01

Релятивистские, квантово-электродинамические и электрон-корреляционные поправки к межатомному потенциалу радикала CN

© А.М. Рыжков[1,2], Д.П. Усов[1], И.М. Савельев[1], А.В. Столяров[3], Ю.С. Кожедуб[1], И.И. Тупицын[1], В.М. Шабаев[1,2]

[1] Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
[2] Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова национального исследовательского центра „Курчатовский институт“, Гатчина, Ленинградская обл., Россия
[3] Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: st054892@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 06.12.2024 г.
В окончательной редакции 06.12.2024 г.
Принята к публикации 10.12.2024 г.

Односсылочным методом связанных кластеров получена зависимость потенциальной энергии основного состояния молекулы CN ($X^2\Sigma^+$) от межъядерного расстояния. Оценены вклады в электронную энергию, вызванные релятивистским эффектом, включая спин-орбитальное взаимодействие и поправку Гаунта, а также квантово-электродинамическими поправками, реализованными через обобщенную релятивистскую модель псевдопотенциала. Учет этих факторов позволил достичь хорошего согласия между расчетными значениями равновесного расстояния R_e и частоты гармонических колебаний ω_e с экспериментальными данными.

Ключевые слова: релятивистские эффекты, корреляционные поправки к межатомному потенциалу радикала CN.

DOI: 10.61011/OS.2024.12.59803.7426-24

Введение

Химически активная (из-за наличия неспаренного электрона) двухатомная молекула CN легко образуется при высокой температуре в различных аэрономических, космических и лабораторных средах путем столкновительной и радиационной ассоциации атомов углерода и азота как в связанном, так и свободном состояниях. Кроме того, радикал CN образуется в результате фотодиссоциации большинства цианидсодержащих соединений, таких, например, как изомеры молекулы HCN/NCH, которые распространены в различных областях космического пространства. Цианорадикал (CN) является одной из первых молекул, обнаруженных в межзвёздной среде [1], и играет ключевую роль в изучении физико-химических процессов в космосе.

Оптические, инфракрасные и микроволновые спектры с участием основного электронного состояния изотопомеров CN наблюдаются во многих космических объектах, таких как межзвездные облака и кометные комы, а также углеродные звезды и, возможно, в атмосферах экзопланет [2–4]. Наблюдение астрономических спектров CN важно для мониторинга процессов звездообразования и для альтернативного определения температуры микроволнового фонового излучения (реликтового излучения) путем измерений интенсивности нескольких низколежащих линий электронного перехода $X \rightarrow B$. Регистрация и анализ астрономических спектров CN также могут помочь понять процессы нуклеосинтеза и происхождения элементов во Вселенной [5–8].

Кроме того, молекулы CN часто возникают в процессе конвективной термической абляции космических аппаратов в гиперзвуковых воздушных потоках во время их входа в планетарные атмосферы, такие как атмосферы Земли и Титана, а также в наземных лабораторных экспериментах, основанных на использовании мощных ударно-волновых труб. Радикалы CN также образуются в заметном количестве на воздухе при использовании лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии для элементного и изотопического анализа углеродсодержащих органических и неорганических образцов [9].

Хорошо известно, что экспериментальные спектры CN характеризуются наблюдением большого количества как регулярных, так и локальных внутримолекулярных возмущений [10–12], что сильно затрудняет их однозначную интерпретацию на требуемом сейчас спектроскопическом уровне точности [13]. Для моделирования таких «возмущенных» спектров обычно применяют редуцированный метод колебательных каналов [14,15], который требует точного априорного знания диагональных и недиагональных матричных элементов электронного гамильтониана молекулы в виде явных функций

межъядерного расстояния [16]. Очевидно, что этого требования можно принципиально достичь только в рамках неэмпирических квантово-химических расчетов очень высокого уровня. Таким образом, максимально полный учет различного рода электрон-корреляционных и релятивистских эффектов при расчете электронных структурных параметров молекул (прежде всего кривых потенциальной энергии) в широком интервале ее геометрических параметров является актуальной задачей современной теоретической спектроскопии.

