

- 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:

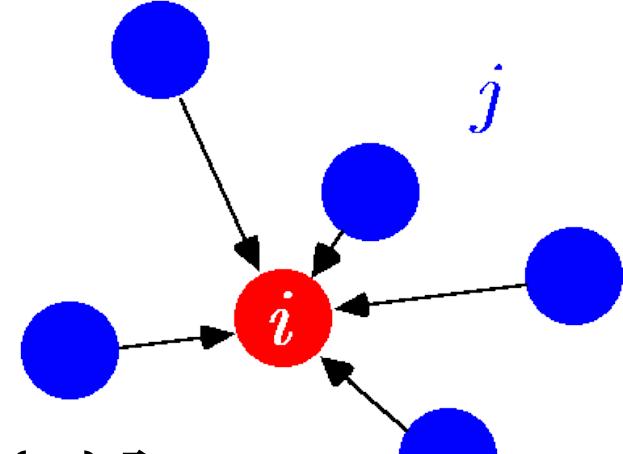
$$U = \sum_{i < j} u(r_{ij}) \quad \Rightarrow \quad \vec{f}_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \vec{f}_{ji} \equiv - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{du(r_{ji})}{dr_{ji}} \frac{\partial r_{ji}}{\partial \vec{r}_i} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{du(r_{ji})}{dr_{ji}} \frac{\vec{r}_{ji}}{r_{ji}}$$

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



Evropský sociální fond  
„Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti“

Inovace předmětu Počítačová chemie je podporována projektem CHEMnote (Inovace bakalářského studijního programu Chemie – moderní vzdělávání podpořené použitím notebooků – CZ.2.17/3.1.00/33248) v rámci Operačního programu PRAHA – ADAPTABILITY.



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

## Verletova metoda

Taylor  $\Rightarrow$

$$\begin{aligned} r(t+h) &= r(t) + \dot{r}(t)h + \ddot{r}(t)h^2/2 + \dots \\ r(t) &= r(t) \\ r(t-h) &= r(t) - \dot{r}(t)h + \ddot{r}(t)h^2/2 + \dots \end{aligned}$$

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

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:

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

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

## Metoda leap-frog

**rychllosť** = dráha (změna polohy) za jednotku času ( $h$ )

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

**zrychlení** = změna rychlosťi za jednotku času

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

⇒

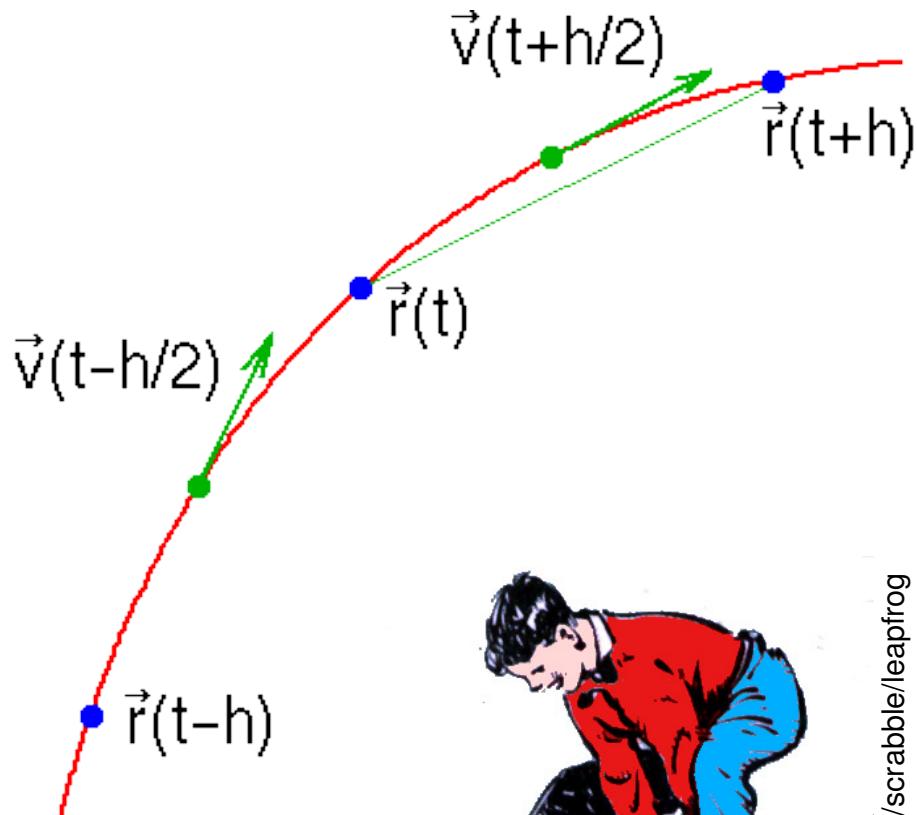
$$\begin{aligned}\vec{v}(t + h/2) &= \vec{v}(t - h/2) + \vec{a}(t)h \\ \vec{r}(t + h) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t + h/2)h\end{aligned}\quad \left. \begin{array}{l} \text{opakujeme} \\ \text{s } t := t + h \end{array} \right\}$$

Verlet a leap-frog jsou ekvivalentní

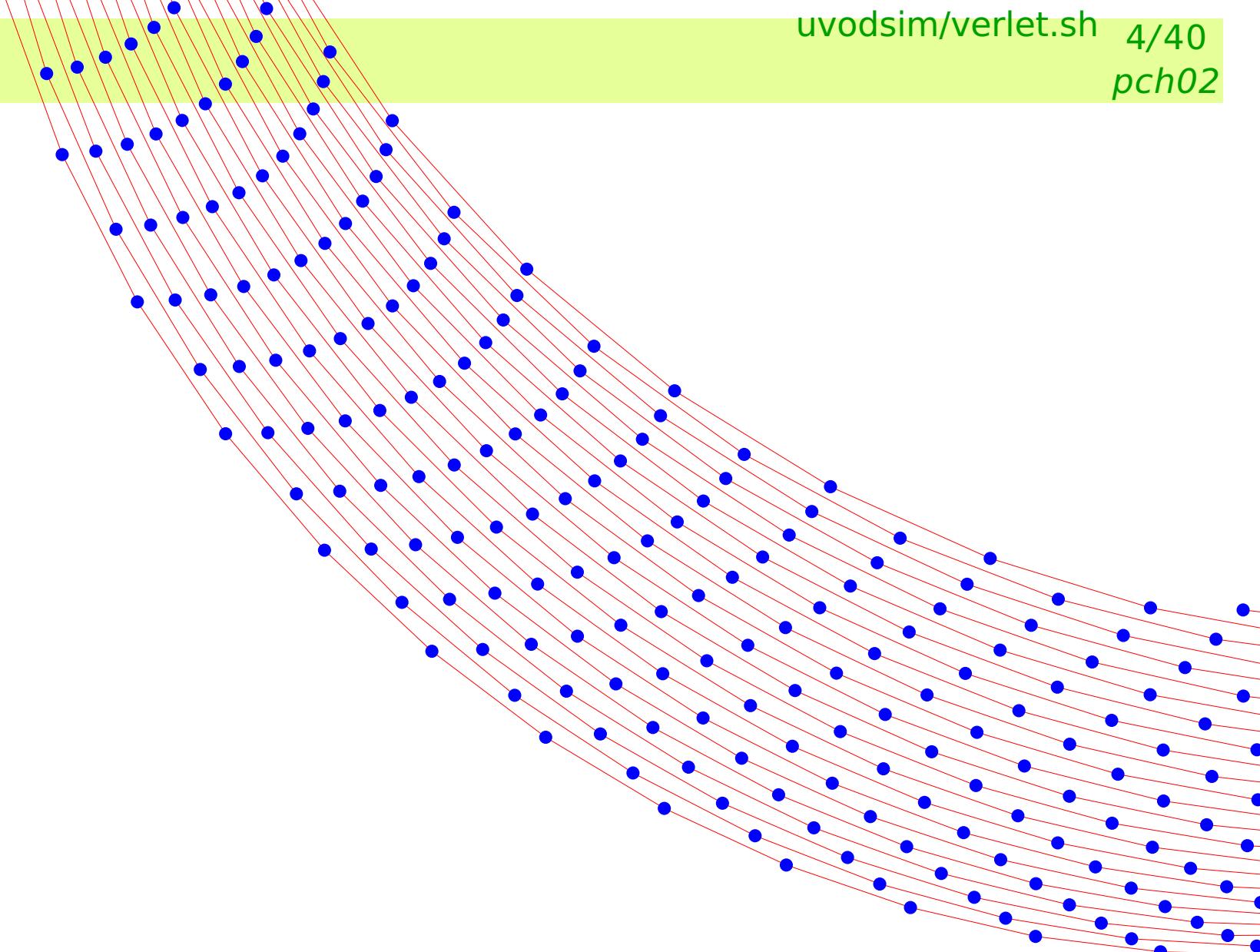
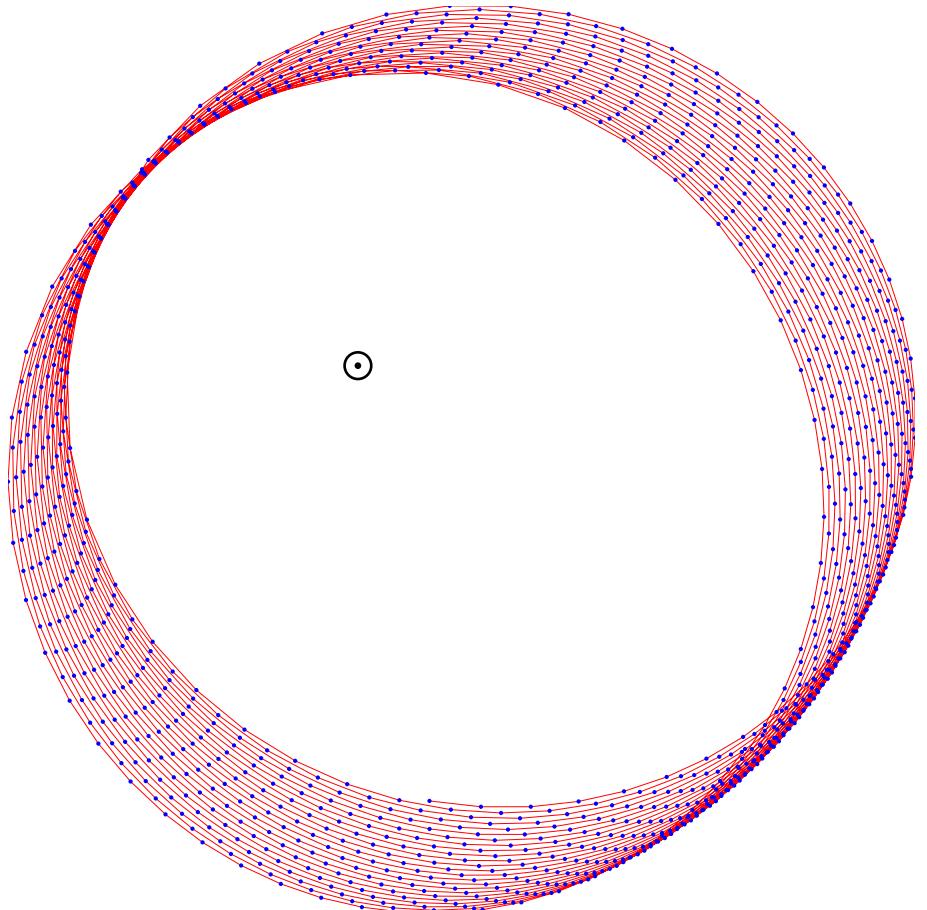
Důkaz: Druhou rovnici napíšeme pro časy  $t + h$  a  $t$ :

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

rozdíl rovnic po vydělení  $h$  porovnáme s první rovnicí.



