4}{4m^3} \frac{1}{(3i\omega\gamma + \omega_0^2 - (3\omega)^2)} \\ &\times \frac{C}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^3} \quad (2.2.17) \end{aligned}$$

ve üçüncü-mertebe tepkinin diğer biçimi

$$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{3N}{4} \left(\frac{e^4}{m^3} \right) \frac{1}{[(\gamma\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2]} \times \frac{C}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]^2} \quad (2.2.18)$$

şeklindedir. Denk. (2.2.17) $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ 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. (2.1.7) kullanılarak $\chi^{(1)}(\omega)$ çizgisel tepkileri cinsinden yeniden düzenlenebilir. Bu durumda aşağıdaki ifade elde edilebilir:

$$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{m}{4N^3 e^4} C \chi^{(1)}(3\omega) [\chi^{(1)}(\omega)]^3. \quad (2.2.19)$$

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:

$$\omega_0^2 s = Cs^3. \quad (2.2.20)$$

Frekans oldukça düşük bir rezonansa iken, Denk. (2.2.20) nin de kullanılmasıyla Denk. (2.2.17) aşağıdaki ifadeye indirgenir:

$$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) = \frac{N}{4} \left(\frac{e^4}{m^3} \right) \frac{C}{\omega_0^8} = \frac{N}{4s^2 \omega_0^6} \left(\frac{e^4}{m^3} \right). \quad (2.2.21)$$

2.3. Makroskobik Teori

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

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j}, \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 4\pi\rho. \quad (2.3.1)$$

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (2.3.2)$$

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

$$\rho = \rho_0 - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.3.3)$$

$$\vec{j} = \vec{j}_0 + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} . \quad (2.3.4)$$

Burada ρ_0 ve j_0 , sırasıyla, serbest elektrik yük ve akım yoğunluklarıdır.

Serbest bir ortamda, serbest elektrik yük ve akım yoğunlukları yoktur:

$$\rho_0 = 0 \quad , \quad j_0 = 0 . \quad (2.3.5)$$

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} + 4\pi\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 0 . \quad (2.3.6)$$

Denk. (2.3.6) ve ikinci Maxwell Denklemi aşağıdaki şekilde birleştirilebilir:

$$\nabla^2 E - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) - \frac{\partial^2 E}{c^2 \partial t^2} - \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = 0 . \quad (2.3.7)$$

NLO, bir malzemenin optiksel özellikleri üzerinde ışığın meydana getirdiği değişiklikleri inceler. Laser 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.

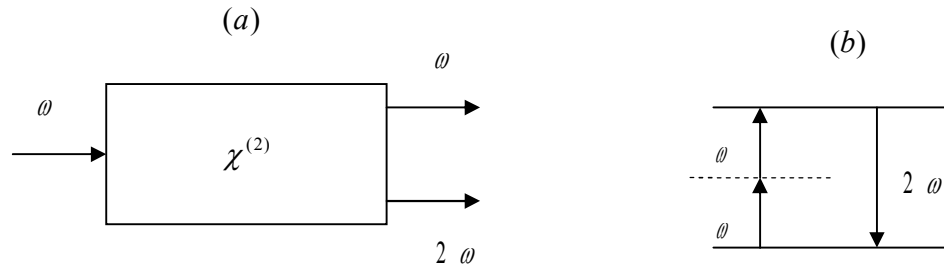
Çizgisel olmayan optiği tanımlamak için; bir materyal sisteminin ω frekansında birim hacim başına elektrik dipol momentini ifade eden kutupluluk tensörünün, $\vec{P}(\omega)$, uygulanan optiksel alanın kuvvetine, $\vec{E}(\omega)$, nasıl bağlı olduğunu ifade edelim. Bir laser ışığının $\omega_2, \omega_3, \dots, \omega_s$ 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):

$$\begin{aligned}
P_i(\omega_1, t) &= \chi_i^{(0)} + \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_1; \omega_2) E_j(\omega_2, t) \\
&+ \sum_{j \leq k} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2, t) E_k(\omega_3, t) \\
&+ \sum_{j \leq k \leq \ell} \chi_{ijk\ell}^{(3)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2, t) E_k(\omega_3, t) E_\ell(\omega_4, t) + \dots \\
&\equiv \mu + P^{(1)}(\omega_1, t) + P^{(2)}(\omega_1, t) + P^{(3)}(\omega_1, t) + \dots
\end{aligned} \tag{2.3.8}$$

Burada; $\chi_i^{(0)}$ sıfırıncı mertebeden alınganlık olup, molekülün elektrik dipol momentine, μ , karşılık gelir. $\chi_{ij}^{(1)}$ çizgisel alınganlıktır. Daha yüksek mertebeden $\chi_{ijk\dots}^{(n)}$ ($n > 1$) ler n . mertebeden çizgisel olmayan optiksel alınganlık tensör bileşenleridir. $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3 + \dots$ 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 2.4.1 de gösterilen ikinci-harmonik türetim sürecini göz önüne alalım:



Şekil 2.4.1 (a) İkinci-harmonik türetim geometrisi (b) İkinci-harmonik tüetimi tanımlayan enerji-seviyesi diagramı

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

$$\vec{E}(\omega, t) = E(\omega)e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.4.1)$$

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

$$P^{(2)}(2\omega, t) = \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)E^2(\omega, t) \quad (2.4.2)$$

ya da

$$P^{(2)}(2\omega, t) = 2 \chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)E E^* + (\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)E^2(\omega)e^{-2i\omega t} + c.c.). \quad (2.4.3)$$

Denk. (2.4.3) den görölüyor ki ikinci-mertebe kutupluluk, sıfır frekanslı (ilk terim) ve 2ω frekanslı (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 simetrlili kristallerde koordinat eksenlerinin tümünün tersine çevrilmesi, fiziksel nicelikler arasındaki bağıntıları değişmez bırakmalı. Bu nedenle bu tür maddelerle, çift-mertebeden harmonik üretimi oluşturulamaz. Ancak tek-mertebeden harmonik üretim olabilir.

$$P_i^{2n}(\omega) = \chi_{ijk\dots 2n}^{(2n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) \cdot E_j(\omega_1) \cdot E_k(\omega_2) \dots E_{2n}(\omega_{2n}) \quad (2.4.4)$$

Uzaysal inversiyon altında, kutuplanma vektörü ve uygulanan alanlar işaret değiştiren polar vektörlerdir.

$$\begin{aligned} -P_i^{(2n)}(\omega) &= (-1)^{2n} \chi_{ijk\dots 2n}^{(2n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \dots E_{2n}(\omega_{2n}) \\ -P_i^{(2n)}(\omega) &= P_i^{(2n)}(\omega) \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

bu sonuç $\chi^{(2n)}$ in sıfır olmasını gerektirir.

