

单分子磁体理论研究中的机器学习方法: 现状与挑战*

孙政 # 邹子龙 # 邓意凡 # 王炳武 † 蒋鸿 †

(北京大学化学分子与工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871)

单分子磁体作为一类在磁性存储与量子信息科学领域中具有重大应用前景的先进材料体系, 近年来吸引了广泛关注。新型单分子磁体的实验合成研究在过去三十年间取得了令人瞩目的进展, 表征单分子磁体性能的关键参数磁翻转有效势垒 U_{eff} 和磁阻塞温度 T_b 从最早的 42 cm^{-1} 和 4 K 分别提升到了最新的 1843 cm^{-1} 和 100 K 。尽管如此, 实现单分子磁体的器件化应用仍然面临巨大的挑战, 特别是磁阻塞温度仍然远低于实际应用的要求。从头算量子化学计算在新型单分子磁体的研究中发挥着重要作用, 可有效应用于阐明磁性微观机制, 建立定量磁-构关系。但是, 分子磁性的准确描述要求使用能高精度处理电子强关联效应和相对论效应的高精度量子化学方法, 后者昂贵的计算成本为其实际应用带来了很大的限制。近年来, 机器学习方法在化学和材料科学中获得日益广泛的应用, 也为克服单分子磁性体系理论研究中的困难提供了重要机遇。本综述首先介绍了单分子磁体的基本概念、物理背景和理论计算研究现状, 然后从单分子磁体数据集、针对分子磁性体系的机器学习力场、分子磁性性质预测的机器学习模型、机器学习辅助自旋动力学模拟、基于高通量筛选和机器学习辅助的单分子磁体设计等方面梳理了机器学习方法在单分子磁体研究的现状, 最后总结了机器学习在该领域的机遇与挑战, 强调其在高性能单分子磁体开发中的重要应用前景。

关键词: 机器学习; 单分子磁体; 磁弛豫; 自旋-声子相互作用; 从头算量子化学

PACS: 07.05.Mh, 31.25.-v, 71.15.-m, 76.30.Kg

1 引言

随着时代的高速发展, 人们对信息存储量提出了越来越高的要求。寻找高密度的信息储存介质成为了材料科学研究中最为活跃的前沿之一^[1-4]。传统磁性材料的基本存储单元是基于长程磁有序而保持长时间磁化的磁畴。当磁畴尺寸缩小至纳米尺度时, 超顺磁效应将无可避免, 磁畴磁矩将由于热扰动而发生无规则的翻转, 从而丧失信息储存的能力^[5-7]。单分子磁体 (single-molecule magnets, SMMs), 也称为分子纳米磁体 (molecular nano-magnets)^[8], 是一类具有双稳磁性基态特征、并在单个分子尺度上表现出磁记忆 (磁滞) 效应的新型分子材料, 有望以单个分子作为信息存储的基本单元, 从而打破传统磁体材料在尺寸上的限制。单分子磁体最主要的物理特征是在低温条件下表现出由磁各向异性导致的慢磁弛豫行为。定量表征

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: bwwang@pku.edu.cn

† 通信作者. E-mail: jianghchem@pku.edu.cn

* 国家自然科学基金 (批准号:12234001), 北京市自然科学基金 (批准号:2252006)

单分子磁体性能最关键的指标是磁弛豫势垒 (magnetic relaxation barrier, U_{eff}) 和磁阻塞温度 (magnetic blocking temperature, T_b), 前者表示磁矩翻转所需克服的有效势垒高度, 后者定义为磁性分子表现出磁记忆效应的最低温度 [9-11], 是决定单分子磁体实际应用的最关键指标之一 [12,13]。从上世纪 90 年代 Sessoli 等人报道了第一例单分子磁体 $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ (一般记为 Mn_{12}) [14] 开始, 不断有新的单分子磁体体系被相继合成出来 [15-17] (如图 1 所示), 种类包括交换耦合多核金属团簇 [14,18]、单核镧系金属配合物 [19-22]、低配位过渡金属化合物 [23-26]、自由基耦合双核镧系复合物 [27] 和内嵌富勒烯体系 [28] 等等。除了在信息存储方面的重要潜在应用之外, 单分子磁体或相关的分子磁性体系在磁共振造影剂 [29-31]、自旋电子器件 [32-35]、量子传感和量子计算 [36-39] 等领域也展现出巨大的应用潜力, 因此吸引了非常广泛的关注 [13,40]。

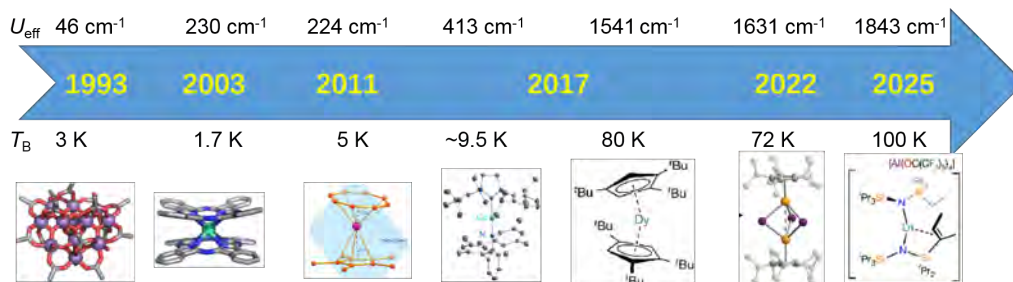


图 1 单分子磁体研究进展示意图, 以文献 [14,19,20,22,24,27,41] 中报道的体系为例。更全面的单分子体系研究进展可参看近年综述 [17,42,43]。需说明的是, 2025 年报道的 100K 阻塞温度对应于观测到软磁滞回线的最高温度 (详见文献 [22]), 而非更严格的弛豫时间达到 100s 的温度。

Fig. 1. Schematic illustration of advances achieved in experimental study of single-molecule magnets, using the works reported in Refs.[14,19,20,22,24,27,41] as examples, and more comprehensive coverage on recent developments of SMMs can be found in recent reviews [17,42-44]. It should be noted that the blocking temperature of 100K reported in 2025 corresponds to the temperature at which the soft magnetic hysteresis loop can still be observed (see Ref.[22] for more details), instead of the highest temperature at which the relaxation time reaches 100 s.

在过去三十多年间, 磁阻塞势垒已从最早 Mn_{12} 体系的 61 K [14] 提高到了最新报道的一例镧系单离子磁体的 2652 K [22]。与之相比, 磁阻塞温度的提升依然缓慢, 迄今为止已知的最高记录是 100 K [22], 虽然较 Mn_{12} 体系的 4 K 有巨大进步, 但离实际应用仍存在很大的差距。造成如此困境的根本原因是单分子磁体的磁弛豫行为受配位场的调控极其敏感, 且存在多个影响磁弛豫的关键因素, 难以实现理想单分子磁体的理性设计 [17,45]。

理论与计算化学在单分子磁体的前沿研究中一直发挥着不可或缺的作用 [46-51]。高精度量子化学方法可以用于计算单分子磁体的磁学相关性质 (如磁交换参数、零场分裂、晶体场参数、 g 因子等), 进而分析揭示磁构效关系 [46-49]。近年来, 研究者通过结合量子化学计算和开放量子体系动力学理论, 发展出可直接计算磁弛豫时间的从头算自旋-声子弛豫动力学方法 [20,50,52-55]。这些计算不仅可以解释实验现象, 更有望为合成新的材料提供理论指导。然而, 单分子磁体的理论计算存在多方面的挑战: (1) 单分子磁体的电子结构同时涉及强的电子关联效应和显著的相对论效应, 通常的密度泛函理论一般无法给出足够准确的描述, 而是需要采用计算代价昂贵、基于相对论哈密顿量的多组态波函数理论方法 [49]; (2) 决定单分子磁体性能的关键参数如磁交换耦合参数、零场分裂能或晶体场参数一般都在几十至几百波数的量级, 这些参数的可靠预测对理论计算的精度有极高的要求; (3) 单分子磁体一般都具有复杂的化学组成和分子结构, 这进一步提高了理论计算的难度。以上因素使得单分子磁体的电子结构计算非常昂贵, 这一点在从头算自旋-声子动力学计算中显得尤为突出 [50]。

近年来，机器学习 (machine learning, ML) 作为人工智能的一个重要分支，其飞速发展正在深刻改变着化学研究的范式 [56-61]。如图2所示，典型的机器学习研究需要针对目标性质选择合适的描述符，将分子或晶体的结构、元素构成等信息编码为特征向量，构建出具有一定规模的数据集，再交由机器学习模型进行训练，最终利用训练好的模型对新结构的性质做出预测。在材料科学领域，机器学习可以依托已有数据库预测新材料的性质，或根据化学反应数据自行设计新的反应路径和产物，优化反应条件 [62-64]。在分子科学研究中，机器学习能通过分子的结构特征预测其物理化学性质、生物活性等，帮助人们理解分子的构效关系 [65-68]。机器学习还可基于理论模拟数据预测分子性质，从而减少从头计算的成本 [69-72]。当然，机器学习在化学领域的应用也存在一些普遍性的问题，包括：如何构建高质量的数据库、开发兼具高预测能力和可解释性的模型以及发展适用小样本数据的方法等 [73-75]。机器学习方法也为单分子磁体研究带来广泛的新机遇。单分子磁体从结构到磁性的复杂的、“黑箱式”的映射关系正适用机器学习模型加以处理。但由于高质量数据的匮乏，针对单分子磁体的机器学习研究仍然处于起步和探索阶段。

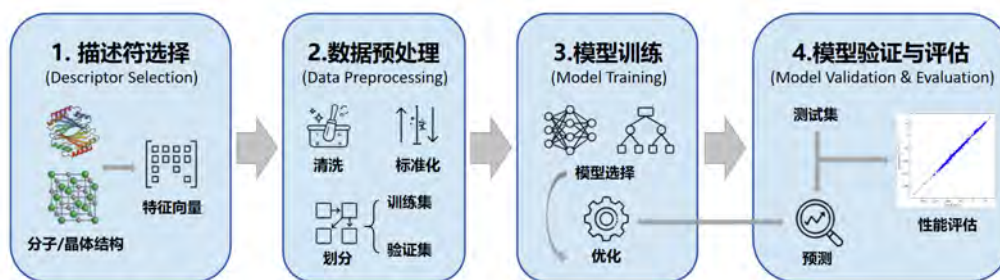


图 2 典型的机器学习流程图。

Fig. 2. A typical machine learning workflow.

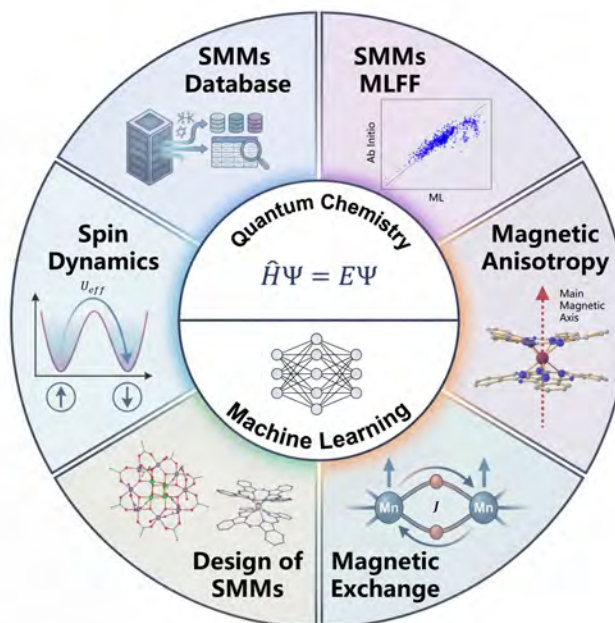


图 3 单分子磁体的机器学习研究现状示意图

Fig. 3. Schematic diagram of the current research status of machine learning in single-molecule magnets.

本文的主要目标是梳理总结机器学习方法应用于单分子磁体研究的发展现状。论文的主要内容如图3所示。首先，在接下来的第二部分，我们系统梳理了单分子磁体理论研究的重要方面，包括单分子磁体自旋弛豫的唯象模型、表征关键磁性作用机制的有效哈密顿量、针对单分子磁体的从头算量子化学方法发展现状、近年来兴起的单离子磁体从头算自旋弛豫理论模拟方法，以及各种基于唯象模型和理论分析建立的单分子磁体设计策略。在第三部分，我们系统评述了到目前为止机器学习方法在单分子磁体研究中的应用，包括单分子磁体相关的数据集、针对包括单分子磁体在内的过渡金属配合物体系机器学习力场、针对磁交换参数和磁各向异性参数预测的机器学习模型、机器学习辅助的自旋动力学模拟，以及基于高通量筛选和机器学习模型的新型单分子磁体理性设计。最后，我们总结了机器学习在单分子磁体理论研究中面临的挑战和机遇，强调其在高性能单分子磁体开发中的潜在重要应用。值得指出的是，和单分子磁体密切相关的其他过渡金属配合物体系，如自旋交叉 (spin crossover) 体系，近年来也获得了实验和理论上的极大关注，相关的机器学习方法研究也方兴未艾，感兴趣的读者可参考相关的综述 [76,77]。

2 单分子磁体的理论描述

2.1 单分子磁体自旋弛豫唯象模型

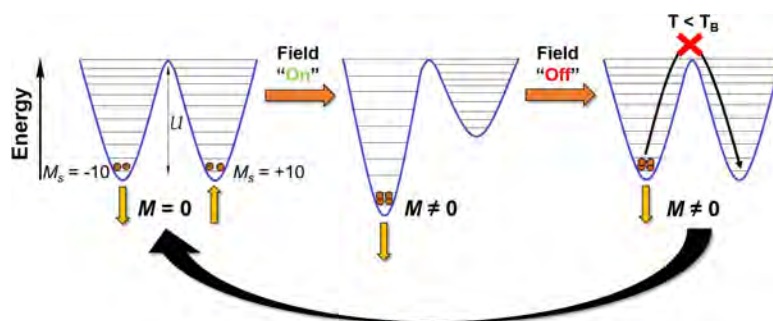


图 4 单分子磁体的双势阱模型及磁弛豫过程示意图。出自文献 [43] (已获重用许可)。

Fig. 4. Schematic diagram of the double potential well model and magnetic relaxation process of a single-molecule magnet (Reproduced with permission).