## Příklad: dráha planety



## Zachování energie vs. teplota

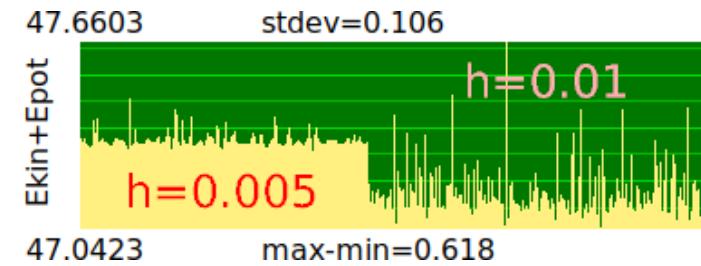
Pro konzervativní silové pole (nemění se s časem) se zachovává celková energie,

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

konstantní  $NVE$  = „mikrokanonický soubor“

všechny konfigurace (stavy) mají stejnou pravděpodobnost

Přesnost zachování energie závisí na délce časového kroku



Ale kde je **teplota**?

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

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

$$C_V m(\text{Ar}) = \frac{3}{2} R$$

$$C_V m(\text{N}_2) = \frac{5}{2} R$$

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  $T_{\text{kin}}$  spočteme střední hodnotu,  $T \approx \langle T_{\text{kin}} \rangle$

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

- a) celkovou vnitřní (kinetickou) energii obláčku v eV,
- b) střední rychlosť atomů.

a)

$$\begin{aligned} E_{\text{kin}} &= \frac{3N}{2}k_B T = \frac{30\,000\,000}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 10 \times 10^{-6} \text{ K} \\ &= 2.07 \times 10^{-21} \text{ J} = \underline{0.013 \text{ eV}} \end{aligned}$$

b) řádově

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}k_B T$$

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

b) přesněji

$$v = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 10 \times 10^{-6} \text{ K}}{\pi \times 0.087 \text{ kg mol}^{-1}}} = \underline{0.050 \text{ m s}^{-1}}$$

# Konstantní teplota v MD

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

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

## Přesný kanonický soubor

- **Maxwell–Boltzmann/Andersen:** systematicky/náhodně vybereme novou rychlosť podľa Maxwellova–Boltzmannova rozdelení
- Langevin (Brownovská dynamika): aplikujeme malé náhodné síly a zároveň chladíme („tření“)
- Nosé–Hoover přidáme další stupeň volnosti („píst entropie“)
- Canonical Sampling through Velocity Rescaling (přeškálování se stochastickým  $q$ ) [Bussi]

časová konstanta  $\tau$  (relaxační čas, korelační čas) termostatu je doba, za kterou dojde k relaxaci teploty mezi termostatem a systémem na  $1/e$  rozdílu

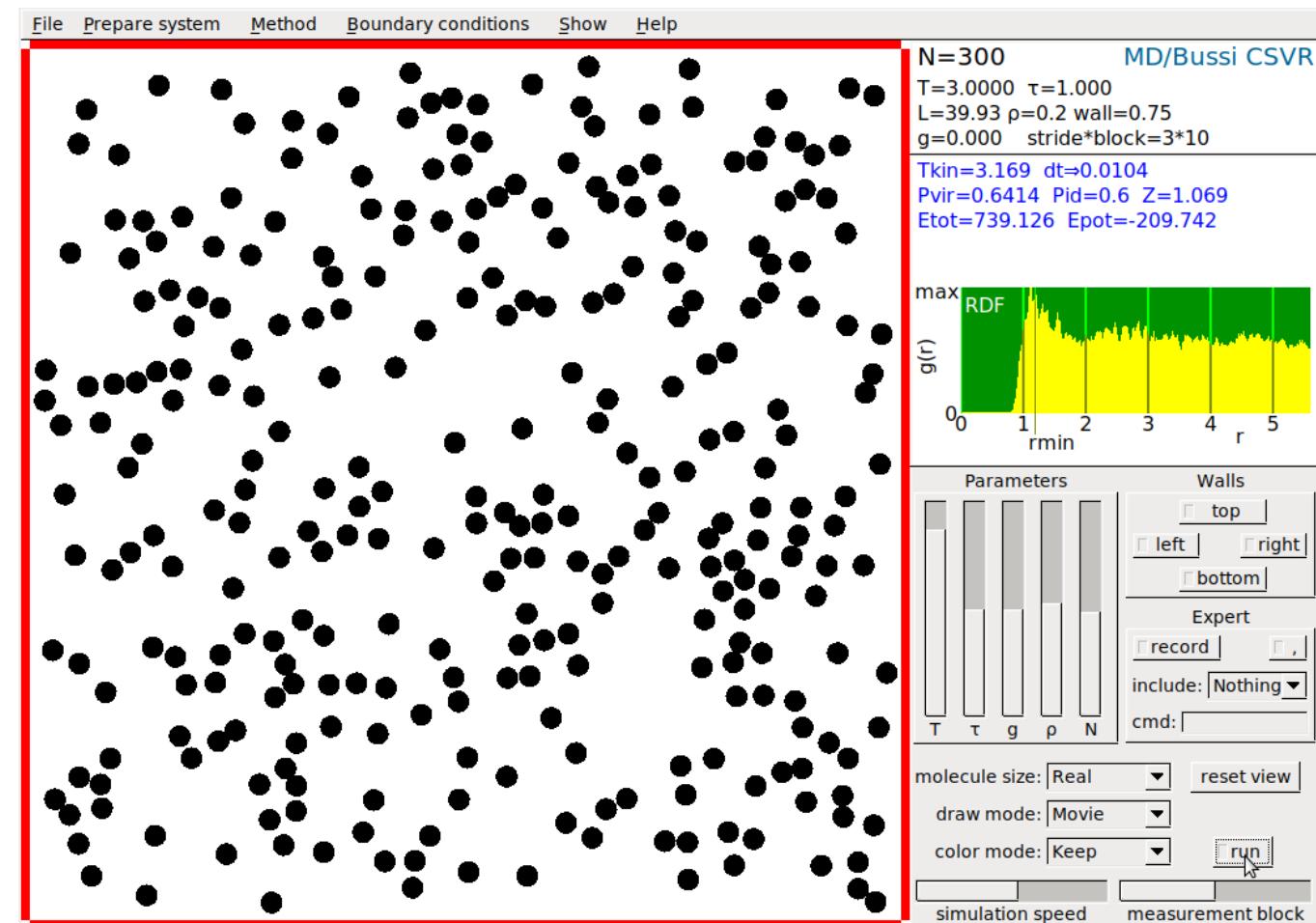
# Konstantní tlak

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

# Vyzkoušejte si MD sami

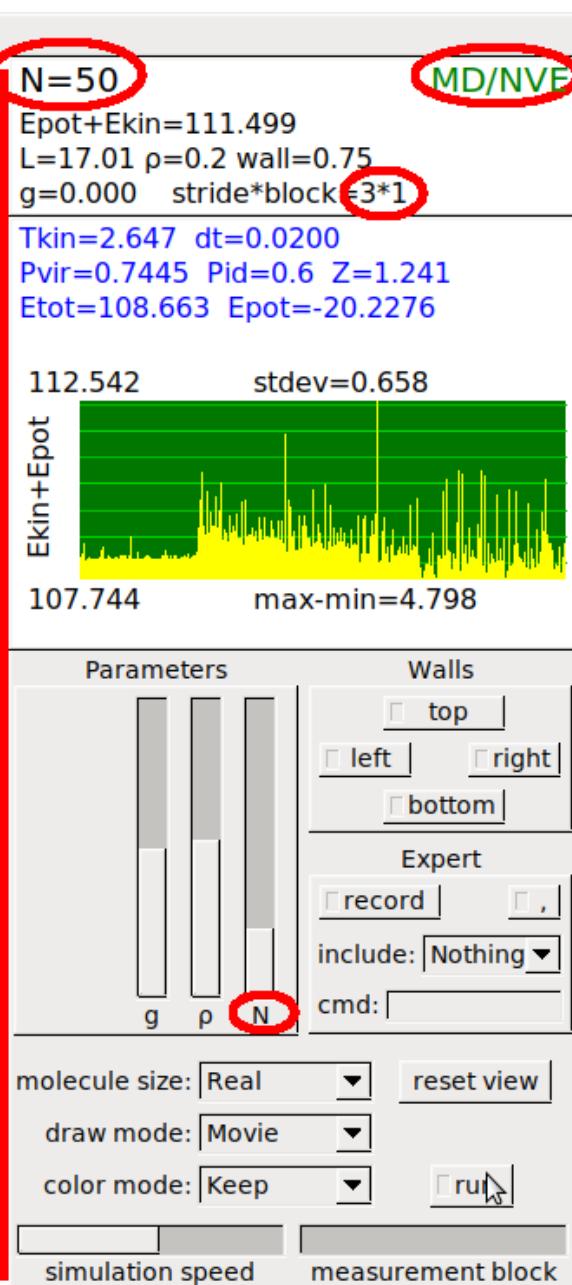
Instalace SIMOLANTa (Windows):

- <http://old.vscht.cz/fch/software/simolant>  
nebo <https://github.com/kolafaj/SIMOLANT>  
nebo [Google](#) simolant
- Stáhněte [simolant-win32.zip](#)
- Vytvořte složku a rozbalte tam SIMOLANT  
**Nespouštějte přímo z simolant-win32.zip**  
– nefungovala by návod  
– nenašli byste uložené soubory
- Spusťte [simolant.exe](#)
- Také dostupný pro: linux, MacOS



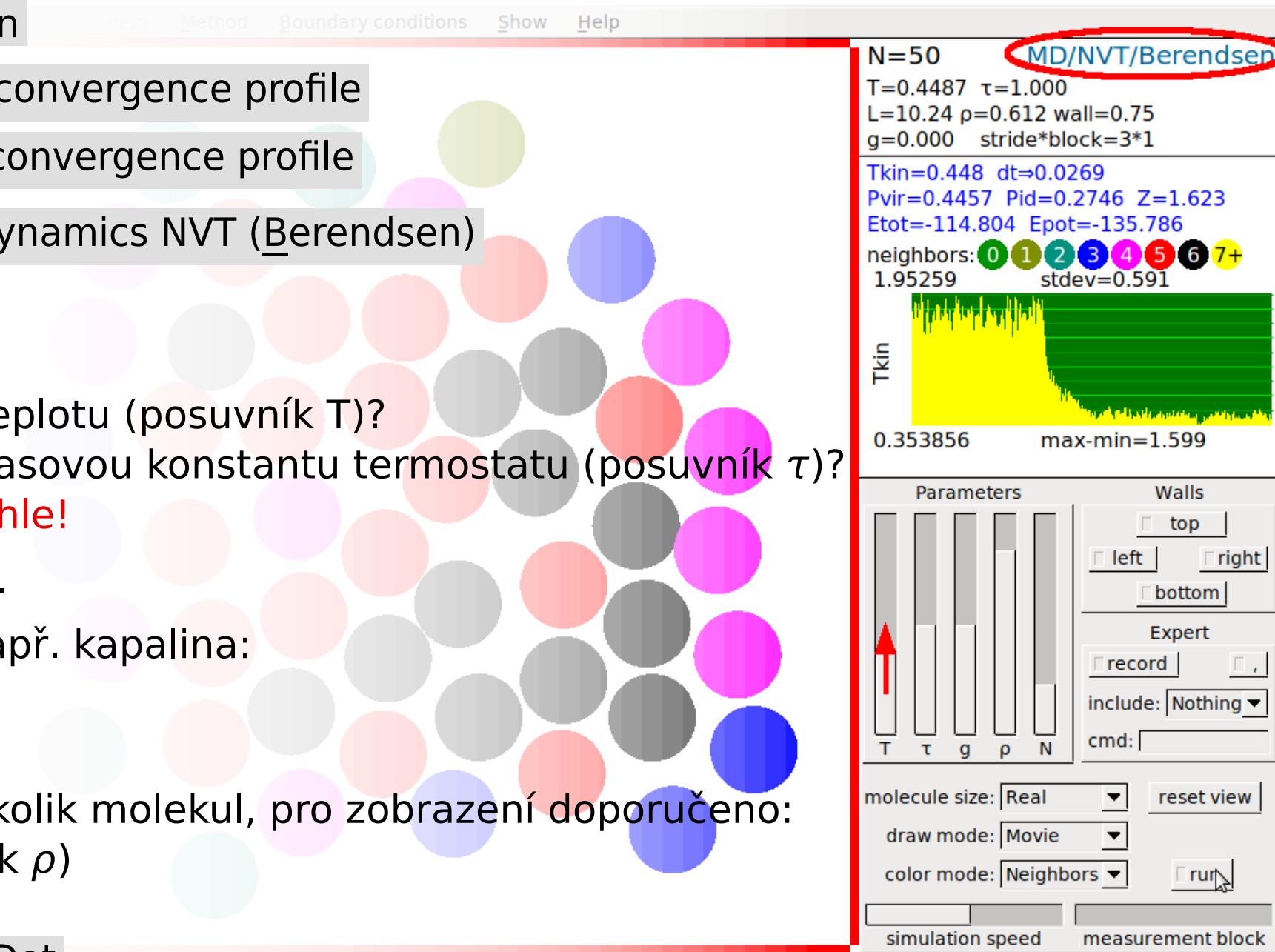
# Zachování energie

- 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 rychlosť zmenšete počet častic posuvníkem "N" na ~ 50.
- Menu: Show → Integral of motion convergence profile  
Graf je vždy přeškálován do intervalu [min, max].
- Je-li třeba, graf vynulujete tlačítkem reset view
- Menu: Method → 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 MC
- Zkuste pro jiné podmínky ( $T, \rho, N$ ) ( $\rho$  = rho = číselná hustota):
  - vrat'te automatické nastavování pomocí "dt=0"
  - přepněte metodu na (třeba) Monte Carlo NVT (Metropolis)
  - přepněte zpět na Molecular dynamics (NVE)