2.5. Mikroskopik Teori

Bir laser ışığının elektromagnetik alanı bir atom veya molekül üzerine düşürüldüğünde, madde içerisinde elektriksel kutupluluk üreterek NLO özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar. Mikroskopik ortamda, bir molekül içerisinde meydana getirilen P kutupluluğu ile ω frekanslı gelen elektromagnetik dalganın elektrik alanı E arasındaki ilişkiyi aşağıdaki şekilde yazabiliriz (Armstrong ve ark. 1962, Bloembergen ve Shen 1964, Ward 1965, Orr ve Ward 1971, Chemla ve Zyss 1987, Kanis ve ark. 1994):

$$P_i(\omega_1) = \sum_j \alpha_{ij}(-\omega_1; \omega_2) E_j(\omega_2) + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) + \sum_{j \leq k \leq \ell} \gamma_{ijkl}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_\ell(\omega_4) + \dots \quad (2.5.1)$$

Burada; $P_i(\omega_1)$ i inci moleküler eksen boyunca ω_1 laser frekansında bir mikroskopik 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.

Makroskopik ikinci-mertebe çizgisel olmayan optik davranış, bunlara karşılık gelen mikroskopik β terimleri ile aşağıdaki gibi ilişkilendirilebilir:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \beta_{ijk} f_i f_j f_k \quad (2.5.2)$$

Denk. (2.5.2) içerisinde, N moleküler sayı yoğunluğu ve f molekül arası etkileşimlerden ortaya çıkan yerel alan faktörüdür. Bir moleküler sistem için

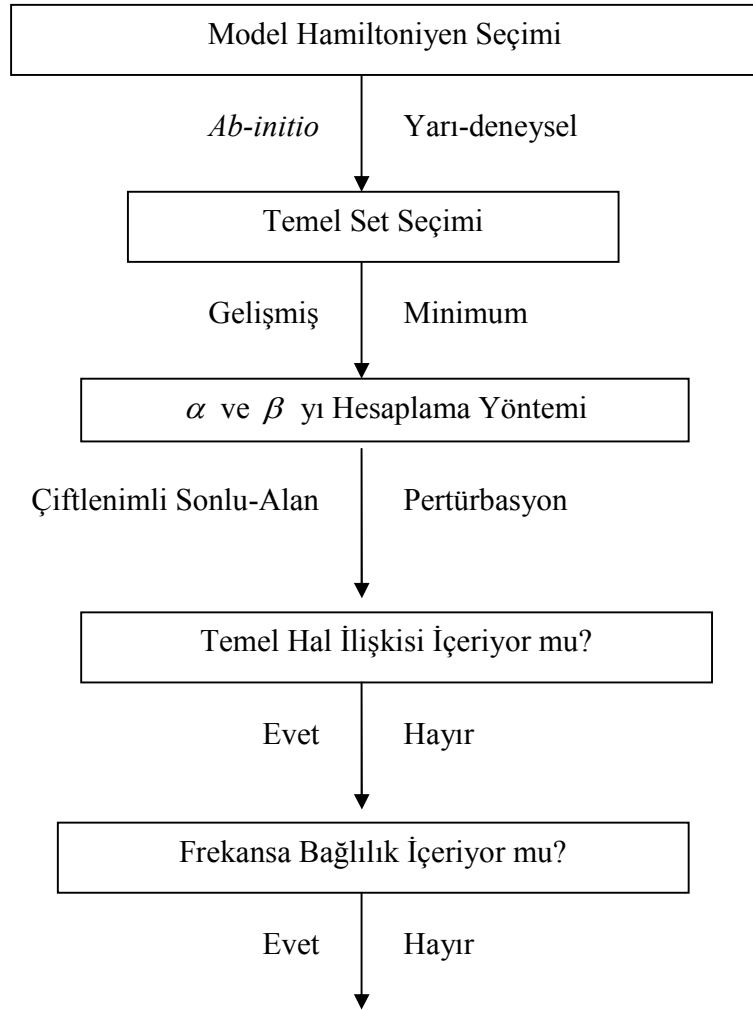
teoriksel veya deneysel olarak β nın büyüklüğünü elde ederek, makroskobik ikinci-mertebe NLO katsayılar tahmin edilebilir.

Organik moleküllerin β değerleri çeşitli kuantum-kimyasal metodlar kullanılarak teorik olarak hesaplanabilmektedir. Bir sonraki bölümde, β değerlerinin hesaplanmasında kullanılan metodlardan bahsedilecektir.

3. ÇİZGİSEL KUTUPLULUK VE İKİNCİ-MERTEBE YÜKSEK KUTUPLULUKLARIN HESAPLANMASINDA KULLANILAN METODLAR

3.1. Modern Kuantum-Kimyasal Yaklaşımlar

Moleküler NLO davranış hesapları, α ve β değerlerini elde etmek için hem bir bilgisayar metodunun belirlenmesine hem de bir model Hamiltoniyen'in tanımlanmasına ihtiyaç duyar. Seçilen ideal bir metod; kullanılan temel set ile Hamiltoniyen' i tam olarak belirleyecek, çizgisel optik ve ikinci-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 3.1.1 de, çizgisel optik ve ikinci-mertebe NLO tepkilerin bilgisayarda hesaplanmasında kullanılacak model seçimlerini gösteren bir akış diagramı verilmektedir.



Şekil 3.1.1 Çizgisel kutupluluk ve ikinci-mertebe yüksek kutupluluk hesaplamalarında kullanılabilecek seçenekleri tanımlayan akış diagramı

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 metodların kullanımı genellikle daha az talep görürken, kimyasal yapıları yorumlamada daha doğru sonuçlar verebilen *ab-initio* metodları sıklıkla tercih edilmektedir. Ancak *ab-initio* metodlar, yarı-deneysel tekniklerle kıyaslandığında bilgisayar hesaplama süreleri açısından çok daha fazla zaman alır. Bu tez çalışmasında, Bölüm 5 de tanımlanacak olan tüm moleküllerin elektrik dipol moment, çizgisel kutupluluk ve ikinci-mertebe yüksek kutupluluklarının hesaplanmasında *ab-initio* tekniklerden yararlanılmıştır. Bu sebeple de ağırlıklı olarak *ab-initio* hesaplama metodları 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 98W (Frisch ve ark. 1998) 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 özelliklerin 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 optimize olmuş geometriler kullanılarak gerçekleştirilebilir.

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

Bir model Hamiltoniyen belirlendikten sonra, elektronik yapıya uygun olarak β ve γ değerlerini hesaplamak için iki temel teknik kullanılabilir. Bu tekniklerden ilki, β ve γ hesaplamalarının 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 perturbed Hartree-Fock) “CPHF” olarak adlandırılır. Denk. (3.2.1) de gösterildiği gibi, çiftlenimli yöntemlerde elektrik dipol momentin sıfır alan sınırında elektrik alana göre birinci kısmi türevi çizgisel kutupluluğu, ikinci kısmi türevi birinci yüksek kutupluluğu ve üçüncü kısmi türevi ise ikinci yüksek kutupluluğu vermektedir (Kanis ve ark. 1994):

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right|_{E=0}, \quad \beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0}, \quad \gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{E=0}. \quad (3.2.1)$$

CPHF metodları, 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. (3.2.1) 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 uyarımların 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 İKİNCİ-MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI

Organik moleküllerin çizgisel optik ve ikinci-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 ikinci-mertebe 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, tolan, 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 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, NHR , N_2H_3 , F , Cl , Br , I , SH , SR , OR , CH_3 , OH , NHCOCH_3 , OCH_3 , SCH_3 , OC_6H_5 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (R: Alkil grup)

Alıcı gruplar: NO_2 , NO , CN , COOH , COO^- , CONH_2 , CONHR , CONR_2 , CHO , SSI , SO_2R , $\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7$, 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. Çizgisel Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler

UV-Vis spektroskopilerinden elde edilen dalga boyları NLO özellikteki 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).

