



SELÇUK
ÜNİVERSİTESİ

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HALOJENİK GRUPLAR İÇEREN ÇEŞİTLİ
ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL
OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ
Hülya ÜNALLI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Nisan -2021

KONYA

Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hülya ÜNALLI tarafından hazırlanan “HALOJENİK GRUPLAR İÇEREN ÇEŞİTLİ ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 21/04/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Gülay TEZEL

.....

Danışman

Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ

.....

Üye

Prof. Dr. Gülay TEZEL

.....

Üye

Prof. Dr. Nihal BÜYÜKÇİZMECİ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr.

FBE Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hülya ÜNALLI
21/04/2021

ÖZET**YÜKSEK LİSANS TEZİ****HALOJENİK GRUPLAR İÇEREN ÇEŞİTLİ ORGANİK MOLEKÜLLERİN
ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ****Hülya ÜNALLI****Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman: Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ****2021, 59 Sayfa****Jüri****Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ
Prof. Dr. Gülay TEZEL
Prof. Dr. Nihal BÜYÜKÇİZMECİ**

Yüksek lisans tez çalışmasında, öncelikle, halojenik gruplar içeren çeşitli organik moleküller tasarlanmıştır. Tasarlanan bu moleküllerin elektrik dipol momentleri ve statik birinci yüksek kutuplulukları *ab-initio* kuantum mekaniksel metotlar kullanılarak hesaplanmıştır. Literatürde yer alan çeşitli çizgisel olmayan optiksel (NLO) deneyler şunlardır: Toz Metodu, İkinci Harmonik Sönüm Dalgası Metodu (SHEW), Faz-Uyumu Metodu, Maker Saçak Metodu, Elektrik Alanda Üretilen İkinci Harmonik Türetim Metodu (EFISHG). Bu tezde, EFISHG teorik olarak çalışılmıştır.

Optiksel SHG, NLO çalışmaları için çok güçlü ve her yöne dönebilme özelliğinde olan bir cihazdır. Cihazın tekniği, genellikle materyal yüzeyinin daha düşük bir simetriye ve böylece tüm hacimden farklı bir çizgisel olmayan tepkiye sahip olduğu düşüncesi üzerine dayanır. Merkezi simetriye sahip materyallerde, tüm hacmin SH tepkisi, elektrik dipol yaklaşıklığında yok olur ve sadece yüzey katkıda bulunur.

Hesaplamalar sonucunda sıfırdan farklı elektrik dipol moment değerlerinin bulunması, araştırılan bileşiklerin kutuplu yapıda olduklarını ortaya çıkarmıştır. Moleküler orbital hesaplamalar ile çalışılan bileşiklerin mikroskobik ikinci-mertebe NLO davranışlarını ifade eden birinci yüksek kutuplulukları araştırılmıştır. Tez çalışmasında elde edilen hesaplama sonuçları, yukarıda ifade edilen deneylerin yapıldığı literatürdeki benzer materyallerin sonuçlarıyla karşılaştırılıp yorumlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: elektrik dipol moment, statik birinci yüksek kutupluluk, çizgisel olmayan optik, *ab-initio* metot, sonlu-alan tekniği

ABSTRACT**MS THESIS****THE INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF
VARIOUS ORGANIC COMPOUNDS WITH HALOGENIC GROUPS****Hülya ÜNALLI****THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE
OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN PHYSICS****Advisor: Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ****2021, 59 Pages****Jury****Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ****Prof. Dr. Gülay TEZEL****Prof. Dr. Nihal BÜYÜKÇİZMECİ**

In this Master thesis, firstly, various organic compounds with halogenic groups have been designed. The electric dipole moments and static first hyperpolarizabilities of these designed molecules have been computed using *ab-initio* quantum mechanical methods. The various nonlinear optical (NLO) experiments in the literature are given as follows: Powder Method, Second Harmonic Evanescent Wave Method (SHEW), Phase-Matching Method, Maker Fringe Method, Electric-Field Induced Second Harmonic Generation Method (EFISHG). In this thesis, the EFISHG has been theoretically studied.

Optical SHG is a very powerful and highly versatile tool for NLO studies. The technique is based on the simple idea that the surface of a material generally has a lower symmetry and thus a different nonlinear response than the bulk. In the case of materials with bulk centrosymmetry the bulk SH response is absent in the electric dipole approximation and only the surface contributes.

Finding the non-zero electric dipole moment values at our computational results has revealed that the investigated compounds are polarized structures. It has been researched the first hyperpolarizabilities showing the microscopic second-order NLO phenomena of studied compounds using molecular orbital calculations. The computed results in this thesis study have been compared and interpreted with the results of similar materials which their experiments above mentioned have been performed in the literature.

Keywords: electric dipole moment, static first hyperpolarizability, nonlinear optics, *ab-initio* method, finite-field technique

ÖNSÖZ

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

Çalışma konusunun belirlenmesinde ve çalışmanın hazırlanma sürecinin her aşamasında bilgilerini, tecrübelerini ve değerli zamanlarını esirgemeyerek bana her fırsatta yardımcı olan saygıdeğer danışman hocam; Prof. Dr. Aslı KARAKAŞ'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Eğitim hayatım boyunca tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli ablam Nermin HATAY'a, Ömür boyu maddi-manevi desteklerini eksik etmeyen, bana rehber olan annem Emel HATAY, babam Necdet HATAY'a, çalışmam boyunca şevkimi tazeleyen arkadaşım Melek TOSUN'a ve benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen hayat arkadaşım İsmet ÜNALLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hülya ÜNALLI
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI	1
2. TEORİK ESASLAR	3
2.1.Çizgisel Olmayan Optiğe Giriş	4
2.2. Çizgisel Olmayan Optiksel Etkileşimlerin Tanımları	6
2.3. Çizgisel Olmayan Alınganlığın Tanımı	12
2.4.Klasik Anharmonik Osilatörün Çizgisel Olmayan Alınganlığı	16
2.5. Mikroskobik İkinci-Mertebe Çizgisel Olmayan Optiksel Tabiat	24
2.6. Çizgisel Kutupluluk, Elektrik Dipol Moment, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Yüksek Kutuplulukların Hesaplanmasında Kullanılan Metotlar	28
2.6.1. Çizgisel olmayan optiğin kuantum teorisi	28
2.6.1.1. Moleküler çizgisel olmayan optiksel tepkiler için <i>ab-initio</i> hesaplama metotları	30
2.7. Organometalik ve Organik Moleküllerin Çizgisel Optik, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Çizgisel Olmayan Optiksel Davranışları	31
3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	32
3.1.4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) Bileşiklerinin Çizgisel Olmayan Optiksel Hesaplamaları	32
3.1.1. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) bileşiklerine ait elektriksel dipol momentler, statik çizgisel kutupluluklar ile ikinci-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanması	36

4. HESAPLAMA SONUÇLARI VE ÖNERİLER	37
4.1. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) Bileşiklerinin <i>Ab-initio</i> Hesaplama Sonuçları ---	37
4.2. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) Bileşiklerinin Hesaplama Sonuçları Üzerine Tartışma ve Öneriler	38
4.3. <i>Ab-initio</i> Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler	39
4.3.1. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) bileşiklerinin <i>ab-initio</i> hesaplama sonuçlarını gösteren çizelgeler	39
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

\vec{E}	: Elektrik alan vektörü
\vec{P}	: Elektriksel kutuplanma vektörü
χ	: Elektrik alınganlığı
\vec{P}_l	: Çizgisel elektriksel kutupluluk vektörü
\vec{P}_{nl}	: Çizgisel olmayan elektriksel kutupluluk vektörü
α_0	: Çizgisel soğurma katsayısı
ω	: Işık frekansı
ϵ_0	: Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği
μ_0	: Serbest uzayın manyetik geçirgenliği
c	: Işık hızı
e	: Elektron yükü
ω_0	: Öz titreşim frekansı
N	: Ortam içerisindeki harmonik osilatör atomlarının yoğunluk sayısı
x	: Elektronun denge konumundan yer değiştirmesi
N	: Doğrusal kırılma indisi
D	: Dejenerasyon faktörü
f	: Yerel alan düzeltme tensörü
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 alıngalık
 $\chi^{(3)}$: Üçüncü-mertebe alıngalık
 $\langle \alpha \rangle$: Ortalama çizgisel kutupluluk
 $\langle \beta \rangle$: Ortalama birinci yüksek kutupluluk
 β_{tot} : Toplam birinci yüksek kutupluluk



Kısaltmalar

CI	: Konfigürasyon etkileşimi (Configuration Interaction)
CPHF	: Çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock (Coupled perturbed Hartree-Fock)
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel teori (Density functional theory)
DFG	: Fark Frekans Türetimi
EFISH	: Elektrik alanda türetilen ikinci-harmonik (Electric-field-induced second-harmonic)
FF	: Sonlu-alan (Finite-field)
HF	: Hartree-Fock
MP	: Møller-Plesset
NLO	: Çizgisel olmayan optik (Nonlinear optics)
OPA	: Tek-foton soğurma (One-photon absorption)
OR	: Optik Düzeltme
PPP	: Pariser-Parr-Pople Yöntemi
SCF	: Öz-uyumlu alan (Self-consistent field)
SFG	: Toplam –Frekans Türetimi
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)
TTF	: Tetratiafulvalen bileşiği

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Doğrusal olmayan optik "NLO", malzemelere elektromanyetik alanlar uygulayarak malzemede meydana gelen enerji değişikliklerini ortaya çıkarır ve bu alanlar sebebiyle çalışılan sistemlerin fazı ya da çeşitli özellikleri üzerinde meydana getirdiği değişimleri araştırır. Söz konusu elektromagnetik alanlar; malzemelerin bulunduğu fazı ve başka kimyasal olmayan özellikler üzerinde oluşturduğu değişiklikleri inceler. NLO malzemeleri; ikinci ve üçüncü-harmonik türetim (second and third-harmonic generation) "SHG" ve "THG", frekans çiftlenimleri, optiksel veri alma, elektro optiksel iletişim ve işleme gibi çeşitli alanlarda kullanılır. NLO özelliğe sahip sistemler; çok katmanlı yarı iletkenler, molekül temelli makroskobik yapılar ve inorganik katı malzemeler olarak sınıflandırılmaktadır. Bu özelliklere sahip malzemeler; artan hızda tepki verileri, zayıflamış dielektrik ve büyük optiksel çizgisel olmayan özelliği sunmaktadır.

1970 yılında ilk olarak gerçekleştirilen NLO çalışmalarına, bir deney ile başlanmıştır. Farklı alıcılar ve ileticiler içeren organik moleküllerden büyük SHG sinyalleri ortaya çıkartılmıştır (Davydov ve ark., 1970). Sinyallerin alınmasından sonra SHG çalışmalarında farklı organik yapıların sentezleri denenmiştir. Sonraki yıllarda, 1980'lerin başında, NLO özellikli çift mertebeden moleküllerin sentezine yönelik çalışmalar hızla artmaya devam etti. Son yıllara bakıldığında, NLO özelliklerine sahip malzemelerin elde edilmesine olan ilgi ve alaka artmıştır (Prasad ve Williams, 1991; Burland, 1994; Zyss, 1994; Benning, 1995; Dalton ve ark., 1995; Nalwa ve ark., 1997; Verbiest ve ark., 1997; Wolff ve Wortmann, 1999). (-OH) ve (-Cl) içeren Schiff bazlarının elektrik dipol momentleri ve ilk yüksek polarite değerleri *ab-initio* hesaplama tekniği kullanılarak bulunmuştur (Karakas ve ark., 2004). Elde edilen sonuçlar göstermiştir ki; NLO tabiat substitasyon konumları farklılaştıkça farklı olmaktadır. N-(2-Nitrobenzaliden)-2, 4-dimetilanilin molekülü için frekansa bağlı ve frekansa bağlı olmayan çizgisel kutupluluk (α) ile üçüncü-mertebeden yüksek kutupluluk (γ) zamana-bağlı Hartree-Fock (Time-Dependent Hartree-Fock) "TDHF" metodu aracılığıyla bulunmuştur (Karakas ve ark., 2007). Bu sonuçlardan, incelenen molekülün sıfır olmayan üçüncü derece yüksek polariteye ve üçüncü-mertebe NLO davranışına sahip olduğu açıktır. Schiff bazlarında bulunan metal içeren karmaşık yapılar için NLO yapıları da araştırılmıştır. Bu tür yapıların NLO özelliklerini taşıdıkları görülmüştür. Söz konusu bu yapıların büyük bir optiksel çizgisel olmayan özelliklere sahip olması,

metal atomları ve ligand yapıları arasındaki elektron yoğunluğu transferlerinden kaynaklanmaktadır. Birtakım azoazulenler için de NLO deneyleri gerçekleştirilmiştir. Essaidi ve ark. (2011); THG ve SHG yöntemlerini kullanarak çeşitli deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Bu deneyler çeşitli önemli sonuçlar ortaya koymuştur. Tiazol substitusyonunun azulen türevlerinde NLO tabiatı arttırdığı görülmüştür. Iliopoulos ve ark. (2010), Z-tarama tekniği kullanarak prilo-tetrafulvalen yapılarının üçüncü-mertebe NLO davranışlarını araştırmışlardır. Deneylerdeki yüksek değerli NLO tepkileri, prilo-tetrafulvalen türlerin fotonik ve optoelektronik çalışmalarda kullanılabileceğini ortaya çıkartmıştır. Alkinil-rutenyum organometalik kompleks serilerine ait NLO özellikler SHG ve THG yöntemleri aracılığıyla belirlenmiştir (Sahraoui ve ark., 2009). İncelenen yapılarda büyük değerli birinci ve ikinci yüksek kutupluluklar bulunmuştur.

Bu tez çalışmasında çeşitli halojenik gruplar içeren bir seri organik molekülün (4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin, 4-Brombenzaldehit-3klor-anilin, 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin, 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin, 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin) elektrik dipol moment, dipol kutupluluk ve statik birinci yüksek kutupluluk değerleri bilgisayar programlama aracılığı ile elde edilecektir. İncelenen seri içerisindeki bileşiklere ait elektrik dipol momentler ve çizgisel olmayan optiksel özellik olan ikinci-mertebe yüksek kutupluluklar, çeşitli *ab-initio* bilgisayar programlama teknikleriyle hesaplanacaktır. Literatürdeki deneysel sonuçlarla, tez çalışmasında bulunan teorik sonuçlar karşılaştırılarak yorumlanacaktır.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde; çizgisel olmayan optik ile çizgisel olmayan optiksel etkileşimlerin ve alınganlığın tanımları, klasik anharmonik osilatörün çizgisel olmayan alınganlığı, ikinci-mertebe çizgisel olmayan optiksel tabiat, çizgisel kutupluluk, elektrik dipol moment, ikinci ve üçüncü-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanmasında kullanılan metotlar, organik ve organometalik bileşikler için çizgisel ve çizgisel olmayan optiksel tepkiler anlatılmıştır.

