

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ ПОЛИЕНОВ В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 г. В. В. Поддубный<sup>a</sup>, \*, И. О. Глебов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Московский государственного университета имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Москва, Россия

\*e-mail: vvpoddubnyu@gmail.com

Поступила в редакцию 03.10.2023 г.

После доработки 03.10.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

Рассмотрена точность описания геометрии полиенов в их основном электронном состоянии различными методами. Для достижения высокой точности предложено использовать метод SCS-MP2 с учетом корреляции всех электронов, включая остовные, и с использованием атомного базиса sr-pwCVTZ. Показано, что при использовании этого подхода ошибки в длинах C–C-связей не превышают 0.003 Å. Использование приближений RIJCOSX и DLPNO ускоряет расчеты без значимого увеличения ошибок длин связей, но позволяет использовать предложенный подход для описания таких крупных систем как каротиноиды.

*Ключевые слова:* полиены, длина связи, сопряженные связи, MP2

DOI: 10.31857/S0044453724080124, EDN: PJHMAW

### ВВЕДЕНИЕ

Природные полиены – каротиноиды играют важную роль во многих биологических процессах [1]. Одним из них является нефотохимическое тушение флуоресценции, с помощью которого фотосинтезирующие организмы защищаются от избыточного облучения светом [2]. Этот процесс происходит во множестве различных фотосинтетических комплексов и по различным механизмам, но в тех случаях, когда в этом процессе участвуют каротиноиды, ключевую роль играет их низколежащее возбужденное состояние, которое не проявляется в спектрах поглощения и флуоресценции [2,3]. По этой причине для его изучения зачастую используется квантовохимическое моделирование. Было показано, что при переходе в это состояние из основного каротиноиды претерпевают изменение геометрии [4,5]. Для достоверного описания этого эффекта необходимо с высокой точностью знать геометрические характеристики каротиноидов не только в возбужденном электронном состоянии, но и в основном. Поэтому целью данной работы является выбор подхода для высокоточного описания геометрии полиенов и каротиноидов, в частности, в их основном электронном состоянии.

Для описания геометрии полиенов обычно используют один из двух подходов. В случае рассмотрения малых объектов возможно проведение расчетов с использованием высокоточных, но вычислительно сложных методов. В частности, было показано, что метод связанных кластеров CCSD(T) в пределе к полному атомному базису и с учетом

корреляции остовных электронов способен с высокой точностью воспроизводить экспериментальные данные [6–10].

При рассмотрении крупных объектов применять такие вычислительно сложные методы крайне затруднительно. По этой причине зачастую используются методы теории функционала плотности (DFT). Ключевым моментом в их использовании является выбор обменно-корреляционного функционала. К сожалению, часто этот выбор не обосновывается [11,12], а иногда выбор осуществляется на основе сравнения с данными рентгеноструктурного анализа [13,14], сравнение с которыми может быть некорректным по причине того, что экспериментально определяется распределение электронной плотности, которая может быть сдвинута относительно положения ядер. Так, уже в случае октатетраена-1,3,5,7, согласно данным рентгеноструктурного анализа [15], длины одинарных связей одинаковые, а центральные двойные связи короче, чем крайние. Это противоречит представлению о сопряжении, согласно которому центральные двойные связи должны быть длиннее, чем крайние, а центральные одинарные должны быть короче.

Несмотря на кажущуюся привлекательность применения DFT, его использование все же не является предпочтительным на наш взгляд по двум причинам. Первая заключается в том, что такой подход не может быть далее масштабируемым для описания свойств возбужденных состояний, которые имеют многоконфигурационный характер.

Так, например, для согласованного описания геометрии возбужденного состояния потребовалось бы использовать некоторый многокофигурационный метод DFT, но такие подходы на данный момент еще не получили должного уровня развития. Вторая причина состоит в том, что несмотря на кажущуюся малую вычислительную стоимость, хорошие результаты стоит ожидать при использовании двойных гибридных функционалов [16], а их вычислительная стоимость уже достаточно велика.

