

# 01 Программная реализация и исследование эффективности релятивистского метода связанных кластеров с понижением ранга

© А.С. Румянцев<sup>1,2</sup>, А.В. Олейниченко<sup>1,3</sup>, А.В. Зайцевский<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ,  
Гатчина, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),  
Долгопрудный, Россия

e-mail: rumyantsev\_as@pnpi.nrcki.ru, oleynichenko\_av@pnpi.nrcki.ru, zaitsevskii\_av@pnpi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 12.11.2025 г.

В окончательной редакции 04.03.2026 г.

Принята к публикации 05.03.2026 г.

Разработана и реализована в виде пакета программ релятивистская версия метода связанных кластеров с понижением ранга с учетом двукратных возбуждений (RR-RCCD). Метод предназначен для высокоточных расчетов электронной структуры систем, содержащих тяжелые элементы, в основных состояниях с доминированием хартри-фоковского детерминанта. Высокая вычислительная эффективность достигается благодаря одновременному применению приближенного разложения Таккера для тензора кластерных амплитуд и частичного разложения Холецкого для тензора двухэлектронных интегралов. Масштабируемость разработанного метода изучена для серии линейных молекул  $(\text{AuCN})_n$ ,  $n = 1-5$ . Показано, что для фиксированного и одинакового для всех изученных систем порога отбрасывания сингулярных чисел эффективный ранг тензора кластерных амплитуд растет приближенно линейно с увеличением числа атомов в системе. Это позволяет снизить вычислительную сложность алгоритма релятивистского метода связанных кластеров RCCD с  $O(N^6)$  до  $O(N^5)$ , где  $N$  — число одноэлектронных спинов.

**Ключевые слова:** релятивистский метод связанных кластеров, тензорные разложения, разложение Таккера, частичное разложение Холецкого, релятивистские псевдопотенциалы, цианид золота(I).

DOI: 10.61011/OS.2026.03.62768.8738-25

## Введение

Метод связанных кластеров (coupled cluster, CC) [1] является одним из наиболее точных и надежных подходов к описанию электронной корреляции, особенно для систем с выраженным доминированием одного детерминанта в волновой функции. Этот метод может быть сформулирован в релятивистском варианте, что особенно важно для моделирования систем с тяжелыми элементами. Однако практическое использование метода CC сталкивается с фундаментальной проблемой его экстремально высокой вычислительной сложности. Традиционные программные реализации версий метода с учетом двукратных (CCD, CCSD), трехкратных (CCSDT) и четырехкратных (CCSDTQ) возбуждений характеризуются вычислительной стоимостью, растущей как  $O(N^6)$ ,  $O(N^8)$  и  $O(N^{10})$  с увеличением числа молекулярных спинов, что существенно ограничивает их практическое применение для расчета больших молекулярных систем.

Одно из наиболее перспективных направлений развития методов связанных кластеров связано с технологиями эффективного понижения ранга (rank reduced, RR), основанные на приближенном разложении Таккера [2] тензора кластерных амплитуд. Например, нерелятивистский метод RR-CCSD демонстрирует масштабируемость

$O(N^5)$  [3]. За последние годы разработаны RR-версии разных вариантов нерелятивистского метода связанных кластеров, в том числе для возбужденных состояний [4–6]. Для ускорения расчетов в рамках метода связанных кластеров с понижением ранга критически важным этапом является эффективное представление тензора двухэлектронных интегралов. Прямое использование полного массива этих интегралов, количество которых растет как  $O(M^4)$  с увеличением числа базисных функций  $M$ , создает вычислительные трудности при моделировании систем с большим числом электронов. Для решения этой проблемы наиболее часто применяются методы приближенного представления тензора интегралов при помощи приближения «разложения единицы» (resolution of the identity, RI) и частичного разложения Холецкого (partial Cholesky decomposition, PCD). Эти подходы позволяют существенно сократить требования к оперативной памяти и ускорить вычисления за счет представления тензора двухэлектронных интегралов произведениями тензоров меньшей размерности.

