

## 能量分解分析方法及其在水团簇多体效应中的应用

陆星元<sup>1</sup>, 姚宇涛<sup>1</sup>, 谷俊井<sup>1,2,3</sup>, 苏培峰<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup>厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005

<sup>2</sup>福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005

<sup>3</sup>固体表面物理化学国家重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361005

**摘要:** 能量分解分析方法是一种研究分子相互作用的定量分析理论方法, 在分子自组装、药物设计、化学反应机理、力场发展等各个领域得到广泛应用。现有化学本科教材对分子相互作用的讲授过于浅显, 逐渐不适应现在化学系本科的培养要求。为深化大学本科学学生对分子相互作用的认知, 本文简述了能量分解分析方法的基本概念, 介绍了具有代表性的广义Kohn-Sham能量分解分析(GKS-EDA)方法及其在六聚水多体效应中的应用。

**关键词:** 能量分解分析; 水团簇; 多体效应

**中图分类号:** G64; O6

## Energy Decomposition Analysis and Its Application in the Many-Body Effect of Water Clusters

Xingyuan Lu<sup>1</sup>, Yutao Yao<sup>1</sup>, Junjing Gu<sup>1,2,3</sup>, Peifeng Su<sup>1,2,3,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

<sup>2</sup> Fujian Provincial Key Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

<sup>3</sup> State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen 361005, Fujian Province, China.

**Abstract:** Energy decomposition analysis (EDA) is a quantitative theoretical method for studying molecular interactions. It has been widely applied in various fields including molecule self-assembly, drug design, mechanism of chemical reactions, and development of force fields. The existing undergraduate chemistry curriculum, however, often provides superficial explanations of molecular interactions, sometimes with inconsistencies. To deepen undergraduates' understanding of molecular interactions, this article briefly outlines the basic concepts of EDA and introduces the representative GKS-EDA method, along with its study of multi-body effects in hexamer water systems.

**Key Words:** Energy decomposition analysis; Water cluster; Many-body effect

分子间相互作用在物理、化学、生命科学等领域扮演着重要的角色。充分掌握分子间作用力的存在形式及变化规律, 对理解物质世界及生命现象具有非常重要的意义。分子间相互作用也是大学基础化学教学的重点之一, 讲授内容散见于大一普通化学和结构化学等课程中。在国内高校现行的基础结构化学教材中, 分子间作用力被称为次级键<sup>[1]</sup>。范德华力和氢键被归类为次级键中的典型而以重点介绍。2019年, 花书贵等人发文探讨了分子间作用力和范德华力这两个概念的差异<sup>[2]</sup>。作者指出范德华力是分子间作用力的一种, 是一种中性原子、分子之间的长程引力。和化学键概念相

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-08-14; 网络发表: 2025-01-13

\*通讯作者, Email: supi@xmu.edu.cn

基金资助: 基础学科拔尖学生培养计划研究课题(20222107); 福建省本科高校教育教学改革研究项目(FBJG20220159)

比, 分子相互作用的介绍偏零散, 也不是教学的重点。在很多大学教学中往往作为学生自学部分, 学生在学习过程中感到缺乏深刻理解, 尤其是涉及多体协同效应的分子相互作用。然而, 这部分内容对后续的高年级和研究生的相关课程(高等无机、高等有机、超分子等)的准确理解有重要作用。由于化学体系的多样性和复杂性, 以及分子相互作用对周围环境敏感等原因, 仅凭化学直觉和经验来判断相互作用的性质与大小存在着可靠性低的问题。随着能源、材料等学科的发展, 化学往定量化、精确化发展趋势的逐步加强, 传统课程中分子相互作用的教学无法满足新时代对学生培养的要求。

