

Molekulová dynamika

1/40
pch02

- tuhé koule ap. – nárazy
- „klasická“ MD – integrace pohybových rovnic
- Brownovská (stochastická) dynamika – MD + náhodné síly
- path integral MD (kvantová simulace jader)



Potřebujeme **síly**:

$$\vec{f}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad i = 1, \dots, N$$

Příklad – párově aditivní síly:

$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \Rightarrow \vec{f}_i = \sum_{j=1}^N \vec{f}_{ji} \equiv - \sum_{j=1}^N \frac{du(r_{ji})}{dr_{ji}} \frac{\partial r_{ji}}{\partial \vec{r}_i} = - \sum_{j=1}^N \frac{du(r_{ji})}{dr_{ji}} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}}$$

Značení: $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}|$

Newtonovy rovnice

2/40
pch02

$$\vec{r}_i = \frac{\vec{f}_i}{m_i} \quad i = 1, \dots, N$$

Verletova metoda

Taylor $\Rightarrow$

$$\vec{r}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t-h) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t+h)}{h^2} + O(h^2)$$

Verletova metoda:

$$\vec{r}_i(t+h) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t-h) + h^2 \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}$$

Počáteční podmínky:

$$\vec{r}_i(t_0-h) = \vec{r}_i(t_0) - h\vec{v}_i(t_0) + \frac{h^2 \vec{f}_i(t_0)}{2m_i} + O(h^3)$$

Metoda je **časově reverzibilní** $\Rightarrow$ v rovnováze nemůže energie systematicky stoupat ani klesat
Je dokonce symplektická $\Rightarrow$ výborné zachování energie

Metoda leap-frog

start.movies/leap-frog.mp4 3/40
pch02

rychlost = dráha (změna polohy) za jednotku času (h)

$$\vec{v}(t+h/2) = \frac{\vec{r}(t+h) - \vec{r}(t)}{h}$$

zrychlení = změna rychlosti za jednotku času

$$\vec{a}(t) = \frac{\vec{v}(t+h/2) - \vec{v}(t-h/2)}{h} = \frac{\vec{f}}{m}$$

$\Rightarrow$

$$\left. \begin{aligned} \vec{v}(t+h/2) &= \vec{v}(t-h/2) + \vec{a}(t)h \\ \vec{r}(t+h) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t+h/2)h \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{opakujeme} \\ \text{s } t := t+h \end{array}$$

Verlet a leap-frog jsou ekvivalentní

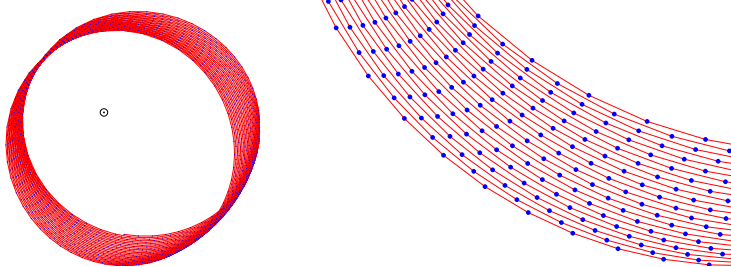
Důkaz: Druhou rovnici napíšeme pro časy $t+h$ a t :

$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t+h/2)h, \quad \vec{r}(t) = \vec{r}(t-h) + \vec{v}(t-h/2)h,$$

rozdíl rovnic po vydělení h porovnáme s první rovnicí.

Příklad: dráha planety

uvodsim/verlet.sh 4/40
pch02



Zachování energie vs. teplota

simulant-N100 -Pblock=1, stride=5 5/40
pch02

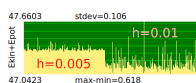
Pro konzervativní silové pole (nemění se s časem) se zachovává celková energie,

$$E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} = \text{const}$$

konstantní **NVE** = „mikrokanonický soubor“

všechny konfigurace (stavy) mají stejnou pravděpodobnost

Přesnost zachování energie závisí na délce časového kroku



Ale kde je **teplota**?

$$\text{Ekvipartiční teorém: } \langle \frac{m}{2} v_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Počet stupňů volnosti: $f = 3N - f_{\text{zachování}} \approx 3N$

Teplotu **měříme**:

$$T_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{1}{2} k_B f}, \quad E_{\text{kin}} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2$$

resp. ze změřených T_{kin} spočteme střední hodnotu, $T \approx \langle T_{\text{kin}} \rangle$

Příklad

6/40
pch02

Obláček 10 milionů atomů ^{87}Rb v magnetooptické pasti má teplotu $10 \mu\text{K}$. Odhadněte (předpokládajíc platnost klasické mechaniky):

- celkovou vnitřní (kinetickou) energii obláčku v eV,
- střední rychlost atomů.

