科学通报 2025 年 第 70 卷 第 34 期: 5810 ~ 5825
黎乐民先生90寿辰专辑 评 述
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

表面催化问题中的电子结构计算方法

尹畅, 李震宇*, 杨金龙*

中国科学技术大学精准智能化学全国重点实验室, 合肥 230026
* 联系人, E-mail: zyli@ustc.edu.cn; jlyang@ustc.edu.cn

2025-10-02 收稿, 2025-11-01 修回, 2025-11-03 接受, 2025-11-04 网络版发表

摘要 以过渡金属催化剂为代表的异相催化技术由于具有催化剂易于与反应物分离、可重复利用等优点, 受到工业界和学术界的广泛关注. 表面催化过程是异相催化的核心, 其精确的理论模拟强烈依赖于电子结构计算的有效性和准确性. 尽管基于广义梯度近似的密度泛函理论(DFT)因其计算效率与精度的良好平衡已成为当前主流工具, 但其半局域近似处理对于涉及强关联效应的体系存在固有缺陷, 在吸附能、反应能垒等关键性质的预测上甚至可能出现定性错误. 因此, 发展更高精度的电子结构方法对于揭示表面催化反应的微观机制至关重要. 本文重点评述了针对表面催化问题所发展的多体波函数方法、嵌入式模拟方法以及新兴的机器学习技术等系列解决方案. 这些方法的进步有望最终实现对分子-表面相互作用问题的化学精度描述, 为催化机制研究和催化剂设计提供强大理论支撑.

关键词 表面催化, 电子结构计算, 密度泛函理论, 多体波函数, 嵌入方法, 机器学习

催化是现代化学研究的一个关键领域, 涉及社会生产的方方面面, 包括工业生产、环境保护、能源开发、生物医学、新材料研发等. 作为催化体系中重要的一类, 异相催化(heterogeneous catalysis)中的反应物通常为液态或气态, 而催化剂为固体材料. 因此, 异相催化易于在反应结束后通过物理方法将两者分离并回收催化剂, 从而减少浪费和污染排放. 以金属和金属氧化物为主的异相催化剂已经在化工生产中得到了广泛应用, 包括电催化合成氨[1]、氢气生产与存储[2]等. 然而, 准确理解异相催化过程的化学反应机理是一项困难的任务. 发生在固体催化剂表面的反应过程中通常涉及分子与分子、分子与固体表面发生的各种化学键的形成和断裂过程, 因而会产生相当多潜在的催化活性点位和不同的反应途径. 长期以来, 由于相关实验表征技术的局限性和理论指导的缺乏, 异相催化领域大量依赖于经验性反复试验的方法来设计催化剂. 随着计算机性能的不断进步和理论建模的不断完善, 人们提出了基于计算机建模的用于设计、改进催化剂的多尺度模型[3]. 其中的重要一环是为研究对象建立原子级别的计算机模型并求解电子结构问题, 探索催化反应过程中基本步骤的能量变化, 例如吸附能和活化能垒. 利用这些信息, 微动力学模型可以进一步考虑温度、压强等热力学变量来预测反应动力学数据, 从而获得对宏观可观测现象的理论预测[4]. 电子结构计算提供的能量信息是保证后续动力学模拟准确性的关键前提. 作为异相催化的核心过程之一, 表面催化涉及发生在催化剂表面的化学反应, 是连接微观电子结构和宏观反应性质的关键环节. 基于上述背景, 本文对表面催化问题的相关研究中涉及的各种电子结构计算方法进行了回顾, 综述了这些方法在表面催化计算中的应用与存在的困难, 重点探讨了在这一领域中广泛使用的半局域密度泛函理论(density functional theory, DFT)存在

引用格式: 尹畅, 李震宇, 杨金龙. 表面催化问题中的电子结构计算方法. 科学通报, 2025, 70: 5810–5825
Yin C, Li Z, Yang J. Electronic structure calculation methods for surface catalysis (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 5810–5825, doi: 10.1360/CSB-2025-5618

© 2025《中国科学》杂志社

的缺陷和理论上更加精确的方法的应用现状，以及一些有望将后者推广至更大体系的解决方案. 传统DFT和波函数方法可以在嵌入方法中分别用于环境和反应中心的计算，同时也可以以DFT方法为起点，利用机器学习等技术学习其与波函数方法的差异，从而拓展高精度方法的应用范围(图1). 借助这些最新发展的拓展策略，人们将有望实现大规模表面催化问题的精确电子结构模拟，从而支撑高精度催化机理探究和催化剂设计的最终目标.

1 表面催化问题中的电子结构计算方法

1.1 密度泛函理论

在过去的计算催化研究中，基于Kohn-Sham密度泛函理论(Kohn-Sham DFT, KS-DFT)[5,6]的第一性原理电子结构计算是应用最为广泛的工具，该方法通过构造假想的无相互作用电子体系来计算动能的主要部分，并采用交换-关联泛函对能量未知部分进行近似. 与其他方法相比，KS-DFT通常具有三个关键优势：(1) 成熟的计算代码以及软件易于获取和使用；(2) 计算精度与成本的良好平衡；(3) 随着更加先进的泛函，例如机器学习泛函的开发[7]，有望实现对更复杂物理、化学系统的准确描述.

DFT计算的成本和精度非常依赖于泛函的选取. 在过去的研究中，异相催化DFT模拟最常采用的是以Perdew-Wang(PW91)和Perdew–Burke–Ernzerhof(PBE)等为代表的广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)泛函[8]，其计算成本通常与体系含有的粒子数N成立方关系，即O(N^3). 然而，GGA等半局域泛函的局限性在过去的理论研究与实际应用中已经广为人知[4,9]，包括自相互作用错误(self-interaction error, SIE)和对长程色散作用描述的不足等. 在无相互作用电子近似下，KS-DFT采用单Slater型行列式描述系统的电子密度，在研究具有多参考态特征的系统时通常会出现较大的误差[10]. 此外，由于采用具有预设形式的近似泛函，KS-DFT的计算精度不具有系统的可改进性，通常需要可靠的实验或理论值来评估不同泛函的准确性，但相应的基准数据库也十分缺乏.

在建模异相催化问题时，KS-DFT通常会面临如下问题：(1) 绝大部分GGA泛函并不能以化学精度(即1 kcal/mol或0.043 eV)预测能量，例如计算分子在过渡金属表面的吸附能[11]. 杂化泛函通过混合一部分采用

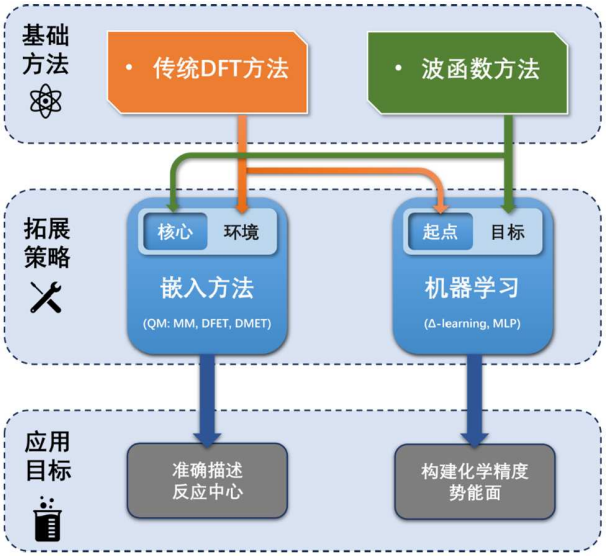


图 1 表面催化研究中电子结构计算方法的发展策略

Figure 1 Development strategy of electronic structure calculation methods in surface catalysis research

Hartree-Fock(HF)方法精确处理的交换作用来降低自相互作用错误，但在大部分问题中仍然没有超越GGA泛函[12]；(2) 大部分泛函往往不能同时正确地描述气相分子和固体表面的电子性质. 由于自相互作用错误，GGA泛函通常会系统性低估多种气相反应的能垒高度[13]，这种错误将很有可能延续到对分子-表面相互作用的描述之中，例如对于CO在金属表面的偏好吸附点位的错误预测[14]；(3) KS-DFT通常无法准确描述催化反应过程中的强关联电子或多组态现象，包括3d过渡金属催化剂的电子结构[15]，以及分子与金属表面间可能发生的电荷转移[16,17].

为了评估常用DFT泛函的性能，研究人员采用不同泛函对多种化学体系进行了基准测试，内容涵盖气相反应能垒、分子在金属表面的吸附能及解离化学吸附能垒等. 表1总结了一些重要的相关研究. 在气相反应方面，通常以含微扰三重激发的耦合簇单双激发(coupled cluster singles and doubles with perturbative triples，CCSD(T))等高精度方法的计算结果作为参考值，其中最具有代表性的基准数据库为BH206[18]，该数据集在84个气相反应上对20种泛函进行了系统测试. 对于分子在金属表面的吸附能，相关数据库包括CE39[11]及其拓展ADS41[12](新增2个体系). 而在解离吸附能垒方面，现有的数据则相对稀缺，主要包括SBH10[19]及其更新版本SBH17[20]. 在SBH17中，即使采

用基于经验参数线性组合GGA泛函的特定反应参数DFT(specified reaction parameter DFT, SRP-DFT)方法, 通过与实验黏附概率对比, 也仅能对14种体系获得化学精度的解离吸附能垒预测. 在图2中, 从右至左, 从金属转移到分子的电荷越来越多, 红色和橙色分别表示SRP-DFT不能和难以构造精确的GGA泛函, 绿色和蓝色表示能够产生合适的GGA泛函. 结果表明, SRP-DFT方法目前仅适用于电荷转移较小(金属表面功函数W与分子电子亲合能E_A之差W-E_A>7 eV)的体系[16].

