Modern Physics 现代物理, 2026, 16(6), 246-256
Published Online November 2026 in Hans. https://www.hanspub.org/journal/mp
https://doi.org/10.12677/mp.2026.166026

Hans汉斯

机器学习辅助非绝热分子动力学的可靠性验证

张　杰

贵州大学大数据与信息工程学院，贵州　贵阳

收稿日期：2026年10月4日；录用日期：2026年10月26日；发布日期：2026年11月3日

摘　要

机器学习能够降低非绝热分子动力学中重复电子结构计算的成本，其预测能力取决于模型能否保留驱动核运动与电子跃迁的多态关系。本文聚焦分子激发态面跳跃动力学，围绕表示选择、误差机制与验证证据开展方法综述。首先区分绝热性质学习与内部透热哈密顿量表示，再讨论多态信息共享、耦合相位处理、能隙加权及其与传播算法的连接。解析二态模型表明，能隙加权能够使耦合峰高保持有界，但峰宽仍随最小能隙减小而收缩；由加权目标恢复导数耦合时，能隙误差也会被放大。代表研究的比较进一步说明，数据划分应与泛化任务一致，动力学评价应同时报告布居定义、统计不确定性和失败轨迹。可靠的机器学习加速应以目标观测量为依据，联合检验电子结构、数据覆盖和传播近似，并在实际验证范围内解释其物理预测能力。

关键词

非绝热分子动力学，机器学习，导数耦合，透热表示，动力学验证

Reliability Validation for Machine-Learning-Assisted Nonadiabatic Molecular Dynamics

Jie Zhang

College of Big Data and Information Engineering, Guizhou University, Guiyang Guizhou

Received: October 4, 2026; accepted: October 26, 2026; published: November 3, 2026

Abstract

Machine learning can reduce the cost of repeated electronic-structure calculations in nonadiabatic molecular dynamics, but predictive performance depends on retaining the multistate relationships that drive nuclear motion and electronic transitions. This review focuses on molecular excited-state

文章引用: 张杰. 机器学习辅助非绝热分子动力学的可靠性验证[J]. 现代物理, 2026, 16(6): 246-256.
DOI: 10.12677/mp.2026.166026

surface-hopping dynamics and connects representation choices with error mechanisms and validation evidence. We distinguish direct learning of adiabatic properties from internal diabatic Hamiltonian representations, and examine multistate information sharing, phase treatment, energy-gap weighting, and their interfaces with propagation algorithms. An analytical two-state model shows that gap weighting bounds the coupling peak height, whereas the peak width still decreases with the minimum energy gap. Recovering derivative couplings from weighted targets also amplifies energy-gap errors. Comparisons of representative studies indicate that data splitting must match the intended generalization task, while dynamical assessments should specify population definitions, statistical uncertainty, and treatment of failed trajectories. Reliable acceleration should therefore be assessed through target observables, supported by joint tests of electronic properties, sampling coverage, and propagation approximations, with physical predictions restricted to the conditions actually validated.

Keywords

Nonadiabatic Molecular Dynamics, Machine Learning, Derivative Coupling, Diabatic Representation, Dynamical Validation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.
This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).
http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Open Access

1. 引言

光激发后的内转换、异构化和电荷转移往往涉及多个电子态。核运动经过强非绝热区域时，电子态布居发生变化，单一玻恩–奥本海默势能面的传播难以完整描述这一过程。非绝热分子动力学(nonadiabatic molecular dynamics, NAMD)将电子演化与核运动联系起来，为研究激发态弛豫通道和反应时间尺度提供了计算手段。其成本既来自每一步所需的激发态电子结构计算，也来自对初始条件和随机跃迁进行统计所需的大量轨迹。早期机器学习研究已展示替代电子性质计算、传播激发态轨迹及延长光动力学时间尺度的可行性[1]-[3]。

NAMD 对机器学习模型的要求超出了单个构型上的能量拟合。相邻势能面的相对误差会改变能隙，能量梯度决定轨迹能否到达交叉区域，耦合的幅度、方向和时间变化则参与电子传播。模型可能在大部分构型上准确，却在少量关键构型处改变主要反应通道。已有激发态机器学习综述以及有关最佳实践的观点文章，系统讨论了数据准备、模型构建和动力学应用[4] [5]。在此基础上，仍有必要将不同方法的表示对象与其验证要求对应起来，说明局部性质的改进在什么条件下能够支持寿命、产率或跨体系预测。

机器学习辅助分子激发态面跳跃动力学涉及多态能量、态间耦合与核轨迹传播，不同环节的误差相互影响，使模型的适用性难以仅由单一性质的预测精度判断。一般化学机器学习中的独立测试与适用域原则[6]，在此还需考虑轨迹构型的时间相关性，以及小能隙和强耦合区域对电子跃迁的影响。因此，对相关方法的比较既需要明确其学习对象和表示方式，也需要考察训练数据能否覆盖关键构型，以及局部预测误差如何影响布居演化、寿命和产物分支。

围绕这些问题，本文结合代表性研究，梳理绝热性质学习、内部透热哈密顿量、多态信息共享及耦合处理方法，利用解析二态模型讨论能隙加权的作用与局限，并从数据划分、局部性质和轨迹集合三个层面归纳可靠性验证的要点。在此基础上，进一步讨论模型跨分子、环境和参考层级迁移所需的证据，并结合固体载流子动力学说明学习对象与传播近似改变后的适用边界。

