



电子结构理论的挑战和新机遇

李晨阳¹, 崔刚龙^{1*}, 沈祥建^{2*}

1. 理论及计算光化学教育部重点实验室; 北京师范大学化学学院, 北京 100875

2. 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京 100085

*通讯作者, E-mail: ganglong.cui@bnu.edu.cn; shenxj@nsfc.gov.cn

收稿日期: 2024-09-23; 接受日期: 2024-10-12; 网络版发表日期: 2024-10-28

国家自然科学基金(编号: 22342024)资助项目

摘要 本文总结了国家自然科学基金委员会资助的“电子结构理论的挑战和新机遇”专项研讨会的学术交流内容: 首先介绍了近期电子结构理论方法的重要研究进展, 其中包括强关联电子结构方法、密度和密度矩阵泛函理论、低标度电子结构方法、周期性电子结构方法、量子计算化学、人工智能驱动的电子结构方法、面向新兴算力的电子结构理论、高性能电子结构算法与软件等研究方向; 讨论了电子结构理论方法发展目前面临的挑战, 包括进一步提升计算精度与效率、有效利用新兴计算技术发展高效算法和软件、深化学科交叉与开展跨学科应用; 最后, 本文凝练了未来5~10年电子结构理论方法领域拟解决的关键科学问题。

关键词 量子化学, 电子结构理论, 算法与软件, 人工智能, 量子计算

1 引言

电子结构理论主要通过求解波恩-奥本海默近似(也称为绝热近似)下的薛定谔或狄拉克方程, 研究原子、分子或凝聚相体系中电子所处的量子态, 从而揭示体系的物理化学性质和化学反应的微观机制, 进而实现对物质理化和反应性质的准确预测, 在物理、化学、材料、生物、环境等诸多学科中发挥着重要的基础作用。电子结构理论方法可大致分为波函数理论和密度泛函理论两类, 前者基于分子轨道或价键理论, 提供了可系统逼近精确解的途径; 后者基于电子密度, 较好地平衡了计算精度与效率, 是最广泛应用的电子结构计算方法。随着计算技术和理论方法的发展, 电子结构理论方法的应用范围不断扩大, 从分子、生物

大分子、高分子到固体、纳米、表界面等复杂体系, 都能通过这些方法进行深入的研究和分析。

目前电子结构理论方法领域中已经发展形成了一些成熟的范式, 如平均场近似、耦合簇理论、量子蒙特卡罗等, 这些方法已经能够可靠地计算单组态占优的“简单”量子体系。对于多电子激发态或多中心过渡金属化合物等“复杂”强关联体系, 其波函数无法仅由一个主导的电子组态近似描述, 如何准确、高效地描述强关联体系是电子结构理论方法研究的热点之一。围绕这一前沿问题, 研究者发展和改进了多种筛选和压缩组态空间的多组态方法, 如选择性组态相互作用、密度矩阵重正化群、全组态相互作用量子蒙特卡罗等多组态方法, 并将其进一步与密度泛函理论、组态相互作用方法(CI)、多体微扰理论(MBPT)、耦合

引用格式: Li C, Cui G, Shen X. Challenges and opportunities in electronic structure theory. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 550–564, doi: 10.1360/SSC-2024-0222

簇理论(CC)相结合, 实现了对中等大小强关联分子体系(30~50个活性轨道)的高精度定量描述. 此外, 传统电子结构方法的计算量随体系增大呈高幂次方增长, 且计算量随精度的提升而急剧增大, 难以将其直接应用于大分子和凝聚相体系. 针对这一挑战, 近年来局域相关、低秩分解、分片算法、量子嵌入等算法的发展, 大幅拓展了电子相关方法的应用范围.

电子结构计算方法的发展离不开计算机技术的支撑. 近年来, 大规模并行技术逐渐普及, 新的人工智能算法和深度学习模型不断涌现, 图形处理器、张量处理单元、神经处理单元等新兴算力蓬勃发展. 与此同时, 量子信息技术取得重大突破, 在特定问题上展示出了量子优越性, 中美欧各国纷纷制定量子计算发展策略, 谷歌、IBM、微软等科技巨头投入大量资源加快量子计算相关领域的研究和应用. 这些新的计算技术为解决复杂体系电子结构问题提供了新的可能性, 如何有效利用人工智能方法、发展与硬件匹配的高效算法、建立可持续的计算软件生态成为了当前新一轮科技革命和产业变革背景下的重要课题.

为了总结电子结构理论方法的最新研究进展、凝练关键科学问题, 国家自然科学基金委员会化学科学部于2024年3月在北京召开了题为“电子结构理论的挑战和新机遇”的专项研讨会. 来自全国高校和科研院所的百余位专家学者齐聚一堂, 通过主题报告和深入研讨相结合的形式, 重点讨论了以下8个方向所面临的挑战与亟待解决的科学问题, 包括强关联电子结构方法、密度和密度矩阵泛函理论、低标度电子结构方法、周期性电子结构方法、量子计算化学、人工智能驱动的电子结构方法、面向新兴算力的电子结构理论、高性能电子结构算法与软件. 为促进我国电子结构理论方法领域在未来5~10年的快速与可持续发展, 占领国际科技前沿, 服务国家大局需求, 本文依据研讨会形成的共识, 凝练了电子结构理论方法领域拟解决的关键科学问题.

2 近期重要研究进展

电子结构理论方法的发展目标可以概括为“算得更准、算得更快、算得更大”, 近些年的研究内容也以发展针对强关联、大分子、凝聚相体系的电子结构方法为主, 研究手段主要为改进成熟量子化学方法, 借鉴

计算物理领域中的多体方法, 融合人工智能、量子计算等新兴计算技术, 并发展软-硬件适配的高性能程序, 力图实现对复杂体系性质的高精度定量计算, 揭示和预测其内在的理化性质、反应机制等, 进而指导合成新物质.

2.1 强关联电子波函数方法

在强关联波函数理论方面, 近年的研究热点集中在多组态方法中活性空间的自动构建和发展处理大活性空间的电子关联方法. 在进行多参考计算时, 首先要确定活性空间或选取活性轨道, 传统方法一般依靠计算经验, 很难高效准确地拓展到大活性空间计算中, 降低了多参考方法的易用性. 近期在自动选择活性轨道、确保反应过程中活性空间一致等问题上取得了进展. Sayfutyarova等^[1]提出了原子价层活性空间方法(AVAS), 该方法通过构建原子轨道与目标原子价层轨道的投影算符, 分别对角化占据和空轨道的投影重叠矩阵, 并选择原子价层特征最明显的一些分子轨道作为活性轨道, AVAS方法已经在多个软件包中有实现. 西北大学雷依波、索兵兵、山东大学刘文剑^[2]提出的iCAS方法使用分子片局域轨道来挑选活性轨道, 可以得到与预选分子片轨道(或原子价轨道)数目相同的活性轨道, 且不随结构变化而变化. 南京大学马海波、黎书华、北京师范大学方维海等^[3]通过比较初始轨道和全活性空间自洽场(CASSCF)轨道, 建议使用广义价键(GVB)理论的自然占据数挑选活性空间. 此外, 轨道熵和互信息也被用于选择活性轨道^[4,5]. 最近, Bensberg等^[6]结合轨道映射方法和自动活性轨道选择算法, 实现了反应路径上活性轨道的一致选取.

处理大活性空间的电子关联一般又可进一步分为活性空间内的静态关联与活性空间外的动态关联. 处理大活性空间内的静态关联主要存在两种思路: 一种是从完全活性空间(CAS)中筛选出重要组态, 其中以选择性组态相互作用(sCI)最具代表性. sCI的出现可以追溯到20世纪70年代的迭代微扰选择组态相互作用(CIPSI)^[7], 但由于其势能面不连续、不具有大小一致性和轨道旋转不变性等问题被一度弃用, 近年来因其可系统改进得到重视, 并派生出一系列新算法. Evangelista课题组^[8,9]开发了自适应CI方法, 该方法可以有效收敛到用户指定的计算精度. Tubman等^[10]提出了自

适应采样CI, 减少了CIPSI中排序部分的计算量. 随后, Holmes等^[11~13]提出了热浴CI (HCI)方法, 进一步提高了组态筛选效率, 实现了32个电子、118个轨道的高精度计算^[14]. 山东大学刘文剑课题组^[15]综合了CIPSI和HCI的筛选判据, 提出了二阶微扰修正的迭代CI方法, 兼顾了组态筛选的精度与效率. 香港大学杨军课题组^[16]提出利用Löwdin方法划分行列式空间, 构建模型子空间有效哈密顿量的下折叠CI方法.

