

**Prüfung D-CHAB Herbst 2022:  
Statistische Physik für RW**

**12.08.2022 14:30-16:00**

**HPH G3**

**Prof. Sereina Riniker  
Prof. Philippe H. Hünenberger**

*Angabe auf Deutsch*

- Schreiben Sie Ihren **Namen** und Ihre **Identifikationsnummer (Legi)** auf **jedes** Blatt, welches Sie einreichen.
- Die Benutzung von Laptops, Mobiltelefonen, Taschenrechnern, Büchern, Kursmaterialien *usw.* ist **nicht erlaubt** (Ausnahme: Wörterbücher).
- Sie dürfen Ihre Antworten (oder Teile davon) auf die **Frageblätter** schreiben.
- Bitte **heben Sie Ihre abschliessende Antwort** deutlich **hervor**, *z.B.* durch Unterstreichen oder Einrahmen.
- Halten Sie Ihre Antworten **kurz**, aber **klar**.
- Die fünf Aufgaben der Prüfung werden für die Endnote **gleich gewichtet**.

# 1 Konzepte und Verständnis (F2022.1)

Für jede der folgenden Teilaufgaben, **beantworten** Sie die Frage(n) **knapp** und **klar**.

- a. Das Ergodentheorem (Englisch: ergodic theorem) verbindet zwei Arten von Mittelwerte, einer aus der statistischen Mechanik und einer aus der Molekulardynamik. Schreiben Sie eine präzise Definition dieses Theorems auf, und beschreiben Sie dessen Einschränkungen in der Praxis.
- b. Mit dem SHAKE-Algorithmus können Bindungslängen während Molekulardynamik-Simulationen mit kartesischen Koordinaten konstant gehalten werden (d.h. sie werden längenfixiert). Beantworten Sie die folgenden Fragen zu SHAKE.
  - Schreiben Sie die drei Hauptgründe auf, weshalb man Bindungslängen besser konstant hält anstatt flexibel lässt.
  - Schreiben Sie die zwei Vereinfachungen auf, die in SHAKE gemacht werden, um das Gleichungssystem für das Längenfixieren aller Bindungen in einem Molekül lösen zu können.
  - Nehmen Sie das Beispiel eines zwei-atomigen Moleküls (zwei Atome, eine Bindung). Beschreiben Sie mithilfe einer Zeichnung, wie das Zurücksetzen der Koordinaten mit SHAKE funktioniert, damit aus einem “free flight”-Schritt ein längenfixierter Schritt wird.
  - Erklären Sie, warum der SHAKE-Algorithmus eine iterative Prozedur ist (und nicht nur aus einem einzelnen Schritt besteht).
  - Beschreiben Sie, unter welchen Umständen es geschehen kann, dass der Algorithmus nicht konvergiert.
- c. Ein Mitstudent äussert die Meinung, dass die Bit-Sequenz  $(0,0,0,0,0,0,1,1,1,1,1)$  eine tiefere Entropie hat als die Bit-Sequenz  $(0,0,1,1,0,1,1,0,0,1,0,1)$ , weil die Ziffern in der ersten Sequenz alle sauberlich getrennt sind, während diese in der zweiten Sequenz zufallsmässig angeordnet sind. Stimmen Sie dem zu oder nicht zu? (oder, möglicherweise, beklagen Sie sich über eine schlecht formulierte Aussage). Ihre Antwort muss kurz begründet werden.

## 2 Grundlegende Gleichungen (F2022.2)

Für jede der folgenden Teilaufgaben, **schreiben** Sie die relevante(n) Gleichung(en) auf, **erklären** Sie die **Bedeutung** aller verwendeten Symbole, **geben** Sie die **SI-Einheiten** dieser Grössen an, und **beantworten** Sie die zusätzlichen Fragen.