Во всех упомянутых ранее исследованиях, посвященных нерелятивистской версии метода связанных кластеров для систем с замкнутыми оболочками, при выводе уравнений использовался спин-адаптированный фор-

мализм. Разработка релятивистского варианта метода связанных кластеров с понижением ранга представляет особую практическую значимость, поскольку именно развитие RR-RCC может стать ключевым фактором, обеспечивающим возможность исследования сложных систем, включая материалы на основе  $d$ - и  $f$ -элементов и высокоспиновые электронные конфигурации с открытыми оболочками [7]. В частности, использование крамерс-неограниченной версии CC [8] в рамках подхода RR-RCC позволяет эффективно изучать системы, волновые функции которых в первом приближении могут быть описаны одним слейтеровским детерминантом. Сочетание RR-RCC с методом „подстраиваемого-подсоединения“ потенциала внедрения (Compound Tunable Embedding Potential, СТЕР) [9–14] открывает путь к прецизионному моделированию материалов с уникальными магнитными и оптическими характеристиками. Такие методы открывают принципиально новые возможности для фундаментальных исследований, включая поиск эффектов Новой физики за пределами Стандартной модели в экспериментах с твердотельными системами [15–17].

В рамках нашего предыдущего исследования [18] была разработана теоретическая основа релятивистского метода связанных кластеров с понижением ранга. Важно отметить, что для эффективного сжатия тензорных представлений данный метод требует использования формализма Голдстоуна (т.е. без антисимметризации тензора двухэлектронных интегралов). Расчеты для кластеров золота  $Au_n$ , цепочек  $(AuCl)_n$ , а также кластерной модели фрагмента кристалла  $YbCl_2$  с СТЕР-окружением продемонстрировали эффективность применения тензорного разложения амплитуд и для релятивистской версии метода связанных кластеров. Тем не менее, хотя теоретические аспекты метода, включая вывод всех рабочих уравнений RR-RCCD, были детально проработаны, создание оптимизированной программной реализации и изучение ее вычислительной эффективности ранее не проводилось. Настоящее исследование восполняет этот пробел; его основным результатом является программная реализация метода RR-RCCD.

В данной работе рассматривается базовое приближение метода связанных кластеров — модель CCD, в рамках которого в кластерный оператор включаются только двукратные возбуждения. Асимптотическая вычислительная сложность этой версии метода зависит от числа молекулярных спинов  $N$  как  $O(N^6)$ . В связи с этим была разработана реализация релятивистского метода связанных кластеров с понижением ранга с учетом двукратных возбуждений. Следует отметить, что, несмотря на концептуальную простоту, данная модель позволяет протестировать на практике все ключевые аспекты и выявить потенциальные трудности методов связанных кластеров с понижением ранга. С этой целью в работе были выполнены пилотные расчеты электронной структуры линейных цепочек  $(AuCN)_n$  ( $n = 1 - 5$ ).

## 1. Релятивистский метод связанных кластеров с понижением ранга

### 1.1. Представление кластерных амплитуд

В методе связанных кластеров (CC) волновая функция основного состояния  $\langle \Psi \rangle$  представляется как

$$\langle \Psi \rangle = e^{\hat{T}} \langle \Phi_0 \rangle, \quad (1)$$

где  $\langle \Phi_0 \rangle$  — однодетерминантная волновая функция (как правило, хартри-фоковская),  $\hat{T}$  — кластерный оператор. В приближении CCD он включает только операторы двукратных возбуждений:

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} \hat{a}_a^\dagger \hat{a}_b^\dagger \hat{a}_j \hat{a}_i. \quad (2)$$

Здесь индексы  $i, j, \dots$  нумеруют занятые спиноры,  $a, b, \dots$  — виртуальные спиноры в детерминанте Фока;  $t_{ij}^{ab}$  — амплитуды двукратных возбуждений. Уравнения для определения амплитуд в методе CCD имеют следующий вид:

$$t_{ij}^{ab} \varepsilon_{ij}^{ab} = R_{ij}^{ab}, \quad (3)$$

где  $\varepsilon_{ij}^{ab} = \varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b$  — комбинация одночастичных энергий Хартри–Фока, правая часть  $R_{ij}^{ab}$  зависит от полного набора кластерных амплитуд и молекулярных интегралов.