В заключение отметим, что зачастую выбор подхода для описания геометрии осуществляется на основе анализа разниц длин соседних одинарной и двойной связей (BLA – Bond-Length Alternation) [16,17]. Такой показатель важен, но он может воспроизводиться и благодаря компенсации ошибок, например при одновременном завышении длин обеих связей.

### МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Все расчеты проведены с помощью программы Orca [18] версии 5.0.3 [19]. С целью ускорения расчетов и уменьшения требований по памяти в расчетах с помощью пост-ХФ-методов использовалось RI-приближение, но оно не было использовано в расчетах методом Хартри-Фока за исключением случаев, где об этом указано. Все двойные связи полиенов были в *транс*-конфигурации. Расчеты оптимизации геометрии проводились с использованием повышенных критериев точности (опция Convergence tight в Orca).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*О точности описания геометрии молекул.* В первую очередь, перед обсуждением полученных результатов стоит определить то, к какой точности описания длин в системе сопряженных связей следует стремиться. Для этого можно рассмотреть предельные случаи: двойная связь в этилене 1.3297 Å [20] и одинарная в этане 1.522 Å [6]. Разница составляет 0.2 Å, а в полиенах из-за сопряжения связи будут иметь промежуточный порядок и длины примерно в пределах этого диапазона. Мы считаем, что 5% от этой разницы, т.е. 0.01 Å, является адекватной верхней границей погрешности расчетов. Безусловно, достижение более высокой точности являлось бы предпочтительным, но стоит заметить, что даже при использовании метода связанных кластеров CCSD(T) с экстраполяцией на полный базис, но с замороженным остовом достигается погрешность 0.003 Å [7]. С учетом этого, ставить целью получение результатов с большей точностью мы считаем нецелесообразным.

Другим важным аспектом является точность описания BLA. Кажется разумным требование, чтобы точность описания этой разницы не

превышала точность описания длин отдельно взятых связей. Высокая погрешность BLA говорит о плохом качестве описания различий двойной и одинарной связи, что указывает на неприменимость соответствующего квантовохимического метода для описания рассматриваемых объектов. Поэтому желательно, чтобы длины всех связей были бы либо все переоценены, либо все недооценены.

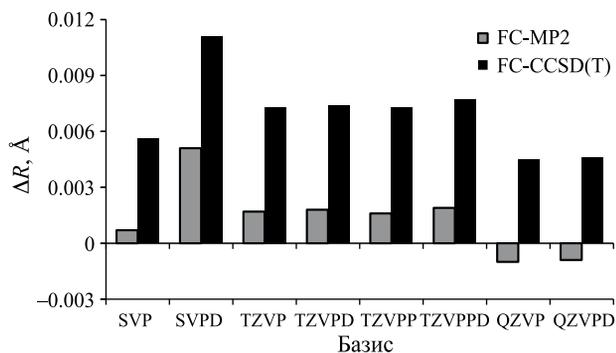
*Стандартный вариант метода MP2. Простейшие объекты.* Сперва нами была проверена точность стандартного варианта метода MP2 для описания длин одинарной и двойной связей в простейших объектах, в которых нет эффекта сопряжения. Такими объектами являются молекулы этана, этилена и пропилена, для которых известны экспериментальные величины длин связей с высокой точностью [6,20,21]. Расчеты были проведены в различных базисах семейства def2 для того, чтобы понять необходимо ли расширение диффузными и дополнительными поляризационными функциями и то, какой кратностью  $\zeta$ -расщепления можно ограничиться. Расчеты проведены в приближении замороженного остова (Frozen Core – FC). Помимо FC–MP2 были проведены расчеты с помощью метода CCSD(T), который согласно литературным данным в пределе к полному базису и при учете корреляции остовных электронов способен воспроизводить экспериментальные данные [7,10]. Еще раз заметим, что пренебрежение последним эффектом приводит к завышению длины связи в этане на величину 0.003 Å [7]. Следовательно, в проведенных нами FC–CCSD(T) расчетах стоило бы ожидать сопоставимой погрешности при использовании крупных базисов.