另一种考虑大活性空间内的静态关联的思想是在Fock空间中对组态系数进行压缩隐式地构建波函数, 如密度矩阵重正化群(DMRG)和神经网络量子态方法(NQS). DMRG方法由White^[17]于1992年提出, 它通过一系列奇异值分解将波函数表达成矩阵乘积态(MPS)形式, 将波函数从 d^N 维张量压缩至 N 个 dM^2 维张量的收缩, 其中 d 为轨道占据自由度、 N 为轨道个数、 M 为方阵的行数或列数, 进一步结合扫描算法变分优化每个矩阵, 可以实现上百个活性轨道的静态关联计算. 近年来DMRG的发展集中在降低计算量. 南京大学马海波课题组^[18]提出了多级别DMRG方法, 对不重要的轨道使用小 M 值, 有效提高了计算效率. 清华大学任佳骏、帅志刚等^[19]结合小 M 值DMRG计算和微扰理论, 提出了DMRG内空间微扰理论, 节约了扫描优化中Davidson对角化部分的计算量. Chan课题组^[20]也应用微扰理论估算更大 M 值的变分DMRG计算, 提出的微扰DMRG方法可以高效实现大活性空间中仅部分轨道强关联的精确计算.

NQS由Carleo和Troyer^[21]首次提出, 他们使用受限玻尔兹曼机(RBM)来隐式表达波函数, 其中RBM的参数通过变分蒙特卡罗(VMC)使能量最优, 并精确计算了横场伊辛模型和反铁磁海森堡模型哈密顿的基态能量. 中国科学技术大学商红慧等使用Hartree-Fock^[22]和DMRG^[23]作为初猜, 改进了NQS的收敛情况. 清华大学胡憾石课题组^[24]优化了NQS中VMC步骤的算法, 此外还提出了在NQS优化过程中结合sCI方法来替换随机组态采样的非随机优化算法^[25], 提升了计算效率, 计算得到的机器学习波函数同时包含位型空间信息和Hilbert空间信息, 便于应用基于分子轨道理论的方法对波函数进行分析. 最近, 中国科学技术大学杨金龙、商红慧、李震宇等用生成式transformer模型来表达波函数, 提出了QiankunNet^[26], 并进一步拓展至固体能带计算^[27].

多参考方法在处理活性空间外的动态关联方面, 较为成熟的方案是以sCI或DMRG为参考态施以不同收缩类型的二阶微扰修正(MRPT2)或组态相互作用(MRCI), 这其中较早被人探索且常用的是内收缩方案, 如Yanai课题组实现了以DMRG为参考态的全组态二阶微扰(CASPT2)^[28]和包含单双激发的内收缩MRCI(ic-MRCISD)方法^[29], Chan课题组^[30]发展了基于DMRG的 n 电子价态二阶微扰理论(NEVPT2), 但这些方法一般需要参考态的四阶约化密度矩阵(RDM), 计算和内存消耗大, 很难突破30个活性轨道的计算. 对此, 近年来的内收缩方法的发展集中在降低约化密度矩阵的阶数, 常用的方法如累积量近似^[31]和重新定义中间量^[32], 都可以将上述内收缩方法拓展至处理30~40个活性轨道. Sharma课题组提出了用MPS表示一阶波函数并变分优化Hylleraas泛函的MPS-NEVPT2方法^[33]、结合VMC算法的随机NEVPT2方法^[34], 它们均可避免高阶RDM的使用. 山东大学马海波课题组^[35]提出了基于重正化残基的MRCI方法来避免高阶RDM, 并成功将其应用于CAS(38e,36o)的计算; 并将基于外收缩的MRCI也与DMRG、sCI相结合, 实现了40多个活性轨道的大活性空间计算^[36,37]. 在多参考耦合簇(MRCC)方法方面, 近期的进展集中在借助大活性空间sCI或DMRG计算, 通过簇分析得到高级别激发的簇振幅, 在单参考CC框架下求解低级别激发簇振幅, 如定制CC^[38]或外修正CC^[39]方法.

近年来各国学者也陆续开发了新的多参考方法. Evangelista和北京师范大学李晨阳^[40]提出了多参考相似重正化群方法, 在多体算符截断到双体下的理论仅需要参考态的三阶RDM, 可以直接与sCI和DMRG结合用于30~40个活性轨道的大活性空间的动态关联计算^[41~43]. Pernal利用广义无规相近似提出了多组态绝热连接方法^[44,45], 该方法仅需要参考态的一阶和二阶RDM, 近期也成功与DMRG相结合^[46]. 山东大学刘文剑课题组提出并发展了一系列基于“先静态再动态又静态”的多组态波函数方法^[47,48], 该方法以主要空间、次要空间、补空间三组多组态波函数为基, 通过求解广义本征值问题得到基态和激发态能量, 并可以逐步扩展主要空间逼近精确解^[49]. 南京大学黎书华课题组提出了块相关耦合簇(BCCC)方法^[50], 该方法以单个或多个轨道为一块, 有望通过定义不同的块和包含不同类型的块激发算符, 在一个理论框架下综合描述电子

关联, 如以GVB成键、反键轨道对为一块并考虑四块激发的GVB-BCCC4方法可以实现近40个轨道的精确计算^[51], 而以所有活性轨道为一块、每个双占和空轨道为一块的CAS-BCCC方法是最准确的多参考CC(MRCC)之一^[52,53].

量子蒙特卡罗(QMC)方法近年来也在量子化学领域中得到了广泛的发展和应用. 与传统方法不同, QMC采用随机方式计算求解能量时遇到的高维积分或对组态空间进行随机采样, 同时也可以连续空间刻画波函数, 不拘泥于使用单电子基组. QMC一般可分为两类: 一类基于变分方法的VMC, 另一类基于投影方法. VMC计算受困于试探波函数的质量, 使用NQS拟设可大幅提高能量的计算精度. 基于投影算法的QMC中又包含扩散(DMC)、辅助场(AFQMC)、全组态相互作用(FCIQMC)等不同方法. 最近, 北京大学陈基与字节跳动团队^[54]将NQS用于固定点DMC, 得到了比基于VMC的NQS方法更高的计算精度和计算效率. AFQMC方法^[55]近期也展示出了处理强关联体系的潜力, 在多键解离等问题上达到了化学精度. FCIQMC方法由Alavi等^[56]提出并用于强关联体系的精确计算, 该课题组还进一步结合图形酉群发展了自旋匹配算法^[57], 以及针对FCIQMC的显相关方法^[58]. 此外, FCIQMC也与用于高精度CC方法的计算, 如CC(P;Q)方法^[59]和定制CC^[60].

最后需要说明的是, 以上提及的处理大活性空间静态关联的方法, 如DMRG、FCIQMC, 均可视作全组态相互作用的特殊求解器, 理论上是精确的方法, 它们不依赖活性空间的概念, 应与基于活性空间的MRPT2、MRCISD等近似方法加以区别.

2.2 密度和密度矩阵泛函理论

密度泛函理论是目前计算化学家使用最广泛的电子结构方法, 近年来发展也卓有成效. 在泛函开发方面, 路径主要遵循Jacob天梯, 目前最常用的泛函包括第三阶元广义梯度近似(meta-GGA)泛函和第四阶杂化泛函. 为了克服现有泛函方法的局限性, 研究者开发了更高精度和普适性的泛函, 如包含动能密度的meta-GGA泛函SCAN^[61,62], 它在许多分子反应和固体性质的描述上显示出超越PBE的计算精度. 在杂化泛函的开发方面, 通过引入更多参数和利用人工智能模型, 为泛函构造空间的探索提供了新的可能性, 展示了进

一步提升杂化泛函方法精度的可能性. 谷歌旗下DeepMind公司的Kirkpatrick和Cohen等^[63]开发了机器学习泛函DM21, 他们将泛函中密度、密度梯度、动能密度和Hartree-Fock交换能密度等作为描述符, 训练了基于神经网络的交换-相关能泛函, 最后添加上长程相互作用修正. DM21包含多达40万个参数, 对分子体系具有较好的表现, 但目前还不适用于凝聚态体系. 华东师范大学何晓等^[64]基于大型化学性质数据库, 采用性能触发的迭代监督学习方法, 开发了CF22D, 该泛函仅用60个参数便达到了优于DM21的计算精度, 其中对弱相互作用的预测最为精确.

近年来, 研究者逐渐意识到能量精度的提升并不总能同时提高对密度的描述精度, 能否同时准确描述密度和能量, 已成为泛函方法评判的更严格标准, 并指导了新一代泛函方法的开发. 与传统的波函数方法不同, 密度泛函理论缺乏严格逼近精确泛函的途径, 导致自相关和强关联误差成为难以克服的挑战. 为了解决这些问题, 研究者尝试从波函数理论中汲取灵感, 发展了如双杂化、多参考等高级密度泛函方法, 显示出降低自相关误差与强关联误差的潜力. 复旦大学徐昕、张颖等^[65]推动了XYG3型双杂化泛函的发展, 并将其应用于电荷转移体系、强关联体系以及周期性体系; 此外, 他们还将重正化二阶微扰引入泛函构造, 并发展了人工智能辅助的强关联通用校正模型, 提升了双杂化泛函在描述分子解离和过渡金属络合物等强关联体系的计算精度^[66]. Truhlar课题组^[67]发展了多组态对DFT方法, 是近期关注度最高的多态DFT方法, 该方法在计算键解离、过渡金属化合物等强关联体系上展示出了与CASPT2相似的计算精度^[68]. 厦门大学吴玮等^[69,70]结合密度泛函与价键理论, 提出了DFVB方法, 用于更准确的激发态电子结构计算. 深圳湾实验室高加力、陆扬懿^[71,72]将能量表达为多态密度矩阵的泛函并对其变分优化, 提出并发展了多态密度泛函理论, 该方法实现了对分子激发态的高精度计算. 北京师范大学方维海和南开大学苏乃强等^[73]在密度矩阵泛函框架下发展了短程修正的 ω P22泛函, 提高了相关能的计算精度. 如何在标准Kohn-Sham密度泛函理论框架下提升传统方法在电荷转移或强关联主导体系的描述精度, 也是当前研究的热点. 这包括了费米轨道的自相关校正、分数电荷和分数自旋等具有密度泛函理论特色的物理概念和校正策略.