Метод CCD может быть переформулирован в рамках техники понижения ранга (RR-RCCD), при этом тензор амплитуд представляется в факторизованном виде с помощью разложения Таккера [2]:

$$t_{ij}^{ab} = \sum_{XY}^{N_{SVD}} T^{XY} U_{ai}^X U_{bj}^Y, \quad (4)$$

где  $\mathbf{T}$  — тензор „сжатых“ амплитуд (ядро разложения), а трехиндексный тензор  $\mathbf{U}$  играет роль проектора на подпространство сжатых амплитуд. Проекторы могут быть сконструированы в приближении методов многочастичной теории возмущений, в частности, приближений Меллера-Плессета второго (MP2) или третьего (MP3) порядков. Хотя исследования [18] указывают на структурное сходство разложения полученных в приближении MP3 амплитуд с разложением точных амплитуд метода связанных кластеров, в настоящей работе было использовано приближение MP2 ввиду его простоты программной реализации. Переход к MP3 в дальнейшем не представляет концептуальных трудностей [3].

Несмотря на внешнее сходство с нерелятивистским случаем, комплексная природа тензоров амплитуд  $t_{ij}^{ab}$  и проектора  $\mathbf{U}$  требует существенной модификации вычислительной схемы. Это касается как адаптации алгоритмов тензорных разложений, так и обеспечения правильного проецирования уравнений связанных кластеров на подпространство сжатых амплитуд.

Ключевым аспектом для снижения вычислительной сложности метода RR-CCD до  $O(N^5)$  является линейный рост эффективного ранга разложения  $N_{\text{SVD}}$  с размером системы, о чем свидетельствуют данные работы [3]. В нашей предыдущей работе [18] мы непосредственно проверили это условие.

Для построения схемы факторизации тензора амплитуд важное значение имеют свойства проекторов  $\mathbf{U}$ , столбцы которых формируют ортонормированный базис в пространстве пар „виртуальный-занятый“ спинор:

$$\sum_{ai} U_{ai}^{X*} U_{ai}^{X'} = \delta_{XX'}. \quad (5)$$

Аналогично исходным амплитудным уравнениям метода CCD в „сжатом“ представлении определяется матрица одночастичных энергий  $E^{XX'} = \sum_{ai} U_{ai}^{X*} \varepsilon_{ia} U_{ai}^{X'}$ , где  $\varepsilon_{ia} = \varepsilon_a - \varepsilon_i$  — разность одночастичных энергий, которую необходимо представить в виде спектрального разложения:

$$E^{XX'} = \sum_w V_w^X \varepsilon_w V_w^{X'*}. \quad (6)$$

Использование свойств (5), (6) позволяет спроецировать правую часть  $R_{ij}^{ab}$  амплитудных уравнений (3) на подпространство „сжатых“ амплитуд, в результате чего рабочие уравнения принимают вид

$$T^{XY} = -\frac{R^{XY}}{\varepsilon_X + \varepsilon_Y}. \quad (7)$$

Здесь  $T^{XY}$  представляет собой искомый тензор сжатых амплитуд (ядро разложения Таккера),  $R^{XY} = \sum_{ijab} U_{ai}^{X*} U_{bj}^{Y*} R_{ij}^{ab}$  — правая часть амплитудных уравнений в представлении сжатых амплитуд, знаменатель строится из сингулярных значений матрицы  $E^{XX'}$ . Явная форма этих рабочих уравнений была получена и опубликована ранее в работе [18].

## 1.2. Разложение и преобразование двухэлектронных интегралов

Снижение вычислительной сложности метода связанных кластеров возможно только при одновременном использовании тензорных разложений для тензора кластерных амплитуд и тензора двухэлектронных интегралов. Наиболее известными подходами для эффективного представления интегралов являются приближение „разложения единицы“ (RI) [1920] или частичное разложение Холецкого (PCD) [21,22]. Такая комбинация позволяет избежать высоких затрат на хранение и прямое преобразование полного тензора интегралов, что особенно критично для прецизионных релятивистских расчетов с обширными базисными наборами.

