

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANA BİLİM DALI

**TEK FLOR ATOMU DOPLAMALI LİTYUM TOPAKLARIN ÇİZGİSEL VE  
ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI ÜZERİNE BİR YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİ ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELÇUK GÜVENİR

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. ARSLAN ÜNAL

BİLECİK, 2023

10525932

T.C.  
BİLECİK ŞEYH EDEBALI ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANA BİLİM DALI

**TEK FLOR ATOMU DOPLAMALI LİTYUM TOPAKLARININ ÇİZGİSEL VE  
ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI ÜZERİNE BİR YOĞUNLUK  
FONKSİYONEL TEORİ ÇALIŞMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELÇUK GÜVENİR

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. ARSLAN ÜNAL

BİLECİK, 2023

10525932

## BEYAN

“Tek Flor Atomu Doplmalı Lityum Topakların Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Optik Davranışları Üzerine Bir Yoğunluk Fonksiyonel Teori Çalışması” adlı yüksek lisans tezinin hazırlık ve yazımı sırasında bilimsel araştırma ve etik kurallarına uyduğumu, başkalarının eserlerinden yararlandığım bölümlerde bilimsel kurallara uygun olarak atıfta bulunduğumu, kullandığım verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı, tezin herhangi bir kısmının Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını, aksinin tespit edileceği muhtemel durumlarda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Bu çalışmanın, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP), TÜBİTAK veya benzeri kuruluşlarca desteklenmesi durumunda; projenin ve destekleyen kurumun adı proje numarası ile birlikte, ETİK KURUL onayı alınması durumunda ise ETİK KURUL tarih karar ve sayı bilgilerinin beyan edilmesi gerekmektedir.			
<b>DESTEK ALINMIŞTIR</b>	<input type="checkbox"/>	<b>DESTEK ALINMAMIŞTIR</b>	<input checked="" type="checkbox"/>
<b>Destek alındı ise;</b>			
<b>Destekleyen kurum;</b>			
<b>Desteğin Türü</b>		<b>Proje Numarası</b>	
1- BAP (Bilimsel Araştırma Projesi)			
2- TÜBİTAK			
Diğer;..... .....			
<b>ETİK KURUL onayı var ise;</b>			
<b>ETİK KURUL karar tarih/sayı:</b>		...../..... .....	

**Selçuk Güvenir**

**Tarih**

.....

**İmza**

.....

## **ÖN SÖZ**

Bu tez çalışmasının yazılmasında, çalışmamı sahiplenerek takip eden danışmanım Sayın Prof. Dr. Arslan ÜNAL' a çok değerli katkı, emekleri için teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Son olarak bu günlere ulaşmamdaki emekleri adına değerli aileme teşekkür ederim.

**Selçuk Güvenir**

**2023**

## ÖZET

### TEK FLOR ATOMU DOPLAMALI LİTYUM TOPAKLARININ ÇİZGİSEL VE ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK DAVRANIŞLARI ÜZERİNE BİR YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİ ÇALIŞMASI

Tek halojen atomu doplamalı lityum topakların lityum bazlı pil, optik sensör, iletişim ve veri depolama sistemlerinde kullanılabilmesi için optik özelliklerin potansiyel uygulamalar ve malzemelere uygulanmalarının artması amaçlanmıştır. Çizgisel  $Li_nF$  ( $n=1-8$ ) topaklar ve çizgisel olmayan  $Li_nF$  ( $n=2-8$ ) topakların en kararlı yapılarının optik davranışlarını ortaya çıkarmaktır. Bu çalışmada; tek flor atom doplamalı lityum topaklarının çizgisel ( $Li_nF$ ,  $n=1-8$ ) kararlı yapıları ile çizgisel olmayan ( $Li_nF$ ,  $n=2-8$ ) kararlı yapılarda ki optik özelliklerini, hibrit-yoğunluk fonksiyonel teorisi (h-YFT) yardımıyla kuramsal olarak araştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Topak, Lityum, Flor, YFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi), Optik Özellikler.

## ABSTRACT

### A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY ON THE LINEAR AND NONLINEAR OPTICAL BEHAVIOR OF SINGLE FLUOREATOM DOPED LITHIUM PLUGS

It is aimed to increase the application of optical properties to potential applications and materials so that single halogen atom doped lithium pellets can be used in lithium-based batteries, optical sensors, communication and data storage systems. The aim is to reveal the optical behavior of the most stable structures of linear  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) pellets and nonlinear  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) pellets. In this study; the optical properties of linear ( $\text{Li}_n\text{F}$ ,  $n=1-8$ ) stable structures and non-linear ( $\text{Li}_n\text{F}$ ,  $n=2-8$ ) stable structures of single fluorine atom-doped lithium pellets were investigated theoretically with the help of hybrid-Density Functional Theory (h-DFT)

**Keywords:** Lump, Lithium, Fluorine, DFT ( Density Functional Theory), Optical Properties.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
TABLolar LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. TOPAKLAR (KÜMELER).....	3
3. LİTYUM VE FLOR ATOMU.....	5
3.1. Lityum Atomu.....	5
3.2. Flor Atomu.....	5
4. SÜPERALKALİ TOPAKLAR.....	6
5. YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT) ve BU TEORİDE KULLANILAN HESAPLAMALAR.....	7
5.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) Genel Tanımlar.....	7
5.2. Hesaplama Yöntemi.....	12
6. HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR.....	14
7. SONUÇLAR.....	21
KAYNAKÇA.....	22

## TABLULAR LİSTESİ

Sayfa

<b>Tablo 6.1.</b> Çizgisel $Li_nF$ (n=1-8) Topakları İçin Hesaplanan Değerler .....	<b>15</b>
<b>Tablo 6.2.</b> Çizgisel Olmayan $Li_nF$ (n=2-8) Topakları İçin Hesaplanan Değerler .....	<b>17</b>
<b>Tablo 6.3.</b> Çizgisel $Li_nF$ (n=1-8) Topakları İçin $\mu$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\Delta\alpha$ , $\beta_0$ Hesaplanan Değerler .....	<b>18</b>
<b>Tablo 6.4.</b> Çizgisel olmayan $Li_nF$ (n=2-8) Topakları İçin $\mu$ , $\langle\alpha\rangle$ , $\Delta\alpha$ , $\beta_0$ Hesaplanan Değerler .....	<b>20</b>

## ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Topakların modelleri.....	3
Şekil 6.1. Çizgisel $Li_nF$ ( $n=1-8$ ) topaklar için kararlı izomerlerinin geometrik yapıları.....	14
Şekil 6.2. Çizgisel olmayan $Li_nF$ ( $n=2-8$ ) topaklar için en kararlı geometrik yapıları.....	14

## KISALTMALAR VE SİMGELER LİSTESİ

**$E_0$** : Taban durum enerjisi

**$E_t$** : Toplam enerji

**eV**: Elektronvolt

**H**: Hamiltonyen

**n**: Atom sayısı

**N**: Toplam elektron sayısı

**$n(\mathbf{r})$** : Çok parçacıklı sistemin yoğunluğu

**$n_0$** : Parçacık yoğunluğu

**nm**: Nanometre

**T**: Kinetik enerji

**$T_s$** : Etkileşimsiz kinetik enerji

**U**: Potansiyel enerji

**V**: Elektronik etkileşme enerjisi

**$V_s$** : Parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyel

**$\emptyset_i$** : Çok parçacık sistemin orbitalleri

**$\Psi$** : Dalga fonksiyonu

**Å**: Angstrom

**kcal**: kilokalori

**a. u.**: atomik birim

**B3LYP**: Becke 3 Lee-Yang-Parr

**DFT**: Yoğunluk fonksiyonel teorisi

**GapHL** : HOMO – LUMO gap enerji farkı

**HF**: Hartree - Fock

**Lanl2dz**: Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta

**LDA:** Lokal ( yerel ) yoğunluk yaklaşım

**OFDFT:** Serbest yörünge yoğunluk fonksiyonel teorisi

**TDDFT:** Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonel teorisi

**SCF:** Kendine uyumlu olan

**ZPE:** Sıfır nokta enerjisi

**RMS:** karekök ortalama

**NLO:** Doğrusal olmayan optik

## 1. GİRİŞ

Bilim ve teknolojide yaşanan gelişmeler, bilimsel çalışmalarda ve araştırmalarda pek çok yeni imkânlar sağlamıştır. Bilgi-iletişim teknolojilerinin süratle gelişmesi ve simülasyon tekniklerinin kullanılması ile oluşan yeni disiplinler, bilim adamlarının ortak çalışma yapmasına ve evrensel ortak bilgi kullanımına imkan sunmuştur. Bilgisayar ve yapay zeka tabanlı hesaplamaların kullanılması ile birlikte nano ölçekte yapılan çalışmalarda kolaylıklar sağlamış ve karışık gereçlerin, kimyasal ve fiziksel konuların incelenmesinde kuantum kimyasal hesaplamalar yapılmasına olanak sağlamıştır.

