

T.C.
ANKARA ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJESİ
KESİN RAPORU

**ALICI VERİCİ GRUPLARI İÇEREN BAZI MALZEMELERİN ÇİZGİSEL
OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER

2003 00 00 041

02.08.2004

02.08.2006

31.12.2006

Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri

Ankara - 2006

I. Projenin Türkçe ve İngilizce Adı ve Özetleri :

Projenin Türkçe Adı: Alıcı Verici Grupları İçeren Bazı Malzemelerin Çizgisel Olmayan Optik Özelliklerinin Araştırılması

Özet: Bu çalışmada, 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine, N-(3-chloro)-salicylaldimine ve N-(4-chloro)-salicylaldimine, Bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) ve onun ligandı N-(4-bromo)-salicylaldimine, N-(3-fluorophenyl)naphthalidimine, N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine, N-(2,4-dichloro)-salicylaldimine, N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-copper(II), N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-nickel(II), copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate ve N,N'-(2-Hydroxy-propane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II) maddelerinin moleküler yapısı ve çizgisel olmayan optik özellikleri araştırılmıştır. İlk olarak, çizgisel olmayan optik özellik gösteren malzemeler tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Malzemelerin moleküler yapısı X-ışını tek kristal kırınım yöntemi, element analizi, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-visible spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. UV ve görünür bölgede solvatokromik davranış gösteren optik malzemelerin sıfır olmayan mikroskopik birinci dereceden yüksek kutupluluk gösterdiği bulunmuştur. Optik malzemelerin elektriksel dipol momenti ve birinci dereceden yüksek kutupluluk değerleri ab-initio kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlara göre, İncelenen malzemelerin çizgisel olmayan optik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

Projenin İngilizce Adı: The Investigation of Nonlinear Optical Properties of Some Compounds Containing Acceptor and Donor Groups

Abstract: In this project, the molecular structures and non-linear optical properties of 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine, N-(3-chloro)-salicylaldimine and N-(4-chloro)-salicylaldimine, Bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) and its ligand N-(4-bromo)-salicylaldimine, N-(3-fluorophenyl)naphthaldimine, N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine, N-(2,4-dichloro)-salicylaldimine, N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-copper(II), N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-nickel(II), copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate and N,N'-(2-Hydroxy-propane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II) materials have been investigated. Firstly, These potential nonlinear optical materials have been designed and synthesised. The molecular structures of the materials have been characterized by X-ray single crystal diffraction analysis, elemental analysis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV-visible spectroscopies. It is found that the optical materials have solvatochromic behavior in the UV and visible regions, implying non-zero microscopic first hyperpolarizability. The electrical dipole moment and the first hyperpolarizability values of the investigated optical materials have been computed using ab-initio quantum mechanical calculations. In according to finding results; Nonlinear optical (NLO) properties of investigated materials have been determined.

II. Amaç ve Kapsam

Çizgisel olmayan optik (NLO), lazer ışığı gibi kuvvetli bir ışığın varlığında maddelerin optik özelliklerinin değiştirilmesi nedeni ile meydana gelen olayların incelenmesi bilimidir. Çizgisel olmayan optiğin en çarpıcı örneklerinden birisi frekansın ikiye katlanması (ikinci harmoniğin elde edilmesi) olayıdır. Bu olay optik bilgilerin kayıt edilmesi için yakın infrared lazer ışığının mavi ışığa dönüştürülmesi sırasında kullanılır. Odaklanmış ışığın kesit alanı ışığın dalga boyu ile orantılı olduğu için, ikinci harmoniğin oluşturulması optik disklerin bilgi depolama kapasitesini artıracaktır. Bunun gibi çizgisel olmayan optik olaylar kullanılarak, yeni ışık dalga boyları elde eden frekans karıştırıcıları, lazer ışınının genlik ve fazını kontrol eden ışık modülatörleri, optik anahtarlar, optik mantık devreleri, optik bilgi depolama, optik sınırlayıcılar, görüntü ve diğer bilgilerin farklı biçimde işlenmesi gibi optiksel aletler yapmak mümkündür.

Bir maddenin üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik özelliği, ışığın ışık ile kontrol edilmesine olanak sağlar. Üçüncü dereceden alınganlığı büyük olan bir madde, üzerinden geçen ışığın şiddeti ile orantılı kırılma ve soğurma indisine sahiptir. Bu tür maddelerden yapılan aletlerin insan gözünün veya optoelektronik sensörlerin zararlı ışıklardan korunması gibi birçok uygulamaları vardır. Bu tür maddeler optik işlemcilerde, optik depolama uygulamalarında veya optik haberleşmede kullanılan yüksek hızlı modülatörlerde de kullanılabilirler. Bu çizgisel olmayan optik aletler işlemlerin paralel olarak çok yüksek hızlarda gerçekleştirmelerini sağlarlar. Bu tür uygulamalarda kullanılacak malzemelerin yapılabilmesi, yeni maddelerin üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik özelliklerinin incelenmesini çok popüler bir araştırma konusu yapmaktadır.

Cam, sıvı ve katı formundaki birçok madde optik özellik gösterir, fakat bu özelliklerin küçük olduğu durumlarda optik etkinin görülebilmesi için çok kuvvetli lazer ışınlarına gerek vardır. Birçok optik uygulamalarda kuvvetli lazer ışını kullanılmadığı için, kuvvetli NLO özellik gösteren malzemeler bulunmalıdır. Maddelerin NLO özellikleri atomik ve moleküler yapıların elektronik yapılarına ve maddedeki simetri ve geometrik düzenlemeye bağlıdır. Bu nedenle literatürdeki NLO malzemelerin çok geniş bir uygulama alanı vardır.

En çok ümit veren çizgisel olmayan optik malzemeler birkaç grupta toplanabilirler [1-31]:

1) Hacimli (bulk) malzemeler (yarıiletkenler, cam malzemeler gibi), 2) çok katlı kuantum kuyuları (MQW), 3) fotoyansıtıcı maddeler, 4) sıvı kristaller, 5) inorganik frekans dönüştürücü malzemeler, 6) organik ve polimerik malzemeler, 7) nanoyapılar.