GGA-DFT不仅难以达到化学精度, 在某些表面催化问题中, 甚至会对吸附能、反应能垒等关键性质给出定性错误的预测, 从而完全误导研究人员对于催化机理的理解. 一个著名的例子是所谓的"CO之谜"[21], GGA-DFT错误地预测了CO在多种过渡金属表面的偏好吸附点位[14]. 考虑到吸附在金属表面的CO是一些反应网络的重要中间体, 这一失败将很有可能延续到对相关化学反应的计算中. 此外, 实验上早已观察到O_2在Al(111)表面[17]的解离吸附反应是一个活化过程. 然而, 即使是最具排斥性的RPBE也无法预测到任何显著的能垒[22]. 尽管造成这一差异的原因可能是多样的, 包括实验误差、非绝热效应等, GGA-DFT自身的不足也是一个重要因素[16]. 事实上, 通过采用未引入任何其他修正的嵌入多参考态计算, Carter等人重现了O_2在Al(111)表面解离吸附反应的能垒, 最低高度约为360 meV[17]. 在对于Li-空气电池的研究中, 实验上观察到电池工作过程中释放的高反应性单重态氧($^1O_2$)严重降低了其可

表 1 DFT泛函基准测试数据库

Table 1 Benchmark databases for DFT functionals

类型	名称[a)]	年份	测试泛函	参考值	最佳泛函
气相反应	BH206[18]	2017	20种具有代表性的泛函	84个基准数据集, 包括实验值和波函数方法计算结果	ωB97M-V
吸附能	CE39[11]	2015	LDA、PBEsol、PW91、PBE、RPBE、BEEF-vdW	平衡吸附质覆盖实验、程序升温脱附实验、单晶吸附量热实验	BEEF-vdW
	ADS41[12]	2019	PBE、RPBE; optPBE-vdW、BEEF-vdW; MS2、SCAN SCAN+rVV10; HSE06[b)]	同CE39	BEEF-vdW
解离吸附能垒	SBH10[19]	2017	BEEF-vdW、MS2、HSE06	分子束实验、激光辅助缔合吸附实验和热速率测量	BEEF-vdW
	SBH17[20]	2022	3种GGA、7种GGA-vdW、4种meta-GGA	分子束实验	PBE

a) 数据库名称中的数字表示包含的体系数目, 例如BH206中包含了206种气相反应体系; b) 这里分号用于分隔不同类型的泛函, 依次为: GGA、含有vdW修正的GGA、meta-GGA和杂化泛函

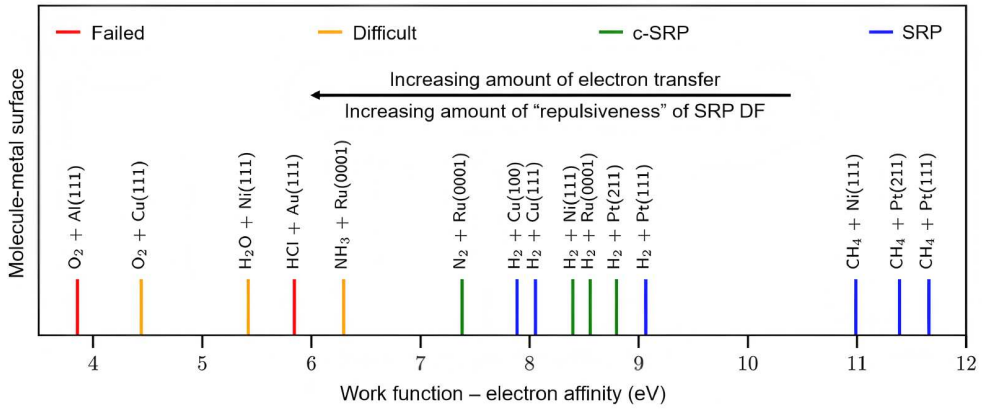


图 2 不同分子-金属表面体系中, W-E_A与GGA泛函描述其解离化学吸附势垒高度的准确程度之间的关系(改编自文献[16])

Figure 2 Relationship between W-E_A (difference between the work function of metal surfaces and the electron affinity of molecules) and the accuracy of the GGA functional in predicting the dissociative chemisorption barrier for different molecule adsorbed metal surface systems (adapted from Ref. [16])

逆性. 然而, PBE预测O_2以三重态形式从Li_2O_2表面释放, 只有在同时准确考虑静态和动态电子关联效应的CASPT2计算中观察到了在自旋单重态势能面中稳定形成超氧化物时对应的局部极小值[23]. 如图3所示, O_2距离表面2 Å时, PBE预测三重态更加稳定. 自旋单重态的CASPT2计算在(2.00, 1.35 Å)处发现了稳定的超氧化物的形成, 能垒高度约为2.4 eV. 移除1个Li原子后, 超氧化物的形成变得更加有利, 能垒降低至1.78 eV. 这为后续揭示Li-空气电池工作机制提供了重要的理论基础.

对于Cu/ZnO催化的甲醇合成, Cu是否是催化反应的活性位点一直是一个有争议的问题. 早期的PBE-DFT计算发现CO在Cu表面加氢的反应能垒低于CO_2加氢[24], 这表明CO是主要碳源, 与同位素标记实验相矛盾. 因此, PBE计算不支持Cu是活性位点. 然而, 更高精度的随机相位近似计算结果并不排除Cu作为催化活性位点的可能性[25]. 对Cu表面的CO加氢反应, PBE-D3预测CO形成COH的过程在电势为−0.71 V(相对于可逆氢电极)时自由能垒降为0, 表明此时反应将通过COH中间体快速进行. 然而, 这与实验发现产物需要在−0.9 V时才刚开始形成[26]的观察矛盾. 而多参考态计算则表明−0.9 V时COH与CHO的形成将相互竞争, 这更加符合实验现象[27]. GGA-DFT还会给出CO_2还原为CO的反应过程中不同中间体的错误相对能量, 从而导致对关键反应信息的错误预测. 广泛使用的PBE-D3BJ对该反应的电势限制步骤做出了错误的预测, 而PBE的表现反而优于PBE-D3BJ, 这实际上是由于其对气相COOH能量的错误描述与缺乏色散作用带来的误差一定程度上相互抵消了[28]. 这体现了能够同时正确描述气相分子和固体表面的电子结构计算方法的重要性.

因此, 开发超越GGA-DFT、能够实现对分子-表面相互作用体系的准确描述的从头算电子结构计算方法对于未来表面催化的理论计算研究而言是一项重要的工作. 一方面, 这些方法能够提高计算精度, 减小理论预测误差, 为相关实验提供正确的理论依据. 另一方面,

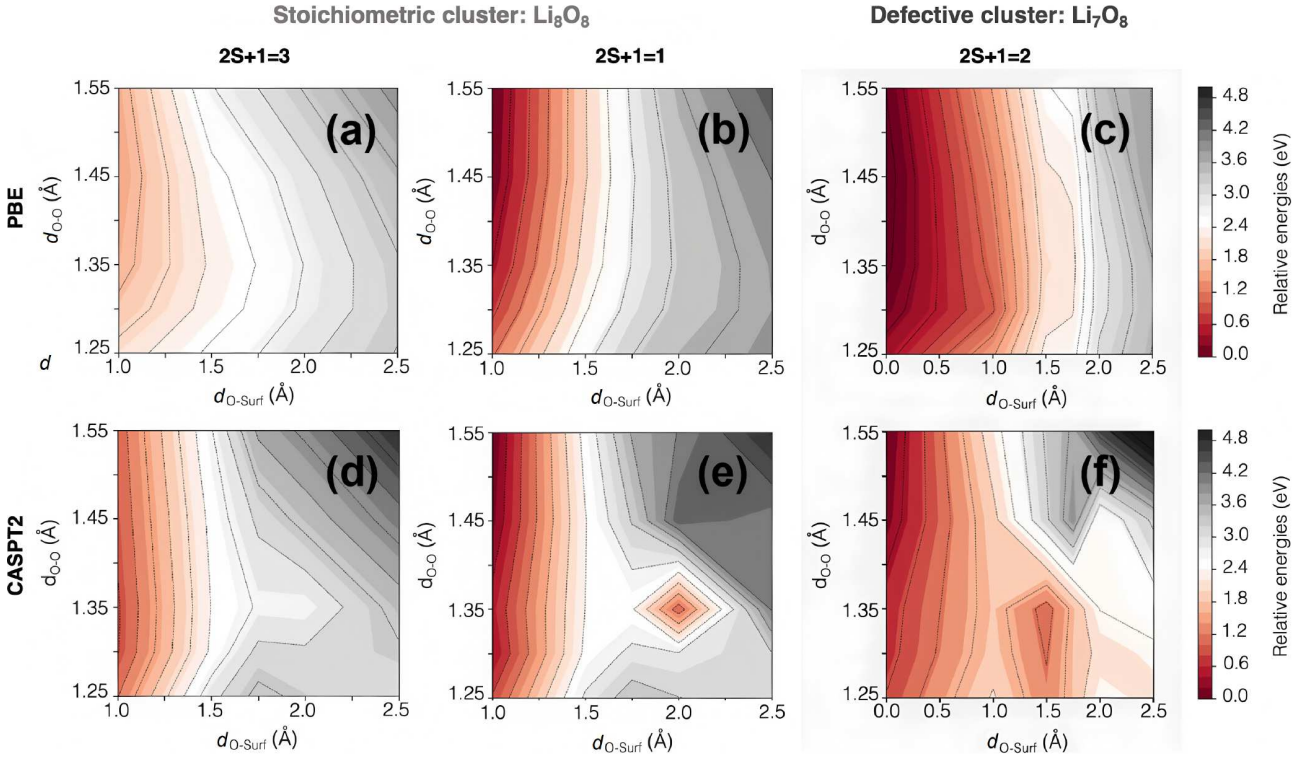


图 3 不同自旋多重度下, 在PBE和CASPT2理论水平上分别计算的Li_2O_2表面O_2释放的二维势能面. (a, b, d, e) 自旋多重度分别为3和1的PBE和CASPT2计算结果; (c, f) 移除1个Li原子后, PBE和CASPT2的计算结果(改编自文献[23])

Figure 3 Two-dimensional potential energy surface of O_2 releasing with different spin multiplicities from the Li_2O_2 surface at PBE and CASPT2 levels. (a, b, d, e) Results from PBE and CASPT2 calculations with spin multiplicities of 3 and 1, respectively; (c, f) Results from PBE and CASPT2 calculations upon removal of one Li atom (adapted from Ref. [23])

具有系统可改进性精度的方法可以用来作为实验结果的验证、补充的手段, 进一步扩充现有的数据库, 为衡量现有的DFT计算的准确性以及未来设计和测试新泛函提供可靠的参考标准.

