

# 量子理论视角下的分子间作用力

王梓麒 BC23003049

## 引言

分子间相互作用力顾名思义即分子与分子之间的吸引和排斥相互作用，大致可分为两类：强相互作用和弱相互作用，化学键是一种典型的强相互作用而范德华作用是一种典型的弱相互作用。分子相互作用对理解分子的微观行为有着至关重要的作用，因此研究这类作用的理论与实验深受物理学家、化学家、生物学家、材料科学家等的重视。人们就发现了许多化学及物理现象与分子间的相互作用有关系。1930年 London 把分子间相互作用分为 4 个组成部分：静电相互作用、诱导能、色散能和交换能<sup>1</sup>。而在随着量子理论的发展，我们对其中诱导能和色散能的认识更深一步，他们都是关联能的一部分<sup>2</sup>。

量子理论诞生于 20 世纪初，1900 年德国物理学家普朗克将能量量子化的概念引入用以解释黑体辐射问题。这被认为是量子理论的开端。而后量子力学在 20 世纪 30-40 年代逐渐成为一个完备的理论，并推动了量子场论<sup>3</sup>、量子化学<sup>4</sup> 等量子理论的建立。

量子理论的建立使得我们能从第一性原理上理解和计算分子间的相互作用，本文将遵循这样的逻辑，在第一章中引入最简单的氢原子-氢原子模型，用量子力学和量子场论揭示范德华相互作用关于  $R^{-6}$  和  $R^{-7}$  衰减的量子本质，即极化系统的量子效应<sup>5</sup> 和真空中的量子涨落<sup>6</sup>；在第二章中我们将介绍量子化学中常用的 B-O 近似以及在 B-O 近似框架下的绝热作用和非绝热作用<sup>7</sup>；第三章我们将介绍在绝热框架下，单参考量子化学模型<sup>8</sup> 与动态关联效应，并以 Ar 二聚体<sup>9</sup> 为例，介绍分子间的弱相互作用；第四章则将介绍绝热框架下多参考量子化学模型<sup>10</sup> 和静态关联效应，并以 N + H<sub>2</sub> 体系势能面为例，介绍分子间的强关联相互作用；第五章将介绍在绝热价键理论<sup>11</sup> 中的电荷转移键<sup>12</sup>，并以 F<sub>2</sub><sup>12</sup> 和 C<sub>2</sub><sup>13</sup> 为例，介绍分子间的强相互作用中一种特殊的化学键作用。第六章将介绍在绝热框架下量子蒙特卡罗方法对于凝聚态与分子相互作用的处理<sup>14</sup>，并以 H<sub>2</sub> + Cu(111) 体系<sup>15</sup> 和双层石墨烯体系<sup>16</sup> 为例介绍分子与凝聚态体系，以及凝聚态与凝聚态体系之间的相互作用；第七章将介绍在绝热框架下介绍狄拉克方程与相对论效应，并以过渡金属二聚体势能曲线介绍相对论效应对范德华相互作用的影响<sup>17</sup>。

## 1 范德华相互作用的量子本质

氢原子-氢原子间的范德华相互作用的基本物理可以通过一个简单的一维哈密顿描述，其物理图像为每个原子内部通过电子通过一个谐振子势束缚在质子的势场内，两个原子相距距离  $R$ ，并且加上四个带电粒子间的库伦相互作用<sup>18</sup>

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2x_1^2 + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2x_2^2$$

$$H_1 = \frac{e^2}{4\pi} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_1-x_2} - \frac{1}{R+x_1} - \frac{1}{R-x_2} \right)$$

其中  $e^2 = \frac{q_e^2}{\epsilon_0}$ , 现在假定  $R \gg x_1, x_2$ , 即两原子相距较远, 因此

$$H_1 \approx -2 \frac{e^2 x_1 x_2}{4\pi R^3}$$

正则化引入  $x_{\pm} = (x_1 \pm x_2)/\sqrt{2}$

$$H = \frac{p_+^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( m\omega_0^2 - \frac{2e^2}{4\pi R^3} \right) x_+^2 + \frac{p_-^2}{2m} + \frac{1}{2} \left( m\omega_0^2 - \frac{2e^2}{4\pi R^3} \right) x_-^2$$

显然根据量子谐振子的能级关系能量本征值为

$$E = (n_+ + \frac{1}{2})\omega_+ + (n_- + \frac{1}{2})\omega_-$$

范德华相互作用为耦合的谐振子的真空能级相较于未耦合的谐振子真空能级的修正

$$V(R) = \frac{1}{2}(\omega_+ + \omega_-) - 2\frac{1}{2}\omega_0$$

又根据

$$\omega_{\pm} = \sqrt{\omega_0^2 \mp \frac{2e^2}{4\pi m R^3}} = \omega_0 \mp \frac{e^2}{4\pi m \omega_0 R^3} - \frac{e^4}{32\pi^2 m^2 \omega_0^3 R^6} + O(R^{-6})$$

因此

$$V(R) = -\frac{e^4}{32\pi^2 m^2 \omega_0^3 R^6} + O(R^{-6})$$

也就是我们熟知的在两原子相距较远的时候, 势能关于距离  $R$  呈 6 次方衰减。早期有不少科学家利用经典力学模型推导出势能关于距离  $R$  呈 6 次方衰减, 但是经典模型的结果显著的依赖于温度, 与实验结果相悖<sup>19</sup>, 因此引入量子力学是必备的, 或者说范德华相互作用的本质来源于量子效应。

实验上还观测到在更大的距离尺度上, 范德华相互作用呈现关于距离  $R$  呈 7 次方衰减。这一部分的物理本质是真空中量子涨落, 也叫迟滞效应。接下来我们就在量子场论的框架下推导这一部分<sup>20</sup>

在量子场论的框架下势能是散射振幅经过动量-位置傅立叶变换后得到的, 以库伦势能为例, 下式中  $\mathbf{q} = \mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j$  是动量转移项, 库伦势能的散射振幅为  $amp(\mathbf{q}) = e^2/\mathbf{q}^2$ , 于是

$$V(\mathbf{R}) = \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) amp(\mathbf{q}) = e^2 \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}) \frac{1}{\mathbf{q}^2} = \frac{e^2}{4\pi|\mathbf{R}|}$$

在量子场论中, 玻色子是传递相互作用的基本粒子, 而范德华相互作用的本质是双光子交换过程。因此我们希望分离出由于双光子交换而引起的原子-原子散射的部分。一般来说, 这是一个非平凡的相对论费曼图计算, 但由于散射波不能在入射平面波撞击散射中心之前发射, 并且散射振幅是动量转移平方的解析函数, 也就是  $t = -\mathbf{q}^2$ , 根据以上两个基本的物理因果关系, 我们可以简化此处的计算, 由此可以引出散射振幅为

$$amp(t)_{2\gamma} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dt' Im(amp(t')_{2\gamma})}{t' - t - i\epsilon}$$

