

**Prüfung D-CHAB Frühling 2024:
Statistische Physik für RW**

24.01.2024 11:30-13:00

LFW B1

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

Aufgabenstellung 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 (S2024.1)

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

- a. Nehmen Sie an, dass ein **quantenmechanisches System vier equidistante, nicht-degenerierte Energielevel** $E_n = n\Delta E$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ hat. Betrachten Sie nun ein **kanonisches Ensemble** eines solchen Systems bei einer Temperatur T , wobei die Populationen der Level P_n für $n = 0, 1, 2, 3$ sind. Wir definieren ebenfalls eine **reduzierte Temperatur** \tilde{T} als $\tilde{T} = k_B T / \Delta E$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist.
- Schreiben Sie die Gleichung für P_n als Funktion von \tilde{T} auf.
 - Betrachten Sie die vier folgenden Temperaturen: (1) $\tilde{T} \rightarrow 0$; (2) $\tilde{T} = 1$; (3) $\tilde{T} = 2$; (4) $\tilde{T} \rightarrow \infty$. Betrachten Sie ebenfalls die vier folgenden Populationsverteilungen $\{P_n\}$: (A) $\{0.25, 0.25, 0.25, 0.25\}$; (B) $\{1, 0, 0, 0\}$; (C) $\{0.46, 0.28, 0.17, 0.10\}$; (D) $\{0.64, 0.24, 0.09, 0.03\}$. Ohne komplizierte Berechnungen anzustellen, weisen Sie jeder Verteilung (A-D) eine dazugehörige Temperatur (1-4) zu, und erklären Sie kurz Ihre Überlegungen (Antworten ohne Erklärung werden nicht akzeptiert).
- b. Klassische **Kraftfelder** beinhalten üblicherweise zwei Arten von paarweisen **nichtgebundenen Wechselwirkungen**, welche von der Distanz r_{ij} zwischen zwei Atomen i und j abhängig sind. Geben Sie an, welche diese zwei Typen von Wechselwirkungen sind, und schreiben Sie für beide auf:
- Erklären Sie kurz die dazugehörigen physikalischen Effekte.
 - Schreiben Sie eine simple funktionale Form auf, welche in der Praxis verwendet wird, um die potentielle Energie als Funktion von r zu beschreiben.
 - Skizzieren Sie den dazugehörigen Graphen für die potentielle Energie als Funktion von der Distanz r .

2 Grundlegende Gleichungen (S2024.2)

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. Für eine **reine Substanz** in einer **einzelnen Phase** sind der Druck (P), das Volumen (V), die Anzahl Mol (n) und die Temperatur (T) nicht voneinander unabhängig, sondern durch eine sogenannte **Zustandsgleichung** miteinander verknüpft. Beantworten Sie die folgenden Fragen im Kontext von reinen Substanzen in der **Gasphase**.
 - Schreiben Sie die Zustandsgleichung für ein ideales Gas auf und erklären Sie unter welchen Annahmen (hinsichtlich mikroskopischer Wechselwirkungen) und unter welchen Umständen (hinsichtlich makroskopischer Bedingungen) die Näherung von Idealität gültig ist.
 - Schreiben Sie die Zustandsgleichung von van der Waals für ein reales Gas auf, die Korrekturkonstanten a und b beinhaltet, und erklären Sie welche Effekte durch die beiden Korrekturen nun näherungsweise berücksichtigt werden.
- b. Schreiben Sie die Gleichung auf, die typischerweise verwendet wird, um die **potentielle Energie** einer **Bindungstreckschwingung** in einem **Kraftfeld** zu beschreiben. Beantworten Sie zudem die folgenden Fragen.
 - Schreiben Sie auf, welche Art von experimentellen oder berechneten Daten benutzt werden können, um passende Werte für die Parameter dieser Gleichung zu finden.
 - Erklären Sie, wie die Bindungslänge i - j aus den kartesischen Positionsvektoren \mathbf{r}_i und \mathbf{r}_j berechnet wird (z.B. in einem Computerprogramm).
- c. Schreiben Sie die zwei Gleichungen für den **Leap-Frog-Algorithmus** auf, der verwendet wird, um die Newton'schen Bewegungsgleichungen basierend auf einem finiten Zeitschritt Δt zu integrieren. Beantworten Sie zudem die folgenden Fragen.
 - Geben Sie die Grössenordnung des Fehlers (grösster vernachlässigter Term) als Potenz von Δt an.
 - Erklären Sie den Vorteil der Verschiebung ("interleaving"; asynchrone Koordinaten und Geschwindigkeiten).
 - Erklären Sie, was für einen Kompromiss man für die Wahl eines vernünftigen Zeitschritts Δt macht, und schreiben Sie auf, was die Grössenordnung eines typischen Zeitschritts Δt für atomistische Simulationen ist (in der Einheit Sekunden).
 - Erklären Sie den Zusammenhang zwischen der Anwendung von fixierten Bindungslängen ("bond constraints") anstatt harmonische Bindungen und der Wahl von Δt .