В данной работе была реализована схема преобразования двухэлектронных интегралов из атомного базиса в молекулярный, которая работает непосредственно с трехиндексными тензорами. На первом этапе тензор

двухэлектронных интегралов, рассчитанный в базисе атомных орбиталей  $\{\chi_\mu\}_{\mu=1}^M$ , где  $M$  — число базисных функций, подвергается факторизации с помощью частичного разложения Холецкого:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \approx \sum_Q^{M_{\text{aux}}} L_{\mu\nu}^Q L_{\lambda\sigma}^Q, \quad (8)$$

где  $M_{\text{aux}}$  — эффективный ранг разложения в атомном базисе. Для достижения приемлемой точности, как правило, требуется  $M_{\text{aux}} \approx 4M$ . Это позволяет радикально сократить объем данных, подлежащих хранению и преобразованию, с величины  $O(M^4)$  до  $O(M^2 M_{\text{aux}})$ .

Последующее преобразование к базису молекулярных двухкомпонентных спиноров

$$\psi_p = \sum_\mu^M C_{\mu p}^\alpha \chi_\mu^\alpha + \sum_\mu^M C_{\mu p}^\beta \chi_\mu^\beta \quad (9)$$

выполняется для тензоров  $L_{\mu\nu}^Q$  с помощью матриц коэффициентов  $C_{p\mu}^\alpha$  и  $C_{p\mu}^\beta$ :

$$V_{pr}^Q = \sum_\mu C_{\mu p}^{\alpha*} \sum_\nu C_{\nu r}^\alpha L_{\mu\nu}^Q + \sum_\mu C_{\mu p}^{\beta*} \sum_\nu C_{\nu r}^\beta L_{\mu\nu}^Q, \quad (10)$$

где  $(pr|qs) = \sum_Q V_{pr}^Q V_{qs}^Q$ . В результате вычислительная сложность преобразования двухэлектронных интегралов снижается с  $O(M^5)$  до  $O(M^3 M_{\text{aux}})$ .

Аналогичную процедуру можно провести в представлении приближения „разложения единицы“. Несмотря на формальное сходство алгоритма с методом PCD, между ними есть технические различия. В отличие от PCD метод RI использует вспомогательный базис  $\{\phi_P^{aux}\}$  для аппроксимации произведений парных функций  $(\chi_\mu \chi_\nu \approx \sum_P D_{\mu\nu}^P \phi_P^{aux})$ , что приводит к немного другой форме выражений. В данной работе предпочтение отдано методу PCD ввиду его простоты и возможности обойтись без явного введения внешнего вспомогательного базиса.

Представленный алгоритм преобразования двухэлектронных интегралов к базису молекулярных спиноров реализован в двухкомпонентном приближении. Такой подход позволяет избежать технических сложностей полного четырехкомпонентного формализма и сосредоточиться на основной идее метода. При этом алгоритм легко переносится на четырехкомпонентный расчет. Технические детали такого преобразования, включая использование метода RI, подробно описаны в литературе, например, в работе [23].

## 2. Программная реализация

Разработанные программные пакеты полностью реализованы на языке программирования Rust, что обеспечивает высокую производительность, безопасность и

