

Погрешность квантовохимического расчета

О чем речь?

Типы погрешностей

- По способу возникновения
 - ✓ Методическая
 - ✓ Инструментальная
- По характеру проявления
 - ✓ Систематическая
 - ✓ Случайная

Погрешность

квантовомеханического описания

- Вопрос: Справедливы ли уравнения квантовой механики?
- Ответ: Безусловно, справедливы. Уравнения КМ основаны на фундаментальных представлениях о природе (*ab initio*).
- **Погрешность: отсутствует**

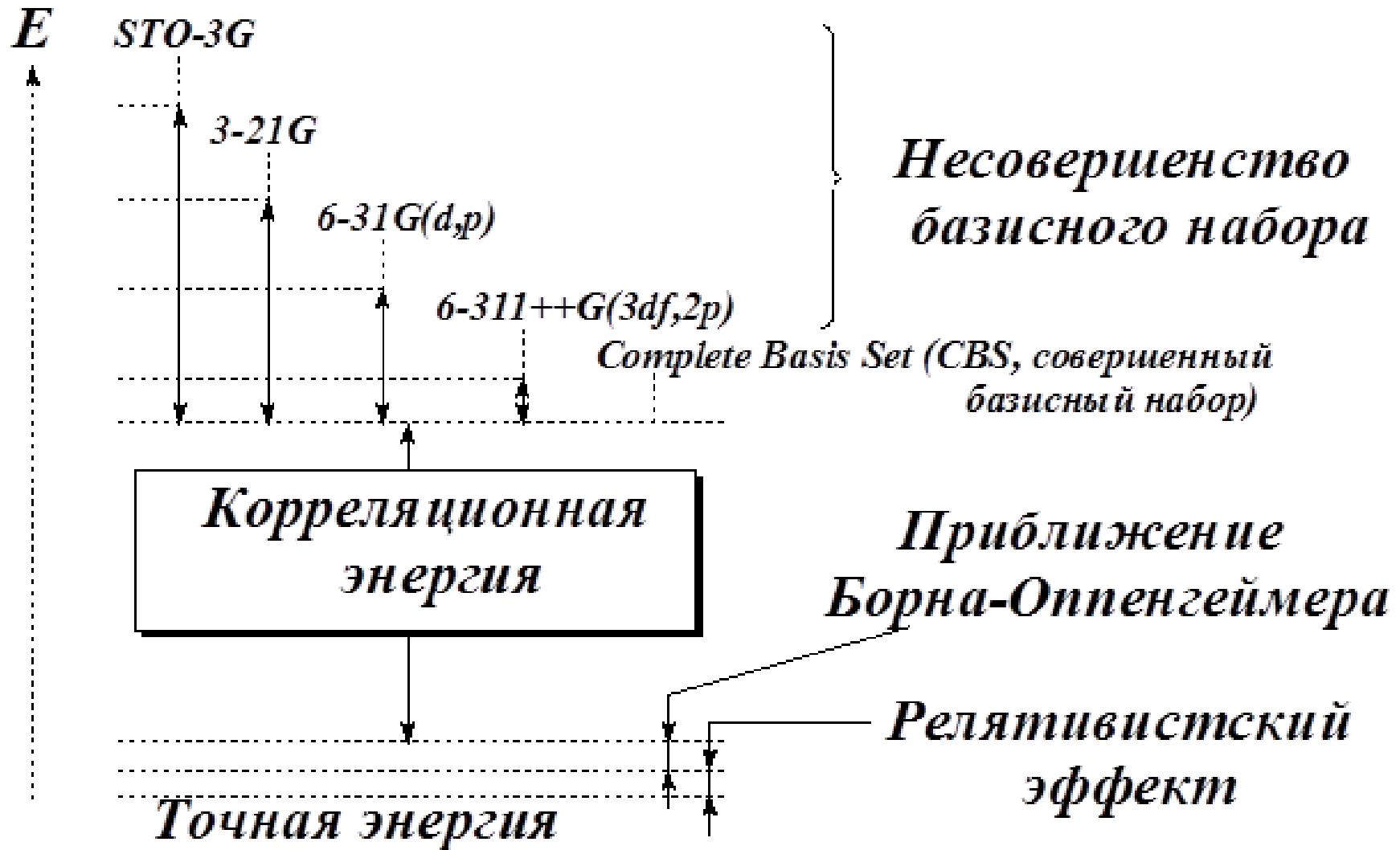
Погрешность вычисления (в квантовой механике «измерение» = «вычисление»)

