

专题: AI 物质科学

机器学习赋能电子结构计算: 进展、挑战与展望*

李雨婷 杨炯† 奚晋扬‡

(上海大学, 材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2025 年 9 月 12 日收到; 2025 年 10 月 27 日收到修改稿)

密度泛函理论在当代电子结构计算中占据主流地位, 然而其计算复杂度随体系规模呈立方增长, 制约了在复杂体系或高精度计算中的应用. 近年来, 机器学习与第一性原理计算的结合, 为这一问题提供了新的解决方案. 本文对机器学习加速电子结构计算的方法进行了综述, 重点讨论现有研究在加速材料电子结构计算中所取得的重要进展. 此外, 对未来研究中基于机器学习技术进一步克服电子结构计算的精度和效率瓶颈、扩展适用范围、实现在大尺度材料体系中计算模拟与实验测量的深度融合做了展望.

关键词: 机器学习, 图神经网络, 第一性原理, 电子结构**DOI:** 10.7498/aps.75.20251253**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251253

1 引言

在物理、化学与材料科学领域, 电子结构计算始终是核心. 密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[1,2] 作为当前主流的电子结构计算方法, 为理解物质的电子特性、揭示及预测材料性能提供了重要的理论支撑. 尽管 DFT 在诸多研究领域得到广泛应用, 但其理论框架本身存在固有局限性^[3,4] (例如仅适用于基态, 难以精确描述激发态与强关联体系). 为克服这些限制, 研究者发展了多种改进方法, 如含时密度泛函理论^[5-7]、多体微扰方法^[8,9] 和动力学平均场理论^[10,11] (dynamical mean field theory, DMFT) 等. 然而, 这些方法在提升计算精度的同时, 往往伴随着显著增加的计算需求, 使得 DFT 在实际应用中面临计算效率与计算精度难以兼顾的问题. 即便是最新最快的 DFT 技术, 也将大部分时间花在形成哈密顿量和自洽求解基态电子特征态上^[12]. 尽管 DFT 在处理小型体系 (如晶胞较小的固体, 原子数少于 500) 时具有良好

的计算效率与精度, 在处理复杂体系 (例如大尺度缺陷和界面体系) 时, 其计算成本仍然随体系原子数 N 呈 $O(N^3)$ 增长^[13], 这构成了一个显著的计算挑战.

现代机器学习 (machine learning, ML) 技术^[14] (如神经网络) 的飞速发展, 使其在图像识别、自然语言处理等领域展现出强大能力; 在物理与化学领域, ML 虽具悠久历史^[15,16], 但长期主要应用于分类任务 (如光谱分析^[17]、结合位点预测^[18]、定量构效关系建模^[19]), 直至近年来才融入计算科学的核心领域. 这一进程最初相对缓慢, 原因在于理论物理学家和化学家对这类具有黑箱特性的方法持审慎态度, 其更习惯物理意义明确、近似可控的模型. ML 自身成熟度近年因与广泛商业需求驱动得以提升, 同时计算机能力的飞速提升, 加之材料基因组计划的推动^[20], 显著改变了材料研究范式. 目前, 材料研究的工作重心, 从手动进行少量计算转向了自动化、大规模的高通量模拟^[21]. 然而, 尽管单次计算过程得到优化加速, 但计算任务数量累加所耗费的时间仍然成为一个新的瓶颈, 限制了整体研究

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0505900) 和国家自然科学基金 (批准号: 52172216, 92163212) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiong@t.shu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: jinyangxi@t.shu.edu.cn

效率的进一步提升. 同时, 由于材料化学组成的多样性及体系尺寸的增大导致构型空间呈指数级增长, 该复杂性严重限制了基于电子结构计算的高通量材料筛选效率. ML 作为强大工具正能填补此空白, 通过分析现有数据、揭示未知关联并识别潜力新材料, 为理性材料设计提供新途径.

本综述聚焦于 ML 方法在电子结构预测中的应用. 通过梳理该领域近年来的发展, 阐释了 ML 技术加速电子结构及相关功能性质预测的必要性与先进性, 并提出了未来的挑战与发展方向. 全文结构安排如下: 第 2 节以时间线概述了 ML 加速电子结构计算在分子研究领域的发展; 第 3 节以三大典型方法为例, 详细介绍了该领域在固体电子结构研究中的最新进展; 第 4 节将讨论若干具有代表性的应用案例; 第 5 节总结并展望了这一快速发展领域当前面临的挑战与机遇. 本文旨在系统综述 ML 加速电子结构计算的原理、方法、应用进展以及挑战, 为该领域的研究人员提供全面深入的参考, 以促进这一跨学科前沿领域的发展.

2 分子中的 ML 加速电子结构计算

ML 在加速电子结构计算方面的发展主要兴起于近十年, 其核心是学习 DFT 框架下的哈密顿量. 从哈密顿量出发, 可以推导出单粒子图像中几乎所有与电子相关的物理量, 例如电子波函数、电子能量、Berry-相位和对电磁场的物理响应等. 最早使用 ML 预测电子结构的尝试出现在 2017 年, Hegde 和 Bowen^[22] 采用核岭回归^[23] (kernel ridge regression, KRR) 及双光谱方法^[24], 成功地预测了包含旋转不变 s 轨道的铜体系的哈密顿矩阵和包含 s 和 p 轨道的金刚石半经验紧束缚哈密顿矩阵. 虽然该方法在特定情况下能够高效地替代 DFT 计算, 但实际运用时该模型需要大量的 DFT 计算结果作为初始训练集, 因而前期花费巨大. 另外, 由于该模型的本质是插值工具, 对于训练集中未覆盖的原子环境预测不可靠, 且仅适用于静态电子结构预测, 无法模拟结构随时间的演化.

图 1 展示了 ML 加速电子结构计算模型在分子领域发展时间轴 (2017—2025), ML 电子结构计算在分子领域的应用始于图神经网络^[25] (graph neural networks, GNN) 的突破性探索. 2017 年, Schütt 等^[26] 首次提出基于连续滤波器卷积的深

度张量神经网络 (deep tensor neural networks, DTNNs) 的架构, 通过高斯函数展开构建原子间距离与多层相互作用传递角度信息, 实现了有机分子势能面以及分子能量的高效预测: 涵盖 GDB-7/GDB-9 数据库的 18 万个小分子、苯/甲苯等分子动力学轨迹及 6095 个化学式为 $C_7O_2H_{10}$ 的分子同分异构体, 能量平均绝对误差 (mean absolute error, MAE) 仅 1.0 kcal/mol (分子动力学轨迹能量 MAE 仅 0.05—0.39 kcal/mol), 单分子能量的预测时间 <1 ms, 为后续分子哈密顿量学习奠定了基础. 2018 年, Wu 等^[27] 推出了分子 ML 基准框架 MoleculeNet, 整合了 17 个公开数据集并建立标准化评估体系, 系统测试了分子轨道能级与激发态能量等性质的预测能力.

2019 年, Schütt 等^[28] 开发了 SchNOrb 框架, 引入 Wigner-D 矩阵增强数据等变性, 首次实现分子轨道波函数的直接预测. 该框架对水、乙醇、丙二醛和尿嘧啶等分子的总能量、哈密顿量及重叠矩阵的预测 MAE 分别 <2 meV, <8 meV 和 $<1 \times 10^{-4}$, 显著提高了 ML 对量子化学性质预测的精度. 2020 年, Gasteiger 等^[29] 提出一种定向消息传递方法, 利用 Bessel 径向基函数编码键角信息, 构建了定向消息传递神经网络, 命名为 DimeNet, 在 QM9 数据集^[30] 上将最高占据分子轨道 (highest occupied molecular, HOMO) 能级和最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级的能量预测 MAE 降至 30 meV 以下, 达到传统 DFT 精度. 同年, Bhat 等^[31] 基于密度矩阵时间序列开发了量子 Liouville 方程参数化方法, 实现电场驱动下电子密度演化的准确预测.

2021 年, Unke 等^[32] 构建 SE(3)-等变 PhiSNet 模型, 严格保证波函数与电子密度的物理变换不变性; Westermayr 等^[33] 在此基础上提出 SchNet+H 模型, 通过哈密顿矩阵元间接预测激发态能量. 2022 年, Nigam 等^[34] 结合对称性匹配的多中心等变特征与线性回归, 大幅提升大分子体系哈密顿量预测精度. 2023 年, Cignoni 等^[35] 创新性地采用混合核函数高斯过程回归 (Gaussian process regression, GPR), 成功预测光捕获复合物激子哈密顿量; Shao 等^[36] 提出基于电子约化密度矩阵 QMLearn 框架, 包含 γ -learning 和 $\gamma + \delta$ -learning 两个阶段, 利用高斯型轨道基组 (Gaussian type orbital, GTO) 表示密度矩阵, 该方法在苯和水分

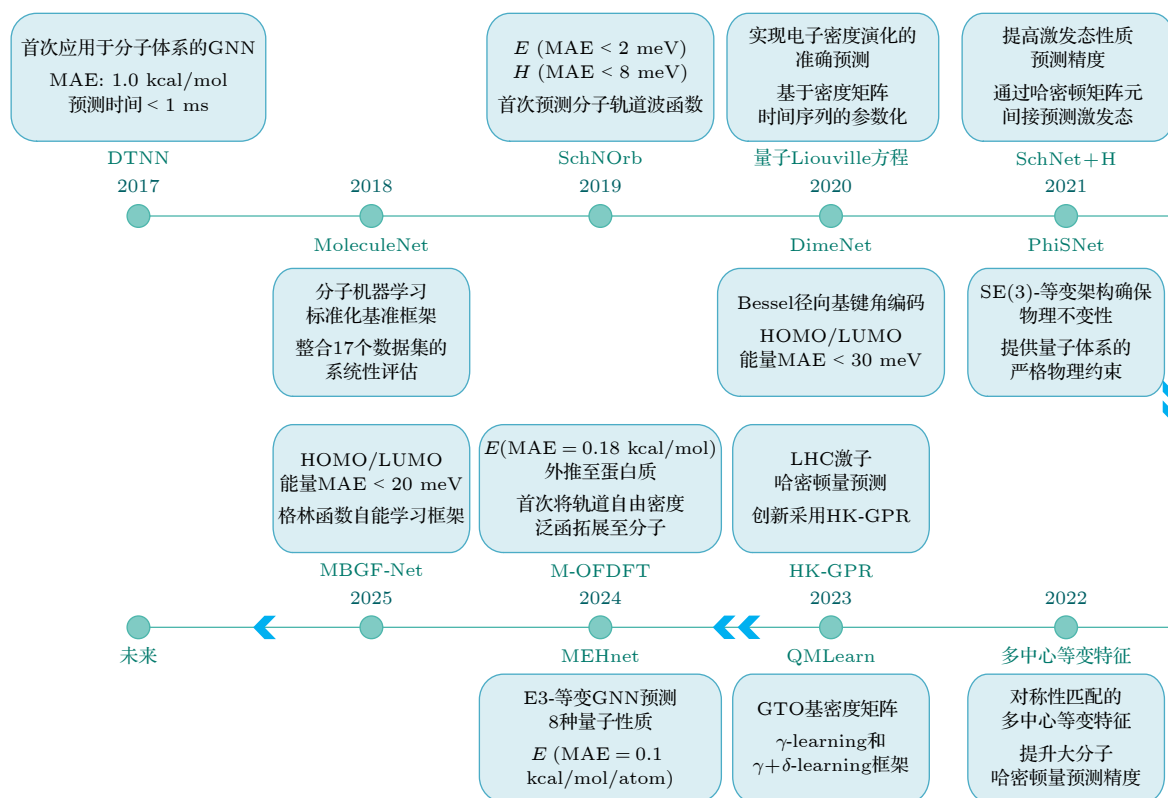


图1 ML加速电子结构计算模型在分子领域发展时间轴(2017—2025), 来源于文献[22,26–29,31–41]并整理。图中 E 为轨道能量, H 为哈密顿矩阵,MAE为平均绝对误差,GNN为图神经网络,DTNNs为深度张量神经网络,GPR为高斯过程回归,HOMO/LUMO为最高占据分子轨道/最低未占据分子轨道,LHC为光捕获复合物,KRR为核岭回归,GTO为高斯轨道

Fig. 1. Development timeline for machine learning-accelerated electronic structure calculation models (2017–2025), with sources compiled from Ref. [22,26–29,31–41]. In the figure, E , orbital energy; H , Hamiltonian matrix; MAE, mean absolute error; GNN, graph neural network; DTNNs, deep tensor neural networks; GPR, Gaussian process regression; HOMO/LUMO, highest occupied molecular orbital/lowest unoccupied molecular orbital; LHC, light-harvesting complex; KRR, kernel ridge regression; GTO, Gaussian orbital.

