

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TETRAARİLAZADİPİROMETEN BİLEŞİKLERİNİN METAL
KOMPLEKSLERİNİN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Elif AKHÜSEYİN

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2013**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TETRAARILAZADİPİROMETEN BİLEŞİKLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİNİN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elif AKHÜSEYİN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

Bu tez çalışmasında, Ankara Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenen tetraarilazadipirometen ana iskelet yapıya d orbitallerinde farklı sayılarda elektron bulunduran Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri ve farklı elektron salıcı özelliğe sahip 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil gruplarının bağlanmasıyla elde edilen kompleks bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellikleri Z-Tarama deneyleri ve pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri ile incelenmiştir.

Sentezlenen serbest ligand ve metal kompleks bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları alınmıştır. Elektron verici özelliği yüksek olan süstitü grubun iskelet yapının para pozisyonundaki fenil halkalarına bağlanması sonucunda soğurma spektrumunun kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. 1-Naftil grubu 4-Metoksifenil ve 4-Metilfenil gruplarına göre daha uzun konjugasyona sahip olması nedeniyle elektron tutucu özelliği daha yüksektir. Bu nedenle naftil yan gruba sahip kompleks yapıların soğurma spektrumunun mavi bölgeye kaydığı görülmektedir. Ayrıca geçiş metallerinin serbest liganda bağlanmasıyla maksimum soğurma dalgaboylarına ek olarak kırmızı bölgeye kayan omuzlar görülmüştür. Bu omuzlar, ligandın π orbitalleri ile geçiş metallerin d orbitalleri arasında yük transferine karşılık gelmektedir.

Yapılan açık yarık Z- tarama deneyleri sonucunda bileşiklerin iki foton soğurma tesir kesitleri $1.55 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ şiddetinde Zn Metoksi kompleksi için 374 GM, Co Naftil kompleks yapısı için 365 GM olarak ölçülmüştür. Kompleks bileşiklerde yan grup ve metal farkına bağlı olarak ölçülen bu farklı değerlerin nedenini anlamak için pompa-gözlem deneyleri yapılmıştır.

Yapılan pompa gözlem deneyleri sonucunda, d orbitalleri dolu olmayan metal komplekslerinde ve serbest ligantta ömrün, dolu d orbitallerine sahip Zn komplekslerinden daha az olduğu görülmüştür. Ayrıca naftil süstitüenin konjugasyon uzunluğunun diğer yan gruplara göre fazla olması nedeniyle elektronları daha uzun süre üzerinde tutmasından dolayı bu bileşiklerde ömrün en uzun olduğu pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri ile gözlemlenmiştir.

Literatürde, tetraarilazadipirometen bileşikleri ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal olmayan optik özelliklerinin ilk defa çalışılıyor olmasından dolayı, bu çalışmanın literatüre büyük katkısının olacağı düşünülmektedir.

Temmuz 2013, 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Tetraarilazadipirometen, Doğrusal Olmayan Optik, Z-Tarama Tekniği, Ultra Hızlı Spektroskopisi, Pompa Gözlem Spektroskopisi

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF METAL COMPLEXES OF TETRAARYLAZADIPYRRROMETHENE COMPOUNDS

Elif AKHÜSEYİN

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

In this thesis, the nonlinear optical properties of complex compounds obtained by binding Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) metals containing different electron numbers in *d* orbitals and 4-Methoxyphenyl, 4-Methylphenyl and 1-Naphthyl groups having different electron-donating property to the azadipyrromethene framework which is synthesized in Ankara University Chemistry Department was investigated with Z-Scan experiments and pump-probe spectroscopy experiments.

The linear absorption spectrum was taken for free ligands and their metal complex compounds. When the electron-donating group is at the para position of the phenyl rings attached to pyrrole in azadipyrromethene, slightly bathochromic shift is observed in the absorption spectra. The 1-Naphthyl group has more acceptor nature due to longer conjugation than 4-Methylphenyl and 4-Methoxyphenyl groups. Therefore, absorption spectra are hypsochromic shifted by the naphthyl groups binding to the azadipyrromethene framework. Also, the red shifted shoulders appear with binding of transition metals to the free azadipyrromethene. The red shifted shoulders correspond to charge transfer between ligand and *d* orbitals of metal.

As a result of the open aperture Z-scan experiments, the two photon absorption cross section of compounds are 374 GM for **1d** and 365 GM for was measured at the $1.55 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ intensity. The pump-probe spectroscopy was used in order to understand the reason behind the difference in values measured as a function of substitue and metal difference in the complex compounds

As a result of pump-probe spectroscopy experiments, it was observed that the metal complexes which have unfilled *d* orbitals and free ligands have less lifetime than Zn metal complexes that have filled *d* orbitals. Because of longer conjugation length of naphthyl substitue compared to other substitues and since it holds the electron longer, the longest lifetime was observed for these compounds with pump-probe spectroscopy experiments.

In the literature, there is few studies related to tetraarylazadipyrromethene compounds. It is thought to be a great contribution which will be provided to the literature, because of the fact that this dissertation is the first study in the literature for nonlinear optical properties of metal complexes of tetraarylazadipyrromethene compounds.

Temmuz 2013, 62 pages

Key Words: Tetraarylazadipyrromethene, Nonlinear Optics, Z Scan Experiment, Ultrafast Spectroscopy, Pump-probe Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın ve araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek her türlü konuda tecrübesiyle beni yönlendiren danışman hocam Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), gerek tez gerek diğer tüm akademik çalışmalarımda beni motive eden ve araştırmalarımaya yön veren Sayın Prof. Dr Ayhan ELMALI'ya (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), tez çalışmam kapsamında incelediğim örneklerin kimyasal özellikleri hakkında bilgilerini benimle paylaşan tezimi oluşturmamda büyük emeği geçen Sayın Prof. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), birlikte çalışmaya başladığım günden itibaren çalışmalarımda beni motive eden, bilgilerini ve tecrübelerini esirgmeden paylaşan, araştırmalarımaya yön veren çok değerli çalışma arkadaşlarım Betül KÜÇÜKÖZ'e (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Araş. Gör. Ahmet KARATAY'a (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), tez örneklerimi sentezleyen ve örneklerin kimyasal özellikleri ile ilgili merak ettiğim tüm konularda açıklamalarda bulunup desteğini hiçbir zaman esirgemeyen doktora öğrencisi Halil YILMAZ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve yüksek lisansa başladığım günden itibaren yardımlarını hiçbir zaman benden mahrum etmeyen çalışma arkadaşım Yusuf TUTEL'e (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi bu süreçte de göstermiş oldukları her türlü manevi destek ve ilgiden ötürü sevgili anneme ve aileme şükranlarımı sunarım.

Elif AKHÜSEYİN

Ankara, Temmuz 2013

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ | vii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | x |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER..... | 4 |
| 2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik..... | 4 |
| 2.1.1 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma | 5 |
| 2.1.1.1 İki foton soğurması | 6 |
| 2.1.1.1.1 İki foton soğurma tesir kesiti | 9 |
| 2.1.1.2 Uyarılmış durum soğurması | 9 |
| 2.2 Uyarılmış Hallerin Sonlanması | 10 |
| 3. MATERYAL VE YÖNTEM..... | 11 |
| 3.1 Bileşiklerin Doğrusal Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi | 19 |
| 3.2 Bileşiklerin Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerin Belirlenmesi | 20 |
| 3.2.1 Z-tarama deney düzeneği | 20 |
| 3.2.1.1 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği | 20 |
| 3.2.1.2 Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal olmayan soğurmalarının belirlenmesi..... | 22 |
| 3.2.1.3 Z-Tarama sonuçlarının arıtılması | 23 |
| 3.2.2 Pompa-Gözlem Spektroskopisi (Ultra-Hızlı Spektroskopisi)..... | 24 |

| | | |
|---------|---|----|
| 3.2.2.1 | Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin elektronlarının uyarılmış durumda kalma sürelerinin belirlenmesi | 25 |
| 3.2.2.2 | Pompa gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının belirlenmesi | 26 |
| 3.2.3 | Deney düzeneğinde kullanılan malzeme ve donanımlar | 27 |
| 3.2.3.1 | Lazer sistemi..... | 27 |
| 3.2.3.2 | Mercek..... | 27 |
| 3.2.3.3 | Soğurucu filtre..... | 28 |
| 3.2.3.4 | Germanyum dedektör | 28 |
| 3.2.3.5 | Ortalama alıcı sistem (BOXCAR) | 28 |
| 3.2.3.6 | Osiloskop..... | 29 |
| 3.2.3.7 | Güç / enerji metre..... | 30 |
| 3.2.3.8 | Manyetik karıştırıcı | 31 |
| 4. | BULGULAR | 32 |
| 4.1 | İncelenen Örneklerin Doğrusal Soğurma Spektrumları | 32 |
| 4.1.1 | Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II). kompleksli yapılarının doğrusal soğurma spektrumları | 32 |
| 4.2 | İncelenen Örneklerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri..... | 36 |
| 4.2.1 | Z-Tarama deney sonuçları | 36 |
| 4.2.2 | Örneklerin pompa-gözlem deney sonuçları | 39 |
| 4.2.2.1 | 4-Metoksifenil yan gruplu tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin pompa-gözlem deney sonuçları..... | 40 |
| 4.2.2.2 | 4-Metilfenil yan gruplu tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin pompa-gözlem deney sonuçları..... | 45 |
| 4.2.2.3 | 1-Naftil yan gruplu tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin pompa-gözlem deney sonuçları..... | 47 |

| | |
|--|-----------|
| 5. TARTIŞMA VE SONUÇ..... | 50 |
| 5.1 Doğrusal Soğurma Spektrumlarının Yorumlanması | 50 |
| 5.2 Z-Tarama Sonuçlarının Yorumlanması | 52 |
| 5.3 Pompa-Gözlem Spektroskopisi Deneyinin Sonuçlarının Yorumlanması | 55 |
| KAYNAKLAR | 60 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 62 |

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

| | |
|------------|--|
| χ^3 | Üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık |
| I_0 | Odaktaki şiddet |
| I_{SAT} | Malzemelerin doyuma ulaşma eşik şiddeti |
| W_0 | Odaktaki ışın yarıçapı |
| z_0 | Işının kırınım uzunluğu (Rayleigh aralığı) |
| fs | Femtosaniye |
| ps | Pikosaniye |
| TPA | İki foton soğurma |
| GM | Göppert-Mayer |
| N_A | Avagadro sayısı |
| I_{SAT} | Doyum eşik şiddeti |
| MW | MegaWatt |
| α | Doğrusal soğurma katsayısı |
| β | İki foton soğurma katsayısı |
| σ_2 | İki foton soğurma tesir kesiti |
| GM | Göppert-Mayer |
| THF | Tetrahydrofuran |
| kHz | KiloHertz |
| LMCT | Ligandan metale yük transferi |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 2.1 | Işığın madde içerisinden geçerken doğrusal soğurması..... | 6 |
| Şekil 2.2 | İki foton soğurma olayının şematik gösterimi..... | 7 |
| Şekil 2.3 | Jablonski Diyagramı..... | 10 |
| Şekil 3.1 | Doğrusal soğurma spektrometresi..... | 19 |
| Şekil 3.2 | Açık yarık Z-tarama düzeneği..... | 21 |
| Şekil 3.3 | Doğrusal olmayan soğurma eğrisi..... | 22 |
| Şekil 3.4 | Z-Tarama sonuçlarının arıtıldığı program..... | 23 |
| Şekil 3.5 | Pompa gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi | 25 |
| Şekil 3.6 | Pompa gözlem spektroskopi deney düzeneği(Spectra Physics, Helios) | 26 |
| Şekil 3.7 | Surface Xplorer programının ekran görüntüsü..... | 27 |
| Şekil 3.8 | Osiloskop görüntüsü..... | 30 |
| Şekil 4.1 | 4-Metoksifenil yan grup içeren ligand (1) ve 1a , 1b , 1c ve 1d metal..... komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları..... | 33 |
| Şekil 4.2 | 4-Metilfenil yan grup içeren ligand (2) ve 2a , 2b , 2c ve 2d metal..... komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları..... | 33 |
| Şekil 4.3 | 1-Naftil yan grup içeren ligand (3) ve 3a , 3b , 3c ve 3d metal..... komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları | 34 |
| Şekil 4.4 | 1a , 2a ve 3a metal komplekslerin doğrusal soğurma spektrumları..... | 35 |
| Şekil 4.5 | 1b , 2b ve 3b metal komplekslerin doğrusal soğurma spektrumları | 35 |
| Şekil 4.6 | 1c , 2c ve 3c metal komplekslerin doğrusal soğurma spektrumları | 36 |
| Şekil 4.7 | 1d , 2d ve 3d metal komplekslerin doğrusal soğurma spektrumları | 36 |
| Şekil 4.8 | 4-Metoksifenil yan grubuna bağlı Co(II) ve Zn(II) metal kompleks içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin açık yarık Z-tarama grafikleri | 37 |
| Şekil 4.9 | 4-Metilfenil yan grubuna bağlı Co(II) ve Zn(II) metal kompleks içeren..... tetraarilazadipirometen bileşiklerinin açık yarık Z-tarama grafikleri | 37 |
| Şekil 4.10 | 1-Naftil yan grubuna bağlı Co(II) ve Zn(II) metal kompleks içeren..... tetraarilazadipirometen bileşiklerinin açık yarık Z-tarama grafikleri | 38 |
| Şekil 4.11 | 1a , 2a ve 3a metal komplekslerinin açık yarık Z-tarama grafikleri..... | 38 |
| Şekil 4.12 | 1d , 2d ve 3d metal komplekslerinin açık yarık Z-tarama grafikleri | 39 |

| | | |
|------------|---|----|
| Şekil 4.13 | 4-Metoksifenil yan grubuna bağlı tetraarilazadipirometen bileşiğinin (1) 3D diyagramı..... | 40 |
| Şekil 4.14 | 1a metal kompleksinin 3D diyagramı | 41 |
| Şekil 4.15 | 1b metal kompleksinin 3D diyagramı | 41 |
| Şekil 4.16 | 1c metal kompleksinin 3D diyagramı | 42 |
| Şekil 4.17 | 1d metal kompleksinin 3D diyagramı | 42 |
| Şekil 4.18 | Metoksi yan grubuna bağlı tetraarilazadipirometen bileşiğinin (1) farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafiği..... | 43 |
| Şekil 4.19 | 1a, 1b, 1c ve 1d kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için..... doğrusal olmayan soğurma grafikleri..... | 44 |
| Şekil 4.20 | 1a, 1b, 1c ve 1d kompleks yapılarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği | 45 |
| Şekil 4.21 | 2a, 2b, 2c ve 2d kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri..... | 46 |
| Şekil 4.22 | 2a, 2b, 2c ve 2d kompleks yapılarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği | 47 |
| Şekil 4.23 | 3a, 3b, 3c ve 3d kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri..... | 48 |
| Şekil 4.24 | 3a, 3b, 3c ve 3d kompleks yapılarının zamana bağlı doğrusal olmayan. soğurma grafiği | 49 |
| Şekil 5.1 | 1d bileşiği için iki foton soğurma elektron transfer mekanizmasının şematik gösterimi | 53 |
| Şekil 5.2 | 3a bileşiği için iki foton soğurma elektron transfer mekanizmasının. şematik gösterimi | 54 |
| Şekil 5.3 | 1, 2 ve 3 liganlarının ve bu bileşiklerin Co(II), Ni(II) ve Co (II) metal komplekslerinin enerji düzey diyagramları..... | 56 |
| Şekil 5.4 | 1, 2 ve 3 liganlarının ve bu bileşiklerin Zn(II) metal komplekslerinin enerji düzey diyagramları..... | 57 |
| Şekil 5.5 | 1d, 2d ve 3d metal komplekslerinin zamana bağlı doğrusal olmayan. soğurma grafiği | 59 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | | |
|-------------|--|----|
| Çizelge 3.1 | Metoksi ve metoksi yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması. | 11 |
| Çizelge 3.2 | Metil ve metil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması | 14 |
| Çizelge 3.3 | Naftil ve naftil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması. | 16 |
| Çizelge 5.1 | Örneklerin doğrusal soğurma dalga boylarının maksimum ve omuz değerleri..... | 50 |
| Çizelge 5.2 | Örneklerin iki foton soğurma tesir kesiti değerleri..... | 52 |
| Çizelge 5.3 | Metal komplekslerin uyarılmış seviye ömürleri..... | 58 |

1. GİRİŞ

Günümüzde yapılan teknolojik çalışmalar ve deneyler oldukça hızlı tepki gösteren malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu için ışığa yani optik bilimine ihtiyaç duymaktadır. Optik, ışığı ve ışığın madde ile etkileşimi sırasında meydana gelen olayları inceleyen bilim dalıdır.

Optik biliminin hızla gelişmesi sonucunda üretilen cihazların fonksiyonlarını tam verimle yerine getirebilmesi ve gösterilen etkilere minimum süre içerisinde cevap verebilmesi amaç edinilmiştir. Bu nedenle, günümüzde oldukça geniş uygulama alanlarına sahip, optiğin bir dalı olan doğrusal olmayan optik bilimi geliştirilmiştir. Tanım olarak doğrusal olmayan optik, yüksek şiddetteki ışık ile malzemelerin optik özelliklerinin (yansıma, kırılma, soğurma gibi) değiştirilmesi olaylarını inceleyen bilim dalıdır. Yüksek şiddete sahip ışımaya lazer kaynaklarından elde edilebilir. Doğrusal olmayan optik özellik gösteren malzemelerin optik haberleşme, veri depolama, optik anahtarlama, optik sınırlama gibi teknolojik uygulamaları vardır. Doğrusal olmayan optiğin başlangıcında, araştırmacılar inorganik malzemelere odaklanmışlardır. Dolayısıyla kuartz, potasyum dihidrojen fosfat, lityum niyobat, kadmiyum sülfid, kadmiyum selenid, kadmiyum telürid, ve kadmiyum germanyum arsenid gibi malzemeler yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Senge vd. 2007). Son yıllarda ise organik ve organometalik bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellikleri yoğun olarak araştırılmaktadır.

Doğrusal olmayan optik malzemelerdeki gelişme, esnek kimyasal sentez avantajını sağlayan organik malzemelerin üretimiyle canlanmıştır (Saleh vd. 1991, Ashwell vd. 1993). Organik doğrusal olmayan optik malzemelerde görünen önemli bir gelişme, moleküler yapı boyunca doğrusal olmayan optik alınganlıklar ve katsayılar ile çözünürlük, işlemsellik, soğurma ve ısıl denge gibi özelliklerin ultra hızlı kontrolünün sağlanabilmesidir. Bu yaklaşım malzemenin moleküler yapısal özellikleri ile mikroskobik ve makroskobik özellikleri arasındaki bağlantı hakkında bilgi içerir. Birçok organik malzemenin doğrusal olmayan optik tepkisi oldukça hızlıdır. İki boyutlu moleküller olan π -konjugeli azadipirometen bileşiklerinin doğrusal olmayan optik

özellikleri optik alandaki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun olarak araştırılmaktadır. Günümüzde oldukça yoğun ilgi duyulan ve geniş uygulama alanlarına sahip olan azadipirometen bileşiklerinin BF₂ kompleksleri, yakın kırmızı altı ve görünür kırmızı bölgelerde güçlü soğurma, yüksek kuantum verimiyle yüksek sönümlenme katsayıları vardır (Wang vd. 2010). Bu bileşiklerin tersine, azadipirometen ligandına metallerin bağlanmasıyla oluşan metal kompleksler kimyasının gelişimi oldukça yavaş bir gelişme sergilemektedir (Teets vd. 2008). Azadipirometen ana yapısına Ag(I), Au(I), Cu(I) ve Co(II) (Teets vd. 2007), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Hg(II) bağlanmasıyla elde edilen metal komplekslerin yapısal ve spektroskopik özellikleri metalik organik bileşiklerin önemi açısından araştırılmıştır (Grasser vd. 2011).

Azadipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri UV-Vis bölgede güçlü soğurma bantlarına sahip olup, optik bilgi depolama, ışık toplama sistemleri, elektrometalik cihazların yapımında, metal-organik yapılarda katalizör olarak kullanımı gibi uygulama alanlarına sahiptirler (Palma vd. 2009). Azadipirometen ligandlarının en ilgi çeken özelliklerinden bir tanesi de spektrumun kırmızı bölgesinde şiddetli soğurma bantlarının varlığından dolayı biyolojik olarak canlı doku uygulamalarında kullanım için ideal organik moleküller olmasıdır (Gallagher vd. 2005).

Bu tez çalışmasında 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan gruba sahip tetraarilazadipirometen ligandlarının Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin doğrusal olmayan optik özelliklerini araştırmak için açık yarı Z-tarama ve pompa gözlem spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Sistemik olarak sentezlenen bileşiklerin yan grup ve metal farkına bağlı olarak iki foton soğurma özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri açıklayabilmek amacıyla pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Süstitüe grubu sabit tutulan tetraarilazadipirometen bileşiklerine *d* orbitallerinde farklı sayılarda elektron bulunduran metaller bağlanarak metal komplekslerinde soğurma, elektron transfer mekanizmaları ve elektron transfer hızlarına etkisi araştırılmıştır. Benzer şekilde merkezde bulunan metal atomu sabit tutulup farklı süstitüeler bağlanarak bu grupların yukarıda bahsedilen özelliklere etkileri de araştırılmıştır. Orijinal olarak sentezlenmiş tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal

olmayan optik özellikleri literatürde daha önce çalışılmamış olmasından dolayı, bu tez çalışmasının literatüre büyük katkısının olacağı düşünülmektedir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik

Optik, elektromanyetik dalga olan ışığın madde ile etkileşimi sırasında meydana gelen olayları inceleyen bilim dalıdır. Doğrusal optik, şiddeti düşük olan ışığın malzemeye etkileşimi ile oluşan olaylara (yansıma, kırılma, girişim v.b.) açıklık getirirken bu özellikler kullanılan ışığın şiddetinden bağımsızdır.

Basit bir ışık kaynağında elektrik kutuplanma vektörü \vec{P} , uygulanan optik dalgaının elektrik alanı \vec{E} ile doğrusal olarak değişmektedir. Bu durumda kutuplanma vektörü,

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (2.1)$$

eşitliği ile ifade edilir. Eşitlikte verilen ε_0 boş uzayın geçirgenliği, χ ortamın elektriksel alınganlığıdır.