Из-за своей высокой практической значимости молекула CN была детально изучена *ab initio* методами квантовой химии во многих работах, подробный список которых представлен, например, в [17]. На сегодняшний день наиболее широко применяемым подходом для расчета молекулы CN является комбинация метода многоконфигурационного самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) и «внутренне сжатой» версии многоссылочного метода конфигурационного взаимодействия (*ic*-MRCI), дополненная поправкой Дэвидсона (*ic*-MRCI+Q) [17–21], или размерносогласованная модификация метода конфигурационного взаимодействия — многоссылочный метод усредненного функционала связанной пары (MR-ACPF) [16]. При этом такие расчеты, как правило, осуществляются с использованием различных двухкомпонентных гамильтонианов, не учитывающих спин-орбитальное взаимодействие. Такой подход принято называть в литературе скалярно-релятивистским приближением. В работах [17,19] авторам удалось достичь очень высокой точности в определении спектроскопических констант, в связи с чем возникает необходимость рассмотрения поправок за рамками используемых приближений.

В работе [22] проводилось исследование применимости односсылочного метода связанных кластеров (SR-CC) для расчета кривой потенциальной энергии (КПЭ) молекулы CN в диапазоне межатомных расстояний $R \leq 1.8$ Å. Авторы рассмотрели влияние трех- (CCSDT) и четырехкратных (CCSDTQ) возбуждений в дополнение к стандартному учету одно- и двукратных возбуждений (CCSD), а также метод полного конфигурационного взаимодействия (FCI) для получения референсных значений энергии. Однако точность расчетов в [22] была ограничена использованием небольших базисных наборов (cc-pVDZ и cc-pVTZ [23]), что препятствовало достижению современных стандартов точности.

В настоящей работе методом SR-CC проведено исследование ряда ключевых поправок, влияющих на КПЭ основного состояния молекулы CN ($X^2\Sigma^+$). Основное внимание уделено учету непертурбативных трехкратных возбуждений (T), релятивистских эффектов, включая спин-орбитальное взаимодействие и поправку Гаунта, а также квантово-электродинамических (КЭД) эффектов. Эти поправки играют важную роль в точном моделировании энергетического профиля молекулы CN.

Для учета релятивистских эффектов использовался четырехкомпонентный гамильтониан Дирака–Кулона. Величина КЭД поправки получена с использованием методов модельного КЭД оператора и обобщенного релятивистского псевдопотенциала (GRPP) [24,25], проведено сравнение с результатами, представленными в недавней работе [26].

Детали расчета

Для расчетов КПЭ использовался односсылочный метод связанных кластеров в сочетании с гамильтонианом Дирака–Кулона (ДК), обеспечивающим точный учет релятивистских эффектов. Расчеты выполнялись с использованием программного пакета DIRAC [27,28] и базисных наборов серии aug-cc-pV*n*Z ($n = 3, 4, 5$) [23,29].

Для повышения точности результаты были экстраполированы к пределу полного базисного набора (CBS) [30]. Для энергии на уровне Дирака–Фока (ДФ) использовалась трехточечная формула с $n = 3, 4, 5$:

$$E_{\mathrm{DHF}}(n) = E_{\mathrm{DHF}}^{\mathrm{CBS}} + Ae^{-\beta n}, \tag{1}$$

для корреляционных поправок применялась двухточечная формула с $n = 4, 5$:

$$E_{\mathrm{corr}}(n) = E_{\mathrm{corr}}^{\mathrm{CBS}} + \frac{A}{n^3}. \tag{2}$$

В ходе расчетов были скоррелированы все 13 электронов молекулы CN. Учитывались виртуальные орбитали с энергией до 300 a.e., что соответствует 266 виртуальным орбиталям и обеспечивает достаточную точность для расчетов в рамках рассматриваемого подхода. Диапазон межъядерных расстояний ограничивался промежутком от 0.6 до 1.87 Å из-за плохой сходимости метода при больших/меньших межъядерных расстояниях.

Молекула CN представляет собой систему с открытыми оболочками, для которой конфигурация основного состояния вблизи положения равновесия, $X^2\Sigma$, может быть записана как $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^1$. Вследствие изменения порядка молекулярных орбиталей при больших межъядерных расстояниях конфигурацией с наименьшей энергией становится $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 1\pi^3$, которая соответствует состоянию $A^2\Pi$. Эти состояния пересекаются при межъядерном расстоянии около 1.5 Å [16].