1.2 随机相位近似

随机相位近似(random phase approximation, RPA)是早期在量子电动力学框架下发展起来的研究均匀电子气的方法. 在DFT的框架下, RPA可以看成一种通过对密度响应函数做含时Hartree近似而得到的依赖于轨道的能量泛函, 在处理表面催化问题中具有一些优点[4]: 作为一种非局域方法, RPA能够描述van der Waals (vdW)力等长程色散作用, 并且考虑了动态电子屏蔽效应, 因此非常适合金属系统.

基于以上原因, RPA已被用于研究各种分子的吸附, 并且成功解决了"CO之谜"[21]. 相比于大多数GGA-DFT, RPA正确预测了CO在Pt(111)和Cu(111)上的结合点位[29]. Schmidt等人对RPA预测过渡金属表面能和小分子吸附能的性能进行了基准研究, 与实验结果的平均绝对误差低于5 kcal/mol[30]. 在这类问题中表现最好的GGA泛函是RPBE和BEEF-vdW, 它们通常能较好地预测化学吸附, 而对物理吸附的描述较差[11,12,31]. RPA的表现更加平衡, 并且在计算金属表面能时展示出了优于RPBE和BEEF-vdW的性能. RPA计算分子在过渡金属表面的解离吸附能垒高度的例子较为少见. 对于具有不同程度电荷转移的两种体系, Oudot等人测试了RPA、杂化泛函和GGA泛函计算H_2在Al(110)和Cu(111)表面的解离吸附能垒, 只有RPA同时在两种体系中达到接近化学精度的水平[32].

将RPA应用于表面催化计算成本较高, 只能对小型晶胞进行周期性计算. 其计算标度为平面波数量的4次方和k点数量的平方[33]. 为了减少计算成本, 除了在GGA-DFT优化结构后再使用RPA进行单点计算以外, 人们还致力于开发低复杂度的RPA算法. Kaltak等人的改进算法将RPA对平面波数量的复杂度降低至O(N^3), 能够对最多包含256个Si原子的超胞进行计算[34]. 最近, Shi等人提出了基于数值原子轨道的低复杂度算法, 将可计算的超胞尺寸进一步扩大到1000多个Si原子[35]. 随着这些低复杂度算法的进一步开发, RPA将有望迎来在过渡金属异相催化研究中的更多应用. 但鉴于其目前对吸附能的计算精度介于RPBE和BEEF-vdW之间, 尚不能够成为描述分子在金属表面吸附的基准方法[36], 此外, 标准RPA自身也存在一定的理论缺陷, 表现为对短程关联的描述不佳, 往往会高估绝对关联能并低估共价键结合强度[37].

1.3 基于波函数的多体方法

DFT方法采用基态电子密度作为变量, 虽然简化了问题的复杂度, 但需要对未知的交换-关联能进行近似, 这极大地限制了DFT方法的准确性和可改进性. 尽管有所改善, 杂化泛函和RPA方法对于分子在金属表面吸附能的预测能力并没有完全超越GGA-DFT[12,30]. 因此, 一些研究人员开始重新将目光投向基于波函数的电子结构计算方法, 包括二阶Møller-Plesset微扰理论、耦合簇理论和量子Monte Carlo方法等. 相比于DFT方法, 波函数方法直接计算系统的多电子波函数, 具有较高的准确性和系统的可改进性.

1.3.1 MP2和CCSD(T)

基于多体波函数的方法在量子化学中已经有长期的积累. 在给定基组下精确求解多体波函数的方法被称为全组态相互作用(full configuration interaction, FCI), 通常只适用于极小的体系. 因此, 已经发展出了许多精度更低但成本更加可控的波函数方法. 二阶Møller-Plesset (MP2)微扰理论可以较好地处理零阶近似能定性描述的体系, 而含微扰三重激发的耦合簇单双激发(coupled cluster singles and doubles with perturbative triples, CCSD(T))已经成为量子化学中一个标准方法, 可为气相分子反应能垒提供相当精确的参考值, 误差低至0.46 kcal/mol[38]. CCSD(T)的计算成本远高于GGA-DFT, 具有O(N^7)的复杂度, 通常只能应用于包含数十个原子的体系. 近年来, 基于局域轨道近似的CCSD(T)算法发展迅速, 在理想情况下能够实现线性标度, 大大拓宽了CCSD(T)方法可研究的系统范围[39,40]. 为了考虑多参考态效应, 可以进行完全活性空间自洽场(complete active space self-consistent field, CASSCF)计算[41], 常用于处理存在化学键断裂/形成或能级简并的复杂体系.

对于固体材料体系, 周期性MP2[42]和耦合簇方法[43]已经实现, 但仍然只能局限于模拟很小的单胞, 并且很少能够对所有计算参数(如基组大小)一致收敛. MP2方法由于其自身的局限性, 并不适用于三维金属体系[44]. 对于周期性耦合簇方法的研究更加广泛. 最近, 均匀电子气模型已被作为各种耦合簇方法变体的测试对象, 包括跨相关耦合簇(transcorrelated-coupled cluster, T-CC)[45]和具有非微扰三重激发的CCSDT[46].

作为一种模型体系，均匀电子气虽然远比真实金属简单，但已经表现出了相当的复杂性，常用的量子化学方法CCSD(T)中的微扰三重激发能量在热力学极限下会出现红外发散问题[47]. 对于较为简单的三维金属体系，仅采用CCSD无法到达预期的化学精度. Neufeld等人曾采用CCSD以及他们的改进版本来计算Li和Al金属固体的结构特性，其表现仅与GGA-DFT相当[48]. 考虑微扰三重激发的CCSD(T)会遇到与均匀电子气模型相同的红外发散问题，为此，Neufeld等人开发了一种名为ring-CCSDT的方法，能够以与CCSD(T)类似的计算成本考虑精确三重激发[46]. 此外，Masios等人开发了一种具有改进三重激发近似的CCSD(cT)[49]方法，能够克服采用传统微扰三重激发(T)出现的发散问题，计算得到的均匀电子气模型相关能与扩散Monte Carlo(diffusion Monte Carlo, DMC)方法的结果高度一致. 这两种方法都在金属Li上得到了测试. 最近，Schäfer等人将CCSD(cT)与他们提出的有限尺寸误差校正方案结合，成功计算得到了与实验结果一致的Al(111)和Pt(111)表面能[50].

尽管应用范围远不如GGA-DFT，MP2和耦合簇方法的周期性计算也被用来研究表面催化问题. Tsatsoulis等人测试了包括MP2、CCSD和DMC在内的7种波函数方法计算H_2O在LiH(001)表面的吸附能，结果范围为229~256 meV，而5种不同vdW泛函则为217~350 meV[51]. 相比于不同泛函，不同波函数方法的计算结果显然具有更好的一致性. Brandenburg等人曾采用周期性CCSD(T)计算了H_2O在石墨烯表面的物理吸附，与周期性DMC的不同点位吸附能的最大差异低至16 meV[52]，两种不同理论方法的结果一致性解决了先前研究中对于该体系吸附能的分歧. Shi等人用标准周期性CCSD(T)方法计算了CO在MgO(100)表面的物理吸附能，实现了与DMC、嵌入CCSD(T)方法和实验值的良好统一[53]. 利用CCSD(cT)，Carbone等人实现了CO在Pt(111)表面吸附的周期性计算，CCSD(cT)预测顶位(TOP)吸附相互作用能比空位(FCC)高0.4 eV，数值上与近期的DMC计算结果定性一致，而RPA预测的能量差异显著偏小(0.08 eV). 计算结果还表明CO与顶位和空位的结合能分别由HF能和关联能主导(图4)[54]. 这一定程度上解释了为什么大多数泛函错误预测了CO在不同点位吸附的相对能量. 对于分子在表面的解离吸附，周期性CCSD(T)被用于计算H_2在Si(100)表面解离化学吸附的两种反应途径的势垒高度，相应的活化能分别为0.70和0.75 eV，与实验测得的活化能下限0.6 eV非常一致[55].