- a. Schreiben Sie die Gleichung auf für die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei Atomen mit Partialladungen  $q_1$  und  $q_2$  mit einer Distanz  $r_{12}$ . Zeichnen Sie eine Skizze dieser Funktionen unter Berücksichtigung der zwei möglichen Szenarien abhängig vom Vorzeichen der Ladungen.
- b. Die mikroskopische (momentane) Konfiguration eines klassischen Systems mit  $N$  Teilchen ist bestimmt durch den  $3N$ -dimensionalen Koordinatenvektor  $\mathbf{r}$  und Impulsvektor  $\mathbf{p}$  des Systems. Das System ist begrenzt (mittels entweder fixen Wänden oder periodischen Randbedingungen) auf ein Volumen  $\mathcal{V}$ .
  - Schreiben Sie den Ausdruck für die mikroskopische Observable  $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathcal{V})$  auf, welcher den Druck des Systems beschreibt.
  - Diskutieren Sie diesen Ausdruck im Bezug auf einem monoatomaren Gas, indem Sie die Situation eines idealen sowie eines realen Gases betrachten.
  - Schreiben Sie die Gleichung auf, welche  $\mathcal{P}$  mit dem kanonischen Ensemble-Mittelwert  $P$  in Verbindung setzt.

### 3 Herleitungen (F2022.3)

Für jede der folgenden Teilaufgaben, **leiten** Sie den gefragten Ausdruck analytisch her (*d.h.* es genügt nicht, wenn Sie nur das Schlussresultat angeben!), und **beantworten** Sie die zusätzlichen Fragen.

- a. Betrachten Sie eine Hamilton-Funktion  $\mathcal{H}(\lambda) \doteq \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \lambda)$ , welche von dem kartesischen Koordinatenvektor  $\mathbf{r}$  und Impulsvektor  $\mathbf{p}$  eines molekularen Systems sowie von einem Kopplungsparameter  $\lambda$  abhängt. Im Kontext eines kanonischen Ensembles, leiten Sie die Gleichung für die Thermodynamische Integration (TI) her

$$\frac{dF(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle,$$

welche die  $\lambda$ -Ableitung der Helmholtz freien Energie  $F$  mit dem Ensemble-Mittelwert der  $\lambda$ -Ableitung der Hamilton-Funktion  $\mathcal{H}$  verbindet. Dafür müssen Sie folgende Schritte durchführen: (*i*) Schreiben Sie die Gleichung auf, welche die Helmholtz freie Energie  $F$  mit der kanonischen Zustandssumme  $Z$  verbindet; (*ii*) Schreiben Sie die Gleichung für die klassische Zustandssumme  $Z$  auf (bestimmt durch die Hamilton-Funktion  $\mathcal{H}$ ); (*iii*) Verwenden Sie diese beiden Gleichungen, um  $dF/d\lambda$  zu formulieren; (*iv*) Formen Sie den resultierenden Ausdruck in die Form eines kanonischen Ensemble-Mittelwert  $\langle \dots \rangle$  um.

- b. Ein Computerprogramm muss eine gewisse Operation für alle möglichen Permutationen eines Ensembles von  $N$  Objekten durchführen. Zeigen Sie, dass die Laufzeit dieses Programms  $\mathcal{O}[(N/e)^N]$  ist, wo  $e$  die Eulersche Zahl ist, d.h., dass die benötigte Rechenzeit proportional zu  $(N/e)^N$  im Grenzfall von grossen  $N$  ansteigt. Dafür müssen Sie folgende Schritte durchführen: (*i*) finden Sie den mathematischen Ausdruck für die Anzahl Permutationen; (*ii*) verwenden Sie eine angemessene Approximation dieser Zahl, zulässig im Grenzfall von grossen  $N$ .

## 4 Explizite Berechnungen (F2022.4)

Für jede der folgenden Teilaufgaben, **berechnen** Sie die numerischen Ergebnisse, wobei Sie besonders auf die korrekten **physikalischen Einheiten** achten sollen, und **beantworten** Sie die zusätzlichen Fragen.

- a. Die van der Waals Wechselwirkungsenergie zwischen zwei ungebundenen Atomen wird in einem Kraftfeld durch den Ausdruck der Lennard-Jones potentiellen Energie beschrieben, der die folgende Form hat

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

wobei  $r$  die Distanz zwischen den Atomen ist,  $\sigma$  der Kollisionsdiameter, und  $\epsilon$  die Potentialmulde. Die Position des Minimums dieser Funktion wird mit  $r_m$  bezeichnet. Genäherte Werte von  $\sigma$  und  $\epsilon$  für die Wechselwirkung zwischen zwei Argon-Atomen sind 0.3 nm bzw. 1 kJ·mol<sup>-1</sup>.