Решение с правильной конфигурацией на уровне ДФ получается путем выбора подходящего начального приближения, зависящего от межъядерного расстояния. Это, в свою очередь, обеспечивает лучшее начальное приближение для метода SR-CC. Стоит отметить, что в процессе вычислений при некоторых межъядерных расстояниях наблюдались проблемы со сходимостью на уровне ДФ, а также большие амплитуды в методе связанных кластеров, что затрудняет использование метода SR-CC.

Учет трехкратных возбуждений по теории возмущений для систем с открытыми оболочками может приводить к некорректным результатам. Поэтому в настоящей

работе был вычислен вклад непертурбативных трехкратных возбуждений $\Delta E^{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{CCSDT}} - E_{\mathrm{CCSD}}$. Расчеты проводились в программе EXP-T [31,32] с использованием базисного набора aug-cc-pV*TZ*. При этом коррелировались 9 электронов и использовались 92 виртуальные орбитали.

Релятивистская поправка была вычислена как разность между энергиями, полученными в двух SR-CC расчетах, использующих гамильтонианы Дирака–Кулона и нерелятивистский гамильтониан. Расчеты выполнялись с использованием базисного набора aug-cc-pV*QZ*. Учитывались корреляции всех 13 электронов системы, при этом число виртуальных орбиталей было установлено равным 166, что соответствует порогу энергии 50 a.u.

Для расчета поправки Гаунта применялся метод связанных кластеров в пространстве Фока (FS-CC) с использованием гамильтониана X2C [33,34]. В качестве сектора (0,0) было выбрано основное состояние иона CN^-, что обеспечило хорошую сходимость на больших межъядерных расстояниях. Энергия основного состояния молекулы CN определялась путем решения уравнений FS-CC в секторе (1,0). Расчеты выполнялись с использованием базисного набора aug-cc-pV*QZ*. При этом в расчете сектора (0,0) были скоррелированы все 14 электронов, а число виртуальных орбиталей составляло 161.

Для оценки КЭД эффектов были рассчитаны КПЭ молекулы CN с использованием обобщенных релятивистских псевдопотенциалов (GRPP) [24,25]. Использование GRPP позволяет, в частности, эффективно учитывать взаимодействие с остовными электронами, релятивистские поправки, взаимодействие Брейта и т.д. КЭД поправка была получена как разность расчетов с GRPP, построенными с учетом КЭД эффектов и без их учета. GRPP с учетом КЭД построен в рамках метода модельного КЭД оператора, включающего в себя операторы вакуумной поляризации и собственной энергии [35,36]. Вычисления выполнялись с использованием программного пакета DIRAC [27,28] и библиотеки LIBGRPP [25], которая необходима для учета нелокальной части потенциала. Данный подход успешно применялся нами для расчета КЭД поправок в молекуле CO [37,38].

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показана сходимость энергии, вычисленной методом CCSD, при использовании различных базисных наборов серии aug-cc-pV*n*Z ($n = 4, 5$). Энергия отсчитывается от результата экстраполяции к пределу полного базисного набора.

Зависимость равновесного расстояния R_e и частоты гармонических колебаний ω_e молекулы CN от базисного набора представлена в табл. 1. Все данные были получены на основе анализа КПЭ, выполненного в программе OpenMolcas [39].

Таблица 1. Сходимость по базисному набору равновесного межъядерного расстояния, R_e, и частоты гармонических колебаний, ω_e, молекулы CN

n	R_e, Å	ω_e, cm^{-1}
3	1.1360	2714
4	1.1648	2235
5	1.1632	2238
CBS	1.1615	2139

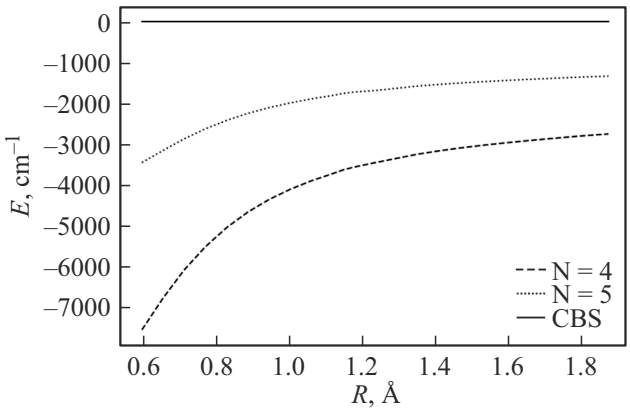


Рис. 1. Сходимость энергии основного состояния молекулы CN по базисному набору. Результаты представлены для семейства базисных наборов aug-cc-pV*n*Z относительно значений CBS в приближении CCSD.