决定单分子磁体性能的最重要特征是磁弛豫行为。从实际应用的角度，单分子磁体需在尽可能高的温度具有尽可能长的磁弛豫时间 τ 。定性来说，单分子磁体的磁弛豫行为可以用如图4所示的双势阱模型解释 [43]。分子的磁性性质由总有效自旋量子数 S 对应的不同磁量子数 $M = S, S - 1, \dots, -S$ 所刻画的磁能级决定。在配位场作用下，旋轨耦合导致对应不同 M 态的能量发生劈裂，即所谓零场分裂 (zero-field splitting, ZFS)，但对于具有半整数总角动量 J 的单分子磁体，由于时间反演对称性，磁量子数绝对值相等 (即 M 和 $-M$) 的两个态在没有外磁场时仍然保持简并。一般来说，分子具备磁体行为的基本要求是 $M = \pm S$ 对应于能量基态，在热平衡且未加外磁场时，分子在两个能量简并、磁矩相反的自旋极化基态 (即 $M = \pm S$) 上具有相同的布居数，此时磁矩的统计热力学平均值为 0，宏观上体系不呈现磁性。施加外磁场后，在 Zeeman 效应的作用下，原本双重简并的磁能级将发生裂分，分子倾向于布居在能量更低的态上，从而宏观上体系表现出磁化；撤去磁场后，磁能级恢复简并，布居于势阱一侧的分子需要在自旋-振动耦合作用下通过不同磁能级之间的跃迁以实现磁矩翻转。这是一个热活化过程，需要克服一定的能垒 U_{eff} 。当环境热扰动不足以使其跨越势垒时，体系的磁弛豫过程受到抑制，从而能够较长时间地保持原有的磁化状态。在实验上能够观察到类似于传统块材磁体的磁滞现象，即开口的磁滞回线。此外，也可以通过观察交流磁化率的虚部峰值随频率和温度的依赖性，或是固定温度下在场冷却 (field cooling, FC)-零场冷却 (zero field cooling, ZFC) 曲线的变化趋势表征单分子磁体的弛豫过程 [43,78]。

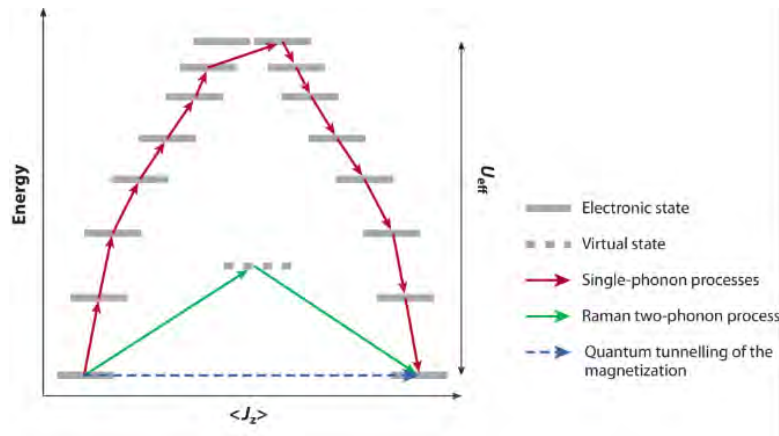


图 5 单分子磁体中各种磁弛豫过程的示意图。出自文献 [13], 已获授权。

Fig. 5. Schematic diagrams of various magnetic relaxation processes in single-molecule magnets. Reproduced with permission from Ref. [13].

实际单分子磁体中的磁弛豫过程要比上述双势阱模型更为复杂。影响单分子磁体磁弛豫的机制主要包括 Orbach 过程、Raman 过程和磁量子隧穿 (quantum tunneling of magnetization, QTM) 等 [13,15,50,54,79]。如图5所示, Orbach 过程对应于通过连续地吸收或释放单个声子实现磁能级之间的跃迁, 从而完成磁矩的翻转; Raman 过程对应于通过同时涉及两个声子参与的经过虚能态的跃迁过程实现磁矩翻转; 磁量子隧穿则是由于磁性分子量子力学本征特征导致的磁矩翻转过程。通常认为不同温度范围内由不同的磁弛豫过程起主导作用, 其中高温区主要由 Orbach 过程主导, 中温区主要由 Raman 过程主导 [80], QTM 过程不需要声子辅助, 与温度无关, 在极低温时会变得显著。为了获得尽可能长的磁弛豫时间, 磁矩翻转应主要发生在较高的磁能级, 从而获得尽可能高的 U_{eff} , 同时抑制 Raman 过程和磁量子隧穿过程。形式上通常把总磁弛豫速率 (即弛豫时间的倒数) τ^{-1} 对温度的依赖关系如下公式表示 [43,81],

$$\tau^{-1} = \tau_{\text{QTM}}^{-1} + \tau_0^{-1} \exp(-U_{\text{eff}}/T) + CT^n \quad (1)$$

其中 τ_{QTM}^{-1} 为 QTM 过程的速率, τ_0^{-1} 为 Orbach 过程的指前因子, C 是 Raman 过程的系数, n 是 Raman 过程对温度依赖的幂次, 理论推导的值是 7-9, 实际中达不到如此高的数值 [81]。有效磁弛豫势垒 U_{eff} 为利用 Arrhenius 公式拟合 Orbach 过程 (高温区) 的磁弛豫时间所得到的表观能垒。除了前述过程外, 也可能发生激发磁能级上的磁量子隧穿, 被称为热辅助的磁量子隧穿 (thermally assisted quantum tunneling of magnetization, TA-QTM)。此外, 当存在外磁场, 或 $M = S$ 和 $M = -S$ 不严格简并 (此类情形通常发生在 S 为整数且磁性中心配位环境对称性较低时) 时, 还会发生在单个声子参与下实现磁矩翻转的直接过程 (direct process)。

在实验中, 单分子磁体的磁弛豫时间 (relaxation time, τ) 可以通过交流磁化率测量 [8,82], 该方法的频率下限通常约为 0.1 Hz, 因此无法准确测量速率低于约 1s^{-1} 的单分子磁体。在较长的时间尺度上测量磁化弛豫率则通常采用直流磁化衰减技术 [8,80,83]。此外可以通过是否出现零场台阶及蝴蝶形回线来定性判断 QTM 的强弱, 配合冷冻溶液/微晶对比、同位素富集及磁稀释等手段, 可进一步区分分子内与分子间因素对 QTM 的贡献, 从而在明确实验条件的基础上系统获取和调控磁弛豫时间及 QTM 速率。 $\ln \tau - 1/T$ 的关系在高温区呈理想 Arrhenius 线性, 可拟合得到有效能垒 U_{eff} 及 τ_0 ; 而在低温区 τ_0 偏离线性并呈现温度无关的平台, 此平台对应的 τ 即量子隧穿主导下的弛豫时间, 其倒数可视为 QTM 速率。

阻塞温度在实验研究中存在几种根据不同表征手段的不同定义 [43]: (1) 磁弛豫时间为 100 s 时对应的温度。这种定义最为客观, 可以避免不同表征手段所带来的偏差。但由于多数单分子磁体在实验测量范围内都无法达到 100 s 的弛豫时间, 因此这种标准并未普及。(2) 场冷却 (field-cooled) 磁化率和零场冷却

(zero-field-cooled) 磁化率出现差异时的温度。该测量在一定外场 (如 1000 Oe) 下进行, 随温度升高两曲线的分叉温度定义为阻塞温度 T_b 。这种定义下需要指明施加磁场的大小以及变温速率。(3) 观察到磁滞回线开口的最高温度。但由于磁滞回线的形状与扫场速率有关, 故以此方法测量 T_b 必须要同时指明扫场速率。

2.2 单分子磁体的有效哈密顿量理论

单分子磁体的理论描述广泛地依赖于有效自旋哈密顿量理论^[47,84,85]。针对不同类型的体系, 往往需要采用不同形式的有效哈密顿量。

对于以 3d 过渡金属离子为磁性中心的单分子磁体, 包括单离子磁体, 由于晶体场 (或配位场) 作用的强度远大于旋轨耦合, 零场分裂源于对旋轨耦合项的二阶微扰论处理, 相应的自旋哈密顿量通常可以表示为有效自旋算符 \hat{S} 的二次形式

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \hat{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \hat{S} \quad (2)$$

其中 \mathbf{D} 是 3×3 实对称张量, 也被称为零场分裂张量。在一定限制条件下进行坐标轴变换, 并忽略常数项的贡献^[8], 上式可简化为

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2). \quad (3)$$

其中 D 和 E 分别称为轴向 (axial) 和正交 (rhombic) 零场分裂参数。很多情况下 (特别是轴对称性体系), $E \simeq 0$, 上式 (2) 可进一步简化为

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = D\hat{S}_z^2. \quad (4)$$

当 D 为负值时, $M = \pm S$ 对应于基态, 体系具有易轴磁各向异性, 这正是分子具备单分子磁体行为的必要条件, 相应的理论磁翻转势垒为 $U_{\text{eff}} = |D|S^2$ (当 S 为整数) 或 $U_{\text{eff}} = |D|(S^2 - 1/4)$ (当 S 为半整数)。 D 的绝对值越大意味着该单分子磁体的磁弛豫能垒 U_{eff} 越高, 从而有着更慢的磁弛豫过程。追求绝对值更大的负 D 值正是 3d 单分子磁体开发的重要方向。

对于以镧系离子为中心的单离子磁体 (Ln-SIMs), 旋轨耦合显著强于晶体场裂分。考虑旋轨耦合后, 自旋不再是一个好量子数, 磁性中心的磁矩源于自旋与轨道角动量耦合后的总角动量 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{L}}$ 。镧系单离子磁体一般采用如下具有晶体场形式的模型哈密顿量来描述其零场分裂现象^[86,87]

$$\hat{H}_{\text{ZFS}} = \sum_{k=2,4,6,\dots} \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q(\hat{\mathbf{J}}) \quad (5)$$

其中 B_k^q 为晶体场参数, $\hat{O}_k^q(\hat{\mathbf{J}})$ 为对应于 $\hat{\mathbf{J}}$ 的扩展 Stevens 算符。

对于由多个磁性中心通过交换作用耦合所形成的单分子磁体, 建立相应的有效自旋哈密顿量理论更为困难, 除了考虑磁性中心内的磁各向异性之外, 还需要考虑各个磁性中心之间的交换作用。以双核过渡金属 (记为 A 和 B) 磁性体系为例, 其交换耦合模型哈密顿量一般可表示为如下形式^[51]:

$$\hat{H}_{\text{ex}} = J_{AB} \hat{S}_A \cdot \hat{S}_B + \hat{S}_A \cdot \mathbf{D}_{AB} \cdot \hat{S}_B + \mathbf{d}_{AB} \cdot \hat{S}_A \times \hat{S}_B, \quad (6)$$

其中 J_{AB} 是磁性中心之间各向同性交换参数, \mathbf{D}_{AB} 是各向异性交换的对称张量, \mathbf{d}_{AB} 是各向异性交换的反对称张量, 也称为 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 向量^[88]。对于大部分多核单分子磁体, 各向异性交换作用很弱, 可用如下 Heisenberg 哈密顿量描述磁性中心之间的磁交换作用

$$\hat{H}_{\text{ex}} = \sum_{i>j} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j. \quad (7)$$

另外，在单分子磁体的理论描述中，很多时候需要考虑磁性中心与外磁场的耦合，通常用如下 Zeeman 哈密顿量表示

$$\hat{H}_{Zee} = \mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}}, \quad (8)$$

其中 μ_B 表示玻尔磁子， \mathbf{g} 由于旋轨耦合的作用也是一个张量，表征了磁性中心与外磁场耦合的各向异性。

2.3 针对单分子磁体的量子化学方法

基于有效哈密顿量描述单分子磁体磁学特性的前提是确定其中的关键参数。很多时候，这些参数的确定依赖于对实验数据的拟合。当体系的磁性作用机制比较简单或具有较高对称性时，只需要很少量的参数就能表征体系磁性，参数拟合比较容易实现。但对于对称性低、且磁性作用机制复杂的体系，有效哈密顿量包含大量的参数。这时基于对实验数据的经验拟合变得比较困难，有可能存在多套参数数值给出对实验数据类似精度的拟合。更为严重的是，通过拟合实验数据获得的有效哈密顿量只能用来分析解释已有体系的磁学性质，不具备对新体系的预测能力。由于这些局限性，基于从头算量子化学方法来确定有效哈密顿量参数，长期以来都是分子磁性体系基础研究中的重要目标。这一节我们简单讨论一下针对单分子磁体的量子化学方法发展现状，更详细的综述，包括如何从量子化学计算结果提取有效哈密顿量参数的方法，可以参看文献 [49,89-91]。

单分子磁体的磁性中心往往是过渡金属离子或者镧系离子，其部分填充的价层 (3d 或 4f 轨道) 带来未成对自旋、近简并性与低激发态，是典型的强关联体系。单分子磁体的电子结构具有电子关联性强、相对论效应不可忽略的特点，并且由于其磁各向异性来源于自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 效应，在不考虑 Zeeman 效应时我们实际上要处理以下哈密顿量

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{SR}} + \hat{H}^{\text{SOC}} \quad (9)$$

其中 \hat{H}^{SR} 是在 BO 近似下考虑了标量相对论效应 (scalar relativistic, SR) 修正后的哈密顿量， \hat{H}^{SOC} 是旋轨耦合哈密顿量，在 Breit-Pauli 近似下为 [92]

$$\begin{aligned} \hat{H}^{\text{SOC}} &= \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \sum_A Z_A r_{iA}^{-3} \hat{\mathbf{l}}_{iA} \cdot \hat{\mathbf{s}}_i - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i \neq j} r_{ij}^{-3} \hat{\mathbf{l}}_{ij} \cdot (\hat{\mathbf{s}}_i + 2\hat{\mathbf{s}}_j) \\ &= \sum_i \hat{h}_i^{1e\text{-SOC}} + \sum_{i \neq j} \hat{g}_{ij}^{2e\text{-SOC}} \end{aligned} \quad (10)$$

其中 $\hat{\mathbf{l}}_{iA} = \hat{\mathbf{r}}_{iA} \times \hat{\mathbf{p}}_i$ 为电子相对于原子核的角动量， $\hat{\mathbf{s}}_i$ 为电子的自旋算符， $\hat{\mathbf{l}}_{ij} = \hat{\mathbf{r}}_{ij} \times \hat{\mathbf{p}}_i$ 为电子 i 相对于电子 j 的角动量。

