

Molekulová dynamika

1/35
pch2a

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

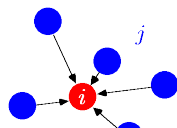
Potřebujeme **síly**:

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

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

2/35
pch2a

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

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

start movies/leap-frog.mp4 3/35
pch2a

Metoda leap-frog

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

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

$\Rightarrow$

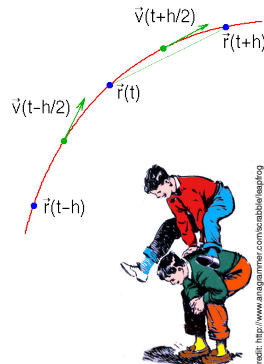
$$\left. \begin{aligned} \vec{v}(t+h/2) &= \vec{v}(t-h/2) + \vec{a}(t)h \\ \vec{r}(t+h) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t+h/2)h \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{opakujeme} \\ \text{s } t := t+h \end{array}$$

Verlet a leap-frog jsou ekvivalentní

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

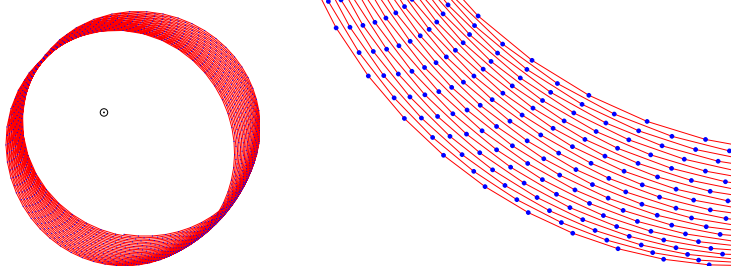
$$\vec{r}(t+h) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t+h/2)h, \quad \vec{r}(t) = \vec{r}(t-h) + \vec{v}(t-h/2)h,$$

rozdíl rovnic po vydělení h porovnáme s první rovnicí.



Příklad: dráha planety

4/35
pch2a



Zachování energie vs. teplota

simulant -N100 -Pblock=1, stride=5 5/35
pch2a

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**?

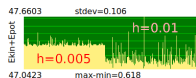
$$\text{Ekvipartiční teorém: } \langle \frac{m}{2} v_{ix}^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

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



$$C_{V,m}(\text{Ar}) = \frac{3}{2} R$$

$$C_{V,m}(\text{N}_2) = \frac{5}{2} R$$

Příklad

6/35
pch2a

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)

$$E_{\text{kin}} = \frac{3N}{2} k_B T = \frac{30\,000\,000}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \times 10 \times 10^{-6} \text{ K}$$

$$= 2.07 \times 10^{-21} \text{ J} = 0.013 \text{ eV}$$

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 7/35
pch2a

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

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 ...

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

Vyzkoušejte si MD sami

8/35
pch2a

Instalace SIMOLANTa (Windows):

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

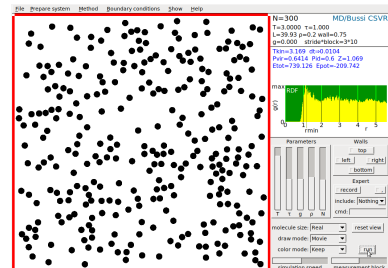
- Stáhněte **simulant-win32.zip**

- 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 9/35
pch2a

- 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

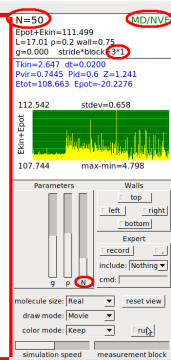
- pro příliš dlouhé dt může simulace zhavarovat a přeskóčit na MD

- Zkuste pro jiné podmínky (T, p, N) ($p = \rho$ = 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 10/35
pch2a

- 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“: $T \approx 0.6$

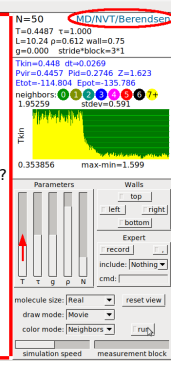
- posuvník „p“: $p \approx 0.6$

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

- co nejvyšší hustota (posuvník p)

- draw mode: **Traces**

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



Monte Carlo integrace (naivní Monte Carlo)