Погрешности рассчитанных длин одинарной связи для этана относительно экспериментальных данных [6] приведены на рис. 1.

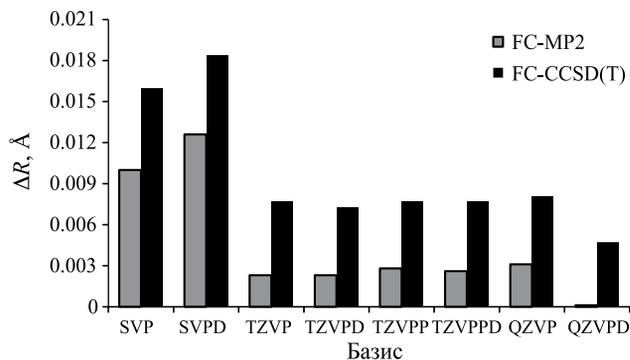
Из приведенных данных видно, что в случае использования FC–CCSD(T):

- даже в пределе к полному базису длина связи действительно завышена;
- при использовании базисов с кратностью  $\zeta$ -расщепления 3 и выше расширение базиса диффузными или поляризационными функциями не приводит к повышению точности;
- расширение двукратно расщепленного базиса диффузными функциями (def2-SVP→def2-SVPD) и увеличение кратности расщепления (def2-SVP→def2-TZVP) значительно изменяет описание длин связей. Это свидетельствует о том, что def2-SVP и def2-SVPD недостаточны для качественного описания.

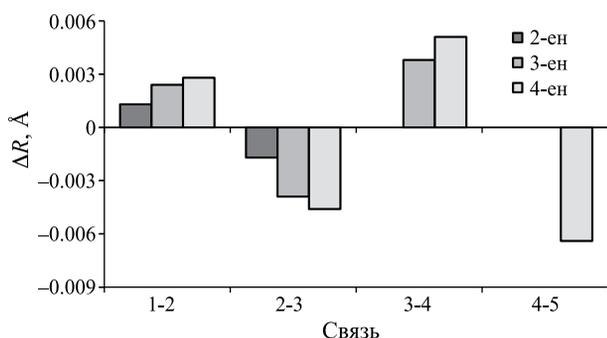
FC–MP2 занижает длину связи по сравнению с FC–CCSD(T), но эта ошибка в значимой степени компенсируется неучетом корреляции остовных электронов, что приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными. Схожая ситуация



**Рис. 1.** Ошибки рассчитанных с помощью FC-MP2 и FC-CCSD(T) длин связей С-С в этане по сравнению с экспериментальной [6].



**Рис. 2.** Ошибки рассчитанных с помощью FC-MP2 и FC-CCSD(T) длин двойной связи С-С в этилене по сравнению с экспериментальной [20].



**Рис. 3.** Ошибки длин связей полиенов, рассчитанных с помощью FC-MP2/def2-TZVP, по сравнению с рассчитанными с помощью AE-CCSD(T)/CBS [8,9].

наблюдается и при описании двойной связи в этилене (см. рис. 2).

Единственным отличием является то, что при описании двойной связи FC-MP2 не занижает её длину по сравнению с экспериментом при использовании крупных базисов (def2-QZVP, например). Схожие результаты по описанию двойной и одинарной С-С связей были получены и для пропилена. В итоге, при использовании FC-MP2 в комбинации с def2-TZVP-базисом длины С-С-связей в простейших объектах описаны с высокой точностью – погрешность составляет всего около 0.002 Å. Однако, такая точность достигается благодаря компенсации ошибок, которая может нарушиться при рассмотрении более крупных объектов.

