

*Araştırma Makalesi - Research Article*

## **$Li_nI$ (n=2-8) ve $Li_n$ (n=2-9) Topaklarının Doğrusal Olmayan Optik Aktivitelerinin Kuramsal Olarak İncelenmesi**

Arslan Ünal<sup>1\*</sup>, İsmail Kılınç<sup>2</sup>

*Geliş / Received: 26/01/2020*

*Revize / Revised: 05/03/2020*

*Kabul / Accepted: 05/03/2020*

### **ÖZ**

Lityum-iyodür topakları ( $Li_nI$ , n = 2 - 8) ile saf lityum topaklarının ( $Li_n$ , n = 2 - 9) en kararlı geometrik yapılarının enerjistiksel ve doğrusal olmayan optik özellikleri Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) çerçevesinde incelenmiştir.  $Li_nI$  (n = 2 - 8) ve  $Li_n$  (n = 2 - 9) topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları Becke 3 Lee-Yang-Parr (B3LYP) fonksiyoneli ve Los Alamos National Laboratory -2 double zeta (LANL2dz) baz seti kullanılarak elde edilmiştir. Lityum-iyodür ve saf lityum topaklarının doğrusal olmayan optik özellikleri analiz etmek için her bir topağa ait elde edilen global minimum yapılarının statik dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) parametreleri B3LYP/LANL2dz teorisinde hesaplandı. Analiz edilen hiperkutuplanabilirlik verileri sonucunda  $Li_3$  ve  $Li_7I$  topakları diğer incelenen saf lityum veya lityum-iyodür topaklarına göre kayda değer doğrusal olmayan optik aktivite tepkileri göstermişlerdir.

**Anahtar Kelimeler- Topak, YFT, Lityum, İyot, Optik Özellikler**

<sup>1\*</sup>Sorumlu yazar iletişim: [arslan.unal@bilecik.edu.tr](mailto:arslan.unal@bilecik.edu.tr) (<https://orcid.org/0000-0002-5857-7318>)

Fizik Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 11230, Bilecik

<sup>2</sup>İletişim: [ismail.kilinc46@gmail.com](mailto:ismail.kilinc46@gmail.com) (<https://orcid.org/0000-0003-2743-459X>)

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Bilecik

## Theoretical Investigation of Nonlinear Optical Activities of $\text{Li}_n\text{I}$ ( $n=2-8$ ) and $\text{Li}_n$ ( $n=2-9$ ) Clusters

### ABSTRACT

The energetic and nonlinear optical properties of the most stable geometric structures of lithium-iodide ( $\text{Li}_n\text{I}$ ,  $n = 2 - 8$ ) clusters and pure lithium ( $\text{Li}_n$ ,  $n = 2 - 9$ ) clusters were examined within the framework of Density Functional Theory (DFT). The lowest energetically geometric structures of  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n = 2 - 8$ ) and  $\text{Li}_n$  ( $n = 2 - 9$ ) clusters were obtained by using the Becke 3 Lee-Yang-Parr (B3LYP) functional and Los Alamos National Laboratory -2 double zeta (LANL2dz) basis set. In order to analyze the nonlinear optical features of lithium-iodide and pure lithium clusters, the static dipole moment ( $\mu$ ), average polarizability ( $\langle\alpha\rangle$ ) and first order total hyper polarizability ( $\beta_0$ ) parameters of the obtained global minimum structures of each cluster were computed. As a result of the analyzed hyperpolarizability data,  $\text{Li}_3$  and  $\text{Li}_7\text{I}$  clusters indicated significant nonlinear optical activity responses when compared to the other researched pure lithium clusters or lithium-iodide clusters.

