

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

**02.02.2022 10:30-11:30**

**HCI D2**

**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**.
- 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 (S2022.1)

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

- a. Eines der wichtigsten Ensembles in der statistischen Mechanik ist das gross-kanonische Ensemble. Beantworten Sie die folgenden Fragen im Zusammenhang mit einem ein-Komponent eine-Phase System.
  - Schreiben Sie die drei Randbedingungen für dieses Ensemble auf und geben Sie an, was das System mit der Umgebung austauschen darf und was nicht.
  - Schreiben Sie die drei unabhängigen Variablen auf, die normalerweise für die Zustandsdefinition dieses Ensembles benutzt werden, und geben Sie an, welche dieser Variablen intensiv bzw. extensiv ist.
  - Schreiben Sie die drei dazugehörigen abhängigen Variablen auf, und geben Sie an, welche dieser Variablen intensiv bzw. extensiv ist.
- b. Klassische Kraftfelder beinhalten typischerweise vier Arten kovalenter (gebundener) Wechselwirkungsterme. Listen Sie diese vier Arten auf und geben Sie für jeden Term die folgenden drei Sachen
  - Eine simplifizierte Zeichnung mit den involvierten Atomen und internen Koordinaten.
  - Eine kurze Erklärung der Rolle des Terms im Kraftfeld.
  - Eine simple funktionale Form, welche in der Praxis für die entsprechende Wechselwirkung verwendet werden kann.
- c. Erklären Sie den Unterschied zwischen “finite-size”-Effekten und Oberflächeneffekten in Molekulardynamik-Simulationen in der Praxis, und erklären Sie, warum periodische Randbedingungen die Oberflächeneffekte verschwinden lassen.

## 2 Grundlegende Gleichungen (S2022.2)

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. Die grundlegende Bewegungsgleichung in der Quantenmechanik ist die Schrödinger Gleichung. Beantworten Sie die folgenden Fragen im Zusammenhang mit einem ein-dimensionales System (Teilchen, das sich in der Zeit  $t$  entlang einer einzigen Koordinate  $x$  mit einer potentiellen Energie  $\mathcal{V}(x, t)$  bewegt).
  - Schreiben Sie die zeitabhängige Schrödinger Gleichung auf und erklären Sie die wahrscheinlichkeitstheoretische Interpretation der Wellenfunktion.
  - Schreiben Sie die zeitunabhängige Schrödinger Gleichung auf und geben Sie an, unter welchen Bedingungen diese aus der zeitabhängigen Gleichung resultiert.
- b. Ein Peptid in Lösung kann einen kompakten gefalteten Zustand (F) mit einer wohldefinierten Struktur einnehmen sowie viele ungefaltete Konformationen (U). Eine Molekulardynamik-Simulation des gelösten Peptids im isotherm-isobaren (NPT) Ensemble wurde durchgeführt und die dazugehörigen Trajektorienmittelwerte  $\langle \dots \rangle$  können ausgerechnet werden. Eine Funktion  $f(\mathbf{r})$  wurde zudem eingeführt, um eine Konfiguration  $\mathbf{r}$  (Koordinaten aller Atome) des Systems entweder dem F-Zustand ( $f = 1$ ) oder dem U-Zustand ( $f = 0$ ) zuzuordnen.
  - Wenn die Methode “direct counting” verwendet wird, kann die dazugehörige freie-Energie Differenz  $\Delta G_{U \rightarrow F}$  bei Faltung direkt aus Trajektorienmittelwerten berechnet werden. Schreiben Sie die entsprechende Gleichung auf.
  - Um die Genauigkeit der Rechnung zu erhöhen, kann man ein “biasing potential”  $\mathcal{V}_b(\mathbf{r})$  während der Simulation hinzufügen. Schreiben Sie den Namen dieser Methodik auf und geben Sie die zwei Kriterien an, die bei der Wahl eines geeigneten “biasing potential” beachtet werden sollten (d.h. die zwei Merkmale des Systems, welche durch das Biasing verbessert werden sollen).

### 3 Herleitungen (S2022.3)

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. Eine Exponentialverteilung mit dem Zerfallsparameter  $\alpha > 0$  ist über das Intervall  $[0, \infty]$  durch die folgende Gleichung definiert

$$p(x) = c \exp(-\alpha x) \quad \text{für } x \geq 0 .$$

- Schreiben Sie einen Ausdruck für  $c$  auf, damit die Verteilung normiert ist.
  - Schreiben Sie den Ausdruck für den Erwartungswert  $\mu$  (*d.h.* für den Mittelwert) der Verteilung auf.  
Hinweis: Das involvierte Integral kann durch partielle Integration einfach ausgerechnet werden.
  - Angenommen die Einheit von  $x$  ist Nanosekunde, geben Sie die Einheiten von  $p(x)$ ,  $\alpha$ ,  $c$  und  $\mu$  an.
- b. Die Hamilton-Funktion eines klassischen harmonischen Oszillators in einer Dimension schreibt sich wie folgt

$$\mathcal{H}(x, p) = \frac{1}{2}(kx^2 + m^{-1}p^2) ,$$

wobei  $x$  die Position ist,  $p$  das Momentum,  $k$  die Kraftkonstante, und  $m$  die Masse. Die dazugehörige Schwingungsfrequenz ist gegeben als

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} .$$

Nehmen Sie ein kanonisches Ensemble solcher Systeme bei einer gegebenen absoluten Temperatur  $T$  an.