带入积分，并反转积分顺序，可以看到范德华相互作用可以表示为汤川势的叠加。

$$V(R) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dt \text{Im}(amp(t')_{2\gamma}) \int \frac{d^3q}{(2\pi)^3} \frac{exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R})}{t' + \mathbf{q}^2 - i\epsilon} = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty dt \text{Im}(amp(t')_{2\gamma}) \frac{exp(-\sqrt{t'}R)}{R}$$

$$2\text{Im}(amp(t')_{2\gamma}) = \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{k}_1, \hat{\epsilon}_1} \sum_{\mathbf{k}_2, \hat{\epsilon}_2} |M_{2\gamma}(t = (k_1 + k_2)^2)|^2 \cdot (2\pi)^4 \delta^4(Q - k_1 - k_2)$$

其中  $2!$  是由于中间态的两个光子的同一性， $Q^\mu = (\sqrt{t}, \mathbf{0})$  是闵可夫斯基空间的四维矢量。根据统一性关系给出了正  $t$  值处的振幅  $M_{2\gamma}$  的虚部，并通过交叉对称性和解析延拓与负  $t$  处的康普顿散射振幅相关。现在我们定义  $t = (2\omega)^2$

$$V(R) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \omega' d\omega' \frac{exp(-2\omega'R)}{R} \text{Im}(amp_{2\gamma}(i\omega'))$$

同时电极化率对一个中性物体的康普顿散射振幅的贡献可以写成一般的形式，由此可以得到

$$M_{Comp} = 4\pi\alpha_E(\omega)\omega^2\hat{\epsilon}_1 \cdot \hat{\epsilon}_2$$

其中  $\alpha_E(\omega)$  是动态极化率。由于上两式得

$$V(R) = -\frac{4}{3\pi} \int_0^\infty \omega'^5 d\omega' \alpha_E^2(i\omega') \frac{exp(-2\omega'R)}{R}$$

现在我们考虑两种情况，光子在两原子间传播的时间  $t \propto R$  比激发时间  $t \propto 1/\omega_{10}$  来的长得多，也就是  $\omega_{10}R \gg 1$ ，也就是  $\omega' \leq 1/R \ll \omega_{10}$ ，那么  $\alpha_E(i\omega')$  可以用  $\alpha_E(0)$  代替，那么

$$V(R) = -\frac{4\alpha_E^2(0)}{3\pi} \int_0^\infty \omega'^5 d\omega' \frac{exp(-2\omega'R)}{R} = -\frac{20\alpha_E^2(0)}{4\pi R^7}$$

也就是更大的距离尺度上，范德华相互作用呈现关于距离  $R$  呈 7 次方衰减。

而相反，光子在两原子间传播的时间  $t \propto R$  比激发时间  $t \propto 1/\omega_{10}$  来的短得多，那么动态极化率的频率依赖性必须考虑，也就是说

$$V(R) = \frac{5!}{24\pi R^6} \int_0^\infty d\omega' \alpha_E^2(i\omega')$$

现在极化率可以写成色散关系<sup>21</sup>

$$\alpha_E(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \int_{\omega_0}^\infty \frac{d\omega' \omega' \sigma(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \approx \alpha_E(0) \frac{\omega_{10}^2}{\omega_{10}^2 - \omega^2}$$

因此

$$V(R) = -\frac{5\pi\alpha_E^2(0)\omega_{10}}{4R^6}$$

即退化到 6 次方衰减的形式。

我们首先在量子力学的框架下讨论了范德华相互作用随  $R$  的 6 次方衰减的原因，然后在量子场论的框架下讨论了范德华相互作用的本质为双光子交换机制，并且讨论了光子在两原子间传播的时间比激发时间来的长得多和短得多的两种两种极端情况，解释了范德华相互作用在不同距离尺度上随  $R$  的 6 次方衰减和 7 次方衰减的原因。揭示了范德华相互作用的量子本质。

## 2 绝热力和非绝热力

在上面的内容中，我们利用一些简单的模型解析分析的方法成功揭示了范德华相互作用的物理本质。但是在世纪体系的模拟中，上述的模型过于简单，无法满足对体系精确描述的需求，因此我们需要从分子薛定谔方程出发，推导出分子间作用力的具体表达式，首先得从 Born-Oppenheimer (B-O) 近似开始。首先说明 B-O 近似与分子间相互作用的关系，B-O 近似基于这样一个事实：电子的质量远远小于原子核质量，电子的运动速度远远快于原子核运动速度。这意味着，当原子核的构型发生微小变化时，电子能迅速适应原子核的变化，始终处于平衡状态。而电子运动时，由于原子核和电子的时间尺度不一致，因此原子核对电子在其轨道上的迅速变化并不敏感，故可以认为原子核的位置的状态几乎没有变化，这样就将原子核和电子的运动分开处理。而在这样的框架下，分子间的相互作用力也简化为对原子核运动的力，即

$$F_{inter} = -\nabla V_{pes}$$

现在来推导 B-O 近似，对一个孤立的分子系统，总的哈密顿可以写为

$$H(r, R) = T_N + H_e(r) + V_{eN}(r, R) + V_{NN}(R)$$

其中  $T_N$  是原子核的动能， $H_e(r)$  是电子哈密顿， $V_{eN}(r, R)$  是电子和原子核的库伦相互作用势， $V_{NN}(R)$  是原子核与原子核的库伦排斥势，其中电子哈密顿又可以写成如下的形式

$$H_e(r) = T_e + V_{ee}(r)$$

其中  $T_e$  是电子的动能，而  $V_{ee}$  则是电子与电子之间的库伦排斥势， $r$  并不是一个参量，而是表示所有电子坐标的简单记法同样的  $R$  表示所有的原子核坐标，对以一个有  $N$  个原子核和  $n$  个电子的系统，上述的各式可以展开为

$$\begin{aligned} T_N &= -\sum_k^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2 \\ T_e &= -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ V_{ee} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \\ V_{eN} &= -\sum_k^N \sum_i^n \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} \\ V_{NN} &= \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'}^N \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} \end{aligned}$$

其中  $M_k$  和  $Z_k$  分别代表第  $k$  个原子核的质量和电荷， $m_e$  是电子质量。利用 Born-Huang 展开，可以将分子体系波函数展开为

$$\Phi(r, R) = \sum_n \chi_n(R) \psi_n(r, R)$$

其中  $\psi_n(r, R)$  是电子绝热波函数，满足如下方程

$$[H_e(r) + V_{eN}(r, R)] \psi_n(r, R) = [\varepsilon_n(R) - V_{NN}(R)] \psi_n(r, R)$$

将 Born-Huang 展开和电子绝热薛定谔方程带入又可以得到分子波函数  $\chi_n(R)$  满足的方程

$$[T_N(R) + \epsilon_m(R)] \chi_m(R) + \sum_n \Lambda_{mn}(R) \chi_n(R) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_m(R)$$

其中

$$\Lambda_{mn}(R) = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \left( A_{mn}^i \frac{\partial}{\partial R_i} + \frac{1}{2} B_{mn}^i \right)$$

$$A_{mn}^i = \langle \psi_m | \frac{\partial}{\partial R_i} | \psi_n \rangle \quad B_{mn}^i = \langle \psi_m | \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} | \psi_n \rangle$$