Araştırma bulguları ve tartışma kısmının verildiği üçüncü bölümde ise; 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin, 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin, 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin, 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin, 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin bileşiklerine ait elektriksel dipol momentler, statik çizgisel kutupluluklar ile ikinci-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplamaları izah edilmiştir.

Dördüncü bölümde ise; yüksek lisans tezinde araştırması gerçekleştirilen tüm moleküllere ait *ab-initio* hesaplama sonuçları ile bu sonuçlara ilişkin tartışma ve önerilerden bahsedilmektedir.

2. TEORİK ESASLAR

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

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

Yukarıdaki denklemde;

χ : Elektrik alınganlığı olup, boyutsuz bir sabittir.

Yüksek alanlarda \vec{P} ile \vec{E} 'nin değişimi doğrusal olmayacaktır. Elektrik alanı ile birlikte doğrusal olmayışta bir artış görülür. NLO bölgeleri, manyetik ve elektrik alan değerlerinin birinci dereceden daha büyük olduğu durumları ifade eder. Bir ortamın elektriksel polaritesini şu şekilde tanımlayabiliriz.

$$\vec{P} = \vec{P}_l + \vec{P}_{nl} \quad (2.2)$$

Yukarıdaki denklemde;

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

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

2.1. Çizgisel Olmayan Optiğe Giriş

NLO, ışığın varlığı ile bir malzemenin optik özelliklerindeki değişimlerin sonucu meydana gelen olayların incelenmesidir. Tipik olarak, lazer ışığı bir malzeme sisteminin optik özelliklerini değiştirmek için yeterince güçlüdür. NLO alanının başlangıcı, 1960 yılında Maiman tarafından ilk çalışan lazerin gösterilmesinden kısa bir süre sonra, Franken ve ark. (1961) tarafından ikinci-harmonik türetimin keşfi olarak kabul edilir. NLO olaylar, bir malzeme sisteminin uygulanan bir optik alana tepkisi doğrusal olmayan bir şekilde bağlı olduğunda ortaya çıktığı için optik alanın gücü doğrusal değildir. Örneğin, ikinci-harmonik türetim; atomik yanıtın, uygulanan optik alanın kuvveti ile kuadratik olarak ölçeklenen kısmının bir sonucu olarak ortaya çıkar. Sonuç olarak, ikinci-harmonik frekansta üretilen ışığın yoğunluğu, uygulanan lazer ışığının yoğunluğunun karesiyle artma eğilimindedir.

NLO ile ne demek istediğimizi daha net bir şekilde tanımlamak için, bir malzeme sisteminin birim hacmi başına dipol momentinin veya polarizasyon $P(t)$ nin, uygulanan bir optik alanın $E(t)$ gücüne nasıl bağlı olduğunu ele alalım. Konvansiyonel (yani doğrusal) optik durumunda, indüklenen polarizasyon, elektriksel alan kuvvetine, genellikle Denk. (2.1)'de gösterilen ilişki tarafından tanımlanabilecek şekilde doğrusal olarak bağlıdır.

Doğrusal olmayan optiksel durumlarda, optik tepki genellikle, $P(t)$ polarizasyonunun $E(t)$ alan kuvvetinde bir kuvvet serisi olarak ifade edilebilir.

$$P(t) = [\chi^{(1)}E(t) + \chi^{(2)}E^2(t) + \chi^{(3)}E^3(t) + \dots]$$

$$\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \quad (2.3)$$

$\chi^{(2)}$ ve $\chi^{(3)}$, sırasıyla, ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan optik alınganlıklar olarak bilinir. Kolaylık olması açısından $P(t)$ ve $E(t)$ alanlarının (2.3)

denkleminde skaler olduğunu kabul ettik. Böyle bir durumda $\chi^{(1)}$ ikinci dereceden tensör olacak, $\chi^{(2)}$ üçüncü dereceden tensör olacak ve ifade böyle devam edecektir. Denk. (2.3)'de polarizasyonun, sadece elektrik alan kuvvetinin t anlık değerine bağlı olduğunu varsaydık. Ortamın anında tepki verdiği varsayımı (Kramers–Kronig ilişkileri aracılığıyla), ortamın kayıpsız ve dağınımsız olması gerektiği anlamına da gelir. Genel olarak, doğrusal olmayan alınganlıklar, uygulanan alanların frekanslarına bağlıdır, ancak mevcut anlık tepki varsayımımız altında, onları sabit olarak kabul ediyoruz.

Denk. (2.3)'de ikinci ve üçüncü dereceden doğrusal olmayan polarizasyonlar, sırasıyla $P^{(2)}(t) = \chi^{(2)}E(t)^2$ ve $P^{(3)}(t) = \chi^{(3)}E(t)^3$ şeklinde ifade edilmiştir.

Doğrusal olmama durumunun elektronik menşeli olduğu düşüncesiyle, alınganlıkların büyüklüklerini kabaca tahmin edebiliriz. Uygulanan alanın E genliği karakteristik atomik elektrik alan kuvveti mertebesindeyken (E_{at}), en düşük dereceli düzeltme teriminin $P(t)^{(2)}$, doğrusal tepki $P(t)^{(1)}$ ile karşılaştırılabilir olması beklenebilir. $E_{at} = e/a_0^2$, burada e elektronun yüküdür ve $a_0 = \hbar^2/me^2$ hidrojen atomunun Bohr yarıçapıdır (burada \hbar Planck sabitinin 2π 'ye bölünmüş halidir ve m elektronun kütlesidir). Sayısal olarak, $E_{at} = 2 \times 10^7$ esu olarak elde edilir. Bu nedenle, rezonans dışı uyarılma koşulları altında, ikinci dereceden alınganlığın $\chi^{(2)}$, $\chi^{(1)}(1)/E_{at}$ şeklinde olmasını bekliyoruz. Yoğun maddeler için $\chi^{(1)}$, 1 olarak düşünülebilir ve böylece $\chi^{(2)}$ ise $1/E_{at}$ ifadesinden aşağıdaki değere sahip olur.

$$\chi^{(2)} \approx 5 \times 10^{-8} \text{ esu} = 5 \times 10^{-8} \text{ cm/statvolt}. \quad (2.4)$$

Benzer şekilde yoğun maddeler için, $\chi^{(3)}$ 'ün $\chi^{(1)}/E_{at}$ düzeyinde olmasını bekleriz.

$$\chi^{(3)} \approx 3 \times 10^{-15} \text{ esu} = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{statvolt}^2 \quad (2.5)$$

NLO olayları tanımlamak için en yaygın prosedür, Denk. (2.3)'de yaptığımız gibi, uygulanan elektrik alan kuvveti cinsinden polarizasyonun ifade edilmesine dayanmaktadır. NLO'da, optiksel tabiat olarak, zamanla değişen bir polarizasyon elektromanyetik alanın yeni bileşenlerinin kaynağı olarak hareket edebilir.

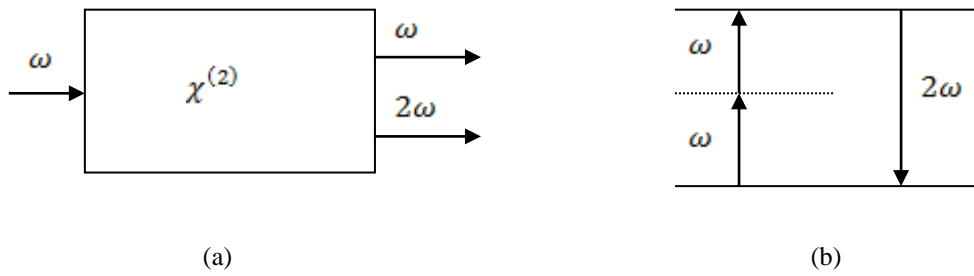
$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

Burada n , doğrusal kırılma indisidir ve c vakumdaki ışığın hızıdır. Bu ifadeyi, polarizasyon P ' nin E elektrik alanı tarafından sürüldüğü homojen olmayan bir dalga denklemi olarak yorumlayabiliriz. $\partial^2 P(t)/\partial t^2$ ortamı oluşturan yüklerin hızlanmasının bir ölçüsü olduğundan, bu denklem Larmor' un hızlandırılmış yüklerin elektromanyetik radyasyon ürettiğini belirten elektromanyetizma teoremiyle tutarlıdır.

2.2. Çizgisel Olmayan Optiksel Etkileşimlerin Tanımları

Bu bölümde, bir dizi NLO işlemin kısa nitel açıklamaları sunulacaktır. Ek olarak, kayıpsız bir ortamda meydana gelebilecek süreçler için, Denk. (2.3) ile açıklanan polarizasyona doğrusal olmayan katkılar açısından nasıl tanımlanabilecekleri gösterilecektir. Amacımız, meydana gelebilecek çeşitli NLO olayların bir gösterimini sağlamaktır.

Doğrusal olmayan optik etkileşimin bir örneği olarak, Şekil 2.1' de şematik olarak gösterilen ikinci-harmonik türetim sürecini ele alalım.



Şekil 2.1. (a) İkinci-harmonik türetim geometrisi.

(b) İkinci-harmonik türetim enerji-seviyelerini tanımlayan diyagram.

Burada, elektrik alanı Denk. (2.7) ile verilen bir lazer ışığı, ikinci-derece alınganlığı, $\chi^{(2)}$, sıfır olmayan bir kristale gönderilmektedir.

$$E(t) = E e^{-i\omega t} + c. c. \quad (2.7)$$

Böyle bir kristalde oluşturulan doğrusal olmayan polarizasyonu Denk. (2.8)'e göre $P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E^{(2)}(t)$ şeklinde tanımlayabiliriz.

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} EE^* + (\chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + c. c.) \quad (2.8)$$

Denk. (2.8)' den, ikinci-dereceden kutuplanmanın sıfır frekansta (ilk terim) bir katkı ve 2ω frekansta (ikinci terim) ikinci bir katkıdan oluştuğunu görüyoruz. Denk. (2.6) dalga denkleminde göre, bu ikinci katkı ikinci-harmonik frekansta radyasyon oluşumuna yol açabilir. Denk. (2.8)' deki ilk katkı elektromanyetik radyasyon oluşumuna yol açmaz (çünkü ikinci kez türevi kaybolur), ayrıca optik doğrultma olarak bilinen ve doğrusal olmayan kristal boyunca statik bir elektrik alanının oluşturulduğu bir işleme yol açar.

Uygun deney koşulları altında, ikinci-harmonik türetim süreci o kadar etkili olabilir ki, ω frekansındaki ışığın neredeyse tamamı ikinci-harmonik frekansta, 2ω , radyasyona dönüştürülür. İkinci-harmonik türetim yaygın bir kullanımı, sabit frekanslı bir lazerin çıkışını farklı bir spektral bölgeye dönüştürmektir. Örneğin, Nd: YAG lazer $1.06 \mu\text{m}$ dalga boyunda yakın kızılötesinde çalışmaktadır. İkinci-harmonik türetim rutin olarak, görünür spektrumun ortasında, radyasyonun dalga boyunu $0.53 \mu\text{m}$ ' ye dönüştürmek için kullanılabilir.

İkinci-harmonik türetim, alanın çeşitli frekans bileşenleri arasında foton değişimi açısından etkileşim göz önüne alınarak görselleştirilebilir. Şekil 2.1' in (b) kısmında gösterilen diyagrama göre, iki adet ω frekanslı foton yok edilir ve aynı anda tek bir kuantum-mekanik işlemde 2ω frekanslı tek bir foton oluşturulur. Şekildeki düz çizgi atomik temel hal durumunu ve kesikli çizgiler ise uyarılmış seviyeleri temsil eder.

Doğrusal olmayan optik etkileşimin ikinci-dereceden diğer bir örneği olarak, iki farklı frekans bileşeninden oluşan toplam ve fark-frekans türetimi formunu ele alalım. Burada kristal üzerine gönderilen lazer ışığı elektrik alanı Denk. (2.9) ile verilmektedir.

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c. c. \quad (2.9)$$

Denk. (2.9)' un kullanılmasıyla ikinci-dereceden doğrusal olmayan polarizasyon aşağıdaki gibi elde edilir.

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} [E_1^2 e^{-2i\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-(\omega_1 - \omega_2)t} + c. c.] + 2\chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*] \quad (2.10)$$

Bu sonucu aşağıdaki gibi genel bir gösterim kullanarak ifade etmek uygundur.

$$P^{(2)}(t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (2.11)$$

Denk. (2.11)' den, doğrusal olmayan polarizasyonu, toplamın pozitif ve negatif frekanslar üzerine yayıldığı ω_n çeşitli frekans bileşenleri cinsinden aşağıdaki durumlarda tanımlayabiliriz.

$$\begin{aligned} P(2\omega_1) &= \chi^{(2)} E_1^2 \quad (SHG), \\ P(2\omega_2) &= \chi^{(2)} E_2^2 \quad (SHG), \\ P(\omega_1 + \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2 \quad (SFG), \\ P(\omega_1 - \omega_2) &= 2\chi^{(2)} E_1 E_2^* \quad (DFG), \\ P(0) &= \chi^{(2)} (E_1 E_1^* + E_2 E_2^*) \quad (OR). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Burada her bir ifadeyi, SHG, SFG, DFG ve OR gibi tanımladıkları fiziksel işlemin adıyla etiketledik. Yukarıda verilen sıfır olmayan frekansların her birinin negatiflerinde de aşağıda verilen tepkiler bulunmaktadır:

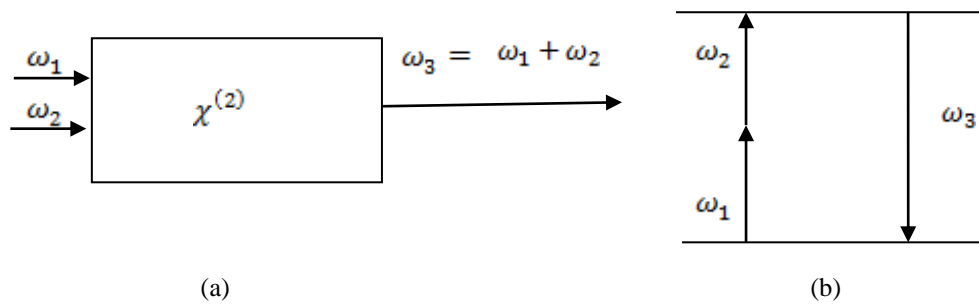
$$P(-2\omega_1) = \chi^{(2)} E_1^{*2}, \quad P(-2\omega_2) = \chi^{(2)} E_2^{*2},$$

$$P(-\omega_1 - \omega_2) = 2\chi^{(2)} E_1^* E_2^*, \quad P(\omega_2 - \omega_1) = 2\chi^{(2)} E_2 E_1^*, \quad (2.13)$$

Denk. (2.12)' den görülmektedir ki doğrusal olmayan polarizasyonda dört farklı sıfır olmayan frekans bileşeni mevcut olmakla birlikte, tipik olarak, bu frekans bileşenlerinin bazıları, NLO etkileşim tarafından üretilen düşük yoğunluktaki radyasyon sebebiyle mevcut olmayacaktır. Bu davranışın nedeni, doğrusal olmayan polarizasyonun, sadece belirli bir faz eşleştirme koşulu karşılandığında ve genellikle bu durumun birden fazla frekans bileşeni için karşılanamaması durumunda verimli bir şekilde çıkış sinyali üretebilmesindedir. Doğrusal olmayan polarizasyonda işlevsel olarak, giriş radyasyonunun polarizasyonunun ve doğrusal olmayan kristalin yönünün düzgün seçilmesiyle hangi frekans bileşeninin yayılacağı belirlenmiş olur.