**Keywords-** *Cluster, DFT, Lithium, Iodine, Optical Features*

## I. GİRİŞ

Son on yılda,  $Li_nX$  ( $n > 1$  ve  $X = Cl, Br, F$  veya  $I$ ) tek halojen atom katkılı lityum topakları elektrokatalizler, soğutma sistemleri, lityum bazlı piller, süper tuzlar, lineer olmayan optik sensörler, yüksek basınçlı elektrikler, kurutucular, nanotüpler, iletişim ve veri depolama sistemlerinde uygulama olasılıkları sebebiyle deneysel ve teoriksel topak çalışan bilim adamlarının araştırma konuları olmuştur. [1-10]. Saf lityum topaklarına dışarıdan saf bir katkı ilave edilmesiyle oluşan bu yeni topakların moleküler yapı parametrelerinde, kararlılıklarında, enerjiktelerinde, elektronik özelliklerinde, polarizasyonlarında ve bağlanma doğalarında temel değişikliklere yol açabileceği iyice bilinmektedir.  $Li_nCl$  [2, 5],  $Li_nBr$  [3, 11],  $Li_nF$  [4, 8, 12, 13] ve  $Li_nI$  [9, 14, 15] topaklarında kullanılan halojen atomları genellikle saf olarak katılanmış tek atomlardır. Bu tür topaklar hipervalent (hipermetalasyonlu veya hiperlitikseli) topaklar olarak da adlandırılır. Hipervalent topaklar, lityum kafesindeki lityum atomları arasındaki kovalent bağların yanı sıra anyonik saf iyot atomu ile katyonik lityum kafesi arasındaki elektrostatik bağ karışımları nedeniyle termodinamiksel olarak saf lityum topaklarından daha kararlıdır [12, 16]. Tek halojen atom katkılı küçük lityum topakları [2-5, 8, 12, 14] saf lityum atomuna göre (5.39 eV) daha düşük iyonlaşma enerjilerine sahip olmalarından dolayı hipervalent özelliğinin yanında süperalkali özelliğini de içermektedir. [17-19]. Düşük iyonlaşma enerjisine sahip olan hem hipervalent hem de süperalkali topaklar çok önemli miktarda doğrusal olmayan optik aktivitelere sahip olabilirler [4, 20].

Günümüzde kuramsal hesaplama metodolojilerinden biri olan Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), süperalkali topakların en kararlı yapılarının modellenmesinde, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde, farklı katılarda etkileşimlerinin incelenmesinde ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin araştırılmasında önemli bir rol oynamıştır [2, 3, 7-9, 14, 15, 21, 22]. Bir saf iyot katkılı lityum topakları üzerine yapılan bilimsel çalışmalar literatürde çok denecek kadar az rapor edilmiştir. Veličković ve ark.,  $Li_nI$  ( $n = 2, 3$ ) moleküllerinin deneysel iyonizasyon enerjilerini yüzey iyonizasyon kütle spektrometresi yardımıyla tayin etmişlerdir [21]. Đustebek ve ark., nötr ve pozitif yüklü  $Li_nI$  ( $n = 2-5$ ) topakların taban durumu yapılarının geometrik parametrelerini hesaplamışlar ve ayrıca  $Li_nI$  ( $n = 2-6$ ) topaklarının deneysel ve teoriksel iyonizasyon enerjilerini analiz etmişlerdir [9, 15]. Küçük lityum-iyodür ( $Li_nI$ ,  $n = 2-6$ ) topaklarının yapısal geometrileri ve kararlılıkları üzerine kuramsal bir çalışma da Milonavić ve Jerosimić tarafından rapor edilmiştir [14]. Botana ve ark., kristal fazda  $Li_nI$  ( $n = 2-5$ ) topakların yüksek basınç altında kararlılıklarını araştırmışlardır. [7].

