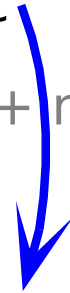


- tuhé koule ap. – nárazy
- „klasická“ MD – integrace pohybových rovnic
- Brownovská (stochastická) dynamika – MD + náhodné síly
- path integral MD (kvantová simulace jader)

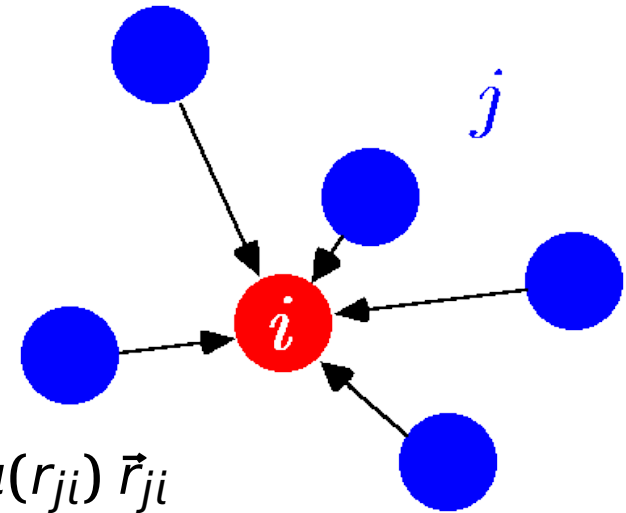


Potřebujeme **síly**:

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

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

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

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:

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

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

Metoda leap-frog

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

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

⇒

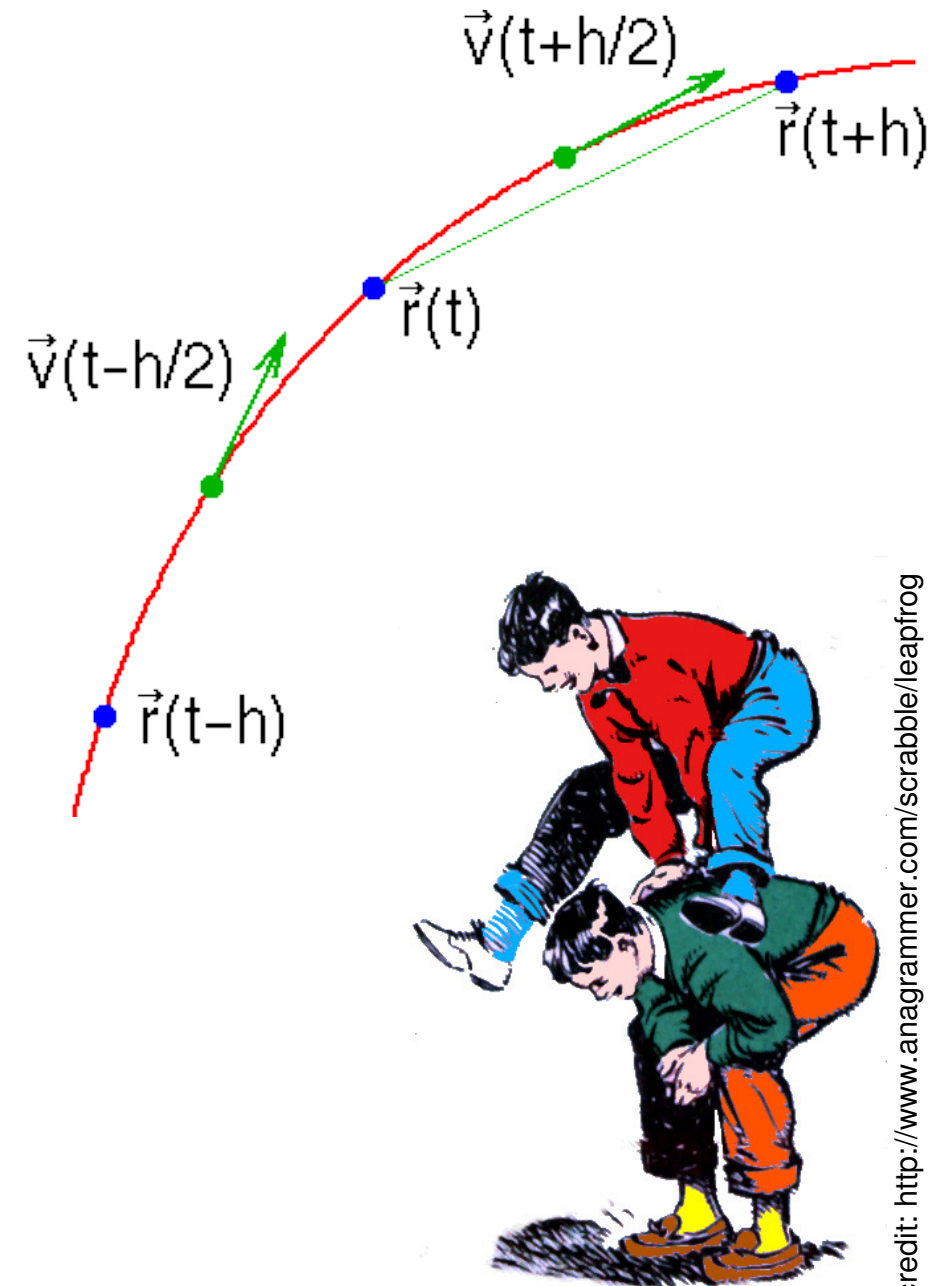
$$\left. \begin{aligned} \vec{v}(t + h/2) &= \vec{v}(t - h/2) + \vec{a}(t)h \\ \vec{r}(t + h) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t + h/2)h \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{opakujeme} \\ \text{s } t := t + h \end{array}$$