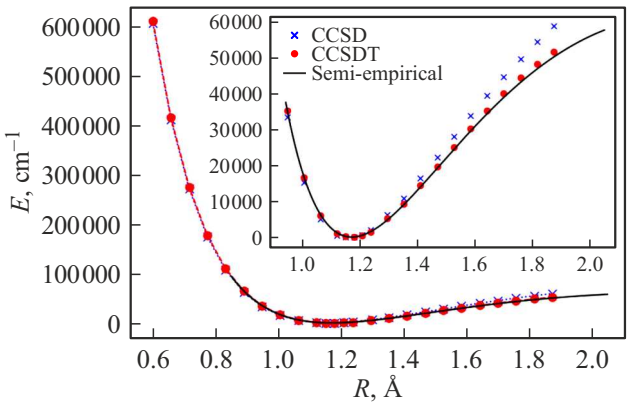


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии молекулы CN, полученные при различных уровнях учета корреляционных эффектов: CCSD и CCSDT, а также полуэмпирическая кривая из работы [10].

На рис. 2 представлены расчеты КПЭ молекулы CN, выполненные при различных уровнях учета корреляционных эффектов: CCSD и CCSDT, а также полуэмпирическая кривая из работы [10]. Для удобства сравнения все кривые были совмещены в точке равновесного межъядерного расстояния.

Анализ показывает, что вблизи равновесного межъядерного расстояния различия между методами мини-

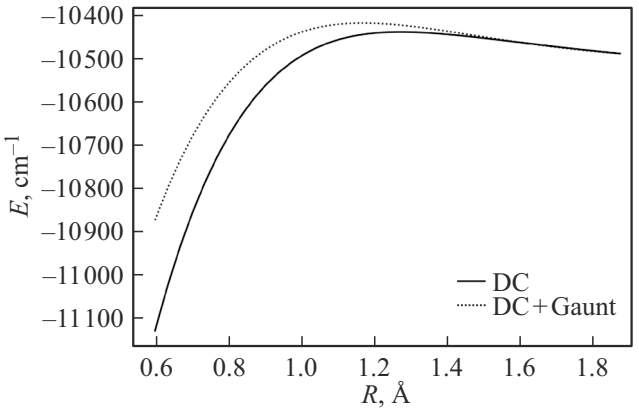


Рис. 3. Релятивистские поправки к КПЭ основного состояния молекулы CN. Сплошная линия соответствует вкладу, обусловленному гамильтонианом ДК относительно нерелятивистского гамильтониана, пунктирная — сумме вклада ДК и поправки Гаунта.

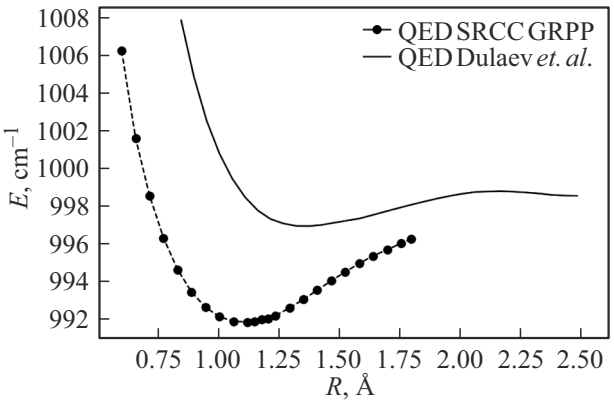


Рис. 4. Квантово-электродинамические поправки к КПЭ основного состояния молекулы CN. Сплошная линия соответствует данным, полученным в работе [26].

