



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ MOLEKÜLLERİN
ÇİZGİSEL KUTUPLULUKLARI İLE
BİRİNCİ VE İKİNCİ YÜKSEK
KUTUPLULUKLARININ
***AB-INITIO* YÖNTEMLERLE HESAPLANMASI**

Elif AYHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Ağustos-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Elif AYHAN tarafından hazırlanan “ÇEŞİTLİ MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL KUTUPLULUKLARI İLE BİRİNCİ VE İKİNCİ YÜKSEK KUTUPLULUKLARININ AB-INITIO YÖNTEMLERLE HESAPLANMASI” adlı tez çalışması 08./08./2011 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Aydan YILMAZ

Danışman

Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ

Üye

Yrd. Doç. Dr. Bekir ÇAKIR

İmza







Yukarıdaki sonucu onaylarım.

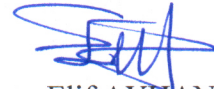
Prof. Dr. Bayram SADE
FBE Müdürü

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 materials and results that are not original to this work.



Elif AYHAN
12/07/2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEŞİTLİ MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL KUTUPLULUKLARI İLE BİRİNCİ VE İKİNCİ YÜKSEK KUTUPLULUKLARININ *AB-INITIO* YÖNTEMLERLE HESAPLANMASI

Elif AYHAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ

2011, 41 Sayfa

Jüri

Doç. Dr. Aslı KARAKAŞ

Doç. Dr. Aydan YILMAZ

Yrd. Doç. Dr. Bekir ÇAKIR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, çeşitli organik moleküller tasarlanmıştır. Araştırılan moleküllerin elektrik dipol momentleri, statik birinci yüksek kutuplulukları, statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile ikinci 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 ve üçüncü-mertebe çizgisel olmayan optik davranışlarını ifade eden sıfırdan farklı yüksek kutupluluklara sahip oldukları gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: dinamik çizgisel kutupluluk, dinamik ikinci yüksek kutupluluk, statik birinci yüksek kutupluluk, statik çizgisel kutupluluk, statik ikinci yüksek kutupluluk.

ABSTRACT

MS THESIS

**THE COMPUTATION OF LINEAR POLARIZABILITIES, FIRST AND SECOND
HYPER POLARIZABILITIES WITH *AB-INITIO* TECHNIQUES OF VARIOUS
MOLECULES**

Elif AYHAN

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

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Aşlı KARAKAŞ

2011, 41 Pages

Jury

Assoc. Prof. Dr. Aşlı KARAKAŞ

Assoc. Prof. Dr. Aydan YILMAZ

Assist. Prof. Dr. Bekir ÇAKIR

In this MS thesis study, various organic molecules have been designed. The electric dipole moments, static first hyperpolarizabilities, static and dynamic linear polarizabilities and second hyperpolarizabilities 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 and third-order nonlinear optical behavior.

Keywords: dynamic linear polarizability, dynamic second hyperpolarizability, static first hyperpolarizability, static linear polarizability, static second hyperpolarizability.

ÖNSÖZ

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

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

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

Elif AYHAN
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1.GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	1
2. ÇİZGİSEL OPTİK NEDİR? ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK NEDİR?.....	3
2.1. Harmonik Osilatör ve Çizgisel Optik Alınganlık.....	4
2.2. Anharmonik Osilatör ve Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık.....	5
2.3. Makroskobik Teori	10
2.4. İkinci-Harmonik Türetim.....	12
2.5. Üçüncü-Harmonik Türetim.....	14
2.6. Mikroskobik Teori.....	15
3. ÇİZGİSEL KUTUPLULUK, İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ-MERTEBE YÜKSEK KUTUPLULUKLARIN HESAPLANMASINDA KULLANILAN METODLAR.....	16
3.1. Modern Kuantum-Kimyasal Yaklaşımlar.....	16
3.1.1. Tepki hesaplamalarında kullanılan model Hamiltoniyen'ler.....	17
3.2. Moleküler Çizgisel Olmayan Optik Tepkiler için <i>Ab-initio</i> Hesaplama Metodları.....	18
4. ORGANİK MOLEKÜLLERİN ÇİZGİSEL OPTİK, İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ-MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI.....	20
4.1. İkinci ve Üçüncü-Mertebe Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler.....	20
4.1.1. Verici ve alıcı grupların kuvvetliliği.....	21
4.1.2. Yan grupların etkisi.....	21
5. TEORİK ÇALIŞMALAR	23
5.1. 4-(2-Pridilazo)resorsinol (A1), 9,10-Fenantrekinon (A2) ve 5,11,17,23-Tetrasiyano-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (A3) Bileşiklerinin Elektrik Dipol Moment ve Statik İkinci-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması.....	23
5.2. 4-(2-Pridilazo)resorsinol (A1), 9,10-Fenantrekinon (A2) ve 5,11,17,23-Tetrasiyano-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (A3) Bileşiklerinin Statik	

ve Dinamik Çizgisel Kutupluluk ile Üçüncü-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması.....	24
5.3. Çalışılan Bileşiklerin Kimyasal Yapı Şekilleri.....	25
6. AB-INITIO HESAPLAMA SONUÇLARI, TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	27
6.1. 4-(2-Pridilazo)resorsinol (A1) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	27
6.2. 9,10-Fenantrekinon (A2) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	28
6.3. 5,11,17,23-Tetrasiyano-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (A3) Bileşiğinin <i>Ab-initio</i> Çalışması.....	29
6.4. <i>Ab-initio</i> Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler.....	30
KAYNAKLAR.....	37
ÖZGEÇMİŞ.....	41

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

- \vec{P} : Elektrik polarizasyonu vektörü
- χ : Elektrik alınganlığı
- \vec{E} : Elektrik alan vektörü
- ω : Optiksel frekans
- \vec{B} : Magnetik alan vektörü
- ρ : Yük yoğunluğu
- j : Akım yoğunluğu
- μ : Elektrik dipol moment
- α : Çizgisel kutupluluk
- β : Birinci yüksek kutupluluk
- γ : İkinci yüksek kutupluluk