- Вопрос: Зависит ли результат от программы, компьютера, операционной системы, начальных условий и т.п.?
- Ответ: Ошибка зависит от погрешности округления, пороговых параметров
- **Погрешность (инструментальная): пренебрежимо мала**
(0.000001 Хартри = 0.0026 кДж/моль)

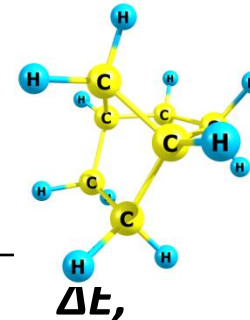
Погрешность квантовохимического метода V3LYP/6-31G(d) = «способ расчета энергии»/«способ описания АО»

- Вопрос: Каковы источники погрешности квантовохимического метода?
- Ответ: Их, в общем случае, четыре
 - ✓ Релятивистское приближение
 - ✓ Адиабатическое приближение
 - ✓ Ошибка несовершенства базиса АО
 - ✓ Неполный учет электронной корреляции

Источники погрешности квантовохимического метода



RHF расчеты норборнана

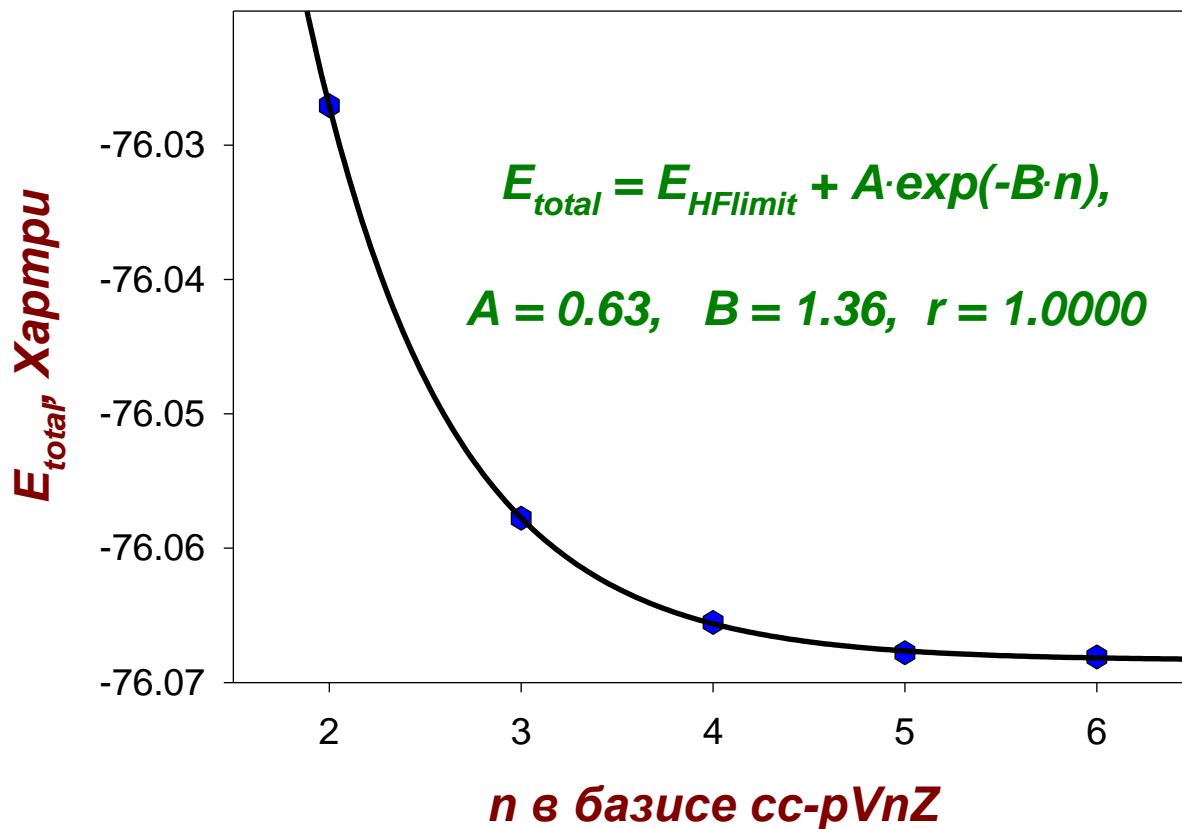


<i>Базис</i>	<i>E, Хартри</i>	<i>ΔE, Хартри</i>	<i>ΔE, %</i>	<i>кДж/моль</i>
STO-3G	-268.893823	3.229486	1.2	8479.02
3-21G	-270.566557	1.556753	0.57	4087.26
4-31G	-271.664702	0.458608	0.17	1204.07
6-21G	-271.763334	0.359975	0.13	945.12
6-31G	-271.948595	0.174714	0.064	458.71
6-31G(d)	-272.061200	0.062109	0.023	163.07
6-31G(d,p)	-272.079466	0.043843	0.016	115.11
6-31G(2d,p)	-272.087392	0.035918	0.013	94.30