Bilim ve teknoloji sayesinde insanlık; kesici ve parçalayıcı takımlar kullanarak veya yüksek sıcaklıklarda kalıplara dökerek küçük boyutlardaki materyalleri işleme teknolojisinden, atomik seviyedeki malzemeyi yeni topaklar ve yeni moleküller oluşturma yöntemine geçerek nano teknolojiyle tanışmıştır.

Fiziksel bir sistem hakkındaki bilgileri, kuantum mekanik ilkesine göre mekaniksel dalga fonksiyonu kapsamaktadır. Gelişen bilgisayar teknolojisi ile sağladığı olanaklar ve kullanılan benzetim teknikleri sayesinde; küçük sistemlerin dışında, çözümü imkânsız durumda olan Schrödinger denklemi ve bu yöntemlerden üretilen denklemlerin analitik çözümleri ile çözümlerinde ortaya çıkan zorluklar, takribi değerler sağlanarak çözümlenebilmektedir.

Atom topakları; birkaç atomun veya çok sayıdaki atomun bir araya gelerek meydana getirdikleri yapılardır. Tek cins atom veya tek cins moleküllerden oluşabilen atom topakları farklı cins atomlar ya da farklı cins moleküllerden de oluşabilecek yapılardır. İki atom ilkesel olarak topak oluştursa da, en az dört atom üç boyutlu bir yapı için gereklidir. Topaklar moleküllerden fiziksel özellikleri ve yapıları bakımından katı yapılara göre farklılık gösterirler. Moleküller kararlı yapılar olarak bilinir ve birbirini çok az etkilerken, moleküllere nazaran topaklar ise kararsızdır ayrıca büyüme eğilimindedir (Jena ve Behera, 1996).

Çizgisel olmayan bir halojen atom doplamalı ufak lityum topakları  $Li_nX$  ( $n>1$  ile  $X=I, F, Br$  veya  $Cl$ ) yakın zamanda, kavramsal ve deneysel olarak topaklar üzerinde çalışmalar yapan bilim insanları tarafından, çok sayıda sanayi ayrıca endüstri alanında ki uygulamalarda; örneğin elektrokatalizör, optik sensör, lityum pili, soğutucu, nanotüp, iletişim sistemleri, kurutucularda, verilerin depolama sistemlerinde ki süperalkali tuzların etkileri incelemektedir (Linden, 1995; Lanora ve Patey, 2017). Bu topakların, süperalkali topaklar olarak adlandırılmasının sebebi iyonlaşma enerjilerinin metal atomu olan lityumdan daha düşük

olmalarıdır. Bu yapılarda, saf metal atom veya topaklarına bir halojen atomu eklendiğinde meydana gelen yeni yapıların; kararlılıklarında, moleküllü yapıların şekillerinde, bağıl enerjilerinde, incelenen elektronik durumlarında, bağlanma özelliklerinde ayrıca kutuplanabilirliklerinde asıl olarak farklılıklar meydana geldiği görülmektedir. Termodinamiksel durumlarda kararlı olan hipervalent topaklar olarak da adlandırılan bu yapıların deneysel formülleri  $X_{n+1}Y$  olarak ifade edilir. Burada ki; Y ise bir elektropozitif ile X elektronegatif atom veya metal atomu olabilir (Gustev ve Boldryev, 1982).

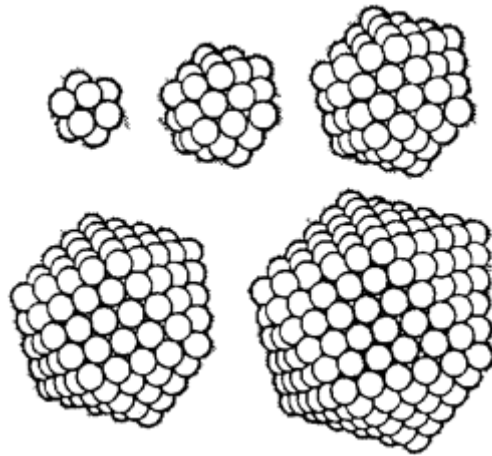
Özellik olarak süperalkali ve hipervalent özellikte bir halojen atom, doplamalı lityum topaklarının termodinamiksel olarak kararlı yapıda olmasının nedeni, lityum kafesinde yer alan lityum atomlarının kendi aralarında kovalent olarak bağlanmaları ve negatif yüklü halojen atomların pozitif yüklü lityum topak kafesiyle etkileşim halinde olmasındandır. Srivastava ve arkadaşları bu etkileşimi elektrostatik etkileşim olarak tanımlamıştır (Srivastava vd. 2015). Buna benzer bağlanma şekline sahip olan süperalkali topaklar çok mühim çizgisel ayrıca çizgisel olmayan optik özelliklere sahip olabilirler. Flor atom doplamalı lityum topakları ( $Li_nF$ ) üzerine günümüz literatürün de çok az sayıda sistematik çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada, tek flor doplamalı çizgisel  $Li_nF$  ( $n=1-8$ ) ile çizgisel olmayan  $Li_nF$  ( $n=2-8$ ) topakların, literatür de detaylı araştırılmamış kimyasal ve fiziksel durumları ve optik özellikleri ele alınmıştır.

## 2.TOPAKLAR (KÜMELER)

Atomların veya moleküllerin değişik sayılarda bir araya gelerek oluşturdukları molekülü yapılar topak denilmektedir. Topakları oluşturan atom veya moleküller aynı cins veya farklı cinsten olabilir. Topakların isimlendirilmeleri içerdikleri atom sayılarına göre değişiklikler gösterir. Topaklar, en az iki atomdan oluşabileceği gibi çok fazla sayıda atom veya molekülden de oluşturulabilir. Topakların yapısal özellikleri ve elektronik özellikleri atom sayısına göre değişebilir.

Sugano (1991) topakları atom sayılarına göre sınıflandırmıştır. Buna göre; 2-10 atomlu topaklar mikro topaklar,  $10-10^2$  atom sayısına sahip topaklar küçük,  $10^2-10^3$  atom sayılı topaklar orta,  $10^3-10^4$  atom sayısına sahip topaklar ise büyük topaklar olarak tanımlanmıştır. Bundan başka atom sayıları  $10^5$ ' den fazla olan topaklar ise çok büyük topaklar sınıfında tanımlanmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Topak modelleri

**Kaynak:** (Kotan, 2018)

Foiles (1989)'e göre atomların yerleşim yerine göre topaklar birbirlerinden ayrışır. Küçük ya da mikro topaklarda, atomların büyük bir bölümü topak yüzeyindedir. Orta ölçek topaklarda ise atomların oransal olarak yüzde elliye yakını yüzeyde kalan kısım ise topak da içeride konumlanmıştır. Daha büyük topaklarda ise parçacık sayısı topak özelliklerini de değiştirir (Ekincioğlu, 2012). Topaklar aynı zamanda maddenin özelliklerini tanımlamak için de oldukça önemlidir. Mikro ve makro yapıdaki özellikler topaklar ile de açıklanabilir. Çok büyük olarak tanımlanan topaklar moleküllerle benzerken büyük olarak sınıflandırılan topaklar “yığınlar”a benzemektedir (Ekincioğlu, 2012). Topağın büyüklüğü topağın özelliğini etkiler. Fakat topaklar arasındaki farkı belirleyen diğer bir faktörde de enerji bant yapılarıdır.

Enerji bantları birbirlerine yakın olan büyük yapılı maddelerde göz ardı edilebilirken, topraklarda ise bu enerji düzeyleri göz ardı edilememeleri örnek olarak verilebilir. Sebebi ise topağın büyüklüğüne bağlı olarak enerji seviyeleri arasındaki boşlukların değişkenlik göstermesidir. Orta boy ve büyük toprakların enerji seviyeleri arasında bulunan boşluklar küçük toprakların enerji seviyelerinin arasında bulunan boşluklardan daha azdır (Heberland, 1994).

Toprakların moleküler veya atom yapıları homojen veya heterojen yapılarda olabilir. Atom veya moleküller yapılarını devamlı olarak muhafaza ettiklerinden bu halleri sabit olup kararlılıkları belirli yapıdadır. Moleküller ve atomlar dış etkenler sebebiyle veya doğal olarak bozularak yeni yapılar oluşturabilirler. Toprakların parçacık sayısında değişim olduğunda karakteristik yapıları değişim göstereceğinden yeni madde keşiflerine ortam sağlamaktadır. (Sebetçi ve Güvenç, 2003). Toprakların kullanım durumu ve yeni özellikte materyal üretimi ile birçok sahada, mikro boyutta parçacıkların vakum tekniği ile kısmen eritilip yapıştırılması, metal toprakların süper iletkenlikleri ile manyetik özelliklerinden faydalanılmasıyla, fotoğrafçılık ve benzeri birçok sektörde bu özellikten yararlanılmıştır (Sugano.1991).