Kısaltmalar

- CI : Konfigürasyon etkileşimi (configuration interaction)
- CPHF : Çiftlenimli pertürbe olmuş Hartree-Fock (coupled perturbe Hartree-Fock)
- FF : Sonlu-alan (finite-field)
- HF : Hartree-Fock
- MP : Møller-Plesset
- NLO : Çizgisel olmayan optik (nonlinear optic)
- RHF : Kapalı-kabuk sınırlandırılmış Hartree-Fock (restricted Hartree-Fock)
- SHG : İkinci-harmonik türetim (second-harmonic generation)
- TDHF : Zamana bağlı Hartree Fock (time dependent Hartree-Fock)
- THG : Üçüncü-harmonik türetim (third-harmonic generation)

1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Çizgisel olmayan optik (nonlinear optic) “NLO” elektromagnetik alanların malzemeler içerisinde frekans, faz veya diğer fiziksel özellikler üzerinde oluşturduğu değişiklikleri ve etkileşimlerini inceler. NLO gösteren malzemeler; ikinci-harmonik türetim (second-harmonic generation) “SHG”, üçüncü-harmonik türetim (third-harmonic generation) “THG”, frekans çiftlenimi, elektro-optik iletişim, optiksel bilgi alma ve işleme gibi çeşitli optoelektronik teknolojiler içerisinde geniş ve önemli uygulama alanlarına sahiptir. NLO gösteren malzemeler üç temel sınıfa ayrılabilir: Çok tabakalı 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 mikroskobik 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, statik birinci yüksek kutuplulukları, statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile ikinci yüksek kutupluluklarının *ab-initio* hesaplama metodları verilecektir (Karakaş ve Ayhan 2011). *Ab-initio* hesaplama sonuçları, moleküllerin yapıları ile ilişkilendirilerek NLO davranışlar yorumlanacaktır.

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

2. ÇİZGİSEL OPTİK NEDİR? ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK NEDİR?

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

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

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

2.1. Harmonik Osilatör ve Çizgisel Optik Alınganlık

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:

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

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

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

Burada x elektronun denge konumundan yer değiştirmesi, ω_0 harmonik osilatörün doğal salınım frekansı, γ çizgisel optiksel kayıpla ilişkili sönüm katsayısı, e ve m sırasıyla elektronunun yükü ve kütlesidir.

Denk. (2.4) ün bir deneme çözümü aşağıdaki gibi verilebilir:

$$x = A e^{i\omega t} + \text{kompleks konjuge} . \quad (2.5)$$

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

$$A = \frac{-eE_0}{2m} \frac{1}{i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2} . \quad (2.6)$$

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

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

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

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

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

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

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

2.2. Anharmonik Osilatör ve Çizgisel Olmayan Optik Alınganlık

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

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

İlk olarak Denk. (2.10) a ikinci-mertebeden bir Bx^2 anharmonik kuadratik terimi ilave edelim. Burada B , anharmonik kuadratik katsayıdır. Bu durumda anharmonik osilatör denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

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

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

$$x = A^{(1)} e^{i\omega t} + A^{(1)*} e^{-i\omega t} + A^{(2)} e^{i2\omega t} + A^{(2)*} e^{-i2\omega t} = x^{(1)} + x^{(2)}. \quad (2.11)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2} \left(\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) e^{i2\omega t} + c.c. \right) E_0^2. \quad (2.15)$$

Burada,

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

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

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

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

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

$$\delta^{(2\omega)} = \frac{\chi^{(2)}(2\omega)}{\chi^{(1)}(2\omega)[\chi^{(1)}(\omega)]^2}. \quad (2.18)$$

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} x &= (A_\omega^{(1)} e^{i\omega t} + c.c.) + (A_\omega^{(3)} e^{i\omega t} + c.c.) + (A_{3\omega}^{(3)} e^{i3\omega t} + c.c.) \\ &= \chi_\omega^{(1)} + \chi_\omega^{(3)} + \chi_{3\omega}^{(3)} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)}. \end{aligned} \quad (2.21)$$

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

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

Bu denklemden aşağıdaki ifadeleri çözüm olarak yazılabilir:

$$\begin{aligned} x_{3\omega}^{(3)} &= \frac{C(x^{(1)})^3}{[3i\gamma\omega + \omega_0^2 - 9\omega^2]} = - \frac{C}{[3i\gamma\omega + \omega_0^2 - 9\omega^2]} \left(-\frac{eE_0}{2m} \right)^3 \\ &\times \left(\frac{e^{i\omega t}}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} + c.c. \right) \Big|_{3\omega} \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\begin{aligned}
x_{\omega}^{(3)} &= \frac{(x^{(1)})^3 |}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} = -\frac{C}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} \left(-\frac{eE_0}{2m} \right)^3 \left(\frac{e^{i\omega t}}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} + c.c. \right)^3 \Big|_{\omega} \\
&= \frac{1}{8} \left(\frac{eE_0}{m} \right)^3 \frac{C}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]} \\
&\quad \times \left[\frac{3e^{i\omega t}}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^2 (-i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)} + c.c. \right]. \tag{2.24}
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
P^{(3)} &= \frac{1}{2} \{ (\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega) E_0^3 e^{i3\omega t} + c.c.) \\
&\quad + (\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega) E_0^3 e^{i\omega t} + c.c.) \}. \tag{2.25}
\end{aligned}$$

Burada üçüncü-mertebe tepki

$$\begin{aligned}
\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) &= \frac{Ne^4}{4m^3} \frac{1}{(3i\omega\gamma + \omega_0^2 - (3\omega)^2)} \\
&\quad \times \frac{C}{(i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2)^3} \tag{2.26}
\end{aligned}$$

biçiminde verilebilir. Basit bir düzenleme ile Denk. (2.26)

$$\begin{aligned}
\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) &= \frac{3N}{4} \left(\frac{e^4}{m^3} \right) \frac{1}{[(\gamma\omega)^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2]} \\
&\quad \times \frac{C}{[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]^2} \tag{2.27}
\end{aligned}$$

şeklini alır. Denk. (2.26) $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ nın, ya temel frekans $\omega = \omega_0$ da ya da üçüncü-harmonik frekans $3\omega = \omega_0$ da rezonans davranışına sahip olacağını gösterir.