在计算中我们应该选择能尽可能精确求解以上哈密顿量本征方程的量子化学方法。对于单离子磁体，目前最主流的量子化学方法是采用态平均完全活性空间自洽场方法 (state-averaged complete active space self-consistent field, SA-CASSCF) 和二阶多参考微扰论求解标量相对论哈密顿量，采用态相互作用考虑自旋-轨道耦合 (state-interaction spin-orbit, SISO) [49,91]。对于双核或多核单分子磁体，当 SOC 较弱时 (尤其是过渡金属体系)，对称性破缺的密度泛函理论 (broken-symmetry density functional theory, BS-DFT) [93,94] 被广泛应用于计算磁性中心之间的交换耦合参数。对于由 SOC 很强、电子关联效应更显著的镧系离子构成的多核单分子磁性体系，BS-DFT 一般来说无法给出足够精度的描述，而多参考波函数理论也因为所需要考虑的活性空间过大而缺乏实际可行性，相应的多组态量子化学方法仍有待发展。近年来，量子蒙特卡罗 (quantum Monte Carlo, MC) [95]、密度矩阵重整化群 (density-matrix renormalization group, DMRG) [96,97]，运动方程耦合簇 (equation-of-motion coupled cluster, EOM-CC) [98,99] 等先进量子化学方法也被应用于分子磁性体系的理论研究，但仍然只有零星报道，尚未成为分子磁性体系理论研究的

主流工具。另外，由于实验前沿研究所关注的单分子磁体往往包含组成复杂、立体空阻效应显著的配位基团，直接对这样的体系进行高精度量子化学计算往往需要非常高昂的计算成本，甚至超出当前硬件（内存、硬盘）容量的物理极限。为克服这方面的困难，笔者团队近年来系统发展了基于密度矩阵嵌入理论（density matrix embedding theory, DMET）^[100] 的多组态量子化学计算方法，在保持精度的条件下显著降低了高精度多参考波函数理论方法的计算代价^[101-104]。

2.4 单分子磁体弛豫过程的从头算研究

长期以来，对单分子磁体弛豫过程的解释是基于 Van Vleck、Orbach 等人从 40 年代开始推导的唯象模型^[105-107]，至今仍广泛地用于解释实验上的磁弛豫现象，为单分子磁体的弛豫过程奠定了理论基础。然而，上述推导模型主要是基于固体磁性杂质的自旋弛豫而推导的，随着实验的发展，新的单分子磁体的物理图像与当时研究的物理图像已有了显著的不同。

由自旋声子耦合导致的单分子磁体弛豫过程代表了开放量子系统动力学^[108] 的一个典型例子，同时为开放量子系统理论和从头算模拟提供了独特的测试体系。许多研究组试图使用从头算（*ab initio*）量子化学方法考查自旋声子耦合对体系内跃迁的影响^[109-111]。近年来，已有课题组成功实现了单分子磁体弛豫时间的从头算模拟^[20,50,52,112,113]。在这些工作中，研究者通过对目标体系（主要是单离子磁体）的结构按其振动模式扭曲后进行了大量的 CASSCF+SISO 计算，用以确定有效自旋哈密顿量参数关于简正振动模式的导数，结合开放量子系统动力学理论中的 Redfield 方程或其主方程近似^[108]，最终可以直接计算得到单分子磁体弛豫时间。理论计算的结果与实验数据的差别一般在一个数量级左右，并且能够正确预测弛豫时间随温度变化的趋势。

Chilton 及合作者^[20] 首次使用从头算方法对 $[\text{Dy}(\text{Cp}^*)_2\{\mu-(\text{Ph})_2\text{BPh}_2\}]$ 体系的 Orbach 弛豫过程进行了计算，发现磁弛豫主要由金属-配体局域振动模式（光学声子）驱动，挑战了传统认为声子瓶颈或晶格声子是主要弛豫途径的观点^[81,106]。Lunghi 及合作者^[52,114] 提供了基于 Redfield 理论的弛豫过程的准确和完整的从头算动力学描述。他们的工作利用周期性密度泛函理论方法计算了 $\text{Dy}(\text{acac})_3$ 的声子谱，并同时考虑了单声子和双声子驱动磁性状态跃迁。在之后的工作中^[53]，他们考虑了整个自旋体系约化密度矩阵所满足的动力学方程，在非对角久期近似中探讨了 Redfield 方程的解^[115]，计算了 Orbach 过程和施加小的外磁场条件下 Raman 过程弛豫速率。该工作标志着自旋弛豫动力学研究从唯象模型向定量预测的转变，首次实现开放量子系统理论与第一性原理的无经验参数结合。另外，Chilton 及合作者^[116] 应用静电势修正方法和系统的声子线宽研究，首次实现了分子固体中自旋动力学的定量预测。在随后的研究中该方法被广泛运用于单分子磁体的计算，增强了人们对单分子磁体弛豫微观机制的理解^[55]。Reta 等^[117] 计算了一系列双 Cp 环 Dy 单分子磁体的弛豫过程，分析了它们不同磁动力学性能的来源，并预测进一步增强势垒不会提高 SMM 的性能。Mondal 等^[118] 通过计算模拟一系列单分子磁体的弛豫过程，明确了 Orbach 机制和 Raman 机制的贡献范围，发现传统实验中在一定程度上将 Raman 弛豫过程误判为 Orbach 弛豫过程，为实验数据提供了重新解读的依据；他们进一步发现 Orbach 自旋弛豫速率主要取决于静态有效哈密顿量，受分子振动的细节影响很小。这些工作都发现当前实验上已合成的单离子磁体的 U_{eff} 已接近理论极限，进一步提升单离子磁体性能需要通过分子设计减少振动模式与电子态的共振。

以上这些与自旋动力学相关的理论研究有助于揭示自旋声子耦合与磁弛豫之间的关系。显然，单分子磁体弛豫速率的快速准确预测对于揭示磁弛豫微观机制，提高单分子磁体性能有着重要意义。但是，CASSCF+SISO 极高的计算成本限制了现有方法的应用。目前研究者也在积极致力于开发了更高效的从头算自旋弛豫模拟方案。Chilton 及合作者^[119] 将“线性电振耦合”（Linear vibronic coupling, LVC）模型与解析 CASSCF 梯度相结合，可以更高效地获得自旋声子耦合哈密顿量参数，计算得到的弛豫速率与使用常规有限差分法得到的结果接近。Mariano 等^[120] 基于全哈密顿量的开放量子系统动力学框架，通过线

性振动耦合模型展开哈密顿量对原子坐标的导数来表征振动耦合效应的方法，可以避免使用有效自旋哈密顿量导致的信息损失，有望获得更高精度的理论描述。另外，研究者也在积极探索将机器学习方法应用于自旋弛豫的理论模拟，以降低现有从头算方法的计算成本^[50,121,122]。我们将在后文对此展开具体讨论。

2.5 单分子磁体设计策略

单分子磁体从第一例 Mn_{12} 被发现至今，其发展已经有 30 年有余。从大量合成实践中可以总结出一些单分子磁体设计的通用策略。由前面的讨论可以看出，对于由零场分裂参数 D 表征的 3d 单离子磁体，在 D 不变的情况下，体系基态自旋 S 越大，其有效磁弛豫势垒 U_{eff} 也就越高。最早的一批单分子磁体如 $\{Mn_{12}\}$ 簇等多核过渡金属化合物，由于金属间的交换作用，其能够形成较大的基态自旋，但其性质并没有预想的那么好，原因是不同金属中心的基态易磁化轴往往是不共线的，导致分子整体的磁各向异性很差，即 D 值很小。 D 与 S 两者相互抵消最后表现出了较差的单分子磁体性质^[123]。后来人们把目光聚焦于单核过渡金属体系，但由于晶体场的存在，过渡金属离子的价层 d 电子的轨道角动量期望值很小 (即“轨道角动量淬灭”)，自旋-轨道耦合作用较弱，导致单核过渡金属体系的磁各向异性较弱，因此性能较好的单核过渡金属体系的单分子磁体往往具有较低的配位数甚至是线性配位^[23,25]。高松及合作者^[24] 于 2017 年报道了一例线性配位 Co^{2+} 的结构， U_{eff} 达到 413 cm^{-1} ，阻塞温度 $T_b = 50\text{ K}$ 。

另一类性能极好的单分子磁体是以镧系离子为中心的单核配合物。由于镧系离子的未成对电子是 f 电子，受到晶体场的影响较小，因此具有极大的未淬灭轨道角动量，能够产生较强的自旋-轨道耦合。2011 年，Long 等人^[124] 提出了“电子云-晶体场适配理论”，他们计算了不同 M_J 态三价稀土离子的 4f 电子云轮廓，提出最高 M_J 态为扁圆型的稀土离子，如 Dy^{3+} ，在轴向方向上引入强场配体可以增大晶体场能级分裂；类似的，最高 M_J 的态为扁长型的稀土离子，如 Er^{3+} ，则适合在赤道面引入强场配体。

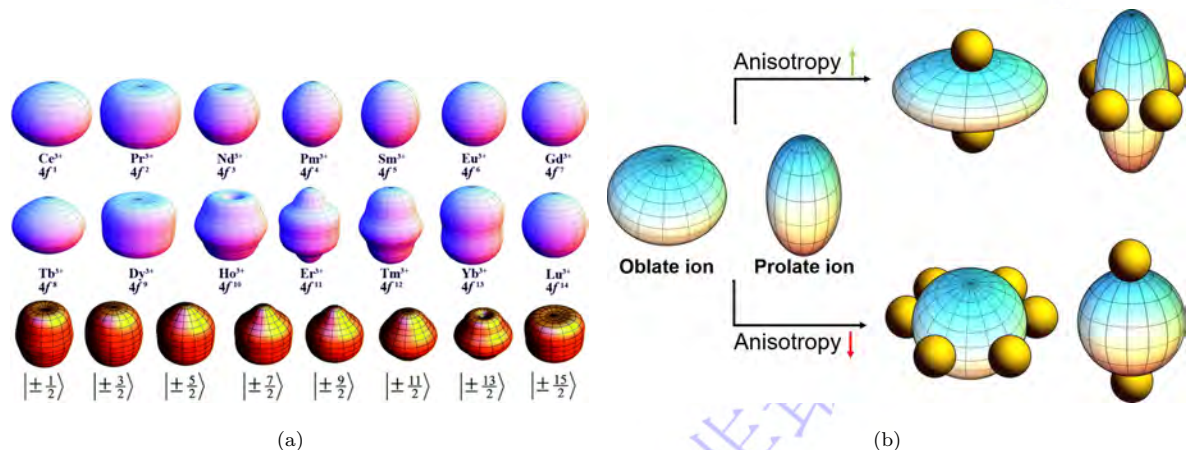


图 6 (a) 不同三价稀土离子的基态 4f 电子云轮廓；(b) “电子云-晶体场适配理论”示意图。图 (a) 引用自文献^[125]，图 (b) 引用自文献^[43]，已获得授权。

Fig. 6. (a) The 4f electron cloud profiles of different trivalent rare earth ions in the ground state; (b) Schematic diagram of the "electron cloud - Crystal field Adaptation Theory". Reproduced with permission from Ref^[125] and Ref^[43].

该理论模型几乎可以定性解释和预测大多数具有较高轴向对称性的单分子磁体的磁构关系。例如可以提供赤道面配体场的环辛四烯负离子配体 (COT^{2-}) 更倾向于与 Er^{3+} 形成高性能单分子磁体，而与 Dy^{3+} 配位时则性能相较前者显著降低^[126,127]。童明良及合作者^[128,129] 则通过引入较强的轴向配体场和较弱的横向配体场，构建了具有完美 D_{5h} 局部对称性的 Dy^{3+} 单分子磁体，并观察到了大于 1000K 的 U_{eff} 。2018

年, Guo 等人^[21]报道了 Dy³⁺ 三明治型单分子磁体 $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Dy}^{3+}(\eta^5\text{-Cp}^{i\text{-Pr}5})]^+([\text{Cp}^*]^- = \text{C}_5\text{Me}_5^-)$, U_{eff} 达到了 2204K, 阻塞温度 T_b 大幅增至 80K, 首次突破液氮极限。2025 年, Emerson-King 等人^[22] 合成了又一例 Dy³⁺ 单分子磁体 $[\text{Dy}\{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)[\text{Si}^i(\text{Pr})_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_3]\} \{\text{N}(\text{Si}^i\text{Pr}_3)(\text{Si}^i\text{Pr}_2\text{Et})\}]^+$, 磁稀释下阻塞温度 T_b 达到 100K。然而在某些单分子磁体体系中, 尽管人们观察到了较高的 U_{eff} , 但是其阻塞温度 T_b 却相当低^[128], 也发现了有较高阻塞温度 T_b 但 U_{eff} 较低的体系^[28], 这是由于自旋声子耦合强度比 U_{eff} 更决定体系的 T_b ^[130]。

近些年, 双核体系单分子磁体逐渐受到人们的重视。单核体系总是存在较强的零场磁量子隧穿, 阻碍了其 T_b 的进一步提高。而在金属中心引入强的磁交换作用则是抑制这种快速磁弛豫过程的有效手段^[131]。例如在包含 O²⁻ 桥、N³⁻ 桥或有机自由基桥联的双核过渡金属以及镧系金属配合物中都观察到了较强的磁交换作用和高温下较大的磁滞回线开口^[132,133]。Ortu 等人^[134] 通过实验证明了分子间的偶极-偶极相互作用、核自旋引起的超精细相互作用以及分子柔性都会影响 QTM 过程的速率。

3 针对单分子磁体的机器学习方法研究

根据已有数据的特征和目标问题的属性, 机器学习方法通常分为监督学习 (supervised learning), 非监督学习 (unsupervised learning) 和强化学习 (reinforcement learning) 三大类。监督学习是目前在化学和材料科学中应用最为广泛的机器学习方法, 广泛被用来针对特定功能建立定量结构-性能关系, 进而实现筛选或设计具有更优性能的新体系。在监督学习任务中, 训练集中的数据以输入-输出对 (\mathbf{x}, y) 的形式出现, 输入 \mathbf{x} 也称为特征 (features) 或描述符 (descriptors), 输出 (y) 也称目标 (target) 变量或标签 (labels); 机器学习的目标是基于已有数据建立输入变量与目标变量之间的定量对应关系, 最终对任意新的输入能够预测对应的输出。由于通常用来表示分子结构的笛卡尔坐标不满足平移、旋转和同类原子置换不变性等基本对称性要求, 因此针对分子或材料体系机器学习方法的首要任务是建立满足基本对称性要求、同时尽可能包含先验化学知识的分子表示 (molecular representation)^[135]。因此, 机器学习的基本要素是数据、表示和模型。每个要素都存在很多可能的选择, 从而对应不同的机器学习模型。针对分子磁体的机器学习研究大致可以分为如下几大类: (1) 针对分子磁体的机器学习力场; (2) 针对分子磁体特定性质预测的机器学习模型; (3) 综合不同机器学习方法实现在化学空间中实现新分子磁性体系的优化筛选。