6-31G(3df,2p)	-272.092568	0.030741	0.011	80.71
6-311G(d,p)	-272.122579	0.000731	0.0003	1.92
6-311+G(d,p)	-272.123310	0.000000	-	0.00
cc-pVDZ	-272.088474	0.034835	0.013	91.46

ПОЛНАЯ RHF ЭНЕРГИЯ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ В РАЗЛИЧНЫХ БАЗИСНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЯХ

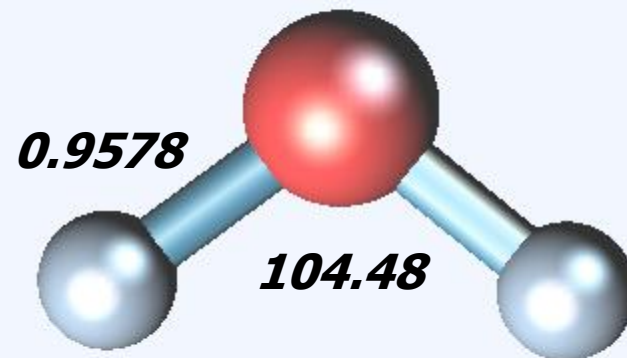
<i>HF/Базис</i>	<i>f u g</i>	E_{total} <i>Хартри</i>	ΔE , %	ΔE_{total} <i>кДж/моль</i>
<i>HF/STO-3G</i>	<i>7f, 21g</i>	<i>-74.965901</i>	<i>1.4492</i>	<i>2894</i>
<i>HF/3-21G</i>	<i>13f, 21g</i>	<i>-75.585960</i>	<i>0.6341</i>	<i>1266</i>
<i>HF/6-31G(d, p)</i>	<i>25f, 42g</i>	<i>-76.023615</i>	<i>0.0587</i>	<i>117</i>
<i>HF/6-311++G(3df, 2p)</i>	<i>59f, 82g</i>	<i>-76.058383</i>	<i>0.0130</i>	<i>26</i>
<i>HF/cc-pVDZ</i>	<i>24f, 48g</i>	<i>-76.027053</i>	<i>0.0542</i>	<i>108</i>
<i>HF/cc-pVTZ</i>	<i>58f, 82g</i>	<i>-76.057769</i>	<i>0.0138</i>	<i>28</i>
<i>HF/cc-pVQZ</i>	<i>115f, 141g</i>	<i>-76.065518</i>	<i>0.0037</i>	<i>7.3</i>
<i>HF/cc-pV5Z</i>	<i>201f, 234g</i>	<i>-76.067783</i>	<i>0.0007</i>	<i>1.4</i>
<i>HF/cc-pV6Z</i>	<i>322f, 362g</i>	<i>-76.068098</i>	<i>0.0003</i>	<i>0.5</i>
<i>HF limit</i>	<i>∞</i>	<i>-76.0683 ± 0.0001</i>		<i>— 8</i>