мальны и все кривые демонстрируют хорошее согласие. Однако при увеличении межъядерного расстояния становится очевидным значительный вклад трехкратных возбуждений (T), который заметно корректирует форму кривой. Учет этого вклада в методе CCSDT обеспечивает лучшее соответствие с полуэмпирической кривой и с экспериментальными спектроскопическими данными, подтверждая важность возбуждений высших порядков для точного моделирования КПЭ, что согласуется с результатами работы [22].

Релятивистские эффекты были проанализированы путем сопоставления расчетов, выполненных с использованием гамильтониана ДК и нерелятивистского гамильтониана. Релятивистский вклад, а также его сумма с поправкой Гаунта в КПЭ показаны на рис. 3. Вклад релятивистской поправки в форму кривой не превышает 1000 cm $^{-1}$, а поправки Гаунта — 300 cm^{-1}. Причем наиболее существенный вклад при межъядерных расстояниях меньше 1 Å. Результат оценки КЭД поправки, полученный с использованием GRPP, показан на рис. 4. Рассчитанная в настоящей работе КЭД поправка демонстрирует характерный минимум вблизи равновесного расстояния молекулы CN. Величина и поведение поправки отличаются от результатов, представленных в работе [26]. Тем не менее обе кривые показывают, что вклад КЭД поправки оказывает пренебрежимо малое влияние на общую форму кривой потенциальной энергии цианорадикала.

На основе полученных КПЭ были рассчитаны равновесное расстояние R_e и частота гармонических колебаний ω_e (табл. 2). Как уже отмечалось, учет трехкратных возбуждений существенно улучшает описание кривой, о чем свидетельствует лучшее согласие значений R_e и ω_e с экспериментальными данными. Вклад поправки Гаунта в равновесное межъядерное расстояние составляет около 0.0002 Å, а в частоту гармонических колебаний — около 0.4 cm^{-1}.

Таблица 2. Рассчитанные значения равновесного расстояния R_e и частоты гармонических колебаний ω_e молекулы CN методом CCSD с добавлением вклада трехкратных возбуждений (T) и поправки Гаунта (G). Для сравнения приведены значения, полученные методом *ic*-MRCI+Q, а также экспериментальные данные [3]

Метод	R_e, Å	ω_e, cm^{-1}
CCSD	1.1615	2139.00
CCSDT	1.1729	2070.16
CCSDT+G	1.1731	2069.77
ic-MRCI+Q[a]	1.1714	2069.26
MR-ACPF[b]	1.1746	2060.53
Эксперимент	1.1718	2068.59

Примечание. [a] Yin *et.al.* [17].
[b] Данные получены аппроксимацией КПЭ из работы [10] в программе OpenMolcas.

Разность значений R_e и ω_e с экспериментальными данными из работы [3] составляет около 0.001 Å и 1 cm^{-1} соответственно, что несколько хуже значений, полученных методом *ic*-MRCI+Q в работе [17]. Для достижения высокой точности в расчетах методом SR-CC необходимо учитывать вклады высших порядков возбуждений и использовать базисные наборы, позволяющие лучше учитывать корреляции остовных электронов, например aug-cc-pCV*n*Z.

Заключение

В настоящей работе была рассчитана КПЭ основного состояния молекулы CN ($X^2\Sigma^+$). Акцент был сделан на учете поправок, влияющих на форму и точность КПЭ. Помимо стандартного учета однократных и двукратных возбуждений, были включены непертурбативные трех-

кратные возбуждения, которые оказались особенно значимыми на больших отклонениях от равновесного межъядерного расстояния. Это подчеркивает необходимость учета высших порядков возбуждений для более точного моделирования энергетического профиля молекулы.

Было проведено исследование релятивистских эффектов, включая спин-орбитальное взаимодействие и поправку Гаунта. Для учета КЭД эффектов применялся обобщенный релятивистский метод псевдопотенциала, построенного с учетом модельного КЭД оператора. Релятивистская поправка дает наиболее важный вклад в КПЭ, особенно на малых межъядерных расстояниях. Вклад поправки Гаунта в спектроскопические постоянные находится на уровне погрешности современных теоретических результатов и может быть использован для их уточнения. КЭД поправка не оказывает существенного влияния на форму КПЭ, а ее вклад в значения спектроскопических констант пренебрежимо мал.

