

# Estudo Escalar Relativístico Pseudopotencial CCSD(T) e DFT das Constantes Espectroscópicas, Polaridade de Ligação e Momento de Dipolo em Compostos Diatômicos Fr<sub>2</sub> e FrX (X = F, Cl, Br, I ou At)

## *Pseudopotential Scalar Relativistic CCSD(T) and DFT Study of Spectroscopic Constants, Polarity and Dipole Moment in Diatomic Compounds Fr<sub>2</sub> and FrX (X=F, Cl, Br, I or At)*

Heracles P. Wanzeler,<sup>a,\*</sup>  Luiz G. M. de Macedo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidade do Estado do Pará, Campus II, Tv. Perebebuí 2623, Marco, CEP 66087-662, Belém-PA, Brasil.

<sup>b</sup>Universidade Federal de São João del Rei, Campus Centro Oeste dona Lindu - CCO, Rua Sebastião Gonçalves Coelho, 400 - Chanadour, CEP 35501-296, Divinópolis-MG, Brasil

\*E-mail: [hpwanzeler@gmail.com](mailto:hpwanzeler@gmail.com)

Recebido em: 6 de Janeiro de 2021

Aceito em: 7 de Dezembro de 2021

Publicado online: 24 de Março de 2022

Pseudopotential scalar relativistic *Coupled Cluster Single and Double with perturbatives Triples* and *Density Functional Theory* calculations were performed for diatomic compounds Fr<sub>2</sub> and FrX (X = F, Cl, Br, I or At) in the gas phase. Thus, we assess the performance of DFT ( $\omega$ B97M-D3BJ, BHANDHLYP and M06 functionals) for properties like as equilibrium bond distance, dipole moment, polarity, vibrational frequencies and atomization energy, and they were compared with CCSD(T) results. It was found that  $\omega$ B97M-D3BJ and BHANDHLYP functionals provides better agreement with CCSD(T) results for equilibrium bond distance, dipole moment, and vibrational frequencies; the calculations of partial electric charges, dipole moment and molecular electrostatic potential corroborate the argument of ionic halide formation; and finally, for calculating of the atomization energy, BHANDHLYP functional values are close to CCSD(T).

**Keywords:** Francium halides; Fr<sub>2</sub> compound; CCSD(T)/DFT; scalar relativistic

## 1. Introdução

O frâncio ( $Z = 87$ ), localizado no sétimo período do grupo dos metais alcalinos na Tabela Periódica, é o mais instável dos 101 primeiros elementos e o mais pesado dos elementos da sua família, de configuração eletrônica [Rn] 7s<sup>1</sup> e isótopo mais estável (<sup>223</sup>Fr) com tempo de meia-vida de 21,8 minutos.<sup>1</sup> Descoberto em 1938-39 por Marguerite Perey (1909 - 1975), teve sua primeira propriedade física medida apenas 40 anos após sua descoberta.<sup>2</sup>

Apesar de sua instabilidade e seu curto tempo de meia-vida que limitam sua utilização para além da pesquisa científica básica, há aplicações em medicina na área de imunoterapia de partículas alfa por alvo, da utilização do isótopo <sup>221</sup>Fr (formado a partir do decaimento alfa do <sup>225</sup>Ac), no tratamento de câncer e em estudos de biodistribuição em ratos.<sup>3,4</sup>

Por outro lado, diferentemente dos seus homólogos mais leves do grupo 1 que possuem vários de seus compostos (hidretos, óxidos, peróxidos, cianetos e halogenetos) estudados em detalhes,<sup>5,6</sup> os compostos equivalentes de frâncio não são encontrados naturalmente e suas sínteses são complicadas, devido à sua grande instabilidade atômica e pouca disponibilidade (de fato, supõe-se a existência de menos de 30 g de Fr na crosta terrestre).<sup>1,7</sup>

Deste modo, estudos da maioria das propriedades químicas e físicas de seus compostos se limitam a extrapolação por comparação com as propriedades de outros compostos dos metais alcalinos, medições por espectroscopia, a cálculos analíticos e cálculos teóricos computacionais.<sup>2,7-10</sup>

Este artigo propõem um estudo teórico computacional com o alvo principal nos compostos diatômicos Fr<sub>2</sub> e FrX (X=F, Cl, Br, I ou At) em fase gasosa, visando a estimativa de propriedades como: distância de equilíbrio de ligação, momento de dipolo, cargas parciais (com a construção do potencial eletrostático molecular), frequências vibracionais e energia de atomização utilizando-se do método *ab initio Coupled-Cluster Single and Double with perturbatives Triples* (CCSD(T)) e a Teoria do Funcional de Densidade (DFT, em inglês).

