

## Суперкомпьютерные дни в России – 2024

---

Высокопроизводительная реализация релятивистского метода связанных кластеров для моделирования электронных состояний и свойств атомов, молекул и материалов

**А. В. Олейниченко**

А. С. Румянцев, А. В. Зайцевский, Э. Элиав

НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, Отдел квантовой физики и химии  
Московский физико-технический институт

*oleynichenko\_av@pnpi.nrcki.ru*

*<http://qchem.pnpi.spb.ru>*

Суперкомпьютерные дни в России – 2024

# Задачи релятивистской квантовой химии

- спектроскопия **актинидов и сверхтяжелых** элементов (в т.ч. в соединениях)
- **рабочие среды для лазеров**; источники света; хромофоры, люминофоры
- поиски  $\mathcal{P}, \mathcal{T}$ -нечетных фундаментальных взаимодействий  
⇒ физика за пределами Стандартной модели
- термодинамические, физические и химические **свойства соединений актинидов**
- эффекты тонкой структуры в спектрах легких соединений; запрещенные по спину переходы
- Периодический закон / химия для наиболее тяжелых элементов
- оптические и магнитные свойства материалов на основе соединений  $f$ -элементов
- лазерная сборка **холодных молекул** и прямое лазерное охлаждение
- **высокоточные потенциалы для молекулярной динамики**
- ...

планирование/интерпретация/понимание экспериментов затруднены или невозможны  
без теоретического моделирования!

- Электронный гамильтониан  $N$ -электронной системы:

$$\hat{H}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N \text{ эл-в}} \Delta_i + \sum_{i=1}^{N \text{ эл-в}} \sum_{\alpha=1}^K \text{ядер} \left( -\frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|} + \hat{U}_\alpha(i) \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

$$\hat{U}_\alpha(i) = \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

оператор псевдопотенциала – учитывает релятивистские эффекты  
межэлектронное взаимодействие (кулоновское)

$\mathbf{r}_i$   
 $\mathbf{R}_\alpha$   
 $Z_\alpha$

координаты электронов  
координаты ядер  
заряды ядер (или атомных остовов)

- Электронное уравнение Шредингера (или его релятивистский аналог):

$$\hat{H}_e |\psi_n\rangle = E_n |\psi_n\rangle$$

↓ ↓ ↓

$$\{\psi_1, E_1\}, \quad \{\psi_2, E_2\}, \quad \{\psi_3, E_3\}, \quad \dots$$

# Моделирование электронной структуры

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$$

релятивистский  
гамильтониан

- ▶ скалярно-релятивистские эффекты
- ▶ спин-орбитальное взаимодействие
- ▶ гамильтониан Дирака-Кулона (Брейта)
- ▶ обобщённые псевдопотенциалы
- ▶ эффекты КЭД

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

энергетические уровни

- ▶ общая картина состояний
- ▶ потенциальные поверхности
- ▶ спектроскопические постоянные  $T_e, r_e, \omega_e, \dots$
- ▶ энергия диссоциации  $D_e$
- ▶ потенциал ионизации
- ▶ колебательно-вращательные уровни

$$\langle \psi_n | \hat{A} | \psi_m \rangle$$

матричные элементы

- ▶ вероятности переходов  $\sim |\langle \psi_n | \hat{d} | \psi_m \rangle|^2$
- ▶ времена жизни  $\tau$  возбужденных состояний
- ▶ сверхтонкая структура
- ▶ мультипольные моменты
- ▶ поляризуемость
- ▶ матричные элементы  $P$ - и  $T, P$ -нечётных операторов

наиболее эффективный метод решения уравнения Шрёдингера – метод связанных кластеров

# Кратко о методе связанных кластеров

- Релятивистский гамильтониан многоэлектронной системы:

$$H = \sum_{pq} h_{pq} \{a_p^\dagger a_q\} + \frac{1}{4} \sum_{pqrs} V_{pqrs} \{a_p^\dagger a_q^\dagger a_s a_r\}$$

$N$  – число базисных функций (размер задачи)