В целом, наши результаты демонстрируют хорошее согласие с предыдущими теоретическими расчетами и экспериментальными данными для таких ключевых параметров, как равновесное расстояние R_e и частота гармонических колебаний ω_e, а форма полученной КПЭ хорошо согласуется с полуэмпирической кривой из работы [10].

Благодарности

Авторы благодарят Н.С. Мосягина за консультации и ценные комментарии. Мы также благодарим команду HybriLIT за возможность использования гетерогенного вычислительного кластера HybriLIT (ОИЯИ).

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта № 22-62-00004 Российского научного фонда, https://rscf.ru/project/22-62-00004/

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A. McKellar. Publications of the Astronomical Society of the Pacific, **52** (307), 187 (1940).
[2] C. Prasad, P. Bernath. Journal of Molecular Spectroscopy, **156** (2), 327 (1992).
[3] R. Ram, S. Davis, L. Wallace, R. Engleman, D. Appadoo, P. Bernath. Journal of Molecular Spectroscopy, **237** (2), 225 (2006).
[4] R. Ram, L. Wallace, K. Hinkle, P. Bernath. The Astrophysical Journal Supplement Series, **188** (2), 500 (2010).
[5] A. Ritchey, S. Federman, D.L. Lambert. The Astrophysical Journal, **728** (1), 36 (2011).
[6] C. Savage, A.J. Apponi, L.M. Ziurys, S. Wyckoff. The Astrophysical Journal, **578** (1), 211 (2002).
[7] R. Riffel, M.G. Pastoriza, A. Rodríguez-Ardila, C. Maraston. The Astrophysical Journal, **659** (2), L103 (2007).
[8] M. Wang, C. Henkel, Y.N. Chin, J. Whiteoak, M.H. Cunningham, R. Mauersberger, D. Muders. Astronomy & Astrophysics, **422** (3), 883 (2004).
[9] S. Civiš, T. Šedivcová Uhlíková, P. Kubelík, K. Kawaguchi. Journal of Molecular Spectroscopy, **250** (1), 20 (2008).
[10] V. Terashkevich, E. Pazyuk, A. Stolyarov, S. Yurchenko. JQSRT, **292**, 108366 (2022).
[11] S.V. Kozlov, A.V. Stolyarov, E.A. Pazyuk. Opt. Spectrosc., **132** (3), 262 (2024).
[12] S.V. Kozlov, V.A. Terashkevich, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, S.N. Yurchenko, J. Tennyson. Astrophysical Journal, Supplement Series, **275** (2), 29 (2024).
[13] R. Lefebvre, R. Field. *The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition* (Acadimec Press, 2004).
[14] S.N. Yurchenko, L. Lodi, J. Tennyson, A.V. Stolyarov. Computer Physics Communications, **202**, 262 (2016).
[15] S.V. Kozlov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov. Opt. Spectrosc., **125** (4), 445 (2018).
[16] V. Terashkevich, E. Pazyuk, A. Stolyarov. JQSRT, **276**, 107916 (2021).
[17] Y. Yin, D. Shi, J. Sun, Z. Zhu. The Astrophysical Journal Supplement Series, **235** (2), 25 (2018).
[18] D. Shi, H. Liu, X. Zhang, J. Sun, Z. Zhu, Y. Liu. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, **956** (1), 10 (2010).
[19] D. Shi, W. Li, J. Sun, Z. Zhu. JQSRT, **112** (14), 2335 (2011).
[20] S. Zhang, Z. Qin, L. Liu. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **515** (4), 6066 (2022).
[21] S. Zhang, Z. Qin, L. Liu. Phys. Chem. Chem. Phys., **26** (24), 16998 (2024).
[22] L. Thøgersen, J. Olsen. Chemical Physics Letters, **393** (1), 36 (2004).
[23] T.H. Dunning Jr. The Journal of Chemical Physics, **90** (2), 1007 (1989).
[24] A.V. Titov, N.S. Mosyagin. International Journal of Quantum Chemistry, **71** (5), 359 (1999).
[25] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, E. Eliav, A.V. Titov. Symmetry, **15** (1) (2023).
[26] Н.К. Дулаев, И.И. Тупицын, Д.П. Усов, Ю.С. Кожедуб, А.М. Рыжков, И.М. Савельев, В.М. Шабаев. Оптика и спектроскопия, **131** (12), 1618 (2023). [N.K. Dulaev, I.I. Tupitsyn, D.P. Usov, Y.S. Kozhedub, A.M. Ryzhkov, I.M. Savelyev, V.M. Shabaev. Opt. Spectrosc., **131** (12), 1618 (2023)].
[27] DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC19 (2019), written by A.S.P. Gomes, T. Saue, L. Visscher, H.J.Aa. Jensen, R. Bast, with contributions from I.A. Aucar, V. Bakken, K.G. Dyall, S. Dubillard, U. Ekström, E. Eliav, T. Enevoldsen, E. Faßhauer, T. Fleig, O. Fossgaard, L. Halbert, E.D. Hedegärd, B. Heimlich. Paris, T. Helgaker, J. Henriksson, M. Iliaš, Ch.R. Jacob, S. Knecht, S. Komorovský, O. Kullie, J.K. Lærdahl, C.V. Larsen, Y.S. Lee, H.S. Nataraj, M.K. Nayak, P. Norman, G. Olejniczak, J. Olsen, J.M.H. Olsen, Y.C. Park, J.K. Pedersen, M. Pernpointner, R. di Remigio, K. Ruud, P. Sałek, B. Schimmelpfennig, B. Senjean, A. Shee, J. Sikkema, A.J. Thorvaldsen, J. Thyssen, J. van Stralen, M.L. Vidal, S. Villaume, O. Visser, T. Winther, S. Yamamoto (available at http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.3572669, see also http://www.diracprogram.org).