### 3. LİTYUM VE FLOR ATOM

#### 3.1. Lityum Atomu

Alkali metal grubu elementi olan lityumun sembolü Li ve atom numarası 3'tür. Periyodik tabloda 1A grubunda bulunan lityum elementinin yoğunluğu  $0.534 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Atom ağırlığı  $6.941 \text{ gr/mol}$  olan lityum'un erime sıcaklığı  $180.54 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama sıcaklığı da  $1342 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Elektron dizilişi  $1s^2 2s^1$ 'dir. Yumuşak bir metal olan lityum gümüşümsü beyaz renkte fiziksel özelliklere sahiptir. Doğada saf halde bulunmamakla birlikte kayaların birçoğunda az miktarda mevcuttur (Yılmaz, 2016). Lityum elementi ve bileşikleri; pil üretim sektöründe, alaşım sertleştirici ile yağlayıcı madde bileşiğinde, roketler için itici kuvvet temininde, cam ve seramik sektöründe, nükleer santrallerin reaktörlerin soğutulmasında, çoğu ilaçların bünyesinde ayrıca daha birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Minoev, 2005).

#### 3.2. Flor Atomu (F)

Halojen grubunda bulunan flor elementinin sembolü F olup, atom numarası 9' dur. Periyodik tabloda 7A grubunda bulunan flor elementi;  $-219.62 \text{ }^\circ\text{C}$  erime noktasına,  $-188.12 \text{ }^\circ\text{C}$  kaynama noktasına,  $18.9984 \text{ g/mol}$  atom ağırlığına sahip olup yoğunluğu ise sıvı olarak  $1.1 \text{ g/cm}^3$  dür. Doğada %10 oranında saf halde bulunan ve değerliği -1 olan flor elementinin 14 izotopu vardır. Elektron dizilişi  $1s^2 2s^2 2p^5$  olan flor elementinin oksidasyon değeri 3.98'dir. Rengi yeşilimsi sarı olup keskin kokulu bir gazdır. Flor ismi Latince "fluere" kelimesinden gelmekte olup Türkçede "akmak" anlamına gelmektedir. Bunun nedeni önceki yıllardan günümüze maden ocaklarında ortaya çıkan artık maddeleri likid hale getirmek için kullanılan florit ( $\text{CaF}_2$ ) adındaki bileşiğidir (Ulusoy ve Breusch, 1981; Avcı, vd., 2009; Beyhan, 2003). Tüm elementlerin içerisinde en elektronegatiflerden biri olan flor elementi yakınındaki elementlerle hızlı bir şekilde reaksiyona girer bu yüzden nadiren serbest halde ya da elemental halde bulunur. Flor elementinin en önemli bileşikleri florit, kriyolit, topaz, apatit flor olup doğada kendi bileşikleri şeklinde bulunur (Yüçetürk Bilgin, 2008; Li, Y., vd., 2001, Kaaminsky, LS., vd., 1990). Flor elementi ve bu elementin bileşikleri; madencilik faaliyetlerinde, temizlik kimyasalı üretiminde, uranyum hekzaflorid üretiminde (nükleer enerji endüstrisi), aydınlatma ampullerinin (hidroflorik asit) üzerine yazı yazma işleminde, kloroflorokarbon gazlarında soğutma ve havalandırma cihazlarında, teflon üretim sektöründe, florit olarak diş macunu içeriğinde ve yüksek seviyede özgül itici potansiyeli bulunan flor elementi roketlerin itici kuvvet sağlanması gibi önemli alanlarda kullanılır.

#### 4. SÜPERALKALİ TOPAKLAR

Halojen grubu elementleri ile alkali grubu elementlerinin oluşturdukları topaklar süperalkali veya süperhalojen topaklar olarak adlandırılmaktadır. Nano ölçekli malzemeler olarak fizikte önem kazanmışlardır. Bu topakların kimyasal ve fiziksel özellikleri diğer nano materyallerden farklı olup, halojenlerin katkısına ve topakların ebatlarına göre değişiklik gösterirler. Süperalkali topaklar iyonlaşma enerjilerinin saf metal topaklardan düşük olmaları nedeniyle genellikle optik malzemeler ya da süper tuzlar olarak endüstride yaygın olarak kullanılırlar (Srivastava and Misra, 2014, 2015). Bunun yanında, halojenler saf lityum topaklarına katılırsa süperalkali topaklar üretilebilir. Elde edilen bu süperalkali topaklara örnek olarak;  $Li_nF$  ( $n = 2-4$ ),  $Li_nBr$  ( $n = 1-8$ ),  $Li_nI$  ( $n = 3-5$ ) ve  $Li_nCl$  ( $n = 1-7$ ) topakları gösterilebilir (Dustebek, vd., 2013; Şentürk, vd., 2013; Şentürk, 2011; Velickovic, vd., 2007). Literatürde lityum topakları türlerinden olan tek flor atomu katkılı topaklar hakkında çok fazla çalışma yer almamaktadır. Velickovic ve arkadaşları  $Li_3F$  ve  $Li_4F$ 'ün hiipervalent moleküllerinin deneysel olarak ilk defa tespit edildiği çalışmalarında hesaplamalarla elde edilen bulguların deneysel bulguları desteklediğini ortaya koymuşlardır (Velickovic, vd., 2007). Dustebek vd.  $K_nF$  tipindeki çok küçük kümelerin ilk iyonlaşma enerjilerinin alkali metal atomlarınınkinden daha düşük olduğundan, önemli olduklarına vurgu yapmışlardır. Bu çalışmada flor katkılı potasyum kümelerini elde etmek için değiştirilmiş termal izolasyon kaynağı kullanımının etkili olduğunu belirtmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarla  $K_nF$  ( $n = 2-6$ ) kümelerinin “süperalkali” türler grubuna ait olduğunun deneysel olarak da ispatlamışlardır (Dusbetek, vd., 2012).

Srivastava ve Misra, yaptıkları çalışmalarında ilk kez,  $Li_nF$  ( $n = 2-5$ ) topakların doğrusal olmayan optik özelliklerini kuramsal olarak bildirmişlerdir. Ayrıca bu çalışmada  $Li_nF$  türlerinin süperalkali-halojen ( $Li_nF$ ) kümeleri olarak düşünülebileceğini, ancak süperalkaliler sınıfına ait olduğunu bildirmişler ve bu kümelerin ayrıca fazla elektron nedeniyle alkali ve/veya elektrür özelliklerine sahip olduklarını vurgulamışlardır (Srivastava, Misra, 2015).

## 5.YOĞUNLUK FONKSİYONEL TEORİSİ (YFT) VE BU TEORİDE KULLANILAN HESAPLAMALAR

En genel tanımıyla malzemelerin fiziksel özellikleri, elektronik yapıları tarafından belirlenir. Malzemelerin elektronik yapıları hakkında bilgiye de Schrödinger denkleminin çözümü ile ulaşılabilir. Bu durum çok parçacıklı sistemler için geçerli değildir. Çünkü çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denklemi günümüz teknolojisinde çözülemez. Çok parçacıklı sistemler için Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için bazı yaklaşımlar getirilmiştir. Yoğunluk fonksiyoneli teorisi de bu yaklaşımlardan biridir.

### 5.1. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT) Genel Tanımlar

19. yy. sonlarında ortaya çıkan bu teori, ilk defa 1927 yılında Thomas Fermi tarafından ortaya atılan modele dayandırılmıştır (Thomas, 1927). Bunun yanında 1964 yılında Hohenberg ve Kohn'un oluşturduğu teoreme yoğunluk fonksiyonel teorisini tanımlar. Bu teoreme taban durumundaki dalga fonksiyonu ile elektron düzeninin eşlenebileceği gösterilmiştir (Hohenberg and Kohn, 1964). Yine Hohenberg ve Kohn'un oluşturduğu teoreme tüm sistemin toplam enerjisini yoğunluğun azalttığı da ortaya atılmıştır. Her ne kadar Hohenberg ve Kohn'un oluşturduğu teorem ilk yıllarda manyetik alanın bulunmadığı taban durumlarında geçerli olsa da teorem üzerine yapılan çalışmalar arttıkça manyetik alanın etkisi de çalışmalara eklenmiştir (Vignale ve Mark, 1987). Bu teoremlerin bir diğer uygulaması da zamana bağlı alanlar ve uyarılmış durumlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi buralarda da uygulanabilir. Genel olarak Hohenberg ve Kohn'un teoremi eşleştirilmenin var olduğunu belirlemiştir (Ekincioğlu, 2012). Yuna vd. (2003) yaptıkları çalışmalarında yoğunluk fonksiyonel teorisinin en geniş uygulamasının Kohn ve Sham yöntemi olduğunu vurgulamışlardır. Thomas-Fermi modelinde korelasyon enerjileri uyumlu olduğu için elektron gazı elde edilebilir. Elde edilen elektron gazı kararlı yapıdadır. Yoğunluk fonksiyonel teoremi yönteminde sistem özellikleri, kendi aralarında etkileşime girmeyen elektronları başka sistemlerle eşleştirmeye yöneliktir. Bu sistemin kinetik enerjisi bilinebilir ancak toplam enerji fonksiyonu ise bilinemez. Bilinemeyen değişim-korelasyon etkileşimine bir yaklaşım getirilerek, yani tahminleme yolu ile sistemin tamamının kinetik enerji fonksiyonu tanımlanır (Kohn ve Sham, 1965).