$h_{pq}$  – одночастичные интегралы, массив  $N \times N$

$V_{pqrs}$  – двухчастичные интегралы, массив  $N \times N \times N \times N$

$a_p^\dagger, a_p$  – операторы вторичного квантования

- Задача – поиск параметров  $t$  волнового оператора  $\Omega$ :

$$\Omega = \exp(T) \quad T = \sum_{pq\dots rs\dots} t_{pq\dots rs\dots} \{a_p^\dagger a_q^\dagger \dots a_s a_r\}$$

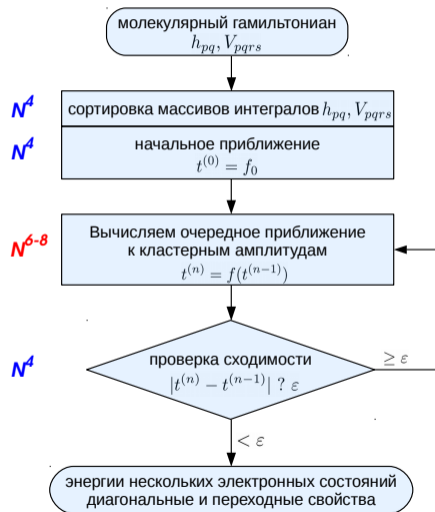
$T$  – кластерный оператор

$t_{pq\dots rs\dots}$  – кластерные амплитуды

Волновой оператор  $\Omega$  связан с волновой функцией системы

- Обеспечивает регулируемую и очень высокую точность моделирования
- Асимптотическая сложность:
  - временная – минимум  $O(N^6)$
  - пространственная – минимум  $O(N^4)$
- Релятивистские расчеты = комплексная арифметика и низкая симметрия!

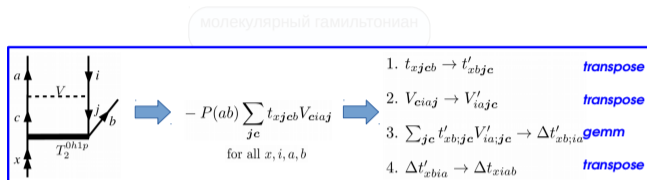
# Метод связанных кластеров: блок-схема



# Метод связанных кластеров: алгоритмы



# Метод связанных кластеров: алгоритмы



энергии нескольких электронных состояний  
 диагональные и переходные свойства

Подробнее о подходе transpose-transpose-gemm-transpose см: D. A. Matthews, SIAM J. Sci. Comput. 40, C1 (2018)



# Реализация релятивистского метода связанных кластеров: пакет программ EXP-T

В Отделе квантовой физики и химии ПИЯФ разработан  
уникальный программный комплекс EXP-T:

- позволяет моделировать атомы, молекулы, примеси в твёрдом теле
- крамерс-неограниченный релятивистский метод связанных кластеров
- для открытых оболочек: MR-CC в пространстве Фока
- модели CCSD, CCSD(T), **CCSDT-1,2,3, CCSDT**
- аналитические матрицы плотности для CCSD и CCSD(T)
- молекулярные интегралы импортируются из программного пакета DIRAC  
гамильтонианы Шрёдингера, Дирака-Кулона(-Гонта)  $DC(G)$ ; псевдопотенциалы, в т.ч. GRPP
- возможность быстрой разработки и реализации новых моделей
- **расчёт свойств**, в т.ч. дипольных моментов переходов → **интенсивности в спектрах**
- параллелизация: OpenMP

A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Eliav, *Commun. Comp. Inf. Sci.* 1331, 375 (2020)

# Пакет программ EXP-T

The screenshot displays the GitHub interface for the repository `aoleynichenko/EXP-T`. At the top, navigation links include Code, Issues, Pull requests, Actions, Projects, Security, and Insights. The repository is currently on the `master` branch, with 2 other branches and 0 tags. A table lists the repository's files and folders, including `docs`, `examples`, `openblas`, `scripts`, `src`, `test`, `CMakeLists.txt`, `LICENSE`, and `README.md`. The `README.md` section is expanded, showing the title **The EXP-T program system** and a description: 'The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.' It also provides the webpage URL `http://qchem.pnpi.spb.ru/expt`. On the right, the 'About' section states: 'The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.' Other statistics shown include 10 stars, 2 watchers, 1 fork, and 58 commits.