Doğrusal olmayan optik, yüksek şiddetli ışığın malzeme ile etkileşerek malzemelerin optik özelliklerin şiddete bağlı olarak değişimini araştırır. İlk olarak 1875 yılında *John Kerr* tarafından bazı malzemelerin güçlü elektrik alan altında çift kırıcı özellik gösterdiği bulunmuştur. 1960 yılında *Theodore Maiman* tarafından lazerin icadıyla aynı fazlı ve şiddetli optik ışınım üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu şiddetli lazer ışığı ile maddenin etkileşimi sonucu çok çeşitli yeni fiziksel etkiler ortaya çıkmıştır. 1961'de atımlı bir lazer piezoelektrik kristal bir örnek üzerine düşürüldüğünde, gönderilen ışının frekansının iki katında yeni bir ışın gözlemlenmiştir. Bu olaya ikinci harmonik üretimi denmektedir (Franken vd. 1962). Bu olayı optik toplam-frekans üretimi (Boyd 2003), fark-frekans üretimi (Boyd 2003), üçüncü harmonik üretimi (Boyd 2003) olayları izlemiştir. Araştırmacılar gözlenen bu olayların ancak denklem 2.1'deki doğrusal terimin güç serisine açılmasıyla mantıklı bir açıklaması olabileceğini buldular. Genel formda kutuplanma vektörü;

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right] \quad (2.2)$$

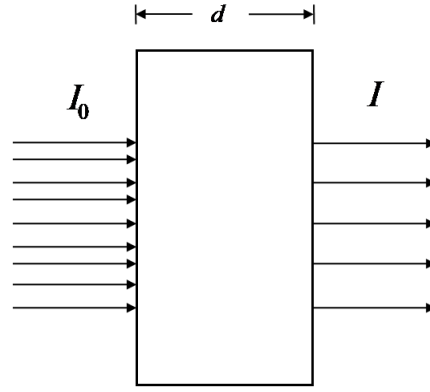
olarak gösterilir. Burada \vec{P} elektriksel kutuplanma vektörü, ε_0 boş uzayın geçirgenliği, $\chi^{(1)}$ birinci, $\chi^{(2)}$ ikinci, $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık ve \vec{E} uygulanan optik dalgaının elektrik alanıdır.

2.1.1 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma

Saydam bir ortam üzerine taban seviyesindeki elektronları birinci uyarılmış seviyeye çıkartabilecek kadar enerjiye sahip bir ışık demeti gönderildiğinde malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurur. Bu olaya doğrusal soğurma denir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurduğu için malzemedan çıkan ışığın şiddeti malzemeye gelen ışığın şiddetinden daha küçüktür. Doğrusal soğurma Beer Lambert Yasası ile açıklanır.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.3)$$

Burada I_0 malzemeye gelen ışığın şiddeti, I malzemedan çıkan ışığın şiddeti, α doğrusal soğurma katsayısı ve d malzemenin kalınlığıdır. Doğrusal soğurma katsayısı malzemelerin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin belirlenmesi için gerekli olan parametrelerden birisidir. Doğrusal soğurma katsayısı malzemenin düşük şiddetteki bir ışına verdiği tepki olarak tanımlanabilir. Doğrusal optiğe göre soğurma katsayısı sıfırdan büyük olup ışık, böyle bir malzemedan geçerken şiddetinde azalmalar gözlenir ve soğurulma meydana gelir.



Şekil 2.1 Işığın madde içerisinde geçerken doğrusal soğurması

Buradaki soğurma işleminde taban seviyesindeki elektronlar herhangi bir uyarılmış seviyeye tek foton yardımıyla çıkarılırlar. Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti malzemede doğrusal olmayan optik tepkiler gerçekleştiremeyecek kadar küçüktür.

Malzeme, yüksek şiddetli bir lazer ışını ($>MW/cm^2$) ile etkileştiğinde malzemenin optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. Yüksek şiddetli lazer ışınının neden olduğu optik değişikliklerden birisi de malzemenin soğurma özelliğidir. Yüksek şiddetlerde uyarılmış elektronik enerji seviyelerinde bulunan elektronların taban seviyeye inmeden önce birden fazla foton soğurma olasılığı artırılabilir. Doğrusal olmayan soğurma şiddet ya da akının bir fonksiyonu olarak malzemenin geçirgenliğindeki değişiklik olarak nitelendirilir. Artan şiddete bağlı olarak geçirgenlik artıyorsa doyurulabilir soğurma, geçirgenlik azalıyorsa iki veya daha fazla foton soğurması, ardışık foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması veya uyarılmış durum soğurması olayları meydana gelebilir.

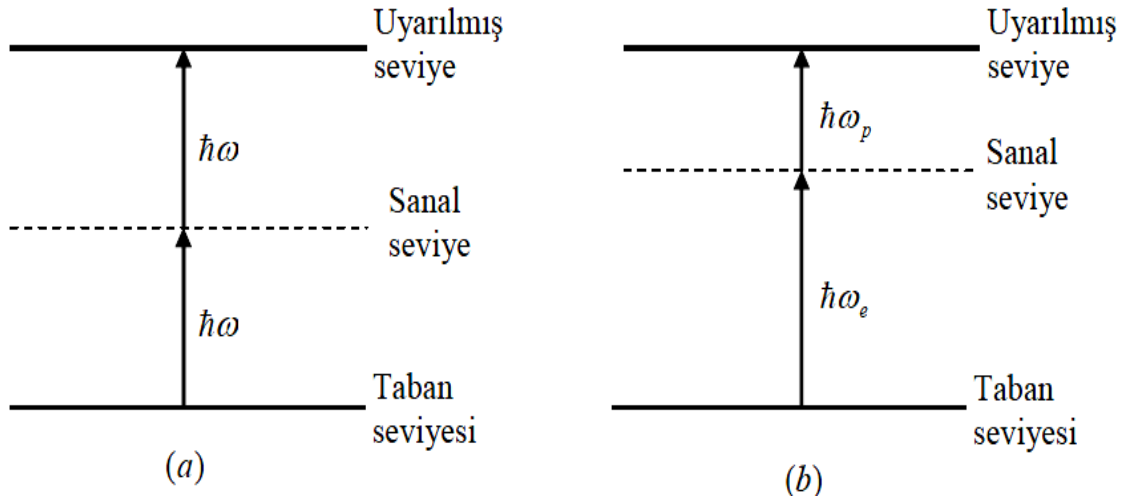
2.1.1.1 İki foton soğurması

İki foton soğurması olayı, ilk olarak 1931 yılında Maria Goeppert-Mayer tarafından doktora tezinde öne sürülmüştür (Göppert 1931). İki fotonun aynı anda molekül ya da atom tarafından soğurulması olayı, 1961 yılında lazerin icadıyla ilk kez deneysel olarak doğrulanmıştır (Kaiser vd. 1961). 1990 yıllarında piko saniye atma süreli lazer ile

kolaylıkla iki foton soğurma olayı gözlemlenmiştir. Öte yandan iki foton floresans mikroskopunun icadı çok fotonlu işlemlere ilginin artmasını sağlamıştır (Marder 2006).

İki foton soğurması gelen yüksek şiddetli ışık demetinden iki fotonun ardışık olarak soğurulması sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçişidir. İki foton soğurmasının gerçekleşmesi için gönderilen fotonun enerjisinin malzemenin yasak enerji bant aralığından küçük olması gerekir. İki foton soğurması enerjiye değil şiddete bağlıdır.

Şekil 2.2’de iki foton soğurmasını açıklayan iki durum gösterilmiştir. Birincisinde aynı ω frekansında iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması sonucu taban seviyesinden yaklaşık olarak rezonansa (2ω) geçiş sağlanır. İkincisinde ise ω_e ve ω_p frekanslarına sahip iki foton soğurularak taban durumundan yaklaşık olarak $\omega_e + \omega_p$ rezonansa geçiş sağlanır. Bu eşitlikte ω_e pompa veya uyarma ışını (excite), ω_p ise pompa ışınına göre geciktirilmiş ışındır (probe). Her iki olası durum için yasak enerji seviyesinin arasındaki seviye, elektronik enerji seviyelerinden farklı olarak sanal enerji seviyeleridir.



Şekil 2.2 İki foton soğurma olayının şematik gösterimi

Tek ışınlı iki foton soğurması olayında doğrusal olmayan soğurma şiddetin karesiyle orantılı olarak değişir. Işık malzemede yol alırken meydana gelen kayıp aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.4)$$

Burada α doğrusal soğurma katsayısı ve β iki foton soğurma katsayısıdır. İki foton soğurma katsayısı β malzemeyi karakterize eden makroskopik bir parametredir. İki foton soğurma katsayısı ile üçüncü dereceden alınganlık arasındaki ilişki eşitlik 2.5’de tanımlandığı gibidir.

$$\beta = \frac{3\pi}{\epsilon_0 n^2 c \lambda} \text{Im } \chi^{(3)} \quad (2.5)$$

Burada ϵ_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği, n kırılma indisi, c ışık hızı, λ gelen ışının dalga boyu, $\chi^{(3)}$ malzemenin üçüncü dereceden alınganlığıdır. Doğrusal olmayan soğurma $\chi^{(3)}$ ’ün sanal kısmıyla ilgilidir.

İki foton soğurması gibi nicelikleri belirlemek için en çok kullanılan yöntemlerden biri geçirgenliğe dayalı z-tarama yöntemidir. Burada iki foton soğurmasını belirlemek için ω frekansındaki ışığa karşı malzemenin geçirgenliği bulunmalıdır. Geçirgenlik, gelen ışığın şiddetine bağlı olarak değişim göstermektedir ve malzemedeki geçen enerjinin gelen enerjiye oranı olarak yazılabilir. Gaussian atmalı lazer kullanıldığında malzemenin geçirgenliği şu şekilde verilir (Sutherland vd. 2003).

$$T = T_0 \frac{1}{1 + I_0 \beta l} \quad (2.6)$$

Burada, T geçirgenlik, I_0 odaktaki şiddet, l malzemenin kalınlığı olarak ifade edilir.

Malzemenin frekansa bağlı geçirgenliğinde doğrusal olmayan soğurma tarafından üretilen farklı birçok etki bilim ve teknolojiye birçok farklı uygulamaya yol açmıştır. Bunlar doğrusal olmayan spektroskopi, optik veri depolama, optik anahtarlama ve optik sınırlama gibi değişik alanları kapsar. İki foton soğurmasının karakterizasyonunda iki

foton soğurma katsayısı (β)'nin yerine bazen de iki foton soğurma tesir kesiti (σ) kullanılır.

2.1.1.1.1 İki foton soğurma tesir kesiti

Soğurma tesir kesiti, foton soğurulma olasılığını veren bir ifadedir. Birimi $\text{cm}^2 \cdot \text{s} / \text{foton}$ dur. İki foton soğurma tesir kesiti (σ_2) birimi tek foton soğurma tesir kesitinden farklıdır. İki foton soğurmasının ilk teorisini ortaya koyması sebebiyle iki foton soğurma tesir kesiti Göppert- Mayer (GM) biriminde verilir (Göppert 1931).

$$\sigma_2 = \frac{h\nu\beta}{N_A d_0 \times 10^{-3}} \quad (2.7)$$

Burada N_A Avagadro sayısı ve d_0 molar konsantrasyondur.

$1\text{GM} = 10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} / \text{foton}$ dur. Burada birimin cm^4 cinsinden olmasının nedeni fotonun iki ayrı alanda ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^2$) eş zamanlı olarak soğurulmasından kaynaklanır. Bir molekül tarafından iki fotonun neredeyse eş zamanlı olarak soğurulabilmesi için gerekli ışık şiddeti 10^{20} - 10^{30} foton/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ mertebesinde olmalıdır. Buna göre iki foton soğurma tesir kesiti için ortaya çıkan $10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} / \text{foton}$ değeri beklenen bir değerdir.

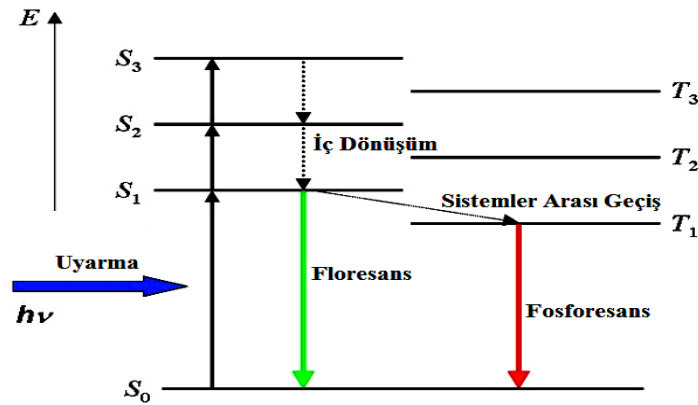
2.1.1.2 Uyarılmış durum soğurması

Gelen ışığın şiddeti doyum şiddetinden çok büyük ise uyarılan seviye önemli derecede doldurulmuş olur. Çok atomlu sistemlerde enerji seviyeleri birbirlerine çok yakın seviyelerden oluşan bantlar halindedir. Uyarılan bir elektron taban seviyesine inmeden bant içerisindeki bu seviyelerden birine hızlı bir şekilde geçiş yapar. Ayrıca uyarılan seviyeden daha yukarıda yer alan ve gelen foton ile yakın rezonansa olan seviyeler de mevcuttur. Bu yüzden, elektron taban seviyesine inmeden bir foton soğurarak yukarıdaki seviyelere de geçiş yapabilir. Bu işlem uyarılmış durum soğurması olarak bilinir ve gelen ışığın şiddeti taban seviyesinin nüfuslanmasını önemli derecede azalttığına meydana gelir. Uyarılan seviyenin soğurma tesir kesiti taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden daha küçük olması durumunda, yüksek şiddetlerdeki ışığa

maruz bırakılması durumunda sistemin geçirgenliği artacaktır. Bu işlem doyurulabilir soğurma olarak adlandırılır (Sutherland vd. 2003). Bu işlem iki seviyeli sistemlerdeki doyurulabilir soğurmaya benzer fakat ondan daha çok karmaşıktır. İki seviyeli sistemlerde doyurulabilir soğurma, gelen ışığın atma süresi uyarılmış elektronun taban seviyesine veya herhangi bir alt seviyeye inme süresinden daha düşük olduğunda ve daha yüksek bir seviyeye geçiş olmadığında gerçekleşir.

2.2 Uyarılmış Hallerin Sonlanması

Uyarılmış hallerin sonlanması, ışıklı bozunma ve ışısız bozunma olmak üzere iki şekilde olabilir. Işıklı bozunma sürecinde molekül, uyarma enerjisini floresans veya fosforesans olarak çevresine verir. Uyarılmış singlet seviyesinden taban durumuna geçişe floresans, uyarılmış triplet seviyesinden taban durumuna ışıklı geçişe de fosforesans denir. Floresans ve fosforesans arasındaki en önemli fark, fosforesans ömrünün floresansa göre oldukça uzun olmasıdır. Işımsız bozunma sürecinde elektron fazla enerjisini etraftaki moleküllerin titreşim, dönme ve ötelenmesine aktarır. Uyarılmış haller ve sonlanması Jablonski diyagramı ile özetlenebilir (Şekil 2.3). S_0 ile gösterilen taban seviyesi olup S_1 , S_2 , S_3 ile gösterilen seviyeler singlet enerji seviyelerini ifade eder. Singlet seviyeleri arasında iç dönüşüm (internal conversion- IC) ile elektron geçişleri olurken sistemler arası geçiş ile singlet seviyelerinden T_1 , T_2 ve T_3 ile gösterilen triplet seviyelerine geçiş olabilmektedir.

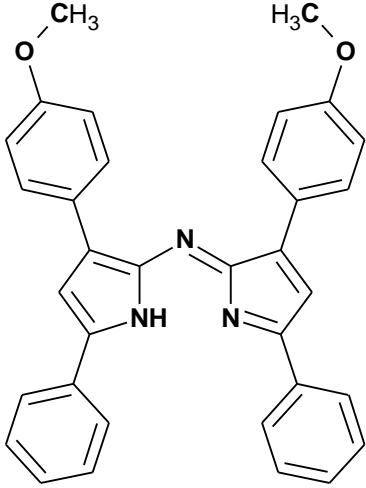


Şekil 2.3 Jablonski diyagramı

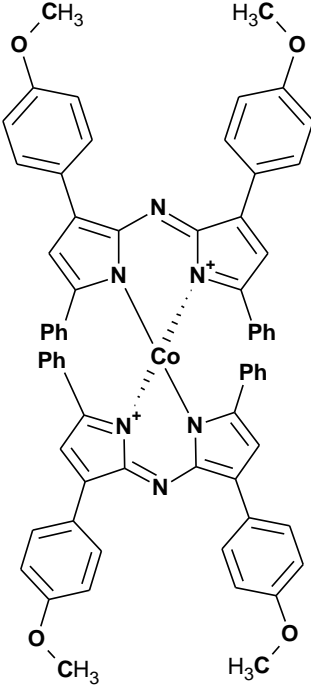
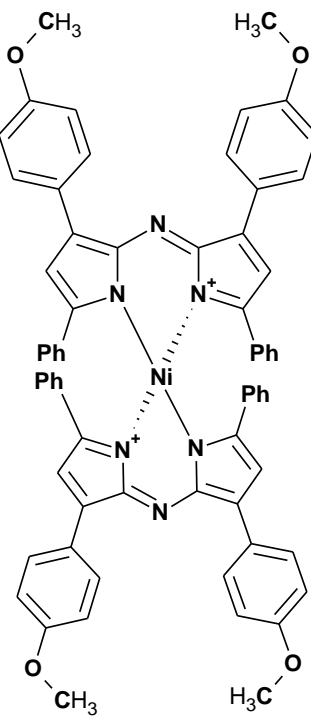
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI ve grubu tarafından sentezlenen 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil yan gruplarını içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin kimyasal yapılarının şematik gösterimleri yer almakta olup, doğrusal olmayan optik özelliklerinin incelenmesi için kullanılan ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

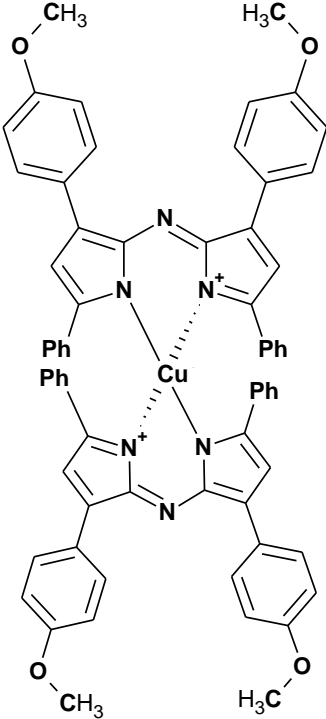
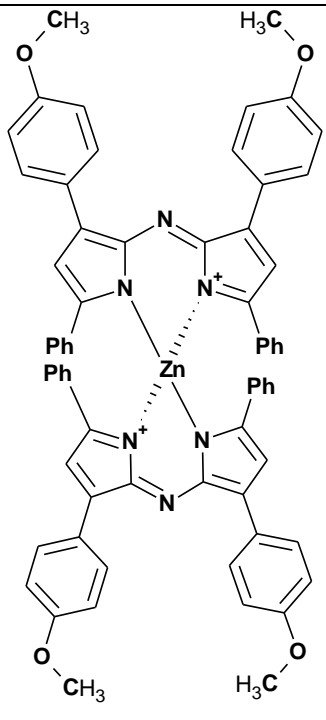
Çizelge 3.1 4-Metoksifenil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması

| BİLEŞİK NO | AÇIK YAPISI ve ADI |
|------------|---|
| 1 |  <p>[3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metoksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin</p> |

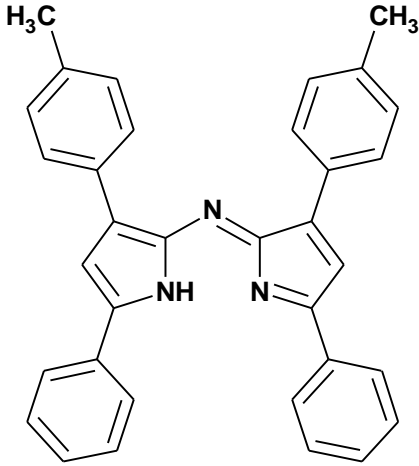
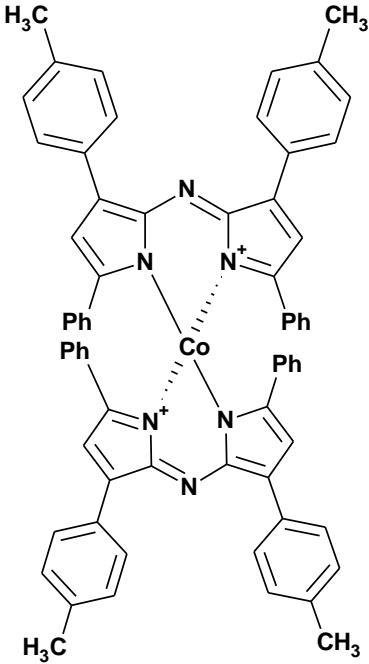
Çizelge 3.2 4-Metoksifenil yan grublu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devam)

| | |
|-----------|--|
| 1a |  <p>Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]Co^{II}</p> |
| 1b |  <p>Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]Ni^{II}</p> |

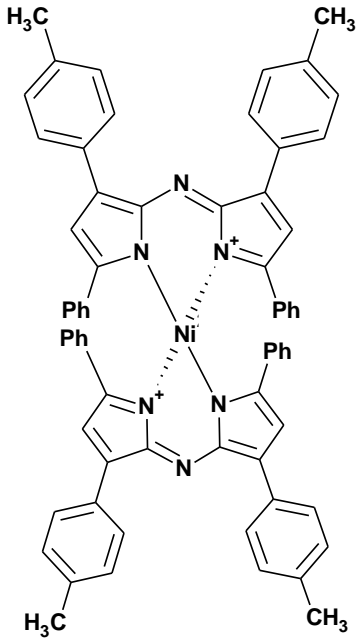
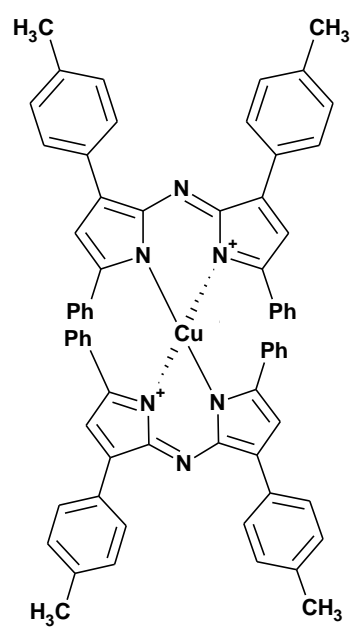
Çizelge 3.3 4-Metoksifenil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devam)

| | |
|------------------|--|
| <p>1c</p> |  <p>Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]Cu^{II}</p> |
| <p>1d</p> |  <p>Bis[(3,5-(4-metoksifenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metoksifenil)-2-iliden] amin]Zn^{II}</p> |