Şimdi de Şekil 2.2' de gösterilen toplam-frekans türetimi sürecini ele alalım. Bu sürece ait doğrusal olmayan polarizasyon ifadesi Denk. (2.12) 'de verilmiştir.

Toplam-frekans türetimi süreci, iki giriş dalgasının farklı frekanslarda olması dışında ikinci-harmonik türetime benzer. Toplam-frekans türetiminin bir uygulaması, giriş dalgalarından birini sabit frekanslı görünür bir lazerin çıkışı ve diğerini frekansı ayarlanabilir görünür lazerin çıkışı olarak seçerek ultraviyole spektral bölgede ayarlanabilir radyasyon üretmektir.

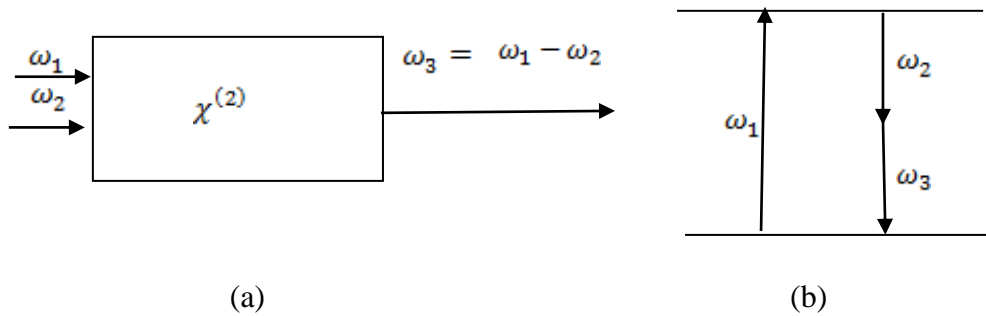


Şekil 2.2.(a) Toplam-frekans türetiminin geometrisi.

(b) Toplam-frekans türetiminin enerji-seviyelerini tanımlayan diyagram

Fark-frekansı oluşturma süreci, Şekil 2.3' te gösterilmektedir. Burada üretilen dalganın frekansı, uygulanan alanlarının farkı olmaktadır. Bu sürecin doğrusal olmayan polarizasyon ifadesi Denk. (2.12) 'de ifade edilmiştir.

Fark-frekans türetimi, frekans ayarlı bir görünür lazerin çıkışının sabit frekanslı bir görünür lazerle etkileştirilerek ayarlanabilir kızılötesi radyasyon üretmek için kullanılabilir. Yüzeysel olarak, fark-frekans türetimi ve toplam-frekans türetimi çok benzer süreçler gibi görünmektedir. Ancak iki işlem arasındaki önemli bir fark, fark-frekans türetiminin Şekil 2.3' ün (b) kısmında gösterilen foton enerji-seviyeleri diyagramından görülmektedir. Enerjinin korunumundan, $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ fark-frekansında oluşturulan her foton için, daha yüksek giriş frekansındaki (ω_1) bir fotonun ve daha düşük çıkış frekansında (ω_2) bir fotonun yok edilmesi gerektiğini görüyoruz. Böylece, düşük frekanslı giriş alanı fark-frekans türetme işlemi ile büyütülür. Bu yüzden, fark-frekans türetme yöntemi, optik parametrik yükseltme olarak da bilinir. Fark-frekans türetiminin foton enerji-seviyesi açıklamasına göre, atom ilk önce ω_1 frekanslı bir fotonu soğurur ve bir üst uyarılmış seviyeye atlar. Bu seviye, halihazırda mevcut olan ω_2 alanının varlığıyla uyarılan iki-foton emisyonu süreciyle bozular. İki-foton emisyonu, ω_2 alanı uygulanmamış olsa bile meydana gelebilir. Böyle bir durumda üretilen alanlar çok daha zayıftır, çünkü bunlar uyarılmış bir seviyeden kendiliğinden iki-foton emisyonu ile oluşturulur. Bu işlem parametrik floresans olarak bilinir ve deneysel olarak gözlenmiştir (Harris ve ark., 1967; Byer ve Harris, 1968).

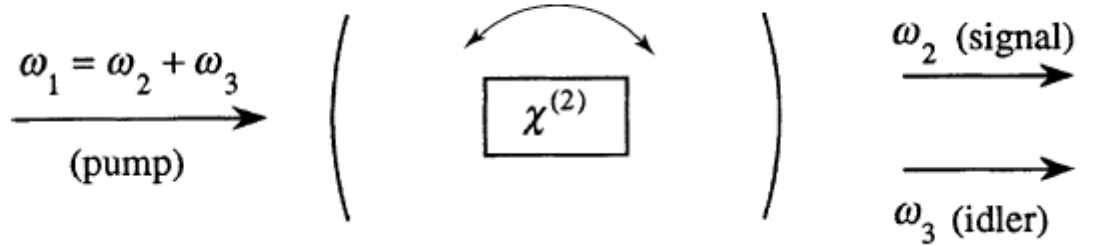


Şekil 2.3. (a) Fark-frekans türetiminin geometrisi.

(b) Fark-frekans türetiminin enerji-seviyelerini tanımlayan diyagram.

Optik parametrik salınım sürecinde ise kullanılan doğrusal olmayan kristal, Şekil 2.4' te gösterildiği gibi bir optik rezonatörün içine yerleştirildiğinde ω_2 ve / veya

ω_3 frekansları büyük değerlere kadar çıkabilir. Böyle bir cihaz, optik parametrik osilatör olarak bilinir. Optik parametrik osilatörler, diğer ayarlanabilir radyasyon kaynaklarının kolaylıkla bulunmadıkları kızılötesi dalga boylarında sıklıkla kullanılır. Bu tür cihazlarda ω_1 ' den küçük olan herhangi bir ω_2 frekansı, bir ara çıkış ω_3 frekansları için $\omega_2 + \omega_3 = \omega_1$ koşulunu karşılamak üzere ayarlanabilir.



Şekil 2.4. Optik parametrik osilatör

Bu süreçte, ω_1 uygulanan alan frekansına pompa frekansı, istenen çıkış frekansına sinyal frekansı ve diğer istenmeyen çıkış frekansına ara çıkış frekansı denir.

Son olarak, doğrusal olmayan polarizasyona üçüncü-dereceden katkıyı ele alalım. Bu katkı, daha önce Denk. (2.3)' de ortaya koyulduğu üzere $P^{(3)}(t) = \chi^{(3)}E(t)^3$ ifadesi ile tanımlanmıştır.

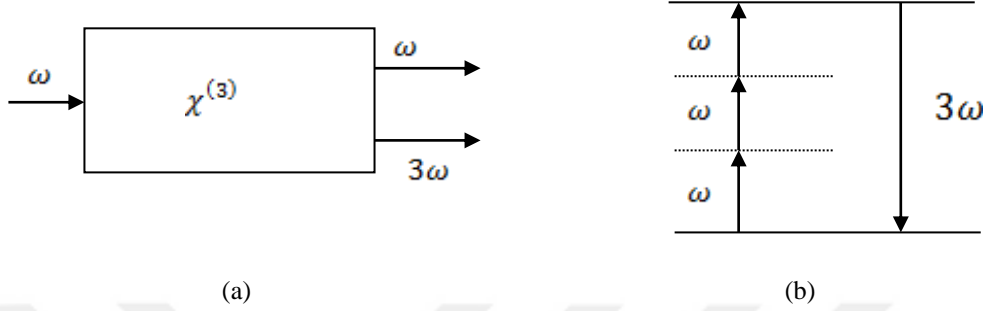
Burada, $E(t)$ alanının birkaç farklı frekans bileşeninden oluştuğu genel bir durum için $P^{(3)}(t)$ ifadesi oldukça karmaşıktır. Bu nedenle, öncelikle uygulanan alanın Denk. (2.14) ile verildiği bir basit monokromatik durumu ele alalım.

$$E(t) = \mathcal{E} \cos \omega t \quad (2.14)$$

$\cos^3 \omega t = 1/4 \cos 3\omega t + 3/4 \cos \omega t$ olduğundan, üçüncü-dereceden doğrusal olmayan polarizasyonu aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz:

$$P^{(3)}(t) = 1/4 \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \cos 3\omega t + 3/4 \chi^{(3)} \mathcal{E}^3 \cos \omega t \quad (2.15)$$

Denk. (2.15)' in ilk terimi, ω frekansında uygulanan bir alan tarafından oluşturulan 3ω frekansındaki bir tepkiyi açıklar. Bu terim, Şekil 2.5' te verilen üçüncü-harmonik türetim sürecine yol açar. Şeklin (b) bölümünde gösterilen bu işlemin foton açıklamasına göre, ω frekanslı üç foton yok edilir ve 3ω frekanslı tek bir foton oluşturulur.



Şekil 2.5. (a) Üçüncü-harmonik türetim geometrisi.

(b) Üçüncü-harmonik türetim enerji-seviyelerini tanımlayan diyagram.

2.3. Çizgisel Olmayan Alınganlığın Tanımı

Sadece kayıpsız ve dağınımsız bir malzeme sistemi için doğrusal olmayan polarizasyon, Denk. (2.3) ile tarif edilebilir. Bu bölümde, dağınımlı (dispersif) bir malzemenin daha genel durumunu ele alacağız. Bu daha genel durumda, doğrusal olmayan alınganlık, elektrik alanının ve polarizasyonun çeşitli genlikleriyle ilişkili karmaşık bir hal alır.

Optik dalganın elektrik alan vektörünü, bir dizi frekans bileşeninin toplamı olarak aşağıdaki gibi tanımlayalım.

$$E(r, t) = \sum_n' E_n(r, t), \quad (2.16)$$

Burada

$$E_n(r, t) = E_n(r) e^{-i\omega_n t} + c. c. \quad (2.17)$$

Denk. (2.16)' nın toplam sembolü üzerindeki ` işareti toplamın yalnızca pozitif frekanslar üzerinden alınacağını göstermektedir. Denk. (2.17)' de verilen $E_n(\mathbf{r})$ yavaş değişimli bir A_n genliği cinsinden aşağıda verilen ilişki aracılığıyla tanımlanmış olsun.

$$E_n(\mathbf{r}) = A_n e^{i k_n \cdot \mathbf{r}} \quad (2.18)$$

Böylelikle,

$$E(\mathbf{r}, t) = \sum_n' A_n e^{i(k_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)} + c. c. \quad (2.19)$$

Elektrik alanları ve genliklerini tanımlamada Denk. (2.20) ve (2.21) ile ifade edilen alternatif gösterimler de kullanılabilir:

$$E_n = E(\omega_n) \quad A_n = A(\omega_n) \quad (2.20)$$

$$E_n = E(-\omega_n) \quad A_n = A(-\omega_n) \quad (2.21)$$

Bu yeni gösterimleri kullanarak, toplam alanı aşağıdaki biçimde yazabiliriz.

$$\begin{aligned} E(\mathbf{r}, t) &= \sum_n E(\omega_n) e^{-\omega_n t} \\ &= \sum_n A(\omega_n) e^{i(k_n \cdot \mathbf{r} - \omega_n t)} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Denk. (2.22)' deki toplam sembolü, hem pozitif hem de negatif tüm frekansların toplamını belirtmektedir.

Elektrik alanı, alan genliği cinsinden aşağıdaki şekilde verilir:

$$E(\mathbf{r}, t) = \mathcal{E} \cos(k \cdot \mathbf{r} - \omega t) \quad (2.23)$$

Karmaşık sayılar kullanılarak Euler formunda Denk. (2.24) ifadesini yazabiliriz.

$$E(\omega) = 1/2\epsilon e^{ik.r} \quad E(-\omega) = 1/2\epsilon e^{-ik.r} \quad (2.24)$$

Ya da, alternatif olarak, yavaş değişen genliklerle

$$A(\omega) = 1/2\epsilon, \quad A(-\omega) = 1/2\epsilon \quad (2.25)$$

verilebilir.

Her iki gösterimde de, $1/2$ faktörü görülmektedir. Çünkü fiziksel alan genliği ϵ , pozitif ve negatif frekans alan bileşenleri arasında eşit olarak bölünmüştür.

Denk. (2.22)' deki benzer bir gösterim kullanarak, doğrusal olmayan polarizasyonu, toplamın tüm pozitif ve negatif frekans alanı bileşenlerini kapsayacak şekilde ifade edebiliriz.

$$P(r, t) = \sum_n P(\omega_n) e^{-i\omega_n t} \quad (2.26)$$

İkinci-dereceden doğrusal olmayan polarizasyonu, alınganlık tensör bileşenleri, $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m)$ ve alan genliklerinin çarpımı olarak tanımlayalım.

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jk} \sum_{(nm)} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (2.27)$$

Burada i, j, k indisleri, alanların Kartezyen bileşenlerini ifade eder. Notasyon yapılırken (nm) , n ve m üzerindeki toplamın gerçekleştirilmesinde $\omega_n + \omega_m$ toplamının sabit tutulacağını gösterir. Ancak ω_n ve ω_m ' nin her birinin değişmesine izin verilir. Genlik $E(\omega_n)$, zamana bağlılığı içerecek şekilde yazılmak istenirse, $\exp(-i\omega_n t)$ ile çarpmak gerekir.

Denk. (2.27)' deki $\chi^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1)$ alinganlığı bazen, $\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_2, \omega_1)$ notasyonunda yazılır. Bu notasyonda, giriş alan frekansları ω_1 ve ω_2 iken, enerjinin korunumundan toplam frekans $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ olacaktır. Yukarıda, ω_n ve ω_m üzerinden toplam yapılarak Denk. (2.27) elde edilmiştir.