2. 动力学物理对象与误差来源

2.1. 电子传播与非绝热耦合

沿经典核路径 $\boldsymbol{R}(t)$，在正交的瞬时绝热电子态 ψ_i 中展开电子波函数，可写为[7]

$$\Psi(t)=\sum_j c_j(t)\psi_j\left(\boldsymbol{R}(t)\right),\ i\hbar\dot{c}_i=E_i c_i-i\hbar\sum_j \tau_{ij}c_j. \tag{1}$$

式中，E_i 为固定核构型下的电子本征能量，c_i 为电子振幅，$\hbar$ 为约化普朗克常数。式(1)描述给定核路径上的电子演化，核自由度仍按所选混合量子–经典方法处理。若在自旋纯态基等其他基中显式包含自旋轨道耦合或外场作用，电子哈密顿量通常还包含非对角项，需要相应扩展传播方程。

最少切换面跳跃(fewest-switches surface hopping, FSSH)利用电子演化构造随机跃迁，并结合活跃势能面上的核传播、跃迁后速度调整及受挫跃迁处理。电子相干性与经典轨迹分支之间的一致性问题，需要通过退相干修正或其他传播方法研究[8] [9]。退相干诱导面跳跃(decoherence-induced surface hopping, DISH)具有特定的随机退相干构造，是相关方法之一[10]。比较机器学习动力学时，应保持这些传播设置可追溯，以区分模型替代引入的变化与动力学近似本身的影响。

非绝热耦合(nonadiabatic coupling, NAC)在不同研究中可能指不同对象。对非简并电子态和笛卡尔核坐标分量 R_α，由电子本征方程求导可得

$$d_{ij,\alpha}=\left\langle\psi_i\middle|\partial_\alpha\psi_j\right\rangle=\frac{\left\langle\psi_i\middle|\partial_\alpha H_{\mathrm{el}}\middle|\psi_j\right\rangle}{E_j-E_i},\ i\neq j;\ \tau_{ij}=\dot{\boldsymbol{R}}\cdot\boldsymbol{d}_{ij}. \tag{2}$$

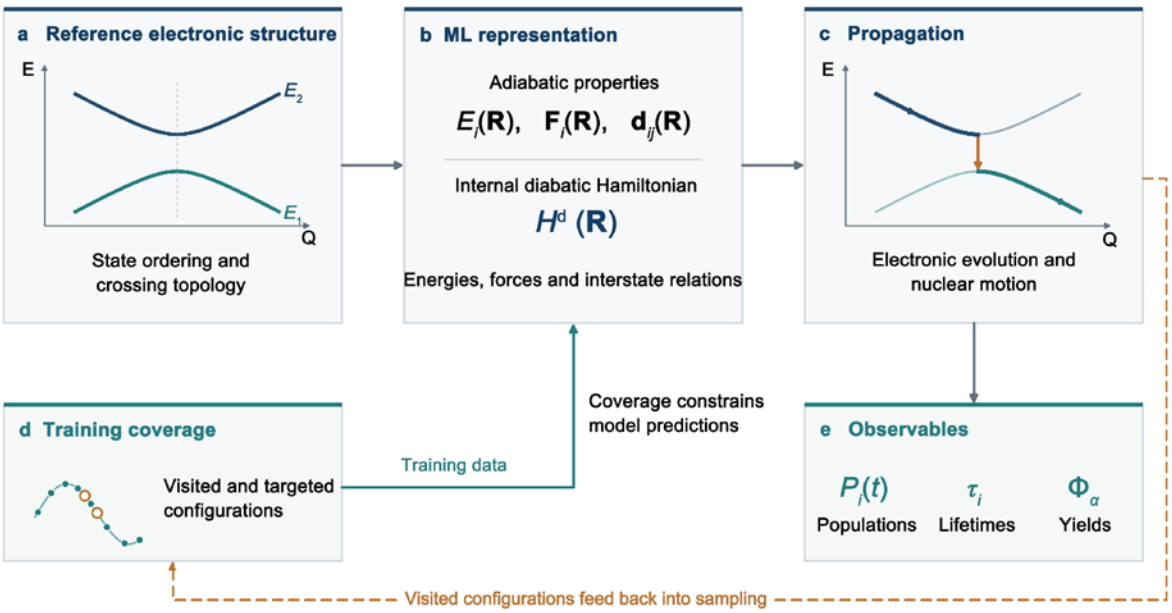


Figure 1. Main pathways through which errors affect ML-assisted NAMD. The dashed arrow denotes feedback from visited configurations to sampling; arrows indicate influence rather than an additive error decomposition [12]
图 1. 机器学习辅助 NAMD 中误差的主要影响路径。虚线表示轨迹访问分布对采样的反馈；实线箭头表示影响关系，不表示误差可线性相加[12]

这里 H_{el} 为电子哈密顿量。导数耦合 $\boldsymbol{d}_{ij}$ 的量纲为长度的倒数，时间导数耦合 τ_{ij} 的量纲为时间的倒数；式(1)中的 $-i\hbar\tau_{ij}$ 才具有能量量纲。上述关系要求态指标和能量差符号一致。简并点的绝热本征态不唯一，

式(2)的除法形式不能直接用于该点；有限最小能隙的避免交叉则可产生尖锐而有限的耦合峰。圆锥交叉处的绝热能量可保持连续，但其导数和态表示的光滑性受到限制。

2.2. 学习对象与误差的相互作用

常见机器学习模型以原子种类和坐标为输入，预测多态能量并由其梯度获得力。耦合则直接学习，或由内部哈密顿量及传播近似获得。环境电场、总电荷等信息应按任务纳入输入。SchNet 等原子表征为标量性质学习提供了基础[11]，但能量的旋转不变性与耦合向量的旋转等变性仍需分别满足。