3 Herleitungen (S2024.3)

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 **Normalverteilung (Gauss-Verteilung)** mit den Parametern a und b ist im Intervall $]-\infty, \infty[$ durch die folgende Gleichung definiert

$$p(x) = c e^{-(x-a)^2/b} .$$

Benutzen Sie die Resultate für das Gauss-Integral

$$\int_0^\infty dx e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{1/2} , \quad \int_0^\infty dx x e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{2\alpha} \quad \text{und} \quad \int_0^\infty dx x^2 e^{-\alpha x^2} = \frac{1}{4} \left(\frac{\pi}{\alpha^3}\right)^{1/2}$$

um die folgenden Aufgaben zu lösen:

- Leiten Sie den Ausdruck für c her, so dass die Verteilung normiert ist.
 - Leiten Sie den Ausdruck für den Erwartungswert (Mittelwert) μ von $p(x)$ als Funktion von a und b her.
 - Leiten Sie den Ausdruck für die Varianz σ^2 von $p(x)$ als Funktion von a und b her.
 - Angenommen, dass die Einheit von x Nanometer ist, geben Sie die Einheiten von $p(x)$, a , b , c , μ und σ an.
- b. Betrachten Sie ein klassisches molekulares System mit der Hamilton-Funktion $\mathcal{H} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$, welche von dem kartesischen Koordinatenvektor \mathbf{r} und dem Trägheitsmomentsvektor \mathbf{p} des molekularen Systems abhängt. Wir möchten den Ensembledurchschnitt A von einer instantanen Observablen $\mathcal{A} = \mathcal{A}(\mathbf{r})$ berechnen. Dies kann man manchmal mit einer **gewichteten Simulation** (“unbiased”) mit der Hamilton-Funktion \mathcal{H} erreichen. In anderen Fällen braucht es allerdings ein **ungewichtetes Sampling** (“biased sampling”) mit einer Hamilton-Funktion $\mathcal{H} + \mathcal{V}_B$, wobei $\mathcal{V}_B = \mathcal{V}_B(\mathbf{r})$ die potentielle Energie der Veränderung (“biasing term”) ist. Leiten Sie die Formel für die Rückgewichtung (“reweighting”),

$$A = \langle \mathcal{A} \rangle = \langle \mathcal{A} e^{+\beta \mathcal{V}_B} \rangle_B ,$$

im Kontext eines kanonischen Ensembles her, mit $\beta = (k_B T)^{-1}$, wobei k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur sind. Dafür müssen Sie die folgenden Schritte durchführen:

- (1) Schreiben Sie den Ausdruck für den klassischen kanonischen Ensembledurchschnitt $\langle \mathcal{A} \rangle$ der Observablen \mathcal{A} für das gewichtete (“unbiased”) Ensemble auf;
- (2) Schreiben Sie den Ausdruck für den klassischen kanonischen Ensembledurchschnitt $\langle \mathcal{X} \rangle$ einer Observablen \mathcal{X} für ein ungewichtetes (“biased”) Ensemble auf;
- (3) Betrachten Sie den Spezialfall, wo man $\mathcal{X} = \mathcal{A} e^{+\beta \mathcal{V}_B}$ setzt.