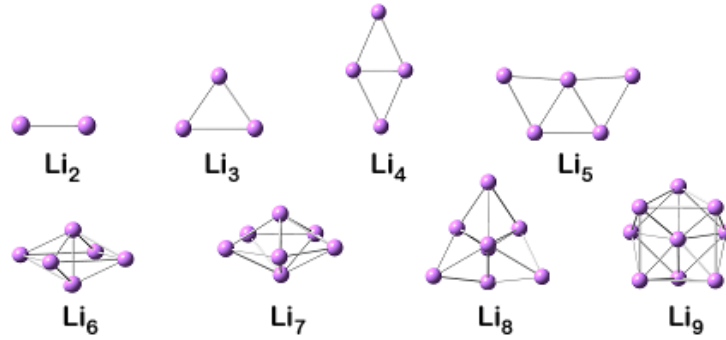
Bu çalışmada,  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) süperalkali topakların enerjiktisel ve doğrusal olmayan optik davranışları ilk kez YFT kullanılarak incelenmiştir ve saf  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın özellikle elektro-optik uygulamalarda doğrusal olmayan optik özelliklerine sahip yeni malzemelerin dizaynında rehberlik edebileceği düşünülmüştür.

## II. HESAPLAMALAR

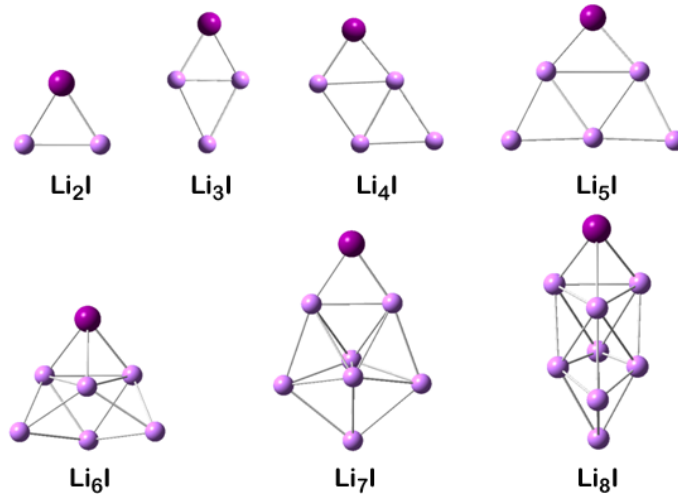
$Li_n$  ( $n = 2 - 9$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 2 - 8$ ) topaklarının en düşük enerjili yapıları Annealing Simulado con Energia Cuantica (ASCEC) programı kullanılarak araştırılmıştır [23]. Her bir topağın potansiyel enerji yüzey üzerindeki düşük enerjili aday yapıları, ASCEC programında simüle besleme optimizasyon algoritması [24-26] ve rastgele adımlar süreçler seçilerek Hartree-Fock (HF) teorisinde Los Alamos National Laboratory 2 double zeta (LANL2dz) temel baz setinde elde edilmiştir. HF/LANL2dz teori seviyesinde elde edilen kararlı aday yapılar Gaussian 09W [27] programında B3LYP (Becke 3 Lee-Yang-Parr) fonksiyoneli ile LANL2dz baz setinde herhangi bir kısıtlama olmaksızın analitik gradyan yöntemi kullanılarak öncelikle optimizasyon işlemine ve daha sonra harmonik titreşim hesaplama sürecine tabi tutulmuşlardır. Geometrik optimizasyon hesaplamalarında en düşük spin çok katlılığa sahip yapılar göz önüne alınmıştır. Titreşim analizinde ise tekrar optimize olan yapıların sanal frekanslarının ölçülmemesi, incelenen yapının ilgili saf lityum topağının veya lityum-iyodür topağının potansiyel enerji yüzeyinde kararlı bir izomere karşılık geldiğini göstermiştir.  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) topaklarının doğrusal olmayan optik parametreleri incelemek için her bir topağın statik dipol momenti ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirliği ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirliği ( $\beta_0$ ) gibi nicelikler sonlu- alan yaklaşımında [28, 29] 0.01 a.u.' luk bir elektrik alan şiddeti hassaslığında hesaplanmıştır.