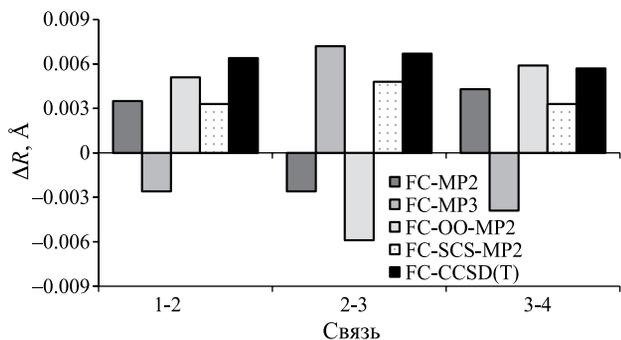
**Стандартный вариант метода MP2. Описание эффекта сопряжения связей.** Для того, чтобы понять способен ли стандартный вариант метода MP2 описывать эффект сопряжения связей с высокой точностью, были проведены расчеты для молекул бутадиена-1,3, гексатриена-1,3,5 и окта-тертаена-1,3,5,7 (далее 2-ен, 3-ен и 4-ен соответственно). Выбор этих объектов обусловлен тем, что

для них имеются достоверные данные о положении минимума ППЭ [8,9]. Поскольку для 4-ена не имеется экспериментальных данных за исключением данных PCA [15], которые как описано выше не соответствуют минимуму ППЭ, в качестве эталона сравнения длин связей были выбраны результаты расчетов CCSD(T) с поправками на полный базис и на учет корреляции остовных электронов (далее AE-CCSD(T)/CBS, где AE-All Electrons указывает на учет корреляции всех электронов) [8,9]. Заметим, что результаты таких расчетов для 2-ена и 3-ена хорошо согласуются с экспериментальными данными. Ошибки длин связей рассчитанных с помощью FC-MP2/def2-TZVP представлены на рис. 3.

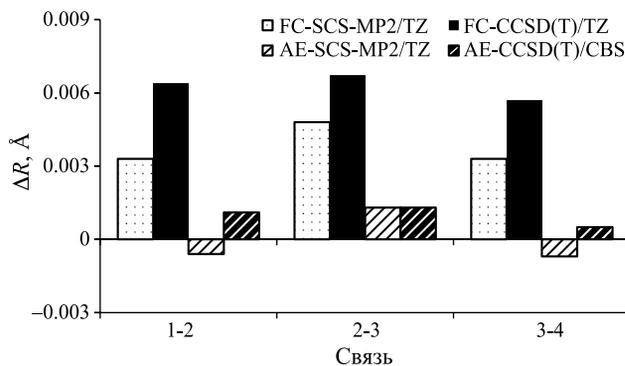
Видно, что с увеличением длины сопряжения ошибки растут, а наибольшие отклонения соответствуют центральным связям. Несмотря на то, что ошибки в описании длин отдельных связей не превышают по модулю порогового значения 0.01 Å, знак ошибок для двойных и одинарных связей различен – т.е. ошибка в ВЛА превышает ошибку в длинах связей и 0.01 Å в случае 4-ена. Эти факторы и тенденция ухудшения описания при росте длины цепи сопряжения делают стандартный вариант метода MP2 непригодным для описания более крупных объектов.

**Расширения метода MP2.** Для решения выявленной проблемы нами были рассмотрены методы, являющиеся расширением стандартного варианта метода MP2. А именно:

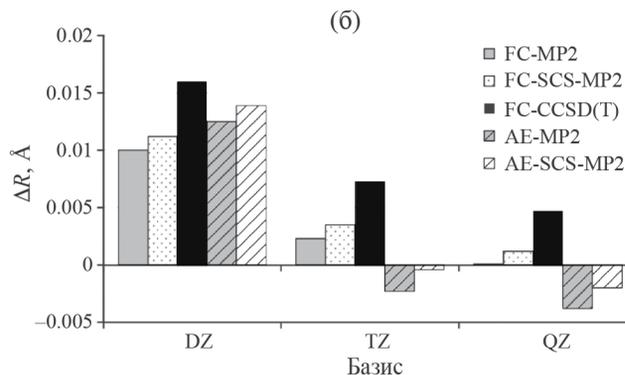
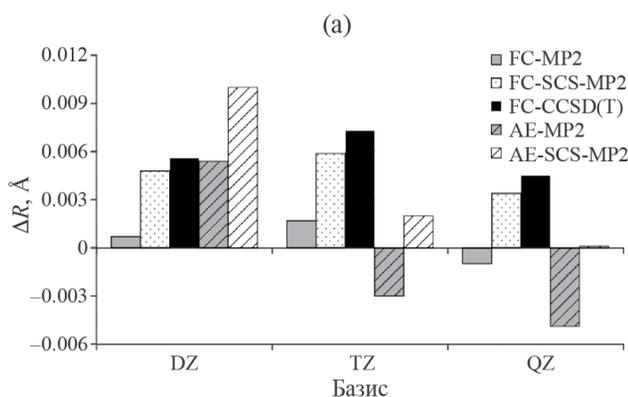
- MP3, учитывающий поправку в энергии электронной корреляции более высокого порядка;
- MP2 с орбитальной оптимизацией (ОО-MP2), которая в некоторых случаях способствует улучшению описания молекул со сложной электронной структурой [22];
- SCS-MP2, в котором происходит учет различия “триплетных” и “синглетных” возбуждений [23] благодаря введению поправочных



**Рис. 4.** Ошибки длин связей в гексатриене-1,3,5, рассчитанных с помощью разных подходов в приближении замороженного остова, по сравнению с полуэкспериментальными данными [8].



**Рис. 5.** Ошибки длин связей в гексатриене-1,3,5, рассчитанных с помощью разных подходов с и без использования приближения замороженного остова, по сравнению с полуэкспериментальными данными [8].



**Рис. 6.** Ошибки длин C-C-связей в этане (а) и этилене (б), рассчитанных с помощью разных подходов, по сравнению с экспериментальными [6, 20].

коэффициентов [24], и который согласно литературным данным улучшает описание BLA [16].

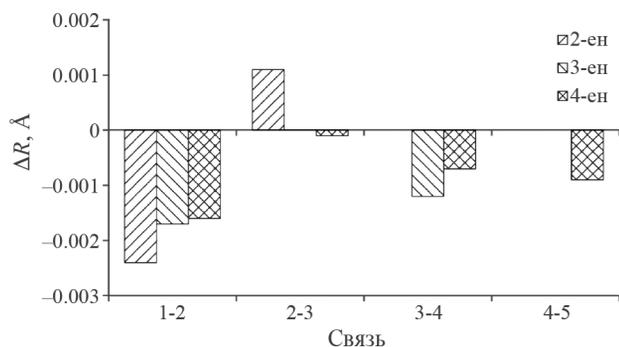
Иные расширения не были рассмотрены по причине их высокой вычислительной стоимости, которая может ограничить применимость этих подходов для описания крупных объектов.

Для рассмотрения точности пречисленных подходов были проведены FC расчеты с использованием атомного базиса def2-TZVP для 3-ена, в котором ошибки MP2 уже достаточно велики. Также был проведен расчет FC-CCSD(T) для определения того, какой максимальной точности стоило бы ожидать при использовании этих подходов. На рис. 4 приведены ошибки рассчитанных длин связей по сравнению с полуэкспериментальными данным [8].