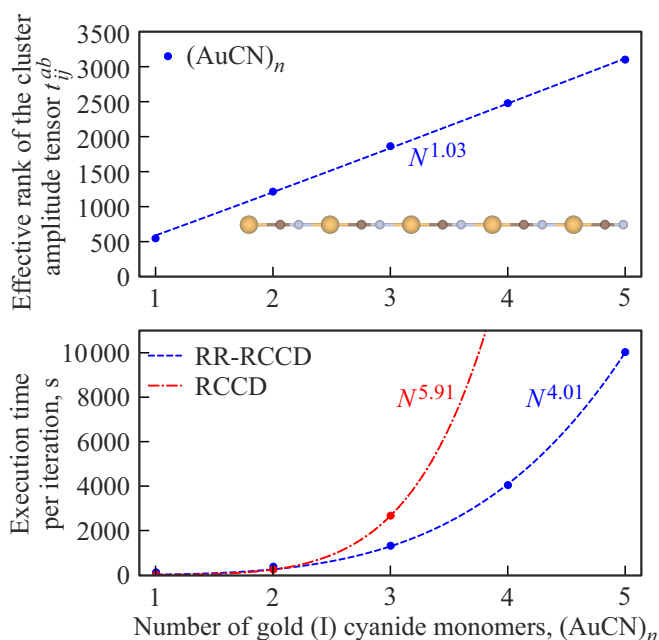
надежность кода. Основу программного комплекса составляет пакет *tensor-decompositions*, предоставляющий реализации тензорных разложений, включая разложение Таккера, а также функционал для выполнения операции свертки тензоров. Данный пакет построен на основе библиотеки *ndarray*, обеспечивающей эффективную работу с многомерными массивами, а для оптимизации линейных алгебраических операций задействована высокопроизводительная библиотека BLAS [24]. Все алгоритмы матричных разложений используют подпрограммы из библиотеки LAPACK [25].

С использованием библиотеки *tensor-decompositions* разработан специализированный пакет *ccrs*, предназначенный для проведения точных квантово-химических расчетов релятивистским методом связанных кластеров. Одной из важных особенностей пакета является активное использование метода PCD для эффективного разложения и преобразования интегралов. В программном пакете *ccrs* реализован релятивистский вариант метода связанных кластеров с понижением ранга с учетом двукратных возбуждений в кластерном операторе (RR-RCCD), который позволяет продемонстрировать ключевые особенности метода RR-RCC.

Расчеты двухкомпонентным методом Хартри-Фока были выполнены с использованием программного пакета PySCF [26,27], дополненного библиотекой LIBGRPP [28,29] для вычисления интегралов от операторов обобщенных релятивистских псевдопотенциалов (ОРЭПО) [30].

### 3. Объекты моделирования

В качестве объектов для пилотного приложения разработанного метода RR-RCCD были выбраны линейные молекулы цианида золота(I)  $(\text{AuCN})_n$ ,  $n = 1-5$ . Выбор этих систем был обусловлен следующими обстоятельствами: (а) одномерные системы являются оптимальными для численной проверки асимптотической сложности методов, использующих свойство локальности корреляционных эффектов, (б) наличие данных рентгеноструктурного анализа кристаллического AuCN, (в) прецизионное описание этих объектов невозможно без сбалансированного учета релятивистских эффектов. Во всех расчетах были использованы значения длин связей  $r(\text{Au-C}) = 1.9717 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C-N}) = 1.1547 \text{ \AA}$  и  $r(\text{N-Au}) = 1.9717 \text{ \AA}$  из экспериментальных данных для кристалла AuCN [13]. Релятивистские эффекты, включая спин-орбитальное взаимодействие, брейтовское межэлектронное взаимодействие [32] и поправки на конечный размер ядра Au [33], учитывались с помощью приближения обобщенного релятивистского эффективного псевдопотенциала атома золота, который моделировал 60 остовных электронов. Для описания валентных оболочек Au был использован компактный базисный набор гауссовых функций состава  $(13s11p10d10f5g)/[5s6p5d2f1g]$  из работы [18]; для



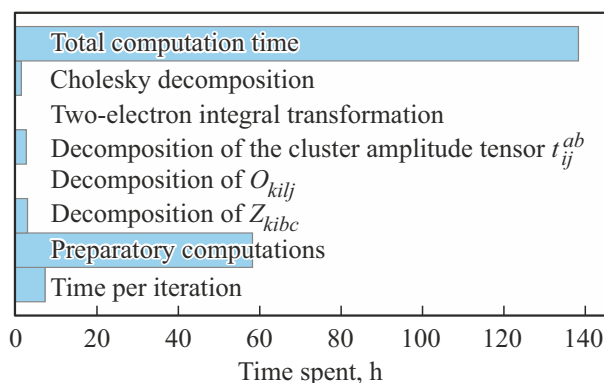
**Рис. 1.** Зависимость эффективного ранга  $N_{\text{SVD}}$  тензора кластерных амплитуд  $t_{ij}^{ab}$  от числа мономеров  $n$  в молекулярной цепочке  $(\text{AuCN})_n$  и оценка сложности решения амплитудных уравнений метода RR-RCCD.