a)

$$E_{\text{kin}} = \frac{3N}{2} k_B T = \frac{30000000}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 10 \times 10^{-6} \text{ K} = 2.07 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.013 \text{ eV}$$

b) řádově

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

$$v = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{R T}{M}} = \sqrt{\frac{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 10 \times 10^{-6} \text{ K}}{0.087 \text{ kg mol}^{-1}}} = 0.031 \text{ ms}^{-1}$$

b) přesněji

$$v = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 10 \times 10^{-6} \text{ K}}{\pi \times 0.087 \text{ kg mol}^{-1}}} = 0.050 \text{ ms}^{-1}$$

Konstantní teplota v MD

simulant-N100 -Pblock=1, stride=5 7/40
pch02

$$T_{\text{kin}} = \frac{E_{\text{kin}}}{\frac{1}{2} k_B f}$$

ale lepší by bylo mít **konstantní teplotu**

konstantní NVT = „kanonický soubor“

konfigurace (stavy) mají pravděpodobnost úměrnou $e^{-\text{energie}/k_B T}$

Přibližné metody:

- přeškálování rychlostí: $\dot{r}_{i, \text{new}} = \dot{r}_i (T/T_{\text{kin}})^{1/2}$

- Berendsen (friction): $\dot{r}_{i, \text{new}} = \dot{r}_i (T/T_{\text{kin}})^q$, $q < 1/2$

Přesný kanonický soubor = „systém ve styku s termostatem“

- Maxwell-Boltzmann/Andersen**: **systematicky/náhodně** vybereme novou rychlost podle Maxwellova-Boltzmannova rozdělení

- Langevin** (Brownovská dynamika): aplikujeme malé náhodné síly a zároveň chladiče („tření“)

- Nosé-Hoover přidáme další stupeň volnosti („píst entropie“)

- Canonical Sampling through Velocity Rescaling (přeškálování se stochastickým q) [Bussi]

Konstantní tlak

... podobně, ale trochu víc matematiky ...

Vyzkoušejte si MD sami

8/40
pch02

Instalace SIMOLANTa (Windows):

- <http://old.vscht.cz/fch/software/simulant> nebo <https://github.com/kolafaj/SIMOLANT> nebo Google simulant

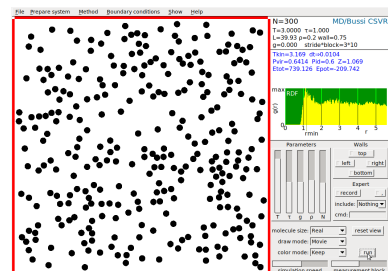
- Stáhněte **simulant-win32.zip**

- Vytvořte složku a rozbalte tam SIMOLANT

- Nespuštějte přímo z **simulant-win32.zip**
- nefungovala by nápověda
- nenašli byste uložené soubory

- Spustíte **simulant.exe**

- Také dostupný pro: linux, MacOS



Zachování energie

show/thermostats.sh 9/40
pch02

- Posuvník „measurement block“ doleva (1 zobrazený bod = 1 vypočtená hodnota).

- Default = jeden výpočet (energie) / 3 MD kroky (stride).

Toto lze změnit posuvníkem „simulation speed“.

- Pro větší rychlost zmenšíte počet částic posuvníkem „N“ na ~ 50.

- Menu: **Show** $\rightarrow$ **Integral of motion convergence profile**

Graf je vždy přeškálován do intervalu [min, max].

- Je-li třeba, graf vynulujete tlačítkem **reset view**

- Menu: **Method** $\rightarrow$ **Molecular dynamics (NVE)**

- napište „dt=0.005“ do pole cmd:
- napište „dt=0.01“ do pole cmd: a pozorujte rozdíly
- napište „dt=0.02“ do pole cmd: a pozorujte rozdíly

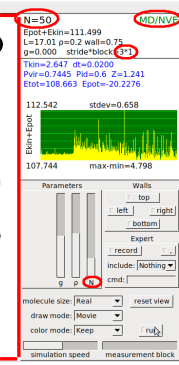
– pro příliš dlouhé dt může simulace zhavarovat a přeskočit na MD

- Zkuste pro jiné podmínky (T, p, N) ($\rho = \text{rho}$ = číselná hustota):

- vraťte automatické nastavování pomocí „dt=0“

- přepněte metodu na (třeba) Monte Carlo NVT (Metropolis)

- přepněte zpět na **Molecular dynamics (NVE)**



Vyzkoušejte si termostaty sami

show/thermostats.sh 10/40
pch02

- Vypněte simulaci stiskem **run**

- Menu: **Show** $\rightarrow$ **Temperature convergence profile**

případně **Energy/enthalpy convergence profile**

- Menu: **Method** $\rightarrow$ **Molecular dynamics NVT (Berendsen)**

- Zapněte simulaci: **run**

- pozorujte graf teploty

- co se stane, když změníte teplotu (posuvník T)?