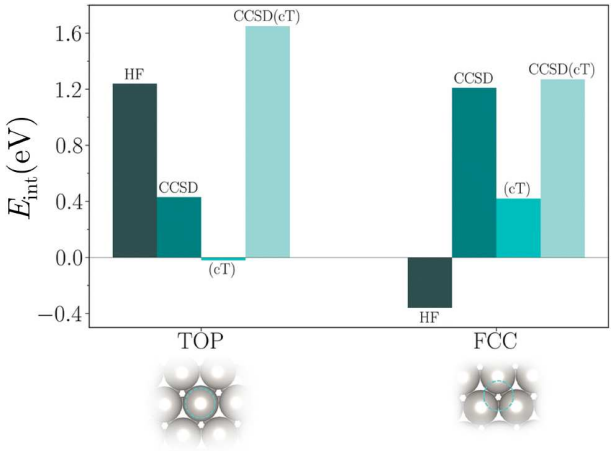


图 4 CCSD(cT)计算给出的CO在Pt(111)顶位和空位吸附能的分解贡献(改编自文献[54])

Figure 4 Energy contributions to the CO adsorption energy on the top and fcc sites of Pt(111) by CCSD(cT) calculation (adapted from Ref. [54])

1.3.2 量子Monte Carlo

另一种有望实现分子-表面相互作用化学精度描述的多体波函数方法是量子Monte Carlo(quantum Monte Carlo, QMC)[56]. QMC不是直接求解，而是通过随机搜索的方式在波函数空间中进行采样并估计能量. 近年来，多种类型的QMC方法已经被开发，包括辅助场量子Monte Carlo(Auxiliary-Field Quantum Monte Carlo, AFQMC)[57]和全组态相互作用量子Monte Carlo (FCIQMC)[58]，但最成熟的固体QMC方法仍然是扩散Monte Carlo (diffusion Monte Carlo, DMC)[59]. DMC方法在原理上是一种精确方法，但为了避免所谓的符号问题，通常采用固定节点近似[60]. 与CCSD(T)相比，DMC的成本更低，计算标度为$O(N^3\text{-}N^4)$，并且具有良好的可并行性. 近期的基准研究测试了DMC方法计算气相氢转移反应势垒高度的准确程度. 结果表明，使用单Slater行列式型试验波函数的平均绝对误差约为1.2 kcal/mol，接近化学精度[61]. 最大的误差通常发生在HOMO-LUMO间隙较小的过渡态计算中.

目前，DMC的主要误差包括局域误差、有限尺寸误差、时间步长误差和固定节点误差[62]，研究人员们也提出了相应的误差缓解策略[63]. 以固定节点误差为例，目前的改进策略主要聚焦于构造更加精确的试验波函数，包括结合多参考态计算、机器学习方法等.

Benali等人发现, 采用高级CI方法, 例如选择性组态相互作用(selected configuration interaction, SCI)为DMC方法提供初始试验波函数, 可以通过增加挑选的行列式数目来系统性改善DMC能量结果[64]. 此外, 神经网络等机器学习技术已被证明可以学习波函数中的复杂节点结构, 从而显著加速DMC[65]. 尽管在分子和简单的固体体系中, 越来越多的DMC方法开始采用形式更加复杂、灵活的试验波函数形式, 但如何将这种方法推广至计算成本更高、电子结构更加复杂的体系, 仍然是一个具有挑战性的问题. 一种可能的途径是嵌入方法. Doblhoff-Dier等人将DMC与密度泛函嵌入理论结合, 成功还原了实验的固体Be结合能[66], 并指出这种混合方法的采用将有望减少DMC的局域误差和有限尺寸误差.

综上所述, 尽管具有一些独特的优势, DMC目前在催化问题中的应用并不广泛. 早期的相关工作包括采用DMC计算CO和H_2O在Cu(100)表面上的吸附[67], N_2在Cu(111)上的解离吸附, H_2在Mg(0001)上[68]的解离吸附, 以及O_2在石墨烯表面的吸附[69]等. DMC能够正确预测CO在多种过渡金属表面的吸附点位偏好[70], 表明其能够攻克著名的“CO之谜”[21]. 一项基准测试表明, 与实验值相比, DMC计算的H_2在Cu(111)的解离吸附势垒高度的误差约为1.6 kcal/mol[62], 而Sharma等人计算的Pt(111)表面H_2O和CO的加成反应势垒高度误差仅为0.24 kcal/mol[71]. 为了追求使用从头算方法预测金属表面解离能垒高度的化学精度, Kroes等人提议通过调节SRP-DFT泛函中的经验参数来使得DFT计算与QMC在解离反应过渡态处的能量计算结果一致, 再利用得到的泛函(称为QMC泛函)还原整个势能面[72], 该方法不依赖于实验信息, 相关动力学计算能够以1.5 kcal/mol的误差还原H_2在Cu(111)表面的分子束实验黏附概率.

2 迈向更大固体表面体系的高精度模拟

在前面的介绍中已经提到, GGA-DFT方法由于其更加平衡的计算成本, 在表面催化计算中已经得到了广泛的应用. 但是, 由于其自身的理论缺陷, 一般无法达到化学精度, 有时甚至无法给出定性正确的预测. 而更加精确的波函数方法则由于其昂贵的计算成本, 难以在固体表面的催化问题中获得广泛应用. 为此, 一方面, 更加精准的DFT方法一直在发展中, 例如双杂化泛函[73]、机器学习泛函[7]、多组态对密度泛函理论(multiconfiguration pair-density functional theory, MC-PDFT)[74]等. 另一方面, 高精度波函数方法的低复杂度算法开发也不断有新的进展. 这里我们将重点介绍的是将高级方法“嵌入”到低级方法计算中的混合方案, 以及将有限的高级方法数据集推广至更大范围的机器学习技术.

2.1 嵌入方法及其在表面催化问题中的应用

早期的嵌入方法(embedding method)包括熟知的Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics (ONIOM)方法[75], 其核心思想是将系统划分为感兴趣的片段A和相对不重要的环境B. 采用高级方法描述片段A的复杂电子结构, 尺寸较大的环境B则用成本较低的低级方法计算. 根据描述A、B的理论水平不同, 嵌入方法可以分为量子力学:分子力学(QM:MM)方法和高级量子力学:低级量子力学(QM:QM). 在多数情况下, 整个体系的能量可以由减法方案恢复:

$$E_{\mathrm{HL:LL}}(\mathrm{A+B}) = E_{\mathrm{LL}}(\mathrm{A+B}) + \left[E_{\mathrm{HL}}(\mathrm{A}) - E_{\mathrm{LL}}(\mathrm{A})\right], \quad (1)$$

其中HL表示高级方法, LL表示低级方法. 这种减法方案的好处在于差值E_{HL}(A)–E_{LL}(A)有望在计算上可接受的片段大小范围内收敛. 另一种在计算离子晶体时常用的嵌入方法是静电嵌入[76], 即采用点电荷表示环境的影响, 通过将嵌入片段的尺寸外推至热力学极限来还原整个体系.

在应用于表面催化问题时, 嵌入片段通常选取为包含催化剂表面缺陷、杂质或发生局部化学反应的团簇, 例如吸附分子团簇模型, 而环境则是包围该模型的周期性固体表面. 将这种嵌入方法应用于表面催化问题通常具有如下优点: (1) 成本方面, 表面催化建模通常涉及大量原子和周期性边界条件, 相比于整个体系, 对于大小合适的团簇进行高级计算显然更加可行. (2) 精度方面, 采用高级方法计算嵌入团簇, 有望精确描述发生在催化剂表面的局部化学反应及其引起的强关联电子现象. 而催化剂其余部分的电子性质通常更加稳定, 采用低级方法即可到达可接受的精度. (3) 这种混合方法具有良好的通用性和可改进性, 当更大系统的改进算法可用时, 可以进一步扩大嵌入团簇的大小或提高高级方法的精度.

CCSD(T)方法被誉为分子量子化学的“黄金标准”, 这是因为它能够以化学精度预测多种单参考态分子的反应能量[77]. 近年来, 嵌入方法已经展示出了将此类高

级别波函数方法纳入表面催化问题计算中的能力. 得益于局域近似CCSD(T)方法的发展, 小分子在离子晶体表面的吸附能计算同样开始迈向“黄金标准”. 这类系统的主要挑战在于吸附分子与表面之间的相互作用较弱, 由vdW作用力主导. 尽管已经采用了结合不同色散校正方案的多种泛函对其进行计算, 仍然需要与可靠的参考值对比才能评估其准确性. Kubas等人将基于局域对自然轨道域(domain-based local pair natural orbital)的CCSD(T), 即DLPNO-CCSD(T)[78]方法与静电嵌入团簇方法结合, 得到与实验数据高度一致的TiO_2表面多种小分子的吸附能[79]. 作为表面计算中的一个经典问题, CO在MgO表面的吸附被誉为“表面科学的氢分子”[80], Sauer等人提出的MP2:(DFT+D2)+ΔCC方案[81]是利用嵌入波函数方法解决此类问题的有效方法. 通过对较小团簇进行CCSD(T)单点计算来修正关联能, 能够确定CO在MgO(001)表面上的精确吸附能[80,82]. Shi等人将他们为设计静电嵌入团簇所开发的SKZCAM协议[83]与LNO-CCSD(T)[39]结合, 确定了CO在MgO(100)表面的吸附能为−199±11 meV, 与周期性CCSD(T)(−193±24 meV)、周期性DMC(−188±26 meV)和最佳实验估计值(−198±19 meV)非常接近, 达成了不同理论方法和实验之间的统一[53]. 基于该方法, Shi等人首次构建了铸币金属(Au、Ag和Cu)团簇与MgO表面相互作用能的CCSD(T)级别基准数据库, 作为评估不同泛函性能的参考值[84], 这对于研究金属氧化物负载的过渡金属纳米团簇催化剂具有重要意义.

