

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

27.08.2024 08:30-10:00

HIL F75

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

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 (F2024.1)

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

- a. In Anbetracht eines Systems aus N Atomen mit kartesischen Koordinaten $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_i, i = 1, 2, \dots, N\}$ und einer potentiellen Energie $\mathcal{V}(\mathbf{r}^N)$, beschreiben Sie das Funktionsprinzip des **Metropolis Monte Carlo Ansatzes**, um den Konfigurationsraum des Systems gemäss einer kanonischen Verteilung bei einer gegebenen Referenztemperatur T zu proben. Ihre Beschreibung sollte ausreichend präzise sein, um eine praktische Umsetzung des Algorithmus in einem Programm zu erlauben. Zusätzlich, erklären Sie den involvierten Kompromiss in der Auswahl einer angemessenen Schrittgrösse.
- 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.

2 Grundlegende Gleichungen (F2024.2)

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. Betrachten Sie ein **klassisches System aus Teilchen**, beschrieben durch einen generalisierten Koordinatenvektor $\mathbf{q} = \{q_m, m = 1, 2, \dots, M\}$, gemeinsam mit entweder einem generalisierten Geschwindigkeitsvektor $\dot{\mathbf{q}} = \{\dot{q}_m, m = 1, 2, \dots, M\}$ (wobei der Punkt über einem Symbol die zeitliche Ableitung kennzeichnet) oder einem konjugierten Impulsvektor $\mathbf{p} = \{p_m, m = 1, 2, \dots, M\}$. Die kinetische Energie ist \mathcal{K} und die potentielle Energie ist \mathcal{V}
- Schreiben Sie die Definition des Lagrangian \mathcal{L} sowie die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen auf.
 - Zeigen Sie, dass die Lagrangeschen Bewegungsgleichungen äquivalent zu den Newtonschen in einem kartesischen Koordinatensystem sind.
 - Schreiben Sie die Definition des Hamiltonian \mathcal{H} sowie die Hamiltonischen Bewegungsgleichungen auf.
 - Zeigen Sie, dass die Hamiltonischen Bewegungsgleichungen u den Newtonschen in einem kartesischen äquivalent Koordinatensystem sind.
 - Erklären Sie, was der Wert des Hamiltonians in physikalischer Hinsicht repräsentiert.
 - Geben Sie an, unter welchen Bedingungen der Hamiltonian des Systems eine konservierte (zeitunabhängige) Grösse ist.
- b. Betrachten Sie ein **quantenmechanisches System** mit M zugänglichen Zuständen $m = 0, 1, \dots, M - 1$ verteilt über J Energieniveaus $j = 0, 1, \dots, J - 1$ mit Entartungen g_j . Die Energien der M Zustände sind mit E_m bezeichnet und die Energien der J Niveaus sind mit E_j bezeichnet. Es wird angenommen, dass das Grundniveau eine Energie von Null besitzt ($E_0 = 0$). Man betrachtet die Situation eines kanonischen Ensembles von solchen Systemen bei einer Temperatur T (es wird angenommen, dass das Volumen irrelevant ist).
- Geben Sie das Ergebniss des Ausdrucks $\sum_{j=0}^{J-1} g_j$ an.
 - Schreiben Sie den Ausdruck für die Zustandssumme Z unter Verwendung entweder einer Summe über die M Zustände oder einer Summe über die J Niveaus.
 - Schreiben Sie den Ausdruck für die freie Energie F .
 - Schreiben Sie den Ausdruck für die Durchschnittsenergie unter Verwendung entweder einer Summe über die M Zustände oder einer Summe über die J Niveaus.

3 Herleitungen (F2024.3)

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. Die **Stirling Annäherung**, die in der statistischen Mechanik eine zentrale Rolle spielt, bietet eine simple Annäherung für $\ln N!$, die im Grenzfall für grosse N akkurat ist.
- Schreiben Sie den Ausdruck für die Stirling Annäherung zu $\ln N!$.
 - Geben Sie eine einfache Herleitung für diesen Ausdruck. *Hinweis:* Approximieren Sie eine Summe von Logarithmen durch das entsprechende Integral
 - Betrachten Sie ein statistisch-mechanisches Ensemble von K Systemen verteilt über M Zustände. Der Populationsvektor, der die Anzahl von Systemen in jedem Zustand angibt, ist $\mathbf{n} = \{n_m \mid m = 0, 1, \dots, M-1\}$ und er erfüllt $\sum_{m=0}^{M-1} n_m = K$. Das dazugehörige statistische Gewicht $W(\mathbf{n})$ ist gegeben durch

$$W(\mathbf{n}) = \binom{K}{n_0, n_1, \dots, n_{M-1}} = \frac{K!}{\prod_{m=0}^{M-1} n_m!}.$$