为非绝热耦合矩阵。

在 B-O 近似框架下，由于电子的质量远远小于原子核的质量，所以非绝热耦合矩阵要比前两项小得多可以被忽略。这部分的力被成为绝热力，表达式为

$$F_{ad} = -\nabla \varepsilon_m$$

可以看到，绝热力只依赖于一个特定绝热电子态的本征能量，如何获得特定绝热电子态的本征能量会在后面三章讨论。

现在讨论超越 B-O 近似的非绝热力，当分子的不同电子态势能面相互靠近甚至出现简并的情况下，不同电子态之间的耦合变得不可忽略。这导致了 B-O 近似的失效，这一过程被称为非绝热过程。这一现象在化学、材料和生物学等领域的重要反应中起着关键作用。但是可以看到这部分由于耦合在不同电子态之间，因此，在波函数的框架下计算成本的指数增长，因此必须使用轨线方法，在这方面北大的刘剑课题组利用平均场方法评估非绝热力<sup>7</sup>，示意图如图 1。

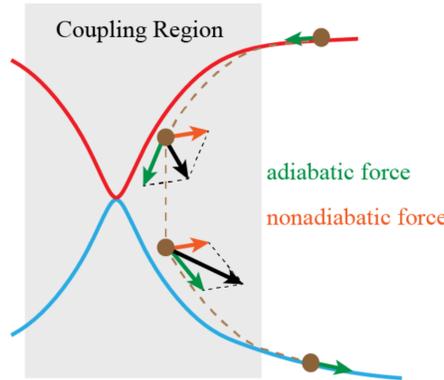


图 1: 绝热力与非绝热力的示意图

刘剑及其合作者利用如下的描述方法，原子核自由度由传统的 Wigner 位置-动量相空间描述，而电子自由度由约束（位置-动量）相空间刻画。电子自由度的约束相空间由布居数求和等于 1 这个物理条件确定，其数学结构可以关联到复 Stiefel 流形。具体推导过程过于复杂，再次不做过多赘述。刘及其合作者利用凝聚相耗散体系、光与物质相互作用模型、分子中的锥形交叉模型等体系进行测试，测试结果表明该方法都能准确描述非绝热力和非绝热过程。

### 3 绝热框架下的分子间的弱相互作用

由于电子与电子之间的库伦排斥势的存在，使得电子之间相互耦合，电子绝热薛定谔方程

$$[H_e(r) + V_{eN}(r, R)] \psi_n(r, R) = [\varepsilon_n(R) - V_{NN}(R)] \psi_n(r, R)$$

是一个定义在  $L^2(\mathbb{R}^{3N}) \cap \bigwedge_{i=1}^N H^1(\mathbb{R}^3)$  变量空间上的方程，因此我们需要通过近似将其限制在一个子空间上  $S_N$ ，从物理的角度来说就是在处理某一电子的运动状态时，将其他电子对该电子的相互作用采用时间平均处理，即假定一个电子由原子核和其他电子形成的平均势场中独立地运动，同时电子属于费米子，体系的电子全波函数需要遵循 Pauli 不相容原理，所以在 Hartree-Fock 近似下，Fock 和 Slater 提出把电子全波函数改写成 Slater 行列式，使其满足 Hartree 乘积反对称化。

$$S_N = \left\{ \psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i) : \phi_i \in H^1(\mathbb{R}^3), \int_{\mathbb{R}^3} \phi_i \phi_j = \delta_{ij}, 1 \leq i, j \leq N \right\}$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \phi_1(r_2) & \cdots & \phi_1(r_N) \\ \phi_2(r_1) & \phi_2(r_2) & \cdots & \phi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \phi_N(r_2) & \cdots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

需要注意的是这里的单电子波函数不是空间轨道，而是自旋轨道，即空间轨道和自旋波函数的乘积，体系的基态电子能量可以表示为如下形式

$$\epsilon = \inf \{ \langle \psi | H_e | \psi \rangle : \psi \in S_N \}$$

可以看到体系电子能量  $\langle \psi | H_e | \psi \rangle$  是一个关于单电子波函数的一个泛函，因此 Hartree-Fock 问题其实就是一个泛函变分问题，在此之前，我们需要说明此处 Hamilton 中之所以不包含  $V_{NN}$ ，是因为在电子结构计算时，核坐标是固定的， $V_{NN}$  是一个定值，因此可以略去，而后期考虑多个核构型时，再把  $V_{NN}$  考虑进去即可。

现在我们将绝热电子哈密顿写成如下形式，采用原子单位制

$$H_e = \sum_i h(i) + \sum_{i < j} g(i, j)$$

$$h(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|}$$

$$g(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

即将电子哈密顿拆分成单电子算符和双电子算符两部分，根据行列式的性质或者二次量子化推导得到 Slater-Condon 规则，并运用于上述哈密顿即可得到

$$\langle \psi | H_e | \psi \rangle = \sum_i^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i, j}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle]$$

由于自旋轨道  $\phi$  需有满足正交归一限制条件，因此我们重新构建一个泛函

$$\begin{aligned} F &= \langle \psi | H_e | \psi \rangle - \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ij} [\langle i | j \rangle - \delta_{ij}] \\ &= \sum_i^N \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N [\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle] - \sum_{i,j}^N \varepsilon_{ij} [\langle i | j \rangle - \delta_{ij}] \end{aligned}$$

其中  $\varepsilon_{ij}$  是拉格朗日不定乘子，需要满足  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^*$ ，然后通过泛函变分求极值即可得到体系的 Euler-Lagrange 方程即为 Hartree-Fock 方程

$$f(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\mathbf{r}_1)$$

$$f(\mathbf{r}_1) = h(\mathbf{r}_1) + \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (1 - P_{12}) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

如今我们通过 Hartree-Fock 近似，将一个耦合的多体问题转化为单体问题，看似是一个标准特征值问题，貌似能够按照处理特征值问题的标准流程求解 Hartree-Fock 方程，但是由于 Fock 矩阵是一个复杂的积分算符，同时涉及其他单电子波函数，因此导致 Hartree-Fock 方程是一个复杂的微分-积分方程，需要迭代求解。并且在实际应用过程中还需要解决三个问题。过于复杂，且不是本文关注的重点，因此不做过多讨论

现在我们来讨论 Hartree-Fock 方法的问题，我们假定一个电子在原子核和其他电子的平均势场中独立地运动，所以考虑了电子间的时间平均作用，但是没有考虑电子间的瞬时作用，即在平均势场中独立运动的两个自旋反平行的电子是有可能在某一瞬间在空间的同一点出现，但是由于电子带有电荷，电子之间有库伦排斥，因此当一个电子在空间某一点时，这一点的紧邻时禁止其他电子进入的。这种电子间的相互作用被称为电子运动的瞬时相关性，由此诞生的能量差被称为电子动态相关能。面对动态关联问题，量子化学家发展了很多解决方法<sup>8</sup>。我们现在只选取其中两个方法讨论，即 MP2<sup>10</sup> 和 DFT<sup>22</sup>