误差主要来自参考电子结构、机器学习表示、训练采样和动力学传播。它们分别影响标签中的态次序与交叉地形、多态关系的保留、关键构型的覆盖，以及电子性质向布居和反应分支的转化。各类误差相互关联，并非独立相加，力的偏差会改变轨迹访问分布，进而影响模型的预测误差(图 1)。因此，评价时应区分代理模型能否复现既定参考计算，以及参考电子结构与传播近似是否适合目标物理过程。即使学习误差较小，参考方法遗漏的通道仍可能影响最终预测。

3. 多态表示与动力学接口

3.1. 绝热性质学习与多态信息共享

直接绝热学习以电子态能量及所需态间性质为目标。不同电子态可以分别训练，也可以在同一个网络中共享几何表征。独立模型结构简单，但相对能隙由两个预测值相减得到，误差是否抵消取决于两态误差的相关性。多输出模型共享部分网络参数，同时产生多个态的预测；其优势需要通过分态测试和能隙测试确认，平均误差可能掩盖覆盖不足的电子态。

SchNarc 将激发态性质学习与 SHARC 传播结合，并采用适应态间性质相位自由度的损失[13]。MS-ANI 进一步将态序号作为输入，使态信息参与网络内部映射，同时结合能隙损失和能隙驱动采样[14]。态条件输入与末端设置多个输出节点是不同的网络组织方式，也都可以归入绝热性质学习。比较时应固定训练数据与传播条件，考察信息共享是否改善关键态对，而不以输出形式直接判断模型优劣。

训练损失可包含能量、力、能隙和耦合项，但各项单位、归一化方式及样本权重必须明确。能隙损失能够突出相对态结构，力损失提供局部势能面形状信息；这些约束的效果仍取决于数据是否覆盖弛豫路径。由可微能量计算 $\boldsymbol{F}_i = -\nabla_{\boldsymbol{R}} E_i$，可以保证模型内部的能量–力梯度关系，却不能单独证明该梯度与参考力一致。

3.2. 耦合的相位与对称性

电子本征态的相位具有自由度。对实波函数，符号翻转会改变态间耦合标签，而能量保持不变。相位校正可以减少由任意符号变化产生的数值不连续[15]；态跟踪则需要进一步辨认能量排序变化、电子态混合和空间归属。两者处理的问题不同。进行基变换时，电子振幅和态间矩阵应同步变换，才能维持物理等价。

相位不敏感损失允许在等价相位选择中比较预测和标签，适合减少无物理意义的符号惩罚。对于多个态，符号选择还需满足共享电子态之间的一致性，不能对每个态对任意独立翻转。耦合模长可用于部分统计分析，但完整传播通常还需要方向或相对相位信息。

圆锥交叉附近的拓扑问题超出了局部符号整理。绕交叉点的电子态可能发生几何相位变化，但某一态对的耦合是否双值还与两态的共同变换有关。Richardson 利用单值辅助张量学习存在双值问题的耦合，再重建向量并进行局部符号选择，其演示包括解析模型和受限 H_3 构型[16]。这类结果说明表示构造能够处理特定拓扑困难，复杂体系上的推广仍需检验闭合路径、态跟踪及实际传播。

3.3. 能隙加权与小能隙分辨

导数耦合中的显式逆能隙因子使小能隙区域难以拟合。以能隙加权后，可改为学习

$$\boldsymbol{K}_{ij}=\Delta E_{ij}\boldsymbol{d}_{ij}=\left\langle \psi_i \middle| \nabla_{\boldsymbol{R}} H_{\mathrm{el}} \middle| \psi_j \right\rangle,\ \Delta E_{ij}=E_j-E_i. \tag{3}$$

$\boldsymbol{K}_{ij}$ 的量纲为能量除以长度。SpaiNN 将等变消息传递用于相关向量目标，并与 SHARC 连接，使输出的旋转行为与耦合对象一致[17]。能隙加权改变了学习目标的数值结构，但它与绝热能量学习可以共同使用，不构成与绝热表示互斥的路线。

为分离幅度与空间分辨问题，考虑固定基底中的实二态模型

$$H(x)=\begin{pmatrix} ax & b \\ b & -ax \end{pmatrix},\ E_{\pm}=\pm\sqrt{a^2x^2+b^2},\ a>0, b>0. \tag{4}$$

这里 a 的单位为能量除以长度，b 的单位为能量，最小能隙为 $2b$ 。取 $\theta=\operatorname{atan2}(b,ax)/2$ ，$\psi_+=(\cos\theta,\sin\theta)$ ，$\psi_-=(-\sin\theta,\cos\theta)$ ，可直接得到

$$d_{-+}=-\frac{ab}{2\left(a^2x^2+b^2\right)},\ K_{-+}=-\frac{ab}{\sqrt{a^2x^2+b^2}}. \tag{5}$$

两者在 $x=0$ 处分别为 $-a/(2b)$ 和 $-a$ 。图 2 给出不同 b 值下的曲线。对绝对值求半高全宽，有

$$\mathrm{FWHM}\left(|d_{-+}|\right)=\frac{2b}{a},\ \mathrm{FWHM}\left(|K_{-+}|\right)=\frac{2\sqrt{3}b}{a}. \tag{6}$$

