

Предсказание константы скорости внутренней конверсии методом машинного обучения*

Л.И. Валиулина¹, Р.Р. Валиев¹, Р.Т. Насибуллин¹, В.Н. Черепанов¹

¹ *Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия*

Впервые с помощью метода машинного обучения «случайный лес» была построена модель для быстрой оценки константы скорости внутренней конверсии ($S_1 \rightarrow S_0$) на основе серии порфиринов с различными заместителями. На обучение модели подавалось 1058 молекул, а в качестве тестовых были использованы 256 молекулярных структур. Построенная модель использует в качестве начальных данных молекулярные геометрические параметры: длины связей, а также валентные и двугранные углы. Полученные результаты указывают на существование корреляции между геометрическими параметрами молекулы и константой скорости внутренней конверсии. Основными молекулярными дескрипторами для исследованных порфиринов являются длины связей и углы в порфириновом макроцикле.

Ключевые слова: порфириноиды, квантовая химия, машинное обучение, константа скорости внутренней конверсии, электронный переход.

Введение

В настоящее время методы машинного обучения широко востребованы не только в технических прикладных задачах, таких как обработка изображений, но и в задачах квантовой химии [1]. Конкретно, наиболее часто с их помощью предсказываются одноэлектронные энергии высшей занятой (НОМО) и низшей незанятой молекулярных орбиталей (LUMO), энергии энергетических щелей (разность энергий НОМО и LUMO) [2, 3], а также положения полос спектров поглощения [4, 5]. Последние определяются энергиями электронных переходов. В меньшей степени методы машинного обучения применяются для определения констант скоростей электронных переходов, где необходимо знать не только энергии электронных переходов, но также и значения матричных элементов операторов возмущения [6], вызывающих данные электронные переходы. Следует отметить, что наиболее сложной в предсказании, даже методами квантовой химии, является константа скорости внутренней конверсии, которая зависит от матричного элемента оператора неадиабатичности [6]. Вычисление константы скорости внутренней конверсии требует учета сложных эффектов, таких как эффект ангармоничности колебаний в конечном электронном состоянии, эффект перепутывания нормальных мод (эффект Душинского) или поворота системы нормальных координат, а также эффект Герцберга – Теллера, учет которого связан с вычислением производных матричного элемента неадиабатичности вдоль нормальных координат [7, 8]. Трудности учета указанных выше эффектов обуславливают сложность моделирования константы скорости внутренней конверсии методами машинного обучения.

В 2024 г. нами было показано, что основной определяющий вклад в расчет константы скорости внутренней конверсии вносит эффект ангармоничности [9]. При этом наибольший вклад в эффект ангармонизма дают колебания X–H-связей (X = C, N, O). В этой связи проведенное исследование [9] подтвердило предположение В.Г. Плотникова [10] о том, что главными промотирующими модами в процессе внутренней конверсии являются именно колебания X–H-связей. В 2020 г. нами был разработан программный код, который дает быструю оценку константы скорости внутренней конверсии только на основе расчета энергий электронных переходов и волновых функций основного электронного состояния [11]. В разработанном подходе волновая функция возбужденного электронного состояния не вычисляется явным образом, а моделируется в рамках метода линейного отклика с использованием зависящей от времени теории функционала плотности [11]. Следует отметить, что данный метод близок к методу, предложенному ранее В.Я. Артюховым и Г.В. Майером [12, 13], в основе которого используется полуэмпирический метод INDO. Однако метод, предложенный в нашей работе, является более универсальным и может использовать не

* Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-10081).