## 2. Metodologia

Os cálculos escalares relativísticos em nível CCSD(T) e DFT foram realizados no

programa Orca 4.2, cujos funcionais de troca-correlação BHANDHLYP,  $\omega$ B97M-D3BJ e M06 para o DFT e o método CCSD(T) estão disponíveis.<sup>11-14</sup>

Os funcionais escolhidos não possuem desempenho avaliado para os haletos de frâncio e esta é uma boa oportunidade para compará-los ao CCSD(T) que poderá servir de base para estudos futuros.

O funcional M06 é parametrizado para metais, é versátil e foi desenvolvido para descrever bem a termoquímica, a cinética, as interações não covalentes e a energia de excitação eletrônica, valência e estado de Rydberg.<sup>14</sup> Os demais funcionais foram escolhidos ao utilizar os degraus da escada de Jacó como parâmetro, onde no degrau mais baixo encontra-se o BHANDHLYP e no degrau mais alto está  $\omega$ B97M-D3BJ.<sup>15,16</sup>

Os conjuntos de base para os halogênios utilizados foram da família Dunning para o F e Cl (aug-cc-pVTZ) e a Dunning Pseudopotencial (PP) para o Br, I e At (aug-cc-pVTZ-PP). E em relação ao frâncio optou-se pelo *Effective Core Potencial* (ECP) ECP78MDF (também conhecido por 9-ve PP).<sup>17-23</sup>

As vantagens do uso da técnica PP/ECP são a redução no custo computacional e a facilidade na inclusão dos efeitos relativísticos.<sup>10,24</sup>

Os resultados dos cálculos (otimização geométrica e frequências harmônicas vibracionais) foram analisados com o auxílio dos programas Avogadro e MoCalc. O potencial eletrostático molecular (MEP, em inglês) foi produzido no *Visual Molecular Dynamic* (VMD), a partir de arquivos de saída gerados pelo conjunto dos programas Orca 4.2 e MultiWFN.<sup>25-28</sup>

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1. Comprimentos de ligação

As estruturas dos compostos diatômicos homonuclear ( $\text{Fr}_2$ ) e heteronucleares ( $\text{FrX}$ ,  $\text{X}=\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$  ou  $\text{At}$ ) são pertencentes aos grupos abelianos  $D_{\infty h}$  e  $C_{\infty v}$ , respectivamente. As distâncias de equilíbrio calculadas ( $R_{\text{Fr-Fr}}^{\text{Cal}}$  e  $R_{\text{Fr-X}}^{\text{Cal}}$ ) são apresentadas nas Tabelas 1 e 2. Primeiramente, o teste T1 do método CCSD(T) reporta valores de 0,001, o que indica o caráter não multireferencial destas moléculas.<sup>29</sup> Por conseguinte, analisando-se as distâncias de equilíbrio

do  $\text{Fr}_2$ , percebe-se que o funcional híbrido BHANDHLYP superestima (valor de 4,708 Å) a distância de ligação comparada com o valor de referência CCSD(T), enquanto que o funcional M06 subestima com valor de 4,207 Å.

Por outro lado, o resultado da distância de equilíbrio obtido com o funcional  $\omega$ B97M-D3BJ foi 4,575 Å, próximo ao valor pelo método CCSD(T) de 4,593 Å.