### III. BULGULAR VE TARTIŞMA

YFT hesaplamaları sonucunda saf  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakları ile  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) süperalkali topaklarının en düşük enerjili geometrik yapıları sırasıyla Şekil 1 ve Şekil 2' de sunulmuştur. Lityum-iyodür topaklarında, iyot atomu saf lityum topaklarıyla ( $Li_6I$  ve  $Li_8I$  topakları hariç) genellikle ikili iyonik bağ koordinasyonunu tercih etmiştir.  $Li_6I$  ve  $Li_8I$  topaklarında ise üçlü iyonik bağ koordinasyonu tercih etmesine rağmen en çok kararlı lityum-iyodür topaklarının geometrik yapılarında iyot atomu tepe konumundadır. Tepe konumunu tercih etmesinin en önemli nedenlerinden biri, iyot atomunun iyonik yarıçapının lityum atomunun iyonik yarıçapından çok büyük olmasından dolayıdır. İkinci önemli sebebi ise iyot atomunun lityum atomuna göre daha yüksek etkin çekirdek potansiyeline sahip olmasıdır. Bu etkin çekirdek potansiyeli iyot atomunun katkısız lityum topakların en düşük enerjili geometrik yapılarını bozmadan ikili iyonik bağ koordinasyonu ile lityum-iyodür topaklar oluştururken üçlü iyonik bağ koordinasyonu seçtiği  $Li_6I$  ve  $Li_8I$  topaklarında ise global minimum saf lityum topaklarının geometri parametrelerinde bozulmalara neden olmuştur.  $Li_n$  ( $n = 2 - 5$ ) ve  $Li_nI$  ( $n = 2 - 5$ ) topaklarının en kararlı yapıları düzlemsel yapıda oldukları gözlenirken, lityum atom sayısı ( $n$ ) beşten büyük olan saf lityum ve lityum-iyodür topaklarında ise üç boyutlu geometrik yapı biçimlerini tercih etmiştir.



Şekil 1.  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakların en düşük enerjili geometrik yapıları [3].



Şekil 2.  $Li_nI$  ( $n = 2-8$ ) süperalkali topakların global minimum enerjili geometrik yapıları.

$Li_n$  ( $n = 2 - 9$ ) ile  $Li_nI$  ( $n = 2 - 8$ ) topaklarının global minimum enerjili geometrik yapılarının simetri grubu, spin çok katlılık, seçilmiş bazı bağlı enerjileri, HOMO (Elektronlarla işgal edilmiş en yüksek moleküler

orbital) ve LUMO (Elektronlarla işgal edilmemiş en düşük moleküler orbital) enerji özdeğerlerindeki fark (GapHL) değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Tablo 1'den görüldüğü gibi lityum-iyodür topaklarının lityum atom sayısı (n) tek olan topaklar kapalı kabuk topakları olarak gözlenirken, n sayısı tek olan topaklar ise açık kabuk topakları olarak bulunmuştur. Saf lityum topaklarında lityum-iyodür topaklarının tersine n sayısı tek olan topaklar açık kabuk topaklar iken n sayısı tek olan topaklar ise kapalı kabuk topaklar olarak göz önüne çıkmıştır.

GapHL, topakların fiziksel ve kimyasal reaktivitesini incelemek için faydalı bir fiziksel niceliktir. Tablo 1'de verilen  $Li_nI$  (n = 2 - 8) topaklarının en kararlı yapıları için hesaplanan GapHL değerlerine bakıldığında  $Li_3I$ ,  $Li_5I$  ve  $Li_7I$  kapalı kabuk topakları komşu  $Li_2I$ ,  $Li_4I$ ,  $Li_6I$  ve  $Li_8I$  açık kabuk topaklardan daha kararlı olduğu gözlenirken saf lityum topaklarında ise  $Li_n$  (n = 2, 4, 6, 8) kapalı kabuk topakları komşu  $Li_n$  (n = 3, 5, 7, 9) açık kabuk topaklarından daha kararlıdır. Lityum-iyodür topaklarında en kararlı topak  $Li_3I$  topağı iken saf lityum topaklarında ise  $Li_2$  topağı en kararlı topak olarak gözlenmiştir.

**Tablo 1.**  $Li_n$  (n = 2-9) ve  $Li_nI$  (n = 2-8) topaklarının en kararlı yapılarının seçilmiş bazı enerjistik özellikleri.