Nanoyapılar günümüzdeki en popüler malzemelerdir. İlgi alanı 1-100 nm boyutlarını kapsayan ve mikroskopik yapılar ile moleküler yapılar arasında bulunan nanoyapılar elektronikten kimyaya ve fiziğe, tüm temel bilim dallarını kapsayarak disiplinlerarası kimlik kazanan, geleceğin teknolojisinin yapı taşlarıdır. Nanoboyutlara inildiğinde madde makro-boyutlardan çok daha farklı optiksel özellikler kazanmaktadır. Bunun, kullanılan ışının dalga boyu ile nanoyapıların boyutlarının birbirlerine yakın oluşundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanofotonik yapılar ve fotonik kristaller kullanarak madde ile elektromanyetik dalgaların etkileşmesi kontrol altına alınabilir. Bu etkileşimi moleküler seviyeye taşıyarak, tek bir molekül ile nanofotonik teknolojiler geliştirmek mümkün olabilir. Bu etkileşim ile tek molekül hassasiyetinde sensör yapılmasını sağlanabilir. Bu tür bir aygıtın özellikle moleküler biyoloji ve nanotıp bilimlerinde önemli uygulamaları olabilir. Biyoteknoloji uygulamalarının yanında moleküler bilgisayarların “giriş-çıkış” sorunlarını da nanofotonik teknolojiler kullanarak, çözmek mümkündür [1]. Fullerene ve metal fullerenler NLO özellikleri çok çalışılan

nanoyapılardandır [3-13].

Bu proje kapsamında alıcı verici grubu içeren organik malzemelerden nanoyapılara kadar iyi NLO özellikler gösteren malzemeler geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Verici ve alıcı grupları içeren bu malzemelerin daha sonra tek kristalleri elde edilecektir. Elde edilen tek kristallerin kristal yapıları X-ışını tek kristal kırınım verileri kullanılarak çözülecektir. Sentezlenecek olan maddelerin UV, IR gibi spektroskopik analizleri ile şekillenim analizleri de yapılacaktır. Ayrıca, sentezlenecek olan maddelerden elde ettiğimiz X- ışınları kristalografik veri sonuçlarından yararlanılarak, çizgisel olmayan optiksel (NLO) özellikleri olan 1. ve 2. yüksek kutuplulukları ile elektrik dipol momentleri çeşitli *ab-initio* ve yarı deneysel bilgisayar programlama teknikleriyle de hesaplanacak ve verici ve alıcı etkileri araştırılacaktır

Ayrıca organik maddelerin NLO özellikleri üzerine kurulacak olan bu proje ile kurulacak olan Optik Araştırma Laboratuvarının 3.üncü derece NLO özellikleri ölçme yeteneğinin geliştirilmesi planlanmaktadır. Geliştirilecek malzemelerin NLO özellikleri 2. inci derece (merkezi simetrik olmayan yapılarda) ve 3. üncü derece NLO özellikleri EFISH yöntemi, kurulması düşünülen Z-taraması yöntemi ve optical limiting deney sistemleri ile ölçülecektir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, NLO özelliklerin optimize edilmesi araştırılacaktır. Son aşamada, proje kapsamında geliştirilen ve iyi NLO özellikler gösteren malzemelerin teknolojik uygulamaları değerlendirilecektir.

III. Materyal ve Yöntem

Bu proje çalışmasında, 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine,

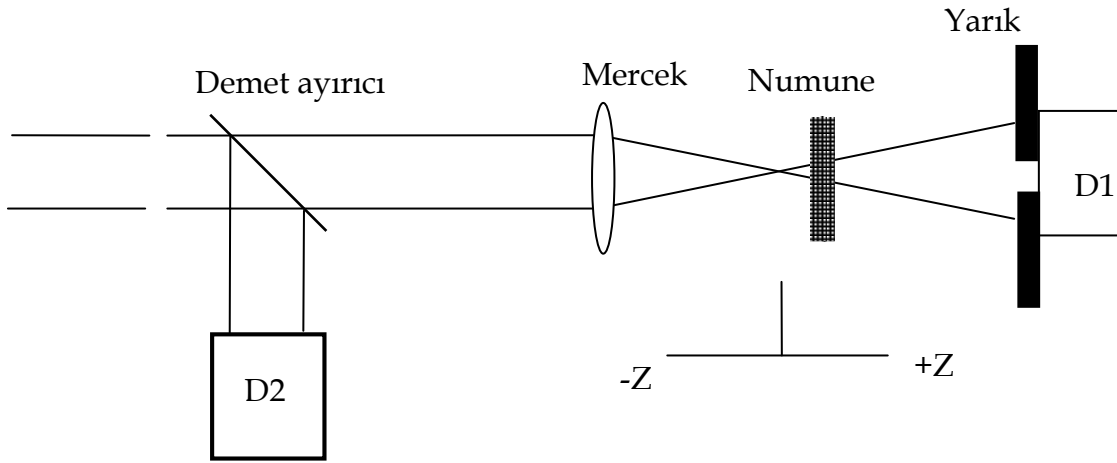
N-(3-chloro)-salicylaldimine ve N-(4-chloro)-salicylaldimine, Bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) ve onun ligandı N-(4-bromo)-salicylaldimine, N-(3-fluorophenyl)naphthaldimine, N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine ve N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine, N-(2,4-dichloro)-salicylaldimine, N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')- copper(II), N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-nickel(II), copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate ve N,N'-(2-Hydroxypropane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II) malzemeleri incelenmiştir. İncelenen bu malzemelerin dipol momentleri, 1. ve 2. dereceden yüksek kutupluluk değerleri hesaplanmış ayrıca yapıya alıcı ve verici grubu eklendiğinde malzemenin NLO katsayılarının nasıl değiştiği hesaplanmış ve yorumlanmıştır.