3.1 单分子磁体相关的数据集

良好的数据集是机器学习的基础。然而, 目前针对镧系配合物的数据集非常有限, 应用到单分子磁体的模型训练则更加困难。目前已有的两种策略分别是从小型数据库中提取镧系配合物的信息, 或是专门针对某些体系构建特定的数据集。前者的代表是剑桥结构数据库 (Cambridge Structure Database, CSD)^[136], 它包含了数万个镧系配合物的单晶结构。通过分析 CSD 中的 X 射线衍射数据, 可以获取镧系配合物的配位数、配位元素、配位构型, 以及键长、键角等关键结构信息的数据分布^[137]。这对于我们理解镧系配合物的结构特征有一定的帮助, 但是其记录的性质信息有限, 并且缺乏构效关系的导向性, 因此还需要对原始数据集进行二次筛选和加工。Takiguchi 等人^[138] 从 CSD 晶体学数据库中下载了约 800 条含有 salen 配体的单分子磁体的晶体结构建立数据集, 使用三维图像 (voxels) 作为输入, 并利用深度学习模型训练判别器用于判断分子是否为单分子磁体, 该判别器会对分子结构进行评分, 评分越高则代表其越可能是单分子磁体, 评分越低则越不可能是单分子磁体。在验证集上进行测试, 对于实验上观察到的高性能单分子磁体, 判别器约有 70% 的准确率给予高分; 而对于判别器给予低分的结构, 实验上往往没有报道它们的磁性, 暗示它们的磁学性能不佳。

Duan 等人^[139] 收集了 2003-2019 年间镧系单分子磁体的物理化学数据, 对 1400 个已发表的样本进行了统计, 开发了一个可视化、可交互的数据库 SIMDAVIS。该数据集包含了一般单分子磁体涉及的三价

镧系离子 ($\text{Pr}^{3+} \sim \text{Yb}^{3+}$) 以及配体种类 (二酮酸、席夫碱、茂环配体等) 和配位几何 (线性双配位、五角双锥、四方反棱柱等)。该数据集重点收录磁学参数, 包括有效势垒、磁阻塞温度、最高磁滞温度、磁弛豫时间以及拉曼指数等。该数据集是首个专门针对镧系单分子磁体建立的数据集, 期望可以作为模型训练的数据来源。但是由于实验测试数据缺失以及测试条件和标准不尽统一, 目前绝大多数的数据集仍然是通过从头计算来建立的。

Hölzer 等人^[140] 通过高精度计算建立了首个专为镧系配合物设计的量子化学计算数据集。它覆盖了 15 种镧系元素的 17269 个三价单核配合物。计算采用 PBE0-D4/def2-SVP 进行几何结构优化以及 $\omega\text{B97M-V}/\text{def2-SVPD}$ 进行单点能计算, 获取了 HOMO/LUMO 能级、多种定义的原子电荷、偶极距、极化率以及几何优化中的能量与梯度等信息, 可以用于镧系配合物的理化性质的预测或是训练势能面。另外, 由于该数据集采用“模板置换”的策略构建, 即对于同一套配体环境, 计算所有镧系元素作为中心原子的配合物的性质, 因此可以用于不同种类镧系配合物构效关系的研究。

值得注意的是, 近年来多个课题组开发了用于自动生成过渡金属和镧系配合物结构的程序, 代表性的包括 *molSimplify*^[141] 和 *Architector*^[142]。后者只需要预设置配位模板, 配体信息由 SMILES 描述符给出, 然后程序按照齿合度和预设电荷添加配体并结合半经验紧束缚方法 GFN2-xTB^[143] 优化配体的构像位置和计算能量。这种方案可以快速构建并计算大批量的配合物结构, 甚至给出同一结构能量从高到低的不同构象, 可以用于后续的高通量计算。这些工具已在多个文献工作中得到应用^[140,144-146]。

3.2 针对单分子磁体的机器学习力场

机器学习势 (machine learning potential), 也称机器学习力场 (machine learning force field), 是目前化学和材料领域最为广泛关注和应用的机器学习方法^[147-149]。机器学习势是基于第一性原理计算获得的数据来训练“结构-能量”对应关系的机器学习模型, 能够对训练数据所充分覆盖的化学空间中的任意结构, 以与传统经验力场相近或略高的计算成本获得与产生训练集所用第一性原理方法相当的计算精度。通过与分子动力学、蒙特卡洛或全局优化等技术结合, 机器学习势可用于复杂化学空间的结构搜索、平衡态统计热力学性质的计算或非平衡动力学过程的实时模拟。与任何机器学习模型一样, 训练集的质量 (精度) 与其涵盖的化学空间范围决定了机器学习力场的使用场景。早期的机器学习势模型都是基于给定化学组成和特定应用场景下的第一性原理数据来进行训练, 因此其适用范围通常比较有限。近年来, 开发适用于不同应用场景和不同化学组成体系的通用机器学习势 (也称“大原子模型” (large atom model, LAM) 成为该领域的关注焦点^[150], 但是实现涵盖整个元素周期表和所有应用场景高精度模拟的通用机器学习势仍然存在巨大的挑战。对于包括分子磁体在内的过渡金属和镧系金属配合物体系的机器学习势, 目前尚未获得很充分的发展。由于通常用于产生力场训练数据的密度泛函理论方法在描述强关联体系存在的困难, 训练针对包括单分子磁体在内的过渡金属与镧系金属配合物体系的机器学习力场仍然处在一个相对起步的阶段。下面我们对近年来文献中发表的针对单分子磁体或其他相关体系的机器学习力场工作进行简单的评述。

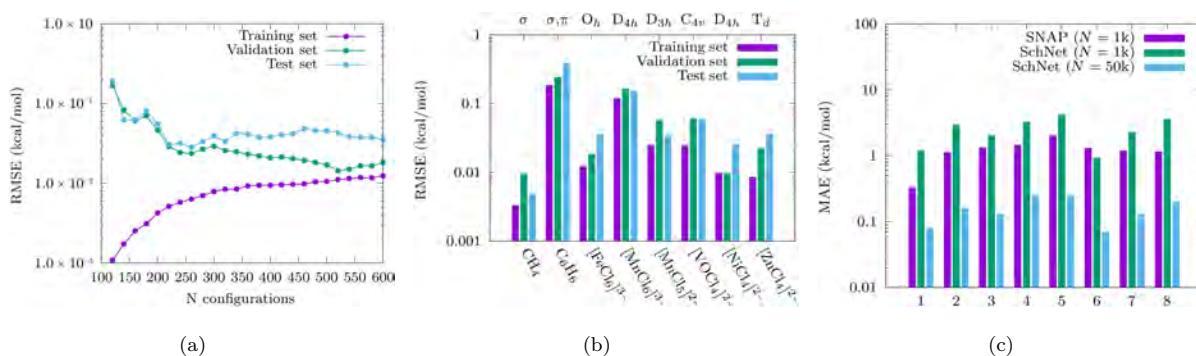


图 7 (a) $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ 的 FF 学习曲线, 纵坐标为 DFT 和力场能量之间的均方根误差 (RMSE), 验证集和测试集由相同的 200 个构型组成, 最终实现了 0.015kcal/mol 量级的渐近误差; (b) SNAP 机器学习势对若干有机和过渡金属配合物分子相对于 DFT 的数值精度; (c) SNAP 与 SchNet 机器学习势的在 MD-17 测试集上的性能比较。出自文献 [114], 已获得授权。

Fig. 7. (a) FF learning curve of $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, the vertical coordinate represents the root mean square error (RMSE) between DFT and SNAP force field energy. The validation set and test set consist of the same 200 configurations, ultimately achieving an asymptotic error of the 0.015kcal/mol order. (b); (c) Comparison the performances of the SNAP and SchNet in the MD-17 benchmark set. Reproduced with permission from Ref [114].

Lunghi 及合作者 [114] 开发了基于谱邻域分析势函数 (Spectral neighbor analysis potential, SNAP) 的机器学习势模型, 并将其应用在多个单分子磁体体系的理论模拟 [121,122,151]。和大部分机器学习力场模型一样, SNAP 模型也是将体系的总能量分解为各个原子能量之和, 而后者又可以写为双谱分量 (bispectrum components) 的线性组合, 其中双谱分量由原子坐标与截断半径给出。具体的能量表达式为

$$E^{FF}(\{R_i\}, \{\alpha_j\}) = \sum_l^{N_{atom}} E_l(\{R_i\}, \{\alpha_j\}) = \sum_l^{N_{atom}} \sum_j^{N_{2J}} \alpha_j^l B_j^l(R_i) \quad (11)$$

SNAP 作为分子表示, 在避免描述多体相互作用的同时可以达到较高精度, 并且满足基本的对称性要求。该方法的训练集是动态更新的, 作者先对单个分子的真空优化结构做随机扰动, 而后进行 DFT 计算来作为初始训练集。使用初始训练集训练得到的 MLFF 做 MD 模拟, 获取远离训练集的构象并将其重新放入训练集中再训练, 重复流程一直到 MD 不再产生新构象。为了验证该方法的可靠性与通用性, 作者采用岭回归方法训练了 CH_4 、 $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ 、二茂铁等不同体系的 MLFF 并测试了该力场对分子性质的捕获程度, 均取得了理想的结果。进一步研究发现该方法在快速收敛的同时精度与神经网络 (NN) 的精度相当, 并且可以灵活描述共价相互作用而不需要任何先验假设。

在随后的工作中, Lunghi 及合作者 [152] 将 SNAP 模型与一种基于线性回归不确定性估计的高效主动学习框架相结合, 实现了用尽可能少的量子化学计算生成室温分子动力学 (MD) 所需的稳定力场。该方法的核心创新在于动态不确定性阈值设计: 基于训练残差方差 (s_z) 与用户设定参数 (δ) 构建自适应阈值 $k_{\text{thresh}} = \delta \cdot s_z$, 使模型能精准识别需补充的构型。具体流程中, 分子动力学每步均计算力/能量的预测方差 s^2 , 当 $s > k_{\text{thresh}}$ 时触发第一性原理计算并更新训练集, 循环直至 MD 可稳定运行目标时长。理论层面, 该不确定性推导统一了贝叶斯预测与 D -最优性采样准则, 为线性 MLFF 的主动学习奠定了数学基础。在 rMD17 数据集及苯、阿司匹林、 $\text{VO}(\text{dmit})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{ppy})_3$ 等分子上的测试表明, 该方法仅需 20-150 个构型即可达到化学精度 (能量 RMSE < 1 kcal/mol)。对于金属配合物等复杂体系, 作者提出混合训练策略: 通过权重矩阵 \mathbf{W} 调和能量与力数据的贡献, 解决纯力训练易失效的问题, 使 $\text{Cr}(\text{ppy})_3$ 等开壳层体系亦能稳

定模拟。该方法无需构象预采样，仅调整截断半径 R_{cut} 、权重 w 与阈值 δ 三个参数，大幅降低人工干预成本，为生物无机体系与催化剂等复杂分子的力场构建提供了高效通用解决方案。

3.3 针对磁交换参数的机器学习方法

对于由多个过渡金属磁性中心通过交换耦合而构成的单分子磁体，磁交换参数 (即式7中的 J) 发挥着关键作用。从理论计算的角度，磁交换参数的准确计算具有高度挑战性，过去几十年间发展了各种基于密度泛函理论和波函数理论的计算方法^[89,93]。在密度泛函理论框架内， J 的计算通常依赖于自旋对称性破缺方法，通过计算不同磁序状态总能量之间的差来得到 J ，其预测精度强烈依赖于交换关联泛函近似。通常的局域密度近似 (local density approximation, LDA) 或广义梯度近似 (Generalized gradient approximation, GGA) 往往给出定性错误的结果，采用包含一定比例 Hartree-Fock 精确交换的杂化泛函或考虑了 Hubbard U 修正的 LDA/GGA (即 DFT+ U)^[153,154] 可带来的显著改进，但其定量结果仍敏感地依赖于 Hartree-Fock 所占比重或者 Hubbard U 的大小。在波函数理论的框架内，由于分子磁体属于典型的强关联电子体系，磁交换参数的可靠预测要求采用高水平的多组态波函数理论，需要在 CASSCF 方法的基础上进一步采用多参考组态相互作用或微扰论方法考虑动态关联效应，要求非常高的计算代价。

作为机器学习方法应用于分子磁性体系的早期尝试，Dam 等^[155] 针对一类具有畸变立方体型 $\text{Mn}^{4+}(\text{Mn}^{3+})_3$ 单分子磁体，尝试使用机器学习方法建立交换参数 J 与配体电子特征和结构特征之间的关系。作者基于之前实验报道的 $\text{Mn}^{4+}\text{Mn}_3^{3+}(\mu_3\text{-L}^{2+})_3(\mu_3\text{-X}^-)\text{Z}_3^-(\text{dbm})_3^-$ ($\text{L}=\text{O}$, $\text{X}=\text{Cl}$, $\text{Z}=\text{O}_2\text{CCH}_3$, $\text{dbm}=\text{dibenzoylmethane}$)^[156]，将 dbm 替换为 $\text{CH}(\text{CHO})_2$ 以减小计算量，通过替换改变配体 L, X 和 Z 的种类构建了 114 个新结构，使用 DFT 进行结构优化，并通过总能量差获得了 $\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$ 和 $\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$ 磁交换常数 (分别记为 J_{AB} 和 J_B)。作者采用了 LASSO 正则化线性回归作为机器学习模型，并使用交叉验证表征模型的预测精度。研究表明仅使用单纯的配体电子结构特征 (电负性、电子亲和能) 训练得到的 J_{AB} 模型预测值与理想值的偏差较大 ($R^2 < 0.6$)，而添加配体的结构特征 (配体与磁性原子的距离、基团间的夹角等) 可以大幅提升模型对 J_{AB} 的预测性能 ($R^2=0.9$)。作者还利用一些标准数据分析技巧揭示了不同结构特征之间的相关性，发现键角 $\angle \text{AL}_1\text{B}$ 与 AB 距离 d_{AB} 两个特征与 J_{AB} 的相关性最大，指出可以通过修改这两个结构参数来设计新的高性能立方体型 $\text{Mn}^{4+}(\text{Mn}^{3+})_3$ 单分子磁体。

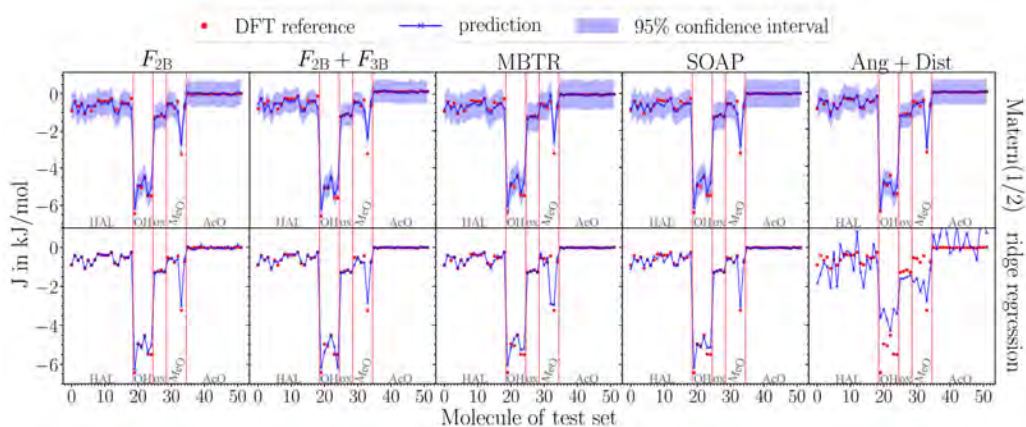


图 8 采用不同描述符分别是用高斯过程回归 (上) 和线性岭回归 (下) 预测双核 Cu 配合物分子磁交换参数与 DFT 计算结果的比较，引自文献^[157]，已获授权。

Fig. 8. Predicted exchange coupling parameters in a set of dinuclear Cu(II) complexes obtained from Gaussian process regression (upper panels) and linear ridge regression (lower panel) compared to the DFT results. (From Ref. ^[157], reproduced with permission).