Verwenden Sie die Stirling Annäherung um zu zeigen, dass im Grenzfall für grosse K gilt

$$K^{-1} \ln W(\mathbf{n}) \approx - \sum_{m=0}^{M-1} p_m \ln p_m \quad \text{with} \quad p_m = \frac{n_m}{K}.$$

- b. Für eine reine Substanz bei gegebenem Druck P und Temperatur T sind die **molare isochore Wärmekapazität** c_V und die **molare isobare Wärmekapazität** c_P verbunden durch die Gleichung

$$c_P - c_V = \frac{T v \alpha_P^2}{\kappa_T},$$

wobei v das molare Volumen ist, κ_T die Komprimierbarkeit und α_P die Expansivität. Die letztgenannten Grössen sind definiert durch

$$v = \frac{V}{n}, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \text{and} \quad \alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P,$$

wobei das V Volumen ist und n die Molanzahl. Durch Benutzung dieser Gleichungen:

- Beweisen Sie, dass für eine beliebige reine Substanz $c_P > c_V$ gilt.
- Leiten Sie einen Ausdruck für die Differenz $c_P - c_V$ im Spezialfall eines idealen Gases her. *Hinweis:* Das Resultat ist eine Konstante, *i.e.* unabhängig von der Beschaffenheit des Gases.

4 Explizite Berechnungen (F2024.4)

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, σ der Kollisionsdiameter, und ϵ die Potentialmulde. Die Position des Minimums dieser Funktion wird mit r_m bezeichnet. Genäherte Werte von σ und ϵ für die Wechselwirkung zwischen zwei Xenon-Atomen sind 0.4 nm bzw. 2 kJ·mol⁻¹.

- 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 σ , r_m und ϵ 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 Xenon-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 (F2024.5)

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 `Thermo`, die ein **weak-coupling (Berendsen) Thermostat** innerhalb eines Molekulardynamik-Codes für die Simulation einer monoatomaren Flüssigkeit von N Atomen implementiert. Diese Funktion wird nach jedem Zeitschritt der Simulation aufgerufen und soll alle atomaren Geschwindigkeiten mit einem Faktor λ skalieren, der gegeben ist durch

$$\lambda = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau} \frac{\mathcal{T} - T_{\text{ref}}}{\mathcal{T}} \right)^{1/2},$$

wobei \mathcal{T} die momentane Temperatur des Systems (berechnet von den aktuellen atomaren Geschwindigkeiten) ist, T_{ref} die Referenztemperatur des Thermostats, Δt das Simulationszeitschritt, und τ die Kopplungszeit des Thermostats.

Die Funktionsdeklaration lautet

```
void Thermo (int N, double m[], double kb, double dt,
             double tau, double Tref, double v[]);
```

Die Eingabe-Argumente sind N für die Anzahl der Atome, $m[0..N-1]$ für die atomaren Massen, kb für die Boltzmann Konstante (k_B), dt für das Zeitintervall (Δt), tau für die Kopplungszeit (τ), und $Tref$ für die Referenztemperatur T_{ref} . Bei der Eingabe beinhaltet das Array $v[0..3N-1]$ die aktuellen atomaren Geschwindigkeiten (mit den x -, y - und z -Komponenten, die der Reihe nach für jedes Atom gelistet sind). Bei der Ausgabe soll das gleiche Array mit den neuskalierten Geschwindigkeiten ausgegeben werden. Beantworten Sie zusätzlich folgende Fragen:

- Unter Annahme eines idealen Gases (keine potentielle Energie), beschreiben Sie wie die unmittelbare Temperatur mit Zeit t relaxieren wird, von einer Anfangstemperatur T_{ini} zu der Zieltemperatur T_{ref} , in der Form einer Funktion und eines Graphens für $\mathcal{T}(t)$.
- Erklären Sie was im Grenzfall passiert, wenn τ mit Δt gleichgesetzt wird.
- Unter der Annahme, dass die Einheiten von Masse, Geschwindigkeit und Temperatur im Simulationscode $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{nm}\cdot\text{ps}^{-1}$ bzw K sind, geben Sie an, in welchen SI Einheiten k_B angegeben werden sollte.