子计算中展现出高精度预测能量、力等性能,成功替代多种传统计算方法。

2024年,Zhang等[37]开发了M-OFDFT方法,首次将轨道自由密度泛函理论(orbital-free density functional theory, OF-DFT)拓展至分子体系:采用原子基组密度表示替代高维网格,基于Graphormer架构[38]构建动能密度泛函,在乙醇分子上实现能量MAE = 0.18 kcal·mol⁻¹、力MAE = 1.18 kcal·mol⁻¹·Å⁻¹的精度,并成功外推至蛋白质体系。同年,Tang等[39]提出MEHnet多任务框架,采用考虑了单重激发、双重激发以及微扰的三重激发的耦合簇方法[40]的计算结果作为训练数据,通过E3-等变图神经网络联合预测8种量子化学性质,碳氢化合物能量MAE = 0.1 kcal·mol⁻¹·atom⁻¹。2025年,Venturella等[41]推出MBGF-Net,以多体格林函数为核心构建自能学习框架,采用对称适应基与物理增强损失函数。仅需对2000个分子训练即实现

HOMO/LUMO能级能量预测MAE < 20 meV,外推硅纳米团簇带隙MAE < 0.2 eV,结合Hedin方程[8]和Bethe-Salpeter方程[42]将光学谱计算成本降低两个数量级,为强关联材料模拟提供高效路径。

图神经网络与深度学习模型在量子化学计算领域展现出强大的能力与巨大的潜力。通过不断引入方向性消息传递、SE(3)等变性、对称性匹配特征以及先进的核方法等关键技术,研究者们不仅显著提升了对分子基态与激发态能量、哈密顿量、轨道波函数、电子密度等核心量子化学性质的预测精度,使其逼近传统量子化学方法的水平,还成功拓展至含时演化等复杂场景的模拟。这些进展标志着ML与量子化学的深度融合,为高效、高精度模拟复杂分子体系开辟了新途径,在材料设计、药物发现等领域具有广阔的应用前景。

3 固体材料中的 ML 加速电子结构计算

在量子化学领域, 利用 ML 方法预测大分子电子结构的研究近年来已取得显著突破. 自然地, 研究者们开始寻求将这类成功经验从分子体系推广至大尺度固体材料的电子结构预测. 然而, 尽管 ML 方法在分子体系上运用成功, 但直接迁移至周期性固体依旧面临挑战, 源于二者在结构特征和计算范式上的系统性差异. 结构差异体现在对称性要求的区别: 分子哈密顿量在对称操作下不变^[43], 但固体哈密顿量却在坐标、基组或旋转变换下会发生协变(等变). 这要求 ML 模型在处理固体材料的特征构建中显式编码晶格矢量, 并严格保持倒空间(k 空间)的周期性边界条件(如能带结构计算中 k 点采样的布里渊区覆盖和点群约束).

计算范式的差异上, 分子体系的有限尺寸允许直接学习实空间稠密哈密顿矩阵, 其维度由基组决定, 而固体材料的实空间哈密顿量维度巨大且高度稀疏(仅近邻相互作用显著). 这一根本区别推动了固体中 ML 转向两类高效范式, 学习倒空间 $H(k)$ 或进行实空间紧束缚参数化. 前者需耦合晶体结构

与 k 点采样, 面临高维 k 空间映射的计算负担、刚性对称性约束(厄米性、周期性、点群等变性)及统一局域作用与全局对称性的矛盾; 后者则通过提取局域作用实现本质降维. 鉴于 $H(k)$ 的基组敏感性、效率瓶颈与建模复杂性, 基于 DFT 的实空间哈密顿量学习成为主流. DFT 哈密顿量作为电子结构的核心, 包含了电子能量相关的信息并可导出波函数、能带、态密度等关键物理量, 对其进行 ML 是实现大尺度材料高效高精度计算的有效途径.

然而, ML 直接应用于固体中 DFT 哈密顿量仍存挑战: 1) 巨大维度导致海量数据, 对模型能力与资源构成负担; 2) 其非标量特性要求在坐标、基组和规范变换下具有特定协变性/等变性, 增加了保障物理一致性的模型设计复杂性; 3) 传统 DFT 平面波基组产生的庞大矩阵, 对后续涉及对角化的物性计算耗时巨大的部分削弱了 ML 的加速潜力. 在此领域, 清华大学徐勇团队 DeepH 系列^[44–49]、复旦大学向红军团队 HamGNN 模型^[50–53]及中国科学技术大学顾强强团队的 DeePTB 模型^[54,55]形成了三大技术标杆. 如图 2 所示, 本节将按时间顺序详细介绍上述 3 种模型的发展与应用.

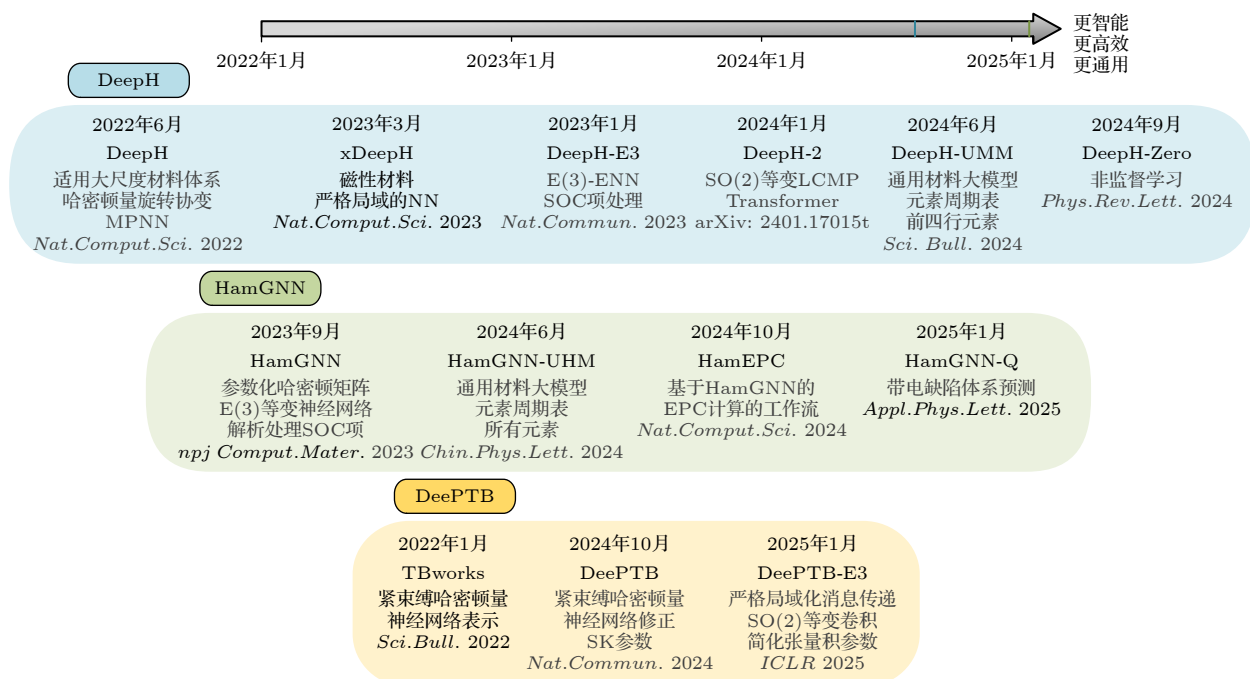


图 2 ML 加速固体材料电子结构计算的三大模型发展历程图 (2022—2025), 来源根据徐勇 (2022—2025)、向红军 (2023—2025)、顾强强 (2024, 2025) 等文献^[44–55]整理

Fig. 2. Timeline (2022–2025) of machine-learning-accelerated electronic-structure models in solid systems, compiled from the works of Xu Yong (2022–2025), Xiang Hongjun (2023–2025), Gu Qiangqiang (2024, 2025) and Refs. [44–55].

3.1 DeepH: 高效率、高精度材料计算新范式

2022 年, Li 等^[44] 通过消息传递神经网络 (message passing neural networks, MPNN)^[56] 并利用局部性简化学习, 设计了通用的哈密顿量深度学习第一性原理方法 DeepH, 方法架构如图 3(a), (b)

所示, 该方法是 ML 加速电子结构计算的里程碑成果. 为了克服学习 DFT 哈密顿量的难题, 利用电子的“近视性”原理, DeepH 方法采用局域的非正交原子轨道作为基组, 将 DFT 哈密顿量表示为稀疏矩阵. 利用哈密顿矩阵的稀疏性和电子的近视性^[57], 只需学习相邻原子 i 和 j (在截断半径 R_c 内)

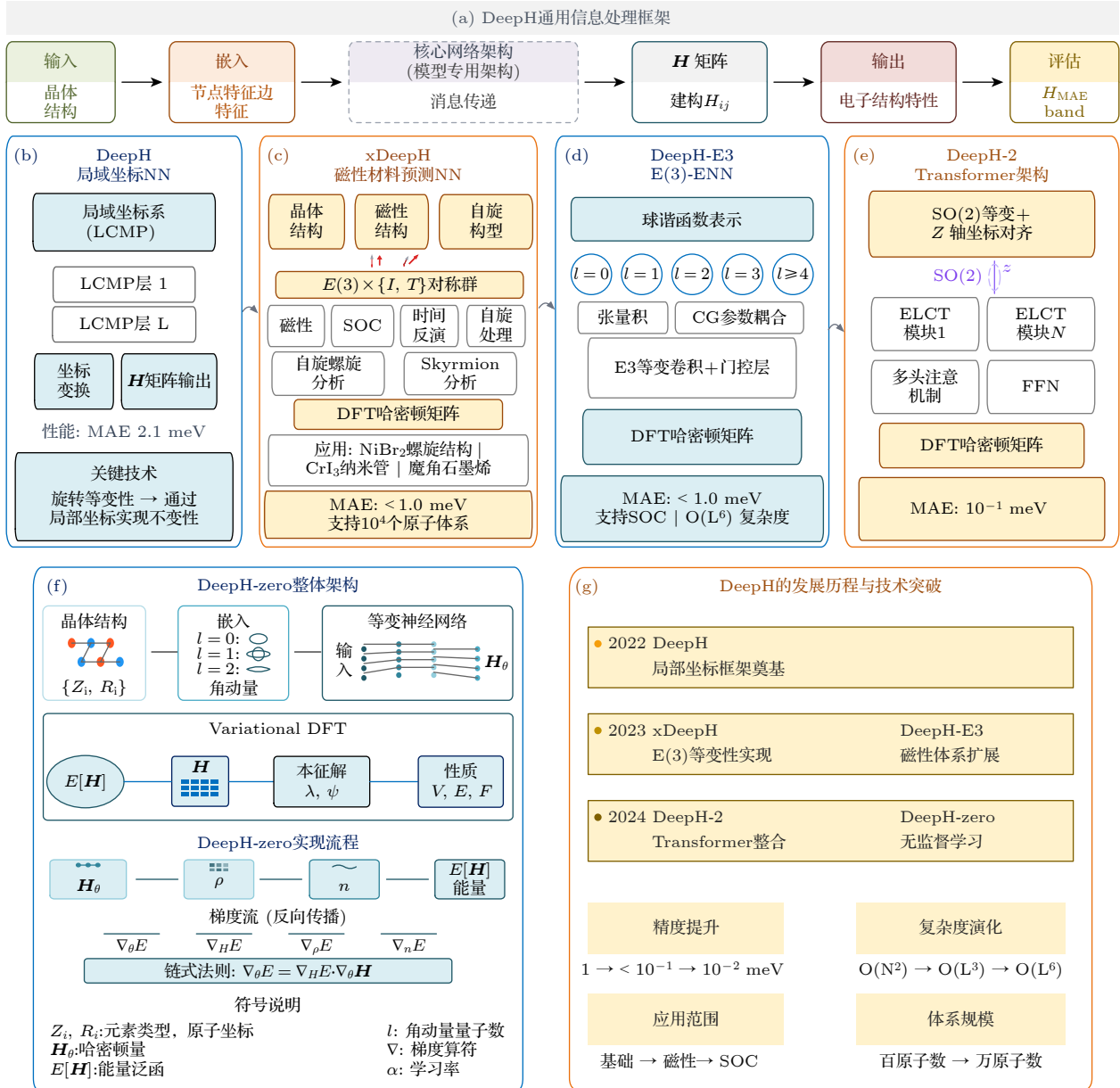


图 3 DeepH 深度电子结构预测模型架构 (a) 通用信息处理框架, 展示了从结构输入→特征嵌入→核心网络 (消息传递)→哈密顿矩阵→性质输出的完整流程; (b) DeepH 架构, 基于局部坐标的 LCMP 消息传递; (c) xDeepH 架构, 同时处理晶体结构和磁结构的双通道扩展网络; (d) DeepH-E3 架构, 基于 E3 等变图神经网络; (e) DeepH-2 神经网络架构图; (f) DeepH-zero 神经网络架构和实现; (g) 发展历程与技术突破, 来源根据徐勇 (2022—2025) 等文献^[44–49] 整理

Fig. 3. Architecture evolution of deep electronic structure prediction models of DeepH: (a) Universal framework: structure → feature embedding → message passing → Hamiltonian matrix → property output; (b) DeepH: LCNN-based LCMP message passing; (c) XDeepH: dual-input extension (crystal + magnetic structures); (d) neural network architecture of DeepH-E3; (e) network architecture of DeepH-2; (f) architecture and implementation of neural-network DFT of DeepH-zero; (g) development history and technological breakthroughs; compiled from the works of Xu Yong (2022–2025)^[44–49].

之间的哈密顿矩阵元 H_{ij} . 另外, 由于材料中原子的全局旋转会使得 DFT 哈密顿矩阵的协变变换. 为了解决这一问题, DeepH 引入了局域坐标系编码原子对的方位角, 并基于 MPNN 建构了 DeepH 神经网络架构, 使用局域坐标消息传递^[58] (local coordinate message passing, LCMP) 显式地传递原子对的相对方向信息, 实现哈密顿量的高效率、高精度预测. 该方法在不同材料体系中均展现出卓越的预测能力, 例如在研究 Moiré 扭转材料时, 将小尺寸非转角的双层石墨烯结构的 DFT 计算结果作为训练数据, 对转角双层石墨烯进行预测时, 随着测试体系的原子数从 200 atom 到 1000 atom, 其哈密顿矩阵的 MAE 从 0.7 meV 下降到 0.66 meV 以下. 并实现在相同计算资源的条件下, 将计算耗时降至 DFT 的 0.1%. 然而, 由于通过局部环境变换适应旋转等变, 导致旋转的不变表示, 这种方法仅限于小型周期系统^[44]. 因此, 随着材料原子数增加, 数据量将大幅增加, 并且需要谨慎进行训练集选取和参数设置才能实现模型的最佳性能. 此外, 在对称操作群约束下, 自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 的引入并未以协变方式实现.