DFT 理论基于这样一个事实，体系物理性质完全依赖于电子密度。并且 Hohenberg 和 Kohn 在 1964 年证明了两个定理<sup>23</sup>，赋予其合理性。Kohn 和沈吕久在 1965 年通过引入无相互作用电子假想模型，于是获得了著名的 KS 方程。

$$H_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

$$\begin{aligned} H_{KS} &= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) &= \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

可以看到 KS 方程哈密顿的三项分别为，动能项、库伦项和交换关联项，关于最后一项，具体表达式目前具体表达式尚未可知，但是有很多近似的版本。

我们将其与 Hartree-Fock 方程做对比。可以看到，这两方程都将动能项和库伦项完全考虑了。但是由于 DFT 的框架，无法精准考虑交换项，但是可以引入动态关联项。而 Hartree-Fock，精准考虑的所有的交换作用，但是未引入动态关联相互作用。因此可以说，DFT 考虑了部分的交换和部分的动态关联。Hartree-Fock 考虑了全部的交换但没有动态关联作用。

现在来介绍 MP2 方法，量子化学家 Møller 和 Plesset 提出用 Hartree-Fock 波函数作零级近似，做微扰处理。因此也就是说在做 MP2 计算之前需要做一轮 Hartree-Fock，因此导致了计算量的上升

$$H = H_{hf} + H'$$

$$H_{hf} = \sum_i^N f(\mathbf{r}_1) = \sum_i^N h_i(\mathbf{r}_1) + \sum_i^N \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (1 - P_{12}) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

$$H' = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^N \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) (1 - P_{12}) \varphi_j(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

由此我们根据二阶微扰理论可以得到总能量为

$$E = E_0^0 + \langle \Phi_0 | H' | \Phi_0 \rangle + \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle \Phi_s | H' | \Phi_0 \rangle|^2}{E_0^0 - E_s^0}$$

三项分别为零级能量、一阶能量修正和二阶能量修正。通过计算可以得到零级能量加上一阶能量修正得出 Hartree-Fock 的总能量，而二阶能量修正则给出对于动态关联能的修正。

现在我们以 Ar 二聚体体系，来探讨 Hartree-Fock、DFT 和 MP2 对于分子间的弱相互作用的描述精度。稀有气体二聚体一直是科学研究的重点。在实验上观测到 Ar 二聚体，并测得其解离能为  $1.18 \text{ kJ/mol}^{24}$ 。相较于典型的通过化学键体系的解离能相差近百倍，比如  $\text{Ar}^+$  体系的解离能为  $1.31 \text{ eV}^{25}$ 。因此显然可以发现这是一个范德华作用导致的双聚体。

对于范德华体系的第一行量子化学模拟，需要相当大的基组，因此我们采用相关一致性基组 aug-ccPVTZ 基组，并且对于 DFT 采用 B3LYP 交换关联泛函和 B3LYP-D3 交换关联泛函。并扫描 Ar 原子的势能曲线，获得如图 2 结果

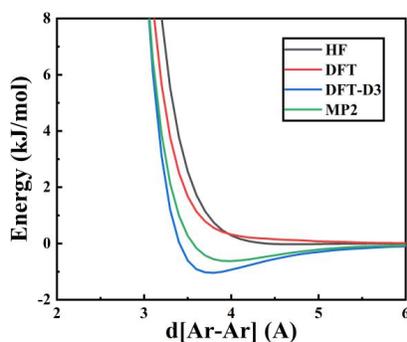


图 2: 利用四种计算方法获得的 Ar 二聚体势能曲线

根据图 2 所示，对于 B3LYP-D3 泛函的 DFT 和 MP2 方法，可以明显的看出在 3.7 – 3.8 埃处有一个势阱，势阱深度为  $1 \text{ kJ/mol}$ ，与上文提到的实验结果的解离能一致，但是 Hartree-Fock 和 B3LYP 泛函的 DFT 未能准确描述，说明 Ar 二聚体的成因是因为该体系中的色散相互作用。

## 4 绝热框架下的分子强关联相互作用

除了上文提到的动态关联效应，还有一种静态关联效应。静态关联效应的物理含义是由于前线分子轨道能级简并或近简并，这个情况下，Hartree-Fock 近似并不适用，也就是说使用单 Slater 行列式并不能准确描述体系的全电子波函数，因此 CASSCF 方法也应运而生。

CASSCF 方法从原理上来说是一种组态空间展开，可以严格证明费米子的组态空间是一个无穷大纬度的线性空间。而 Slater 行列式则是这个空间内的一组正交归一完备基。因此虽然不知道全电子波函数的具体表达形式。但是我们可以通过基组展开的方式进行描述

$$|\Psi_{CAS}\rangle = \sum_s c_s |\psi_s\rangle$$

式子中的  $|\psi_s\rangle$  表示的是 Slater 行列式，根据上文给出的 Slater 行列式的表达式，我们可以看出 Slater 行列式最本质的信息在于有多少个填了电子的自旋轨道。

在实际的操作过程中，我们会选择一个活性轨道空间与活性电子，就像图 3 一样

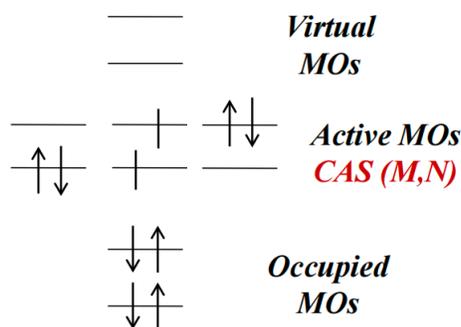


图 3: CASSCF 选取示意图

如图 3 一样，分子轨道能级从低到高，分别为占据轨道，活性轨道和虚轨道。我们需要选取的就是活性轨道以及在活性电子，选取完之后，占据自旋轨道始终保持占据不变，虚自旋轨道也始终保持非占据。然后在活性自旋轨道中对活性电子进行全排列，一种排列对应一种 Slater 行列式。然后利用变分原理，同时对展开系数  $c_s$  和  $|\psi_s\rangle$  中的轨道同时优化，这样的变分细节和计算求解较为复杂，在此不做细致展开讨论。

CASSCF 计算缺少了对电子动态关联的描述，于是需要在 CASSCF 计算之后做 MRCI 计算，具体如图 4

MRCI 通常指 MRCISD，即在 CASSCF 优化的轨道基础上进一步考虑如上图般的单激发和双激发组态，组合得到全波函数，然后直接优化组合系数。

可以看到 MRCI 相较于单参考的量子化学方法更加的复杂，计算量更大，但是化学反应体系来说，在化学键成键断键的区域，不同分子原子间的相互作用必须引入多参考方法才能描述准确，现在我们就以  $N(^2D) + H_2(X^1 + g) = NH(a^1) + H(^2S)$  反应体系为例，利用 MRCI，将 9 个价电子排列在 9 个活性轨道 ( $7a' + 2a''$ ) 采用 aug-cc-pVTZ 基组，计算了 22219 个从头算点，并结合蒋彬<sup>26</sup> 等人提出的 PIP-NN 拟合方法，构造出该化学反应完整的势能面，检验多参考方法对于化学反应体系中的强关联相互作用的描述。