Bunun gibi çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanan elektron yapı teoremlerinden biri de Hartree-Fock teoremidir. Oysa yoğunluk fonksiyonel teorisi çok parçacıklı özellikte elektronik dalga fonksiyonuna alternatif olarak elektron yoğunluğunu baz alır. Çok elektronlu dalga fonksiyonunu kullanan teoremler sistemdeki tüm atomların koordinatlarını kullanarak

sistemin dalga fonksiyonunu tanımlar. Bu tanımlamalara rağmen yoğunluğun üç değişkene bağlı olarak anlaşılması kavramsal açıdan pek çok avantaj sağlar. Çok parçalı probleminin çözümü, dış potansiyeli sabit elektron etkileşimi ile açıklamak oldukça zordur. Hem Kohn-Sham hem de yoğunluk fonksiyonel teorisi yaklaşımında birbirleriyle etkileşim halinde olmayan elektronlar problemi basitleştirmiştir. Elektronlar arasındaki Coulomb etkileşimini Kohn-Sham ve yoğunluk fonksiyonel teorisi ile açıklamak oldukça zordur. Bu durumda yerel yoğunluk yaklaşımı bu durumu açıklayan en basit çözümdür. Thomas ve Fermi'nin modeline dayanan yerel yoğunluk yaklaşımında (LDA) homojen elektron gazının temel durum enerjisinin yalnızca elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğu bulunmuştur.

Schrödinger dalga denklemi moleküller için fiziksel büyüklüğü ve enerjiyi kuantum mekaniksel olarak açıklar. Denklem, Eşitlik (5.1) ile ifade edilir.

$$\hat{H}\Psi=E\Psi \quad (5.1)$$

Burada  $\hat{H}$ : Sistemin hamiltonyen operatörü

$\Psi$ : Moleküler dalga fonksiyonu

E: Enerji operatörüdür ve moleküler sistemin kararlı durumlarını ifade eder.

Kuantum mekaniği normlarında moleküller hareketlerine göre elektron ve çekirdek hareketleri olmak üzere iki farklı başlıkta ele alınır. Bunun nedeni elektron ve çekirdek kütlelerinin birbirinden farklı oluşudur. Temel olarak çekirdek, kütleli olarak elektron kütlelerinden daha büyüktür. Bu farklılığı ele alan model Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak tanımlanır (Özgün, 2014). Kuantum mekaniğinin ilk zamanlarında bu teoriyi ilk öne süren Max Born ve J. Robert Oppenheimer aynı zamanda bu teoriye ismini vermişlerdir (Özgün,2014).

Moleküler spektroskopide Born-Oppenheimer yaklaşımı, moleküler enerjinin, birbirinden farklı büyüklük düzeyindeki bağımsız terimlerin toplamı olarak düşünülebilir ve Denklem (5.2)'deki gibi açıklanabilir:

$$E_t= E_e+E_v+E_r+E_{ns} \quad (5.2)$$

Denklem (5.2)'de yer alan ifadeler;

$E_t$ : Moleküler toplam enerji

$E_e$ : Elektronların hareketinden oluşan kinetik enerjisi

$E_v$ : Titreşim enerjisi

$E_r$ : Dönme enerjisi

$E_{ns}$ : Nükleer spin enerjisi (çok küçük olduğu için genellikle hesaplamalarda kullanılmaz).

Hartree-Fock (HF) modeli de dalga fonksiyonunun belirlenmesinde çok kullanılmasına rağmen bu model korelasyon enerjisini dikkate almaz. Eğer enerji dalga fonksiyonu ile açıklanıyorsa HF modeli, elektron yoğunluğunun bir fonksiyonu ise de yoğunluk fonksiyonel teorisi denilebilir. Ancak HF modelinin bir dezavantajı olarak çok büyük moleküllerin enerji değerinin hesaplanmasında yoğunluk fonksiyonel teorisi çok daha kullanışlı ve açıklayıcıdır denilebilir. Çok elektronlu sisteme uyan bir hamiltoniyen yaklaşımla YFT modelinde tam dalga fonksiyonu bilinebilir (Yılmaz, 2016).

Çok parçacıklı elektronik yapılarla ilgili hesaplamalarda çekirdek ve topağın sabit olduğu, elektronların hareket ettiği varsayılır. Bu varsayımdan üretilen sistem durgun bir potansiyel üreten “V” cismi olarak adlandırılır. Böylece, durağan kabul edilen bu durum kuantum sisteminin dalga fonksiyonu ile ifade edilir (Denklem 5.3).

$$\Psi = \vec{r}_1 \dots \dots \vec{r}_n \quad (5.3)$$

$\Psi$ , kuantum sisteminin dalga fonksiyonudur.

Dalga fonksiyonu Schrödinger denklemi ile çözülür.

$$H\Psi = [T + V + U]\Psi = [\sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_i^N V(\vec{r}_i) + \sum_{i<j} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j)]\Psi = E\Psi \quad (5.4)$$

Denklem (5.4)'te gösterilen Schrödinger denkleminde;

H: Tek elektron işlemcisi (Hamiltoniyen operatörü),

V: Elektronik etkileşme Enerjisi, T: Kinetik enerji, N: Toplam elektron sayısı

E: Sistemin enerjisi,

$\nabla_i^2$ : Laplace operatörü,

V(r): Coulomb etkileşim enerjisidir.

$$n(\vec{r}_1) = N \int d^3 r_2 \int d^3 r_3 \int d^3 r_N \dots \dots \int d^3 r_N \Psi^0(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \vec{r}_N) \quad (5.5)$$

Denklem (5.5)'te;

N: Elektron toplam sayısıdır.

Hohenberg ve Kohn 1964 yılında tanımladıkları ve yoğunluk fonksiyonel teorisini

açıkladıkları teoremlerinde taban durumundaki dalga fonksiyonunun parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonu olduğunu bildirmişlerdir (Hohenberg & Kohn, 1964). Denklem (5.6)' da açıklanan modelde;

$$\Psi_0 = \Psi_0(n_0) \quad (5.6)$$

$\Psi_0$ : Dalga fonksiyonu

$n_0$ : Parçacık yoğunluğu

olarak ifade edilir.

Dolayısıyla parçacık yoğunluğunun bir fonksiyonu da taban durumunun gözlenebilir nicelikleridir.

$$\langle O \rangle [n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | O | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (5.7)$$

Bu durumda tüm sistemin taban durum enerjisi yoğunluğun bir fonksiyonu olarak da tanımlanabilir.

$$E_0 = E[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | T + V + U | \Psi_0[n_0] \rangle \quad (5.8)$$

Denklem (5.8)' de dış potansiyelin katkısını tanımlayan  $\langle \Psi_0[n_0] | V | \Psi_0[n_0] \rangle$  kısım açılıp yoğunluğun bir fonksiyonu olarak yazılır. Bu durumda denklem 5.9 elde edilir.

$$V[n] = \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (5.9)$$

Denklem (5.9)' da T[n] ve U[n] değişmeyen evrensel fonksiyonlardır. V[n] fonksiyonu ise evrensel olmayıp sisteme göre değişir. Bu durumda V[n] fonksiyonu evrensel fonksiyon olmadığından, V fonksiyonunun bilindiği durumlarda;

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int V(\vec{r}) n(\vec{r}) d^3r \quad (5.10)$$

Denklem (5.10)'da sunulan fonksiyon, n(r)'ye göre sadeleştirilebilir. Bu minimize işlemi sırasında T[n] ve U[n] evrensel fonksiyonları için güvenilir fonksiyonlara ihtiyaç duyulur. Denklem (5.10)'da sunulan fonksiyon, n(r)'ye göre minimize edilmesi taban durumundaki yoğunluğun hesaplanmasına imkân sağlar. Ayrıca taban durumuna ait tüm diğer gözlenebilir değerlerin de hesaplanmasına imkân sunacaktır. Bu durumda Denklem (5.10)'da yer alan enerji değeri yoğunluğun bir fonksiyonu olarak yazılabilir (Denklem (5.11)).

$$E_s[n] = \langle \Psi_s[n] | T_s + V_s | \Psi_s[n] \rangle \quad (5.11)$$

Eşitlik 5.11'de;

$T_s$ : Etkileşimsiz kinetik enerji,

$V_s$  : Parçacıkların içinde hareket ettikleri dış etkin potansiyel olarak ifade edilir.

Denklem (5.11) ile etkileşimsiz sistemin Kohn–Sham eşitlikleri çözülebilir. Bu denklem;

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (5.12)$$

Denklem (5.12) çok-parçacıklı sistemin  $n(r)$  yoğunluğunu bulan, orbitalleri ( $\phi_i$ ) sunar.

$$n(\vec{r})^{def} = n_s(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (5.13)$$

Denklem (5.13)'de “s” indisi tekli elektron eşitliklerini gösterir. Tek parçacık etkin potansiyeli denklemi yeniden yazılırsa;

$$V_s = V + \int \frac{e^2 n_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' V_{XC}[n_s(\vec{r})] \quad (5.14)$$

Denklem (5.14)'deki ikinci terim Hartree terimidir. Hartree terimi elektronlar arasında bulunan Coulomb itmesini açıklayan terimdir. Denklemde yer alan  $V_{XC}$  ise değişim korelasyon potansiyelidir. Değişim korelasyon potansiyeli Denklem (5.15)'te gösterilmiştir.