尽管对离子晶体表面吸附的CCSD(T)模拟取得了进展, 计算过渡金属表面的解离吸附反应仍然十分困难. 即使采用嵌入方法, 也需要正确处理包含数十个开d壳层原子的金属团簇中的电子关联效应. 基于杂化泛函或RPA方法的嵌入方案已经被提出, 这类方法的一个代表是Pettersson等人的M06: PBE+D3混合方案[31]. Pettersson等人利用该方法计算了25个分子-过渡金属表面系统的化学吸附能, 以及SBH10数据集[19]中的5种解离吸附势垒高度, 平均绝对误差分别达到了2.2和1.1 kcal/mol, 显著优于BEEF-vdW. 然而, Tchakoua 等人指出[85], 其金属表面原子的过渡态几何结构是在吸附分子存在的情况下优化得到的, 无法与在真空条件下优化的参考值比较. 此外, Pettersson等人的计算结果对活化能做了零点能校正, 而与之对比的参考值并未包含此校正, 这意味着文中给出的平均绝对误差可能并不可靠. Sheldon等人利用RPA:PBE方法计算了CH_4和C_2H_6在Pt(111)表面的吸附能, 相比于周期性RPA, 这种混合方案能够将计算成本缩减50倍[33]. 但他们指出, 为RPA方法确定大小和形状合适的团簇是一项困难的工作[33].

通过与密度泛函嵌入理论结合, RPA方法实现了对于H_2在Cu表面的解离吸附能垒的计算[86]. 嵌入波函数方法计算的相关工作包括利用多参考态组态相互作用(multireference configuration interaction, MRCI)和CCSD(T)方法研究H_2在Cu(100)表面的吸附问题[87,88], 但仅限于模拟H_2在Cu表面的二维势能面或物理吸附. 结果表明, 相比于CCSD(T), 采用MRCI方法才能准确复现解离吸附能垒的实验值[87], 这体现了在过渡金属体系计算中正确描述体系多参考态性质的重要性. 类似的例子是涉及O_2的电催化和电池问题的研究, 通过基于n电子价态微扰理论(n-electron valence-state perturbation theory, NEVPT)[89]等方法进行嵌入计算, Fasulo等人的工作为相关反应机理的研究带来了新见解[23,90]. 相比于GGA-DFT, 多参考态方法能够正确描述不同自旋态O_2的电子性质.

为了准确计算发生在金属表面的反应, Carter等人开发了一种基于势能来描述片段-环境相互作用的方法, 能够将多参考态计算纳入嵌入团簇中, 称为嵌入关联波函数(embedded correlated wavefunction, ECW)方法或密度泛函嵌入理论(density functional embedding theory, DFET)[91,92]. 前一个名称主要强调了该方法能够将波函数计算纳入其中. 在DFET中, 片段A与环境B之间的相互作用用一个全局嵌入势V_{emb}来表示[91]. 将V_{emb}作为嵌入团簇的外部势, 可以对其进行高级方法的计算, 再利用减法方案:

$$E_{total}(A+B) = E_{DFT}(B) + [E_{CW}(A) - E_{DFT}(A)], \quad (2)$$

还原整个体系的能量. 然而, 收敛V_{emb}的计算成本通常很高, 并且仅仅是在DFT精度上进行的. 因此, 在计算势能面上的多个单点能时一般只会采用同一个V_{emb}, 即不考虑嵌入团簇的电子性质变化对周围环境的影响. 金属屏蔽效应一定程度上缓解了这种近似带来的误差. 早期, DFET被应用于O_2在Al(111)表面的解离吸附问题, 通过与多参考态方法结合, 成功还原了GGA-DFT没有捕捉到的解离吸附能垒[17,93]. 如图5所示, 在DFT计算中没有观察到任何能垒, 而在嵌入模型计算中, 解离势垒约为600 meV(见白色箭头), 与实验高度一致. 后续工作还获取了动力学模拟所需的半定量六维势能

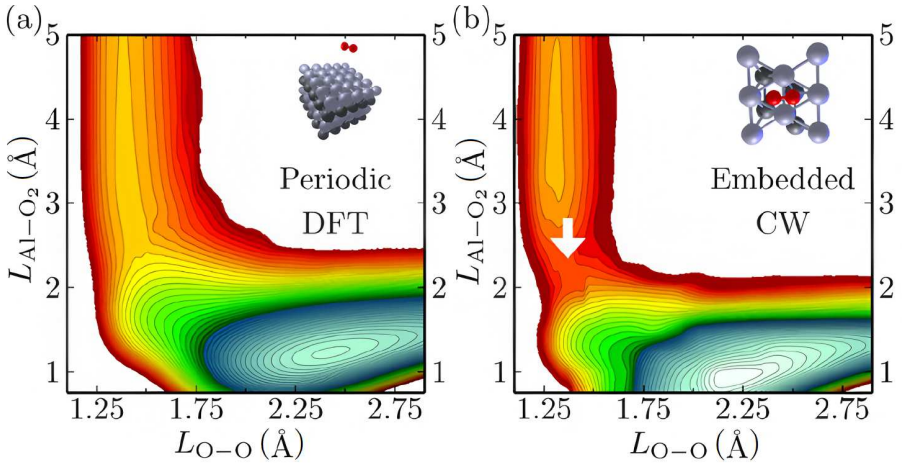


图 5 不同方法计算得到的O_2平行接近Al(111)表面桥位的势能面. (a) 周期性DFT; (b) 嵌入CW理论(改编自文献[92])

Figure 5 Potential energy surface of O_2 approaching Al(111) surface on the bridge site calculated by different methods. (a) Periodic DFT; (b) embedded CW theory (adapted from Ref. [92])

面[94]. 最近, Carter等人通过将CASSCF、NEVPT2等方法与DFET结合, 实现了一系列金属表面化学反应的多参考态计算, 包括CO在Cu表面电催化还原的反应路径与机理研究[27,95,96]、等离子体诱导的Pd(111)上的NH_3分解[97], 捕捉到了许多被GGA-DFT错误描述的电子性质. 然而, 当选取的团簇大小不足时, 金属团簇的屏蔽效应变小, 不更新V_{emb}带来的误差以及有限尺寸误差将会显著增大, 而太大的团簇又会限制多参考态计算的使用[17]. Zhao等人针对H_2在Cu(111)表面解离吸附的基准研究表明[98], 嵌入 NEVPT2的结果0.66 eV与实验值0.63 eV[99](而不是Zhao等人在文中给出的0.05 eV)非常吻合, 而嵌入CASPT2的结果0.15 eV差异较大, 作者表示未能解释为何两种方法对于同一系统的计算结果不一致. 最近的DFET计算已经将RPA纳入其中, 在计算H_2在Cu(111)表面的解离吸附过程时能准确再现能量分布, 沿反应路径的最大误差为50 meV[86].

比基于势能的片段-环境相互作用更加复杂的嵌入方案也已经被提出, 以处理片段与环境强耦合时的情形. Knizia等人提议利用Schmit分解构建与环境相互作用的量子浴(quantum bath)来准确描述片段与环境的量子纠缠, 称为密度矩阵嵌入理论(density matrix embedding theory, DMET)[100]. 这样做可以将问题的维度缩减至$2N_A$(N_A是片段A的维度), 从而有望采用高级方法进行精确计算, 并利用各个片段的物理量(例如基态能量)组合成系统的总物理量. DMET最初被提出作为动力学平均场理论(dynamical mean field theory, DMFT)的简单替代方案, 展示了在求解Hubbard模型中的应用[100], 之后被拓展至量子化学所感兴趣的分子[101]和固体材料体系[102,103]. DMET预测的NiO反铁磁相的磁矩分布非常接近实验值, 并且不依赖于初始关联势的选取, 表现出了模拟强关联固体材料的潜力[103]. Gagliardi等人致力于将CCSD(T)、多参考态方法等作为DMET中的杂质求解器, 来研究多种晶体内部和表面问题中的复杂电子结构. 一个在表面催化问题中的应用是计算CO在MgO(001)表面的吸附[104], 相比于周期性MP2和CCSD, 采用对应方法计算杂质团簇的DMET能够以显著更低的成本得到相似的精度.

为了保证片段的高级方法计算与整个系统的近似基态波函数的低级方法计算的一致性, 需要额外引入化学势和关联势的自洽迭代计算, 这是DMET的主要计算瓶颈, 并且$2N_A$的活性空间大小有可能不足以准确描述化学反应等所需的动态关联. Lau等人提出了区域嵌入(regional embedding)方法, 即利用投影算符将HF轨道投影到感兴趣片段的基组上, 通过与片段基组的重叠程度来挑选轨道构成活性空间[105]. 相比于DMET, 该方法仅需对感兴趣的部分采用高级方法, 构造的活性空间维度不再局限于$2N_A$, 并且不需要引入关联势自洽迭代. Schäfer等人的方法具有类似的思想, 实现了耦合簇计算在RPA中的嵌入[106]. 基于上述方法, Lei等人对Fe–N–C单原子催化剂上CO_2的电化学还原反应过程进行了CCSD(T)计算[107], 嵌入CCSD(T)预测的CO结合能、CO_2还原反应的起始电势等与实验测量值高度一

致，还可以为特定含参泛函的参数调节提供可靠参考，例如RPBE+U中的U值.