Denk. (2.27) ' nin basit bir örneğini aşağıdaki gibi verebiliriz.

$$P_i(\omega_3) = \epsilon_0 \sum_{jk} [\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_2, \omega_1) E_j(\omega_2) E_k(\omega_1)] \quad (2.28)$$

Denk. (2.28)' de j ve k indisleri birbirleriyle değiştirilebilmektedir. Ayrıca, doğrusal olmayan alinganlığın, Denk. (2.29) ile verilen permütasyon simetrisine sahip olduğunu varsayıyoruz.

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_m + \omega_n, \omega_m, \omega_n) \quad (2.29)$$

Her iki giriş alanının x yönünde polarize olduğu özel durum için polarizasyon, Denk. (2.30) olarak yazılabilir.

$$P_i(\omega_3) = 2\epsilon_0 \chi_{ixx}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_2) E_x(\omega_1) E_x(\omega_2) \quad (2.30)$$

Giriş frekansını ω_1 ve üretilen frekansı $\omega_3 = 2\omega_1$ olarak alalım. Denk. (2.27) ile verilen alan frekansları üzerinden tekrar toplamayı gerçekleştirirsek,

$$P_i(\omega_3) = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_1) E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) \quad (2.31)$$

elde ederiz. Denk. (2.31) ikinci-harmonik türetimi tanımlamaktadır.

En genel olarak, Denk. (2.28)' de alan frekansları (nm) üzerinden toplamı aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$P_i(\omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 D \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_n + \omega_m, \omega_n, \omega_m) E_j(\omega_n) E_k(\omega_m) \quad (2.32)$$

burada D dejenerasyon faktörü olarak bilinir ve ω_n ve ω_m 'nin farklı permütasyonlarının sayısına eşittir.

İkinci-dereceden alınganlığı içeren Denk. (2.27), yüksek dereceli etkileşimlere kolayca genelleştirilebilir. Üçüncü-dereceden alınganlığın bileşenleri cinsinden üçüncü-dereceden doğrusal olmayan polarizasyonu Denk. (2.33) ile tanımlayabiliriz.

$$P_i(\omega_0 + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \sum_{(mno)} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_0 + \omega_n + \omega_m, \omega_0, \omega_n, \omega_m) \times E_j(\omega_0) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \quad (2.33)$$

D dejenerasyon faktörünün Denk. (2.33) içerisine eklenmesi ile üçüncü-dereceden doğrusal olmayan polarizasyonu aşağıdaki şekilde verebiliriz.

$$P_i(\omega_0 + \omega_n + \omega_m) = \epsilon_0 D \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_0 + \omega_n + \omega_m, \omega_0, \omega_n, \omega_m) \times E_j(\omega_0) E_k(\omega_n) E_l(\omega_m) \quad (2.34)$$

Denk. (2.34)' de dejenerasyon faktörü $D; \omega_m, \omega_n$ ve ω_0 frekanslarının farklı permütasyon sayısını temsil eder. Burada en son durumu elde etmek için yine m, n ve o üzerinden toplam yapılabilir.

2.4. Klasik Anharmonik Osilatörün Çizgisel Olmayan Alınganlığı

Atomu harmonik bir osilatör olarak işleyen Lorentz modelinin, atomik buharların ve metalik olmayan katıların doğrusal optik özelliklerinin çok iyi bir açıklamasını sağladığı bilinmektedir. Bu bölümde, elektrona uygulanan geri çağırıcı kuvvetin etkisiyle doğrusal olmama olasılığını da göz önünde tutarak Lorentz modelini genişletiyoruz. Analizin detayları, ortamın inversiyon simetrisine sahip olup olmamasına bağlı olarak değişir. İlk olarak, merkez etrafında simetriye sahip olmayan ortam durumunu ele alalım. Böyle bir ortamın ikinci-dereceden optiksel doğrusal olmama durumuna yol açabileceği bulunur. Daha sonra, merkez etrafında simetriye sahip olan bir ortam durumunu ele aldığımızda ise ortaya çıkabilecek en düşük doğrusal olmayışın üçüncü-dereceden olabileceği sonucuna varılır. Anlatılan bu süreçlerde ortaya atılan işlemler, Owyong ve ark. (1971) tarafından ortaya koyulan sonuçlar ile benzerdir.

Burada klasik yaklaşım ile sunulan NLO modelinin birincil eksikliği, her bir atoma tek bir rezonans frekansı(ω_0) atfedilmesidir. NLO alınganlığın kuantum-mekanik teorisi ise her atomun birçok enerji öz değerine ve dolayısıyla birden fazla rezonans frekansına sahip olmasına izin verir. Mevcut klasik model sadece bir rezonans frekansına izin verdiğinden, doğrusal olmayan alınganlığın tüm rezonans durumlarını doğru bir şekilde tanımlayamaz. Ancak söz konusu bu klasik model, tüm optik frekansların, malzeme sisteminin en düşük elektronik rezonans frekansından önemli ölçüde daha küçük olduğu durumlar için iyi bir açıklama sağlar.

Merkez etrafında simetriye sahip olmayan bir ortamda, elektronun denge konumundan ayrılma miktarı x olmak üzere, hareket denklemi Denk. (2.35) ile verilir.

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2x + ax^2 = -eE(t)/m \quad (2.35)$$

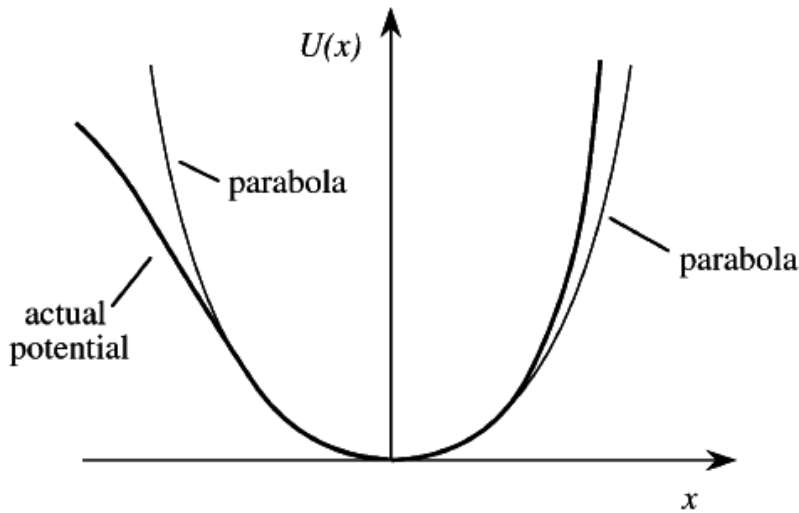
Denk. (2.35)' de uygulanan elektrik alanı $E(t)$, elektron yükü $-e$, sönüm kuvveti $2m\gamma\dot{x}$ ve geri çağırıcı kuvvet $m\omega_0^2x$ ile tanımlıdır. Burada yapılandırma kuvvetini, $F_{yapilandirma}$, Denk. (2.36) ile tanımlayalım.

$$F_{yapilandirma} = -m\omega_0^2x - max^2 \quad (2.36)$$

Denk. (2.36)' de a , anharmonik kuadratik katsayıdır. Geri çağırıcı kuvvet doğasında olan $F_{yapilandirma}$ 'yı x ' e göre Taylor serisine açıp, sistemin potansiyel enerji fonksiyonunu, $U(x)$, Denk. (2.37)' deki gibi yazabiliriz.

$$U(x) = - \int F_{yapilandirma} dx = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 + \frac{1}{3}max^3 \quad (2.37)$$

Burada, birinci terim, bir harmonik potansiyele ve ikinci terim, Şekil 2.6' da gösterildiği gibi, anharmonik düzeltme terimine karşılık gelir. Bu model, malzemelerdeki elektronların gerçek fiziksel durumuna karşılık gelir, çünkü atomik yapıdaki elektronun potansiyel enerji fonksiyonu da tam olarak parabolik değildir. Mevcut model, sadece merkez etrafında simetriye sahip olmayan ortamı tanımlayabilir. Burada, $U(x) = U(-x)$ simetrisine sahip olmalıdır. Malzemenin simetri özelliklerine ilişkin açık varsayımlar yapmadan doğrusal olmayan alınganlığın tensör doğası ele alınamayacaktır.



Şekil 2.6. Merkez etrafında simetrik olmayan bir ortam için potansiyel enerji fonksiyonu.

Denk. (2.35)' in bir çözümü elde edilecektir. Denk. (2.35)' deki elektrik alanı, Denk. (2.38) ile tanımlı olsun.

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (2.38)$$

Ancak, uygulanan alan yeterince zayıfsa, alan tarafından indüklenebilecek herhangi bir x yer değiştirme için doğrusal olmayan terim ax^2 , $\omega_0^2 x$ doğrusal teriminden çok daha küçük olacaktır. Bu şartlar altında, Denk. (2.35) bir pertürbasyon yöntemiyle çözülebilir. Kuantum mekaniğindeki Rayleigh Schrödinger pertürbasyon teorisine benzer bir prosedür kullanılacaktır. Eşitlikteki $E(t)$ 'yi $\lambda E(t)$ ile değiştiririz, burada λ sürekli olarak sıfır ile bir arasında değişen ve hesaplamamızın sonunda bir e eşit olacak bir parametredir. Genişleme parametresi λ , böylece pertürbasyon gücünü karakterize eder.

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + \omega_0^2 x + ax^2 = -\lambda E(t)/m \quad (2.39)$$

Denklem (2.39) için bir özel çözüm Denk. (2.40) ile verilebilir.

$$\ddot{x}^{(3)} + 2\gamma\dot{x}^{(3)} + \omega_0^2 x^{(3)} + 2ax^{(1)}x^2 = 0 \quad (2.40)$$

Denk. (2.40)'ın Denk. (2.39)'a bir çözüm olması için $\lambda, \lambda^2, \lambda^3$ vb. ile orantılı terimlerin her birinin denklemi ayrı ayrı sağlaması gerekir. Bu durumda aşağıdaki denklemler yazılabilir.

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} + a[x^{(1)}]^2 = 0 \quad (2.41a)$$

$$\ddot{x}^{(1)} + 2\gamma\dot{x}^{(1)} + \omega_0^2 x^{(1)} = -eE(t)/m \quad (2.41b)$$

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (2.41c)$$

Denk. (2.41a)' nin çözümü, en düşük dereceden katkı $x^{(1)}$ olup, geleneksel (yani doğrusal) Lorentz modelindeki denklem çözümüne karşılık gelmektedir. Bu çözüm aşağıdaki gibidir.

$$x^{(1)}(t) = x^{(1)}(\omega_1)e^{-i\omega_1 t} + x^{(2)}(\omega_2)e^{-i\omega_2 t} + c. c. \quad (2.42)$$

Denk. (2.42)' deki $x^{(1)}(\omega_j)$ genlikleri Denk. (2.43) ile verilmektedir.

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = -\frac{e}{m} \frac{E_j}{D(\omega_j)} \quad (2.43)$$

Denk. (2.43)' deki $D(\omega_j)$ karmaşık sayılar içermekte olup Denk. (2.44) ile tanımlıdır.

$$D(\omega_j) = \omega_0^2 - \omega_j^2 - 2i\omega_j\gamma \quad (2.44)$$

Denk. (2.41a) en düşük dereceden düzeltme terimi $x^{(2)}$, yi elde etmek için çözülebilir. $x^{(1)}(t)$ 'nin karesi $\pm 2\omega_1, \pm 2\omega_2, \pm(\omega_1 + \omega_2), \pm(\omega_1 - \omega_2)$ ve 0 frekanslarını içerir. Örneğin $2\omega_1$ frekansındaki tepkiyi belirlemek için, aşağıdaki denklemi çözmeliyiz.

$$\ddot{x}^{(2)} + 2\gamma\dot{x}^{(2)} + \omega_0^2 x^{(2)} = \frac{-a\left(\frac{eE_1}{m}\right)^2 e^{-2i\omega_1 t}}{D^2(\omega_1)} \quad (2.45)$$

Bu denklemin kararlı bir çözümü Denk. (2.46) ile verilmektedir.

$$x^{(2)}(t) = x^{(2)}(2\omega_1)e^{-i\omega_1 t} \quad (2.46)$$

Denk. (2.46)' nin Denk. (2.45)' de yerine yazılmasıyla Denk. (2.47) elde edilir.

$$\chi^{(2)}(2\omega_1) = \frac{-a(e/m)^2 E_1^2}{D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \quad (2.47)$$

Denk. (2.47), $D(\omega_j)$ fonksiyonunun Denk. (2.44) ile tanımlanan ifadesini bulundurmaktadır. Benzer şekilde, diğer frekanslardaki tepkilerin genlikleri aşağıdaki gibi bulunur.

$$\chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2^*}{D(\omega_1 - \omega_2)D(\omega_1)D(-\omega_2)} \quad (2.48a)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_2}{D(\omega_1 + \omega_2)D(\omega_1)D(\omega_2)} \quad (2.48b)$$

$$\chi^{(2)}(2\omega_2) = \frac{-a(e/m)^2 E_2^2}{D(2\omega_2)D^2(\omega_2)} \quad (2.48c)$$

$$\chi^{(2)}(0) = \frac{-2a(e/m)^2 E_1 E_1^*}{D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} + \frac{-2a(e/m)^2 E_2 E_2^*}{D(0)D(\omega_2)D(-\omega_2)} \quad (2.48d)$$

Yukarıdaki sonuçları doğrusal ($\chi^{(1)}$) ve doğrusal olmayan ($\chi^{(2)}$) alınganlıklar cinsinden ifade edelim. Doğrusal alınganlık, Denk. (2.49) içerisinde tanımlanmıştır.

$$P^{(1)}(\omega_j) = \epsilon_0 \chi^{(1)}(\omega_j) E(\omega_j) \quad (2.49)$$

Polarizasyona doğrusal katkı şu şekilde verilir.

$$P^{(1)}(\omega_j) = -Ne\chi^{(1)}(\omega_j) \quad (2.50)$$

Denk. (2.50)' de N atomik sayı yoğunluğudur. Denk. (2.42) ve (2.43) kullanılarak doğrusal alınganlık için aşağıdaki ifadeye ulaşırız.

$$\chi^{(1)}(\omega_j) = \frac{N(e^3/m)}{\epsilon_0 D(2\omega_j)} \quad (2.51)$$

Doğrusal olmayan alınganlıklar da benzer bir şekilde hesaplanır. Bu durumda, SHG' yi tanımlayan doğrusal olmayan alınganlık Denk. (2.52) içerisindeki gibi ifade edilebilir.

$$P^{(2)}(2\omega_1) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) E(\omega_1)^2 \quad (2.52)$$

Burada $P^{(2)}(2\omega_1)$, $2\omega_1$ frekansında salınan doğrusal olmayan polarizasyon bileşeninin genliğidir ve şu şekilde tanımlanır.

$$P^{(2)}(2\omega_1) = -Ne\chi^{(2)}(2\omega_1) \quad (2.53)$$

Denk. (2.52) ve (2.53)' ün Denk. (2.47) ile karşılaştırılmasından,

$$\chi^{(1)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{N(e^3/\epsilon_0 m^2)a}{\epsilon_0 D(2\omega_1)D^2(\omega_1)} \quad (2.54)$$

Denk. (2.51) kullanılarak, bu sonuç doğrusal alınganlıkların çarpımı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1) = \frac{\epsilon_0^2 ma}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(2\omega_1) [\chi^{(1)}(2\omega_1)]^2 \quad (2.55)$$

SFG' yi tanımlayan doğrusal olmayan alınganlık, benzer şekilde yukarıdaki ilişkilerden faydalanarak Denk. (2.56) ve (2.57) olarak elde edilir.