Organik moleküllerin 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.

4.2. İkinci-Mertebe Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler

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

4.2.1. Verici ve alıcı grupların kuvvetliliği

β nın büyüklüğü üzerine çeşitli verici ve alıcı grupların etkisi; benzen, stilben, bifenil, tolan gibi farklı konjuge sistemler için Cheng ve ark. (1991) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

(1) Alıcı grupların verimlilikleri $\text{SO}_2\text{CH}_3 < \text{CN} < \text{CHO} < \text{COCF}_3 < \text{NO} < \text{NO}_2 < \text{CHC}(\text{CN})_2 < \text{C}_2(\text{CN})_2$ sıralamasında artmaktadır.

(2) Verici grupların verimlilikleri $\text{OCH}_3 < \text{OH} < \text{Br} < \text{OC}_6\text{H}_5 < \text{SCH}_3 < \text{N}_2\text{H}_3 < \text{NH}_2 < \text{N}(\text{CH}_3)_2$ sıralamasında artmaktadır.

(3) NLO davranışların büyüklüğü verici/alıcı grupların kuvvetine bağlıdır. Verici/alıcı grupların en iyi kombinasyonu, β değerleri üzerinde yaklaşık 10 katlık bir artış sağlamıştır.

Stiegman ve ark. (1991), farklı verici/alıcı yan gruplar içeren bir seri çeşitli kuvvetlilikte asetilen bileşiği sentezleyerek, β değerlerini araştırmışlardır. İkinci-mertebe NLO deneyleri ile bu seri içerisindeki bileşiklerden kuvvetli

verici/alıcı gruplara sahip olanların β değerlerinin daha büyük olduğu bulunmuştur.

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

4.2.2. Yan grupların etkisi

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

5. TEORİK ÇALIŞMALAR

5.1. *m*-Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen tartrat (B1), Bis(2,4-diaminokuinazolin(1+)) tartrat dihidrat (B2), *p*-Nitrofenil biguanid monohidrat (B3), *m*-Nitrofenilbiguanid monohidrat (B4), *p*-Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen fosfat (B5) Bileşiklerinin Elektrik Dipol Moment ve Statik İkinci-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması

Bu tez çalışması süresince, Şekil 5.3 de kimyasal yapıları tanımlanan tüm moleküllerin elektrik dipol momentleri ile statik ikinci-mertebe yüksek kutuplulukları *ab-initio* olarak hesaplanmıştır. B3, B4 için *ab-initio* hesaplamaların ilk adımı olarak kapalı-kabuk sınırlandırılmış Hartree-Fock “RHF” seviyesinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. B1, B2, B5 bileşikleri için geometri, açık-kabuk sınırlandırılmamış Hartree-Fock “UHF” seviyesinde optimize edilmiştir. Çalışılan bileşiklerin *ab-initio* hesaplamalarında 6-311+G(*d*, *p*) temel seti (Clark ve ark. 1983) kullanılmıştır. Kutuplanma ve dağınım fonksiyonlarını içeren bu temel set, NLO tepkilerin hesaplanma süreleri ile hesaplamaların doğruluğu arasında iyi bir uyum ilişkisine sahiptir. Geometri optimizasyonlarının ardından, incelenen moleküllerin elektrik dipol momentleri ve birinci yüksek kutupluluk tensör bileşenleri FF yaklaşımı (Kurtz ve ark. 1990) kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca elektron korelasyonu etkilerini hesaba katmak için MP2 pertürbasyon teorisi (Head-Gordon ve ark. 1988, Frisch ve ark. 1990) kullanılmıştır. Tüm μ ve statik β hesaplamaları; 512 MB RAM ve 1.7 GHz işlemcili Intel

Pentium IV PC' de GAUSSIAN 98W (Frisch ve ark. 1998) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Birinci yüksek kutupluluk bileşenleri aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanmıştır:

$$\beta_i = \beta_{iii} + 1/3 \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jjj} + \beta_{jji}). \quad (5.1.1)$$

x , y ve z kartezyen bileşenleri cinsinden birinci yüksek kutupluluk tensörünün büyüklüğü aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}. \quad (5.1.2)$$

GAUSSIAN 98W' in çıktı dosyasından elde edilen birinci yüksek kutuplulukların büyüklüğünü hesaplamada kullanılan denklem aşağıdaki gibi verilmektedir (Thanthiriwatte ve Nalin de Silva 2002):

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2} \quad (5.1.3)$$

5.2. *m*-Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen tartrat (B1), Bis(2,4-diaminokuinazolin(1+)) tartrat dihidrat (B2), *p*-Nitrofenil biguanid monohidrat (B3), *m*-Nitrofenilbiguanid monohidrat (B4), *p*-Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen fosfat (B5) Bileşiklerinin Statik ve Dinamik Çizgisel Kutupluluk ile Dinamik İkinci-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması

B1, B2, B3, B4, B5 bileşiklerinin moleküler yapıları, sırasıyla, Şekil 5.3 te gösterilmiştir. Bu bileşiklerin statik ve dinamik çizgisel kutupluluk ile dinamik ikinci-mertebe yüksek kutupluluklarının *ab-initio* olarak hesaplanmasında GAMESS programından (Schmidt ve ark. 1993) yararlanılmıştır. İlk olarak, 6-311+G(*d*, *p*) temel seti ile moleküler yapılar üzerinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. B1, B2, B3, B4, B5 bileşiklerinin statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile dinamik ikinci-mertebe yüksek kutupluluklarının hesaplanmasında GAMESS programının TDHF yöntemi kullanılmıştır.

Tüm moleküllerin statik $\alpha(0;0)$ ve statik $\beta(0;0,0)$ değerleri ile B1, B2 için $\omega=0.05695$ atomik birim (atomic unit) “a.u.” ve B3, B4, B5 için $\omega=0.05512 / 0.04050 / 0.04336 / 0.02848$ a.u. frekanslarında dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ ve $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ tensör bileşenleri, TDHF yönteminin SHG grubu kullanılarak hesaplanmıştır.

Tüm statik ve dinamik α ile dinamik β hesaplamaları; 512 MB RAM ve 1.7 GHz işlemcili Intel Pentium IV PC’ de Linux 7.3 işletim sistemi altında çalışan GAMESS programı ile gerçekleştirilmiştir.

