

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY

ENTROPICKÁ SILA
BAKALÁRSKA PRÁCA

2022

LUCIA GELENEKYOVÁ

UNIVERZITA KOMENSKÉHO V BRATISLAVE
FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY

ENTROPICKÁ SILA
BAKALÁRSKA PRÁCA

Študijný program: Fyzika
Študijný odbor: Fyzika
Školiace pracovisko: Katedra teoretickej fyziky
Školiteľ: Mgr. Samuel Kováčik, Ph.D.

Bratislava, 2022
Lucia Gelenkyová



Univerzita Komenského v Bratislave
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky

ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

- Meno a priezvisko študenta:** Lucia Gelenekyová
Študijný program: fyzika (Jednoodborové štúdium, bakalársky I. st., denná forma)
Študijný odbor: fyzika
Typ záverečnej práce: bakalárska
Jazyk záverečnej práce: slovenský
Sekundárny jazyk: anglický
- Názov:** Entropická sila
Entropic force
- Anotácia:** Niektoré silové pôsobenia majú skutočný pôvod, napríklad Coulombuvská elektrická interakcia. Niektoré sily označujeme fiktívne, lebo vznikajú ako dôsledok neinerciálneho súradnicového systému. Niekde na pomedzí sa nachádza entropická sila, ktorá vzniká ako dôsledok štatistického správania hmoty. Tento pojem sa stal základom pre entropickú teóriu gravitácie (do ktorej sa v rámci práce nepustíme).
- Cieľ:** Naštudovať si problematiku entropickej sily a vymyslieť jednoduché fyzikálne príklady slúžiace na jej demonštráciu. Toto si takmer určite bude vyžadovať istú dávku programovania.
- Literatúra:** Erik P. Verlinde: On the Origin of Gravity and the Laws of Newton
<https://arxiv.org/abs/1001.0785>

Wieger Steggerda: Exploration and Simulation of Entropic Forces
<https://esc.fnwi.uva.nl/thesis/centraal/files/f1972553674.pdf>
- Poznámka:** Nutnosť schopnosť čítať anglické texty a aspoň veľmi základná schopnosť programovať.
- Kľúčové slová:** Entropia, sily, štatistická fyzika
- Vedúci:** Mgr. Samuel Kováčik, PhD. (od 15.09.2021)
Katedra: FMFI.KTF - Katedra teoretickej fyziky
Vedúci katedry: doc. RNDr. Tomáš Blažek, PhD.
- Spôsob sprístupnenia elektronickej verzie práce:** bez obmedzenia
- Dátum zadania:** 15.09.2021
- Dátum schválenia:** 28.09.2021
- prof. RNDr. Jozef Masarik, DrSc.
garant študijného programu

.....
študent

.....
vedúci práce

Pod'akovanie:

Chcem sa poďakovať vedúcemu mojej bakalárskej práce Mgr. Samuelovi Kováčikovi Ph.D. za poskytnutie odbornej pomoci, vedomostí a dobrých rád.

Abstrakt

V našej práci sa venujeme simulácií entropickej sily v zjednodušenom modeli polyméru. Tento model pozostáva z hmotných bodov spojených pružinkami, ktoré sú v neustálom pohybe vďaka kontaktu s tepelným rezervoárom. Entropická sila v tomto prípade spôsobí, že táto retiazka sa pokrčí a všetky hmotné body sa k sebe priblížia. Pomocou simulácie chceme ukázať, že entropická sila, ktorá na retiazku pôsobí je úmerná vzdialenosti medzi prvým a posledným hmotným bodom. Vzťah popisujúci túto silu matematicky odvodíme. Taktiež sa v našej práci bližšie venujeme pojmom entropia a entropická sila. V simulácii používame metódu Hamiltonian Monte Carlo (v skratke HMC), ktorá je vytvorená spojeným Hamiltonovskej mechaniky a Metropolis-Hastings algoritmu. Nakoniec prezentujeme výsledky, ktoré sú v súlade s teoretickým predpokladom lineárnej závislosti entropickej sily od polohy.

Kľúčové slová: entropická sila, štatistická fyzika, ideálna retiazka, polymér

Abstract

In a presented thesis we study a simple model of a polymer which is in a contact with a heat reservoir. This model consists of the point particles that are connected by springs which are constantly moving because of the energy from heat reservoir. Entropic force cause that the point particles are getting closer to each other. Our primary aim is to prove through the use of a simulation that in this model relation between an entropic force and position is linear. We also derive the formula that describes the entropic force that acts on the polymer. In a presented thesis we study the entropy and entropic force and its properties. The major part of our work consists of a simulation of the polymer model in which we used a Hamiltonian Monte Carlo (HMC) algorithm which was created by combining Hamiltonian mechanics and Metropolis-Hastings algorithm. In the end we prove that the results are consistent with theoretical predictions of linear dependency.

Keywords: entropic force, statistical physics, ideal chain, polymer

Obsah

Úvod	1
1 Čo je to sila	3
1.1 Nie je sila ako sila	3
1.1.1 Antika	3
1.1.2 Newtonov koncept sily	4
1.1.3 Gravitácia	4
1.1.4 Všeobecná teória relativity	5
1.1.5 Trenie	6
1.1.6 Fiktívne sily	6
1.1.7 Sila v termodynamike	7
1.2 Entropia	7
1.3 Čo je to entropická sila?	8
1.4 Príklady a využitie	9
1.4.1 Entropia čiernych dier - Bekensteinova hranica	9
1.5 Súčasný stav	9
2 Teoretický úvod	11
2.1 Polymér	11
2.2 Entropia náhodnej chôdze	12
2.3 Entropická sila v polyméri	12
2.3.1 Modifikovaný model ideálnej retiazky	14
3 Hamiltonian Monte Carlo	15
3.1 Metropolis-Haistings algoritmus	15
3.2 HMC algoritmus	16
3.2.1 Hamiltonovská mechanika	16
3.2.2 Eulerova metóda vs. Leapfrog	17
3.2.3 Metropolis-Haistings algoritmus v HMC algoritme	19
3.2.4 HMC algoritmus v porovnaní s Monte Carlo metódou	20

4	Simulácia modifikovaného modelu retiazky	21
4.1	Využitie v simulácii	21
4.2	Pseudokód simulácie	24
5	Výsledky a spracovanie dát	27
5.1	Entropická sila v simulácii	27
5.2	Lineárna závislosť entropickej sily od polohy	30
5.3	Možné využitie entropickej sily	32
	Záver	35
	Príloha A	37
	Príloha B	39

Úvod

Entropická sila nie je sila v pravom slova zmysle. Táto sila vzniká v dôsledku pravdepodobnosti systému realizovať svoj stav. Niektoré stavy, ktoré charakterizujú systém sú omnoho početnejšie ako iné, a preto je väčšia pravdepodobnosť, že systém nájdeme práve v takýchto stavoch.

Naša téma práce je inšpirovaná nedávnou prácou publikovanou teoretickým fyzikom Ericom Verlindem, ktorý tvrdí, že gravitačná sila sa dá vysvetliť pomocou entropickej. V našej práci simulujeme entropickú silu zjednodušeného modelu polyméru, ktorú spomína aj Verlinde. Naš model je tvorený hmotnými bodmi spojenými pružinkami. Hmotné body sú v neustálom pohybe, ktorý je spôsobený tým, že systém je držaný na teplote T . Entropická sila v tomto prípade pôsobí, že táto retiazka sa pokrčí a hmotné body sa k sebe priblížia. Cieľom našej práce je ukázať, že entropická sila, ktorá na retiazku pôsobí vďaka nenulovej teplote, je úmerná vzdialenosti medzi prvou a poslednou guľčkou, podobne ako sila vyplývajúca z Hookovho zákona. V simulácii používame metódu Hamiltonian Monte Carlo, ktorá je vytvorená spojeným Hamiltonovskej mechaniky a Metropolis-Hastings algoritmu. Táto metóda sa používa na simuláciu molekulej dynamiky a je o niečo efektívnejšia ako samotný Metropolis-Hastings algoritmus z ktorého vychádza.

Kapitola 1

Čo je to sila

...using only space independent concepts like energy, entropy and temperature, it is shown that Newton's laws appear naturally and practically unavoidably. Gravity is explained as an entropic force caused by a change in the amount of information associated with the positions of bodies of matter.

Eric Verlinde, theroetical physicist at University of Amsterdam, NE

Témou našej práce je entropická sila, ktorej sa v tejto kapitole budeme venovať. Avšak táto sila nie je typickou silou ako napríklad elektrická sila, čo nás privádza k rôznorodosti síl a ich pôvodu. V tejto kapitole sa budeme snažiť poukázať na tieto rozdiely [4], čo by nám mohlo pomôcť pri pochopení entropickej sily. Taktiež sa pozrieme aj na pojem entropia [19], ktorý úzko súvisí s našou témou.

1.1 Nie je sila ako sila

1.1.1 Antika

Myšlienka existencie sily sa objavuje už v antike [9]. Grécky myslitelia ako Aristoteles a Archimedes rozmýšľali nad pojmom sila inak ako my v dnešnej dobe. Pravdepodobne ich k tomu viedlo veľa každodenných skúseností, napríklad si všimli, že keď tlačia ťažkú kamennú sochu, socha sa pohybuje, naopak keď tlačíť prestanú, socha zastane. Z toho usúdili, že ak je teleso v pohybe, tak naň v danom momente musí niečo pôsobiť a to nazvali silou. Ak by sme toto pôsobenie odstránili, teleso zastane. Tento koncept sily bol však nesprávny. Problém bol v tom, že antický filozofi si neuvedomovali, že medzi zemou a sochou existuje trenie, ktoré bráni tomu, aby sa socha hýbala neobmedzene bez toho, aby sme ju ťahali alebo tlačili. Ďalším problémom tejto teórie bolo vysvetliť pohyb letiacich objektov ako napríklad šíp. Vo vzduchu ho totiž nijak netlačíme ďalej a teda otázka bola ako je možné, že sa hýbe.

1.1.2 Newtonov koncept sily

Tento koncept sily sa vo všeobecnosti považoval za správny až do približne 17. storočia. Galileo Galilei uskutočnil experiment, ktorý prebiehal tak, že púšťal mosadzné gule po naklonenej rovine a meral vzdialenosť ktorú guľa prejde za určitý časový okamih. Zistil, že jednotlivé vzdialenosti sa s narastajúcim časom zväčšujú. Z toho vyplýva, že teleso v dôsledku gravitačnej sily zrýchľuje, takže intuitívne chápaný pojem sily súvisí so zrýchlením a nie rýchlosťou, tak ako si mysleli filozofi v antike. Následne prišiel Isaac Newton, ktorý sformuloval tri pohybové zákony.

Druhý Newtonov zákon vraví, že sila sa rovná hmotnosti vynásobenej zrýchlením. Touto rovnicou Newton matematicky zadefinoval pojem sila. Ambíciou druhej Newtonovej rovnice je určenie vývoja systému v čase. Otázkou zostáva, nakoľko je táto definícia dostačujúca. Ak by sme nemali v systéme žiadne telesá a tým pádom nulovú hmotnosť, tak by v systéme nepôsobila žiadna sila, čo je pomerne intuitívne. Ďalej si môžeme uvedomiť, že ak si takto zadefinujeme pojem sily, tak v prípade, že celková sila pôsobiaca na teleso je nulová, dostávame zákon zachovania hybnosti. Newtonova definícia sa teda zdá byť najrozumnejšou definíciou sily, avšak takto napísaný zákon definujúci silu nám o povahe sily až tak veľa nepovie, skôr slúži ako predloha podľa ktorej sa riadime ak chceme opísať časový vývoj systému.

Newton vo svojom diele *Principia* rozmyšľal nad dvomi druhmi síl - *vis insita* a *vis impressa* [14]. Prvý typ zahŕňal všetky sily, ktoré pochádzajú z vlastností telies, ako napríklad gravitačná sila, zatiaľ čo pojem *vis impressa* popisoval sily, ktoré na teleso pôsobia externe, napríklad tlaková sila. Začiatkom 20. storočia Einstein svojou teóriou relativity revolučne zmenil to, akým spôsobom pojem sila vnímame dnes.

1.1.3 Gravitácia

Newtonov gravitačný zákon hovorí, že gravitačná sila, ktorou sú dve telesá priťahované je úmerná ich hmotnosti a nepriamoúmerná ich štvorcu vzdialenosti. Za povšimnutie stojí, že táto sila vždy spôsobuje priťahovanie dvoch telies, na rozdiel od elektrickej sily, ktorá má skoro rovnaký tvar, len s tým rozdielom, že namiesto hmotností figurujú vo vzorci elektrické náboje a iná multiplikatívna konštanta. Avšak tento zákon nehovorí nič o príčine priťahovania dvoch telies, no napriek tomu bol Newtonov popis gravitácie z historického hľadiska revolučný.