2.3 低标度电子结构方法

传统电子结构方法的计算量随体系增大呈高幂次方增长, 难以推广到大分子和凝聚相体系的基态和激发态计算. 为了克服这一挑战, 科研人员基于第一性原理或分片算法, 发展了一系列低标度电子结构方法. 在低标度周期性DFT方面, 中国科学技术大学杨金龙、胡伟团队^[74]拓展了基于自适应局域基组的间断有限元DFT(DGDFT)方法, 实现了包含250万原子的金属异质结的电子结构计算. 商红慧、杨金龙等^[75]进一步发展了基于数值原子轨道(NAO)基组的线性标度DFT方法, 在两万多个核上实现了数千个原子的杂化泛函计算. 中国科学技术大学何力新和中国科学院物理研究所任新国等^[76]提出了一种基于局域恒等分解(RI)近似的线性标度方法, 在NAO框架内构建周期性体系的Hartree-Fock (HF)交换矩阵, 实现了大体系的高效杂化泛函计算; 胡伟、杨金龙等还发展了插值可分离密度拟合(ISDF)技术, 显著降低了周期性体系双电子积分的计算复杂性, 并在此基础上实现了晶胞中含数百至数千原子的杂化泛函^[77]和无规相近似(RPA)计算^[78]. 对于波函数电子相关方法, Neese等基于对自然轨道(PNO)发展了“直接”局域相关方法^[79], 并将其拓展到性质^[80]、激发态^[81]和多参考态计算^[82,83]. 为了避免对总体系求解电子相关方程, 南京大学黎书华、李伟、郭阳等发展了基于簇的“分子中的簇”(CIM)方法^[84], 结合基于域的局域PNO(DLPNO)方法, 在CCSD(T)水平上实现了大分子和周期性体系的电子相关计算^[85,86], 并在RI-MP2水平上实现了含上千原子大分子的结构优化^[87]; CIM方法已被国际多个课题组后续发展, 并写入GAMESS、ORCA和MRCC等量子化学软件中.

在基于分片的方法中, Chan、Gagliardi、北京大学蒋鸿等课题组发展的密度矩阵嵌入理论(DMET)可处理包含活性中心的大分子^[88,89]或周期性体系^[90,91]. 基于密度矩阵的分片方法, 如Nakai等^[92]的分而治之(DC)方法, 可用于共价体系计算. 刘文剑等发展了迭代轨道相互作用(iOI)方法^[93], 该方法是基于“用分子片合成”思想发展起来的“自下而上”的自洽场精确求解器, 同时对能量和波函数(轨道)进行分而治之. 基于能量的分片方法适用于大分子、溶液和分子晶体等, 易于推广至多种方法和性质计算, 如黎书华和李伟将

普适的基于能量的分片(GEBF)方法^[94]拓展至振动圆二色谱^[95]和大分子晶体的红外光谱^[96], 华东师范大学何晓、Yagi和Xantheas等将EE-GMFCC方法^[97]推广到非谐振动光谱^[98]. 复旦大学徐听课题组发展了基于力的XO分块方法, 并将其推广到周期性体系(XO@PBC), 与XYG3型双杂化泛函相结合, 实现了小分子在表界面吸附的精准描述^[99]. 北京师范大学崔刚龙和方维海^[100]、华东师范大学何晓^[101]、南京大学黎书华、李伟、马晶^[102]等课题组发展了分片的机器学习力场, 可用于大体系的动力学模拟和光谱等性质的计算. 多个课题组基于分片方法发展了低标度局域激发态方法^[103-105], 如近期崔刚龙和方维海等^[105]实现了基于多层能量分片(MLEBF)的非绝热激发态动力学计算, 李伟和黎书华等^[106]基于GEBF方法实现了激发态结构优化; 基于局域相关近似和块乘积态等方法发展了低标度离域激发态方法, 如马海波等^[107]发展了用于聚集体激发态计算的块相互作用乘积态(BIPS)方法.

2.4 周期性电子结构方法

周期性体系电子结构理论近年来也取得了一系列值得关注的进展, 是当前量子化学领域的活跃前沿. 多个电子相关波函数方法被成功扩展至周期性固体计算, 包括二阶MBPT、RPA、CC和QMC等方法. 基于嵌入思想把不同水平的理论方法结合起来, 是实现周期性体系高精度量子化学计算的重要思路. 近年来, 人们基于电子密度、密度矩阵或格林函数发展了多种不同的量子嵌入策略^[108]. Chan课题组^[109]发展了周期性密度矩阵嵌入理论, 成功实现了高温超导材料铜氧化物的从头算理论研究. 在周期性体系激发态电子结构理论方面, 近年来, Umari^[110,111]、Louie^[112]和杨金龙-胡伟^[113]等课题组在低标度GW和Bethe-Salpeter方程(BSE)方法方面取得了重要进展, 实现了含数百原子体系的准粒子能带结构和光激发性质计算. Galli等^[114]实现周期性体系含时杂化泛函电子激发态的解析梯度计算, 可以直接应用于复杂材料发光性质的理论研究. Berkelbach等^[115]将运动方程耦合簇(EOM-CC)方法扩展至周期性体系, 初步展示了其可行性.

2.5 人工智能驱动的电子结构方法

近年来, 人工智能(AI)领域发展迅猛, AI驱动的电子结构方法不断涌现, 出现了应用AI学习哈密顿量、

波函数、能量等方向,有望将量子化学计算精度与效率推进到新的高度.在学习哈密顿量方面,除了之前提到的DM21^[63]和CF22D^[64]泛函外,微软亚洲研究院提出了基于深度学习的无轨道DFT计算方案,直接学习动能泛函^[116].徐勇^[117]、王林军^[118]等基于DFT中哈密顿矩阵的局域性质,采用深度神经网络直接学习收敛后的哈密顿矩阵元,取代自洽迭代计算,提升计算效率.

AI学习波函数的方法有基于Hartree-Fock的密度矩阵、库仑矩阵、交换矩阵为描述符,学习相关能的MOB-ML^[119]、OrbNet^[120]方法;还有将量子蒙特卡罗(QMC)方法与神经网络的无监督优化结合起来的波函数学习方法,这种方法可克服波函数理论中“维度灾难”,同时适用于基态和激发态.我国学者杨金龙、商红慧、胡憾石在基于二次量子化的NQS方法上取得了一系列进展,由于已在2.1节中有详细总结,这里不再赘述.基于一次量子化的QMC计算方法有微软开发的PauliNet^[121]与PauliNet2^[122]、谷歌旗下DeepMind开发的FermiNet^[123]与Psiformer^[124]等,北京大学陈基、王立威与字节跳动合作,开发了AI+VMC+DMC方法^[54]和LapNet^[125],在实现化学精度的基础上大幅提升了计算效率,实现了应用AI+QMC计算100个电子以下的体系.此外,机器学习方法还被用来学习CC中的簇振幅^[126]、在sCI中选取重要行列式^[127]、多参考计算中活性空间的自动选取^[128],在不同程度上促进或加速了波函数方法的大规模计算.

应用AI学习能量,即构建势能面,是机器学习方法在量子化学中最早也是最成熟的方向,近年来迎来爆炸式发展.可根据对体系全局结构表示还是原子局域结构表示来区分机器学习势能面.具有代表性的工作如我国张东辉院士的基础不变神经网络(FI-NN)^[129],包含长程相互作用、精度很高,但迁移性受限,且计算标度随体系大小指数级增长,目前结合多体展开技术,可以做液态水的势能面,能量精度达到波数(cm^{-1})级^[130].基于原子结构表示的原子势能面,而原子神经网络方法则采用原子中心的多体描述符来描述原子局域结构,作为神经网络输入来表达原子能量,再加和得到总能量.这类方法具有随原子数的线性计算标度、普适性、可拓展性以及可迁移性,得到了广泛的发展和应用.但原子描述符的完备性难以得到保证,长程相互作用需要近似引入,一定程度上影响势能面精度.