## 1 如何利用理论化学计算方法深化学生对分子相互作用的认知

科研文献中常见分子相互作用有范德华力、卤键、氢键、磷键、硫键等等。具体针对氢键这一类, 研究人员提出各种概念, 比如金属氢键<sup>[3]</sup>、蓝移氢键<sup>[4]</sup>、双氢键<sup>[5,6]</sup>、共振加强氢键<sup>[7]</sup>、反静电氢键<sup>[8]</sup>等等。一般认为氢键中主要是静电相互作用, 然而实际研究中却经常将静电和氢键分开讨论。由此引发重要的科学问题: 如何区分各种分子相互作用? 分子相互作用和化学键的区别和联系是什么? 基于此研究人员发展了系列定量分析分子相互作用的方法。其中, 能量分解分析(Energy Decomposition Analysis, EDA)方法是一种基于量子力学的定量分析方法, EDA将总相互作用能划分为具有物理意义的成分, 如静电作用、极化作用和色散作用等。从而构建起分子相互作用的理论计算与概念解释的桥梁。

为研究分子间相互作用和化学键的本质, 研究人员已经开发出多种EDA方法<sup>[9-29]</sup>, 包括Kitaura-Morokuma (KM)-EDA<sup>[18]</sup>, 限制变分空间EDA (the restricted variational space (RVS)-EDA)<sup>[19,20]</sup>, 约束空间轨道EDA (constrained space orbital variations (CSOV)-EDA)<sup>[21,22]</sup>, 块定域化波函数EDA (block-localized wavefunction (BLW)-EDA)<sup>[23,24]</sup>, 绝对定域分子轨道EDA (absolutely localized molecular orbital (ALMO)-EDA)<sup>[25,26]</sup>, 定域分子轨道EDA (localized molecular orbital (LMO)-EDA)<sup>[27]</sup>, 对称性匹配微扰理论(the symmetry adapted perturbation theory (SAPT))<sup>[28,29]</sup>等。

虽然分子间相互作用理论涉及比较专业的理论化学知识, 但近年来一系列方便易用的方法平台和程序使得大学化学本科学学生和高校教师也可以方便理解和研究分子相互作用。从教育的角度讲, 从计算化学角度认识分子间相互作用可以作为教材的有益补充。《美国化学教育》杂志刊文报道了使用量子力学方法进行分子间相互作用教学的案例<sup>[30]</sup>, 而国内尚未有这方面的介绍。

## 2 GKS-EDA理论方法和使用简介

广义Kohn-Sham能量分解分析(GKS-EDA)是一种基于KS-DFT (Kohn-Sham Density Functional Theory)的变分EDA方法<sup>[31]</sup>。自2014年以来, 该方法已广泛应用于各种强化学键和非共价相互作用。GKS-EDA将总相互作用能分解为静电、交换排斥、极化、相关色散项:

$$\Delta E^{\text{tot}} = \Delta E^{\text{elec}} + \Delta E^{\text{exrep}} + \Delta E^{\text{pol}} + \Delta E^{\text{corr}} \quad (1)$$

从图1可以看出, 静电项( $\Delta E^{\text{elec}}$ )代表单体间的库仑作用, 包含原子核之间、电子之间以及原子核与电子之间的库仑相互作用; 交换排斥项( $\Delta E^{\text{exrep}}$ )体现了单体轨道重叠所导致的能量升高, 交换排斥项与单体之间的距离有关, 距离越近, 排斥越强, 文献也称其为泡利排斥或者空间位阻; 极化项( $\Delta E^{\text{pol}}$ )则反映了KS轨道弛豫所引起的能量降低, 与单体的诱导偶极相互作用有关; 相关项( $\Delta E^{\text{corr}}$ )表达了密度泛函描述的动态相关作用。以上各项均与DFT轨道有关而最后一项则还包括了DFT泛函。值得注意的是, 如果计算采用了色散校正泛函, 计算结果会多出一项 $\Delta E^{\text{disp}}$ 以考虑经验色散校正对相互作用的贡献, 这一项与单体DFT轨道或者密度无关。考虑到 $\Delta E^{\text{disp}}$ 和 $\Delta E^{\text{corr}}$ 均是描述范德华相互作用, 在实际计算分析中, 如果采用了色散校正泛函,  $\Delta E^{\text{disp}}$ 和 $\Delta E^{\text{corr}}$ 可以合并为 $\Delta E^{\text{corr/disp}}$ 。