Видно, что ни учет поправки более высокого порядка (MP3) ни орбитальная оптимизация (OO-MP2) не исправляют проблему несогласованного описания длин одинарной и двойной связей. Но при использовании SCS-MP2 все связи удлинены

по сравнению с экспериментом как и в CCSD(T). Это свидетельствует о том, что при использовании SCS варианта MP2 ошибка теории возмущений по сравнению с CCSD(T) меньше, чем в стандартном варианте, и не компенсируется ошибкой вызванной неучетом корреляции остовных орбиталей. Учет корреляции всех электронов (AE) и необходимая для этого замена базиса на cc-pwCVTZ в SCS-MP2 повышает точность до уровня, сопоставимого с точностью AE-CCSD(T)/CBS [8] (см. рис. 5).

**Применимость AE-SCS-MP2.** Для того, чтобы понять, является ли улучшение описания геометрии 3-ена следствием улучшения общего качества описания или же некоторой компенсацией ошибок, был проведен ряд дополнительных расчетов с использованием этого подхода. В расчетах с замороженным остовом использовались базисы семейства def2 без дополнительных диффузных и поляризационных функций. В AE расчетах были использованы базисы семейства cc-pwCVnZ



**Рис. 7.** Ошибки длин связей полиенов, рассчитанных с помощью AE-SCS-MP2/cc-pwCVTZ, по сравнению с рассчитанными с помощью AE-CCSD(T)/CBS [8,9].

по аналогии с тем, как были проведены подобные расчеты в литературе [8,9].

В первую очередь были рассмотрены простейшие объекты – этан и этилен.

Ошибки длин связи в расчетах с использованием разных методов в различных базисах приведены на рис. 6. В первую очередь можно заметить, что для обоих объектов в любых базисах SCS-MP2 переоценивает длину связей по сравнению со стандартным MP2. При этом полученные с помощью FC-SCS-MP2 результаты действительно ближе к результатам FC-CCSD(T) по сравнению с результатами FC-MP2. Это свидетельствует в пользу применимости SCS-MP2.

При учете корреляции остовных электронов (AE против FC), если использовать базисы с кратностью  $\zeta$ -расщепления 3 и выше, длины связей сокращаются. При этом величина, на которую связи сокращаются, слабо отличается в случае стандартного и SCS вариантов MP2. Это указывает на то, что эффект этой корреляции на геометрию молекулы слабо подвержен использованию поправочных коэффициентов в SCS-MP2. Также это подтверждает необходимость использования базисов с кратностью  $\zeta$ -расщепления 3 и выше.

В итоге, по сравнению с FC-MP2/def2-TZVP использование AE-SCS-MP2/cc-pwCVTZ улучшает качество описания длины двойной связи, но сохраняет такую же ошибку в описании одинарной. Если бы SCS-MP2 описывал эффект сопряжения связей также как и стандартный MP2, то следовало бы ожидать, что переход от FC-MP2 к AE-SCS-MP2 при рассмотрении 3-ена привел бы к укорачиванию двойных связей и к сохранению ошибки в описании длины одинарной связи (2–3). Первое действительно происходит, но длина одинарной связи в 3-ене увеличивается. Это указывает на то, что эффект сопряжения связей описан иначе.

Для того, чтобы понять, корректно ли описывается сопряжение при увеличении длины углеродной цепи, были проведены расчеты AE-SCS-MP2/cc-pwCVTZ для 2-ена, 3-ена и 4-ена. Ошибки длин связи относительно результатов AE-CCSD(T) в пределе к полному базису представлены на рис. 7.

В отличие от FC-MP2/def2-TZVP (см. рис. 3) ошибки в длинах связей и в BVA уменьшаются при росте длины сопряженной системы связей. Итоговые погрешности длин связей и BVA в больших системах (3-ен и 4-ен) значительно меньше, чем в случае использования FC-MP2/def2-TZVP.

В итоге, использование SCS подхода в комбинации с учетом корреляции остовных электронов позволяет решить выявленные проблемы стандартного FC-MP2 и позволяет повысить качество описания длин связей и эффекта их сопряжения, в частности. Ошибка описания длин C–C- связей не превышает 0.003 Å.