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(r)} \quad (5.15)$$

Burada;

$V_{XC}$  : Çok parçacıklı sistemin etkileşimlerini ifade eder.

Hartree terimi ve  $V_{XC}$ , yoğunluğa  $n(r)$ , o da orbitallere  $\phi_i$  ve  $V_s$  orbitallere de bağlı olduğundan Kohn – Sham denkleminin çözümü tekrarlanan bir yöntemle hesaplanmalıdır.

Hesaplamalara genellikle bir yoğunluk tahmini yapılarak başlanır. Bu yoğunluğa karşılık gelen dış etkinlik potansiyel değeri  $V_s$  hesaplanır. Daha sonra bulunan bu değerlerle Kohn – Sham denklemleri çözülerek orbitaller bulunur. Tüm bunların sonucunda yoğunluk değeri bulunabilir ve tüm süreç tekrar edilir. Tekrarlama süreci konverjans sağlanana kadar devam ettirilir.

Son yıllarda yaşanan teknolojik ve bilimsel gelişmelerle YFT yönteminin bazı durumları açıklamakta yetersiz kaldığı bilinmektedir. 1970'lerde oldukça popüler olan bu yöntem katı hal hesaplamaları için yaygın olarak kullanıldı. Günümüzde ise bu yöntem molekülün uyarılmış haldeki özelliklerini hesaplayamadığı sadece temel özellikleri baz aldığı bilinir (Levy, 1979).

## 5.2.Hesaplama Yöntemi

Frisch ve diğerleri tarafından gerçekleştirilen çalışmada hesaplamaların tamamı Gaussian 09W yazılımı ile gerçekleştirilmiştir (Frisch, vd.,2009). Bu çalışmaya konu olan çizgisel topakların [(Li<sub>n</sub>F (n=1-8))]kararlı izomerik geometrik yapılarının elde edilmesinde B3LYP (Becke-3-Lee-Yang-Parr) (Becke, 1993; Lee, C., Yang, W. ve Parr, R.G.,1988) kuramı düzeyinde flor atomu için birikmiş çekirdek potansiyeli var olan Lanl2dz (Los Alamos National Laboratory - 2 double zeta) baz setinde optimize edilmişlerdir. Genel olarak çekirdeğe yakın elektronlara, özellikle büyük iyonik çaplı atomlar için, çekirdek potansiyeli var gibi davranılır. Bu durumun bazı göreceli etkileri bulunur. Bu etkinin en iyi bilineni Lanl2dz baz setidir. Bilinen bu özelliklerine rağmen deneysel verilerle üretilen sonuçlara daha yakın değerle ürettiği için Lanl2dz baz seti kullanılmıştır (Şentürk, Ünal & Kalfa, 2013; Kotan, 2018 Ünal & Kotan, 2018). Bu hesaplamalar yapılırken spin durumlarındaki farklılıklar değerlendirilmiştir. Çizgisel olmayan Li<sub>n</sub>F (n=2-8) topaklarındaysa Ünal&Kotan (2018) çalışmalarından elde edilen yapısal parametreleri kullanılarak optimizasyon kararlılıkları; YFT/ B3LYP / Lanl2dz teori seviyesinden tekrar test edilmiştir. Çizgisel ve çizgisel olmayan flor-lityum topakların geometrik optimize edilme aşamasında ilk adımda Berny algoritmasında yakınsama seviyeleri için öz uyumlu alan (SCF) toplam enerji değeri 10<sup>-6</sup> a.u, maksimum kuvvet 4.5×10<sup>-5</sup> a.u., maksimum yer değiştirme de 1.8×10<sup>-3</sup> a.u. olmak üzere, karekök ortalama (RMS) yer değiştirmesi 1.2×10<sup>-3</sup> a.u. olarak ele alınmıştır. Sonrasında, kızılötesi titreşim frekansları, her topağın benzersiz bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir taban duruma sahip olup olmadığını doğrulamak için aynı temel setle aynı şekilde incelenmiştir. Titreşim (Vibrasyon) frekansı incelemesinde eksi frekans veya frekansların bulunmaması, bulunan optimize yapı ile alakalı topağın potansiyel enerji yüzeyindeki en azına karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Sonlu-alan yaklaşımında kullanılan, hem çizgisel hem de çizgisel olmayan parametrelerden; statik ortalama polarizebilitesi (<α>), anizotropik polarizebilite (Δα), dipol momenti (μ), birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilitesi (β<sub>0</sub>) olarak ifade edilen Denklem (5.16-5.19)'da gösterildiği gibidir (Cohen & Roothan, 1965).

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{1/2} \quad (5.16)$$

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (5.17)$$

$$\Delta\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}[(\alpha_{xx} - \alpha_{yy})^2 + (\alpha_{yy} - \alpha_{zz})^2 + (\alpha_{zz} - \alpha_{xx})^2]^{1/2} \quad (5.18)$$

$$\beta_0 = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{1/2}; \beta_i = \frac{3}{5} (\beta_{iii} + \beta_{ijj} + \beta_{ikk}); (i \neq j \neq k = x, y, z) \quad (5.19)$$

i, j ve k (= x, y ve z) alt indisleri  $\mu$ ,  $\langle \alpha \rangle$ ,  $\Delta\alpha$  ve  $\beta_0$  bileşenlerinin Kartezyen koordinat doğrultularını tanımlar. Hesaplamalar 0.01 a.u.'luk bir elektrik alan şiddeti hassasiyetinde gerçekleştirilmiştir.

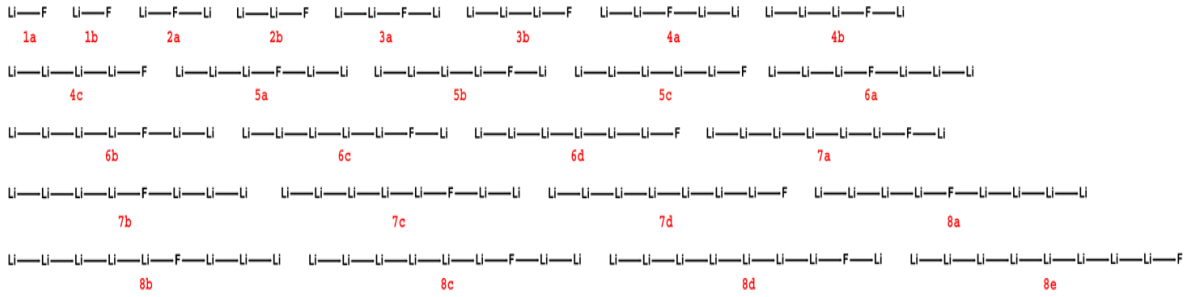
## 6. HESAPLAMALAR VE SONUÇLAR

Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topakların gösterimi Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekilde optimize edilen kararlı yapılar gösterilmektedir. Bundan sonra şekil 6.1 ile açıklanan izomerik yapıların tamamı  $nm$  olarak sınıflandırılacaktır. Burada;

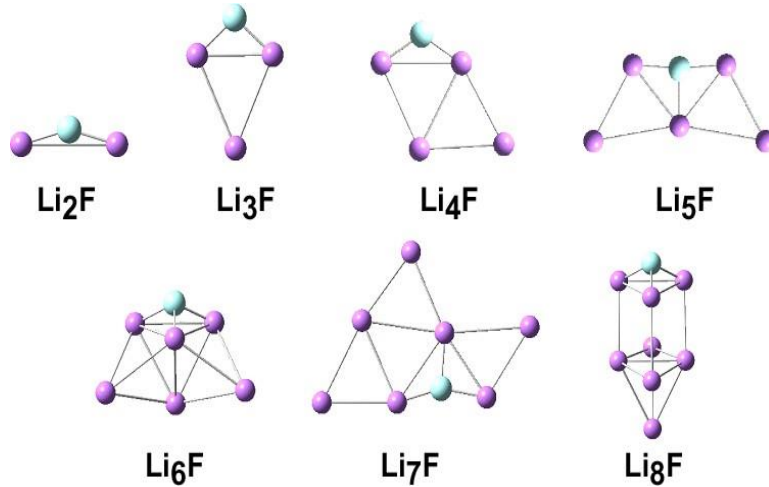
$n$  : lityum atomları toplam sayısı

$m$ :  $a, b, c, d, e$  harflerini kapsayan indis (en düşük ve en yüksek enerji seviyeli yapı sırasıyla a ve e olmak üzere);

Çizgisel olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topaklara ait optimize olan minimum enerjide ki geometrik yapılar aşağıda şekil 6.2’de gösterilmektedir.



Şekil 6.1. Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının kararlı izomerlerinin geometrik yapıları



Şekil 6.2. Çizgisel olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topaklarının en kararlı geometrik yapıları

**Kaynak:** (Ünal ve Kotan, 2018)

**Tablo 6.1.** Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının izomer, simetri, çok katlılık (Multi), moleküler enerji ( $E_{\text{SCF}}$ ), sıfır nokta enerjisini içeren total enerji ( $E_{\text{T}}$ ), Gibbs serbest enerji ( $\Delta G$ ), bağıl moleküler enerji ( $\Delta E_{\text{SCF}}$ ), bağıl total enerji ( $\Delta E_{\text{T}}$ ), bağıl Gibbs serbest enerji ( $\delta\Delta G$ ) ve HOMO- LUMO gap (GapHL) değerleri.

