

**Prüfung D-CHAB Frühling 2021:
Statistische Physik für RW**

17.02.2021 10:00-11:00

HCI J4

**Prof. Sereina Riniker
Prof. Gunnar Jeschke
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**.
- Sie müssen **nicht alle** Aufgaben für das Erreichen einer Maximalnote lösen. Versuchen Sie zuerst, die einfacheren Aufgaben effizient zu lösen, und wenden Sie sich erst dann den schwierigeren Aufgaben zu.

1 Konzepte und Verständnis (S2021.1)

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

- a. Benennen Sie die zwei grundlegenden Tests für “Zufälligkeit”, welche verwendet werden, um die Qualität eines Pseudo-Zufallszahlgenerators zu schätzen (welcher Zahlen im Intervall $[0, 1[$ erzeugt). Für jeden der beiden Tests sollen Sie die Art des mathematischen Objekts beschreiben, welches berechnet wird, sowie die Eigenschaft nennen, welche dieses Objekt erfüllen soll.
- b. Das Korrespondenzprinzip beschreibt die Beziehung zwischen quantenmechanischen Operatoren und den Variablen der klassischen Mechanik.
 - Schreiben Sie die Ausdrücke für die Operatoren auf, welche mit dem Positionsvektor, mit dem Impulsvektor, und mit der totale Energie eines Teilchens verknüpft sind (in drei Dimensionen).
 - Schreiben Sie die quantenmechanische Gleichung auf, welche aus der klassischen Energieerhaltung erfolgt (*d.h.* dass die Hamilton-Funktion des Systems einen konstanten Wert hat), wenn man das Korrespondenzprinzip anwendet. Geben Sie den Namen dieser Gleichung an.
 - Schreiben Sie den Ausdruck für den kinetischen Energieoperator auf, der in dieser Gleichung vorkommt.
- c. Um die relative freie Bindungsenergie zweier Liganden A und B für ein bestimmtes Protein mittels Molekulardynamiksimulationen zu berechnen, ist es üblich, einen thermodynamischen Kreis zu verwenden, welcher zwei alchemische Änderungen der freien Energie beinhaltet.
 - Zeichnen Sie schematisch einen solchen thermodynamischen Kreis, sowie die resultierende Gleichung für die relative freie Bindungsenergie $\Delta G_{\text{bind}}^B - \Delta G_{\text{bind}}^A$ auf.
 - Erklären Sie weshalb es im Normalfall vorteilhaft ist, die zwei alchemischen Änderungen der freien Energie anstatt die zwei konformationellen Änderungen zu berechnen.
 - Geben Sie zwei Beispiele für Methoden zur Berechnung der freien Energie, welche verwendet werden können, um alchemische Änderungen der freien Energie zu berechnen.
 - Machen Sie einen Vorschlag für die Wahl der Zustände A und B (möglicherweise unphysikalisch), welche die Berechnung der *absoluten* freien Bindungsenergie eines Liganden ermöglichen.

2 Grundlegende Gleichungen (S2021.2)

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 normierte Wahrscheinlichkeitsdichte $p(x)$ einer Normalverteilung (Gaussverteilung) in einer Variable x , mit Durchschnitt μ und Standardabweichung σ . Zusätzliche Fragen:
 - Welche Bedingung (Gleichung) ist mit dem Begriff “normiert” gemeint?
 - Was ist die Beziehung zwischen der Einheit von x und jener von $p(x)$?
- b. Schreiben Sie die Newtonsche Bewegungsgleichung (Newtons zweites Gesetz) für ein Teilchen in drei Dimensionen auf, sowie die Gleichung, welche die Kraft, die auf das Teilchen wirkt, mit seiner potentiellen Energie verknüpft. Zusätzliche Fragen:
 - In welchem Koordinatensystem gilt die Newtonsche Bewegungsgleichung?
 - Nennen Sie die drei physikalischen Grössen, welche üblicherweise in der Newton-Dynamik erhalten bleiben (*d.h.* Konstanten der Bewegung sind), und geben Sie die Bedingung an, unter welcher jede dieser drei Grössen erhalten bleibt.
- c. Die mikroskopische (momentane) Konfiguration eines klassischen Systems mit N Teilchen ist durch die $3N$ -dimensionalen kartesischen Positions- und Impulsvektoren \mathbf{r} und \mathbf{p} des Systems bestimmt.
 - Schreiben Sie einen Ausdruck für die mikroskopische Observable \mathcal{T} auf, welche mit der momentanen Temperatur einer Konfiguration assoziiert ist.
 - Geben Sie die Gleichung an, welche \mathcal{T} mit seinem kanonischen Ensemblemittelwert T verbindet.

