

Stanovte Boyleovu teplotu homonukleární dvojjatomové molekuly, jejíž atom–atom interakce jsou popsány Lennard-Jonesovým potenciálem s parametry  $\epsilon$  a  $\sigma$ . Délka vazby je  $\ell = 0.52\sigma$ . Výsledek uveďte ve tvaru

$$T_{\text{Boyle}} = \text{číslo} \times \frac{\epsilon}{k_{\text{B}}}$$

Váš výsledek by se neměl lišit od správného o více než 0.1 %.

Platí

$$B_2 = -\frac{1}{2} \left\langle \int \left[ \exp\left(-\frac{u}{k_{\text{B}}T}\right) - 1 \right] 4\pi r^2 dr \right\rangle_{\omega_1, \omega_2}$$

kde potenciál je

$$u = u_{\text{LJ}}(|\vec{r}_{1\text{A}} - \vec{r}_{2\text{A}}|) + u_{\text{LJ}}(|\vec{r}_{1\text{A}} - \vec{r}_{2\text{B}}|) + u_{\text{LJ}}(|\vec{r}_{1\text{B}} - \vec{r}_{2\text{A}}|) + u_{\text{LJ}}(|\vec{r}_{1\text{B}} - \vec{r}_{2\text{B}}|)$$

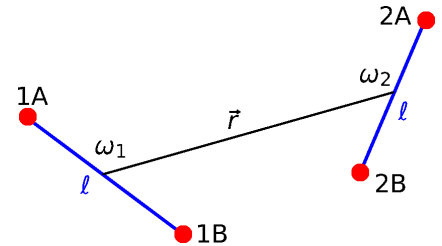
a  $\langle \cdot \rangle_{\omega_1, \omega_2}$  značí středování přes všechny orientace obou molekul.

Pro Boyleovu teplotu platí  $B_2(T_{\text{Boyle}}) = 0$ .

Doporučená metoda je Monte Carlo integrace, lze ale použít i vnořené metody numerické integrace (např. obdélníkové pravidlo), případně s Richardsonovou extrapolací. V obou případech uveďte odhad nejistoty výsledku (standardní chybu nebo odhad chyby numerické metody).

Pro obě metody musíte provést transformaci z nekonečného intervalu  $r \in (0, \infty)$  do konečného intervalu, např.  $w \in (0, 1)$ . Možná substituce je  $r = 1/w - 1$ <sup>1</sup>.

Středování přes orientace molekul je možno provést různým způsobem. Použijete-li úhly, pomněte, že  $d\omega_i = \sin\theta_i d\theta_i d\phi_i = -d\cos\theta_i d\phi_i$ . Z důvodu symetrie lze středovat přes  $\phi_1 - \phi_2$ , integrál je tedy čtyřdimenzionální. Mentálně jednodušší (ale asi ne efektivnější) je vygenerovat dva náhodné vektory na sféře, viz <https://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/kolafa/simul05.pdf#page=22>.



<sup>1</sup>Lze se zamyslet nad asymptotickým chováním na konci  $r \rightarrow \infty$ , ale je třeba si dát pozor při použití obou metod: MC – nediverguje variance? Integrace – má funkce Taylorův rozvoj? Za důkladné zamyšlení v tomto směru budou uděleny bonusové body.