атомов С и N использовались *spd*-функции из базисного набора *cc-pVTZ* [34], *f*-функции не использовались. При этом корреляционные поправки на уровне метода CCD были учтены только для валентных оболочек:  $5d$  и  $6s$  атома Au, а также  $2s$  и  $2p$  атомов С и N.

### 4. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлена зависимость эффективного ранга  $N_{\text{SVD}}$  тензора кластерных амплитуд  $t_{ij}^{ab}$  оператора  $\hat{T}_2$  от числа мономеров  $n$  в молекулярной цепочке  $(\text{AuCN})_n$ . Порог обрезки для кластерных амплитуд был выбран на уровне  $5 \cdot 10^{-5}$ , а для двухэлектронных интегралов —  $10^{-4}$ , что приблизительно соответствует  $N_{\text{SVD}} \sim 4-5N$ .

При увеличении числа мономеров  $n$  эффективный ранг  $N_{\text{SVD}}$  растет как  $O(N^{1.03})$ . Это объясняется тем, что с увеличением длины цепочки  $(\text{AuCN})_n$  возрастает эффект преимущественно локального характера электронных корреляций, благодаря чему корреляции в таких системах можно описать относительно малым числом кластерных амплитуд. Вместе с тем, полученное значение степени (близкое к единице) связано с тем, что в настоящей работе проекторы  $U_{ai}^X$  были получены в приближении MP2. В работе [18] было продемонстрировано, что при использовании проекторов в приближении MP3 этот показатель должен несколько увеличиваться. Также на рис. 1 представлен график зависимости времени вычисления на итерацию в зависимости от числа мономеров  $(\text{AuCN})_n$ . Вычислительная сложность может быть



**Рис. 2.** Распределение времени вычислений методом RR-RCCD для молекулы  $(\text{AuCN})_5$ . Вычисления проводились на вычислительном узле с процессором Intel Xeon E5-2680.

оценена как  $O(N^{4.01})$ , что согласуется с теоретической оценкой  $O(N^5)$  для метода RR-RCCD, полученной ранее в работе [18]. Снижение сложности по сравнению с  $O(N^5)$  может быть отчасти связано с присутствием в амплитудных уравнениях членов с асимптотикой  $O(N^4)$ .

Время выполнения отдельных этапов расчета  $(\text{AuCN})_5$  методом RR-RCCD представлено на рис. 2. Как видно из рисунка, основная доля вычислительных затрат (около 40% общего времени) приходится на подготовительный этап, в ходе которого вычисляются свертки тензоров, остающиеся постоянными в течение всего расчета. При этом сами тензорные разложения занимают пренебрежимо малую часть времени. Стоит отметить, что для достижения общей вычислительной сложности  $O(N^5)$  требуется введение промежуточных тензоров  $O_{kilj}$  и  $Z_{kjbc}$  (см. их определение в работах [3,18]). Эти тензоры, в свою очередь, также необходимо представить в виде разложений по тензорам меньшей размерности.

Сравнительный анализ требуемых для расчета вычислительных ресурсов (см. таблицу) демонстрирует, что метод RR-RCCD требует значительно меньшего объема оперативной памяти, чем стандартная версия RCCD, не использующая тензорных разложений. Это преимущество особенно важно, поскольку стандартный метод сопряжен с чрезмерными вычислительными затратами (которые превышают возможности нашего вычислительного центра). При этом метод RR-RCCD обеспечивает выигрыш в скорости вычислений, начиная с числа мономеров  $n = 3$ .