File/Folder	Description	Last Modified
docs	direct calculation of properties in the 0h1p and 0h2p sectors	5 months ago
examples	direct calculation of properties in the 0h1p and 0h2p sectors	5 months ago
openblas	testing with ctest + refactoring of CC iterative solution in all sectors	6 months ago
scripts	expt_spectrum.py script	2 months ago
src	expt_spectrum.py script	2 months ago
test	expt_spectrum.py script	2 months ago
CMakeLists.txt	expt_spectrum.py script	2 months ago
LICENSE	Create LICENSE	2 weeks ago
README.md	Update README.md	3 years ago

**README.md**

## The EXP-T program system

The EXP-T program package is designed for high-precision modeling of molecular electronic structure using the relativistic Fock space multireference coupled cluster method (FS-RCC). EXP-T is written from scratch in the C99 programming language and is currently focused on Unix-like systems.

Webpage of the EXP-T project:  
<http://qchem.pnpi.spb.ru/expt>

**Statistics:**  
10 stars, 2 watching, 1 fork, 58 commits

**Releases:** No releases published  
**Packages:** No packages published  
**Languages:** Fortran 48.2%, Assembly 26.0%

<https://github.com/aoleynichenko/EXP-T>  
<http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt>

# Центр обработки данных РК ПИК

НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина



Суммарная производительность в HPLINPACK: 272 Тфлопс

<http://dcrt.npi.nw.ru/ip/ru/main/>

# Параллелизация метода связанных кластеров (OpenMP)

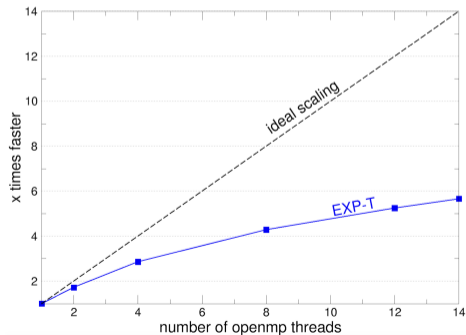
**Задача:** расчёт низколежащих электронных состояний и энергий возбуждения атома свинца

Приближение: Fock-space MR CCSDT, сложность  $O(N^8)$

Размер задачи: 358 спиноров (большая)

CPU: Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2680 v4, 2.40GHz

Intel(R) C Compiler 2021 (-O3 -xHost); Intel(R) Math Kernel Library 2021 (Linux)



# Пример: метод связанных кластеров для задач материаловедения

Возбуждённые состояния ионов  $Ce^{3+}$  и  $Th^{3+}$  в матрице ксенотима  $YPO_4$

- природный ксенотим содержит примеси Th и U
- радиационно стойкий, не метамиктизуется
- уникально широкая запрещенная зона ( $> 8.6$  эВ)
- $YPO_4$  с примесными атомами лантанидов:
  - лазеры, сцинтилляторы, люминофоры ...
  - богатейший экспериментальный материал:  
 $YPO_4:Ce^{3+}$ ,  $YPO_4:Pr^{3+}$ ,  $YPO_4:Nd^{3+}$ ,  $YPO_4:Yb^{3+}$ , ...
  - процессы переноса заряда и энергии между сайтами
- $YPO_4$  с примесными атомами актинидов:
  - иммобилизация высокоактивных отходов
  - ядерные часы на изомерном переходе в  $^{229}Th$   
M. G. Kozlov, A. V. Oleynichenko et al, *Phys. Rev. A*, 109, 042806 (2024)