Ortalama çizgisel kutupluluk ifadesi $\langle \alpha \rangle$ ve dinamik ikinci-mertebe yüksek kutupluluğun vektör kısmı $(\beta - V)$ (Buckingham 1975) aşağıdaki ifadeler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3 \quad (5.2.1)$$

$$\beta - V = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2} \quad (5.2.2)$$

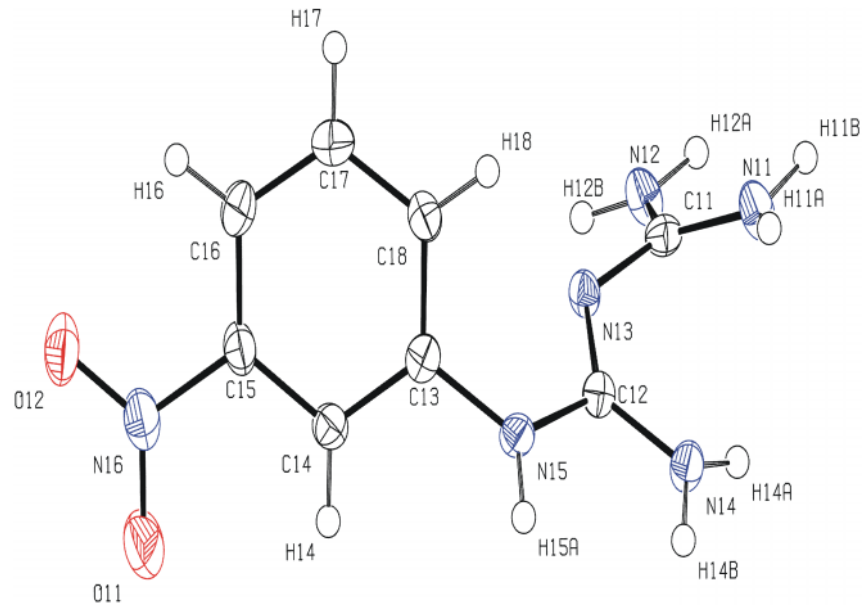
Burada β_i ($i = x, y, z$)

$$\beta_i = (1/3) \sum_{j=x,y,z} (\beta_{ijj} + \beta_{jjj} + \beta_{jji}) \quad (5.2.3)$$

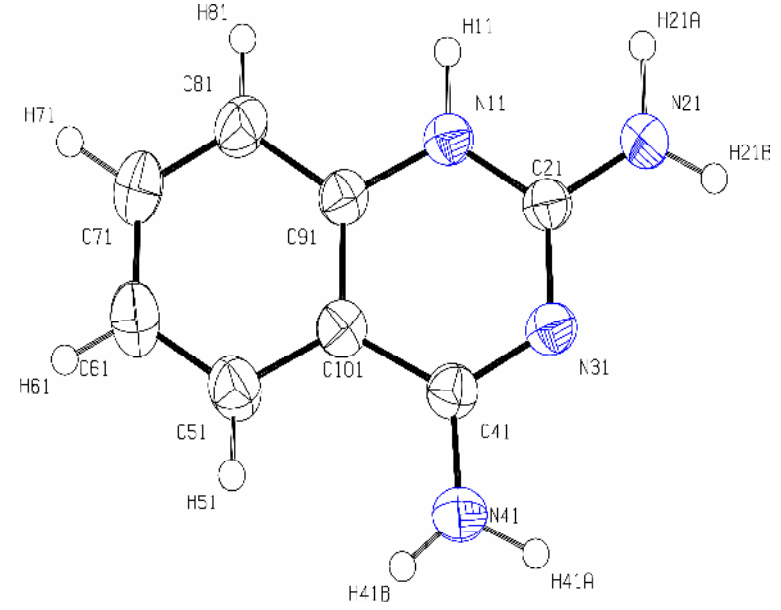
şeklindedir.

Bir sonraki bölümde, incelenen moleküllerin μ , α , ve β değerleri için Kesim 5.1. ve 5.2. de açıklanan hesaplama teknikleri kullanılarak elde edilen *ab-initio* hesaplama sonuçları verilecektir.

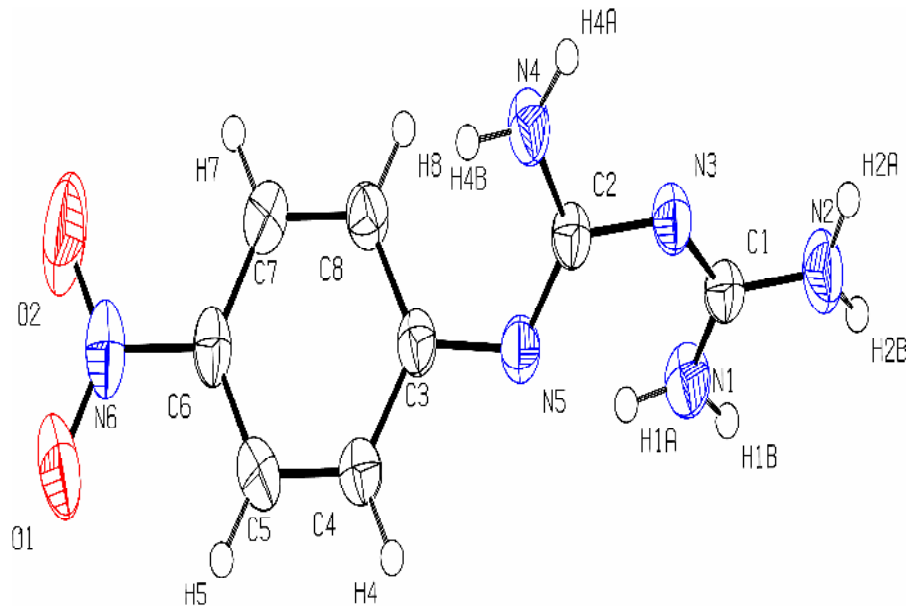
5.3. Çalışılan Bileşiklerin Kimyasal Yapı Şekilleri



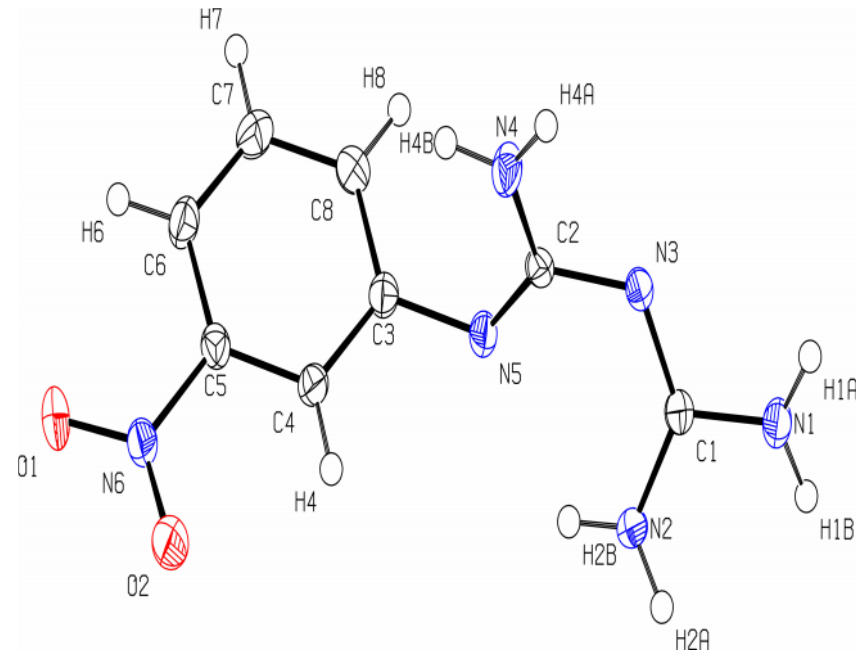
Şekil 5.3.1 B1 bileşiğinin kimyasal yapısı