- co se stane, když změníte časovou konstantu termostatu (posuvník τ)?

Neměňte parametry příliš rychle!

- Opakujte pro další termostaty.

- Opakujte pro různé vzorky, např. kapalina:

- posuvník „T“: $T \approx 0.6$

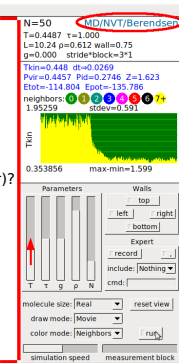
- posuvník „p“: $p \approx 0.6$

- Zkuste termostaty pro jen několik molekul, pro zobrazení doporučeno:

- co nejnížší hustota (posuvník ρ)

- draw mode: **Traces**

- molecule size: **Small** nebo **Dot**



Monte Carlo integrace (naivní Monte Carlo)

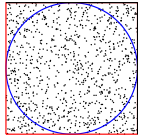
xpi 11/40
pch02

Příklad: Výpočet čísla π

```

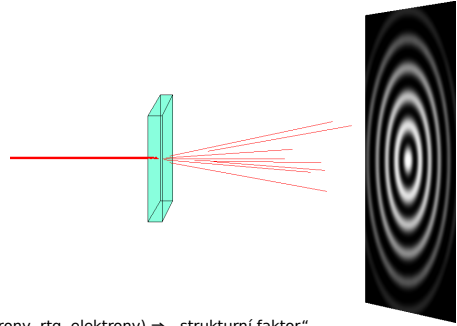
INTEGER n celkový počet bodů
INTEGER i
INTEGER nu počet bodů v kruhu
REAL x,y souřadnice bodu ve čtverci
REAL rnd(-1,1) funkce vracející náhodné číslo v intervalu (-1,1)

nu := 0
FOR i := 1 TO n DO
  x := rnd(-1,1)
  y := rnd(-1,1)
  IF x*x+y*y < 1 THEN nu := nu + 1
PRINT "pi=", 4*nu/n plocha čtverce = 4
PRINT "chyba=", 4*sqrt((1-nu/n)*(nu/n)/(n-1))
    
```



Jak získám strukturu – experiment

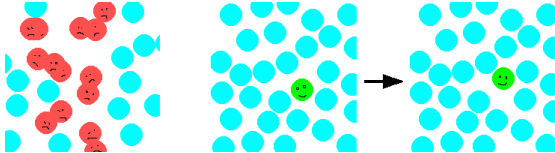
16/40
pch02



● Difrakce (neutrony, rtg, elektrony) $\Rightarrow$ „strukturní faktor“

Monte Carlo – Metropolisova metoda

simulant -N100 -Pth=2 12/40
pch02



naivní MC

importance sampling

● Zvolíme částici i , kterou se bude hýbat (nejlépe náhodně)

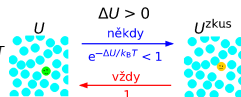
● $\vec{r}_i^{k_{\text{kus}}}$ = náhodná poloha vybrané částice (symetricky)

● $\Delta U = U(\vec{r}_i^{k_{\text{kus}}}) - U(\vec{r}_i)$

● je-li $\Delta U \leq 0$, pohyb přijmeme vždy

je-li $\Delta U > 0$, pohyb přijmeme s pravděpodobností $e^{-\Delta U/k_B T}$
odmítneme s pravděpodobností $1 - e^{-\Delta U/k_B T}$

● Opakujeme ...



Vyzkoušejte si MC sami

simulant 13/40
pch02

● Menu: **Method** $\rightarrow$ Monte Carlo NVT (Metropolis)

● Vypněte automatické nastavování délky kroku:

● **set MC move**

– objeví se posuvník d (délka kroku)

– okamžitá hodnota je vpravo nahoře

znásobená půlkou velikosti boxu

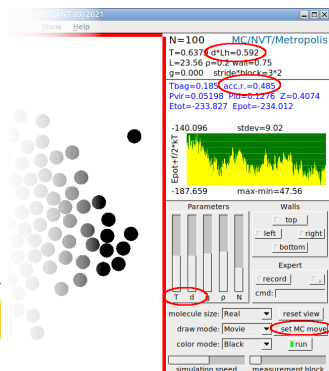
● Hrajte si s teplotou (T): plyn, kapalina, krystal

● Hrajte si s délkou kroku (d) a sledujte údaj **acc.r.**

(zlomek přijatých konfigurací, **acceptance ratio**):

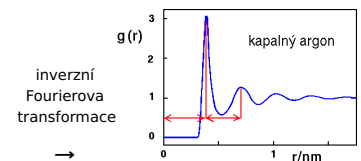
$$\text{acc.r.} = \frac{\text{počet přijatých konfigurací}}{\text{počet všech generovaných konfigurací}}$$