2.2 超越DFT的机器学习方法

除了嵌入方法，另一种有望拓展高级波函数方法在异相催化问题中应用范围的方案是机器学习(machine learning, ML). 尽管在异相催化领域已经有广泛的应用[108]，目前大部分监督式ML模型仍然是基于DFT数据集进行训练的. 完成训练后的ML模型的预测速度能够显著超越DFT计算，但结果精度将仍然局限于DFT级别. 为此，一些ML技术已经开始致力于以CCSD(T)、QMC、RPA等更高精度电子结构方法的计算结果作为训练数据集，构建超越GGA-DFT的机器学习势(machine learning potential, MLP)，这在先前的综述中已经得到了详细阐述[7,109]. 将MLP与适用于大规模模拟的动力学模拟算法结合的多尺度建模方法是当前的一个主流研究方向，包括基于神经网络势的深度ML分子动力学模拟(molecular dynamics, MD)[110]、主动学习策略结合增强采样方法捕捉催化反应中的稀有事件等[111]. 通过结合ML力场、主动学习循环和MC采样算法，Du等人提出的AutoSurfRecon框架对于复杂的$SrTiO_3$(001)表面，能够通过不到6500次的DFT计算构建出与先前文献中相符的表面相图，展现出了建模表面催化问题的能力[112].

尽管取得上述成功, 对于基于数据驱动的ML方法, 其性能显著受制于训练样本质量，在表面催化等复杂的化学场景中, 高质量, 尤其是高级方法的基准数据集往往非常稀缺, 严重制约了ML方法的泛化性和可靠性. 为了解决这一问题, 一种策略是采用Δ学习[113], 即训练模型学习低级DFT与高级方法预测的能量之差，并将这种差异添加到低级DFT的势能面上. 这种方法的优势在于，ML模型学习对于DFT计算结果校正所需的训练样本数目往往要低于直接学习交换-关联泛函本身, 适用于高质量数据稀缺的场景. 近期, Δ学习方法在周期性液态水分子体系的计算中得到了应用，实现了耦合簇级别的MD模拟[114]. 这种方法同样被应用到表面催化问题的研究中. Liu等人利用Δ学习在少量RPA数据上训练得到了MLP. 结果表明，RPA-MLP和相应的MD模拟能够准确预测不同覆盖率下的Rh(111)表面能、CO吸附能和基态吸附模式[115]. 周期性沸石材料的CCSD(T)有限温度模拟也通过Δ学习得到实现[116].

使用更先进的网络架构可以提升ML的效果，例如构建数据高效的局部描述符, 融入物理约束等. 目前的ML方法大多基于局部原子环境描述符构建，难以捕捉长程静电相互作用和非局域电荷转移，改进策略包括使用可扩展模型感知范围的消息传递图神经网络[117]、基于电荷平衡理论的ML框架[118]等. 此外，不断发展、计算成本逐渐降低的高级波函数方法也能够为ML提供数量更多、质量更高的训练数据集，从而进一步推动这一技术在表面催化问题中的应用，为催化机制研究和催化剂设计提供可靠的理论见解.

3 结论

在异相催化领域中，尽管存在公认的缺陷，以GGA泛函为代表的DFT方法由于其较为平衡的计算成本，依然是主流的电子结构计算工具. 随着感兴趣的催化体系越来越复杂，例如分子-过渡金属表面的复杂相互作用问题，人们对更精确的高级方法的需求也越来越强烈. 遗憾的是, 目前杂化泛函和RPA等方法在这一领域仍然难以显著超越GGA-DFT, 新泛函的开发与测试也受制于稀缺的参考基准数据库. CCSD(T)、DMC等多体波函数方法有望实现化学精度描述, 但仍然受限于高昂的计算成本. 为了解决上述困境, RPA、CCSD(T)等方法的线性标度算法的开发旨在“直接”降低高精度方法的计算成本. 与此同时，将高级方法嵌入低级方法的混合方案已经在精确模拟固体催化剂表面反应方面展现出巨大潜力. 最近, ML技术在模拟异相催化问题中取得了多方面的成功，主要体现在显著降低DFT计算成本. 对于电子结构复杂的表面催化问题，基于高级方法的基准数据集的开发依然是一项重要的工作. 随着数据的日渐丰富, ML方法将发挥越来越重要的作用. 这些改进方案相互促进、协同进步，将最终帮助我们实现对涉及强关联电子现象的复杂表面催化问题的化学精度理论模拟，为反应机理探索和催化剂设计提供前所未有的理论指导能力.

参考文献

1 Wen X, Guan J. Recent advancement in the electrocatalytic synthesis of ammonia. Nanoscale, 2020, 12: 8065–8094

2 Zhang C, Low J, Xiong Y. Integration of green hydrogen production and storage via electrocatalysis. Precision Chem, 2024, 2: 229–238
3 Bruix A, Margraf J T, Andersen M, et al. First-principles-based multiscale modelling of heterogeneous catalysis. Nat Catal, 2019, 2: 659–670
4 Chen B W J, Xu L, Mavrikakis M. Computational methods in heterogeneous catalysis. Chem Rev, 2021, 121: 1007–1048
5 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. Phys Rev, 1964, 136: B864–B871
6 Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys Rev, 1965, 140: A1133–A1138
7 Fiedler L, Shah K, Bussmann M, et al. Deep dive into machine learning density functional theory for materials science and chemistry. Phys Rev Mater, 2022, 6: 040301
8 Sauer J. The future of computational catalysis. J Catal, 2024, 433: 115482
9 Butera V. Density functional theory methods applied to homogeneous and heterogeneous catalysis: a short review and a practical user guide. Phys Chem Chem Phys, 2024, 26: 7950–7970
10 Vitillo J G, Cramer C J, Gagliardi L. Multireference methods are realistic and useful tools for modeling catalysis. Israel J Chem, 2022, 62: e202100136
11 Wellendorff J, Silbaugh T L, Garcia-Pintos D, et al. A benchmark database for adsorption bond energies to transition metal surfaces and comparison to selected DFT functionals. Surf Sci, 2015, 640: 36–44
12 Mallikarjun Sharada S, Karlsson R K B, Maimaiti Y, et al. Adsorption on transition metal surfaces: transferability and accuracy of DFT using the ADS41 dataset. Phys Rev B, 2019, 100: 035439
13 Granda-Marulanda L P, Rendón-Calle A, Builes S, et al. A semiempirical method to detect and correct DFT-based gas-phase errors and its application in electrocatalysis. ACS Catal, 2020, 10: 6900–6907
14 Luo S, Zhao Y, Truhlar D G. Improved CO adsorption energies, site preferences, and surface formation energies from a meta-generalized gradient approximation exchange–correlation functional, M06-L. J Phys Chem Lett, 2012, 3: 2975–2979
15 Jiang W, DeYonker N J, Wilson A K. Multireference character for 3d transition-metal-containing molecules. J Chem Theor Comput, 2012, 8: 460–468
16 Gerrits N, Smeets E W F, Vuckovic S, et al. Density functional theory for molecule–metal surface reactions: when does the generalized gradient approximation get it right, and what to do if it does not. J Phys Chem Lett, 2020, 11: 10552–10560
17 Libisch F, Huang C, Liao P, et al. Origin of the energy barrier to chemical reactions of O_2 on Al(111): evidence for charge transfer, not spin selection. Phys Rev Lett, 2012, 109: 198303
18 Mardirossian N, Head-Gordon M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. Mol Phys, 2017, 115: 2315–2372
19 Mallikarjun Sharada S, Bligaard T, Luntz A C, et al. SBH10: a benchmark database of barrier heights on transition metal surfaces. J Phys Chem C, 2017, 121: 19807–19815
20 Tchakoua T, Gerrits N, Smeets E W F, et al. SBH17: benchmark database of barrier heights for dissociative chemisorption on transition metal surfaces. J Chem Theor Comput, 2023, 19: 245–270
21 Feibelman P J, Hammer B, Nørskov J K, et al. The CO/Pt(111) puzzle. J Phys Chem B, 2001, 105: 4018–4025
22 van Bree R A B, Gerrits N, Kroes G J. Dissociative chemisorption of O_2 on Al(111): dynamics on a potential energy surface computed with a non-self-consistent screened hybrid density functional approach. Faraday Discuss, 2024, 251: 361–381
23 Fasulo F, Massaro A, Muñoz-García A B, et al. New insights on singlet oxygen release from Li-air battery cathode: periodic DFT versus CASPT2 embedded cluster calculations. J Chem Theor Comput, 2023, 19: 5210–5220
24 Grabow L C, Mavrikakis M. Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO_2 and CO hydrogenation. ACS Catal, 2011, 1: 365–384
25 Tameh M S, Dearden A K, Huang C. Accuracy of density functional theory for predicting kinetics of methanol synthesis from CO and CO_2 hydrogenation on copper. J Phys Chem C, 2018, 122: 17942–17953
26 Yan T, Chen X, Kumari L, et al. Multiscale CO_2 electrocatalysis to C_{2+} products: reaction mechanisms, catalyst design, and device fabrication. Chem Rev, 2023, 123: 10530–10583
27 Zhao Q, Martirez J M P, Carter E A. Revisiting understanding of electrochemical CO_2 reduction on Cu(111): competing proton-coupled electron transfer reaction mechanisms revealed by embedded correlated wavefunction theory. J Am Chem Soc, 2021, 143: 6152–6164
28 Chen Z, Liu Z, Xu X. Accurate descriptions of molecule-surface interactions in electrocatalytic CO_2 reduction on the copper surfaces. Nat Commun, 2023, 14: 936
29 Schimka L, Harl J, Stroppa A, et al. Accurate surface and adsorption energies from many-body perturbation theory. Nat Mater, 2010, 9: 741–744
30 Schmidt P S, Thygesen K S. Benchmark database of transition metal surface and adsorption energies from many-body perturbation theory. J Phys