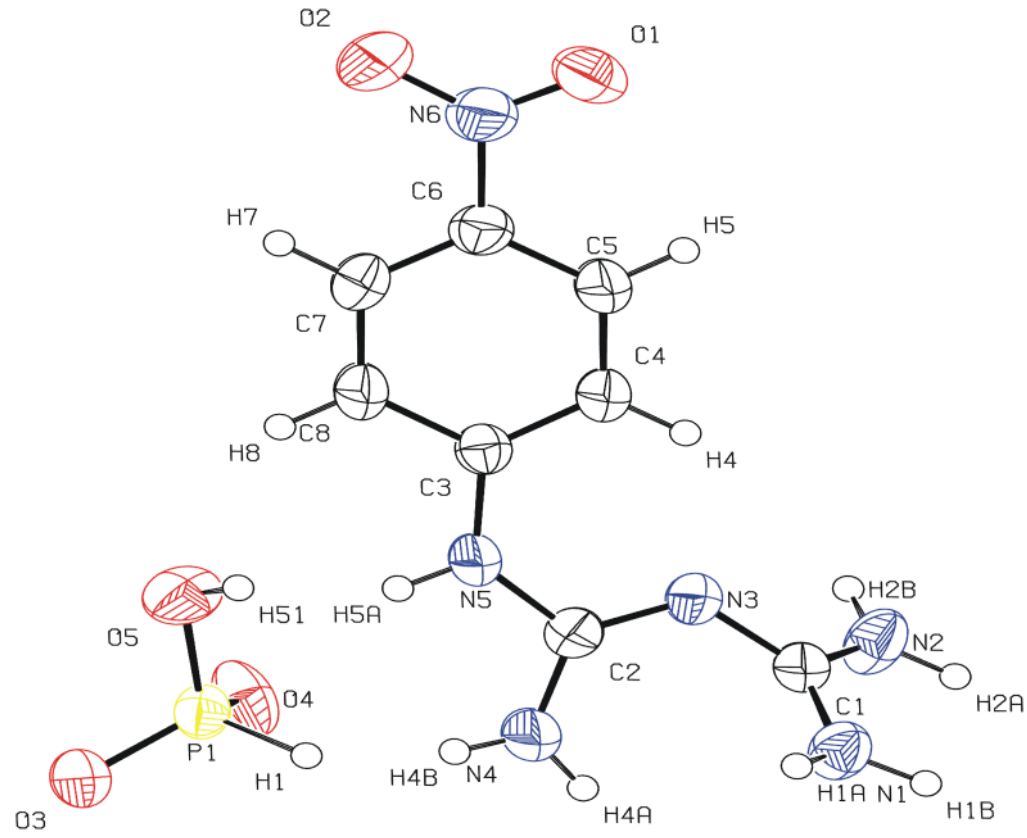
Şekil 5.3.2 B2 bileşiğinin kimyasal yapısı



Şekil 5.3.3 B3 bileşiğinin kimyasal yapısı



Şekil 5.3.4 B4 bileşiğinin kimyasal yapısı



Şekil 5.3.5 B5 bileşiğinin kimyasal yapısı

6. *AB-INITIO* HESAPLAMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Yüksek dipol moment değerleri, genellikle yüksek β_{tot} niceliklerine sebep olmaktadır (Lukes ve ark. 2003). Verici/alıcı yan gruplara sahip olan bir organik molekülün elektrik dipol momentleri ile birinci ve ikinci yüksek kutuplulukları arasındaki ilişki literatürde yaygın bir şekilde tanımlanmıştır (Carters ve Zyss 1987, Chemla ve Zyss 1987, Prasad ve Williams 1991). Karakaş ve ark. (2004, 2008) yaptıkları *ab-initio* hesaplamalar ile μ , β ve γ değerleri arasındaki ilişkiyi belirlemişlerdir. Bu çalışmalarından elde ettikleri en önemli sonuç, sıfırdan farklı μ değerlerinin sıfırdan farklı yüksek kutupluluk değerlerini ortaya çıkartacağı şeklinde özetlenebilir.

6.1. *m*-Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen tartrat B1 Bileşiğinin *Ab-initio* Çalışması

B1 molekülü için hesaplanan elektrik dipol momentler, statik ve dinamik çizgisel kutupluluklar ile birinci yüksek kutupluluklar, sırasıyla, Tablo 6.6.1a, 6.6.1b.1, 6.6.1b.2, 6.6.1c.1 ve 6.6.1c.2 de gösterilmiştir.

B1 in moleküler yapısında güçlü alıcı/verici $-\text{NO}_2 / -\text{NH}_2$ yan grupların varlığı, büyük bileşke elektrik dipol moment ortaya çıkarmıştır. Sıfırdan farklı bileşke elektrik dipol moment sıfırdan farklı statik ve dinamik $\langle \alpha \rangle$ değerlerini

vermektedir. Sıfırdan farklı μ değerine sahip olan B1 molekülünün, sıfırdan farklı statik β_{tot} ile dinamik $\beta-V$ değerleri verdiği görülmektedir. Burada, sıfırdan farklı μ değeri birinci yüksek kutupluluk değerlerinde yükselişe neden olmaktadır. Dinamik birinci yüksek kutuplulukların $\beta-V$ değeri, yan grupların yapısından güçlü bir şekilde etkilenir. B1 molekülü meta konumunda alıcı $-\text{NO}_2$ yan grubuna sahip olduğu için, bu alıcı grup verici $-\text{NH}_2$ yan grubuyla birlikte moleküler asimetriyi artırabilir ve böylece sıfırdan farklı değerli birinci yüksek kutupluluklar ortaya çıkartabilir. SHG gibi ikinci-mertebe NLO etkiler, merkez etrafında simetrik olmayan bileşiklerin tasarlanmasını gerektirir. Böylece bu bileşikler, büyük β değerleri gösterebilirler. (Martin ve ark. 2003). B1 in kristal yapısı merkez etrafında simetrik olmayan uzay grubuna ($P2_1$) sahip olduğu için, sıfırdan farklı birinci yüksek kutupluluklara ve ikinci-mertebe NLO davranışa sahip olması beklenebilir.

6.2. Bis(2,4-diaminokuinazolin(1+)) tartrat dihidrat B2 Bileşiğinin *Ab-initio* Çalışması

B2 molekülü için hesaplanan elektrik dipol momentler, statik ve dinamik çizgisel kutupluluklar ile birinci yüksek kutupluluklar, sırasıyla, Tablo 6.6.2a, 6.6.2b.1, 6.6.2b.2, 6.6.2c.1 ve 6.6.2c.2 de gösterilmiştir.