## 5. Заключительные замечания

Разработан и реализован в виде пакета программ на языке Rust релятивистский метод связанных кластеров с понижением ранга с учетом двукратных возбуждений (RR-RCCD), демонстрирующий снижение вычислительной сложности относительно стандартного метода CCD с  $O(N^6)$  до  $O(N^5)$ . Это открывает новые перспективы для высокоточного моделирования сложных систем с

Сравнение максимального потребления оперативной памяти и временных затрат на одну итерацию методов RCCD и RR-RCCD

| Количество мономеров AuCN | Память, GB |         | Время выполнения, s |         |
|---------------------------|------------|---------|---------------------|---------|
|                           | RCCD       | RR-RCCD | RCCD                | RR-RCCD |
| 1                         | 9          | 5       | 11                  | 116     |
| 2                         | 138        | 36      | 243                 | 373     |
| 3                         | 701        | 179     | 2669                | 1315    |
| 4                         | —          | 523     | —                   | 4043    |
| 5                         | —          | 1319    | —                   | 10030   |

тяжелыми элементами, включая объемные кластерные модели твердого тела.

Дальнейшее развитие метода требует решения ряда технических проблем. Ключевой задачей является реализация RR-версии метода CCSD, поскольку учет однократных возбуждений необходим для корректного расчета свойств, в частности химических сдвигов рентгеноэмиссионных спектров [13]. Кроме того, для повышения точности метода планируется разработать эффективный метод вычисления проекторов  $U_{ai}^X$  в рамках приближения МР3.

## Благодарности

Авторы признательны А.В. Титову и П.А. Хадеевой за содержательные дискуссии. Расчеты выполнены с использованием вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования научным оборудованием „Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса“ НИЦ „Курчатовский институт“ — ПИЯФ, <http://ckp.nrcki.ru/>.

## Финансирование работы

Разработка релятивистского метода связанных кластеров сокращенного ранга выполнены А.С.Р. и А.В.О. в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра „Курчатовский институт“ за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-00076, <https://www.rscf.ru/project/24-73-00076/>.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R.J. Bartlett, M. Musiał. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 291–352 (2007).
- [2] L.R. Tucker. *Psychometrika*, **31**, 279–311 (1966).
- [3] M. Lesiuk. *J. Chem. Phys.*, **156**, 064103 (2022).
- [4] E.G. Hohenstein, Y. Zhao, R.M. Parrish, T.J. Martínez. *J. Chem. Phys.*, **151**, 164121 (2019).
- [5] M. Lesiuk. *J. Chem. Theory Comput.*, **16**, 453–467 (2019).