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = 2\epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2) \quad (2.56)$$

$$P^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = -N \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) \quad (2.57)$$

Bu denklemlerin (2.48b) ile karşılaştırılmasıyla, doğrusal olmayan alınganlığın, doğrusal alınganlıkların çarpımı olarak ifade edilebileceği görülmüştür:

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{N(e^3/\epsilon_0 m^2)a}{\epsilon_0 D(\omega_2 + \omega_1) D(\omega_1) D(\omega_2)} \quad (2.58)$$

$$\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2) = \frac{\epsilon_0^2 ma}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 + \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^1(\omega_2) \quad (2.59)$$

Denk. (2.54) ve (2.58) karşılaştırılarak ω_2 ' nin ω_1 ' e yaklaşması durumunda, $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2, \omega_1, \omega_2)$ 'in de $\chi^{(2)}(2\omega_1, \omega_1, \omega_1)$ 'ye yaklaştığı görülebilir. Diğer ikinci-dereceden süreçleri tanımlayan doğrusal olmayan alınganlıklar benzer bir şekilde elde edilecektir. Böylece DFG ve OR için, sırasıyla, Denk. (2.60) ve (2.61) bulunmuş olur.

$$\begin{aligned} \chi^{(2)}(\omega_1 - \omega_2, \omega_1, -\omega_2) &= \frac{N \left(\frac{e^3}{\epsilon_0 m^2} \right) a}{D(\omega_2 - \omega_1) D(\omega_1) D(-\omega_2)} \\ &= \frac{\epsilon_0^2 ma}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(\omega_1 - \omega_2) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^1(-\omega_2) \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned}
\chi^{(2)}(0, \omega_1, -\omega_1) &= \frac{N(e^3/m^2)a}{\epsilon_0 D(0)D(\omega_1)D(-\omega_1)} \\
&= \frac{\epsilon_0^2 ma}{N^2 e^3} \chi^{(1)}(0) \chi^{(1)}(\omega_1) \chi^{(1)}(-\omega_1)
\end{aligned} \tag{2.61}$$

2.5. Mikroskopik İkinci-Mertebe Çizgisel Olmayan Optiksel Tabiat

Lazer mükemmel bir ışık kaynağıdır ve bir lazer tarafından yayılan ışığın çok yüksek derecede kararlı yapısı vardır. Bir lazer ışınının ışığı, monokromatiktir ve bir malzeme üzerinde minimum nokta boyutuna odaklanabilir. Bu nedenle, odaklanmış bir lazer ışını birim alan başına yüksek bir güç sağlayabilir. Lazer ışığı, atomik veya moleküler sistemlerde geçiş üretmeye ve depolanan enerjiyi hafif olarak serbest bırakmaya neden olabilir. Bu ışık yayımı, yayılacak ışığın foton enerjisi ile ayrılan iki enerji seviyesi gerektirir. Bu nedenle elimizde, atom veya moleküler sistemdeki ışığı kontrol etme işlemi var demektir. Bir lazer ışınının elektromanyetik alanı bir atom veya molekül üzerine gönderildiğinde, optik olarak doğrusal olmayan alışılmadık ve ilginç özelliklerin çoğuna yol açan elektrik polarizasyonu oluşturabilir. Bir molekülde üretilen mikroskopik kutupluluk P ile ω frekansında uygulanan elektromanyetik dalganın elektrik alanı E arasındaki ilişki Denk. (2.62)' deki gibi yazılabilir.

$$\begin{aligned}
P_i(\omega_i) &= \sum_j a_{ij}(-\omega_1; \omega_2) E_j(\omega_2) + \\
&+ \sum_{jk} \beta_{ijk}(-\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) + \\
&+ \sum_{jkl} \gamma_{ijkl}(-\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_l(\omega_4) + \dots
\end{aligned} \tag{2.62}$$

Denk. (2.62)' de; $P_i(\omega_i)$ moleküler eksen boyunca ω_i lazer frekansında mikroskobik bir ortamda üretilen kutupluluğu, α çizgisel ya da dipol kutupluluğu, β birinci yüksek kutupluluğu ya da ikinci-mertebe yüksek kutupluluğu, γ ikinci yüksek kutupluluğu ya da üçüncü-mertebe yüksek kutupluluğu ve E_j j yöneliminde uygulanan elektrik alan bileşenini göstermektedir. Benzer şekilde, bir lazer ışınının yüksek elektromanyetik alanları altında üretilen makroskobik kutupluluk, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\begin{aligned}
 P_i(\omega_1) = & \sum_J \chi_{iJ}^{(1)}(-\omega_1, \omega_2) E_J(\omega_2) + \\
 & + \sum_{JK} \chi_{iJK}^{(2)}(-\omega_1, \omega_2, \omega_3) E_J(\omega_2) E_K(\omega_3) + \\
 & + \sum_{JKL} \chi_{iJKL}^{(3)}(-\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_J(\omega_2) E_K(\omega_3) E_L(\omega_4) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Burada $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ ve $\chi^{(3)}$, sırasıyla; birinci, ikinci ve üçüncü-mertebe NLO alınganlıklardır. Çift mertebeden tensörler merkez etrafında simetrik bir ortamda yok olurken, tek mertebeden tensörlerin simetri kısıtlamaları yoktur. Makroskobik ikinci-mertebeden NLO alınganlıklar, ilgili mikroskobik terimleri β ile aşağıdaki gibi ilişkilidir:

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N\beta_{ijk} f_i f_j f_k \tag{2.64}$$

Buradaki N moleküler sayı yoğunluğu ve f moleküller arası etkileşimler nedeniyle ortaya çıkan yerel alan faktörüdür. Teorik olarak β ' nın büyüklüğünü bilerek, bir moleküler sistem için karşılık gelen makroskobik ikinci-dereceden NLO katsayılarının genel bir eğilimi tahmin edilebilir. Organik moleküllerin β değerleri teorik olarak, *ab-initio* ve Pariser-Parr-Pople (PPP) yöntemi gibi çeşitli kuantum kimyasal yaklaşımlarla

hesaplanabilir. Zamana bağlı pertubasyon teorisinden türetilen kuantum mekaniksel formül aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\beta_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) = -\frac{e^3}{8\hbar^2} \sum_{\substack{n \neq g \\ n=n}} \sum_{\substack{n \neq g \\ n=n}} \left[\begin{aligned} & (r_{gn}^i, r_{n,n}^i r_{gn}^k + r_{gn}^k, r_{n,n}^i r_{gn}^j) x \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) \\ & + (r_{gn}^i, r_{n,n}^i r_{gn}^k + r_{gn}^k, r_{n,n}^i r_{gn}^j) x \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} + 2\omega)(\omega_{ng} + \omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} - 2\omega)(\omega_{ng} - \omega)} \right) \\ & + (r_{gn}^i, r_{n,n}^i r_{gn}^k + r_{gn}^k, r_{n,n}^i r_{gn}^j) x \left(\frac{1}{(\omega_{n'g} - \omega)(\omega_{ng} - 2\omega)} + \frac{1}{(\omega_{n'g} + \omega)(\omega_{ng} + 2\omega)} \right) \end{aligned} \right] \quad (2.65)$$

Denk. (2.65)' de r_{gn}^i ve $r_{n,n}^i$, sırasıyla, molekülün temel ve uyarılmış durumlar arasındaki dipol operatörünün i ninci matris elemanları, ω lazer frekansı, $\hbar\omega_{ng}$ temel seviyesinden uyarılmış duruma uyarılma enerjisine karşılık gelir. Toplam yönelimsel ortalama birinci yüksek kutupluluk şöyle yazılabilir:

$$\beta = \beta_{xxx} + \beta_{xyy} + \beta_{xzz} \quad (2.66)$$

SHG' de $\omega_1 = \omega_2 \equiv \omega_3$ için NLO katsayı d_{jk} aşağıdaki gibi ikinci-derece NLO alınganlık χ ile aşağıdaki gibi ilişkilidir:

$$d_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (2.67)$$

Denk. (2.67)' nin göz önüne alınmasıyla, elektrik polarizasyonu Denk. (2.68) ile ifade edilir.

$$P_i^{2\omega} = d_{ijk}((-2\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega)) \quad (2.68)$$

Yukarıdaki denklemde j ve k ' yi kartezyen koordinatlarla değiştirerek, aşağıdaki kısaltılmış formda düşünelim.

$$xx = 1, yy = 2, zz = 3$$

$$yz = zy = 4, xz = zx = 5, xy = yx = 6$$

Elde edilen d_{ij} üçüncü-mertebeden tensör bileşenleri, aşağıdaki gibi polarizasyon P ' yi oluşturmak için elektrik alanı E ile 3x6 matrisini oluştururlar:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_zE_y \\ 2E_zE_x \\ 2E_xE_y \end{pmatrix} \quad (2.69)$$

Denk. (2.69)' daki d_{ij} piezoelektrik tensör olarak isimlendirilir ve simetri kısıtlamalarına uyar. Bu nedenle de sadece birkaç bağımsız öğeye indirgenebilir. Merkez etrafında simetrik olmayan kristallerde uygulanabilen SHG tekniği için tensör $d_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega)$ olup, elektrik polarizasyonu söz konusu tensörü içerecek tarzda şu şekilde verilir:

$$P_i^{2\omega} = d_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) E_j^\omega E_k^\omega \quad (2.70)$$

d katsayısının j ve k indisleri, simetri sebebiyle, aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$d_{ijk}(-2\omega; \omega, \omega) = d_{ikj}(-2\omega; \omega, \omega) \quad (2.71)$$

j_k ve k_j indisleri aşağıdaki gibi kartezyen indislerle ve kısaltılmış halde verilebilir.

$$d_{xxx} = d_{11} \quad d_{xyy} = d_{12} \quad d_{xzz} = d_{13}$$

$$d_{xyz} = d_{xzy} = d_{14} \quad d_{xxz} = d_{zxx} = d_{15} \quad d_{xxy} = d_{xyx} = d_{16} \quad (2.72)$$

Örneğin, 42m nokta grubuna ait KDP kristali için d_{ij} tensörü şu şekilde yazılabilir:

$$d_{ij} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{bmatrix} \quad (2.73)$$

Bu durumda doğrusal olmayan polarizasyonun bileşenleri; $P_x = 2d_{14}E_zE_y$, $P_y = 2d_{14}E_zE_x$, $P_z = 2d_{36}E_xE_y$ olacaktır.

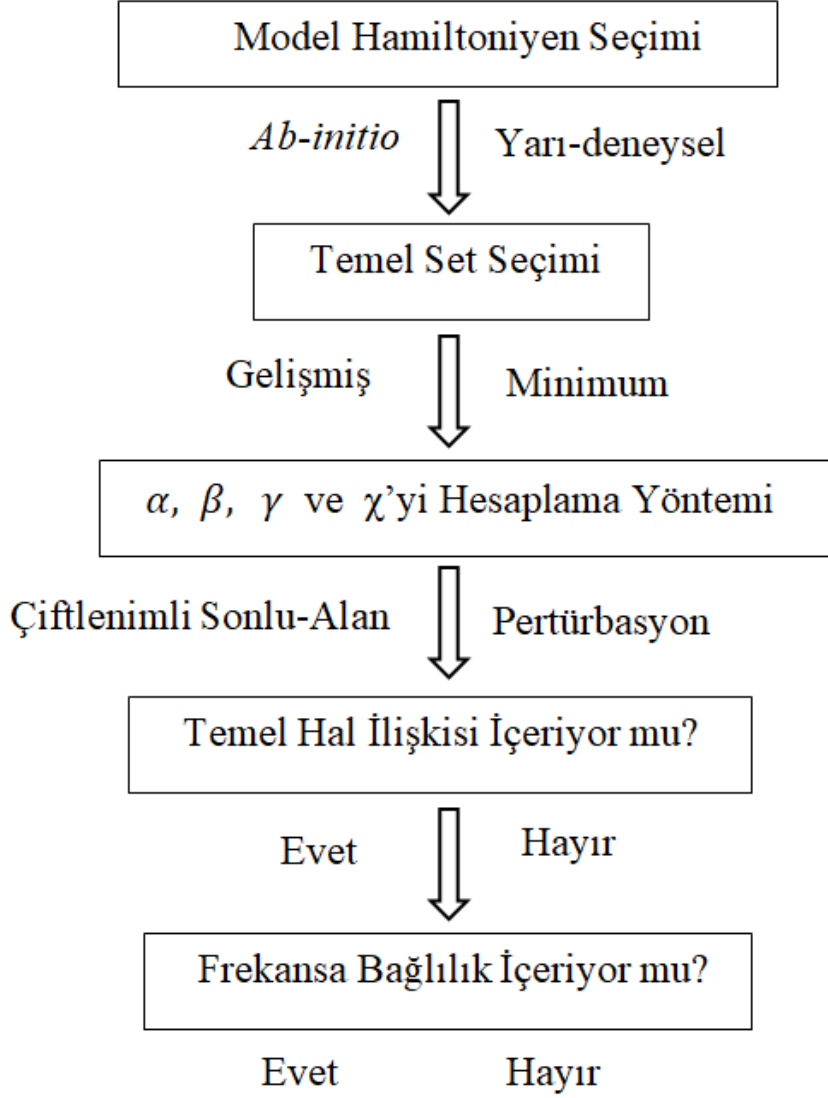
2.6.Çizgisel Kutupluluk, Elektrik Dipol Moment, İkinci ve Üçüncü-Mertebeden Yüksek Kutuplulukların Hesaplanmasında Kullanılan Metotlar

2.6.1.Çizgisel olmayan optiğin kuantum teorisi

NLO özellikleri hesaplarırken karşılaştığımız α , β , γ ve χ ifadelerini bulmak için, önce gelişmiş ve kullanışlı bir bilgisayar yöntemi tercih edilmeli ve daha sonra uygun model Hamiltoniyen belirlenmelidir. Sonra, en elverişli temel set ve metot ile Hamiltoniyen hesaplanmaya çalışılır. Bu yöntem kullanılarak, NLO ve doğrusal optik ile ilgili işlemler yapılabilecektir. Moleküler sistemlere ait NLO tepkilerin, kuantum-kimyasal yaklaşımlar ışığında değerlendirmeleri gerekebilir. Seçilecek metot yardımıyla, ikinci ile üçüncü-mertebeğe karşılık gelen NLO tepkiler ve çizgisel optikle ilişkili hesaplamalar yapılabilecektir. Şekil 2.7, NLO özelliklere ait hesaplamalarda kullanılan modelleri gösteren diyagramdır. Bu diyagram, çizgisel optik ile optiksel çizgisel olmayan tepkileri hesaplamak için kullanılabilir.