减小最小能隙时，导数耦合峰高增大，加权耦合峰高保持有界，但二者峰宽均按 b/a 的尺度收缩。模型因此仍需在更窄的构型区间内分辨变化。若核以近似恒定速度经过该区间，对应的时间分辨需求也随峰宽缩小而提高。上述结论来自该解析模型，不能直接作为一般多维圆锥交叉的全局正则性证明。

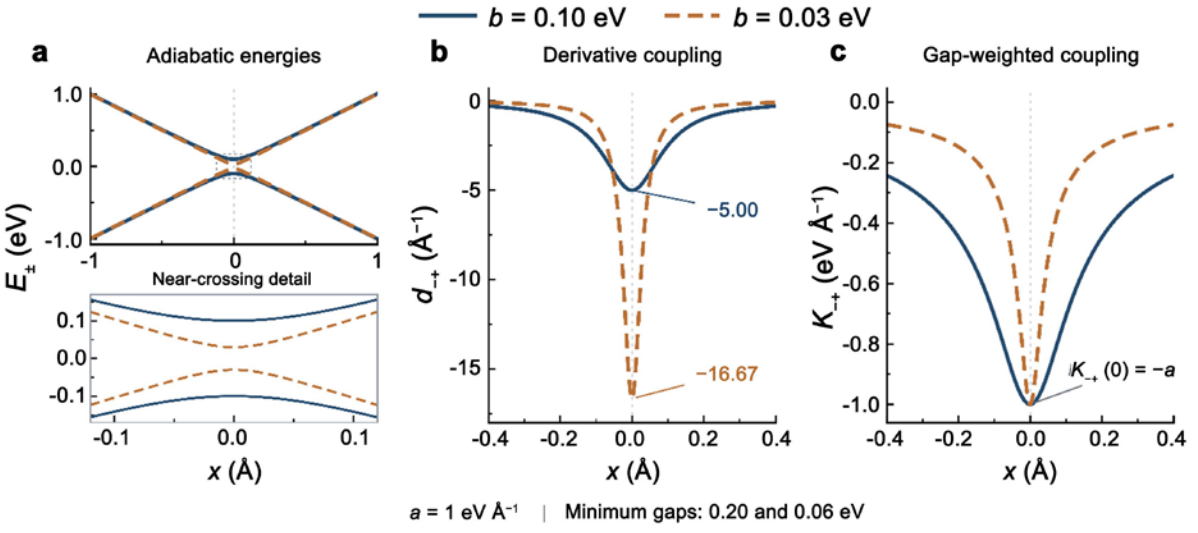


Figure 2. (a) Adiabatic energies, (b) derivative couplings, and (c) gap-weighted couplings in the analytical avoided-crossing model. Parameters are a = 1 eV/Å and b = 0.10 or 0.03 eV, giving minimum gaps of 0.20 and 0.06 eV, respectively. The lower plot in (a) resolves the crossing region

图 2. 解析避免交叉模型的(a)绝热能量、(b)导数耦合和(c)能隙加权耦合。a = 1 eV/Å，b = 0.10 或 0.03 eV，对应最小能隙分别为 0.20 和 0.06 eV。(a)下方为交叉附近的局部放大

重建耦合还会引入误差放大。对非零 ΔE_{ij} ，在扰动足够小的一阶近似下，

$$\delta \boldsymbol{d}_{ij} \approx \frac{\delta \boldsymbol{K}_{ij}}{\Delta E_{ij}} - \frac{\boldsymbol{K}_{ij}}{\left(\Delta E_{ij}\right)^2} \delta\left(\Delta E_{ij}\right). \tag{7}$$

式(7)表明，加权目标与能隙误差必须联合评估。接近简并或预测能隙误差不再是小扰动时，该线性化关系本身失效。实践中应检查小能隙分箱内的重建耦合、峰位和传播结果，并说明任何能隙截断或数值正则化。对时间序列施加平滑会改变峰高、峰宽或相关性，应单独检验其动力学影响，不能直接视为式(3)的等价处理。

3.4. 内部透热哈密顿量

内部哈密顿量学习通过矩阵元素的关联约束描述多态关系，再经对角化获得绝热能量：

$$U^{\dagger} H^{\mathrm{d}}\left(\boldsymbol{R}\right) U = \mathrm{diag}\left(E_1, E_2, \cdots\right). \tag{8}$$

在实二态情形，两对角元相等且非对角元为零时出现简并。较平滑的矩阵元素可以产生具有交叉结构的本征值，使模型能够同时组织多条势能面。DANN 利用内部透热表示和耦合相关约束研究偶氮苯族，并在未见衍生物上检验异构化行为[18]。这种方法的价值在于显式约束态间关系，而不仅是增加预测目标。

内部矩阵的本征值不足以唯一确定基底和耦合。若将绝热态写为 $\psi_i = \sum_a \phi_a^{\mathrm{d}} U_{ai}$，在所选有限态空间内有

$$\boldsymbol{d}^{\mathrm{ad}} = U^{\dagger} \boldsymbol{d}^{\mathrm{d}} U + U^{\dagger} \nabla_{\boldsymbol{R}} U, \quad d^{\mathrm{d}}_{ab,\alpha} = \left\langle \phi_a^{\mathrm{d}} \middle| \partial_{\alpha} \phi_b^{\mathrm{d}} \right\rangle. \tag{9}$$

只有在基底导数耦合可忽略或按构造为零的条件下，才能仅使用第二项。学习矩阵常是内部或准透热表示，并不对应唯一的严格物理透热态；全局严格透热化也受到条件限制[19]。论文应交代矩阵维数、厄米性、基底假设和耦合重建方式，并在交叉位置、分支方向和动力学观测量上验证这些假设。仅展示能量拟合难以判断本征矢是否包含所需物理信息。