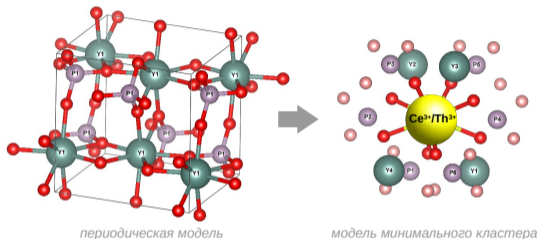


Кристалл ксенотима

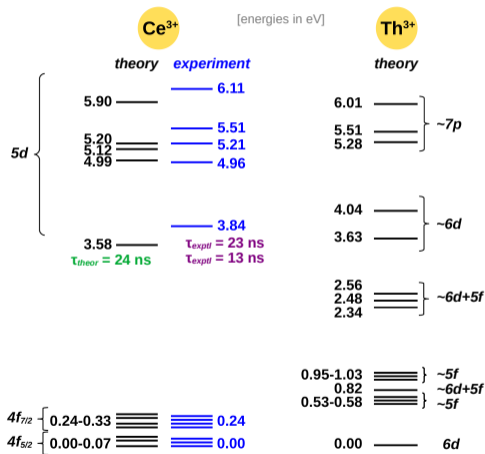
Месторождение Нову-Оризонти, Бразилия

# Пример: метод связанных кластеров для задач материаловедения

Возбуждённые состояния ионов  $Ce^{3+}$  и  $Th^{3+}$  в матрице ксенотима  $YPO_4$



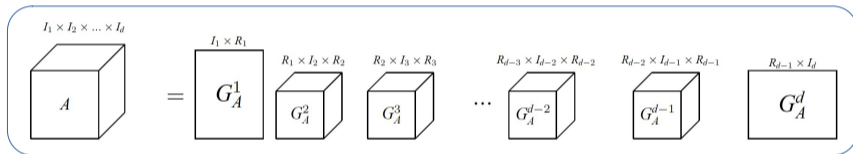
- погрешность порядка 0.2 – 0.3 эВ
- основное состояние  $Th^{3+}$  в кристалле -  $6d^1$
- модель минимального кластера – FS RCCSD
- поправка “на расширение” кластера – TD-DFT
- картина уровней определяется спин-орбитой



A. V. Oleynichenko, Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, V. M. Shakhova, A. Zaitsevskii, A. V. Titov.  
*Phys. Rev. B* 109(12), 125106 (2024)

# Тензорные разложения для снижения вычислительной сложности метода связанных кластеров (А. С. Румянцев)

- все молекулярные интегралы и амплитуды представляются **многомерными массивами** – “тензорами”
- Тензор можно представить в виде **тензорного поезда (tensor train, TT)**:  
[I. V. Oseledets, *SIAM J. Sci. Comput.*, 33, 2295 (2011)]



$$A[i_1, i_2, \dots, i_d] = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_{d-1}}^{R_1, \dots, R_{d-1}} \underbrace{G_1[1, i_1, \alpha_1]}_{\text{TT-core}} \times G_2[\alpha_1, i_2, \alpha_2] \times \dots \times G_d[\alpha_{d-1}, i_d, 1]$$

$$N^d \rightarrow dNR^2$$

- написана новая библиотека на языке **Rust** (свёртки, транспозиции, разреженные массивы...)
- **первая реализация метода CCSD с использованием тензорных поездов**

# Тензорные разложения для снижения вычислительной сложности метода связанных кластеров (А. С. Румянцев)

## Вычисление свёрток тензоров: “поезд–поезд”

$$\begin{array}{c} I_1 \times J_2 \times \dots \times J_d \\ \text{Cube } A \end{array} \times \frac{1}{d} \begin{array}{c} J_1 \times J_2 \times \dots \times J_d \\ \text{Cube } B \end{array} = \dots \begin{array}{c} R_{d-2} \times I_{d-1} \times R_{d-1} \\ \text{Cube } G_A^{d-1} \end{array} \cdot \begin{array}{c} R_{d-1} \times K \\ \text{Matrix } G_A^d \end{array} \cdot \begin{array}{c} K \times R_1 \\ \text{Matrix } G_B^1 \end{array} \begin{array}{c} L_1 \times J_2 \times L_2 \\ \text{Cube } G_B^2 \end{array} \dots$$