# Vyzkoušejte si termostaty sami

- Vypněte simulaci stiskem **run**
- Menu: Show → Temperature convergence profile  
případně Energy/enthalpy convergence profile
- Menu: Method → 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  $\tau$ )?  
**Neměňte parametry příliš rychle!**
- Opakujte pro další termostaty.
- Opakujte pro různé vzorky, např. kapalina:
  - posuvník “ $T$ ”:  $T \approx 0.6$
  - posuvník “ $\rho$ ”:  $\rho \approx 0.6$
- Zkuste termostaty pro jen několik molekul, pro zobrazení doporučeno:
  - co nejnižší hustota (posuvník  $\rho$ )
  - draw mode: **Traces**
  - molecule size: **Small** nebo **Dot**



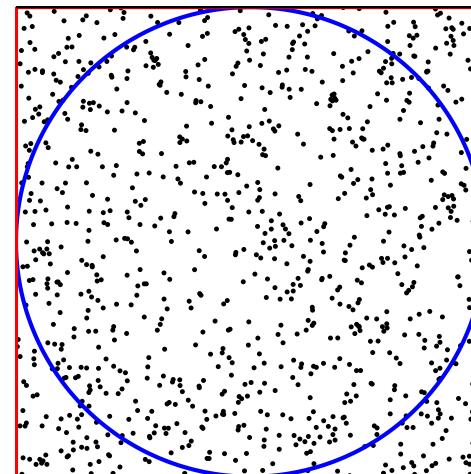
# Monte Carlo integrace (naivní Monte Carlo)

**Příklad:** Výpočet čísla  $\pi$

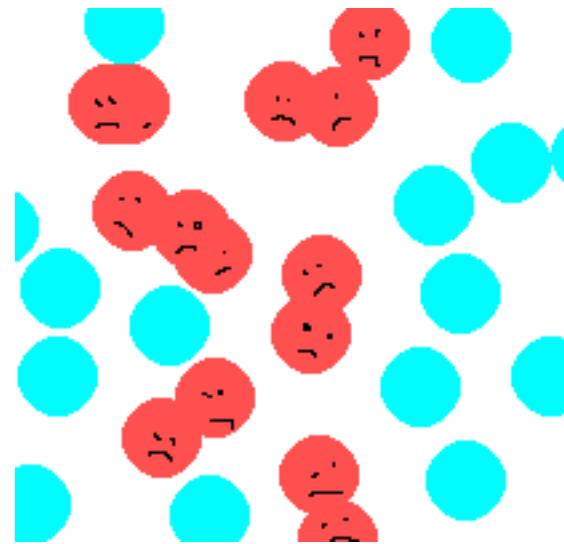
```
INTEGER n celkový počet bodů
INTEGER i
INTEGER nu počet bodů v kruhu
REAL x,y souřadnice bodu ve čtverci
REAL rnd(-1,1) funkce vracející náhodné číslo v intervalu (-1, 1)

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

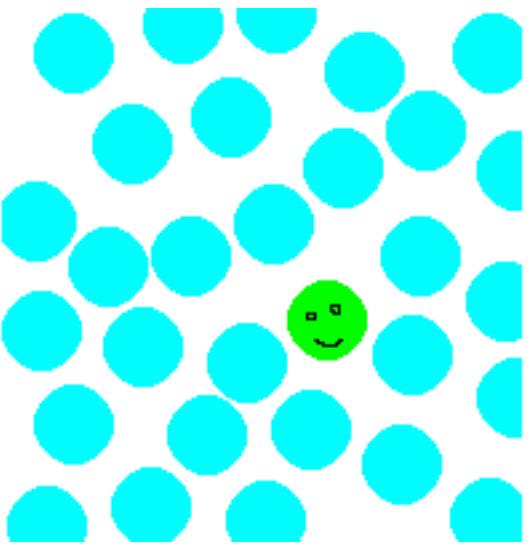
PRINT "pi=", 4*nu/n plocha čtverce = 4
PRINT "chyba=", 4*sqrt((1-nu/n)*(nu/n)/(n-1))
```



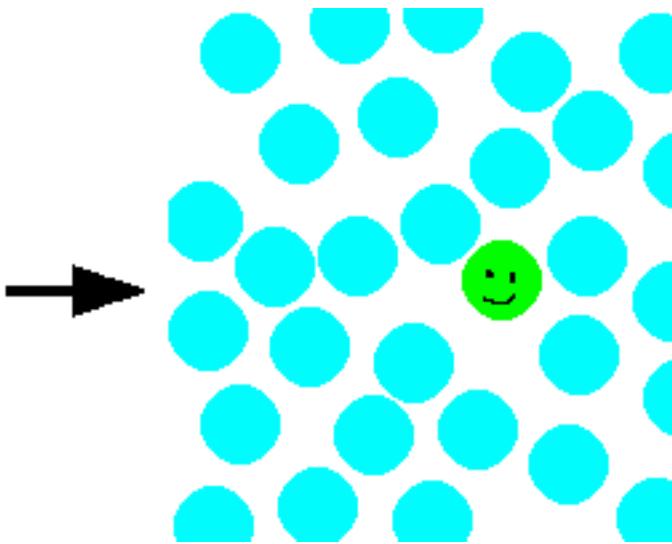
## Monte Carlo – Metropolisova metoda



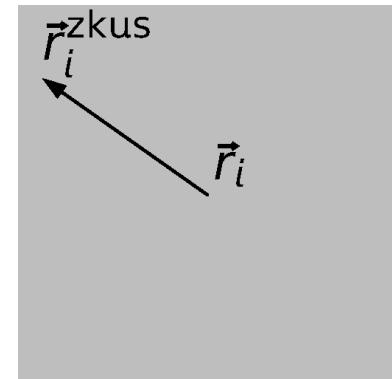
naivní MC



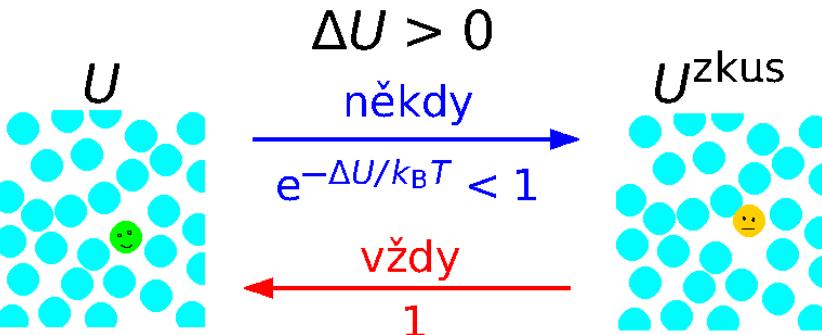
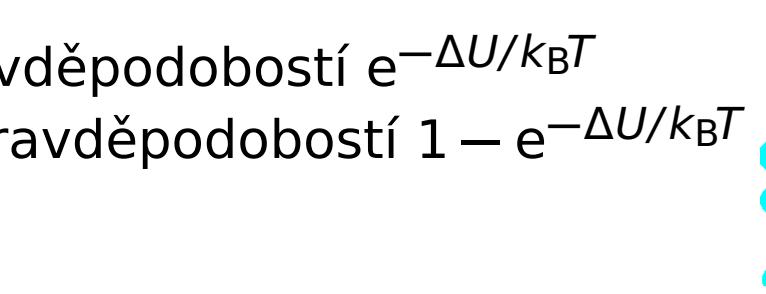
importance sampling



ukázat:  
MC ±d,T  
MD Bussi  
MD stoch.



- Zvolíme částici  $i$ , kterou se bude hýbat (nejlépe náhodně)
- $\vec{r}_i^{\text{zhus}} =$  náhodná poloha vybrané částice (symetricky)
- $\Delta U = U(\vec{r}_i^{\text{zhus}}) - U(\vec{r}_i)$
- je-li  $\Delta U \leq 0$ , pohyb přijmeme vždy
- je-li  $\Delta U > 0$ , pohyb přijmeme s pravděpodobostí  $e^{-\Delta U/k_B T}$   
odmítнемe s pravděpodobostí  $1 - e^{-\Delta U/k_B T}$
- Opakujeme ...

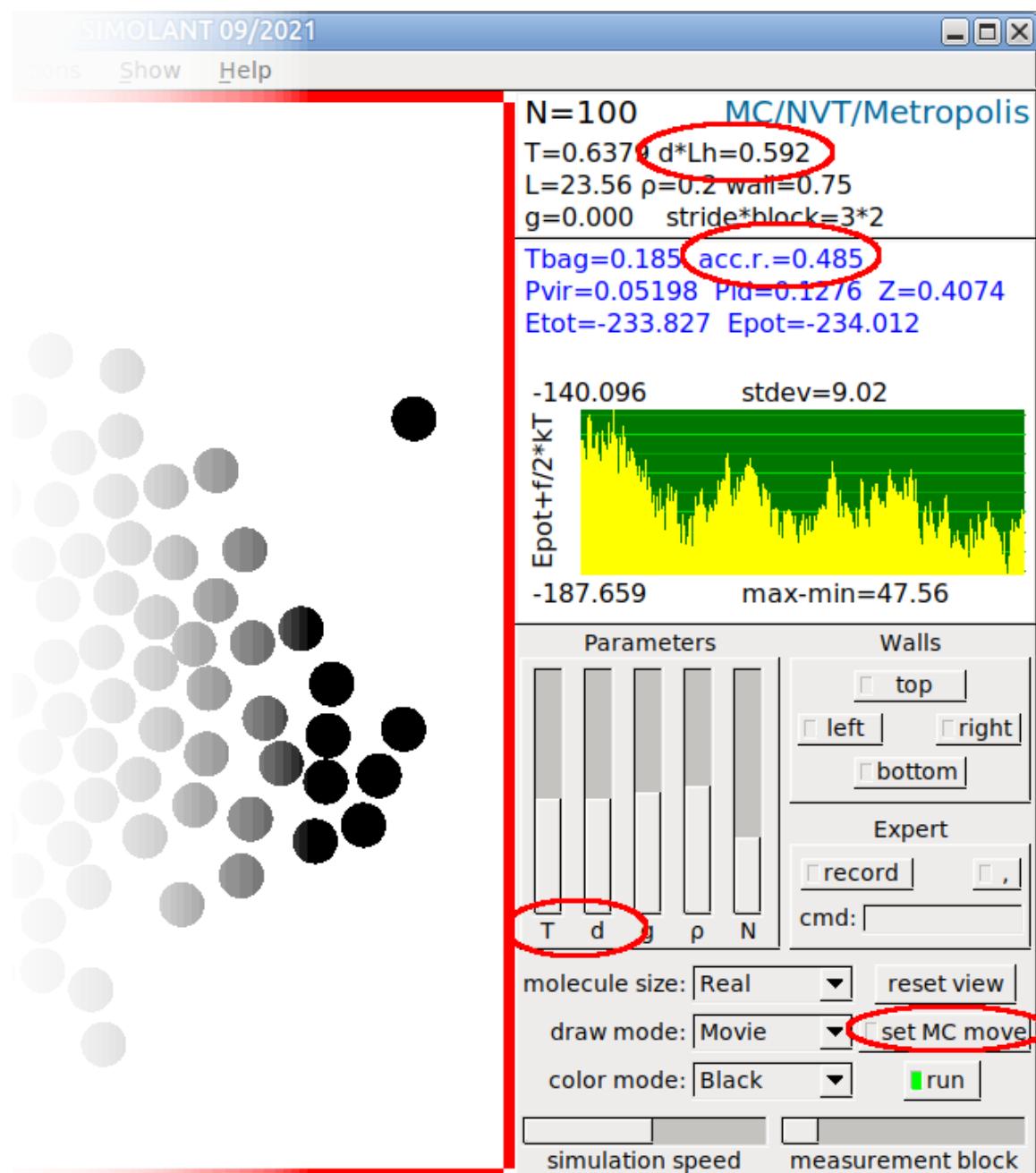
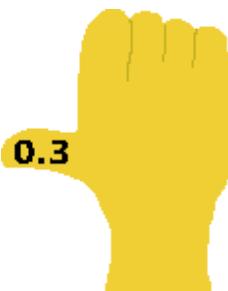