4 Explizite Berechnungen (S2024.4)

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. Das Kraftfeld eines flexiblen Wassermoleküls beinhaltet einen **harmonischen potentiellen Energieterm** für den H-O-H Bindungswinkel mit der Form

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

Der Referenzbindungswinkel ist dabei $\theta_o = 105$ Grad und die Kraftkonstante ist $k_\theta = 0.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Grad}^{-2}$. Berechnen Sie den Wert der potentiellen Energie für die Werte $\theta = \theta_o + 5$ Grad und $\theta = \theta_o - 5$ 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. Gemäss der Maxwell-Boltzmann Verteilung der Geschwindigkeiten $p(v)$ ist der **quadratische Mittelwert der Geschwindigkeit** $\overline{v^2}^{1/2}$ eines Atoms in einem monoatomaren Gas gegeben durch

$$\overline{v^2}^{1/2} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} ,$$

wobei m die Masse des Atoms ist, T die absolute Temperatur, und k_B die Boltzmann-Konstante. Berechnen Sie den quadratischen Mittelwert der Geschwindigkeit $\overline{v^2}^{1/2}$ in der Einheit $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ eines Neon-Atoms (molare Masse $20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bei einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Verwenden Sie dafür die folgenden genäherten Werte: die Gas-Konstante (d.h. k_B auf einer pro-Mol Basis ausgedrückt) ist $8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, und die absolute Nullpunktstemperatur ist $-275 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusätzliche Fragen:

- Geben Sie an, um wieviel Prozent sich $\overline{v^2}^{1/2}$ ändert, wenn entweder T oder m verdoppelt wird. Geben Sie eine kurze Erklärung für diese Trends in Bezug auf das Prinzip der Gleichverteilung (“equipartition principle”) an.
- Die funktionelle Form der Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Geschwindigkeiten $p(v)$ ist gegeben durch

$$p(v) = C v^2 e^{-\beta m v^2 / 2} ,$$

wobei C eine Normalisierungskonstante ist. Skizzieren Sie die Kurve, welche dieser Verteilung entspricht.

- In Anbetracht dieser Verteilung, ordnen Sie die folgenden Grössen in ansteigender Reihenfolge: die durchschnittliche Geschwindigkeit \bar{v} , der quadratische Mittelwert der Geschwindigkeit $\overline{v^2}^{1/2}$, und die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v^* .
- Geben Sie an, in welchem Verhältnis der Wert von $\overline{v^2}^{1/2}$ für flüssiges Neon bei einer Temperatur T mit dem entsprechenden Wert im Gas bei gleicher Temperatur steht (grösser, kleiner oder gleich; Ihre Antwort muss kurz begründet werden).

5 Algorithmen und Implementierung (S2024.5)

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 `MorseEnergy`, welche die potentielle Energie eines Sets von N identischen Teilchen berechnet. Dabei ist die Wechselwirkung zwischen zwei solcher Teilchen durch die **Morse-Funktion** gegeben,

$$U_{\text{Morse}} = c \{1 - \exp[-a(r - b)]\}^2, \quad (2)$$

wobei r die interatomische Distanz ist, a (einheitslos, verbunden mit der Krümmung im Minimum), b (Distanz im Minimum) und c (Dissoziierungsenergie) gegebene paarweise Wechselwirkungsparameter sind. Die Funktionsdeklaration ist

```
double MorseEnergy (int N, double x[], double y[], double z[],
                    double a, double b, double c);
```

wobei die Arrays `x[0..N-1]`, `y[0..N-1]` und `z[0..N-1]` die kartesischen Koordinaten der N Teilchen enthalten.