近年来,原子神经网络势能面方法的发展尤为突出.最早的BPNN^[131]只包含人为构造的两体+三体项描述符,复旦大学刘智攀等^[132,133]在LASP中引入了四体项来描述复杂的多相催化体系,北京大学鄂维南等^[134]在DPMD中利用神经网络形式的描述符实现端到端的势能面构造,中国科学技术大学蒋彬等^[135]则提出了嵌入电子密度描述符EANN,用两体计算实现三体项的效果.蒋彬等^[136]把这种消息传递网络形式与物理的多体描述符相结合,提出可以逐渐逼近完备描述的REANN方法.近期相关工作从不变(invariant)的标量消息传递形式拓展到等变(equivariant)的张量消息传递,进一步提升了机器学习模型的表达力,代表性的如MACE模型^[137].同时,也有工作将equivariance与transformer架构相结合,在这方面北京大学高毅勤等^[138]最早提出了适合分子的transformer: Molecular-CT模型,深势科技张林峰等^[139]发布了通用的原子势能预训练模型DPA-2.神经网络势能面还可以与量子分块方法结合,可以在高水平上得到液态水等凝聚态体系的电子结构性质,如黎书华、马晶、李伟、董昊等^[94]的凝聚态电子结构计算工作,何晓等^[140,141]的凝聚相与受限界面液态水电子结构计算工作,方维海、崔刚龙等^[100]的激发态势能面方面的工作等.

2.6 面向新兴算力的高性能电子结构算法与软件

人工智能的发展对计算机硬件提出了新的需求,催生了很多新兴算力,如图形处理单元(GPU)、张量核心(TPU)、神经网络核心(NPU)等,基于CPU+GPU混合架构超级机的计算速度已超过 10^{18} FLOPS,称之为ExaScale级(E级)机,为解决复杂电子结构问题提供了新的可能性.由于GPU等新硬件具有与CPU不同的体系结构,编程方式也与CPU存在巨大的差异,由CPU与GPU组成的计算机通常被称之为异构机,与之对应的计算技术称为异构计算技术.

GPU在电子结构领域中的应用最早始于双电子积分、Hartree-Fock和DFT计算的加速.在国外,除专为GPU计算设计的电子结构软件TeraChem外^[142],传统软件如Gaussian、NWChem、Gamess和VASP等都已针对GPU进行了优化,对算力需求无止境的电子结构计算已从普通多CPU工作站走向E级机^[143,144].TPU虽专为人工智能计算设计,其硬件不支持双精度,但已有研究组尝试使用TPU进行DFT计算^[145].尽管TPU上

的双精度计算通过软件实现, 比单精度效率低得多, TPU仍展现出了巨大的应用潜力^[145]。近年来, 国内电子结构异构计算研究发展迅速。多款第一原理计算软件, 如PWMat^[146]、PWDFT^[147]、KSSOLV^[148]都已支持异构计算, 部分软件已实现上千计算节点的大规模并行计算^[147]。在量子化学领域, 高斯积分算法已在GPU上被深度优化^[149]。虽然GPU不适于计算高角动量高斯积分, 但CPU+GPU混合计算使基于高斯基函数的DFT能充分发挥异构机的能力^[150], 展现了良好的应用前景。

高精度方法如多参考态方法本身理论复杂, 需要的存储很高, 早期的GPU无法满足需求。近期新的GPU具有更大的显存、更强的算力等特点, 有利于这些复杂电子结构方法的实现。四川大学王繁等^[151,152]实现了混合精度的CCSD(T)计算, 采用3090这种并非为高性能计算设计的消费级GPU卡, (T)计算相对于i9-10900K CPU加速高达40倍^[152]。帅志刚等^[153,154]在V100上实现了含时DMRG方法, 应用于模型哈密顿量演化。马海波等^[155]实现了从头算DMRG方法的混合精度算法。谷歌团队^[156]基于所开发的专用集成电路TPU, 实现了 10×10 格点自由费米子的单精度DMRG计算, 截断维度达到了65536。北京师范大学李振东等^[157]实现了从头算DMRG的多节点GPU并行算法, 利用A100中的张量核心, 在对固氮酶中铁硫团簇的计算中, 达到了比之前计算大将近3倍的截断维度。

2.7 量子计算化学

经典算力(GPU/TPU)通过增加核数和专用处理单元加速计算, 随核数线性加速。量子算力(QPU)通过量子技术操作量子态, 随量子比特数增加, 相对于经典计算可以达到指数加速。在硬件和实验方面, 近期国内外发展迅速。2023年, 谷歌宣布其量子计算机能通过“量子纠错”方式来减少错误^[158]。同年, 中国科学技术大学扩展超导量子处理器“祖冲之号”可操纵量子比特至176位, 还发布了255光子的“九章三号”光量子计算原型机^[159], 进一步提升了高斯玻色采样速度和量子优越性。

在量子计算机上模拟量子多体问题方面, 近几年国内外也取得了诸多突破。2020年, 谷歌团队在其研发的“悬铃木”超导量子计算机上首次实现了12比特的分子体系Hartree-Fock计算模拟^[160]。IBM公司的研究

团队基于最新研制的127比特Eagle量子处理器IBM kyiv, 通过错误缓解技术, 实现了对特定结构伊辛模型的模拟, 对于31、37、68、127比特规模的求解结果准确度均有一定程度提升^[161]。悉尼大学的研究人员基于离子阱量子计算平台成功地模拟了锥形交叉点的波包动力学过程, 并刻画了核量子干涉效应^[162]。中国科学技术大学和北京大学团队基于祖冲之超导量子计算机采用12个量子比特实现了氟气分子的量子化学模拟^[163]。中国科学技术大学团队在基于青岛海洋之光上结合矩阵乘积态量子仿真模拟器实现了1000个比特的量子化学模拟^[164]。

国内的量子计算化学最近也开始有一些重要的进展被陆续报道。例如, 北京师范大学李振东课题组^[165]发展了线性响应性质模拟算法, 并在量子计算机上实现了联苯分子的吸收光谱模拟。中国科学技术大学发展了周期性体系电子结构算法与多尺度量子计算化学方法等, 并在量子计算机上实现了Diels-Alder化学反应能垒的精确预测^[166]。总体来说, 国内在量子计算化学领域起步较晚, 从事量子计算化学研究的团队较少, 研究方向多样性较差。但是, 当前的量子计算机还处于快速发展阶段, 多条硬件发展路径并存, 硬件类型差异存在导致算法性能优化不普适。我们能够联合国产量子计算芯片研制单位, 结合面向量子计算在化学、材料领域的应用, 开发适应于含噪和容错量子计算机的高效算法和大型量子计算化学软件系统, 打造中国自己的量子计算化学生态圈, 获得若干重要的数值模拟和科学发现成果, 并在重大行业中应用。

3 面临的挑战

当我们回溯量子化学理论近百年的发展, 目前常用的电子相关方法都经历了相当长时间的发展才趋于成熟, 如Kohn-Sham DFT、CC、QMC等方法于20世纪60年代被提出, 多种方法共存说明了它们在不同层面上正确包含了一些主导电子相关的重要原理, 在未来解决棘手的开放问题时可能需要我们确定新的统一原理, 例如如何高效精确计算强关联体系是当今电子结构理论方法发展面临的巨大挑战。对此, 我们应积极应对以下问题与挑战: 首先, 针对现有理论框架和方法, 如何进一步提升它们的计算精度与效率; 其次, 随着芯片制程即将到达物理极限, 如何有效利用新兴

计算技术用于电子结构计算, 并发展与硬件适配的算法和软件; 最后, 如何深化学科交叉, 进一步开展跨学科应用。

3.1 进一步提升计算精度与效率

在现有理论框架下, 近年来发展的sCI、DMRG、NQS、QMC等多组态方法, 并结合传统量子化学方法如MRPT2、MRCI、MRCC等, 已经可以实际应用于30~50个活性轨道的中小型强关联体系的高精度计算, 但这些方法的计算标度较高, 如何将这类方法与低标度量子化学方法结合以提升计算效率、实现对更大体系的模拟可以作为近期的研究目标之一。非常规超导等强关联材料往往包含过渡金属、镧系等重元素, 其相对论效应显著, 且目前发展的多参考量子化学方法无法直接应用于周期性体系。将多参考方法拓展到周期性体系, 并高效考虑相对论效应, 是实现高精度理论计算和预测的关键, 也是发展多参考方法极具价值的应用出口。

此外, 多参考方法还面临一些技术挑战。在电子激发态方面, 相较单参考方法, 多参考方法可以正确描述多激发主导的激发态。但目前开发的大活性空间方法主要针对基态问题, 仅有少量方法可以处理激发态问题, 且还缺少广泛的应用和测试。在研究实际化学问题时往往需要高效探索全局势能面, 多参考方法在这方面具有独特优势。除了计算量方面的原因, 制约多参考方法大规模应用的主要是超越MRPT2的高精度方法还普遍欠缺解析导数算法。尽管解析导数理论较为成熟, 但是程序排障困难、开发周期长, 如何加速开发方法对应的解析能量导数和非绝热耦合量是当前发展多参考方法面临的一大挑战。总之, 未来的算法、程序开发也需要注重解析导数、非绝热耦合量、旋轨耦合量的开发, 更好地服务后端应用。

相较波函数方法, 密度泛函方法具有更友好的计算标度, 但目前常用泛函方法无法胜任通用性的需求, 如在正确描述强关联与电荷转移行为、兼顾分子和固体、同时准确描述能量和密度等, 且缺乏严格逼近精确泛函的途径。在发展泛函方法时, 第四阶泛函通过占据轨道信息来构造泛函, 但目前常用泛函仅使用了Hartree-Fock交换项来体现对占据轨道信息的利用, 距离有效探索第四阶泛函构造空间还有较大差距。在第五阶泛函构造中进一步考虑了未占轨道信息, 如何在