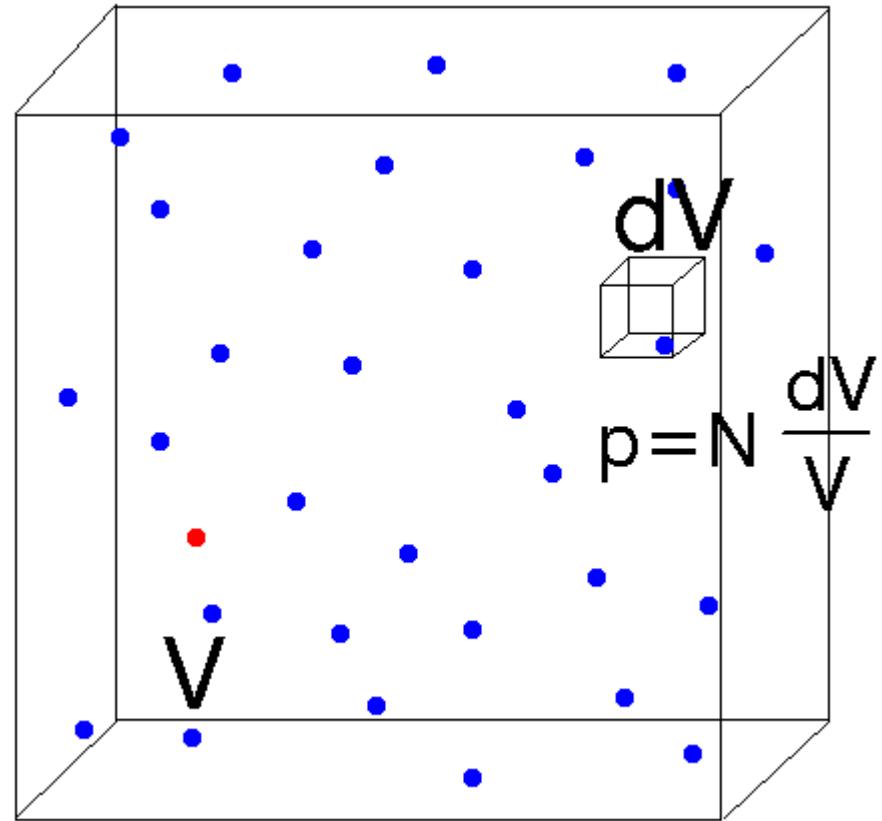
$\Delta U > 0$   
někdy  
 $e^{-\Delta U/k_B T} < 1$   
vždy  
1

# Vyzkoušejte si MC sami

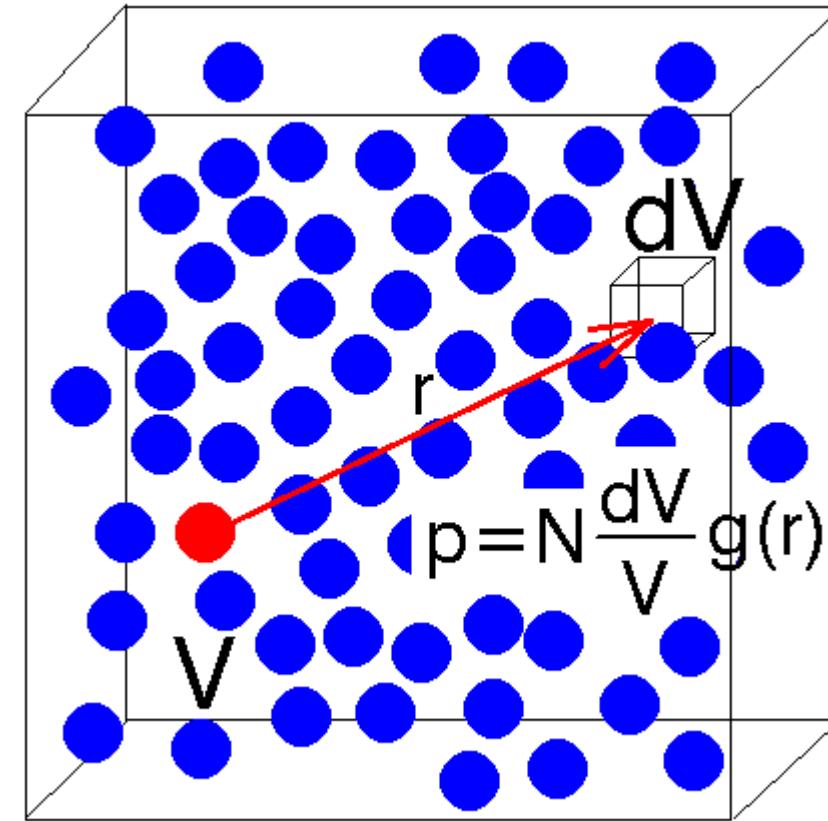
- Menu: Method → Monte Carlo NVT (Metropolis)
- Vypněte automatické nastavování délky kroku:  
 set MC move
  - objeví se posuvník d (délka kroku)
  - okamžitá hodnota je vpravo nahoře znásobená půlkou velikosti boxu
- Hrajte si s teplotou (T): plyn, kapalina, krystal
- Hrajte si s délkou kroku (d) a 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





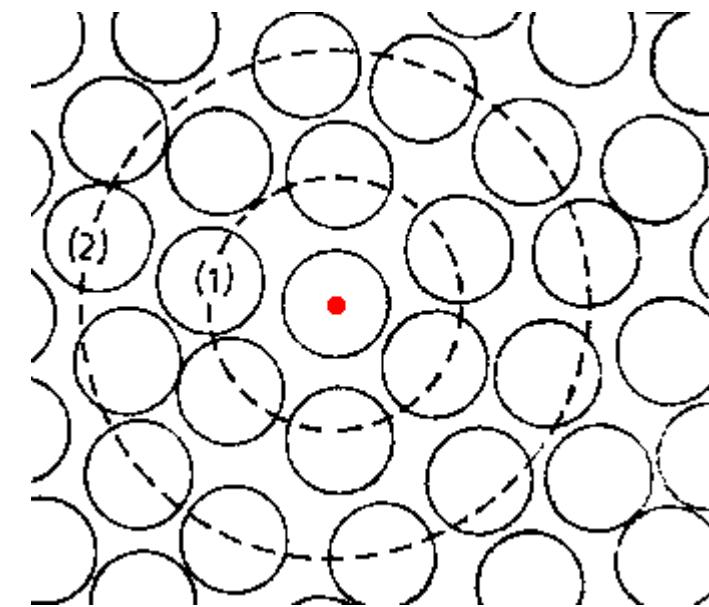
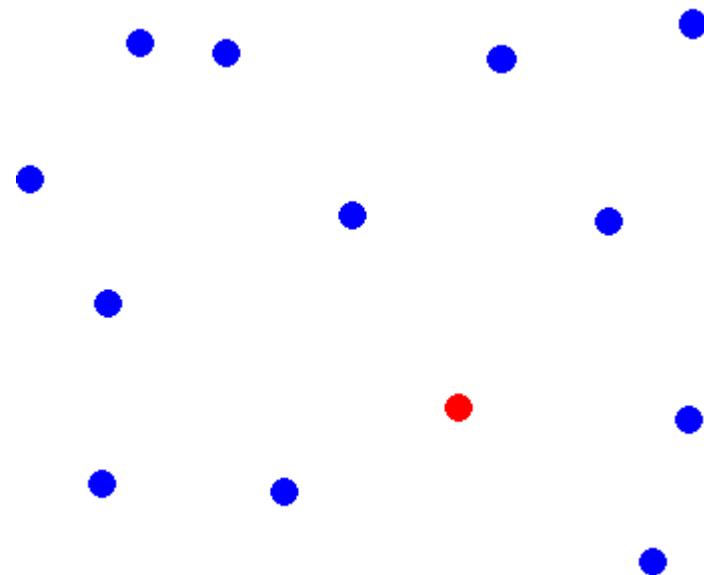
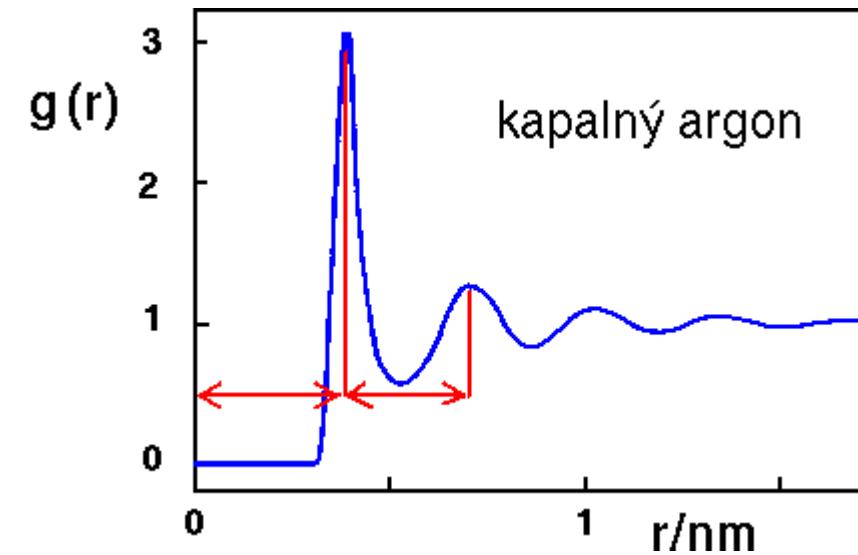
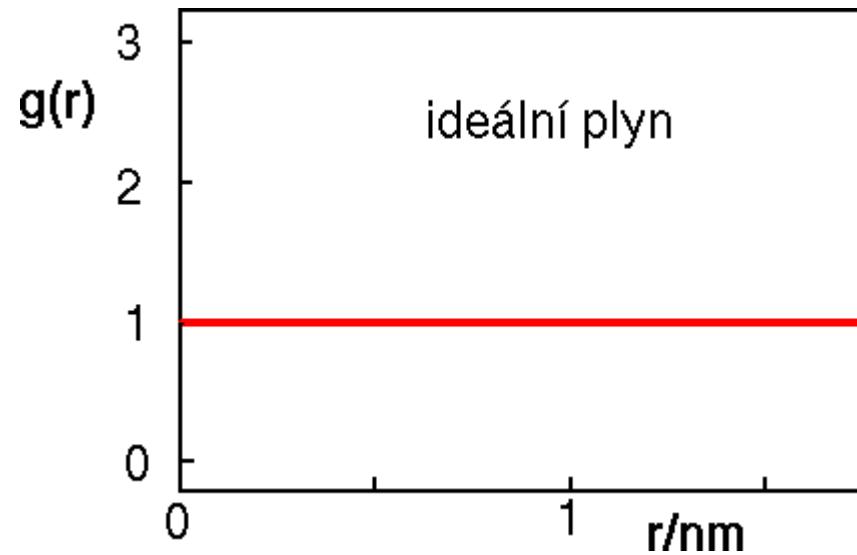
náhodně rozmístěné molekuly  
(ideální plyn)