Bu çalışmada, çizgisel olmayan optiksel özelliğe sahip malzemeler (organik moleküller) optik malzemeler araştırma laboratuvarında elde edilmiştir. Elde edilen bu malzemelerin NLO özellikleri hem deneysel olarak ölçülmüş hem de ab-initio kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak teorik NLO katsayıları hesaplanmıştır. Deneysel ölçümlerde, öncelikle, elde edilen malzemelerin UV-Visible spektrumları bölümümüz Optik Araştırma Laboratuvarında bulunan spektrometre aracılığıyla alınmıştır. FT-IR ölçümleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesinde bulunan spektrometreyle, NMR ölçümleri ise Tübitak Araştırma merkezinde bulunan spektrometreler yardımıyla elde edilmiştir. X-ışınları dataları Almanya'da, Darsmtad Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi Bölümünde bulunan X-ışını tek kristal difraktometresinde toplanmıştır.

Bu çalışmanın teorik kısmında, GAMESS, GAUSSIAN 98W ve MOPAC 6.0 programları kullanılmıştır. Programlama çalışmalarında ilk önce, ilgili molekülün geometri optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve molekül içindeki atomların denge geometrisine yerleşmeleri sağlanmıştır.

Geometri optimizasyonunun ardından moleküllerin NLO özellikleri olan 1. yüksek kutupluluk β ve 2. yüksek kutupluluk γ tensör bileşenleri hesaplanmıştır.

Ayrıca Araştırma Laboratuvarımızda aynı anda 2 deney seti kurulmuş ve aktif olarak ölçüm almaya hazırdır. Bunlardan birinci deney sistemi, Z-tarama deney sistemidir. Bu deney sistemi ile $\chi^{(3)}$ nin reel ve sanal kısımları, ve $\chi^{(3)}$ nin işareti ayrı ayrı ölçülebilir. Basitçe anlatmak gerekirse bu deneyde Gauss profiline sahip lazer demeti bir mercek yardımı ile odaklanır (Şekil 1; D1 ve D2: dedektör). Örnek odak etrafında mercekten dedektöre doğru hareket ettirilirken, odak noktasından uzak bir noktada ince bir yarıktan süzülen demetin şiddeti dedektör yardımı ile kaydedilir. Elde edilen grafiğin şekli ve genliğinden $\chi^{(3)}$ nin işareti ve reel kısmı hesaplanabilir. Eğer ince yarık kaldırılıp tüm demet mercek ile dedektörde toplanırsa elde edilecek grafikten $\chi^{(3)}$ nin sanal kısmı hesaplanabilir.



Şekil 1. Z-tarama deney seti.

Kurduğumuz ikinci deney sistemi ise Optik sınırlayıcılar deney düzeneğidir (Şekil 2). Deney düzeneğini açıklayacak olursak;

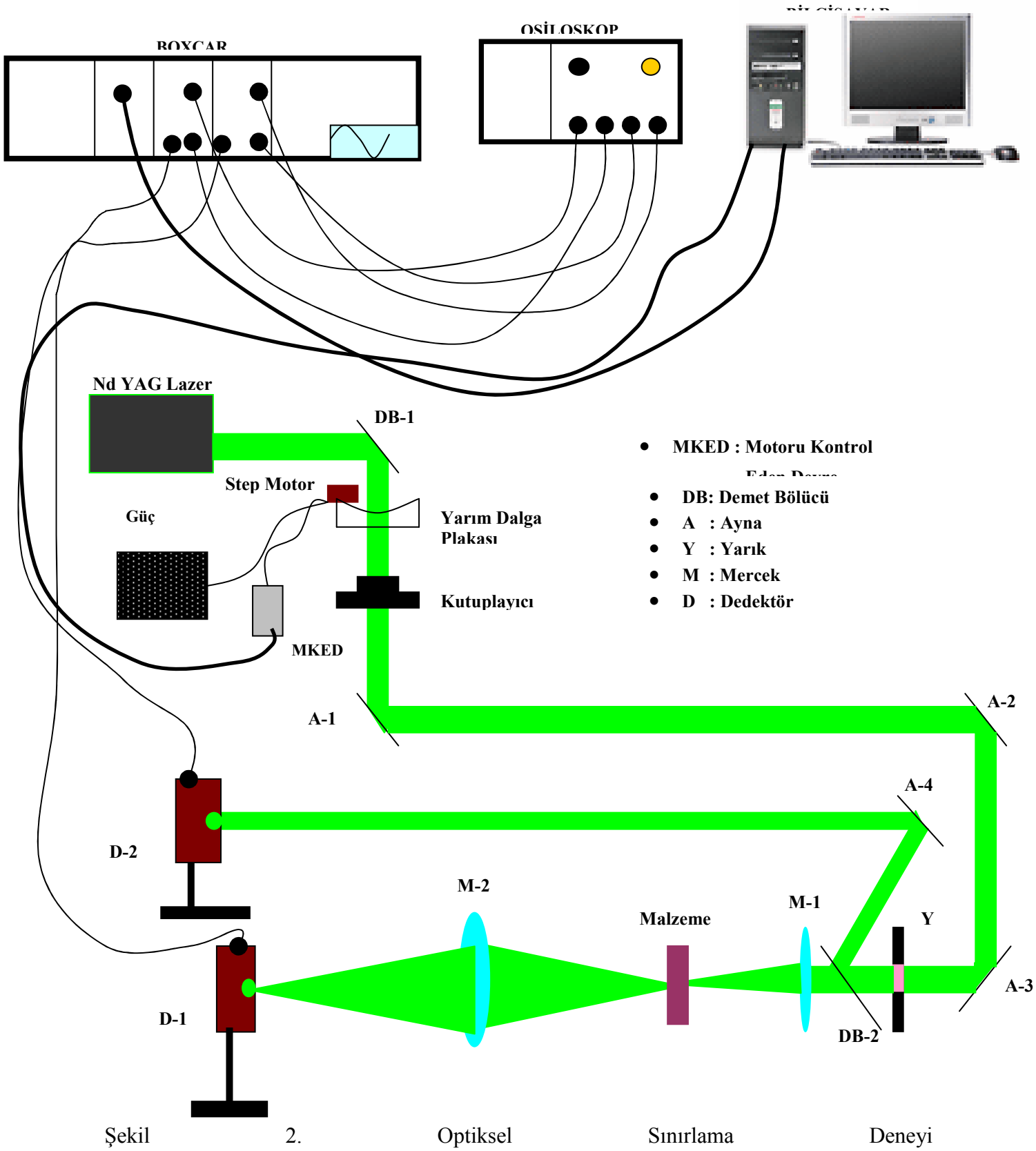
1-) Gelen lazer demetinin bir kısmı demet bölücünden yansıtılarak dalga plakasının üzerine

düşürülmektedir. Bu sayede lazer demetinin enerjisi deneyi yapmak için uygun bir değere indirilmektedir.