Topak Türü	Simetri Grubu	Spin Çok Katlılık	$E_{Moleküler}$ (a.u.)	$E_{Toplam}$ (a.u.)	$\Delta E_{Gibbs}$ (a.u.)	GapHL (a.u.)
$Li_2$	$D_{\infty h}$	1	-15.014	-15.013	-15.032	0.081
$Li_3$	$C_{2v}$	2	-22.524	-22.522	-22.547	0.047
$Li_4$	$D_{2h}$	1	-30.054	-30.051	-30.078	0.060
$Li_5$	$C_{2v}$	2	-37.574	-37.570	-37.600	0.041
$Li_6$	$D_{4h}$	1	-45.109	-45.103	-45.134	0.055
$Li_7$	$D_{5h}$	2	-52.643	-52.636	-52.668	0.041
$Li_8$	$T_d$	1	-60.173	-60.164	-60.198	0.072
$Li_9$	$C_{4v}$	2	-67.396	-67.396	-67.724	0.037
$Li_2I$	$C_{2v}$	2	-26.504	-26.503	-26.530	0.072
$Li_3I$	$C_{2v}$	1	-34.045	-34.041	-34.071	0.091
$Li_4I$	$C_s$	2	-41.560	-41.556	-41.590	0.062
$Li_5I$	$C_{2v}$	1	-49.092	-49.087	-49.123	0.080
$Li_6I$	$C_s$	2	-56.616	-56.609	-56.646	0.051
$Li_7I$	$C_{2v}$	1	-64.152	-64.143	-64.182	0.058
$Li_8I$	$C_s$	2	-71.677	-71.667	-71.710	0.049

$Li_n$  (n = 2 - 9) ile  $Li_nI$  (n = 2 - 8) topaklarının doğrusal olmayan optik davranışlarını inceleyebilmek için her bir topağın en kararlı yapılarının dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) değerleri B3LYP/LANL2dz teori seviyesinde hesaplanarak Tablo 4'te verilmiştir.

**Tablo 4.**  $Li_n$  (n = 2-9) ve  $Li_nI$  (n = 2-8) topaklarının en kararlı yapılarının dipol moment ( $\mu$ ), ortalama kutuplanabilirlik ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) verileri.

Topak Türü	$\mu$ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\beta_0$ (a.u.)	Topak Türü	$\mu$ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\beta_0$ (a.u.)
$Li_2$	0.00	195.68	0.00	$Li_2I$	1.04	141.72	589.76
$Li_3$	0.15	317.61	12915.41	$Li_3I$	2.04	177.75	5863.17
$Li_4$	0.00	354.01	0.00	$Li_4I$	2.10	284.44	5985.99
$Li_5$	0.18	429.46	6038.82	$Li_5I$	2.26	343.97	5840.47
$Li_6$	0.00	458.16	0.00	$Li_6I$	1.43	421.21	7079.50
$Li_7$	0.00	532.92	37.62	$Li_7I$	2.66	421.10	10208.03
$Li_8$	0.00	606.64	0.00	$Li_8I$	1.37	511.61	6655.44
$Li_9$	0.21	613.77	4105.92				

Tablo 4'te listelenen saf lityum topaklarının en düşük enerjili yapılarının dipol moment ( $\mu$ ) hesaplamaları göstermiştir ki  $Li_n$  (n = 2,4,6,7,8) topakların buldukları simetri gruplarındaki lityum atomlarının geometriksel dizilimleri sonucu dipol momentleri 0.00 a.u. ölçülürken  $Li_3$ ,  $Li_5$  ve  $Li_9$  topakları  $\mu$  değerleri sırasıyla 0.15 a.u., 0.18 a.u. ve 0.21 a.u. olarak gözlenmiştir. Saf lityum topaklarında lityum atom sayısı (n)