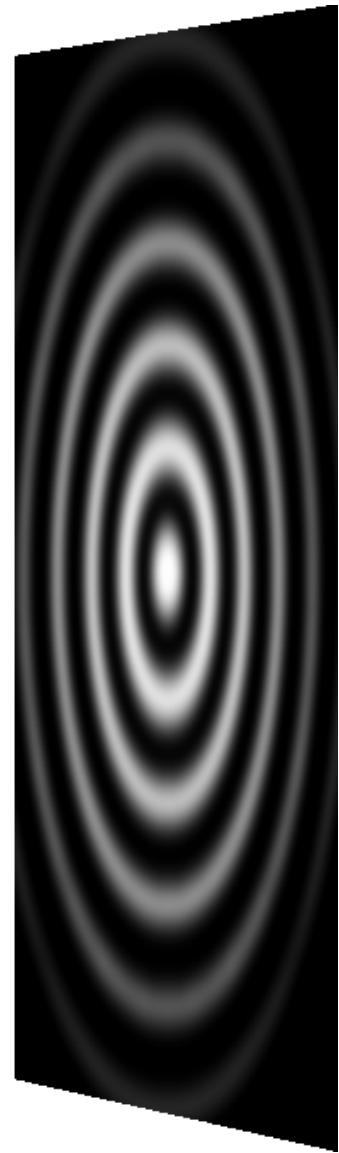
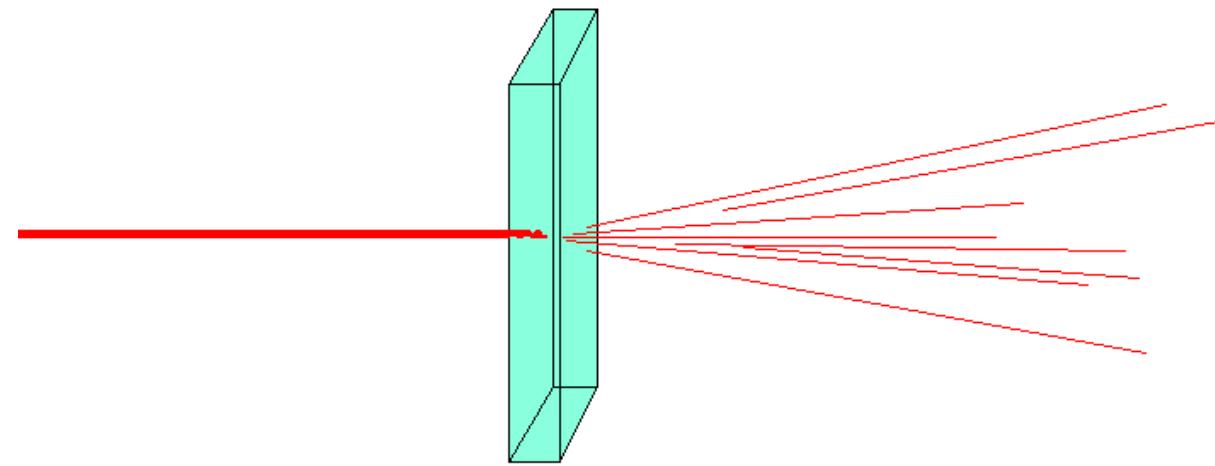
kapalina

$g(r) =$  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

## Struktura tekutin – korelační funkce

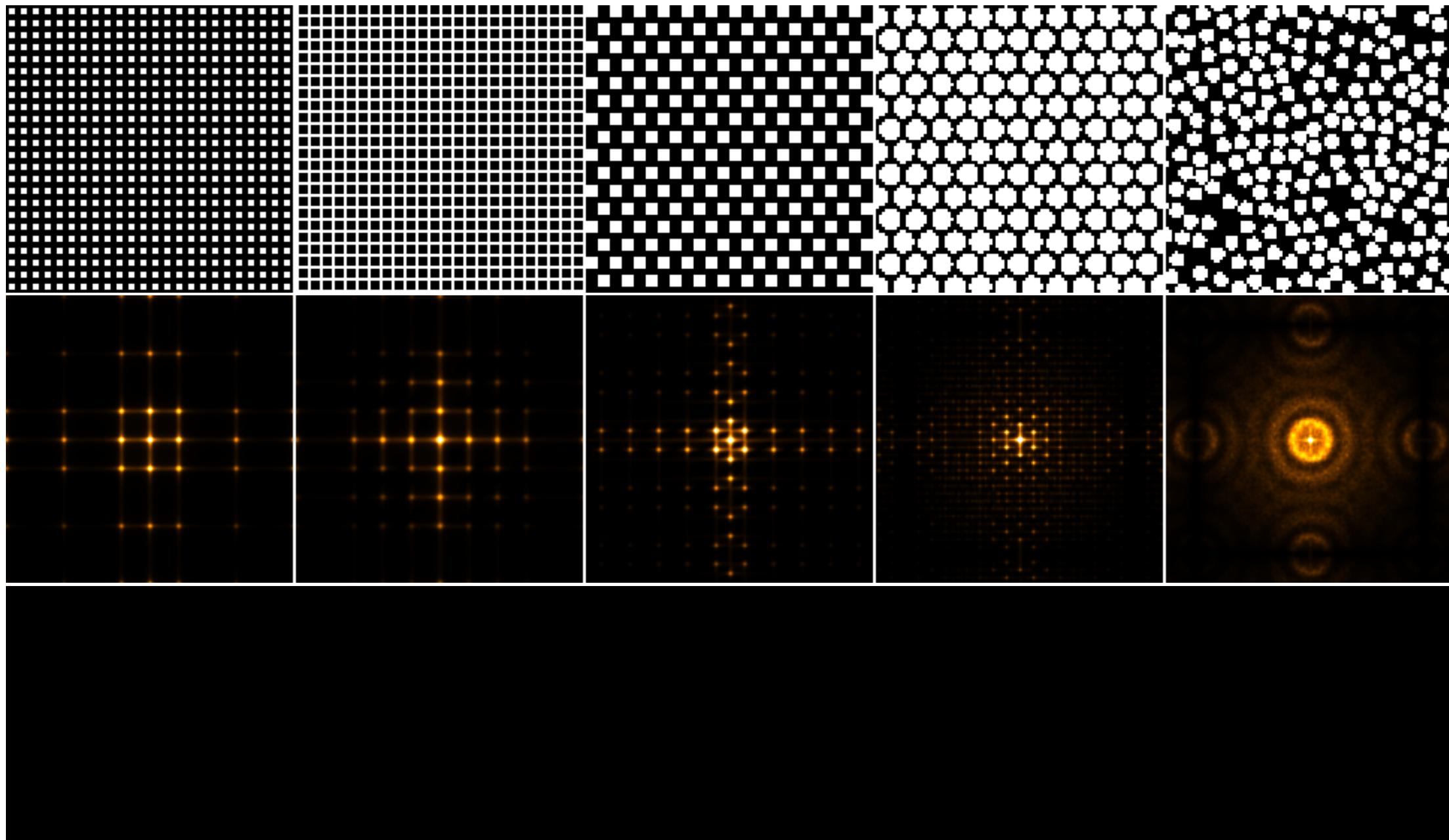


# Jak získám strukturu – experiment

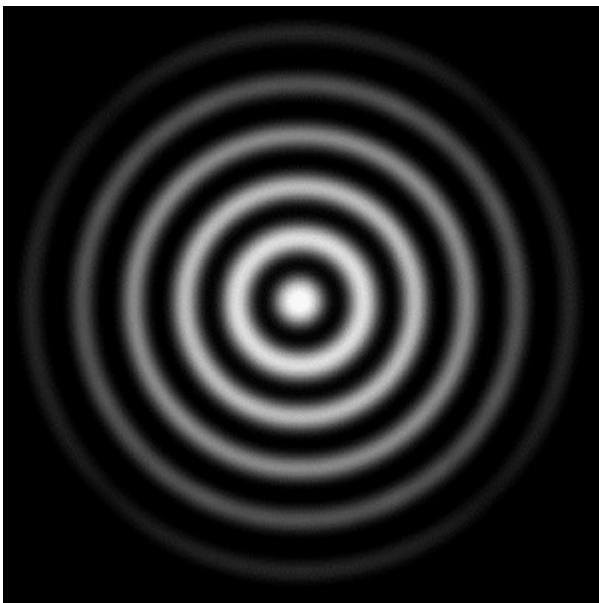


- Difrakce (neutrony, rtg, elektrony)  $\Rightarrow$  „strukturní faktor“

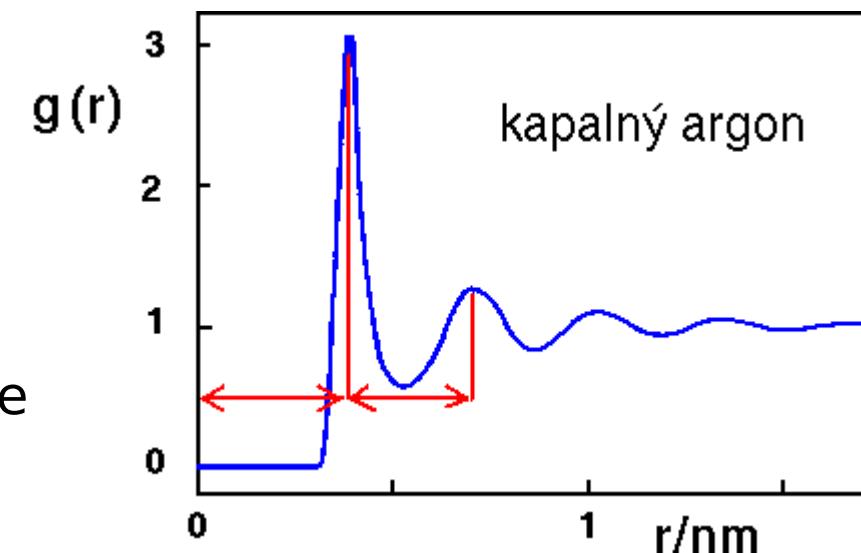
# Jak získám strukturu?