Rule of thumb: optimální zlomek přijatých konfigurací bývá okolo 0.3



Korelační funkce ze strukturního faktoru

18/40
pch02



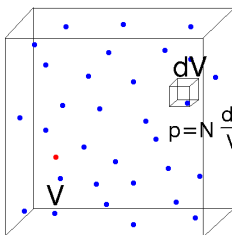
inverzní
Fourierova
transformace

Teorie, kterou teprve uslyšíte: Fourierova transformace

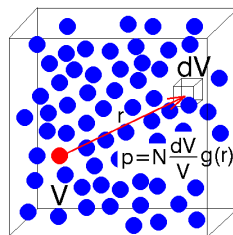
V podstatě to dělá vaše ucho, když rozeznává tóny

Struktura tekutin – korelační funkce

14/40
pch02



náhodně rozmístěné molekuly
(ideální plyn)



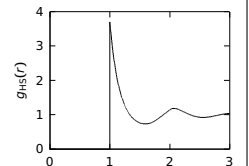
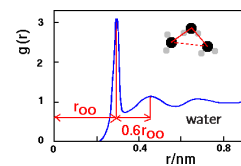
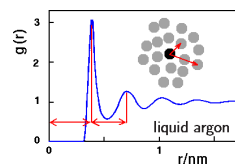
kapalina

$g(r)$ = párová korelační funkce = radiální distribuční funkce

= hustota pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti r od jiné částice normovaná tak, že pro náhodně rozmístěné molekuly vyjde 1

Argon, tuhé koule, voda

simulant -PN=209, bc=2, th=11, block=100 19/40
pch02



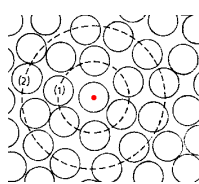
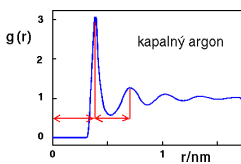
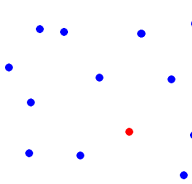
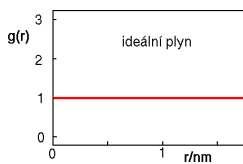
● Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách

● Struktura vody je dána tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb

● Ve vzdálenosti několika molekulových průměrů jsou již molekuly nekorelované – pohybují se nezávisle

Struktura tekutin – korelační funkce

15/40
pch02



Running coordination number

20/40
pch02

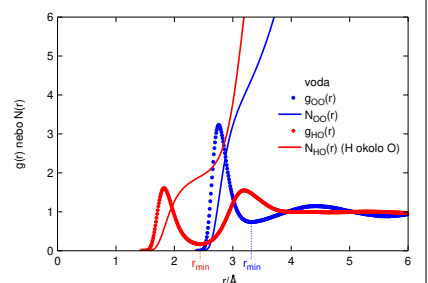
Těž nazýváno “cumulative radial distribution function”

$$N(r) = 4\pi\rho \int_0^r g(r')r'^2 dr'$$

kde $\rho = N/V$ = číselná hustota

● r_{min} = první minimum na RDF

● $N(r_{\text{min}})$ = “koordinační číslo” = průměrný počet molekul v první slupce



Výpočet RDF v simulacích

21/40
pch02

Histogram počtu párů částic, N_i , že

$$r \in [r_i - \Delta r/2, r_i + \Delta r/2] \text{ případně } [r_i, r_i + \Delta r)$$

Objem slupky

$$\Delta V_i = \frac{4\pi}{3} \left[\left(r_i + \frac{\Delta r}{2} \right)^3 - \left(r_i - \frac{\Delta r}{2} \right)^3 \right]$$

Průměrný počet molekul okolo vybrané částice pro rovnoměrné rozmístění ($\rho = N/V$)

$$\frac{1}{2} \rho \Delta V_i$$

Součet přes všechny částice (1/2 abychom počítali každý pár jen jednou)

$$N_i^{\text{id.plyn}} = \frac{N}{2} \rho \Delta V_i$$

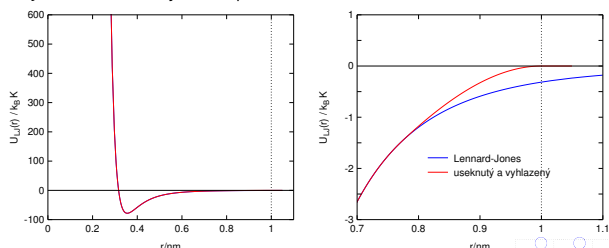
Radiální distribuční funkce

$$g(r_i) = \frac{\langle N_i \rangle}{N_i^{\text{id.plyn}}} = \frac{2 \langle N_i \rangle}{N \rho \Delta V_i} = \frac{\langle N_i \rangle}{\frac{\Delta V_i N^2}{2}}$$

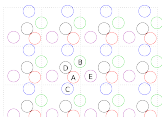
Výpočet potenciálu – co s nekonečny?