有物理约束下高效探索泛函构造空间是下一步的工作重点。一个可行方案是结合人工智能技术, 搜索复杂泛函空间, 发展高等级通用泛函方法。此外, 在密度泛函方法与波函数杂化方面, 波函数方法很容易描述静态相关, 而密度泛函则对动态相关更高效, 但如何无缝结合这两类互斥方法并避免相关能的重复计算仍是尚未解决的问题, 高加力等^[71,72]发展的严格多态密度泛函理论在这方面取得了很好的进展, 但如何构造其中的矩阵泛函依然有待发掘。

周期性电子结构理论方法方兴未艾, 是当前量子化学领域的活跃前沿。从基本概念上说, 周期性体系与分子体系没有本质上的差别, 但因其电子无穷多, 且库仑作用具有长程性, 在相关波函数方法水平上如何获得接近热力学极限和基组完备的结果需要更复杂的技术处理。在处理周期性体系时, 目前主流方法仍是在GGA水平的DFT方法, 其精度存在很大局限性。随着低标度算法、解析梯度计算方法 and 大规模并行化策略的进一步改进, 第四、第五阶泛函以及RPA方法有望进入主流方法的行列。对于近期发展的周期性电子相关波函数方法(如CC、QMC等), 有望为发展更高效近似方法提供基准数据, 但仍需开发更高效的算法来获得数值精度充分收敛的计算结果。量子嵌入方法提供了将针对分子体系发展的各种高精度方法(如CC、DMRG等)直接应用于周期性体系的可能, 对具有良好定义活性子空间的强关联体系具有广泛的应用前景, 但需要发展系统性的构建策略。

此外, 前述量子化学方法与计算机软件大多基于(非相对论)Schrödinger方程, 只适合描述轻元素体系($Z \leq 30$)的电子结构, 对于占周期表约2/3的重元素体系($Z \geq 30$)存在明显的误差, 有时定性上都是错误的。这是因为, 过渡金属、稀土、镧系等重元素存在显著的相对论效应(正比于 Z^2), 必须发展相对论电子结构理论才能正确处理。同时, 重元素体系往往具有非常复杂的化学键类型和高密度的低激发态, 是典型的量子多体强关联体系。相对论效应与电子关联的非加和性使问题变得更为复杂。高精度、高效率、全功能相对论电子结构计算软件的缺失, 严重制约了重元素化学与物理问题的理论研究。因此, 将量子强关联计算方法与相对论哈密顿量相结合, 建立描述重元素体系电子结构的高效相对论多体理论, 是当前理论化学的重要前沿挑战。

3.2 有效利用新兴计算机技术, 发展高效算法和软件

如今, 人们越来越依赖并行技术提高计算机的计算能力, 多核心CPU已成为从手机到大规模并行机的标准配置处理器。起初为图形处理设计的GPU, 具有极高的并行度, 已被用于科学计算, 促进了异构计算技术的发展与普及。近年来, 人工智能计算需求驱动了TPU和NPU等新型芯片的发展。新型计算芯片与传统芯片设计理念的碰撞推动着不同芯片的融合, CPU与GPU、TPU和NPU等的芯片级集成方案已经出现。可以预见, 在不远的将来, 异构架构将成为主流计算机的体系结构。然而, 传统电子结构计算软件长期以来基于CPU发展与设计, 其算法并不能直接适应GPU等新型芯片特点, 难以充分发挥异构计算机的能力。异构计算技术的发展对理论与算法的设计提出了更高的要求, 对电子结构计算软件开发提出了新的挑战。因此, 发展能充分利用这些算力的理论、算法和程序是在未来5~10年内十分重要。一个典型的例子就是机器学习框架, 如PyTorch/JAX等, 已在学术界和工业界都产生了广泛的影响。发展面向新兴算力的理论、算法, 以及类似的底层电子结构程序, 在未来可以快速地产生高精度数据, 进一步促进人工智能与化学的结合。通过与计算专家展开长期、深度合作, 算法、软件、硬件实现协同发展, 最终可以利用发展出的新计算工具, 结合强大算力解决一些化学领域中的重大科学问题。

此外, 量子计算机的出现提供了一种全新的研究复杂体系电子结构问题的方式, 量子计算化学应运而生。量子计算化学作为一个新兴的研究领域, 有潜力解决经典计算方法无法高效处理的计算化学问题。然而, 它面临着许多挑战, 主要包括以下4个方面: 第一, 在硬件上量子比特数量有限, 还不足以支撑实际化学体系的模拟; 量子门操作不够精确, 影响计算结果的准确性; 量子比特的相干时间有限, 对复杂化学计算是一个重大限制。第二, 在软件和算法层面, 主流的量子计算化学方法(如变分量子求解器和量子相位估计)在处理大体系时的效率和精度仍需提升; 量子计算中误差纠正方法还不够成熟, 现有的方法通常需要大量额外的量子比特。第三, 在模拟和验证时, 现有研究主要依赖经典计算机上的量子模拟器, 然而模拟器在处理大规模量子系统时同样面临计算资源的限制; 量子

模拟的理论结果与实验结果进行对比验证是必不可少的, 但目前在实验条件和数据采集上还存在许多挑战。最后, 在化学问题的选择上, 量子计算化学适用于某些特定类型的化学问题(如电子结构计算), 但如何确定哪些化学问题可以从量子计算中显著获益仍需要进一步研究; 化学系统的复杂性和多样性使得模型的选择和简化成为一个复杂的问题。

3.3 深化学科交叉, 开展跨学科应用

在当今科学发展的前沿, 多学科融合的重要性愈发显著。科学研究日益复杂和综合化, 单一学科的方法和视角往往无法充分解决现实中的复杂问题。多学科融合通过整合不同学科的知识和技术, 促进了创新和突破, 推动了科学和技术的快速发展。电子结构理论方法本身也具有很强的多学科属性: DMRG、QMC等计算物理方法的引入为量子化学方法处理复杂电子相关问题提供了新视角和新理论; 计算机科学的发展, 推动了量子化学高效算法和并行技术的进步。特别地, 机器学习与人工智能技术的引入, 将量子化学计算精度与效率推进到一个全新的高度。目前涌现的大模型方法, 在刻画数据内在关联、进行数据预测方面, 性能得到了极大的提升。在可解释性和通用性方面掀起了人工智能新一轮的变革, 如何利用新发展的人工智能方法特别是大模型方法, 实现将量子化学前沿推进到更高的精度与更大的尺度, 是目前面临的挑战。多种机器学习方法已经用于在现有的量子化学方法框架中实现更高的准确性, 监督机器学习力场也已经建立, 而将新型人工智能方法应用于DFT和QMC方法, 是当今研究的热点。

量子化学方法在材料科学(如二维材料、拓扑绝缘体、高温超导体)、生物学(如酶催化、蛋白质折叠、药物设计)、能源研究(如太阳能电池、催化剂)等领域的应用正变得越来越广泛和深入, 这对科研团队的知识结构和计算精度和效率提出了更高的要求。同时随着实验体系的日益复杂, 一些实验现象的内在机制仍有待发掘, 对此, 仅开展多尺度电子结构计算可能是不够的, 还需要结合如分子动力学与非绝热动力学等其他计算手段, 这需要发展相应电子结构方法的解析导数理论。此外, 考虑体系电子-声子耦合、光与物质强相互作用、以及高温高压和非平衡条件将可能是电子结构方法未来发展的新增长点。

4 拟解决的关键科学问题

在电子结构理论方法领域, 近期尚待解决的关键问题包括发展对强关联、重元素、激发态、周期性体系的精确高效计算方法、发展大规模异构并行电子结构算法与软件、发展人工智能驱动的量子化学方法、聚焦量子算法在化学中的发展应用。

(1) 发展对周期性和强关联、激发态、重元素体系的精确高效处理方法. 强关联效应广泛存在于先进功能材料体系, 高精度电子结构理论方法的缺失是阻碍建立如高温超导、巨磁阻等衍生现象的物理理论的关键因素, 针对周期性重元素体系强关联效应和相对论效应发展高精度的第一性原理电子结构理论方法是该领域中的关键科学问题. 同时发展基于局域相关等低标度能量和能量导数计算方法, 解决如共价晶体、自由基、激发态和自旋阻挫周期性体系等复杂体系的能量和性质计算, 从而推动新材料的发现。

(2) 发展大规模异构并行电子结构算法与软件. 研究CPU与新型加速硬件如GPU、TPU和NPU等结合的异构并行电子结构算法; 发展混合精度的电子结构算

法; 探索利用计算与访存重叠模式减小电子相关计算的数据访问延迟; 发展线性标度电子结构算法以实现在国产E级高性能机上的大规模并行电子结构计算。

(3) 发展人工智能驱动的量子化学理论. 将可解释、可通用的新一代人工智能方法与先进量子化学理论相结合, 在强关联、电子转移激发等复杂体系进行示范应用, 基于从头算, 从根本上解决一系列过去由于理论水平限制无法精确计算模拟的重大科学问题。