arttığında dipol momenti tanımlı olan topaklarında  $\mu$  parametresi artma eğilimi göstermiştir. Lityum-iyodür topaklarında ise en yüksek dipol moment değerine (2.66 a.u.)  $Li_7I$  topağı sahip olduğu gözlenirken, diğer topaklar simetri gruplarına bağlı olarak her biri 1.04 a.u. ile 2.26 a.u aralığında hesaplanmıştır.  $Li_nI$  ( $n = 2 - 5$ ) topaklarının geometriksel dizilimleri iki boyutlu bir yapıda olduğundan  $n$  sayısı arttığında saf lityum topaklarında olduğu gibi  $\mu$  parametresi de artma eğilimi göstermiştir.  $Li_nI$  ( $n > 5$ ) topaklarında ise iki boyutlu geometrik yapıdan üç boyutlu geometrik yapıya bir geçiş olması sebebiyle dipol moment değerleri değişkenlik göstermiştir.

Lityum-iyodür topaklarının doğrusal olmayan optik özelliklerini araştırmak ve saf lityum topakları ile kıyaslamak için ortalama kutuplanabilirliği ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) nicelik değerleri Tablo 4'te sunulmuştur. Saf lityum topaklarında  $\langle\alpha\rangle$  değerleri yaklaşık olarak 196 a.u. ile 614 a.u. arasında gözlenirken lityum-iyodür topaklarında ise 142 a.u. ile 512 a.u. arasında hesaplanmıştır. Saf lityum topaklarında topak hacminin büyümesiyle ( $n$  artmasıyla)  $\langle\alpha\rangle$  parametre değerleri artma eğilimini göstermiştir. Bu artış eğilimi  $n$  artmasıyla lityum-iyodür topaklarında da gözlenmiştir. Aynı atom sayısına sahip lityum topakları ile lityum-iyodür topakları kıyaslandığında (örneğin  $Li_5$  ile  $Li_4I$  topakları), saf lityum topaklarının daha yüksek ortalama kutuplanabilirlik değerlere sahip olduğu gözlenmiştir. Lityum topaklarında bulunan ortaklanmamış elektron/elektronların delokalizasyon hacmi lityum-iyodür topaklarında bulunduğu yığın hacmine oranla düşük olmasının sebep olduğu öngörülmüştür.

Saf lityum topaklarının dipol momenti 0 a.u. olmayan topaklarında birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) parametre değerleri hesaplanabilmiştir ve Tablo 4'te listelenmiştir. Saf lityum topaklarında en yüksek hiperkutuplanabilirlik gösteren topaklar sırasıyla  $Li_3$  ( $\sim 10^5$  a.u.),  $Li_5$  ve  $Li_9$  ( $\sim 10^4$  a.u.) topaklarıdır. Lityum-iyodür topaklarında ise  $Li_2I$  topağı hariç tüm topaklarda  $\sim 10^4$  a.u. değerinde hiperkutuplanabilirlik hesaplanırken en dikkat çekici hiperkutuplanabilirlik değeri ( $\sim 10^5$  a.u.)  $Li_7I$  topağına ait olduğu gözlenmiştir. Genel olarak  $Li_nI$  ( $n > 3$ ) topakları, topak içerisinde ortaklanmamış elektron/elektronların oluşturduğu yük transferi kolaylıkla yönlendirilebilir olduğundan bu topaklar yüksek doğrusal olmayan optik aktivitesi gösterebilirler.