Yarı-deneysel ve *ab-initio* model Hamiltoniyen' ler, NLO tepkilerini hesaplarırken kullanılabilir. Bu modeller arasında *ab-initio* tekniği en çok tercih edilendir. Çünkü en doğru sonuçları üretebilmektedir. Yarı-deneysel yöntemlerse daha az tercih edilirler. *Ab-initio* yöntemlerinin avantajları olduğu kadar dezavantajları da

vardır. Dezavantajı, yarı-deneysel yöntemlere göre bir bilgisayarda hesaplama yaparken çok fazla zaman kaybına neden olmasıdır.



Şekil 2.7. Birinci yüksek kutupluluk, ikinci yüksek kutupluluk, dipol kutupluluk ile alınganlıkların bulunmasında kullanılabilir durumları gösteren diyagram

Yüksek lisans tezinde, hesaplama yöntemleri arasında yüksek polariteler (ikinci-mertebeden), doğrusal polariteler ve elektrik dipol momentleri elde etmek için *ab-initio* metodları kullanılmış olup, bu çalışmaların tez çalışmasında kullanımı hakkında bilgi verilecektir.

Yaygın olarak kullanılan *ab-initio* yazılım paket programları arasında; HONDO (Dupuis ve ark., 1976), GAMESS (Schmidt ve ark., 1993) ve Gaussian 03W sıklıkla

tercih edilmektedir. Bu paket programlarında çalışılacak temel fonksiyon seçimleri isteğe bağlıdır. Bu seçilen fonksiyonlar, atomik yapıları en doğru şekilde göstermek için optimize edilmektedir. Atomik yapıların oluşumundaki orbitaller, bu fonksiyonlarla tanımlanır. Ancak, bu NLO tepki hesaplamaları için yeterli değildir. Bu nedenle, daha yüksek mertebeden polariteleri hesaplariken, dispersiyon fonksiyonları ve polarizasyon içeren gelişmiş araçlar gereklidir.

Başlangıçta, molekülün NLO tepkisi içeren giriş geometrisini elektronik durumundan gelen verilerle karşılaştırarak iyileştirme yaparsak, NLO hesaplamalardaki çıkış değerlerinin doğruluğunu maksimuma çıkartabiliriz. Sonuç olarak, bu tepkilerin *ab-initio* değerleri, özuyumlu alan (self-consistent field) "SCF" seviyesinde uygun hale getirilmiş geometrik şekiller ve ileri düzey temel setler kullanılarak elde edilecektir.

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

β ve γ değerleri hesaplanırken, incelenen moleküllerin elektronik durumları araştırılır. Hamiltoniyen bu yapılara göre elde edilir. Bu model Hamiltoniyen' in seçiminden sonra β ve γ değerlerini bulmak için, serbest molekül incelemelerinde kullanılan pertürbasyon tekniği veya pertürbasyona Hamiltoniyen' in de dahil edildiği HF (Hartree-Fock) genel kullanım tipini ifade eden sonlu alan (finite-field) "FF" yöntemi tercih edilebilir (Kurtz ve ark., 1990).

Hamiltoniyen' de alanı bulunduran prosedürler genellikle FF veya "çiftlenimli metotlar" gibi çiftlenimli pertübe olmuş Hartree-Fock (coupled perturbed Hartree-Fock) "CPHF" yöntemleri olarak ifade edilir. Dipol polariteler, ikinci ve üçüncü-dereceden yüksek polariteler; elektrik alanlarına göre, sırasıyla, elektrik dipol momentlerinin bir, iki ve üçüncü türevleri alınarak elde edilirler (Kanis ve ark., 1994).

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right|_{E=0}, \quad \beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0}, \quad \gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{E=0} \quad (2.74)$$

Denk. (2.74)' de verilen türevlerin sayısal hesaplamaları FF yöntemi ile gerçekleştirilir. HF' nin tekli determinantından yüksek kutuplulukların belirlenmesi amacıyla CPHF analitik gradyentler kullanılır.

Frekanstan bağımsız olarak yapılan hesaplamalarda kullanılan TDHF yöntemi, CPHF tekniğine eşdeğerdir. *Ab-initio* çalışmalarında, temel duruma karşılık gelen enerji

ile toplam elektronik enerji arasındaki farkı gösteren korelasyon enerjileri elde etmek de çok önemlidir.

Optiksel çizgisel olmayışın tepkilerinin ortaya koyulması için üst veya alt sınırlar, HF seviyesinde basit varyasyon ilkeleri veremez. HF dalga fonksiyonlarındaki bu eksiklikleri ortadan kaldırırken, dalga fonksiyonları Slater determinantlarının doğrusal kombinasyonları cinsinden yazılabilir. Bu, konfigürasyon etkileşimi (configuration interaction) "CI" olarak bilinmektedir.

Ek olarak, enerji ve elektronlar arasındaki ilişkiyi gösteren (Møller-Plesset)“MP” pertürbasyon tekniğini kullanabiliriz (Hehre ve ark., 1986; Møller ve Plesset, 1934). Bu pertürbasyon ilişkisi; SCF’ nin temel durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonlarına eklediğimiz uyarımlarla ilgili olarak iki, üç ve dördüncü-mertebeye karşılık gelen pertürbasyonlar olarak tanımlanabilir. Bu pertürbasyonlar arasında, ikinci-mertebe olanı, yüksek polarite hesaplamalarındaki elektron korelasyonlarının yaklaşık %90’ ını başarıyla sağlayabilmektedir (Hammond ve Rice, 1992; Sekino ve Bartlett, 1992).

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

Organik ve organometalik bileşiklerin doğrusal optikleri, birinci ve ikinci yüksek polarite NLO özellikleri, moleküler yapılar arasındaki çeşitli etkileşimlerin sonucunda oluşur. Elektron alıcı-verici substituentlere sahip organik bileşiklerin, bu zıt yapıları iki grup arasındaki yük transferleri nedeniyle büyük mertebeden NLO tepkilerine neden olması beklenmektedir (Nalwa ve ark., 1997). Merkez etrafında simetrik olmayan organik moleküller, çift mertebeden polarite değerleri gösterebilir. Alıcı ve verici substituent içeren π -konjuge bileşikler, merkezi simetrilere sahip olduklarında SHG aktiviteleri taşımazlar. En iyi bilinen konjuge yapıları; Stilben, Bifenil, Toluen, Benzen, Azobenzen ve Benziliden formundadır. π -konjuge yapılara bağlı elektron alıcı ve verici gruplarını aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz.

Alıcılar: CN, CHO, NO, NO₂, COR, SSI, CF₃, SO₂R, CONHR, COOH, COO⁻,

CONH₂, COCF₃, CONR₂, SO₂CH₃, SO₂C₃F₇, SO₂NH₂ (R: Alkil grup)

Vericiler: F, OH, Cl, Br, I, OR, SH, NH₂, SR, N₂H₃, CH₃, NHR, NHCH₃, OCH₃,

SCH₃, NHCOCH₃, COOCH₃, C(CH₃)₃, OC₆H₅, N(CH₃)₂ (R: Alkil grup)

Organik bileşikler arasında, Schiff bazlarına ait ligandların farklı alıcı ve verici grupları içerdiklerinde çeşitli elektro-kimyasal reaksiyonlara neden olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, Schiff bazlarına ait ligandların çoğu NLO özellikler verir (Nicoud ve Twieg, 1987; Jalali-Heravi ve ark., 1999; Jalali-Heravi ve ark., 2000). Metal-organik yapıların sentezlenmesine olan ilgi, elektro-optiksel modülatörler ile enerji çiftlenim durumlarının elde edilmesi sebebiyle artmıştır (Nalwa, 1991; Whittall ve ark., 1998; Le Bozec ve Renouard, 2000; Di Bella, 2001; Lacroix, 2001). Metal atomları ve ligand yapıları arasındaki elektron yoğunluğu transferleri nedeniyle, bazı Schiff bazı metal yapılarının da büyük değerli yüksek polariteler göstermesi düşünülebilir.

Yük transfer etkileşim özelliklerini bulmak için çok güçlü bir elektron vericisi olarak kabul edilen tetratiafulvalen (TTF) bileşiğine, birçok farklı elektron alıcısı ile elektron verici özellikte dyadlar veya triadlar bağlanır (Giacalone ve ark., 2004). TTF temeli içeren yapılar da birçok kez incelenmiştir (Sahraoui ve ark., 1998; Sahraoui ve ark., 2000; Fuks-Janczarek ve ark., 2005). π -elektron yapılarına sahip TTF serilerinin, yüksek elektron verici özellikleri nedeniyle farklı NLO tabiatlar vermesi beklenmektedir.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

3.1. 4-Brombenzaldehyt-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehyt-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehyt-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehyt-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehyt-3-flor-anilin (5) Bileşiklerinin Çizgisel Olmayan Optiksel Hesaplamaları

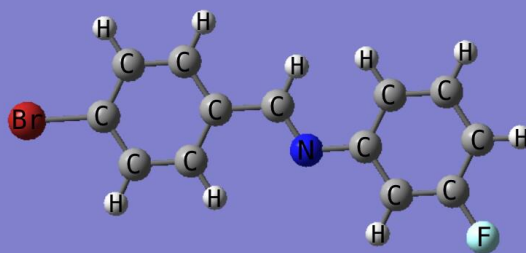
Organik NLO yapıların temel tasarımı, elektronik yük dağılımına ait olan π orbital delokalizasyonunun üst üste binme etkisi sebebiyle π -bağ sıralanışında meydana getirilir. π -bağ dizisinin sonuna verimli elektron donör ve akseptör substituentleri eklemek, asimetric bir elektron dağılımına yol açabilir ve bu da NLO davranışını ortaya çıkarır (Frazier ve ark., 1987; Zhang ve ark., 1994; Marcy ve ark.,1995). Organik bileşiklerin ikinci-dereceden NLO özellikleri, inorganik malzemelerden daha verimli oldukları için geniş çapta araştırılmaktadır (Burzynski ve ark., 1996; Marder ve ark., 1997). NLO özelliklerine sahip donörler ve akseptörler içeren birçok delokalize π elektron sistem olmasına rağmen, bunların çok azı optik dalga kılavuzları ve SHG gibi verimli uygulamalarda kullanılabilir (Prabhu ve ark.,

2001). UV bölgesinde iyi bir optik iletim taşımak, NLO kristalinde özellikle tercih edilmelidir. Doğrusal optik ve ikinci-dereceden NLO etkilere ek olarak, üçüncü-dereceden optiksel doğrusal olmayışa ilgi de önemli ölçüde artmıştır. Üçüncü-dereceden NLO süreçler, THG ve OR gibi önemli uygulamalara sahiptir (Shirk ve ark., 1993; Bhardwaj ve ark., 2001). Deneysel olarak belirlenen momentler (dipol ile kuadrupol) ve yüksek polariteler, yüksek-mertebeden korelasyonlar ve doğru temel setler kullanılarak *ab-initio* hesaplamalarıyla da bulunabilir (Maroulis, 1998).

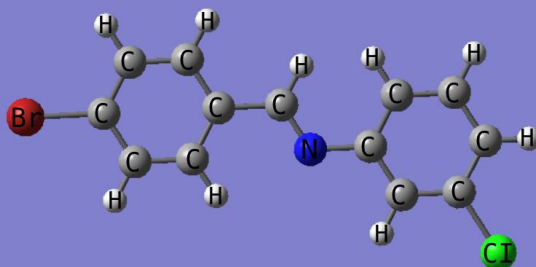
Makrosiklik moleküllerden, metal iyon seçimini düzenlemek için yaygın olarak faydalanılmaktadır (Izatt ve ark., 1995; Lehn, 1995). Alkali veya alkali toprak metal iyonları içeren uygun yapıları tasarlamak için önemli olan anahtar durum, katyonun uzantısı ile makrosaykıl tarafından türetilen kavite arasındaki uyumu ortaya koymaktır (Izatt ve ark., 1995; Lehn, 1995).

Oldukça küçük makrosiklik kaviteye sahip 12 üyeli bir ligand örneğinde makrosaykıl, metal iyonuna yakın bölgelere yerleşme eğilimindedir (Curtis, 1979; Boeyens ve Dobson, 1987; Bianchi ve ark., 1991).

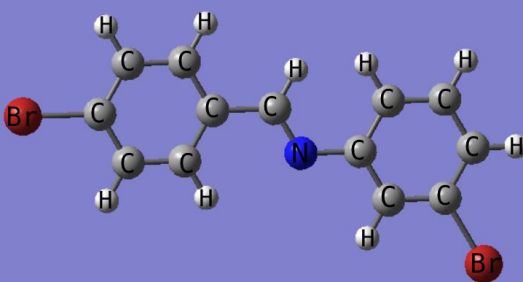
Halojenik gruplar taşıyan materyaller de ümit verici NLO davranışlar göstermektedirler. Bu nedenle, tez çalışmasında tasarladığımız Şekil 3.1' deki halojenik gruplar içeren bir seri organik bileşiğin çok ilginç lineer ve ikinci-mertebeden NLO özellikler vermesi beklenmektedir (Ünallı ve Karakas., 2020). Malzemelerin NLO doğası, teorik yöntemlerle hızlı ve uygun maliyetli bir şekilde bulunabilmektedir. Yüksek lisans tezinde amacımız, Şekil 3.1' de optimize yapı şekillenimleri gösterilen 1-5' in elektrik dipol moment, statik dipol kutupluluk ile ikinci-mertebe yüksek kutupluluk değerlerini elde etmektir. Bu çalışmada moleküllerin çizgisel optik (μ, α) ve ikinci-mertebe NLO (β) değerlerini bulmak için FF yaklaşımı kullanılmıştır. İncelenen moleküllerin doğrusal optik ve kuadratik NLO yanıtlarının teorik hesaplamaları, verimli yeni halojenik grupların planlanması için uygun veriler sağlayabilecektir. Moleküler orbital hesaplamalar ile çalışılan bileşiklerin mikroskobik ikinci-mertebe çizgisel olmayan optik davranışlarını ifade eden sıfırdan farklı yüksek kutupluluklara sahip oldukları belirlenmiş olacaktır.