2023 年, 通过两项突破性技术拓展深化了该框架: xDeepH^[45], 一种预测磁性超结构 DFT 哈密顿量的深度学习方法, 方法框架如图 3(c) 所示. xDeepH 通过构建严格遵循 $E(3) \times \{I, T\}$ 对称群 (涵盖欧几里得变换与时间反演) 的深度等变神经网络 (equivariant neural networks, ENN)^[59], 首次将磁自由度与原子结构共同纳入哈密顿量 $H_{\text{DFT}}(\{R\}, \{M\})$ 的高效建模中. 并利用 Clebsch-Gordan 系数^[60] 保持哈密顿量的旋转、平移及时间反演对称性. 该模型在 3 类磁性体系中实现 sub-meV 级精度: 自旋螺旋 (NiBr_2) 哈密顿矩阵 MAE 仅 0.56 meV; 非共线磁构型 (CrI_3 纳米管) 平面结构哈密顿量的 MAE 为 0.36 meV, 训练集未包含的 (16, 16) 纳米管结果能带误差 < 1 meV; 在磁性斯格明子体系 (Moiré CrI_3) 中精准捕捉 63.48° 扭转角下斯格明子诱导的能带平带消失现象, 揭示磁拓扑-电子态耦合机制^[61], 在保证较高精度的同时, 使得计算速度大幅度提升. DeepH-E3^[46] 进一步将框架拓展至普适性 $E(3)$ 等变建模^[62]. 该方法的框架如图 3(d) 所示, 其通过将原子种类、距离与方向信息编码为不同角动量阶数的等变特征, 通过 Wigner-Eckart^[63] 层与 Clebsch-Gordan^[64] 张量变

换严格编码 SOC 的变换规则, 并创新性地将半整数角动量表示转化为整数表示, 规避了复杂网络计算难题. 此外, 提出了一种名为 E3 LayerNorm 的归一化方案 (该方案利用从当前网络层的统计数据中计算得出的均值和方差, 来对特征向量进行归一化, 同时保持特征的等变性) 结合消息传递机制, 使得整体框架能够在维持欧几里得对称性的条件下, 实现计算复杂度的线性增长. 计算结果表明: 使用与 DeepH 相同训练集训练, DeepH-E3 模型预测转角双层石墨烯的哈密顿矩阵元 MAE 为 0.2—0.3 meV, 表现出比 DeepH 更好的性能, 计算耗时压缩至单 GPU 分钟级, 并且计算耗时随所研究体系 (Moiré 超晶胞) 尺寸的增大呈线性延长. 这一“基础框架-磁性扩展-SOC 普适化”的技术闭环中, DeepH 的局部坐标处理机制演进为 xDeepH 的磁矩操作, 而 DeepH-E3 的等变张量变换则统一了旋转约束与时间反演对称性, 使适用体系从常规材料拓展至磁拓扑与强 SOC Moiré 体系, 计算规模突破 10^4 原子, 精度提升超两个量级.

2024 年, Wang 等^[47] 通过引入 Transformer 架构^[65] 将 DeepH 方法中的局域坐标系变换与 DeepH-E3 方法中的等变神经网络结合, 形成可同时嵌入旋转约束、时间反演与强 SOC 效应的普适性架构 DeepH-2 (图 3(e)). 精度较初代 DeepH 提升一个量级 (平均 MAE 从 1 meV 量级优化至 0.1 meV) 且 GPU 利用率大幅提升. 此外, 即使 DeepH-2 模型的训练参数数量比 DeepH-E3 多了一个数量级 (10 倍), 其训练速度反而更快, 例如: 双层石墨烯, 每个训练轮次 (epoch) 所花费的时间从 200 s 缩短至 100 s, 效率翻倍. 在此基础上, 构建出一个 DeepH 通用材料模型 (DeepH universal materials model, DeepH-UMM)^[48], 使用从 Materials Project 数据库中筛选出 12062 种涵盖周期表前 4 行元素 (1—4 周期, 排除过渡金属 Sc—Ni 元素) 的非磁性固体材料结构, 通过基于 AiiDA 高通量计算框架的第一性原理计算软件 OpenMX, 计算了相应的 DFT 哈密顿量作为训练集, 使用 NVIDIA A100 GPU 训练 207 h (约 8.6 d) 得到的模型可处理多样化元素组成与原子结构的复杂材料体系, 并在材料性质预测方面达到了出色的精度, 实现了测试集 (训练集中随机选取 20% 的材料结构) 中约 80% 的结构哈密顿量 $\text{MAE} < 2.2$ meV, 仅有 1.4% 的结构 $\text{MAE} > 10$ meV. 该通用模型可准确

预测复杂材料的多种物性, 验证了模型出色的通用性能.

2024年8月, Li等^[49]开发了全新的 DeepH-zero 方法 (图 3(f)), 其能在零训练数据的情形下利用基本物理原理实现 DeepH 优化学习. 该方法通过在神经网络中嵌入物理规则, 巧妙地将神经网络与变分 DFT 算法^[66]结合, 形成了一种名为“神经网络 DFT”的无监督学习框架. DeepH-zero 的架构标志着从局部哈密顿量学习 (DeepH) 向全局能量泛函优化的范式跃迁. 其广义变分框架 ($\tilde{E}[H] = E[H] + \lambda \|H - H\|^2$) 通过可微分编程, 实现量子力学约束与神经网络的闭环优化, 使模型在 H₂O 分子中达到 0.013 μeV 的能量精度 (超越监督学习 60 倍).

如图 3(g) 所示, DeepH 呈现出清晰的架构演进路径, 从 DeepH 的局部坐标消息传递 (图 3(b)), 到 xDeepH 的双输入磁扩展 (图 3(c)), 再到 DeepH-E3 的球谐等变网络 (图 3(d)), 并通过引入 Transformer 架构, 团队进一步提升了 DeepH 方法的通用性和泛化能力, 推出了 DeepH-2 方法 (图 3(e)), 最终到 DeepH-zero 的无监督学习框架 (图 3(f)). 这一系列方法基于统一的通用信息处理框架 (图 3(a)), 其流程涵盖从结构输入、特征嵌入、核心消息传递网络、哈密顿矩阵构建, 直至最终物理性质输出的完整过程. 这一演进过程同步实现了精度提升 (MAE: 1 meV $\rightarrow$ 10⁻³ meV)、计算复杂度优化并逐

步扩展了应用范围, 从基础电子结构模拟延伸至磁性体系与 SOC 等复杂场景.

3.2 HamGNN: 通用哈密顿量预测框架

2023年, Zhong等^[50]基于等变神经网络构建了一个满足 E(3) 群等变性的参数化哈密顿量框架 HamGNN, 其中通用 E(3) 等变框架如图 4(a) 所示. 该模型与 3.1 节介绍的 DeepH-E3 不同——后者主要依赖 Wigner-Eckart 层与模块化网络实现高效的大规模晶体哈密顿量学习. HamGNN 则从表示论出发通过将哈密顿量矩阵的每个块分解为具有明确角动量阶数 l 和宇称 $p_i p_j$ 的不可约球张量分量 $T_{l, p_i p_j, m}^{n_i l_i, n_j l_j}$, 并利用 Clebsch-Gordan 系数进行耦合, 从而在数学上严格重构实空间中的紧束缚哈密顿量. 这一分解方式分别通过“在位项” Ω_i^{on} 与“非在位项” Ω_{ij}^{off} 的直和形式表示, 确保了哈密顿量在旋转和宇称变换下的严格等变性, 同时契合图神经网络所具备的平移不变性. 此外, 创新性地将哈密顿量解耦为自旋无关项与 SU(2) 等变项^[67], 从而在降低参数复杂度的同时保持严格物理对称性. 基于此框架设计的等变图卷积网络 (如图 4(b) 所示), 实现了在分子/晶体结构到哈密顿量的高效映射, 在复杂体系中展现出卓越的电子结构预测能力, 例如: 对 QM9 测试集^[30](10000 分子) 的哈密顿矩阵预测 MAE = 1.49 meV; 在固体材料中, 碳/硅同素异形体及 SiO₂ 异构体测试集 MAE 分别为

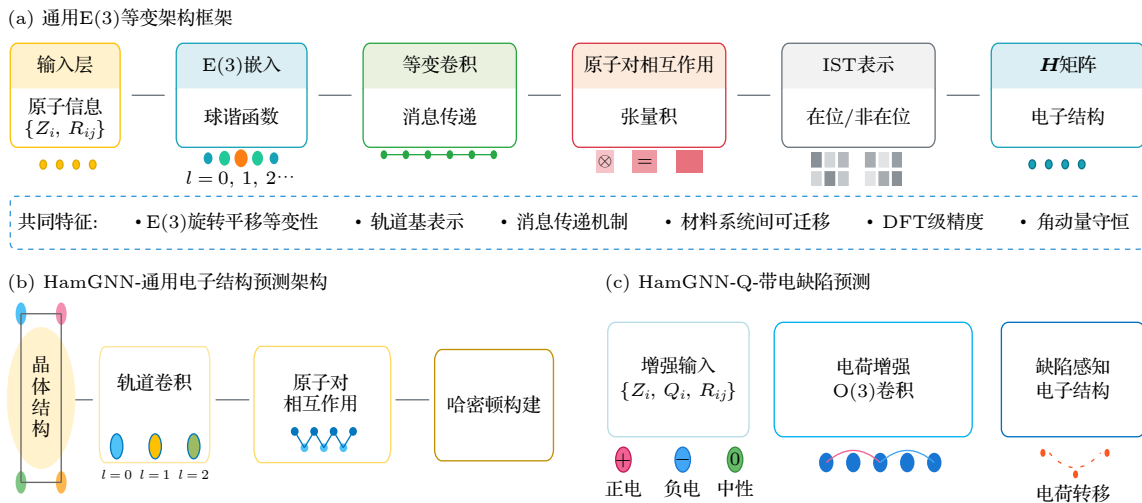


图 4 HamGNN 深度电子结构预测模型架构对比 (a) HamGNN 和 HamGNN-Q 通用 E(3) 等变架构框架^[51]; (b) HamGNN 的通用电子结构预测架构^[51]; (c) HamGNN-Q 带电缺陷预测专用架构^[54]

Fig. 4. Architecture evolution of deep electronic structure prediction models of HamGNN: (a) Common E(3)-equivariant framework of HamGNN and HamGNN-Q^[51]; (b) general electronic structure prediction architecture of HamGNN^[51]; (c) charged defect prediction specialist of HamGNN-Q^[54].

1.55 meV, 2.01 meV 和 2.29 meV. 此外, 该模型还具有突出的大体系迁移性: 金刚石 (88 原子) 与 Moiré 扭转双层石墨烯 (1084 原子) 预测 MAE 仅 1.54 meV 与 3.23 meV; 硅位错超胞 (4284 原子) 计算耗时 36 s (80 核 CPU) 即完成计算; 扭转双层 MoS₂ (1626 原子) 基于 54 原子训练, 获得 0.89 meV 精度, 加速比达 3500 倍. 在强 SOC 材料 Bi₂Se₂ (45 原子) 中, 对 SOC 哈密顿量虚部预测的 MAE 仅为 0.05 meV, 成功复现拓扑表面态的狄拉克锥和自旋-动量锁定行为 (即电子自旋方向与其动量方向严格关联).

2024 年, Zhong 等 [51] 基于 HamGNN 框架将 Materials Project 数据库中的晶体结构, 使用 OpenMX 进行基于原子轨道基组的 DFT 哈密顿量矩阵计算, 并训练, 实现了一款能够跨越整个周期表、适用于各类材料的通用 HamGNN 电子哈密顿量模型 (Universal HamGNN model, HamGNN-UHM). Zhong 等 [51] 采用了一种独特的“预训练+微调的两步训练程序”, 巧妙融合了能量本征值的训练策略, 确保了模型的真实通用性, 即可以用一个模型准确描述元素周期表上任意元素构成的晶体电子结构而无需额外的训练. 他们首先在多种块状材料上验证了模型预测电子结构的准确性, 随后在复杂低维材料如 MoS₂/WS₂ 扭转异质结和 C₆₀ 团簇上进一步测试, 表明模型能有效预测此类材料电子结构的能力. 尤为重要的是, 模型成功应对了多元素系统 (即便是包含 5 种以上元素的复杂组合, 如 Hf₂Zr₉Ta₆Ti₅Nb₅B₅₄, HfTaTiB₄MoC₄, 和 K₃Ba₃Li₂Al₄B₆O₂₀F 晶体), 体现了其在处理元素多样性上的优越性. 通过在 GNoME 数据集上的高通量计算, 模型识别出众多具有直接带隙和扁平能带色散的晶体, 证明了其在新材料探索中的高效应用. 进一步, 在 HamGNN 预测的超晶胞哈密顿矩阵基础上, 他们实现了用有限差分法直接计算超胞的电声耦合 (electron-phonon coupling, EPC) 矩阵的框架 HamEPC [52]. 以 Si 和 SiC 为例, 发现 HamGNN 预测的 EPC 矩阵元与 DFT 计算结果高度一致. 此外, 他们计算了 GaAs 的载流子迁移率以及 CsV₃Sb₅ 复杂的电子结构和静态电荷密度波 (charge density wave, CDW) 相位. 该方法以 < 2 meV 的 MAE 精度复现了 DFT 哈密顿量, 同时基于该方法计算的载流子迁移率与实验值高度吻合, 对 CsV₃Sb₅ 的压力-超导转变温度 (T_c) 相图

也成功再现了实验观测的双穹顶结构. 在推理阶段, 该方法相比密度泛函微扰理论 (density functional perturbation theory, DFPT) 提速达 4 个数量级, 其中哈密顿量对原子位置的梯度计算更是实现了超过 10000 倍的加速, 并首次实现了对包含 972 个原子的 CsV₃Sb₅ CDW 超晶格 EPC 预测, 为研究材料的电子输运、超导等物理性质提供了强大而高效的新手段.