B2 nin moleküler yapısında orto ve para konumlu verici $-\text{NH}_2$ yan grupların varlığı, büyük bileşke elektrik dipol moment ortaya çıkarmıştır.

Sıfırdan farklı bileşke elektrik dipol moment sıfırdan farklı statik ve dinamik $\langle \alpha \rangle$ değerlerini vermektedir. Sıfırdan farklı μ değerlerine sahip olan B2 molekülünün, sıfırdan farklı statik β_{tot} ile dinamik $\beta - V$ değerleri verdiği görülmektedir. Burada, sıfırdan farklı μ değeri birinci yüksek kutupluluk değerlerinde yükselişe neden olmaktadır. Dinamik birinci yüksek kutuplulukların $\beta - V$ değeri, yan grupların yapısından güçlü bir şekilde etkilenir. B2 molekülü orto ve para konumlarında verici $-NH_2$ yan gruplarına sahip olduğu için, bu verici gruplar moleküler asimetriyi artırabilir ve böylece sıfırdan farklı değerlerde birinci yüksek kutupluluklar ortaya çıkartabilir. B2 nin kristal yapısı, merkez etrafında simetrik olmayan uzay grubuna ($P2_1$) sahip olduğu için, sıfırdan farklı birinci yüksek kutupluluklara ve ikinci-mertebe NLO davranışa sahip olması beklenebilir.

6.3. *p*-Nitrofenilbiguanid monohidrat B3 Bileşiğinin *Ab-initio* Çalışması

B3 molekülü için hesaplanan elektrik dipol momentler, statik ve dinamik çizgisel kutupluluklar ile birinci yüksek kutupluluklar, sırasıyla, Tablo 6.6.3a, 6.6.3b.1, 6.6.3b.2, 6.6.3c.1 ve 6.6.3c.2 de gösterilmiştir.

B3 ün sıfırdan farklı bileşke elektrik dipol momentini, sıfırdan farklı statik ve dinamik $\langle \alpha \rangle$ değerlerini vermektedir. Alıcı/verici gruplar, büyük moleküler yüksek kutupluluğa sahip NLO molekülleri türetmek için genellikle konjuge sistemlere bağlanır. Amino grup ve nitro grup, B3 ün statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile birinci yüksek kutupluluklarının artmasına

yol açan etkili verici/alıcı yan gruplardır. Verici $-\text{NH}_2$ ve alıcı $-\text{NO}_2$ gruplar ikinci-mertebe optiksel çizgisel olmayışı güçlü bir şekilde etkiler. Böylece, B3 bileşiği sıfırdan farklı statik β_{tot} ve dinamik $\beta-V$ değerli ikinci-mertebe NLO davranışa sahip olabilmektedir.

6.4. *m*-Nitrofenilbiguanid monohidrat B4 Bileşiğinin *Ab-initio* Çalışması

B4 molekülü için hesaplanan elektrik dipol momentler, statik ve dinamik çizgisel kutupluluklar ile birinci yüksek kutupluluklar, sırasıyla, Tablo 6.6.4a, 6.6.4b.1, 6.6.4b.2, 6.6.4c.1 ve 6.6.4c.2 de gösterilmiştir.

B4 ün sıfırdan farklı bileşke elektrik dipol momentini, sıfırdan farklı statik ve dinamik $\langle\alpha\rangle$ değerlerini vermektedir. Alıcı/verici gruplar, büyük moleküler yüksek kutupluluğa sahip NLO molekülleri türetmek için genellikle konjuge sistemlere bağlanır. Amino grup ve nitro grup, B4 ün statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile birinci yüksek kutupluluklarının artmasında etkili verici/alıcı yan gruplardır. Verici $-\text{NH}_2$ ve alıcı $-\text{NO}_2$ gruplar ikinci-mertebe optiksel çizgisel olmayışı güçlü bir şekilde etkiler. Böylece, B4 bileşiği sıfırdan farklı statik β_{tot} ve dinamik $\beta-V$ değerli ikinci-mertebe NLO davranışa sahip olabilmektedir. Ayrıca, meta konumunda NLO davranış çeşitli yan gruplar için maksimum değere sahip olmaktadır. B4, meta konumunda bir alıcı $-\text{NO}_2$ grubuna sahiptir; bu nedenle B4 ün meta konumunda yer alan $-\text{NO}_2$ grubu ikinci-mertebe optiksel çizgisel olmayışın belirlenmesinde önemli roller oynayabilir.

6.5. *p*-Nitrofenilbiguanid(1+) hidrojen fosfat B5 Bileşğinin *Ab-initio* Çalışması

B5 molekülü için hesaplanan elektrik dipol momentler, statik ve dinamik çizgisel kutupluluklar ile birinci yüksek kutupluluklar, sırasıyla, Tablo 6.6.5a, 6.6.5b.1, 6.6.5b.2, 6.6.5c.1 ve 6.6.5c.2 de gösterilmiştir.

B5 in moleküler yapısında güçlü alıcı/verici -NO₂ /-NH₂ yan grupların varlığı, büyük bileşke elektrik dipol moment ortaya çıkarmıştır. Sıfırdan farklı bileşke elektrik dipol moment sıfırdan farklı statik ve dinamik $\langle\alpha\rangle$ değerlerini vermektedir. Amino grup ve nitro grup, B5 in statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile birinci yüksek kutupluluklarının artmasında etkili verici/alıcı yan gruplardır. Verici -NH₂ ve alıcı -NO₂ gruplar ikinci-mertebe optiksel çizgisel olmayışı güçlü bir şekilde etkiler. Böylece, B5 bileşğii sıfırdan farklı statik β_{tot} ve dinamik $\beta-V$ değerli ikinci-mertebe NLO davranışa sahip olabilmektedir. B5 in -NO₂ /-NH₂ çifti sistemin kutupluluğunu artırmış ve sıfırdan farklı değerli çizgisel olmayan tepkilerini önemli şekilde etkilemiştir.