Chem C, 2018, 122: 4381–4390
31 Araujo R B, Rodrigues G L S, dos Santos E C, et al. Adsorption energies on transition metal surfaces: towards an accurate and balanced description. Nat Commun, 2022, 13: 6853
32 Oudot B, Doblhoff-Dier K. Reaction barriers at metal surfaces computed using the random phase approximation: can we beat DFT in the generalized gradient approximation? J Chem Phys, 2024, 161: 054708
33 Sheldon C, Paier J, Usvyat D, et al. Hybrid RPA: DFT approach for adsorption on transition metal surfaces: methane and ethane on platinum (111). J Chem Theor Comput, 2024, 20: 2219–2227
34 Kaltak M, Klimeš J, Kresse G. Cubic scaling algorithm for the random phase approximation: self-interstitials and vacancies in Si. Phys Rev B, 2014, 90: 054115
35 Shi R, Lin P, Zhang M Y, et al. Subquadratic-scaling real-space random phase approximation correlation energy calculations for periodic systems with numerical atomic orbitals. Phys Rev B, 2024, 109: 035103
36 Powell A D, Kroes G J, Doblhoff-Dier K. Quantum Monte Carlo calculations on dissociative chemisorption of H_2 + Al(110): minimum barrier heights and their comparison to DFT values. J Chem Phys, 2020, 153: 224701
37 Olsen T, Patrick C E, Bates J E, et al. Beyond the RPA and GW methods with adiabatic xc-kernels for accurate ground state and quasiparticle energies. npj Comput Mater, 2019, 5: 106
38 Zheng J, Zhao Y, Truhlar D G. The DBH24/08 database and its use to assess electronic structure model chemistries for chemical reaction barrier heights. J Chem Theor Comput, 2009, 5: 808–821
39 Nagy P R, Kállay M. Approaching the basis set limit of CCSD(T) energies for large molecules with local natural orbital coupled-cluster methods. J Chem Theor Comput, 2019, 15: 5275–5298
40 Ma Q, Werner H. Explicitly correlated local coupled-cluster methods using pair natural orbitals. WIREs Comput Mol Sci, 2018, 8: e1371
41 Greiner J, Gianni I, Nottoli T, et al. MBE-CASSCF approach for the accurate treatment of large active spaces. J Chem Theor Comput, 2024, 20: 4663–4675
42 Schäfer T, Ramberger B, Kresse G. Quartic scaling MP2 for solids: a highly parallelized algorithm in the plane wave basis. J Chem Phys, 2017, 146: 104101
43 Zhang I Y, Grüneis A. Coupled cluster theory in materials science. Front Mater, 2019, 6: 123
44 Al-Hamdani Y S, Tkatchenko A. Understanding non-covalent interactions in larger molecular complexes from first principles. J Chem Phys, 2019, 150: 010901
45 Liao K, Schraivogel T, Luo H, et al. Towards efficient and accurate *ab initio* solutions to periodic systems via transcorrelation and coupled cluster theory. Phys Rev Res, 2021, 3: 033072
46 Neufeld V A, Berkelbach T C. Highly accurate electronic structure of metallic solids from coupled-cluster theory with nonperturbative triple excitations. Phys Rev Lett, 2023, 131: 186402
47 Shepherd J J, Grüneis A. Many-body quantum chemistry for the electron gas: convergent perturbative theories. Phys Rev Lett, 2013, 110: 226401
48 Neufeld V A, Ye H Z, Berkelbach T C. Ground-state properties of metallic solids from *ab initio* coupled-cluster theory. J Phys Chem Lett, 2022, 13: 7497–7503
49 Masios N, Irmler A, Schäfer T, et al. Averting the infrared catastrophe in the gold standard of quantum chemistry. Phys Rev Lett, 2023, 131: 186401
50 Schäfer T. Ground-states for metals from converged coupled cluster calculations. J Phys Chem Lett, 2025, 16: 17–23
51 Tsatsoulis T, Hummel F, Usvyat D, et al. A comparison between quantum chemistry and quantum Monte Carlo techniques for the adsorption of water on the (001) LiH surface. J Chem Phys, 2017, 146: 204108
52 Brandenburg J G, Zen A, Fitzner M, et al. Physisorption of water on graphene: subchemical accuracy from many-body electronic structure methods. J Phys Chem Lett, 2019, 10: 358–368
53 Shi B X, Zen A, Kapil V, et al. Many-body methods for surface chemistry come of age: achieving consensus with experiments. J Am Chem Soc, 2023, 145: 25372–25381
54 Carbone J P, Irmler A, Gallo A, et al. CO adsorption on Pt(111) studied by periodic coupled cluster theory. Faraday Discuss, 2024, 254: 586–597
55 Tsatsoulis T, Sakong S, Groß A, et al. Reaction energetics of hydrogen on Si(100) surface: a periodic many-electron theory study. J Chem Phys, 2018, 149: 244105
56 Austin B M, Zubarev D Y, Lester Jr W A. Quantum Monte Carlo and related approaches. Chem Rev, 2012, 112: 263–288
57 Lee J, Pham H Q, Reichman D R. Twenty years of auxiliary-field quantum Monte Carlo in quantum chemistry: an overview and assessment on

main group chemistry and bond-breaking. J Chem Theor Comput, 2022, 18: 7024–7042
58 Booth G H, Thom A J W, Alavi A. Fermion Monte Carlo without fixed nodes: a game of life, death, and annihilation in Slater determinant space. J Chem Phys, 2009, 131: 054106
59 Foulkes W M C, Mitas L, Needs R J, et al. Quantum Monte Carlo simulations of solids. Rev Mod Phys, 2001, 73: 33–83
60 Ceperley D, Chester G V, Kalos M H. Monte Carlo simulation of a many-fermion study. Phys Rev B, 1977, 16: 3081–3099
61 Krongchon K, Busemeyer B, Wagner L K. Accurate barrier heights using diffusion Monte Carlo. J Chem Phys, 2017, 146: 124129
62 Doblhoff-Dier K, Meyer J, Hoggan P E, et al. Quantum Monte Carlo calculations on a benchmark molecule–metal surface reaction: H_2 + Cu(111). J Chem Theor Comput, 2017, 13: 3208–3219
63 Iyer G R, Rubenstein B M. Finite-size error cancellation in diffusion Monte Carlo calculations of surface chemistry. J Phys Chem A, 2022, 126: 4636–4646
64 Benali A, Gasperich K, Jordan K D, et al. Toward a systematic improvement of the fixed-node approximation in diffusion Monte Carlo for solids —A case study in diamond. J Chem Phys, 2020, 153: 184111
65 Ren W, Fu W, Wu X, et al. Towards the ground state of molecules via diffusion Monte Carlo on neural networks. Nat Commun, 2023, 14: 1860
66 Doblhoff-Dier K, Kroes G J, Libisch F. Density functional embedding for periodic and nonperiodic diffusion Monte Carlo calculations. Phys Rev B, 2018, 98: 085138
67 Hoggan P E. Quantum Monte Carlo simulation of carbon monoxide reactivity when adsorbed at metal and oxide catalyst surfaces: trial wave-functions with exponential type basis and quasi-exact three-body correlation. Int J Quantum Chem, 2013, 113: 277–285
68 Pozzo M, Alfè D. Hydrogen dissociation on Mg(0001) studied via quantum Monte Carlo calculations. Phys Rev B, 2008, 78: 245313
69 Shin H, Luo Y, Benali A, et al. Diffusion Monte Carlo study of O_2 adsorption on single layer graphene. Phys Rev B, 2019, 100: 075430
70 Hsing C R, Chang C M, Cheng C, et al. Quantum Monte Carlo studies of CO adsorption on transition metal surfaces. J Phys Chem C, 2019, 123: 15659–15664
71 Sharma R O, Rantala T T, Hoggan P E. Quantum Monte Carlo approach for determining the activation barrier of water addition to carbon monoxide adsorbed on Pt(111) within 1 kJ/mol. J Phys Chem C, 2020, 124: 26232–26240
72 Powell A D, Gerrits N, Tchakoua T, et al. Best-of-both-worlds predictive approach to dissociative chemisorption on metals. J Phys Chem Lett, 2024, 15: 307–315
73 Brémond E, Ciofini I, Sancho-García J C, et al. Nonempirical double-hybrid functionals: an effective tool for chemists. Acc Chem Res, 2016, 49: 1503–1513
74 Li Manni G, Carlson R K, Luo S, et al. Multiconfiguration pair-density functional theory. J Chem Theor Comput, 2014, 10: 3669–3680
75 Chung L W, Sameera W M C, Ramozzi R, et al. The ONIOM method and its applications. Chem Rev, 2015, 115: 5678–5796
76 Bramley G A, Beynon O T, Stishenko P V, et al. The application of QM/MM simulations in heterogeneous catalysis. Phys Chem Chem Phys, 2023, 25: 6562–6585
77 Bartlett R J, Musiał M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. Rev Mod Phys, 2007, 79: 291–352
78 Riplinger C, Neese F. An efficient and near linear scaling pair natural orbital based local coupled cluster method. J Chem Phys, 2013, 138: 034106
79 Kubas A, Berger D, Oberhofer H, et al. Surface adsorption energetics studied with “Gold Standard” wave-function-based *ab initio* methods: small-molecule binding to TiO_2 (110). J Phys Chem Lett, 2016, 7: 4207–4212
80 Sauer J. *Ab initio* calculations for molecule–surface interactions with chemical accuracy. Acc Chem Res, 2019, 52: 3502–3510
81 Boese A D, Sauer J. Accurate adsorption energies of small molecules on oxide surfaces: CO–MgO(001). Phys Chem Chem Phys, 2013, 15: 16481–16493
82 Alessio M, Usvyat D, Sauer J. Chemically accurate adsorption energies: CO and H_2O on the MgO(001) surface. J Chem Theor Comput, 2019, 15: 1329–1344
83 Shi B X, Kapil V, Zen A, et al. General embedded cluster protocol for accurate modeling of oxygen vacancies in metal-oxides. J Chem Phys, 2022, 156: 124704
84 Shi B X, Wales D J, Michaelides A, et al. Going for gold(-standard): attaining coupled cluster accuracy in oxide-supported nanoclusters. J Chem Theor Comput, 2024, 20: 5306–5316
85 Tchakoua T, Jansen T, van Nies Y, et al. Constructing mixed density functionals for describing dissociative chemisorption on metal surfaces: basic principles. J Phys Chem A, 2023, 127: 10481–10498
86 Wei Z, Martirez J M P, Carter E A. Introducing the embedded random phase approximation: H_2 dissociative adsorption on Cu(111) as an exemplar. J Chem Phys, 2023, 159: 194108

