

УДК 541.1

Описания межмолекулярных взаимодействий в димерах $(\text{CH}_4)_2$, CH_4Ne , Ne_2 © 2025 г. Б. В. Руцкой^{1,2}¹ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182, Россия² Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, 115409, Россия

Проведено сравнительное неэмпирическое исследование межмолекулярных взаимодействий в димерах метан–метан, неон–неон, метан–неон, определенных методом связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и неитерационной поправки на трехкратные возбуждения (CCSD(T)) с базисными наборами Даннинга, дополненными связевыми функциями, а также явно коррелированным вариантом связанных кластеров (F12-CCSD(T)). Показано, что усредненная сферически парная электронная плотность, построенная методом связанных кластеров, в случае димера метана имеет минимум, находящийся в его геометрическом центре, только когда используется набор связевых функций, локализованных в этой области. Такой результат обосновывает учет межмолекулярной электронной корреляции для базисных наборов волновых функций, дополненных связевыми функциями. Анализ построенных сечений поверхности потенциальной энергии (ППЭ) позволил провести калибровку набора связевых функций, а также уточнить энергию взаимодействия в димере неона.

Ключевые слова: явно коррелированные методы, электронная корреляция, ван-дер-ваальсово взаимодействие, связевые функции, димер метана, димер неона, матрица плотности, связанные кластеры.

Введение

Межмолекулярные взаимодействия играют важную роль в различных областях науки и техники. Это лежит в основе направлений любого уровня значимости, в том числе и высокотехнологичных. Генная инженерия [1–18], биотехнология и разработка лекарств [19–21] – примеры подобных исследований. Они касаются энергетических характеристик больших систем, к которым относятся и такие соединения, как пептиды [10].

Возможность описания межмолекулярных взаимодействий в случае сложных молекул, включая глобулы белков и участки ДНК, путем непосредственного применения для них неэмпирических методов квантовой химии в настоящее время ограничено техническими возможностями из-за высоких требований к расчетным мощностям, поэтому такие исследования сфокусированы на прецизионных расчетах ван-дер-ваальсовых связей между активными центрами, а также другими функциональными группами, которые представляют собой димеры, число атомов которых не превышает несколько десятков. Проблема, однако, заключается в том, что оценка дисперсионных энергетических параметров с погрешностью, не превышающей 1 %, даже для таких маленьких молекул – нетривиальная задача. Основная трудность заключается в точном учете межмолекулярной электронной корреляции, которая является основной причиной возникновения взаимодействий в слабосвязанных комплексах. Как результат, для исследования сечений ППЭ димеров применяются высокоточные квантово-химические методы совместно с базисным набором Попла или Даннинга. Насыщение базисного набора для димера метана

✉ Б.В. Руцкой: Bogdan.Ruts koy@itep.ru,
nrcki@nrcki.ru

Поступила в редакцию: 07.11.2024

После доработки: 25.03.2025

Принята к публикации: 25.03.2025

достигается с использованием метода связанных кластеров с учетом одно- и двукратных возбуждений и неитерационной поправки на трехкратные возбуждения (CCSD(T)) на уровне aug-cc-pVQZ, что обеспечивает значение энергии в 0.51 ккал/моль при экстраполяции к бесконечному базисному набору (CBS) [22]. В случае димера неона эта величина соответствует 0.70 ккал/моль в базисе aug-cc-pV5Z [23].

Главная сложность в построении сечения ППЭ вызвана относительно малыми энергиями взаимодействия и касается сходимости с точки зрения уровня приближения задействованной квантовохимической стратегии и размеров базиса. Одним из зарекомендовавших себя способов решения проблемы медленной сходимости корреляционных наблюдаемых по размеру базисов в случае изучения химически релевантных систем является подход связевых функций [24–28]. В этом случае дополнительный фиктивный атомный центр со специально разработанным набором диффузных атомных функций помещается между молекулярными фрагментами для улучшения описания узловой структуры волновой функции, а также поведения корреляционных вкладов в наблюдаемые, в том числе в энергии. Иллюстрируя эффективность этого метода, насыщение по базису в отношении результатов энергии достигается уже на уровне cc-pVDZ в случае димера метана, если задействованы связевые функции [33221] [26, 27]. Удаётся осуществить аналогичную процедуру и для димера неона на уровне aug-cc-pV5Z и оценить значение энергии в 0.78 ккал/моль [23]. Представленный эффект наиболее подробно изучался в контексте димера гелия, для которого доступен анализ корреляционных эффектов дисперсионной составляющей двухчастичной волновой функции [25, 26]. Универсальным инструментом для анализа межмолекулярной электронной корреляции, обеспечивающей использование набора связевых функций, является двухчастичная матрица плотности и связанная с ней парная электронная плотность, которая после усреднения по спину помогает получить необходимую информацию обо всех корреляционных эффектах [29].

Использование явно коррелированного варианта метода связанных кластеров (F12-CCSD(T)) [30] также с высокой степенью точности позволяет описывать поведение ван-дер-ваальсовых систем, оставаясь конкурентом в эффективности и точности по отношению к методу CCSD(T) со связевыми функциями. Сравнение результатов двух подходов, а также калибровка этих функций необходимы для высокоточной оценки энергетических свойств димеров (CH₄)₂, CH₄Ne, Ne₂. Применение набора связевых функций [24] ко всем системам без исключения может также нуждаться в коррекции.

В настоящей работе сделан анализ межмолекулярной электронной корреляции [31], и осуществлена оценка роли связевых функций для определения энергии взаимодействия между фрагментами в димере метана, для этого исследуется усредненная сферически парная электронная плотность. На втором этапе работы проведено варьирование набора связевых функций и сравнение метода CCSD(T) и явно коррелированного подхода F12-CCSD(T).

Построение двухчастичной матрицы плотности

Описание межмолекулярных взаимодействий имеет важное практическое значение, если оно получено с высокой степенью точности, для чего требуется использование прецизионного квантово-химического метода. Анализ парной электронной плотности позволяет исследовать корреляционные эффекты, лежащие в основе дисперсионных и индукционных взаимодействий, характерных для слабосвязанных систем, включая ван-дер-ваальсовы комплексы.

Среди методов одномерного модельного пространства, описывающих межмолекулярную электронную корреляцию для такого рода объектов, лучше всего подходит метод связанных кластеров, поскольку наилучшим образом обеспечивает хорошее соотношение цена/производительность. Он зарекомендовал себя для построения сечений ППЭ в случае димеров метана и неона в сочетании с базисными наборами Даннинга cc-pVNZ и aug-cc-pVNZ (N = D, T, Q). Насыщение базисного набора со связевыми функциями, центрированными на связи X – X (X = C, Ne), достигается уже на уровне cc-pVDZ, а без них – только для базиса cc-pVQZ [27] и cc-pV6Z [23] в случае (CH₄)₂ и Ne₂ соответственно.

Метод CCSD применялся в настоящей работе для построения редуцированной двухчастичной матрицы плотности (2-RDM) в базисе молекулярных орбиталей (МО), в качестве модельного объекта был выбран димер метана. Классическая техника построения матрицы плотности [32–35], которая

подробно описана в предыдущей работе [28], предполагает решение методом множителей Лагранжа уравнения теории отклика первого порядка [32–34, 36–43]:

$$\langle \Phi_0 | (1 + \Lambda) \exp(-T) H \exp(T) - E | \Phi_I \rangle = 0 \quad [37],$$

где I означает порядок возбуждения, которое отвечает переходу из основного состояния физического вакуума $|\Phi_0\rangle$ в возмущенное $|\Phi_I\rangle$; коэффициенты Лагранжа λ_I являются кластерными лямбда-амплитудами [38, 39] с соответствующим значением I .