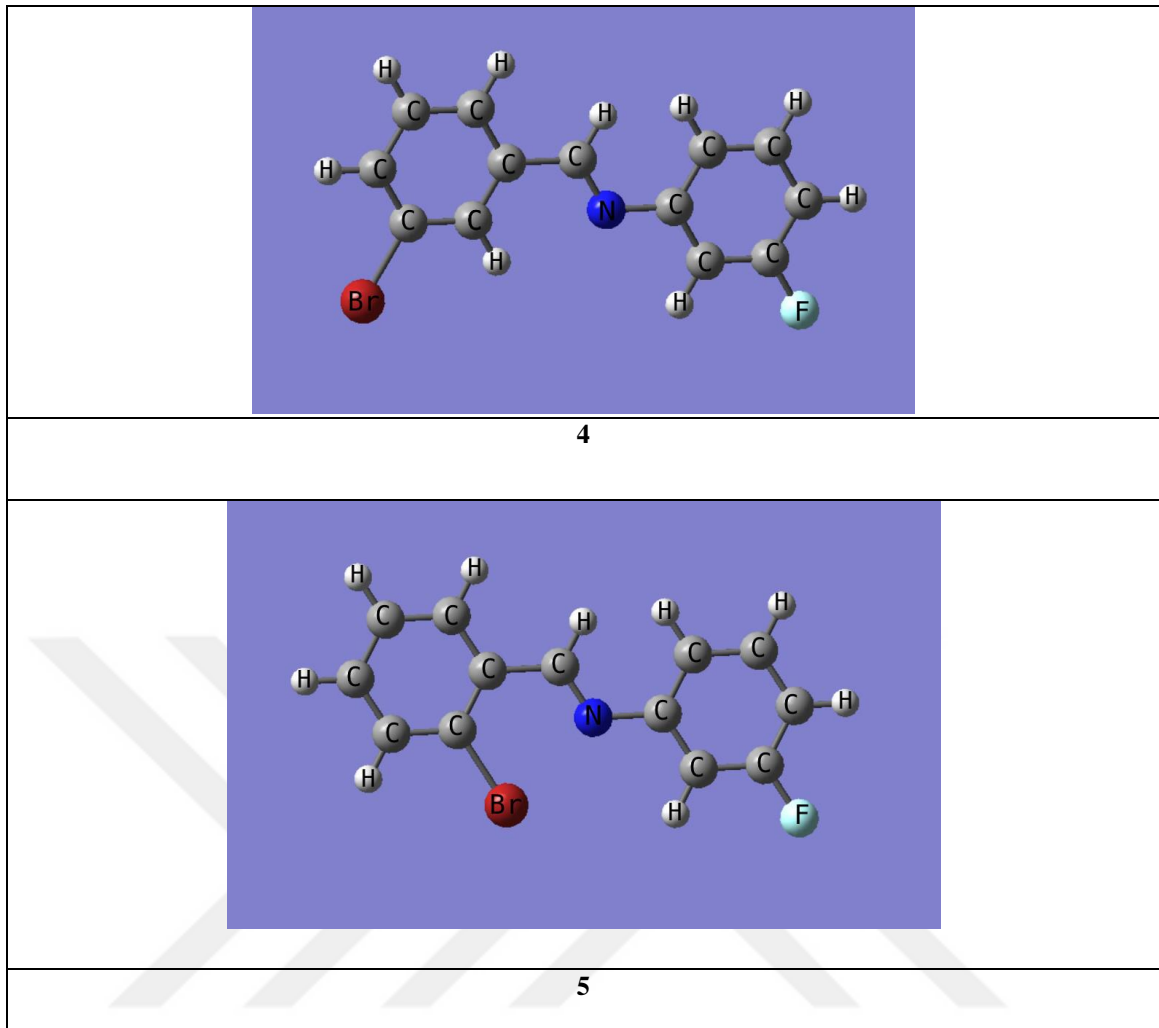
1



2



3



Şekil 3.1. 1-5 bileşiklerinin optimize moleküler modelleri

3.1.1. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) bileşiklerine ait elektriksel dipol momentler, statik çizgisel kutupluluklar ile ikinci-mertebeden yüksek kutuplulukların hesaplanması

Tez çalışmasında bilgisayarda hesaplanan tepki özellikleri; elektrik dipol momentler ve statik dipol polarite ile birinci yüksek polarite tensörlerinin bulunmasını içermektedir. Bu tezde öncelikle, **1-5** moleküllerine ait geometri optimizasyon hesaplamaları yapılmıştır. Geometri optimizasyonlarından sonra elektrik dipol momentler, dipersiyona bağlılık taşımayan dipol polariteler ve birinci yüksek polariteler elde edilmiştir. Sonlu alan (FF) yönteminden; μ , statik α ve β değerlerinin hesaplanmasında faydalanılmıştır (Kurtz ark., 1990). FF tekniği, yüksek polarite değerlerinin hesaplanmasında başarılı bir yaklaşım sergilemektedir (Cohen ve Roothaan, 1965). Bu tez çalışmasında polarite ve yüksek polarite değerlerini elde etmek için kullanılan 6-31G(d) polarizasyon fonksiyonlarını içeren set, oldukça tatmin edici kabul edilir. Bu temel set ile yaklaşık Hartee-Fock standardlı moleküler yapılar oluşturabilmek beklenmektedir. GAUSSIAN03W programı aracılığıyla FF / 6-31G(d) seviyesinde; geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiş ve μ , statik α ile β değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.1' deki halojenik moleküler modellerinin tasarlanmasında, GAUSSIAN03W (Frisch ve ark., 2004) paket programının GaussView (Dennington ve ark., 2009) arayüz programı kullanılmıştır. Bu çalışmada ortalama yönelimsel (izotropik) dipol kutupluluk $\langle \alpha \rangle$ ve β_{tot} (toplam birinci statik yüksek kutupluluk) Denk. (3.1) ve Denk. (3.2) aracılığıyla bulunmuştur (Bogaard ve Orr, 1975; Thanthiriwatte ve Nalin de Silva, 2002; Kanchana ve ark., 2002).

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

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

4. HESAPLAMA SONUÇLARI VE ÖNERİLER

Etkin NLO doğası içeren moleküler yapıların sentezi, NLO sürecinde yapılan çalışmaların en önemli amaçlarından biridir. Önceden yapılacak teorik hesaplamalar, deneysel çalışmalar esnasında karşılaşılabilecek olumlu veya olumsuz durumları tahmin etmede fayda sağlarlar.

Yüksek değerli dipol momentler, büyük değerlere sahip β_{tot} sonuçlarına sebep olabilmektedir (Lukas ve ark., 2003). Literatürde, alıcı ve verici yan gruplar taşıyan çeşitli organik materyallerin elektrik dipol momentleri ile ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk değerleri arası ilişkiler ortaya koyulmuştur (Carter ve Zyss, 1987; Chemla ve Zyss, 1987; Prasad ve Williams, 1991) . Karakas ve ark. (2008; 2010), sıfır olmayan elektrik dipol momentlerin, yüksek kutuplulukların sıfır olmayan sonuçlarına neden olacağını göstermiştir.

4.1. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) Bileşiklerinin *Ab-initio* Hesaplama Sonuçları

Bu yüksek lisans tezinde, 1-5 bileşiklerine ait elektrik dipol moment sonuçları Çizelge 4.3.1a'da gösterilmiştir. Çalışılan 1-5 bileşikleri için *ab-initio* hesaplanan bileşke elektrik dipol moment μ büyüklüklerinin $\mu_{(4)} > \mu_{(5)} > \mu_{(2)} > \mu_{(1)} > \mu_{(3)}$ sıralamasında bir azalışa sahip olduğu bulunmuştur.

Çizelge 4.3.1b'de araştırılan moleküllerin statik dipol kutupluluklarının bazı hesaplanan değerleri listelenmektedir. 1-5 için ortalama yönelimsel (izotropik) dipol kutupluluk $\langle \alpha \rangle$ değerleri, $\langle \alpha \rangle_{(3)} > \langle \alpha \rangle_{(2)} > \langle \alpha \rangle_{(1)} > \langle \alpha \rangle_{(4)} > \langle \alpha \rangle_{(5)}$ sıralamasına sahip bir azalış ortaya çıkartmıştır.

1-5 için ikinci-mertebe dispersiyondan bağımsız yüksek kutuplulukların bir takım hesaplanan büyüklükleri Çizelge 4.3.1c'de verilmiştir. İncelenen 1-5 molekülleri, toplam birinci statik yüksek kutupluluk β_{tot} değerleri için $\beta_{tot(2)} \geq \beta_{tot(1)} > \beta_{tot(3)} > \beta_{tot(5)} > \beta_{tot(4)}$ sıralamasında azalış göstermiştir.

Elektronegatiflikler materyallerin NLO özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir ölçek teşkil etmektedir. Halojen serileri boyunca, atom hacmi kabuk sayısı eklendikçe artmaktadır. Aynı zamanda, bağ içerisindeki elektronları çekmek için atomlar içerisinde bir azalış ortaya çıkar. Halojenik grupların elektronegatifliği $-F$, $-Cl$, $-Br$ sıralamasında azalır ve bu durum nitrojen orbitali üzerinde değişen elektron yoğunluklarının değişmesine neden olur.

Aynı konumda (meta) farklı halojen substituentler içeren ($-F$, $-Cl$, $-Br$) **1**, **2** ve **3** bileşikleri durumunda; en büyük elektronegatifliğe sahip $-Br$ içeren **3** bileşiği, $-F$ ve $-Cl$ içeren **1** ve **2** bileşiklerinden daha küçük μ ve β_{tot} değerlerine sahip olarak bulunmuştur. Ayrıca β_{tot} değerinin; aynı halojen substituentler ($-F$ ve $-Br$) içeren **4** ve **5** bileşikleri için $-Br$ substituent orto konumundayken (bileşik **5**) meta konumunda (bileşik **4**) bulunduğundan daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Substituent konumlarının değiştiği **4** ($-Br$ meta konumunda) ve **5** ($-Br$ orto konumunda) bileşiklerinde çizgisel optiksel tepkiler olan μ ve $\langle\alpha\rangle$ değerlerinin ise $-Br$ substituent orto konumundayken (bileşik **5**) meta konumundakine (bileşik **4**) göre azalışa sahip olacağı elde edilmiştir.

4.2. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) Bileşiklerinin Hesaplama Sonuçları Üzerine Tartışma ve Öneriler

Yüksek değerlere sahip olan dipol momentler, çoğunlukla, daha yüksek β_{tot} değerlerine sebep olabilmektedirler. Bu nedenle, tez çalışmasında **1-5** molekülleri için hesaplanan μ ve β_{tot} değerleri arasında çok güçlü bir ilişki bulunmaktadır. Çalışılan bileşiklerin Çizelge 4.3.1a'deki μ değerleri Çizelge 4.3.1c'deki β_{tot} büyüklüklerinin azalma ve artmasından sorumludur.

Yüksek lisans tezinde incelenen bileşiklerin hesaplama sonuçları birbirleriyle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. **1-5**' in dispersiyondan bağımsız dipol kutupluluk, ikinci-mertebe yüksek kutupluluk ile elektrik dipol moment tepkilerini tanımlamak

üzere FF metodu kullanılmıştır. Tasarlanan moleküllerin; sıfırdan farklı yüksek kutupluluk tensör bileşenlerini vererek mikroskobik kuadratik ve optiksel çizgisel olmayışlara sahip oldukları ortaya çıkartılmıştır. Ayrıca bu tez çalışmasında, tasarlanan moleküllerin taşıdığı çeşitli halojenik substituentler ile aynı substituentlerin farklı konumlarda bulunmasının $\mu, \langle \alpha \rangle$ ve β_{tot} değerleri üzerindeki etkileri de aydınlatılmıştır. Bu tartışmaların sonucunda ortaya koyulmuştur ki; substituent durumlarının değiştirildiği **1**, **2** ve **3** bileşiklerinde en yüksek elektronegatif grup olan –Br’ un bulunduğu bileşiğin μ ve β_{tot} değerlerini düşürdüğü bulunmuştur. Aynı substituentin farklı konumlarda etkisinin tartışılabilirdiği **4** ve **5** moleküllerinde ise çizgisel optikle ilişkili μ ve $\langle \alpha \rangle$ değerlerinin, halojen substituentin meta konumundayken daha yüksek olacağı görülmektedir. Bu Yüksek lisans tez çalışmasında elde edilen sonuçlardan önerilebilir ki; moleküllere bağlanan substituentlerin elektron verici /alıcı karaktere sahip olup olmamaları ve molekül içerisindeki konumları moleküllerin çizgisel optiksel ve NLO tepkileriyle ilişkilendirilebilmektedir. Bu sebeple, özellikle güçlü NLO tabiat gösterebilecek materyallerin tasarlanması ve sonrasında da deneysel çalışmalar için sentezlenmesinde, moleküler yapılarla bağlanabilecek uygun özellikte substituent yapılar tercih edilmelidir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, çalışılan yapılarla ilgili hesaplamaları gerçekleştirilen moleküllerin teorik hesaplama sonuçları 32’ nci Ulusal Kimya Kongresi 2020 (32nd national chemistry congress 2020)’ nde tebliğ olarak sunulmuştur (Ünallı ve Karakas, 2020).