图 5 给出了 N-H-H 角度分别在  $60^\circ$ ， $90^\circ$ ， $120^\circ$  和  $180^\circ$  下的三维形貌，图 6 给出了势能面在这四个角度下的最小反应路径

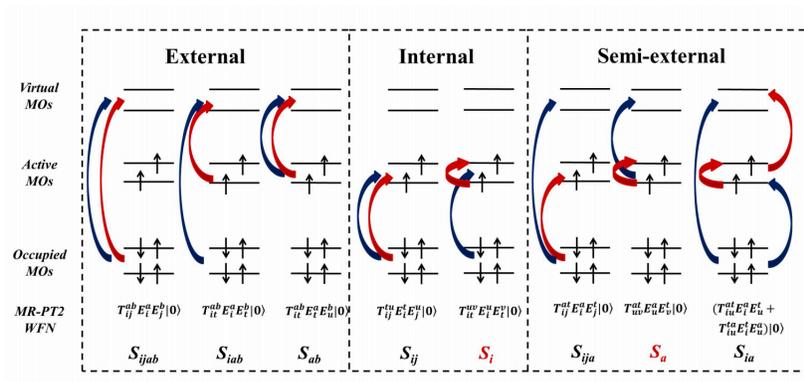


图 4: MRCI 示意图

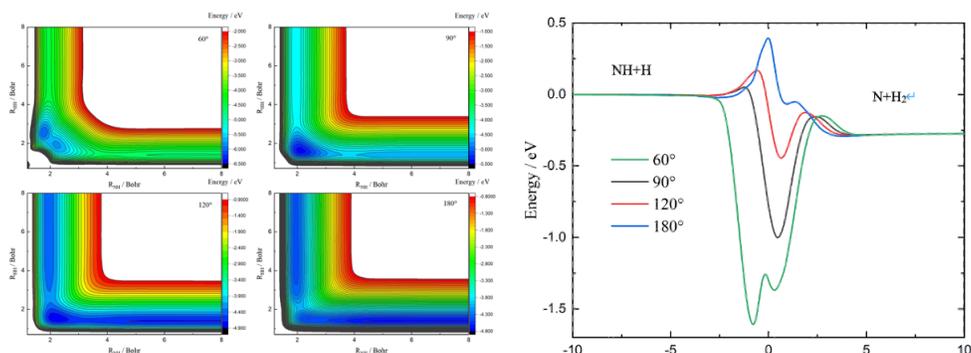


图 5: 左边为势能面在四个角度下的形貌图, 右边为势能面在四个角度下的最小反应路径

由图 5 可以看出该反应是一个吸热反应, 吸热量是 0.27eV。可以看出当 N-H-H 在四个角度的反应物通道都有一个小的势垒, 其中有三个角度在相互作用区存在势阱, 而且较低的角度存在较低的势阱, 势阱的深度分别为 1.61eV (60 °), 1.00eV (90 °), 0.44eV (120 °) 但是对于 N-H-H 角度为 180 ° 的时候, 并不存在势阱, 而是在反应物通道的小势垒后面存在一个较高的势垒, 势垒高度为 0.40eV, 这意味着在低碰撞能的情况下, 该反应无法通过 N-H-H 的共线路径发生反应, 同时当 N-H-H 的角度为 90 ° 和 120 ° 时在势阱后还存在一个小势垒, 角度越大, 势垒越高

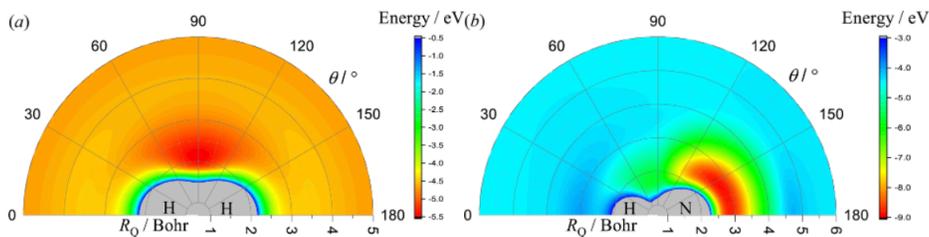


图 6: a 为氢分子键长固定在平衡键长, 氮原子在各个位置的能量, b 为氮氢自由基固定在平衡键长, 氢原子在各个位置的能量

当氢分子键长固定在平衡位置 (1.401Bohr) 时, 氮原子在各个位置时的能量, 可以看到,

在氮原子与氢分子垂直并相距约 2 到 3 个 Bohr 时候有一势阱。当氮氢自由基键长固定在平衡位置 (1.974Bohr) 时, 氢原子在各点的能量, 可以看到在氮原子一侧有一个很大很深的势阱, 而在氢原子一侧则有一个小势垒。

通过将拟合的势能面信息均被交叉分子束实验验证和观测到<sup>27</sup>, 这说明基于上述方法拟合出来的势能面, 能准确描述基元化学反应过程中的原子分子相互作用。

## 5 价键理论和电荷转移键

在化学键理论发展的早期, 价键理论由于其电子两两配对形成化学键的概念与经典的化学键思想吻合, 在化学键本质研究中扮演着主要角色。Pauling 应用他自己发展的共振论, 通过共价-离子叠加、共振、杂化等概念, 成功地解释了当时几乎所有分子的化学键性质, 而在发展的后期, 由于计算机的快速发展, 使用正交轨道的分子轨道理论发展起来的方法由于计算量小, 因此获得了广泛应用。相比之下, 由于采用原子轨道作为单电子函数, 以及复杂的体系多电子波函数表达形式, 价键理论方法的计算量非常巨大, 价键理论的从头算应用研究几乎不现实。庆幸的是, 随着计算机科学技术的发展, 高性能科学计算能力不断提高, 价键理论从头算已经成为可能。同时由于价键理论中电子两两配对形成化学键的概念与经典的化学键思想吻合, 因此价键理论的结果更有化学直观性。Shaik 等人在价键理论的基础上提出了电荷转移键<sup>12</sup>

价键理论中多电子波函数的形式被称为 HLSP 波函数, 一个轨道 HLSP 波函数对应一个经典价键结构, 在 VBSCF 轨道系数和结构系数优化以获取最低的体系总能量, 同样的框架下往往忽略了动态关联作用, 因此在后续的 VBCI 等方法中, 为了涵盖电子动态关联, 引入激发 HLSP 函数。激发 HLSP 函数由 VBSCF 的 HLSP 函数产生, 所以不论是 VBSCF 和是 VBCI, 整体的经典价键结构对应波函数进行变分的框架没有改变, 因此我们接下来的讨论以此作为框架进行说明。