2025 年, Ma 等 [53] 在 HamGNN 方法的基础上提出了带电缺陷电子结构的可迁移预测框架 HamGNN-Q (图 4(c)). 首先将原子种类 Z_i 、原子间距离 $|r_{ij}|$ 和相对方向编码 r 为初始特征向量 V_i^0 , 然后将原子种类与背景电荷通过多层感知器 (multi-layer perceptron, MLP) 形成包含电荷信息的完整初始原子特征 $V_i^0 \oplus Q_i^0$, 实现了电荷状态到电子结构的直接映射. 对 GaAs 的 4600 个结构哈密顿量预测的 MAE 仅为 1.013 meV, 对未训练的复杂缺陷 (如置换缺陷簇 As_{Ga}-Ga_{As}⁰), 能带预测误差 < 1 meV, 显示出对缺陷体系的强泛化能力. 在 13824 原子的 As_{Ga}⁶⁺ 置换缺陷体系中, 揭示了极化子波函数分布. 测试结果表明, HamGNN-Q 的计算效率较 DFT 提升 3 个数量级. 该方法精准解析从单空位到万原子级极化子的电荷局域化效应, 为缺陷工程与器件设计提供原子级模拟工具.

3.3 DeePTB: 产业应用导向的电子结构计算

Gu 等 [68] 在神经网络表示电子结构领域的研究始于其开创性的 TBworks 方法. 在 2022 年的工作中, 他们首次提出了一种可从第一性原理分子动力学数据中学习并预测紧束缚 (tight binding, TB) 哈密顿量的神经网络框架. 该方法通过监督学习 *ab initio* 能谱, 构建了一个可转移的高保真紧束缚模型, 实现了对动态系统中电子结构的高效、准确采样. TBworks 成功应用于一维电荷密度波材料 Carbyne, 精确再现了其电子谱函数和光学电导率, 并揭示了超越玻恩-奥本海默近似的非绝热动力学效应. 这项工作为后续开发更高效、通用的神经网络紧束缚模型奠定了重要的概念和方法论基础.

2024 年, Gu 等 [54] 在此基础上开发了一个基于深度学习的电子紧束缚模型哈密顿量构造方法 DeePTB (图 5(a)). 通过将对称性保持的局域环境描述符映射至 Slater-Koster 参数, 实现了具有第

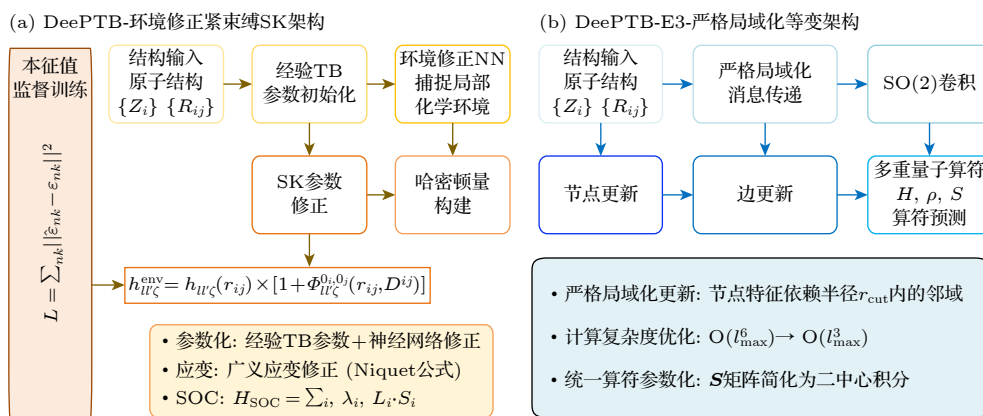


图5 DeePTB和DeePTB方法的架构 (a) DeePTB方法的架构^[55]; (b) DeePTB-E3方法的严格局域化等变 (SLEM) 架构^[56]

Fig. 5. Architecture of the DeePTB and DeePTB-E3 method: (a) General architecture of DeePTB^[55]; (b) the strictly localized equivariant message-passing architecture of DeePTB-E3^[56].

一性原理精度的电子哈密顿量预测, 同时保证了计算效率. 由于 DeePTB 采用正交基组 TB 形式, 因此可以接入大规模 TB 算法 (tight-binding propagation method, TBPM^[69]). 在测试中, DeePTB 在较小系统 (如 $2 \times 2 \times 2$ 超胞) 上通过与第一性原理计算对比, 其本征值预测的 MAE 普遍低于 50 meV (数值因材料而异, 多数在 20—50 meV 之间). 同时, 外推至百万原子级别 (如 10^6 原子的 GaP 超胞) 的电子结构计算, 与实验结果对比较好, 从而实现器件尺度的量子力学精度模拟, 且计算效率较传统第一性原理方法提高 3—5 个数量级.

2025 年, Zhou 等^[55] 推出 DeePTB-E3 (图 5(b)), 一种基于严格局域等变网络 (strictly localized equivariant message-passing, SLEM) 预测 Kohn-Sham 哈密顿量、密度矩阵、重叠矩阵等的方法. SLEM 通过采用 SO(2) 加速张量积运算方案并设计严格的局部消息传递模型, 有效解决了在原子轨道基组下表示等变量子算符时面临的高计算复杂度与并行化困难的问题. 这种设计极大地增强了模型的可传递性, 并支持在等变算符预测任务中对大尺寸系统进行并行推理. 对于性质计算所需的轨道重叠矩阵, SLEM 利用双中心积分与不变参数化 (如 Slater-Koster 参数) 的物理特性, 以极低的附加成本 (仅约同规模 E3 网络参数数量的 3%) 实现了高精度拟合, 其误差接近单精度浮点数极限. 而对于分子等非周期体系, 该团队还提供了局部等变消息传递模型, 该模型可以更准确地描述非周期系统中电荷的非局域性, 并提供更好的准确性. 该模型在哈密顿量预测方面达到 sub-meV 量级的精度,

电子密度和重叠矩阵的预测误差更是在 ($\sim 10^{-5}$), 接近了单精度浮点数的机器精度.

3.4 DeepH, HamGNN 与 DeePTB 模型的对比

在回顾了 DeepH 系列、HamGNN 系列与 DeePTB 系列三大主流 ML 电子结构预测方法的发展与特色后, 本文对它们的核心特性进行系统梳理与对比, 如表 1 所示. 这些模型虽然在架构设计、对称性处理、精度控制和应用范围上各有侧重, 但共同推动了 ML 在电子结构计算中的应用边界.

从理论上讲, 三大类方法均高度重视物理对称性的嵌入: DeepH 系列通过局部坐标消息传递和 E(3) 等变网络显式编码旋转、平移及时间反演对称性; HamGNN 采用严格的 E(3) 等变张量分解框架, 支持 SOC 和带电缺陷建模; DeePTB 则依托严格局域等变消息传递和 Slater-Koster 参数化, 在保持高精度的同时显著提升计算效率. 这些对称性保持机制不仅是实现高精度预测的关键, 也为模型在复杂磁性、拓扑和非平衡系统中的推广奠定了基础.

在预测精度方面, 各模型在典型体系 (如石墨烯、二硫化钼、硅等) 中均可实现 meV 甚至 sub-meV 级别的哈密顿量预测 MAE, 部分模型如 DeepH-E3, DeePTB-E3 等在特定测试中 MAE 小于 0.5 meV, 已达到甚至超越传统 DFT 计算在某些应用场景下的精度需求. 此外, 相较于 DFT 计算, 效率提升显著, 普遍达到 3—5 个数量级加速, 尤其在万原子级以上大体系模拟中表现突出.

表 1 三大主流 ML 方法的特征比较
Table 1. Characteristics across of capillary of different kind of machine-learning models.

模型	哈密顿精度(MAE)	计算效率	计算极限	优势体系	接口软件	资源链接
DeepH	2.1 meV (石墨烯); 1.3 meV (MoS ₂)	对比DFT达 10 ³ 倍加速	11164 原子 (魔角石墨烯)	常规大尺寸材料、 无/弱SOC体系	OpenMX; Abacus; FHI-aims; SIESTA	代码: https://github.com/mzjb/DeepH-pack 数据: https://doi.org/10.5281/zenodo.6555484
xDeepH	0.36 meV (CrI ₃) 0.56 meV (NiBr ₂)	对比DFT达 10 ⁴ 倍加速	4336 原子 (CrI ₃ 斯格明子)	磁性、拓扑材料 体系	OpenMX; Abacus; FHI-aims; SIESTA	代码: https://github.com/mzjb/xDeepH 数据: https://doi.org/10.5281/zenodo.7561013
DeepH-E3	0.40 meV (石墨烯) 0.37 meV (MoS ₂)	GPU分钟 级推理	11164 原子 (魔角石墨烯)	常规大尺寸材料、 强SOC体系	OpenMX; Abacus; FHI-aims; SIESTA	代码: https://github.com/Xiaoxun-Gong/DeepH-E3 数据: https://doi.org/10.5281/zenodo.7553640
HamGNN	1.49 meV(QM9) 0.89 meV (MoS ₂)	对比DFT 达3500倍加速		多元的复杂体系、 缺陷体系	OpenMX; Abacus; SIESTA; HONPAS	代码: https://github.com/QuantumLab-ZY/HamGNN 数据: https://zenodo.org/records/11171478
HamGNN-Q	1.013 meV (GaAs)	极化子 秒级计算	13824原子 (As ₆₊ 体系)	带电缺陷体系	OpenMX; Abacus; SIESTA; HONPAS	代码: https://github.com/QuantumLab-Z7/HamGNN 数据: https://doi.org/10.5281/zenodo.8147631
DeepTB	40 meV(Si) 26 meV (10 ⁶ 原子 GaP)	对比DFT达 10 ⁵ 倍加速	10 ⁶ 原子 (GaP)	超大型体系(10 ⁶)	Abacus	代码: https://github.com/deeptmodeling/DeePTB 数据: https://www.aissquare.com/datasets/detail?datasetName=DeePTBDataSet&id=255&pageType=datasets
DeePTB-E3	0.34 meV (MoS ₂) 0.21 meV (GaN)	张量计算快 100倍(相比 DeepH-E3)	10 ³ 原子 (HfO ₂)	含重元素体系	Abacus	代码: https://github.com/deeptmodeling/DeePTB 数据: https://www.aissquare.com/datasets/detail?pageType=datasets&name=Quantum_Operator_Dataset&id=286

注: 本表所列模型的训练与测试数据集均已公开, 主要存储于Zenodo知识库和AIS Square中。数据集多采用HDF5、npz等适用于科学计算的格式, 便于下载、验证与二次开发。表格仅针对已开源的模型, 因此未包含DeepH-2及DeepH-zero。

在数据需求与适用性方面, 不同模型呈现出显著差异。目前已公开的 DeepH 系列通常依赖数百至数千个第一性原理计算样本作为训练数据, 在周期性晶体或磁性材料体系中可实现毫电子伏量级的高精度预测。例如, 在石墨烯研究中, 基于 270 个 6×6 超胞构型作为训练集, DeepH 与 DeepH-E3 分别实现了哈密顿矩阵元素平均绝对误差 (MAE) 为 2.1 meV 与 0.4 meV; 在 CrI₃ 体系中, xDeepH 使用 1000 个超胞结构 (每结构含 32 个原子及 10 种磁配置), MAE 达 0.36 meV。然而, 该系列模型的性能在一定程度上受局部坐标选取或自旋约束 DFT 计算成本的限制。相比之下, HamGNN 系列模型依赖涵盖分子、固体及缺陷等多样化结构的大规模数据集, 以保障其优异的跨体系可转移性, 适用于包括带电缺陷在内的复杂场景。例如, 在 QM9 分子数据集上, HamGNN 以 10000 个分子作为训练集, MAE 约为 1.49 meV; 在碳同素异形体数据集中, 使用 426 种结构训练, MAE 约为 1.55 meV; HamGNN-Q 在约 4600 个 GaAs 结构上训练后, MAE 达 1.013 meV。然而, 该模型在实现高精度的同时, 也带来较高的模型复杂度与训练成本。DeepTB 基于紧束缚框架构建, 其训练数据通常来自分子动力学轨迹采样, 需覆盖结构扰动与应变效应。在 IV 族与 III-V 族材料中, 仅使用 100 个分子动力学瞬态结构训练, 模型在 500 个测试结构上实现 20—50 meV 的 MAE。DeepTB 适用于有限温度下的电子结构模拟与大规模体系 (如 10⁶ 原子 GaP), 计算效率较第一性原理方法提升数个量级, 但其精度受限于紧束缚模型的近似性。DeepTB-E3 模型通过严格的局域性设计实现了优异的数据利用效率, 在仅使用约 100 个 MoS₂ 结构作为训练数据时, 仍达到 0.37 meV 的 MAE, 并适用于含重元素的体系。然而, 其对截断半径较为敏感, 且在涉及长程相互作用的分子体系中可能存在局限性。

应用上, DeepH 和 HamGNN 已成功应用于磁性材料、Moiré超晶格、缺陷体系, 并且可以处理电声耦合等复杂问题; DeePTB 则侧重于面向产业应用的大尺度光电材料模拟, 在百万原子体系的电子结构与光学性质预测中显示出强大潜力。各模型均提供了与主流第一性原理软件 (如 OpenMX, Abacus, SIESTA 等) 的接口, 支持高效数据生成

与模型推理. 模型所依赖的训练与测试数据集公开可用 (主要存储于 Zenodo 等知识库, 见表 1), 这为方法的复现、比较与进一步发展奠定了坚实的数据基础, 极大地促进了该领域的开放科学与合作研究.

3.5 国内外 ML 赋能电子结构计算: 前沿算法与效率革命

除三大核心团队外, 国内外各个研究团队在 ML 加速电子结构计算领域形成了多极化创新网络, 各研究课题组依托学科优势发展出特色技术路线.

