

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 544.164

ПРИМЕНЕНИЕ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И МЕХАНИЗМОВ ВНУТРЕННЕЙ КОНВЕРСИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Даниил Николаевич Чистиков¹, Владимир Евгеньевич Боченков¹,
Денис Аркадьевич Фирсов¹, Вадим Викторович Королев^{1, 2},
Анастасия Владимировна Боченкова¹

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Институт перспективных исследований проблем искусственного интеллекта и интеллектуальных систем

Автор, ответственный за переписку: Владимир Евгеньевич Боченков,
boch@kinet.chem.msu.ru

Аннотация. На основе неэмпирических данных, полученных с помощью многоконфигурационного метода квантовой химии высокого уровня точности, построены и обучены нейронные сети с архитектурами многослойной сети прямого распространения и E(3)-эквивариантной графовой сети для предсказания энергий основного и первых двух электронно-возбужденных состояний молекулярного катиона метаниминия CH_2NH_2^+ . Показано, что архитектура E(3)-эквивариантной графовой нейронной сети демонстрирует более высокую точность. С использованием обученной сети исследован фрагмент поверхностей потенциальной энергии катиона вблизи области конического пересечения первого возбужденного и основного состояний, играющий важную роль в механизме внутренней конверсии и реакциях фотоизомеризации. Показано, что нейронная сеть хорошо воспроизводит топографию поверхностей потенциальной энергии двух электронных состояний в области их конического пересечения.

Ключевые слова: машинное обучение, нейронные сети, внутренняя конверсия, конические пересечения, электронно-возбужденные состояния, квантовая химия, фотохимия, фотоизомеризация, катион метаниминия

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2026-67-1-43-55

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера RSC Tornado лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-43-00041.

Для цитирования: Чистиков Д.Н., Боченков В.Е., Фирсов Д.А., Королев В.В., Боченкова А.В. Применение нейронных сетей для исследования поверхностей потенциальной энергии электронно-возбужденных состояний и механизмов внутренней конверсии органических молекул // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2026. Т. 67. № 1. С. 43–55.

ORIGINAL ARTICLE

**APPLICATION OF NEURAL NETWORKS FOR INVESTIGATING
POTENTIAL ENERGY SURFACES OF ELECTRONICALLY EXCITED
STATES AND INTERNAL CONVERSION MECHANISMS OF ORGANIC
MOLECULES**

Daniil N. Chistikov¹, Vladimir E. Bochenkov¹, Denis A. Firsov¹, Vadim V. Korolev^{1, 2}, Anastasia V. Bochenkova¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Chemistry department

² Lomonosov Moscow State University, MSU Institute for Artificial Intelligence

Corresponding author: Vladimir E. Bochenkov, boch@kinet.chem.msu.ru

Abstract. Based on non-empirical data obtained using a high-level multi-configuration quantum chemical method, neural networks with the architectures of a multilayer perceptron and an E(3)-equivariant graph network were constructed and trained to predict the energies of the ground and the first two electronically excited states of the methylenimmonium cation, CH_2NH_2^+ . It is shown that the E(3)-equivariant graph neural network architecture demonstrates higher accuracy. Using the trained network, a segment of the cation's potential energy surfaces near the region of the conical intersection between the first excited and the ground states was investigated; this region plays an important role in the mechanism of internal conversion and photoisomerization reactions. It is demonstrated that the neural network accurately reproduces the topography of the potential energy surfaces of the two electronic states in the region of their conical intersection.

Keywords: machine learning, neural networks, internal conversion, conical intersections, electronically excited states, quantum chemistry, photochemistry, photoisomerization, methylenimmonium cation

Acknowledgements. The calculations were carried out using the equipment of the shared research facilities of the HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University, as well as the local resources (RSC Tornado) provided through the Lomonosov Moscow State University Program of Development.

Financial Support. This research was funded by Russian Science Foundation grant no. 24-43-00041.

For citation: Chistikov D.N., Bochenkov V.E., Firsov D.A., Korolev V.V., Bochenkova A.V. Application of neural networks for investigating potential energy surfaces of electronically excited states and internal conversion mechanisms of organic molecules // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2026. Т. 67. № 1. С. 43–55.

В фотохимии многоатомных молекул электронно-колебательная релаксация, осуществляющаяся через конические пересечения поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) электронных состояний одинаковой симметрии, приводит к сверхбыстрой внутренней конверсии и лежит в основе молекулярных механизмов фотопрепции и защиты от УФ-излучения. При таких неадиабатических переходах определенные колебательные моды приводят к взаимодействию между двумя адиабатическими поверхностями,

которые в итоге пересекаются. Через конические пересечения двух адиабатических ППЭ электронно-колебательный перенос энергии при безызлучательных переходах происходит наиболее эффективно.

Для корректного теоретического описания молекулярных систем с квазивырождением необходимо применять многоконфигурационные методы квантовой химии [1], учитывающие как статическую, так и динамическую электронную корреляцию. В настоящее время для исследова-

ний неадиабатической динамики, а также для нахождения конических пересечений и оптимизации геометрии возбужденных состояний обычно применяют метод самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), который не учитывает эффекты динамической электронной корреляции. Перемасштабирование поверхностей потенциальной энергии, полученных на уровне CASSCF, также используется в ряде работ [2]. Однако такие подходы следует рассматривать с осторожностью, поскольку известно, что метод CASSCF часто приводит к неправильному порядку и характеру возбужденных состояний [3, 4]. Более предпочтительными являются многоконфигурационные методы, основанные на построении референсной волновой функции с помощью метода CASSCF и учитывающие динамическую электронную корреляцию в рамках теории возмущений (MRPT) или конфигурационного взаимодействия (MRCI) [5]. Однако эти методы требуют значительных вычислительных ресурсов и времени.