Bahlke 等于 2020 年报道了一例基于线性岭回归和高斯过程回归 (Gaussian process regression, GPR)

研究双核 Cu^{2+} 配合物中磁交换参数的机器学习方法研究。作者从基本分子骨架 $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-X})_2\text{X}_4]^{2-}$ 和 $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Y})_2\text{X}_4]^{2-}$ 出发, 通过考虑 $\text{X}=\text{F}, \text{Br}, \text{Cl}$ 的所有可能组合和 $\text{Y}=\text{AcO}^-, \text{ox}_2^-, \text{MeO}^-, \text{OH}^-$, 共获得了 257 个双核铜配合物结构, 使用 DFT(BP86) 进行结构优化, 并使用格林函数方法^[158] 在杂化泛函 B3LYP 水平上计算得到了交换参数 J , 这样获得的数据集记为 $[\text{Cu}_2]$ 。作者考查了四类描述符, 分别是 SOAP、多体张量表示 (many-body tensor representation, MBTR)、多体相互作用描述符 (F_{2B} 和 $F_{2B} + F_{3B}$) 和粗粒化结构描述符 Ang+Dist, 后者由 Cu-Cu 键长和 Cu-Cu 键与紧邻单齿或双齿配位原子所张开的键角所构成。作者也考虑了不同的核函数, 包括高斯核 (也称径向基函数, radial basis function, RBF)、Matern(1/2) 核 (也称为拉普拉斯核)、Matern(3/2) 核。将 $[\text{Cu}_2]$ 数据集按 4:1 方式划分为测试集-训练集进行模型训练, 所得结果如图8所示。可以看出, 除了 Ang+Dist 描述符, 采用不同核函数的 GPR 与线性回归模型有非常类似的表现, 都能给出比较高的预测精度; 使用 Ang+Dist 描述符时, 线性岭回归以及使用 RBF 的 GPR 表现较差, 使用其它核函数的 GPR 仍给出相当不错的结果。为了检验模型泛化能力, 作者进一步测试了不同模型对 5 个结构与 $[\text{Cu}_2]$ 集有显著差异的双核 Cu 配合物的预测能力, 发现不同描述符的线性岭回归模型均表现很不理想, 只有以 Ang+Dist 为描述符、使用 Matern(1/2) 核的 GPR 给出比较可靠的预测。

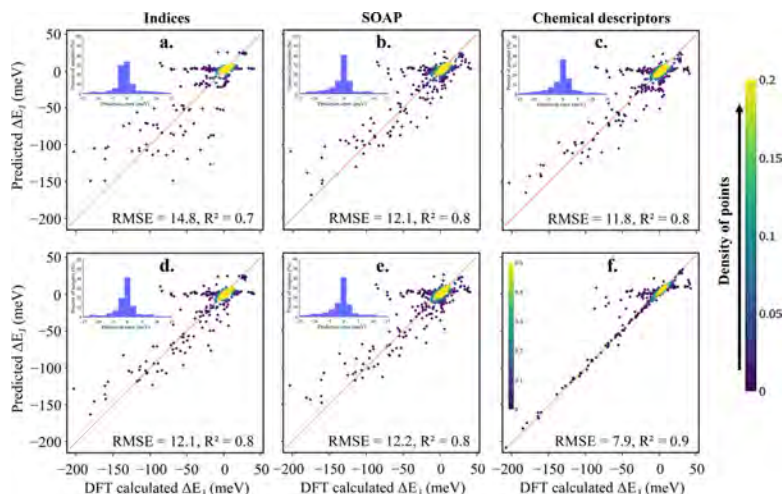


图 9 使用不同描述符得出的预测值 ΔE_J 与 DFT 计算值的误差分布。文中测试了独热编码指标、SOAP 和化学特征以及它们的组合共五种描述符, 将训练误差作为理想值进行比较。出自文献^[144], 已获得授权。
Fig. 9. Scatter plots and error distributions of the predicted values ΔE_J obtained using different descriptors and the DFT calculated values. Five descriptors including one-hot indices, SOAP and chemical features, as well as their combinations are tested, and the training error is compared as the ideal value. Reproduced with permission from Ref. ^[144].

Ren 等^[144] 使用梯度提升 (gradient boosting, GB) 和随机森林 (random forest, RF) 机器学习算法模型探索了双核 Co 分子封端配体种类与磁交换作用能 ΔE_J 之间的关系。作者从实验合成的双核 Cu(II) 单分子磁体 $\text{Co}_2(\text{C}_5\text{NH}_4)_4(\mu\text{-PO}_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ 出发, 通过配体替换生成了 1081 个具有不同封端单齿配体组合的 Co^{2+} 双核配合物作为数据集。作者尝试了三种描述符: (1) 表示不同配体组合的配体指标单热 (one-hot) 编码; (2) 表征配体结合位点局部结构的平滑重叠原子势函数 (SOAP); (3) 包括配体 HOMO、LUMO 能量, 配体结合位点与相邻原子最大电负性差值, 以及配体位点键级等在内的化学信息描述符。此外, 作者还考虑了化学信息描述符与 one-hot 以及 SOAP 的组合, 一共尝试 5 组描述符。采用十折交叉验证表征不同模型的性能, 结果如图9所示, 可以看出不同描述符给出大致比较接近的结果, 其中基于化学信息描述符的机器学习模型总体性能略优于其他模型。

3.4 针对磁各向异性参数的机器学习方法

如前文所述，磁各向异性是决定单分子磁体性能的最根本特征。为获得尽可能高的磁翻转势垒和阻塞温度，单分子磁体需要具有尽可能高的易轴磁各向异性。严格来说，表征分子磁各向异性的参数具有张量特征。对于基于 3d 过渡金属的单分子磁体，其磁各向异性主要由零场分裂张量 \mathbf{D} 表征，而镧系单离子磁体的磁各向异性则用有效晶体场参数 B_q^k 表示。磁各向异性参数的可靠预测通常需要使用高精度的多参考量子化学方法，往往需要很高的计算代价。因此，发展能基于分子的几何结构或者化学特征描述符直接预测磁各向异性参数的机器学习方法显得尤为重要。另一方面，构建张量物理量的机器学习模型也较标量物理量（比如总能量）具有更大的挑战性 [121,159–161]。

2020 年，Lunghi 及合作者 [121] 基于 SNAP 发展了预测单分子磁体磁各向异性参数 \mathbf{D} 的协变机器学习模型。作者将 \mathbf{D} 张量展开为球谐张量 T^m 的线性组合，然后用上文同样的思路将其展开为原子贡献之和与双光谱分量的线性组合：

$$T^m = \sum_i^{N_a} T^m(i) = \sum_i^{N_a} \sum_j^{N_j} \alpha_j^m(i) B_j(i) \quad (12)$$

为了使该 ML 模型满足该旋转变换关系，作者对展开系数 α_j^m 施加了如下要求：

$$\alpha_j^m(i) = \sum_{m'} W_{m'}^m(l, l_0) \alpha_j^{m'}(i_0) \quad (13)$$

这里 l_0 是针对同一类化学分子选定的一个参考构型的原子环境， l 是任意构型的原子环境。使用 Eckart 条件，任意构型与参考构型之间的几何变换可以分解为分子的刚性旋转与分子内的结构畸变，这种分解可以通过最小化距离函数 $d(l, l_0) = \sum_j^{N_j} |B_j(l) - B_j(l_0)|^2$ 来实现。无论是训练还是预测作者都只考虑了分子内的结构畸变，而分子刚性旋转部分则用公式 (21) 来表示，两者结合即可对任意构型的 \mathbf{D} 张量进行预测。随后作者针对 $[\text{FeCl}_5]^{2-}$ 和 $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ 体系测试了协变与非协变版本的机器学习模型的训练效果，训练集和测试集中的构型都沿着 y 方向在区间内进行了随机旋转。结果表明协变机器学习模型的学习与预测能力要明显优于非协变机器学习模型。进一步测试真实体系 $[\text{Co}(\text{pdms})_2]^{2-}$ 的 \mathbf{D} 值，训练中的几何结构数据有 1000 条来源于对真空优化结构的扰动，另外 131 条源于分子动力学采样，所有结构均进行了 CASSCF 计算。该模型对 \mathbf{D} 值的测试集误差仅为 2.2 cm^{-1} ，证明该协变机器学习模型可以很好地对单分子磁体的磁各向异性进行学习及预测。

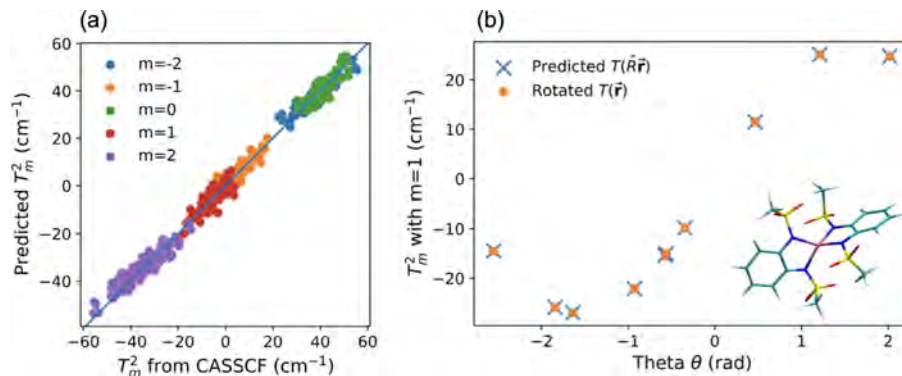


图 10 (a) 用该模型预测与 CASSCF 计算所得 T_m^2 值的相关性展示，不同颜色的点代表 T^2 值的不同 m 分量；(b) 模型的旋转等变性的验证，对结构随机旋转 θ 角度，可以发现旋转前和旋转后的结构计算出的 T_m^2 值完全满足旋转矩阵的对应关系。出自文献 [160]，已获得授权。

Fig. 10. (a) The correlation between the predicted value of this model and the T_m^2 value calculated by CASSCF is presented, dots of different colors represent different m components of the T^2 value; (b) Verification of the rotational equivariance of the model. For the random rotation θ angle of the structure, it can be found that the T_m^2 value calculated by the structure before and after rotation completely meets the corresponding relationship of the rotation matrix. Reproduced with permission from Ref [160].

2022 年，Lunghi 及合作者 [160] 在原先的协变机器学习模型基础上进行了发展，获得了具有旋转等变性的机器学习模型。其基本思路是笛卡尔坐标下的张量可以写成球谐张量 T_m^l 的线性组合，而球谐张量的旋转性质可以显式地用球谐函数来表达为

$$T_m^l = \sum_a^{N_a} T_m^l(a) = \sum_a^{N_a} \sum_i^{N_i} c_i(a) B_i(a) \bar{Y}_m^l(a). \quad (14)$$

其中 $\bar{Y}_m^l(a)$ 是第 a 个原子环境的球谐函数，定义为 $\bar{Y}_m^l(a) = \sum_b^{N_b} Y_m^l(\vec{r}_{ba})$ ， N_b 是截断半径 r_{cut} 内的原子数。由于旋转性质的显式表达，该模型天然满足旋转变换的要求，不再需要对系数 c_i 强制施加协变条件。系数 c_i 则通过最小化相对于具有参考方向 $T_m^l(\vec{r})$ 的训练集的均方根误差来确定。为了验证该模型的可靠性，作者首先考虑了 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 体系的偶极距矢量和极化率张量，学习曲线表明其有着优秀的学习效率。作者进一步考虑了过渡金属单离子磁体 $[\text{Co}(\text{pdms})_2]^{2-}$ 的 \mathbf{D} 张量，给出了预测 T_m^l 值与 CASSCF 计算值的相关性。为了验证该模型的旋转等变性，作者对训练集构型施加了一个随机旋转。此时新构型训练下的预测球谐张量值应当等于原预测值乘上随机旋转对应的 Wigner \mathbf{D} 矩阵元值，结果表明该模型确实能满足上述要求 (图10)。最后作者研究了具有不同配位水分子的 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_x$ 体系的 \mathbf{D} 值，模型预测结果与从头算结果的相关性表明该模型能获得与 CASSCF 精度相当的预测值。进一步研究发现如果将 Co 离子沿着某方向进行位移，模型预测值的变化趋势与 CASSCF 计算趋势保持一致。有趣的是，作者发现如果在距离 Co 离子很远的地方放置一个水分子，该模型可以正确地将该水分子对 \mathbf{D} 值的影响处理为噪声，说明该模型成功捕获到了配位水与结晶水对磁各向异性的贡献差异。

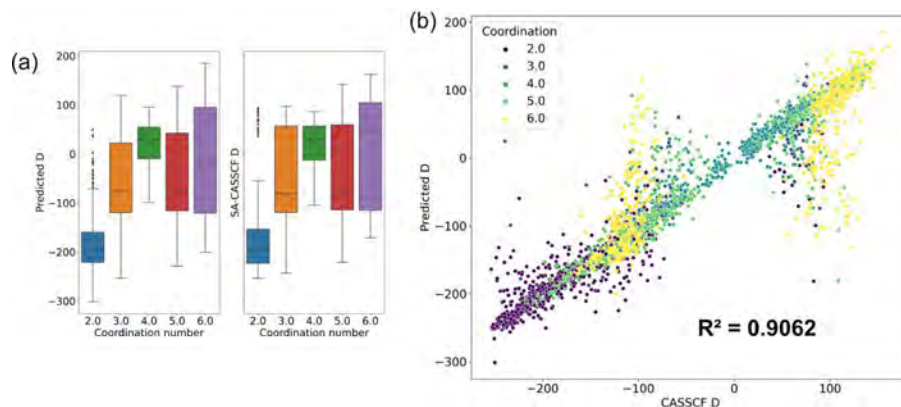


图 11 (a) 预测 D 值与从头计算 D 值的箱形图比较，横坐标是测试集中结构的配位数，给出了 D 值分布四分位线和极大-极小范围；(b) 预测 D 值 (x 轴) 与从头计算 D 值 (y 轴) 的散点图，不同颜色的点代表不同的配位数结构。出自文献 [162]，已获得授权。

Fig. 11. (a) The box plot of the comparison between predicted D value and the D value from ab initio calculation. The horizontal axis represents the coordination number of the structure in the test set, providing the interquartile line of the D value distribution and the maximum to minimum range; (b) Scatter plots of predicted D values (x axis) and D values from ab initio calculation (y axis), with dots of different colors representing different coordination number structures. Reproduced with permission from Ref. [162].