4. 数据覆盖与分层验证

4.1. 物理一致性与局部性质误差

静态测试宜同时报告全局误差和关键区域误差。对每个电子态分别统计能量与力，对主要态对统计能隙和耦合，并列出各能隙区间的样本数。耦合比较应先统一态对应和相位规范；方向指标只对幅度足够大的向量有意义，近零向量应采用绝对误差或单独统计。对近简并且态强烈混合的区间，还可考察所选态子空间的整体行为，避免任意态标签交换主导误差。

Table 1. Validation targets and suggested reporting items for ML-assisted NAMD
表 1. 机器学习辅助 NAMD 的验证对象与建议报告内容

验证对象	建议报告内容	支持的判断
能量与能隙	分态误差、关键态对误差、小能隙分箱及样本数	相对态结构是否保留
力	分态力误差、关键方向分量、能量梯度一致性	核传播驱动是否可靠
耦合	一致规范下的幅度、方向、峰位与时间变化	跃迁驱动是否得到重现
物理约束	对称性、矩阵厄米性、态跟踪、电子范数与适用的能量守恒	表示与实现是否自洽
数据覆盖	划分单位、独立测试来源、域外构型与补样记录	误差对应何种泛化任务
轨迹集合	布居定义、寿命、产物分支、跳跃构型分布	局部误差是否影响目标观测量
统计与数值	轨迹数、置信区间、步长、失败率、拟合时间窗	差异是否超出统计及积分误差

本文建议的验证对象与报告内容见表 1。它是面向研究设计的组织框架，不规定所有体系通用的数值阈值。可接受误差应根据目标观测量对扰动的敏感性确定，例如在固定传播条件下替换某一类预测量，观察布居或产率是否发生超过统计误差的变化。

主动学习的委员会分歧可以作为补样信号，但成员一致也可能源于共享偏差。阈值应在独立参考点上校准，并检查小能隙或强形变区域中的漏报。除平均误差外，还应报告超阈值误差出现时模型是否发出信号。对不确定性不敏感却影响主要通道的构型，物理定向采样比单纯增加委员会数量更有针对性。

4.2. 动力学观测量与统计不确定性

轨迹集合比较应使用一致的初始分布、参考层级和传播设置，并区分电子振幅布居与活跃面占比。对包含 N 条等权轨迹的集合，可分别定义

$$P_i^{\mathrm{el}}(t)=\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\left|c_i^{(n)}(t)\right|^2,\quad P_i^{\mathrm{act}}(t)=\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\mathbb{I}\left[s_n(t)=i\right]. \tag{10}$$

其中 s_n 为第 n 条轨迹的活跃态，$\mathbb{I}$ 为示性函数。式(10)适用于具有对应振幅或活跃态定义的传播方案；使用其他算法时，应报告其实际估计量。两种布居不应在未说明的情况下混合比较，采用加权初始集合时还需引入相应权重。

对相同定义的布居，除了展示曲线，可以报告指定时间窗内的平均绝对偏差

$$D_P=\frac{1}{MT}\sum_{i=1}^{M}\int_0^T\left|P_i^{\mathrm{ML}}(t)-P_i^{\mathrm{ref}}(t)\right|\mathrm{d}t. \tag{11}$$

这里 M 为比较的态数，T 为时间窗。D_P 是本文建议的汇总指标，并非适用于所有任务的统一评分；初期快速转移与后期回返宜分别分析。产物分支和跳跃构型分布能够补充布居曲线未揭示的机理差异。呋喃研究使用共同结构空间中的跃迁构型分析解释动力学差异[12]，此类投影应与高维关键坐标的统计共同使用。

需要指出的是，D_p 对不同动力学偏差的敏感性并不相同。短时的初始转移速率误差可能在较长时间窗内被平均弱化，而持续存在的最终布居或产率偏差通常会产生更明显的贡献。因此，D_p 适合衡量整体布居曲线的一致性，但难以区分误差来源。相比之下，速率常数能够直接反映特征时间尺度，但依赖具体拟合模型和时间窗。实际评价中，可将 D_p 与寿命、速率常数或最终产率结合使用，以获得更完整的动力学判断。

置信区间应以独立采样单位估计。若多条轨迹共享同一初始构型而只改变随机种子，应区分初始条件不确定性与跃迁随机性，必要时采用分层重采样。寿命拟合需说明时间窗、拟合函数、残差和参数区间。对存在回返或多通道衰减的体系，可先检验单指数模型是否充分；延长拟合曲线并不能替代相应时间段的轨迹统计。

4.3. 失败诊断与适用域

长时间可积分性、轨迹集合收敛和真实物理准确性是不同的检验对象。早期 ML 光动力学工作展示了长时间传播能力[3]，解释长时间观测量时仍需报告各时间区间的有效轨迹数。电子结构不收敛、模型外推、数值积分失败与正常物理解离应分别记录。直接删除失败轨迹会使保留集合偏向更易传播的构型，ML 与参考计算均应使用透明且可比较的筛选规则。

图 3 给出由测试结果决定后续修正的流程。在统一参考路径上比较局部性质，可以先检查表示与插值误差；释放核传播后，再检查访问构型分布是否偏移。若 ML 与参考动力学一致而两者都偏离实验，需要进一步考察参考层级、初态及传播近似。步长收敛、退相干对照和可用的量子基准属于这一层面的