4.3. *Ab-initio* Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler

4.3.1. 4-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (1), 4-Brombenzaldehit-3-klor-anilin (2), 4-Brombenzaldehit-3-brom-anilin (3), 3-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (4), 2-Brombenzaldehit-3-flor-anilin (5) bileşiklerinin *ab-initio* hesaplama sonuçlarını gösteren çizelgeler

Çizelge 4.3.1a. 1-5 molekülleri için *ab-initio* hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol momentler (μ)

Molekül	μ_x	μ_y	μ_z	μ
1	3.161	1.638	0.089	3.562
2	-3.442	1.464	0.095	3.742
3	-3.068	-0.457	0.096	3.103
4	-4.712	0.745	0.089	4.771
5	-4.392	-0.673	0.089	4.444

Çizelge 4.3.1b. 1-5 molekülleri için *ab-initio* hesaplanan bazı seçilen statik $\alpha(0;0)$ bileşenleri ile $\langle\alpha\rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değerleri

Molekül	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle\alpha\rangle$
1	213.379	35.112	192.659	21.792
2	216.310	37.486	221.024	23.455
3	217.023	37.967	231.854	24.049
4	210.770	35.084	185.221	21.295
5	184.986	35.049	200.577	20.778

Çizelge 4.3.1c. 1-5 molekülleri için *ab-initio* hesaplanan bazı seçilen statik $\beta(0;0,0)$ bileşenleri ile $\beta_{tot}(0;0,0)$ ($\times 10^{-30}$ esu) değerleri

Molekül	β_{xxx}	$\beta_{.xy}$	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
1	-449.979	0.775	0	275.235	-0.330	-8.357	0.268	-67.444	5.419
2	-489.554	-0.067	0	275.160	0.031	-9.112	0.050	-116.643	5.601
3	-464.469	1.924	0	252.767	-1.148	-9.876	-0.388	-125.705	5.246
4	-291.883	0.075	0	49.479	-0.045	-7.605	-0.593	-200.775	2.912
5	-183.723	0.010	0	46.783	0.365	-6.808	-0.388	-251.436	3.051

KAYNAKLAR

- Benning, R., 1995, Spectroscopy for surface science, *Journal of Material Chemistry*, 5, 365-378.
- Bhardwaj, A., Hedekvist, P.O., Vahala, K., 2001, All-optical logic circuits based on polarization properties of nondegenerate four-wave mixing, *Journal of the Optical Society of America B*, 18.
- Bianchi, A., M. Micheloni ve P. Paoletti, 1991, Thermodynamic aspects of the polyazacycloalkane complexes with cations and anions, *Coordination Chemistry Reviews*, 110 (1), 17-113.
- Bogaard, M. ve Orr, B., 1975, International review of science, physical chemistry, In: Molecular structure and properties, Eds: Butterworths London, p. 149.
- Bogaard, M.P. ve Orr, B.J., 1975, A.D. Buckingham (Ed.), MTP International Review of Science, *Butterworths*, London, p. 149.
- Burland, D. M., 1994, Optical Nonlinearities in Chemistry - Introduction, *Chemical Reviews*, 94 (1), 1-2.
- Burzynski, R., Casstevens, M.K., Zhang, Y. ve Ghosal, S., 1996, Novel optical composites: second-order nonlinear optical and polymeric photorefractive materials for optical information storage and processing applications, *Optical Engineering*, 35.
- Boeyens, J.C.A. ve Dobson, S.M., 1987, Stereochemical and Stereophysical Behaviour of Macrocycles, *Elsevier Science*, Amsterdam, p. 1-102.
- Byer, R., Harris, S., 1968, Power and bandwidth of spontaneous parametric emission, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 4(5), 353.
- Carter, G. M. ve Zyss, J., 1987, Introduction, *Journal of the Optical Society of America B*, 4 (6), 1018-1024.
- Chemla, D. ve Zyss, J., 1987, Nonlinear Optical Properties of organic molecules and crystals, *Academic press. New York*, 23-187.
- Cohen, H. D. ve Roothaan, C. C. J., 1965, Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems, *J. Chem. Phys.*, 43, 34-39.
- Curtis, N. F., 1979, Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds, Plenum Press, p. 219-334.
- Dalton, L. R., Harper, A. W., Ghosn, R., Steier, W. H., Ziari, M., Fetterman, H., Shi, Y., Mustacich, R., Jen, A.-Y. ve Shea, K. J., 1995, Synthesis and processing of improved organic second-order nonlinear optical materials for applications in photonics, *Chemistry of Materials*, 7 (6), 1060-1081.

- Davydov, B. L., L.D., D., Dunina, V. V., Zhabotinski, M. E., Zolin, V. K., Kreneva, L. G. ve Samokhina, M. A., 1970, Connection between charge transfer and laser second harmonic generation, *JEPT Lett*, 12 (16).
- Dennington, R., Keith, T. ve Millam, J., GaussView, Version 5.0.9 (Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009).
- Di Bella, S., 2001, Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes, *Chemical Society Reviews*, 30 (6), 355-366.
- Dupuis, M., Rys, J. K. ve ng, H. F., 1976, Evaluation of molecular integrals over Gaussian basis functions, *The Journal of Chemical Physics*, 65 (1), 111-116.
- Essaidi, Z., Nizioł, J., Sahroui, B., *Optical Materials* 2011, 33, 1387.
- Frazier, C.C., Cockerham, M.P., Chauchard, E.A., Lee, C.E., 1987, Second-harmonic generation in aromatic organic compounds, *Journal of the Optical Society of America B*, 4.
- Franken, P.A., Hill, A.E., Peters, C.W., Weinreich, G., *Physical Review Letters*, 1961, 7, 118-119.
- Frisch, M., Trucks, G., Schlegel, H., Scuseria, G., Robb, M., Cheeseman, J., Montgomery, J., Vreven, T., Kudin, K., Burant, J., Milliam, J. M. ve Iyengar, S. S., T., J., Barone, V., Mennucci, B., Cossi, M., Scalmani, G., Rega, N., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Hada, M., Ehara, M., 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., P., C., Ochterski, J. W., Ayala, P. Y., Morokuma, K., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Zakrzewski, V. G., Dapprich, S., Daniels, A. D., Strain, M. C., Farkas, O., Malick, D. K., Rabuck, A. D., Raghavachari, K., Foresman, J. B., Ortiz, J. B., Cui, Q., Baboul, A. G., Clifford, S., Cioslowski, J., Stefanov, B. B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P., Komaromi, I., Martin, R. L., Fox, D. J., Keith, T., Al-Laham, M. A., Peng, C. Y., Nanayakkara, A., Gill, M. W., C., M., Johnson, B., Chen, W., Wong, M. W., Gonzalez, C., ve Pople, J. A., 2004, GAUSSIAN 03W. Gaussian 03, Revision E. 01. Gaussian, Inc., Wallingford CT., 2004, Gaussian 03, Revision E. 01 2004 (Gaussian, Inc.: Wallingford, CT).
- Fuks-Janczarek, I., Luc, J., Sahraoui, B., Dumur, F., Hudhomme, P., Berdowski, J. ve Kityk, I. V., 2005, Third-Order Nonlinear Optical Figure of Merits for Conjugated TTF-Quinone Molecules, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (20), 10179-10183.
- Giacalone, F., Segura, J.L., Martín, N., Guldi, D. M., 2004, Photophysics And Photovoltaic Devices Of π -Extended Tetrathiafulvalene-Fullerene Dyad, *Journal of the American Chemical Society*, 126, 5340.
- Hammond, B. L. ve Rice, J. E., 1992, *Ab-initio* determination of the nonlinear optical properties of HCl, *The Journal of Physical Chemistry*, 97 (2), 1138-1143.

- Harris, S., McDuff, O., 1967, Nonlinear theory of the internally loss-modulated laser, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 3(3), 101-111
- Hehre, W., Radom, L., Schleyer, P. v. R. ve Pople, J., 1986, *Ab initio* molecular orbital theory 38.
- Illiopoulos, K., Czaplicki, R., El Quazzani, H., Balandier, J. Y., Chas, M., Goeb, S., Salle, M., Gindre, D., ve Sahraoui, B., 2010, Physical origin of the third order nonlinear optical response of orthogonal pyrrolo-tetrathiafulvalene derivatives, *Applied Physics Letters*, 97 (10), 101-104.
- Izatt, R. M., Pawlak, K., Bradshaw, J. S. ve Bruening, R. L., 1995, Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules, *Chem. Rev.*, 95, 2529-2586.
- Jalali-Heravi, M., Khandar, A. A. ve Sheikshoae, I., 1999, A theoretical investigation of the structure, electronic properties and second-order nonlinearity of some azo Schiff base ligands and their monoanions, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 55 (12), 2537-2544.
- Jalali-Heravi, M., Khandar, A. A. ve Sheikshoae, I., 2000, Characterisation and theoretical investigation of the electronic properties and second-order nonlinearity of some three dentate salicylaldiminato Schiff base ligands, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 56 (8), 1575-1581.
- Kanchana, S., Thanthiriwate, K.M. ve Nalin de Silva, 2002, Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives—*ab initio* quantum chemical calculations, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 617 (1-3), 169-175.
- Kanis, D. R., Ratner, M. A. ve Marks, T. J., 1994, Design and construction of molecular assemblies with large second-order optical nonlinearities. Quantum chemical aspects, *Chemical Reviews*, 94 (1), 195-242.
- Karakas, A., Elmali, A., Ünver, H. ve Svoboda, I., 2004, Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldimine-based ligands, *Journal of Molecular Structure*, 702 (1), 103-110.
- Karakas, A., Donmez, E., Kara, H. ve Elmali, A., 2007, Synthesis, crystal structure, spectroscopic studies and *Ab-initio* calculations on third-order optical nonlinearity of a five-coordinate chloroiron (III) complex, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 16 (03), 329-341.
- Karakas, A., Ünver, H. ve Elmali, A., 2008, Synthesis, structure, linear and third-order nonlinear optical behavior of N-(3-hydroxybenzalidene)4-bromoaniline, *Journal of Molecular Structure*, 877 (1), 152-157.
- Karakas, A. ve Ünver, H., 2010, Third-order nonlinear optical properties and structures of (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-2,6-dimethylaniline and (E)-N-(4-nitrobenzylidene)-2,3-dimethylaniline, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 75 (5), 1492-1496.

- Kurtz, H. A., Stewart, J. J. P. ve Dieter, K. M., 1990, Calculation of the Nonlinear Optical-Properties of Molecules, *Journal of Computational Chemistry*, 11 (1), 82-87.
- Lacroix, P. G., 2001, Second-order optical nonlinearities in coordination chemistry: The case of bis(salicylaldiminato)metal Schiff base complexes, *European Journal of Inorganic Chemistry* (2), 339-348.
- Le Bozec, H. v. ve Renouard, T., 2000, Dipolar and Non-Dipolar Pyridin and Bipyridine metal complexes for nonlinear optics, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000 (2), 229-239.
- Lehn, J.-M., 1995, VCH
- Marcy, H.O., Rosker, M.J., Warren, L.F., Cunningham, P.H., Thomas, C.A., DeLoach, L.A., Velsko, S.P., Ebbers, C.A., Liao, J.-H., ve Kanatzidis, M. G., 1995, l-Histidine tetrafluoroborate: a solution-grown semiorganic crystal for nonlinear frequency conversion, *Optics Letters*, 20.
- Marder, S.R., Kippelen, B., Jen, A. K.-Y. ve Peyghambarian, N., 1997, Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications, *Nature*, 388.
- Maroulis, G., 1998, Hyperpolarizability of H₂O revisited: accurate estimate of the basis set limit and the size of electron correlation effects., *Chem. Phys. Lett.*, 289, 403-411.
- Møller, C. ve Plesset, M. S., 1934, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Physical Review*, 46 (7), 618-622.
- Nalwa, H., Perry, J. ve Miyata, S., 1997, Nonlinear optics of organic molecules and polymers, *CRC Press, New York*, 813.
- Nalwa, H. S., 1991, Organometallic materials for nonlinear optics, *Applied organometallic chemistry*, 5 (5), 349-377.
- Nicoud, J. ve Twieg, R., 1987, Design and synthesis of organic molecular compounds for efficient second-harmonic generation, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*, 1, 227-296.
- Owyoung, A., 1971, The Origins of the Nonlinear Refractive Indices of Liquids and Glasses, Ph.D. dissertation, *California Institute of Technology, California*, 45-66.
- Prabhu, S. G., Rao, P. M., Bhat, S. I., Upadyaya, V. ve Inamdar, S. R., 2001, Growth and characterization of N-(2-Chlorophenyl)-(1-Propanamide)- a nonlinear organic crystal, *Journal of Crystal Growth*, 233.
- Prasad, P. N. ve Williams, D. J., 1991, Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, Wiley, p.

- Sahraoui, B., Rivoire, G., Terkia-Derdra, N., Salle, M. ve Zarembo, J., 1998, Third-order nonlinear optical properties of new bisdithiafulvenyl-substituted tetrathiafulvalene, p.
- Sahraoui, B., Nguyen Phu, X., Nozdryn, T. ve Cousseau, J., 2000, Electronic and nuclear contributions to the third-order nonlinear optical properties of new polyfluoroalkylsulfanyl-substituted tetrathiafulvalene derivatives, *Synthetic Metals*, 115 (1), 261-264.
- Sahraoui, B., Luc, J., Meghea, A., Czaplicki, R., Fillaut, J. L. ve Migalska-Zalas, A., 2009, Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 11 (2).
- Sekino, H. ve Bartlett, R. J., 1992, New Algorithm for High-Order Time-Dependent Hartree-Fock Theory for Nonlinear Optical-Properties, *International Journal of Quantum Chemistry*, 43 (1), 119-134.
- 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. ve Su, S., 1993, General atomic and molecular electronic structure system, *Journal of computational chemistry*, 14 (11), 1347-1363.
- Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Bartoli, F.J. ve Snow, A. W., 1993, Optical limiter using a lead phthalocyanine, *Applied Physics Letters*, 63.
- Ünalı, H., Karakas, A., 2020, "The Investigation of Nonlinear Optical Properties of Various Organic Compounds with Halogenic Groups", 32nd national chemistry congress (online 2020) page:023
- Verbiest, T., Houbrechts, S., Kauranen, M., Clays, K. ve Persoons, A., 1997, Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design, *Journal of Materials Chemistry*, 7 (11), 2175-2189.
- Whittall, I. R., McDonagh, A. M., HAMPHREY, M. ve Samoc, M., 1998, Organometallic complexes in nonlinear optics I: second-order nonlinearities, *Elsevier*, p.291-362.
- Wolff, J. J. ve Wortmann, R., 1999, Organic Materials for Second-Order Non-Linear Optics, In: *Advances in Physical Organic Chemistry*, Eds: Bethell, D.: Academic Press, p. 121-217.
- Zhang, H. W., Batra, A. ve Lal, R.B., 1994, Growth of large methyl-(2,4-dinitrophenyl)-aminopropanoate: 2-methyl-4-nitroaniline crystals for nonlinear optical applications, *Journal of Crystal Growth*, 137
- Zyss, J., 1994, Molecular nonlinear optics: materials, physics and devices, *Academic press. New York*.

5. ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hülya ÜNALLI

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi : [REDACTED]

Telefon : [REDACTED]

Faks : -

e-mail : [REDACTED]

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Antakya Lisesi, HATAY	2007
Üniversite	: Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, RİZE	2014
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, KONYA	2021

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2014-2018	Arpatepe Galip Karipçin Ortaokulu	Matematik Öğretmeni
2018-2019	Çomaklı Talip Kahraman Ortaokulu	Matematik Öğretmeni
2019-halen devam	Hacı Nezire Sarıkamış Ortaokulu	Matematik Öğretmeni

YABANCI DİLLER

İngilizce

BİLDİRİ

Yüksek Lisans Tez Çalışması'nda KAYNAKLAR bölümünde verilen, aşağıda ifade edilen tebliğ yayınlanmıştır.

- 1) **Ünalı, H.**, Karakas, A. 2020, "The Investigation of Nonlinear Optical Properties of Various Organic Compounds with Halogenic Groups", 32nd national chemistry congress (online 2020) Konya-Turkey Page:023 (poster sunum)