如前文所述，对于基于 3d 过渡金属的单分子磁体，最为简单的自旋哈密顿模型仅依赖于轴向磁各向异性参数 D 。Silva Jr. 等 [162] 尝试构建了预测 Co^{2+} 配合物轴向磁各向异性参数 D 的深度学习机器学习模型。该研究中的数据集由配位数为 2-6 的 Co-NH_3 和 Co-OH_2 模型化合物通过刚性扫描键长和键角所获得的超过 33000 个结构进行 DFT 和 CASSCF 计算获得。不同于其他研究者采用分子结构描述符作为输入参数，研究者选择了配位数和 DFT 计算获得的配体偶极、SOMO-LUMO 能隙、SOMO-1-LUMO 能隙、SOMO-2-LUMO 能隙、DFT 自旋偏差等作为训练特征 (描述符)，以 CASSCF 精度的 D 值作为训练目标，训练构建了具有 8-552-424-552-424-72-1 (输入层 + 5 层隐藏层 + 输出层) 架构的前馈神经网络 (DNN)，在测试集上 CASSCF 计算的 D 值与 DNN 预测的 D 值间的 R^2 为 0.9062，平均绝对误差 MAE 为 18.1 cm^{-1} (图 11)。研究者进一步选择了在实验上已合成、且结构组成与训练集差别很大的 5 个 Co 单离子磁体来验证模型的外推能力，发现 DNN 对其中 4 个体系给出了正确的 D 符号和数量级，但定量的预测精度并不是很理想。从图 11 可以看出，作者所采用的模型对不同配位数 Co 配合物体系预测精度存在显著差异，尤其是对六配位体系的精度显著差于其他体系。这很可能是由于该研究中作者所采取的特征描述符过于简化，表示能力不足。

3.5 机器学习辅助自旋动力学模拟

2020 年，Lunghi 及合作者 [151] 研究了量子比特体系 $\text{VO}(\text{acac})_2$ 。通过 1800 个 DFT 精度下扰动结构的计算数据，作者训练了一个协变机器学习模型用以预测核自旋张量 \mathbf{A} 和塞曼相互作用张量 \mathbf{g} 。ML 预测值与 DFT 计算结果间有着较好的相关性， \mathbf{A} 和 \mathbf{g}_e 的 R^2 分别为 0.85 和 0.98，取得了较好的精度。随后作者直接对分子的笛卡尔坐标做二维扫描，可以获得 \mathbf{A} 和 \mathbf{g}_e 对分子几何坐标依赖的超平面。对该超平面求一阶数值导数，就可以获得一阶自旋-声子耦合系数。作者选取 $3 \times 3 \times 3$ 的超胞进行了声子态密度的计算，通过与 Redfield 方程结合，即可获得弛豫时间 τ 关于磁场 B 和温度 T 的变化关系。作者将该方法计算出的 τ 与实验值和从头计算结果进行了对比，认为在高温高磁场下可以获得半定量上的一致性，对于低温低磁场时预测值与实验值较大的偏差来自对相邻磁中心影响的忽略。曲线表明高温高磁场下自旋寿命受

Raman 过程控制，这对该类量子比特的发展提出了理论指导。

同年, Lunghi 及合作者^[122]发表了基于机器学习力场预测磁弛豫时间的相关研究。作者选取了一种具有大的自旋-轨道耦合效应的有机自由基 [1]Benzoseleno[3,2-b]benzoselenophene (BSBS), 研究其在二氯甲烷溶剂中的磁弛豫行为。基于第一性原理模拟通常无法采样几个纳秒的时间, 因此作者采用基于 SNAP 描述符的人工神经网络 (ANN) 构建分子力场, 并允许在其中考虑溶剂效应。各向异性 \mathbf{g} 张量的模拟与势能面类似, 需要有 9 个输出变量的 ANN 输出层。最终可以在该机器学习势能面上采样获得关于张量 \mathbf{g} 值的时间关联函数 $\langle \delta g_{zz}(0)\delta g_{zz}(t) \rangle$, 通过下式获得自旋弛豫时间 T_1

$$T_1^{-1} = \frac{(B_z \mu_b)^2}{\hbar^2} \sum_{l=x,y} \int_0^\infty \langle \delta g_{zl}(0)\delta g_{zl}(t) \rangle e^{i\omega_L t} dt \quad (15)$$

作者探究了在约 50 ns 的分子动力学模拟中 $\langle \delta g_{zz}(0)\delta g_{zz}(t) \rangle$ 随时间的变化关系。结合去除转动的纯振动关联函数及其傅里叶谱, 可以发现两种不同的状态: 一种是在 1 ps 时间窗口内非常快速的震荡, 对应 Se-C 键高频振动。这种振动虽显著影响总关联函数的快速衰减, 但因振动频率 (200–1700 cm^{-1}) 远高于拉莫尔频率 ω_L ($\sim 0.3 \text{ cm}^{-1}$), 因此无法通过单声子过程实现高效自旋-晶格能量交换; 另一种是可以拟合到指数曲线的较慢的衰减 (约为 10 ps), 其数量级与溶液中分子布朗运动引起的旋转的相关时间的实验估计非常吻合。这种低频分子转动的光谱展宽覆盖 ω_L , 对 T_1 贡献较大, 被确定为溶液中自旋弛豫的主导机制。该机器学习框架以较低成本实现了对分子自旋弛豫过程的动态描述, 未来有望实现凝聚态自旋弛豫的完整微观描述。

2022 年, Zaverkin 等人^[163]利用高斯神经网络 (GM-MM) 模型实现了磁各向异性张量 \mathbf{D} 的高效预测与动力学模拟。该方法采用与其他工作类似的策略, 将 \mathbf{D} 分解为分子中各原子的贡献加和, 利用高斯矩编码每个原子周围的局域化学环境, 并通过张量缩并构建了旋转不变量,

$$\mathbf{D} = \sum_i m_i \cdot (\hat{\mathbf{r}}_i \otimes \hat{\mathbf{r}}_i - \frac{1}{3}\mathbf{I}). \quad (16)$$

在三种典型过渡金属单离子磁体 (钴、铁、镍络合物) 上达到 0.3–0.4 cm^{-1} 的平均预测误差。作者将该模型与高斯矩力场协同, 实现了长时标分子动力学模拟 ($>2.5 \text{ ns}$), 首次揭示了 \mathbf{D} 张量的热涨落规律: 虽然其时间平均值在不同温度下保持稳定, 但分量分布随温度升高显著展宽, 表明热运动通过调制局部晶体场导致磁各向异性瞬时涨落。进一步计算 \mathbf{D} 张量和原子运动速度的自相关函数

$$C_{DD}(t) = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^3 \sum_{j \geq 3}^3 \frac{\langle D_{ij}(0)D_{ij}(t) \rangle}{\langle D_{ij}(0)D_{ij}(0) \rangle} \quad (17)$$

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{3N_{at}} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^3 \frac{\langle v_{ij}(0)v_{ij}(t) \rangle}{\langle v_{ij}(0)v_{ij}(0) \rangle},$$

并获得了功率谱密度, 发现在低频区 ($<100 \text{ cm}^{-1}$) \mathbf{D} 张量功率谱有显著峰, 与速度谱的声子峰位置一致, 证明低频声子振动 (如配体扭摆模式) 主导了自旋弛豫过程, 这与同族 $[\text{Fe}(\text{tpa})^{\text{Ph}}]^{-1}$ 体系的实验推论一致。该方法生成的热平均 \mathbf{D} 张量可以直接用于计算自旋-声子耦合系数, 为研究自旋弛豫提供新工具。

2025 年, Lunghi 及合作者^[164]将等变机器学习模型与主动学习、SNAP 模型、分子动力学采样等方法结合在一起, 开发了一套用于模拟自旋晶格弛豫的机器学习框架, 显著降低了传统密度泛函理论 (DFT) 与多参考态计算的高昂成本。该框架下只需要一个单独的实验分子结构以及相应的能量和原子受力, 利用主动学习策略动态生成训练集, 实现最少人工干预的分子结构优化和声子谱计算。接着, 通过分子动力学采样获得训练集, 并使用等变 SNAP 模型预测自旋-声子耦合系数。在三类典型的 Co^{2+} 与 Dy^{3+} 磁性配合物上的验证表明, 此方案不仅实现了分子振动频率的精确预测 (均方根误差 $< 25 \text{ cm}^{-1}$), 且预测的自旋弛豫时间与全量子结果在十倍误差范围内基本一致——该误差与当前实验测定和理论方法的不确定性范

围相当。也可以基于分子力场模拟自旋-声子耦合的时间关联函数，作者认为这种方法可以为非平衡态体系中自旋弛豫行为的研究提供参考。

3.6 基于高通量筛选和机器学习的单分子磁体设计

前面评述的工作主要是针对特定体系(比如给定分子骨架)，基于理论计算构建的小数据集构建描述结构-磁性定量关系的机器学习模型，进而为设计新体系提供启发。近年来也出现了在更大的化学空间进行搜索或优化，以实现新体系的理性设计。

Mariano 等^[145]在 2024 年发表了一个基于高通量量子化学计算筛选高性能 Co(II) 单离子磁体的重要工作。该研究团队开发了一套结合多参考态从头计算方法的自动化框架，对约 15000 个配合物进行了计算，并建立了名为 COMPASS 的开放数据库。通过大规模计算筛选，研究者发现了 196 个四配位化合物和 47 个二配位化合物具有优异的磁各向异性(磁各向异性参数 $D < -100 \text{ cm}^{-1}$)，其性能可与目前已合成的最佳钴基 SMMs 相媲美，其中 22 个四配位和 27 个二配位化合物的 D 值甚至低于 -200 cm^{-1} ，达到该性质的当前记录水平。在众多高配位数(四配位乃至六配位)的配合物中，同样观察到了破纪录的 D 值。这些化合物呈现出平面四方型、跷跷板形甚至八面体形等意想不到的几何构型，打破了“超大磁各向异性仅存在于低配位数(如线性或扭曲四面体构型)配合物”的传统观念。另外分析表明，磁各向异性与基态 Kramers 双重态中未淬灭的轨道角动量 z 分量期望值 $\langle L_z \rangle$ 之间存在强相关性，最大各向异性源于 d 轨道的非 Aufbau 电子排布，从而实现了接近理论最大值 $\langle L_z \rangle = 3$ 。基于这些发现，研究者提出了一个新的、更通用的设计原则：实现最大轨道角动量和轴向磁各向异性的关键在于构建伪线性配位场——即两个强 σ/π 给电子配体(特别是强 π 给体，如含氧配体)沿轴向排列，同时在赤道面配有弱给电子配体。强 π 给体配体在轴向通过提升 d_{xy} 、 d_{y^2} 轨道的能量，对实现非 Aufbau 占据态至关重要。为了验证这一原则的有效性，研究者设计了一个具有 C_3 对称性的三角双锥模型化合物 $[\text{CoF}_2(\text{NCH})_3]$ ，其理论计算的 D 值高达 -253 cm^{-1} ，创造了目前的理论预测新纪录。总之，该研究不仅通过高通量计算揭示出大量具备突破性潜力的钴配合物，更有意义的是，它建立了一种不依赖于低配位数的新设计范式，为合成兼具超大磁各向异性和高化学稳定性的下一代单分子磁体指明了更具普适性和可行性的方向。

Frangoulis 等^[165]结合量子化学计算、遗传算法(GA)与机器学习模型，以单核 Co(II) 和 Dy(III) 配合物为关注重点，开发了一套设计发现新型单分子磁体的高效自动化 workflows。他们发现，使用遗传算法显著提升搜索效率：相较于随机采样，GA 能更快地在庞大的化学空间中找到高性能分子。对于 Co(II) 体系，GA 仅需数百次第一性原理计算即可发现 D 值小于 -200 cm^{-1} 的顶尖化合物，搜索效率提升最高达 20 倍。作者尝试了两种配体表示策略用以搜索配合物化学空间，分别称为静态编码和动态编码。在前者中，一个基因对应于预先汇集的配体库中的一个可能有机配体，不同配体的组合构成一个基因组。后者利用自指嵌入字符串(self-referencing embedded strings, SELFIES)技术，可用于动态生成新配体，从而可在更广阔的化学空间中优化配体结构。作者进一步采用机器学习预筛选有效降低成本：采用随机森林分类器(RFC)对 GA 生成的候选分子进行预筛选，仅对预测为有潜力的分子进行昂贵的量子化学计算。该策略在保持高发现概率的同时，将计算成本降低了约 3 倍。该工作成功应用于 Dy(III) 体系并揭示新设计原则：将动态编码 GA 应用于五角双锥构型的 Dy(III) 配合物，旨在最大化基态与第一激发态 Kramers 双峰之间的能隙 (ΔE_{01})。算法成功发现了创纪录的 ΔE_{01} 值(高达 615 cm^{-1})。分析表明，最优性能源于轴向 O 配体以及与 equatorial 配体(水分子)之间通过富电子基团(如三键、S、Cl)产生的弱相互作用，这种作用稳定了理想的 D_{5h} 对称性结构。该研究证明了一种集成了高级计算方法的自动化框架能够高效、智能地探索广阔化学空间，不仅发现了性能卓越的新型分子磁体，还揭示了非平庸的磁构效关系与化学设计原则，为未来功能配位化合物的理性设计提供了强大工具。