Pozrime sa teraz na veľkosť týchto síl. Uvažujme dva elektróny, ktoré sa elektricky odpudzujú, ale gravitačne priťahujú. Keď si dohľadáme potrebné parametre zistíme, že gravitačná príťažlivosť je približne 10^{-42} krát menšia ako elektrická sila. Je potrebné si uvedomiť, že táto závislosť nezávisí od ich vzdialenosti, pretože obidve sily sú nepriamoúmerné štvorcu vzdialenosti. V našom prípade sme porovnávali vlastnosti toho istého objektu - elektrónu, avšak ako je možné, že nám vyšlo také malé, resp. také veľké

číslo? Pri hľadaní odpovede je potrebné pozrieť sa na to, kde v prírode by sme takéto číslo mohli nájsť. Napríklad jedna teória poukazovala na porovnanie s vekom vesmíru. Avšak ukázalo sa, že táto teória by znamenala zmenu gravitačnej konštanty v čase, čo by spôsobovalo približovanie Zemi k Slnku na škále veľmi dlhého času. Výsledkom by bolo, že teplota Zeme by sa od okamihu začiatku života zvýšila asi o $100\text{ }^\circ\text{C}$, čo nie je vhodná podmienka na život. Preto dnes nepredpokladáme, že by bola táto teória správna a tento problém nie je definitívne vyriešený. Môže nám napadnúť, že možno je problém v tom, že gravitačná konštantu nie je bezrozmerná. Ak vyjadríme gravitačnú konštantu pomocou bezrozmernej konštanty α dostaneme výsledok, z ktorého vyplýva, že gravitačná sila je rádovo 10^{-25} krát menšia ako elektrická [17]. Konštantu α je nazývaná štruktúrnou konštantou a obsahuje fundamentálne fyzikálne konštanty ako rýchlosť svetla c , Plankovu konštantu \hbar a permitivitu vákua ϵ_0 . Nakoniec môžeme hmotnosť elektrónu vyjadriť cez Planckovu hmotnosť, ktorá je pozorovateľná na makroskopiteľnej škále. Hodnota Planckovej hmotnosti je približne 22 mikrogramov, pre porovnanie, zrno piesku váži približne 1 mikrogram. Vidíme, že náš problém spočíva v rozdielnosti hmotnosti elektrónu a typickej Planckovej hmotnosti. Tento problém zostal zatiaľ nevyriešený. Napriek rozdielnosti veľkosti týchto síl, podobnosť vzťahov, ktoré ich popisujú viedla viacerých fyzikov k snahe zjednotiť tieto dve teórie.

Zaujímavou vlastnosťou gravitačnej a elektrickej sily je, že zatiaľ neexistuje jednoznačné vysvetlenie, ktoré by naznačovalo, že sa dajú opísať pomocou iných síl. Takéto sily nazývame fundamentálne. Napriek tomu existuje viacero možných teórií vysvetľujúcich pôvod gravitačnej sily. V poslednej podkapitole opisujeme prístup, s ktorým prišiel nedávno holandský fyzik Eric Verlinde, ktorý naznačuje, že pôvod gravitačnej sily by mohol súvisieť s entropiou. Naša práca je inšpirovaná práve touto myšlienkou [20]. V polovici minulého storočia boli objavené aj iné fundamentálne sily a to slabá a silná interakcia. Tieto sily sa týkajú interakcie protónov, neutrónov a elektrónov v atómoch. V dnešnej dobe sa fyzici snažia vytvoriť jednotnú teóriu, ktorá by obsahovala všetky spomenuté fundamentálne sily.

1.1.4 Všeobecná teória relativity

Na začiatku 20. storočia Einstein ukázal, že Newtonov zákon neopisuje presný pohyb telies v gravitačnom poli. Newton totiž uvažoval, že gravitačné pôsobenie je okamžité. To znamená, že ak by sme teraz pohli jedným telesom, druhé teleso bude hneď túto zmenu pociťovať. Takýmto spôsobom by sme vedeli poslať informácie nekonečne veľkou rýchlosťou. Avšak Einstein dospel úvahami k záveru, že žiaden signál sa nemôže šíriť rýchlejšie ako svetlo, pričom vieme, že rýchlosť svetla je konečná. Einstein sa touto úvahou inšpiroval a vytvoril novú teóriu, ktorá brala do úvahy aj konečnú rýchlosť šírenia signálu v gravitačnom poli.

1.1.5 Trenie

Pozrime sa teraz na sily z mikroskopického hľadiska. Zoberme si prípad odporovej sily. Táto sila vzniká vďaka prítomnosti častíc, ktoré narážajú do telesa (alebo teleso do nich) a tak ho spomaľujú. Z tejto úvahy je jasné, že odporová sila má vždy opačný smer ako je smer pohybu telesa. Pomocou Newtonovej rovnice vieme približne opísať pohyb telesa v odporovom prostredí bez toho, aby sme mali informáciu o tom kde sa nachádza každá častica, ktorá toto odporové prostredie tvorí.

V prípade tuhého telesa vzniká trenie v dôsledku nerovností na jeho povrchu, ktoré mu bránia v pohybe. Problém je, že pri trení dvoch telies sa koná teplo, avšak toto vytvorené teplo nie je výsledkom prekonávania týchto nerovností. Preto musí dochádzať ešte k ďalšiemu javu a tým je deformácia. Pri strete povrchov sa povrchy mierne deformujú a ich nerovnosti sa uhladzujú, čím sa do okolia uvoľňuje teplo.

Ak si uvedomíme, že látky sa skladajú z atómov, trenie je potom výsledkom zložitých interakcií týchto atómov. No napriek tomu vieme aj túto interakčnú silu pomerne dobre opísať pomocou druhej Newtonovej rovnice. V skutočnosti je pravdepodobné, že z praktického hľadiska presný opis ani nie je možný, pretože sa musíme presunúť na atomárnu škálu a skúmať elektromagnetické interakcie medzi atómami, pričom takýchto atómov máme v typickom systéme rádovo 10^{23} . Taktiež sa uvažuje nad tým, či sa s trením môžeme stretnúť aj v kvantovej mechanike. Ukazuje sa, že ak by sme pripustili existenciu trenia, vedeli by sme napríklad vysvetliť anomálie v správaní vody na povrchu grafénu [21].

1.1.6 Fiktívne sily

Fiktívne sily vznikajú v prípadoch, kedy opisujeme pohyb telesa pomocou súradnicovej sústavy, ktorá má nenulové zrýchlenie. Takáto sústava sa nazýva neinerciálna. Vieme, že sila je úmerná zrýchleniu, takže ak sa nachádzame v neinerciálnej sústave, mali by sme očakávať, že pohyb budeme popisovať pozmenenými rovnicami. Najjednoduchším príkladom fiktívnej sily je odstredivá sila. Tú môžeme pocítiť, ak napríklad sedíme v električke, ktorá zatáča. Odstredivá sila spôsobuje, že pociťujeme, že nás sila tlačí do strany. V skutočnosti nás žiadna „naozajstná“ sila do strany netlačí. Problém je v tom, že nevnímame, že sa nachádzame v neinerciálnej sústave. Einsteinovi napadlo, že gravitačná sila môže mať práve takýto charakter [18]. Uvedomil si, že ak by si pozorovateľ padajúci voľným pádom zavrel oči, neuvedomoval by si, že naňho pôsobí gravitačná sila a na tejto myšlienke postavil všeobecnú teóriu relativity.

Môžeme vidieť, že sily sa dajú rozdeliť na fundamentálne sily, o ktorých si zatiaľ myslíme, že ich nevieme opísať pomocou iných síl, ďalej sily, ktoré vznikajú v dôsledku fundamentálnych síl ako napríklad trenie, tlak, normálová sila, ťahová sila a iné a nakoniec tu máme fiktívne sily, ktoré nie sú skutočnými silami. Ako sme už spomenuli,

zatiaľ si myslíme, že gravitačná sila patrí medzi fundamentálne sily. Avšak Eric Verlinde vo svojej práci tvrdí, že gravitačná sila by sa dala vysvetliť pomocou entropickej sily, ktorej sa budeme venovať v ďalších kapitolách.

1.1.7 Sila v termodynamike

Uvažujme ideálny plyn v uzavretej nádobe. Častice plynu si nateraz predstavme ako ideálne guľičky, ktoré sa dokonale odrážajú od stien nádoby a medzi sebou neinteragujú. V takomto plyne sa častice pohybujú chaotickým pohybom, ktorý je z praktického hľadiska takmer nemožné popísať, pretože by sme museli vedieť polohu a rýchlosť každej častice. Tým, že častice pri náraze zmenia svoju rýchlosť na opačnú, zmení sa aj ich zrýchlenie a teda pôsobia na steny nádoby nenulovou silou. Ak teraz na chvíľu zabudneme na kvantovú mechaniku a na častice sa pozeráme ako na veľmi malé guľičky, na popísanie jedného metra kubického vzduchu by sme potrebovali zapísať rádovo 10^{23} riadkov papiera, v ktorých by bola informácia o polohe a rýchlosti častice, čo implikuje, že ak by sme chceli vedieť ako sa takýto systém bude vyvíjať v čase, mali by sme riešiť 10^{23} pohybových rovníc. Avšak na druhej strane nám veľké množstvo častíc umožňuje pomerne dobrý opis systému pomocou stavovej rovnice, v ktorej vystupujú makroskopické veličiny popisujúce jeho stav a tie sú relatívne ľahko merateľné. V stavovej rovnici vystupuje na jednej strane zmena energie spôsobená silou od častíc a na druhej strane zmena celkovej energie častíc (v našom prípade kinetická energia). Takúto rovnicu vieme napísať aj pre iné termodynamické systémy.

1.2 Entropia

Pojem entropia sa prvý krát vyskytol v súvislosti s prenosom tepla vo vratnom cykle. Malá zmena entropie systému je zadaná ako pomer malého množstva odovzdaného tepla a teploty. Teplo je veličina, ktorá nepopisuje stav, ale je výsledkom procesu, čiže množstvo odovzdaného tepla nevieme definovať len v jednom bode, tak ako napríklad potenciálnu energiu. Ďalej závisí aj od toho, akým spôsobom prideme z počiatočného bodu do koncového. Uvažujme napríklad teleso, ktoré tlačíme po podložke s nenulovým trením. Ak zvolíme najkratšiu cestu z bodu A do B, tak odovzdané teplo dôsledkom trenia bude menšie ako v prípade kľukatej cesty. Teplo, ktoré vystupuje v definícii entropie je výsledkom procesu, pričom samotná entropia je veličina popisujúca stav. Takáto veličina sa nazýva stavová. Entropia sa nezmení v prípade, ak teplo z bodu A do B je nulové alebo sa počas procesu odovzdá rovnaké množstvo tepla ako sa prijme.

Dlho sa predpokladalo, že samotná hodnota entropie nič neznamená a to čo je skutočne dôležité je jej rozdiel. Neskôr Nerst postuloval tretiu vetu termodynamickú,

ktorá vraví, že pri skúmaní látok v limite nulovej teploty je entropia nulová. Tento zákon súvisí s iným pohľadom na entropiu, ktorý sa ukáže byť všeobecnejší, ktorý je tiež nazývaný Boltzmannova entropia. Majme systém, ktorý môže nadobudnúť veľa stavov popísaných stavovými veličinami. Entropia takéhoto všeobecného systému je úmerná logaritmu počtu týchto stavov. Inak povedané, entropia určuje množstvo informácie, ktoré je nám o systéme neznáme. Ak máme úplnú znalosť systému, ktorá nám určuje stav všetkých jeho podsystemov, tak hodnota entropie je nulová. Zoberme si príklad mincí, ktoré sú uložené v krabici. Keďže sme ňou zatriasli, nevieme ktoré mince budú hlavou hore a ktoré hlavou dole. Stav systému je v tomto prípade určený počtom mincí otočených hlavou nahor, mince hlavou nadol si vieme dopočítať, pretože poznáme celkový počet. Ak máme informáciu ktorá nám vraví, že všetky mince sú otočené nahor, vieme povedať stav každej mince. Podobne v prípade ak sú otočené nadol. Takže entropia je nulová. Ak je čo i len jedna minca otočená inak ako ostatné, keďže nevieme o ktorú mincu ide, a preto možnosti ktorými vieme tento stav popísať je viac ako 1. Z toho dôvodu je entropia nenulová.

1.3 Čo je to entropická sila?

Entropická sila je emergentná sila, ktorú vieme popísať bežnými makroskopickými veličinami, avšak jej pôvod je výsledkom tendencie termodynamického systému maximalizovať svoju entropiu [20] [12]. Ak má termodynamický systém dostatočne veľa stupňov voľnosti, a teda môže tak nadobudnúť mnoho stavov s prislúchajúcimi pravdepodobnosťami, štatisticky sa systém ocitne v okolí stavov s najväčšími hodnotami pravdepodobností. Inak povedané, systém prechádza cez svoje stavy, pričom najčastejšie sa zdrží v takých, ktoré majú početnejšie zastúpenie.

Predstavme si teraz, že na systém pôsobíme externou silou. Následkom tohto pôsobenia sa zmení rovnovážny stav systému. Ak následne prestaneme pôsobiť externou silou, systém sa vráti do svojho pôvodného rovnovážneho stavu. Systém teda zmenil svoj stav, takže naň musela pôsobiť sila, ktorá súvisí s entropiou, a preto ju nazývame entropická.

Charakteristickou vlastnosťou entropickej sily je závislosť od teploty. V termodynamike vo všeobecnosti platí, že entropia závisí od teploty, preto by sme mohli očakávať, že aj entropická sila. Ďalej si môžeme uvedomiť, že jej smer je práve taký, aby spôsobila nárast entropie systému a znížila mu jeho energiu.

Akú úlohu hrá v tomto prípade energia? Veličina popisujúca entropiu a energiu sa nazýva voľná energia. Zmena voľnej energie určuje množstvo práce, ktorú môže systém vykonať pri konštantnej teplote a tlaku. Vzťah pre voľnú energiu je $F = E - TS$, kde E je vnútorná energia, T je teplota a S je entropia systému. Termodynamické systémy

majú tendenciu minimalizovať energiu a maximalizovať entropiu. Avšak môže sa stať, že energeticky vyššie stavy majú pri nenulovej teplote veľkú hodnotu entropie, takže ich voľná energia je menšia ako energia základného stavu. Vidíme teda, že v skutočnosti sa jedná o súťaženie medzi entropiou a energiou.