(4) 聚焦量子算法在化学中的应用. 从波函数编码和逼近、物理量测量、噪声抑制和后处理、经典量子融合算法等切入点展开研究和探索, 抑制噪音等因素带来的计算误差, 降低算法对量子资源的需求, 实现利用含噪中型量子计算机研究实际化学问题的目标. 瞄准实际应用, 充分利用量子计算的特点, 结合量子 and 经典计算, 只用量子计算做其最擅长的事情, 在化学问题中实现量子优越性. 建立系统准确的量子资源估计方法, 和实验紧密合作, 制定量子计算化学路线图和时间表. 持续发展和优化可扩展、可纠错的量子算法, 兼顾容错量子计算, 推动量子计算应用探索与产业生态体系建设。

致谢 感谢北京师范大学方维海院士、中国科学院大连化学物理研究所张东辉院士、中国科学技术大学杨金龙院士、山东大学马海波教授、复旦大学张颖教授、中国科学技术大学李震宇教授、北京师范大学李振东教授、华东师范大学何晓教授、南京大学李伟教授、北京大学蒋鸿研究员、西北大学索兵兵教授在“电子结构理论的挑战和新机遇”研讨会上的精彩报告和提供的相关材料。

参考文献

- 1 Sayfutyarova ER, Sun Q, Chan GKL, Knizia G. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 4063–4078
- 2 Lei Y, Suo B, Liu W. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 4846–4859
- 3 Zou J, Niu K, Ma H, Li S, Fang W. *J Phys Chem A*, 2020, 124: 8321–8329
- 4 Ding L, Knecht S, Schilling C. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 11022–11029
- 5 Stein CJ, Reiher M. *J Comput Chem*, 2019, 40: 2216–2226
- 6 Bensberg M, Reiher M. *J Phys Chem Lett*, 2023, 14: 2112–2118
- 7 Huron B, Malrieu JP, Rancurel P. *J Chem Phys*, 1973, 58: 5745–5759
- 8 Evangelista FA. *J Chem Phys*, 2014, 140: 124114
- 9 Schriber JB, Evangelista FA. *J Chem Phys*, 2016, 144: 161106
- 10 Tubman NM, Lee J, Takeshita TY, Head-Gordon M, Whaley KB. *J Chem Phys*, 2016, 145: 044112
- 11 Holmes AA, Tubman NM, Umrigar CJ. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 3674–3680
- 12 Sharma S, Holmes AA, Jeanmairet G, Alavi A, Umrigar CJ. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 1595–1604
- 13 Holmes AA, Umrigar CJ, Sharma S. *J Chem Phys*, 2017, 147: 164111
- 14 Chien AD, Holmes AA, Otten M, Umrigar CJ, Sharma S, Zimmerman PM. *J Phys Chem A*, 2018, 122: 2714–2722
- 15 Zhang N, Liu W, Hoffmann MR. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 2296–2316

- 16 Li J, Yang J. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 10042–10047
- 17 White SR. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 2863–2866
- 18 Ma Y, Wen J, Ma H. *J Chem Phys*, 2015, 143: 034105
- 19 Ren J, Yi Y, Shuai Z. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 4871–4878
- 20 Guo S, Li Z, Chan GKL. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 4063–4071
- 21 Carleo G, Troyer M. *Science*, 2017, 355: 602–606
- 22 Wu Y, Xu X, Poletti D, Fan Y, Guo C, Shang H. *Mathematics*, 2023, 11: 1417
- 23 Kan B, Tian Y, Xie D, Wu Y, Fan Y, Shang H. *Mathematics*, 2024, 12: 433
- 24 Li X, Huang JC, Zhang GZ, Li HE, Shen ZP, Zhao C, Li J, Hu HS. *J Chem Phys*, 2024, 160: 234102
- 25 Li X, Huang JC, Zhang GZ, Li HE, Cao CS, Lv D, Hu HS. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 8156–8165
- 26 Shang H, Guo C, Wu Y, Li Z, Yang J. ArXiv: 2307.09343
- 27 Fu L, Wu Y, Shang H, Yang J. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 6218–6226
- 28 Kurashige Y, Yanai T. *J Chem Phys*, 2011, 135: 094104
- 29 Saitow M, Kurashige Y, Yanai T. *J Chem Theor Comput*, 2015, 11: 5120–5131
- 30 Guo S, Watson MA, Hu W, Sun Q, Chan GKL. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 1583–1591
- 31 Kurashige Y, Chalupský J, Lan TN, Yanai T. *J Chem Phys*, 2014, 141: 174111
- 32 Sokolov AY, Guo S, Ronca E, Chan GKL. *J Chem Phys*, 2017, 146: 244102
- 33 Sharma S, Chan GKL. *J Chem Phys*, 2014, 141: 111101
- 34 Mahajan A, Blunt NS, Sabzevari I, Sharma S. *J Chem Phys*, 2019, 151: 211102
- 35 Cheng Y, Ma H. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 1988–2009
- 36 Luo Z, Ma Y, Wang X, Ma H. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 4747–4755
- 37 Song Y, Huang W, Liu C, Lei Y, Suo B, Ma H. *J Phys Chem A*, 2024, 128: 958–971
- 38 Veis L, Antalík A, Brabec J, Neese F, Legeza Ö, Pittner J. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 4072–4078
- 39 Lee S, Zhai H, Sharma S, Umrigar CJ, Chan GKL. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 3414–3425
- 40 Li C, Evangelista FA. *Annu Rev Phys Chem*, 2019, 70: 245–273
- 41 Li C, Verma P, Hannon KP, Evangelista FA. *J Chem Phys*, 2017, 147: 074107
- 42 Schriber JB, Hannon KP, Li C, Evangelista FA. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 6295–6305
- 43 Khokhlov D, Belov A. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 4301–4315
- 44 Pastorczyk E, Pernal K. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 3493–3503
- 45 Pernal K. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 013001
- 46 Beran P, Matoušek M, Hapka M, Pernal K, Veis L. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 7575–7585
- 47 Liu W, Hoffmann MR. *Theor Chem Acc*, 2014, 133: 1481
- 48 Song Y, Guo Y, Lei Y, Zhang N, Liu W. *Top Curr Chem (Z)*, 2021, 379: 43
- 49 Liu W, Hoffmann MR. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 1169–1178
- 50 Li S. *J Chem Phys*, 2004, 120: 5017–5026
- 51 Ren X, Zou J, Zhang H, Li W, Li S. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 693–700
- 52 Fang T, Shen J, Li S. *J Chem Phys*, 2008, 129: 234106
- 53 Fang T, Shen J, Li S. *J Chem Phys*, 2008, 128: 224107
- 54 Ren W, Fu W, Wu X, Chen J. *Nat Commun*, 2023, 14: 1860
- 55 Lee J, Pham HQ, Reichman DR. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 7024–7042
- 56 Booth GH, Thom AJW, Alavi A. *J Chem Phys*, 2009, 131: 054106
- 57 Dobroutz W, Smart SD, Alavi A. *J Chem Phys*, 2019, 151: 094104
- 58 Kersten JAF, Booth GH, Alavi A. *J Chem Phys*, 2016, 145: 054117
- 59 Deustua JE, Shen J, Piecuch P. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 223003
- 60 Vitale E, Li Manni G, Alavi A, Kats D. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 3427–3437
- 61 Sun J, Ruzsinszky A, Perdew JP. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 036402