На заключительном этапе осуществлены необходимые преобразования редуцированной матрицы плотности, которые позволили использовать ее в качестве аналитической функции от координат первого и второго электронов. Вначале 2-RDM была представлена в атомном базисе (АО), а затем переведена в координатное представление. Из этой функции была исключена матрица плотности 2-RDM, построенная методом Хартри–Фока, что в итоге позволило получить корреляционный вклад, диагональная часть которого имеет обозначение «парная электронная плотность» и применялась для поиска и изучения наиболее коррелированных областей. Она в последствии была сферически усреднена [44, 45] относительно положения первого электрона, и, наконец, для нее построена производная в этой точке. Полученная функция, названная усредненной сферически парной электронной плотностью, совместно с исходной парной электронной плотностью используется для сравнительного анализа. Пропорциональность между ними обеспечивает выполнение условия каспа для редуцированной матрицы плотности в исследуемой области пространства [31], где под термином касп подразумевается точка коалесценции электронов.

Численные методы

Для построения усредненной сферически парной электронной плотности методом CCSD [32] была реализована программа на языке программирования C++. Парадигма объектно-ориентированного программирования, применяемая в этой программе, позволила разделить решение задачи на несколько этапов. Амплитуды t_1 , t_2 построены методом CCSD, лямбда-амплитуды λ_1 , λ_2 получены путем решения системы линейных уравнений [32], молекулярные орбитали, необходимые для преобразования в АО представление, были рассчитаны методом Хартри–Фока. Амплитуды t_1 , t_2 , молекулярные интегралы и матрица молекулярных орбиталей построены с помощью программного пакета МОЛПРО (MOLPRO) [46].

Система уравнений для нахождения лямбда-амплитуд λ_1 , λ_2 [31] решена методом GMRES с предположением [47, 48], DIIS использовался для ускорения сходимости [49, 50]. Основным недостатком метода GMRES, заключающийся в его медленной сходимости, устранен предположением Якоби [51] и применением DIIS [49, 50] для каждой внешней итерации GMRES [47, 48].

Матрица молекулярных интегралов хранилась как симметричный массив, а матрицы кластерных амплитуд t_1 и t_2 – как разряженный.

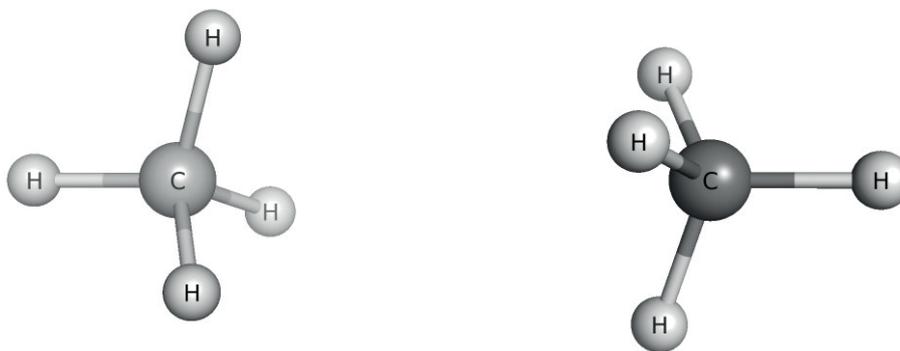
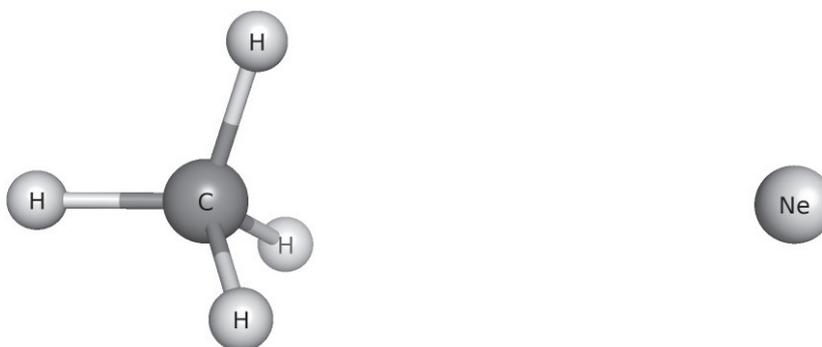
Усредненная сферически парная электронная плотность построена путем интегрирования по сфере Лебедева [44, 45].

Детали неэмпирического моделирования

Объектами исследования были димер метана $(\text{CH}_4)_2$ (рис. 1а), смешанный димер метан–неон $(\text{CH}_4 - \text{Ne})$ (рис. 1б), для которых взаимное расположение мономеров отвечает симметрии D_{3d} [27] и C_{3v} соответственно, а также димер неона Ne_2 . Усредненная сферически парная электронная плотность для $(\text{CH}_4)_2$ построена методом CCSD в базисных наборах cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVDZ + bf[33221] [26].

Построение сечений ППЭ проводилось согласно схемам, хорошо зарекомендовавшим себя и подробно описанным в литературе. Сечения строились вдоль расстояния C – X (X = C, Ne), при этом геометрия мономера CH_4 оставалась постоянной [22].

Важное значение заключалось в выборе метода построения ППЭ и соответствующих базисных наборов. Корреляционно-согласованные базисы Даннинга cc-pVNZ (N = D, T) с двухпараметриче-

Рис. 1а. Равновесная геометрия D_{3d} димера метанаРис. 1б. Схематическое изображение равновесной геометрии C_{3v} комплекса метан–неон

ской экстраполяцией к бесконечному базисному набору [52] применялись для явно коррелированного подхода F12-CCSD(T). Метод связанных кластеров CCSD(T) использовался совместно с наборами $cc\text{-}p\text{VNZ}$ ($N = D, T, Q$), дополненными связевыми функциями, центрированными в области локализации минимума парной электронной плотности [28]. В качестве оптимального набора связевых функций, более эффективного для описания ван-дер-ваальсовых систем, чем тестовый [33221] [26], предложена серия корреляционно-согласованных базисов $d\text{-aug-}cc\text{-}p\text{VNZ}$ ($N = D, T, Q$) атома Ne, которая с высокой степенью точности описывает электронную корреляцию [53, 54]. Экстраполяция к бесконечному базисному набору для связевых функций проводилась по двухпараметрической схеме Хельгакера [52], как и в описанных выше случаях. Все расчеты, связанные с построением сечений ППЭ, выполнены в программном комплексе MOLPRO [45].

Обсуждение результатов

Анализ полученных ранее значений парной электронной плотности (ПЭП) [30] и усредненной сферически парной электронной плотности (УСПЭП) позволяет сделать вывод о влиянии связевых функций на учет межмолекулярной электронной корреляции на примере димера метана. На рис. 2 представлена усредненная сферически парная электронная плотность в проекции на плоскость YZ. Ее значения на рисунке увеличены в 100 раз. Участки vdz , $vdz+bf$, vtz соответствуют базисным наборам $cc\text{-}p\text{VDZ}$, $cc\text{-}p\text{VDZ}+bf[33221]$, $cc\text{-}p\text{VTZ}$ соответственно. Согласно рис. 2 точка минимума УСПЭП наблюдается только на уровне $cc\text{-}p\text{VDZ} + bf[33221]$ [26], и ее значение составляет -0.0167 (табл. 1). В других случаях, когда используются наборы $cc\text{-}p\text{VDZ}$ и $cc\text{-}p\text{VTZ}$ без связевых функций, минимум не наблюдается (см. рис. 2), указывая на учет электронной корреляции при наличии этих функций и его неполную оценку, когда они отсутствуют. Более явно этот эффект можно увидеть, если провести сравнительный анализ парной электронной плотности и УСПЭП. Коэффициент пропорциональности, равный 0.01, между ними наблюдается только для $cc\text{-}p\text{VDZ} + bf[33221]$ (см. рис. 2).