2022 年, Zhang 等^[70]系统评估了多种 ML 算法与结构描述符的组合对典型钙钛矿 MAPbI₃ 非绝热耦合的预测性能, 发现轻量梯度提升机 (light gradient boosting machine, LightGBM) 算法结合正弦矩阵描述符效果最优. 次年, Wang 等^[71]利用双向长短期记忆网络 (bidirectional long-term memory network, Bi-LSTM) 成功预测了金属卤化物钙钛矿体系的非绝热耦合; 与此同时, Cignoni 等^[31]在高斯过程回归框架中, 通过线性核与非线性 Matern 核分别处理静电势和几何变化, 精确预测了光捕获复合物的激子哈密顿量. 2024—2025 年间, 神经网络方法取得重要突破. Fu 等^[72,73]提出了基于 Transformer 架构的神经网络量子态方法 (QiankunNet-Solid), 利用多层感知机^[14] (multilayer perceptron, MLP) 构建相位子网络, 学习波函数相位结构, 并通过引入周期性边界条件, 在固体体系中实现了高精度的基态能量计算和能带结构预测, 其性能超越传统量化中的耦合簇方法并接近全组态相互作用^[74]方法的精度. 同年, Cho 等^[75]提出的 SemiH 框架首次将半监督学习^[76]引入 DFT 哈密顿量, 进行神经网络训练, 通过伪哈密顿量构造和渐进式损失权重调度策略显著提升数据效率, 在减少 40% 标记数据需求 (相比 DeepH-E3) 的同时, 有效降低了哈密顿量、能带结构以及超胞和高温结构的预测误差, 增强了模型泛化能力, 并兼容 MPNN 架构及多材料联合训练. 2025 年, Cao 等^[77]进一步开发了基于 ML 的准非绝热哈密顿网络, 命名为 DHNet. 该模型利用基于 Wannier 基的旋转不变描述符捕获局域与非局域环境信息, 仅需 10 个结构的 DFT 训练集即可高效构建大规模系统哈密顿矩阵, 计算效率较 DFT 提升约 5 个

量级. 结合 DeePMD^[78,79]力场, 成功实现了包含 3675 个原子的单层 MoS₂ 体系的非绝热动力学模拟, 所得电子迁移率 ($110 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 与实验值范围 ($3\text{—}200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 吻合良好.

3.6 ML 电子结构计算的技术范式演进

在梳理了各类代表性模型的发展脉络后, 我们可以从一个更宏观的视角审视其内在的技术范式演进. ML 在电子结构计算中的应用, 并非单一技术的线性发展, 而是研究范式经历了从“黑箱”性质预测, 到可迁移的哈密顿量学习, 再到严格等变架构设计的深刻变革. 这一演进过程, 其核心驱动力是从追求单一性质的预测精度, 转向追求对整个电子结构物理量的普适、可迁移且严格保持对称的表示能力.

早期研究属于第一范式: 黑箱性质预测. 该范式旨在绕过复杂的量子力学方程, 建立从原子结构到特定物理性质 (如总能量、能带带隙) 的端到端映射. 虽能实现特定任务的高效预测, 但存在固有局限: 模型可移植性差, 其“黑箱”特性导致预测结果缺乏电子结构的内在信息, 且严重依赖训练数据分布, 泛化能力有限. 以核岭回归和早期图神经网络 (如 SchNOrb^[28]) 为代表的工作实现了从 0 到 1 的突破, 但未能释放 ML 的全部潜力. 为克服上述局限, 研究逐渐转向第二范式: 可迁移的哈密顿量学习, 不直接预测性质, 而是学习其物理根源——DFT 哈密顿量. 一旦获得准确的哈密顿量, 即可通过标准对角化计算多种电子性质. 该范式实现了“本质降维”, 并使得学习到的模型成为一个可移植的“数字孪生”, 替代昂贵的第一性原理计算. 面对哈密顿量在坐标旋转下的等变性挑战, 以 DeepH^[44], HamGNN^[50]和 DeePTB^[54]为代表的方法通过引入局部坐标系、E(3) 等变神经网络等策略成功学习了哈密顿量, 并展现出卓越的可迁移性. 当前的前沿技术已进入第三范式: 物理规律引导的无监督学习, 这被视为一次从“数据驱动”到“原理驱动”的范式飞跃. 其核心思想是减少甚至摆脱对 DFT 标注数据的依赖, 转而通过让模型直接满足物理规律的硬约束来进行训练. 例如, 通过将神经网络嵌入变分法框架, 使其输出的电子密度或哈密顿量必须满足能量最小化原理 (如 DeepH-zero^[49]); 或利用物理系统的对称性、守恒定律等构建自监督信号. 在此范式下, 物理规律本身成为最主要的监督信

号, 模型不再仅仅是拟合数据, 而是在学习并内化量子力学的基本方程. 这使得模型具备从第一性原理直接“思考”并发现新材料的能力, 为实现真正的科学发现奠定了基础.

从第一到第三范式的演进, 标志着该领域从“替代计算”到“重构模型”再到“内化规律”的深化路径. 未来的发展方向将更加侧重于物理原理与 ML 的深度融合, 探索出一条不依赖于大规模标注数据的、真正自主的电子结构智能计算新路径.

4 应用

ML 方法在电子结构计算领域的突破性进展, 正深刻重塑材料模拟的研究范式, 将计算规模推进至万原子级, 并保持 sub-meV 量级精度, 极大降低了电子结构计算的时间花费. 使得一系列传统方法“不可计算”或“难以系统计算”的问题变得可行. 本节将探讨 ML 加速电子结构预测模型如何在四大前沿方向引发研究范式的根本性变革.

4.1 分子光谱预测: E(3)-等变消息传递神经网络

分子光谱学是一种用于分析分子电子或振动特性的技术, 广泛应用于物理、化学、生物学等多个科学领域. 这项技术通过捕捉分子的特定“指纹”来帮助科学家识别和研究物质. 量子化学模拟是实现这种预测的主要方法, 但其需要对大量分子逐个进行复杂的电子结构计算, 极大地限制了其在高通量筛选或实时分析中的应用. Zou 等^[80]开发的 DetaNet 模型代表了这一领域研究范式的根本转变. 通过在原子间传递更高阶的张量信息, 利用结构特征快速而准确地预测各种分子属性, 基于这些功能, DetaNet 还具备预测红外吸收、拉曼散射、紫外-可见吸收等功能模块. 该模型使用包含 130000 种有机分子的 QM9 数据集进行训练和验证. DetaNet 对分子性质的预测达到了接近 DFT 的极高精度, 例如图 6(a) 中 5 种代表性分子 (环己酮、2-甲基吡嗪、庚-3, 5-二炔-2-酮、苯胺和 5-甲氧基-1, 3-恶唑-2-羧酸, 其预测 ^{13}C 和 ^1H NMR 化学位移的决定系数 (R^2) 高达 0.9997 (图 6(c), (d)), 紫外-可见光谱的 R^2 为 92.04% (图 6(b)). 重要的是, 与传统使用 DFT 的量子化学方法相比, 该方法在光谱计算的效率上提高了 3—5 个数量级. 此外,

DetaNet 的结果还表明其具有良好的可迁移性, 能够应对不同大小的分子以及不同环境条件 (如电场、溶剂和表面吸附) 的影响, 这进一步扩展了 DetaNet 在各种光谱实时应用的可能性. 更重要的是, 这种能力使得“计算光谱学”从一种用于深入分析特定分子的工具, 转变为一种可以用于快速扫描大型分子数据库、甚至辅助实时实验检测的通用技术. 此外, DetaNet 展现出对分子大小和外部环境 (如电场、溶剂) 的良好迁移性, 打破了传统计算中“一个结构一次计算”的孤立模式, 为在复杂条件下进行光谱预测开辟了新道路.

4.2 缺陷工程: 精准预测缺陷性质

位错作为材料塑性变形的核心载体, 其核心结构 (core structure) 和 Peierls 势垒的精确描述是预测金属材料力学响应的关键. 位错模拟的位错核心区 ($<10 \text{ \AA}$) 的电子结构畸变需 DFT 精度描述, 但是 Peierls 势垒的求解需超胞包含数千原子, 远超常规 DFT 计算上限. 通过 ML 加速电子结构方法和 ML 势函数结合有望解决这个问题. Zhong 等^[50]发展的 ML 加速电子结构方法 HamGNN 模型在含 4284 原子的硅刃位错超胞研究中 (图 7(a)), 在 30 种完美硅同素异形体训练的模型成功捕捉到了位错导致的带隙变小与价带顶局域态. 该模型的预测精度在一个 192 原子的刃位错超胞上经 DFT 验证, 其哈密顿量预测 MAE 仅为 1.03 meV, 实现对位错核心结构与能量的高精度预测. 这一研究的变革性意义在于: 无需对该巨大超胞进行昂贵的 DFT 计算, 仅通过在小型完美晶体上训练的模型, 即可直接解析位错核心的电子结构畸变. 这为后续实现 HamGNN 预测的位错电子结构与 ML 势函数 (deep potentials, DP) 预测的力学响应 (如 Peierls 势垒) 耦合, 构建材料塑性变形的全流程 ML 框架铺平了道路.

缺陷工程是调控半导体材料性能的核心手段, 其关键在于精确计算带电缺陷的形成能 ($\Delta E_f(q)$) 和跃迁能级 ($\epsilon(q/q')$), q 是缺陷所带的净电荷数. 传统 DFT 计算面临两大瓶颈; 首先, 大尺度超胞需求, 为消除缺陷间的周期性相互作用, 需构建包含数千原子的超胞, DFT 计算代价高昂; 其次, 长程库仑修正, 带电缺陷的静电场需引入诸如 FNV^[81] (Freyssoldt-Neugebauer-Van de Walle) 或局域电荷补偿^[82] 等修正方案, 进一步增加复杂度. 这些瓶

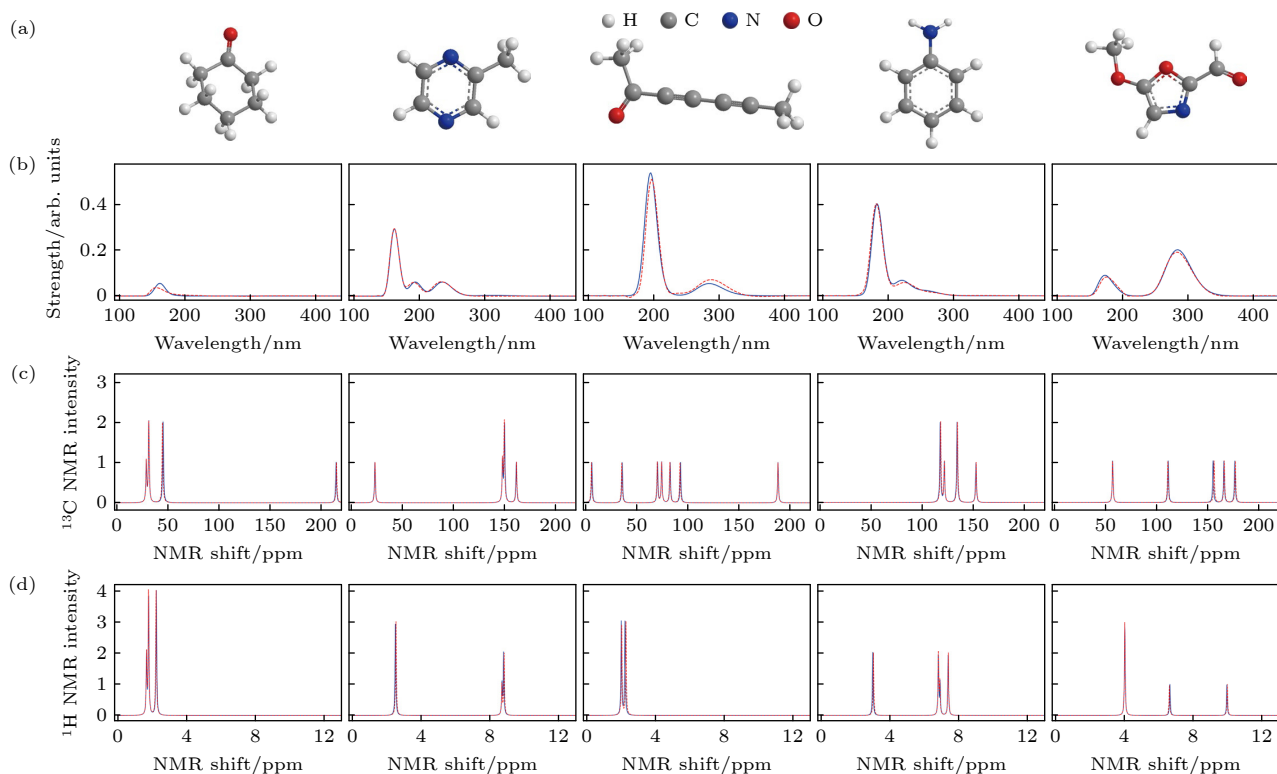


图6 ML加速电子结构计算在预测分子光谱中的应用实例^[80] (a) 从左到右依次为环己酮、2-甲基吡嗪、庚-3, 5-二炔-2-酮、苯胺和5-甲氧基-1, 3-噁唑-2-甲醛的分子结构示意图; (b) 对比DetaNet预测的紫外-可见光谱(红色)与图(a)所示分子的参考数据(蓝色)DetaNet预测的吸收强度误差随波长的变化; (c) 对比了DetaNet预测的¹³C NMR谱与图(a)所示分子的参考数据; (d) 对比了DetaNet预测的¹H NMR谱与图(a)所示分子的参考数据

Fig. 6. Application examples of machine learning accelerating electronic structure computation in predicting molecular spectroscopy, reprinted from^[80]: (a) Left to right, schematic structures of cyclohexanone, 2-methylpyrazine, hepta3, 5-diyn-2-one, aniline and 5-methoxy-1, 3-oxazole-2-carbaldehyde; (b) comparison of the DetaNet-predicted (red) UV-Vis spectra with reference data (blue) for the molecules shown in panel (a); (c) comparison of the DetaNet-predicted ¹³C NMR spectra with reference data for the molecules shown in panel (a); (d) comparison of the DetaNet-predicted ¹H NMR spectra with reference data for the molecules shown in panel (a).