1.4 Príklady a využitie

Ukazuje sa, že pomocou entropickej sily vieme vysvetliť hneď niekoľko známych fyzikálnych javov, ktoré súvisia s chémiou a biológiou, ako napríklad osmóza, v ktorej entropická sila spôsobuje vyrovnanie tlakov [1], difúzia, ktorá súvisí s Brownovým pohybom častíc [12], tlak ideálneho plynu na steny nádoby a iné. Avšak asi najznámejším príkladom je štúdium elastického polyméru. Polymér je zložený z veľkých molekúl nazývaných makromolekuly. Ak teraz vložíme takýto polymér do tepelného kúpeľa a stav polyméru charakterizujeme len vzdialenosťou medzi prvým a posledným monomérom, tak stav v ktorom je polymér rovný je len jeden. Avšak oveľa väčšie množstvo stavov je v prípade, ak je polymér skrčený, takže na to, aby sme polymér udržali natiahnutý na určitej dĺžke musíme aplikovať externú silu, ktorá je rovnako veľká, ale znamienkom opačná ako entropická sila. Dá sa ukázať, že táto sila, ktorá spôsobuje skrčenie polyméru je úmerná $\mathbf{F}_E \propto k_B T \mathbf{R}$, kde k_B je Boltzmannova konštanta, T je teplota tepelného kúpeľa a \mathbf{R} je vektor od prvého k poslednému monoméru [16]. Môžeme si všimnúť, že entropická sila má v tomto prípade tvar sily z Hookovho zákona $F = -kx$, kde k je tuhosť pružinky a x označuje polohu.

1.4.1 Entropia čiernych dier - Bekensteinova hranica

Steven Hawking si pri skúmaní čiernych dier všimol, že pri ich vzájomnej zrážke plocha čiernych dier narastá, čo mu pripomenulo druhý zákon termodynamický, ktorý vraví, že entropia systému môže rásť alebo zostať nezmenená. Touto myšlienkou sa inšpiroval Jacob Bekenstein, ktorý pokračoval v skúmaní entropii čiernych dier. Bekenstein ukázal, že entropia čiernych dier je priamoúmerná jej ploche [2]. V roku 1995 Ted Jacobson ukázal, že z Bekensteinovej hranice a termodynamických zákonov je možné odvodiť Einsteinove rovnice gravitačného poľa [7]. Týmto výsledkom bola inšpirovaná aj Verlindeho teória.

1.5 Súčasný stav

Okrem spomenutých príkladov, ktoré sú dôležité aj v iných vedeckých disciplínach, sa pojem entropickej sily stal významným aj v oblasti teoretickej fyziky. V roku 2009

holandský teoretický fyzik Erik Verlinde publikoval prácu [20], v ktorej uviedol, že gravitačná sila by sa dala vysvetliť pomocou entropickej sily a entropie, ktorú môžeme chápať aj ako množstvo známej informácie o systéme. Ak je systém v stave s malou entropiou, tak vieme o ňom skoro všetko. Verlinde tvrdí, že informácia o polohe telesa súvisí s entropiou, ktorá je úmerná vzdialenosti. Následne je každej základnej jednotke informácie pridelená časť energie telesa. Pri zmene tejto energie pôsobí na teleso sila, ktorá, ako neskôr ukáže, je rovná gravitačnej, tak ako ju poznáme z Newtonovho gravitačného zákona. Téma našej práce bola inšpirovaná Verlindeho teóriou, avšak bližšie sa jej už v našej práci venovať nebudeme.

Kapitola 2

Teoretický úvod

V tejto kapitole chceme ukázať, že entropická sila v idealizovanom polyméri je úmerná polohe a teplote. Vysvetlíme model ideálnej retiazky, ktorý slúži na zjednodušený opis polyméru a následne vypočítame entropickú silu v tomto modeli. V simulácii využijeme modifikovaný model ideálnej retiazky, v ktorom sú pozmenené interakcie medzi jednotlivými časťami polyméru. Na záver odvodíme entropickú silu pre takýto systém. V celej kapitole citujeme prácu W. Steggerda [16].

2.1 Polymér

V našej práci simulujeme veľmi zjednodušený model polyméru v tepelnom kúpeli. Polymér je zložený z makromolekúl, ktoré tvoria monoméry. Tieto monoméry sú stavebnými jednotkami polyméru. [11] Medzi polyméry patria napríklad proteíny a DNA, ktorej monoméry sú držané vodíkovými väzbami. V prípade polymérov sa pohybujeme na škálach desiatok až stoviek Å.

Naša práca úzko súvisí s modelom ideálnej retiazky, ktorý slúži na jednoduchý opis polyméru. V tomto modeli zanedbávame všetky zložité interakcie medzi monomérmi. Na ďalšie úvahy nám stačí uvažovať iba ťažisko monoméru. Ďalej predpokladajme najjednoduchší typ interakcie medzi jednotlivými monomérmi, t. j. monoméry sú od seba vzdialené konštantnou vzdialenosťou, pričom sa môžu voľne otáčať okolo svojho ťažiska. Uvažujme tiež, že pri zmene polohy monoméru sú všetky smery rovnako preferované a monoméry sa môžu navzájom križovať bez toho, aby došlo k vzájomnej interakcii. Napriek takémuto výraznému zjednodušeniu vieme pomocou tohto modelu dostatočne dobre popísať polyméry s veľkou tuhosťou, ako napríklad DNA.

2.2 Entropia náhodnej chôdze

V tejto podkapitole chceme ukázať ako sa správa entropia v prípade jednorozmernej náhodnej chôdze [5]. Zavedme si x ako vzdialenosť od počiatku. Urobme N náhodných krokov s rovnakou dĺžkou l . Označme N_+ ako počet krokov v kladnom smere a N_- v zápornom. Ďalej predpokladajme, že N_+ a N_- sú známe. Vzdialenosť x sa dá vyjadriť ako $x = (N_+ + N_-)l$. Všimnime si, že výsledná vzdialenosť je stav, takže nepotrebujeme vedieť akým spôsobom sme sa dostali do vzdialenosti x .

Takýto stav môžeme dosiahnuť viacerými konfiguráciami krokov. Počet spôsobov ktorými vieme nakombinovať daný stav sa dá vyjadriť pomocou kombinačného čísla

$$\Omega = \binom{N}{N_+} = \frac{N!}{(N - N_+)!N_+!} = \frac{N!}{(N_-)!N_+!}. \quad (2.1)$$

Entropia systému je rovná $\ln \Omega$. Uvažujme teraz už len prípady v ktorých platí, že $N \gg 1$, čo platí vo väčšine prípadov v termodynamických systémoch. V tomto priblížení vieme použiť Strilingov vzorec

$$\ln \Omega \approx N \ln N - N - (N_+ \ln N_+ - N_+) - (N_- \ln N_- - N_-) \quad (2.2)$$

$$= N \ln N - N_+ \ln N_+ - (N - N_+) - \ln(N - N_+), \quad (2.3)$$

pričom sme využili, že $N_- = N - N_+$. Ak teraz zavedieme $q = \frac{N_+}{N}$, dostávame vzorec

$$\ln \Omega = -N[q \ln q + (1 - q) \ln(1 - q)]. \quad (2.4)$$

Pozrime sa na extrém tejto funkcie:

$$\frac{d \ln \Omega}{dq} = -N \ln \frac{q}{1 - q} \stackrel{!}{=} 0 \rightarrow q = \frac{1}{2} \quad (2.5)$$

Vypočítaním druhej derivácie zistíme, že v bode $q = \frac{1}{2}$ má funkcia maximum. Vidíme teda, že v jednoduchom systéme v ktorom sa pohybujeme náhodným smerom platí, že najväčší počet spôsobov akým môžeme daný stav realizovať je v prípade ak $N_+ = N_-$. V tomto bode je entropia systému najväčšia. Ďalej si môžeme všimnúť, že je veľmi pravdepodobné, že sa budeme pohybovať práve v okolí prípadu $N_+ = N_-$, čiže v okolí stavov s maximálnou entropiou a $x = 0$.

2.3 Entropická sila v polyméri

Pozrime sa teraz bližšie na odvodenie vzťahu pre entropickú silu v polyméri. Centrálna limitná teoréma nám vraví, že ak skúmame nezávislé premenné, tak ich pravdepodob-

nostné rozdelenie inklinuje ku Gaussovmu rozdeleniu pravdepodobnosti. V našom prípade sú nezávislé veličiny zložky vektora \mathbf{R} , čiže R_x , R_y a R_z . Pre Gaussovské rozdelenie platí, že ak x je naša skúmaná premenná, hustota pravdepodobnosti je daná ako

$$\rho(r) = A_n e^{-\frac{3(\mathbf{r}-\boldsymbol{\mu})^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.6)$$

kde $A_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}$ je normalizačná konštanta, σ je smerodajná odchýlka a $\boldsymbol{\mu}$ je stredná hodnota rozdelenia.

Ak si teraz zavedieme vektory \mathbf{r}_i medzi každou dvojicou monomérov, tak výsledný vektor \mathbf{R} je zadaný ako $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i$, kde N je počet vektorov spájajúcich $N + 1$ monomérov s priemernou dĺžkou l . Stredná hodnota vektora \mathbf{R} je nulová. Intuitívne je tento výsledok očakávateľný, pretože pohyb polyméru je náhodný a pri pohybe nie je preferovaný žiaden smer. Vidíme, že z nulovosti \mathbf{R} vyplýva, že v Gaussovom rozdelení bude $\boldsymbol{\mu}$ nulové.

Varianciu zložky vektora \mathbf{R} v smere x vieme vypočítať pomocou vzťahu

$$\sigma_{R_x} = \sum_{i=1}^N (\langle R_{ix}^2 \rangle - \langle R_x \rangle^2) = \sum_{i=1}^N \langle R_i^2 \rangle, \quad (2.7)$$

pretože $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$. Z centrálnej limitnej teóremy vyplýva, že $\sigma_{R_x} = N\sigma_{r_x}$, pričom σ_{r_x} vieme vypočítať ako priemernú hodnotu x^2 na povrchu gule s polomerom l

$$\sigma_{r_x} = \frac{1}{4\pi l} \int_{S_l} x^2 dS = \frac{l^2}{3}. \quad (2.8)$$

Podobný postup môžeme zopakovať aj v smere osi y a z . Ak využijeme vzťahy pre σ_{R_i} , σ_{r_i} a fakt, že celková hustota pravdepodobnosti $\rho(\mathbf{R})$ je súčinom hustôt pravdepodobností ρ_{R_x} , ρ_{R_y} a ρ_{R_z} , tak dostávame výsledný vzťah

$$\rho(R) = \rho_{R_x} \rho_{R_y} \rho_{R_z} = \left(\frac{3}{2\pi Nl} \right)^{3/2} e^{-\frac{(R_x^2 + R_y^2 + R_z^2)}{2Nl^2}} = \left(\frac{3}{2\pi Nl} \right)^{3/2} e^{-\frac{3R^2}{2Nl^2}}. \quad (2.9)$$

Môžeme si všimnúť, že stav systému je popísaný iba vzdialenosťou R , čo sme aj očakávali. Z posledného vzťahu vidíme, že priestor hustoty stavov takéhoto systému je spojitý. Je pomerne prirodzené tvrdiť, že hustota stavov je úmerná pravdepodobnosti $P(R)$. Neskôr uvidíme, že na výpočet entropickej sily nepotrebujeme vedieť explicitnú závislosť $P(R)$. Entropia je potom daná vzťahom

$$S = k_B \ln \Omega(R) = k_B \ln c_0 P(R) = -\frac{3k_B R^2}{2Nl^2} + c, \quad (2.10)$$

c_0 a c sú reálne konštanty.

Na to, aby sme vedeli vypočítať prácu, ktorú môže polymér vykonať za konštantného

tlaku a teploty, potrebujeme vedieť jeho voľnú energiu. Keďže sme všetky väzby medzi monomérmi nahradili konštantnými väzbami, tak jeho vnútorná energia bude nulová:

$$F = U - TS = T \frac{3k_B R^2}{2Nl^2} + c. \quad (2.11)$$

Silu pôsobiacu na polymér, ktorá závisí od vektora \mathbf{R} vypočítame ako gradient voľnej energie

$$\mathbf{f} = -\nabla F = -\frac{3k_B T}{Nl^2} \mathbf{R}. \quad (2.12)$$

Dostávame tak výsledný vzorec pre entropickú silu polyméru. Skúmame teraz jeho vlastnosti. Ako sme uviedli už v predošlej podkapitole, charakteristickými vlastnosťami entropickej sily je závislosť od teploty a jej smer je práve taký, aby spôsobila nárast entropie. Môžeme si všimnúť, že táto sila je podobná Hookovmu zákonu $F = -kx$, pričom v našom prípade je tuhosť $k = \frac{3k_B T}{Nl^2}$ lineárne závislá od teploty. Pozrime sa na smer tejto sily. Keďže je podobná sile z Hookovho zákona, tak smeruje vždy od koncového monoméru k počiatočnému. Ľahko sa presvedčíme, že v tomto smere rastie aj entropia.