#### IV. SONUÇLAR

Küçük lityum-iyodür topaklarının en kararlı geometrik yapıları YFT-B3LYP teori seviyesinde LANL2dz baz setinde elde edilerek küçük saf lityum topaklarının global minimum yapıları ile enerjitsel olarak karşılaştırılmıştır. Katkısız iyot atomunun saf lityum topaklarına katkılanmasıyla oluşan lityum-iyodür topakların bağıl enerji değerlerine bakıldığında saf lityum topakların kararlılıklarını arttırdığını gözlenmiştir. Lityum-iyodür topaklarının HOMO ve LUMO enerji özdeğerlerindeki farklar incelendiğinde en kararlı topak yapısı olarak  $Li_3I$  topağı bulunurken, saf lityum topaklarında ise  $Li_2$  topağı olduğu görülmüştür.  $Li_nI$  ( $n = 2 - 8$ ) en düşük enerjili topaklarının optik aktiviteleri dipol momenti ( $\mu$ ), ortalama polarizebilite ( $\langle\alpha\rangle$ ) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik ( $\beta_0$ ) parametreleri hesaplamaları analiz edilerek  $Li_n$  ( $n = 2-9$ ) topakların optik değerleri ile kıyaslanmıştır. Elde edilen optik verileri göz önüne alındığında özellikle  $Li_7I$  topağı diğer lityum-iyodür topaklarına göre daha yüksek doğrusal olmayan optik aktivite göstermiştir. Saf lityum topaklarında ise  $n$  sayısı çift olan topaklarında doğrusal olmayan optik aktivite gözlenmezken,  $n$  sayısı tek olan topaklarından  $Li_3$  topağı dikkate değer bir doğrusal olmayan optik davranış sergilemiştir. Bu çalışmanın gelecekte tek saf iyot atomu katkılanmış lityum topaklarından oluşan doğrusal olmayan optik malzemeler dizaynında faydalı olacağı ön görülmüştür.

#### KAYNAKLAR

- [1] Linden, D. (1995). *Handbook of Batteries 2<sup>nd</sup> ed.* Mc Graw Hill, New York.
- [2] Şentürk, Ş. (2011). A Density Functional Study of  $Li_nCl$  ( $n=1-7$ ) Clusters, *Z. Naturforsch. A*, 66, 372-376.

- [3] Şentürk, Ş., Ünal, A., & Kalfa, O.M. (2013). Density functional study of bromine doped lithium clusters, *Comput. Theor. Chem.*, 1023, 46-50.
- [4] Srivastava, A. K., & Misra, N. (2015). Nonlinear optical behavior of  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-5$ ) superalkali clusters, *J. Mol. Model.*, 21, 305.
- [5] Milovanović, M., Veličković, S., Veljković, F., & Jerosimić, S. (2017). Structure and stability of small lithium-chloride  $\text{Li}_n\text{Cl}_m^{(0,1+)}$  ( $n \geq m$ ,  $n=1-6$ ,  $m=1-3$ ) clusters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 30481-30497.
- [6] Srivastava, A. K., & Misra, N. (2016). Remarkable NLO responses of hyperalkalized species: the size effect and atomic number dependence, *New J. Chem.*, 40, 5467-5472.
- [7] Botana, J., Brgoch, J., Hou, C., & Miao, M. (2016). Iodine anions beyond -1: Formation of  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=2-5$ ) and its interaction with quasiatoms, *Inorg. Chem.*, 55, 9377-9382.
- [8] Ünal, A., & Kotan, B. (2018). A DFT based study of geometries, stabilities and electronic properties of  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) clusters, *Main Group Chem.*, 17, 267-272.
- [9] Đustebeć, J., Veličković, S., Jerosimić, S., & Veljković, M. (2011). Mass spectrometric study of the structures and ionization potential of  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=2,4,6$ ) clusters, *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 1641-1647.
- [10] Lanaro, G., & Patey, G. N. (2017). Crystal structures of model lithium halides in bulk phase and in clusters, *J. Chem. Phys.*, 146, 154501.
- [11] Veličković, S. R., Đustebeć, J. B., Veljković, F. M., & Veljković, M. V. (2012). Formation of positive cluster ions  $\text{Li}_n\text{Br}$  ( $n=2-7$ ) and ionization energies studied by thermal ionization mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, 47, 627-631.
- [12] Moreira, N. L., Brito, B. G. A., Rabelo, J. N. T., & Cândido, L. (2016). Quantum Monte Carlo study of the energetics of small hydrogenated and fluoride lithium clusters, *J. Comput. Chem.*, 37, 1534-1536.
- [13] Đustebeć, J., Veličković, S. R., Veljković, F. M., & Veljković, M. V. (2012). Production of heterogeneous superalkali clusters  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-6$ ) by Knudsen cell Mass Spectrometry, *Dig. J. Nanomater Bios.*, 7, 1365-1372.
- [14] Milonavić, M. Z., & Jerosimić, S. V. (2014). Theoretical investigation of geometry and stability of small lithium-iodide  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=2-6$ ) clusters, *Int. J. Quantum Chem.*, 114, 192-208.
- [15] Đustebeć, J., Milovanović, M., Jerosimić, S., Veljković, M., & Veličković, S. (2013). Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=3$  and 5) clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 556, 380-385.
- [16] Schleyer, P.v.R. (1986). *Are  $\text{CLi}_6$ ,  $\text{NLi}_5$ ,  $\text{OLi}_4$ , Etc, Hypervalent?* In *New Horizons of Quantum Chemistry*, Reidel, Dordrecht, 95-109.
- [17] Gutsev, G. L., & Boldryev, A. I. (1981). DVM- $X\alpha$  calculations on the ionization potentials of  $\text{MX}_{k+1}^-$  complex anions and the electron affinities of  $\text{MX}_{k+1}$  "superhalogens", *Chem. Phys.*, 56, 277-283.
- [18] Gutsev, G. L., & Boldryev, A. I. (1982). DVM  $X\alpha$  calculations on the electronic structure of "superalkali" cations, *Chem. Phys. Lett.*, 92, 262-266.
- [19] Rehm, E., Boldryev, A. I., & Schleyer, P.v.R. (1992). Ab initio study of superalkalis. First ionization potentials and thermodynamic stability, *Inorg. Chem.*, 31, 4834-4842.
- [20] Li, Y., & Wu., D. (2010). Theoretical study on static first hyperpolarizabilities of hypervalent compounds  $\text{F}_n\text{Li}_{n+1}$  ( $n=1-3$ ), *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 31, 1811-1814.