以双原子分子  $AB$  为例, 波函数总是可以拆成三部分

$$\psi_{VB} = c_1\phi_{cov} + c_2\phi_{ion} + c_3\phi'_{ion}$$

式中  $\phi_{cov}$  代表的共振式  $A-B$ ,  $\phi_{ion}$  代表的共振式  $A+B$ ,  $\phi'_{ion}$  代表的共振式  $A-B+$  由此可以给出体系能量, 由于 HSLP 之间并不正交, 于是能量分为如下三项

$$E = \langle \psi_{VB} | H | \psi_{VB} \rangle = \langle cov | H | cov \rangle + \langle cov | H | ion \rangle + \langle ion | H | ion \rangle$$

其中把所有共价的结构的 HSLP 合并成  $|cov\rangle$ , 把所有离子的结构的 HSLP 合并成  $|ion\rangle$ , 三项分别记为共价能  $D_{cov} = \langle cov | H | cov \rangle$ , 离子能  $D_{ion} = \langle ion | H | ion \rangle$ , 共振能  $RE = \langle cov | H | ion \rangle$ 。对于传统的共价键来说  $D_{cov}$  占绝对大头, 对于传统的离子键来说  $D_{ion}$  占绝对大头。于是很自然会想到, 会不会有一种分子, 是  $RE$  占成键的主导呢?

于是 Shaik 及其合作者通过计算发现, 在同核双原子分子中  $F_2$  是这样的化学键<sup>12</sup>, 并将其命名为电荷转移键 (charge-shift bond)

图 7 展示了双原子分子中, 只计算共价能和实验值键能的对比。可见 H-H 吻合得不错, 说明确实是经典的共价相互作用, 但是对于 F-F 体系, 若只考虑共价能的话, F-F 甚至无法成键, 这意味着, 共价形式根本不形成任何键合, 表明共价键不应该存在。另一方面, 离子能非常高, 因此也不可能是离子键。而若将离子形式纳入考虑, 离子与共价之间的共振能会导致成键, 这是典型的电荷转移键。

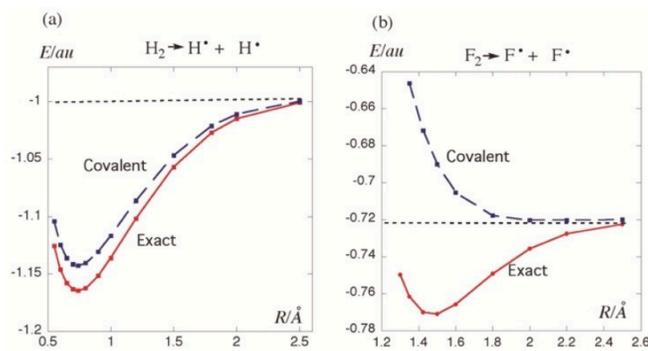


图 7: 氢气和氟气只计算共价能和实验值键能的对比

在早期，共振能是被忽略的因为在典型的共价键体系 H-H 中共振能小于  $10\text{kcal/mol}$ ，而典型离子键体系  $\text{Na} + \text{Cl}^-$  的共振能则为  $5.4\text{kcal/mol}$ 。而相比下来， $\text{F}_2$  的共振能量大一个数量级，几乎达到  $70\text{kcal/mol}$ ，于是成功克服共价能导致的排斥力，使其键能达到了  $38\text{kcal/mol}$ 。

电荷转移键具有多种特性，这些特性使它们有别于共价键和离子键，还是以  $\text{F}_2$  为例，图 8 给出了价电子云图

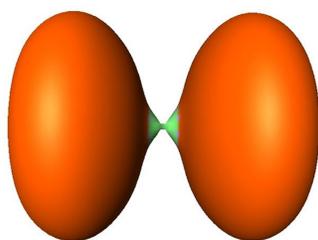


图 8: 氟气的价电子云图

可以看出在化学键中心几乎没有电子分布，电子主要分布在两侧。这与传统共价键与离子键的电子云图截然不同

后续 Shaik 等人继续计算，发现了很多电荷转移键的例子<sup>11</sup>，比如  $\text{C}_2$  分子中碳碳四重键的前三根按照乙炔分子一样成键，第四根键则是典型的电荷转移键。

## 6 量子蒙特卡洛与凝聚态相互作用

上面几章介绍的方法，除了 DFT 外都是针对孤立的分子体系，对于凝聚态问题无法使用。而 DFT 的精度很多时候并不如人意，由此发展出了量子蒙特卡洛方法。蒙特卡洛方法是基于模拟随机过程，进行随机采样，数值计算积分的方法。将蒙特卡洛应用于量子问题就是量子蒙特卡洛算法。尽管现在已经有了基于二次量子化的全组态相互作用蒙特卡洛方法，但是结合计算时间，目前在凝聚态体系最常用的还是扩散蒙特卡洛算法 (DMC)。

我们首先介绍一下蒙特卡洛算法，考虑一个积分

$$I = \int dx F(x) = \int dx \frac{F(x)}{P(x)} P(x) = \int dx f(x) P(x)$$

其中  $P(x)$  是一个概率分布，应该满足

$$\int dx P(x) = 1 \quad P(x) \geq 0$$

于是当我们采样次数趋于无穷，且采样满足  $P(x)$  的分布，那么这个积分就可以写成

$$I = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_i f(x_i)$$

积分的方差也会收敛于  $\frac{1}{M}$ ，统计误差收敛于  $\frac{1}{\sqrt{M}}$

于是蒙特卡洛算法把积分问题变成采样问题。Markov 链是多维变量且相互关联的情况下的行之有效的抽样方案。我们先用一维变量来说明 Markov 链。Markov 链根据如下规律生成变量

$$x_{n+1} = F(x_n, \xi_n)$$

其中  $F(x_n, \xi_n)$  是一个时间无关的函数，其中  $\xi_n$  则是时间无关的随机分布。于是可以得到主方程为

$$P_{n+1}(x') = \sum_x P(x'|x) P_n(x)$$

$P(x'|x)$  是一个条件分布，在一般情况下，我们是给定  $P(x'|x)$ ，然后迭代求解主方程得  $P_n(x)$ 。条件分布需要满足细致平衡，也就是

$$P(x'|x) P(x) = P(x|x') P(x')$$

Metropolis-Hastings 方法是满足细致平衡，且应用最为广泛的一种方法，它由 Metropolis 提出<sup>28</sup>，Hastings 发展<sup>29</sup>。该方法的基本思路是产生移动尝试，并判断是否接收

$$P(x'|x) = T(x'|x) A(x'|x)$$

式子中  $T(x'|x)$  是产生移动尝试的概率， $A(x'|x)$  是接收尝试的概率，一般选为

$$T(x'|x) = \frac{1}{\Delta}, |x' - x| < \frac{\Delta}{2}$$

其他情况下  $T(x'|x) = 0$ ，那么对应的

$$A(x'|x) = \min \left\{ 1, \frac{P(x')}{P(x)} \right\}$$

而扩散蒙特卡洛方法思想更为简单，含时薛定谔方程为（原子单位制）

$$i \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = H \psi(x, t)$$

现在将时间解析延拓到复数域，令其为纯虚数，那么可以用虚时  $\tau = it$ ，那么方程变为

$$-\frac{\partial \psi(x, \tau)}{\partial \tau} = H \psi(x, \tau)$$

一般情况下，哈密顿不显含时间，于是演化算符为

$$P = \exp(-i\tau H)$$

对于一个一般态，可以展开为哈密顿本征态的线性叠加

$$|\psi\rangle = \sum_{i=0} |\phi_i\rangle \langle\phi_i|\psi\rangle$$

于是我们有

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle\psi|\exp(-\tau H)|\psi\rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \sum_i \langle\phi_i|\psi\rangle \exp(-\tau E_i) \langle\phi_i|\psi\rangle \propto \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle\phi_0|\psi\rangle \exp(-\tau E_0) \langle\phi_0|\psi\rangle$$