验证[9]。每次修正后都应回到独立验证，而不只报告训练误差下降。

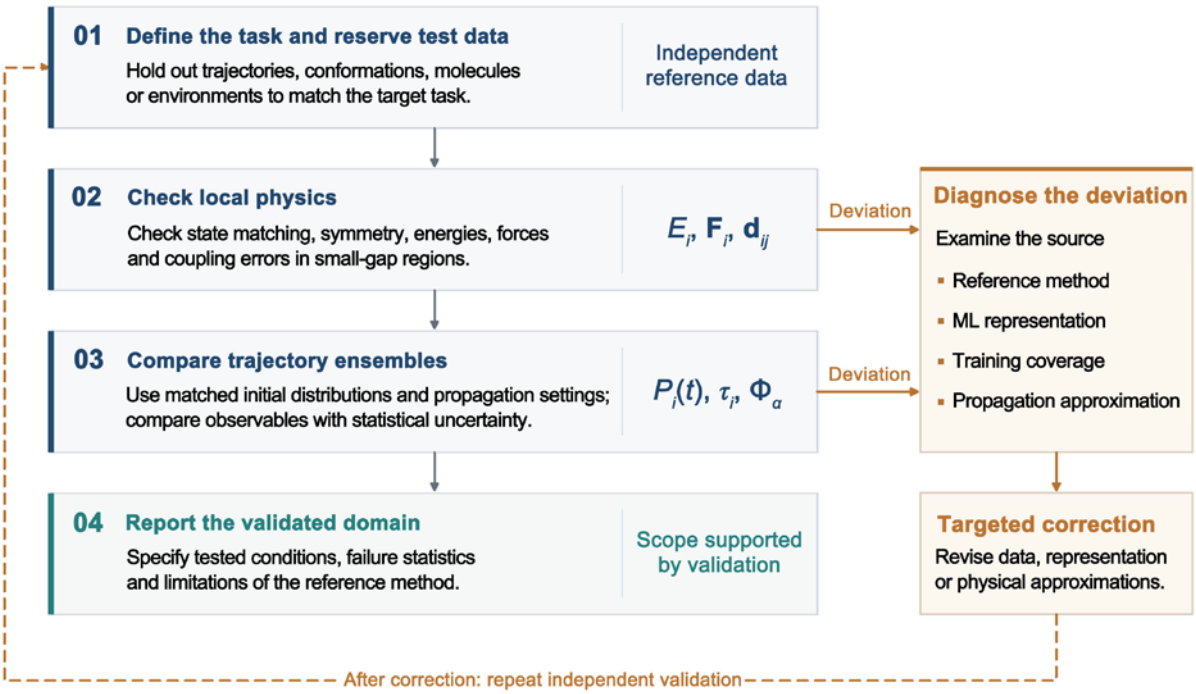


Figure 3. Validation and correction workflow from independent tests to dynamical comparisons. Orange arrows denote the diagnostic branches, the dashed orange line denotes the return path after correction
图 3. 从独立测试到动力学比较的验证与修正流程。橙色箭头表示偏差诊断路径，橙色虚线表示修正后的返回路径

5. 代表应用与迁移边界

5.1. 方法比较与证据范围

Table 2. Learned quantities and dynamical interfaces of representative frameworks
表 2. 代表框架的学习对象与动力学接口

框架	代表体系与参考	学习和重建对象	动力学接口及验证
SchNarc [13]	小分子；多参考电子结构	多态能量、梯度相关量及态间性质；相位处理	连接 SHARC；比较激发态布居
SpaiNN [17]	分子激发态；分体系参考标签	不变能量与等变向量；能隙加权耦合	连接 SHARC；检验局部性质与动力学
DANN [18]	偶氮苯族；SF-TDDFT	内部透热矩阵及导出的绝热性质；耦合约束	FSSH 异构化；未见衍生物产率
FieldSchNarc [12]	水中呋喃；BP86/def2-SVP	含环境电场的能量与力	曲率近似耦合的面跳跃；布居与跳跃几何
MS-ANI [14]	多分子多态；按体系选择参考	态序号输入的能量、自动微分力、能隙约束	LZBL 面跳跃与能隙驱动采样；布居和通道
OMNI-P2x [20]	广泛分子预训练；目标体系微调	多态能量、可微力；另建振子强度模型	LZBL 面跳跃；微调后的动力学与产率
目标层级无梯度微调[21]	富烯等；目标电子结构层级	目标层级能量监督；由模型求力	非绝热传播；与可用参考布居比较

代表框架的学习对象与动力学接口比较见表 2，所列内容对应引用研究的代表用途，不涵盖软件全部

功能。由于体系、参考层级和传播设置不同，这些方法不作直接性能排名，其选择应结合可用标签和目标过程所需的物理信息。表中 LZBL 指 Landau-Zener-Belyaev-Lebedev 面跳跃方法；采用该类接口的模型无需显式学习 NAC，但动力学结果仍依赖相应传播近似[20]。

5.2. 跨体系与参考层级迁移

DANN 在偶氮苯族中训练并检验未见衍生物的异构化行为，支持化学族内的迁移应用；与实验产率比较时，仍需考虑参考 SF-TDDFT 近似及气相、溶液条件的差异。FieldSchNarc 引入环境电场描述水中呋喃，并与 QM/MM 参考动力学比较，其适用范围受所研究溶剂和采样条件约束。跨化合物吸收光谱预测[22]和分子组装体激子模型的尺寸迁移[21]进一步扩展了电子性质学习的应用，但这些验证不能替代对寿命和产物分支的检验。