2-)Dalga plakası ve kutuplayıcı ile Z-tarama deney düzeneğinde anlatıldığı gibi gelen ışın demetinin enerjisi sürekli bir şekilde değiştirilmektedir. Dalga plakası dairesel bir şekilde çevrildiğinde geçen ışının kutuplanma bileşenlerinin büyüklükleri değişecektir. Kutuplayıcı bu bileşenlerinden sadece birini geçireceği için malzemeye gönderilen ışın şiddeti değişecektir. Dalga plakası şekilde görüldüğü gibi bir step motor düzeneği ile sürekli bir şekilde döndürülmektedir. Dalga plakasını çevirmek kullanılan bu sistem ve sistemin kontrol kartı grup çalışanları tarafından dizayn edilerek yine grup çalışanları tarafından yapıldı. Bu step motor düzeneği bilgisayar tarafından kontrol edilmektedir. Bu sayede ışın demetinin enerjisi istenildiği gibi bilgisayar tarafından kontrol edilmektedir.

3-)Gelen ışın demeti demet bölücü ile ikiye ayrılarak yansıyan demet bir dedektöre yollanılmaktadır. Bu sayede giriş enerjisindeki değişim ölçülmektedir. Demet bölücüden geçen ışın ise bir mercekle tarafından odaklanarak malzeme üzerine düşürülür. Malzemedeki geçen ışın dedektöre yollanarak çıkış enerjisi ölçülür.

Bu deney düzeneği tamamıyla bilgisayar kontrollüdür. Her bir adımda dalga plakası step motor yardımıyla belli bir miktar çevrilir. Giriş ve çıkış enerjileri dedektörler tarafından alınarak güç metreye yollanır. Güç metreden ise veriler bilgisayara yollanır. Daha sonra motor bir adım atarak dalga plakasını çevirir ve giriş enerjisi değişir. Yeni giriş enerjisinde veriler alınır. Bu işlemler böylece tekrarlanır. Giriş ve çıkış arasındaki ilişki program tarafından eşzamanlı olarak bir grafiğe çizilir ve deney bitiminde bu veriler bir dosyaya kaydedilir.



IV. Analiz ve Bulgular

Proje çerçevesinde 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine, N-(3-chloro)-salicylaldimine ve N-(4-chloro)-salicylaldimine, Bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) ve onun ligandı N-(4-bromo)-salicylaldimine, N-(3-fluorophenyl)naphthalaldimine, N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine, N-(2,4-dichloro)-salicylaldimine, N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-copper(II), N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-nickel(II), copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate ve N,N'-(2-Hydroxy-propane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II) malzemelerinin optik özellikleri ve moleküler yapısı araştırılmıştır. Özellikle çalışılan malzemelerde, yan gruplar olarak nitro grubu veya halojenlerin eklenmesi malzemelerin NLO katsayılarını arttırmıştır. Proje kapsamında incelenen her bir sistem ile ilgili elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda verilmiştir. Ayrıca detaylı bilgiler için proje ekinde SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanan makaleler verilmiştir.

2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine: Bu alıcı ve verici grubu içeren organik malzeme 2-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde ile 2-chloro-benzyl-amine nin sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen bu malzemenin öncelikle element analizi yöntemiyle saflık kontrolü yapılmıştır. Daha sonra molekülün UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumu elde edilmiş ve molekülün optiksel geçirgen olduğu bölgeler belirlenmiştir. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemenin spesifik titreşim bandları elde edilmiştir. Ayrıca ¹H-NMR yöntemi ile malzemenin kimyasal kayma değerlerinden malzemenin yapısının hangi

formda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca malzeme, X-ışınları kırınım yönteminden geometrisinin düzlemsel olmadığı belirlenmiştir. Teorik ab-initio hesaplamalarından molekülün dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Journal of Molecular Structure 702 (2004) 49-54” dergisinde yayınlanmıştır.

N-(3-chloro)-salicylalimine ve N-(4-chloro)-salicylalimine: Bu alıcı ve verici içeren organik malzemeler 2-hydroxy-benzaldehyde ile 2-chloro-aniline ve 3-chloro-aniline nin sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen bu malzemeler öncelikle element analizi yöntemiyle saflık kontrolü yapılmıştır. Daha sonra moleküllerin UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu belirlenmiştir. Malzemelerin 400 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiştir. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemelerin spesifik titreşim bandları elde edilmiştir. Ayrıca ^1H ve ^{13}C -NMR yöntemi ile malzemelerin kimyasal kayma değerlerinden malzemelerin yapısının hangi formda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca malzemelerin, X-ışınları kırınım yönteminden geometrilerinin düzlemsel olmadığı belirlenmiştir. Deneyi yapılan iki malzemeye ek olarak sadece Cl grubunun yer değiştirmesiyle 4 yeni malzeme daha tasarlanmış ve yan grupların değişiminin non lineer katsayıları nasıl değiştirdiği araştırılmıştır. Teorik hesaplamalarda ise Moller Pertürbasyon teorisi kullanılarak yine malzemelerin dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemelerin iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu malzemelerden en iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösteren malzemenin para konumunun tercih ettiği belirlenmiştir. Bu optik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Journal of Molecular Structure 702 (2004) 103-110” dergisinde yayınlanmıştır.

Bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) ve N-(4-bromo)-salicylaldimine: Bu alıcı ve verici içeren organik malzemelerden N-(4-bromo)-salicylaldimine 2-hydroxy-benzaldehide ile 4-brom-aniline sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) kompleksi ise N-(4-bromo)-salicylaldimine ile $[FeCl_3]6H_2O$ geçiş metalinin sentezlenmesinden elde edilmiştir. Sentezlenen bu ligand ve onun kompleks malzemesi element analizi; FT-IR ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra moleküllerin UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu bölge belirlenmiştir. Malzemelerin 400 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiş ve malzemelerin solvatokromik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemelerin spesifik titreşim bandları elde edilmiş ve geçiş metalinde spesifik OH titreşim bandının olmadığı tespit edilmiştir. Teorik hesaplamalarda ise Moller Pertürbasyon teorisi kullanılarak yine malzemelerin dipol momentleri ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemelerin çizgisel olmayan optiksel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu malzemelerden yapıya demir girmesinin optiksel özelliği arttırmadığı tam tersine azalttığı saptanmıştır. Bu optik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Chemical Physics 309 (2005) 251-257” dergisinde yayınlanmıştır.

N-(3-fluorophenyl)naphthaldimine: Bu alıcı ve verici grubu içeren organik malzeme 2-hydroxy-1-naphtaldehide ile 3-fluoro-aniline nin sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen bu malzeme element analizi; FT-IR ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra molekülün UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumu elde edilmiş ve molekülün optiksel geçirgen olduğu bölgeler belirlenmiş molekülün 400 nm nin üzerinde bir soğurma bandı gözlenmiş ve optiksel aktif bölgenin 500 nm nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca FT-IR

spektroskopi tekniği ile malzemenin spesifik titreşim bandları elde edilmiştir. Ayrıca $^1\text{H-NMR}$ yöntemi ile malzemenin kimyasal kayma değerlerinden malzemenin yapısının hangi formda olduğu belirlenmiş ve FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$ yöntemlerinin birbirini desteklediği gözlenmiştir. Ayrıca malzeme, X-ışınları kırınım yönteminden geometrisinin düzlemsel olmadığı belirlenmiş ve geometrik olarak molekülün keto formunu tercih ettiği duyarlı bir şekilde saptanmıştır.. Teorik ab-initio hesaplamalarından MP2 yönteminin kullanılmasıyla molekülün dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Journal of Molecular Structure 737 (2005) 131-137” dergisinde yayınlanmıştır.

***N*-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and *N*-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine:** Bu alıcı ve verici içeren organik malzemeler 4-nitro-benzaldehide ile 2-fluoro-aniline ve 3-nitro-benzaldehide ile 4-fluoro-aniline nin sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen bu malzemeler element analizi; FT-IR ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra moleküllerin değişik çözücülerde UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu bölgeler çözücüye göre belirlenmiştir. Malzemelerin tüm çözücülerde 400 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiştir. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemelerin spesifik titreşim bandları elde edilmiştir. Ayrıca ^1H yöntemi ile malzemelerin kimyasal kayma değerlerinden malzemelerin yapısının hangi formda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca malzemelerin, X-ışınları kırınım yönteminden geometrilerinin düzlemsel olmadığı belirlenmiştir. Teorik hesaplamalarda ise kapalı kabuk kısıtlanmış HF yöntemi kullanılarak malzemeler optimize edilmiş ve Moller Plesset 2 Pertürbasyon teorisi kullanılarak

yine malzemelerin dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemelerin iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bu malzemelerden en iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösteren malzemelerin düzlemsel biçimi tercih ettiği belirlenmiştir. Bu optik malzemeler üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Spectrochimica Acta Part A 61 (2005) 2979-2987” dergisinde yayınlanmıştır.

N-(2,4-dichloro)-salicylaldimine: Bu alıcı ve verici grubu içeren organik malzeme 2-hydroxy-1-salicylaldehid ile 2,4 dichloro-aniline nin sentezlenmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen bu malzeme element analizi; FT-IR ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra molekülün UV-visible yöntemi ile 4 değişik çözücüde soğurma spektrumu elde edilmiş ve molekülün optiksel geçirgen olduğu bölgeler belirlenmiştir. Malzemenin 400 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiş ve malzemelerin solvatokromik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemenin spesifik titreşim bandları elde edilmiştir. Ayrıca malzeme, X-ışınları kırınım yönteminden geometrisinin düzlemsel olmadığı belirlenmiş ve geometrik olarak molekülün enol formunu tercih ettiği duyarlı bir şekilde saptanmıştır. Teorik ab-initio hesaplamalarında, MP2 pertürbasyon yönteminin kullanılmasıyla molekülün dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin iyi çizgisel olmayan optiksel özellik gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca molekülün yapısında molekül içi hidrojen bağı olduğu ve bu özelliğin NLO katsayılarını arttırdığı saptanmıştır. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Z. Naturforsch 60a (2005) 376-382” dergisinde yayınlanmıştır.

N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-

copper(II): Alıcı ve verici içeren bu organik malzemeyi oluşturmak için öncelikle 1,2-diaminopropane ile 2-hydroxy-benzaldehyde den oluşan bir ligand sentezlenmiştir. N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-copper(II) malzemesi ise elde ettiğimiz ligandla copper(II)acetate monohydrate tuzunun reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Sentezlenen bu optiksel malzeme element analizi; FT-IR ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra moleküllerin UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu bölge belirlenmiştir. Malzemelerin 400 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiş ve malzemelerin solvatokromik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Yine UV-visible soğurma spektrumlarından malzemenin elektronik geçişlerine bakılmış ve yorumlanmıştır. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemelerin spesifik titreşim bandları elde edilmiş ve geçiş metalinde spesifik OH titreşim bandının olmadığı tespit edilmiştir. Yine titreşim bandlarından C=N bandında bir kayma olduğu tespit edilmiş ve literatürle uygun olduğu gözlenmiştir. Ab-initio kuantum mekaniksel hesaplar kullanılarak malzemenin elektrik dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin mikroskopik NLO sel davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Malzemenin bu mikroskopik davranışı makroskopik olarakta NLO davranış göstereceğinin bir kanıtı olarak düşünülmüştür. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Z. Naturforsch 61b (2006) 968-974” dergisinde yayınlanmıştır.