# Korelační funkce ze strukturního faktoru



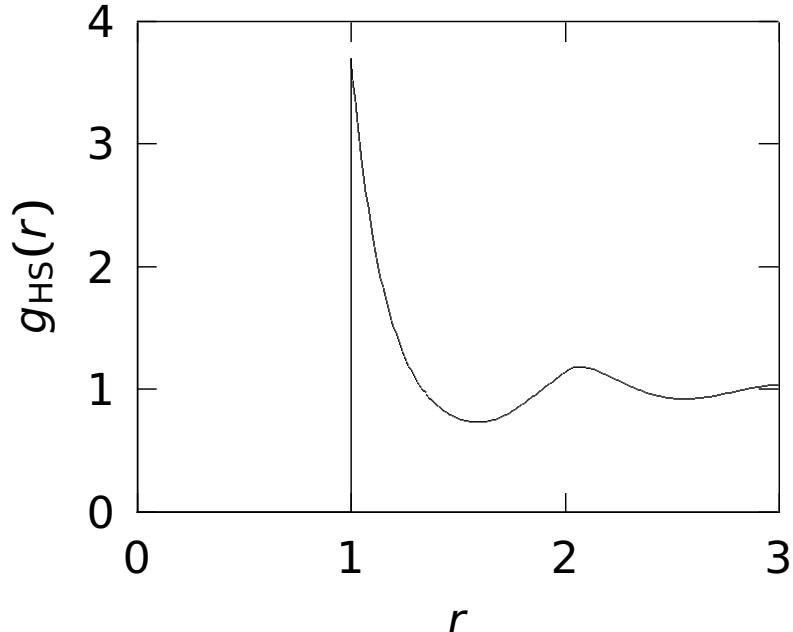
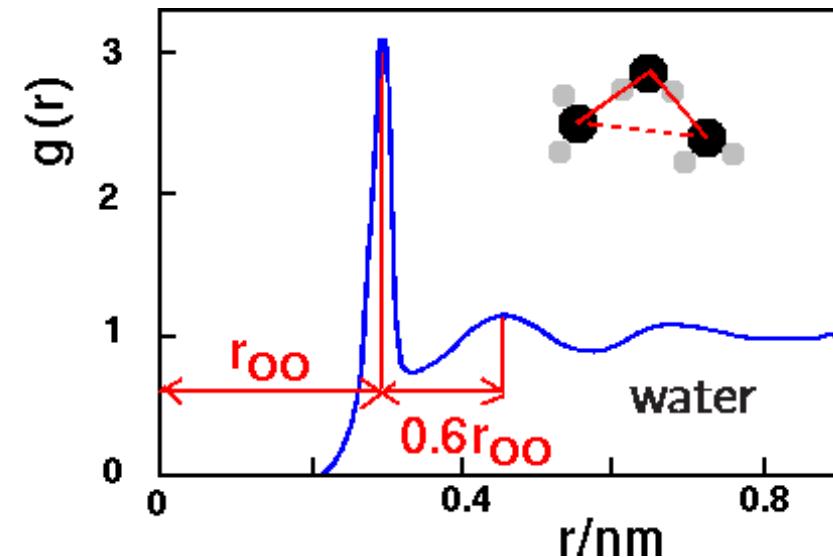
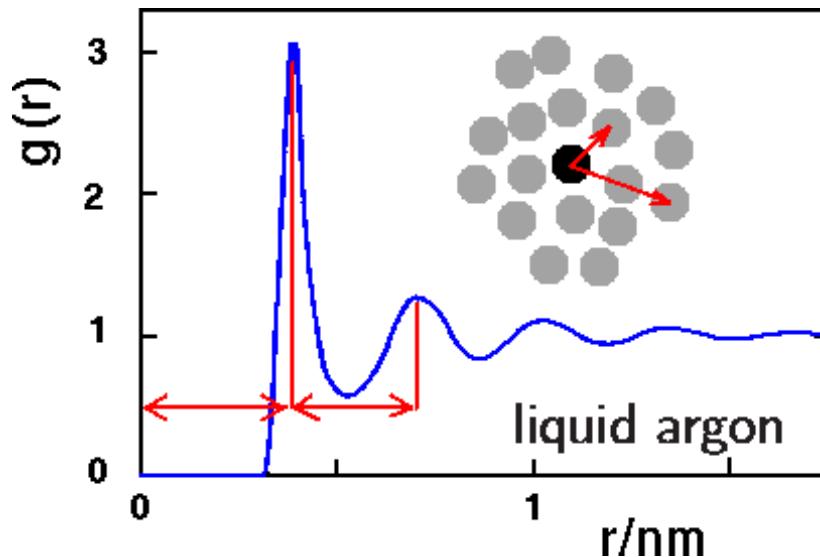
inverzní  
Fourierova  
transformace



*Teorie, kterou teprve uslyšíte: Fourierova transformace*

V podstatě to dělá vaše ucho, když rozeznává tóny

# Argon, tuhé koule, voda



- Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách
- Struktura vody je dáná tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb
- Ve vzdálenosti několika molekulových průměrů jsou již molekuly nekorelované – pohybují se nezávisle

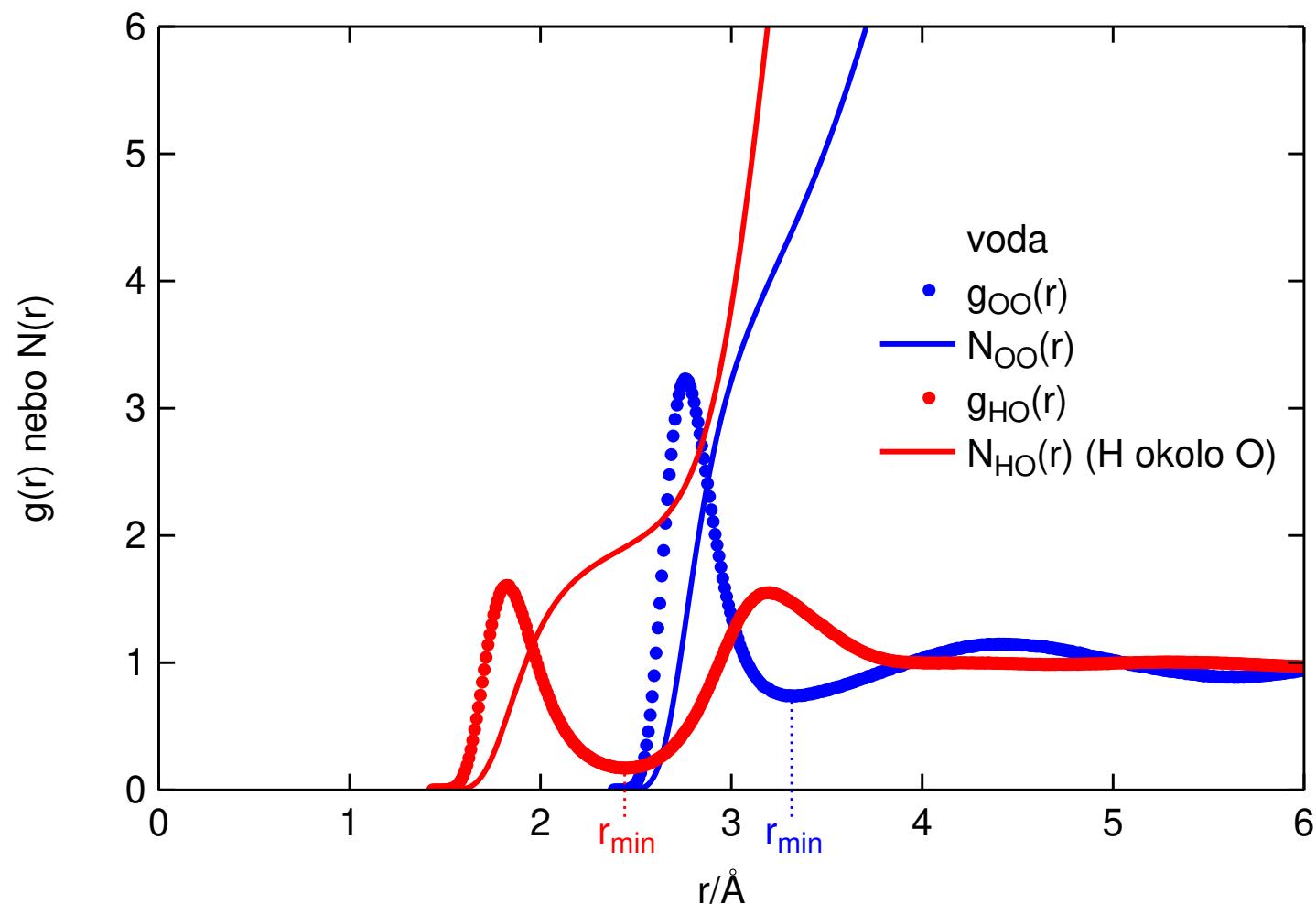
## Running coordination number

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



**Histogram** počtu párů částic,  $\mathcal{N}_i$ , 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)

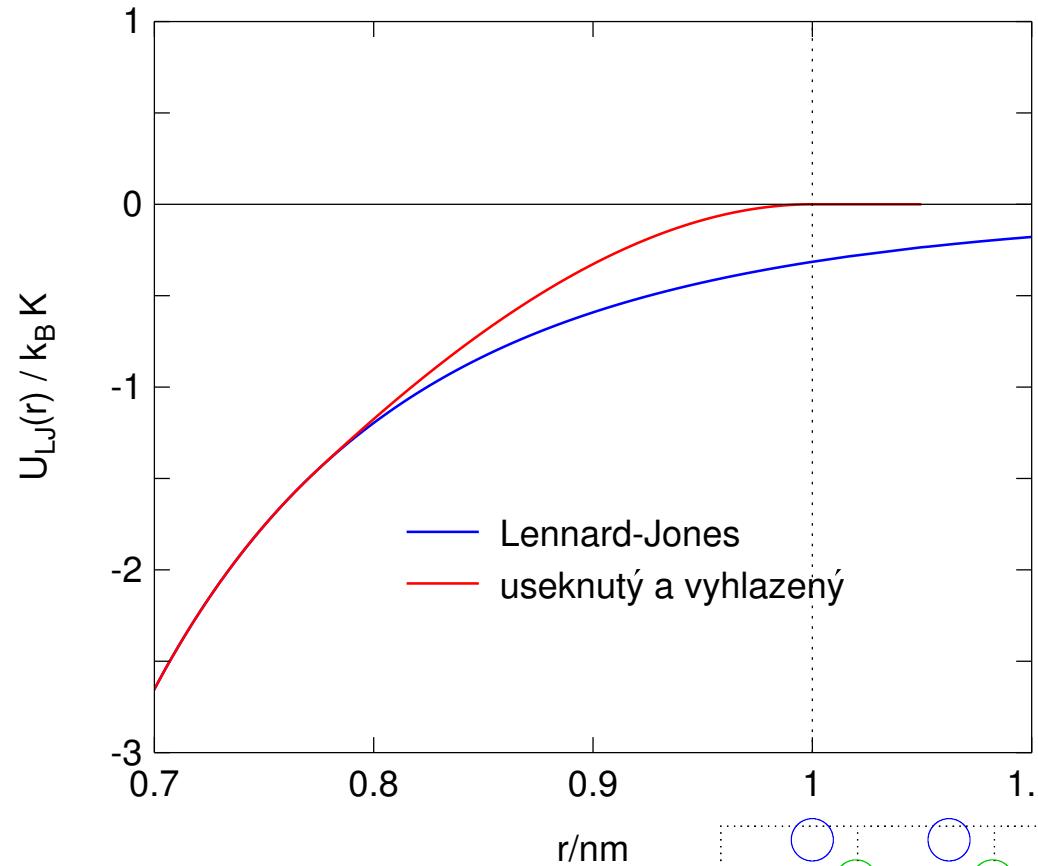
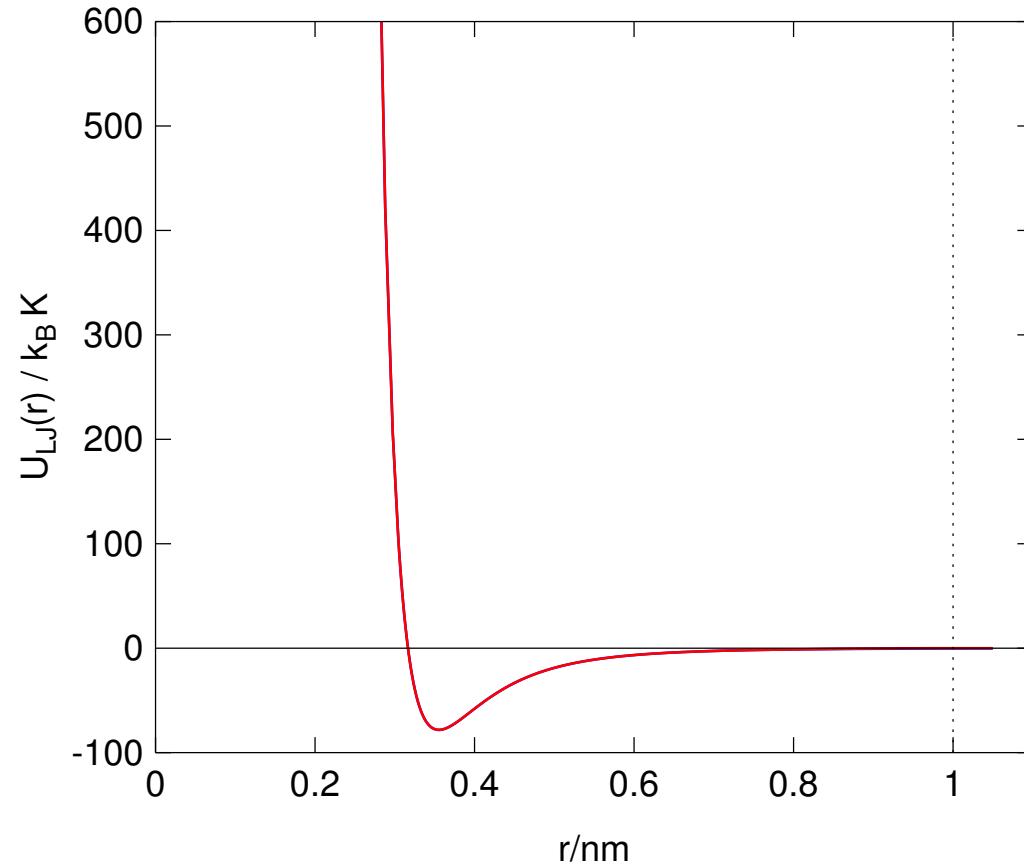
$$\mathcal{N}_i^{\text{id.plyn}} = \frac{N}{2} \rho \Delta V_i$$