É oportuno destacar que estes últimos são menores que a distância de equilíbrio experimental do  $\text{Cs}_2$  de 4,646 Å, que vai de encontro à ideia de que o raio atômico cresce com o aumento do número atômico na família.<sup>30</sup> Isso ocorre devido aos efeitos relativísticos no átomo de Fr, os quais não podem ser desprezados e que podem quebrar as propriedades periódicas na Família 1A.<sup>31-33</sup>

**Tabela 1.** Distância de equilíbrio de ligação calculada ( $R_{\text{Fr-Fr}}$ ) para o composto homonuclear  $\text{Fr}_2$  (em Å)

Método	$R_{\text{Fr-Fr}}$	
Presente Trabalho	ECP78MDF/ $\omega$ B97M-D3BJ	4,575
	ECP78MDF/M06	4,207
	ECP78MDF/BHANDHLYP	4,708
Lim <i>et al.</i>	9-ve PP/CCSD(T)	4,593
	9-ve PP/B3LYP	4,687
	9-ve PP/PW91	4,670
	9-ve PP/LDA	4,445

Fonte: Autoria própria; Lim *et al.*, 2005.<sup>10</sup>

As distâncias de equilíbrio  $R_{\text{Fr-X}}^{\text{Cal}}$  são apresentadas na Tabela 2. Dos valores calculados pelo método DFT para os compostos  $\text{Fr-X}$ , as distâncias de ligação calculadas pelo funcional  $\omega$ B97M-D3BJ são, em geral, os que mais se aproximam do método CCSD(T), seguido pelo funcional BHANDHLYP.

Quando os resultados do presente trabalho são comparados aos cálculos analíticos obtidos por Oshchapovski,<sup>8</sup> percebe-se que os valores para a distância  $\text{Fr-F}$  foram subestimados ( $R_{\text{Fr-F}}^{\text{DFT/CCSD(T)}} < R_{\text{Fr-F}}^{\text{Oshchapovski}}$ ) e que para os demais halogenetos de frâncio foram superestimados ( $R_{\text{Fr-Cl,Br,I}}^{\text{DFT/CCSD(T)}} > R_{\text{Fr-Cl,Br,I}}^{\text{Oshchapovski}}$ ).

Haynes, Lide e Bruno reportam resultados experimentais para a distância de ligação entre os halogenetos (F, Cl, Br e I) de Li, Na, K, Rb e Cs;<sup>1</sup> os resultados da Tabela 2 estão em concordância com os resultados experimentais dos halogenetos homólogos mais leves da família, pois

**Tabela 2.** Distância de equilíbrio de ligação calculada (R) para os halogenetos de frâncio (em Å)

Método	R					
	Fr-F	Fr-Cl	Fr-Br	Fr-I	Fr-At	
Presente trabalho	ECP78MDF/CCSD(T)	2,438	3,004	3,163	3,408	3,485
	ECP78MDF/ $\omega$ B97M-D3BJ	2,447	3,017	3,185	3,428	3,511
	ECP78MDF/M06	2,414	2,973	3,134	3,384	3,501
	ECP78MDF/BHANDHLYP	2,442	3,020	3,193	3,440	3,525
Oshchapovskii	Cálculo analítico	2,543	2,867	2,972	3,145	-

Fonte: Autoria própria; Oshchapovskii, 2010<sup>8</sup>

a distância de ligação aumenta monotonicamente com o aumento do número atômico.

### 3.2. Eletronegatividade, cargas elétricas parciais e momento de dipolo

Os resultados dos cálculos de momento de dipolo e cargas parciais são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Estes resultados conjuntamente com o mapa de potencial eletrostático (MEP) apresentado na Figura 1 ratificam o caráter predominantemente iônico da ligação.

As diferenças de eletronegatividade acima da faixa de 1,7 e 1,8 indicam que há maior caráter iônico que covalente,<sup>1,34</sup> sendo o composto FrF o de maior caráter iônico e o composto FrAt o de menor caráter iônico entre os haletos de frâncio.

Com respeito aos valores das  $\delta_{Fr}/\delta_X$ ,  $\mu_{FrX}$  e o MEP

pelo método CCSD(T), é possível inferir que no composto fluoreto de frâncio a densidade eletrônica é predominantemente deslocada para o átomo de F, originando um  $\mu_{FrF}^{CCSD(T)} = 8,05$  D.

Observa-se também que na Figura 1 a tendência do caráter iônico diminui monotonicamente do FrF ao FrAt. Tal comportamento no FrAt pode ser explicado pelo fato da eletronegatividade diminuir com o aumento do número atômico nos halogênios, tornando assim, a polarização da ligação no composto menos acentuada.