simul/plotspcelj.sh 22/40
pch02

● Lennard-Jones: useknout, vyhladit, spočítat korekce



● Coulomb: spočítat interakce přes **všechny** periodické obrazy!
matematický trik – Ewaldova sumace



Metodika simulace

sleep 3; simul/spce.sh 26/40
pch02

● Start simulace (počáteční konfigurace):

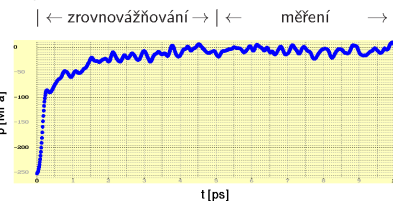
- experimentální struktura (biomolekuly)
- krystal → kapalina, plyn → kapalina; Packmol
- náhodná konfigurace (překryvy molekul = problém v MD)
problém u „špatně definovaných“ modelů (TIP4P aj.)
- mřížkové modely: krystal/chaos
- MD: rychlosti = Maxwell-Boltzmann (stačí přibližně)

● Zrovnovážňování:

sledovat časový (konvergenční) profil

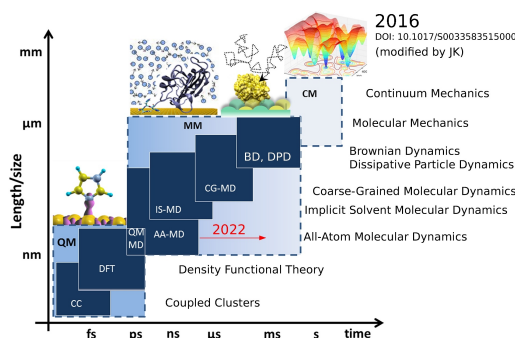
● Měření veličin

vč. odhadu statistických chyb (nejistot)



Ještě jednou škály...

27/40
pch02



Ozboyaci et al., DOI: 10.1017/S0033583515000256

Molekulový počítačový experiment

23/40
pch02

též „pseudoexperiment“

REÁLNÝ EXPERIMENT	POČÍTAČOVÝ EXPERIMENT
Vedení laboratorního deníku	Vedení laboratorního deníku
Zvol metodu (přístroj, protokol)	Zvol metody (MD, MC, ...)
Stavba aparatury (z částí)	Stáhní/kup/napiš počítačový program, slož bloky kódu
Nakup chemikálie, syntetizuj, co není ke koupi	Stáhní silové pole, nařídí parametry, které nejsou dostupné
Příprava experiment	Příprava počáteční konfiguraci ap.
Proved' experiment, pozorně sleduj, co se děje	Spust' program, sleduj časovou závislost veličin vč. kontrolních
Analyzuj a počítej	Stanov střední hodnoty (s odhady chyb)
Uklid' laboratoř	Zapiš zálohy, vymaž nepotřebné soubory

Odhad náhodných chyb

cd simul; autoregr.sh 200+2000 28/40
pch02

Nekorelovaná data: standardní chyba ($X \in (\bar{X} - \sigma_X, \bar{X} + \sigma_X)$) na 68 %)

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \Delta X_i^2}{m(m-1)}}, \text{ kde } \Delta X_i = X_i - \bar{X}, \bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m X_i$$

Problém: korelace (viz ukázka)

● **Řešení:** bloková metoda:

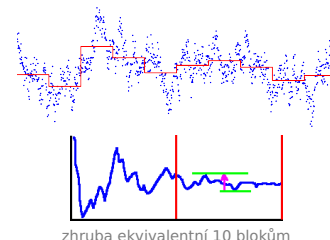
$$\bar{X}_j = \frac{1}{B} \sum_{i=1}^B X_{i+(j-1)B}$$

bloky považujeme za nezávislé

● **Řešení:** „průběžný průměr“ (running average):

$$\bar{X}_j = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j X_i$$

$$\sigma_X \approx 0.6 \left[\max_{i=m/2}^m (\bar{X}_i) - \min_{i=m/2}^m (\bar{X}_i) \right]$$



zhruba ekvivalentní 10 blokům

MD nebo MC?

24/40
pch02

MC a MD se často dají použít na podobné systémy

MD

- realistické modely, složité molekuly (vazby, úhly...)
- kondenzovaná fáze obecně (tekutiny, roztoky; biochemie)
- kinetické veličiny (difuzivita, viskozita...)
- snazší paralelizace, existuje mnoho balíčků

MC

- jednoduché kvalitativní modely (mřížkové, tuhé koule apod.)
- zředěné systémy
- kritické jevy
- fázové rovnováhy
- překonávání bariér, výměna molekul aj. triky jsou v MC snazší
- horší paralelizace, existuje málo balíčků

Je to správně?