В частности, неадиабатическая молекулярная динамика с расчетом квантовых сил «на лету» требует чрезвычайно больших вычислительных затрат, в особенности при использовании для расчета электронной структуры методов высокого уровня точности. Это определяет необходимость взвешенного выбора стратегии моделирования для сохранения баланса между точностью и скоростью вычислений. В последние годы значительные усилия направлены на разработку подходов к построению ППЭ с помощью методов машинного обучения [6, 7]. Адаптация и развитие передовых методов искусственного интеллекта для моделирования электронно-возбужденных молекулярных систем являются важной областью теоретических исследований, которая бурно развивается в последние годы. Использование нейросетевых потенциалов взаимодействия может значительно снизить вычислительные затраты, что позволит расширить область применимости методов квантовой химии высокого уровня точности в исследованиях механизмов и динамики сложных молекулярных процессов.

Катион метаниминия CH_2NH_2^+ является простейшим представителем протонированных оснований Шиффа. Эта система часто выступает в качестве объекта исследования с помощью методов квантовой химии. С одной стороны, благодаря небольшому размеру она хорошо подходит для тестирования новых квантовохимических

методов и алгоритмов. С другой стороны, данный катион представляет значительный интерес для астрохимии: процессы с участием этого иона играют важную роль в химических реакциях, протекающих в атмосферах ряда небесных тел. В частности, этот ион зарегистрирован в верхних слоях атмосферы Титана [8]. Кроме того, методика моделирования фотоиндуцированных реакций, отработанная на катионе метаниминия, может быть в дальнейшем применена для исследования фотохимических реакций с участием хромофорной группы зрительного белка родопсина – протонированного основания Шиффа ретиналя, фотоизомеризация которого является первичным процессом при передаче зрительного сигнала [9]. В настоящей работе на примере иона CH_2NH_2^+ проведен анализ применимости нейросетевых моделей для построения достоверных аппроксимаций поверхностей потенциальной энергии электронных состояний в области их конического пересечения и оценена точность предсказания полученной нейросетевой модели.

Расчетная часть

Для обучения нейронных сетей в настоящей работе был использован набор данных, полученный ранее в [10]. В его основе находятся геометрические конформации, полученные сканированием по нормальным координатам катиона метаниминия, дополненные конформациями, полученными по аддитивной схеме выборки [11]. Эта схема автоматически идентифицирует недостоверные области, не охваченные начальным набором данных, используя симуляции динамики возбужденных состояний с использованием двух или более нейронных сетей (НС), которые независимо обучаются на основе одного и того же набора данных. На каждом шаге времени сравнивается среднеквадратичная ошибка между предсказаниями разных НС каждого свойства и предопределенным порогом. В случае, когда любой из порогов превышается, соответствующая геометрическая конформация считается находящейся в конформационной области с недостаточным числом точек обучения, и обучающий набор расширяется квантовохимическими данными для этой конформации. Процедура повторяется, пока конформационное пространство не будет достаточно полно охвачено для точных предсказаний без дополнительных вычислений с использованием методов квантовой химии.

Массив данных для обучения получен методом MR-CISD с построением референсной волновой функции методом CASSCF и дальнейшим учетом однократных и двукратных возбуждений в рамках метода конфигурационного взаимодействия в базисе aug-cc-pVDZ [10]. Использованы две архитектуры НС: полносвязная многослойная сеть (FC) и E(3)-эквивариантная графовая сеть NequIP. Нейронные сети FC реализованы на языке Python с использованием библиотек numpy [12] и pytorch [13]. В качестве данных, передаваемых на вход полносвязной модели, использовали матрицу обратных расстояний – значения обратных расстояний между всеми ядрами в молекуле. Поскольку в массиве данных для обучения для каждой конформации доступны квантовохимические значения градиентов энергии, полносвязная модель обучалась в двух вариантах: без включения градиентов в функцию потерь при обучении (модель FCnograd) и с их включением (FCgrad). В первом случае функция потерь задается выражением (1), во втором случае – выражением (2). В данном случае M – число конформаций в обучающем наборе данных, N – число ядер в молекуле, E – значение энергии в каждой конформации, F_α – производная энергии по координате α . NN – значения, предсказываемые моделью, а QC – значения, рассчитываемые в рамках квантовой химии.

$$\mathcal{L}_E = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (E_m^{\text{NN}} - E_m^{\text{QC}})^2. \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{E,F} = & \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (E_m^{\text{NN}} - E_m^{\text{QC}})^2 + \\ & + \frac{\eta}{M} \sum_{m=1}^M \frac{1}{3N} \sum_{\alpha=1}^{3N} (F_{m\alpha}^{\text{NN}} - F_{m\alpha}^{\text{QC}})^2. \end{aligned} \quad (2)$$

E(3)-эквивариантные графовые нейронные сети (GNN) [14, 15] являются расширением традиционных GNN, которые включают эквивариантность по отношению к трехмерным евклидовым преобразованиям. Эти модели предназначены для работы с данными, структурированными в виде графов, где узлы представляют объекты, а ребра фиксируют взаимосвязи или соединения между ними. E(3)-эквивариантные GNN особенно подходят для задач, связанных с трехмерными геометрическими данными, что позволяет эффективно использовать их в таких областях, как разработка лекарств, материаловедение и робототехника

[16]. Одним из вариантов таких сетей является сеть NequIP [17].

Для поиска гиперпараметров FC был автоматизирован случайный поиск по сетке и адаптирована скорость обучения. Оптимизация нескольких параметров НС была выполнена для начального тренировочного набора из 100 точек. После процедуры адаптивной выборки тренировочный набор был увеличен вдвое. Каждая геометрическая конформация была представлена в виде матрицы обратных расстояний. Варьировали такие гиперпараметры НС, как тип функции активации (гиперболический тангенс и сдвинутая функция мягкого плюса, $\ln(0,5e^x + 0,5)$), число нейронов, число скрытых слоев, скорость обучения, скорость регуляризации L_2 , число эпох, размер пакета (batch size) и множитель f_{lr} , который влияет на шаг обновления. Особое внимание уделялось оптимизации коэффициента регуляризации L_2 относительно заданного размера пакета и скорости обучения. Численные значения гиперпараметров для нейронных сетей FCgrad и FCnograd приведены в табл. 1. Гиперпараметры нейронной сети NequIP были найдены с помощью автоматизированного поиска по сетке (grid search). Численные значения параметров приведены в табл. 2.