6.6. *Ab-initio* Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Tablolar

Tablo 6.6.1a B1 bileşğii için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
-18.2450	-5.0540	-4.4250	19.4424

Tablo 6.6.2a B2 bileşigi için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
0.8176	2.0947	0.0361	2.2489

Tablo 6.6.3a B3 bileşigi için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
3.4908	1.0843	-1.5940	3.9878

Tablo 6.6.4a B4 bileşigi için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
9.9872	3.8078	-1.6736	10.8187

Tablo 6.6.5a B5 bileşigi için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
-10.3122	-2.7498	0.1774	10.6740

Tablo 6.6.1b.1 B1 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ ve $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
18.6421	0.3733	-0.9272	12.7805	-0.7938	9.8063	13.7430

Tablo 6.6.2b.1 B2 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ ve $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
15.8390	-0.2942	-0.0996	12.19136	-0.3543	2.5109	10.1804

Tablo 6.6.3b.1 B3 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ ve $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
24.9468	1.9286	-0.2663	12.3706	0.3066	3.1069	13.4748

Tablo 6.6.4b.1 B4 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ ve $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
18.3409	1.0521	0.7720	15.5855	0.4877	4.7092	12.8785

Tablo 6.6.5b.1 B5 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ ve $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
23.90406	-1.37246	-0.45697	13.15178	0.3145	3.0081	13.3546

Tablo 6.6.1b.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B1 bileşigi için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ bileşenleri ve $\langle\alpha\rangle(-\omega; \omega)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
19.2211	0.3697	-0.94504	13.2295	-0.7755	10.0567	14.1691

Tablo 6.6.2b.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B2 bileşigi için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ bileşenleri ve $\langle\alpha\rangle(-\omega; \omega)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yx}	α_{zx}	α_{yy}	α_{zy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
26.2758	-0.2785	-0.0964	12.4603	-0.3555	2.5267	10.4209

Tablo 6.6.3b.2 ω (a.u.) laser frekanslarında B3 bileşigi için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ bileşenleri ve $\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değerleri

	$\omega = 0.05512$	$\omega = 0.04050$	$\omega = 0.04336$	$\omega = 0.02848$
α_{xx}	25.708	25.348	25.408	25.142
α_{yy}	12.561	12.471	12.487	12.420
α_{zz}	3.129	3.119	3.120	3.112
$\langle \alpha \rangle$	13.799	13.646	13.672	13.558

Tablo 6.6.4b.2 ω (a.u.) laser frekanslarında B4 bileşigi için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ bileşenleri ve $\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değerleri

	$\omega = 0.05512$	$\omega = 0.04050$	$\omega = 0.04336$	$\omega = 0.02848$
α_{xx}	18.854	18.609	18.650	18.471
α_{yy}	15.863	15.732	15.755	15.657
α_{zz}	4.778	4.745	4.750	4.726
$\langle \alpha \rangle$	13.165	13.029	13.051	12.951

Tablo 6.6.5b.2 ω (a.u.) laser frekanslarında B5 bileşimi için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ bileşenleri ve $\langle \alpha \rangle(-\omega; \omega)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değerleri

	$\omega = 0.05512$	$\omega = 0.04050$	$\omega = 0.04336$	$\omega = 0.02848$
α_{xx}	24.585	24.264	24.170	24.079
α_{yy}	13.356	13.260	13.276	13.204
α_{zz}	3.0254	3.017	3.018	3.012
$\langle \alpha \rangle$	13.655	13.513	13.537	13.432

Tablo 6.6.1c.1 B1 bileşigi için hesaplanan β (0; 0,0) bileşenleri ve β_{tot} (0; 0,0)($\times 10^{-30}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
-1023.214	-902.214	784.870	5.980	458.777	608.890	2487.736	1170.191	1074.843	132.043	394.235

Tablo 6.6.2c.1 B2 bileşigi için hesaplanan β (0; 0,0) bileşenleri ve β_{tot} (0; 0,0)($\times 10^{-30}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
667.758	1835.160	31.911	256.262	-50.369	78.188	1839.306	74.543	12.721	0.832	116.110

Tablo 6.6.3c.1 B3 bileşigi için hesaplanan β (0; 0,0) bileşenleri ve β_{tot} (0; 0,0)($\times 10^{-30}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
5197.907	-1262.149	-1.743	-489.552	31.710	-135.348	416.742	14.279	-97.624	75.418	540.559

Tablo 6.6.4c.1 B4 bileşigi için hesaplanan β (0; 0,0) bileşenleri ve β_{tot} (0; 0,0)($\times 10^{-30}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
1119.108	158.814	-713.796	-227.063	741.367	-247.014	-2225.704	343.035	93.929	-126.061	2134.355

Tablo 6.6.5c.1 B5 bileşigi için hesaplanan β (0; 0,0) bileşenleri ve β_{tot} (0; 0,0)($\times 10^{-30}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
785.629	-1906.611	-36.427	830.102	71.119	94.317	475.751	15.091	-32.901	-64.193	908.622

Tablo 6.6.1c.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B1 bileşimi için SHG yöntemi ile hesaplanan bazı seçilen dinamik $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \beta \rangle(-2\omega; \omega, \omega)(\times 10^{-30} \text{ esu})$ değeri

β_{xxx}	β_{yxx}	β_{zxx}	β_{xxy}	β_{yyx}	β_{zxy}	β_{xxz}	β_{yxz}	β_{zxz}	β_{xyy}	β_{yyy}
-1157.216	-1442.166	1120.634	-1089.883	-353,033	119.610	1227.846	98.397	312.537	29.285	4647.070
β_{zyy}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{zyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	$\beta - V$
1877.300	653.258	1979.452	1753.125	720.340	1854.852	321.915	2803.013	15680.383	10378.286	19011.578

Tablo 6.6.2c.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B2 bileşimi için SHG yöntemi ile hesaplanan bazı seçilen dinamik $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \beta \rangle(-2\omega; \omega, \omega)(\times 10^{-30} \text{ esu})$ değeri

β_{xxx}	β_{yxx}	β_{zxx}	β_{xxy}	β_{yyx}	β_{zxy}	β_{xxz}	β_{yxz}	β_{zxz}	β_{xyy}	β_{yyy}
1133.511	2318.467	30.904	2388.779	465.447	-52.799	36.478	-57.206	74.189	207.509	-2453.104
β_{zyy}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{zyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	$\beta - V$
-92.189	-53.399	-95.826	8.933	95.002	18.691	0.796	4782.327	226.725	177.592	4790.992

Tablo 6.6.3c.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B3 bileşiği için SHG yöntemi ile hesaplanan bazı seçilen dinamik $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \beta \rangle(-2\omega; \omega, \omega)(\times 10^{-30} esu)$ değeri

β_{xxx}	β_{yxx}	β_{zxx}	β_{xxy}	β_{yxy}	β_{zyy}	β_{xxz}	β_{yxz}	β_{zxz}	β_{xyy}	β_{yyy}
7411.086	-1347.723	-29.944	-1610.540	-643.967	33.386	2.108	37.591	-173.386	-560.738	477.569
β_{zyy}	β_{yzx}	β_{yyz}	β_{zyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	$\beta -V$
13.278	43.447	21.352	-123.548	-169.135	-109.866	79.090	19868.676	-3493.049	267.527	20175.166

Tablo 6.6.4c.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B4 bileşiği için SHG yöntemi ile hesaplanan bazı seçilen dinamik $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \beta \rangle(-2\omega; \omega, \omega)(\times 10^{-30} esu)$ değeri

β_{xxx}	β_{yxx}	β_{zxx}	β_{xxy}	β_{yxy}	β_{zyy}	β_{xxz}	β_{yxz}	β_{zxz}	β_{xyy}	β_{yyy}
-7991.800	469.209	-3161.502	167.027	-364.249	809.282	-3661.381	875.742	-980.039	-66.898	-2855.738
β_{zyy}	β_{yzx}	β_{yyz}	β_{zyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	$\beta -V$
395.932	445.169	427.615	-5.752	-823.516	85.935	-283.394	-27554.395	-7689.520	-10083.285	30332.262