- Skizzieren Sie die Kurve von  $V_{LJ}$  als Funktion von  $r$  (definieren Sie klar die Position des Nullpunkts auf den zwei Achsen) und zeichnen Sie ein, wo sich  $\sigma$ ,  $r_m$  und  $\epsilon$  auf dem Graph ablesen können.
- Berechnen Sie den Wert von  $r_m$ . Verwenden Sie dafür die Annäherung  $2^{1/n} \approx 1 + (1/n) \ln 2$  mit  $\ln 2 \approx 0.69$ .
- Berechnen Sie den Wert der Lennard-Jones potentiellen Energie und der dazugehörigen Kraft zwischen zwei Argon-Atomen mit einer Distanz  $r = \sigma$  (verwenden Sie für die Kraft ein negatives Vorzeichen, wenn die Kraft attraktiv ist, und ein positives Vorzeichen, wenn sie abstossend ist).
- Führen Sie dieselben Berechnungen für eine Distanz  $r = r_m$  durch.

## 5 Algorithmen und Implementierung (F2022.5)

Für jede der folgenden Teilaufgaben, **schreiben Sie den Code** für eine C++ Funktion auf, welche die gewünschte Aufgabe ausführt (oder zumindest den Pseudocode; die Korrektheit Ihrer C++ Syntax wird nicht bewertet), und **beantworten** Sie die zusätzlichen Fragen.

- a. Schreiben Sie eine C++ Funktion `VelAutoCorrel`, welche die Autokorrelationsfunktion  $c(\tau)$  der Geschwindigkeit aus einer Simulation von  $N$  Atomen der Länge  $t_{sim}$  berechnet. Die Funktion  $c(\tau)$  ist durch die folgende Gleichung gegeben

$$c(\tau) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathbf{v}_n(t + \tau) \cdot \mathbf{v}_n(t) \right\rangle_t ,$$

wobei  $\mathbf{v}_n(t)$  der kartesische Geschwindigkeitsvektor eines Teilchens  $n$  zum Zeitpunkt  $t$  ist, und  $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle_t$  bedeutet, dass über alle möglichen Anfangszeitpunkte  $t$  zwischen  $0$  und  $t_{sim} - \tau$  gemittelt wird. In der Praxis wird die Trajektorie diskretisiert mit einem Zeitschritt  $\Delta t$ , so dass die Zeit als  $t = k\Delta t$  mit einem Integer-Index  $k = 0, 1, \dots, k_{max} - 1$  ausgedrückt werden kann. Dabei ist  $k_{max}$  die totale Anzahl Frames in der Trajektorie (*d.h.*  $k_{max}\Delta t = t_{sim}$ ). Die Funktionsdeklaration lautet

```
void VelAutoCorrel ( int N, int kmax, double v[] [3*N], double c[] );
```

Die Inputparameter der Funktion sind die Anzahl  $N$  der Teilchen, die Anzahl  $k_{max}$  der Frames in der Trajektorie, und die Trajektorie selber als ein Array  $v$ . Dabei beinhaltet  $v[k] [3*n+i]$  das  $i$ -te Komponent (0,1,2 für  $x,y,z$ ) von  $\mathbf{v}_n(k\Delta t)$ . Die Funktion soll einen Array  $c$  mit den Werten von  $c(k\Delta t)$  für  $k = 0, 1, \dots, k_{max} - 1$  füllen. Zusätzliche Fragen:

- Erklären Sie warum die berechnete Kurve für  $c(\tau)$  in der Praxis immer “verrauschter” (more “noisy”) wird je näher  $\tau$  an  $t_{sim}$  kommt.
- Das Integral von  $c(\tau)$  von  $0$  bis  $\infty$  ist mit einer wichtigen Transporteigenschaft des Systems verbunden. Schreiben Sie auf, welche Grösse dies ist und wie die verbindende Gleichung aussieht (die erstmal von Green und Kubo hergeleitet wurde).
- Es gibt eine alternative Route, um dieselbe Grösse zu berechnen. Schreiben Sie auf, welche Observable dafür aus der Trajektorie berechnet werden muss und wie die verbindende Gleichung aussieht (die erstmal von Einstein hergeleitet wurde).