Для тестирования полученных поверхностей потенциальной энергии нами были локализованы конические пересечения состояний S_2/S_1 и S_1/S_0 . Эти конические пересечения хорошо известны и исследованы с помощью различных квантовохимических методов [18, 10]. Структура поверхностей потенциальной энергии вблизи конических пересечений играет ключевую роль при анализе сверхбыстрой неадиабатической динамики из возбужденных состояний. В связи с этим необходимо убедиться, что конические пересечения могут быть корректно описаны с помощью используемых моделей для аппроксимации ППЭ.

Поиск конических пересечений проводили путем минимизации соответствующего лагранжиана

$$L_{ij} = (E_i + E_j) + \lambda(E_i - E_j),$$

где E_i и E_j – энергии состояний S_i и S_j соответственно, а λ – неопределенный множитель Лагранжа. Минимизацию проводили методом SLSQP, используя библиотеку SciPy [19].

В качестве дополнительного теста проводили расчет частот нормальных колебаний в положении минимума ППЭ основного состояния. Часто-

Таблица 1

Основные гиперпараметры сетей FCgrad и FCnograd

Число скрытых слоев	8
Число нейронов в каждом скрытом слое	50
Скорость обучения, lr	$1,0 \cdot 10^{-1}$
Коэффициент затухания, f_{lr}	0,85
Шаги обновления для отжига скорости обучения lr	10
Коэффициент L_2 -регуляризации	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Функция активации	Shifted softplus
Оптимизатор	LBFGS

ты нормальных колебаний рассчитывали путем диагонализации матрицы вторых производных энергии по масс-взвешенным декартовым координатам ядер:

$$F_{ij} = \frac{1}{m_i m_j} \frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j}.$$

Примером использования полученных моделей нейросетевых поверхностей потенциальной энергии может служить расчет полуклассической неадиабатической динамики.

Неадиабатическая динамика в рамках настоящей работы рассчитана методом прыжков между поверхностями потенциальной энергии в форме Ландау–Зинера [20]. Вероятность неадиабатического перехода между состояниями i и j вычисляется по формуле:

$$P_{ij} = \exp\left(-\frac{\pi}{2\hbar} \sqrt{\frac{Z_{ij}^3}{Z_{ij}''}}\right),$$

где $Z_{ij} = |U_i - U_j|$ – расстояние между двумя адабатическими поверхностями, а Z_{ij}'' – вторая производная этого расстояния по координате.

В работе была использована численная реализация этого метода неадиабатической динамики из пакета MLatom на языке Python [21].

Результаты и обсуждение

Нейронные сети с двумя рассмотренными выше архитектурами были обучены для предсказания значений энергий основного (S_0) и двух возбужденных (S_1 и S_2) электронных состояний катиона метаниминия:,. Предсказанные с помощью нейронных сетей значения энергий представлены на рис. 1. Метрики качества обучения

энергий для нейронной сети каждой архитектуры приведены в табл. 3. Как мы можем видеть, добавление градиентов энергий к обучающей выборке улучшает метрики качества 1,5–2 раза как по MAE (mean absolute error, средняя абсолютная ошибка), так и по RMSE (root mean squared error, среднеквадратичная ошибка) для полно связной сети. Эквивариантная нейронная сеть NequIP обучалась сразу на энергиях и градиентах, поскольку этот вариант ожидаемо должен обеспечить наилучшее качество описания рассматриваемых поверхностей потенциальной энергии. Наблюдаемые метрики качества в случае архитектуры NequIP для состояний S_1 и S_2 не хуже, чем метрики для полно связной сети с учетом градиентов (FCgrad), при этом для состояния S_0 модель NequIP обеспечивает в 2 раза лучшее качество по MAE и в 3 раза лучшее качество по RMSE.

На рис. 2, 3 показаны конформации, отвечающие точкам конических пересечений, найденные с помощью полученных аппроксимаций поверхностей потенциальной энергии в виде эквивариянтной нейронной сети (NequIP), а также полно связной нейронной сети с учетом градиентов при обучении (FCgrad). На тех же рисунках показаны конформации, отвечающие точкам конических пересечений, локализованные с помощью *ab initio* квантовохимического расчета в работе [10]. Можно видеть, что обе модели позволяют успешно находить рассматриваемые конические пересечения. Величины межъядерных расстояний описываются обеими моделями с примерно одинаковой точностью, при этом валентные углы описываются моделью NequIP заметно лучше. На рис. 4 показаны сечения фрагментов ППЭ состояний S_0 и S_1 вдоль координат пространства ветвлений

Таблица 2

Основные гиперпараметры сети NequIP

r_max	6,0
num_layers	4
l_max	2
num_features	64
num_basis	8
PolynomialCutoff_p	6
invariant_layers	2
invariant_neurons	64
log_batch_freq	100
learning_rate	0,005
batch_size	5
max_epochs	10
metrics_key	validation_loss
optimizer_name	Adam
lr_scheduler_name	ReduceLROnPlateau
lr_scheduler_patience	100
lr_scheduler_factor	0,5

Таблица 3

Метрики качества обучения нейронных сетей архитектур FCgrad, FCnograd и NequIP (эВ) для предсказания энергий

Ошибка	S ₀	S ₁	S ₂
FCnograd			
MAE	0,021	0,071	0,086
RMSE	0,043	0,121	0,129
FCgrad			
MAE	0,012	0,042	0,047
RMSE	0,0265	0,066	0,091
NequIP			
MAE	0,0057	0,041	0,057
RMSE	0,00812	0,08178	0,08639

ния вблизи конического пересечения, построенные с помощью модели NequIP.