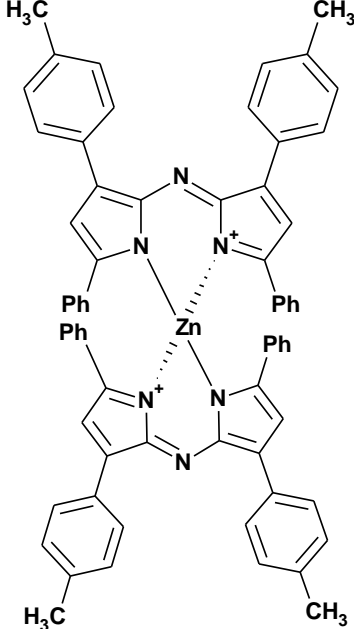
Çizelge 3.4 4-Metilfenil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması

| BİLEŞİK NO | AÇIK YAPISI ve ADI |
|------------|---|
| 2 |  <p data-bbox="451 1021 1437 1055">[3-(4-metilfenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-metilfenil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin</p> |
| 2a |  <p data-bbox="499 1839 1390 1872">Bis[(3,5-(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metilfenil)-2-iliden] amin]Co^{II}</p> |

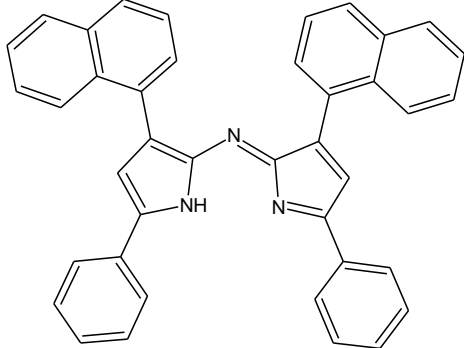
Çizelge 3.5 4-Metilfenil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devam)

| | |
|----|---|
| 2b |  <p data-bbox="486 1070 1372 1115">Bis[(3,5-(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metilfenil)-2-iliden) amin]Ni^{II}</p> |
| 2c |  <p data-bbox="486 1886 1372 1930">Bis[(3,5-(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metilfenil)-2-iliden) amin]Cu^{II}</p> |

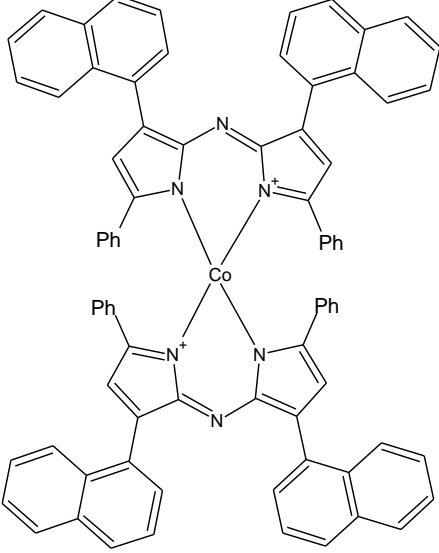
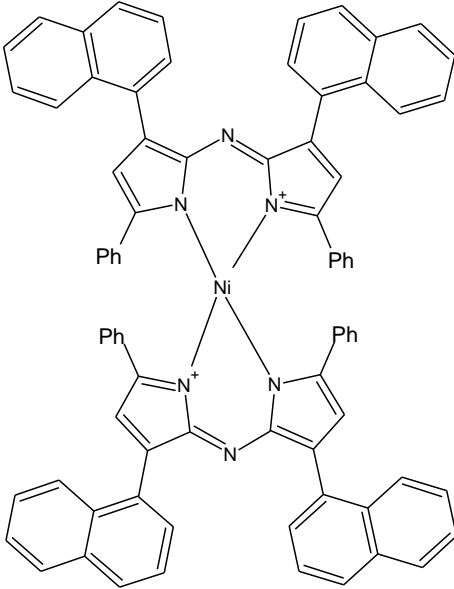
Çizelge 3.6 4-Metilfenil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devam)

| | |
|----|---|
| 2d |  |
| | Bis[(3,5-(4-metilfenil)-1H-pirol-2-il)(3,5-(4-metilfenil)-2-iliden] amin]Zn ^{II} |

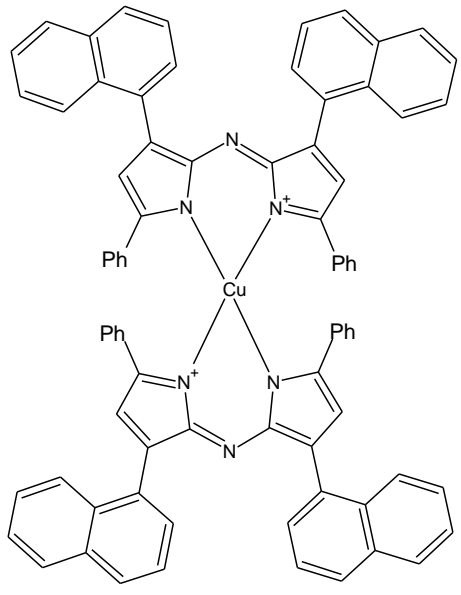
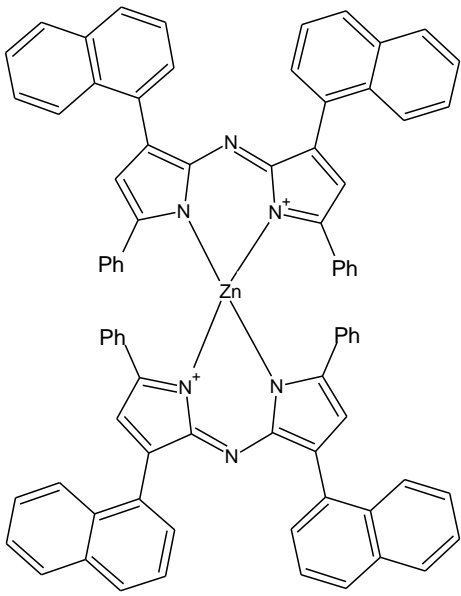
Çizelge 3.7 1-Naftil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması

| BİLEŞİK NO | AÇIK YAPISI ve ADI |
|---------------|--|
| 3 |  |
| | [3-(1-naftil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(1-naftil)-5-fenilpirol-2-iliden] amin |

Çizelge 3.8 1-Naftil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devam)

| | |
|------------------|--|
| <p>3a</p> |  <p>Bis[(3,5-(1-naftil-1H-pirol-2-il)(3,5-(1-naftil-2-iliden] amin)Co^{II}</p> |
| <p>3b</p> |  <p>Bis[(3,5-(1-naftil-1H-pirol-2-il)(3,5-(1-naftil-2-iliden] amin)Ni^{II}</p> |

Çizelge 3.9 1-Naftil yan gruplu bileşiklerin kodu, açık yapısı ve adlandırılması (devam)

| | |
|-----------|---|
| 3c |  <p data-bbox="558 1019 1340 1064">Bis[(3,5-(1-naftil-1H-pirol-2-il)(3,5-(1-naftil-2-iliden] amin]Cu^{II}</p> |
| 3d |  <p data-bbox="558 1758 1340 1803">Bis[(3,5-(1-naftil-1H-pirol-2-il)(3,5-(1-naftil-2-iliden] amin]Zn^{II}</p> |

3.1 Bileşiklerin Doğrusal Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Bu tez kapsamında çalışılan örneklerin THF ile oluşturulan çözeltilerinin doğrusal soğurma spektrumları 10 mm'lik quartz hücrelerde, şekil 3.1'de gösterilen doğrusal soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800) ile alınmıştır. Kullanılan doğrusal soğurma spektrometresi yardımıyla 190-1100 nm arasındaki spektral bölgenin doğrusal soğurma spektrumu alınabilmektedir.



Şekil 3.1 Doğrusal soğurma spektrometresi

Farklı yan gruplara bağlanmış tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları belirlenirken, önce referans spektrumu alınması gerekmektedir. Referans spektrumu (baseline) almak için 10 mm kalınlığındaki quartz hücre içerisine çözücü konulup spektrometre içerisindeki hem referans hem de malzemenin konulacağı yerlere yerleştirilerek 190-1100 nm aralığındaki spektrum bölgesi taranmıştır. Daha sonra malzemenin konulacağı yerden çözücü dolu hücre kaldırılıp, onun yerine örneğin çözeltilisinin bulunduğu hücre konularak ve aynı spektrum bölgesi taranmıştır. Böylece hücreden ve çözücünden kaynaklanan soğurma spektrumuna katkıda bulunabilecek etkinin ortadan kaldırılmasıyla yalnız malzemenin soğurma spektrumu elde edilmiş oldu. Çalışılan tüm malzemelerin doğrusal soğurma spektrumu için aynı yöntem uygulanmıştır.

3.2 Bileşiklerin Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerin Belirlenmesi

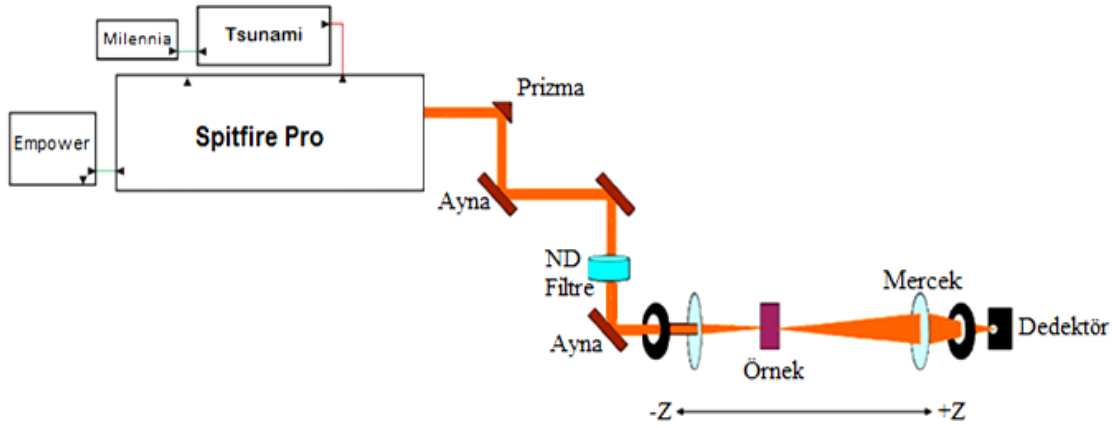
3.2.1 Z-tarama deney düzeneği

Doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri z tarama tekniğidir. Z-tarama tekniği 1990 yılında Bahae ve arkadaşları tarafından bulunmuştur (Bahae vd. 1990). Bu teknikle, doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemek mümkündür. Deney düzeneği basit ve ölçüm sonuçlarının yorumlanması kolay olduğundan dolayı en çok tercih edilen yöntemdir. Bu yöntem ile doğrusal olmayan kırılma indisi ve soğurma değerlerinin büyüklüğü ve işaretleri bulunabilir. Ayrıca bu yöntemde tek bir ışık demeti kullanılması, deneyin kullanışlı olmasını sağlayan diğer bir özelliktir. Diğer yandan bu teknikte kullanılan ışığın çok iyi bir Gaussian dağılıma sahip olması, demetin şiddetinin zamanla değişmemesi ve kullanılan örneklerin düzgün yüzeyli olması gerekir. Bu teknik açık ve kapalı yarık z-tarama deney düzeneği olmak üzere iki kısımdan oluşur. Açık yarık z-tarama deneyinde malzemenin doğrusal olmayan soğurma özellikleri incelenirken, kapalı yarık z-tarama deneyinde ise doğrusal olmayan kırılma indisi özellikleri incelenmektedir. Bu tez çalışmasında, 4-Metilfenil, 4-Metoksifenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan grup içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal olmayan kırılma indisi özellikleri incelenmediğinden kapalı yarık z-tarama deney düzeneğine değinilmemiştir.

3.2.1.1 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği

Açık yarık z-tarama deneyi ile doğrusal olmayan soğurma katsayısı (β) ya da doyum eşik şiddeti (I_{SAT}) belirlemek mümkündür. Bu yöntemde Gaussian profiline sahip bir lazer demeti bir mercek yardımı ile odaklanır. İncelenecek malzeme, ışın doğrultusunda odaktan geçecek şekilde z eksenini adı verilen bir eksen üzerinde hareket ettirilerek üzerine düşen şiddetin değiştirilmesi sağlanır. Malzemedен geçen ışın bir mercek yardımı ile toplanarak bir enerji dedektörü ile algılanır. Doğrusal olmayan soğurma şiddete bağlı olup şiddetin karesiyle arttığından mercek kullanılarak ışığın odaklanması sağlanır ve birim yüzey azalacağı için şiddetli bir ışın elde edilmiş olur. Bu durumda, doğrusal olmayan geçirgenlik sadece doğrusal olmayan soğurma olması

durumunda yani malzeme şiddetli ışına maruz kalınca değişir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği şekil 3.2’de gösterilmektedir. Bu tezde TEM₀₀ moduna ve Gaussian profiline sahip bir ışın demeti ince kenarlı bir mercekle odaklanarak malzemeye düşürülmektedir. Malzeme kendisinden önce bulunan merceğin odağına gelip oradan uzaklaşarak dedektör önündeki merceğe doğru hareket ederken dedektöre düşürülen enerji malzemenin konumuna göre değişmektedir.

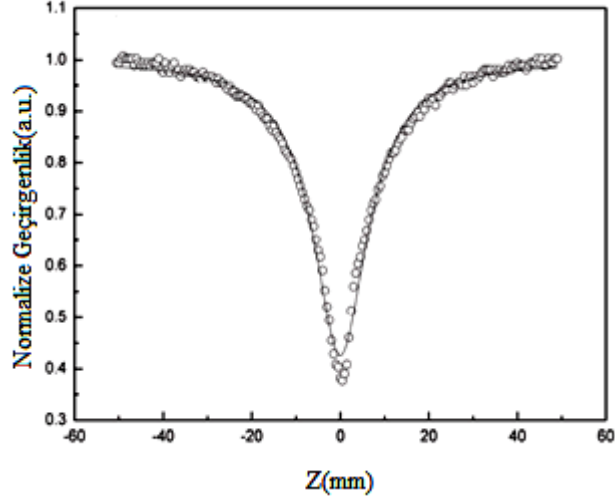


Şekil 3.2 Açık yarık Z-tarama düzeneği

Dedektörden algılanan sinyalin malzemenin konumuna (veya üzerine düşen şiddete) göre grafiği malzemenin gösterdiği doğrusal olmayan geçirgenlik özelliklerine göre iki farklı durumda olabilir. Bunlar doğrusal olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurmalarıdır. Bu tez çalışmasında incelenen örneklerden Zn(II) ve Co(II) kompleksleri doğrusal olmayan soğurma davranışları gösterdikleri için doyurulabilir soğurma konusuna yer verilmemiştir.

Doğrusal olmayan soğurma durumu için Z-tarama deney düzeneği incelendiğinde, ilk olarak merceğin önünde şiddetin düşük olmasından dolayı sadece doğrusal soğurma oluşur. Malzeme doğrusal olmayan tepkinin gözleneceği şiddetli bölgeye geldiğinde (odağa yaklaştığında), doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurma da katkıda bulunur ve dedektöre ulaşan enerjide düşüş oluşur. Bu düşüş, şiddetin en yüksek olduğu odak noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Malzeme odağı geçtikten sonra şiddet tekrar artmaya başlayacağından, dedektöre ulaşan enerji giderek artmaya başlar.

Tekrar doğrusal olmayan tepkinin gözlenemeyeceği bölgeye ulaşıldığında sadece doğrusal soğurma gözlenir. Dedektör tarafından ölçülen enerji değerleri 1'e normalize edilerek şekil 3.3'de gösterilen eğri elde edilir. Bu tepki, doğrusal olmayan soğurma tepkisi olarak bilinir. Bu tepkiye iki foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması, ardışık foton soğurması gibi etkiler katkıda bulunabilir.



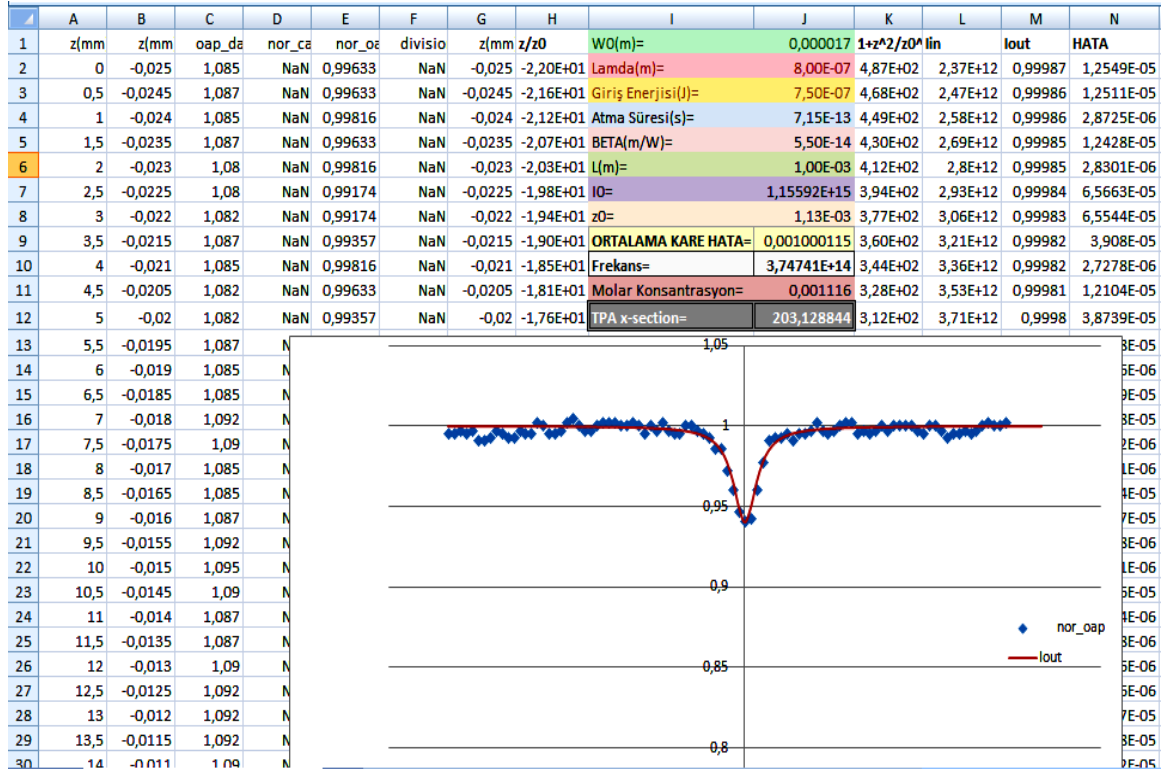
Şekil 3.3 Doğrusal olmayan soğurma eğrisi

3.2.1.2 Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin doğrusal olmayan soğurmalarının belirlenmesi

4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan grup içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin doğrusal olmayan soğurmalarını belirlemek amacıyla açık yarık Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. Açık yarık Z-tarama deneylerinde odaklama merceği olarak, 20 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercek kullanılmıştır. Yapılan deneylerde 715 fs atma süreli, 800 nm dalga boylu ve 1 kHz frekanslı, mod-kilitli Ti:Safir lazer yükselteç sistemi (Spectra Physics, SpitfirePro XP) kullanılarak odakta $I_0 = 5.56 \times 10^{14} \text{ W/m}^2$, $I_0 = 1.15 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ ve $I_0 = 1.55 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ olmak üzere üç farklı şiddette Z-Tarama deneyleri yapılmıştır.

3.2.1.3 Z-Tarama sonuçlarının arıtılması

Yapılan Z-Tarama deneyleri ile metal kompleksli bileşiklerin doğrusal olmayan optik özellikleri, deneysel verilerin arıtılmasıyla en küçük kareler yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Microsoft Office Excel'de yazılmış programda (Şekil 3.4) lazerin W_0 odak çapı, dalga boyu, giriş enerjisi, atma süresi, malzemenin molar konsantrasyonu ve hücrenin kalınlığı girilerek I_0 lazer ışınının odaktaki şiddeti hesaplanır.



Şekil 3.4 Z-Tarama sonuçlarının arıtıldığı program

$$T I_0 = \frac{1}{1+I_0\beta l} \quad (3.1)$$

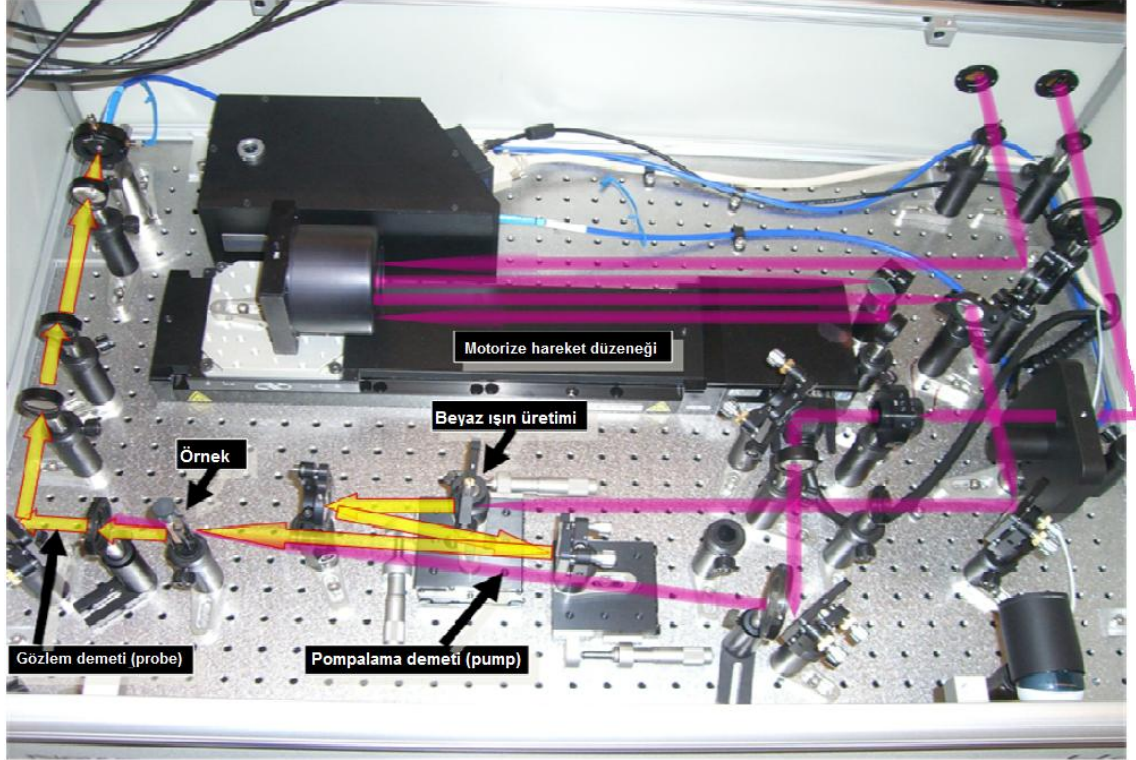
Eşitlik 3.1'de verilen geçirgenlik denklemiyle (Zheng vd. 2009) teorik ve deneysel sonuçlar en küçük kareler yöntemi kullanılarak arıtılır. Arıtım sonucunda en küçük hata değerine karşılık gelen (β) doğrusal olmayan soğurma katsayısı hesaplanır. β değeri denklem 2.7'de yerine konularak iki foton soğurma tesir kesiti σ_2 hesaplanmaktadır.