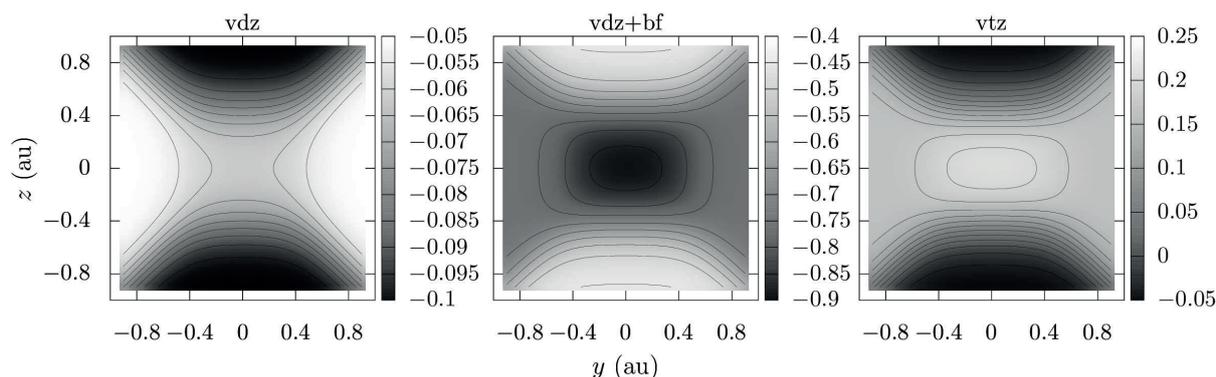


Рис. 2. Усредненная сферически парная электронная плотность в проекции на плоскость YZ

Его можно рассчитать, сравнивая значения табл. 1. В остальных случаях пропорциональность не наблюдается вовсе. Следовательно, условие каспа для матрицы плотности качественно выполняется только при использовании связевых функций. Это указывает на их важную роль в описании межмолекулярной электронной корреляции.

Таблица 1. Приводятся сравнительные значения УСПЭП и ПЭП

Координаты первого электрона (a_0)			сс-pVDZ		сс-pVTZ		сс-pVTZ	
X_1	Y_1	Z_1	УСПЭП	ПЭП	УСПЭП	ПЭП	УСПЭП	ПЭП
0	0	0	-0.006	-0.414 [28]	0.0022	-2.71 [28]	-0.0089	-1.26 [28]
0	0	0.9	-0.0010	-0.321 [28]	-0.0004	-2.66 [28]	-0.0044	-0.321 [28]
0	0.9	0	-0.0005	-0.355 [28]	0.0017	-2.33 [28]	-0.0073	-1.06 [28]

Примечание. Значения ПЭП взяты из работы [28].

Обеспечить наиболее прецизионное описание межмолекулярных взаимодействий и быструю сходимость энергии взаимодействия по базисному набору удастся в случае локализации связевых функций в области минимума усредненной сферически парной электронной плотности. Подтверждается это на примере димера метана, для которого был построен ряд сечений ППЭ методом CCSD(T) с различным расположением фиктивного центра дополнительного набора волновых функций. Согласно данным, представленным в табл. 2, при их локализации в геометрическом центре димера насыщение по базисному набору достигается на уровне сс-pVDZ, где относительное отклонение в энергии диссоциации при переходе от сс-pVDZ к сс-pVTZ составляет 1 %. В случае центрирования в другой области: на расстоянии 1 Å вдоль экваториального направления Y либо по оси углерод – углерод в сторону одного из фрагментов такой же предел насыщения достигается только для сс-pVQZ.

Таблица 2. Энергии взаимодействия (ккал/моль) в точке минимума ППЭ для димера $(CH_4)_2$, полученные с помощью расчетов методом CCSD(T) в базисных наборах сс-pVNZ+bf[33221] (N = D, T, Q) с экстраполяцией к бесконечному базисному набору (CBS)

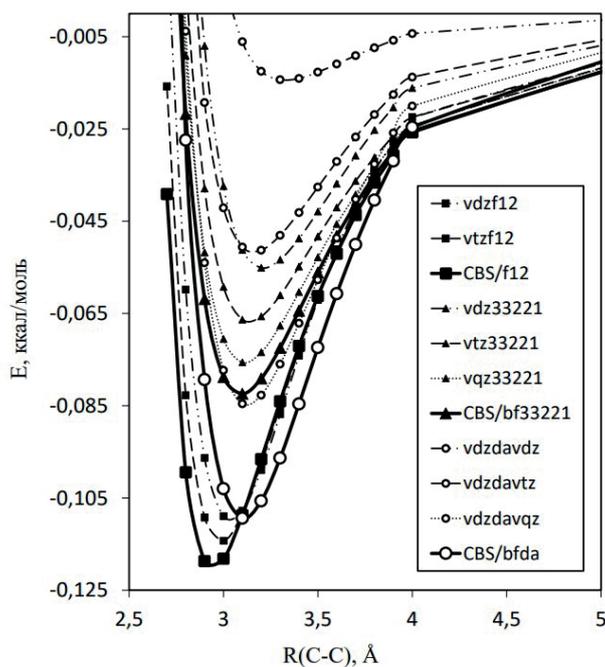
Метод/базис	Центрирование (1)	Центрирование (2)	Центрирование (3)
сс-pVDZ+bf[33221]	0.501	0.405	0.415
сс-pVTZ+bf[3321]	0.505	0.489	0.487
сс-pVQZ+bf[33221]	0.514	0.499	0.507
CBS/bf[33221]	0.521	0.506	0.523

Примечание. Данные, полученные с использованием связевых функций, центрированных в геометрическом центре или смещенных относительно него на 1 Å вдоль экваториального направления Y или в сторону одного из фрагментов, указаны с помощью меток (1), (2) и (3) соответственно.

Важное место в работе занимает калибровка набора связевых функций. Явно коррелированный подход F12-CCSD(T), напрямую учитывающий межэлектронные взаимодействия, может быть использован как эталонный для оценки учета межмолекулярной электронной корреляции, а значит, и для необходимого подбора. Применение этого метода позволяет достичь быстрого насыщения по базису. Отличие между энергиями взаимодействия, соответствующими *сс-pVTZ* и экстраполяции CBS, не превышает 4 % (табл. 3, рис. 3), однако применение явно коррелированного метода ограничено по расчетным мощностям и параметрам базисного набора.