Tablo 6.6.5c.2 $\omega = 0.05695$ a.u. laser frekansında B5 bileşimi için SHG yöntemi ile hesaplanan bazı seçilen dinamik $\beta(-2\omega; \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \beta \rangle(-2\omega; \omega, \omega)(\times 10^{-30} \text{ esu})$ değeri

β_{xxx}	β_{yxx}	β_{zxx}	β_{xxy}	β_{yyx}	β_{zxy}	β_{xxz}	β_{yxz}	β_{zxz}	β_{xyy}	β_{yyy}
1649.607	-2393.143	-97.559	-2520.200	1117.870	90.615	-126.710	109.397	111.097	927.79	565.73
β_{zyy}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{zyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_x	β_y	β_z	$\beta - \nabla$
16.292	101.597	4.072	-38.824	119.253	-40.368	-65.913	8453.807	-5854.350	524.281	10296.366

7. KAYNAKLAR

- Armstrong, J.A., Bloembergen, N., Ducuing, J., Pershan, P.S. 1962. *Phys. Rev.* 127:1918.
- Bloembergen, N. and Shen, Y.R. 1964. *Phys. Rev.* 133:A37.
- Boyd, R.W. 1992. *Nonlinear Optics*, Academic Press, New York.
- 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.
- Buckingham, A. D. 1975. *MTP International Review of Science*, Vol.2, p.149 Butterworths, London.
- Benning, R.G. 1995. *J. Mater. Chem.* 5:365.
- Blanchard-Desce, M., Runser, C., Fort, A., Barzoukas, M., Lehn, J.M., Bloy, V., Alain, V. 1995. *Chem. Phys.* 199:253.
- Bozec, H.L., Renouard, T. 2000. *Eur. J. Inorg. Chem.* 229.
- Bella, S.D. 2001. *Chem. Soc. Rev.* 30:355.
- Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G.W., Schleyer, P.V.R. 1983. *J. Compt. Chem.* 4:294.
- Carters, G., Zyss, J. 1987. *J. Opt. Soc. Am. B* 4.
- Chemla, D.S. and 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.
- Cheng, L.T., Tam, W., Stevenson, S.H., Meredith, G.R., Rikken, G., Marder, S.R. 1991. *J. Phys. Chem.* 95:10631.
- 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.
- 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.
- Frisch, M.J., Head-Gordon, M., Pople, J.A. 1990. *Chem. Phys. Lett.* 166:281.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Zakrzewski, V.G., Montgomery, J.A., Jr., Stratmann, R.E., Burant, J.C., Dapprich, S., Millam, J.M., Daniels, A.D., Kudin, K.N., Strain, M.C., Farkas, O., Tomasi, J., Barone, V., Cossi, M., Cammi, R., Mennucci, B., Pomelli, C., Adamo, Clifford, S., Ochterski, J., Petersson, G.A., Ayala, P.Y., Cui, Q., Morokuma, K., Malick, D.K., Rabuck, A.D., Raghavachari, K., Foresman, J.B., Cioslowski, J., Ortiz, J.V., Baboul, A. G., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Gomperts, R., Martin, R.L., Fox, D.J., Keith, T., Al-Laham, M.A., Peng, C.Y., Nanayakkara, A., Gonzalez, C., Challacombe, M.P., Gill, M.W., Johnson, B., Chen, W., Wong, M.W., Andres, J.L., Gonzalez, C., Head-Gordon, M., Replogle, E.S., Pople, J.A. 1998. GAUSSIAN98, Revision A.7, Gaussian Inc., PA, Pittsburgh.
- Martin, G., Martinez-Diaz, M. V., Dela Torre, G., Ledoux, I., Zyss, J., Lopez, F. A., Torres, T. 2003. *Synth. Metals* 139: 95.
- Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.V.R., Pople, J.A. 1986. *Ab-initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York.
- Head-Gordon, M., Pople, J.A., Frisch, M.J. 1988. *Chem. Phys. Lett.* 153:503.
- Hammond, B.L., Rice, J.E. 1992. *J. Chem. Phys.* 97:11.
- Jalali-Heravi, M., Khandav, A.A., Sheikshoae, I. 1999. *Spectrochim. Acta A* 55:2537.
- Jalali-Heravi, M., Khandar, A.A., Sheikshoae, I. 2000. *Spectrochim. Acta A* 56:1575.
- Kurtz, H.A., Stewart, J.J.P., Dieter, K.M., 1990. *J. Comput. Chem.* 11:182.
- Kanis, D.R., Ratner, M.A., Marks, T.J. 1994. *Chem. Rev.* 94:195.
- Kulakowska, J., Kucharski, S. 2000. *Eur. Polym.* 36:1805.
- 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, No.3:329.
- Karakaş, A., Elmalı, A., Yahşi, Y., Kara, H. 2007. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 16, No.4:505.
- Karakaş, A., Ünver, H., Elmalı, A. 2008. *J. Mol. Struct.* 877: 152.
- Lacroix, P.G. 2001. *Eur. J. Inorg. Chem.* 339.
- Lukes, V., Breza, M., Vegh, D., Hrdlovic, P., Laurinc, V. 2003. *Synth. Met.* 138:399.
- Møller, C., Plesset, M.S. 1934. *Phys. Rev.* 46:618.
- Marder, S.R., Beratan, D.N., Cheng, L.T. 1991. *Science* 252:103.
- Nicoud, J.F., Twieg, R.J., Chemla, D.S., Zyss, J. 1987. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*, Academic Press, New York.
- Nalwa, H.S. 1991. *Appl. Organomet. Chem.* 5:349.
- Nalwa, H.S., Miyata, S. 1997. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, New York.
- Orr, J.B. and Ward, J.F. 1971. *Mol. Phys.* 20:513.
- Prasad, P.N., Williams, D.J. 1991. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Organic Molecules and Polymers*, Wiley, New York.
- Raos, G., Del Zoppo, M. 2002. *Spectrochim. Acta A* 439:589.
- Stiegman, A.E., Graham, E., Perry, K.J., Khundkar, L.R., Cheng, L.T., Perry, J.W. 1991. *J. Am. Chem. Soc.* 113:7658.
- Sekino, H., Bartlett, R. 1992. *Int. J. Quantum Chem.* 43:119.
- Schmidt, M.W., Baldrige, 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 Intelx86 (win 32, Linux, OS/2, DOS) version. PC GAMESS version 6.2, build number 2068. *J. Comput. Chem.*

- 14:1347.
- Thomas, K.R.J., Lin, J.T., Wen, Y.S. 1999. *J. Organomet. Chem.*
575:301.
- Thanthiriwatte, K.S., Nalin de Silva, K.M. 2002. *J. Mol. Struct. (Theochem)*
617:169.
737:131.
- 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., Clays, K. 1997. *Adv. Organomet. Chem.*
7:29.
- Wolff, J.J., Wortmann, R. 1999. *Adv. Phys. Org. Chem.*
32:121.
- Zernike, F. and 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.