25/40
pch02

Systematické chyby:

- nepřesný molekulární model (silové pole)
- zanedbání kvantových jevů, nepárových sil (např. polarizovatelnosti)
- malý vzorek (*finite-size effects*)
- nedostatečná časová škála (dlouhé korelace, „hrdlo láhve“)
- nevhodná metodologie: chyby integrace (příliš dlouhý krok), nedostatečně zrovnováženo, nepřesné Coulombovy síly ...

Náhodné (statistické) chyby* jsou principiální pro stochastické metody

- časově korelované
- lze zmenšit delším výpočtem

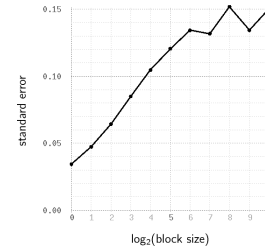
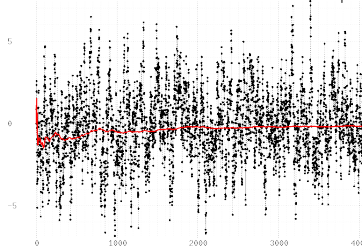
Nejistota* (v metrologii) zahrnuje kritické posouzení systematických i náhodných chyb*

* Názvosloví kolísá podle oboru (matematická statistika, fyzika, metrologie, chemie)

Odhad náhodných chyb – příklad a porovnání metod

simul/errplot2.sh 32+4096 0.9 29/40
pch02

metoda	odhad std. chyby
bez korelace	0.036
bloky + autokorelace	0.131
2. polovina průb. průměru: $0.6 \times (\max - \min)$	0.108
přesně	0.156



Zvyky a zlozvyky

30/40
pch02

Jak udávají nejistotu měřených hodnot různé obory:

- **Fyzika:** $Q = 123.4 \pm 0.5 \equiv 123.4(5) \equiv 123.4_5$
kde $0.5 = \sigma(Q)$ = odhadnutá směrodatná/standardní chyba/nejistota statistiky Q (např. $Q = \bar{X}$) počítané z výběru (*sample*),
také: standardní/směrodatná odchylka (rozumí se aritmetického průměru či jiné statistiky)
nepřesně jen: (odhadnutá) chyba/nejistota, standardní/směrodatná odchylka
V případě normálního rozdělení s pravděpodobností 68 % platí $\langle Q \rangle \in 123.4 \pm 0.5$

- **Biologie, ekonomie, inženýrství, politologie, farmakologie:** $Q = 123.4 \pm 1.0$
 $\pm 1.0 = \pm 2\sigma(Q)$ = interval spolehlivosti (*confidence interval*) na hladině (spolehlivosti) 95 %
nepřesně jen: ± 1.0 = interval spolehlivosti, 1.0 = chyba/nejistota, ...

V případě normálního rozdělení s pravděpodobností 95 % platí $\langle Q \rangle \in 123.4 \pm 1.0$

- **Chemie:** často ignorováno; pokud udáno, tak nikdo neví, jaká je hladina spolehlivosti

● „Fyzikální jistota“ začíná na $\pm 5\sigma(Q)$ (hladina spolehlivosti 0.999 999 43)

Vždy nutno udat typ chyby/nejistoty resp. hladinu spolehlivosti

α = hladina významnosti (*significance level*), často 5 %
 $1 - \alpha$ = hladina spolehlivosti (*confidence level*), často 95 %

Analýza chyby

start ../maple/simul06+15+chyby.mw 31/40 pch02

Součet nezávislých měření:

dvojmoči standardních odchylek jsou aditivní

Příklad.

Počítáme $I = \int_0^1 f(x)dx$ přibližně Simpsonovým vzorcem,

$$I = \int_0^1 f(x)dx \approx \frac{1}{6}[f(0) + 4f(0.5) + f(1)]$$

Pro $f(x)$ máme následující data se standardními chybami:

x	0	0.5	1
f(x)	1.34(5)	1.57(3)	1.77(6)

Vypočtete I včetně odhadu chyby.

$$I = \frac{1}{6}[1.34 + 4 \times 1.57 + 1.77] = 1.565$$
$$\sigma(I)^2 = (0.05/6)^2 + (0.03 \times 4/6)^2 + (0.06/6)^2 = 0.000569 \Rightarrow \sigma(I) = 0.024$$
$$I = 1.565(24)$$

Analýza chyb

32/40 pch02

Příklad.

Ze simulace dlouhé 100 ns jsme dostali tlak se standardní chybou $p_1 = 1.244(23)$ MPa. Jak bude přesný výsledek, budeme-li simulovat ještě dalších 100 ns?

