

Stanovte Boyleovu teplotu homonukleární dvojjatomové molekuly, jejíž atom–atom interakce jsou popsány Lennard-Jonesovým potenciálem s parametry ϵ a σ . Délka vazby je $\ell = 0.71\sigma$. Výsledek uveďte ve tvaru

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

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

Platí

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

kde potenciál je

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

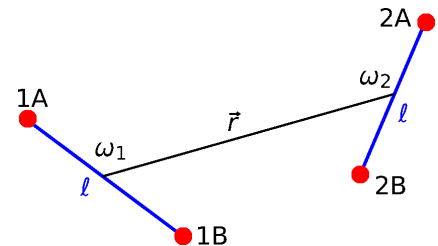
a $\langle \cdot \rangle_{\omega_1, \omega_2}$ značí středování přes všechny orientace obou molekul.

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 $r = 1/w - 1$ ¹.

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>.



¹Lze 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.