Однако можно отметить, что конформации, найденные с помощью модели FCgrad не обладают правильной симметрией. В частности, это можно заметить на конформации конического

пересечения S₂/S₁ (рис. 3), если сравнить длины двух связей C–H или N–H между собой. В квантовохимическом расчете, а также в расчете, полученном с помощью эквивариантной нейронной сети, эти расстояния равны, в то время как в модели FCgrad они получаются различными.

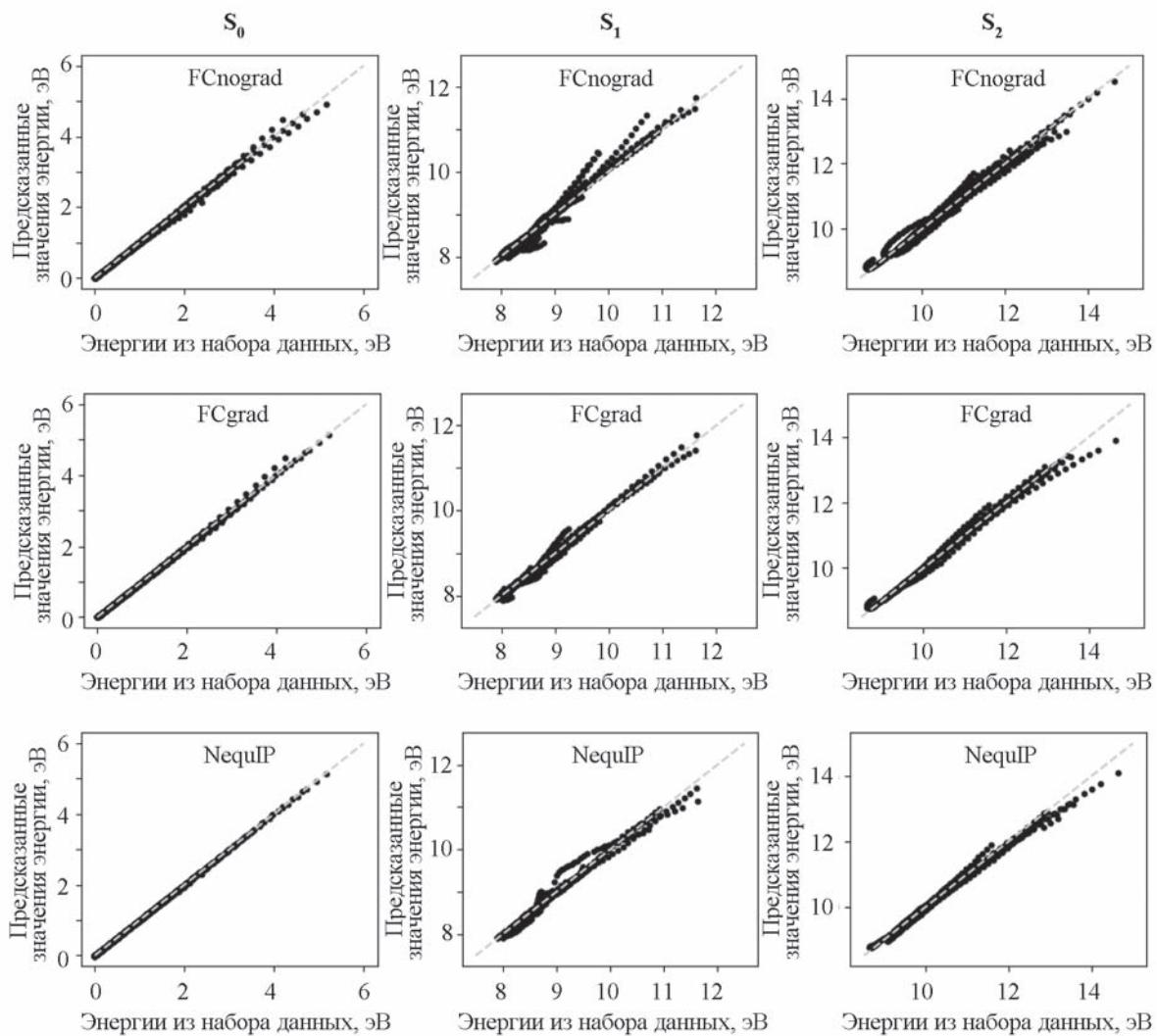


Рис. 1. Диаграмма рассеяния расчётных (MR-CISD/aug-cc-pVDZ, ось абсцисс) и предсказанных значений энергии для тестовой выборки ионов метаниминия для состояний S_0 , S_1 , S_2 (ось ординат). Показаны полно связная модель без учета градиентов энергии при обучении (верхний ряд), полно связная модель с учетом градиентов энергии при обучении (средний ряд), модель NequIP (нижний ряд)

Это наблюдение отражает одно из важных различий представленных в данной работе архитектур нейронных сетей для описания поверхностей потенциальной энергии. При аппроксимации ППЭ необходимо принимать во внимание три вида симметрии – инвариантность ППЭ относительно трансляции молекулы как целого, инвариантность относительно вращения молекулы как целого, а также инвариантность относительно перестановок идентичных ядер. Первые два свойства симметрии выполняются для обеих архитектур за счет параметризации молекул межъядерными расстояниями без привязки к конкретным значениям декартовых координат ядер. Третье свойство, в свою очередь, выполняется лишь для эквивариантной сети за счет вну-

треннего представления результирующей энергии в виде вклада от отдельных ядер:

$$E_{tot} = \sum_i E(i),$$

где E_i – вклад от i -го ядра.

Для полно связной сети в общем случае инвариантность относительно перестановок идентичных ядер не выполняется. Приближенно учесть ее можно за счет создания расширенного набора данных, в котором каждая конформация, входящая в обучающий набор, размножается на несколько конформаций, включающих все возможные перестановки идентичных ядер, имеющихся при этом одни и те же значения энергий и градиентов.