N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-

nickel(II): Alıcı ve verici içeren bu organik malzemeyi oluşturmak için öncelikle 1,2-diaminopropane ile 2-hydroxy-benzaldehyde den oluşan bir ligand sentezlenmiştir. N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-nickel(II) malzemesi

ise elde ettiğimiz ligandla nickel(II)acetate tetrahydrate tuzunun reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Sentezlenen bu optiksel malzeme element analizi; FT-IR ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra moleküllerin UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu bölge belirlenmiştir. Malzemelerin 500 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiş ve malzemelerin zayıf solvatokromik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Yine UV-visible soğurma spektrumlarından malzemenin elektronik geçişlerine bakılmış ve yorumlanmıştır. Ayrıca FT-IR spektroskopi tekniği ile malzemelerin spesifik titreşim bandları elde edilmiş ve geçiş metalinde spesifik OH titreşim bandının olmadığı tespit edilmiştir. Yine titreşim bandlarından C=N bandında bir kayma olduğu tespit edilmiş ve literatürle uygun olduğu gözlenmiştir. Ab-initio kuantum mekaniksel hesaplar kullanılarak malzemenin elektrik dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin mikroskopik NLO sel davranış gösterdiği bulunmuştur. Malzemenin bu mikroskopik davranışı makroskopik olarakta NLO davranış göstereceğinin bir kanıtı olarak düşünülmüştür. Ayrıca, yine temel ligand N,N'-bis(2-hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O') olan bir malzemede yapıya demir yerine nikel girmesinin optiksel davranışı çok arttırdığı saptanmıştır. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Journal of Molecular Structure 800 (2006) 18-22” dergisinde yayınlanmıştır.

Copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate}: Alıcı ve verici içeren bu organik malzemeyi oluşturmak için öncelikle 4-iodoaniline ile 2-hydroxy-benzaldehyde den oluşan bir ligand sentezlenmiştir. Copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate} malzemesi Cu(CH₃COO)₂H₂O tuzunun değişik çözücülerde oluşan reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Sentezlenen bu optiksel malzeme element analizi ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra moleküllerin UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları

elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu bölge belirlenmiştir. Malzemelerin 500 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiş ve malzemelerin zayıf solvatokromik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Yine UV-visible soğurma spektrumlarından malzemenin elektronik geçişlerine bakılmış ve yorumlanmıştır. Ab-initio kuantum mekaniksel hesaplar kullanılarak malzemenin elektrik dipol momenti ve 2. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin mikroskopik NLO sel davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Malzemenin bu mikroskopik davranışı makroskopik olarakta NLO davranış göstereceğinin bir kanıtı olarak düşünülmüştür. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış ve “Z. Naturforsch 61b (2006) 1355-1360” dergisinde yayınlanmıştır.

N,N'-(2-Hydroxy-propane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II): Alıcı ve verici içeren bu organik malzemeyi oluşturmak için öncelikle 1,3-diamono-2-proponal ile 2-hydroxy-5-nitro-benzaldehyde den oluşan bir ligand sentezlenmiştir. N,N'-(2-Hydroxy-propane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II) malzemesi ise copper(II)acetate monohydrate tuzunun değişik çözücülerde oluşan reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Sentezlenen bu optiksel malzeme element analizi ve UV-visible yöntemi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra moleküllerin UV-visible yöntemi ile soğurma spektrumları elde edilmiş ve moleküllerin optiksel geçirgen olduğu bölge belirlenmiştir. Malzemelerin 400 nm nin üzerinde soğurma yapmadığı gözlenmiş ve malzemelerin kuvvetli solvatokromik davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Yine UV-visible soğurma spektrumlarından malzemenin elektronik geçişlerine bakılmış ve yorumlanmıştır. Ab-initio sonlu alan kuantum mekaniksel hesaplar kullanılarak malzemenin elektrik dipol momenti ve 1. dereceden yüksek kutupluluk katsayıları hesaplanmış ve malzemenin mikroskopik NLO sel davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Malzemenin bu mikroskopik davranışı makroskopik olarakta NLO davranış göstereceğinin bir kanıtı olarak

düşünülmüştür. Bu optik malzeme üzerine yapılan çalışmalar makale olarak hazırlanmış “Spectrochimica Acta Part A (2007) in press” dergisinde yayınlanmıştır.

V. Sonuç ve Öneriler

NLO özellik gösteren optiksel malzemeler; elektro-optik, telekomünikasyon, veri toplama ve alma, bilgisayar ve gösteri teknolojisi alanlarındaki potansiyel uygulamaları sebebiyle yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Elektro kimyasal luminesans ve frekans çiftlenimi veya ikinci harmonik türetim (SHG) iyi bilinen uygulamalar arasındadır. Bu nedenle donör-akseptör gruplu çizgisel olmayan optiksel moleküllerin tasarlanması, bu bileşiklerin çeşitli fotonik teknolojilerdeki potansiyel uygulamaları (örneğin optiksel sınırlama gibi) yüzünden şu anki araştırmamızın odağı olmuştur. Yüksek NLO aktivitesine sahip materyaller, telekomünikasyon ve optiksel bilgiyi işlemede elektro-optiksel anahtar elemanlar olarak kullanılırlar. İnorganik materyaller, organometalik materyaller, organik moleküller, polimerler gibi pek çok materyal NLO aktivitesi için çalışılmıştır. Çeşitli sentetik stratejileri ve kimyasal esneklikleri sebebiyle organik moleküller çok dikkat çekmektedir. Ayrıca organik materyaller, sentezlenmelerinde çeşitli avantajlara, çok hızlı tepki sürelerine, foto stabilite ve büyük yüksek kutupluluk değerlerine sahiptir. Donör-akseptör gruplara sahip büyük optiksel çizgisel olmayış özelliği gösteren organik moleküller, optiksel değişiklik ve veri işlemleri içeren çeşitli fotonik teknolojilerdeki potansiyel uygulamaları sebebiyle araştırmamızın ilgi odağını oluşturur.