$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ için yazılan ifade, paydadaki $[i\gamma\omega + \omega_0^2 - \omega^2]$ faktörünü yok etmek

için Denk. (2.7) kullanılarak $\chi^{(1)}(\omega)$ çizgisel tepkileri cinsinden yeniden düzenlenebilir. Bu durumda aşağıdaki ifade elde edilebilir:

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

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

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

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

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

2.3. Makroskobik Teori

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

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

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:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0. \quad (2.32)$$

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

$$\rho = \rho_0 - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (2.33)$$

$$\vec{j} = \vec{j}_0 + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} . \quad (2.34)$$

Burada ρ_0 ve j_0 , sırasıyla, serbest elektrik yük ve akım yoğunluklarıdır. Serbest bir ortamda, serbest elektrik yük ve akım yoğunlukları yoktur:

$$\rho_0 = 0 \quad , \quad j_0 = 0 . \quad (2.35)$$

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

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} + 4\pi\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 0. \quad (2.36)$$

Denk. (2.36) ve ikinci Maxwell Denklemi aşağıdaki şekilde birleştirilebilir:

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

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.

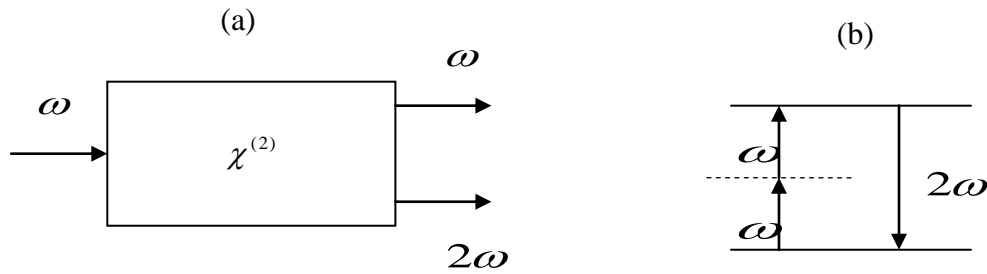
Çizgisel olmayan optiği tanımlamak için; bir materyal sisteminin ω frekansında birim hacim başına elektrik dipol momentini ifade eden kutupluluk tensörünün, $\vec{P}(\omega)$, uygulanan optiksel alanın kuvvetine, $\vec{E}(\omega)$, nasıl bağlı olduğunu ifade edelim. Bir laser ışığının $\omega_2, \omega_3,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

$$\begin{aligned}
P_i(\omega_1, t) &= \chi_i^{(0)} + \sum_j \chi_{ij}^{(1)}(-\omega_1; \omega_2) E_j(\omega_2, t) \\
&+ \sum_{j \leq k} \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2, t) E_k(\omega_3, t) \\
&+ \sum_{j \leq k \leq \ell} \chi_{ijk\ell}^{(3)}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2, t) E_k(\omega_3, t) E_\ell(\omega_4, t) + \dots \\
&\equiv \mu + P^{(1)}(\omega_1, t) + P^{(2)}(\omega_1, t) + P^{(3)}(\omega_1, t) + \dots
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Burada; $\chi_i^{(0)}$ sıfırıncı mertebeden alınganlık olup, molekülün elektrik dipol momentine, μ , karşılık gelir. $\chi_{ij}^{(1)}$ çizgisel alınganlıktır. Daha yüksek mertebeden $\chi_{ijk\dots}^{(n)}$ ($n > 1$) 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 2.1 de gösterilen ikinci-harmonik türetim sürecini göz önüne alalım:



Şekil 2.1. (a) İkinci-harmonik türetimin 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:

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

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

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

ya da

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

Denk. (2.41) den görülüyor 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 simetriden kristallerde koordinat eksenlerinin tümünün tersine çevrilmesi, fiziksel nicelikler arasındaki bağıntıları değişmez bırakmalıdır. Bu nedenle bu tür maddelerle, çift-mertebeden harmonik türetim oluşturulamaz. Ancak tek-mertebeden harmonik türetim oluşturulabilir. Çift mertebeden elektrik polarizasyonu ifadesini aşağıdaki gibi tanımlayabiliriz:

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

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

$$\begin{aligned} -P_i^{(2n)}(\omega) &= (-1)^{2n} \chi_{ijk...2n}^{(2n)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{2n}) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \dots E_{2n}(\omega_{2n}) \\ -P_i^{(2n)}(\omega) &= P_i^{(2n)}(\omega). \end{aligned} \quad (2.43)$$

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

2.5. Üçüncü-Harmonik Türetim

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

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

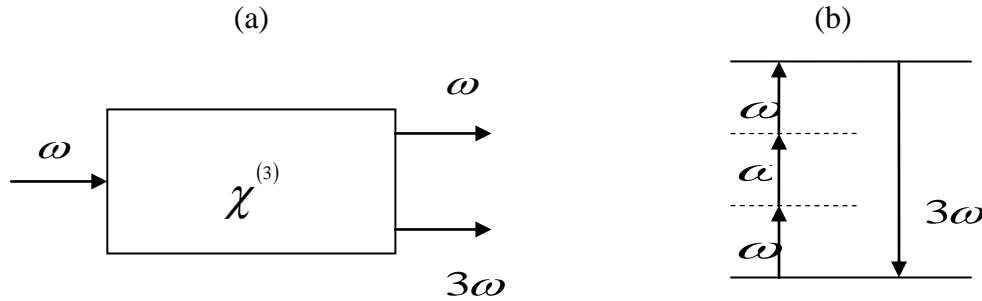
Burada elektrik alan aşağıdaki ifade ile verilebilir:

$$E(t) = A \cos \omega t. \quad (2.45)$$

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

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

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



Şekil 2.2. (a) Üçüncü-harmonik türetim geometrisi
(b) Üçüncü-harmonik türetim tanımlayan enerji-seviyesi diagramı

2.6. Mikroskobik Teori

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

$$P_i(\omega_1) = \sum_j \alpha_{ij}(-\omega_1; \omega_2) E_j(\omega_2) + \sum_{j \leq k} \beta_{ijk}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) \\ + \sum_{j \leq k \leq \ell} \gamma_{ijkl}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4) E_j(\omega_2) E_k(\omega_3) E_\ell(\omega_4) + \dots \quad (2.47)$$