3.2.2 Pompa-Gözlem Spektroskopisi (Ultra-Hızlı Spektroskopisi)

Ultra hızlı spektroskopisi tekniği, kısa süreli soğurma spektroskopisinde kullanılır. Bu teknik, malzemelerdeki elektronların uyarılabilecekleri izinli seviyeleri ve elektronların bu uyarılmış seviyede kalma sürelerini belirlemeye yardımcı olur. Ultra hızlı spektroskopisi (pompa-gözlem) deney düzeneği şematik olarak şekil 3.5’de gösterilmektedir.

Ultra hızlı spektroskopisi tekniği ile incelenen örneklerin elektronları şiddetli ve çok hızlı bir pompa atmasıyla taban seviyesinden herhangi bir uyarılmış seviyeye uyarılırlar. Şiddetçe zayıf olan geciktirilmiş diğer ışın (genellikle beyaz ışık kullanılır ve gözlem olarak adlandırılır) elektronlar uyarılmış seviyeye uyarıldıkları anda gönderilir. Pompa ve beyaz ışık atmalarının fiziksel olarak aynı anda, malzeme üzerinde aynı noktaya düşürülmesi gerekir. Böylece, uyarılmış seviyedeki elektronların büyük bir kısmının daha üst uyarılmış seviyelere çıkmaları sağlanır. Bu olay zaman ekseninde sıfır noktası olarak bilinir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalgalı boyları vasıtası ile elektronların uyarılabilecekleri izinli seviye yada seviyeler belirlenebilir. Uyarılmış seviyeye uyarılan elektronların bir kısmı da beyaz ışık atması ile karşılaşmadan taban seviyesine inebilirler. Beyaz ışık atmaları pompa atmalarına göre geciktirilir. Bu durumda beyaz ışık ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayısında artış olacağından, daha üst uyarılmış seviyelere uyarılabilen elektronların sayısında üstel olarak azalma olur. Beyaz ışık atmalarının geciktirilmesi işlemi uyarılmış seviyeden daha üst seviyelere elektronlar uyarılmayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalgalı boyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, üstel düşüş ifadesi ile artırılarak bu dalgalı boyuna karşı gelen seviyenin ömrü, yani elektronların bu seviyede kalma süreleri belirlenir. Beyaz ışın spektrumunda soğurulan dalga boyları vasıtası ile elektronların uyarılabilecekleri izinli üst enerji seviyeleri belirlenebilmektedir.

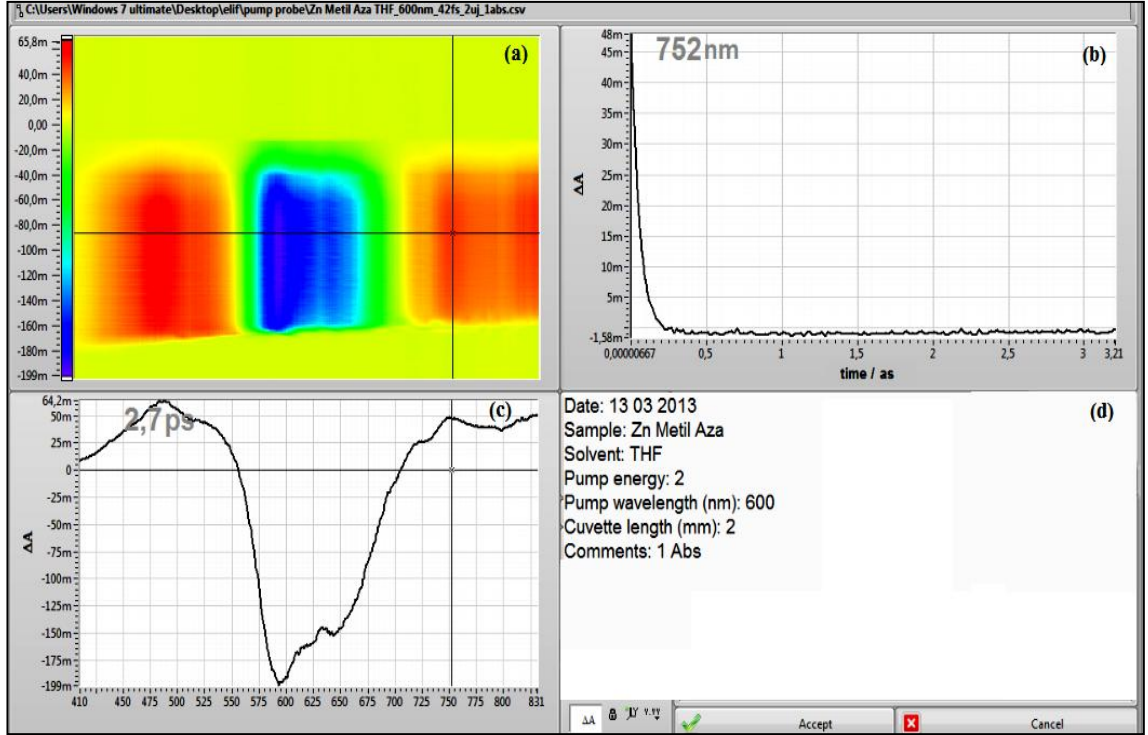
geciktirilmesi motorize hareket düzeneği yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Pompa gözlem spektroskopisi deney düzeneği şekil 3.6’da gösterilmektedir.



Şekil 3.6 Pompa gözlem spektroskopisi deney düzeneği(Spectra Physics, Helios)

3.2.2.2 Pompa gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının belirlenmesi

Bu tez çalışmasında yapılan pompa gözlem spektroskopisi deneyleri, Spectra Physics firması tarafından üretilen Helios sistemi kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan bu sistem LabVIEW programlama dili ile yazılmış otomasyon programı ile kontrol edilmektedir. Elde edilen deney verileri Surface Xplorer programı kullanılarak arıtımı yapılmıştır. Şekil 3.7’de Surface Xplorer programının ekran görüntüsü verilmiştir. Şekil 3.7.a dalgalı boyu ve zamana bağlı şiddet değişimini gösteren üç boyutlu grafik, şekil 3.7.b zamana bağlı, şekil 3.7.c dalgalı boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiklerini gösterirken şekil 3.7.d ise deney parametreleri ve malzeme hakkında girilen bilgileri göstermektedir.



Şekil 3.7 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü

3.2.3 Deney düzeneğinde kullanılan malzeme ve donanımlar

3.2.3.1 Lazer sistemi

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde, Ti: Safir lazer (Tsunami osilatör, Spectra Physics) ve yükseltici (Spitfire Pro) sisteminden elde edilen 800 nm dalgaboylu, 1 kHz frekanslı ve 42 fs atma süresine sahip lazer ışığı OPA'da(Optik parametrik yükselteç (TOPAS, Spectra Physics)) 250-2800 nm dalgaboyu arasında ayarlanabilir ışın olarak kullanılmıştır.

3.2.3.2 Mercek

Mercekler lazer demetini odaklamak veya toplamak için kullanılırlar. Işın odaklanarak yeterli derecede yüksek şiddet elde edilir. Kullanılacak merceğin odakladığı ışının Rayleigh uzunluğu, demetin ilerleme yönündeki demet yarıçapının, merkezi bel kalınlığından $\sqrt{2}$ katı kadar arttığı uzunluktur ve malzeme kalınlığından büyük

olmalıdır. Aksi takdirde malzeme kalınlığı boyunca üzerindeki noktalarda farklı şiddetler oluşacaktır. Rayleigh uzunluğunu arttırmak için odak uzaklığı büyük olan mercek kullanılmalıdır. Bu tez çalışmasında 1 mm kalınlığındaki hücreler için odak uzaklığı 200 mm olan mercek kullanılmıştır.

3.2.3.3 Soğurucu filtre

Üzerine düşen ışığın bir kısmını soğurup diğer kısmını geçiren, gelen ışının enerjisini düşürebilme özelliği ile dedektörün veya malzemenin doyuma veya hasara uğramasını engelleyen Thorlabs marka soğurucu filtre seti kullanılmıştır. Böylece % 83 den % 0.01 geçirgenliğe kadar malzeme üzerine istenilen şiddette ışık gelmesi sağlanmıştır.

3.2.3.4 Germanyum dedektör

Kızıl ötesi bölgede gelen ışını algılayıp elektriksel sinyale dönüştürür. Germanyum dedektörün ürettiği elektrik sinyali analog bir sinyal olup üzerindeki gürültünün azaltılarak dijitale çevrilmesi gerekmektedir. Bunun için BOXCAR adı verilen bir ara yüz kullanılmaktadır. Kullanılan dedektörün dalga boyu aralığı 800 nm - 18000 nm' dir.

3.2.3.5 Ortalama alıcı sistem (BOXCAR)

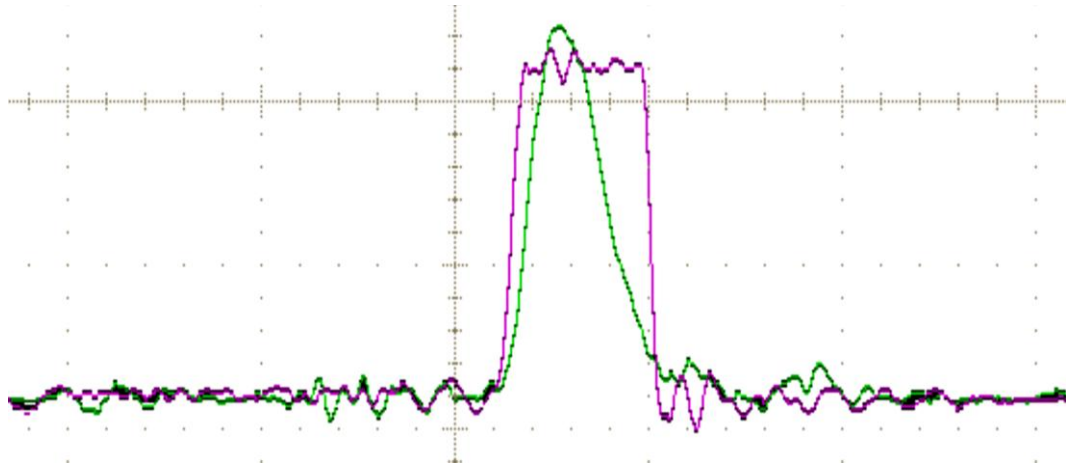
Ortalama alıcı sistem, dedektörden gelen analog sinyallerin önce ortalamasını alarak sinyal/gürültü oranını yükselten ve sonrasında bu sinyalleri dijital hale dönüştürerek bilgisayara yollayan sistemdir. Boxcar, kapılı integratör, ortalama alıcı, yükseltici ve bilgisayar ara yüzü adı verilen modüllerden oluşmaktadır. Kapılı integratör modülü gelen sinyali almak için sinyal geldiği anda bir kapı açar. Bu kapının ne zaman açılacağı lazerden çıkan bir tetikleme sinyali tarafından belirlenir. Dedektörden okunan sinyal ile açılan kapı arasındaki yol farkı bu sinyaller arasında bir zaman farkı oluşturur ve kapı dedektörden okunan sinyalden önce açılır. Hem bu zaman farkını gidermek hem de kapının dedektörden gelen sinyal süresince açık kalmasını sağlamak için dedektörden gelen sinyal ve ortalama alıcı sistemde oluşturulan kapı sinyali osiloskopta görüntülenir.

Ortalama alıcı sistem ve osiloskop lazerin elektronik ünitesinden alınan tetikleme sinyali ile tetiklenir. Ortalama alıcı modülün ayarları değiştirilerek osiloskopta görüntülenen kapı sinyali ve dedektörden gelen sinyaller arasındaki zaman farkı sıfıra indirgenir ve kapı süresinin uzunluğu ayarlanır. Böylece lazer sinyali geldiği anda kapının açılması, lazer sinyali bittiği anda da kapının kapanması sağlanır. Sinyallerdeki gürültü ne kadar küçük olursa alınan veriler o kadar doğru olur. Bu nedenle sinyalin gürültüye oranını arttırmak gerekmektedir. Yukarıda bahsedilen kapı ayarları sayesinde lazer sinyalinden farklı zamanlarda sistemde oluşan gürültülerin sinyale karışması önlenir. Kapıdan geçen lazer sinyalinin üzerindeki gürültüler ise ortalama alınarak giderilir. Bu nedenle kapılı integratör ile toplanan sinyal ortalama alıcı modüle gönderilir. Bu modül kayan ortalama mantığı ile çalışarak gelen belli sayıda sinyalin ortalamasını alır. Ortalamaya alınan sinyallerin sayısı arttıkça gerekli olan sürenin uzunluğu artmaktadır. Ortalaması alınan sinyal sayısı azaltıldığında ise gürültünün etkisi büyümektedir. Bu yüzden hem zaman hem gürültü bakımından optimum sayıda veri ortalamaya sokulmalıdır. Deneyler 100 adet verinin ortalaması alınarak yapılmıştır. Lazerin tekrarlama frekansı 1000 Hz olduğundan ortalamaya giren 100 adet verinin toplanması için 0,1s gerekmektedir. 100 adet sinyalin ortalaması alındıktan sonra dijitalle çevrilecek bir sinyal elde edilir. Daha sonra ortalamaya ilk giren veri çıkarılır ve kapıdan son geçen veri ortalamaya katılır. Bu şekilde her defasında ilk veri çıkarılıp kapıdan son geçen veri ortalamaya alınarak dijitalle çevrilecek sinyaller elde edilir. Ortalaması alınmış sinyaller dijitalle çevrilmek üzere bilgisayar ara yüzüne gönderilir. LabVIEW programında yazılan otomasyon programı ile bilgisayar ara yüzünde dijitalle çevrilmiş veriler GPIB bağlantısı yardımı ile okunarak bilgisayara aktarılır. Kullanılan ortalama alıcı sistem iki kanallı olduğundan tüm bu işlemleri farklı iki dedektörden gelen sinyaller için ayrı ayrı yapmaktadır.

3.2.3.6 Osiloskop

Gelen sinyali görüntülemek üzere Tetronix DPO-4104 marka osiloskop kullanılmıştır. Kapılı integratör, kapı açıldığında osiloskoba kapının süresini ve açılma zamanını belirten bir sinyal ile dedektörden okunan analog sinyali gönderir. Bu sinyaller osiloskopta gözlenerek kapının dedektörden sinyal geldiği anda açılmasını sağlamak

için kapı gecikmesi ayarlanır. Ayrıca dedektörlerin doyuma ulaşip ulaşmadığı da osiloskoplar vasıtası ile gözlenebilir. Eğer osiloskopta gözlenen sinyal doyuma ulaşmışsa dedektörlerin önüne soğurucu filtreler yerleştirilir. Aşağıdaki şekilde senkronize edilmiş kare kapı ve dedektör sinyallerinin osiloskoptaki görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.8 Osiloskop görüntüsü

3.2.3.7 Güç / enerji metre

Lazer ışığının gücünü ölçmek için kullanılmaktadır. Lazer çıkışındaki yüksek gücü ölçmek için yüksek şiddete dayanıklı güç ölçer kullanılmıştır. Bu güç metre yüksek güçlerde çalıştığı için hassasiyeti düşüktür. Yüksek güçler için kullanılan güç metre Newport firmasına ait 407A modelidir. Maksimum 30 W' a kadar güç ölçebilmektedir ve hassasiyeti % ± 1 olarak belirtilmiştir. Düşük güçlerdeki lazer demetinin gücünü ölçmek için ise düşük güçlerde çalışan daha hassas bir güç/enerji metre kullanılmıştır. Bu enerji metre ise gentec-eo firmasına ait QEBSP-B-MT modelidir ve hassasiyeti 2400V/J' dir. Bu güç metre ile 80 nj-0,93 mj arasında ölçüm alınabilmektedir.

3.2.3.8 Manyetik karıştırıcı

Pompa gözlem spektroskopisi deneylerinde eğer çözelti kullanılıyorsa ışının sürekli aynı noktaya gelerek malzemeye zarar vermesini engellemek amacıyla kullanılır. 2 mm'lik quartz hücrenin içerisine 1 mm çapında mıknatıs atılır ve değişen manyetik alan üreten minyatür manyetik karıştırıcı sayesinde mıknatısın sürekli olarak dönmesi sağlanır. Deney süresince örnek karıştırılarak homojen bir forma girmesi sağlanır.

4. BULGULAR

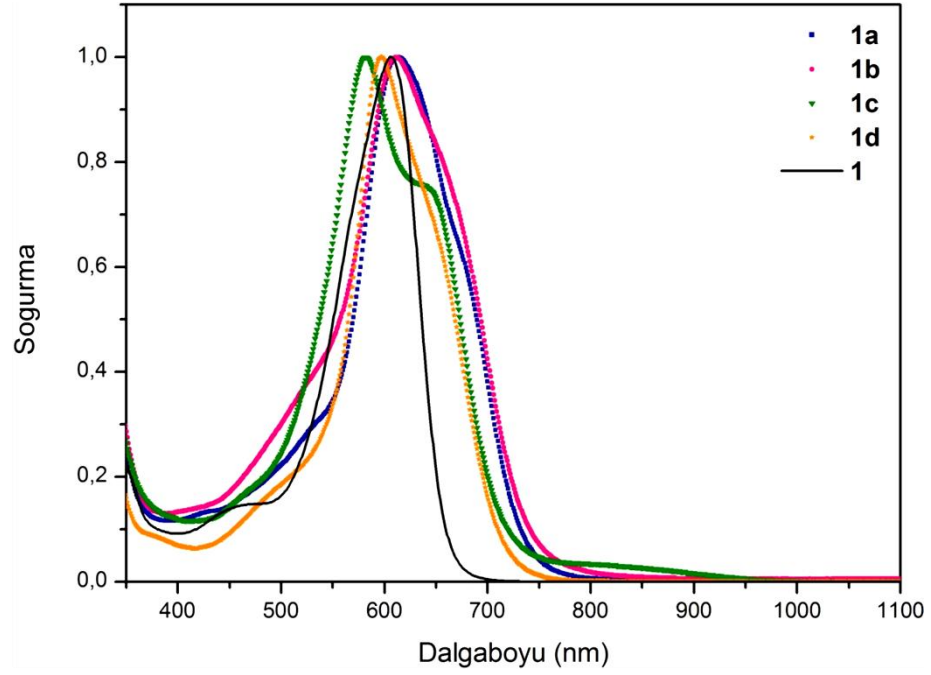
Bu tez kapsamında 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan gruba bağlı tetraarilazadipirometen bileşiklerinin Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) içeren metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumlarının yanı sıra doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin anlaşılabilmesi için açık yarık Z-tarama deneyleri ve incelenen metal komplekslerinin elektronlarının uyarılmış durumda kalma sürelerinin belirlenebilmesi için pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır.

Bu bölümde malzemelerin doğrusal soğurma spektrumları, açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen doğrusal olmayan soğurma verileri ölçüm sonuçları ve ultra hızlı spektroskopi deney verileri ve yer almaktadır.

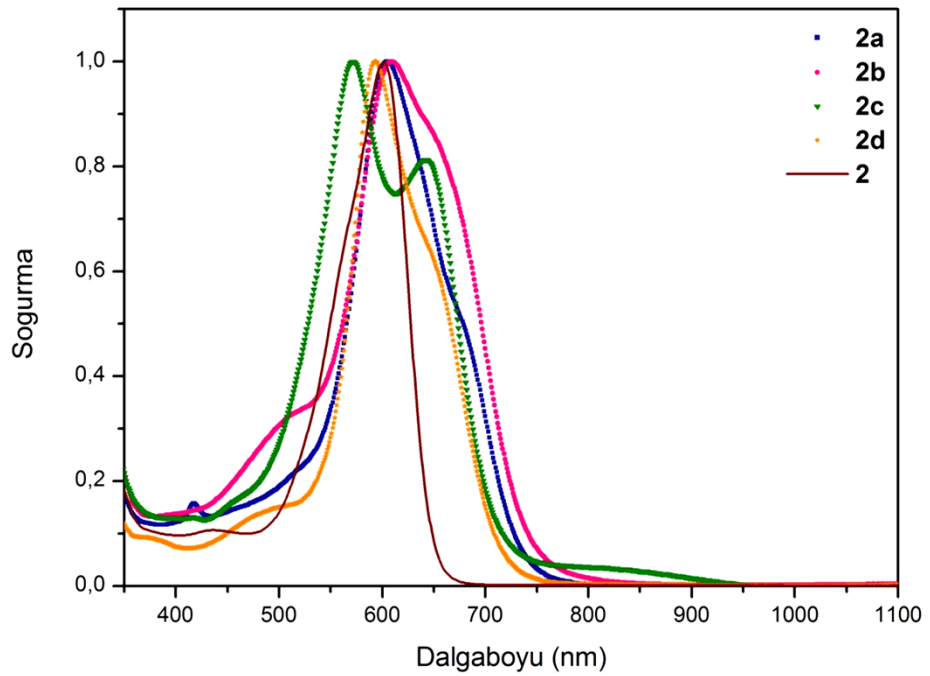
4.1 İncelenen Örneklerin Doğrusal Soğurma Spektrumları

4.1.1 Tetraarilazadipirometen bileşiklerinin Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) kompleksli yapılarının doğrusal soğurma spektrumları

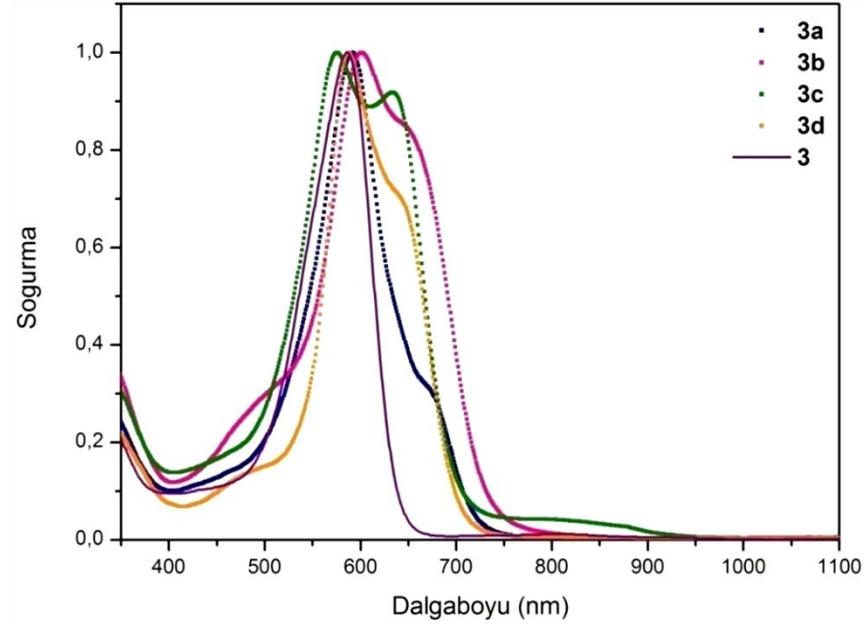
4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan gruba bağlanmış tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal kompleksleri Tetrahydrofuran (THF) çözücüsünde, 10 mm kalınlığındaki quartz hücrede alınmış ve bire normalize edilmiş soğurma spektrumları şekil 4.1-4.3'de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 4-Metoksifenil yan grup içeren ligand (**1**) ve **1a**, **1b**, **1c** ve **1d** metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları

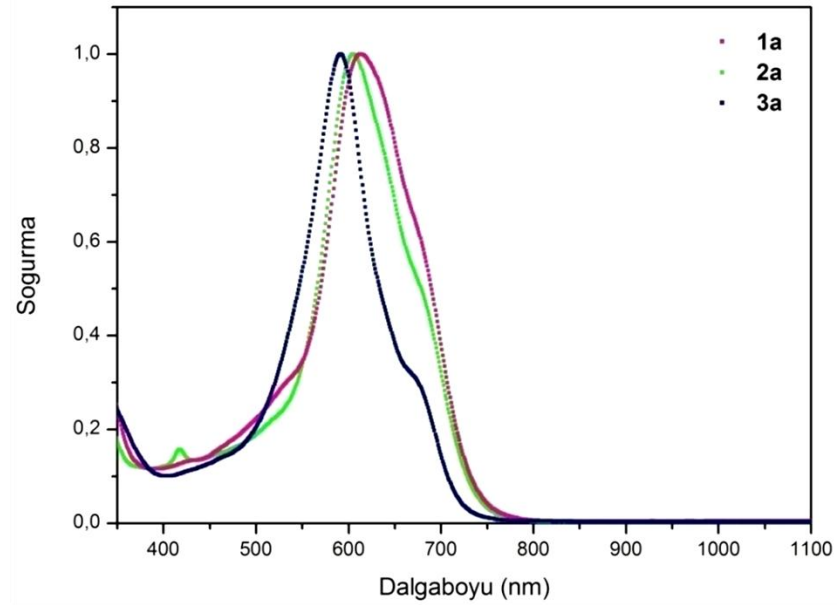


Şekil 4.2 4-Metilfenil yan grup içeren ligand (**2**) ve **2a**, **2b**, **2c** ve **2d** metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları

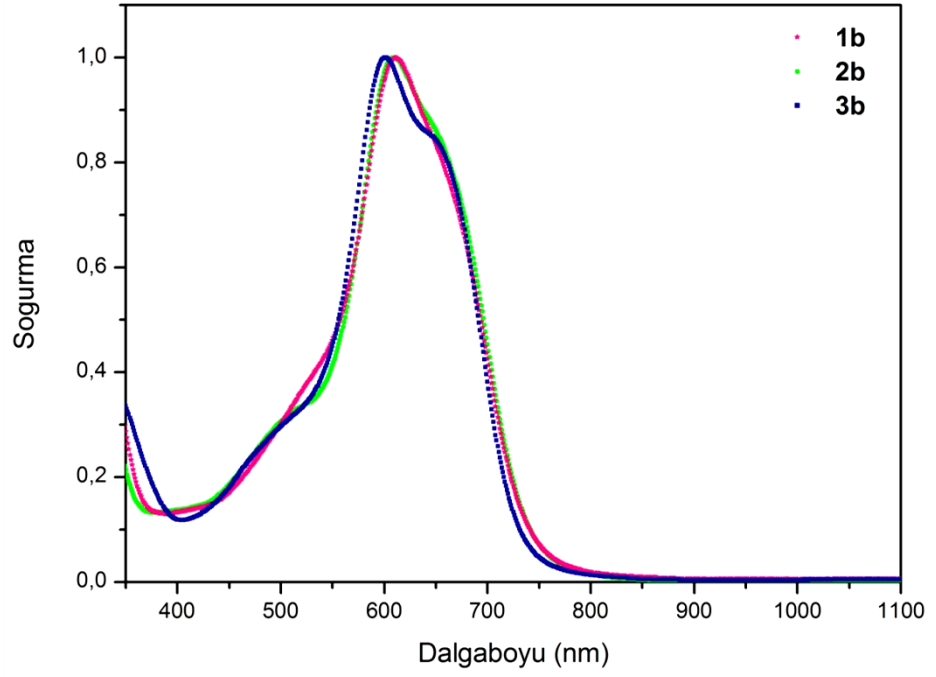


Şekil 4.3 1-Naftil yan grup içeren ligand (**3**) ve **3a**, **3b**, **3c** ve **3d** metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları

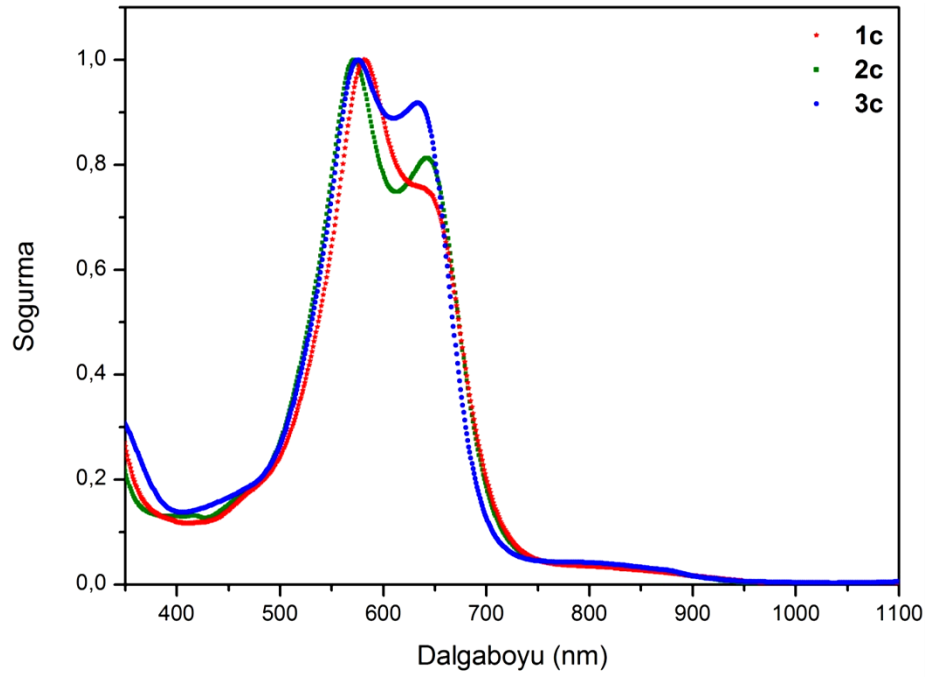
Metal kompleksleri içeren tetraarilazadirometen bileşiklerine 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil yan gruplarının bağlanmasıyla doğrusal soğurma spektrumunda meydana gelen değişim her bir metal kompleksi için şekil 4.4-4.7’de gösterilmektedir.



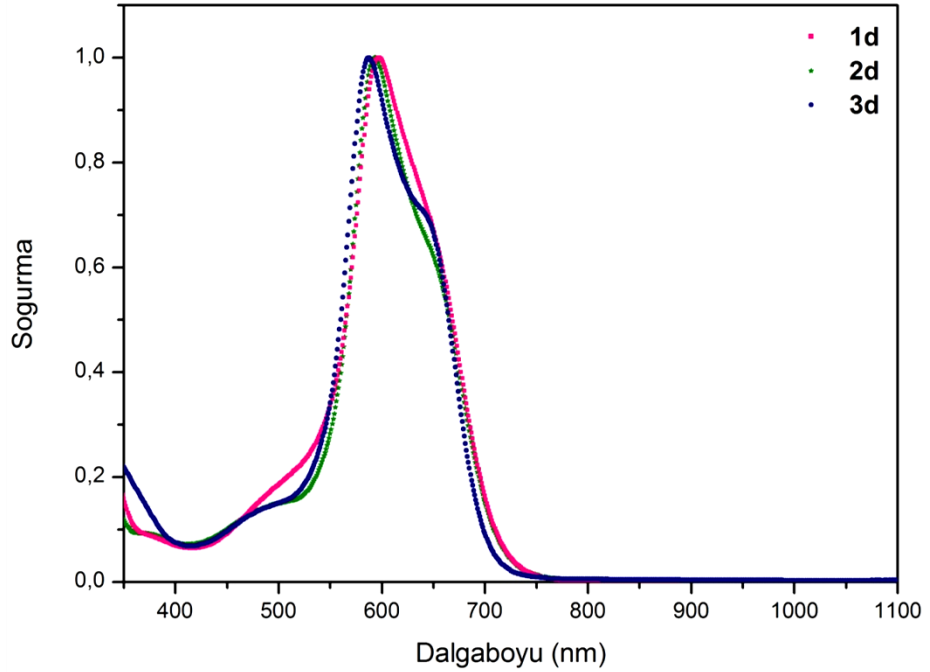
Şekil 4.4 **1a**, **2a** ve **3a** metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları



Şekil 4.5 **1b**, **2b** ve **3b** metal komplekslerinin doğrusal soğurma spektrumları



Şekil 4.6 **1c**, **2c** ve **3c** metal komplekslerin doğrusal soğurma spektrumları

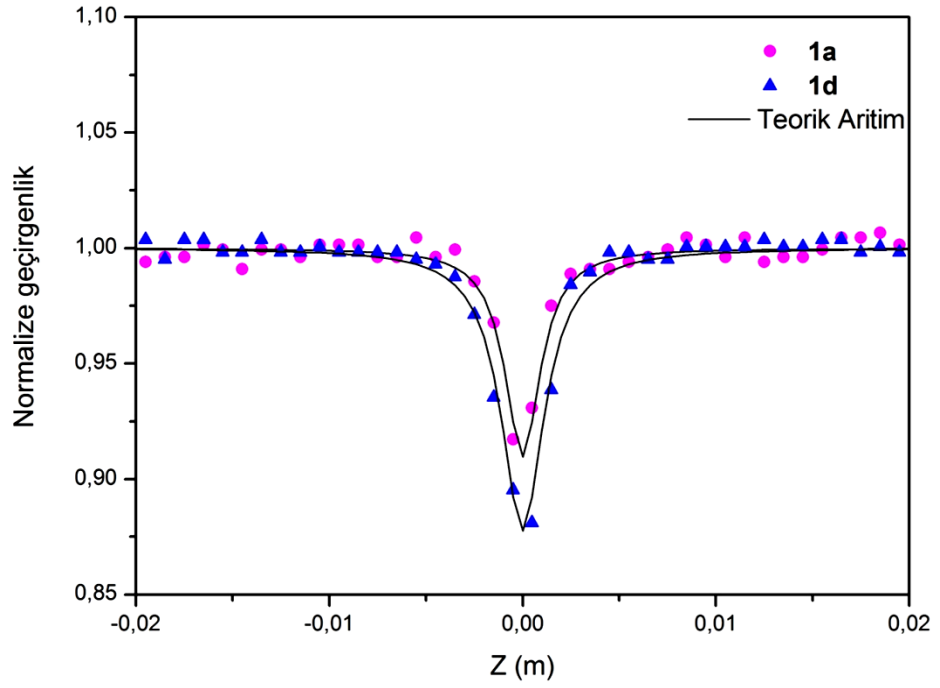


Şekil 4.7 **1d**, **2d** ve **3d** metal komplekslerin doğrusal soğurma spektrumları

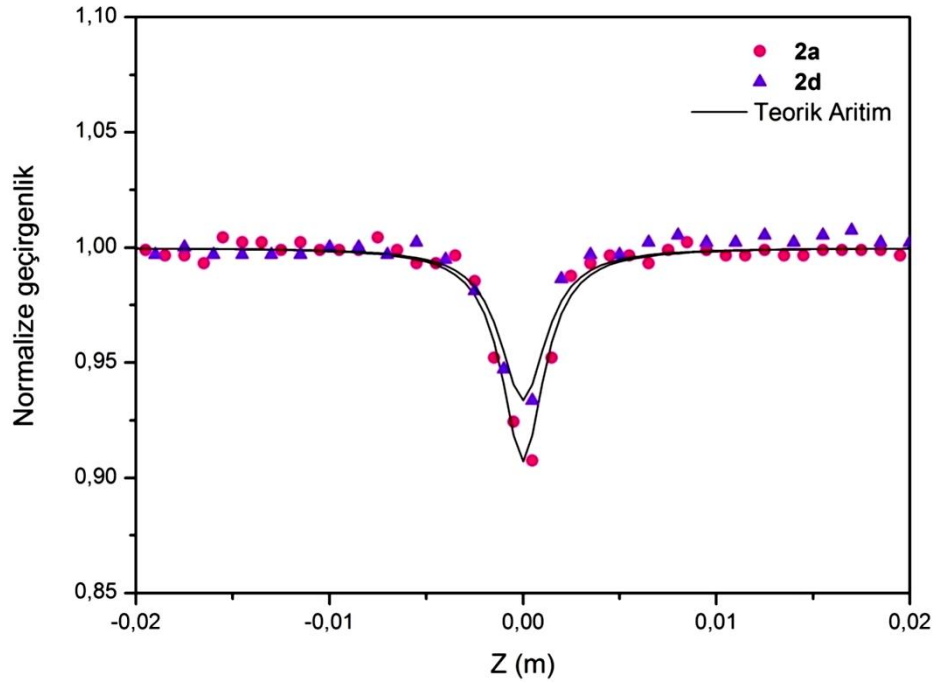
4.2 İncelenen Örneklerin Doğrusal Olmayan Optik Özellikleri

4.2.1 Z-Tarama deney sonuçları

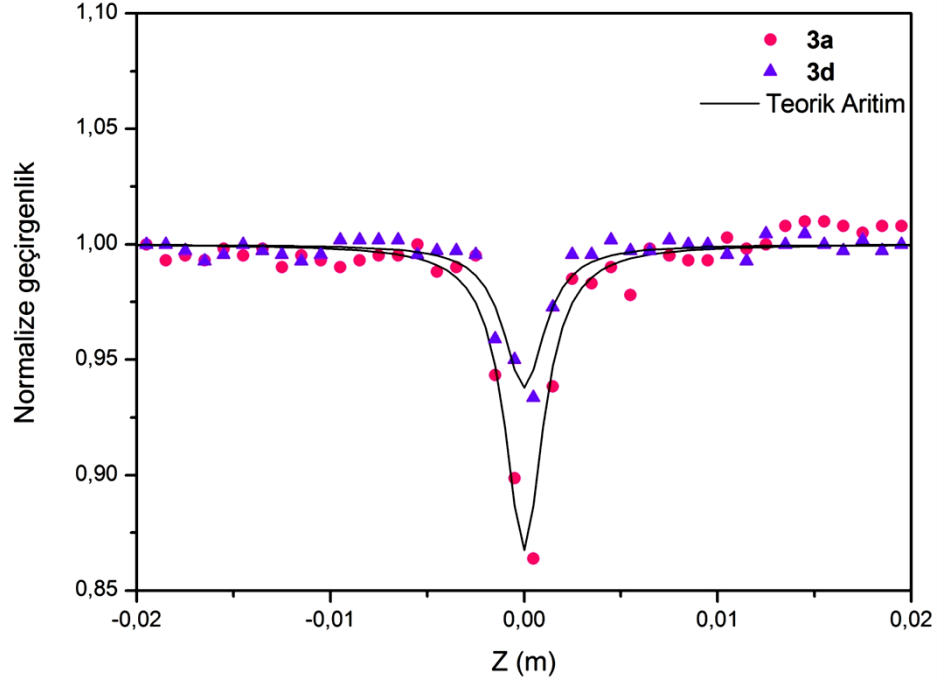
4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan grup içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin Co(II) ve Zn(II) komplekslerinin doğrusal olmayan soğurmalarını belirlemek amacıyla açık yarık Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. 1mm kalınlığındaki quartz hücrede THF çözücüsü kullanılarak, 0,0011 M konsantrasyonundaki Co(II) ve Zn(II) metal kompleksleri, metil, metoksi ve naftil yan gruplarını içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin 1 kHz frekanslı, 715 femtosaniye atma süreli, 800 nm dalgaboyuna sahip lazer kaynağı ile yapılan açık yarık Z-tarama deney grafikleri aşağıda verilmiştir.



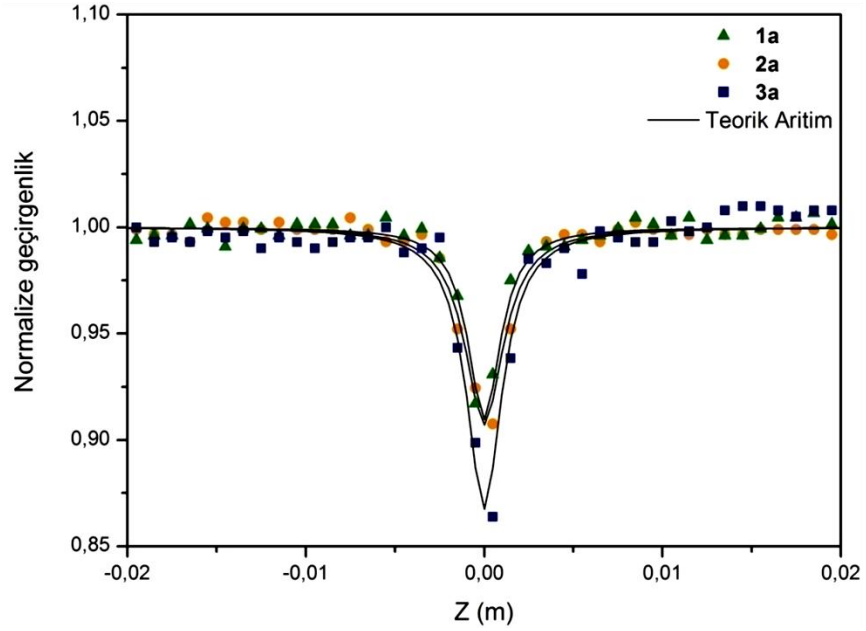
Şekil 4.8 4-Metoksifenil yan grubuna bağlı Co(II) ve Zn(II) metal kompleks içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin açık yarıık Z-tarama grafikleri



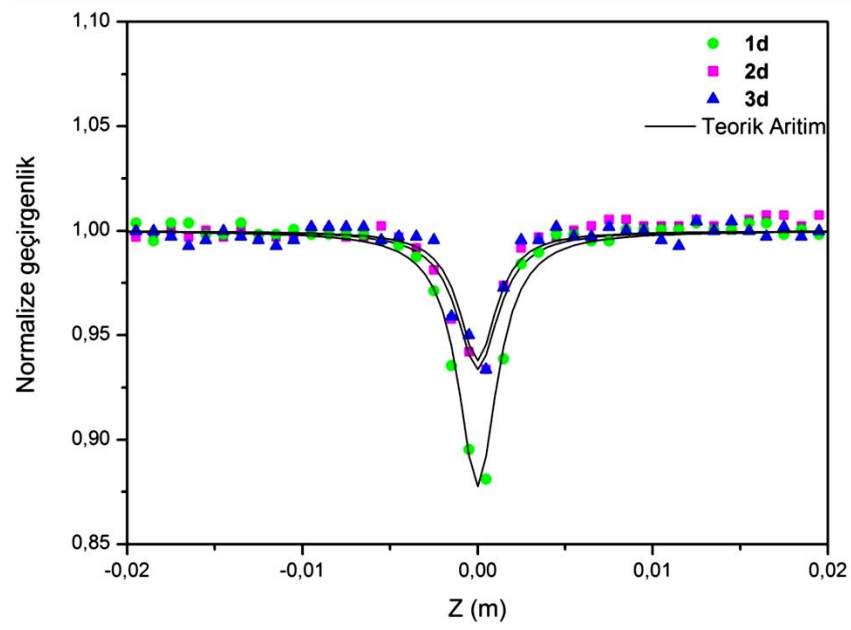
Şekil 4.9 4-Metilfenil yan grubuna bağlı Co(II) ve Zn(II) metal kompleks içeren tetraarilazadipirometen bileşiklerinin açık yarıık Z-tarama grafikleri



Şekil 4.10 1-Naftil yan grubuna bağlı Co(II) ve Zn(II) metal kompleks içeren tetraarilazadiprometen bileşiklerinin açık yarıık Z-tarama grafikleri



Şekil 4.11 1a, 2a ve 3a metal komplekslerinin açık yarıık Z-tarama grafikleri



Şekil 4.12 **1d**, **2d** ve **3d** metal komplekslerinin açık yarıık Z-tarama grafikleri

4.2.2 Örneklerin pompa-gözlem deney sonuçları

İncelenen örneklerin pompa-gözlem deneyleri 1kHz frekansında 42 fs atma süresine sahip lazer sistemi (Spectra Physics, Spitfire Pro XP, TOPAS) ile gözlem ışını olarak da safir plaka kullanılarak elde edilen beyaz ışık (Spectra Physics, Helios) olacak şekilde yapılmıştır. Pompa ışınının dalga boyuna karar verirken örneklerin doğrusal soğurma spektrumundan yararlanılmıştır.

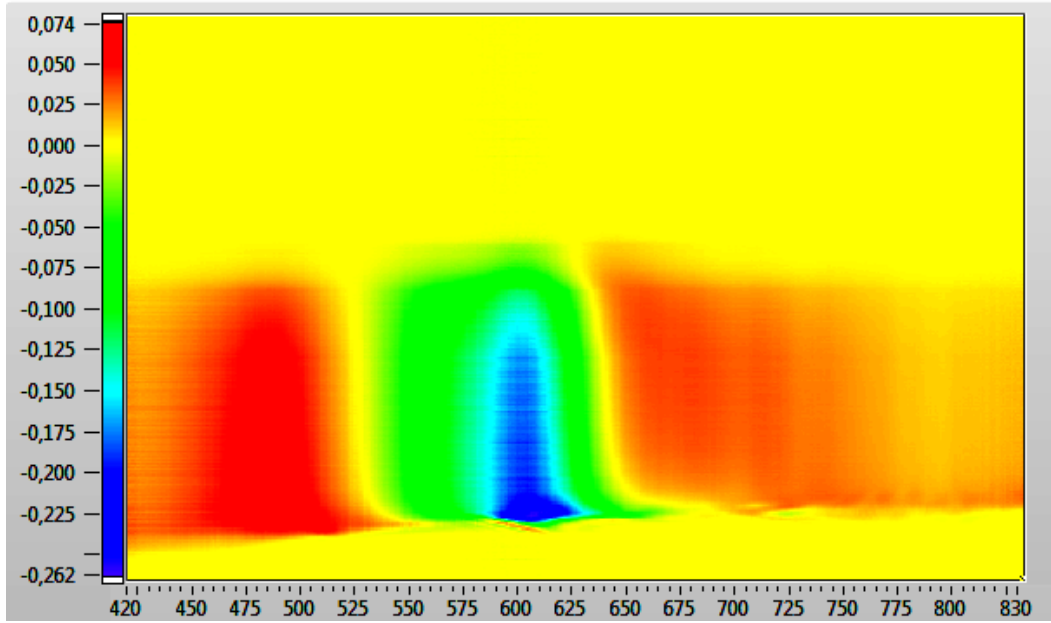
Pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri ile zaman, dalga boyu ve şiddet içeren üç boyutlu (3D) grafikler elde edilmiştir. Bu üç boyutlu grafiklerden; uyarılmış durum soğurması olarak gözlediğimiz doğrusal olmayan etkilerin geciktirme zamanına göre değişimini ve pompa ile uyarılmış seviyeye çıkardıktan sonra gözlem ışını ile tekrar uyarabileceğimiz izinli enerji seviyelerinin dalga boylarını ölçebiliriz. İncelenen örneklerin üç boyutlu grafikleri sadece metoksi sübtitüe içeren metal kompleksler için verilmiştir. Diğer sübtitüeller ve metal kompleksleri için de üç boyutlu grafikler hemen hemen aynıdır.