Com respeito às cargas parciais, em geral, as comparações entre os valores dos funcionais apresentados na Tabela 4 sugerem:  $\delta_{Fr}/\delta_X^{Bhandhlyp} > \delta_{Fr}/\delta_X^{\omega B97M-D3BJ} > \delta_{Fr}/\delta_X^{M06}$ , com exceção em FrCl e FrI. Esta tendência segue a do cálculo de momento de dipolo, onde se observa:  $\mu_{FrX}^{Bhandhlyp} > \mu_{FrX}^{\omega B97M-D3BJ} > \mu_{FrX}^{M06}$ . É importante salientar que os cálculos indicam que os momentos de dipolo do FrI e FrAt devem ser próximos.

**Tabela 3.** Diferença de eletronegatividade ( $\Delta\chi$ ) e momento dipolar ( $\mu$ ) em *Debye* dos compostos FrX

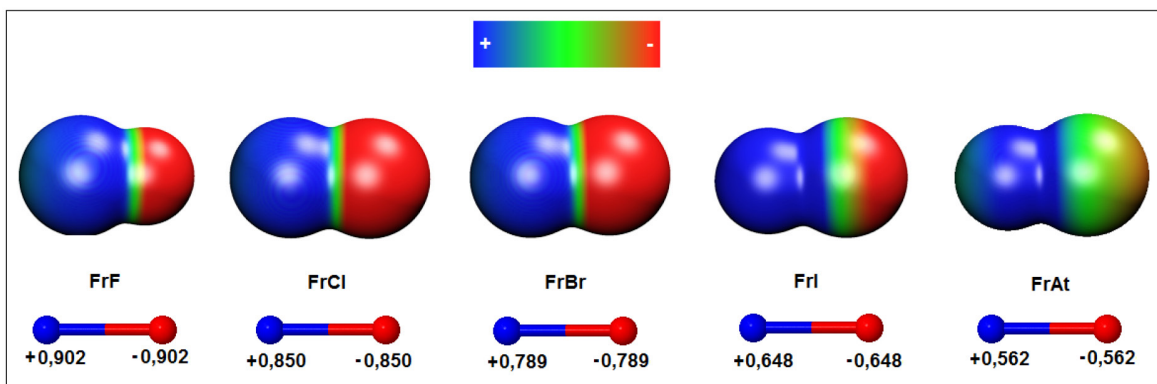
Composto	$\Delta\chi^a$	$\mu$ [D]			
		CCSD(T)	$\omega B97M-D3BJ$	M06	BHANDHLYP
FrF	3,28	8,05	8,15	7,70	8,21
FrCl	2,46	10,60	10,69	10,07	10,76
FrBr	2,26	11,07	11,23	10,48	11,31
FrI	1,96	11,78	11,98	11,06	12,06
FrAt	1,5	11,77	12,05	11,13	12,13
Fr <sub>2</sub>	0	0	0	0	0

Fonte: Autoria própria; Pauling, 1960;<sup>35</sup> Haynes; Lide; Bruno, 2017<sup>1</sup>. <sup>a</sup>Obtidos a partir dos valores de eletronegatividade de Pauling<sup>1,35</sup>

**Tabela 4.** Cargas parciais dos halogenetos de frâncio.

Composto	$\delta_{Fr}/\delta_X$			
	CCSD(T)	$\omega B97M-D3BJ$	M06	BHANDHLYP
FrF	0,902/-0,902	0,874/-0,874	0,862/-0,862	0,936/-0,936
FrCl	0,850/-0,850	0,814/-0,814	0,883/-0,883	0,893/-0,893
FrBr	0,789/-0,789	0,779/-0,779	0,760/-0,760	0,831/-0,831
FrI	0,648/-0,648	0,529/-0,529	0,631/-0,631	0,607/-0,607
FrAt	0,562/-0,562	0,388/-0,388	0,336/-0,336	0,480/-0,480

Fonte: Autoria própria.



**Figura 1.** Distribuição da densidade eletrônica (superior) e cargas parciais (inferior) dos halogenetos de frâncio pelo método CCSD(T). Imagens obtidas através dos programas: *Visual Molecular Dynamic* e *MoCalc*.

