

Araştırma Makalesi - Research Article

Li_nI (n=2-8) ve Li_n (n=2-9) Topakların Doğrusal Olmayan Optik Aktivitelerinin Kuramsal Olarak İncelenmesi

Arslan Ünal^{1*}, İsmail Kılınç²

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 enerjitsel 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 (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik (β_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

^{1*}Sorumlu yazar iletişim: arslan.unal@bilecik.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-5857-7318>)

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

²İletişim: 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 Li_nI ($n=2-8$) and Li_n ($n=2-9$) Clusters

ABSTRACT

The energetic and nonlinear optical properties of the most stable geometric structures of lithium-iodide (Li_nI , $n = 2 - 8$) clusters and pure lithium (Li_n , $n = 2 - 9$) clusters were examined within the framework of Density Functional Theory (DFT). The lowest energetically geometric structures of Li_nI ($n = 2 - 8$) and 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 (μ), average polarizability ($\langle\alpha\rangle$) and first order total hyper polarizability (β_0) parameters of the obtained global minimum structures of each cluster were computed. As a result of the analyzed hyperpolarizability data, Li_3 and Li_7I 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].

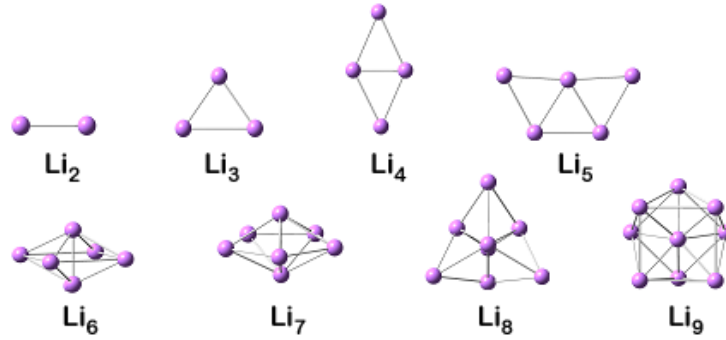
Bu çalışmada, Li_nI ($n = 2-8$) süperalkali topakların enerjitiksel ve doğrusal olmayan optik davranışları ilk kez YFT kullanılarak incelenmiştir ve saf Li_n ($n = 2-9$) topakları ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın özellikle elektro-optik uygulamalarda doğrusal olmayan optik özelliklerine sahip yeni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

II. HESAPLAMALAR

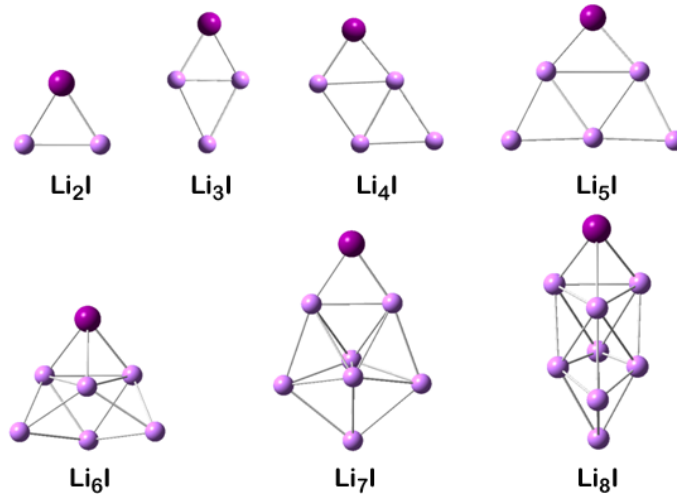
Li_n ($n = 2 - 9$) ve Li_nI ($n = 2 - 8$) topaklarının en düşük enerjili yapıları Annealing Simulado con Energia Cuantica (ASCEC) programı kullanılarak araştırılmıştır [23]. Her bir topağın potansiyel enerji yüzey üzerindeki düşük enerjili aday yapıları, ASCEC programında simüle besleme optimizasyon 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 (μ), ortalama kutuplanabilirliği ($\langle\alpha\rangle$) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirliği (β_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 koordinasyonunu 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 bağli 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	$E_{Moleküller}$ (a.u.)	E_{Toplam} (a.u.)	ΔE_{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	-67.686	-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 (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik (β_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 (μ), ortalama kutuplanabilirlik ($\langle\alpha\rangle$) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik (β_0) verileri.

Topak Türü	μ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	β_0 (a.u.)	Topak Türü	μ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	β_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 (μ) hesaplamaları göstermiştir ki Li_n (n = 2,4,6,7,8) topakların bulundukları simetri gruplarındaki lityum atomlarının geometriksel dizilimleri sonucu dipol momentleri 0.00 a.u. ölçülürken Li_3 , Li_5 ve Li_9 topakları μ 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 μ 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 μ 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 (β_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 (β_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 bağlı 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 (μ), ortalama polarizebilite ($\langle\alpha\rangle$) ve birinci dereceden toplam hiperkutuplanabilirlik (β_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 2nd 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 Li_nF ($n=2-5$) 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 Li_nI ($n=2-5$) 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 Li_nF ($n=1-8$) clusters, *Main Group Chem.*, 17, 267-272.
- [9] Đustebeek, J., Veličković, S., Jerosimić, S., & Veljković, M. (2011). Mass spectrometric study of the structures and ionization potential of Li_nI ($n=2,4,6$) 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., Đustebeek, J. B., Veljković, F. M., & Veljković, M. V. (2012). Formation of positive cluster ions Li_nBr ($n=2-7$) 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] Đustebeek, J., Veličković, S. R., Veljković, F. M., & Veljković, M. V. (2012). Production of heterogeneous superalkali clusters Li_nF ($n=2-6$) 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 Li_nI ($n=2-6$) clusters, *Int. J. Quantum Chem.*, 114, 192-208.
- [15] Đustebeek, J., Milovanović, M., Jerosimić, S., Veljković, M., & Veličković, S. (2013). Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric Li_nI ($n=3$ and 5) clusters, *Chem. Phys. Lett.*, 556, 380-385.
- [16] Schleyer, P.v.R. (1986). Are CLi_6 , NLi_5 , 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 MX_{k+1}^- complex anions and the electron affinities of 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 Quimica-Fisica Teorica, Instituto de Quimica, 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.