于是可以看到在有限的虚时演化中，激发态的部分会消失。然后再结合格林函数理论，就可以获得能量和本征态。

现在我们就以  $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$  体系<sup>15</sup> 和双层石墨烯体系<sup>16</sup> 为例，介绍 DMC 对于凝聚态体系的相互作用的描述情况。 $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$  在多项催化中非常重要，因此准确描述  $\text{H}_2$  与  $\text{Cu}(111)$  的相互作用就显得尤为重要了，首先 Kroes 等人利用小的铜晶胞，通过计算 CuH 结合能测试了 DMC 的性能，如图 9

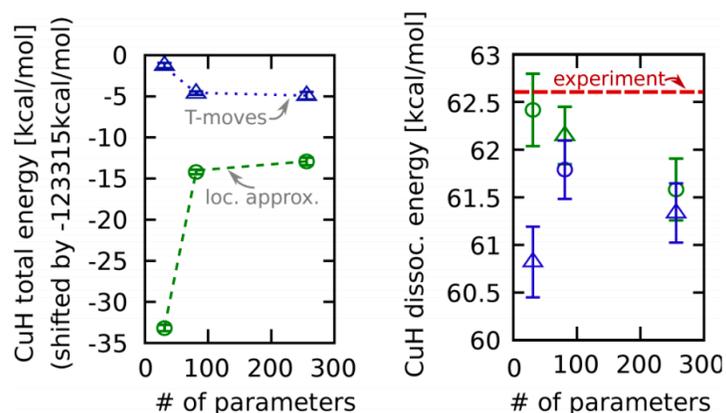


图 9: 两种 DMC 方法计算得到的 CuH 结合能与实验值对比

可以看到，DMC 的计算结果都与实验值匹配良好。于是 Kroes 等人接着对铜的大超胞，用 DMC 以及 DMC 加上修正计算了  $\text{H}_2 + \text{Cu}(111)$  的反应势垒，并与 SRP 参考值对比，如图 10 所见

可见通过修正的 DMC 的效果明显由于 PBE，作者认为该方法给计算分子凝聚态相互作用提供了一个金标准。

上面这个体系是分子凝聚态的强相互作用起主导作用，接下来双层石墨烯的结合能问题则是弱的范德华相互作用在起主导作用。

对于双层石墨烯的结合能问题，这是典型的范德华相互作用体系，DFT 的计算误差先对较大，且相互之间难以达成共识。Mostaani 等人利用 DMC 首先计算了单层石墨烯的原子化能为  $7.395(eV/atom)$ ，分别计算了 AA 堆积和 AB 堆积双层石墨烯的结合能分别为  $11.5(9)eV$  和  $17.7(9)eV$ ，均与实验匹配良好，同时作者也画出了 AB 堆叠石墨烯的 DMC 与各种 DFT 的计算结果，如图 11。通过与 DMC 结果对比，作者指出在描述范德华相互作用时，需要对 DFT 方法加 D 校正。

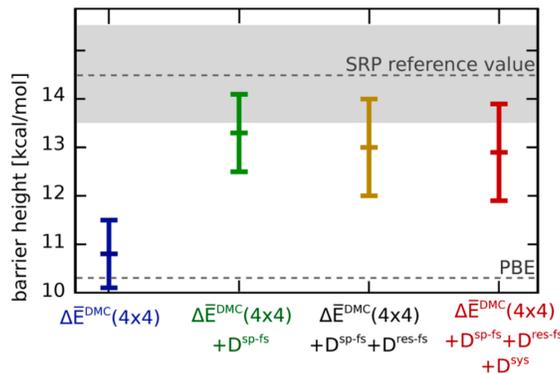


图 10: 经过不同修正的 DMC 与文献中的 SRP 参考值对比, 同时给出了全电子 PBE 泛函的计算值作为对比

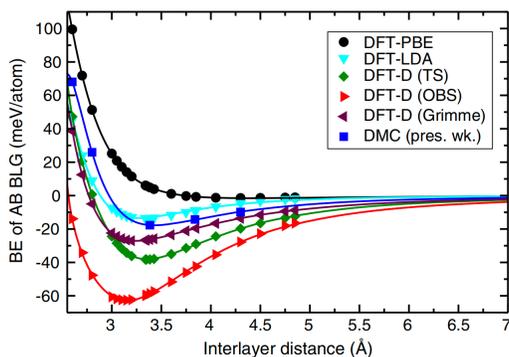


图 11: AB 堆叠石墨烯的 DMC 与各种 DFT 的计算结果

## 7 相对论效应对范德华相互作用的影响

所谓的相对论效应不是一个可观测量, 而是指狄拉克方程与薛定谔方程这两个理论模型之间的差别。对于重元素来说, 电子运动速度接近光速, 相对论效应不可忽略, 因金元素为例, 根据薛定谔方程, 金是白色的, 而狄拉克方程预测, 金是黄色的, 事实是金的确为黄色, 因此可以说说金的颜色就是一种相对论效应。

薛定谔方程与狭义相对论的矛盾主要在于薛定谔方程对空间是二阶导, 对时间是一阶导。对时空并不平权, 无法满足伽利略协变。

在狭义相对论中能量表达式

$$E^2 = p^2 c^2 + m^2 c^4$$

由此得到的方程是 K-G 方程, 是描述自旋为 0 粒子的, 显然无法描述电子, 因此我们需要寻找的是

$$E = \pm \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

这个方程如果在一维的代数上是无法满足线性叠加原理, 因此必须在更高纬度上开方, 狄拉克发现在定义在四维上的 Clifford 代数能满足这个要求。于是得出量子场方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\hbar \alpha \cdot \nabla \psi + \beta \psi$$

其中  $\alpha$  和  $\beta$  均是常四维矩阵

$$\alpha = \begin{pmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x \hat{e}_x + \sigma_y \hat{e}_y + \sigma_z \hat{e}_z & 0 \\ 0 & \sigma_x \hat{e}_x + \sigma_y \hat{e}_y + \sigma_z \hat{e}_z \end{pmatrix}$$

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

因此显然解是一个四分量的左手旋量和右手旋量的直和。也有一由此推出，自旋本质上一一种相对论相应。

在量子化学中有三种方案引入相对论相应，其一直接求解四分量问题，其二从洛伦兹群投影表示约化为二分量外尔旋量问题，其三，在 DFT 框架下，将内层电子等效为一个中心势场，并在势场中加入等效的相对论效应。考虑计算效率问题，Gaston 等人计算金属二聚体使用的是最后一个方法<sup>17</sup>。