### 3.3. Frequências vibracionais harmônicas e energia de atomização

As frequências vibracionais harmônicas calculadas ( $\omega_{\text{Fr}_2}^{\text{Cal}}$ ) e ( $\omega_{\text{FrX}}^{\text{Cal}}$ ) para o composto diatômico homonuclear ( $\text{Fr}_2$ ) e os halogenetos de frâncio são apresentadas na Tabela 5.

Analisando-se a Tabela 5, observa-se que a grande maioria dos valores das frequências vibracionais harmônicas calculadas pelo DFT são próximas aos valores do método CCSD(T), as exceções são os funcionais  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  e M06 para o qual o dímero homonuclear ( $\text{Fr}_2$ ) apresentou um valor superestimado em relação ao CCSD(T).

Em tempo, com respeito aos resultados obtidos em nível CCSD(T), o funcional BHANDLYP parece ser o mais indicado para se estudar esta propriedade.

As energias de atomização calculadas do frâncio ( $D_{\text{Fr}_2}^{\text{Cal}}$ ) e dos halogenetos de frâncio ( $D_{\text{FrX}}^{\text{Cal}}$ ) são apresentadas na Tabela 6.

Comparando-se os métodos CCSD(T) e DFT (Tabela 6) para as energias de atomização, na maioria das vezes, o funcional M06 superestima os valores CCSD(T) e dos outros funcionais. Enquanto que os funcionais BHANDLYP e  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  subestimam os valores CCSD(T).

A energia de atomização para  $\text{Fr}_2$  no  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  apresentou valor negativo. O possível motivo é que apesar do DFT ser um método variacional, não é garantido que este funcional ( $\omega\text{B97M-D3BJ}$ ) forneça energias variacionais.<sup>36</sup>

Haynes, Lide e Bruno reportam que exceto para os haletos de lítio, a energia de atomização aumenta conforme o aumento do número atômico na família. Deste modo, seguindo a tendência, os resultados dos cálculos para os

haletos de frâncio indicam valores de energia de atomização menores que os homólogos de cério.

## 4. Conclusões

Neste estudo foram investigados os desempenhos dos funcionais BHANDLYP,  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  e M06 em relação ao método CCSD(T), avaliando-os em propriedades como: a distância de equilíbrio de ligação, momento de dipolo, polaridade de ligação, frequências vibracionais e energia de atomização dos haletos de frâncio e  $\text{Fr}_2$ .

Deste modo, dos funcionais empregados para o cálculo distância de equilíbrio de ligação, o  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  foi o que mais se aproximou do valor CCSD(T) seguido pelo BHANDLYP. Observou-se, também, que o valor da distância de equilíbrio de ligação experimental do  $\text{Cs}_2$  é maior que as calculadas pelos M06,  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  e CCSD(T) para  $\text{Fr}_2$ . Os valores obtidos das cargas parciais, momento de dipolo, bem como o potencial eletrostático molecular corroboram com o argumento de que exista uma grande diferença de eletronegatividade com conseqüente formação de haletos iônicos nos halogenetos de frâncio. Assim, dos funcionais empregados para o cálculo momento de dipolo, o  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  foi o que mais se aproximou do valor CCSD(T) seguido pelo BHANDLYP. E quanto às cargas parciais, os resultados dos funcionais foram bem diferentes do CCSD(T). No tocante as frequências vibracionais harmônicas calculadas, o  $\omega\text{B97M-D3BJ}$  foi o que mais se aproximou do valor CCSD(T) seguido pelo BHANDLYP. Quanto à energia de atomização,

**Tabela 5.** Frequências vibracionais harmônicas calculadas  $\omega_{\text{FrX}}^{\text{Cal}}$  e  $\omega_{\text{Fr}_2}^{\text{Cal}}$  para  $\text{Fr}_2$  e  $\text{FrX}$

Composto	$\omega$ calculada [1/cm]			
	CCSD(T)	$\omega\text{B97M-D3BJ}$	M06	BHANDLYP
FrF	336,95	328,87	343,64	336,71
FrCl	198,18	196,67	209,41	195,34
FrBr	134,95	135,77	138,87	131,08
FrI	106,40	104,71	105,38	101,09
FrAt	89,62	89,03	83,92	84,58
FrFr	33,43 <sup>10</sup>	50,52	56,93	32,36