Topak	İzomer	Simetri	Multi	$E_{\text{SCF}}$ (a.u.)	$E_{\text{T}}$ (a.u.)	$\Delta G$ (a.u.)	$\Delta E_{\text{SCF}}$ (a.u.)	$\Delta E_{\text{T}}$ (a.u.)	$\delta\Delta G$ (a.u.)	GapHL (a.u.)
LiF	1a	$C_{\infty v}$	1	-107.442	-107.440	-107.459	0.000	0.000	0.000	0.204
	1b	$C_{\infty v}$	3	-107.442	-107.241	-107.265	0.201	0.199	0.194	
$\text{Li}_2\text{F}$	2a	$D_{\infty v}$	2	-114.997	-114.995	-115.018	0.000	0.000	0.000	0.029
	2b	$C_{\infty v}$	4	-114.720	-114.719	-114.745	0.277	0.276	0.273	
$\text{Li}_3\text{F}$	3a	$C_{\infty v}$	1	-122.517	-122.512	-122.540	0.000	0.000	0.000	0.025
	3b	$C_{\infty v}$	3	-122.439	-122.436	-122.468	0.078	0.076	0.072	
$\text{Li}_4\text{F}$	4a	$D_{\infty v}$	2	-130.034	-130.028	-130.060	0.000	0.000	0.000	0.015
	4b	$C_{\infty v}$	2	-130.026	-130.021	-130.055	0.008	0.007	0.005	
	4c	$C_{\infty v}$	4	-129.937	-129.933	-129.970	0.097	0.095	0.090	
$\text{Li}_5\text{F}$	5a	$C_{\infty v}$	3	-137.538	-137.531	-137.569	0.000	0.000	0.000	0.011
	5b	$C_{\infty v}$	5	-137.499	-137.493	-137.531	0.038	0.038	0.038	
	5c	$C_{\infty v}$	5	-137.435	-137.431	-137.472	0.103	0.100	0.097	
$\text{Li}_6\text{F}$	6a	$D_{\infty v}$	4	-145.042	-145.035	-145.077	0.000	0.000	0.000	0.008
	6b	$C_{\infty v}$	4	-145.039	-145.031	-145.073	0.003	0.004	0.004	
	6c	$C_{\infty v}$	4	-145.029	-145.023	-145.066	0.013	0.012	0.011	
	6d	$C_{\infty v}$	6	-144.935	-144.930	-144.976	0.107	0.105	0.101	
$\text{Li}_7\text{F}$	7a	$C_{\infty v}$	3	-152.551	-152.554	-152.592	0.000	0.000	0.000	0.009
	7b	$C_{\infty v}$	5	-152.543	-152.535	-152.582	0.008	0.009	0.010	
	7c	$C_{\infty v}$	5	-152.539	-152.429	-152.578	0.012	0.013	0.014	
	7d	$C_{\infty v}$	7	-152.435	-152.429	-152.480	0.116	0.115	0.112	
$\text{Li}_8\text{F}$	8a	$D_{\infty v}$	6	-160.044	-160.036	-160.087	0.000	0.000	0.000	0.006
	8b	$C_{\infty v}$	6	-160.043	-160.035	-160.085	0.001	0.001	0.002	
	8c	$C_{\infty v}$	6	-160.040	-160.032	-160.083	0.004	0.004	0.004	
	8d	$C_{\infty v}$	8	-160.002	-159.993	-160.045	0.042	0.043	0.042	
	8e	$C_{\infty v}$	8	-159.936	-159.929	-159.984	0.108	0.107	0.103	

Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklar için her topağa ait kararlı izomerlerinin, simetri, multi,  $E_{\text{SCF}}$ ,  $E_{\text{T}}$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta E_{\text{SCF}}$ ,  $\Delta E_{\text{T}}$ ,  $\delta\Delta G$  ve GapHL verileri Tablo 6.1’ de sunulmuştur. Söz konusu tabloda topaklar en az 2 izomer içermektedir. Bu topaklarda lityumun toplam atom sayısı, çoğalmasına karşın, flor atomları, en kararlı flor-lityum çizgisel topaklarda orta tercih etmiştir (Li-F Hariç). Bunların yanında, kararlı Li-F topaklarında lityum atom sayısı ile birlikte ortaklanmamış elektron sayılarında artış olduğu gözlemlenmiştir.  $\text{Li}_4\text{F}$  topağına kadar ortak kümelenmemiş elektron sayıları kapalı çekirdek topaklarda en yüksek 1 olmasına rağmen, açık çekirdek topaklarda en çok 3 olarak belirlenmiştir. Eğer bir topakta, lityum atom sayısı 4 veya daha fazla ise ortaklanmamış elektron sayısının 7 olduğu gözlemlenmiştir. Lityum atom

sayısındaki artış ile meydana gelen kararlı, çizgisel, lityum-flor topaklarda, ortaklanmamış elektron sayısının çoğalmasa sebebi ile yeni bir istikrarlı yapı ortaya çıkmaktadır. Lakin gözlenen çizgisel lityum-flor topakların en az ortaklanmamış elektron sayısına sahip olan yapıları en düşük enerji seviyeli kararlı yapılar (na yapıları, n=1-8) olduğu belirlenmiştir.  $C_{\infty v}$  simetri grubunda bulunan topaklar kapalı çekirdek topakların en kararlı yapılar olduğu belirlenmiştir.  $D_{\infty h}$  simetrisini ise açık çekirdek topakların tercih ettikleri belirlenmiştir. Çizgisel  $Li_nF$  (n=1-8) topaklarına ait her bir izomerin kararlılıkları, Gibbs enerji değeri, sıfır nokta enerjisini içeren toplam enerji değeri, öz uyumlu alan enerji değerlerine göre düzenlenmiştir.

**Tablo 6.2.** Çizgisel olmayan  $Li_nF$  (n=2-8) en kararlı topaklarının simetri, çok katlılık (multi), moleküler enerji ( $E_{SCF}$ ), sıfır nokta enerjisini içeren total enerji ( $E_T$ ), Gibbs serbest enerji ( $\Delta G$ ), HOMO- LUMO gap (GapHL) verileri.

Topak	Simetri	Multi	$E_{SCF}$ (a.u.)	$E_T$ (a.u.)	$\Delta G$ (a.u.)	GapHL (a.u.)
$Li_2F$	$C_{2v}$	2	-114.999	-114.997	-115.021	0.033
$Li_3F$	$C_{2v}$	1	-122.532	-122.527	-122.553	0.083
$Li_4F$	$C_s$	2	-130.050	-130.044	-130.075	0.061
$Li_5F$	$C_{2v}$	1	-137.595	-137.587	-137.618	0.075
$Li_6F$	$C_s$	2	-145.113	-145.104	-145.138	0.047
$Li_7F$	$C_1$	1	-152.641	-152.630	-152.670	0.067
$Li_8F$	$C_s$	2	-160.176	-160.164	-160.202	0.046

Tablo 6.2' de çizgisel olmayan  $Li_nF$  (n=2-8) topaklarının; en düşük enerjili yapılarının simetri, multi,  $E_{SCF}$ ,  $E_T$ ,  $\Delta G$  ve GapHL verileri gösterilmiştir. Flor atomu bu topaklarda  $Li_5F$  ve  $Li_7F$  topakları hariç diğer tüm topaklarda daima tepe konumunda bulunmuştur. Lityum atomunun iyonik yarıçapı, flor atomunun iyonik yarıçapının çok küçüktür. Aradaki bu fark nedeniyle katkılı flor atomu ve saf lityum topakları çiftli tek-bağ oluşturmuşlardır. Flor atomu etkili çekirdek yapma potansiyeline rağmen, saf lityum topaklarında kararlılığı artırmıştır. Katkılanan flor atomu aynı zamanda lityum atomları ile  $Li_5F$  ve  $Li_7F$  topakların da üçlü tek-bağ yapma eğilimindedir. Bu nedenle kararlı katkısız lityum topaklarının geometrik yapısını katkılanan flor atomu tarafından bozmuş ve daha kararlı yapıda kimyasal ve fiziksel topak oluşmasına neden olmuştur. Çizgisel olmayan  $Li_nF$  (n=2-8) topaklarının en kararlı yapılarına ait GapHL değerleri görülmektedir. Çizgisel olmayan  $Li_nF$  (n=3,5,7) topakları çizgisel

olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2, 4, 6, 8$ ) yan topaklarına göre daha kararlı yapıdadır. Oluşan kararlı yapının asıl nedeni komşu açık çekirdek topaklarının kapalı çekirdek topaklarından daha düşük bir GapHL enerjisine sahip olmasıdır (Şentürk, 2011; Şentürk, Arslan ve Kalfa, 2013; Ünal ve Kotan, 2018).