预训练模型可通过目标数据微调，适应新的体系或参考层级。OMNI-P2x 的偶氮苯对照表明，稳定传播与产率达到参考精度具有不同的数据要求，应分别评价。无目标梯度研究采用目标层级的能量标签微调，再由自动微分获得力；“无梯度”仅限定目标层级的监督信息，辅助层级仍可能提供力[23]。模型可微并不保证目标力准确，迁移时还需检查梯度、能隙及态对应关系。

不同迁移声明所需的验证证据见表 3。计算收益应区分建模投入与生产传播成本，报告参考标注、主动探索、训练和传播的开销，并说明公共预训练成本是否计入。少量轨迹任务可能由建模成本主导，重复使用则更有利于摊薄这一投入。

Table 3. Transfer claims and the evidence required to support them
表 3. 迁移声明与所需验证证据

迁移类型	应留出的对象	主要验证内容
构型迁移	独立轨迹、构象或反应区间	局部性质与轨迹访问分布
化学结构迁移	分子或有明确规则的化学子集	态结构、动力学及化学域外误差
环境迁移	溶剂、外场或其他条件	环境响应与相应条件下的动力学
参考层级迁移	目标层级的独立构型	能隙、力与态对应；目标层级动力学
尺寸迁移	未参与训练的组装体尺寸	局域与集体激发性质及尺度行为

5.3. 固体载流子动力学的对象变化

分子多电子态方法移用于固体前，应重新界定学习对象。基于含时 Kohn-Sham 表述及 PYXAID 的载流子动力学使用单粒子轨道能和轨道间耦合构造传播[24] [25]，这些量与分子多电子势能面具有不同含义。N2AMD 以等变神经哈密顿量预测固体电子结构，其主要演示在经典路径近似下使用基态核轨迹研究载流子动力学[26]。对这种流程，核路径来源和激发态对受力的反馈假设都应明确报告。

时间域学习可以扩展用于传播的电子性质序列[27]，其验证重点包括相关时间、频谱、态对应以及由序列得到的载流子动力学。时间域延伸的成功并不直接支持几何空间中的泛化；引入激发态核反馈也需要额外数据和方法。分子与固体研究可以共享独立测试、规范一致性和观测量验证的原则，但应分别解释参考哈密顿量、占据和核传播近似。

6. 总结与展望

机器学习辅助非绝热分子动力学的可靠性，取决于能量、力、态间耦合与传播算法之间的共同一致性。绝热性质学习和内部透热哈密顿量是电子结构表示的选择，多态信息共享与能隙加权则分别作用于

网络组织和学习目标。将这些层次区分后，才能明确每种方法降低了什么困难，以及哪些问题仍由采样和传播承担。

本文的解析二态模型说明，能隙加权使耦合幅度有界，但关键区域的宽度仍随最小能隙减小而收缩。重建导数耦合时，加权目标与能隙误差共同影响结果。相应验证应同时覆盖小能隙构型、耦合时间变化和实际动力学，而不只使用全局能量误差。独立轨迹与迁移留出设计决定测试结论的含义，布居定义、置信区间和失败记录则决定动力学比较是否可解释。

后续基准宜在相同初始分布和参考层级下，分别改变表示、采样及传播方案，以识别目标观测量的主要误差来源。对于昂贵参考层级，可优先在关键路径和跳跃区域建立高质量对照，并公开数据划分、态跟踪与传播设置。跨体系模型的发展还需要明确训练化学空间、环境范围和非平衡构型覆盖，使预训练能力与目标任务证据相衔接。这样的验证体系能够帮助研究者判断何时应补样、调整模型或改进物理近似，并使计算加速落实到可复核的动力学预测。

参考文献

[1] Dral, P.O., Barbatti, M. and Thiel, W. (2018) Nonadiabatic Excited-State Dynamics with Machine Learning. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **9**, 5660-5663. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02469

[2] Chen, W.-K., Liu, X.-Y., Fang, W.-H., Dral, P.O. and Cui, G. (2018) Deep Learning for Nonadiabatic Excited-State Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **9**, 6702-6708. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b03026

[3] Westermayr, J., Gastegger, M., Menger, M.F.S.J., Mai, S., González, L. and Marquetand, P. (2019) Machine Learning Enables Long Time Scale Molecular Photodynamics Simulations. *Chemical Science*, **10**, 8100-8107. https://doi.org/10.1039/c9sc01742a

[4] Westermayr, J. and Marquetand, P. (2021) Machine Learning for Electronically Excited States of Molecules. *Chemical Reviews*, **121**, 9873-9926. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00749

[5] Müller, C., Sršeň, Š., Bachmair, B., Crespo-Otero, R., Li, J., Mausenberger, S., *et al*. (2025) Machine Learning for Nonadiabatic Molecular Dynamics: Best Practices and Recent Progress. *Chemical Science*, **16**, 17542-17567. https://doi.org/10.1039/d5sc05579b

[6] Artrith, N., Butler, K.T., Coudert, F., Han, S., Isayev, O., Jain, A., *et al*. (2021) Best Practices in Machine Learning for Chemistry. *Nature Chemistry*, **13**, 505-508. https://doi.org/10.1038/s41557-021-00716-z

[7] Tully, J.C. (1990) Molecular Dynamics with Electronic Transitions. *The Journal of Chemical Physics*, **93**, 1061-1071. https://doi.org/10.1063/1.459170

[8] Granucci, G. and Persico, M. (2007) Critical Appraisal of the Fewest Switches Algorithm for Surface Hopping. *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 134114. https://doi.org/10.1063/1.2715585