Таблица 3. Энергии взаимодействия (ккал/моль) в точке минимума ППЭ в димерах $(\text{CH}_4)_2$, CH_4Ne , Ne_2 , полученные методами F12-CCSD(T) и CCSD(T) в базисных наборах *сс-pVNZ+bf[33221]* и *vdz+bf[d-aug-сс-pVNZ]* (N = D, T, Q) с экстраполяцией к бесконечному базисному набору (CBS)

Метод/базис	$(\text{CH}_4)_2$	CH_4Ne	Ne_2
F12-CCSD(T)/vdz	0.460	0.137	0.109
F12-CCSD(T)/vtz	0.504	0.149	0.114
F12-CCSD(T)/CBS	0.539	0.158	0.119
CCSD(T)/vdz/bf[33221]	0.501	0.163	0.0551
CCSD(T)/vtz/bf[33221]	0.505	0.172	0.0663
CCSD(T)/vqz/bf[33221]	0.514	0.173	0.0756
CCSD(T)/CBS/bf[33221]	0.521	0.174	0.082
CCSD(T)/vdz/bf[d-aug-сс-pVDZ]	0.429	0.126	0.0125
CCSD(T)/vdz/bf[d-aug-сс-pVTZ]	0.470	0.135	0.0513
CCSD(T)/vdz/bf[d-aug-сс-pVQZ]	0.494	0.150	0.0846
CCSD(T)/CBS/bf[d-aug-сс-pVNZ]	0.515	0.161	0.109



Представленные на рис. 3 наборы связевых функций [33221] и [d-aug-сс-pVNZ] (N = D, T, Q) центрированы в геометрическом центре системы, на середине расстояния неон – неон. Сечения, построенные методом F12-CCSD(T) в базисных наборах *сс-pVDZ*, *сс-pVZ* и с экстраполяцией к бесконечному базисному набору (CBS), указаны с помощью меток *vdzf12*, *vtzf12* и *CBS/f12*, а сечения, полученные

методом CCSD(T) с базисными наборами cc-pVDZ+bf[33221], cc-pVTZ+bf[33221], cc-pVQZ+bf[33221], cc-pVDZ+bf[d-aug-cc-pVDZ], cc-pVDZ+bf[d-aug-cc-pVTZ], cc-pVDZ+bf[d-aug-cc-pVQZ], в том числе с экстраполяцией к бесконечному базисному набору (CBS) для серии базисов cc-pVTZ+bf[33221] и cc-pVTZ+bf[d-aug-cc-pVNZ] ($N = D, T, Q$), соответствуют меткам vdz33221, vtz33221, vqz33221, vdzdavdz, vdzdavtz, vdzdavqz, CBS/bf33221 и CBS/bfda.

Важен сравнительный анализ всех трех подходов. Значения энергии взаимодействия, найденные с помощью F12-CCSD(T)/CBS, CCSD(T)/CBS на уровне cc-pVNZ ($N = D, T, Q$) + bf[33221], CCSD(T)/CBS для базисов cc-pVDZ + bf[d-aug-cc-pVNZ] ($N = D, T, Q$), в случае димера метана отличаются не более чем на 5 % (см. табл. 3). В то же время для $(Ne)_2$ существенно расходятся данные (более чем на 30 %), когда в качестве набора связевых функций используется [33221] [26] со значениями, верифицированными явно коррелированным методом (см. табл. 3, рис. 3), однако при использовании d-aug-cc-pVNZ ($N = D, T, Q$) с экстраполяцией CBS это отличие составляет всего 6 %. В случае димера метан – неон такой разброс значений составляет 10 и 2 % соответственно. Представленные данные свидетельствуют о том, что тестовый набор связевых функций 33221 [26] в ряде случаев не достаточен для насыщения по базису, поэтому для него оказалось невозможно точно описать энергию связи в системах Ne_2 и CH_4Ne . Необходимо расширение набора связевых функций, на примере того, как это было сделано в случае d-aug-cc-pVNZ ($N = D, T, Q$).

Заслуживает особого внимания и исследование сходимости энергии взаимодействия. Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что существенные изменения наблюдаются для разных методов в случае димера неона, чего нельзя сказать о димерах метана и системе метан – неон, поэтому Ne_2 в данном контексте заслуживает отдельного рассмотрения. Здесь подход F12-CCSD(T) обеспечивает сходимость уже на уровне cc-pVDZ, отличия в энергии взаимодействия в точке минимума ППЭ составляют порядка 4 % как между значениями, соответствующим cc-pVDZ и cc-pVTZ, так между данными, полученными для cc-pVTZ и CBS. Для метода CCSD(T) в ряду cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, CBS при переходе от базиса к базису такие относительные отличия можно оценить в 20, 14 и 8 % соответственно, поэтому рассуждать о сходимости можно только для cc-pVQZ. Однако здесь энергия в 0.0756 ккал/моль является существенно недооцененной по сравнению с данными метода F12-CCSD(T), что стало основанием для поиска нового подхода, основанного на расширении набора связевых функций, локализованных в геометрическом центре димера, при базисе для атомов неона на уровне cc-pVDZ. Вместо привычного тестового набора [33221] предложена серия базисов d-aug-cc-pVNZ ($N = D, T, Q$) для Ne, зарекомендовавших себя в описании межмолекулярных взаимодействий инертных газов [53, 54]. При переходе от базиса к базису в этом ряду энергия межмолекулярного взаимодействия изменяется существенно: от 310 % при изменении базиса с d-aug-cc-pVDZ на d-aug-cc-pVTZ, до 29 % при переходе от d-aug-cc-pVQZ к экстраполяции CBS. С одной стороны, это свидетельствует о значительной роли качества описания волновой функции в области середины связи углерод – углерод, с другой стороны, можно предполагать, что для связевых функций d-aug-cc-pVQZ мы приближаемся к сходимости по базисному набору. Наконец, также стоит отметить, что величина энергии взаимодействия, полученная методом CCSD(T) в базисе cc-pVDZ, дополненном связевыми функциями с экстраполяцией CBS, соответствует значению в 0.109 ккал/моль, которое было верифицировано методом F12-CCSD(T) в том же базисе. Это является дополнительным аргументом в пользу выбранной стратегии по поиску набора связевых функций.

Заключение

Результаты исследования усредненной сферически парной электронной плотности на примере димера метана позволяют сделать вывод о существенной роли связевых функций в прецизионном определении значения межмолекулярного взаимодействия и подтверждают правильность выбора их фиктивного центра для получения сходящихся к пределу значений энергии диссоциации. Данный факт находит подтверждение и при построении сечений ППЭ для димера метана, когда используется набор связевых функций, в одном случае локализованных в области минимума усредненной сферически парной электронной плотности, а в другом – на расстоянии 1 Å от этой точки минимума. Сходимость энергии по

базису на уровне *cc-pVDZ* наблюдается только в первом примере локализации, тогда как для других вариантов требуется необоснованное расширение базисного набора.

Более того варьирование дополнительного набора корреляционно-согласованных связевых функций *d-aug-cc-pVNZ* ($N = D, T, Q$) позволило реализовать прецизионный подход для расчета энергий взаимодействия в димерах метан–метан, неон–неон, метан–неон. Так, в случае Ne_2 результат, полученный *CCSD(T)* с использованием этих связевых функций в основном базисе *cc-pVDZ*, центрированном на атомах неона, соответствует значению, которое было определено с помощью подхода *F12-CCSD(T)*, но с затратами меньших вычислительных мощностей. Применение для $(Ne)_2$ метода *CCSD(T)//cc-pVNZ+bf[33221]* ($N = D, T, Q$) с экстраполяцией *CBS* не обеспечило ни насыщения по базису, ни значений, которые бы соответствовали *F12-CCSD(T)*. В итоге можно заключить, что для определения межмолекулярного взаимодействия с высокой степенью точности требуется не только поиск точки локализации связевых функций, но и подбор их состава.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01180) и в рамках тематического плана научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт».

Конфликт интересов

Конфликт интересов отсутствует.