2.3.1 Modifikovaný model ideálnej retiazky

V našej práci neskúmame priamo model ideal chain. V modeli nahradíme pevné tyče pružinkami, čiže skúmame retiazku hmotných bodov, ktoré medzi sebou interagujú iba pomocou pružiniek. Pružinky sa neohýbajú a k hmotným bodom sú pevne pripevnene. Ako vyzerá v takomto prípade vzorec pre entropickú silu? Pri výpočte by sme postupovali úplne rovnako ako pri počítaní entropickej sily v modeli ideal chain až do bodu, v ktorom sme počítali voľnú energiu. Keďže medzi molekulami máme interakciu, ktorá sa s časom mení, vnútorná energia bude nenulová. Z ekvipartičnej teóremy vieme, že na každý stupeň voľnosti pripadá energia $E = \frac{1}{2}k_B T$, takže výsledná voľná energia by sa vyjadrila nasledovne

$$F = U - TS = \frac{3}{2}k_B T + T \frac{3k_B R^2}{2Nl^2} + c. \quad (2.13)$$

Silu zistíme derivovaním podľa súradníc, avšak vnútorná energia nezávisí od polohy, takže dostávame rovnaký výsledok ako v prípade ideálnej retiazky.

Kapitola 3

Hamiltonian Monte Carlo

V tejto kapitole sa bližšie venujeme metóde Hamiltonian Monte Carlo (HMC), ktorá tvorí základ nášho programu. Na začiatok si vysvetlíme Metropolis-Hastings algoritmus, ktorý tvorí základ pre HMC. Následne sa budeme venovať Hamiltonovskej mechanike a aj to akým spôsobom vstupuje do HMC algoritmu. Nakoniec sa pozrieme na Leapfrog algoritmus pomocou ktorého sa počíta zmena polohy a hybnosti v HMC. Pri spracovaní textu sme použili nasledujúcu literatúru [3] [10] [15].

3.1 Metropolis-Hastings algoritmus

Predtým ako vysvetlíme samotný HMC algoritmus, pozrieme sa najskôr na Metropolis-Hastings algoritmus, z ktorého HMC vychádza. Uvažujme premennú x , ktorej prislúcha pravdepodobnostné rozdelenie s hustotou pravdepodobnosti $\rho(x)$. Princíp Metropolis-Hastings algoritmu spočíva v generovaní hodnoty premennej x , pričom platí, že čím viac vzoriek vygenerujeme, tým viac sa priblížime k ideálnemu pravdepodobnostnému rozdeleniu. V každej iterácii sa pri výbere novej hodnoty premennej x berie do úvahy aj predošlá a následne sa nová hodnota akceptuje s určitou pravdepodobnosťou. Táto pravdepodobnosť sa nazýva podmienená pravdepodobnosť, pretože je závislý z predošlej hodnoty. Definujme teraz $P(x'|x)$ ako pravdepodobnosť, že pri danej hodnote x sa v nasledujúcej iterácii vyberie hodnota x' . Pravdepodobnosť s akou budeme akceptovať novú hodnotu x' je

$$P(x'|x) = \frac{\rho(x')}{\rho(x)}. \quad (3.1)$$

Následne vygenerujeme číslo c_{ran} z intervalu $(0, 1)$ a porovnáme ho s pravdepodobnosťou $P(x|x')$. Ak je táto pravdepodobnosť väčšia ako c_{ran} , novú hodnotu x' akceptujeme, naopak, ak je menšia ako c_{ran} , novú hodnotu x' zamietneme, čiže ponecháme pôvodnú hodnotu x .

3.2 HMC algoritmus

HMC algoritmus alebo Hamiltonian Monte Carlo algorithm, niekedy tiež nazývaný aj Hybrid Monte Carlo algorithm, sa používa v molekulovej dynamike na simuláciu systémov na zistenie stredných hodnôt rôznych fyzikálnych veličín. Pomocou HMC algoritmu vieme zistiť rôzne fyzikálne vlastnosti materiálov alebo kvapalín ako je teplota topenia, teplota varu a iné. Avšak využitie si našlo aj v oblasti teoretickej fyziky a to v kvantovej chromodynamike [10], ktorá sa zaoberá silnými interakciami medzi kvarkami, ďalej sa pomocou tohto algoritmu riešia viaceré problémy súvisiace so štatistikou. Z názvu je zrejmé, že sa v algoritme využíva Hamiltonovská mechanika skombinovaná s Metropolis-Hastings algoritmom. Z toho vyplýva, že interakcia medzi molekulami musí byť známa, pretože vstupuje do Hamiltonových rovníc. Konkrétnu realizáciu si vysvetlíme v nasledujúcich podkapitolách. Výhodou tohto algoritmu je, že je efektívnejší ako samotný Metropolis-Hastings algoritmus, pretože kroky sú podmienené Hamiltonovými rovnicami, a teda nie sú úplne náhodné. Výsledné dáta sú tak menej korelované, a preto stačí menej iterácii na dosiahnutie rovnakej štandardnej odchýlky.

3.2.1 Hamiltonovská mechanika

Uvažujme hmotný bod so súradnicami \mathbf{q} a hybnosťami \mathbf{p} , ktorý sa nachádza v potenciáli $U(\mathbf{q})$, jeho Hamiltonove rovnice vyzerajú nasledovne

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} \quad (3.2)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial q_i}, \quad (3.3)$$

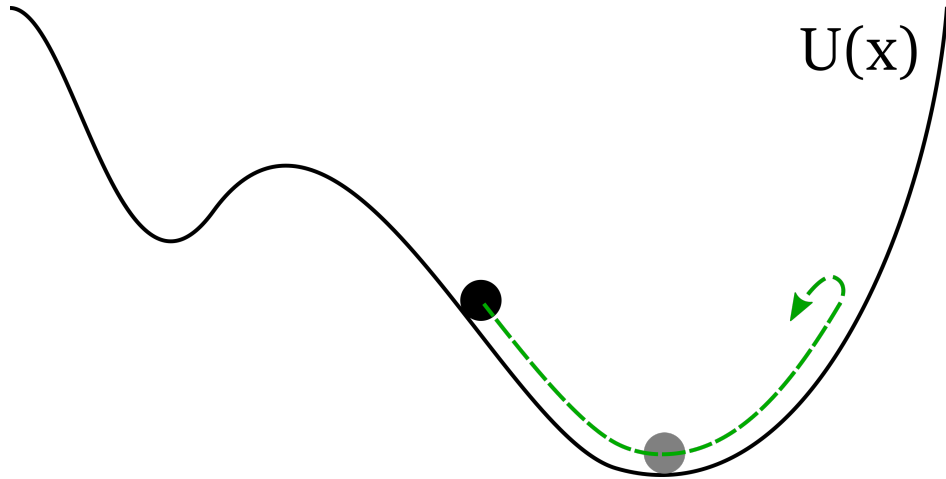
kde $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ je Hamiltonián, ktorý je známy. Hamiltonové rovnice slúžia na opis pohybu hmotného bodu v danom potenciáli. Ak by sme systému dodali “energetické kopnutie”, jeho hybnosť by sa zmenila o $\delta\mathbf{p}$ a poloha o $\delta\mathbf{q}$. Tento proces je zobrazený nižšie na obrázku 2.1.

Jednou z vlastností Hamiltoniánu, ktorá sa v HMC algoritme využíva je, že sa v čase zachováva

$$\frac{dH(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{dt} = \sum_{i=1}^D \left(\frac{dq_i}{dt} \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial q_i} + \frac{dp_i}{dt} \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} \right), \quad (3.4)$$

kde D je dimenzia priestoru. Využívajúc vzťahy pre Hamiltonové rovnice dostávame

$$= \sum_{i=1}^D \left(\frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial q_i} - \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial q_i} \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} \right) = 0. \quad (3.5)$$



Obr. 3.1: Pohyb hmotného bodu v potenciály $U(x)$ bez trenia. Na začiatku bol hmotný bod (vyznačený šedou farbou) v potenciálnom minime, potom sme mu udelili hybnosť δp , čo spôsobilo jeho rozpochybovanie.

3.2.2 Eulerova metóda vs. Leapfrog

Na vytvorenie algoritmu, ktorý slúži na popis pohybu hmotného bodu potrebujeme poznať Hamiltonián. Uvažujme prípady, v ktorých je Hamiltonián tvorený iba súčtom kinetickej a potenciálnej energie $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = T(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q})$, pričom $U(\mathbf{q})$ je známy potenciál.

Prvý prístup je použitie Eulerovej metódy. Princíp tejto metódy spočíva v tom, že pri počítaní novej hodnoty našej premennej si jej funkciu rozvineme do Taylorovho radu a uvažujeme iba prvé dva členy, pričom ostatné zanedbáme. Tento algoritmus má pre jednu premennú nasledujúcu štruktúru

$$x_{n+1} = x_n + \Delta t f'(t, x), \quad (3.6)$$

pričom Δt je časový krok a $f'(t, y)$ je úplná časová derivácia. Ak teraz použijeme túto metódu na opis systému, ktorý je popísaný Hamiltonovými rovnicami, dostávame iteračné vzťahy pre polohu a hybnosť

$$p_i(t + \varepsilon) = p_i(t) + \varepsilon \frac{dp_i}{dt}(t) = p_i(t) - \varepsilon \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial q_i} = p_i(t) - \varepsilon \frac{\partial U(\mathbf{q}(t))}{\partial q_i} \quad (3.7)$$

$$q_i(t + \varepsilon) = q_i(t) + \varepsilon \frac{dq_i}{dt}(t) = q_i(t) + \varepsilon \frac{\partial H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)}{\partial p_i} = q_i(t) + \varepsilon \frac{p_i(t)}{m_i}, \quad (3.8)$$

pričom index i označuje zložku vektora. Je potrebné spomenúť, že najprv spočítame všetky zložky vektora \mathbf{p} a až následne zložky vektora \mathbf{q} . Tento prístup vo väčšie prípadoch nie je dostatočný, pretože schéma rýchlo diverguje. Trochu užitočnejším algoritmom sú modifikované Eulerove rovnice. Tieto rovnice sa líšia od pôvodných iba v tom, že novú

polohu počítame z predtým vypočítanej hybnosti v čase $t + \varepsilon$.

Druhý algoritmus, nazývaný Leapfrog, je oveľa efektívnejší a pri vhodnej voľbe časového kroku ε diverguje veľmi pomaly. Vo väčšine prípadov je Leapfrog algoritmus postačujúci. Princíp algoritmu je podobný ako v prípade modifikovanej Eulerovej metódy, v ktorej sa počíta nová poloha z predtým vypočítanej hybnosti.

$$p_i(t + \varepsilon/2) = p_i(t) - (\varepsilon/2) \frac{\partial U(\mathbf{q}(t))}{\partial q_i} \quad (3.9)$$

$$q_i(t + \varepsilon) = q_i(t) + \varepsilon \frac{p_i(t + \varepsilon/2)}{m_i} \quad (3.10)$$

$$p_i(t + \varepsilon) = p_i(t + \varepsilon/2) - (\varepsilon/2) \frac{\partial U(\mathbf{q}(t + \varepsilon))}{\partial q_i}. \quad (3.11)$$

Môžeme si všimnúť, že oproti Eulerovej metóde sa počítanie hybnosti rozdelilo na dve časti a pri počítaní polohy berieme hodnotu hybnosti v čase $t + \varepsilon/2$.

V našom programe používame modifikovaný Leapfrog algoritmus:

$$p_i(t + \varepsilon/2) = p_i(t) - (\varepsilon/2) \frac{\partial U(\mathbf{q}(t))}{\partial q_i} \quad (3.12)$$

$$q_i(t + \varepsilon) = q_i(t) + \varepsilon \frac{p_i(t + \varepsilon/2)}{m_i} \quad (3.13)$$

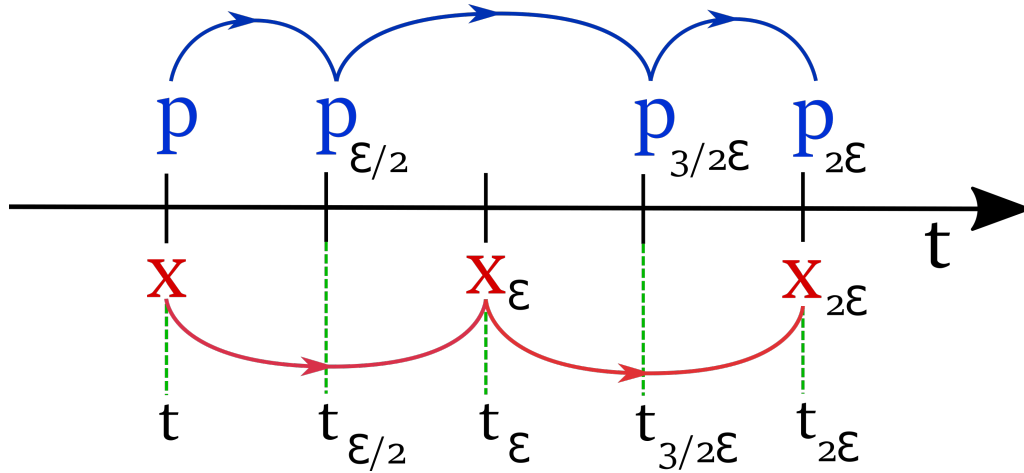
$$p_i(t + 3/2\varepsilon) = p_i(t + \varepsilon/2) - \varepsilon \frac{\partial U(\mathbf{q}(t + \varepsilon))}{\partial q_i} \quad (3.14)$$

$$q_i(t + 2\varepsilon) = q_i(t + \varepsilon) + \varepsilon \frac{p_i(t + 3/2\varepsilon)}{m_i} \quad (3.15)$$

$$p_i(t + 2\varepsilon) = p_i(t + 3/2\varepsilon) - (\varepsilon/2) \frac{\partial U(\mathbf{q}(t + 2\varepsilon))}{\partial q_i} \quad (3.16)$$

Vidíme, že modifikovaný Leapfrog algoritmus je veľmi podobný tomu pôvodnému, takže hybnosti sú opäť počítané v neceločíselných násobkoch ε , avšak v tomto prípade dostávame výsledné hodnoty v čase $t + 2\varepsilon$ a nie $t + \varepsilon$. [6]