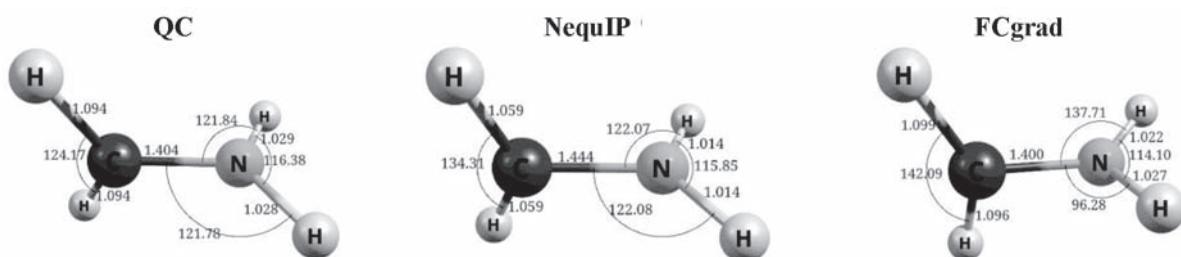


Рис. 2. Геометрические конформации иона метаниминия в точке конического пересечения S_1/S_0 , найденные при помощи поверхностей потенциальной энергии, полученных в рамках моделей NequIP и FCgrad, а также в рамках квантовохимического расчета (QC) по данным [10]

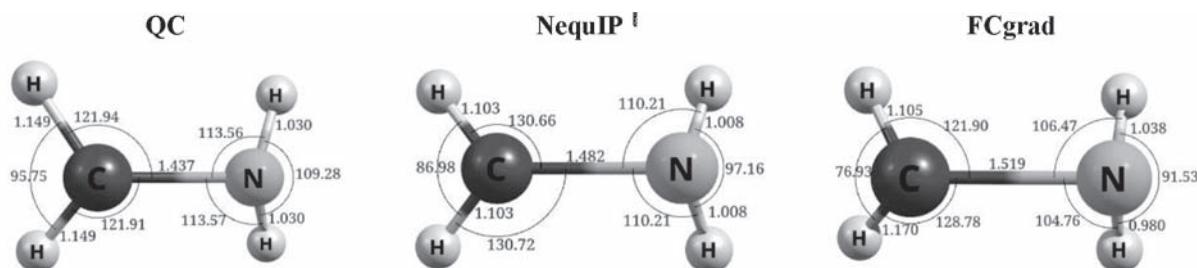


Рис. 3. Геометрические конформации иона метаниминия в точке конического пересечения S_2/S_1 , найденные при помощи поверхностей потенциальной энергии, полученных в рамках моделей NequIP и FCgrad, а также в рамках квантовохимического расчета (QC) по данным [10]

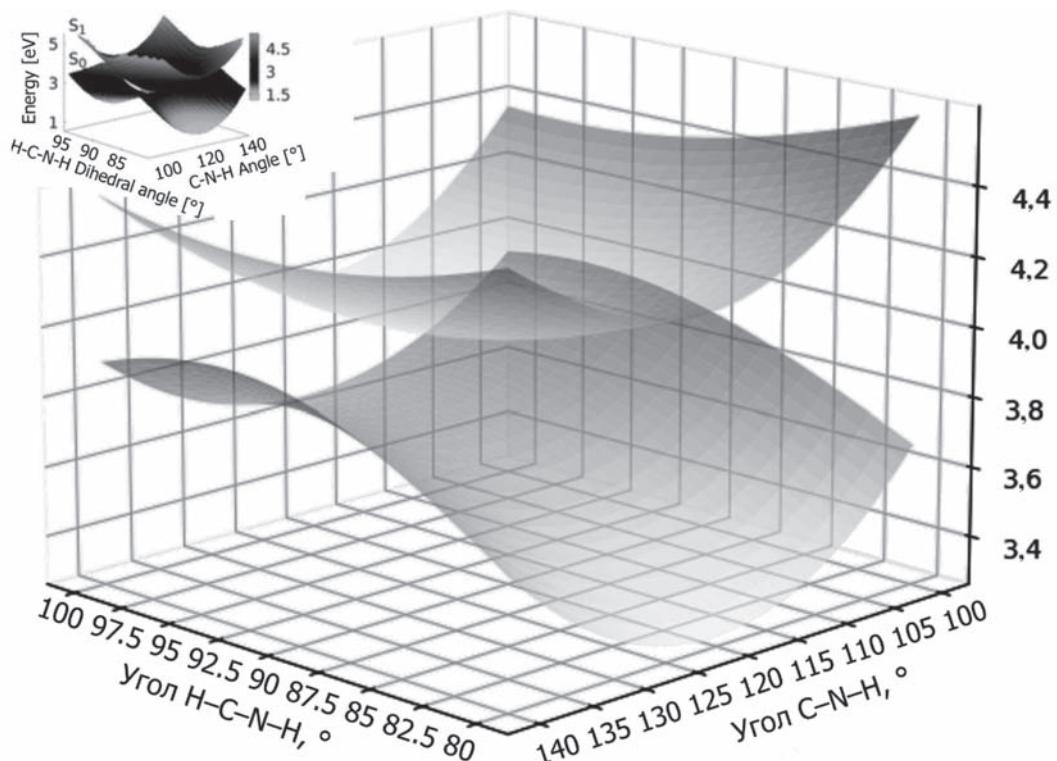


Рис. 4. Сечения фрагментов двух ППЭ (эВ) состояний S_0 и S_1 иона метаниминия вблизи области конического пересечения