[28] T. Saue, R. Bast, A.S.P. Gomes, H.J.A. Jensen, L. Visscher, I.A. Aucar, R. Di Remigio, K.G. Dyall, E. Eliav, E. Fasshauer, T. Fleig, L. Halbert, E.D. Hedegärd, B. Helmich-Paris, M. Iliaš, C.R. Jacob, S. Knecht, J.K. Laerdahl, M.L. Vidal, M.K. Nayak, M. Olejniczak, J.M.H. Olsen, M. Pernpointner, B. Senjean, A. Shee, A. Sunaga, J.N.P. van Stralen. J. Chem. Phys., **152** (20), 204104 (2020).
[29] R.A. Kendall, J. Thom H. Dunning, R.J. Harrison. The Journal of Chemical Physics, **96** (9), 6796 (1992).
[30] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A.K. Wilson. Chemical Physics Letters, **286** (3–4), 243 (1998).
[31] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Eliav Exp-t, an extensible code for fock-space relativistic coupled cluster calculations http://www.qchem.pnpi.spb.ru/expt.
[32] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, E. Eliav. *Russian Supercomputing Days,* pp. 375–386 (Springer, 2020).
[33] W. Kutzelnigg, W. Liu. J. Chem. Phys., **123** (24), 241102 (2005).
[34] M. Iliaš, T. Saue. J. Chem. Phys., **126** (6), 064102 (2007).
[35] V. Shabaev, I. Tupitsyn, V. Yerokhin. Physical Review A, **88** (1), 012513 (2013).
[36] V.M. Shabaev, I.I. Tupitsyn, V.A. Yerokhin. Computer Physics Communications, **223**, 69 (2018).
[37] V.V. Meshkov, E.A. Pazyuk, A.V. Stolyarov, D.P. Usov, A.M. Ryzhkov, I.M. Savelyev, Y.S. Kozhedub, N.S. Mosyagin, V.M. Shabaev. Russian Journal of Physical Chemistry, **97** (2), 2165 (2023).
[38] D. Usov, Y. Kozhedub, V. Meshkov, A. Stolyarov, N. Dulaev, A. Ryzhkov, I. Savelyev, V. Shabaev, I. Tupitsyn. Phys. Rev. A, **109** (4), 042822 (2024).
[39] G. Li Manni, I. Fdez. Galvan, A. Alavi, F. Aleotti, F. Aquilante, J. Autschbach, D. Avagliano, A. Baiardi, J.J. Bao, S. Battaglia et al. Journal of Chemical Theory and Computation, **19** (20), 6933 (2023).