UV-visible soğurma spektrumlarından kuvvetli salvatokromik davranış gösteren malzemelerin non lineer olan 1. ve 2. dereceden yüksek kutupluluk değerlerinin arttığı tam tersi zayıf salvatokromik davranış gösteren malzemelerin non lineer olan 1. ve 2. dereceden yüksek

kutupluluk değerlerinin azaldığı saptanmıştır. Yine yapıya giren yan gruplardan en yüksek NLO sel tepkinin 4 konumlarını (para) tercih ettiği hesaplanmıştır. Son olarakta yapıya giren alıcı gruplardan NLO sel tepkinin NO₂, F, Cl, Br I gibi azaldığı gözlenmiştir.

Bulunan sonuçlar, SCI tarafından taranan saygın dergilerde toplam on adet makale olarak yayınlanmıştır. İncelenen her bir sistemle ilgili ayrıntılı bilgiler proje ekinde bulunan bu yayınlarda verilmiştir. İncelenen optiksel malzemelerin mikroskopik NLO davranış gösterdiği kuantum mekaniksel hesaplarla ispatlandı ve yine mikroskopik davranış gösteren bu malzemelerin makroskopik davranış göstereceğini de düşünmekteyiz ve bu makroskopik davranışların araştırılmasının çok önemli olduğu kanısındayız. Bu konuda araştırmalarımız devam etmektedir. Proje kapsamında 1 yüksek lisans tezi tamamlanmış, bir yüksek lisans ile bir Doktora tez çalışması tamamlanma aşamasına gelmiştir.

VI. Kaynaklar

- [1] D. H. Auston, et al., Appl. Opt., 26, 211 (1987).
- [2] E. Kopan, M. C. Tamargo, D. M. Huan, Appl. Phys. Lett, 50, 347 (1987).
- [3] P. M. Petroff, A. C. Gossard, and W. Wiegman, Appl. Phys. Lett. 45, 620 (1984).
- [4] Z. L. Zang, and N. C. MacDonald, J. Vac. Sci. Technol. B, 4, 2538 (1993).
- [5] J. Yao, S. Arney, and N. C. MacDonald, J. of Microelectromechanical systems 1, 14 (1992).
- [6] J. Yao, and N. C. MacDonald, J. Microtech. Microeng.,5, 257 (1995).
- [7] J. H. Hong, and D. Psaltis, in “Contemporary Nonlinear Optics”, edited by G. P. Agrawal, R. W. Boyd, Academic Press, p246 (1992).
- [8] P. N. Prasad, D. J. Williams, Introduction to nonlinear optical effects in molecules and polymers, John Willey and Sons, New York (1991).
- [9] Nanobilim ve Nanoteknoloji Stratejileri, Vizyon 2023 Projesi, Nanoteknoloji ve Strateji Grubu, Ağustos 2004, Ankara
- [10] M. J. Rosker, H. O. Marcy, Y. C. Tallis, J. T. Kooury, K. Hansen, R. L. Whetten, Chem. Phys. Lett., 196, 427 (1992).
- [11] J. R. Lindle, R. G. S. Pong, F. J. Bartoli, Z. H. Kafafi, Physical Review B, 48, 9447 (1993).
- [12] L. Yang, E. Royer, A. D. Walser, R. Dorsinvile, Chem. Phys. Lett., 239, 399 (1995).
- [13] H. Huang, G. Gu, S. Yang, J. Fu, P. Yu, G. K. L. Wong, Y. Du, J. Phys. Chem. B, 102, 61 (1998).
- [14] S. Ozcelik, D. L. Akins, J. Phys. Chem.B, 103, 8926 (1999).
- [15] S. Ozcelik, I. Ozcelik, D. L. Akins, Appl. Phys. Lett., 73, 1946 (1998).
- [16] S.Ozcelik, D. L. Akins, Appl. Phys. Lett., 71, 3057 (1997).

- [17] Sato, Y.; Furuki, M.; Tian, M.; Iwasa, I.; Pu, L. S.; Tatsuura, S. *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2254 (2002).
- [18] Glaeske, H.; Malyshev, V. A.; Feller, K.-H. *J. Chem. Phys.*, 114, 1966 (2001).
- [19] Tan, W.; Wang, K.; He, X.; Zhao, X. J.; Drake, T.; Wang, L.; Bagwe, R. P. *Med. Res. Rev.*, 24, 621 (2004).
- [20] Roy, I.; Ohulchanskyy, T. Y.; Bharali, D. J.; Pudavar, H. E.; Mistretta, R. A. ; Kaur, N. ; Prasad, P. N. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 102, 279 (2005).
- [21] A. Karakas, A. Elmali, H. Ünver, I. Svoboda, *J. Mol. Struct.*, (2004), 702, 103.
- [22] A. Karakaş, H. Ünver and A. Elmali, *J. Mol. Struct. (Theochem)* (2004), 712, 117.
- [23] H. Ünver, A. Karakas, A. Elmali, *J. Mol. Struct.*, (2004), 702, 49.
- [24] A. Elmali, A. Karakaş and H. Ünver, *Chem. Phys.*, (2005), 309, 251.
- [25] H. Ünver, A. Karakaş, A. Elmali and T.N. Durlu, *J. Mol. Struct.*, (2005), 737, 131.
- [26] A. Karakaş, A. Elmali, H. Ünver and I. Svoboda, *Spect. Chim Acta*, (2005), 61, 2979.
- [27] M. Carreon, G. Burillo, T. Ogawa, G. Yaglioglu and R. Dorsinville, *Nonlinear Optics*, (2000), 24, 27.
- [28] S. Vijayalakshmi, G. Yaglioglu, R. Dorsinville, C. W. White, and H. Grebel, *J. Applied Physics*, (2000), 88(11) 6418.
- [29] G. Yaglioglu, R. Pino, R. Dorsinville, J. Z. Liu, *Applied Physics Letters*, (2001), 78(7) 898.
- [30] S. Vijayalakshmi, Y. Zhang, H. Grebel, G. Yaglioglu, R. Dorsinville, C. W. White, *Applied Physics Letters*, (2001), 78(12) 1754.
- [31] G. Yaglioglu, R. Dorsinville, S. Ozcelik, *J. Applied Physics*, (2003), 94(5) 3143.