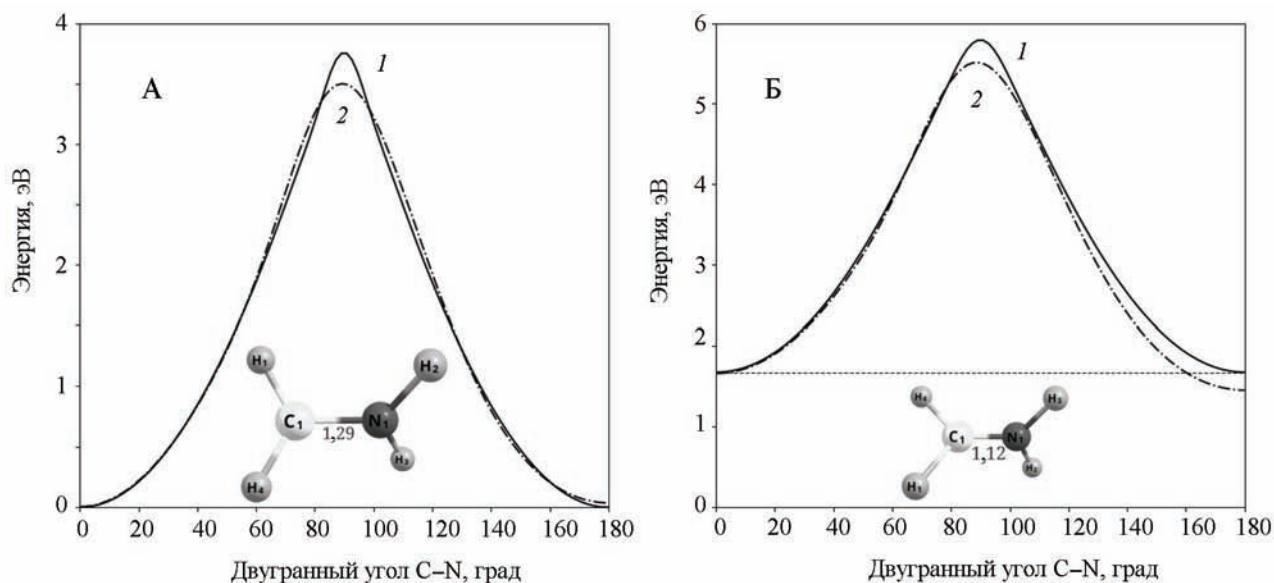


Рис. 5. Скан потенциальной энергии основного состояния катиона метанимина при изменении угла между плоскостями $\text{H}_4\text{H}_1\text{C}_1$ и $\text{N}_1\text{H}_3\text{H}_2$ с помощью моделей NequIP (1) и FCgrad (2): А – конформация минимума основного состояния, $R(\text{C}-\text{N}) = 1,29 \text{ \AA}$; Б – $R(\text{C}-\text{N}) = 1,12 \text{ \AA}$

На рис. 5 показан скан поверхности потенциальной энергии основного состояния при изменении торсионного угла между плоскостями H_2C и NH_2 вдоль связи $\text{C}-\text{N}$ при двух значениях расстояний между ядрами C и N – $1,29 \text{ \AA}$ (соответствует значению минимума основного состояния) и $1,12 \text{ \AA}$. Значения длин связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{N}-\text{H}$ соответствуют значениям в минимуме основного состояния. Можно видеть, что кривые зависимости энергии от угла для модели с архитектурой NequIP в точности симметричны относительно угла 90 град., тогда как для модели FCgrad мы получаем лишь приближенную симметрию, что особенно заметно по кривой для конформации с более коротким расстоянием $\text{C}-\text{N}$.

В табл. 4 показаны частоты колебаний в конформации, соответствующей минимуму энергии основного состояния, найденные в рамках *ab initio* квантовохимического расчета [10] в сравнении с частотами колебаний, которые получены путем численного расчета матрицы вторых производных для моделей NequIP и FCgrad. Значения частот квантовохимического расчета могут быть найдены в приложении к работе [22]. Как мы можем видеть, частоты колебаний, рассчитанные в рамках модели NequIP отличаются от оригинальных квантовохимических значений не более чем на $4\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$, среднее отклонение составляет $2,9 \text{ cm}^{-1}$, при этом отклонение в случае модели FCgrad составляет до 20 cm^{-1} , а среднее отклонение равно $12,3 \text{ cm}^{-1}$.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что архитектура E(3)-эквивариантной графовой нейронной сети имеет более высокую точность по сравнению с многослойной полносвязной нейронной сетью, что связано с более эффективным тензорным внутренним представлением структуры молекул.

Интерес представляет также рассмотрение того, как отразится качество аппроксимации поверхностей потенциальной энергии на результатах неадиабатической динамики. Для расчета неадиабатической динамики начальные условия были сгенерированы с помощью распределения Вигнера при 0 K . Для генерации начальных условий были использованы частоты и векторы нормальных колебаний, полученные с помощью метода SA(3)-CASSCF(12,12) в базисе aug-cc-pVDZ. В полученных конформациях молекула подвергалась вертикальному возбуждению в состояние S_2 , после чего исследовалась ее неадиабатическая динамика на протяжении 100 фс. На рис. 6 показаны зависимости заселенностей каждого из трех состояний от времени, усредненные по массиву из 600 траекторий для нейросетевых моделей FCgrad, FCnograd, NequIP, а также зависимости заселенностей для on-the-fly неадиабатической динамики с расчетом *ab initio* энергий и градиентов на каждом шаге, усредненные по массиву 90 траекторий из работы [10]. Исходные данные для обучения нейросетевых моделей, полученных в настоящей работе, были сгенериро-