- 62 Bartók AP, Yates JR. *J Chem Phys*, 2019, 150: 161101
- 63 Kirkpatrick J, McMorro B, Turban DHP, Gaunt AL, Spencer JS, Matthews AGDG, Obika A, Thiry L, Fortunato M, Pfau D, Castellanos LR, Petersen S, Nelson AWR, Kohli P, Mori-Sánchez P, Hassabis D, Cohen AJ. *Science*, 2021, 374: 1385–1389
- 64 Liu Y, Zhang C, Liu Z, Truhlar DG, Wang Y, He X. *Nat Comput Sci*, 2022, 3: 48–58
- 65 Wang Y, Li Y, Chen J, Zhang IY, Xu X. *JACS Au*, 2021, 1: 543–549
- 66 Wang Y, Lin Z, Ouyang R, Jiang B, Zhang IY, Xu X. *JACS Au*, 2024, 4: 3205–3216
- 67 Li Manni G, Carlson RK, Luo S, Ma D, Olsen J, Truhlar DG, Gagliardi L. *J Chem Theor Comput*, 2014, 10: 3669–3680
- 68 Sharma P, Bao JJ, Truhlar DG, Gagliardi L. *Annu Rev Phys Chem*, 2021, 72: 541–564
- 69 Ying F, Su P, Chen Z, Shaik S, Wu W. *J Chem Theor Comput*, 2012, 8: 1608–1615
- 70 Zheng P, Gan Z, Zhou C, Su P, Wu W. *J Chem Phys*, 2022, 156: 204103
- 71 Lu Y, Gao J. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 7403–7411
- 72 Lu Y, Gao J. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 7762–7769
- 73 Ai W, Su NQ, Fang WH. *J Chem Phys*, 2023, 159: 174110
- 74 Hu W, Qin X, Jiang Q, Chen J, An H, Jia W, Li F, Liu X, Chen D, Liu F, Zhao Y, Yang J. *Sci Bull*, 2021, 66: 111–119
- 75 Shang H, Xu L, Wu B, Qin X, Zhang Y, Yang J. *Comput Phys Commun*, 2020, 254: 107204
- 76 Lin P, Ren X, He L. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 222–239
- 77 Hu W, Lin L, Yang C. *J Chem Theor Comput*, 2017, 13: 5420–5431
- 78 Qin X, Hu W, Yang J. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 679–693
- 79 Sparta M, Neese F. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5032–5041
- 80 Stoychev GL, Auer AA, Gauss J, Neese F. *J Chem Phys*, 2021, 154: 164110
- 81 Izsák R. *WIREs Comput Mol Sci*, 2020, 10: e1445, doi: [10.1002/wcms.1419](https://doi.org/10.1002/wcms.1419)
- 82 Guo Y, Sivalingam K, Valeev EF, Neese F. *J Chem Phys*, 2016, 144: 094111
- 83 Hayashi M, Saitow M, Uemura K, Yanai T. *J Chem Phys*, 2024, 160: 194105
- 84 Li S, Shen J, Li W, Jiang Y. *J Chem Phys*, 2006, 125: 074109
- 85 Wang Y, Ni Z, Neese F, Li W, Guo Y, Li S. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 6510–6521
- 86 Li W, Wang Y, Ni Z, Li S. *Acc Chem Res*, 2023, 56: 3462–3474
- 87 Zheng Y, Ni Z, Wang Y, Li W, Li S. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 3626–3636
- 88 Wouters S, Jiménez-Hoyos CA, Sun Q, Chan GKL. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 2706–2719
- 89 Ai Y, Sun Q, Jiang H. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 10627–10634
- 90 Pham HQ, Hermes MR, Gagliardi L. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 130–140
- 91 Cui ZH, Zhu T, Chan GKL. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 119–129
- 92 Nakai H, Kobayashi M, Yoshikawa T, Seino J, Ikabata Y, Nishimura Y. *J Phys Chem A*, 2023, 127: 589–618
- 93 Wang Z, Liu W. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 4831–4845
- 94 Li W, Dong H, Ma J, Li S. *Acc Chem Res*, 2021, 54: 169–181
- 95 Zhao D, Liao K, Hong B, Li W, Li S. *Electron Struct*, 2023, 5: 014001
- 96 Hong B, Fang T, Li W, Li S. *J Chem Phys*, 2023, 158: 044117
- 97 Liu J, He X. *WIREs Comput Mol Sci*, 2023, 13: e1650
- 98 Liu J, Yang J, Zeng XC, Xanthreas SS, Yagi K, He X. *Nat Commun*, 2021, 12: 6141
- 99 Chen Z, Liu Z, Xu X. *Nat Commun*, 2023, 14: 936
- 100 Chen WK, Zhang Y, Jiang B, Fang WH, Cui G. *J Phys Chem A*, 2020, 124: 5684–5695
- 101 Wang Z, Han Y, Li J, He X. *J Phys Chem B*, 2020, 124: 3027–3035
- 102 Cheng Z, Du J, Zhang L, Ma J, Li W, Li S. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24: 1326–1337
- 103 Li W, Li Y, Lin R, Li S. *J Phys Chem A*, 2016, 120: 9667–9677
- 104 Liu J, Sun H, Glover WJ, He X. *J Phys Chem A*, 2019, 123: 5407–5417
- 105 Chen WK, Fang WH, Cui G. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 22695–22699
- 106 Du J, Liao K, Ma J, Li W, Li S. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 7630–7638

- 107 Wang K, Xie Z, Luo Z, Ma H. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 462–470
- 108 Sun Q, Chan GKL. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2705–2712
- 109 Cui ZH, Zhai H, Zhang X, Chan GKL. *Science*, 2022, 377: 1192–1198
- 110 Marsili M, Mosconi E, De Angelis F, Umari P. *Phys Rev B*, 2017, 95: 075415
- 111 Umari P. *J Phys Chem A*, 2022, 126: 3384–3391
- 112 Del Ben M, da Jornada FH, Canning A, Wichmann N, Raman K, Sasanka R, Yang C, Louie SG, Deslippe J. *Comput Phys Commun*, 2019, 235: 187–195
- 113 Ma H, Wang L, Wan L, Li J, Qin X, Liu J, Hu W, Lin L, Yang C, Yang J. *J Phys Chem A*, 2021, 125: 7545–7557
- 114 Jin Y, Rusishvili M, Govoni M, Galli G. *J Phys Chem Lett*, 2024, 15: 3229–3237
- 115 Vo EA, Wang X, Berkelbach TC. *J Chem Phys*, 2024, 160: 044106
- 116 Zhang H, Liu S, You J, Liu C, Zheng S, Lu Z, Wang T, Zheng N, Shao B. *Nat Comput Sci*, 2024, 4: 210–223
- 117 Gong X, Li H, Zou N, Xu R, Duan W, Xu Y. *Nat Commun*, 2023, 14: 2848
- 118 Wang Z, Dong J, Qiu J, Wang L. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 22929–22940
- 119 Welborn M, Cheng L, Miller Iii TF. *J Chem Theor Comput*, 2018, 14: 4772–4779
- 120 Qiao Z, Welborn M, Anandkumar A, Manby FR, Miller Iii TF. *J Chem Phys*, 2020, 153: 124111
- 121 Hermann J, Schätzle Z, Noé F. *Nat Chem*, 2020, 12: 891–897
- 122 Schätzle Z, Szabó PB, Mezera M, Hermann J, Noé F. *J Chem Phys*, 2023, 159: 094108
- 123 Pfau D, Spencer JS, Matthews AGDG, Foulkes WMC. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033429
- 124 von Glehn I, Spencer JS, Pfau D. ArXiv: 2211.13672
- 125 Li R, Ye H, Jiang D, Wen X, Wang C, Li Z, Li X, He D, Chen J, Ren W, Wang L. *Nat Mach Intell*, 2024, 6: 209–219
- 126 Townsend J, Vogiatzis KD. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4129–4135
- 127 Pineda Flores SD. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 4028–4038
- 128 Golub P, Antalík A, Veis L, Brabec J. *J Chem Theor Comput*, 2021, 17: 6053–6072
- 129 Chen R, Shao K, Fu B, Zhang DH. *J Chem Phys*, 2020, 152: 204307
- 130 Zhu YC, Yang S, Zeng JX, Fang W, Jiang L, Zhang DH, Li XZ. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 21356–21362
- 131 Behler J, Parrinello M. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 146401
- 132 Huang S, Shang C, Kang P, Zhang X, Liu Z. *WIREs Comput Mol Sci*, 2019, 9: e1415
- 133 Huang SD, Shang C, Zhang XJ, Liu ZP. *Chem Sci*, 2017, 8: 6327–6337
- 134 Zhang L, Han J, Wang H, Car R, E W. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 143001
- 135 Zhang Y, Hu C, Jiang B. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 4962–4967
- 136 Zhang Y, Xia J, Jiang B. *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 156002
- 137 Batatia I, Kovács DP, Simm GNC, Ortner C, Csányi G. *Adv Neural Inf Process Syst*, 2022, 35: 11423–11436
- 138 Zhang J, Lei Y-K, Zhou Y, Yang YI, Gao YQ. ArXiv: 2012.11816
- 139 Zhang D, Liu X, Zhang X, Zhang C, Cai C, Bi H, Du Y, Qin X, Huang J, Li B, Shan Y, Zeng J, Zhang Y, Liu S, Li Y, Chang J, Wang X, Zhou S, Liu J, Luo X, Wang Z, Jiang W, Wu J, Yang Y, Yang J, Yang M, Gong F-Q, Zhang L, Shi M, Dai F-Z, York DM, Liu S, Zhu T, Zhong Z, Lv J, Cheng J, Jia W, Chen M, Ke G, E W, Zhang L, Wang H. ArXiv: 2312.15492
- 140 Liu J, Lan J, He X. *J Phys Chem A*, 2022, 126: 3926–3936
- 141 Zhu J, Guo P, Zhang J, Jiang Y, Chen S, Liu J, Jiang J, Lan J, Zeng XC, He X, Yang J. *J Am Chem Soc*, 2024, 146: 16281–16294
- 142 Seritan S, Bannwarth C, Fales BS, Hohenstein EG, Isborn CM, Kokkila-Schumacher SIL, Li X, Liu F, Luehr N, Snyder Jr. JW, Song C, Titov AV, Ufimtsev IS, Wang L, Martinez TJ. *WIREs Comput Mol Sci*, 2021, 11: e1494
- 143 Barca GMJ, Galvez-Vallejo JL, Poole DL, Rendell AP, Gordon MS. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 7232–7238
- 144 Galvez Vallejo JL, Barca GMJ, Gordon MS. *Mol Phys*, 2023, 121: e2112987
- 145 Pederson R, Kozłowski J, Song R, Beall J, Ganahl M, Hauru M, Lewis AGM, Yao Y, Mallick SB, Blum V, Vidal G. *J Chem Theor Comput*, 2023, 19: 25–32
- 146 Jia W, Fu J, Cao Z, Wang L, Chi X, Gao W, Wang LW. *J Comput Phys*, 2013, 251: 102–115
- 147 Jiang Q, Wan L, Jiao S, Hu W, Chen J, An H. 2020 IEEE 22nd International Conference on High Performance Computing and Communications.