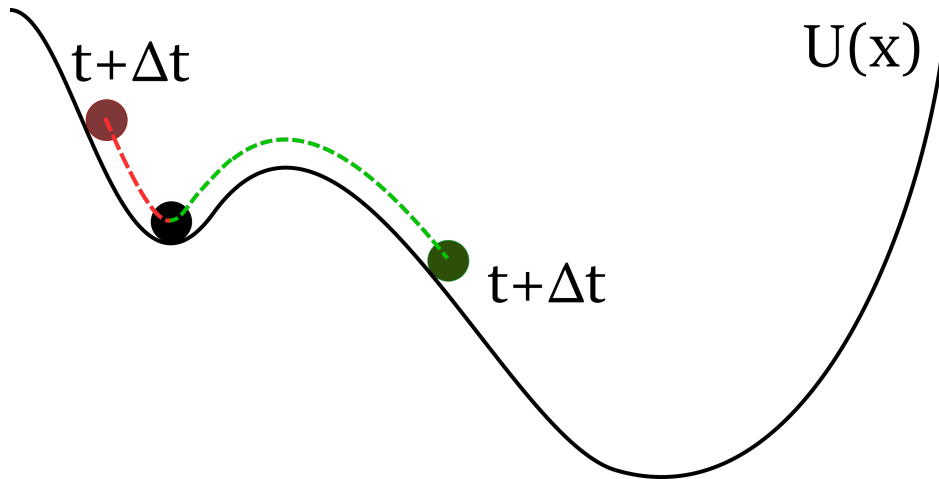
Ďalej si môžeme všimnúť, že člen $\frac{\partial U(\mathbf{q}(t))}{\partial q_i}$ pri počítaní hybnosti nie je nič iné ako sila, ktorá na hmotný bod pôsobí. Inými slovami, tento člen v Leapfrog algoritme určuje, ktorým smerom sa má hmotný bod pohnúť. Ak sa nám napríklad stane, že máme v programe chybu, ktorá sa prejavuje takým spôsobom, že systém sa z dlhodobého hľadiska vzdáľuje od energetického minima, tak je veľmi pravdepodobné, že chyba v programe sa bude nachádzať práve v tejto časti.



Obr. 3.2: Znáznorenie modifikovaného Leapfrog algoritmu na časovej osi. Označenie $t_{\varepsilon/2}$ znamená čas $t + \varepsilon/2$, obdobne pre zvyšné časy. Algoritmus leapfrog, preskakuje hodnoty polohy v časoch $t_{\varepsilon/2}$ a $t_{3/2\varepsilon}$, pričom pri výpočte používa hodnoty hybností, ktoré sú počítané v celočíselných okamihoch.

3.2.3 Metropolis-Haistings algoritmus v HMC algoritme

V našej práci skúmame termodynamický systém, pre ktorý platí, že hustota pravdepodobnosti je úmerná $\exp[-H/(k_B T)]$, pričom H je Hamiltonián. Z toho vyplýva, že pravdepodobnosť prijať novú polohu je rovná $P = \exp[\Delta H/(k_B T)]$, kde ΔH je rozdiel Hamiltoniánov pred a po uskutočnení jedného cyklu Leapfrog. Ako sme spomenuli už v podkapitole o Metropolis-Hastings algoritme, túto pravdepodobnosť porovnávame s náhodne vygenerovaným číslom c_{ran} z intervalu $[0, 1]$. Ak je $P > c_{ran}$, tak je nová poloha prijatá, naopak ak $P < c_{ran}$ nová poloha je odmietnutá, takže poloha sa nezmení. Uvedme si prípad, v ktorom uvažujeme ΔH blízke nule, čiže energia sa po uskutočnení Leapfrog cyklu skoro vôbec nezmenila. V tom prípade je hodnota P blízka 1, takže krok bude s veľmi veľkou pravdepodobnosťou akceptovaný.



Obr. 3.3: Akceptácia novej polohy v HMC. Využitím HAMILTONOVSKÉJ MECHANIKY, LEAPFROG ALGORITMU a METROPOLIS-HASTINGS ALGORITMU vieme dosiahnuť nájdenie potenciálového minima. Na obrázku sú zobrazené dve z veľkého množstva možností, ktoré môžu nastať pri použití HMC algoritmu. Červená farba zobrazuje menej pravdepodobnú polohu a zelená istú.

3.2.4 HMC algoritmus v porovnaní s Monte Carlo metódou

V Leapfrog algoritme využívame Hamiltonové rovnice, ktoré počítajú novú polohu na základe známeho potenciálu. To znamená, že nová poloha, ktorá vstupuje do Metropolis-Hastings algoritmu, nie je náhodne generovaná ako v prípade Monte Carlo metódy. V Monte Carlo metóde sa nová poloha nepočíta v závislosti od systému ktorý skúmame, ale iba sa vygeneruje náhodné číslo z intervalu $(-k, k)$. To spôsobuje, že potrebujeme spraviť viac iterácií v simulácii ako pri metóde HMC, a preto je menej efektívna.

Kapitola 4

Simulácia modifikovaného modelu retiazky

Pozrieme sa konkrétnu realizáciu HMC v našej simulácii a následne uvedieme a roznalyzujeme pseudokód nášho programu.

4.1 Využitie v simulácii

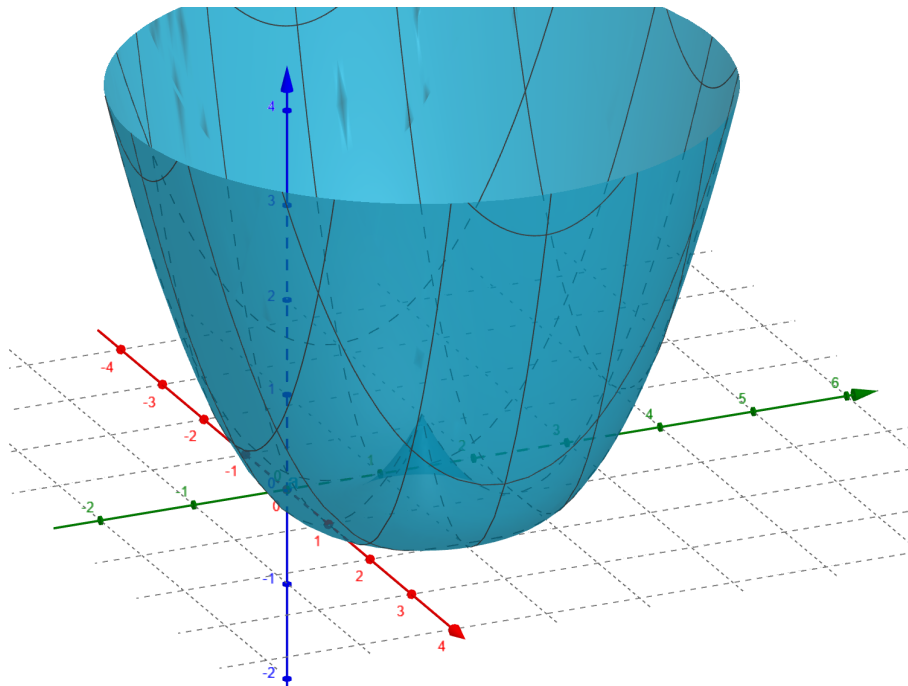
V našej práci simulujeme retiazku lineárnych oscilátorov pri teplote T . To znamená, že každá guľička predstavujúca hmotný bod je spojená so susednými guľičkami pružinkou. Algoritmus HMC sme použili na výpočet polohy každej guľičky v daných časových intervaloch. Hamiltoniány prvej, poslednej a stredných guľičiek sú rozdielne, vďaka rozdielnym potenciálom

$$H'_1 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^D p_{1i}^2 + \frac{1}{2}k \left(\sqrt{\sum_{i=1}^D (x_1^i - x_2^i)^2} - l \right)^2 \quad (4.1)$$

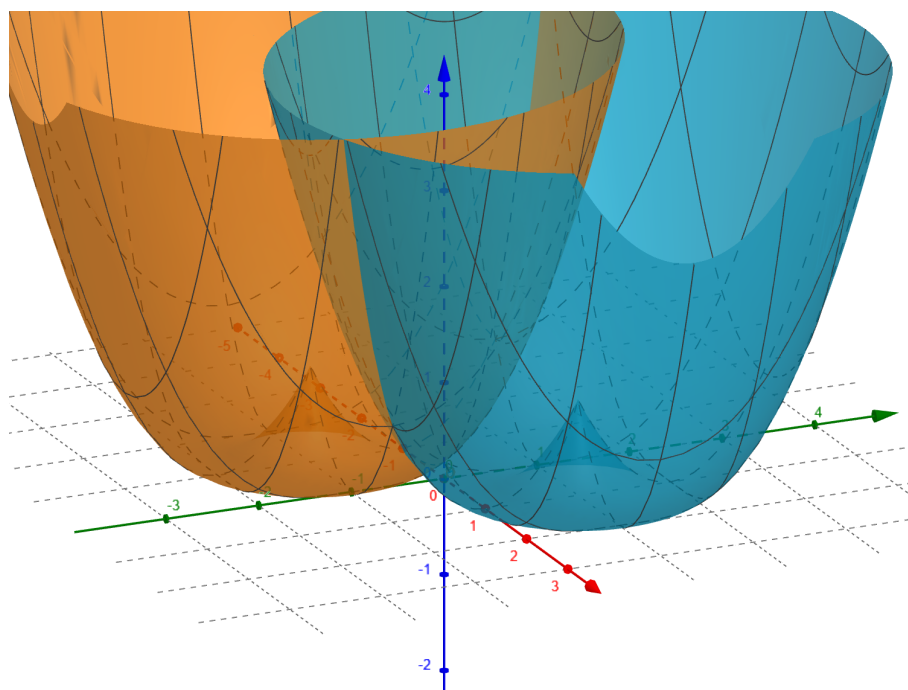
$$H'_n = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^D p_{ni}^2 + \frac{1}{2}k \left(\sqrt{\sum_{i=1}^D (x_n^i - x_{n-1}^i)^2} - l \right)^2 + \frac{1}{2}k \left(\sqrt{\sum_{i=1}^D (x_{n+1}^i - x_n^i)^2} - l \right)^2 \quad (4.2)$$

$$H'_N = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^D p_{Ni}^2 + \frac{1}{2}k \left(\sqrt{\sum_{i=1}^D (x_N^i - x_{N-1}^i)^2} - l \right)^2. \quad (4.3)$$

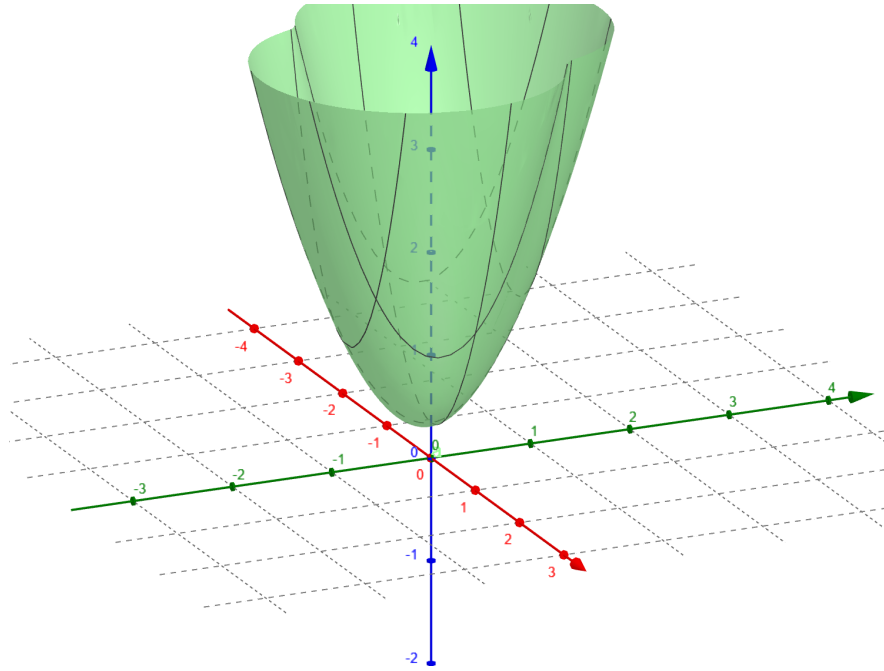
kde l je pokojová dĺžka pružinky. Prvý člen vo všetkých troch Hamiltoniánoch predstavuje kinetickú energiu, ďalšie členy potenciálnu energiu. V rovnici pre H_1 máme interakčný člen medzi prvou a druhou guľičkou, podobne posledná rovnica pre H_N obsahuje interakčný člen medzi poslednou a predposlednou guľičkou. V rovnici pre ostatné guľičky sú započítané interakčné členy od dvoch najbližších susedov.



Obr. 4.1: Potenciál vystupujúci v H_1 a H_N v 2D. Za x_2^i (alebo x_{N-1}^i) sme dosadili hodnotu 1, čiže druhá (alebo predposledná) guľička leží v bode $[1,1]$. Pokojovú dĺžku pružinky sme si zaviedli s dĺžkou 1. Prvá (posledná) guľička sa môže okolo nej pohybovať v potenciáli, ktorý je zobrazený v grafe. Minimum potenciálnej energie leží na kružnici si stredom $[1,1]$ a polomerom 1.