VII. Ekler

a) Mali Bilanço ve Açıklamaları

Gelir: 286.350,00 Y.T.L.

Harcanan: 279258.657 Y.T.L.

Kalan: 7.091,343 Y.T.L.

Proje bütçesi, Optik Özellikler Ölçüm Sistemi, UV-visible spektrofotometre, Erime noktası Tayin Cihazı, Analitik Terazı, Binoküler Mikroskop, Magnetik Karıştırıcılar, Etüv, kimyasal analizler, optik ve kimyasal sarf malzemelerin alınmasında harcanmıştır.

b) Makine ve Teçhizatın Konumu ve İlerideki Kullanımına Dair Açıklamalar (BAP Demirbaş numaraları dahil)

Demirbaş numarası bulunan Optik Özellikler Ölçüm Sistemi , Z-tarama deney sistemi ve optiksel sınırlama deney sistemleri Bölümümüz Optik Malzeme araştırma Laboratuvarında kullanılmaktadır ve bundan sonraki ölçümler için kullanılmaya devam edilecektir. Diğer bölümlerden gelen talepler de bu sistem sayesinde değerlendirilmektedir.

c) Teknik ve Bilimsel Ayrıntılar (varsa Kesim III'de yer almayan analiz ayrıntıları)

d) Sunumlar (bildiriler ve teknik raporlar)

1. Ayhan Elmali, Hüseyin Ünver & Aslı Karakaş, Calculations of static and frequency-dependent polarizabilities and first hyperpolarizabilities of FeL(MeOH)Cl₂ (L=N-(5-methylphenyl)-3-methoxysalicylaldimine), International Conference on Physical Chemistry, September 6 - 8, 2006, Bucharest - ROMANIA
2. Hüseyin Ünver, Aslı Karakaş & Ayhan Elmali, Nonlinear optical properties, spectroscopic studies and structure of 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine, International Conference on Physical Chemistry, September 6 - 8, 2006, Bucharest – ROMANIA.
3. Hüseyin Ünver, Aslı Karakaş, Ayhan Elmali, Second order nonlinear optical properties, of N-(3-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(4-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine, 2nd Turkish Crystallographic Meeting, 17-19 Mayıs, 2006, Bildiri Özetleri Kitabı, sayfa 84, Kayseri.
4. Aslı Karakaş, Ayhan Elmali, Hüseyin Ünver, The investigation of third-order nonlinear optical behavior of a dinuclear iron(III) complex, 2nd Turkish Crystallographic Meeting, 17-19 Mayıs, 2006, Bildiri Özetleri Kitabı, sayfa 91, Kayseri.

e) Yayınlar (hakemli bilimsel dergiler) ve tezler

1. Hüseyin Ünver, Aslı Karakaş & Ayhan Elmali, Nonlinear optical properties, spectroscopic studies and structure of 2-hydroxy-3-methoxy-N-(2-chloro-benzyl)-benzaldehyde-imine, *Journal of Molecular Structure*, 702, (2004) 49-54.

2. Aslı Karakaş, Ayhan Elmali, Hüseyin Ünver & I. Svoboda, Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldimine-based ligands, *Journal of Molecular Structure*, 702 (2004) 103-110.
3. Ayhan Elmali, Aslı Karakaş & Hüseyin Ünver, Nonlinear optical properties of bis[(p-bromophenyl-salicylaldiminato)chloro]iron(III) and its ligand N-(4-bromo)-salicylaldimine, *Chemical Physics*, 309 (2005) 251-257.
4. Hüseyin Ünver, Aslı Karakaş, Ayhan Elmali, & Tahsin Nuri Durlu, The investigation of nonlinear optical properties of N-(3-fluorophenyl)naphthaldimine, *Journal of Molecular Structure*, 737 (2005) 131-137.
5. Aslı Karakaş, Ayhan Elmali, Hüseyin Ünver & Ingrid Svoboda, Nonlinear optical properties, synthesis, structures and spectroscopic studies of N-(4-nitrobenzylidene)-o-fluoroamine and N-(3-nitrobenzylidene)-p-fluoroamine, *Spectro Chimica Acta Part A*, 61 (2005) 2979-2987.
6. Aslı Karakaş, Hüseyin Ünver, Ayhan Elmali & Ingrid Svoboda, Study on the second order optical properties of N-(2,4-dichloro)-salicylaldimine, *Zeitschrift für Naturforschung*, 60a (2005) 376-382.
7. Aslı Karakaş, Ayhan Elmali, Hüseyin Ünver, Hülya Kara & Yasemin Yahsi, Synthesis, Structure, Spectroscopic Studies and Ab-initio Calculations on First Hyperpolarizabilities of N,N'-Bis(2-Hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')- copper(II), *Zeitschrift für Naturforschung*, 61b (2006) 968-974.
8. Hüseyin Ünver, Ayhan Elmali, Aslı Karakaş, Hülya Kara & Emine Donmez, Synthesis, spectroscopic studies and nonlinear optical behavior of N,N'-bis(2-

hydroxy-1-naphthylmethylidene)-1-methyl-1,2-diaminoethane-N,N',O,O')-nickel(II), *Journal of Molecular Structure*, 800 (2006) 18-22.

9. H. Gül Yağlıoğlu, Aslı Karakaş, Hüseyin Ünver & Ayhan Elmali, Third-order nonlinear optical properties of copper(II)bis{2-[(4-iodophenyl)iminomethyl]-6-methoxy-phenolate}, *Zeitschrift für Naturforschung*, 61b (2006) 1355-1360.
10. Emine Donmez, Hulya Kara, Aslı Karakaş, Hüseyin Ünver & Ayhan Elmali, Synthesis, molecular structure, spectroscopic studies and second-order nonlinear optical behavior of N,N'-(2-Hydroxy-propane-1,3-diyl)-bis(5-Nitrosalicylaldiminato-N,O)-copper(II), *Spectro Chimica Acta Part A*, (in press).