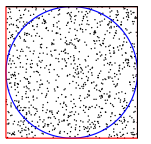
xpi 11/35
pch2a

Příklad: Výpočet čísla π

```

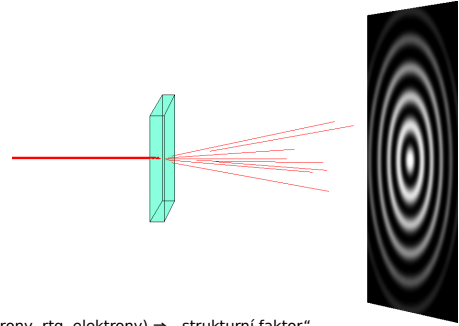
INTEGER n celkový počet bodů
INTEGER i
INTEGER nu počet bodů v kruhu
REAL x,y souřadnice bodu ve čtverci
REAL rnd(-1,1) funkce vracející náhodné číslo v intervalu (-1,1)

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

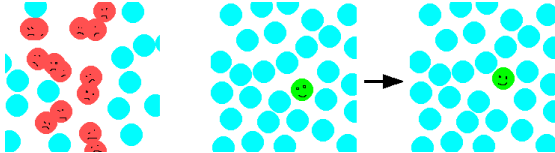
16/35
pch2a



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

Monte Carlo – Metropolisova metoda

simulant -N100 -Pth=2 12/35
pch2a



naivní MC

importance sampling

ukázat:
MC $\pm d, T$
MD Bussi
MD stoch.

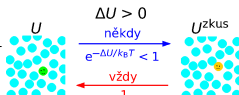
- Zvolíme částici i , kterou se bude hýbat (nejlépe náhodně)
- $\vec{r}_i^{k_{\text{kus}}}$ = náhodná poloha vybrané částice (symetricky)

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

- 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 13/35
pch2a

- Menu: **Method** $\rightarrow$ Monte Carlo NVT (Metropolis)
- Vypněte automatické nastavování délky kroku:

set MC move

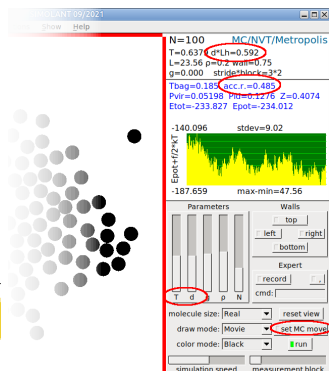
- objeví se posuvník d (délka kroku)
- okamžitá hodnota je vpravo nahoře znásobená půlkou velikosti boxu

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

- Hrajte si s délkou kroku (d) a sledujte údaj **acc.r.** (zlomek přijatých konfigurací, **acceptance ratio**):

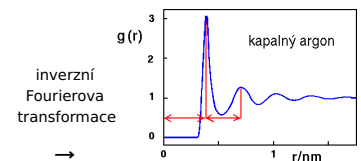
$$\text{acc.r.} = \frac{\text{počet přijatých konfigurací}}{\text{počet všech generovaných konfigurací}}$$

Rule of thumb: optimální zlomek přijatých konfigurací bývá okolo 0.3



Korelační funkce ze strukturního faktoru

18/35
pch2a



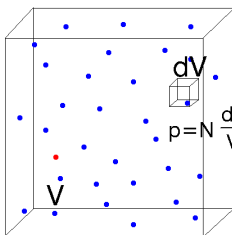
inverzní
Fourierova
transformace

Teorie, kterou teprve uslyšíte: Fourierova transformace

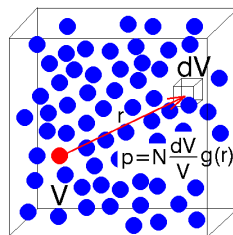
V podstatě to dělá vaše ucho, když rozeznává tóny

Struktura tekutin – korelační funkce

14/35
pch2a



náhodně rozmístěné molekuly
(ideální plyn)



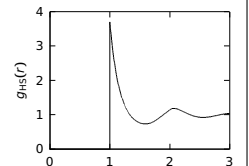
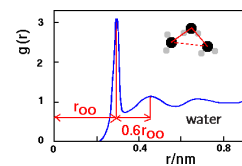
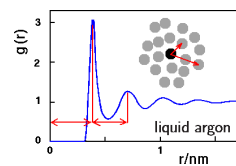
kapalina

$g(r)$ = 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 19/35
pch2a



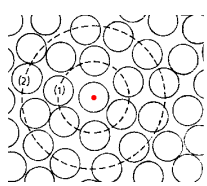
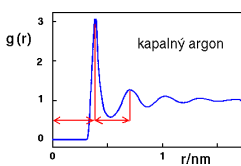
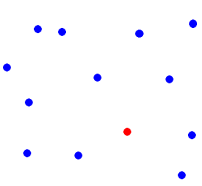
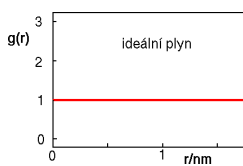
- Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách

- Struktura vody je dána tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb

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

Struktura tekutin – korelační funkce

15/35
pch2a



Running coordination number

20/35
pch2a

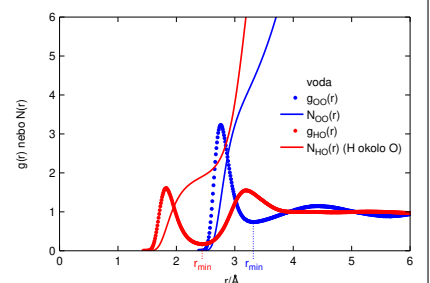
Těž nazýváno “cumulative radial distribution function”

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

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

21/35
pch2a

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 rozmištění ($\rho = N/V$)

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

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

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

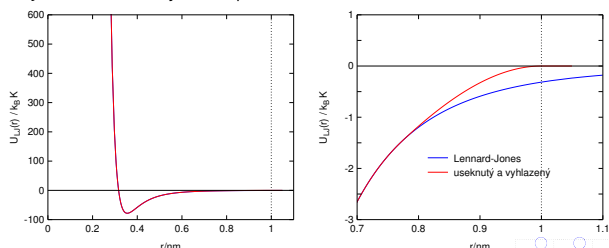
Radiální distribuční funkce