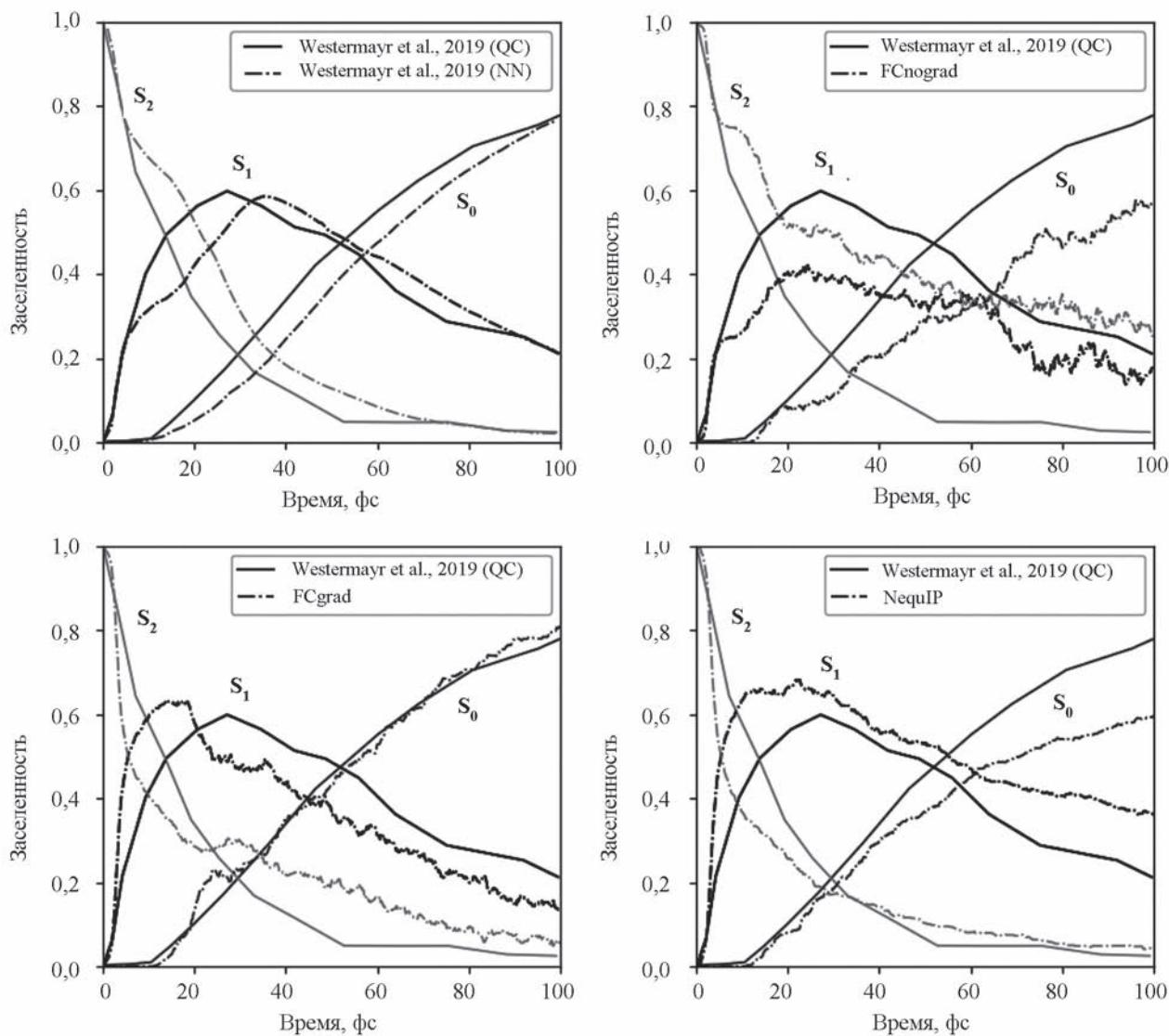


Рис. 6. Зависимость заселенностей каждого из трех электронных состояний катиона метаниминия от времени, полученная в рамках неадиабатической динамики с моделями FCnograd (сверху справа), FCgrad (снизу слева), NequiIP (снизу справа), а также полностью связной нейросетевой моделью из работы [10] (сверху слева), в сравнении с заселенностями, полученными в рамках динамики с on-the-fly расчетом энергий и градиентов с помощью квантовой химии по данным работы [10]

ваны в рамках этой on-the-fly неадиабатической динамики. Как можно видеть, заселенности, полученные с помощью модели FCnograd, сильнее всего отличаются от кинетических кривых, рассчитанных *ab initio*; кроме того, расхождения начинаются достаточно рано по времени. Заселенности, полученные с помощью FCgrad и NequiIP, ведут себя сходным образом. На малых временах (до ~ 10 фс) заселенности, рассчитанные с помощью NequiIP практически не отличаются от заселенностей *ab initio*. При этом расхождения существенно увеличиваются на более поздних временах. При сравнении результатов динамики с ней-

росетевым потенциалом с результатами динамики *ab initio* необходимо также учесть, что заселенности *ab initio* получены по 90 траекториям. При таком малом числе траекторий заселенности еще далеки от полной сходимости. Полученные результаты показывают необходимость дальнейших исследований того, насколько точными должны быть нейросетевые модели, используемые при аппроксимации поверхностей потенциальной энергии, для достоверного моделирования неадиабатической динамики. По имеющимся литературным данным, систематический анализ этого вопроса не проводился. В табл. 5 представлены оцен-

Таблица 4

Частоты нормальных колебаний в положении минимума на поверхности основного электронного состояния катиона метаниминия, полученные в рамках моделей FCgrad и NequIP, в сравнении с данными, полученными с помощью *ab initio* квантовохимического расчета из работы [10]

Нормальное колебание	<i>Ab initio</i> расчет (см^{-1})	NequIP (см^{-1})	FCgrad (см^{-1})
1	940	940	917
2	969	974	961
3	1074	1070	1080
4	1174	1174	1161
5	1369	1374	1355
6	1473	1477	1451
7	1612	1610	1636
8	1790	1791	1785
9	3223	3229	3224
10	3357	3361	3376
11	3550	3550	3546
12	3663	3667	3671

Таблица 5

Оценка времени вычисления энергий и градиентов в единичной конформации для катиона метаниминия с помощью модели NequIP, а также в рамках *ab initio* расчета методом SA(3)-CASSCF (12,12) в базисе aug-cc-pVDZ с помощью пакета Firefly

Вариант расчета	NequIP	SA(3)-CASSCF (12,12)
Время, с	1,0	3820,0

Причение. Расчет проводили в однопоточном режиме на процессоре Intel Xeon Gold 6154.