颈使得系统性研究大尺度缺陷簇或精确计算带电缺陷的形成能变得异常困难. 近年来 ML 方法, 为解决这一困境提供了全新的范式. 通过构建跨尺度、等变性的电子结构模型, 有望显著加速缺陷性质的预测. 在缺陷工程中, ML 加速电子结构方法 (HamGNN-Q^[53]) 可无缝衔接以下关键步骤: 首先, 结合 ML 势函数 (如 MACE^[83], GAP^[84]) 优化缺陷构型; 其次, 利用等变 GNN 直接输出大尺度缺陷体系的哈密顿矩阵; 最后, 将预测的哈密顿矩阵与 Poisson 方程^[85] 求解器耦合, 实现 FNV 修正的自动化, 精确计算 $\Delta E_f(q)$ 和 $\epsilon(q/q')$. 例如, HamGNN-Q 成功预测了 13824 个原子的砷化镓带电缺陷体系的哈密顿矩阵和电荷密度 (图 7(b)), 不仅精确预测了其能带结构, 更在如此大的尺度下首次模拟出直径约 40 Å 的极化子波函数分布. 这标志着研究范式从“只能基于小超胞近似和复杂修正来间接推断”,

跨越到了“能够利用 ML 模型, 快速获得大体系具有量子力学精度的电子结构信息 (如哈密顿量), 并据此进行直接物理分析”的新阶段, 为在真实尺度下理解缺陷的物理效应提供了前所未有的工具.

ML 通过物理驱动的等变架构与高效跨尺度建模, 将缺陷工程从受限于计算尺度的近似处理, 推进到了能够对真实复杂缺陷体系进行直接、精准量子模拟的新范式, 极大地推动了高性能半导体材料的理性设计.

4.3 拓扑量子材料响应: 自旋-轨道耦合效应精准建模

拓扑量子材料的新奇物性 (如拓扑绝缘体边界态、Moiré超晶格平带关联效应) 源于电子关联、SOC 与能带拓扑的协同作用. 传统 DFT 在精确处理 SOC 效应 (尤其在大体系) 和严格遵守拓扑态

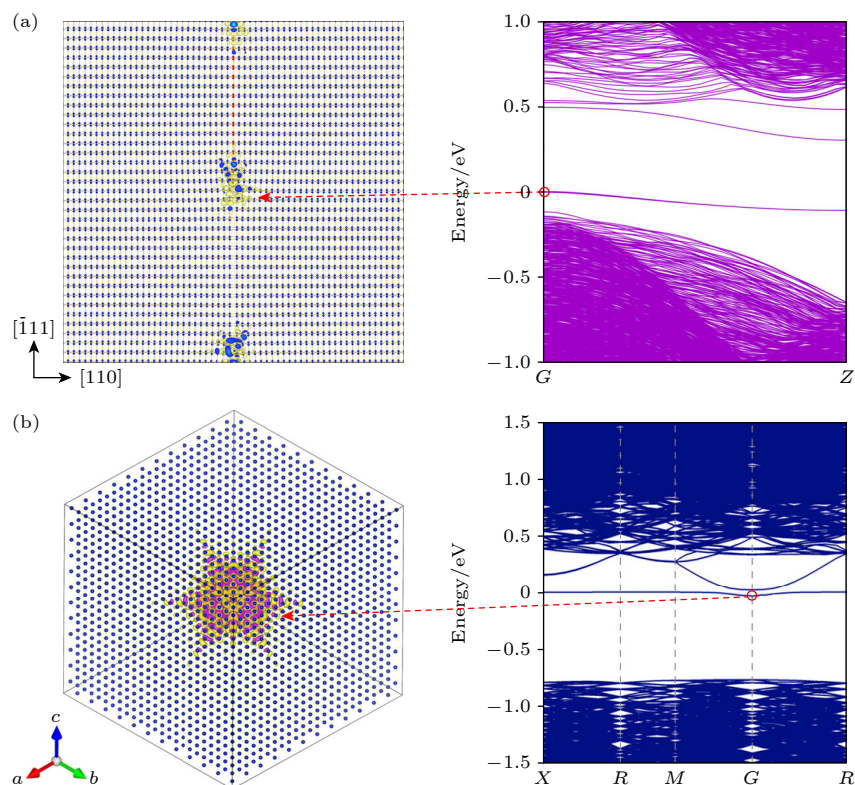


图 7 ML 加速电子结构方法预测缺陷体系的示例 (a) HamGNN 模型预测的硅位错的能带结构和电荷密度^[50]; (b) HamGNN-Q 模型预测砷化镓带电缺陷结构的能带结构和电荷密度^[53]

Fig. 7. Examples of defect system predictions using machine learning-accelerated electronic structure methods: (a) Band structure and charge density of a silicon dislocation predicted by using the HamGNN model^[50]; (b) band structure and charge density of a charged defect structure in gallium arsenide (GaAs) by using the HamGNN-Q model^[53].

表征所需的对称性 (SU(2) 旋转不变性、时间反演对称性) 方面面临挑战. 这使得系统性地探索大尺度 Moiré 体系或通过参数扫描研究拓扑相变成为计算上的一个巨大挑战. ML 加速电子结构方法通过内禀保持物理对称性 (如 DeepH-E3 (3.1 节) 和 HamGNN (3.2 节)), 成为研究这类体系的理想工具, 使得“精确对称性”不再是计算的负担, 而是模型自带的属性.

针对这些挑战, DeepH-E3^[46] 框架基于小体系训练模型, 成功预测了包含上万原子的魔角石墨烯 ($\theta = 1.08^\circ$) 的电子结构, 精确复现了其标志性的平带特征 (图 8(a)), 计算耗时仅为分钟级. 在扭转双层 Bi_2Te_3 体系中, 通过调节 SOC 强度参数 λ , DeepH-E3 成功预测了拓扑非平凡相 ($\mathbb{Z}_2 = 1$) 并捕捉到狄拉克锥的形成过程 (如图 8(c) 所示). 这种“参数扫描式”的拓扑量子相变研究, 在传统框架下由于每个点的计算成本都极高而难以实现, 如今在 ML 范式下变得轻而易举. 此外, HamGNN^[50] 方法应用于 Bi_2Se_3 薄膜, 预测了导带底附近未占

据态的自旋-动量锁定特征 (图 8(b)), 也证明了 ML 模型能够在内禀层面捕获拓扑表面态的鲁棒性. 这些方法使得在包含强 SOC 和复杂磁序 (如 Moiré 结构) 的大尺寸体系中, 高效、高精度地解析拓扑电子态和自旋纹理成为可能, 为设计和理解拓扑量子器件提供了关键理论支撑. 当前研究正进一步拓展至利用 ML 预测结果进行高通量魔角搜寻 (加速新材料发现) 以及融合 DMFT 处理强关联物理 (如 Mott 相变^[86]).

4.4 材料光电与输运性质预测: ML 加速哈密顿量偏导矩阵元计算

在光电材料应用中, 理解有限温度下的光电行为 (如带隙温度依赖性、应变诱导光吸收调制) 和电输运/超导性质, 是器件设计的物理基础. 但这些性质的计算, 特别是光导率、介电函数等光学响应依赖于电子能带间的跃迁矩阵元 (本质是电子哈密顿量对电磁场或其等效动量算符的偏导数矩阵元 $\partial H / \partial A$), 而载流子迁移率、超导相变等则依赖

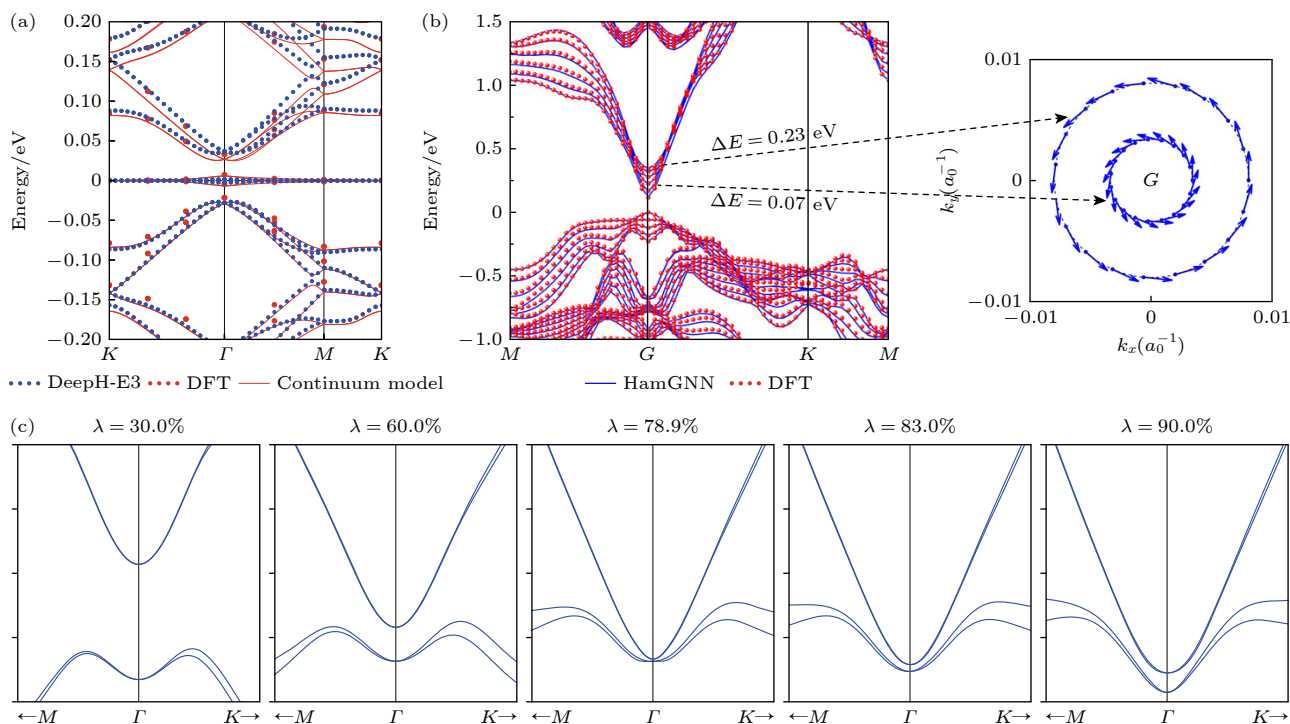


图 8 ML 加速电子结构计算应用于量子材料领域内的实例 (a) 采用 DeepH-E3 模型预测转角为 1.08° , 11164 个原子数的双层转角石墨烯结构的能带结构与 DFT 和连续介质模型计算的能带结构的对比图 [46]; (b) HamGNN 模型预测的 Bi₂Se₃ 薄膜的能带结构与 DFT 计算的能带结构的对比图, 以及导带底附近未占据态的自旋-动量锁定特征 [50]; (c) DeepH-E3 模型预测在 SOC 强度变化导致的带隙闭合后重新打开, 拓扑量子相变从 $\mathbb{Z}_2 = 0$ 到 $\mathbb{Z}_2 = 1$ [46]

Fig. 8. Several examples of machine-learning-accelerated electronic-structure calculations applied to quantum materials: (a) Comparison of the band structure predicted by using the DeepH-E3 model with the DFT-computed band structure for a twisted bilayer graphene supercell containing 11164 atoms at a twist angle of 1.08° [46]; (b) band structure of Bi₂Se₃ thin film with the HamGNN model compared to DFT results, together with the spin-momentum locking of the unoccupied states near the conduction-band minimum [50]; (c) DeepH-E3 of a topological quantum phase transition driven by varying SOC strength: after gap closure, the gap reopens, changing the $\mathbb{Z}_2$ invariant from 0 to 1 [46].

于 EPC 矩阵元 (本质是电子哈密顿量对原子位移的偏导数矩阵元 $\partial H / \partial u$)。这些都面临传统第一性原理方法 (如 DFT/DFPT) 计算复杂度高的瓶颈, 难以处理 10^3 原子级的体系。ML 方法的范式变革作用在于其充当了一座高效的桥梁, 将基础电子结构的预测能力直接延伸到这些高阶物性的计算上, 打破了后者的计算瓶颈。

Gu 等 [54] 的 DeePTB 框架通过深度学习的紧束缚方法高效预测电子结构, 并结合 DeePMD [78] 分子动力学和 TBPM [69] 传播方法, 首次实现了对大尺度体系的模拟, (如百万原子级 GaP) 材料电子结构及光电性质 (光导率、介电函数、吸收谱), 成功复现了实验观测的特征吸收峰 (图 9(a))。这标志着研究范式从“对小模型体系计算性质”到“直接模拟真实器件尺度的光学响应”的跨越。Zhong 等 [52] 的 HamEPC 框架则更具革命性地展示了 ML 如何变革动力学过程的研究, 其利用 HamGNN [50] 预测

哈密顿量, 进而高效计算 EPC 矩阵元, 实现了对 SiC 材料 EPC 的高精度预测 (图 9(b)), 并高效计算了 GaAs 的载流子迁移率 (图 9(c)) 和 Kagome 超导体 CsV₃Sb₅ 的声子谱图 (图 9(d)), 展示了 CDW 相中对 EPC 贡献大的声子模式, 推理速度较 DFPT 提升万倍以上。这两项突破性工作共同表明: ML 方法通过高效精确预测材料的基础电子哈密顿量及其在特定微扰 (光场或原子位移) 下的偏导数矩阵元, 克服了计算瓶颈, 使得在接近真实尺度上高精度模拟材料复杂的光电响应与电输运/超导性质成为可能, 为先进光电器件和量子材料设计提供了强大的计算工具。