- [6] T. Zhao, J.H. Thorpe, D.A. Matthews. *J. Chem. Phys.* **161**, 154110 (2024).
- [7] J.V. Pototschnig, A. Papadopoulos, D.I. Lyakh, M. Repisky, L. Halbert, A.S.P. Gomes, H.J.A. Jensen, L. Visscher. *J. Chem. Theory Comput.*, **17**, 5509–5529 (2021).
- [8] L. Visscher, T.J. Lee, K.G. Dyall. *J. Chem. Phys.* **105**, 8769–8776 (1996).
- [9] Y.V. Lomachuk, D.A. Maltsev, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, R.V. Bogdanov, A.V. Titov. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17922–17931 (2020).
- [10] D.A. Maltsev, Y.V. Lomachuk, V.M. Shakhova, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, A.V. Titov. *Phys. Rev. B*, **103**, 205105 (2021).
- [11] V.M. Shakhova, D.A. Maltsev, Y.V. Lomachuk, N.S. Mosyagin, L.V. Skripnikov, A.V. Titov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 19333–19345 (2022).
- [12] A.V. Oleynichenko, Y.V. Lomachuk, D.A. Maltsev, N.S. Mosyagin, V.M. Shakhova, A. Zaitsevskii, A.V. Titov. *Phys. Rev. B*, **109**, 125106 (2024).
- [13] P.A. Khadeeva, V.M. Shakhova, Y.V. Lomachuk, N.S. Mosyagin, A.V. Titov. *Mol. Phys. Alexander Nemukhin Special Issue*, e2483881 (2025).
- [14] D. Maltsev, Y. Lomachuk, V. Shakhova, N. Mosyagin, D. Kozina, A. Titov. *Scientific Reports*, **45**, 2045 (2025).
- [15] S. Eckel, A.O. Sushkov, S.K. Lamoreaux. *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 193003 (2012).
- [16] H.D. Ramachandran, A.C. Vutha. *Phys. Rev. A*, **108**, 012819 (2023).
- [17] A.O. Sushkov, O.P. Sushkov, A. Yaresko. *Phys. Rev. A*, **107**, 062823 (2023).
- [18] A.V. Oleynichenko, A.S. Rumiantsev, A. Zaitsevskii, E. Eliav. *J. Chem. Phys.*, **163**, 044113 (2025).
- [19] A.E. DePrince III, C.D. Sherrill. *J. Chem. Theory Comput.*, **9**, 2687–2696 (2013).
- [20] U. Bozkaya, C.D. Sherrill. *J. Chem. Phys.*, **144**, 174103 (2016).
- [21] F. Aquilante, L. Boman, J. Boström, H. Koch, R. Lindh, A.S. de Merás, T.B. Pedersen. *Cholesky decomposition techniques in electronic structure theory, in Linear-Scaling Techniques in Computational Chemistry and Physics* (Springer Netherlands, 2011) p. 301–343.
- [22] T.B. Pedersen, S. Lehtola, I.F. Galván, R. Lindh. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **14**, e1692 (2023).
- [23] S. Banerjee, T. Zhang, K.G. Dyall, X. Li. *J. Chem. Phys.*, **159**, 114119 (2023).
- [24] L.S. Blackford, A. Petitet, R. Pozo, K. Remington, R.C. Whaley, J. Demmel, J. Dongarra, I. Duff, S. Hammarling, G. Henry, et al., *ACM Trans. Math. Softw.*, **28**, 135 (2002).
- [25] E. Anderson, Z. Bai, C. Bischof, S. Blackford, J. Demmel, J. Dongarra, J. Du Croz, A. Greenbaum, S. Hammarling, A. McKenney, D. Sorensen. *LAPACK Users' Guide*, 3rd ed. (Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, PA, 1999).
- [26] Q. Sun, T.C. Berkelbach, N.S. Blunt, G.H. Booth, S. Guo, Z. Li, J. Liu, J.D. McClain, E.R. Sayfutyarova, S. Sharma, S. Wouters, G.K.-L. Chan. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **8**, e1340 (2017).
- [27] Q. Sun, X. Zhang, S. Banerjee, P. Bao, M. Barbry, N.S. Blunt, N.A. Bogdanov, G.H. Booth, J. Chen, Z.-H. Cui, J.J. Eriksen, Y. Gao, S. Guo, J. Hermann, M.R. Hermes, K. Koh, P. Koval, S. Lehtola, Z. Li, J. Liu, N. Mardirossian, J.D. McClain, M. Motta, B. Mussard, H.Q. Pham, A. Pulkin, W. Purwanto, P.J. Robinson, E. Ronca, E.R. Sayfutyarova, M. Scheurer, H.F. Schurkus, J.E.T. Smith, C. Sun, S.-N. Sun, S. Upadhyay, L.K. Wagner, X. Wang, A. White, J.D. Whitfield, M.J. Williamson, S. Wouters, J. Yang, J.M. Yu, T. Zhu, T.C. Berkelbach, S. Sharma, A.Y. Sokolov, G.K.-L. Chan. *J. Chem. Phys.*, **153**, 024109 (2020).
- [28] A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.N. Petrov, E. Eliav, A.V. Titov, *Symmetry*, **15**, 197 (2023).
- [29] A.V. Oleynichenko. *Commun. Comput. Inf. Sci.* (accepted) (2025).
- [30] A.V. Titov, N.S. Mosyagin. *Int. J. Quantum Chem.*, **71**, 359 (1999).
- [31] S.J. Hibble, A.C. Hannon, S.M. Cheyne. *Inorg. Chem.* **42**, 4724 (2003).
- [32] A.N. Petrov, N.S. Mosyagin, A.V. Titov, I.I. Tupitsyn. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **37**, 4621 (2004).
- [33] N.S. Mosyagin, A.V. Zaitsevskii, A.V. Titov. *Int. J. Quantum Chem.*, **120**, e26076 (2019).
- [34] T.H. Dunning. *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).