4.2.2.1 4-Metoksifenil yan gruplu tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin pompa-gözlem deney sonuçları

4-Metoksifenil yan grubunu içeren tetraarilazadipirometen ligandı (**1**) ve bu bileşiğin **1a**, **1b**, **1c** ve **1d** komplekslerinin üç boyutlu grafikleri şekil 4.13-4.17’de verilmiştir. Üç boyutlu grafiğin yatay eksenı dalgaboyu, düşey eksenı zamanı ve renk de şiddeti simgelemektedir. 3D diyagramlarda yeşil ile görülen bölgeler bleach sinyallerini, mavi tonları bleach sinyalinin şiddetini, kırmızı bölgeler ise uyarılmış durum soğurmalarını göstermektedir.

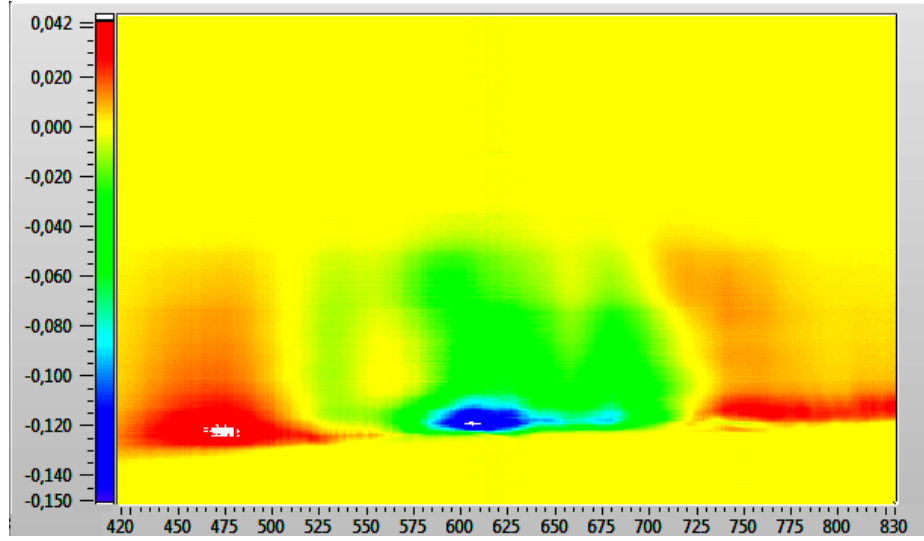
Bu grafikten herhangi bir zamanda yatay olarak alınan veriler, o zamandaki dalga boyuna bağılı soğurma değişimini, herhangi bir dalga boyunda dikey olarak alınan veriler ise o dalga boyundaki zamana bağılı soğurma değişimini vermektedir.

Doğrusal olmayan soğurma eksenı skalası, serbest ligand (**1**) ve **1d** metal kompleksi için aynı; **1a**, **1b** ve **1c** metal kompleksleri için aynı olarak tutulmuştur.

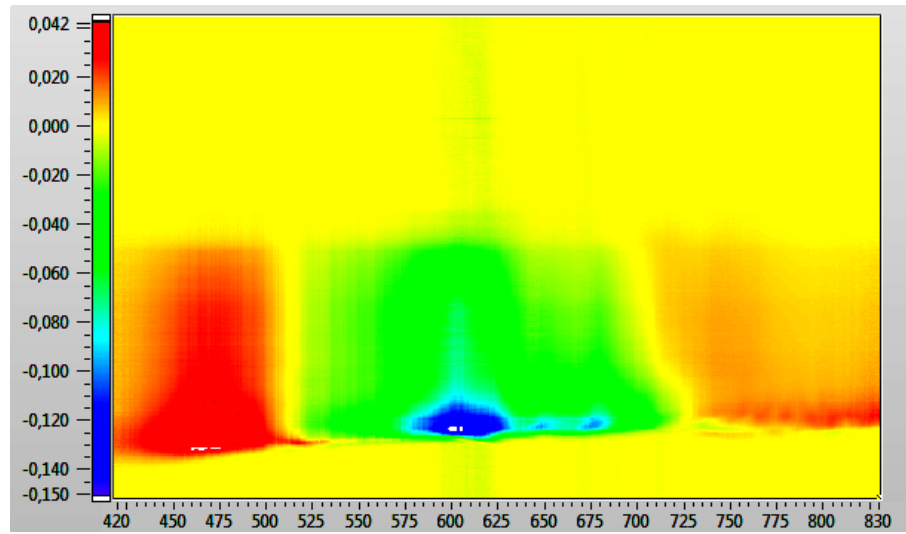


Şekil 4.13 4-Metoksifenil yan grubuna bağılı tetraarilazadipirometen bileşiğinin (**1**) 3D diyagramı

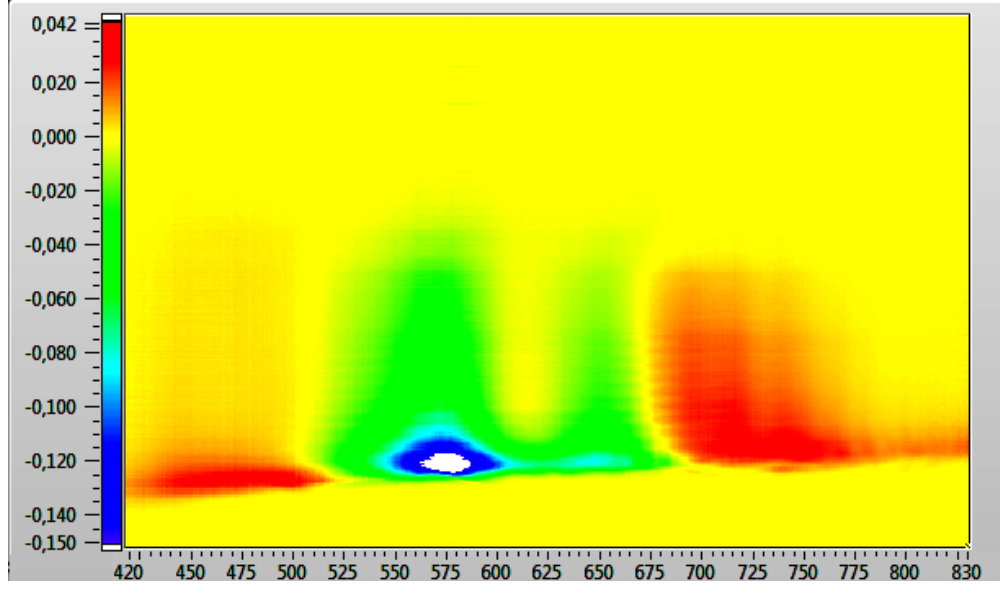
4-Metoksifenil yan grubu içeren serbest azadipirometen ligandının kısa süreli soğurma spektrumu, ligandın maksimum soğurma dalgaboyu yakınlarında (600 nm) kısa ömürlü tek bir bleach sinyali ve bu bleach sinyalinin her iki tarafında kısa süreli soğurma bantları mevcuttur (Şekil 4.13). Bununla birlikte **1a**, **1b**, **1c** ve **1d** kompleks bileşiklerinde doğrusal soğurma spektrumları ile uygun olarak tek bir bleach sinyalinden fazla sayıda sinyaller ortaya çıkmaktadır.



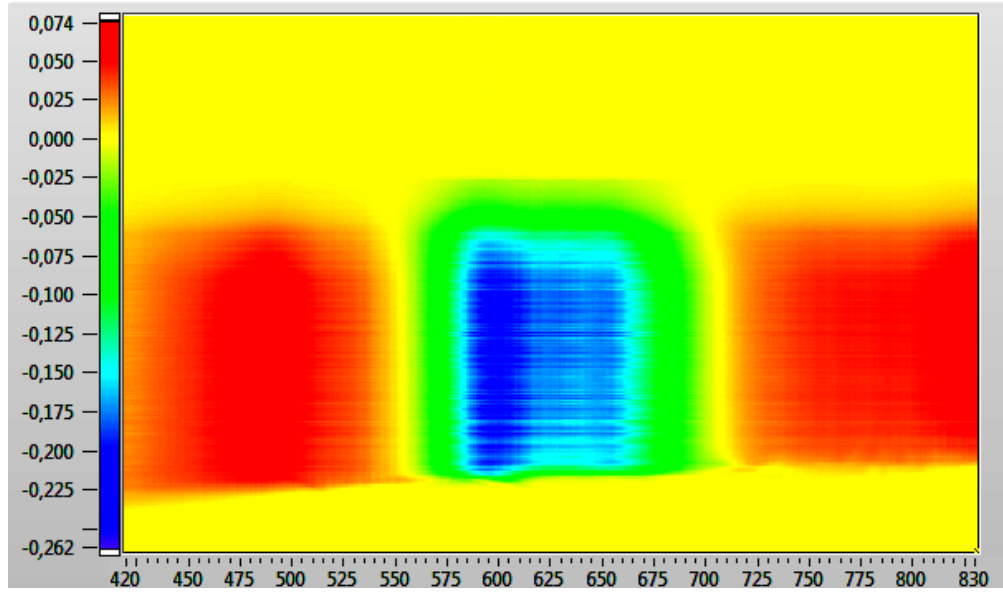
Şekil 4.14 **1a** metal kompleksinin 3D diyagramı



Şekil 4.15 **1b** metal kompleksinin 3D diyagramı

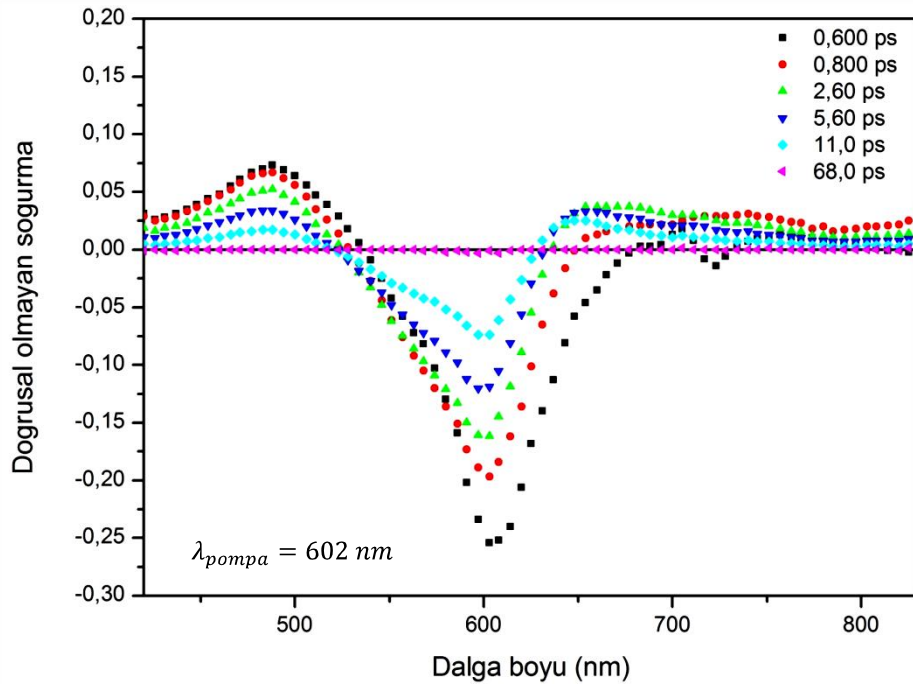


Şekil 4.16 **1c** metal kompleksinin 3D diyagramı



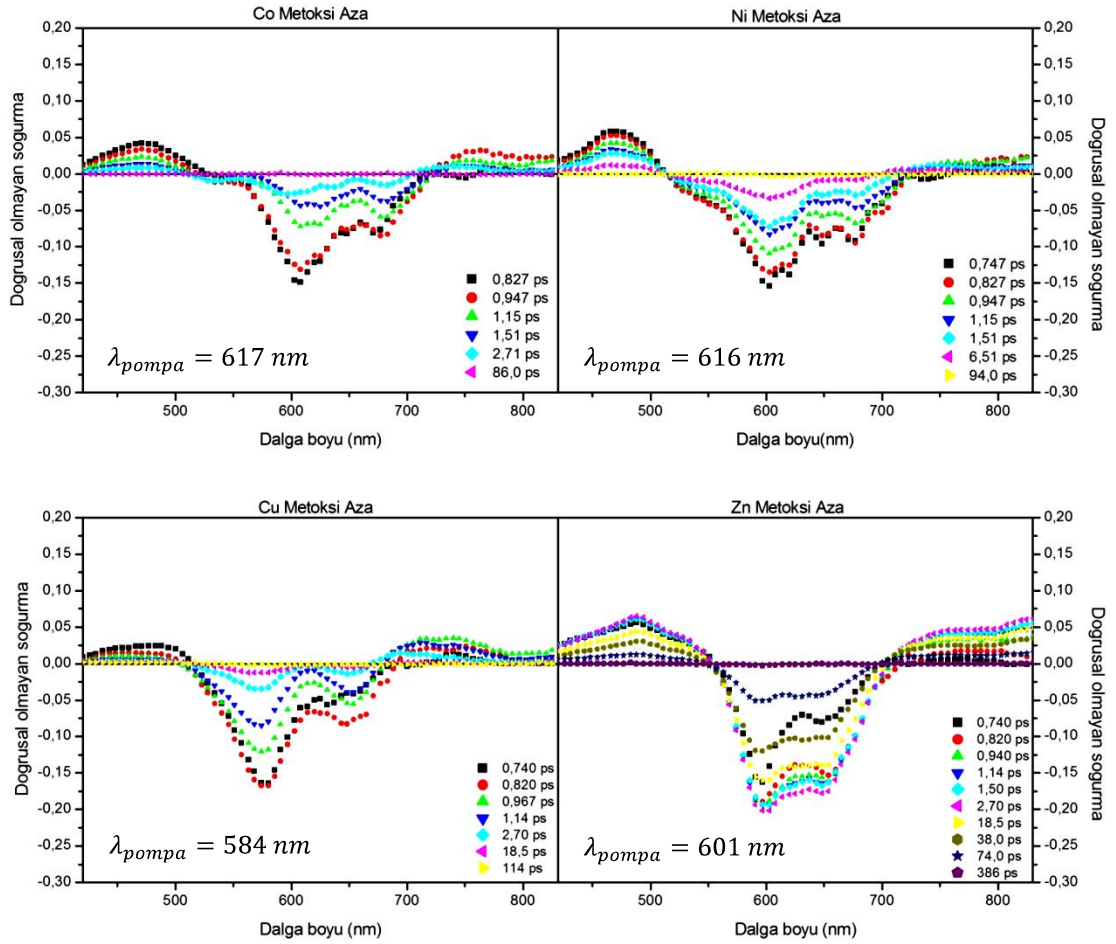
Şekil 4.17 **1d** metal kompleksinin 3D diyagramı

4-Metoksifenil yan grubunu içeren liganda (**1**), *d* orbitallerinde farklı sayıda elektron bulunduran geçiş metallere bağlanmasıyla her bir kompleks yapı için farklı soğurma spektrumları elde edilmiştir. Bu fark en belirgin olarak bleach sinyallerinde ve uyarılmış durum soğurmalarının şiddetlerinde görülmektedir. Serbest ligand tek bir bleach sinyaline sahipken, geçiş metallere ana yapıya bağlanmasıyla bleach sinyallerinde yarılmalara meydana gelmektedir. **1** bileşiğinin farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma spektrumu Şekil 4.18’de verilmiştir.



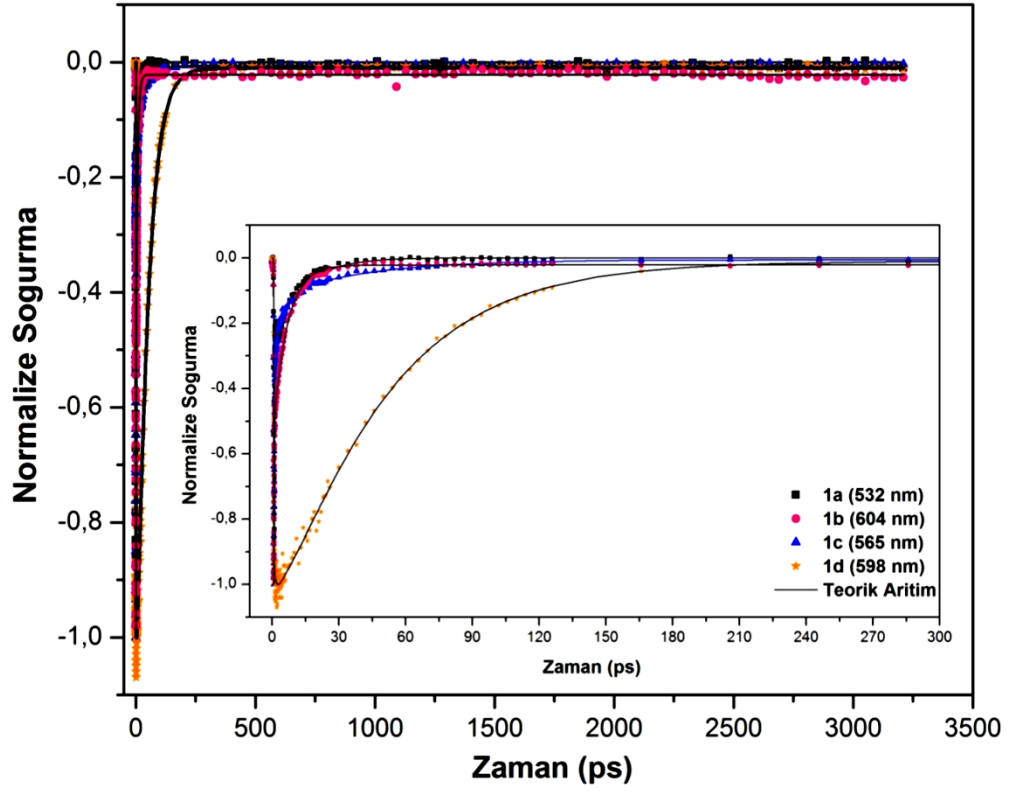
Şekil 4.18 Metoksi yan grubuna bağlı tetraarilazadipirometen bileşiğinin (**1**) farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafiği

1a, **1b** ve **1c** metal komplekslerinde 400-500 nm aralığında uyarılmış durum soğurma şiddetleri serbest liganda (**1**) göre azalış gösterirken, **1d** metal kompleksinin uyarılmış durum soğurumu serbest ligand ile hemen hemen aynıdır. Benzer şekilde 700 nm civarındaki soğurmalar için de aynı spektrum görülmektedir. kompleks yapıların farklı zaman gecikmeleri için elde edilen doğrusal olmayan soğurma grafikleri Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19 **1a**, **1b**, **1c** ve **1d** kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri

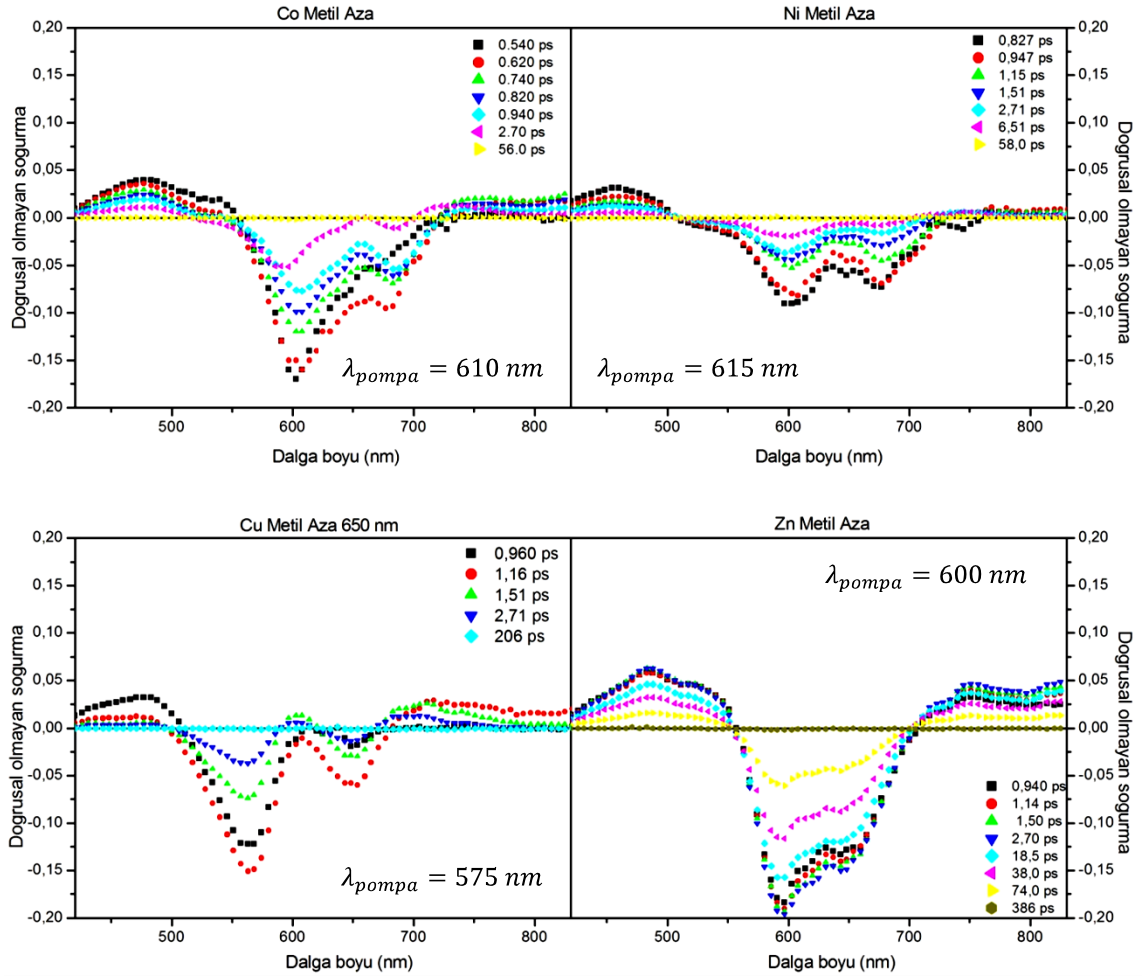
Doğrusal olmayan soğurma grafiklerindeki değişimleri anlayabilmek için bleach sinyallerinin meydana geldiği dalgaboyu civarında görülen doğrusal olmayan soğurma değerlerinin zamana bağlı değişimlerine bakmak gerekir. Şekil 4.20’de doğrusal olmayan soğurma etkisinin zamana bağlı değişimleri **1a** kompleksi için 532 nm, **1b** kompleksi için 604 nm, **1c** kompleksi için 565 nm ve **1d** kompleksi için 598 nm dalgaboyu için verilmiştir.



