

Abstrakt: Spolehlivá předpověď struktury a stability molekulárních krystalů a jejich polymorfů je nezbytná pro pochopení jejich vlastností a potenciálních aplikací. Získání spolehlivé vazebné energie molekulárních pevných látek však vyžaduje použití přesných metod elektronové struktury a striktní konvergenci s numerickými parametry. To je obzvláště náročné u molekulárních pevných látek s mnoha atomy v jednotkové buňce, pro které mohou být výpočty nesmírně časově náročné pokud je použita vysoce přesná teoretická metoda, jako např. spřažené klastry s jedno-, dvoj- a perturbativními tříčásticovými excitacemi (CCSD(T)). V této práci se zaměřujeme na vývoj a hodnocení přibližných metod schopných spolehlivě popsat vazebnou energii přičemž pro testy jsme použili čtyři molekulární krystaly vázané hlavně disperzními silami: ethan, ethylen a ortorombickou a kubickou formu acetylenu. Nejprve porovnááme efektivitu výpočtů vazebné energie při použití periodických okrajových podmínek (PBC) a pro mnohočásticovou expanzi (MBE). Podrobně diskutujeme, jak obtížné je dosáhnout konvergovaných hodnot vazebné energie s ohledem na numerické parametry, a poté porovnáme výsledky získané z obou přístupů. Ve zbytku práce používáme výsledky získané pomocí MBE ke studiu přesnosti aproximace náhodné fáze (RPA) a Møller-Plessetovy (MP) poruchové teorie. Výsledky těchto metod pro individuální příspěvky a celkové vazebné energie uvažovaných systémů porovnááme s referenčními daty získanými pomocí CCSD(T). Dále ukazujeme, jak může být přesnost RPA ovlivněna volbou orbitalů použitých pro výpočty. Zjišťujeme, že RPA s dalšími korekcemi je slibná a analyzujeme závislost přesnosti individuálních příspěvků na zvažovaných orbitalech. Nakonec zkoumáme přesnost navrhovaného korekčního schématu, které lze použít k získání referenčních vazebných energií uvažovaných systémů s nižšími výpočetními náklady než metoda CCSD(T).

Klíčová slova: Molekulární krystaly, vazebná energie, periodické okrajové podmínky, mnohočásticová expanze, přiblížení náhodné fáze