**Tablo 6.3.** Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=1-8$ ) topaklarının en kararlı yapıları için hesaplanan dipol moment ( $\mu$ ), statik ortalama polarizebilite ( $\langle\alpha\rangle$ ), anizotropik polarizebilite ( $\Delta\alpha$ ) birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite ( $\beta_0$ ) verileri.

Topak	İzomer	$\mu$ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	$\beta_0$ (a.u.)
LiF	1a	2.48	7.52	3.08	217.01
Li <sub>2</sub> F	2a	0.00	378.48	584.66	0.00
Li <sub>3</sub> F	3a	2.46	436.81	680.06	7178.93
Li <sub>4</sub> F	4a	0.00	759.93	1504.87	0.00
Li <sub>5</sub> F	5a	0.79	1112.27	2423.92	55309.30
Li <sub>6</sub> F	6a	0.00	1721.85	4114.80	0.00
Li <sub>7</sub> F	7a	1.88	2782.86	7066.74	787057.00
Li <sub>8</sub> F	8a	0.00	3133.17	8055.60	0.00

Tablo 6.3’de gösterilen “ $\mu$ ” değerlerinde, atom sayısı çift olan çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  topakların (Li<sub>2</sub>F, Li<sub>4</sub>F, Li<sub>6</sub>F, Li<sub>8</sub>F) dipol momentleri 0 a.u. olarak hesaplanmıştır. Tek lityum atom sayısına sahip olan çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  topakların dipol moment ( $\mu$ ) değerleri sırasıyla 2.48, 0.79, 1.88 a.u. olarak bulunmuştur. Hesaplanan bu dipol momentin ( $\mu$ ) değerleri ise LiF molekülününkinden (2.48 a.u.) daha düşük olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, artan sayıda lityum atomuna sahip çizgisel topaklar için  $\langle\alpha\rangle$  ve  $\Delta\alpha$  değerleri kütle hacmi ile orantılı olarak artma eğiliminde olduğu görülebilir. Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n\geq 2$ ) topaklarda hesaplanan statik ortalama polarizebilite ( $\langle\alpha\rangle$ ) ile anizotropik polarizebilite ( $\Delta\alpha$ ) değerleri, LiF molekülünün sahip olduğu 7.52 a.u. ( $\langle\alpha\rangle$ ) ile 3.08 a.u. ( $\Delta\alpha$ ) verilerinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Sert yumuşak asitler bazlar prensibine göre (Pearson, 1963), düşük gapHL enerjisine sahip sistemler yüksek polarizebiliteleri olup ve daha sert olabilirler. Çizgisel  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n\geq 2$ ) topaklarının LiF molekülünden (0.204 a.u.) çok daha az bir gapHL enerjisinin de bulunmaları, yüksek polarizebilite olması ile uyumludur. Böyle bir harmoni dipol momentini

( $\mu$ ), tek sayıda lityum atomuna sahip çizgisel topaklardan oluşan flor katkılı lityum topakları için  $\beta_0$  (birinci dereceden statik tam molekül hiperpolarize edilebilirlik) parametre değerinde de bulunur. Tablo 6.3' de  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=3,5,7$ ) topaklarının hiperpolarizebilite ( $\beta_0$ ) değerleri, kuvvetli çizgisel optik (LO) davranışlarını gösterecek ölçüde büyük olduğu görülmektedir. Çizgisel  $\text{Li}_7\text{F}$  ve  $\text{Li}_3\text{F}$  yapıların diğer çizgisel topaklarla karşılaştırıldığında çizgisel optik davranışların oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. Son yıllarda elektro-optik ve lazer uygulamalarında yol katedilebilme ve yeni malzemelerin tasarımılandırılabilmesi için çizgisel olmayan optik (NLO) /aktiviteli süperalkali topakların davranışları sıklıkla incelenmiştir. Bu tarz sistemlerin NLO aktivitesindeki artışın nedeni  $\pi$ -konjugasyonun artmasıdır. Bir topağa halojen veya alkali atom (alıcı-verici grup) eklemek, bir süperalkali topak sisteminde çizgisel olmayan optik aktiviteyi yükseltir. Çizgisel olmayan optik (NLO) özellikleri tahmin edebilmek için merkezi atom ve merkezi atoma bağlı atomlar kullanılabilir. Bu atomlar, hesap yoluyla bulunan  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  ve  $\beta_0$  parametrelerini azaltma ya da artırma potansiyeline sahiptir. NLO özelliklerinin önceden tahmin edilebilmesi için,  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  ve  $\beta_0$  parametreleri, tüm pozitif (+) ve negatif (-) polarizebilite katkıları kullanılabilir. Bu bağlamda  $\text{Li}_2\text{F}$ - $\text{Li}_8\text{F}$  topaklarının en düşük seviyeli enerjili yapılarının çizgisel olmayan optik aktivitelerini öngörebilmek için  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$ ,  $\Delta\alpha$  ve  $\beta_0$  parametre değerleri hesaplanmalıdır.

**Tablo 6.4.** Çizgisel olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topaklarının en kararlı yapıları için hesaplanan dipol momenti ( $\mu$ ), statik ortalama polarizebilite ( $\langle\alpha\rangle$ ), anizotropik polarizebilite ( $\Delta\alpha$ ), birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite ( $\beta_0$ ) Değerleri.

Topak	$\mu$ (a.u.)	$\langle\alpha\rangle$ (a.u.)	$\Delta\alpha$ (a.u.)	$\beta_0$ (a.u.)
$\text{Li}_2\text{F}$	0.16	347.04	527.63	10118.00
$\text{Li}_3\text{F}$	0.45	183.44	59.68	747.75
$\text{Li}_4\text{F}$	0.64	290.08	187.80	6195.84
$\text{Li}_5\text{F}$	0.43	351.93	171.37	960.43
$\text{Li}_6\text{F}$	0.26	446.81	219.24	6196.54
$\text{Li}_7\text{F}$	0.60	548.03	347.20	7994.32
$\text{Li}_8\text{F}$	0.13	539.21	109.46	1702.05

Çizgisel olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topakların dipol moment ( $\mu$ ) değerleri ( $\text{Li}_8\text{F}$ ) 0.13 a.u. ile ( $\text{Li}_4\text{F}$ ) 0.64 a.u. aralıklarında hesaplanmıştır. Bu yapıların dipol moment değerleri çizgisel  $\text{LiF}$  molekülünün (2.48 a.u.) değerinden oldukça düşük olduğu görülmüştür. Ancak  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topakların  $\langle\alpha\rangle$  ile  $\Delta\alpha$  görünen değerleri ise  $\text{LiF}$  ( $\langle\alpha\rangle=7.52$  a.u ve  $\Delta\alpha=3.08$  a.u.) molekülünden daha büyük olup; statik ortalama polarizebilite değerleri 183.44 a.u. ile 548.03 a.u. değerleri arasında farklılık oluşturur.  $\Delta\alpha$  (anizotropik polarizebilite) parametre değerleri ise yaklaşık 60 a.u. ile 528 a.u. değerleri arasında farklılık gösterdiği belirlenmiştir. Çizgisel olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topakların gapHL değerleri ise en düşük 0.033 a.u. ve en yüksek 0.083 a.u. olarak hesaplanmıştır.  $\text{LiF}$  için hesaplanan gapHL değeri 0.204 a.u.'dur. Çizgisel olmayan  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-8$ ) topakların gapHL verileri yaklaşık  $\text{LiF}$  molekülünün  $1/3$ 'ü ve  $1/6$ 'sı oranında olması nedeniyle söz konusu yapıların kimyasal özellikler bağlamında yumuşaklıkları yüksek olacağından, yapının içinde meydana gelen yük transferi kolaylıkla yönetilebilir. Bu durum nedeniyle bu topaklar yüksek kutuplanabilir özelliğe erişebilirler. Tablo 6.4'te gösterilen  $\beta_0$  değerlerine göre sırasıyla çizgisel olmayan  $\text{Li}_2\text{F}$ ,  $\text{Li}_7\text{F}$ ,  $\text{Li}_6\text{F}$  ve  $\text{Li}_4\text{F}$  topakları çok dikkat çekici bir şekilde çizgisel olmayan optik (NLO) aktivitesi göstermiştir.

## 7. SONUÇLAR

Bu çalışmada, tek flor atomu doplamalı lityum topakların çizgisel ve çizgisel olmayan optik davranışları yoğunluk fonksiyonel teorisi (YFT) kullanılarak inceleme yapılmıştır. Çizgisel topakların izomerleri incelendiğinde her topak en az iki izomer içermekte ve Li-F haricinde lityum atom sayısının artması ile flor atomu, en kararlı çizgisel topaklarında merkez (orta) konumu tercih etmiştir. Çizgisel  $Li_nF$  ( $n=1-8$ ) topaklar için HOMO-LUMO gap değerleri göstermiştir ki, LiF topağının değeri 0,204 a.u ile en yüksek olup diğerlerine göre en kararlı yapıdadır. Çizgisel topakların dipol momentini ( $\mu$ ) ( $Li_2F$ ,  $Li_4F$ ,  $Li_6F$ ) hariç) doplanan lityum atomunun artmasıyla değerinin düşüş eğiliminde olduğu; statik ortalama polarizebilite ( $\langle\alpha\rangle$ ), anizotropik polarizebilite ( $\Delta\alpha$ ) ve birinci dereceden statik toplam moleküler hiperpolarizebilite ( $\beta_0$ ) değerlerinin ise ( $Li_2F$ ,  $Li_4F$ ,  $Li_6F$ ) topaklarda lityum atom sayısının artmasıyla paralel olarak artış göstermektedir.