Şekil 4.20 **1a, 1b, 1c** ve **1d** kompleks yapılarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

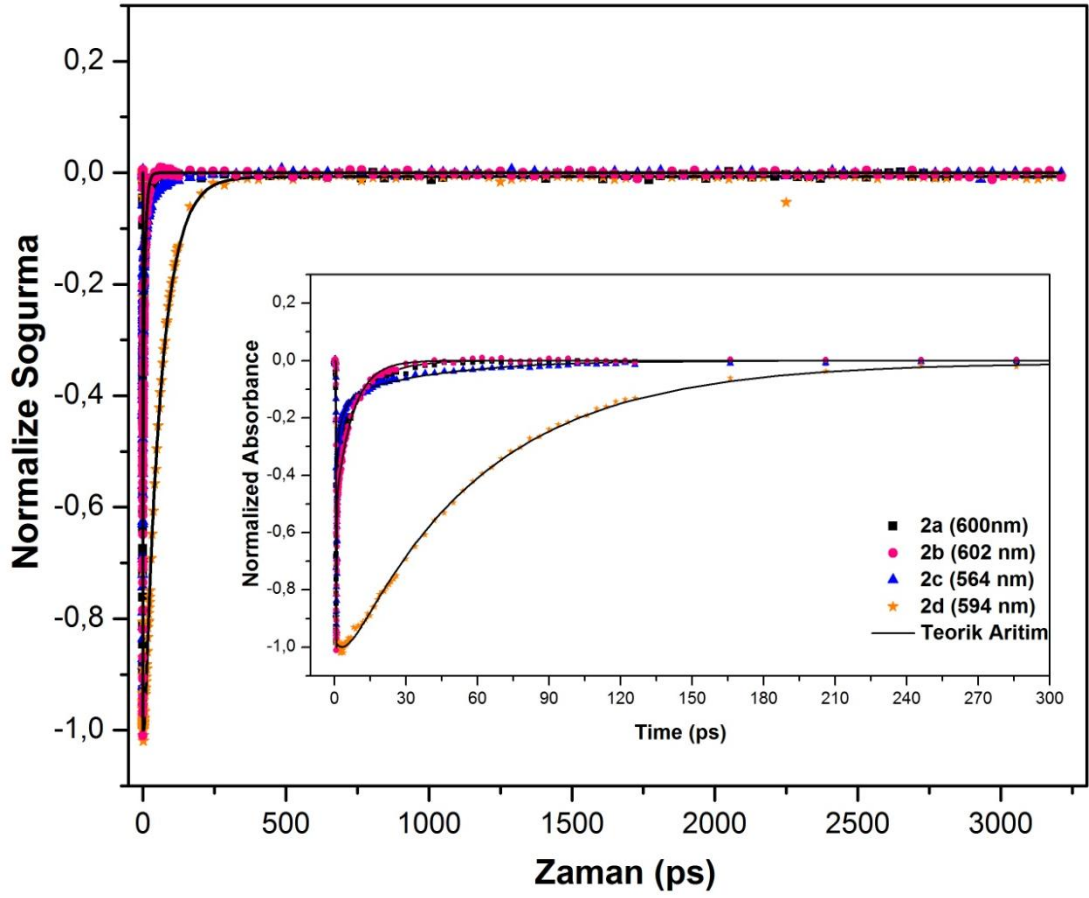
4.2.2.2 4-Metilfenil yan grublu tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin pompa-gözlem deney sonuçları

4-Metilfenil yan grubuna bağlı ligandın **2a, 2b, 2c** ve **2d** metal komplekslerinin $2\mu\text{j}$ enerji ile yapılan deneylerinden elde edilen, gözlem ışınının farklı zaman gecikmelerindeki dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği şekil 4.21’de verilmiştir. Kompleks bileşiklerin doğrusal soğurma spektrumu verilerinden elde edilen maksimum soğurma dalgaboyu değeri, pompa ışını olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.21 **2a**, **2b**, **2c** ve **2d** kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Doğrusal olmayan soğurma grafiklerindeki değişimleri anlayabilmek için bleach sinyallerinin meydana geldiği dalgaboyu civarında görülen doğrusal olmayan soğurma değerlerinin zamana bağlı değişimlerine bakmak gerekir. Şekil 4.24'te doğrusal olmayan soğurma etkisinin zamana bağlı değişimleri **2a** kompleksi için 600 nm, **2b** kompleksi için 602 nm, **2c** kompleksi için 564 nm ve **2d** kompleksi için 594nm dalgaboyları için verilmiştir.



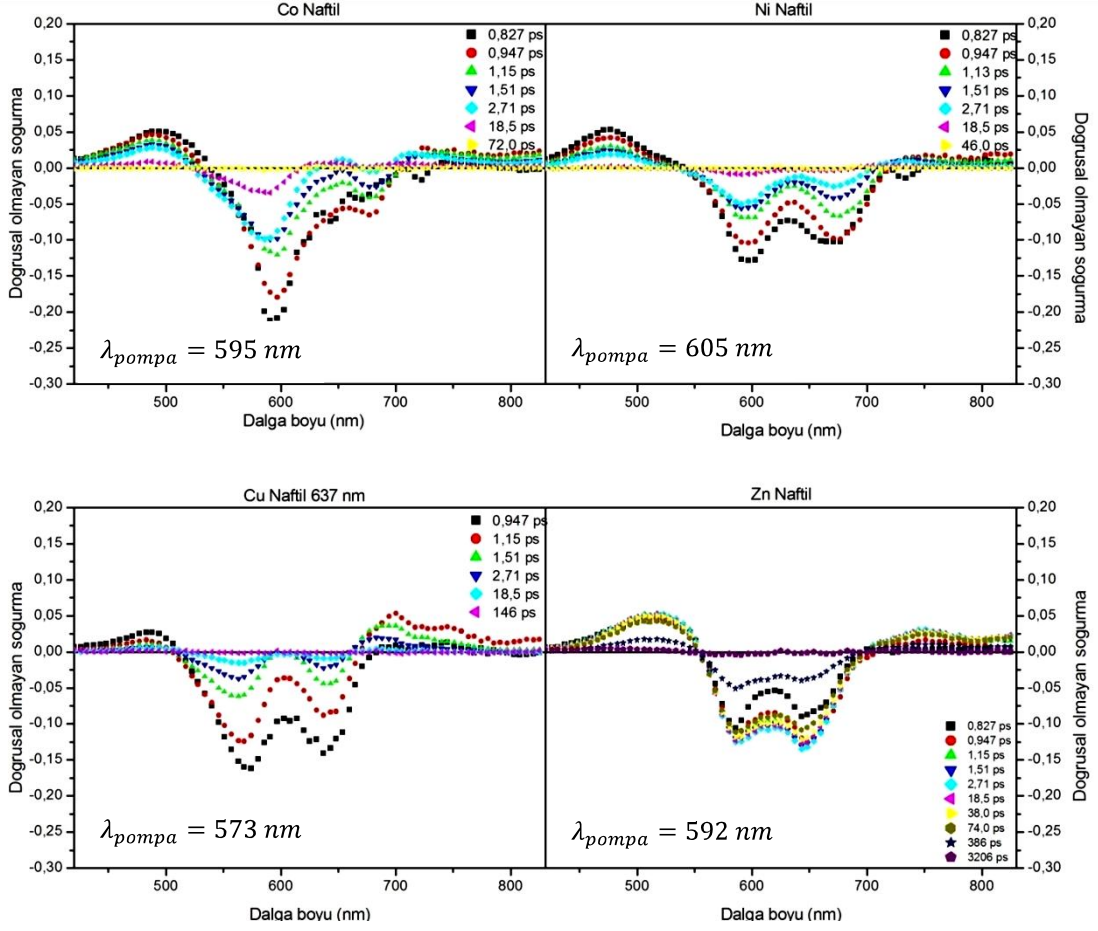
Şekil 4.22 2a, 2b, 2c ve 2d kompleks yapılarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

4.2.2.3 1-Naftil yan gruplu tetraarilazadipirometen bileşiklerinin metal komplekslerinin pompa-gözlem deney sonuçları

4-Metoksifenil ve 4-Metilfenil yan grup içeren bileşiklerde olduğu gibi 1-Naftil yan grubu içeren metal komplekslerin doğrusal olmayan soğurma spektrumları da benzer optik özellikler sergilemektedir. Tek fark, süstitüelere bağlı olarak belirgin olmayacak şekilde kısa süreli soğurma spektrumunun mavi bölgeye kaymasıdır.

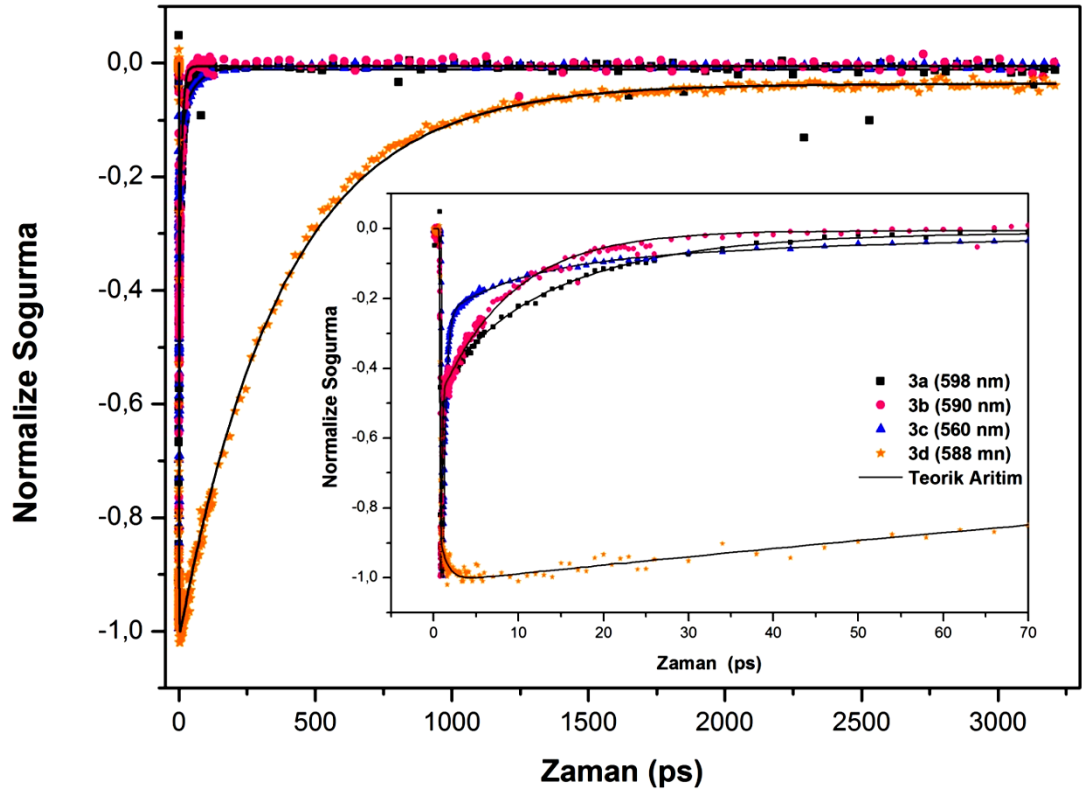
1-Naftil yan grubuna bağlı ligandın (3) ve 3a, 3b, 3c ve 3d metal komplekslerinin $2\mu\text{j}$ enerji ile yapılan deneylerinden elde edilen, gözlem ışınının farklı zaman gecikmelerindeki dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği şekil 4.23'te

verilmiştir. Kompleks bileşiklerin doğrusal soğurma spektrumu verilerinden elde edilen maksimum soğurma dalgaboyu değeri, pompa ışını olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.23 **3a**, **3b**, **3c** ve **3d** kompleks yapılarının farklı zaman gecikmeleri için doğrusal olmayan soğurma grafikleri

Doğrusal olmayan soğurma grafiklerindeki değişimleri anlayabilmek için bleach sinyallerinin meydana geldiği dalgaboyu civarında görülen doğrusal olmayan soğurma değerlerinin zamana bağlı değişimlerine bakmak gerekir. Şekil 4.24'te doğrusal olmayan soğurma etkisinin zamana bağlı değişimleri **3a** kompleksi için 598 nm, **3b** kompleksi için 590 nm, **3c** kompleksi için 560 nm ve **3d** kompleksi için 588 nm dalgaboyları için verilmiştir.



Şekil 4.24 **3a**, **3b**, **3c** ve **3d** kompleks yapılarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Doğrusal Soğurma Spektrumlarının Yorumlanması

Bu tez çalışmasında sentezlenen bileşikler, THF çözücüsü içerisinde çözüldükten sonra 10 mm'lik quartz hücre içerisine konularak doğrusal soğurma spektrumları alınmıştır. Azadipirometen ligandlarının λ_{max} değerleri 600 nm civarında olduğu UV –Vis spektrumlarında görülmüştür. Tüm metal kompleks yapıların görünür bölgede güçlü soğurma bantlarına sahip olduğu gözlenmiştir. Gözlenen soğurma bantları, elektron verici yan gruplara ve metal çekirdeğin elektronik konfigürasyonuna oldukça bağlıdır.

Çizelge 5.1 Örneklerin doğrusal soğurma dalgaboylarının maksimum ve omuz değerleri

| YAN GRUP | METAL | λ_{max} (nm) | λ_{omuz} (nm) |
|----------------|-------|----------------------|-----------------------|
| 4-Metoksifenil | Co | 617 | 676 |
| | Ni | 616 | 662 |
| | Cu | 584 | 646 |
| | Zn | 601 | 652 |
| 4-Metilfenil | Co | 610 | 680 |
| | Ni | 615 | 654 |
| | Cu | 575 | 650 |
| | Zn | 600 | 652 |
| 1-Naftil | Co | 595 | 675 |
| | Ni | 605 | 650 |
| | Cu | 573 | 637 |
| | Zn | 592 | 644 |

Azadipirometen ligandına Co(II), Ni(II) ve Zn(II) geçiş metalleri katyonlarının bağlanmasıyla soğurma spektrumunda maksimum dalgaboyuna ek olarak kırmızı bölgeye kayan omuzlar gözlenmiştir. Ana iskelet yapının merkezinde Cu(II) metali

varlığında, 4-Metoksifenil yan gruplu içeren kompleks yapı için kırmızı bölgede omuz gibi görünen pik, 4-Metilfenil ve 1-Naftil yan gruplu kompleks bileşiklerinde belirgin olarak ikiye ayrıldığı görülmektedir (Palma vd. 2009). Kırmızı bölgedeki bu omuzlar ve Cu(II) için ikinci pikin varlığı geçiş metallerinin d orbitali ile ligand arasında yük transferine karşılık gelmektedir. **1d**, **2d** ve **3d** bileşiklerinin metali dolu d orbitallerine sahip olmasına rağmen, soğurma spektrumunun maksimum dalgaboyu da omuz içermektedir ve bu omuz ligandın π orbitallerinden metalin boş orbitallerine yük geçişine atfedilir ($L(\pi) \rightarrow M d^*$, Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT) (Grasser vd. 2011).

Aynı metal çekirdeğe sahip, farklı yan gruplara bağlı kompleks yapıların soğurma spektrumları şekil 4.4-4.7'de görülmektedir. Elektron verici özelliği yüksek olan süstitüe grubun iskelet yapının para pozisyonundaki fenil halkalarına bağlanması sonucu soğurma spektrumunun kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Metoksi grubunun elektron verici özelliği metil gruba göre daha yüksek olduğundan soğurma spektrumunu daha belirgin biçimde kırmızı bölgeye kaydıracağı görülmektedir. Naftil grubu 4-Metoksifenil ve 4-Metilfenil gruplara göre daha uzun konjugasyona sahip olması nedeniyle elektron tutucu özelliği daha yüksektir. Bu nedenle 1-Naftil yan gruba sahip kompleks yapıların soğurma spektrumunun mavi bölgeye kaydığı görülmektedir.

Azadipirometen ana iskelet yapısına bağlı üç farklı süstitüe grup ve bu yapıların Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin hiçbirinde floresans sinyali gözlenmemiştir. Literatürde bu durum liganda bağlı fenil halkalarının dönmesiyle açıklanmaktadır (Grasser vd. 2011). Ancak benzer şekilde aynı ligandlara (**1,2** veya **3**) BF₂ kompleksinin bağlanmasıyla elde edilen Aza-BODIPY bileşiğinde dönen fenil halkalarının varlığında floresans sinyali gözlenmiştir (Küçüköz vd. 2012). Dolayısıyla floresans gözlenmemesi olayını dönen fenil halkalarına atfetmek her molekülde doğru olmayabilir.

Metal kompleksin uyarılmasıyla $S_0 \rightarrow S_1$ geçişinin ardından elektron hızlı bir şekilde Co(II), Ni(II) ve Cu(II) geçiş metallerinin boş d orbitallerine geçiş yaparak buradan S_0 geçişini tamamlayıp floresansın sönümlenmesine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra

dolu d orbitallerine sahip olan Zn(II) metal kompleks bileşikleri için de floresans sinyali gözlenmemiştir. Zn(II)'nin d orbitalleri dolu olmasına rağmen sahip olduğu ağır atom etkisi nedeniyle merkezde bulunan geçiş metali floresansı sönmülemektedir (Teets vd. 2008).

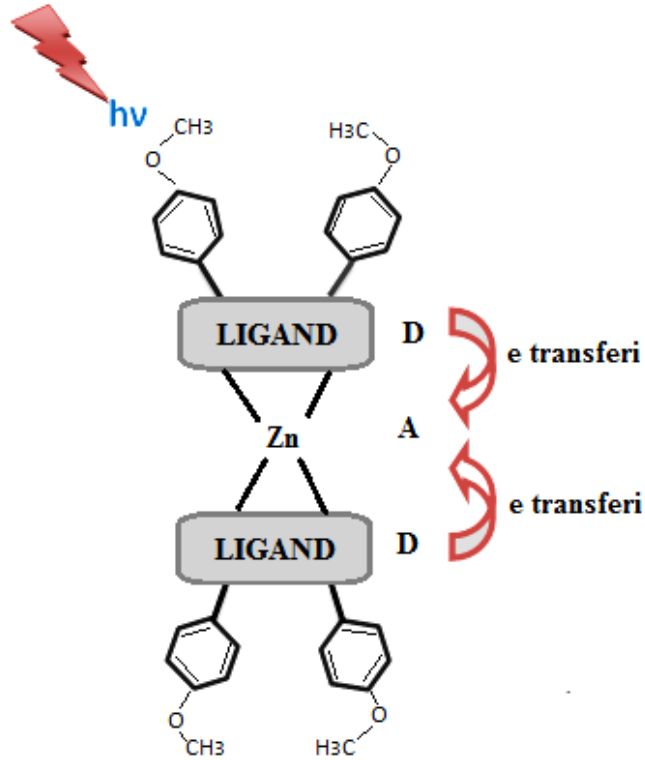
5.2 Z-Tarama Sonuçlarının Yorumlanması

Co(II) ve Zn(II) metallerini içeren 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil olmak üzere üç farklı yan gruplara bağlanmış tetraarilazadipirometen bileşiklerinin 715 femtosaniye atma süreli, 800 nm dalga boyuna sahip lazer kaynağı kullanılarak üç farklı şiddette açık yarıklı Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. Ni(II) ve Cu(II) metal çekirdeklerini içeren farklı yan gruplara bağlı tetraarilazadipirometen bileşiklerinin bu dalgaboyunda soğurmaları %5 civarında olduğu için Z-tarama deneyleri yapılmamıştır. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek iki foton soğurma etkisi $1.55 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ şiddetinde elde edilmiştir. Z-Tarama deneyi sonucunda elde edilen veriler Denklem 3.1'de verilen geçirgenlik denklemiyle, teorik verilerden en küçük kareler yöntemi kullanarak arıtılmıştır. Arıtım sonucunda en küçük hata değerine karşılık gelen (β) doğrusal olmayan soğurma katsayıları ve iki foton soğurma tesir kesiti σ_2 hesaplanmıştır.

Çizelge 5.2 Örneklerin iki foton soğurma tesir kesiti değerleri

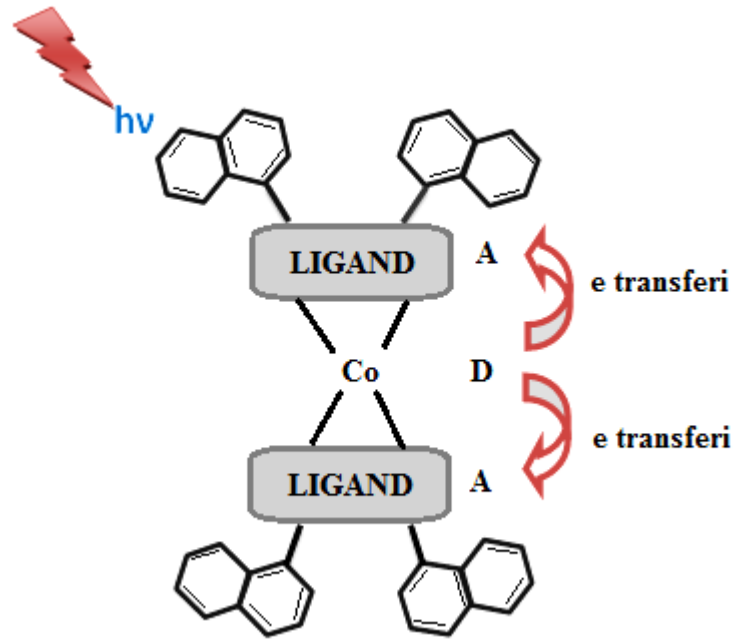
| Bileşik Adı | σ_2 - İki foton soğurma tesir kesiti (GM) |
|-------------------|--|
| Co 4-Metoksifenil | 224 |
| Co 4-Metilfenil | 267 |
| Co 1- Naftil | 365 |
| Zn 4-Metoksifenil | 374 |
| Zn 4-Metilfenil | 212 |
| Zn 1- Naftil | 178 |

Yapılan deneyler sonucunda çizelge 5.1’de görüldüğü gibi en büyük iki foton soğurma tesir kesiti değeri 4-Metoksifenil yan grubuna sahip Zn(II) metal kompleksi için hesaplanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda *d* orbitalleri dolu olan Zn(II) metaline sahip iskelet yapının farklı yan grupları için, elektron verici özelliği en yüksek olan metoksi yan grubundan daha düşük elektron salıcı özellik gösteren metil yan grubuna doğru gidildikçe iki foton soğurma tesir kesitinde azalma gözlenmiştir. Bu durumda güçlü elektron verici gruplar olan metil ve metoksinin liganda bağlı olduğu durumda *d* orbitalleri dolu olan Zn(II) metali elektron alıcı özellik göstereceğinden, elektron salıcı özelliği en yüksek olan süstitüe metoksi kompleks yapısında iki foton soğurma tesir kesitinin en yüksek olduğu görülmektedir. Zn(II) metal kompleksleri D- π -A- π -D yapısına sahip olup bu bileşiklere çok yüksek elektron verici yan grupların bağlanmasıyla elektron transferlerinde artış olacağından iki foton soğurma tesir kesitinde de artış olması beklenmektedir.