5 总结与展望

ML 加速电子结构计算方法经过近十年发展, 已实现从量子化学小分子到百万原子级固体材料

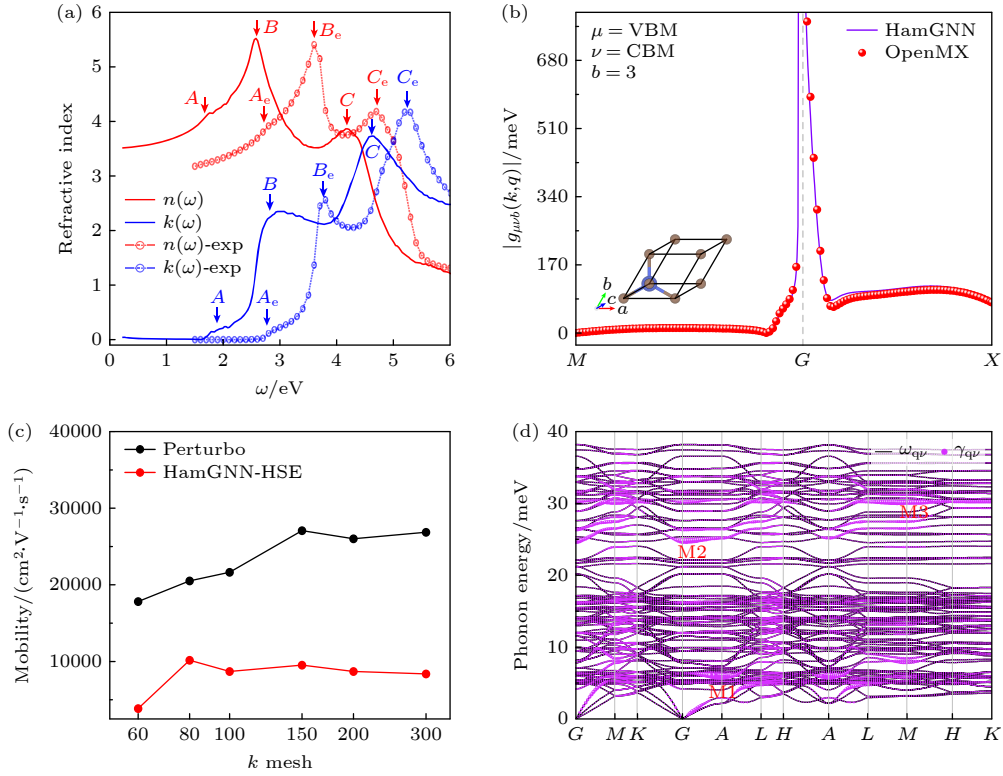


图9 ML加速电子结果计算在光电与输运性质领域内的应用实例 (a) DeePTB模型预测超百万个原子的GaP体系的复折射率结果与Aspnes等^[87]的实验结果的对比^[54]; (b) HamEPC框架预测的碳化硅(SiC)EPC与DFT(OpenMX)计算结果的对比^[52]; (c) HamEPC框架在杂化泛函HSE级别下预测的GaAs迁移率在PBE级别下(Perturbo软件)的计算结果对比^[52]; (d) HamEPC框架预测CsV₃Sb₅CDW超晶格的声子谱并标定了每个声子模式对应的电子-声子耦合强度($\gamma_{q\nu}$)^[52]

Fig. 9. Several examples of machine-learning-accelerated electronic-structure calculations applied to optoelectronic and transport properties: (a) Complex refractive index of a GaP system with over one million atoms using the DeePTB model, compared with the experimental data of Aspnes et al.^[87]. Reproduced from Ref. [54]; (b) EPC matrix of SiC computed by Xiang Hongjun et al. with the HamEPC framework, benchmarked against DFT (OpenMX) results^[52]; (c) GaAs mobility predicted at the HSE level by using HamEPC, compared with Perturbo calculations at the PBE level^[52]; (d) complete phonon spectrum of the CsV₃Sb₅ CDW supercell and mode and moment-resolved electron-phonon coupling strengths ($\gamma_{q\nu}$) quantitatively characterized via the HamEPC framework^[52].

的扩展. 通过引入对称性保持的深度学习架构(如DeepH的局域坐标编码、HamGNN的等变张量分解、DeePTB-E3的严格局域消息传递), 该方法可达到sub-meV精度的哈密顿量预测, 计算效率较DFT提升3—4个量级. 该进展推动了跨尺度模拟的实现, 逐渐应用于缺陷形成能预测、拓扑材料电子结构解析及大尺寸体系光电性质模拟等领域. 随着无监督框架与预训练模型的发展, 此类方法正逐步从专用工具向具备通用性与零样本能力的普适性计算范式演进.

尽管现有研究已经在很多方面取得了突破, 但仍然面临若干技术上的挑战: 1) 各类ML加速的电子结构计算方法虽展现出卓越的数值预测精度, 但其方法论上的固有局限, 即“黑盒”效应^[88,89], 导致其难以揭示驱动预测结果的物理机理; 2) 现有方法的参数规模随原子种类呈超线性增长, 万原子级

体系仍依赖周期性片段拼接等近似的处理方法^[44,55], 而且大尺度非绝热动力学模拟对计算的要求非常高, 仍需要发展兼顾精度和效率的新方法; 3) 可转移性与泛化能力有限, 一个在特定元素集合(如C, H, N, O)上训练的模型, 通常难以推广到训练时未覆盖的元素(如过渡金属、稀土元素), 元素的电子结构(如价态、轨道类型)差异巨大, 实现一个“通用”的ML电子结构模型成本高昂^[47,51]; 4) 尽管ML方法在预测时间上相较于传统DFT计算已有显著提升, 但目前主流的ML电子结构方法通常是在原子轨道基组下对DFT哈密顿量进行学习. 然而, 现有主流材料数据库中存储的数据大多基于平面波基组的DFT计算结果, 导致无法直接利用这些现有数据作为训练集. 因此, 在构建训练集时, 必须重新进行基于原子轨道基组的DFT计算, 这一过程不仅增加了额外的计算负担, 也造成了计算

资源和时间的浪费.

未来的技术研究可以围绕以下 5 个方面协同展开: 其一, 引入更严格的物理约束以确保预测结果的合理性, 将物理机制直接嵌入 ML 模型以增强可解释性的趋势, 在保持精度的同时建立与物理世界的联系^[90]; 其二, 在时间反演等复杂对称性的精确保持和自旋-轨道耦合等物理量的描述方面, 仍需发展更具普适性的等变网络架构^[91]; 其三, 通过构建元素无关的物理描述符^[92]并结合预训练-微调框架^[93], 提升 ML 模型对未见元素的泛化能力; 其四, 解决上述计算资源浪费的问题, 一种可行的方案是通过数学变换将平面波基组下的 DFT 哈密顿量投影至原子轨道基组表示, 从而实现对现有大规模平面波数据库的有效利用^[94]或者使用类似机器学习势函数中所用到的主动学习方法让 ML 模型智能地选择那些能最大程度提升自身性能的新数据点进行计算, 避免对信息量不大的冗余结构进行昂贵的 DFT 计算^[95].

随着 ML 电子结构计算方法的日益成熟, 其价值将从“高效替代传统计算”逐步走向“驱动新物理与新材料的发现”. 我们预见其将在以下几个应用领域产生深远影响: 其一, 新型量子材料设计, 通过高通量筛选具有特定拓扑性质、强关联效应或奇异超导相的候选材料, 特别是在复杂的异质结和 Moiré超晶格体系中^[46]; 其二, 高效能源与催化材料开发, 精准计算催化反应路径、锂电材料的离子迁移势垒、光电转换材料的激发态性质等传统 DFT 难以企及的复杂过程, 为理性设计高性能能源材料奠定理论基石^[54]; 其三, 半导体工业中的原子级精准模拟, 实现对超大规模缺陷、掺杂和界面结构的电子结构与输运性质模拟, 为下一代芯片器件的设计提供原子级见解^[50,53].

综上所述, ML 加速电子结构的研究正处于快速发展阶段. 随着物理规律引导的深度学习方法持续革新, 以及高质量数据资源的不断积累, 未来的 ML 模型有望实现更高精度、更强可解释性与更优泛化性能. 从而推动材料研究从“试错式实验”向“AI 驱动设计”转型, 为材料研究探索提供全新解决方案, 最终重塑材料科学的研发范式. 展望未来, ML 加速电子结构计算领域的突破, 正引领材料科学研究范式的深刻变革. 借鉴“第五范式”(AI for science) 的核心理念^[96,97], 未来 ML 加速电子结构计算方法的发展将呈现从“工具辅助”到“范式驱

动”的跃迁, 其将从一个计算加速器, 演进为驱动“材料智能设计”全流程的核心引擎, 从而形成一个闭环研究范式: 由生成式模型提出候选材料^[98], 通过高性能 ML 电子结构模型进行高通量精准筛选, 再驱动自动化计算与机器人实验进行验证, 最终利用实验数据反馈持续优化整个 ML 模型. 在此范式中, ML 电子结构模型将成为连接理论设计、高效计算与实验验证的智能核心, 实现从“AI 辅助计算”到“AI 驱动发现”的范式革命.

感谢上海大学上海市科学与工程计算专业技术服务平台的支持.

参考文献

- [1] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [2] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [3] Medvedev M G, Bushmarinov I S, Sun J W, Perdew J P, Lyssenko K A 2017 *Science* **355** 49
- [4] Verma P, Truhlar D G 2020 *Trends. Chem.* **2** 302
- [5] Bloch F 1929 *Zeitschrift Phys.* **52** 555
- [6] Ihm J, Zunger A, Cohen M L 1979 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **12** 4409
- [7] Tokura S, Tsuneda T, Hirao K 2006 *J. Theor. Comput. Chem.* **05** 925
- [8] Hedin L 1965 *Phys. Rev.* **139** A796
- [9] Aryasetiawan F, Gunnarsson O 1998 *Reports Prog. Phys.* **61** 237
- [10] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, Oudovenko V S, Parcollet O and Marianetti C A 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 865
- [11] Paul A, Birol T 2019 *Annu. Rev. Mater. Res.* **49** 31
- [12] Hu C, Michaud-Rioux V, Kong X, Guo H 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 061003
- [13] Goedecker S 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1085
- [14] Rumelhart D E, Hinton G E, Williams R J 1986 *Nature* **323** 533
- [15] Raff L M, Malshe M, Hagan M, Doughan D I, Rockley M G, Komanduri R 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 084104
- [16] Lorenz S, Scheffler M, Gross A 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115431
- [17] Hu W, Ye S, Zhang Y J, Li T, Zhang G, Luo Y, Mukamel S, Jiang J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 6026
- [18] Kazan H, Ray D, Chan E T, Hughes T R, Morris Q 2010 *PLOS. Comput. Biol.* **6** 1000832
- [19] Soares T A, Nunes-Alves A, Mazzolari A, et al. 2022 *J. Chem. Inf. Model.* **62** S317
- [20] de Pablo J J, Jackson N E, Webb M A, Chen L Q, Moore J E, Morgan D, Jacobs R, Pollock T, Schlom D G, Toberer E S, Analytis J, Dabo I, DeLongchamp D M, Fiete G A, Grason G M, Hautier G, Mo Y, Rajan K, Reed E J, Rodriguez E, Stevanovic V, Suntivich J, Thornton K, Zhao J C 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 41
- [21] Simm G N, Vaucher A C, Reiher M 2019 *J. Phys. Chem. A* **123** 385
- [22] Hegde G, Bowen R C 2017 *Sci. Rep.* **7** 42669
- [23] Hastie T, Tibshirani R, Friedman J 2009 *The Elements of Statistical Learning: Data Mining, Inference, and Prediction*