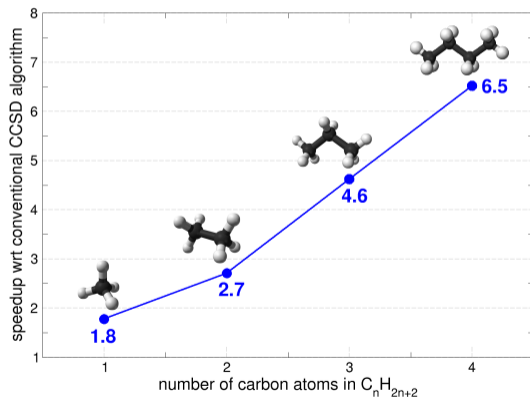
## Вычисление свёрток тензоров: “поезд–матрица”

$$\begin{array}{c} I_1 \times I_2 \times \dots \times I_d \\ \text{Cube } A \end{array} \times_k \begin{array}{c} I_k \times J \\ \text{Matrix } M \end{array} = \dots \begin{array}{c} R_{k-2} \times I_{k-1} \times R_{k-1} \\ \text{Cube } G_A^{k-1} \end{array} \cdot \begin{array}{c} R_{k-1} \times I_k \times R_k \\ \text{Matrix } G_A^k \end{array} \times \frac{1}{2} \begin{array}{c} I_k \times J \\ \text{Matrix } M \end{array} \begin{array}{c} R_k \times I_{k+1} \times R_{k+1} \\ \text{Cube } G_A^{k-1} \end{array} \dots$$



# Тензорные разложения для снижения вычислительной сложности метода связанных кластеров (А. С. Румянцев)

Ускорение при переходе от “классического” алгоритма к тензорным разложениям на примере молекул углеводородов



выражаю огромную благодарность

Ю. В. Ломачуку  
Д. А. Мальцеву  
Л. В. Скрипникову  
А. В. Титову

грантам Российского научного фонда

РНФ 24-73-00076 (2023–2025)  
РНФ 20-13-00225(П) (2020–2024)  
РНФ 19-72-10019(П) (2019–2024)

**буду рад ответить на Ваши вопросы**

дополнительные слайды

# Список литературы: обобщённые релятивистские псевдопотенциалы

[1] Generalized relativistic effective core potential: Gaussian expansions of potentials and pseudospinors for atoms Hg through Rn

N. S. Mosyagin, A. V. Titov, Z. Latajka  
*Int. J. Quantum Chem.* 63, 1107 (1997)

[2] Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds

A. V. Titov, N. S. Mosyagin  
*Int. J. Quantum Chem.* 71, 359 (1999)

[3] Accounting for the Breit interaction in relativistic effective core potential calculations of actinides

A. N. Petrov, N. S. Mosyagin, A. V. Titov, I. I. Tupitsyn  
*J. Phys. B* 37, 4621 (2004)

[4] Generalized relativistic effective core potentials for superheavy elements

N. S. Mosyagin, A. V. Zaitsevskii, A. V. Titov  
*Int. J. Quantum Chem.* e26076 (2019)

[5] Generalized relativistic small-core pseudopotentials accounting for quantum electrodynamic effects: Construction and pilot applications

A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, E. Eliav  
*Int. J. Quantum Chem.* e27077 (2022)

[6] LIBGRPP: a library for the evaluation of molecular integrals of the generalized relativistic pseudopotential operator over Gaussian functions

A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, E. Eliav, A. V. Titov  
*Comput. Phys. Commun.* 251, 107 (2022)

# Список литературы: релятивистский метод связанных кластеров

[1] Padé extrapolated effective Hamiltonians in the Fock space relativistic coupled cluster method

A. Zaitsevskii, E. Eliav.

*Int. J. Quantum Chem.*, 118(23), e25772 (2018)

[2] Generalized relativistic small-core pseudopotentials accounting for quantum electrodynamic effects: Construction and pilot applications

A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, E. Eliav

*Int. J. Quantum Chem.*, e27077 (2022)

[3] Electronic transition dipole moments in relativistic coupled-cluster theory: the finite-field method

A. V. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, A. V. Kudrin, A. V. Oleinichenko, E. Eliav, A. V. Stolyarov

*Opt. Spectrosc.* 124(4), 451 (2018)

[4] Relativistic Fock space coupled cluster method for many-electron systems: non-perturbative account for connected triple excitations

A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L. V. Skripnikov, E. Eliav

*Symmetry*, 12(7) (2020)

[5] Relativistic Fock space coupled-cluster study of bismuth electronic structure to extract the Bi nuclear quadrupole moment

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh

*Phys. Rev. C*, 104, 034316, (2021)

[6] Relativistic Fock-space coupled cluster method: Theory and recent applications

E. Eliav, A. Borschevsky, A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, U. Kaldor

*Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier (2022)