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

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

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

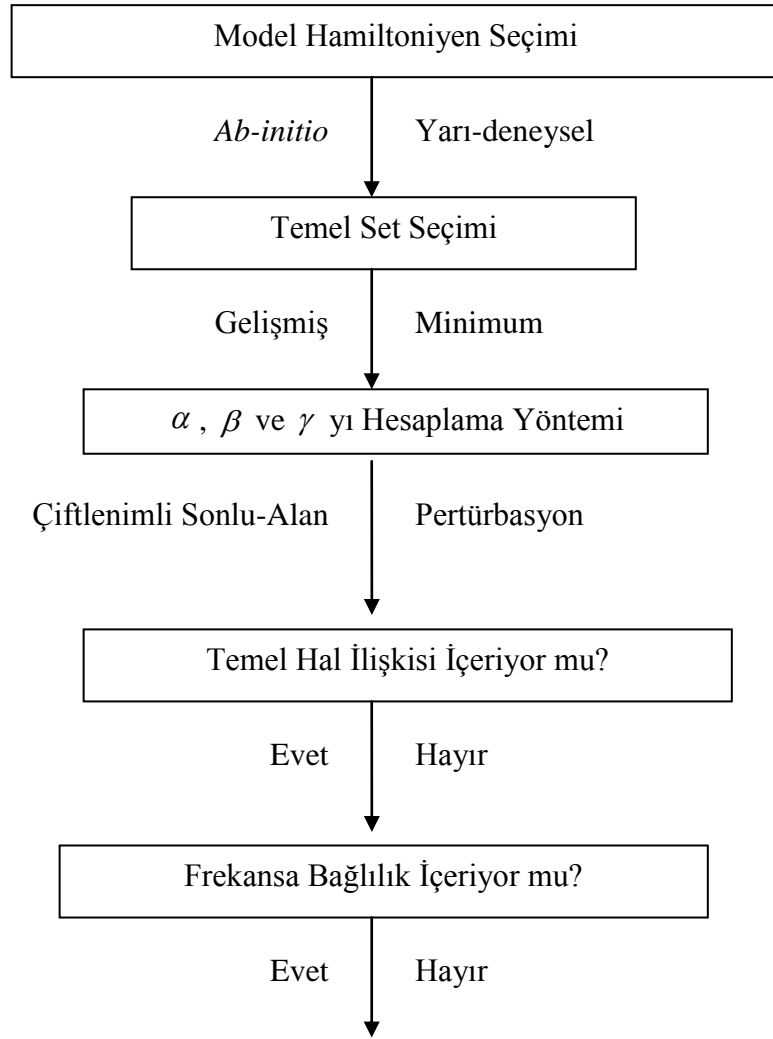
Denk. (2.48) içerisinde, N moleküler sayı yoğunluğu ve f molekül arası etkileşimlerden ortaya çıkan yerel alan faktörüdür. Bir moleküler sistem için teoriksel veya deneysel olarak β nın büyüklüğünü elde ederek, makroskobik ikinci-mertebe NLO katsayılar tahmin edilebilir.

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

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

3.1. Modern Kuantum-Kimyasal Yaklaşımlar

Moleküler NLO davranış hesapları α , β ve γ 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, ikinci ve üçüncü-mertebe NLO tepkileri doğru bir şekilde hesaplayacak ve minimum sayıdaki hesaplama algoritmaları ile herhangi bir boyuttaki moleküler birim için tepkinin kimyasal bir yaklaşımda yorumlanmasını sağlayacaktır. Şekil 3.1 de, çizgisel optik ile ikinci ve üçüncü-mertebe NLO tepkilerin bilgisayarda hesaplanmasında kullanılacak model seçimlerini gösteren bir akış diagramı verilmektedir.



Şekil 3.1. Çizgisel kutupluluk, ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk hesaplamalarında kullanılacak 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, ikinci ve üçüncü-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 03W (Frisch ve ark. 2004) şeklinde sıralanabilir. Bu *ab-initio* paketlerinde kullanılacak temel fonksiyonların belirlenmesi isteğe bağlıdır. Seçilen fonksiyonlar, atomun özelliklerine tam olarak uyabilmek için optimize edilirler. Minimum temel hesaplamalarda bu fonksiyonlar, en basit atomik oluşum şeması içerisinde işgal edilen orbitalleri tanımlarlar. Bu tür bir temel NLO tepki hesaplamaları için genellikle yeterli değildir. Yüksek kutupluluk hesaplamalarında, kutuplanma ve dağılım 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. (3.1) 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):

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i}{\partial E_j} \right|_{E=0}, \quad \beta_{ijk} = \left. \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k} \right|_{E=0}, \quad \gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial^3 \mu_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \right|_{E=0}. \quad (3.1)$$

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. (3.1) 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 uyarıların 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, İKİNCİ VE ÜÇÜNCÜ-MERTEBE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI

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

Verici gruplar: NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 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. İkinci ve Üçüncü-Mertebe Çizgisel Olmayan Optik Özellikleri Etkileyen Faktörler

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

4.1.1. Verici ve alıcı grupların kuvvetliliği

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

- (1) Alıcı grupların verimlilikleri SO_2CH_3 , CN, CHO, COCF_3 , NO, NO_2 , $\text{CHC}(\text{CN})_2$ ve $\text{C}_2(\text{CN})_2$ 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 organik bileşiklerin büyük üçüncü-mertebe NLO davranışları gelişmiş π – konjuge sistemlerden ortaya çıkmaktadır. Yük transferi bir aromatik zincir yapının elektron verici ve elektron alıcı özelliklerinden kaynaklanır. Bir verici ve alıcı grup içeren kutuplu moleküller genellikle büyük üçüncü-mertebe NLO tepkiler için tanımlanmaktadır. Optiksel çizgisel olmayışın büyüklüğü, verici-alıcı grupların kuvvetliliğine bağlıdır ve verici-alıcı grupların en iyi kombinasyonu üçüncü-mertebe NLO davranış üzerinde büyük bir artış sağlar (Spassova ve Enchev 2004).