与其他EDA相比, GKS-EDA方法的优点在于其可以方便地研究多个单体相互作用。GKS-EDA的计算程序已经在XEDA软件(general and multipurpose Energy Decomposition Analysis Program, 多用途能量分解分析软件)中实现<sup>[32]</sup>并集成在厦门原子计算套件(Xiamen Atomic Computing Suite, XACS)

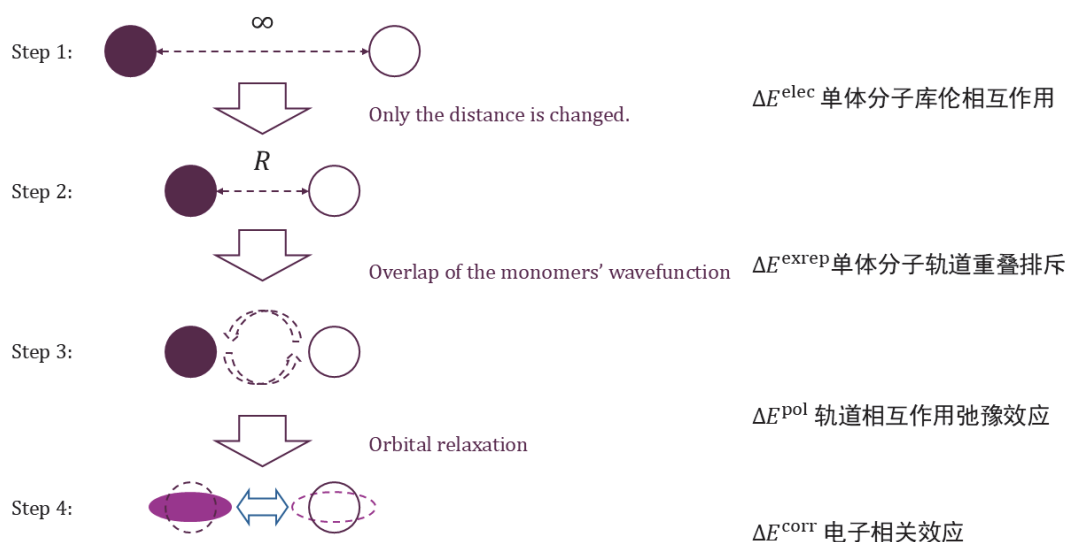


图1 GKS-EDA方法各项含义

云计算平台上。XEDA软件是综合考虑各种电子态、多重度、周围环境的能量分解分析计算软件，可以在从头算水平下对数千个原子体系的相互作用进行定量分析研究。厦门原子计算套件XACS包含XEDA, XMVB (XiaMen Valence Bond, 从头算价键计算软件)和MLATOM (Atomistic Simulations with Machine Learning, 原子模拟机器学习软件), 是高效、友好且富有特色的量子化学与人工智能原子计算套件, 该套件是从事化学键、分子相互作用分析和机器学习计算模拟方面研究人员的有力工具。借助XACS团队开发的云计算平台(<https://xacs.xmu.edu.cn>), 用户无需下载安装, 只需在浏览器上登录官网并注册后, 即可免费使用。

对初学者来说, XEDA易学易用。下面展示了两个GKS-EDA输入文件, 在 $\omega$ B97X-D泛函和aug-cc-pVTZ基组水平下分别计算了如图2(a)和(b)所示的二聚水和四聚水中的二体和四体分子间相互作用能。