Radiální distribuční funkce

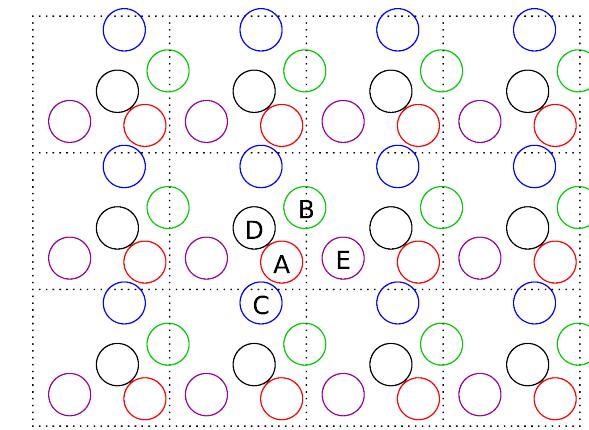
$$g(r_i) = \frac{\langle \mathcal{N}_i \rangle}{\mathcal{N}_i^{\text{id.plyn}}} = \frac{2 \langle \mathcal{N}_i \rangle}{N \rho \Delta V_i} = \frac{\langle \mathcal{N}_i \rangle}{\frac{\Delta V_i N^2}{V} / 2}$$

# Výpočet potenciálu – co s nekonečny?

- Lennard-Jones: useknout, vyhladit, spočítat korekce



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



též „pseudoexperiment“

REÁLNÝ EXPERIMENT	POČÍTAČOVÝ EXPERIMENT
Vedení laboratorního deníku	Vedení laboratorního deníku
Zvol metodu (přístroj, protokol)	Zvol metody (MD, MC, ...)
Stavba aparatury (z částí)	Stáhni/kup/napiš počítačový program, slož bloky kódu
Nakup chemikálie, syntetizuj, co není ke koupi	Stáhni silové pole, nafituj parametry, které nejsou dostupné
Připrav experiment	Připrav 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

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 balíků

## **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 balíků

## 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 zrovnovážněno, ne-přesné Coulombovy síly ...

**Náhodné (statistické) chyby\*** jsou principiální pro stochastické metody

- časově korelované
- lze zmenšit delším výpočtem

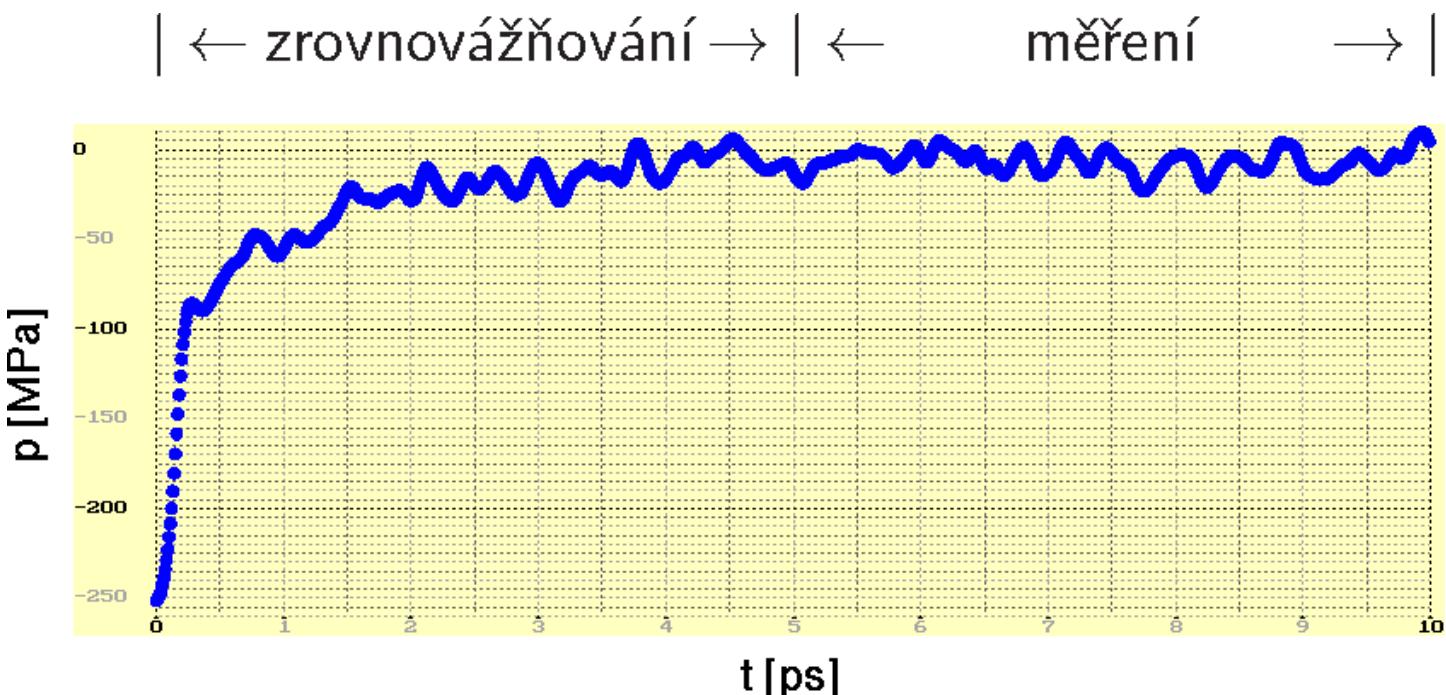
**Nejistota\*** (v metrologii) zahrnuje kritické posouzení systematických i náhodných chyb\*

---

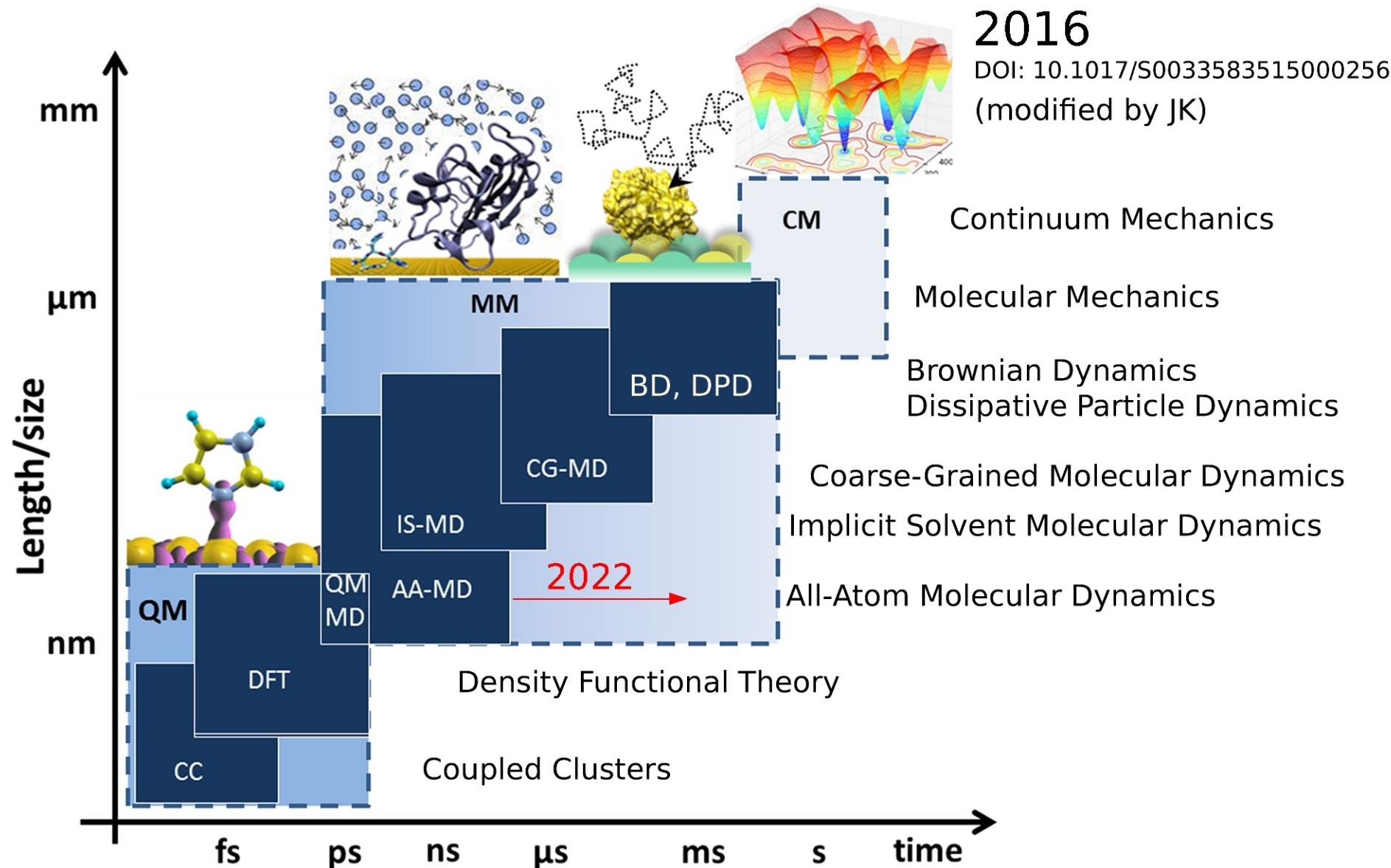
\* Názvosloví kolísá podle oboru (matematická statistika, fyzika, metrologie, chemie)

## Metodika simulace

- 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. . .



## Odhad náhodných chyb

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

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

**Problém:** korelace (viz ukázka)

● **Řešení:** bloková metoda:

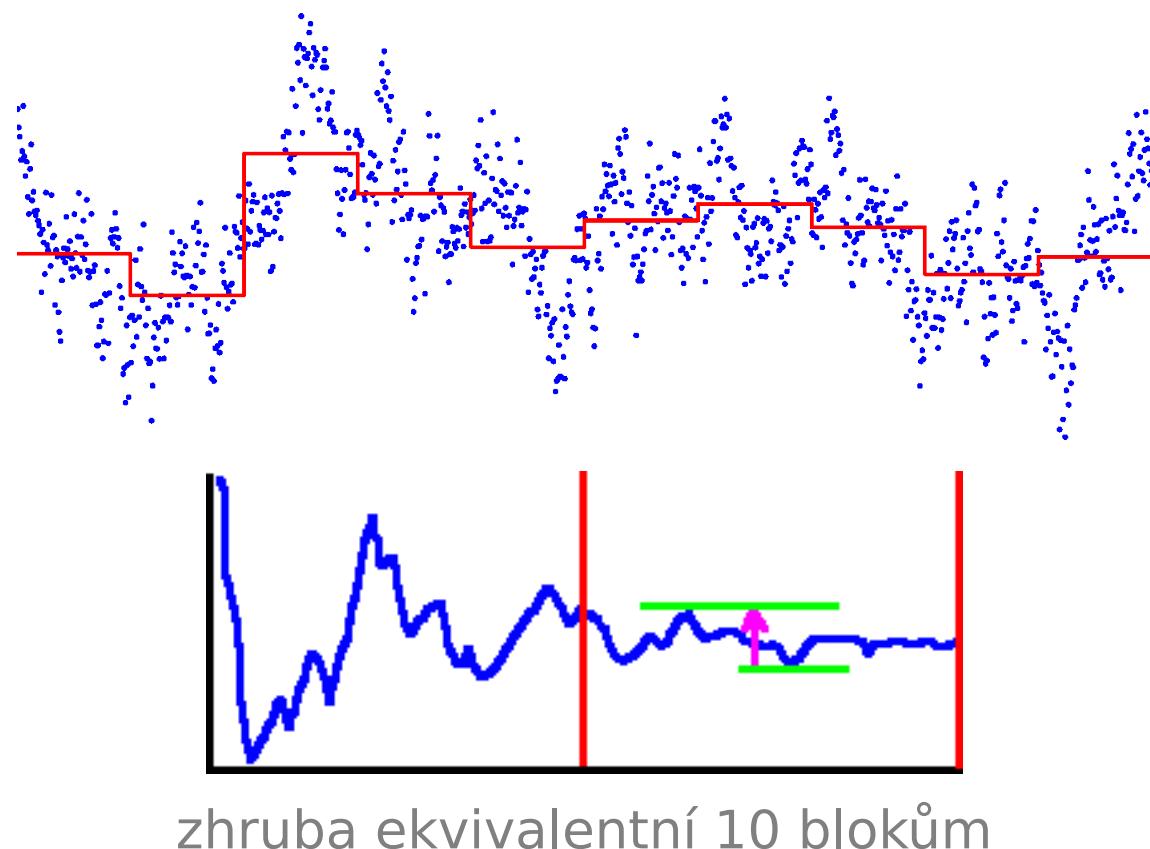
$$\bar{X}_j = \frac{1}{B} \sum_{i=1}^B X_{i+(j-1)B}$$