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

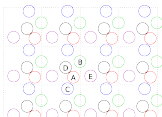
Výpočet potenciálu – co s nekonečny?

simul/plotspcelj.sh 22/35
pch2a

● Lennard-Jones: useknout, vyhladit, spočítat korekce



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



Metodika simulace

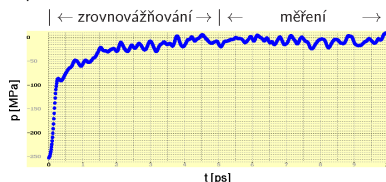
sleep 3; simul/spce.sh 26/35
pch2a

● Start simulace (počáteční konfigurace):

- experimentální struktura (biomolekuly)
- krystal → kapalina, plyn → kapalina; Packmol
- náhodná konfigurace (překryvy molekul = problém v MD)
problém u špatně definovaných modelů (exp-6, TIP4P aj.)
- možno předoptimalizovat k odstranění překryvů ap. (conjugované gradienty ap.)
- mřížkové modely: krystal/chaos
- MD: rychlosti = Maxwell-Boltzmann (stačí přibližně)

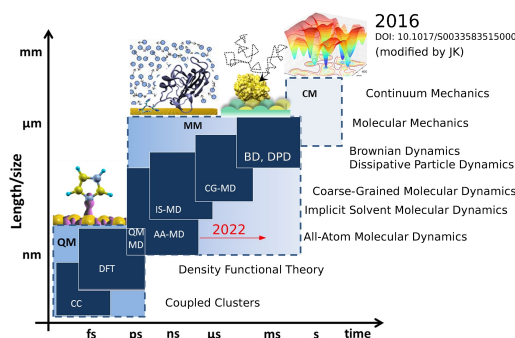
● Zrovnovážňování:
sledovat časový (konvergenční) profil

● Měření veličin
vč. odhadu statistických chyb (nejistot)



Ještě jednou škály...

27/35
pch2a



Ozboyaci et al., DOI: 10.1017/S0033583515000256

Molekulový počítačový experiment

23/35
pch2a

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 experimentu	Příprava počáteční konfigurace 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, popiš vzorky	Zapiš zálohy, vymaž nepotřebné soubory

Odhad náhodných chyb

cd simul; autoregr.sh 200+2000 28/35
pch2a

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:

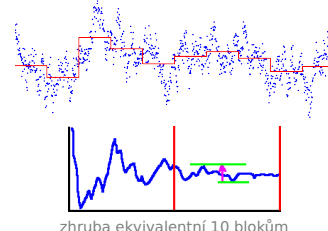
$$\bar{X}_j = \frac{1}{B} \sum_{i=1}^B X_{i+(j-1)B}$$

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?

24/35
pch2a

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?

25/35
pch2a

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), nedostatečné zrovnovážnění, nepřesné Coulombovy síly ...

Náhodné (statistické) chyby* jsou principiální pro stochastické metody

- časově korelované
- lze zmenšit delším výpočtem

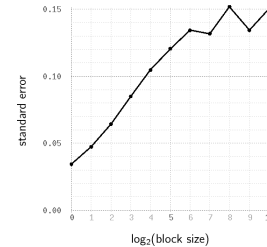
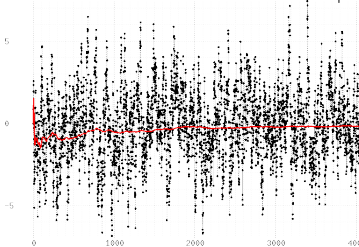
Nejistota* (v metrologii) zahrnuje kritické posouzení systematických i náhodných chyb*

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

Odhad náhodných chyb – příklad a porovnání metod

simul/errplot2.sh 32+4096 0.9 29/35
pch2a

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 zlovyky

30/35
pch2a

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 31/35 pch2a

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 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

34/35 pch2a

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.

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:

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

Analýza chyb

32/35 pch2a

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 pokračují, 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.

Váhy

35/35 pch2a

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:

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

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.

Analýza chyb

33/35 pch2a

Příklad.

Vypočtěte $3.46(7)/0.934(13)$.

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

dvojmoci 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)