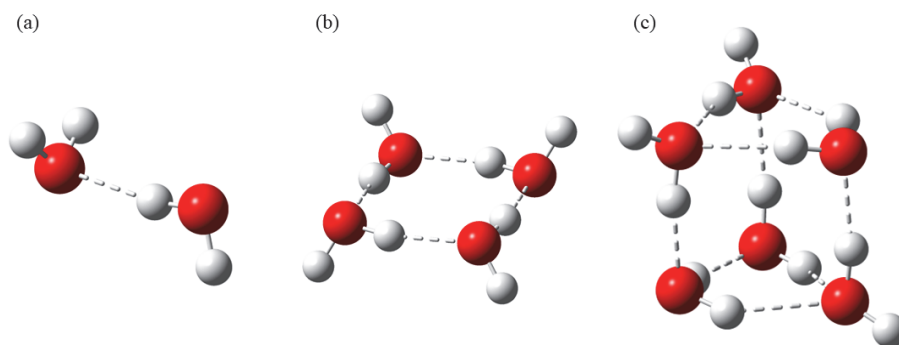


图2 二聚水、四聚水和六聚水构型示意图

XEDA的输入文件分为不同的模块, 每个模块以“\$”加模块名开头, 以“\$END”结尾。在CTR模块中, 用户可以指定计算的方法(METHOD)、基组(BASIS)、泛函(DFT)、超分子的多重度(NMUL)和电荷(CHARGE)等信息, 接着在GEO模块中提供超分子的笛卡尔坐标信息。EDA模块则用于指定如何将超分子拆分为单体。在EDA模块中, NMOL指定了单体数量, MATOM、MMULT、MCHARGE分别指定了每个单体的原子数、多重度和电荷数。需要注意的是, 在GEO模块中提供的原子坐标须按照EDA模块中的MATOM所指定的单体原子数的顺序排列。

二聚水XEDA输入文件:

```
1. $CTR
2. METHOD=RHF BASIS=aug-cc-pVTZ
3. NMUL=1 CHARGE=0
4. DFT=wb97XD
5. $END
6. $GEO
7. O      1.387384  -0.034280  0.118363
8. H      1.624240  0.846875  -0.189944
9. H      1.616419  -0.618245  -0.612477
10. O     -1.488261  0.034158  -0.116148
11. H     -1.896379  -0.212391  0.718450
12. H     -0.537259  -0.015268  0.066249
13. $END
14. $EDA
15. NMOL = 2
16. MATOM = 3 3
17. MMULT = 1 1
18. MCHARGE = 0 0
19. $END
```

四聚水XEDA输入文件:

```
1. $CTR
2. METHOD=RHF BASIS=aug-cc-pvtz
3. NMUL=1 CHARGE=0
4. DFT=wb97XD
5. $END
6. $GEO
7. O      -1.210159  -1.513665  -0.000847
8. H      -1.675075  -1.903187  -0.746099
9. H      -1.455061  -0.560911  0.009167
10. O     -1.513665  1.210158  0.000847
11. H     -0.560911  1.455060  -0.009167
12. H     -1.903187  1.675073  0.746100
13. O      1.513666  -1.210157  0.000847
14. H      0.560913  -1.455061  -0.009167
15. H      1.903190  -1.675074  0.746098
16. O      1.210158  1.513665  -0.000847
17. H      1.675073  1.903187  -0.746100
18. H      1.455060  0.560911  0.009167
19. $END
20. $EDA
21. NMOL = 4
22. MATOM = 3 3 3 3
23. MMULT = 1 1 1 1
24. MCHARGE = 0 0 0 0
25. $END
```

在以上两个输入文件中，除了GEO模块中的原子坐标不同外，EDA模块中的参数也存在差异。两者的NMOL分别指定为2和4，分别说明体系有2个和4个单体。因此在MATOM、MMULT和MCHARGE三个参数中，分别需要提供2个值和4个值，用以指定每个单体的信息。比如，四聚水的输入文件中“MATOM = 3 3 3 3”指定了四个单体每个具有3个原子，以便程序将GEO模块中提供的原子信息分割为四个单体。