Fonte: Autoria própria; Lim *et al.*, 2005<sup>10</sup>

**Tabela 6.** Energias de atomização calculadas  $D_{\text{FrX}}^{\text{Cal}}$  e  $D_{\text{Fr}_2}^{\text{Cal}}$  para  $\text{Fr}_2$  e  $\text{FrX}$  (em  $\text{KJmol}^{-1}$ )

Composto	$D_{\text{FrX}}^{\text{Cal}}$ e $D_{\text{Fr}_2}^{\text{Cal}}$ [ $\text{KJmol}^{-1}$ ]			
	CCSD(T)	$\omega\text{B97M-D3BJ}$	M06	BHANDLYP
FrF	491,03	341,18	503,14	444,98
FrCl	405,48	272,35	429,40	396,14
FrBr	374,47	225,09	365,73	361,38
FrI	333,24	180,99	323,18	321,42
FrAt	312,41	154,3	302,89	296,84
$\text{Fr}_2$	41,58 <sup>10</sup>	- <sup>b</sup>	60,63	30,47

Fonte: Autoria própria; Lim *et al.*, 2005<sup>10</sup>. <sup>b</sup>Não obtido por razões técnicas

o BHANDHLYP foi o que mais se aproximou do valor CCSD(T).

Aparentemente, os dois melhores funcionais são BHANDLYP e o  $\omega$ B97M-D3BJ. Entretanto não se pode garantir que os resultados do  $\omega$ B97M-D3BJ sejam sempre variacionais, portanto, o BHANDLYP é o mais consistente. Isto é interessante, pois ele está no mais baixo nível da escada de Jacó e requer menos esforço computacional. Este resultado sugere que a utilização do BHANDLYP em sistemas maiores contendo átomos de frâncio pode ser vantajosa.

## Agradecimentos

Ao suporte da Universidade Federal de São João del Rei (CCO/UFSJ).