Obr. 4.2: Zobrazené funkcie sú potenciály od $n-1$ a $n+1$ guľičky v 2D. Za x_{n+1}^i sme dosadili hodnotu 1, čiže $n+1$ guľička leží v bode $[1,1]$. Za x_{n-1}^i sme dosadili hodnotu -1, čiže $n-1$ guľička leží v bode $[-1,-1]$. Pokojovú dĺžku pružinky sme si zaviedli s dĺžkou 1.



Obr. 4.3: Potenciál pre U_n v 2D. Interakčné členy pochádzajú od $n-1$ a $n+1$ guľičky v 2D. Za x_{n+1}^i sme dosadili hodnotu 1, čiže $n+1$ guľička leží v bode $[1,1]$. Za x_{n-1}^i sme dosadili hodnotu -1, čiže $n-1$ guľička leží v bode $[-1,-1]$. Pokojovú dĺžku pružinky sme si zaviedli s dĺžkou 1. Vidíme, že minimum je v bode $[0,0,0]$, čo nám vraví aj intuícia.

V našom modeli sa entropická sila vyskytuje prirodzene, z dôvodov ktoré sme uviedli v prvej kapitole. Keďže entropická sila v našej simulácii smeruje do stredu reťazky, tak v prípade prvej a poslednej guľičky pridáme okrem sily od susediacich guľičiek konštantú silu $F = c$, pričom $c > 0$, ktorá je opačná ako entropická sila. Podľa teoretického predpokladu by sme mali pozorovať pri zväčšovaní tejto sily, že vzdialenosť medzi prvou a poslednou guľičkou bude lineárne rásť. Hamiltoniány sa teda zmenia nasledovným spôsobom

$$H_1 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^D p_{1i}^2 + \frac{1}{2}k \left(\sqrt{\sum_{i=1}^D (x_1^i - x_2^i)^2} - l \right)^2 - cx_{1i} \quad (4.4)$$

$$H_N = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^D p_{Ni}^2 + \frac{1}{2}k \left(\sqrt{\sum_{i=1}^D (x_N^i - x_{N-1}^i)^2} - l \right)^2 + cx_{Ni}. \quad (4.5)$$

Vidíme, že sila F ťahá prvú guľičku doľava, poslednú doprava, čiže má opačný smer ako entropická sila. Odvođené potenciály vstupujú do Leapfrog algoritmu, v ktorom potrebujeme vypočítať ich derivácie

$$\frac{\partial U_1}{\partial x_i} = k(S_1(x_1^i) - l) \frac{(x_1^i - x_2^i)}{S_1(x_1^i)} = k \left(1 - \frac{l}{S_1(x_1^i)} \right) (x_1^i - x_2^i) \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial U_n}{\partial x_i} = k(S_{n-1}(x_n^i) - l) \frac{(x_n^i - x_{n-1}^i)}{S_{n-1}(x_n^i)} + k(S_{n+1}(x_n^i) - l) \frac{(x_n^i - x_{n+1}^i)}{S_{n+1}(x_n^i)} = \quad (4.7)$$

$$k \left(1 - \frac{l}{S_{n-1}(x_n^i)} \right) (x_n^i - x_{n-1}^i) + k \left(1 - \frac{l}{S_{n+1}(x_n^i)} \right) (x_n^i - x_{n+1}^i) \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial U_N}{\partial x_i} = k(S_N(x_N^i) - l) \frac{(x_N^i - x_{N-1}^i)}{S_N(x_N^i)} = k \left(1 - \frac{l}{S_N(x_N^i)} \right) (x_N^i - x_{N-1}^i), \quad (4.9)$$

príčom sme si zdefinovali $S_1 = \sqrt{\sum_{i=1}^D (x_1^i - x_2^i)^2}$, $S_{n-1} = \sqrt{\sum_{i=1}^D (x_n^i - x_{n-1}^i)^2}$,
 $S_{n+1} = \sqrt{\sum_{i=1}^D (x_n^i - x_{n+1}^i)^2}$, $S_N = \sqrt{\sum_{i=1}^D (x_N^i - x_{N-1}^i)^2}$ a dolné indexy pri sumách a
 potenciáloch označujú guľičku, na ktorú sa vzťahujú.

4.2 Pseudokód simulácie

V tejto podkapitole v krátkosti slovne opíšeme princíp nášho kódu.

1. zdefinovanie funkcie leapfrog
- 2.
3. funkcia HMC: {
4. nastavenie počiatočných polôh guľičiek
5. {
6. pre N guľičiek vykonaj:
7. {
8. náhodné vygenerovanie hybnosti z intervalu
9. (-p, p)
10. vypočítanie Hamiltoniánu
11. zavolanie leapfrog funkcie pre n-tú guľičku
12. vypočítanie Hamiltoniánu
13. akceptovanie/odmietnutie novej polohy
14. }
15. }

zapiš vzdialenosť 1. a N-tej guľičky

16. }

17. }

Algoritmus pre funkciu Leapfrog sme uviedli už v predchádzajúcich kapitolách vo forme v ktorej by sa mala dať prepísať do programovacieho jazyka ako napríklad Python alebo C++. V našom programe sme si pre jednoduchosť zaviedli ešte ďalšiu funkciu, ktorá počíta silu pre danú guľičku v určitom časovom okamihu. Zavedenie tejto funkcie nie je nutné, avšak robí program prehľadnejším.

Nasleduje cyklus v ktorom prechádzame cez všetky hodnoty konštánt c , ktoré vystupujú v sile F . Zvolený interval (a, b) závisí od viacerých premenných ako teplota, dĺžka retiazky a iné. V tomto cykle si na začiatku nastavíme počiatočnú polohu všetkých guľičiek a následne simulujeme pohyb guľičiek. Na začiatku sa vygeneruje náhodná hybnosť z intervalu $(-p, p)$, ktorá vstupuje do Hamiltoniánu. Ďalej je potrebné zistiť aký potenciál máme použiť pri výpočte Hamiltoniánu, čo sa dá pomerne jednoducho pomocou `if` príkazu (alebo `case`).

Následne vypočítame Hamiltonián a zavoláme funkciu Leapfrog, do ktorej potrebujeme vložiť počiatočnú polohu, hybnosť a iné parametre, ktoré závisia už od konkrétnej realizácie algoritmu. Výslednú polohu a hybnosť opäť vložíme do Hamiltoniánu. Nakoniec použijeme Metropolis-Hastings algoritmus. Vygenerujeme náhodné číslo z intervalu $(0, 1)$ a to porovnáme s $\exp(H_2 - H_1)$, kde H_1 je Hamiltonián pred použitím funkcie Leapfrog a H_2 je Hamiltonián vypočítaný z novej polohy a hybnosti po použití algoritmu. Na záver zistíme vzdialenosť medzi prvou a poslednou guľičkou, ktorú môžeme zapísať napríklad do textového súboru slúžiaceho na ďalšie vyhodnotenie a spracovanie dát.

Na záver kapitoly už len dodáme, že metóda HMC je citlivá na voľbu správneho časového kroku. Tento problém a iné technické detaily bližšie rozoberáme v Appendixe A.

Kapitola 5

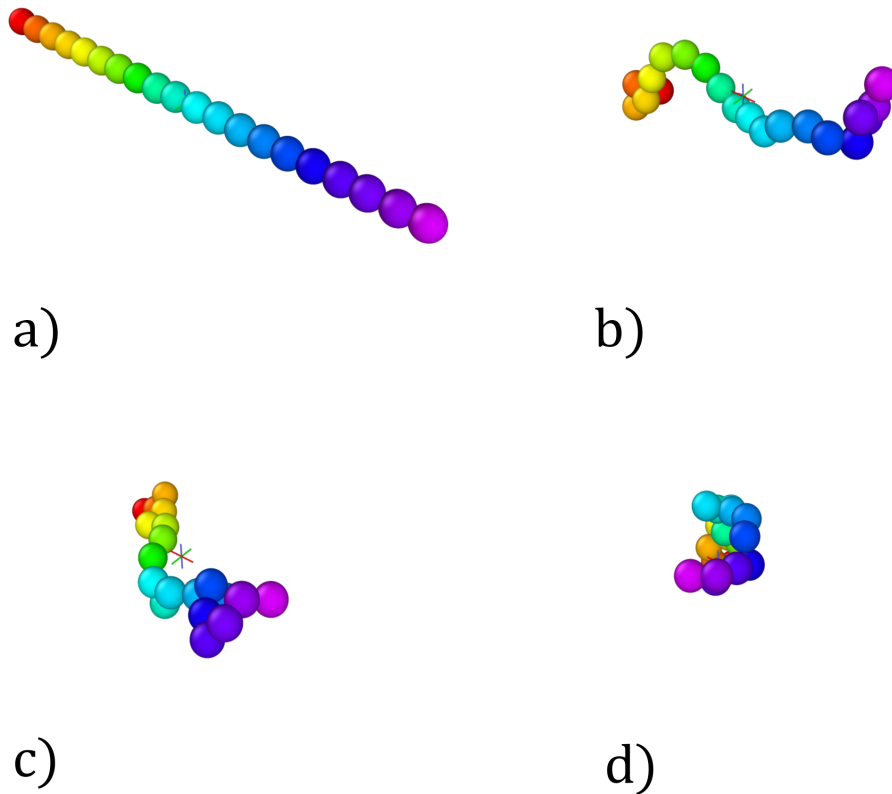
Výsledky a spracovanie dát

Ako sme uviedli v druhej kapitole, predpokladáme, že entropická sila v našom modifikovanom modeli ideal chain je úmerná vzdialenosti medzi prvou a poslednou guličkou. V tejto kapitole porovnáme naše výsledky zo simulácie s touto teóriou. Výsledky následne rozanalyzujeme a pozrieme sa na to, ako sa správa náš model v rôznych prípadoch.

5.1 Entropická sila v simulácii

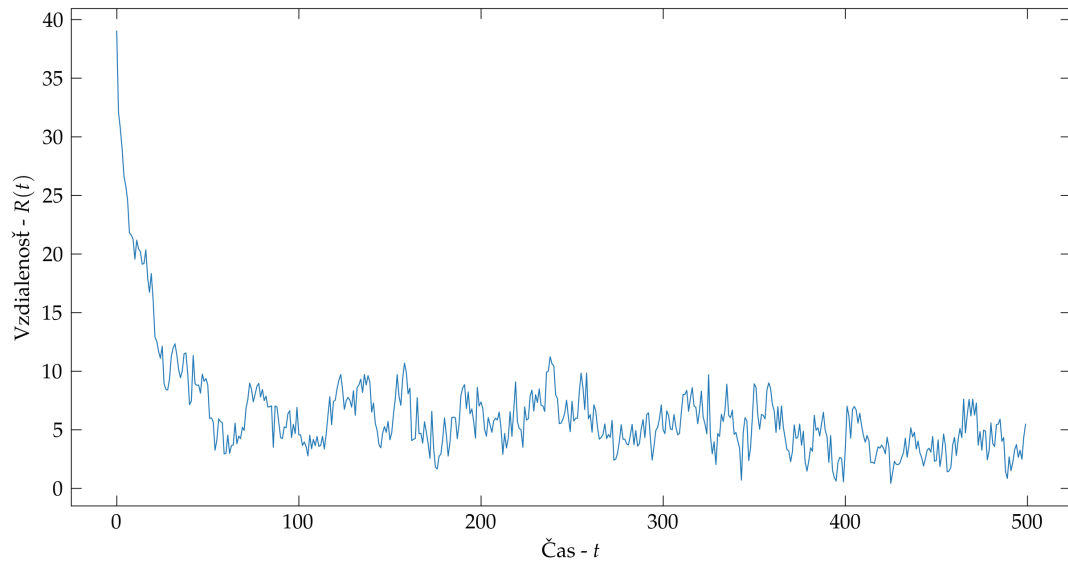
Na začiatok skúmame retiazku bez externej sily, ktorá by mala vyrovnať entropickú silu. Takže potenciály budú mať členy, ktoré sú dôsledkom pôsobenia susediacich guľičiek. Ak spustíme simuláciu a retiazku necháme vyvíjať sa v čase, očakávame, že vďaka entropickej sile sa retiazka začne krčiť. Naozaj, náš program spĺňa tieto predpoklady. Nasledujúce obrázky ukazujú rozmiestnenie guľičiek v 3D v rovnakých časových rozostupoch. Môžeme si všimnúť, že retiazka sa stáča a jednotlivé guľičky sa k sebe približujú a vytvárajú cluster, ktorý je centrován v okolí stredu retiazky. Z polôh guľičiek sme vyčítali, že typický polomer veľkosti takéhoto clustra je rádovo desať násobok pokojovej dĺžky pružinky. Samozrejme tento parameter závisí aj od počtu guľičiek v simulácii.

Graf, ktorý je pod obrázkami retiazky opisuje vzdialenosť prvej a poslednej guľičky v čase. Vidíme, že na začiatku vzdialenosť klesala pomerne rýchlo až do momentu v ktorom vznikol cluster. Fluktuácie vzdialenosti v grafe ktoré vytvorení clustra sú spôsobené neustálym pohybom guľičiek.