由上可知，XEDA的计算输入简单，在必要的几何构型和计算方法、基组以外，仅需在EDA部分中输入每个单体的原子个数、多重度和电荷即可。这对大部分仅会简单高斯程序单点能量计算的本科生来说，是非常友好的。教师在教学中易于推广。

图3展示了以上两个输入文件在XEDA程序中生成的EDA结果柱状图，从图中可以直观地了解体系相互作用能和能量构成形式。我们知道，二聚水间存在的相互作用是O—H···O氢键。总相互作用能 $-4.93 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与教书记载的O—H···O氢键结合能( $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，即 $5.97 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[1]</sup>基本一致。在各分项中，静电相互作用 $-8.70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，是最重要的成键贡献，这和教科书中关于氢键的主要构成是静电作用的叙述是一致的。极化项对总相互作用能的贡献， $-2.80 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，居于其次，占静电相互作用的接近三分之一，说明了极化对相互作用的重要性不可忽略，这也是为何对于水的理论模拟，总是要用到极化力场的原因。这一点传统本科教材没有提及。四聚水的总相互作用能约为二聚水相互作用能的六倍；两者的能量构成比较相似，静电作用占主导，其次为极化能，再次为色散相关能，但值得注意的是极化相互作用的贡献占比明显高于二聚水。

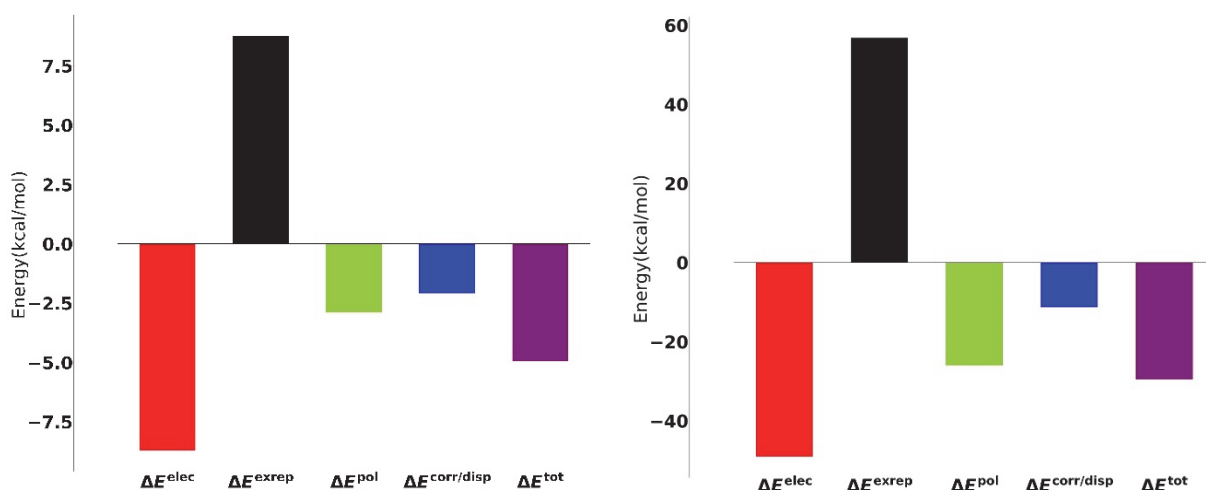


图3 二聚水和四聚水的XEDA结果

### 3 六聚水中的多体效应研究

#### 3.1 多体效应简介和计算方法

分子相互作用多体效应，从能量分解分析角度可以理解为总体的相互作用能并不能表示为每一对单体相互作用的总和。Handkins等人提出的多体展开可以用于描述相互作用能的非加和部分<sup>[33]</sup>。