Çizgisel olmayan topakların izomerlerin de  $Li_5F$  ve  $Li_7F$  topakları hariç öteki tüm topaklarda ise flor atomu daima tepe konumunu tercih etmiştir. Katkılanan flor atomu saf lityum topaklarıyla çiftli bağ yapma eğilimindedir. Bunun sebebi lityum atomun iyonik çapının flor atomunun iyonik yarıçapından çok küçük olması öngörülmüştür. Çizgisel olmayan  $Li_nF$  ( $n=2-8$ ) topaklar için HOMO-LUMO gap değerleri incelendiğinde,  $Li_nF$  ( $n=3,5,7$ ) kapalı çekirdek topakları  $Li_nF$  ( $n=2,4,6,8$ ) açık çekirdek topaklarından yüksek seviyede gap enerjisine sahip olduklarından daha kararlı yapıda oldukları öngörülmüştür.

Ortaya konan nazari polarizebilite bilgileri bize göstermektedir ki bilhassa çizgisel  $Li_3F$  topağı ile  $Li_7F$  topakları ve çizgisel olmayan  $Li_4F$ ,  $Li_6F$ ,  $Li_7F$  ve bilhassa  $Li_2F$  topakları üstünde durulacak nitelikte yüksek optik davranış sergilemişlerdir. Bu çalışmayla amaçlanan; ileride yapılacak olan çizgisel ve çizgisel olmayan gereçlerin geliştirilmesi çalışmalarında tek flor atomu katkılanmış lityum topakların olası uygulamalarının artırılmasıdır.

## KAYNAKÇA

- Avcı, B., Baysal, S., U., Gökçay, G.**, “Çocuklarda Flor Kullanımının Yarar ve Zararlarının Değerlendirilmesi”, *Çocuk Dergisi*, 9(1): 8-15, (2009).
- Beyhan, M.**, “Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması”, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2003).
- 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
- Dustebek, J., Milovanovic, M., Jerosimic, S., Veljkovic, M., Velickovic, S.**, “Theoretical and experimental study of the non-stoichiometric  $\text{Li}_n\text{I}$  ( $n=3$  and 5) clusters”, *Chemical Physics Letters*, 556: 380-385 (2013).
- Dustebek, J., Velickovic, S.R., Veljkovic, F.M., Veljkovic, M.V.**, “Production of heterogeneous superalkali clusters  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-6$ ) by Knudsen cell Mass Spectrometry”, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7: 1365-1372 (2012).
- Ekincioglu, Y.**, “Lityum Doplmalı Galyum Topaklarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2012).
- Gutsev, G.L., & Boldryev, A.I.** (1982). DVM  $X\alpha$  calculations on the electronic structure of “superalkali” cations, *Chem. Phys. Lett.*, 92, 262-266.
- Haberland, H.**, “Clusters of Atoms and Molecules”, *Springer*, Berlin (1994).
- Hohenberg, P., Kohn, W.**, “Inhomogeneous Electron Gas”, *Physical Review*, 136: 864-871, (1964).
- Jena, P., Behera, S. N.**, “Clusters and Nanostructured Materials”, *Nova Science Publisher*, New York, 679: 291-291 (1996).
- Kaminsky, L. S., Mahoney, M. C., Leach, J., Melius, J., Miller, L., S., M, J.**, “Benefits and risks of exposure”, *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 1(4):261-281, (1990).
- Kohn, W., Sham, L. J.**, “Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects”, *Physical Review*, 140: 1-6 (1965).
- Kotan, B.** “Flor katkılı Lityum Topaklarının En Düşük Enerjili Yapılarının Araştırılması” , Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Şeyh Edabali Üniversitesi *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2018).
- Lanaro, G., & Patey, G.N.** (2017). Crystal structures of model lithium halides in bulk phase and in clusters. *J. Chem. Phys.*, 146, 154501

**Levy, M.**, “Universal variational functionals of electron densities first-order density matrices and natural spin-orbitals and solution of the V-representability problem”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 76(12): 6062-6065, (1979).

**Li, Y., Liang, C., Slemenda, C. W., Ji, R., Sun, S., Cao, J., Emsley, C. L., Ma, F., Wu, Y., Ying, P., Zhang, Y., Gao, S., Zhang, W., Katz, B. P., Niu, S., Cao, S., Johnston, C.**, “Effect of long-term exposure to fluoride in drinking water on risks of bone fractures”, *Journal of Bone and Mineral Research*, 16(5): 932–939 (2001).

**Linden D.** (1995). *Handbook of Batteries*, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill, New York.

**Minoev, B.**, “Ab initio study of low-lying triplet states of the lithium dimer”, *State University of Technology, Ukraine* (2005).

**M.J. Frisch**, Gaussian 09 Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford, CT, Gaussian, Inc., (2009).

**Özgün, U.**, “İki Lityum Atomunun Galyum Topakları ile Etkileşiminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2014).

**Sebetci, A., Guvenç, Z. B.**, “Energetics and structures of small cluster: Pt<sub>N</sub>, N=2-21”, *Surface Science*, 525: 66-68 (2003).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Ab initio prediction of novel alkalides FLi<sub>2</sub>-M-Li<sub>2</sub>F (M = Li, Na and K)”, *Chemical Physics Letters*, 639: 307-309 (2015).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Remarkable NLO responses of hyperalkalized species: the size effect and atomic number dependence”, *New Journal of Chemistry*, 40: 5467-5472 (2016).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Ab initio investigations on the gas phase basicity and nonlinear optical properties of FLi<sub>n</sub>OH species (n = 2-5)”, *RSC Advances*, 5: 74206-74211 (2015).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Novel (Li<sub>2</sub>X)<sup>+</sup> (LiX<sub>2</sub>)<sup>-</sup> supersalts (X = F, Cl) with aromaticity: A journey towards the design of a new class of salts”, *Molecular Physics*, 112: 2621-2626 (2014).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Novel Li<sub>3</sub>X<sub>3</sub> supersalts (X = F, Cl, Br & I) and their alkalide characteristics”, *New Journal of Chemistry*, 38: 2890-2893 (2014).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Unusual properties of novel Li<sub>3</sub>F<sub>3</sub> ring: (LiF<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>F) superatomic cluster or lithium fluoride trimer, (LiF)<sub>3</sub>?”, *RSC Advances*, 4: 41260-41265 (2014).

**Srivastava, A.K., Misra N.**, “Nonlinear optical behavior of Li<sub>n</sub>F (n=2-5) superalkali clusters”, *Journal of Molecular Modeling*, 21: 305-309 (2015).

**Sugano, S.**, “Microclusters Physics”, *Springer*, Berlin, (1991).

- Şentürk, Ş., Ünal, A, Kalfa, O.M,** “Density functional study of bromine doped lithium clusters”, *Comput. Theor. Chem.* 1023: 46-50 (2013).
- Şentürk, Ş.,** “A Density Functional Study of  $\text{Li}_n\text{Cl}$  ( $n=1-7$ ) Clusters”, *Z. Naturforsch.*, 66a: 372-376 (2011).
- Thomas, L. H.,** “The calculation of atomic fields”, *Proceedings - Cambridge Philosophical Society*, 23: 542-548 (1927).
- Ulusoy, E., Breusch, F. L.,** “Temel ve Anorganik Kimya”, *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 2788:193-195 (1981).
- 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 Chemistry*, 17(4), 267-272.
- Velickovic, S.R., Koteski, V.J., Belosevic Cavor, J.N., Djordjevic, V.R., Cveticanin, J.M., Djustebek, J.B., Veljkovic, M.V., Neskovic, O.M.,** “Experimental and theoretical investigation of new hypervalent molecules  $\text{Li}_n\text{F}$  ( $n=2-4$ )”, *Chemical Physics Letters*, 448: 151-155 (2007).
- Vignale, G., Mark, R.,** “Density-Functional Theory in Strong Magnetic Fields.”, *Physical Review Letters*, 59:2360-2363 (1987).
- Yılmaz, T.,** “ $\text{Ga}_n\text{Li}_3$  ( $n = 2-20$ ) Topaklarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya (2016).
- Yüctürk Bilgin, Z.,** “Dental Florozisli Bireylerde Maksilla ve Mandibulada Kemik Yoğunluklarının Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, *T.C. Süleyman Demirel Üni. Sağ. Bil. Ens. Ağız Diş Çene Hastalıkları ve Cerrahisi ABD.*, Isparta (2008).
- Yuan, W.X., Wang ,W.J., Song,Y.T., Chen, X.L.,** “Thermodynamic descriptions of the Ga–Li system”, *Science Direct*, 48:1054-1077 (2003).