- (2nd Ed.) (New York: Springer) p167
- [24] Bartók A P, Payne M C, Kondor R, Csányi G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 136403
 - [25] Scarselli F, Gori M, Tsoi A C, Hagenbuchner M, Monfardini G 2009 *IEEE Trans. Neural Netw.* **20** 61
 - [26] Schütt K T, Arbabzadah F, Chmiela S, Müller K R, Tkatchenko A 2017 *Nat. Commun.* **8** 13890
 - [27] Wu Z, Ramsundar B, Feinberg E N, Gomes J, Geniesse C, Pappu A S, Leswing K, Pande V 2018 *Chem Sci.* **9** 513
 - [28] Schütt K T, Gastegger M, Tkatchenko A, Müller K-R, Maurer R J 2019 *Nat. Commun.* **10** 502
 - [29] Gastegger J, Groß J, Günnemann S 2020 *Proceedings of the 15th International Conference on Learning Representations* Addis Ababa, 2020
 - [30] Ramakrishnan R, Dral P O, Rupp M, von Lilienfeld O A 2014 *Quantum Chemistry Structures and Properties of 134 kilo molecules Sci. Data* **1** 140022
 - [31] Bhat H S, Ranka K, Isborn C M 2020 *Int. J. Dyn. Control* **8** 1089
 - [32] Unke O T, Bogojeski M, Gastegger M, Geiger M, Smidt T, Müller K R 2021 *Proceedings of the 35th International Conference on Neural Information Processing Systems* Canada December 6–14 2021 p14434
 - [33] Westermayr J, Gastegger M, Marquetand P 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 3828
 - [34] Nigam J, Willatt M J, Ceriotti M 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 014115
 - [35] Cignoni E, Cupellini L, Mennucci B 2023 *J. Chem. Theor. Comput.* **19** 965
 - [36] Shao X, Paetow L, Tuckerman M E, Pavanello M 2023 *Nat. Commun.* **14** 6281
 - [37] Zhang H, Liu S, You J C, Liu C, Lu Z H, Wang T, Zheng N N, Shao B 2024 *Nat. Comput. Sci.* **4** 210
 - [38] Ying C, Cai T, Luo S, Zheng S, Ke G, He D, Shen Y, Liu T Y 2021 35th Conference on Neural Information Processing Systems (NeurIPS 2021) Online December 6-14, 2021 p28877
 - [39] Tang H, Xiao B, He W, Subasic P, Harutyunyan A R, Wang Y, Liu F, Xu H, Li J 2025 *Nat. Comput. Sci.* **5** 144
 - [40] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479
 - [41] Venturella C, Li J, Hillenbrand C, Peralta X L, Liu J, Zhu T 2025 *Nat. Comput. Sci.* **5** 502
 - [42] Salpeter E E, Bethe H A 1951 *Phys. Rev.* **84** 1232
 - [43] Li J Q, He T J, Wang J, Liu F Z 1990 *Introduction to the Structure of Matter* (Hefei: China University of Science and Technology Press) p112 (in Chinese) [李俊清, 何天敬, 王俭, 刘凡镇 1990 物质结构导论 (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第 112 页]
 - [44] Li H, Wang Z, Zou N, Ye M, Xu R, Gong X, Duan W, Xu Y 2022 *Nat. Comput. Sci.* **2** 367
 - [45] Li H, Tang Z, Gong X, Zou N, Duan W, Xu Y 2023 *Nat. Comput. Sci.* **3** 321
 - [46] Gong X, Li H, Zou N, Xu R, Duan W, Xu Y 2023 *Nat. Commun.* **14** 2848
 - [47] Wang Y, Li Y, Tang Z, Li H, Yuan Z, Tao H, Zou N, Bao T, Liang X, Chen Z, Xu S, Bian C, Xu Z, Wang C, Si C, Duan W, Xu Y 2024 *Sci. Bull.* **69** 2514
 - [48] Wang Y, Li H, Tang Z, Tao H, Wang Y, Yuan Z, Chen Z, Duan W, Xu Y 2024 arXiv:2401.17015v1 [physics.comp-ph]
 - [49] Li Y, Tang Z, Chen Z, Sun M, Zhao B, Li H, Tao H, Yuan Z, Duan W, Xu Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 076401
 - [50] Zhong Y, Yu H, Su M, Gong X, Xiang H 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 182
 - [51] Zhong Y, Yu H, Yang J, Guo X, Xiang H, Gong X 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077103
 - [52] Zhong Y, Liu S, Zhang B, Tao Z, Sun Y, Chu W, Gong X G, Yang J H, Xiang H 2024 *Nat. Comput. Sci.* **4** 615
 - [53] Ma Y X, Yu H Y, Zhong Y, Chen S Y, Gong X G, Xiang H J 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 044103
 - [54] Gu Q, Zhouyin Z, Pandey S K, Zhang P, Zhang L, E W N 2024 *Nat. Commun.* **15** 6772
 - [55] Zhouyin Z H, Gan Z, Pandey S K, et al. 2025 *The Thirteenth International Conference on Learning Representations (ICLR) Vienna, Austria, Apr. 24–28 2025*
 - [56] Gilmer J, Schoenholz S S, Riley P F, Vinyals O, Dahl G E 2017 *Proceedings of the 34th International Conference on Machine Learning (ICML)* Sydney, Australia, August 6–11, 2017 p1263
 - [57] Kohn W 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 3168
 - [58] Taco S C, Welling M 2016 *Proceedings of the 33rd International Conference on Machine Learning* USA June 20–22, 2016 p2990
 - [59] Tung W K 1985 *Group Theory in Physics* (Singapore: World Scientific Publishing) p205
 - [60] Tokura Y, Yasuda K, Tsukazaki A 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 126
 - [61] Thomas N, Smidt T, Kearnes S, Yang L, Li L, Kohlhoff K, Riley P 2019 arXiv:1802.08219v3 [cs.LG]
 - [62] Griffiths D J 2005 *Introduction to Quantum Mechanics* (2nd ed.) (Upper Saddle River: Pearson Prentice Hall) p186
 - [63] Vaswani A, Shazeer N, Parmar N, Uszkoreit J, Jones L, Gomez A N, Kaiser Ł, Polosukhin I 2017 *Neural Information Processing Systems (NeurIPS)* USA December 4–9, 2017 p6000
 - [64] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
 - [65] Huber S P, Zoupanos S, Uhrin M, Talirz L, Kahle L, Häuselmann R, Gresch D, Müller T, Yakutovich A V, Andersen C W, Ramirez F F, Adorf C S, Gargiulo F, Kumbhar S, Passaro E, Johnston C, Merkys A, Cepellotti A, Mounet N, Marzari N, Kozinsky B, Pizzi G 2020 *Sci. Data.* **7** 300
 - [66] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 - [67] Anderson B M, Hy T S, Kondor R 2019 *Neural Information Processing Systems (NeurIPS)* Canda December 5–14, 2019 p14537
 - [68] Gu Q Q, Zhang L F, Feng J 2022 *Sci. Bull.* **67** 29
 - [69] Yuan S, De Raedt H, Katsnelson M I 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115448
 - [70] Zhang Z, Wang J, Zhang Y, Xu J, Long R 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 10734
 - [71] Wang B, Winkler L, Wu Y, Müller K R, Saucedo H E, Prezhdo O V 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 7092
 - [72] Fu L, Wu Y, Shang H, Yang J 2024 *J. Chem. Theor. Comput.* **20** 6218
 - [73] Shang H, Guo C, Wu Y, Li Z, Yang J 2023 arXiv: 2307.09343 [quant-ph]
 - [74] Slater J C 1929 *Phys. Rev.* **34** 1293
 - [75] Cho Y, Choi G, Ham G, Shin M, Kim D 2024 *Mach. Learn. : Sci. Technol.* **5** 035060
 - [76] Chapelle O, Schölkopf B, Zien A 2009 *Semi-Supervised Learning* (Cambridge: MIT Press)
 - [77] Cao B, Dong J, Wang Z, Wang L 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 4907

- [78] Zhang L, Han J, Wang H, Car R, E W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 143001
- [79] Behler J, Parrinello M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146401
- [80] Zou Z, Zhang Y, Liang L, Wei M, Leng J, Jiang J, Luo Y, Hu W 2023 *Nat. Comput. Sci.* **3** 957
- [81] Freysoldt C, Neugebauer J, Van de Walle C G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 016402
- [82] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [83] Batatia I, Kovács D P, Simm G N C, Ortner C, Csányi G 2022 *36th Conference on Neural Information Processing Systems* (NeurIPS 2022) USA November 28–December 9, 2022 p11423
- [84] Klawohn S, Darby J P, Kermode J R, Csányi G, Caro M A, Bartók A P 2023 *J. Chem. Phys.* **159** 174108
- [85] Merchant A, Batzner S, Schoenholz S S, Aykol M, Cheon G, Cubuk E D 2023 *Nature* **624** 80
- [86] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc. A* **62** 416
- [87] Aspnes D E, Studna A A 1983 *Phys. Rev. B* **27** 985
- [88] Jones D, Kim , Zhang X, Zemla A, Stevenson G, Bennett W F D, Kirshner D, Wong S E, Lightstone F C, Allen J E 2021 *J. Chem. Inf. Model.* **61** 565
- [89] Musil F, Grisafi A, Bartók A P, Ortner C, Csányi G, Ceriotti M 2021 *Chem. Rev.* **121** 9759
- [90] Raissi M, Perdikaris P, Karniadakis G E 2019 *J. Comput. Phys.* **378** 686
- [91] He Y C, Li T H, Gan Z X, Chen Y J, Wang L J 2025 *Sci. Sin. Chim.* **1751** 1751 (in Chinese) [何易城, 李滕辉, 甘子熙, 陈怡锦, 王林军 2025 *中国科学: 化学* **1751** 1751]
- [92] Takamoto S, Shinagawa C, Motoki D, Nakago K, Li W, Kurata I, Watanabe T, Yayama Y, Iriguchi H, Asano Y, Onodera T, Ishii T, Kudo T, Ono H, Sawada R, Ishitani R, Ong M, Yamaguchi T, Kataoka T, Hayashi A, Charoenphakdee N, Ibuka T 2022 *Nat. Commun.* **13** 2991
- [93] Bartel C J, Trewartha A, Wang Q, Dunn A, Jain A, Ceder G 2020 *Npj. Comput. Mater.* **55** 1751
- [94] Gong X, Louie S G, Duan W, Xu Y 2024 *Nat. Comput. Sci.* **4** 752
- [95] Smith J S, Nebgen B, Lubbers N, Isayev O, Roitberg A E 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241733
- [96] Wang H, Fu T, Du Y, Gao W, Huang K, Liu Z, Chandak P, Liu S, Van Katwyk P, Deac A, Anandkumar A, Bergen K, Gomes C P, Ho S, Kohli P, Lasenby J, Leskovec J, Liu T Y, Manrai A, Marks D, Ramsundar B, Song L, Sun J, Tang J, Veličković P, Welling M, Zhang L, Coley C W, Bengio Y, Zitnik M 2023 *Nature* **620** 47
- [97] Gao L, Lin J, Wang L, Du L 2024 *Acc. Mater. Res.* **5** 571
- [98] Zeni C, Pinsler R, Zügner D, Fowler A, Horton M, Fu X, Wang Z, Shysheya A, Crabbé J, Ueda S, Sordillo R, Sun L, Smith J, Nguyen B, Schulz H, Lewis S, Huang C W, Lu Z, Zhou Y, Yang H, Hao H, Li J, Yang C, Li W, Tomioka R, Xie T 2025 *Nature* **639** 624

SPECIAL TOPIC—AI + Physical Science

Machine learning empowered electronic structure calculations:
Progress, challenges, and prospects*LI Yuting YANG Jiong[†] XI Jinyang[‡]

(Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

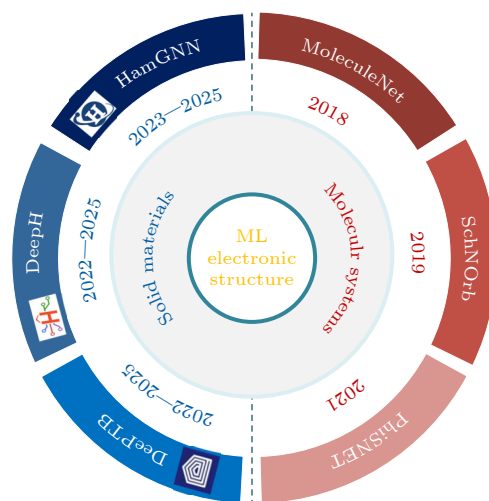
(Received 12 September 2025; revised manuscript received 27 October 2025)

Abstract

Density functional theory (DFT) serves as the primary method of calculating electronic structures in physics, chemistry, and materials science. However, its practical application is fundamentally limited by a computational cost that scales cubically with system size, making high-precision studies of complex or large-scale materials prohibitively expensive. This review addresses the key challenge by examining the rapidly evolving paradigm of integrating machine learning (ML) with first-principles calculations to significantly accelerate and expand electronic structure prediction. Our primary objective is to provide a comprehensive and critical overview of the methodological advances, physical outcomes, and transformative potential of this interdisciplinary field.

The core methodological progress involves a shift from black-box property predictors to symmetry-preserving, transferable models that learn the fundamental Hamiltonian—the central quantity from which diverse electronic properties are derived. We detail this evolution, beginning with pioneering applications in molecular systems by using graph neural networks (e.g., SchNOrb, DimeNet) to predict energies, wavefunctions, and Hamiltonian matrices with meV-level accuracy. This review then focuses on the critical extension to periodic solids, where maintaining symmetries such as E(3)-equivariance and handling vast configurational spaces are of utmost importance. We systematically analyze three leading model families that define the state-of-the-art: the DeepH series, which uses local coordinate message passing and E(3)-equivariant networks to achieve sub-meV accuracy and linear scaling; the HamGNN framework, built on rigorous equivariant tensor decomposition, which excels in modeling systems with spin-orbit coupling and charged defects; and the DeePTB approach, which leverages deep learning for tight-binding Hamiltonian parameterization, enabling quantum-accurate simulations of millions of atoms.

These methods yield significant physical results and computational breakthroughs. Key outcomes include: 1) unprecedented accuracy and speed. Models consistently achieve Hamiltonian prediction mean absolute errors (MAE) below 1 meV (e.g., DeepH-E3: ~ 0.4 meV in graphene; HamGNN: ~ 1.5 meV in QM9 molecules), along with computational speedups of 3 to 5 orders of magnitude compared with traditional DFT.



* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFF0505900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52172216, 92163212).

[†] Corresponding author. E-mail: jiongy@t.shu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: jinyangxi@t.shu.edu.cn

2) Scale bridging. Successful applications now range from small molecules to defect-containing supercells with over 10000 atoms (e.g., HamGNN-Q on a 13824-atom GaAs defect) and even to millions of atoms for optoelectronic property simulations (DeePTB). 3) Expanded application scope. This review highlights how these ML-accelerated tools are revolutionizing research in previously intractable areas: predicting spectroscopic properties of molecules (e.g., DetaNet for NMR/UV-Vis spectra), elucidating electronic structures of topological materials and magnetic moiré systems, computing electron-phonon coupling and carrier mobility with DFT-level accuracy but far greater efficiency (HamEPC framework), and enabling high-throughput screening for materials design.

In conclusion, ML-accelerated electronic structure calculation has matured into a powerful paradigm, transitioning from a proof-of-concept to a tool capable of delivering DFT-fidelity results at dramatically reduced cost for systems of realistic scale and complexity. However, challenges remain, including model interpretability (“black-box” nature), transferability to unseen elements, and seamless integration with existing plane-wave DFT databases. Future directions include physics-constrained unsupervised learning (e.g., DeepH-zero), developing more universal and element-agnostic architectures, and creating closed-loop, artificial intelligence (AI)-driven discovery pipelines. By overcoming current limitations, these methods have the potential to fundamentally change the field of materials research, accelerating the process from atomistic simulation to rational material design and discovery.

Keywords: machine learning, graph neural networks, first-principles, electronic structure

DOI: [10.7498/aps.75.20251253](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251253)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251253](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251253)



机器学习赋能电子结构计算：进展、挑战与展望

李雨婷 杨炯 奚晋扬

Machine learning empowered electronic structure calculations: Progress, challenges, and prospects

LI Yuting YANG Jiong XI Jinyang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010705 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251253

CSTR: 32037.14.aps.75.20251253

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251253>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于机器学习与第一性原理计算的高居里温度Janus预测

Prediction of high Curie temperature Janus materials based on machine learning and first-principles calculations

物理学报. 2025, 74(22): 220201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251026>

基于机器学习和第一性原理计算的Janus材料预测

Prediction of magnetic Janus materials based on machine learning and first-principles calculations

物理学报. 2024, 73(23): 230201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241278>

机器学习在光电子能谱中的应用及展望

Application and prospect of machine learning in photoelectron spectroscopy

物理学报. 2024, 73(21): 210701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240957>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

第一性原理研究钒、钨固溶对碳化钼力学性能的影响

First-principles studies of influence of V or W doping on mechanical properties of Mo₂C

物理学报. 2025, 74(10): 106301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250039>

蛋白质计算中的机器学习

Machine learning for *in silico* protein research

物理学报. 2024, 73(6): 069301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231618>