Tlak je střední hodnotou, máme tedy z jednoho měření $\sigma_1 = 0.023$ MPa. Z druhého očekáváme to samé, $\sigma_2 = 0.023$ MPa. Výsledný tlak je aritmetickým průměrem,

$$p = \frac{p_1}{2} + \frac{p_2}{2}$$

tedy

$$\sigma_p = \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{2}\right)^2} = \frac{\sigma_1}{\sqrt{2}} = \frac{0.023}{\sqrt{2}} = 0.0163 \approx 0.017$$

Stochastická chyba n -krát delší simulace/MC integrace je $\sqrt{n}$ -krát menší

Varování:

Řízení (pseudo)experimentu tak, že pokračuji, dokud odhadnuté σ neklesne pod zadanou mez, je nevhodné, jsou-li odhady σ nepřesné – výsledky mohou být vychýleny (*biased*).

Správná praxe: stanovit (kratší simulací) odhad potřebné délky simulace předem, mezivýsledky zahodit, a pak teprve simulovat naostro.

Analýza chyby

33/40 pch02

Příklad.

Vypočtete 3.46(7)/0.934(13).

Součin/podíl nezávislých měření (linearizovaný vztah pro malé relativní chyby):

dvojmoči relativních standardních odchylek jsou aditivní

podíl: $q = 3.46/0.934 = 3.7045$

rel. chyba čitatele: $r_1 = 0.07/3.46 = 0.0202$

rel. chyba jmenovatele: $r_2 = 0.013/0.934 = 0.0139$

rel. chyba podílu: $r = \sqrt{r_1^2 + r_2^2} = 0.0246$

abs. chyba podílu $q \cdot r = 0.091$

$3.46(7)/0.934(13) = 3.70(10)$ (raději zaokrouhlit nahoru)

Analýza chyby

34/40 pch02

Chyba funkce f proměnné x s chybou je (linearizovaný vztah pro malé chyby)

$$f(x \pm \sigma_x) = f(x) \pm f'(x)\sigma_x$$
$$\ln(x \pm \sigma_x) = \ln x \pm \frac{\sigma_x}{x}, \quad \exp(x \pm \sigma_x) = \exp x \pm \sigma_x \exp x, \quad \frac{1}{x \pm \sigma_x} = \frac{1}{x} \pm \frac{\sigma_x}{|x|^2}$$

Příklad.

Vypočtete aktivitu H^+ z $pH = 2.125(5)$.

$a = 10^{-pH} = 0.007499$

Metoda 1:

$\sigma = 10^{-pH+0.005} - a = 10^{-2.12} - 10^{-2.125} = 0.000087$

Metoda 2:

$a = 10^{-x} = e^{-\ln 10 \cdot x}$
$$da/dx = -\ln 10 e^{-\ln 10 \cdot x} = -\ln 10 a$$
$$\sigma = \ln(10)a \times 0.005 = 0.000086$$
$$a = 0.00750(9)$$

Váhy

+ 35/40 pch02

Vážený průměr (váhy w_i nemusí být normalizované)

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i w_i}{\sum_i w_i}$$

Známe x_i (nezávislé) s chybami σ_i . Jaké máme volit váhy?

Odvodíme pro 2 veličiny:

$$\bar{x} = wx_1 + (1-w)x_2$$
$$\sigma^2(\bar{x}) = ((\bar{x} - x_1))^2 = ((w\Delta x_1 + (1-w)\Delta x_2)^2) = w^2\sigma_1^2 + (1-w)^2\sigma_2^2$$

Minimum nastane pro

$$w = \frac{1/\sigma_1^2}{1/\sigma_1^2 + 1/\sigma_2^2}, \quad 1-w = w_2 = \frac{1/\sigma_2^2}{1/\sigma_1^2 + 1/\sigma_2^2}$$

Tedy nenormalizované váhy (a platí obecně, odvodí se pomocí Lagrangeových multiplikátorů):

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

Ale problém může být, pokud neznáme σ_i přesně.

Úlohy: co musí obsahovat protokol

36/40 pch02

Zadání (alespoň stručně) a/nebo motivace

Úvod do problematiky. Neopakovat známou teorii – zmínit pouze specifické postupy

Vlastní práce. Postup výpočtů, přehled výsledků, diskuse

Závěr

Poděkování, je-li potřeba

Zdroje je vhodné číslovat a pak odkazovat buď horním indexem¹ nebo v závorkách [2]. Webové zdroje musí obsahovat datum, kdy byly staženy. Šikovné jsou živé (klikací) odkazy. Příklad:

[1] Ochterski, J. W. *Thermochemistry in Gaussian*.
http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm (accessed Jan 1, 2016).

[2] McMurry, J.: *Organická chemie*, Vutium, Brno, 2007.

[3] Berendsen, H. J. C.; Grigera J. R., Straatsma, T. P. *The missing term in effective pair potentials*. J. Phys. Chem. **1987**, 91, 6269–6271, doi: 10.1021/j100308a038.