# Список литературы: некоторые приложения

[1] The branching ratio of intercombination  $A^1\Sigma^+ \sim b^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+ / X^1\Sigma^+$  transitions in the RbCs molecule: measurements and calculations

V. Krumins, A. Kruzins, M. Tamanis, R. Ferber, A. Pashov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 256, 107291 (2020)

[2] Diagonal and off-diagonal hyperfine structure matrix elements in KCs within the relativistic Fock space coupled cluster theory

A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. Eliav, V. M. Shabaev  
*Chem. Phys. Lett.* 756, 137825 (2020)

[3] Ab initio study and assignment of electronic states in molecular RaCl

T. A. Isaev, A. V. Zaitsevskii, A. Oleynichenko, E. Eliav, A. A. Breier, T. F. Giesen, R. F. Garcia Ruiz, R. Berger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 269, 107649 (2021)

[4] Ab initio relativistic treatment of the  $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ ,  $a'^3\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$  and  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  systems of the CO molecule

N. S. Mosyagin, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, A. V. Kudrin, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov  
*J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 263, 107532 (2021)

[5] Fourier-transform spectroscopy and relativistic electronic structure calculation on the  $c^3\Sigma^+$  state of KCs

A. Kruzins, V. Krumins, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 276, 107902 (2021)

[6] The  $a^3\Sigma^+$  state of KCs revisited: hyperfine structure analysis and potential refinement

V. Krumins, M. Tamanis, R. Ferber, A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. Zaitsevskii, E. A. Pazyuk, A. V. Stolyarov, A. Pashov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 283, 108124 (2022)

# Список литературы: некоторые приложения

[7] Relativistic Fock space coupled-cluster study of bismuth electronic structure to extract the Bi nuclear quadrupole moment

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. V. Zaitsevskii, D. E. Maison, A. E. Barzakh  
*Phys. Rev. C* 104(3), 034316 (2021)

[8] Laser-coolable  $\text{AcOH}^+$  ion for  $\mathcal{CP}$ -violation searches

A. V. Oleynichenko, L. V. Skripnikov, A. V. Zaitsevskii, V. V. Flambaum  
*Phys. Rev. A*, 105(2), 022825 (2022)

[9] Theoretical molecular spectroscopy of actinide compounds: The ThO molecule

A. Zaitsevskii, A. V. Oleynichenko, E. Eliav  
*Mol. Phys.* e2236246 (2023)

[10] Ab initio study of electronic states and radiative properties of the AcF molecule

L. V. Skripnikov, A. V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N. S. Mosyagin, M. Athanasakis-Kaklamanakis, M. Au, G. Neyens  
*J. Chem. Phys.* 159, 124301 (2023)

[11] Compound-tunable embedding potential method to model local electronic excitations on  $f$ -element ions in solids: Pilot relativistic coupled cluster study of Ce and Th impurities in yttrium orthophosphate,  $\text{YPO}_4$

A. V. Oleynichenko, Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, V. M. Shakhova, A. Zaitsevskii, A. V. Titov  
arXiv:2310.09240 [cond-mat.mtrl-sci] (2023)

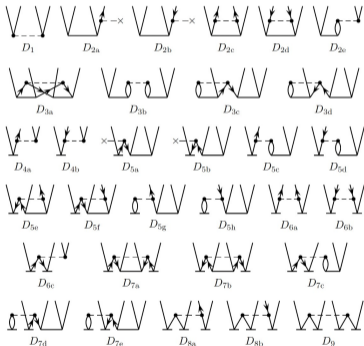
[12] Optical cycling in charged complexes with Ra–N bonds