bloky považujeme za nezávislé

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

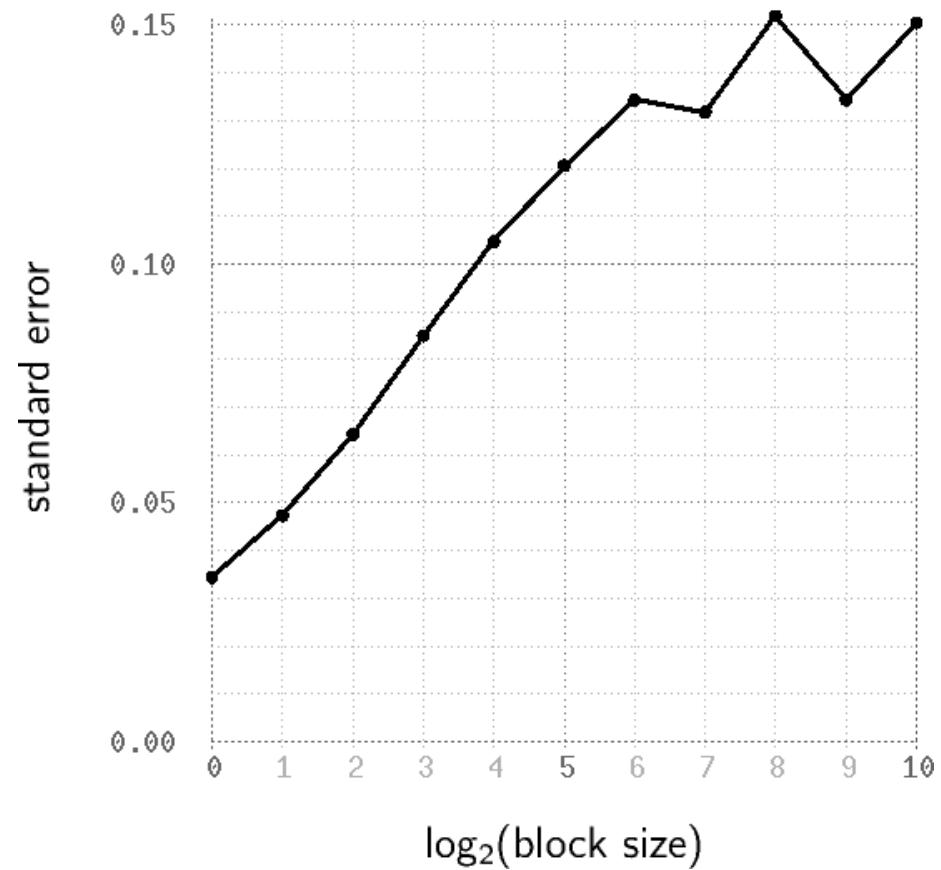
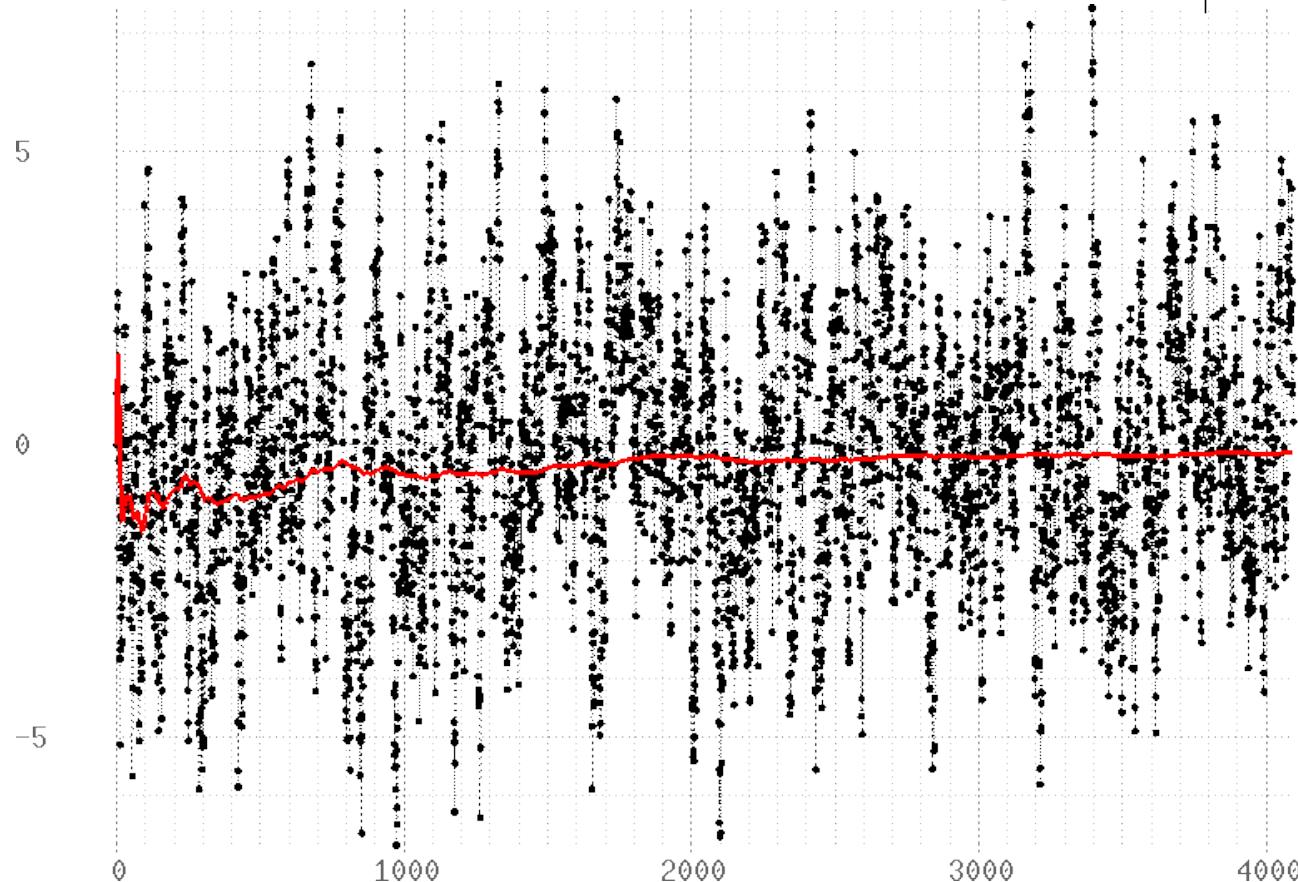
$$\bar{\bar{X}}_j = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j X_i$$

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

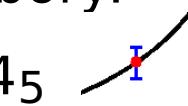


# Odhad náhodných chyb – příklad a porovnání metod

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



Jak udávají nejistotu měřených hodnot různé obory:

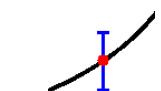
● **Fyzika:**  $Q = 123.4 \pm 0.5 \equiv 123.4(5) \equiv 123.45$  

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 aritmetickému průměru či jiné statistice)

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:  $\pm 1.0 = \text{interval spolehlivosti}, 1.0 = \text{chyba/nejistota}, \dots$

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

$\alpha$  = hladina významnosti (*significance level*), často 5 %

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

## Analýza chyb

● Součet nezávislých měření:

dvojmoci 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)

Vypočtěte  $I$  včetně odhadu chyb.

$$I = \frac{1}{6} [1.34 + 4 \times 1.57 + 1.77] = 1.565$$

$$\sigma(I)^2 = (0.05/6)^2 + (0.03 \times 4/6)^2 + (0.06/6)^2 = 0.000569 \Rightarrow \sigma(I) = 0.024$$

$$\underline{I = 1.565(24)}$$

## Analýza chyb

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

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

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

### Varování:

- Řízení (pseudo)experimentu tak, že pokračuji, dokud odhadnuté  $\sigma$  neklesne pod zadanou mez, je nevhodné, jsou-li odhady  $\sigma$  nepřesné – výsledky mohou být vychýleny (*biased*).
- Správná praxe: stanovit (kratší simulací) odhad potřebné délky simulace předem, mezi výsledky zahodit, a pak teprve simuloval na ostro.

## Analýza chyb

**Příklad.** Vypočtěte  $3.46(7)/0.934(13)$ .

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

dvojmoci relativních standardních odchylek jsou aditivní

$$\text{podíl: } q = 3.46/0.934 = 3.7045$$

$$\text{rel. chyba čitatele: } r_1 = 0.07/3.46 = 0.0202$$

$$\text{rel. chyba jmenovatele: } r_2 = 0.013/0.934 = 0.0139$$

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

$$\text{abs. chyba podílu } q \cdot r = 0.091$$

$$3.46(7)/0.934(13) = \underline{\underline{3.70(10)}} \text{ (raději zaokrouhlit nahoru)}$$

# Analýza chyb

Chyba funkce  $f$  proměnné 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.** Vypočtěte 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:**

$$a = 10^{-x} = e^{-\ln 10 \cdot x}$$

$$da/dx = -\ln 10 e^{-\ln 10 \cdot x} = -\ln 10 a$$

$$\sigma = \ln(10)a \times 0.005 = 0.000086$$

$$\underline{a = 0.00750(9)}$$

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  $\sigma_i$ . **Jaké máme volit váhy?**

Odvodíme pro 2 veličiny:

$$\bar{x} = wx_1 + (1-w)x_2$$

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

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  $\sigma_i$  přesně.

# Úlohy: co musí obsahovat protokol

**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 bud' horním indexem<sup>1</sup> 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](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](https://doi.org/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

- 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 číslujeme
- Stručnost vítězí  $\Rightarrow$  heslovité seznamy, obrázky, animace, stručné tabulky
- Graf/diagram/obrázek je lepší než text/tabulka
- Odkazy umisťujeme 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](http://pyr.vscht.cz/scratch)) do složky PCHEM/DATUM\_KONFERENCE
- Ukazujeme laserovým ukazovátkem a přepíname slajdy prezenterem
- Ale sleduje-li někdo naši přednášku distančně na sdílené ploše, ukazujeme myší (pokud nemáme HW a SW umožňující sdílet ukazovátko)

**Gaussův integrál**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$$

Johann Carl  
Friedrich Gauss  
(1777–1855)

tak ne!

**Gaussův integrál**

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) = \sqrt{\pi}$$

Johann Carl  
Friedrich Gauss  
(1777–1855)

tak ne!

- Veličiny jsou kurzívou (italikou); u řecké abecedy volitelně:  $a, Z, x, \alpha, \Omega$
- 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:  $\text{CuCl}_2, 8 \text{ kg m}^{-3}$
- 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):  $2 \text{ m/s}$  nebo  $2 \text{ m/s}$
- 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 nedůležitější 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 (ale ne 08.15)
- Za čárkou jako oddělovačem seznamu\* 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  $x = 3,14$

Žádnou vdovu a sirotka nebudete utiskovat (Ex 22:21)

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

# Rozdělovník, spojovník, pomlčka, minus

- – – rozlišujeme stejně jako i y ü

název	English	jak vypadá	příklady
spojovník	hyphen	-	Bude-li zeleno-modrý. <i>Re-collect pre-Christmas gifts.</i> <i>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! Maxwellovo–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

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

Praha-Dejvice

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

Praha 6 - Dejvice

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

2

Murray Gell-Mann



Kazuhiko Nishijima



credit: Wikipedia