- [21] Tai, T. B., Nhat, P. V., Nguyen, M. T., Li, S., & Dixon, D. A. (2011). Electronic structure and thermochemical properties of small neutral and cationic lithium clusters and boron-doped lithium clusters:  $\text{Li}_n^{0/+}$  and  $\text{Li}_n\text{B}^{0/+}$  ( $n = 1-8$ ), *J. Phys. Chem. A*, *115*, 7673-7686.
- [22] Brito, B. G. A., Candido, L., Teixeira Rabelo, J. N., & Hai, G.-Q., (2014). Binding energies of small lithium clusters: A comparison of different theoretical calculations, *Chem. Phys. Lett.*, *616-617*, 212-216.
- [23] Perez, J., & Restrepo, A. (2008). *ASCEC V-02: Annealing Simulado con Energia Cuantica. Property, development and implementation: Grupo de Química-Física Teórica, Instituto de Química, Universidad de Antioquia: Medellin, Colombia.*
- [24] Metropolis, N., Rosenbluth, A., Rosenbluth, M., Teller, A., & Teller, E. J. (1953). Equation of State Calculations, by Fast Computing Machines, *Chem. Phys.*, *21*, 1087-1092.
- [25] Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., & Vecchi, M. P. (1983). Optimization by Simulated Annealing, *Science*, *220*, 671-680.
- [26] Aarts, E., & Laarhoven, H. (1987). *Simulated annealing: theory and applications*, Springer, New York, 55-75.
- [27] Frisch, M.J., et al. (2009) *Gaussian 09 Revision A.1*, Gaussian Inc., Wallingford, CT.
- [28] Cohen, H. D., & Roothaan, C. C. (1965). Electric Dipole Polarizability of Atoms by the Hartree—Fock Method. I. Theory for Closed-Shell Systems. *J. Chem. Phys.*, *43*, S34-S39.
- [29] Ünal, A., & Güvenir, S. (2019). The Investigation of Optical Features of Linear and Non-Linear Fluorine-Doped Lithium Clusters. *BSEU Journal of Science*, *6*, 146-152.