Благодарности

Автор благодарит к. ф.-м. н., зам. зав. каф., доцента кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Д.С. Безрукова за полезное обсуждение результатов.

Список литературы

1. *Hobza P., Šponer J.* Toward True DNA Base-Stacking Energies: MP2, CCSD(T), and Complete Basis Set Calculations // *Journal of the American Chemical Society*, 2002. V. 124. P. 11802–11808. DOI: 10.1021/ja026759n.
2. *Danilov V.I., Anisimov V.M., Kurita N., Hovorun D.* MP2 and DFT studies of the DNA rare base pairs: The molecular mechanism of the spontaneous substitution mutations conditioned by tautomerism of bases // *Chemical Physics Letters*, 2005. V. 412. P. 285–293. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.06.123.
3. *Chung G., Oh H., Lee D.* Tautomerism and isomerism of guanine–cytosine DNA base pair: Ab initio and density functional theory approaches // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005. V. 730. P. 241–249. DOI: 10.1016/j.theochem.2005.05.040.
4. *Yildirim I., Turner D.H.* RNA Challenges for Computational Chemists // *Biochemistry*, 2005. V. 44. P. 13225–13234. DOI: 10.1021/bi051236o.
5. *Cysewski P., Czyżnikowska-Balcerak Ż.* The MP2 quantum chemistry study on the local minima of guanine stacked with all four nucleic acid bases in conformations corresponding to mean B-DNA // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005. V. 757. P. 29–36. DOI: 10.1016/j.theochem.2005.06.014.
6. *Jurečka P., Šponer J., Černý J., Hobza P.* Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. V. 8. P. 1985–1993. DOI: 10.1039/B600027D.
7. *Priyakumar U.D., MacKerell A.D.* Base Flipping in a GCGC Containing DNA Dodecamer: A Comparative Study of the Performance of the Nucleic Acid Force Fields, CHARMM, AMBER, and BMS // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2006. V.2. P.187–200. DOI: 10.1021/ct0501957.
8. *Langner K.M., Kedzierski P., Sokalski W.A., Leszczynski J.* Physical Nature of Ethidium and Proflavine Interactions with Nucleic Acid Bases in the Intercalation Plane // *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. V. 110. № 19. P. 9720–9727. DOI: 10.1021/jp056836b.
9. *Haley T.P., Graybill E.R., Cybulski S.M.* Ab Initio Calc. Dispers. Coefficients Nucleic Acid Base Pairs // *Journal of Chemical Physics*, 2006. V. 124. № 204301. P. 1–7. DOI: 10.1063/1.2197832.
10. *Fukuzawa K., Komeiji Y., Mochizuki Y., Kato A., Nakano T., Tanaka S.* Intra- and intermolecular interactions between cyclic-AMP receptor protein and DNA: Ab Initio Fragm. Mol. Orbital Study // *Journal of Computational Chemistry*, 2006. V. 27. P. 948–960. DOI: 10.1002/jcc.20399.

11. *Cauët E., Lièvin J.* Radical Cations of the Nucleic Bases and Radiation Damage to DNA: Ab Initio Study // *Advances in Quantum Chemistry*, 2007. V. 52. P. 121–147. DOI: 10.1016/S0065-3276(06)52006-4.
12. *Šponer J., Riley K.E., Hobza P.* Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. V. 10. P. 2595–2610. DOI: 10.1039/B719370J.
13. *Rutledge L.R., Campbell-Verduyn L.S., Hunter K.C., Wetmore S.D.* Characterization of Nucleobase-Amino Acid Stacking Interactions Utilized by a DNA Repair Enzyme // *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. V. 110. P. 19652–19663. DOI: 10.1021/jp061939v.
14. *Rutledge L.R., Durst H.F., Wetmore S.D.* Evidence for Stabilization of DNA/RNA-Protein Complexes Arising from Nucleobase-Amino Acid Stacking and T-Shaped Interactions // *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009. V. 5. P. 1400–1410. DOI: 10.1021/ct800567q.
15. *Butchosa C., Simon S., Voityuk A.A.* Conformational dependence of the electronic coupling for hole transfer between adenine and tryptophan // *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011. V. 975. P. 38–41. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.04.025.
16. *Šponer J., Šponer J.E., Petrov A.I., Leontis N.B.* Quantum Chemical Studies of Nucleic Acids: Can We Construct a Bridge to the RNA Structural Biology and Bioinformatics Communities? // *Journal of Physical Chemistry B*, 2010. V. 114. P. 15723–15741. DOI: 10.1021/jp104361m.
17. *Parrish R.M., Sherrill C.D.* Spatial assignment of symmetry adapted perturbation theory interaction energy components: The atomic SAPT partition // *Journal of Chemical Physics*, 2014. V. 141. № 044115. P. 1–21. DOI: 10.1063/1.4889855.
18. *Ballesteros F., Dunivan S., Lao K.U.* Coupled cluster benchmarks of large noncovalent complexes: The L7 dataset as well as DNA – ellipticine and buckycatcher-fullerene // *Journal of Chemical Physics*, 2021. V. 154 № 154104. P. 1–12. DOI: 10.1063/5.0042906.
19. *Kříž K., Řezáč J.* Benchmarking of Semiempirical Quantum-Mechanical Methods on Systems Relevant to Computer-Aided Drug Design // *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2020. V. 60. P. 1453–1460. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b01171.
20. *Morawietz T., Artrith N.* Machine learning-accelerated quantum mechanics-based atomistic simulations for industrial applications // *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2021. V. 35. P. 557–586. DOI: 10.1007/s10822-020-00346-6.
21. *Villar R., Gil M.J., García J.I., Martínez-Merino, V.* Are AM1 ligand-protein binding enthalpies good enough for use in the rational design of new drugs? // *Journal of Computational Chemistry*, 2005. V. 26. P. 1347–1358. DOI: 10.1002/jcc.20276.
22. *Li A.H.-T., Chao S.D.* Interaction energies of dispersion-bound methane dimer from coupled cluster method at complete basis set // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2009. V. 897. P. 90. DOI: 10.1016/j.theochem.2008.11.026.
23. *Cybulski S.M., Toczyłowski R.R.* Ground state potential energy curves for He₂, Ne₂, Ar₂, He–Ne, He–Ar, and Ne–Ar: A coupled-cluster study // *Journal of Chemical Physics*, 1999. V. 111. P. 10520–10528. DOI: 10.1063/1.480430.
24. *Burcl R., Chalasiński G., Bukowski R., Szczęśniak M.M.* On the role of bond functions in interaction energy calculations: Ar ··· HCl, Ar ··· H₂O, (HF)₂ // *Journal of Chemical Physics*, 1995. V. 103. Iss. 4. P. 1–11. DOI: 10.1063/1.469771.
25. *Chalasiński G., Szczęśniak M.M.* State of the Art and Challenges of the ab Initio Theory of Intermolecular Interactions // *Chemical Reviews*, 2000. V. 100. № 11. P. 4227–4252. DOI: 10.1021/CR990048Z.
26. *Tao F.-M., Pan Y.-K.* Møller-Plesset perturbation investigation of the He₂ potential and the role of midbond basis functions // *Journal of Chemical Physics*, 1992. V. 97. P. 4989–4995. DOI: 10.1063/1.463852.
27. *Rutskoy B.V., Bezrukov D.S.* Ab Initio Description of the Structure and Interaction Energy of Perhalomethane Dimers // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019. V. 93. P. 1519–1524. DOI: 10.1134/S0036024419080259.
28. *Rutskoy B.V., Ozerov G.K., Bezrukov D.S.* The Role of Bond Functions in Describing Intermolecular Electron Correlation for Van der Waals Dimers: A Study of (CH₄)₂ and Ne₂ // *International Journal of Molecular Sciences*, 2024. V. 25. № 3. P. 1472. DOI: 10.3390/ijms25031472.
29. *Baerends E.J., Gritsenko O.V.* A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. // *Journal of Physical Chemistry A*, 1997. V. 101. P. 5383–5403. DOI: 10.1021/jp9703768.
30. *Kong L., Bischoff F., Valeev E.F.* Explicitly Correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure // *Chemical Reviews*, 2011. V. 112. P. 75–107. DOI: 10.1021/cr200204r.
31. *Pan X.-Y., Sahnia V.* Integral coalescence conditions in D ≥ 2 dimension space // *Journal of Chemical Physics*, 2003. V. 119. P. 7083–7086. DOI: 10.1063/1.1605933.
32. *Gauss J., Stanton J.F., Bartlett R.J.* Coupled-cluster open-shell analytic gradients: Implementation of the direct product decomposition approach in energy gradient calculations // *Journal of Chemical Physics*, 1991. V. 95. P. 2623–2638. DOI: 10.1063/1.460915.
33. *Stanton J.F., Gauss J., Watts J.D., Bartlett R.J.* A direct product decomposition approach for symmetry exploitation in many-body methods. I. Energy calculations // *Journal of Chemical Physics*, 1991. V. 94. P. 4334–4345. DOI: 10.1063/1.460620.
34. *Fitzgerald G., Harrison R.J., Bartlett R.J.* Analytic energy gradients for general coupled-cluster methods and fourth-order many-body perturbation theory // *Journal of Chemical Physics*, 1986. V. 85. P. 5143–5150. DOI: 10.1063/1.451823.
35. *Scheiner A.C., Scuseria G.E., Rice J.E., Lee, T.J., Schaefer H.F.* Analytic evaluation of energy gradients for the single and double excitation coupled cluster (CCSD) wave function: Theory and application // *Journal of Chemical Physics*, 1987. V. 87. P. 5361–5373. DOI: 10.1063/1.453655.
36. *Fitzgerald G., Harrison R., Laidig W.D., Bartlett R.J.* Analytic energy gradients for general coupled-cluster methods and fourth-order many-body perturbation theory // *Chemical Physics Letters*, 1985. V. 117. P. 433–436. DOI: 10.1063/1.451823.