«Совершенный» базисный набор CBS – Complete Basis Set



- Вода, RHF/ $cc-pVnZ$, $n = 2 \dots 6$

Сравнение различных корреляционных методов на примере единичного расчета молекулы воды



Метод учета $E_{\text{корр}}$	6-311++G(3df, 2p) E_{total} , Хартри	ΔE_{total} , кДж/моль	сс-pVTZ E_{total} , Хартри	ΔE_{total} , кДж/моль
MP2/	-76.318451 (0.16)	314	-76.318635 (0.16)	313
MP3/	-76.321606 (0.15)	306	-76.322751 (0.15)	303
MP4/	-76.333011 (0.14)	276	-76.333022 (0.14)	276
MP5/	-76.330947 (0.14)	281	-76.331594 (0.14)	279
CCSD/	-76.323921 (0.15)	300	-76.324546 (0.15)	298
QCISD/	-76.324387 (0.15)	298	-76.324874 (0.15)	297
CCSD(T)/	-76.331863 (0.14)	279	-76.332194 (0.14)	278
QCISD(T)/	-76.332079 (0.14)	278	-76.332359 (0.14)	277
B3LYP/	-76.463332	-67	-76.459826	-57
B3PW91/	-76.433060	13	-76.430688	19
“Experiment”	-76.438 ± 0.003			

Затратность ($N - \text{число } g$)	CI	MP	CC	Число интегралов	Время расчета
N^4	HF и DFT			$\sim 10^8$	1 сек
N^5		MP2		$\sim 10^{10}$	2 мин
N^6	CISD	MP4(SDQ)	CCSD	$\sim 10^{12}$	3 часа
N^7	QCISD(T)	MP4	CCSD(T)	$\sim 10^{14}$	11 дней
N^8	CISDT	MP5	CCSDT	$\sim 10^{16}$	3 года
N^9		MP6		$\sim 10^{18}$	3 века
N^{10}	CISDTQ	MP7	CCSDTQ	$\sim 10^{20}$	До второго пришествия
...
$N!$	Full CI	MP_∞	Full CC	∞	Никогда

Теоретически – полный учет корреляционной энергии возможен, практически - достигим лишь частичный учет (95 – 99%, QCISD(T), MP4 и т.п.) для сравнительно небольших химических систем (H_2O , cc-pVTZ, т.е. $\sim 100g$)

- **Погрешность описания базиса АО (методическая, систематическая): в абсолютных величинах $\ll 1\%$, в относительных – несколько (десятков) кДж/моль, может быть сведена к минимуму экстраполяцией к CBS.**
- **Погрешность расчета энергии (методическая, систематическая): в абсолютных величинах $< 1\%$, в относительных – десятки и сотни кДж/моль, теоретически может быть сведена к минимуму с помощью полного учета корреляционной энергии (full CI, full CC ...). Практически – нет.**

- **Экспериментатор** **Теоретик**

- Относительная погрешность (энергия)

- **10%**



- **0.1%**



- Абсолютная погрешность (кДж/моль)

- **10**



- **1000**



Метод/ сс-pVTZ	$E_{\text{total}}(\text{H}_2\text{O}),$ Хартри	$\Delta E,$ кДж/моль	$E_{\text{total}}(\text{H}_2\text{O}^+),$ Хартри	IP, эВ (верт.)	$\Delta \text{IP}, \%$
HF/	-76.057125	1000	-75.656257	10.91	13.6
MP2/	-76.318635	313	-75.853027	12.67	-0.40
MP3/	-76.322751	303	-75.866585	12.41	1.7
MP4/	-76.333022	276	-75.872268	12.54	0.63
MP5/	-76.331594	279	-75.872906	12.48	1.1
CCSD/	-76.324546	298	-75.868446	12.41	1.7
QCISD/	-76.324874	297	-75.868600	12.42	1.6
CCSD(T)/	-76.332194	278	-75.873184	12.49	1.0
QCISD(T)/	-76.332359	277	-75.873261	12.49	1.0
Experiment	-76.438			12.62	

Расчет абсолютных значений энергии сопряжен со слишком большими погрешностями, относительные величины вычисляются с «экспериментальной» степенью точности!