*Применимость численно-упрощенных вариантов AE SCS-MP2.* Использование SCS подхода не приводит к увеличению вычислительной стоимости MP2. Однако, для учета корреляции остовных электронов необходимо использовать cc-pwCVnZ атомные базисы, размерность которых выше, чем стандартных cc-pVnZ или def2. Это приводит к достаточно значимому увеличению требований по памяти и времени расчета. По этой причине кажется привлекательным использовать некоторые численные приближения, которые бы упростили задачу без внесения значимой ошибки.

Одним из таких приближений является RIJCOSX [25], которое ускоряет и процедуру SCF в методе Хартри-Фока и процедуру CP-SCF необходимую для расчета градиента в MP2.

Вторым приближением является DLPNO подход [26], который в MP2 позволяет достаточно сильно снизить и время расчета, и количество требуемой памяти при рассмотрении крупных объектов.

Для того, чтобы проверить действительно ли использование этих приближений не вносит значимой ошибки при описании полиенов, были проведены и сопоставлены результаты расчетов для 3-ена, 4-ена и 10-ена. Разности длин связей 10-ена, полученные с и без использования этих приближений, приведены на рис. 8. Аналогичные разности для 3-ена и 4-ена не превышают по модулю 0.0003 Å.

Из рис. 8 видно, что погрешности описания длин связей увеличиваются при движении к центру молекулы, но ошибка не превышает 0.001 Å. Возможно для более крупных молекул следовало бы ожидать еще больших погрешностей, но количество двойных связей в каротиноидах обычно не превышает 11, а крайние из них зачастую не находятся в сопряжении с остальными. Таким образом, при использовании этих приближений

при описании таких каротиноидов не стоит ожидать дополнительных погрешностей выше  $0.001 \text{ \AA}$ , т.е. данные приближения не снижают точности используемого метода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была рассмотрена точность различных подходов для поиска минимума ППЭ основного состояния полиенов с целью дальнейшего их применения для описания каротиноидов. Было показано, что стандартный вариант MP2 при использовании базиса среднего размера (def2-TZVP) способен с достаточно высокой точностью описывать длины одинарной и двойной связей в простейших объектах. Однако это достигается за счет компенсации ошибки теории возмущений и ошибки, вызванной неучетом корреляции основных электронов. Показано, что эта компенсация ошибок нарушается при рассмотрении систем с сопряженными связями, что приводит к некорректному описанию их длин.

При рассмотрении расширенных вариантов метода MP2 было показано, что SCS-MP2 в лучшей степени описывает влияние корреляции валентных электронов на длину связи, но из-за этого указанная выше компенсация ошибок нарушается и для качественного описания необходимо проводить учет корреляции всех электронов, включая основные, и использовать специально предназначенные для этого базисные наборы. Использование численных приближений RIJCOSX и DLPNO позволяет снизить численную стоимость расчета, не внося значимых дополнительных погрешностей в рассчитанные длины связей.

В итоге для поиска геометрии минимума ППЭ основного состояния крупных систем с сопряженными связями и каротиноидов, в частности, предложено использовать метод SCS-MP2 с учетом корреляции всех электронов, с приближениями RIJCOSX и DLPNO, и атомный базис cc-pwCVTZ. На основе проведенных расчетов погрешность в описании длин связей C—C оценена в величину не более чем  $0.003 \text{ \AA}$ .