4 结论与展望

单分子磁体是一种有着广阔应用前景的新型磁性材料,有望成为新一代磁存储器件的磁结构单元。弛豫时间的长短与阻塞温度的高低是评价与设计单分子磁体至关重要的指标,但遗憾的是目前单分子磁体弛豫时间的相关理论研究还尚不成熟,实验开发还处在不断试错的阶段。近些年从头算自旋弛豫动力学模拟方法的出现有力推动着单分子磁体的理论研究,目前对某些结构相对简单的单离子磁体体系的从头算模拟精度已经可以与实验媲美。从头算方法的问题在于其计算量较大,这大大限制了其预测能力。在单分子磁体研究中引入机器学习是相当自然的:一方面,从头算方法的出现可以为机器学习提供优秀的数据集;另一方面,机器学习强大的数据挖掘能力适合处理单分子磁体中复杂的“磁性质-构型”关系,并且这样的关系一旦建立,预测成本会大大降低。目前机器学习在单分子磁体中的应用还很不充分,主要围绕着“单分子磁体性质预测”与“辅助单分子磁体开发”两个问题展开研究。现存的主要问题有两个:(1)由于单分子磁体的实验数据条件不一,单分子磁体领域没有一个统一的数据库为机器学习提供可靠的训练数据,另一方面,理论计算的数据获得仍然面临计算量过大的困难,特别是双核或多核体系,挑战性尤为明显,这些因素极大地限制了机器学习模型的发展;(2)目前大多数应用于单分子磁体的机器学习工作研究深度存在不足,机器学习模型的可迁移性与可解释性都很差。这需要研究者对机器学习模型架构和单分子磁体理论都具有更深刻的理解。对于模型的可迁移性,除了对描述符施加旋转等变性的强制约束,天然满足对称性的图神经网络也是极具发展潜力的方法之一,具有电荷和自旋嵌入的图神经网络模型已在 Fe(II) 配合物的高低自旋态的能量裂分上取得了优秀的效果^[166],而基于方向消息传递的图神经网络则在多种材料的张量性质的预测上展现出良好的精度和泛化能力^[161,167,168]。对于模型的可解释性,则需要将描述符的某些维度映射到分子的直观的理化特性。这样我们不仅期望机器学习模型能预测出性能优秀的单分子磁体,更可以揭示分子的电荷分布、空间位阻、刚性等因素与弛豫势垒的依赖关系。最后,我们的目标还是要落实在对单分子磁体磁弛豫性质的研究,而机器学习有望代替其中从头算的部分,直接预测晶体场参数与声子的耦合矩阵的信息,大幅缩短理论计算时间,从而给出弛豫时间、阻塞温度等参数。相信在未来实验与理论工作者的共同努力下,机器学习将在单分子磁体研究领域发挥出更大的作用。

参考文献

- [1] Irie M, Fukaminato T, Sasaki T, Tamai N, Kawai T 2002 *Nature* **420** 759
- [2] Goldman N, Bertone P, Chen S Y, Dessimoz C, LeProust E M, Sipoş B, Birney E 2013 *Nature* **494** 77
- [3] Lambert C H, Mangin S, Varaprasad B C S, Takahashi Y K, Hehn M, Cinchetti M, Malinowski G, Hono K, Fainman Y, Aeschlimann M, Fullerton E E 2014 *Science* **345** 1337
- [4] Zhou J Y, Su J, Guan J Y, Yang Y C, Ji W T, Wang M Q, Shi F Z, Xia K W, Wang Y, Du J F 2024 *Nat. Photonics* **18** 1327
- [5] Iwasaki S, Nakamura Y 1977 *IEEE T. Magn.* **13** 1272
- [6] Andricacos P C, Romankiw L T 1993 *Advances in Electrochemical Science and Engineering* (Weinheim: Wiley-VCH) p 227
- [7] Denkena B, Mörke T 2017 *Cyber-Physical and Gentle Intelligent Systems in Manufacturing and Life Cycle* (New York: Academic Press) pp 7–278

- [8] Gatteschi D, Sessoli R, Villain J 2006 *Molecular Nanomagnets* (Oxford: Oxford University Press) pp 49–107
- [9] Gupta S K, Rajeshkumar T, Rajaraman G, Murugavel R 2016 *Chem. Sci.* **7** 5181
- [10] Demir S, Gonzalez M I, Darago L E, Evans W J, Long J R 2017 *Nat. Commun.* **8** 2144
- [11] Velkos G, Krylov D S, Kirkpatrick K, Spree L, Dubrovin V, Büchner B, Avdoshenko S M, Bezmelnitsyn V, Davis S, Faust P, Duchamp J, Dorn H C, Popov A A 2019 *Angew. Chem. Int. Edit.* **58** 5891
- [12] Liddle S T, van Slageren J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 6655
- [13] Chilton N F 2022 *Annu. Rev. Mater. Res.* **52** 79
- [14] Sessoli R, Gatteschi D, Caneschi A, Novak M 1993 *Nature* **365** 141
- [15] Gatteschi D, Sessoli R 2003 *Angew. Chem. Int. Edit.* **42** 268
- [16] Wang B W, Jiang S D, Wang X T, Gao S 2009 *Sci. China Ser. B-Chem.* **52** 1739
- [17] Wang C, Meng Y S, Jiang S D, Wang B W, Gao S 2023 *Sci. China Chem.* **66** 683
- [18] Murugesu M, Habrych M, Wernsdorfer W, Abboud K A, Christou G 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 4766
- [19] Ishikawa N, Sugita M, Ishikawa T, Koshihara S y, Kaizu Y 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 8694
- [20] Goodwin C A, Ortu F, Reta D, Chilton N F, Mills D P 2017 *Nature* **548** 439
- [21] Guo F S, Day B M, Chen Y C, Tong M L, Mansikkamäki A, Layfield R A 2018 *Science* **362** 1400
- [22] Emerson-King J, Gransbury G K, Atkinson B E, Blackmore W J, Whitehead G F, Chilton N F, Mills D P 2025 *Nature* **643** 125
- [23] Zadrozny J M, Xiao D J, Atanasov M, Long G J, Grandjean F, Neese F, Long J R 2013 *Nat. Chem.* **5** 577
- [24] Yao X N, Du J Z, Zhang Y Q, Leng X B, Yang M W, Jiang S D, Wang Z X, Ouyang Z W, Deng L, Wang B W, Gao S 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 373
- [25] Bunting P C, Atanasov M, Damgaard-Møller E, Perfetti M, Crassee I, Orlita M, Overgaard J, van Slageren J, Neese F, Long J R 2018 *Science* **362** 7319
- [26] Bar A K, Pichon C, Sutter J P 2016 *Coordin. Chem. Rev.* **308** 346
- [27] Gould C A, McClain K R, Reta D, Kragoskow J G, Marchiori D A, Lachman E, Choi E S, Analytis J G, Britt R D, Chilton N F, Harvey B G, Long J R 2022 *Science* **375** 198
- [28] Hu Z Q, Wang Y Y, Ullah A, Gutiérrez-Finol G M, Bedoya-Pinto A, Gargiani P, Shi D E, Yang S F, Shi Z J, Gaita-Ariño A, Coronado E 2023 *Chem* **9** 3613
- [29] Zhou Z J, Yang L J, Gao J H, Chen X Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1804567

- [30] Wahsner J, Gale E M, Rodríguez-Rodríguez A, Caravan P 2018 *Chem. Rev.* **119** 957
- [31] Xiao Y D, Paudel R, Liu J, Ma C, Zhang Z S, Zhou S K 2016 *Int. J. Mol. Med.* **38** 1319
- [32] Žutić I, Fabian J, Sarma S D 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 323
- [33] Bogani L, Wernsdorfer W 2008 *Nat. Mater.* **7** 179
- [34] Dieny B, Prejbeanu I L, Garello K, Gambardella P, Freitas P, Lehndorff R, Raberg W, Ebels U, Demokritov S O, Akerman J, Deac A, Pirro P, Adelman C, Anane A, V C A, Hirohata A, Mangin S, Valenzuela S O, Onbaşlı M C, d'Aquino M, Prenat G, Finocchio G, Lopez-Diaz L, Chantrell R, Chubykalo-Fesenko O, Bortolotti P 2020 *Nat. Electron.* **3** 446
- [35] Liao X, Chen Y, Xie T, Sun R J, Yang L Z, Liu C F, Wang R, Klyatskaya S, Ruben M, Zhang W H, Fu Y S 2025 *Nat. Commun.* **16** 6263
- [36] Gaita-Ariño A, Luis F, Hill S, Coronado E 2019 *Nat. Chem.* **11** 301
- [37] Wolfowicz G, Heremans F J, Anderson C P, Kanai S, Seo H, Gali A, Galli G, Awschalom D D 2021 *Nat. Rev. Mater.* **6** 906
- [38] Li J Q, Cheng Z, Bin Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 190302 (in Chinese) [李纪强, 成志, 周斌 2013 物理学报 **62** 190302]
- [39] Zheng Y D, Zhou B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 120301 (in Chinese) [郑一丹, 周斌 2016 物理学报 **65** 120301]
- [40] Coronado E 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 87
- [41] Jiang S D, Wang B W, Sun H L, Wang Z M, Gao S 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 4730
- [42] Zhu Z H, Kui T J 2022 *Natl. Sci. Rev.* **9** 194
- [43] Zabala-Lekuona A, Seco J M, Colacio E 2021 *Coordin. Chem. Rev.* **441** 213984
- [44] Li Z, Luo Q C, Zheng Y 2021 *J. Ch. Soc. Rare Earth* **39** 391
- [45] Meng Y S, Jiang S D, Wang B W, Gao S 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 2381
- [46] Postnikov A V, Kortus J, Pederson M R 2006 *Phys. Status Solidi B* **243** 2533
- [47] Chibotaru L F 2013 *Adv. Chem. Phys.* **153** 397
- [48] Ungur L, Chibotaru L F 2015 *Lanthanides and Actinides in Molecular Magnetism* (Hoboken: Wiley) p 153
- [49] Atanasov M, Aravena D, Suturina E, Bill E, Maganas D, Neese F 2015 *Coordin. Chem. Rev.* **289** 177
- [50] Lunghi A, Sanvito S 2022 *Nat. Rev. Chem.* **6** 761
- [51] Rajaraman G 2023 *Computational Modelling of Molecular Nanomagnets* (Cham: Springer) pp 116–128

- [52] Briganti M, Santanni F, Tesi L, Totti F, Sessoli R, Lunghi A 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 13633
- [53] Lunghi A 2022 *Sci. Adv.* **8** 7880
- [54] Lunghi A 2023 *Computational Modelling of Molecular Nanomagnets* (Cham: Springer) p 219
- [55] Kragoskow J G, Mattioni A, Staab J K, Reta D, Skelton J M, Chilton N F 2023 *Chem. Soc. Rev.* **52** 4567
- [56] Jordan M I, Mitchell T M 2015 *Science* **349** 255
- [57] Butler K T, Davies D W, Cartwright H, Isayev O, Walsh A 2018 *Nature* **559** 547
- [58] Carleo G, Cirac I, Cranmer K, Daudet L, Schuld M, Tishby N, Vogt-Maranto L, Zdeborová L 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 045002
- [59] Xia J F, Zhang Y L, Jiang B 2025 *Chem. Soc. Rev.* **54** 4790
- [60] Keith J A, Vassilev-Galindo V, Cheng B, Chmiela S, Gastegger M, Müller K R, Tkatchenko A 2021 *Chem. Rev.* **121** 9816
- [61] Tian Y, Lin Z D, Wang X Y, Che L Y, Lu D W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 140305 (in Chinese) [田宇, 林子栋, 王翔宇, 车良宇, 鲁大为 2021 物理学报 **70** 140305]
- [62] Gao C C, Min X, Fang M H, Tao T Y, Zheng X H, Liu Y G, Wu X W, Huang Z H 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2108044
- [63] Alghadeer M, Aisyah N D, Hezam M, Alqahtani S M, Baloch A A, Alharbi F H 2024 *Chem. Phys. Rev.* **5** 041313
- [64] Schlexer Lamoureux P, Winther K T, Garrido Torres J A, Streibel V, Zhao M, Bajdich M, Abild-Pedersen F, Bligaard T 2019 *Chemcatchem* **11** 3581
- [65] Antunes L M, Grau-Crespo R, Butler K T 2022 *npj Comput. Mater.* **8** 44
- [66] Notin P, Rollins N, Gal Y, Sander C, Marks D 2024 *Nat. Biotechnol.* **42** 216
- [67] Dara S, Dhamecherla S, Jadav S S, Babu C M, Ahsan M J 2022 *Artif. Intell. Rev.* **55** 1947
- [68] Qin C L, Zhao L, Jiang G 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 130201 (in Chinese) [秦成龙, 赵亮, 蒋刚 2025 物理学报 **74** 130201]
- [69] Sharma A, Sanvito S 2024 *npj Comput. Mater.* **10** 237
- [70] Zhu L F, Körmann F, Chen Q, Selleby M, Neugebauer J, Grabowski B 2024 *npj Comput. Mater.* **10** 274
- [71] Wang T, He X H, Li M Y, Li Y T, Bi R, Wang Y S, Cheng C R, Shen X Z, Meng J W, Zhang H, Liu H G, Wang Z, Li S N, Shao B, Liu T Y 2024 *Nature* **635** 1019
- [72] Yang Z Z, Liu L, Wan Z T, Fu J, Fan Q C, Xie F, Zhang Y, Ma J 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 073101 (in Chinese) [杨章章, 刘丽, 万致涛, 付佳, 樊群超, 谢锋, 张焱, 马杰 2023 物理学报 **72** 073101]

- [73] Shi Y F, Yang Z X, Ma S, Kang P L, Shang C, Hu P, Liu Z P 2023 *Engineering-Proc* **27** 70
- [74] Oviedo F, Ferres J L, Buonassisi T, Butler K T 2022 *Acc. Mater. Res.* **3** 597
- [75] Tao Q L, Yu J X, Mu X Y, Jia X, Shi R P, Yao Z F, Wang C P, Zhang H J, Liu X J 2025 *Sci. China Mater.* **68** 387
- [76] Janet J P, Duan C R, Nandy A, Liu F, Kulik H J 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 532
- [77] Nandy A, Duan C R, Taylor M G, Liu F, Steeves A H, Kulik H J 2021 *Chem. Rev.* **121** 9927
- [78] Lu J J, Guo M, Tang J K 2017 *Chem. Asian J.* **12** 2772
- [79] Jackson C E, Moseley I P, Martinez R, Sung S, Zadrozny J M 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 6684
- [80] Chiesa A, Cugini F, Hussain R, Macaluso E, Allodi G, Garlatti E, Giansiracusa M, Goodwin C, Ortu F, Reta D, Skelton J M, Guidi T, Santini P, Solzi M, Renzi R D, Mills D P, Chilton N F, Carretta S 2020 *Phys. Rev. B* **101** 174402
- [81] Abragam A, Bleaney B 2012 *Electron paramagnetic resonance of transition ions* (Oxford: Oxford University Press) pp 541–584
- [82] Topping C, Blundell S 2018 *J. Phys.:Condens. Matter* **31** 013001
- [83] Narayanan A, Hartman J S, Bain A D 1995 *J. Magn. Reson., Ser. A* **112** 58
- [84] Rudowicz C, Karbowski M 2015 *Coordin. Chem. Rev.* **287** 28
- [85] Neese F, Solomon E I 2001 *Magnetism: Molecules to Materials IV* (Hoboken: Wiley) p 345
- [86] Ungur L, Chibotaru L F 2017 *Chem.-Eur. J.* **23** 3708
- [87] Hoffmann P 1991 *J. Phys. A: Math. Gen.* **24** 35
- [88] Moriya T 1960 *Phys. Rev. Lett.* **4** 228
- [89] Malrieu J P, Caballol R, Calzado C J, de Graaf C, Guh'ery N 2014 *Chem. Rev.* **114** 429
- [90] de Graaf C, Broer R 2016 *Magnetic Interactions in Molecules and Solids. Theoretical Chemistry and Computational Modelling* (Cham: Springer) pp 33–58
- [91] Chibotaru L F 2023 *Computational Modelling of Molecular Nanomagnets* (Cham: Springer) p 1
- [92] Harriman J E 2013 *Theoretical foundations of electron spin resonance: physical chemistry: a series of monographs* (New York: Academic press) pp 177–243
- [93] Ruiz E 2013 *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Amsterdam: Elsevier) p 501
- [94] Nguyen G T, Ungur L 2023 *Computational Modelling of Molecular Nanomagnets* (Cham: Springer) p 111
- [95] Eskridge B, Krakauer H, Zhang S 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 234110
- [96] Sayfutyarova E R, Chan G K L 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 184103