87 Göltl F, Houriez C, Guitou M, et al. Importance of a nonlocal description of electron–electron interactions in modeling the dissociative adsorption of H_2 on Cu(100). J Phys Chem C, 2014, 118: 5374–5382

88 Bernard E, Houriez C, Mitrushchenkov A O, et al. Physisorbed H_2@Cu(100) surface: potential and spectroscopy. J Chem Phys, 2015, 142: 054703

89 Angeli C, Cimiraglia R, Evangelisti S, et al. Introduction of *n*-electron valence states for multireference perturbation theory. J Chem Phys, 2001, 114: 10252–10264

90 Fasulo F, Mitra A, Muñoz-García A B, et al. Unveiling the role of surface Ir-oxo species in O_2 evolution at IrO_2 electrocatalysts via embedded cluster multireference calculations. J Phys Chem C, 2024, 128: 7343–7351

91 Huang C, Pavone M, Carter E A. Quantum mechanical embedding theory based on a unique embedding potential. J Chem Phys, 2011, 134: 154110

92 Libisch F, Huang C, Carter E A. Embedded correlated wavefunction schemes: theory and applications. Acc Chem Res, 2014, 47: 2768–2775

93 Sasaki T, Ohno T. Dissociation process of O_2 on the Al(111) surface. Surf Sci, 1999, 433-435: 172–175

94 Yin R, Zhang Y, Libisch F, et al. Dissociative chemisorption of O_2 on Al(111): dynamics on a correlated wave-function-based potential energy surface. J Phys Chem Lett, 2018, 9: 3271–3277

95 Zhao Q, Carter E A. Revisiting Competing paths in electrochemical CO_2 reduction on copper via embedded correlated wavefunction theory. J Chem Theor Comput, 2020, 16: 6528–6538

96 Zhao Q, Martirez J M P, Carter E A. Electrochemical hydrogenation of CO on Cu(100): insights from accurate multiconfigurational wavefunction methods. J Phys Chem Lett, 2022, 13: 10282–10290

97 Wen X, Martirez J M P, Carter E A. Plasmon-driven ammonia decomposition on Pd(111): hole transfer's role in changing rate-limiting steps. ACS Catal, 2024, 14: 9539–9553

98 Zhao Q, Zhang X, Martirez J M P, et al. Benchmarking an embedded adaptive sampling configuration interaction method for surface reactions: H_2 desorption from and CH_4 dissociation on Cu(111). J Chem Theor Comput, 2020, 16: 7078–7088

99 Kroes G J. Computational approaches to dissociative chemisorption on metals: towards chemical accuracy. Phys Chem Chem Phys, 2021, 23: 8962–9048

100 Knizia G, Chan G K L. Density matrix embedding: a simple alternative to dynamical mean-field theory. Phys Rev Lett, 2012, 109: 186404

101 Wouters S, Jiménez-Hoyos C A, Sun Q, et al. A practical guide to density matrix embedding theory in quantum chemistry. J Chem Theor Comput, 2016, 12: 2706–2719

102 Pham H Q, Hermes M R, Gagliardi L. Periodic electronic structure calculations with the density matrix embedding theory. J Chem Theor Comput, 2020, 16: 130–140

103 Cui Z H, Zhu T, Chan G K L. Efficient implementation of *ab initio* quantum embedding in periodic systems: density matrix embedding theory. J Chem Theor Comput, 2020, 16: 119–129

104 Mitra A, Hermes M R, Cho M, et al. Periodic density matrix embedding for CO adsorption on the MgO(001) surface. J Phys Chem Lett, 2022, 13: 7483–7489

105 Lau B T G, Knizia G, Berkelbach T C. Regional embedding enables high-level quantum chemistry for surface science. J Phys Chem Lett, 2021, 12: 1104–1109

106 Schäfer T, Libisch F, Kresse G, et al. Local embedding of coupled cluster theory into the random phase approximation using plane waves. J Chem Phys, 2021, 154: 011101

107 Lei J, Zhu T. Impact of potential and active-site environment on single-iron-atom-catalyzed electrochemical CO_2 reduction from accurate quantum many-body simulations. ACS Catal, 2024, 14: 3933–3942

108 Choung S, Park W, Moon J, et al. Rise of machine learning potentials in heterogeneous catalysis: developments, applications, and prospects. Chem Eng J, 2024, 494: 152757

109 Martin-Barrios R, Navas-Conyedo E, Zhang X, et al. An overview about neural networks potentials in molecular dynamics simulation. Int J Quantum Chem, 2024, 124: e27389

110 Wang H, Zhang L, Han J, et al. DeePMD-kit: a deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics. Comput Phys Commun, 2018, 228: 178–184

111 Kulichenko M, Barros K, Lubbers N, et al. Uncertainty-driven dynamics for active learning of interatomic potentials. Nat Comput Sci, 2023, 3: 230–239

112 Du X, Damewood J K, Lunger J R, et al. Machine-learning-accelerated simulations to enable automatic surface reconstruction. Nat Comput Sci,

2023, 3: 1034–1044
113 Ramakrishnan R, Dral P O, Rupp M, et al. Big data meets quantum chemistry approximations: the Δ-machine learning approach. J Chem Theor Comput, 2015, 11: 2087–2096
114 Bogojeski M, Vogt-Maranto L, Tuckerman M E, et al. Quantum chemical accuracy from density functional approximations via machine learning. Nat Commun, 2020, 11: 5223
115 Liu P, Wang J, Avargues N, et al. Combining machine learning and many-body calculations: coverage-dependent adsorption of CO on Rh(111). Phys Rev Lett, 2023, 130: 078001
116 Herzog B, Gallo A, Hummel F, et al. Coupled cluster finite temperature simulations of periodic materials via machine learning. npj Comput Mater, 2024, 10: 68
117 Batzner S, Musaelian A, Sun L, et al. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials. Nat Commun, 2022, 13: 2453
118 Vondrák M, Reuter K, Margraf J T. Pushing charge equilibration-based machine learning potentials to their limits. npj Comput Mater, 2025, 11: 288

Summary for “表面催化问题中的电子结构计算方法”

Electronic structure calculation methods for surface catalysis

Chang Yin, Zhenyu Li* & Jinlong Yang*

State Key Laboratory of Precision and Intelligent Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
* Corresponding authors, E-mail: zyli@ustc.edu.cn; jlyang@ustc.edu.cn

Heterogeneous catalysis, particularly with transition metal-based systems, underpins the modern chemical industry, enabling vital processes from ammonia synthesis and petroleum refining to renewable energy conversion and emissions control. These catalysts are widely adopted due to practical advantages such as easy separation and excellent reusability. At the heart of heterogeneous catalysis lies the complex interplay of physical and chemical phenomena at the gas–solid or liquid–solid interface. A fundamental, atomic-level understanding of these surface processes is key to advancing from empirical catalyst discovery toward the rational design of next-generation materials—a transition that relies heavily on the predictive power of theoretical simulations, with electronic structure calculations as the cornerstone. For decades, Kohn–Sham density functional theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) has been the dominant computational tool in catalysis, offering a favorable balance between cost and accuracy. However, standard semilocal functionals face significant limitations in systems with strong electron correlations—common in transition metal oxides, lanthanide-containing catalysts, or molecules with localized d/f electrons adsorbed on metal surfaces. Under these conditions, DFT often yields quantitative errors and can even be qualitatively wrong in predicting adsorption sites and reaction pathways. Thus, developing more accurate electronic structure methods capable of achieving chemical accuracy (~1 kcal/mol error) is essential for reliable mechanistic insight and credible in silico catalyst design.

This review surveys the evolving landscape beyond standard DFT, focusing on three advanced strategies to address accuracy challenges in surface catalysis. First, we examine high-accuracy electronic structure methods such as coupled-cluster theory, quantum Monte Carlo, and the random-phase approximation (RPA). While promising, their high computational cost limits application to realistic periodic systems. Second, embedding methods such as ONIOM, density functional embedding theory (DFET), and density matrix embedding theory (DMET) offer a scalable alternative by treating different regions of the system at different theoretical levels, combining accuracy with computational feasibility. The third focus is the transformative integration of machine learning (ML). ML models trained on DFT data deliver comparable accuracy at a fraction of the cost, while machine learning potentials (MLPs) enable *ab initio*–accuracy molecular dynamics over extended scales. ML also accelerates electronic structure calculations directly, via Δ-learning or improved density functional design.

The synergy of advanced many-body theories, embedding approaches, and machine learning offers a promising path toward chemical accuracy in modeling molecule–surface interactions. Though challenges in integration and benchmarking persist, these advances are poised to provide unprecedented theoretical support for mechanistic studies and the accelerated discovery of high-performance heterogeneous catalysts.

surface catalysis, electronic structure calculation, density functional theory, many-body wavefunction, embedding method, machine learning

doi: 10.1360/CSB-2025-5618