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, госбюджетная тема 121031300176-3.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank H.A., Cogdell R.J. // *Photochem Photobiol.* 1996. V. 63. P. 257. <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1996.tb03022.x>
2. Ruban A.V. // *Plant Physiol.* 2016. V. 170. P. 1903. <https://doi.org/10.1104/pp.15.01935>
3. Wehling A., Walla P.J. // *Photosynth Res.* 2006. V. 90. P. 101. <https://doi.org/10.1007/s11120-006-9088-2>
4. Kozlov M.I., Poddubnyy V.V. // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V.124. P. 5780. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02511>
5. Khokhlov D., Belov A. // *J. Phys. Chem. A.* 2022. V.126. P. 4376. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c02485>
6. Harmony M.D. // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. P. 7522. <https://doi.org/10.1063/1.459380>
7. Puzzarini C., Taylor P.R. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. P. 54315. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1830437>
8. Craig N.C., Demaison J., Groner P., et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2015. V. 119. P. 195. <http://dx.doi.org/10.1021/jp510237h>
9. Feller D., Craig N.C. // *Ibid.* 2009. V. 113. P. 1601. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8095709>
10. Barborini M., Guidoni L. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 508. <https://doi.org/10.1021/ct501157f>
11. Kupka T., Buczek A., Broda M.A., et al. // *J. Mol. Model.* 2016. V. 22. P. 101. <http://dx.doi.org/10.1007/s00894-016-2969-1>
12. Djebaili A., Labidi N.S. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. V. 16. P. 437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2011.09.009>
13. Salzner U., Aydin A. // *J. Chem. Theory Comput.* 2011. V. 7. P. 2568. <http://dx.doi.org/10.1021/ct2003447>
14. Donohoo-Vallett P.J., Bragg A.E. // *J. Phys. Chem. B.* 2015. V. 119. P. 3583. <http://dx.doi.org/10.1021/jp512693e>
15. Baughman R.H., Kohler B.E., Levy I.J., Spangler C. // *Synth Met.* 1985. V. 11. P. 37. [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(85\)90172-9](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(85)90172-9)
16. Wykes M., Su N.Q., Xu X., et al. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 832. <http://dx.doi.org/10.1021/ct500986b>

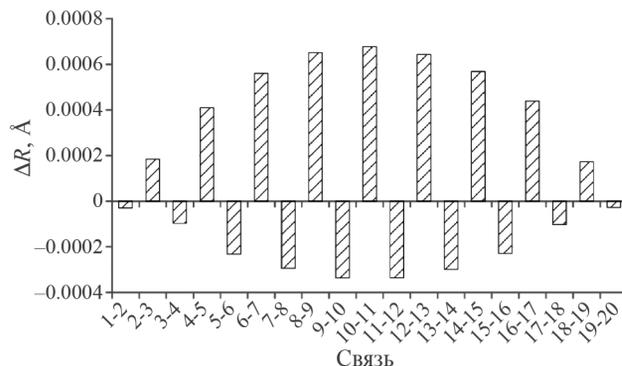


Рис. 8. Разности длин связей 10-ена, полученные с и без использования приближений RIJCOSX и DLPNO.

17. *Jacquemin D., Adamo C.* // *Ibid.* 2011. V. 7. P. 369. <http://dx.doi.org/10.1021/ct1006532>
18. *Neese F.* // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2. P. 73. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.81>
19. *Neese F.* // *Ibid.* 2022. V. 12. <http://dx.doi.org/10.1002/wcms.1606>
20. *Berry R.J., Harmony M.D.* // *Struct. Chem.* 1990. V.1. P. 49. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00675784>
21. *Vogt N., Vogt J.* *Structure Data of Free Polyatomic Molecules.* 1st ed. Cham, Switzerland: Springer Nature; 2020. <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-030-29430-4>
22. *Neese F., Schwabe T., Kossmann S., et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2009. V. 5. P. 3060. <http://dx.doi.org/10.1021/ct9003299>
23. *Fink R.F.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. P. 184101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4966689>
24. *Fink R.F.* // *Ibid.* 2010. V. 133. P. 174113. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3503041>
25. *Neese F., Wennmohs F., Hansen A., Becker U.* // *Chem Phys.* 2009. V. 356. P. 98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.10.036>
26. *Pinski P., Riplinger C., Valeev E.F., Neese F.* // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 143. P. 034108. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4926879>