T. Isaev, A. V. Oleynichenko, D. A. Makinskii, A. Zaitsevskii  
arXiv:2312.02732 [physics.atom-ph] (2023)

# Метод связанных кластеров для основного состояния (single-reference)

Пример: амплитудные уравнения для основного электронного состояния, модель CCSD

diagrammatic form



algebraic form

$$\begin{aligned}
 & \langle ab||ij \rangle + \hat{P}(ab) \sum_c f_{bc} t_{ij}^{ac} - \hat{P}(ij) \sum_k f_{kj} t_{ik}^{ab} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_{ij}^{cd} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ij|ab) \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_{ik}^{ac} \\
 & + \frac{1}{4} \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_{ij}^{cd} t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ij) \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{jl}^{db} \\
 & - \frac{1}{2} \hat{P}(ij) \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{dc} t_{lj}^{ab} - \frac{1}{2} \hat{P}(ab) \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_{ik}^{ac} t_{jl}^{db} \\
 & + \hat{P}(ij) \sum_c \langle ab||cj \rangle t_i^c - \hat{P}(ab) \sum_k \langle kb||ij \rangle t_k^a - \hat{P}(ij) \sum_{kc} f_{kc} t_i^{ca} t_{kj}^{ab} \\
 & - \hat{P}(ab) \sum_{kc} f_{kc} t_k^{ca} t_{ij}^{ab} + \hat{P}(ij|ab) \sum_{kcd} \langle ak||cd \rangle t_i^c t_{kj}^{db} \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{klc} \langle kl||ic \rangle t_k^a t_{lj}^{cb} - \frac{1}{2} \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_k^a t_{ij}^{cd} \\
 & + \frac{1}{2} \hat{P}(ij) \sum_{kle} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_{kl}^{ab} + \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle ka||cd \rangle t_i^c t_{kj}^{db} \\
 & - \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||ci \rangle t_k^c t_{ij}^{ab} + \sum_{cd} \langle ab||cd \rangle t_i^c t_j^d + \sum_{kl} \langle kl||ij \rangle t_k^a t_l^b \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{kc} \langle kb||cj \rangle t_i^c t_k^a + \frac{1}{2} \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_{kl}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} \\
 & - \hat{P}(ij|ab) \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_k^a t_{lj}^{db} - \hat{P}(ij) \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} \\
 & - \hat{P}(ab) \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_k^a t_l^b t_{ij}^{cd} + \hat{P}(ab) \sum_{kcd} \langle kb||cd \rangle t_i^c t_k^a t_j^d \\
 & + \hat{P}(ij) \sum_{klc} \langle kl||cj \rangle t_i^c t_k^a t_l^b + \sum_{kled} \langle kl||cd \rangle t_i^c t_j^d t_k^a t_l^b
 \end{aligned}$$



DIIS

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{x}}^n &: \{\tilde{\mathbf{x}}_0, \tilde{\mathbf{x}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{x}}_n\}, \\ \mathbf{V}^n &: \{\mathbf{V}(\tilde{\mathbf{x}}_0), \mathbf{V}(\tilde{\mathbf{x}}_1), \dots, \mathbf{V}(\tilde{\mathbf{x}}_n)\} \end{aligned} \Rightarrow$$

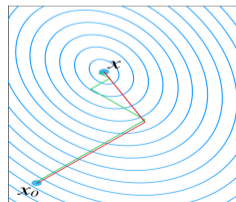
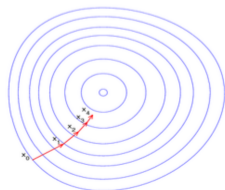
CROP

$$\begin{aligned} \mathbf{x}^n &: \{\mathbf{x}_0, \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n\}, \\ \mathbf{r}^n &: \{\mathbf{r}(\mathbf{x}_0), \mathbf{r}(\mathbf{x}_1), \dots, \mathbf{r}(\mathbf{x}_n)\} \end{aligned}$$

$$\tilde{\mathbf{x}}_{n+1} = \mathbf{x}_n + \mathbf{r}(\mathbf{x}_n)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_n &= \sum_{i=0}^n c_i \tilde{\mathbf{x}}_i \\ \mathbf{r}(\mathbf{x}_n) &= \sum_{i=0}^n c_i \mathbf{V}(\tilde{\mathbf{x}}_i) \end{aligned} \Rightarrow$$

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_{n+1} &= \sum_{i=0}^n c_i \mathbf{x}_i + c_{n+1} \tilde{\mathbf{x}}_{n+1}, \\ \mathbf{r}(\mathbf{x}_{n+1}) &= \sum_{i=0}^n c_i \mathbf{r}(\mathbf{x}_i) + c_{n+1} \mathbf{V}(\tilde{\mathbf{x}}_{n+1}) \end{aligned}$$