ки времени расчета энергии и градиентов для одного состояния молекулы метаниминия в единичной конформации с помощью модели NequIP, а также в рамках *ab initio* квантовохимического расчета в программном пакете Firefly методом SA(3)-CASSCF(12,12) в базисе aug-cc-pVDZ. Как можно видеть, использование нейросетевого потенциала позволяет ускорить расчет как минимум на три порядка. Это позволяет при расчете неадиабатической динамики получить значительно более достоверную статистическую оценку рассчитываемых величин, что достигается использованием большего числа траекторий за то же расчетное время.

Выходы

На основе неэмпирических квантовохимических данных построены и обучены нейрон-

ные сети разной архитектуры для предсказания энергии основного и электронно-возбужденных состояний молекулярного катиона CH_2NH_2^+ . Установлено, что архитектура E(3)-эквивариантной графовой нейронной сети демонстрирует более высокую точность по сравнению с многослойной нейронной сетью прямого распространения, что связано с более эффективным тензорным внутренним представлением структуры молекул.

Показана возможность построения фрагментов ППЭ вблизи области конического пересечения возбужденного и основного состояний с точностью, сравнимой с методами квантовой химии, что может быть использовано для моделирования фотоиндуцированной неадиабатической динамики в реакциях фотозимеризации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lischka H., Nachtigallová D., Aquino A.J. A. et. al. // Chem. Rev. 2018. Vol. 118. P. 7293 (DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00244).
2. Snyder J.W., Parrish R.M., Martínez T.J. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. Vol. 8. P. 2432 (DOI:10.1021/acs.jpclett.7b00940).
3. Andersen L.H., Bochenkova A.V. // Eur. Phys. J.D. 2009. Vol. 51. P. 5 (DOI:10.1140/epjd/e2008-00144-9).
4. Grabarek D., Andruriów T. // J. Comput. Chem. 2018. Vol. 39. P. 1720. (DOI:10.1002/jcc.25346).
5. Bochenkova A.V., Multiconfigurational Methods Including XMCQDPT2 Theory for Excited States of Light-Sensitive Biosystems, in Comprehensive Computational Chemistry (First Edition), Ed. Manuel Yáñez, Russell J. Boyd, Elsevier, 2024, P. 141.
6. Hu D., Xie Y., Li X., Li L., Lan Z. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. Vol. 9. P. 2725 (DOI:10.1021/acs.jpclett.8b00684).
7. Nandi A., Qu C., Houston P.L. et al. // J. Chem. Phys. 2021. Vol. 154(5)P.051102(DOI: 10.1063/5.0038301).
8. Thackston R., Fortenberry R.C. // Icarus, 2018. Vol. 299. P. 187 (DOI: 10.1016/j.icarus.2017.07.029).
9. Polli D., Altoe P., Weingart O. et. al. // Nature. 2010. Vol. 467. P. 440 (DOI:10.1038/nature09346).
10. Westermayr J., Gastegger M., Maximilian F.S., et al. // Chem. Sci. 2019 Vol. 10. P. 8100 (DOI: 10.1039/C9SC01742A).
11. Gastegger M., Behler J., Marquetand P. // Chem. Sci. 2017. Vol. 8. P. 6924 (DOI: 10.1039/C7SC02267K).
12. Harris C.R., Millman K.J., van der Walt, S.J. et al. // Nature. 2020. Vol. 585. P. 357 (DOI: 10.1038/s41586-020-2649-2).
13. Paszke A. et al. // Advances in Neural Information Processing Systems 32. Curran Associates, Inc., 2019. P. 8024.
14. Schütt K.T., Unke O.T., Gastegger M. // URL: <http://arxiv.org/pdf/2102.03150.pdf>.
15. Haghighatlari M. et al. // URL: <http://arxiv.org/pdf/2108.02913.pdf>.
16. Mailoa J.P. et al. // Nat. Mach. Intell. 2019. Vol. 1. P. 471.
17. Batzner S., Musaelian A., Sun L. et al. // Nat. Commun. 2022. Vol. 13. P. 2453 (DOI: 10.1038/s41467-022-29939-5).
18. Barbatti M., Aquino A.J.A., Lischka H. // Molecular Physics. 2006. Vol. 104. N. 5-7. P. 1053 (DOI: 10.1080/00268970500417945).
19. Virtanen P. et al. // Nature methods. 2020. Vol. 17. N 3. P. 261 (DOI: 10.1038/s41592-019-0686-2).
20. Belyaev A.K., Lebedev O.V. // Phys. Rev. A. 2011, Vol. 84. P. 014701 (DOI: 10.1103/PhysRevA.84.014701).
21. Zhang L. et al. // J. Chemical Theory and Computation. 2024. Vol. 20. P. 5043 (DOI: 10.1021/acs.jctc.4c00468).
22. Westermayr J., Gastegger M., Marquetand P. // The journal of physical chemistry letters. 2020. Vol. 11. N 10. P. 3828 (DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c00527).

Информация об авторах

Даниил Николаевич Чистиков – лаборант химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук (danichist@yandex.ru);

Владимир Евгеньевич Боченков – вед. науч. сотр. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук (boch@kinet.chem.msu.ru);

Денис Аркадьевич Фирсов – доцент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук (firsoff@mail.ru);

Вадим Викторович Королев – ст. науч. сотр. института перспективных исследований проблем искусственного интеллекта и интеллектуальных систем МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (korolewadim@gmail.com);

Анастасия Владимировна Боченкова – доцент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. физ.-матем. наук (bochenkova@phys.chem.msu.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 10.05.2025;
 одобрена после рецензирования 16.06.2025;
 принята к публикации 25.06.2025.