Şekil 5.1 **1d** bileşiği için iki foton soğurma elektron transfer mekanizmasının şematik gösterimi

Co(II) geçiş metaline sahip 4-Metoksifenil, 4-Metilfenil ve 1-Naftil yan grubuna bağlı kompleks yapılar için iki foton soğurma tesir kesiti değerleri izelge 5.1’de verilmiştir. Tetraarilazadipirometen bileşiklerinde 1-Naftil yan gruplu kompleks yapı için en yüksek, 4-Metoksifenil için en düşük σ_2 değerleri elde edilmiştir. Bileşiğin uyarılmasıyla, Co(II) iyonu kuvvetli ligandlarla yaptığı komplekslerde kolaylıkla +3 iyon haline geçebildiği için ortamda bulunan yan gruplara göre kuvvetli elektron verici olarak davranır (Lacroix vd. 1996). Böylece Co(II) metalini üzerinden, sübstitüe gruplardan elektron alıcı özelliği en yüksek olan gruba doğru elektron transferi gerçekleşecektir. 1-Naftil yan grup, metoksi ve metil gruba göre konjugasyon uzunluğunun daha büyük ve elektronları üzerinde tutma kapasitesi daha fazla olduğundan, 1-Naftil yan gruplu kompleks yapıda iki foton soğurma olasılığının en yüksek, elektron salıcı özelliği en yüksek olan 4-Metoksifenil yan grubunda iki foton soğurma tesir kesitinin en az olması deneysel verilerle doğrulanmaktadır. Sonuç olarak Co(II) geçiş metalini içeren komplekslerde A- π -D- π -A yapısı olup yan grupların elektron tutucu özelliği arttığı iki foton soğurma tesir kesiti değerleri artmaktadır.



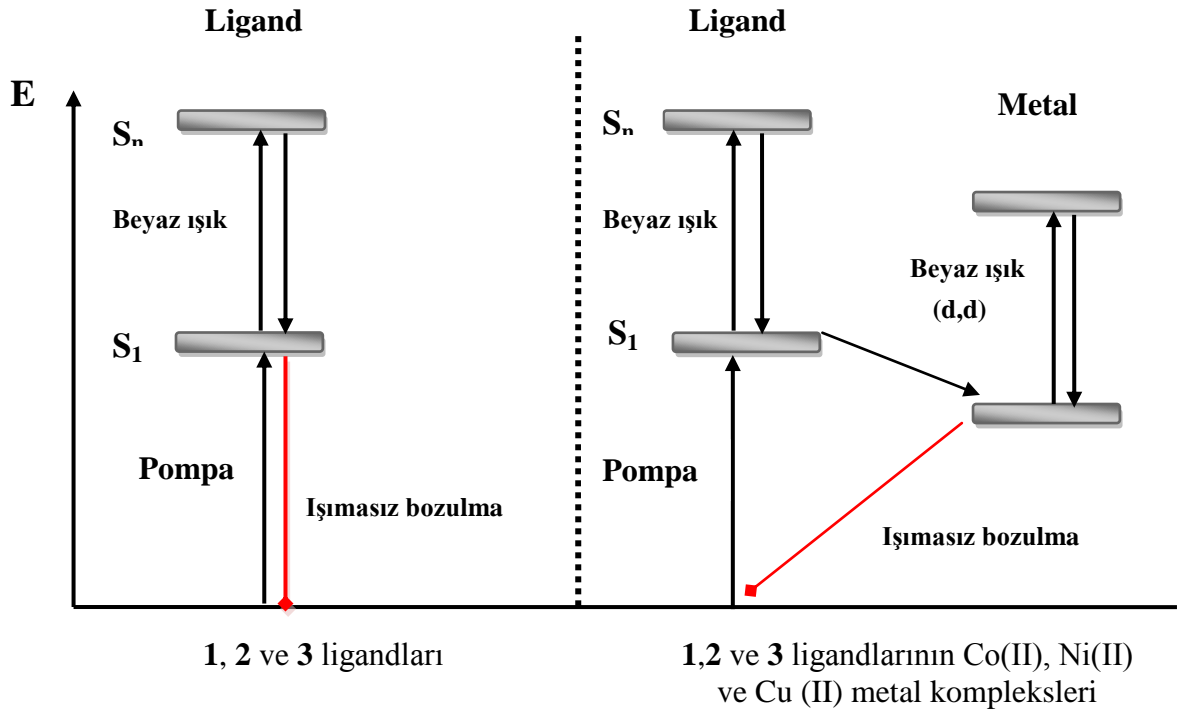
şekil 5.2 **3a** bileşiği için iki foton soğurma elektron transfer mekanizmasının şematik gösterimi

5.3 Pompa-Gözlem Spektroskopisi Deneyinin Sonuçlarının Yorumlanması

Tetraarilazadipirometen ana iskelet yapısında bulunan farklı yan gruplar ve d orbitallerinde farklı sayılarda elektron bulunduran farklı metallerin doğrusal soğurma ve iki foton soğurma özelliklerinde meydana getirdikleri değişiklikleri anlamak amacıyla pompa gözlem spektroskopisi deneyleri yapılmıştır. Co(II) ve Zn(II) komplekslerinde yan grup ve metal farkına bağlı olarak farklı iki foton soğurma tesir kesit değerleri elde edilmiştir. Bu kompleks yapılarında meydana gelen elektron transfer mekanizmalarının ve hızlarının daha iyi anlaşılması, pompa-gözlem spektroskopisi deneylerinin önemini ortaya koymuştur.

Azadipirometen ligandları ve bu bileşiklerin metal kompleksleri 600 nm civarında güçlü soğurma bantlarına sahiptir. Yapılan deneylerde, kompleks bileşiklerin doğrusal soğurma spektrumu verilerinden elde edilen maksimum soğurma dalga boyu değerleri (Çizelge 5.1) pompa ışını olarak kullanılmıştır.

4-Metoksifenil yan grubunu içeren azadipirometen ligandının kısa süreli soğurma spektrumu, 600 nm civarında şiddetli tek bir bleach sinyali göstermektedir (Şekil 4.18). Bununla birlikte **1a**, **1b**, **1c** ve **1d** kompleks bileşiklerinde doğrusal soğurma spektrumları ile uygun olarak tek bir bleach sinyalinden fazla sayıda sinyaller ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.19). 600-650 nm civarında meydana gelen bu ikinci bleach sinyali ligandın π orbitalleri ile geçiş metalinin d orbitalleri arasında yük transferine karşılık gelmektedir (Lo vd. 2004). Meydana gelen bu ultra hızlı değişimi daha iyi analiz edebilmek için her bir metal kompleksi için maksimum soğurma dalga boyunda zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma değişimi grafiğini incelememiz gerekir (Şekil 4.20). Geçiş metallerinin varlığında oluşan ikinci sinyal **1**, **2** ve **3** azadipirometen bileşiklerinin singlet seviyesinden daha düşük enerji seviyesinde (daha yüksek dalga boyunda) meydana geldiğinden enerji olarak serbest ligandların singlet enerji seviyesi ile taban durumu arasında yer almaktadır. Bu değerlendirmelere göre enerji diyagramını şekil 5.1'deki gibi çizebiliriz.

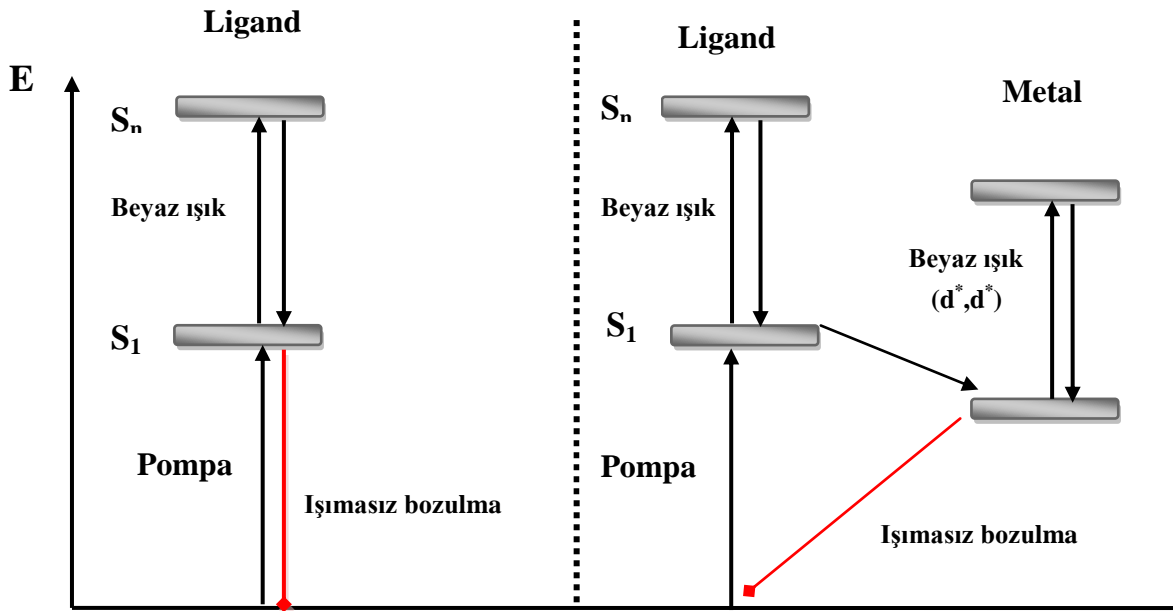


Şekil 5.3 1, 2 ve 3 liganlarının ve bu bileşiklerin Co(II), Ni(II) ve Cu (II) metal komplekslerinin enerji düzey diyagramları

Bu enerji diyagramı aynı zamanda şekil 4.16'da verilen doğrusal olmayan soğurmanın dalgaboyuna bağlı değişimi ile desteklenmektedir. Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metalleri elektron verici geçiş metalleri olarak davranmaktadır (Lacroix vd. 1996). S_1 seviyesine pompa ışığı ile uyarılan elektronlar bu seviyenin hemen altında bulunan metalin dolu olmayan d orbitali enerji seviyesine ultra hızlı bir şekilde geçiş yapmaktadırlar. Bu enerji seviyesindeki elektronlar bileşiğin taban enerji seviyesi olan S_0 'a geçiş yapmaktadırlar. Bu geçiş çok hızlı olduğundan Co(II) ve Ni(II) metal komplekslerinde ömürlerin oldukça kısa olduğu görülmektedir. Cu(II) metal komplekslerinde Zn(II) metal komplekslerinin ömürlerine yakın değerlerde ömürler bulunmuştur. Çünkü, Cu(II) metali +1 değerlikli olmaya eğilimli olduğu için Zn(II) metali gibi davranış sergilemektedir. S_1 enerji seviyesinde bulunan uyarılmış haldeki elektronlar, Cu(II) metalinin $3d$ orbitallerindeki bir tane yarı dolu olan orbitale geçiş yapacaktır. Ancak burada elektron spininin yönelimi oldukça önemlidir. Yarı dolu orbitale geçiş yapan bu elektron sistemi kısmen kararlı hale getirdiği için elektronun bu enerji seviyesinde

kalma ömrü Co(II) ve Ni(II) metal komplekslerine göre daha uzun olduğu gözlemlenmiştir.

Ancak d orbitalleri dolu olan Zn(II) geçiş metaline sahip kompleks bileşikler elektron alıcı grup olarak davranacağından, uyarılan elektronlar ligandın π orbitallerinden metalin uyarılmış boş d^* orbitallerine geçiş yapmaktadırlar (LMCT).



Şekil 5.4 1, 2 ve 3 ligandlarının ve bu bileşikler düzey diyagramları

Bu uyarılmış orbitaller (d^*) tamamen boş olduğundan, bu orbitallerde elektronların kalma süreleri Co(II), Ni(II) ve Cu(II) komplekslere göre daha uzun olduğu görülmüştür. Tüm metal kompleksleri için ömürler çizelge 5.3'te verildiği gibidir. τ_1 , Co(II), Ni(II) ve Cu(II) metal kompleksleri için S_1 enerji seviyesinden d orbitallerine, Zn(II) kompleksleri için d^* seviyelerine geçme süresini ; τ_2 ise d orbitallerine geçiş yapan elektronların bu seviyede kalma ömürlerini göstermektedir.

Çizelge 5.3 Metal komplekslerin uyarılmış seviye ömürleri

| YAN GRUP | METAL | τ_1 (ps) | τ_2 (ps) |
|----------------|-------|---------------|---------------|
| 4-Metoksifenil | Co | 0,15 | 10 |
| | Ni | 0,16 | 7 |
| | Cu | 0,28 | 25 |
| | Zn | 0,76 | 44 |
| 4-Metilfenil | Co | 0,15 | 12 |
| | Ni | 0,16 | 7 |
| | Cu | 0,32 | 36 |
| | Zn | 0,82 | 58 |
| 1-Naftil | Co | 0,16 | 15 |
| | Ni | 0,17 | 9 |
| | Cu | 0,35 | 55 |
| | Zn | 0,95 | 380 |

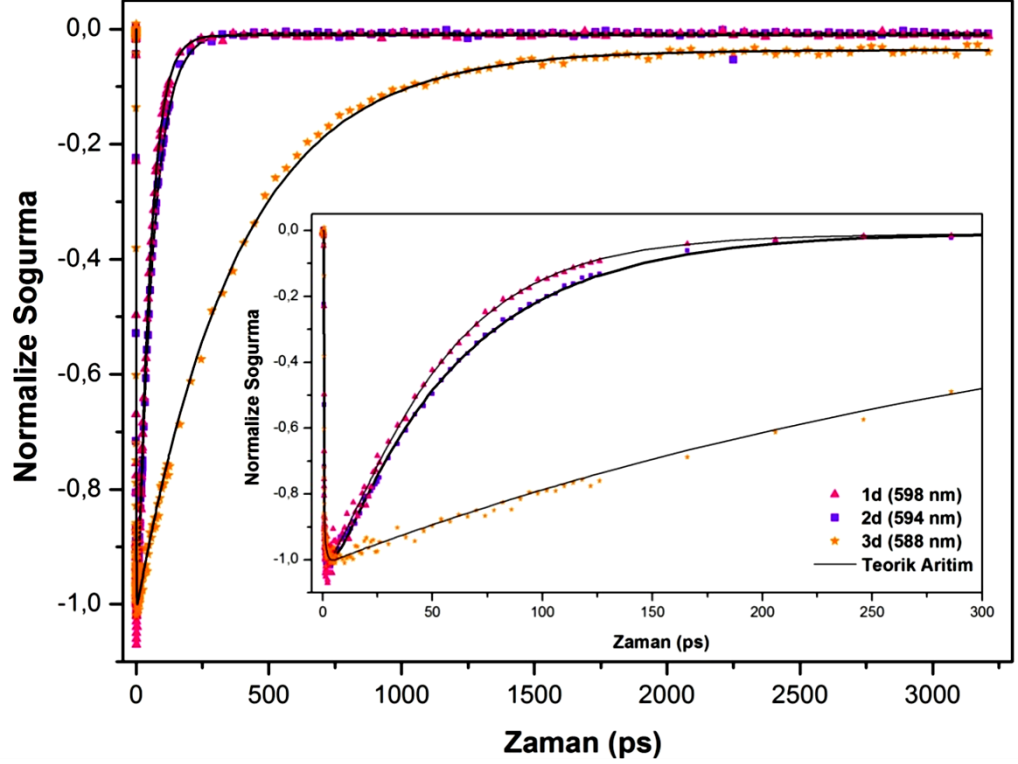
Metal kompleksli bileşikler incelendiğinde d^7 elektron konfigürasyonuna sahip Co (II) içeren **1a** kompleks yapısı için ömür 10 ps, **2a** için 12 ps ve **3a** için 15 ps olarak ölçülmüştür.

d^8 elektron konfigürasyonuna sahip Ni(II) geçiş metali içeren **1b**, **2b** ve **3b** kompleks yapıları için bleach sinyalleri UV-Vis spektrumu ile uyumludur ve ömürleri Zn metal komplekslerine göre oldukça kısa olduğu gözlenmiştir. Metil ve metoksi süstitüe içeren Ni(II) kompleksleri için bu ömür 7 ps iken naftilde bu ömür 9 ps olarak ölçülmüştür.

d^9 elektron konfigürasyonuna sahip Cu(II) komplekslerinde **1c** için 25ps , **2c** için 36 ps ve **3c** için 55 ps olarak ölçülmüştür.

d orbitalleri tamamen dolu Zn(II) geçiş metali içeren **1d**, **2d** ve **3d** metal komplekslerinde uzun ömürler görülmektedir . **1d** için bu ömür 44 ps, **2d** kompleks yapısı için 58 ps ve **3d** için bu ömür 380 ps olarak ölçülmüştür.

4-Metoksifenil yan grubu, diğer yan gruplara göre elektron salıcı özelliği en yüksek grup olduğundan bu bileşiklerde elektronların uyarılmış enerji seviyesinde kalma ömürlerinin küçük olduğu görülmektedir. Bununla birlikte konjugasyon uzunluğu en büyük olan naftil süstitüe içeren metal komplekslerinin üzerinde elektron tutma özelliği yüksek olduğundan uyarılmış enerji seviyesinde elektronların ömürlerinin de uzun olması beklenir. Deneysel verilerle bu beklentiler doğrulanmaktadır. 4-Metoksifenil yan grubu içeren d orbitalleri dolu olan Zn(II) metal komplekslerinde ömür 44 ps iken, 1-Naftil yan gruplu Zn(II) metal kompleksleri için bu değer 380 ps'ye çıktığı görülmektedir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 **1d**, **2d** ve **3d** metal komplekslerinin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

KAYNAKLAR

- Akdas-Kilig, H., Malval, Jean-Pierre, MOrlet-Savary, F., Singh, A., Toupet, L., Ledoux-Rak, I., Zyss, J. and Le Bozec, H. 2011. The synthesis of tetrahedral bipyridyl metallo-octupoles with large second- and third-order nonlinear optical properties. 92,681-688.
- Bahae, M. S., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J. and Stryland, E. W. V. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. IEEE J.Quantum Electron. 26, 760-769.
- Boyd, R. W. 1992. Nonlinear Optics. Academic Press.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1961. Generation of Optical harmonics. Phys. Rev. Lett. 7, 118-119.
- Feuvrie, C., Maury O., Le Bozec, H., Ledoux, I., Morrall, J. P., Dalton. G. T., Samoc, M. and Humphrey, M. G. 2007. Nonlinear Optical and Two-Photon Absorption Properties of Octupolar Tris(bipyridyl) metal Complexes. J. Phys. Chem. A. 111, 8980-8985.
- Göppert, M. 1931. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen Ann. Phys. 401, 273-294.
- Gresser, R., Hoyer, A., Hummert, M., Hartmann, H., Leo, K. and Riede, M. 2011. Homoleptic Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Hg(II) complexes of bis-(phenyl)-diisindol-aza-methene. Dalton Trans. 40, 3476-3483.
- Kaiser, W. and Garrett, C. G. B. 1961. Two-photon excitation in CaF₂:Eu²⁺ Phys. Rev. Lett. 7, 229 – 231.
- Küçüköz, B., Hayvalı, M., Yılmaz, H., Uğuz, B., Kürüm, U., Yaglioglu, H. G. And Elmali, A. 2012. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 247, pp. 24-29.
- Lacroix, P. G., Di Bella, S. and Ledoux, I. 1996. Chem. Mater. 8, 541-545.

- Lo, W.-Y., Lam, C.-H., Yam V. W.-W., Zhu N., Cheung, K.-K., Fathallah, S., Messaoudi, S., Le Guennic, B., Kahlal, S. and Halet, J.-F. 2004. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 7300-7310.
- Marder, S. R. 2006. Organic Nonlinear Optical Materials: Where we have been and where we are going. *chem. commun.* 131 – 134.
- Palma, A., Gallagher, J. F., Müller-Bunz, H., Wolowska J., McInnes, E. J. L. And O'Shea D.F. 2009. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of tetraphenylazadipyromethene. *Dalton Trans.*,273-279.
- Saleh, B. E. A. and Teich, M. C. 1991. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, USA.
- Senge, M. O. 1992. New trends in photobiology: The Conformational Flexibility of Tetrapyrroles-Current Model Studies and Photobiological Relevance. *J. Photochem. Photobiol. B.* 16, 3-36.
- Sutherland, R.L., McLean, D.G. and Kirkpatrick S. 2003. *Handbook of Nonlinear Optics*. New York Basel.
- Teets, T. S., Partyka, D. V., Updegraff III, J. B., Gray, T. G. 2008. Homoleptic, Four-Coordinate Azadipyromethene Complexes of d^{10} Zinc and Mercury. *Inorganic Chemistry*. Vol. 47.
- Teets, T. S., Partyka, D. V., Esswein, J. B., Updegraff III, J. B., Zeller, M., Hunter A. D., Gray, T.G. 2007. *Inorg. Chem.* 46, 6218.
- Wang, Y., Zhang, D., Zhou, H., Ding J., Chen, Q., Xiao, Y. and Qian, S. 2010. *Journal of Applied Physics*. Vol. 108.
- Yılmaz, H. 2011. Tetraarilazadipirometen Ligand ve Bordiflorür Komplekslerinin Sentezi, 165, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- Zheng, Q., He, G. S. and Prasad, P. N. 2009. A novel near IR two-photon absorbing chromophore: Optical limiting and stabilization performances at an optical communication wavelength. *Chemical Physics Letters*, pp. 250-255.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Elif AKHÜSEYİN

Doğum Yeri : Giresun

Doğum Tarihi : 15.02.1987

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Giresun Lisesi (2005)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği
Bölümü (2011)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2011-Ağustos 2013)