37. *Salter E.A., Trucks G.W., Bartlett R.J.* Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives // *Journal of Chemical Physics*, 1989. V. 90. P. 1752–1766. DOI: 10.1063/1.456069.
38. *Gauss J., Stanton J.F.* Analytic gradients for the coupled-cluster singles, doubles, and triples (CCSDT) model // *Journal of Chemical Physics*, 2002. V. 116. P. 1773–1782. DOI: 10.1063/1.1429244.
39. *Taube A.G., Bartlett R.J.* Improving upon CCSD(T): Λ CCSD(T). I. Potential energy surfaces // *Journal of Chemical Physics*, 2008. V. 128. P. 1–13. DOI: 10.1063/1.2830236.
40. *Jørgensen P., Helgaker T.* Møller-Plesset energy derivatives // *Journal of Chemical Physics*, 1988. V. 89. P. 1560–1570. DOI: 10.1063/1.455152.
41. *Helgaker T., Jørgensen P.* Analytical Calculation of Geometrical Derivatives in Molecular Electronic Structure Theory // *Advances in Quantum Chemistry*, 1988. V. 19. P. 183–245. DOI: 10.1016/S0065-3276(08)60616-4.
42. *Gauss J., Stanton J.F.* Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts // *Journal of Chemical Physics*, 1995. V. 103. P. 3561–3577. DOI: 10.1063/1.470240.
43. *Gauss J., Stanton J.F., Bartlett R.J.* Analytic evaluation of energy gradients at the coupled-cluster singles and doubles level using quasi-restricted Hartree-Fock open-shell reference functions // *Journal of Chemical Physics*, 1991. V. 95. P. 2639–2645. DOI: 10.1063/1.460916.
44. *Lebedev V.I.* Quadratures on the sphere // *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 1976. V. 16. P. 10–24. DOI: 10.1016/0041-5553(76)90100-2
45. *Lebedev V.I.* Spherical quadrature formulas exact to orders 25-29 // *Siberian Mathematical Journal*, 1977. V. 18. P. 99–107. DOI: 10.1007/bf00966954.
46. *Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., etc.* MOLPRO, Version 2015.1, a Package of Ab Initio Programs, 2015. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.molpro.net> [Дата обращения 23.09.2024].
47. *Saad Y., Schultz M.H.* GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems // *SIAM Journal on Scientific Computing*, 1986. V. 7. P. 856–869. DOI: 10.1137/0907058.
48. *Yang C., Brabec J., Veis L., Williams-Young, D.B., Kowalski K.* Solving Coupled Cluster Equations by the Newton Krylov Method // *Theoretical and Computational Chemistry*, 2020. V. 7. P. 856–869. DOI: 10.3389/fchem.2020.590184.
49. *Pulay P.* Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration // *Chemical Physics Letters*, 1980. V. 73. P. 393–398. DOI: 10.1016/0009-2614(80)80396-4.
50. *Scuseria G.E., Lee T.J., Schaefer H.F.* Accelerating the convergence of the coupled-cluster approach // *Chemical Physics Letters*, 1986. V. 130. P. 236–239. DOI:10.1016/0009-2614(86)80461-4.
51. *Ito T., Hayami K.* Preconditioned GMRES methods for least squares problems // *Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics*, 2008. V. 25. P. 185–207. DOI: 10.1007/BF03167519.
52. *Halkier A., Helgaker T., Jørgensen P., Klopper W., Koch H., Olsen J., Wilson A.K.* Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O // *Chemical Physics Letters*, 1998 V. 286. P. 243–252. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00111-0.
53. *Woon D.A., Dunning T.H.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties // *Journal of Chemical Physics*, 1994 V. 100. P. 2975–2988. DOI: 10.1063/1.466439.
54. *Van Mourik T.V., Wilson A.K., Dunning T.H.* Benchmark Calculations with Correlated Molecular Wavefunctions. XIII. Potential Energy Curves for He₂, Ne₂ and Ar₂ using Correlation Consistent Basis Sets through Augmented Sextuple Zeta // *Molecular Physics*, 1999. V. 96 P. 529–547. DOI: 10.1080/00268979909482990.

Describing intermolecular interaction of $(CH_4)_2$, CH_4Ne , Ne_2 dimers

B. V. Rutskey^{1,2}, ✉

¹National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, 123182, Russia

²National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow, 115409, Russia

✉ Bogdan.Rutskey@itep.ru, nrcki@nrcki.ru

Received November 07, 2024; revised March 25, 2025; accepted March 25, 2025

The comparative ab initio study of intermolecular interactions in methane-methane, neon-neon, and methane-neon dimers was carried out using the coupled cluster method taking into account single and double excitations and the non-iterative correction for triple excitations (CCSD(T)) with Dunning's basis sets complemented with bond functions, as well as explicitly correlated coupled cluster method (F12-CCSD(T)). It was shown that in the case of the methane dimer, the pair density spherical mean constructed by the coupled cluster method has a minimum point only if set of bond functions centered on its minimum region is used. This result explains the inclusion of intermolecular electron correlation for wave function basis sets complemented by bond functions. Analyzing sections of the potential energy surface (PES) dimers made it possible to calibrate the set of bond functions, as well as to clarify the interaction energy in the neon dimer.