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

4.1.2. Yan grupların etkisi

Moleküler yan grupların NLO özellikleri nasıl etkilediklerini bilmek çok önemlidir. Aşağıdaki örnekler; benzen ve stilben sistemlerinin β ve γ 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 bağlanması β ve γ 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. 4-(2-Pridilazo)resorsinol (A1), 9,10-Fenantrekinon (A2) ve 5,11,17,23-Tetrasiyano-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (A3) Bileşiklerinin Elektrik Dipol Moment ve Statik İkinci-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması

Bu tez çalışması süresince, Şekil 5.1, 5.2 ve 5.3 de kimyasal yapıları tanımlanan tüm moleküllerin elektrik dipol momentleri ile statik ikinci-mertebe yüksek kutuplulukları *ab-initio* olarak hesaplanmıştır. A1, A2, A3 için *ab-initio* hesaplamaların ilk adımı olarak kapalı-kabuk sınırlandırılmış Hartree-Fock “RHF“ seviyesinde geometri optimizasyonları gerçekleştirilmiştir. 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 03W (Frisch ve ark. 2004) programı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Birinci yüksek kutupluluk bileşenleri aşağıdaki denklem aracılığıyla hesaplanmıştır:

$$\beta_i = \beta_{iii} + 1/3 \sum_{i \neq j} (\beta_{ijj} + \beta_{jji} + \beta_{jji}). \quad (5.1)$$

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

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}. \quad (5.2)$$

GAUSSIAN 03W'nin çıktı dosyasından elde edilen birinci yüksek kutuplulukların büyüklüğünü hesaplamada kullanılan denklem aşağıdaki gibi verilmektedir (Thanthiriwatte ve Nalin de Silva 2002):

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx} + \beta_{yyy} + \beta_{zzz})^2 + (\beta_{yyy} + \beta_{yzz} + \beta_{yxx})^2 + (\beta_{zzz} + \beta_{zxx} + \beta_{zyy})^2]^{1/2}. \quad (5.3)$$

5.2. 4-(2-Pridilazo)resorsinol (A1), 9,10-Fenantrekinon (A2) ve 5,11,17,23-Tetrasiyano-25,26,27,28-tetrahidrosikaliks[4]aren (A3) Bileşiklerinin Statik ve Dinamik Çizgisel Kutupluluk ile Üçüncü-Mertebe Yüksek Kutupluluklarının Hesaplanması

A1, A2, A3 bileşiklerinin statik ve dinamik çizgisel kutupluluk ile üçüncü-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. A1, A2, A3 bileşiklerinin statik ve dinamik çizgisel kutuplulukları ile üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklarının hesaplanmasında GAMESS programının TDHF yöntemi kullanılmıştır.

Tüm moleküllerin $\omega = 0$ frekansında statik $\alpha(0;0)$ ve statik $\gamma(0;0,0,0)$ değerleri ile $\omega = 0.05512 / 0.04050 / 0.04336 / 0.02848$ a.u. frekanslarında dinamik $\alpha(-\omega; \omega)$ ve $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ tensör bileşenleri, TDHF yönteminin THG grubu kullanılarak hesaplanmıştır.

Tüm statik ve dinamik α ile γ 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.

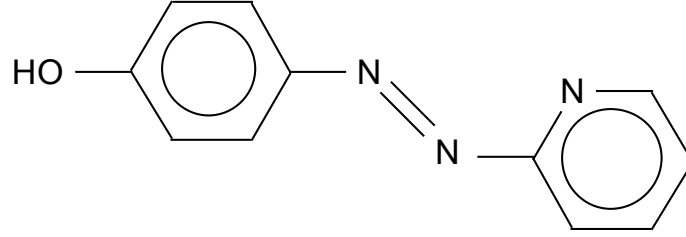
Ortalama çizgisel kutupluluk $\langle \alpha \rangle$ ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluk $\langle \gamma \rangle$ değerleri aşağıdaki ifadeler kullanılarak hesaplanmıştır (Bogaard ve ark. 1975):

$$\langle \alpha \rangle = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) / 3 \quad (5.4)$$

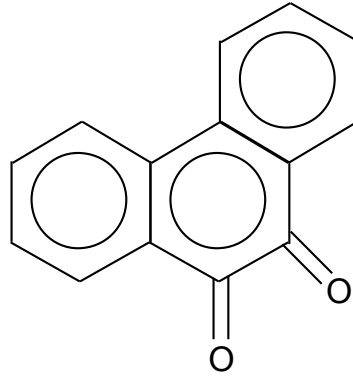
$$\langle \gamma \rangle = (1/5)[\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xyxy} + \gamma_{xxzz} + \gamma_{yyzz})]. \quad (5.5)$$

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

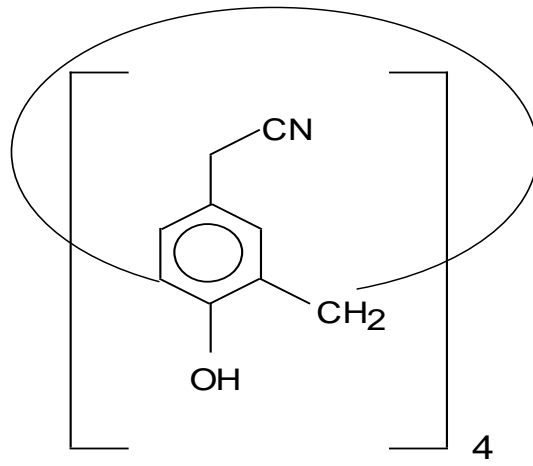
5.3. Çalışılan Bileşiklerin Kimyasal Yapı Şekilleri



Şekil 5.1. A1 bileşiğinin kimyasal yapısı



Şekil 5.2. A2 bileşiğinin kimyasal yapısı



Şekil 5.3. A3 bileşiğinin kimyasal yapısı

6. AB-INITIO HESAPLAMA SONUÇLARI, TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yüksek dipol moment değerleri, genellikle yüksek β_{tot} ve γ 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. (2008, 2010) 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. 4-(2-Pridilazo)resorsinol (A1) Bileşiğinin *Ab-initio* Çalışması

Bilgisayar yaklaşımları, moleküllerin sentezleri öncesinde onların potansiyellerini analiz etmek ile bileşiklerin masrafsız şekilde tasarlanmasını sağlayarak moleküler NLO özelliklerin belirlenmesine izin verir. Büyük çizgisel olmayan optiksel aktiviteye sahip organik moleküller bir konjuge yapının ters uçlarında bir elektron verici grup ve/ veya bir alıcı gruba sahip π –elektron konjuge yapı içerir. Bu nedenle, sözkonusu bu grupların belirli bir yapı içerisindeki etkileri araştırılmalı ve masrafsız teoriksel yaklaşım sonrasında sentezler gerçekleştirilmelidir. Bu tez çalışmasında A1 bileşiği para konumunda verici –OH yan grubuna sahiptir. A1 in bu –OH grubu, bileşiğin ikinci ve üçüncü-mertebe optiksel çizgisel olmayışını belirlemede önemli roller oynamaktadır.