3 Herleitungen (S2021.3)

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. Alchemische freie Energie-Berechnungen wurden mit einer linearen Kopplungsregel durchgeführt

$$\mathcal{H}(\lambda) = (1 - \lambda)\mathcal{H}_A + \lambda\mathcal{H}_B ,$$

wobei \mathcal{H}_A und \mathcal{H}_B die Hamilton-Funktionen der Endzustände A und B sind, und λ die Kopplungsvariable ist. Die Ensemblemittelwerte von \mathcal{H}_A und \mathcal{H}_B wurden für Simulationen bei verschiedenen λ -Werte berechnet. Dabei wurde festgestellt, dass sie mit geraden Linien gut angenähert werden können, *d.h.*

$$\langle \mathcal{H}_A \rangle_\lambda = a\lambda + b \quad \text{und} \quad \langle \mathcal{H}_B \rangle_\lambda = c\lambda + d .$$

Anhand der Formel für die Thermodynamische Integration (TI), schreiben Sie die Gleichung auf, welche die freie-Energiedifferenz $\Delta G_{A \rightarrow B}$ aus den Koeffizienten a , b , c und d ergibt.

- b. Von einer multiplikativen Konstanten abgesehen (nicht relevant hier) kann die klassische Zustandsfunktion Z für das kanonische Ensemble (NVT) wie folgt geschrieben werden,

$$Z = \int d\mathbf{x} e^{-\beta\mathcal{H}} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} ,$$

wobei \mathbf{x} der $6N$ -dimensionale Phasenraumvektor (Koordinaten und Impulse der N Teilchen) ist, $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{x})$ die Hamilton-Funktion (totale Energie), k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Der kanonische Ensemblemittelwert einer mikroskopischen (momentanen) Observablen $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\mathbf{x})$ ist gegeben als

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int d\mathbf{x} \mathcal{A} e^{-\beta\mathcal{H}} .$$

Die mittlere quadratische Fluktuation σ_E^2 der totalen Energie des kanonischen Ensembles und die isochorische Wärmekapazität des Systems sind definiert als,

$$\sigma_E^2 = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 \quad \text{and} \quad C_V = \frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial T} .$$

Leiten Sie die statische-mechanische Formel für die Beziehung zwischen σ_E^2 und C_V im kanonischen Ensemble her.

Hinweis: Bevor Sie anfangen, entwickeln (ausmultiplizieren) Sie den folgenden Ausdruck mithilfe der Produktregel

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \dots .$$

Danach empfehlen wir Ihnen folgende Schritte durchzuführen: (1) leiten Sie die Ausdrücke her, welche $\partial Z / \partial \beta$ und $\partial^2 Z / \partial \beta^2$ mit $\langle \mathcal{H} \rangle$ und $\langle \mathcal{H}^2 \rangle$ verbinden; (2) setzen Sie diese in die Definition von σ_E^2 ein; (3) vereinfachen Sie den daraus resultierenden Ausdruck unter Benützung des oben ausmultiplizierten Resultats.

4 Explizite Berechnungen (S2021.4)

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 Einfachbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in einem Molekül wird in einem Kraftfeld mit einem harmonischen Oszillator beschrieben,

$$V(b; b_o) = \frac{1}{2} k_b (b - b_o)^2 .$$

Die Referenzbindungslänge ist dabei $b_o = 0.15$ nm und die Kraftkonstante ist $k_b = 10^5$ kJ·mol⁻¹·nm⁻². Berechnen Sie den Wert der potentiellen Energie für eine Bindungslänge $b = b_o + 0.01$ nm und $b = b_o - 0.01$ nm. Zusätzliche Fragen:

- Vergleichen Sie den resultierenden Wert der Bindungsenergie mit der thermischen Energie RT bei Raumtemperatur, wobei $R = 8.3$ J·K⁻¹·mol⁻¹ und $T = 300$ K.
- Basierend auf diesem Vergleich, kommentieren Sie die typische Grössenordnung, welche man für Bindungslängefluktuationen in Molekulardynamiksimulationen erwarten sollte.

5 Algorithmen und Implementierung (S2021.5)

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 `MeanSquareDispl`, welche die mittlere quadratische Verschiebung $s(\tau)$ einer Gruppe von N Atomen als Funktion der Latenzzeit τ beschreibt, basierend auf einer Trajektorie des Systems mit einer Gesamtlaufzeit T . Die Funktion $s(\tau)$ ist durch die folgende Gleichung gegeben

$$s(\tau) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [\mathbf{r}_n(t+\tau) - \mathbf{r}_n(t)]^2 \right\rangle_t ,$$

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

```
void MeanSquareDispl ( int N, int K, double r[3*N][], double s[] );
```

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

Zusätzliche Fragen:

- Schreiben Sie die Einstein-Gleichung auf, welche die Steigung $s(\tau)$ mit einer wichtigen Transportgröße des Systems verbindet.
- Erklären Sie warum die berechnete Kurve für $s(\tau)$ in der Praxis nur für kleine Werte von τ wie eine gerade Linie aussieht, während die Kurve immer "verrauschter" ("more noisy") wird je näher τ an T kommt.
- Auf was sollte man achten, wenn man diese Prozedur auf Simulationen mit periodischen Randbedingungen anwendet?