Keywords: explicit correlated methods, electron correlation, van der Waals interaction, bond function, methane dimer, neon dimer, density matrix, coupled clusters.

References

1. Hobza P., Šponer J. Toward True DNA Base-Stacking Energies: MP2, CCSD(T), and Complete Basis Set Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, 2002. Vol. 124. Pp. 11802–11808. DOI: 10.1021/ja026759n.
2. Danilov V.I., Anisimov V.M., Kurita N., Hovorun D. MP2 and DFT studies of the DNA rare base pairs: The molecular mechanism of the spontaneous substitution mutations conditioned by tautomerism of bases. *Chemical Physics Letters*, 2005. Vol. 412. Pp. 285–293. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.06.123.
3. Chung G., Oh H., Lee D. Tautomerism and isomerism of guanine–cytosine DNA base pair: Ab initio and density functional theory approaches. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005. Vol. 730. Pp. 241–249. DOI: 10.1016/j.theochem.2005.05.040.
4. Yildirim I., Turner D.H. RNA Challenges for Computational Chemists. *Biochemistry*, 2005. Vol. 44. Pp. 13225–13234. DOI: 10.1021/bi051236o.
5. Cysewski P., Czyżnikowska-Balcerak Ż. The MP2 quantum chemistry study on the local minima of guanine stacked with all four nucleic acid bases in conformations corresponding to mean B-DNA. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2005. Vol. 757. Pp. 29–36. DOI: 10.1016/j.theochem.2005.06.014.
6. Jurečka P., Šponer J., Černý J., Hobra P. Benchmark database of accurate (MP2 and CCSD(T) complete basis set limit) interaction energies of small model complexes, DNA base pairs, and amino acid pairs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006. Vol. 8. Pp. 1985–1993. DOI: 10.1039/B600027D.
7. Priyakumar U.D., MacKerell A.D. Base Flipping in a GCGC Containing DNA Dodecamer: A Comparative Study of the Performance of the Nucleic Acid Force Fields, CHARMM, AMBER, and BMS. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2006. Vol. 2. Pp. 187–200. DOI: 10.1021/ct0501957.
8. Langner K.M., Kedziński P., Sokalski W.A., Leszczyński J. Physical Nature of Ethidium and Proflavine Interactions with Nucleic Acid Bases in the Intercalation Plane. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. Vol. 110. No. 19. Pp. 9720–9727. DOI: 10.1021/jp056836b.
9. Haley T.P., Graybill E.R., Cybulski S.M. Ab Initio Calc. Dispers. Coefficients Nucleic Acid Base Pairs. *Journal of Chemical Physics*, 2006. Vol. 124. No. 204301. Pp. 1–7. DOI: 10.1063/1.2197832.

10. Fukuzawa K., Komeiji Y., Mochizuki Y., Kato A., Nakano T., Tanaka S. Intra- and intermolecular interactions between cyclic-AMP receptor protein and DNA: Ab Initio Fragm. Mol. Orbital Study. *Journal of Computational Chemistry*, 2006. Vol. 27. Pp. 948–960. DOI: 10.1002/jcc.20399.
11. Cauët E., Lièvin J. Radical Cations of the Nucleic Bases and Radiation Damage to DNA: Ab Initio Study. *Advances in Quantum Chemistry*, 2007. Vol. 52. Pp. 121–147. DOI: 10.1016/S0065-3276(06)52006-4.
12. Šponer J., Riley K.E., Hobza P. Nature and magnitude of aromatic stacking of nucleic acid bases. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. Vol. 10. Pp. 2595–2610. DOI: 10.1039/B719370J.
13. Rutledge L.R., Campbell-Verduyn L.S., Hunter K.C., Wetmore S.D. Characterization of Nucleobase-Amino Acid Stacking Interactions Utilized by a DNA Repair Enzyme. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006. Vol. 110. Pp. 19652–19663. DOI: 10.1021/jp061939v.
14. Rutledge L.R., Durst H.F., Wetmore S.D. Evidence for Stabilization of DNA/RNA-Protein Complexes Arising from Nucleobase-Amino Acid Stacking and T-Shaped Interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009. Vol. 5. Pp. 1400–1410. DOI: 10.1021/ct800567q.
15. Butchosa C., Simon S., Voityuk A.A. Conformational dependence of the electronic coupling for hole transfer between adenine and tryptophan. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2011. Vol. 975. Pp. 38–41. DOI: 10.1016/j.comptc.2011.04.025.
16. Šponer J., Šponer J.E., Petrov A.I., Leontis N.B. Quantum Chemical Studies of Nucleic Acids: Can We Construct a Bridge to the RNA Structural Biology and Bioinformatics Communities? *Journal of Physical Chemistry B*, 2010. Vol. 114. Pp. 15723–15741. DOI: 10.1021/jp104361m.
17. Parrish R.M., Sherrill C.D. Spatial assignment of symmetry adapted perturbation theory interaction energy components: The atomic SAPT partition. *Journal of Chemical Physics*, 2014. Vol. 141. No. 044115. Pp. 1–21. DOI: 10.1063/1.4889855.
18. Ballesteros F., Dunivan S., Lao K.U. Coupled cluster benchmarks of large noncovalent complexes: The L7 dataset as well as DNA–ellipticine and buckycatcher–fullerene. *Journal of Chemical Physics*, 2021. Vol. 154. No. 154104. Pp. 1–12. DOI: 10.1063/5.0042906.
19. Kříž K., Řezáč J. Benchmarking of Semiempirical Quantum-Mechanical Methods on Systems Relevant to Computer-Aided Drug Design. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 2020. Vol. 60. Pp. 1453–1460. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b01171.
20. Morawietz T., Artrith N. Machine learning-accelerated quantum mechanics-based atomistic simulations for industrial applications. *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, 2021. Vol. 35. Pp. 557–586. DOI: 10.1007/s10822-020-00346-6.
21. Villar R., Gil M.J., García J.I., Martínez-Merino, V. Are AM1 ligand-protein binding enthalpies good enough for use in the rational design of new drugs? *Journal of Computational Chemistry*, 2005. Vol. 26. Pp. 1347–1358. DOI: 10.1002/jcc.20276.
22. Li A.H.-T., Chao S.D. Interaction energies of dispersion-bound methane dimer from coupled cluster method at complete basis set. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2009. Vol. 897. Pp. 90. DOI: 10.1016/j.theochem.2008.11.026.
23. Cybulski S.M., Toczyłowski R.R. Ground state potential energy curves for He₂, Ne₂, Ar₂, He–Ne, He–Ar, and Ne–Ar: A coupled-cluster study. *Journal of Chemical Physics*, 1999. Vol. 111. Pp. 10520–10528. DOI: 10.1063/1.480430.
24. Burcl R., Chalasiński G., Bukowski R., Szczyński M.M. On the role of bond functions in interaction energy calculations: Ar ··· HCl, Ar ··· H₂O, (HF)₂. *Journal of Chemical Physics*, 1995. Vol. 103. Iss. 4. Pp. 1–11. DOI: 10.1063/1.469771.
25. Chalasiński G., Szczyński M.M. State of the Art and Challenges of the ab Initio Theory of Intermolecular Interactions. *Chemical Reviews*, 2000. Vol. 100. No. 11. Pp. 4227–4252. DOI: 10.1021/cr990048z.
26. Tao F.-M., Pan Y.-K. Møller-Plesset perturbation investigation of the He₂ potential and the role of midbond basis functions. *Journal of Chemical Physics*, 1992. Vol. 97. Pp. 4989–4995. DOI: 10.1063/1.463852.
27. Rutskoy B.V., Bezrukov D.S. Ab Initio Description of the Structure and Interaction Energy of Perhalomethane Dimers. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019. Vol. 93. Pp. 1519–1524. DOI: 10.1134/S0036024419080259.
28. Rutskoy B.V., Ozerov G.K., Bezrukov D.S. The Role of Bond Functions in Describing Intermolecular Electron Correlation for Van der Waals Dimers: A Study of (CH₄)₂ and Ne₂. *International Journal of Molecular Sciences*, 2024. Vol. 25. No. 3. Pp. 1472. DOI: 10.3390/ijms25031472.
29. Baerends E.J., Gritsenko O.V. A Quantum Chemical View of Density Functional Theory. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997. Vol. 101. Pp. 5383–5403. DOI: 10.1021/JP9703768.
30. Kong L., Bischoff F., Valeev E.F. Explicitly Correlated R12/F12 Methods for Electronic Structure. *Chemical Reviews*, 2011. Vol. 112. Pp. 75–107. DOI: 10.1021/cr200204r.
31. Pan X.-Y., Sahnia V. Integral coalescence conditions in D ≥ 2 dimension space. *Journal of Chemical Physics*, 2003. Vol. 119. Pp. 7083–7086. DOI: 10.1063/1.1605933.
32. Gauss J., Stanton J.F., Bartlett R.J. Coupled-cluster open-shell analytic gradients: Implementation of the direct product decomposition approach in energy gradient calculations. *Journal of Chemical Physics*, 1991. Vol. 95. Pp. 2623–2638. DOI: 10.1063/1.460915.
33. Stanton J.F., Gauss J., Watts J.D., Bartlett R.J. A direct product decomposition approach for symmetry exploitation in many-body methods. I. Energy calculations. *Journal of Chemical Physics*, 1991. Vol. 94. Pp. 4334–4345. DOI: 10.1063/1.460620.
34. Fitzgerald G., Harrison R.J., Bartlett R.J. Analytic energy gradients for general coupled-cluster methods and fourth-order many-body perturbation theory. *Journal of Chemical Physics*, 1986. Vol. 85. Pp. 5143–5150. DOI: 10.1063/1.451823.