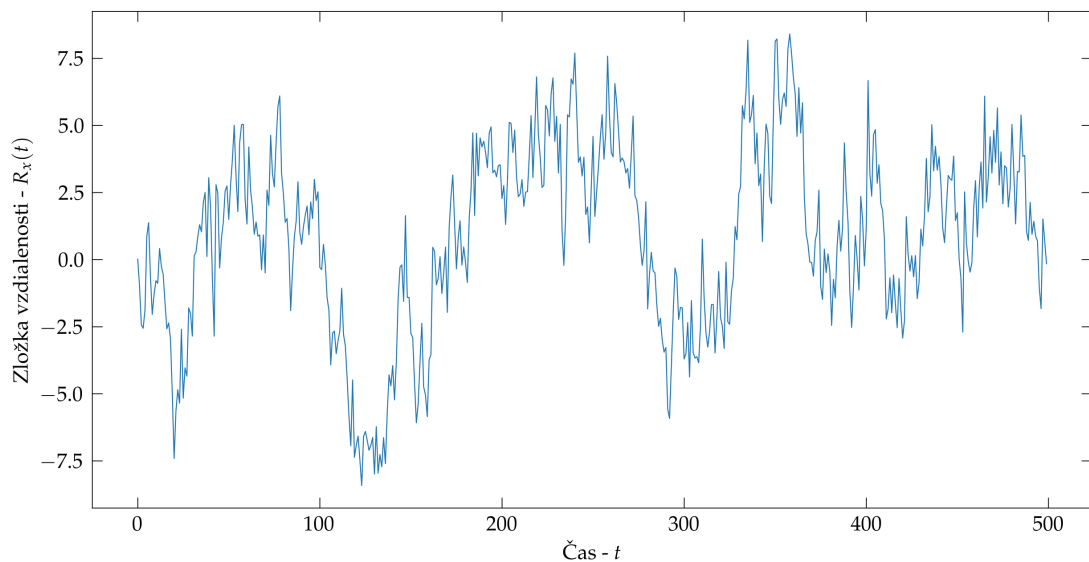


Obr. 5.1: Poloha guličiek v 3D v rôznych časových okamihoch vykreslená pomocou programu Ovito. Gradient farieb znázorňuje poradie guličky. Na obrázku a) vidíme počiatočnú polohu retiazky, na obrázkoch b), c) a d) je zobrazená poloha retiazky v neskorších časoch. Guličky sú spojené pružinkami, avšak v programe nebolo možné túto väzbu vykresliť. Hranica guličky je teda vykresľovaná s polomerom $l/2$, kde l je pokojová dĺžka pružinky.

Ďalej si môžeme overiť, či je naozaj stredná poloha retiazky \mathbf{R} nulová, tak ako sme predpokladali v teórii. V simulácii pridáme časť kódu, ktorá bude počítať sumu všetkých vektorov polôh guličiek v každom čase. V nasledujúcom grafe vykresľujeme časovú závislosť iba x-ovej zložky vektora $\mathbf{R}(t)$. Vidíme, že na začiatku je stredná poloha nulová, tak sme totiž retiazku nastavili. Následne vidíme, že stredná poloha sa mení rádovo v jednociferných násobkoch l , čo sme v našom prípade nastavili na konštantu 1. Pre ostatné zložky vektora $\mathbf{R}(t)$ by sme vedeli vygenerovať podobné grafy. Obidva grafy sú výsledkom tej istej simulácie.

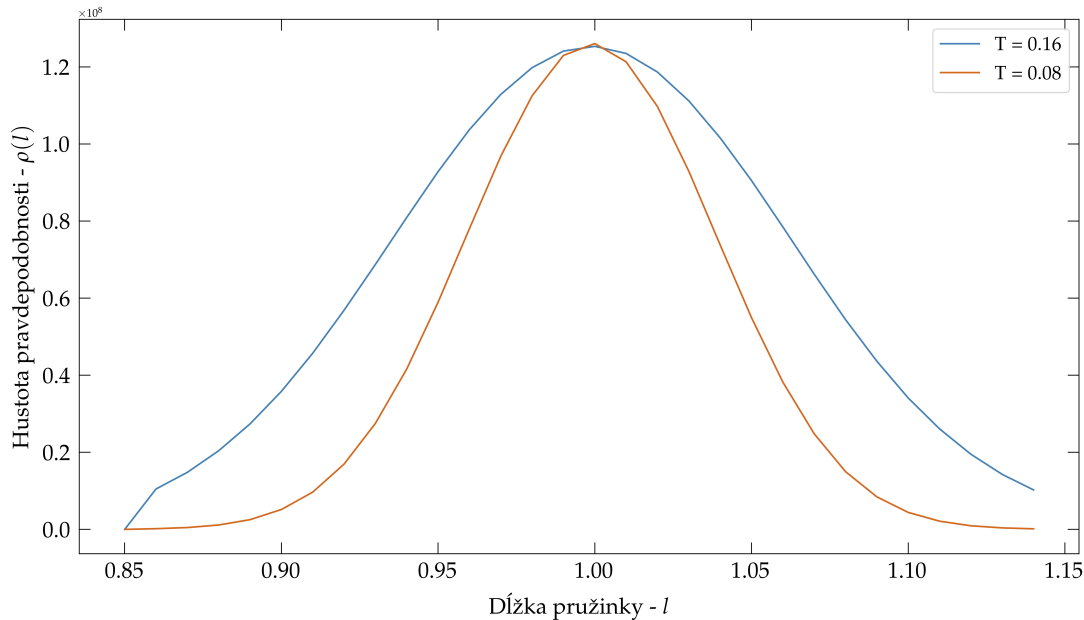


Obr. 5.2: Zmena vzdialenosť prvej a poslednej guličky v závislosti od času. Retiazka obsahovala 40 guličiek, čo je vidieť aj v grafe v nulovom čase. Retiazka sa postupne krčila a vytvárala cluster, takže vzdialenosť prvej a poslednej guličky klesala. Keď je retiazka skrčaná, tak sa správa ako “opitý námorník,, takže jej dĺžka by mala byť približne \sqrt{N} , pričom v našom prípade je $N = 40$. Z toho vyplýva, že priemer clustra je približne 6,32.



Obr. 5.3: Zmena x-ovej zložky vektora $\mathbf{R}(t)$ v závislosti od času. Tento graf bol vytvorený z dát z rovnakej simulácie ako graf nad ním. Môžeme si všimnúť, že hodnoty $R_x(t)$ osciluje okolo rovnovážnej polohy, čo je v našom prípade 0, tak ako sme predpokladali. Z grafu môžeme vyčítať autokorelačnú dĺžku, ktorá určuje časový úsek v ktorom dve po sebe idúce konfigurácie nie sú úplne náhodné.

Taktiež sa môžeme pozrieť na to, ako sa mení dĺžka pružiniek. Konštanta tuhosti bola nastavená tak, aby si pružinka udržiavala dĺžku približne 1. Nasledujúci graf ukazuje rozloženie dĺžok pružiniek v simulácii.



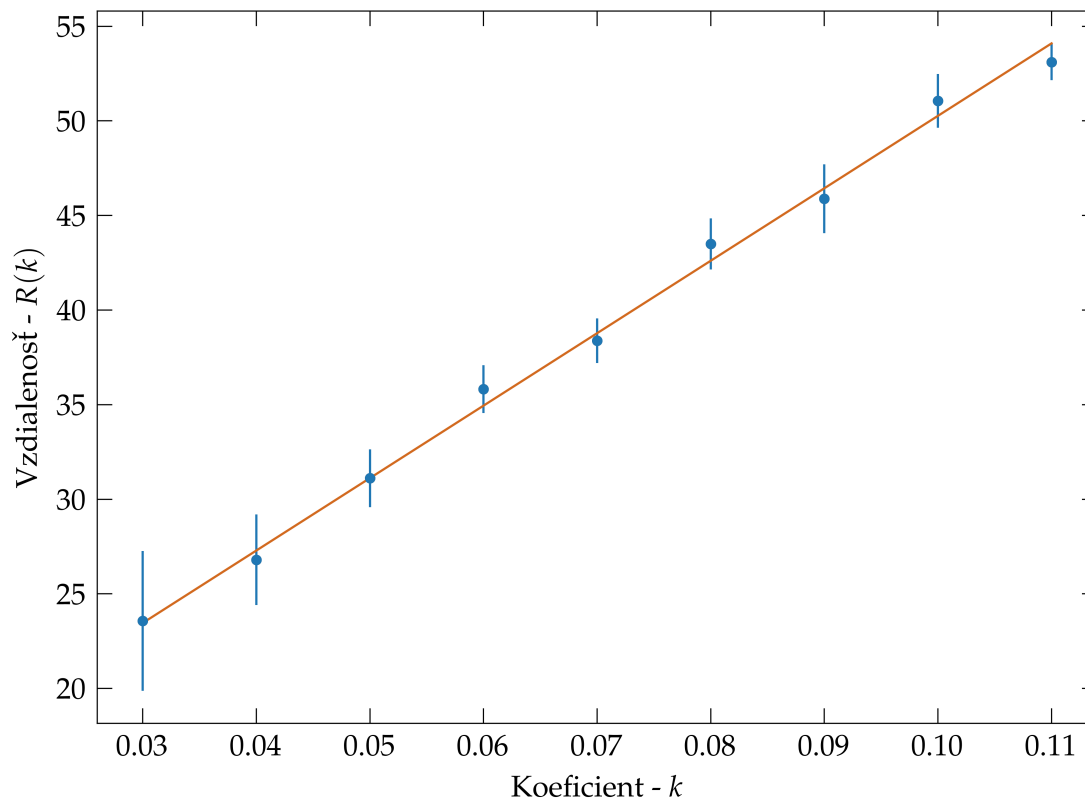
Obr. 5.4: Rozdelenie dĺžok pružiniek. Z grafu vidíme, že dĺžky majú Gaussovské rozdelenie so strednou hodnotou 1, čo je pokojová dĺžka pružinky. Ďalej si môžeme všimnúť, že pri nižšej teplote sa pružinky menej natahujú.

Tak ako sme predpokladali, dĺžky pružiniek sa pohybujú v okolí pokojovej dĺžky l , ktorá je v našom prípade nastavená na hodnotu 1.

5.2 Lineárna závislosť entropickej sily od polohy

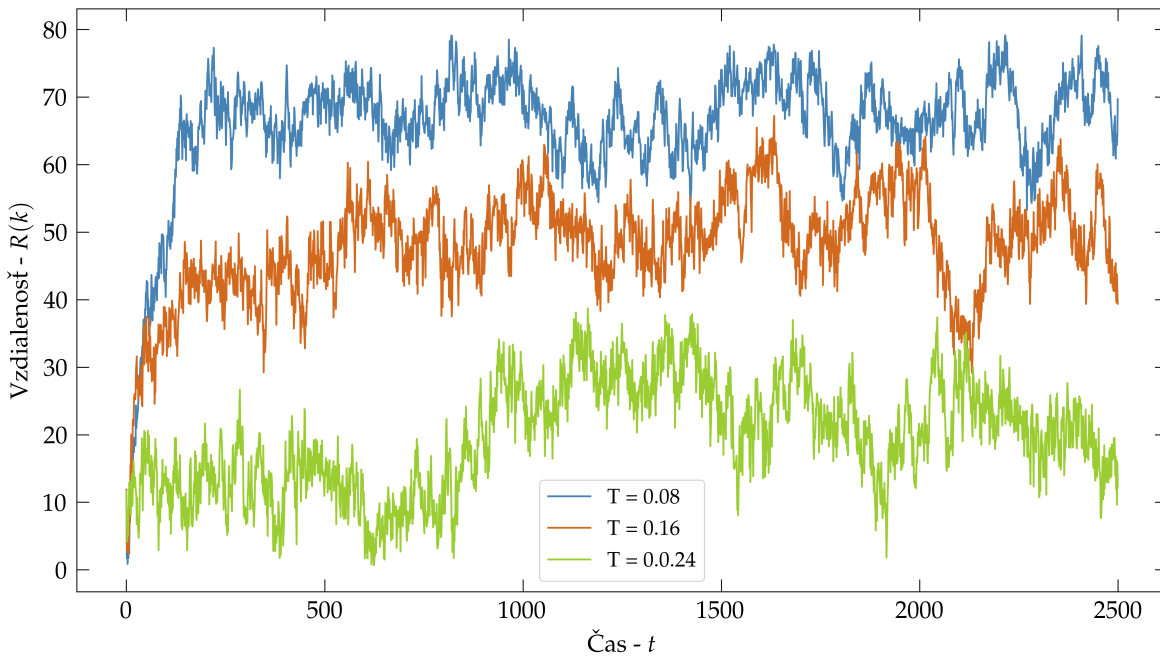
Pridajme teraz na prvú a poslednú guľičku konštantnú silu, ktorá by mala vyrovnávať entropickej silu. Táto konštantná sila môže predstavovať napríklad homogénne elektrické pole a prvá posledná guľička by bola v tomto prípade elektricky nabitá, pričom interakcie medzi guľičkami by sme zanedbali. Ak teraz zmeníme veľkosť tejto sily a teplotu spolu s ostatnými parametrami necháme nezmenenú, očakávame, že sa bude meniť aj vzdialenosť prvej a poslednej guľičky. Podľa teórie by malo platiť, že táto závislosť sa mení lineárne. Skutočne, graf nižšie ukazuje, že závislosť je naozaj lineárna, tak ako sme predpokladali. Túto závislosť sme teoreticky odvodili v predošlých kapitolách a taktiež sme ukázali, že takáto lineárna závislosť od polohy sa vyskytuje aj v Hookovom zákone. Výpočet odchýlky podrobnejšie rozoberáme v appendixe B. Ukázali sme tak, že konštantná sila, ktorá smeruje od stredu retiazky vyrovnáva pokrčenú retiazku. Z toho

vyplýva, že krčenie retiazky môžeme chápať ako prejav určitej sily a tou je entropická sila.



Obr. 5.5: Graf entropickej sily v závislosti od vzdialenosti prvej a poslednej guľičky. Silu F , ktorá má vyrovnať entropickú silu sme zaviedli v smere osi x , a preto v grafe uvádzame iba vzdialenosť prvej a poslednej guľičky. Retiazka obsahovala 100 guľičiek.