High level *ab initio* thermochemistry of XeF

(Ovchinnikov M.,Yu., Masyagutova G.A., Khursan S.L.
// Journal of Fluorine Chemistry, 2018, V.209, P.1-5.)

Table 1

CCSD(T)/CBS energies for reference reactions (kcal mol⁻¹).

Reaction	ΔE_{CBS}	$\Delta E_{\text{ZPE}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{H}}^{\text{a}}$	$\Delta E_{\text{SO}}^{\text{b}}$	$\Delta E_{\text{R}}^{\text{a,c}}$
$\text{XeF}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	6.71	-0.18	0.28	0.00	0.00
$\text{XeF}^\cdot \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^\cdot$	3.26	-0.28	0.25	0.39	-0.03
$\text{XeF}^+ \rightarrow \text{Xe}^\cdot + \text{F}^\cdot$	52.71	0.00	-0.13	10.43	-0.02
$\text{XeF}_2 \rightarrow \text{XeF}^\cdot + \text{F}^\cdot$	60.93	-1.60	-0.64	0.39	-0.17
$\text{XeF}_2 \rightarrow \text{Xe} + 2\text{F}^\cdot$	64.19	-1.89	-0.39	0.77	-0.20
$\text{XeF}_2^\cdot + \rightarrow \text{XeF}^+ + \text{F}^\cdot$	10.35	-1.02	-0.33	0.39	-0.03
$\text{XeF}_2^\cdot + \rightarrow \text{Xe}^\cdot + 2\text{F}^\cdot$	63.06	-1.95	-0.45	10.81	-0.05
$\text{F}_2 \rightarrow 2\text{F}^\cdot$	38.15	-1.32	-0.46	0.77	-0.01
$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^-$	-119.60	-1.32	-0.46	0.00	0.43
$\text{Xe}^\cdot + \bar{e} \rightarrow \text{Xe}$	-289.60	0.00	0.00	-10.04	0.00

^a Computed with basis set of quadruple ζ quality.

^b Accounted from weighted average of the spin-orbit splittings for the lowest energy state.

^c Implemented on the level of Douglas-Kroll-Hess second order scalar relativistic approximation.

Сравнение с экспериментом

Table 2
Enthalpies of formation (kcal mol^{-1}), ionization potentials (eV),

Structure	$\Delta_f H^\circ / \Delta_f H^\circ_{298}$ (exp)	$\Delta_f H^\circ / \Delta_f H^\circ_{298}$ (calc)	IP (exp)	IP (calc)
XeF ⁺	253.2 / –	256.25 / 255.88	10.3	10.4
XeF ⁻	–	– 66.79 / – 66.82	–	–
XeF·	15.07 ^c / –	15.47 / 15.36	–	3.56
XeF ₂	– 25.3 [68], – 28.6 [69] / –	– 25.27 / – 25.92	–	–
XeF ₂ · ⁺	–	265.37 / 264.72	12.33	12.60
F·	18.47 / 18.97	18.03 / 18.46	3.40	3.39
F ⁻	– 59.91 / – 60.97	– 60.25 / – 59.82	–	–
Xe· ⁺	279.72 / 281.20	– 279.55 / – 279.55	12.13	12.12

Погрешность теоретической модели исследуемого процесса

- Вопрос: Какова ошибка расчета?
- Ответ: В общем случае неизвестна, поэтому общей практикой является тестирование теоретической модели (метод расчета плюс физико-химическая модель процесса) по реперным экспериментальным величинам.
- **Погрешность (случайная и систематическая): определяйте сами (в относительных или абсолютных величинах) для ваших конкретных условий**