一个包含 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 共 $n$ 个单体的体系能量可以表示为：

$$E_n = \sum_i E(x_i) + \Delta E_n^{\text{int}} \quad (2)$$

其中， $E_n$ 表示具有 $n$ 个单体体系的总能量， $E(x_i)$ 表示单体 $x_i$ 的单体能量， $\Delta E_n^{\text{int}}$ 则表示这 $n$ 个单体的相互作用能。利用多体展开，可以将上式展开为不同大小的多体效应项：

$$E_n = \sum_i E(x_i) + \sum_{i,j} \Delta \Delta E_2^{\text{MB}}(x_i, x_j) + \sum_{i,j,k} \Delta \Delta E_3^{\text{MB}}(x_i, x_j, x_k) + \dots +$$

$$\sum_{i,j,\dots,l} \Delta\Delta E_{n-1}^{\text{MB}}(x_i, x_j, \dots, x_l) \quad (3)$$

其中  $\Delta\Delta E_m^{\text{MB}}(x_i, x_j, \dots, x_l)$  表示在  $m$  个单体  $x_i, x_j, \dots, x_l$  中的  $m$  阶多体效应。为了从相互作用能计算多体效应，我们从表达式(2, 3)推出了表达式(4)，该式表示含  $n$  个水分子的水簇中的  $m$  阶多体效应之和：

$$\sum_{i,\dots,k} \Delta\Delta E_m^{\text{MB}} = \sum_{k=2}^m (-1)^{m-k} \binom{n-k}{m-k} \sum_{i,\dots,k} \Delta E_k^{\text{int}}(x_i, \dots, x_k) \quad (1)$$

其中， $\binom{n-k}{m-k}$  即为组合数  $C_{n-k}^{m-k}$ 。

多聚水簇具有多样的结构和复杂的相互作用形式，从上世纪中叶就一直吸引着研究者的注意。许多利用电子结构理论对多聚水簇的从头算计算已经展开<sup>[34-43]</sup>。研究表明，对于水簇，公式4迅速收敛于  $m = 4$  的四阶多体效应项<sup>[44]</sup>，基于此观点，许多水的多体展开势使用了4阶截断的方法，降低计算复杂度，同时不失精度<sup>[44-46]</sup>。

本文在XACS云计算平台<sup>[32]</sup>下研究四聚水和六聚水簇典型结构相互作用中的多体效应。首先，我们选取了四聚水构型和笼式结构的六聚水构型，采用二阶Møller-Plesset微扰理论方法(MP2)<sup>[47]</sup>和aug-cc-pVTZ<sup>[48]</sup>基组进行优化，如图2(b)和(c)所示。其次，我们在 $\omega$ B97X-D<sup>[49]</sup>和aug-cc-pVTZ<sup>[48]</sup>基组下进行GKS-EDA计算分析。GKS-EDA计算应用于所有水簇及其每个子簇，以计算多体效应项。四聚水有6个二聚体子簇和4个三聚体子簇，而六聚体水簇有15个二聚体子簇、30个三聚体子簇、15个四聚体子簇和6个五聚体子簇，对每个水簇进行EDA计算后利用式(3)得到总多体展开项。通过该方法可以获得每个EDA项的每一阶多体效应。

### 3.2 多聚水簇相互作用的本质

如前所述，为了更好地了解多聚水团簇的稳定性，对总相互作用能的研究至关重要，如表1所示。在每个构型的所有EDA项中，静电能排在第一位。六聚水与四聚水相比，极化能对总能量的贡献占比更小，而色散相关能对总能量的贡献占比则更大。本文选取的四聚水构型有四个氢键，六聚水构型有九个氢键，但两者的EDA分项和总相互作用能与此并不成比例。这说明多体效应对各EDA分项有显著影响。

表1 多聚水簇的EDA分项(kcal·mol<sup>-1</sup>)

水簇大小	$\Delta E^{\text{elec}}$	$\Delta E^{\text{exrep}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{corr/disp}}$	$\Delta E^{\text{tot}}$
四聚水	-48.9	56.8	-26.1	-11.4	-29.6
六聚水	-80.5	91.1	-37.5	-22.3	-49.2