A1, sıfırdan farklı bir bileşe elektrik dipol momente sahip olan kutuplu bir molekül olduğu için Çizelge 6.1a içerisindeki μ değeri sıfırdan farklı statik β_{tot} ile statik ve dinamik $\langle\alpha\rangle$ ve $\langle\gamma\rangle$ değerleri ortaya çıkartmıştır. Daha yüksek dipol moment değerleri, daha büyük β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\gamma\rangle$ niceliklerinin meydana gelmesinden sorumludur. Verici/alıcı yan gruplara sahip bir organik molekülün elektrik dipol momentleri ile ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutuplulukları arasındaki ilişki literatürde yaygın bir şekilde tartışılmıştır (Chemla ve Zyss 1987, Prasad ve Williams 1991).

Bu tez çalışmasında çizgisel kutupluluklar ile ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklar FF yaklaşımı içerisinde uygulanan alan kuvvetine göre elektrik dipol momentlerin, sırasıyla, sayısal 1, 2 ve 3. türevlerinden hesaplandığından A1 için elde edilen μ ve $\langle\alpha\rangle$, β_{tot} , $\langle\gamma\rangle$ değerleri arasında oldukça güçlü bir ilişki var olmaktadır. Böylece Çizelge 6.1a içerisindeki A1 in μ değeri Çizelge 6.1b, Çizelge 6.1c.1, Çizelge 6.1c.2, Çizelge 6.1d.1, Çizelge 6.1d.2 içerisindeki β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$ ve $\langle\gamma\rangle$ değerlerinin artma ve azalmasından sorumlu olmaktadır. Ab-initio hesaplanan sıfırdan farklı μ , β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\gamma\rangle$ değerleri, NLO özelliklerinin çalışılması açısından A1 molekülünü sentezlemenin ilginç olabileceğini göstermiştir.

Temel set etkileri NLO özelliklerinin hesaplanması için çok önemlidir. Özellikle β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$ ve $\langle\gamma\rangle$ değerleri temel setin seçimine ve araştırmanın teoriksel seviyesine hassas olmaktadır. Bu çalışmada tüm yüksek kutupluluk hesaplamaları $6-311+G(d, p)$ temel setiyle gerçekleştirilmiştir. Kutuplanma ve dağıtım fonksiyonlarını içeren bu temel set yüksek kutupluluk hesaplamaları içerisinde sıklıkla kullanılmaktadır.

6.2. 9,10-Fenantrekinon (A2) Bileşiğinin Ab-initio Çalışması

A2, sıfırdan farklı büyük bir bileşke elektrik dipol momente sahip olan kutuplu bir molekül olduğu için Çizelge 6.2a içerisindeki μ değeri sıfırdan farklı statik β_{tot} ile statik ve dinamik $\langle\alpha\rangle$ ve $\langle\gamma\rangle$ değerleri ortaya çıkartmıştır. Daha yüksek dipol moment değerleri, daha büyük β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\gamma\rangle$ niceliklerinin meydana gelmesinden sorumludur. Bu tez çalışmasında, çizgisel kutupluluklar ile ikinci ve üçüncü-mertebe yüksek kutupluluklar FF yaklaşımı içerisinde uygulanan alan kuvvetine göre elektrik dipol momentlerin, sırasıyla, sayısal 1, 2 ve 3. türevlerinden hesaplandığından A2 için elde edilen μ ve $\langle\alpha\rangle$, β_{tot} , $\langle\gamma\rangle$ değerleri arasında oldukça güçlü bir ilişki var olmaktadır. Böylece Çizelge 6.2a içerisindeki A2 nin μ değeri Çizelge 6.2b, Çizelge 6.2c.1, Çizelge 6.2c.2, Çizelge 6.2d.1, Çizelge 6.2d.2 içerisindeki β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\gamma\rangle$ değerlerinin artma ve azalmasından sorumlu olmaktadır. Ab-initio hesaplanan sıfırdan farklı μ , β_{tot} , $\langle\alpha\rangle$, $\langle\gamma\rangle$ değerleri NLO özelliklerinin çalışılması açısından A2 molekülünü sentezlemenin ilginç olabileceğini göstermiştir.

Bu tez çalışmasında tüm çizgisel kutupluluk ve yüksek kutupluluk hesaplamaları kutuplanma ve dağınım fonksiyonlarını içeren $6-311+G(d, p)$ temel setiyle gerçekleştirilmiştir. Standart temel setlere kutuplanma ve dağınım fonksiyonlarının eklenmesi, çizgisel kutupluluk ve yüksek kutupluluklar üzerinde daha doğru sonuçlar elde edilmesine sebep olmaktadır.

Karbon ve nitrojen atomları üzerine d kutuplanma fonksiyonlarının eklenmesi ve hidrojen atomları üzerine p fonksiyonlarının ya da dağınım fonksiyonlarının eklenmesi çizgisel kutupluluk ve yüksek kutupluluk değerlerinin büyük bir doğrulukla ortaya çıkması için oldukça önemlidir. Böylece, burada kullanılan $6-311+G(d, p)$ temel seti ikinci ve üçüncü-mertebe NLO çalışmasında güvenilir bir bilgisayar hesabı sağlamıştır.

6.3. 5,11,17,23-Tetrasiyano-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (A3) Bileşiğinin *Ab-initio* Çalışması

A3 molekülü için hesaplanan elektrik dipole momentler statik birinci yüksek kutupluluklar, statik ve dinamik çizgisel kutupluluklar ile ikinci yüksek kutupluluklar, sırasıyla, Çizelge 6.3a, Çizelge 6.3b, Çizelge 6.3c.1, Çizelge 6.3c.2, Çizelge 6.3d.1, Çizelge 6.3d.2 de gösterilmiştir.