Další zásady

Všechny veličiny definujeme

Číselné výsledky patřičně zaokrouhlíme a nezapomeneme na jednotky

Cizí obrázky je možno použít, je-li to povoleno, a je nutno je citovat

U čar a symbolů v grafech kombinujeme barvy a čárkování/tvary – ne každý dobře vidí barvy

Exportujeme do PDF/A

Jak zpracovat prezentaci

37/40 pch02

Dostatečně velký font, zvláště pro popis obrázků a grafů

Černé/velmi tmavé písmo na bílém/velmi světlém pozadí, kontrastní barvy, snadno rozlišitelné symboly na grafech. Tmavý motiv je hůře čitelný a vyžaduje větší font!

Vyhýbáme se pozadí snižujícímu čitelnost a přehnanému množství efektů

Slajdy číslováme

Stručnost vítězí $\Rightarrow$ heslovité seznamy, obrázky, animace, stručné tabulky

Graf/diagram/obrázek je lepší než text/tabulka

Odkazy umísťujeme přímo na slajd, kde jsou potřeba

Netřeba definovat všechny veličiny v rovnicích – zvládneme to ústně

Prezentaci nečteme, ale komentujeme

Lokální zvyky

Prezentaci nahrajte na disk S: (pyr.vscht.cz/scratch) do složky PCHEM/DATUM_KONFERENCE

Ukazujeme laserovým ukazovátkem a přepínáme slajdy prezenterem

Ale sleduje-li někdo naši přednášku distančně na sdílené ploše, ukazujeme myši (pokud nemáme HW a SW umožňující sdílet ukazovátko)

Vědecká sazba instant

38/40 pch02

Veličiny jsou kurzívou (italikou); u řecké abecedy volitelně: $\alpha, Z, x, \alpha, \Omega$

Názvy funkcí apod. jsou základním (stojatým) písmem: $\sin x$, $\exp(x)$; doporučuje se i dx , e^x

Čísla jsou zpravidla stojatě: $2\pi r$

Chemické prvky a jednotky měření jsou stojatě: CuCl_2 , 8 kg m^{-3}

To vše platí i pro indexy, např. molární tepelná kapacita za konstantního tlaku je $C_{p,m}$ nebo C_{pm} , kde p = tlak (kurzívou), m = zkratka za molární (stojatě)

Mezi číslem a jednotkou je mezera (může být menší): 2 m/s nebo 2 m/s

V češtině a slovenštině neslabičné předložky nepatří na konec řádku, nevhodné na konci řádku je i velké A, O, U (někdo nemá rád ani malé a, o, u), v angličtině A, a

Větu nezačínáme symbolem veličiny: ~~E je naše neoddělitelná veličina.~~

Poslední řádek odstavce nesmí vyjít na novou stránku (sirotek)

Název kapitoly/sekce nesmí být posledním řádkem na stránce

Datum a čas: 12.03.2022 nebo 12. 3. 2022, 8:15 nebo 08:15 nebo 8.15 (ale ne 08.15)

Za čárkou jako oddělovačem seznamu¹ je malá mezera, za desetinnou čárkou není: $f(3, 14)$ je hodnota funkce $f(x, y)$ pro $x = 3, y = 14$, $g(3,14)$ je hodnota funkce $g(x)$ pro $x = 3, 14$

Můžeme též použít středník, v argumentech funkce více proměnných to je však neobvyklé

Zádnou vдовu a sirotka nebudete utiskovat (Ex 22:21)

Rozdělovník, spojovník, pomlčka, minus

start word/pomicky.docx 39/40 pch02

-- rozlišujeme stejně jako i y ů

název	English	jak vypadá	příklady
spojovník	hyphen	-	Bude-li zeleno-modrý. <i>Re-collect pre-Christmas gifts. Sir John Edward Lennard-Jones KBE, FRS.</i>
rozdělovník	hyphen	-	Na konci řádky dělíme dlouhá slova pomocí rozdělovníku. Spojovník též umístíme na začátek další řádky, vyjde-li tam náhodou. <i>Hyphen is never repeated in English, providing nicely-looking left-hand side of a paragraph.</i>
pomlčka	en-dash	–	Hle – polednice! Maxwelllovo-Boltzmannovo rozdělení. Rozsah od-do, např. čas 11:00–12:40. Také tak zapisujeme – chceme-li – vsuvku. Protiklady, doplňky: rovnováha kapalina–pára.
minus	minus	—	$1 + 2 - 3 = 0$, $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
dlouhá pomlčka	em-dash	—	zastaralé—v češtině i angličtině

Příklady

start GellMannNishijima.url 40/40 pch02

Co je správně: Praha-Dejvice, Praha–Dejvice, Praha - Dejvice, Praha – Dejvice?

Co je správně: Praha 6-Dejvice, Praha 6–Dejvice, Praha 6 - Dejvice, Praha 6 – Dejvice?

How many people discovered the “Gell-Mann-Nishijima formula”?

Murray Gell-Mann

Kazuhiko Nishijima





credit: Wikipedia