# From DIIS to CROP. Applications

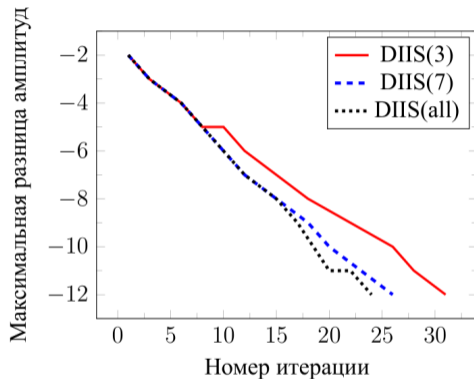
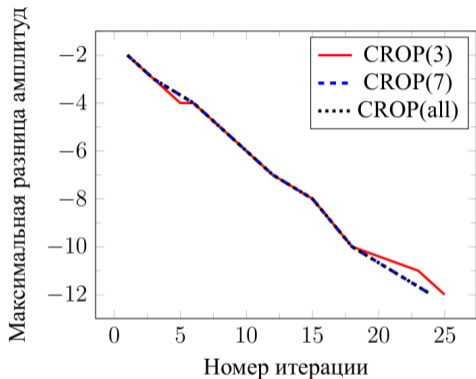


Рис.: Сходимость CCSDT с CROP и DIIS для  $H_2O$  (логарифмический масштаб по оси  $y$ ), aug-cc-pVDZ.

# Гамильтониан: оператор релятивистского псевдопотенциала (RPP)

- выбрасываем самые внутренние остовные электроны (тяжёлого) атома
- моделируем действие на оставшиеся электроны некоторым потенциалом  $\hat{U}$  (с учетом принципа Паули)
- оставшиеся электроны описываем одно- или двухкомпонентным уравнением Шрёдингера:

$$\hat{H}^{RPP} = \sum_i \left( -\frac{\Delta_i}{2} + \sum_{\alpha} \left( -\frac{z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \hat{U}_{\alpha}(i) \right) \right) + \sum_{i>j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

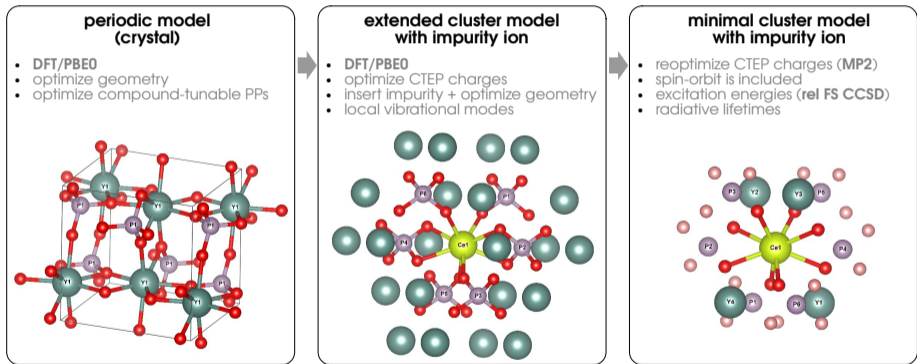
$i, j$  – суммирование по электронам

$\alpha$  – суммирование по ядрам в молекуле

$z_{\alpha}$  – эффективный заряд внутреннего остова атома  $\alpha$ ,  $z_{\alpha} = Z_{\alpha} - N_{\text{внутр. остовных эл-в}}$

- при построении потенциала  $\hat{U}$  могут быть учтены:
  - скалярно-релятивистские эффекты
  - спин-орбитальное взаимодействие
  - брейтовское взаимодействие электронов
  - конечные размеры ядра (модель Ферми)
  - КЭД-поправки QEDMOD (собственная энергия + поляризация вакуума)
- Наиболее точная версия метода – обобщённый псевдопотенциал (generalized RPP = GRPP)

# Модель минимального кластера для описания примесного центра в кристалле



CTEP = Compound-Tunable Effective Potential

A. V. Oleynichenko, Y. V. Lomachuk, D. A. Maltsev, N. S. Mosyagin, V. M. Shakhova, A. Zaitsevskii, A. V. Titov.  
*Phys. Rev. B* 109(12), 125106 (2024)