## Referências Bibliográficas

- Haynes, W. M; Lide, D. R; Bruno, T. J.; *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical*, 97a ed., [s.l.]: CRC Press, 2016. [Link]
- Adloff, J. P.; A descoberta do Francium. *Química Nova* **1979**, 2, 137. [Link]
- Song, H.; Hobbs, R. F.; Vajravelu, R.; Huso, D. L.; Esaias, C.; Apostolidis, C.; Morgenstern, A.; Sgouros, G.; Radioimmunotherapy of Breast Cancer Metastases with  $\alpha$ -particle Emitter  $^{225}\text{Ac}$ : Comparing Efficacy with  $^{213}\text{Bi}$  and  $^{90}\text{Y}$ . *Cancer Research* **2009**, 69, 8941. [Crossref] [PubMed]
- Perey, M; Chevallier, A.; Fixation of element 87, francium, in experimental sarcoma of rat. *C R Seances Soc Biol Fil* **1951**, 145, 1208. [PubMed]
- Dye, J. L.; The alkali metals: 200 years of surprises. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical* **2015**, 373, 20140174-1. [Crossref] [PubMed]
- Hart, W. A.; Beumel, O. F.; Whaley, T. P.; *The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium*, Elsevier: Amsterdam, 1973. [Crossref]
- Afonso, J. C.; Frâncio. *Química Nova Na Escola* **2012**, 34, 43. [Link]
- Oshchapovskii, V. V.; A new method of calculation of internuclear distances in molecules and crystals. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, 55, 401. [Crossref]
- Koufos, A. P.; Papaconstantopoulos, D. A.; Electronic structure of francium. *International Journal of Quantum Chemistry* **2013**, 113, 2070. [Crossref]
- Lim, I. S.; Schwerdtfeger, P.; Söhnel, T.; Stoll, H.; Ground-state properties and static dipole polarizabilities of the alkali dimers from  $\text{K}_2^0$  to  $\text{FR}_2^0$  ( $n = 0, +1$ ) from scalar relativistic pseudopotential coupled cluster and density functional studies. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 134307. [Crossref] [PubMed]
- Neese, F.; Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Computational Molecular Science* **2018**, 8, 1. [Crossref]
- Najibi, A; Goerigk, L.; The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and  $\omega$ B97M-V Approaches. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2018**, 14, 5725. [Crossref] [PubMed]
- Becke, A. D.; A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 1372. [Crossref]
- Zhao, Y.; Truhlar, D.; The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and  $\omega$  systematic testing of four M06class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts* **2008**, 120, 215. [Crossref]
- Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Tao, J.; Staroverov, V.; Scuseria, G.; Csonka, G.; Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 123, 6, 062201. [Crossref] [PubMed]
- Sholl, D.; Stekel, J.; *Density functional theory: a practical introduction*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009. [Crossref]
- Dunning, T. H.; Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, 90, 1007. [Crossref]
- Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J.; Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, 6796. [Crossref]
- Woon, D. E.; Dunning, T. H.; Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon, *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98, 1358. [Crossref]
- Pritchard, B. P.; Altarawy, D.; Didier, B.; Gibson, T. D.; Windus, T. L.; A New Basis Set Exchange: An Open, Up-to-date Resource for the Molecular Sciences Community. *Journal of Chemical Information and Modeling* 2019, 59, 4814. [Crossref] [PubMed]
- Peterson, K. A.; Figgen, D.; Goll, E.; Stoll, H.; Dolg, M.; Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. II. Small-core pseudopotentials and correlation consistent basis sets for the post- $d$  group 16–18 elements. *The Journal of Chemical Physics* **2003**, 119, 11113. [Crossref]
- Peterson, K. A.; Shepler, B. C.; Figgen, D.; Stoll, H.; On the Spectroscopic and Thermochemical Properties of ClO, BrO, IO, and Their Anions. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, 110, 13877. [Crossref] [PubMed]
- Lim, I. S.; Schwerdtfeger, P.; Metz, B., T.; Stoll, H.; All-electron and relativistic pseudopotential studies for the group 1 element polarizabilities from K to element 119. *The Journal of Chemical Physics* **2005**, 122, 104103. [Crossref] [PubMed]
- Schwerdtfeger, P.; Relativistic Pseudopotentials, in “Progress in Theoretical Chemistry and Physics - Theoretical chemistry and physics of heavy and superheavy elements”, U. Kaldor, S. Wilson (eds.), *Kluwer Academic* **2003**, 399. [Link]

25. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vanderneersch, T.; Zurek, E.; Hutchison G. R.; Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics* **2012**, *4*, 17. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
26. Depizzol, D.B.; Paiva, M.H.M.; dos Santos, T. O.; Gaudio, A. C.; MoCalc: A new graphical user interface for molecular calculations. *Journal of Computational Chemistry* **2005**, *26*, 142. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
27. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K.; VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, *14*, 33. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
28. Lu, T.; Chen, F.; Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 580. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
29. Lee, T.; Taylor, P.; A diagnostic for determining the quality single-reference electron correlations methods. *International Journal of Quantum Chemistry* **2009**, *36*, 199. [[Crossref](#)]
30. Weickenmeier, W.; Diemer, U.; Wahl, M.; Raab, M.; Demtroder, W.; Müller, W.; Accurate ground state potential of Cs<sub>2</sub> up to the dissociation limit. *The Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 5354. [[Crossref](#)]
31. Pyykkö, P.; Atsumi, M.; Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1-118. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *15*, 186. [[Crossref](#)] [[PubMed](#)]
32. Lim, I. S.; Pernpointner, M.; Seth, M.; Laerdhal, J. K.; Schwerdtfeger, P.; Relativistic coupled-cluster static dipole polarizabilities of the alkali metals from Li to element 119. *Physical Review A* **1999**, *60*, 2822. [[Crossref](#)]
33. Aymar, M.; Dulieu, O.; Spiegelman, F.; Electronic properties of francium diatomic compounds and prospects for cold molecule formation. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2006**, *39*, S905. [[Crossref](#)]
34. Lee, J. D.; *Química inorgânica não tão concisa*, 5ª ed., São Paulo: Edgard Blucher, 1999. [[Link](#)]
35. Pauling, L.; *The Nature of the Chemical Bond*, 3a ed., Cornell University Press: New York, 1960. [[Link](#)]
36. Mardirossian, N.; Head-Gordon, M., ωB97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 9904. [[Crossref](#)]