Z grafu ďalej vyplýva, že entropická sila má naozaj charakter sily aj napriek tomu, že jej pôvod spočíva v princípe maximalizácie entropie systému. Môžeme sa však spýtať opačnú otázku, či je pozorovaná sila naozaj entropická sila. V druhej kapitole sme uviedli základné vlastnosti entropickej sily - jej smer je práve taký, aby spôsobil nárast entropie a závisí od teploty. Smeru tejto sily sme sa venovali už v štvrtej kapitole pri písaní Hamiltoniánu, takže nám zostáva overiť teplotnú závislosť. Teplota vstupuje do pravdepodobnosti pri prijatí alebo odmietnutí kroku. V programe zadáme konštantnú entropickú silu a meníme teplotu rezervoára. Zo vzťahu pre entropickú silu v polyméri vyplýva, že entropická sila závisí od teploty, avšak sila F , ktorá vyrovnáva entropickú silu sa nemení, takže sa musí meniť poloha prvej a poslednej guľičky. V nasledujúcom grafe je vykreslená závislosť $R(t)$ pri teplote $T = 0.16$, ktorá bola použitá aj pri predchádzajúcom grafe a teplote $T = 0.08$ a $T = 0.24$. Koeficient sily c bol nastavený na hodnotu 0.1.



Obr. 5.6: Časový vývoj vzdialenosti prvej a poslednej guličky. Teplota je nepriamo-úmerná polohe, takže zvýšením teploty sa nám zmenší vzdialenosť $R(t)$ na ktorej sa retiazka ustáli. V simulácii bolo použitých 100 guličiek a koeficient sily bol nastavený na hodnotu $c = 0.1$.

Vidíme, že v porovnaní s predošlým grafom sa retiazka ustáli na menšej vzdialenosti, takže entropická sila musí byť väčšia ako v predošlom prípade. Zo vzťahu pre entropickú silu polyméru naozaj vyplýva, že pri znížení teploty by sa mal zmenšiť aj polohový vektor R , aby sa zachovala veľkosť sily F .

Z týchto dvoch grafov vieme usúdiť, že pozorovaná sila je naozaj entropická sila, tak ako sme predpokladali.

Na záver by sme ešte chceli dodať, že takto nastavený program vie nasimulovať modifikovaný model ideálnej retiazky so všeobecným potenciálom a následne by sa tak dala skúmať entropická sila napríklad v gravitačnom poli a týmto spôsobom by sme vedeli dať do súvisu gravitačnú a entropickú silu.

5.3 Možné využitie entropickej sily

V našej práci sme teda ukázali, že entropická sila má naozaj povahu sily. V prvej kapitole sme spomenuli zopár príkladov entropickej sily ako difúzia, tlak plynu a iné. Ďalším kandidátom entropickej sily je trenie. Uveďme si príklad: pri posunutí telesa po podložke sa vytvára teplo, ktoré vzniklo v dôsledku udelenia kinetickej energie telesu. Trenie teda spôsobí, že teleso sa nepohybuje nekonečne dlho, ale po čase zastane. Avšak

energia ktorú teleso stratí sa uvoľní vo forme tepla, zvukových vln a poprípade narušenia štruktúry materiálu. Všetky tieto deje prispievajú k zvyšovaniu entropie systému tvorenému podložkou a telesom. Ako vieme, entropická sila je prejavom tendencie systému zvyšovať svoju entropiu. Na začiatku má teleso kinetickú energiu a okrem tejto energie má teleso aj podložka vnútornú energiu, ktorá vzniká dôsledkom pohybu častíc. Na konci, keď teleso zastane, je vnútorná energia častíc väčšia ako na začiatku. Ak by sme uvážili, že trenie sa dá vysvetliť pomocou entropickej sily, tak by malo spôsobovať väčšiu neusporiadanosť systému, čo sa v našom prípade prejavuje ako teplo a iné javy. Taktiež sa môžeme zamyslieť nad tým, či sa trenie mení s teplotou. Je známe, že pri pohybe v odporovom prostredí sa trenie mení v závislosti od teploty. Z týchto úvah nám vyplýva, že trenie sa dá rozumne interpretovať pomocou entropickej sily. Taktiež sa uvažuje aj nad tým, že entropická sila sa objavuje aj v kontexte maticových modelov, ktoré sa „odpuďujú“ logaritmicky [8].

Záver

V našej práci sme skúmali entropickú silu zjednodušeného modelu polyméru v kontakte s tepelným rezervoárom, ktorý je tvorený hmotnými bodmi spojenými pružinkami. Pomocou simulácie sa nám podarilo ukázať, že v tomto modeli entropická sila závisí lineárne od polohy prvej a poslednej guľičky a to tak, že sme pridali opačne orientovanú konštantnú silu a čakali sme až sa systém ustáli na konštantnej dĺžke. V našej práci sme podrobnejšie rozoberali pojem entropia, entropická sila a odvodili sme aj jej vzorec v prípade nášho modelu. Veľká časť našej práce pozostávala zo simulácie polyméru, v ktorej sme využili algoritmus Hamiltonian Monte Carlo (HMC), ktorá je vytvorená spojením Hamiltonovskej mechaniky a Metropolis-Hastings algoritmu. HMC algoritmus slúži na simuláciu molekulovej dynamiky. Ďalší dôvod, prečo sme si vybrali tento algoritmus bol ten, že je o niečo efektívnejší ako Metropolis-Hastings algoritmus. Na záver sme v simulácii skúmali parametre ako poloha hmotných bodov v čase, ktoré sa k sebe približovali, ďalej časový vývoj vzdialenosti prvej a poslednej guľičky, pričom sa táto vzdialenosť v čase zmenšovala a nakoniec rozloženie dĺžky pružiniek vrámci jednej simulácie, ktorá podliehala Gaussovskému rozdeleniu. Všetky tieto parametre našej simulácie súhlasia s teoretickými predpokladmi.

Hlavný výsledok našej práce je linearita entropickej sily v závislosti od polohy v našom zjednodušenom modeli. Taktiež sme ukázali, že táto sila má naozaj vlastnosti entropickej sily, čiže závisí od teploty a smeruje do stredu polyméru, čiže jej smer je práve taký, aby spôsobil nárast entropie. Odchýlky, ktoré uvádzame vo výslednom grafe boli počítané pomocou metódy Jackknife.

Program simulácie zjednodušeného modelu polyméru je napísaný tak, že by bolo možné zadať namiesto konštantnej sily, ktorá ma vyrovnávať entropickú silu ľubovoľnú inú silu, napríklad gravitačnú. Týmto spôsobom by sme vedeli dať do súvisu entropickú a gravitačnú silu, pričom sme sa inšpirovali Verlindeho prácou. Vzhľadom na podobnosť gravitačného a Coulombového zákona by sme vedeli podobne popísať aj elektrickú silu. Táto úvaha nás privádza k otázke, ktorú sme však v našej práci neriešili, a tou je či by sa dala modifikovať Verlindeho teória tak, aby opisovala elektrickú silu.

Nakoniec sa zamýšľame nad vzťahom medzi trením a entropickou silou. Vysvetľujeme, že trenie by mohlo byť iba prejavom entropickej sily. Taktiež je možné, že entropická sila sa objavuje aj v kontexte maticových modelov.

Príloha A: Dodatok k HMC

Najdôležitejším voľným parametrom v našom programe je časový krok ε . Ak je veľmi veľký, schéma bude divergovať a pravdepodobnosť akceptácie nového kroku bude klesať. Naopak, ak bude krok veľmi malý, pravdepodobnosť prijatia novej polohy bude veľká a teda výsledky budú síce presné, ale výpočtový čas programu bude prídlhý. Preto je potrebné nájsť časový krok, ktorý bude optimálny. V našom prípade sme ho nastavili tak, aby bola pravdepodobnosť prijatých krokov okolo 63% [10]. Pri nastavovaní správneho časového kroku sa môže stať, že interval na ktorom sa mení pravdepodobnosť prijatia bude malý. Tento problém sme vyriešili zmenou teploty. Taktiež treba zdôrazniť, že zadanie veľkosti hybnosti a dĺžky časového kroku by nemalo ovplyvniť výsledky získané zo simulácie za predpokladu, že spĺňajú konvergentnú podmienku. Tieto parametre sú totiž externé parametre HMC algoritmu, ktorý skúma daný potenciál systému, pričom ho nijako nemení. Ďalej je potrebné si dať pozor na to, aby generovanie hybnosti bolo naozaj náhodné a teda jednotlivé simulácie boli nezávislé.

Príloha B: Spracovanie dát pomocou metódy Jackknife

V našej simulácii dostávame dáta ktoré sú korelované. Vo výsledkoch sme uviedli aj odchýlku dát, ktorú sme vypočítali pomocou metódy Jackknife [13]. Jackknife patrí medzi resampling metódy, čiže také, v ktorých sa z existujúcich dát vyberú dáta náhodným spôsobom alebo pomocou algoritmu. Z týchto dát sa následne počítajú štatistické parametre ako napríklad odchyľka, korelačný koeficient a iné. Výpočet odchýlky pomocou Jackknife metódy spočíva v rozdelení dát na M blokov, ktoré majú rovnakú dĺžku. Priemerná hodnota premennej x_m jedného bloku sa potom počíta ako súčet klasických priemerných hodnôt ostatných blokov

$$\langle x_{(m)} \rangle = \sum_{i \neq m}^M \langle x_i \rangle \quad (5.1)$$

pričom index i prislúcha i -temu bloku. Takýmto spôsobom vygenerujeme novú pseudo-množinu dát, pričom tieto dáta nie sú nezávislé. Odchyľka je potom daná vzťahom

$$\sigma = \sqrt{\frac{M-1}{M} \sum_m (\langle x_{(m)} \rangle - \langle x \rangle)^2}. \quad (5.2)$$

Bibliografia

- [1] Greg van Anders et al. “Understanding shape entropy through local dense packing”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111.45 (2014), E4812–E4821.
- [2] Jacob D. Bekenstein. “Universal upper bound on the entropy-to-energy ratio for bounded systems”. In: 2020. DOI: 10.1142/9789811203961_0026.
- [3] Michael Betancourt. “A conceptual introduction to Hamiltonian Monte Carlo”. In: *arXiv preprint arXiv:1701.02434* (2017).
- [4] Richard Phillips Feynman, Robert B. Leighton a Matthew Sands. *FEYNMANOVY přednášky z fyziky s řešenými příklady*. 2010. ISBN: 97-80-7200-405-8.
- [5] David Fushman. *A one-dimensional random walk model for a polymer chain - UMD*. rok kurzu 2004. URL: http://gandalf.umd.edu/chem482/random_walk.pdf.
- [6] Masanori Hanada. “Markov Chain Monte Carlo for Dummies”. In: (aug. 2018). arXiv: 1808.08490 [hep-th].
- [7] Ted Jacobson. “Thermodynamics of spacetime: the Einstein equation of state”. In: *Physical Review Letters* 75.7 (1995), s. 1260.
- [8] Samuel Kováčik a Juraj Tekel. “Eigenvalue-flipping algorithm for matrix Monte Carlo”. In: *JHEP* 04 (2022), s. 149. DOI: 10.1007/JHEP04(2022)149. arXiv: 2203.05422 [hep-lat].
- [9] Helen S Lang. “The order of nature in Aristotle’s physics: place and the elements”. In: (1998).
- [10] Radford M Neal et al. “MCMC using Hamiltonian dynamics”. In: *Handbook of markov chain monte carlo* 2.11 (2011), s. 2.
- [11] *Polymer*. URL: <https://www.britannica.com/science/polymer>.
- [12] Nico Roos. “Entropic forces in Brownian motion”. In: *American Journal of Physics* 82.12 (2014), s. 1161–1166.

- [13] Kari Rummukainen. *8erroranalysis: Jackknife I& Bootstrap - MV.HELSENKI.FI*. 2008. URL: https://www.mv.helsinki.fi/home/rummukai/lectures/montecarlo_oulu/lectures/mc_notes5.pdf.
- [14] Robert Rynasiewicz. *Newton's scholium on time, space, place and motion*. Dec. 2018. URL: <http://philsci-archive.pitt.edu/15525/>.
- [15] Neil Spencer. *cs.cmu.edu*. 2017. URL: <https://www.cs.cmu.edu/~epxing/Class/10708-17/notes-17/>.
- [16] Wieger Steggerda a Ben Freivogel. "THE POLYMER UNIVERSE". In: (2014).
- [17] Victor Stenger. *Myths of physics: 2. gravity is much weaker than electromagnetism*. Okt. 2014. URL: https://www.huffpost.com/entry/myths-of-physics-2-gravit_b_5718233?guccounter=1&guce_referrer_us=aHR0cHM6Ly93d3cuZ29vZ2xlLmNvbS8&guce_referrer_cs=7MJu0LXxQHK4xhEPxWWHIA.
- [18] David Tong. *General relativity - DAMTP*. 2019. URL: <https://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/gr/gr.pdf>.
- [19] David Tong. *Statistical physics - damtp.cam.ac.uk*. 2012. URL: <https://www.damtp.cam.ac.uk/user/tong/statphys/statphys.pdf>.
- [20] Erik P. Verlinde. "On the Origin of Gravity and the Laws of Newton". In: *JHEP* 04 (2011), s. 029. DOI: 10.1007/JHEP04(2011)029. arXiv: 1001.0785 [hep-th].
- [21] Tim Wogan. *New phenomenon 'quantum friction' explains water's bizarre properties*. Feb. 2022. URL: <https://www.chemistryworld.com/news/new-phenomenon-quantum-friction-explains-waters-bizarre-properties/4015163.article>.