Kuantum kimyasal hesaplamalar, sistemlerin elektronik yapısı ile NLO tepkisi arasındaki ilişkinin tanımlanmasında kullanışlı olabilmektedir (Kanis ve ark. 1994). Teoriksel metodlarla moleküler sistemlerin NLO özelliklerinin belirlenmesi ve analizi oldukça önemlidir. Moleküler sistemlerin NLO özelliklerini doğru bir şekilde hesaplamak için iyi bir şekilde test edilmiş bilgisayar teknikleri kullanmak gerekmektedir. Özellikle, moleküllerin NLO davranışının doğru bir analizi ikinci ve üçüncü-mertebe gibi yüksek mertebeden yüksek kutupluluk değerlerinin belirlenmesine yol açmaktadır.

Moleküllerin yüksek kutupluluk tensörleri uygun bir bilgisayar yaklaşımı kullanılarak belirlenebilmektedir. Bu tensörler bir dış elektrik alana moleküllerin tepkisini belirlerler. Moleküler seviyede, NLO özellikler onların dinamik yüksek kutupluluklarıyla elde edilirler. TDHF yaklaşık değerler bulmada kullanılan bir yöntemdir ve organik moleküllerin hem statik hemde dinamik yüksek kutupluluklarının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır. Bu tez çalışmasında, tüm moleküllerin statik ve dinamik çizgisel kutupluluk ve ikinci yüksek kutuplulukları TDHF metodu kullanılarak hesaplanmıştır.

A3 molekülü para konumlarında bir electron alıcı –CN ve bir verici –OH yan gruplarına sahiptir. Bilgisayar sonuçları, A3 ün para konumlarında verici/alıcı yan grupların sıfırdan farklı değerli çizgisel kutupluluk ve yüksek kutuplulukların artmasına sebep olduğunu göstermiştir. *Ab-initio* hesaplanan sıfırdan farklı yüksek kutupluluk değerleri, A3 molekülünün ikinci ve üçüncü-mertebe NLO davranışa sahip olabileceğini ortaya çıkarmıştır. A3 ün optiksel çizgisel olmayışı, moleküler yapı üzerine bağlanan elektron verici ve alıcı gruplardan büyük bir şekilde etkilenmiştir.

6.4. *Ab-initio* Hesaplama Sonuçlarını Gösteren Çizelgeler

Çizelge 6.1a. A1 bileşiği için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
0.018	-2.327	0.687	2.427

Çizelge 6.2a. A2 bileşiği için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
0.000	0.388	-3.190	3.213

Çizelge 6.3a. A3 bileşiği için hesaplanan elektrik dipol moment bileşenleri ve bileşke elektrik dipol moment μ (Debye)

μ_x	μ_y	μ_z	μ
-0.247	2.985	0.986	3.153

Çizelge 6.1b. A1 bileşiği için hesaplanan β (0; 0, 0) bileşenleri ve $\beta_{tot}(0;0,0)(\times 10^{-33}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
17561.881	109.632	-67.584	-4.564	-8125.389	37.655	11.533	-3445.733	-16.302	-1258.629	16888.265

Çizelge 6.2b. A2 bileşiği için hesaplanan β (0; 0, 0) bileşenleri ve $\beta_{tot}(0;0,0)(\times 10^{-33}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
-1316.328	0.070	3.422	0	617.589	-0.105	-5.951	-101.405	0.154	1847.825	2837.117

Çizelge 6.3b. A3 bileşiği için hesaplanan β (0; 0, 0) bileşenleri ve $\beta_{tot}(0;0,0)(\times 10^{-33}$ esu) değeri

β_{xxx}	β_{xxy}	β_{xyy}	β_{yyy}	β_{xxz}	β_{xyz}	β_{yyz}	β_{xzz}	β_{yzz}	β_{zzz}	β_{tot}
4312.118	-2108.224	561.793	-127.555	-2163.391	685.647	-525.855	1409.818	-984.097	-595.936	7787.507

Çizelge 6.1c.1. A1 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ bileşenleri ve $\langle \alpha \rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$
26.375	13.293	2.194	13.954

Çizelge 6.2c.1. A2 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ bileşenleri ve $\langle \alpha \rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$
25.647	17.031	1.898	14.859

Çizelge 6.3c.1. A3 bileşigi için hesaplanan statik bazı seçilen $\alpha(0;0)$ bileşenleri ve $\langle \alpha \rangle(0;0)$ ($\times 10^{-24}$ esu) değeri

α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}	$\langle \alpha \rangle$
47.596	48.794	11.976	36.122

Çizelge 6.1c.2. ω (a.u.) laser frekanslarında A1 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}	27.257	26.840	26.910	26.601
α_{yy}	13.458	13.381	13.394	13.337
α_{zz}	2.215	2.205	2.207	22.000
$\langle \alpha \rangle$	14.310	14.142	14.170	14.046

Çizelge 6.2c.2. ω (a.u.) laser frekanslarında A2 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}	14.088	30.251	32.845	26.882
α_{yy}	17.359	17.205	17.231	17.116
α_{zz}	1.909	1.904	1.904	1.901
$\langle \alpha \rangle$	11.118	16.453	17.327	15.300

Çizelge 6.3c.2. ω (a.u.) laser frekanslarında A3 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}	48.752	48.205	48.297	47.893
α_{yy}	49.998	49.429	49.525	49.104
α_{zz}	12.146	12.065	12.079	12.019
$\langle \alpha \rangle$	36.966	36.566	36.633	36.339

Çizelge 6.1d.1. A1 bileşiği için hesaplanan tüm statik $\gamma(0;0,0,0)$ bileşenleri ve $\langle\gamma\rangle(0;0,0,0)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değeri

γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle\gamma\rangle$
609.291	3.223	-0.201	-10.867	4.459	1.062	120.324

Çizelge 6.2d.1. A2 bileşiği için hesaplanan tüm statik $\gamma(0;0,0,0)$ bileşenleri ve $\langle\gamma\rangle(0;0,0,0)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değeri

γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle\gamma\rangle$
73.687	38.767	-0.067	61.441	2.527	1.179	48.536

Çizelge 6.3d.1. A3 bileşiği için hesaplanan tüm statik $\gamma(0;0,0,0)$ bileşenleri ve $\langle\gamma\rangle(0;0,0,0)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değeri

γ_{xxxx}	γ_{yyyy}	γ_{zzzz}	γ_{xxyy}	γ_{xxzz}	γ_{yyzz}	$\langle\gamma\rangle$
155.897	199.584	1.595	108.891	7.797	11.447	122.670

Çizelge 6.1d.2. ω (a.u.) laser frekanslarında A1 bileşiği için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \gamma \rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değerleri

	$\omega = 0.05512$	$\omega = 0.04050$	$\omega = 0.04336$	$\omega = 0.02848$
γ_{xxxx}	1.701	978.880	1062.435	758.066
γ_{yyyy}	5.481	4.240	4.423	3.681
γ_{zzzz}	-0.352	-0.235	-0.245	-0.225
γ_{xyyy}	-34.922	-18.571	-20.388	-13.895
γ_{xxzz}	-1.449	11.468	17.914	6.018
γ_{yyzz}	0.816	1.579	1.996	1.197
$\langle \gamma \rangle$	331.832	195.608	214.628	150.195

Çizelge 6.2d.2. ω (a.u.) laser frekansında A2 bileşiği için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \gamma \rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değerleri

	$\omega = 0.05512$	$\omega = 0.04050$	$\omega = 0.04336$	$\omega = 0.02848$
γ_{xxxx}	3672.010	576.369	1.703	19.562
γ_{yyyy}	110.097	61.481	66.747	47.823
γ_{zzzz}	-0.106	-0.026	0.016	-0.059
γ_{xyyy}	206.270	133.286	134.083	427.255
γ_{xxzz}	12.617	-0.748	-2.242	0.846
γ_{yyzz}	2.307	1.489	1.563	1.303
$\langle \gamma \rangle$	915.526	99.033	-321.395	43.555

Çizelge 6.3d.2. ω (a.u.) laser frekansında A3 bileşiği için hesaplanan bazı seçilen dinamik $\gamma(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ bileşenleri ve $\langle \gamma \rangle(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ ($\times 10^{-37}$ esu) değerleri

	$\omega = 0.05512$	$\omega = 0.04050$	$\omega = 0.04336$	$\omega = 0.02848$
γ_{xxxx}	192.208	226.599	246.065	182.922
γ_{yyyy}	554.255	286.982	309.143	233.819
γ_{zzzz}	1.285	1.906	1.958	1.741
γ_{xxyy}	12.519	161.119	176.497	128.459
γ_{xxzz}	13.666	10.630	11.238	8.983
γ_{yyzz}	41.741	16.981	18.230	13.677
$\langle \gamma \rangle$	192.877	177.689	192.488	143.908

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.
- Bogaard, M.P., Orr, B.J., 1975, *MTP International Review of Science*, 22-149, Butterworths, London.
- Benning, R.G., 1995, *J. Mater. Chem.*, 5, 365.
- 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.*, 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.
- M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S.

- Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A., Pople, Gaussian 03, Revision E.01 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
- 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 (3), 329.
- Karakaş, A., Elmalı, A., Yahşi, Y., Kara, H., 2007, *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 16 (4), 505.
- Karakaş, A., Ünver, H., Elmalı, A., 2008, *J. Mol. Struct.*, 877, 152.
- Karakaş, A., Ünver, H., 2010, *Spectrochim. Acta A*, 75, 1492.
- Karakaş, A., Ayhan, E., 2011, Third-order nonlinear optical behavior of 5,11,17,23-tetracyano-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene: ab-initio quantum mechanical calculations, *13th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2011)*, Conf. Proc., Stockholm-France, 1-3.

- Karakaş, A., Ayhan, E., 2011, Electric dipole moment and static first hyperpolarizability values of 4-(2-pyridylazo)resorcinol: high accuracy density functional theory computations, *13th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2011), Conf. Proc.* Stockholm-France, 1-3.
- 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.
- 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.
- 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.
- Spassova, M., Enchev, V., 2004, *Chem.*, 298, 29.
- Thanthiriwatte, K.S., Nalin de Silva, K.M., 2002. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 617, 169.
- Ünver, H., Karakas, A., Elmalı, A., Durlu, T.N., 2008, *Z. Naturforsch.*, 63b, 1315.
- Ünver, H., Karakas, A., Elmalı, A., Durlu, T.N., 2010, *Z. Naturforsch.*, 65b, 185.
- Verbiest, T., Houbrechts, S., Kauranen, M., Clays, K., Persoons, A., 1997, *J. Mater. Chem.*, 7, 2175.
- Ward, J.F., 1965, *Phys. Rev.*, 37, 1.
- Whittall, I.R., McDonagh, A.M., Humphrey, M.G., Klays, K., 1997, *Adv. Organomet. Chem.*, 7, 29.
- Wolff, J.J., Wortmann, R., 1999, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 32, 121.

Zernike, F. 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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Elif AYHAN
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : BEYŞEHİR 10.10.1985
Telefon : 0 505 701 41 64
Faks : -
e-mail : elif_ayhan85@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Dolapoğlu Anadolu Lisesi, Selçuklu, KONYA	2003
Üniversite	: S. Ü. Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği, Meram, KONYA	2009
Yüksek Lisans	: S.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Selçuklu, KONYA	-
Doktora	: -	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2010-2011	Yunak Çok Programlı Lisesi	Fizik Öğretmeni

UZMANLIK ALANI

Fizik

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

-

YAYINLAR*

Karakaş, A., Ayhan, E., 2011, Third-order nonlinear optical behavior of 5,11,17,23-tetracyano-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]arene: ab-initio quantum mechanical calculations, *13th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2011), Conf. Proc.*, Stockholm-France, 1-3.

Karakaş, A., Ayhan, E., 2011, Electric dipole moment and static first hyperpolarizability values of 4-(2-pyridylazo)resorcinol: high accuracy density functional theory computations, *13th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON 2011), Conf. Proc.* Stockholm-France, 1-3.