- [97] Sun X Y, Ma H B 2025 *J. Chem. Phys.* **163** 164115
- [98] Kähler S, Cebreiro-Gallardo A, Pokhilko P, Casanova D, Krylov A I 2023 *J. Phys. Chem. A* **127** 8459
- [99] Alessio M, Paran G P, Utku C, Grüneis A, Jagau T C 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 17028
- [100] Wouters S, Jimenez-Hoyos C A, Sun Q M, Chan G K L 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 2706
- [101] Ai Y H, Sun Q M, Jiang H 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10627
- [102] Guan Z B, Jiang H 2025 *J. Chem. Phys.* **162** 224111
- [103] Ai Y H, Li Z W, Guan Z B, Jiang H 2025 *J. Chem. Theory Comput.* **21** 9631
- [104] Ai Y H, Li Z W, Jiang H 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 026502
- [105] Van Vleck J H 1940 *Phys. Rev.* **57** 426
- [106] Orbach R 1961 *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* **264** 458
- [107] Shrivastava K 1983 *Phys. Status Solidi B* **117** 437
- [108] Breuer H P, Kappler B, Petruccione F 2001 *Ann. Phys.* **291** 36
- [109] Escalera-Moreno L, Suaud N, Gaita-Arino A, Coronado E 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 1695
- [110] Astner T, Gugler J, Angerer A, Wald S, Putz S, Mauser N J, Trupke M, Sumiya H, Onoda S, Isoya J, Schmiedmayer J, Mohn P, Majer J 2018 *Nat. Mater.* **17** 313
- [111] Moseley D H, Stavretis S E, Thirunavukkuarasu K, Ozerov M, Cheng Y, Daemen L L, Ludwig J, Lu Z, Smirnov D, Brown C M, Pandey A, Ramirez-Cuesta A J, Lamb A C, Atanasov M, Bill E, Neese F, Xue Z L 2018 *Nat. Commun.* **9** 2572
- [112] Yu K X, Kragoskow J G, Ding Y S, Zhai Y Q, Reta D, Chilton N F, Zheng Y Z 2020 *Chem* **6** 1777
- [113] Evans P, Reta D, Whitehead G F, Chilton N F, Mills D P 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 19935
- [114] Lunghi A, Sanvito S 2019 *Sci. Adv.* **5** 2210
- [115] Gösweiner C, Westlund P O, Scharfetter H 2020 *Mol. Phys.* **118** e1743888
- [116] Nabi R, Staab J K, Mattioni A, Kragoskow J G C, Reta D, Skelton J M, Chilton N F 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 24558
- [117] Reta D, Kragoskow J G, Chilton N F 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 5943
- [118] Mondal S, Lunghi A 2022 *J. Am. Chem. Soc.* **144** 22965
- [119] Staab J K, Chilton N F 2022 *J. Chem. Theory Comput.* **18** 6588
- [120] Mariano L A, Mondal S, Lunghi A 2023 *J. Chem. Theory Comput.* **20** 323
- [121] Lunghi A, Sanvito S 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 5802

- [122] Lunghi A 2020 *Appl. Magn. Reson.* **51** 1343
- [123] Neese F, Pantazis D A 2011 *Faraday Discuss.* **148** 229
- [124] Rinehart J D, Long J R 2011 *Chem. Sci.* **2** 2078
- [125] Jiang S D, Qin S X 2015 *Inorg. Chem. Front.* **2** 613
- [126] Meihaus K R, Long J R 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 17952
- [127] Ungur L, Le Roy J J, Korobkov I, Murugesu M, Chibotaru L F 2014 *Angew. Chem. Int. Edit.* **126** 4502
- [128] Liu J, Chen Y C, Liu J L, Vieru V, Ungur L, Jia J H, Chibotaru L F, Lan Y, Wernsdorfer W, Gao S, Chen X M, Tong M L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 5441
- [129] Chen Y C, Liu J L, Ungur L, Liu J, Li Q W, Wang L F, Ni Z P, Chibotaru L F, Chen X M, Tong M L 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2829
- [130] Lunghi A, Sanvito S 2019 *Sci. Adv.* **5** 7163
- [131] Mondal S, Netz J, Hunger D, Suhr S, Sarkar B, van Slageren J, Köhn A, Lunghi A 2025 *Acs Cent. Sci.* **11** 550
- [132] Bhargavi G, Rajasekharan M, Costes J P, Tuchagues J P 2013 *Dalton T.* **42** 8113
- [133] Demir S, Zadrozny J M, Nippe M, Long J R 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 18546
- [134] Ortu F, Reta D, Ding Y S, Goodwin C A, Gregson M P, McInnes E J, Winpenny R E, Zheng Y Z, Liddle S T, Mills D P, Chilton N F 2019 *Dalton T.* **48** 8541
- [135] Musil F, Grisafi A, Bart'ok A P, Ortner C, Csányi G, Ceriotti M 2021 *Chem. Rev.* **121** 9759
- [136] Groom C R, Bruno M P I J an Lightfoot, Ward S C 2016 *Acta Crystallogr. B* **72** 171
- [137] Li S C, Jansone-Popova S, Jiang D E 2024 *Sci. Rep.* **14** 11301
- [138] Takiguchi Y, Nakane D, Akitsu T 2024 *IUCrJ* **11** 182
- [139] Duan Y, Rosaleny L E, Coutinho J T, Giménez-Santamarina S, Scheie A, Baldoví J J, Cardona-Serra S, Gaita-Ariño A 2022 *Nat. Commun.* **13** 7626
- [140] Hölzer C, Gordiy I, Grimme S, Bursch M 2024 *J. Chem. Inf. Model.* **64** 825
- [141] Ioannidis E I, Gani T Z, Kulik H J 2016 *J. Comput. Chem.* **37** 2106
- [142] Taylor M G, Burrill D J, Janssen J, Batista E R, Perez D, Yang P 2023 *Nat. Commun.* **14** 2786
- [143] Bannwarth C, Ehlert S, Grimme S 2019 *J. Chem. Theory Comput.* **15** 1652
- [144] Ren S J, Fonseca E, Perry W, Cheng H P, Zhang X G, Hennig R G 2022 *J. Phys. Chem. A* **126** 529
- [145] Mariano L A, Nguyen V H A, Briganti V, Lunghi A 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 34158

- [146] Wittmann L, Gordiy I, Friede M, Helmich-Paris B, Grimme S, Hansen A, Bursch M 2024 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **26** 21379
- [147] Unke O T, Chmiela S, Saucedo H E, Gastegger M, Poltavsky I, Schütt K T, Tkatchenko A, Müller K R 2021 *Chem. Rev.* **121** 10142
- [148] Behler J 2021 *Chem. Rev.* **121** 10037
- [149] Friederich P, Häs F, Proppe J, Aspuru-Guzik A 2021 *Nat. Mater.* **20** 750
- [150] Zhang D, Liu X Z J, Zhang X Y, Zhang C Q, Cai C, Bi H R, Du Y M, Qin X J, Peng A Y, Huang J M, Li B W, Shan Y F, Zeng J Z, Zhang Y Z, Liu S Y, Li Y F, Chang J H, Wang X Y, Zhou S, Liu J C, Luo X S, Wang Z Y, Jiang W R, Wu J, Yang Y D, Yang J Y, Yang M Y, Gong F Q, Zhang L S, Shi M C, Dai F Z, York D M, Liu S, Zhu T, Zhong Z C, Lv J, Cheng J, Jia W L, Chen M H, Ke G L, E W N, Zhang L F, Wang H 2024 *npj Comput. Mater.* **10** 293
- [151] Lunghi A, Sanvito S 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 6273
- [152] Briganti V, Lunghi A 2023 *Mach. Learn.: Sci. Technol.* **4** 035005
- [153] Zhang Y C, Jiang H 2011 *J. Chem. Theory Comput.* **7** 2795
- [154] Zhang Y C, Yang Y, Jiang H 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 13194
- [155] Dam H C, Pham T L, Ho T B, Nguyen A T, Nguyen V C 2014 *J. Phys. Chem.* **140** 044101
- [156] Andres H, Basler R, Güdel H U, Aromí G, Christou G, Büttner H, Rufflé B 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 12469
- [157] Bahlke M P, Mogos N, Proppe J, Herrmann C 2020 *J. Phys. Chem. A* **124** 8708
- [158] Steenbock T, Tasche J, Lichtenstein A, Herrmann C 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 5651
- [159] Grisafi A, Wilkins D M, Csányi G, Ceriotti M 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 036002
- [160] Nguyen V H A, Lunghi A 2022 *Phys. Rev. B* **105** 165131
- [161] Zhong Y, Yu H Y, Gong X G, Xiang H J 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 6339
- [162] Silva Junior H C, Menezes H N, Ferreira G B, Guedes G P 2023 *Inorg. Chem.* **62** 14838
- [163] Zaverkin V, Netz J, Zills F, Köhn A, Kästner J 2021 *J. Chem. Theory Comput.* **18** 1
- [164] Briganti V, Lunghi A 2025 *npj Comput. Mater.* **11** 62
- [165] Frangoulis L, Khatibi Z, Mariano L A, Lunghi A 2025 *JACS Au* **5** 3808
- [166] Jin H N, Merz K M J 2024 *J. Chem. Theory Comput.* **20** 2551
- [167] Reiser P, Neubert M, Eberhard A, Torresi L, Zhou C, Shao C, Metni H, van Hoesel C, Schopmans H, Sommer T, Friederich P 2022 *Commun. Mater.* **3** 93
- [168] Zhong Y, Yu H Y, Su M, Gong X G, Xiang H J 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 1

Machine Learning in Theoretical Study of Single-Molecule Magnets: Current Status and Challenges*

SUN Zheng[#] ZOU Zilong[#] DENG Yifan[#] WANG Bingwu[†] JIANG Hong[†]

1) (*Beijing National Laboratory of Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*)

Abstract

Single-molecule magnets (SMMs), as a class of advanced molecular materials with immense application potential in high-density magnetic storage, spintronics and quantum information science, have attracted extensive attention in recent years. Over the past three decades, experimental synthesis of novel SMMs has made remarkable progress: the effective magnetic reversal barrier (U_{eff}) and blocking temperature (T_{B})—the two key figures of merit characterizing SMM performance—have been pushed from the initial values of 42 cm^{-1} and 4 K to the current records of 1843 cm^{-1} and 100 K, respectively. Despite these advances, the practical device-level implementation of SMMs remains highly challenging, most notably because the blocking temperatures achieved so far still fall far short of the requirements for robust real-world operation.

From the theoretical perspective, ab initio quantum chemical calculations play a central role in the study of SMMs by enabling a microscopic understanding of magnetic relaxation mechanisms and the establishment of quantitative structure–magnetism relationships. However, an accurate description of molecular magnetism requires high-level electronic structure methods that can treat strong electron correlation and relativistic effects with high fidelity, which leads to prohibitive computational costs, especially for large or multi-nuclear systems and for simulations that must probe long-time spin dynamics. In this context, machine learning (ML) offers a powerful complementary route to bridge the gap between accuracy and efficiency.

This review provides a comprehensive account of ML methods in the theoretical study of SMMs along the entire chain from data to models to applications. We first introduce the basic concepts of SMMs, the physical picture of magnetic relaxation, effective spin Hamiltonians and their parametrization, and the current status of ab initio approaches to SMMs, including recent developments in first-principles spin–phonon coupling and spin relaxation theories. Building on this foundation, we then systematically survey

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12234001), and Beijing Natural Science Foundation (Grant No. 2252006).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: bwwang@pku.edu.cn

[†] Corresponding author. E-mail: jianghchem@pku.edu.cn

ML applications in SMM research from five interrelated perspectives: (i) construction and curation of SMM-related datasets, such as databases of lanthanide complexes derived from experimental measurements and high-throughput quantum chemistry calculations; (ii) development of ML force fields tailored for molecular magnetic systems, exemplified by SNAP-type potentials and related symmetry-adapted representations that retain rotational, translational and permutational invariances while reaching near-*ab initio* accuracy; (iii) ML models for predicting key magnetic quantities—including magnetic anisotropy tensors, zero-field splitting parameters and magnetic exchange couplings—using physically informed descriptors and, in particular, covariant ML architectures that respect the tensorial transformation properties under molecular rotations; (iv) ML-assisted spin dynamics simulations, in which ML force fields and ML-predicted spin Hamiltonian parameters are combined to efficiently evaluate spin-phonon coupling and relaxation times over extended time scales; and (v) ML-driven SMM design strategies that integrate high-throughput screening, automated quantum-chemical workflows and data-driven optimization in large chemical spaces, including frameworks that build open databases and couple them with ML models to identify promising high-performance SMM candidates.

Across these topics, we emphasize the core methodological ideas and emerging best practices: the design of symmetry-adapted molecular representations for magnetic systems, the strategy to reduce the cost of generating high-quality training data, and the construction of closed loop that link electronic structure calculations, ML models and screening or design tasks. We conclude by summarizing the current opportunities and outstanding challenges for ML in SMM research, including data scarcity, transferability and interpretability of models, and the extension from single-ion to multinuclear systems. We also highlight the promising outlook for ML-augmented spin dynamics as enabling technologies for the rational discovery and design of next-generation, high-performance SMMs.

Keywords: Machine learning, single-molecule magnet, magnetic relaxation, spin-phonon interaction, *ab initio* quantum chemistry