[9] Subotnik, J.E., Jain, A., Landry, B., Petit, A., Ouyang, W. and Bellonzi, N. (2016) Understanding the Surface Hopping View of Electronic Transitions and Decoherence. *Annual Review of Physical Chemistry*, **67**, 387-417. https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040215-112245

[10] Jaeger, H.M., Fischer, S. and Prezhdo, O.V. (2012) Decoherence-Induced Surface Hopping. *The Journal of Chemical Physics*, **137**, 22A545. https://doi.org/10.1063/1.4757100

[11] Schütt, K.T., Sauceda, H.E., Kindermans, P.-J., Tkatchenko, A. and Müller, K. (2018) SchNet—A Deep Learning Architecture for Molecules and Materials. *The Journal of Chemical Physics*, **148**, Article ID: 241722. https://doi.org/10.1063/1.5019779

[12] Tiefenbacher, M.X., Bachmair, B., Chen, C.G., Westermayr, J., Marquetand, P., Dietschreit, J.C.B., *et al*. (2025) Excited-state Nonadiabatic Dynamics in Explicit Solvent Using Machine Learned Interatomic Potentials. *Digital Discovery*, **4**, 1478-1491. https://doi.org/10.1039/d5dd00044k

[13] Westermayr, J., Gastegger, M. and Marquetand, P. (2020) Combining SchNet and SHARC: The SchNarc Machine Learning Approach for Excited-State Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **11**, 3828-3834. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00527

[14] Martyka, M., Zhang, L., Ge, F., Hou, Y., Jankowska, J., Barbatti, M., *et al*. (2025) Charting Electronic-State Manifolds across Molecules with Multi-State Learning and Gap-Driven Dynamics via Efficient and Robust Active Learning. *NPJ Computational Materials*, **11**, Article No. 132. https://doi.org/10.1038/s41524-025-01636-z

[15] Akimov, A.V. (2018) A Simple Phase Correction Makes a Big Difference in Nonadiabatic Molecular Dynamics. *The*

Journal of Physical Chemistry Letters, **9**, 6096-6102. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02826

[16] Richardson, J.O. (2023) Machine Learning of Double-Valued Nonadiabatic Coupling Vectors around Conical Intersections. *The Journal of Chemical Physics*, **158**, Article ID: 011102. https://doi.org/10.1063/5.0133191

[17] Mausenberger, S., Müller, C., Tkatchenko, A., Marquetand, P., González, L. and Westermayr, J. (2024) SpaiNN: Equivariant Message Passing for Excited-State Nonadiabatic Molecular Dynamics. *Chemical Science*, **15**, 15880-15890. https://doi.org/10.1039/d4sc04164j

[18] Axelrod, S., Shakhnovich, E. and Gómez-Bombarelli, R. (2022) Excited State Non-Adiabatic Dynamics of Large Photoswitchable Molecules Using a Chemically Transferable Machine Learning Potential. *Nature Communications*, **13**, Article No. 3440. https://doi.org/10.1038/s41467-022-30999-w

[19] Sršeň, Š., von Lilienfeld, O.A. and Slavíček, P. (2024) Fast and Accurate Excited States Predictions: Machine Learning and Diabatization. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **26**, 4306-4319. https://doi.org/10.1039/d3cp05685f

[20] Martyka, M., Tong, X.-Y., Jankowska, J. and Dral, P.O. (2026) OMNI-P2x Universal Neural Network Potential for Excited-State Simulations. *Nature Communications*, **17**, Article No. 4949. https://doi.org/10.1038/s41467-026-71380-5

[21] Ren, F., Chen, X. and Liu, F. (2025) Size-Transferable Prediction of Excited State Properties for Molecular Assemblies with a Machine Learning Exciton Model. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **16**, 2541-2552. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c03548

[22] Westermayr, J. and Marquetand, P. (2020) Deep Learning for UV Absorption Spectra with SchNarc: First Steps toward Transferability in Chemical Compound Space. *The Journal of Chemical Physics*, **153**, Article ID: 154112. https://doi.org/10.1063/5.0021915

[23] Martyka, M., Jankowska, J., Lischka, H. and Dral, P.O. (2026) Gradients Not Needed: ML-Driven Propagation of Nonadiabatic Molecular Dynamics without Reference Gradients. *Chemical Science*, **17**, 6043-6054. https://doi.org/10.1039/d5sc09557c

[24] Craig, C.F., Duncan, W.R. and Prezhdo, O.V. (2005) Trajectory Surface Hopping in the Time-Dependent Kohn-Sham Approach for Electron-Nuclear Dynamics. *Physical Review Letters*, **95**, Article ID: 163001. https://doi.org/10.1103/physrevlett.95.163001

[25] Akimov, A.V. and Prezhdo, O.V. (2013) The PYXAID Program for Non-Adiabatic Molecular Dynamics in Condensed Matter Systems. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **9**, 4959-4972. https://doi.org/10.1021/ct400641n

[26] Zhang, C., Zhong, Y., Tao, Z.-G., Qin, X., Shang, H., Lan, Z., *et al*. (2025) Advancing Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulations in Solids with E(3) Equivariant Deep Neural Hamiltonians. *Nature Communications*, **16**, Article No. 2033. https://doi.org/10.1038/s41467-025-57328-1

[27] Akimov, A.V. (2021) Extending the Time Scales of Nonadiabatic Molecular Dynamics via Machine Learning in the Time Domain. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 12119-12128. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c03823