

Ошибки квантово-химических расчетов: реальные и мнимые

Батаев В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет

В современной химической науке квантово-химические расчеты часто и широко применяют для решения совершенно разных задач. Это и интерпретация результатов различных экспериментов (от образования аномальных продуктов химической реакции до отнесения результатов спектральных экспериментов), и предсказание строения, реакционной способности, спектральных и других свойств различных веществ. Число таких совместных теоретико-экспериментальных работ огромно и постоянно растет. Применение квантово-химических расчетов давно стало нормой при анализе данных высокоуровневых спектральных экспериментов.

Достоверность получаемых квантово-химических результатов во многом достигается выполнением при их проведении некоторых устоявшихся протоколов, ставших стандартными. Поэтому получение результата, сильно отличающегося от ожидаемого или плохо согласующегося с имеющимися экспериментальными данными, может поставить в тупик не только неопытного, но и весьма искушенного исследователя. В представленном докладе проанализированы некоторые из причин таких расхождений; приводятся иллюстрирующие примеры из литературных данных и расчетного опыта автора.

В докладе выделены три основных типа ошибок при теоретических расчетах химических систем:

1. Технические ошибки (некритичное использование значений параметров, заданных по умолчанию, ошибки программного кода, отсутствие сходимости итерационных процедур, и др.).
2. Ошибки, связанные с применением некорректной модели решения электронной задачи (недостаточная полнота базисного набора АО и степень учета электронной корреляции, суперпозиционная ошибка базисного набора, недостаточная спиновая чистота волновой функции или неверный учёт симметрии состояния, неверный выбор активного пространства и/или набора конфигураций в многоконfigurационных методах и др.).
3. Ошибки, обусловленные недостаточно корректной теоретической моделью. Важнейшей из них является некорректный учет или пренебрежение колебательным движением ядер.

Особо рассматриваются случаи, в которых заметное различие экспериментальных и расчетных результатов не является результатом недостатков теоретической модели, а может быть связано как с неверной интерпретацией эксперимента (например, отнесением спектральных данных), так и с ошибками при его выполнении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00794).