35. *Scheiner A.C., Scuseria G.E., Rice J.E., Lee, T.J., Schaefer H.F.* Analytic evaluation of energy gradients for the single and double excitation coupled cluster (CCSD) wave function: Theory and application. *Journal of Chemical Physics*, 1987. Vol. 87. Pp. 5361–5373. DOI: 10.1063/1.453655.
36. *Fitzgerald G., Harrison R., Laidig W.D., Bartlett R.J.* Analytic energy gradients for general coupled-cluster methods and fourth-order many-body perturbation theory. *Chemical Physics Letters*, 1985. Vol. 117. Pp. 433–436. DOI: 10.1063/1.451823.
37. *Salter E.A., Trucks G.W., Bartlett R.J.* Analytic energy derivatives in many-body methods. I. First derivatives. *Journal of Chemical Physics*, 1989. Vol. 90. Pp. 1752–1766. DOI.org/10.1063/1.456069.
38. *Gauss J., Stanton J.F.* Analytic gradients for the coupled-cluster singles, doubles, and triples (CCSDT) model. *Journal of Chemical Physics*, 2002. Vol. 116. Pp. 1773–1782. DOI: 10.1063/1.1429244.
39. *Taube A.G., Bartlett R.J.* Improving upon CCSD(T): ACCSD(T). I. Potential energy surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 2008. Vol. 128. Pp. 1–13. DOI: 10.1063/1.2830236.
40. *Jørgensen P., Helgaker T.* Møller-Plesset energy derivatives. *Journal of Chemical Physics*, 1988. Vol. 89. Pp. 1560–1570. DOI: 10.1063/1.455152.
41. *Helgaker T., Jørgensen P.* Analytical Calculation of Geometrical Derivatives in Molecular Electronic Structure Theory. *Advances in Quantum Chemistry*, 1988. Vol. 19. Pp. 183–245. DOI: 10.1016/S0065-3276(08)60616-4.
42. *Gauss J., Stanton J.F.* Coupled-cluster calculations of nuclear magnetic resonance chemical shifts. *Journal of Chemical Physics*, 1995. Vol. 103. Pp. 3561–3577. DOI: 10.1063/1.470240.
43. *Gauss J., Stanton J.F., Bartlett R.J.* Analytic evaluation of energy gradients at the coupled-cluster singles and doubles level using quasi-restricted Hartree-Fock open-shell reference functions. *Journal of Chemical Physics*, 1991. Vol. 95. Pp. 2639–2645. DOI: 10.1063/1.460916.
44. *Lebedev V.I.* Quadratures on the sphere. *USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 1976. Vol. 16. Pp. 10–24. DOI: 10.1016/0041-5553(76)90100-2.
45. *Lebedev V.I.* Spherical quadrature formulas exact to orders 25–29. *Siberian Mathematical Journal*, 1977. Vol. 18. Pp. 99–107. DOI: 10.1007/bf00966954.
46. *Werner H.-J., Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R.* M. MOLPRO, Version 2015.1, a Package of Ab Initio Programs, 2015. Available at: <http://www.molpro.net> (accessed 23.09.2024).
47. *Saad Y., Schultz M.H.* GMRES: A Generalized Minimal Residual Algorithm for Solving Nonsymmetric Linear Systems. *SIAM Journal on Scientific Computing*. 1986. Vol. 7. Pp. 856–869. DOI: 10.1137/0907058.
48. *Yang C., Brabec J., Veis L., Williams-Young, D.B., Kowalski K.* Solving Coupled Cluster Equations by the Newton Krylov Method. *Theoretical and Computational Chemistry*, 2020. Vol. 7. Pp. 856–869. DOI: 10.3389/fchem.2020.590184.
49. *Pulay P.* Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration. *Chemical Physics Letters*, 1980. Vol. 73. Pp. 393–398. DOI: 10.1016/0009-2614(80)80396-4.
50. *Scuseria G.E., Lee T.J., Schaefer H.F.* Accelerating the convergence of the coupled-cluster approach. *Chemical Physics Letters*, 1986. Vol. 130. Pp. 236–239. DOI: 10.1016/0009-2614(86)80461-4.
51. *Ito T., Hayami K.* Preconditioned GMRES methods for least squares problems. *Japan Journal of Industrial and Applied Mathematics*, 2008. Vol. 25. Pp. 185–207. DOI: 10.1007/BF03167519.
52. *Halkier A., Helgaker T., Jørgensen P., Klopper W., Koch H., Olsen J., Wilson A.K.* Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O. *Chemical Physics Letters*, 1998. Vol. 286. Pp. 243–252. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00111-0.
53. *Woon D.A., Dunning T.H.* Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *Journal of Chemical Physics*, 1994. Vol. 100. Pp. 2975–2988. DOI: 10.1063/1.466439.
54. *Van Mourik T.V., Wilson A.K., Dunning T.H.* Benchmark Calculations with Correlated Molecular Wavefunctions. XIII. Potential Energy Curves for He₂, Ne₂ and Ar₂ using Correlation Consistent Basis Sets through Augmented Sextuple Zeta. *Molecular Physics*, 1999. Vol. 96. Pp. 529–547. DOI: 10.1080/00268979909482990.