- Schreiben Sie den Ausdruck für die Zustandssumme  $Z$  des Ensembles auf (als Funktion von  $\nu$  und  $T$ ). Dafür wird das Standardresultat eines Gauss-Integrals nützlich sein

$$\int_0^\infty dz \exp(-az^2) = \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{a} \right)^{1/2} .$$

Hinweis: Vergessen Sie nicht den Vorfaktor, der mit der Planck-Konstante verbunden ist.

- Schreiben Sie den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P(x, p)$  des Ensembles auf.

Hinweis: Vergessen Sie nicht, den mit der Planck-Konstante verbundenen Vorfaktor zu streichen.

- Berechnen Sie die quadratischen Mittelwerte  $\langle x^2 \rangle^{1/2}$  und  $\langle p^2 \rangle^{1/2}$  für  $x$  und  $p$  im Ensemble (als Funktion von  $k$ ,  $m$ , und  $T$ ).

Hinweis: Denken Sie daran, dass die Varianz (Quadrat der Standardabweichung) einer normalisierten Gauss-Funktion  $(2\pi^{-1/2})\sigma^{-1} \exp[-z^2/(2\sigma^2)]$  gleich  $\sigma^2$  ist.

- Beschreiben Sie die Trends (Zunahme oder Abnahme) der Größen  $\langle x^2 \rangle^{1/2}$  und  $\langle p^2 \rangle^{1/2}$ , wenn Sie  $k$ ,  $m$  oder  $T$  erhöhen, und erklären Sie, warum Ihre Beobachtungen aus physikalischer Sicht Sinn machen.

## 4 Explizite Berechnungen (S2022.4)

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. Der Bindungswinkel zwischen drei Kohlenstoffatomen in einem Molekül (welche durch Einfachbindungen miteinander verbunden sind) wird in einem Kraftfeld mit einer harmonischen potentiellen Energie beschrieben

$$V(\theta; \theta_o) = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_o)^2 .$$

Der Referenzbindungswinkel ist dabei  $\theta_o = 110$  Grad und die Kraftkonstante ist  $k_\theta = 0.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Grad}^{-2}$ . Berechnen Sie den Wert der potentiellen Energie für die Werte  $\theta = \theta_o + 10$  Grad und  $\theta = \theta_o - 10$  Grad des Bindungswinkels.

Zusätzliche Fragen:

- Vergleichen Sie den resultierenden Wert der potentiellen Energie mit der thermischen Energie  $RT$  bei Raumtemperatur, wobei  $R = 8.3 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $T = 300 \text{ K}$ .
  - Basierend auf diesem Vergleich, kommentieren Sie die typische Grössenordnung, welche man für Bindungswinkelfluktuationen in Molekulardynamik-Simulationen erwarten sollte.
- b. Ein ideales Gas wird von 25 auf 40 Grad Celcius bei einem konstanten Druck von 1 Bar erhitzt. Das Volumen vergrössert sich dabei um 5 %. Verwenden Sie diese Information und das ideale Gasgesetz, um den Wert für den absoluten Nullwert (Null Grad Kelvin) auf der Celcius-Skala zu berechnen.

## 5 Algorithmen und Implementierung (S2022.5)

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 `LennardJonesEnergy`, welche die Lennard-Jones Wechselwirkungsenergie für ein Set von  $N$  identischen Teilchen *effizient* berechnet. Die Wechselwirkung zwischen zwei Teilchen ist gegeben als

$$U_{\text{LJ}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2)$$

wobei  $r$  die Distanz ist,  $\epsilon$  die Potentialmulde, und  $\sigma$  der Teilchenabstand, an dem das Lennard-Jones-Potential eine Nullstelle besitzt. Die Funktionsdeklaration soll folgendermassen aussehen

```
double LennardJonesEnergy (int N, double x[], double y[], double z[],
                           double sig, double eps);
```

wobei die Arrays `x[0..N]`, `y[0..N]` und `z[0..N]` die kartesischen Koordinaten der  $N$  Teilchen enthalten. Aus Effizienzgründen soll die Berechnung in der inneren Schleife *keine* Funktionen aus der `math`-Bibliothek (z.B. `pow` oder `sqrt`) enthalten. Zudem soll die Anzahl der arithmetischen Rechenoperationen (Multiplikationen, Additionen, etc.) absolut minimal gehalten werden.