Gaston 等人计算 Ba、Zn、Cd、Hg 四种典型的范德华作用二聚体的势能曲线，如图 12 所示

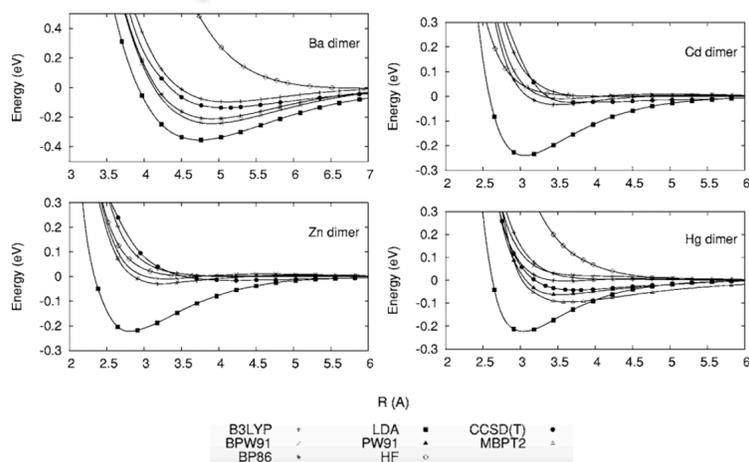


图 12: 相对论多种计算方法计算出来的 Ba、Zn、Cd、Hg 四种二聚体的势能曲线

Zn、Cd、Hg 是同一族过渡金属。由于相对论效应，Hg 二聚体比 Zn 二聚体和 Cd 二聚体结合更强，大大缩短了 Hg-Hg 键，Ba 虽然不是过渡金属，但是由于 Ba 拥有和 Hg 一样的闭壳层的  $6s^2$ ，于是作者将 Ba 加入一起对比，Hg 二聚体的强度不如 Ba 二聚体，这是因为同一周期的 Ba 相较于 Hg 来说镧系收缩效应更为强烈。由上述结果可以看出，对于第 6 周期的重元素，在描述其范德华相互作用的时候，相对论效应是必须考虑的。

## 总结

本文通过引入量子力学、量子场论和量子化学等相关的量子理论，并综述了在量子力学、量子场论和量子化学等量子理论框架下对分子间相互作用的描述和模拟。成功的构建了在量子视角下的分子间的相互作用力，为更好的理解和模拟分子间的相互作用力提供了理论基础。

## 参考文献

- [1] London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *63*, 245–279.
- [2] March, N. H.; Young, W.; Sampanthar, S. *The Many-Body Problem in Quantum Mechanics*, Cambridge monographs on physics ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1967.
- [3] Peskin, M. E. *An Introduction To Quantum Field Theory*; CRC Press: Boca Raton, 1995.
- [4] Heitler, W.; London, F. Wechselwirkung neutraler Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik* **1927**, *44*, 455–472.
- [5] Milonni, P. *The Quantum Vacuum: An Introduction to Quantum Electrodynamics*; Elsevier Science, 1994.
- [6] Itzykson, C.; Zuber, J. *Quantum Field Theory*; Dover Books on Physics; Dover Publications, 2012.
- [7] Wu, B.; He, X.; Liu, J. Nonadiabatic Field on Quantum Phase Space: A Century after Ehrenfest. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2024**, *15*, 644–658.
- [8] Szabo, A.; Ostlund, N. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Books on Chemistry; Dover Publications, 2012.
- [9] Ewing, G. E. Structure and properties of van der Waals molecules. *Accounts of Chemical Research* **1975**, *8*, 185–192.
- [10] Helgaker, T.; Jørgensen, P.; Olsen, J. *Molecular Electronic-Structure Theory*; John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- [11] Chen, Z.; Wu, W. Ab initio valence bond theory: A brief history, recent developments, and near future. *Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 090902.
- [12] Shaik, S.; Danovich, D.; Galbraith, J. M.; Braïda, B.; Wu, W.; Hiberty, P. C. Charge-Shift Bonding: A New and Unique Form of Bonding. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 984–1001.
- [13] Shaik, S.; Danovich, D.; Wu, W.; Su, P.; Rzepa, H. S.; Hiberty, P. C. Quadruple Bonding in C<sub>2</sub> and Analogous Eight-Valence Electron Species. *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 195–200.

- [14] Becca, F.; Sorella, S. *Quantum Monte Carlo Approaches for Correlated Systems*; Cambridge University Press, 2017.
- [15] Doblhoff-Dier, K.; Meyer, J.; Hoggan, P. E.; Kroes, G.-J. Quantum Monte Carlo Calculations on a Benchmark Molecule-Metal Surface Reaction: H<sub>2</sub> + Cu(111). *Journal of Chemical Theory and Computation* **2017**, *13*, 3208–3219.
- [16] Mostaani, E.; Drummond, N. D.; Fal’ko, V. I. Quantum Monte Carlo Calculation of the Binding Energy of Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 115501.
- [17] Gaston, N.; Schwerdtfeger, P. From the van der Waals dimer to the solid state of mercury with relativistic ab initio and density functional theory. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 024105.
- [18] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantum Mechanics First Volume*; A Wiley - Interscience publication; Wiley, 1977.
- [19] Altland, A.; Simons, B. D. *Condensed Matter Field Theory*; Cambridge University Press, 2010.
- [20] Feinberg, G.; Sucher, J. General Theory of the van der Waals Interaction: A Model-Independent Approach. *Physical Review A* **1970**, *2*, 2395–2415.
- [21] Holstein, B. R. Electromagnetic polarizability of the nucleon. *Comments Nucl. Part. Phys.* **1992**, *20*, 301–324.
- [22] Parr, R.; Weitao, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*; International Series of Monographs on Chemistry; Oxford University Press, 1994.
- [23] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [24] Pradeep, T.; Niu, B.; Shirley, D. A. Photoelectron spectroscopy of rare gas dimers revisited: Vibrationally resolved photoelectron spectrum of argon dimer. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5269–5275.
- [25] Signorell, R.; Wüest, A.; Merkt, F. The first adiabatic ionization potential of Ar<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* **1997**, *107*, 10819–10822.
- [26] Jiang, B.; Guo, H. Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. *Journal of Chemical Physics* **2013**, *139*, 054112.
- [27] Alagia, M.; Balucani, N.; Cartechini, L.; Casavecchia, P.; Volpi, G. G.; Pederson, L. A.; Schatz, G. C.; Lendvay, G.; Harding, L. B.; Hollebeek, T.; Ho, T.-S.; Rabitz, H. Exploring the reaction dynamics of nitrogen atoms: A combined crossed beam and theoretical study of N(2D)+D<sub>2</sub>→ND+D. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 8857–8860.
- [28] Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087–1092.

- [29] Hastings, W. K. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications. *Biometrika* **1970**, *57*, 97–109.