表2和表3分别列出了四聚水，六聚水  $n$  阶EDA结果。需要说明的是，数据取到小数点四位仅是为了更好地展示  $n$  阶EDA的变化，一般应用中小数点取到第一位即可。六聚水4阶及以上的多体效应的总能量接近于零，这与参考文献的结论一致<sup>[50]</sup>。静电能和交换排斥能在3体很快收敛到近0，但极化能和色散相关能收敛速度则较慢。

表2 四聚水簇EDA分项的多体效应(kcal·mol<sup>-1</sup>)

多体效应阶数	$\Delta E^{\text{elec}}$	$\Delta E^{\text{exrep}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{corr/disp}}$	$\Delta E^{\text{tot}}$
2	-48.9432	57.1674	-19.8519	-10.5484	-22.1749
3	0.0050	-0.3602	-5.7053	-0.7304	-6.7947
4	0.0019	0.0370	-0.5045	-0.1230	-0.5855

表3 六聚水簇EDA分项的多体效应(kcal·mol<sup>-1</sup>)

多体效应阶数	$\Delta E^{\text{elec}}$	$\Delta E^{\text{exrep}}$	$\Delta E^{\text{pol}}$	$\Delta E^{\text{corr/disp}}$	$\Delta E^{\text{tot}}$
2	-80.4837	91.7895	-28.6621	-21.0667	-38.4224
3	0.0195	-0.8057	-8.1840	-1.1947	-10.1675
4	-0.0119	0.0715	-0.5911	-0.1662	-0.6940
5	-0.0056	0.0044	-0.0232	0.1468	0.1199
6	0.0031	-0.0025	0.0063	-0.0081	-0.0006

二体相互作用是整个相互作用中最重要的部分。研究多体效应各项在总相互作用能对应EDA分项中的比例可以揭示其物理本质。在四聚水和六聚水中，二体作用对总相互作用的贡献约为70%–80%，而三体作用约为20%–30%，四体作用约为2%–4%。静电、交换排斥主要为二体相互作用，而极化作用和色散相关作用则在更高阶多体效应中也呈现出非零值。也就是说，多体效应主要由极化作用和色散相关作用贡献。

#### 4 结语

本文探讨了化学本科教学中引入能量分解分析方法的尝试，介绍了能量分解分析方法和软件使用，以及GKS-EDA方法在研究多体效应中的应用。结果表明，多聚水簇的相互作用由静电项占主导，极化和色散相关作用也对水的相互作用起到重要影响。EDA各分项与总相互作用一同随多体效应阶数增长而收敛，多体效应主要由极化作用和色散相关作用贡献。二体效应，而不是高阶多体效应，在相互作用能中占比最大。

该工作主要由两位大三本科生(本文第一和第二作者)利用课余时间完成，实践表明在计算化学基础上，结合XEDA软件方便易用的特点，仅需一个课时就可以讲清楚能量分解分析方法和应用。该工作有望为分子相互作用的教学提供实际可用的范例。

#### 参 考 文 献

- [1] 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第5版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [2] 花书贵, 季姣, 单靖舒, 严璐. 大学化学, **2019**, *34* (1), 104.
- [3] Pearson, R. G. *Chem. Rev.* **1985**, *85* (1), 41.
- [4] Hobza, P.; Havlas, Z. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (11), 4253.
- [5] Custelcean, R.; Jackson, J. E. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (7), 1963.
- [6] Belkova, N. V.; Epstein, L. M.; Filippov, O. A.; Shubina, E. S. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (15), 8545.
- [7] Mahmudov, K T.; Pombeiro, A. J. L. *Chem-Eur. J.* **2016**, *22* (46), 16356.
- [8] Weinhold; Frank; Roger A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (42), 11214.
- [9] Stone, A. *The Theory of Intermolecular Forces*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2013.
- [10] Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (7), 1887.
- [11] Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry. In *Reviews in Computational Chemistry*; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B. Eds.; Wiley: San Francisco, CA, USA, 2000; pp. 1–86.
- [12] Hohenstein, E. G.; Sherrill, C. D. *Wires Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (2), 304.
- [13] Szalewicz, K. *Wires Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (2), 254.
- [14] Jansen, G. *Wires Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4* (2), 127.
- [15] Phipps, M. J.; Fox, T.; Tautermann, C. S.; Skylaris, C-K. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (10), 3177.
- [16] Zhao, L.; von Hopffgarten, M.; Andrada, D. M.; Frenking, G. *Wires Comput. Chem. Rev.* **2018**, *8* (3), e1345.