IEEE 18th International Conference on Smart City/IEEE 6th International Conference on Data Science and Systems (HPCC/SmartCity/DSS). IEEE, 2020. 197–205

- 148 Hu W, Liu J, Li Y, Ding Z, Yang C, Yang J. *J Chem Theor Comput*, 2020, 16: 964–973
- 149 Tian Y, Suo B, Ma Y, Jin Z. *J Chem Phys*, 2021, 155: 034112
- 150 Qi J, Zhang Y, Yang M. *J Chem Phys*, 2023, 159: 104101
- 151 Wang Z, Guo M, Wang F. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 25103–25111
- 152 Wang Z, He B, Lu Y, Wang F. *Acta Chim Sin*, 2022, 80: 1401
- 153 Li W, Ren J, Shuai Z. *J Chem Phys*, 2020, 152: 24127
- 154 Jiang T, Li W, Ren J, Shuai Z. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 3761–3768
- 155 Tian Y, Xie Z, Luo Z, Ma H. *J Chem Theor Comput*, 2022, 18: 7260–7271
- 156 Ganahl M, Beall J, Hauru M, Lewis AGM, Wojno T, Yoo JH, Zou Y, Vidal G. *PRX Quantum*, 2023, 4: 010317
- 157 Xiang C, Jia W, Fang WH, Li Z. *J Chem Theor Comput*, 2024, 20: 775–786
- 158 Acharya R, Aleiner I, Allen R, Andersen TI, Ansmann M, Arute F, Arya K, Asfaw A, Atalaya J, Babbush R, Bacon D, Bardin JC, Basso J, Bengtsson A, Boixo S, Bortoli G, Bourassa A, Bovaird J, Brill L, Broughton M, Buckley BB, Buell DA, Burger T, Burkett B, Bushnell N, Chen Y, Chen Z, Chiaro B, Cogan J, Collins R, Conner P, Courtney W, Crook AL, Curtin B, Debroy DM, Del Toro Barba A, Demura S, Dunsworth A, Eppens D, Erickson C, Faoro L, Farhi E, Fatemi R, Flores Burgos L, Forati E, Fowler AG, Foxen B, Giang W, Gidney C, Gilboa D, Giustina M, Grajales Dau A, Gross JA, Habegger S, Hamilton MC, Harrigan MP, Harrington SD, Higgott O, Hilton J, Hoffmann M, Hong S, Huang T, Huff A, Huggins WJ, Ioffe LB, Isakov SV, Iveland J, Jeffrey E, Jiang Z, Jones C, Juhas P, Kafri D, Kechedzhi K, Kelly J, Khattar T, Khezri M, Kieferová M, Kim S, Kitaev A, Klimov PV, Klots AR, Korotkov AN, Kostritsa F, Kreikebaum JM, Landhuis D, Laptev P, Lau KM, Laws L, Lee J, Lee K, Lester BJ, Lill A, Liu W, Locharla A, Lucero E, Malone FD, Marshall J, Martin O, McClean JR, McCourt T, McEwen M, Megrant A, Meurer Costa B, Mi X, Miao KC, Mohseni M, Montazeri S, Morvan A, Mount E, Mruczkiewicz W, Naaman O, Neeley M, Neill C, Nersisyan A, Neven H, Newman M, Ng JH, Nguyen A, Nguyen M, Niu MY, O'Brien TE, Opremcak A, Platt J, Petukhov A, Potter R, Pryadko LP, Quintana C, Roushan P, Rubin NC, Saei N, Sank D, Sankaragomathi K, Satzinger KJ, Schurkus HF, Schuster C, Shearn MJ, Shorter A, Shvarts V, Skrzyni J, Smelyanskiy V, Smith WC, Sterling G, Strain D, Szalay M, Torres A, Vidal G, Villalonga B, Vollgraff Heidweiller C, White T, Xing C, Yao ZJ, Yeh P, Yoo J, Young G, Zalcman A, Zhang Y, Zhu N. *Nature*, 2023, 614: 676–681
- 159 Deng YH, Gong SQ, Gu YC, Zhang ZJ, Liu HL, Su H, Tang HY, Xu JM, Jia MH, Chen MC, Zhong HS, Wang H, Yan J, Hu Y, Huang J, Zhang WJ, Li H, Jiang X, You L, Wang Z, Li L, Liu NL, Lu CY, Pan JW. *Phys Rev Lett*, 2023, 130: 190601
- 160 Arute F, Arya K, Babbush R, Bacon D, Bardin JC, Barends R, Boixo S, Broughton M, Buckley BB, Buell DA, Burkett B, Bushnell N, Chen Y, Chen Z, Chiaro B, Collins R, Courtney W, Demura S, Dunsworth A, Eppens D, Farhi E, Fowler A, Foxen B, Gidney C, Giustina M, Graff R, Habegger S, Harrigan MP, Ho A, Hong S, Huang T, Huggins WJ, Ioffe L, Isakov SV, Jeffrey E, Jiang Z, Jones C, Kafri D, Kechedzhi K, Kelly J, Kim S, Klimov PV, Korotkov A, Kostritsa F, Landhuis D, Laptev P, Lindmark M, Lucero E, Martin O, Martinis JM, McClean JR, McEwen M, Megrant A, Mi X, Mohseni M, Mruczkiewicz W, Mutus J, Naaman O, Neeley M, Neill C, Neven H, Yuezhen Niu M, O'Brien TE, Ostby E, Petukhov A, Putterman H, Quintana C, Roushan P, Rubin NC, Sank D, Satzinger KJ, Smelyanskiy V, Strain D, Sung KJ, Szalay M, Takeshita TY, Vainsencher A, White T, Wiebe N, Yao ZJ, Yeh P, Zalcman A. *Science*, 2020, 369: 1084–1089
- 161 Kim Y, Eddins A, Anand S, Wei KX, van den Berg E, Rosenblatt S, Nayfeh H, Wu Y, Zaletel M, Temme K, Kandala A. *Nature*, 2023, 618: 500–505
- 162 Valahu CH, Olaya-Agudelo VC, MacDonell RJ, Navickas T, Rao AD, Millican MJ, Pérez-Sánchez JB, Yuen-Zhou J, Biercuk MJ, Hempel C, Tan TR, Kassal I. *Nat Chem*, 2023, 15: 1503–1508
- 163 Guo S, Sun J, Qian H, Gong M, Zhang Y, Chen F, Ye Y, Wu Y, Cao S, Liu K, Zha C, Ying C, Zhu Q, Huang HL, Zhao Y, Li S, Wang S, Yu J, Fan D, Wu D, Su H, Deng H, Rong H, Li Y, Zhang K, Chung TH, Liang F, Lin J, Xu Y, Sun L, Guo C, Li N, Huo YH, Peng CZ, Lu CY, Yuan X, Zhu X, Pan JW. *Nat Phys*, 2024, 20: 1240–1246
- 164 Shang H, Fan Y, Shen L, Guo C, Liu J, Duan X, Li F, Li Z. *npj Quantum Inf*, 2023, 9: 33
- 165 Huang K, Cai X, Li H, Ge ZY, Hou R, Li H, Liu T, Shi Y, Chen C, Zheng D, Xu K, Liu ZB, Li Z, Fan H, Fang WH. *J Phys Chem Lett*, 2022, 13: 9114–9121
- 166 Zeng X, Zhang H, Zhang S, Liu P, Linghu K, Cui J, Cai X, Liu J, Li Z, Yang J. ArXiv: 2404.14038

Challenges and opportunities in electronic structure theory

Chenyang Li¹, Ganglong Cui^{1*}, Xiangjian Shen^{2*}

¹ Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry, Ministry of Education, College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

² Department of Chemical Sciences, National Science Foundation of China, Beijing 100085, China

*Corresponding authors (email: ganglong.cui@bnu.edu.cn, shenxj@nsfc.gov.cn)

Abstract: This article summarizes the academic discussions on the symposium entitled “Challenges and Opportunities in Electronic Structure Theory” supported by the National Science Foundation of China. We first introduce some recent advancements of electronic structure theory. In particular, we focus on the following fields: (1) methods for strongly correlated systems, (2) density and density-matrix functional theory, (3) low-scaling electronic structure methods, (4) methods for condensed matter systems, (5) quantum computational chemistry, (6) methods driven by artificial intelligence, (7) methods enriched by emerging computing power, and (8) high-performance algorithms and software. We point out a number of challenges and opportunities in developing new electronic structure methods, such as improving the accuracy and efficiency under current frameworks, leveraging new computing technologies to develop efficient algorithms and software, and deepening interdisciplinary research. Lastly, we suggest some key scientific problems for future developments in the next 5–10 years.

Keywords: quantum chemistry, electronic structure theory, algorithm and software, artificial intelligence, quantum computing

doi: [10.1360/SSC-2024-0222](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0222)