- [17] Su, P.; Tang, Z.; Wu, W. *Wires Comput. Chem. Rev.* **2020**, *10* (5), e1460.
- [18] Kitaura, K.; Morokuma, K. *Int. J. Quantum Chem.* **1976**, *10*, 325.
- [19] Stevens, W. J.; Fink, W. H. *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139* (1), 15.
- [20] Chen, W.; Gordon, M. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (34), 14316.
- [21] Bagus, P. S.; Hermann, K.; Bauschlicher Jr., C. W. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80* (9), 4378.
- [22] Bagus, P. S.; Illas, F. J. *Chem. Phys.* **1992**, *96* (12), 8963.
- [23] Mo, Y.; Gao, J.; Peyerimhoff, S. D. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (13), 5530.
- [24] Mo, Y.; Bao, P.; Gao, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (15), 6760.
- [25] Khaliullin, R. Z.; Cobar, E. A.; Lochan, R. C.; Bell, A. T.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (36), 8753.
- [26] Mao, Y.; Horn, P. R.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19* (8), 5944.
- [27] Su, P.; Li, H. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (1), 014102.
- [28] Szalewicz, K.; Jeziorski, B. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 191.
- [29] Jeziorski, B.; Moszynski, R.; Szalewicz, K. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1887.
- [30] Nahoko, K.; Yuji, M.; Hirotooshi, M. *J. Chem. Educ.* **2023**, *100* (2), 647.
- [31] Su, P.; Jiang, Z.; Chen, Z.; Wu, W. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (13), 2531.
- [32] Su, P.; Tang, Z.; Wu, W. *Wires Comput. Mol. Sci.* **2020**, *10*, e1460.
- [33] Hankins, D.; Moskowitz, J. W.; Stillinger, F. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53* (12), 4544.
- [34] Morokuma, K.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48* (7), 3275.
- [35] Xantheas, S. S. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100* (10), 7523.
- [36] Medders, G. R.; Götz, A. W.; Morales, M. A.; Bajaj, P.; Paesani, F. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (10), 104102.
- [37] Dahlke, E. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (1), 46.
- [38] Gregory, J. K.; Clary, D. C. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (46), 18014.
- [39] Milet, A.; Moszynski, R.; Wormer, P. E.; van der Avoird, A. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103* (34), 6811.
- [40] Schmitt-Monreal, D.; Jacob, C. R. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (7), 4144.
- [41] Herman, K. M.; Xantheas, S. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25* (10), 7120.
- [42] Dahlke, E. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3* (4), 1342.
- [43] Heindel, J. P.; Herman, K. M.; Xantheas, S. S. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2023**, *74*, 337.
- [44] Heindel, J. P.; Xantheas, S. S. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (11), 6843.
- [45] Schmitt-Monreal, D.; Jacob, C. R. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (7), 4144.
- [46] Nandi, A.; Qu, C.; Houston, P. L.; Conte, R.; Yu, Q.; Bowman, J. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (42), 10318.
- [47] Möller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46* (7), 618.
- [48] Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007.
- [49] Chai, J. D.; Head-Gordon, M. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128* (8), 084106.
- [50] Iuchi, S.; Izvekov, S.; Voth, G. A. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126* (12), 124505.