Verlet a leap-frog jsou ekvivalentní

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

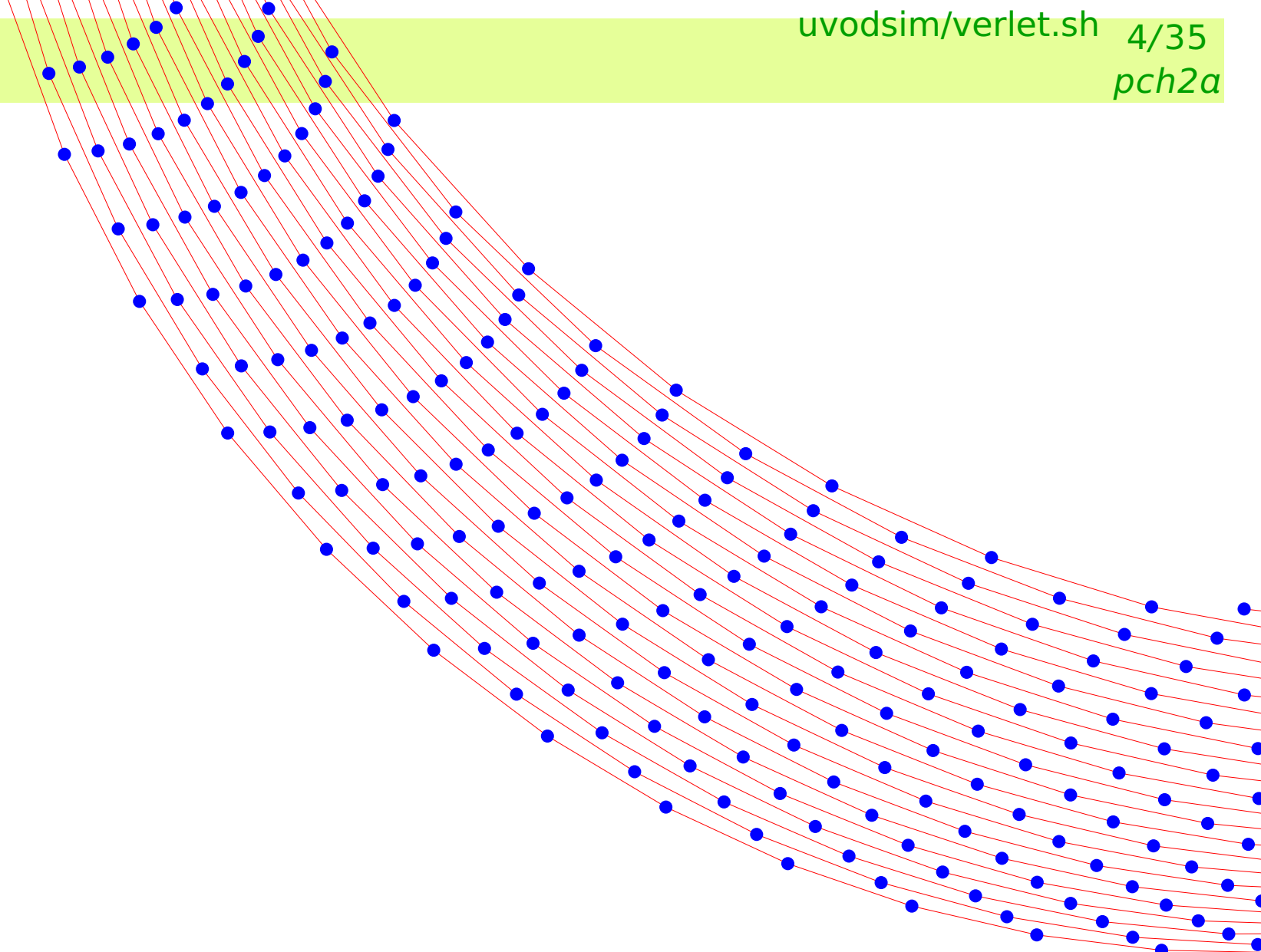
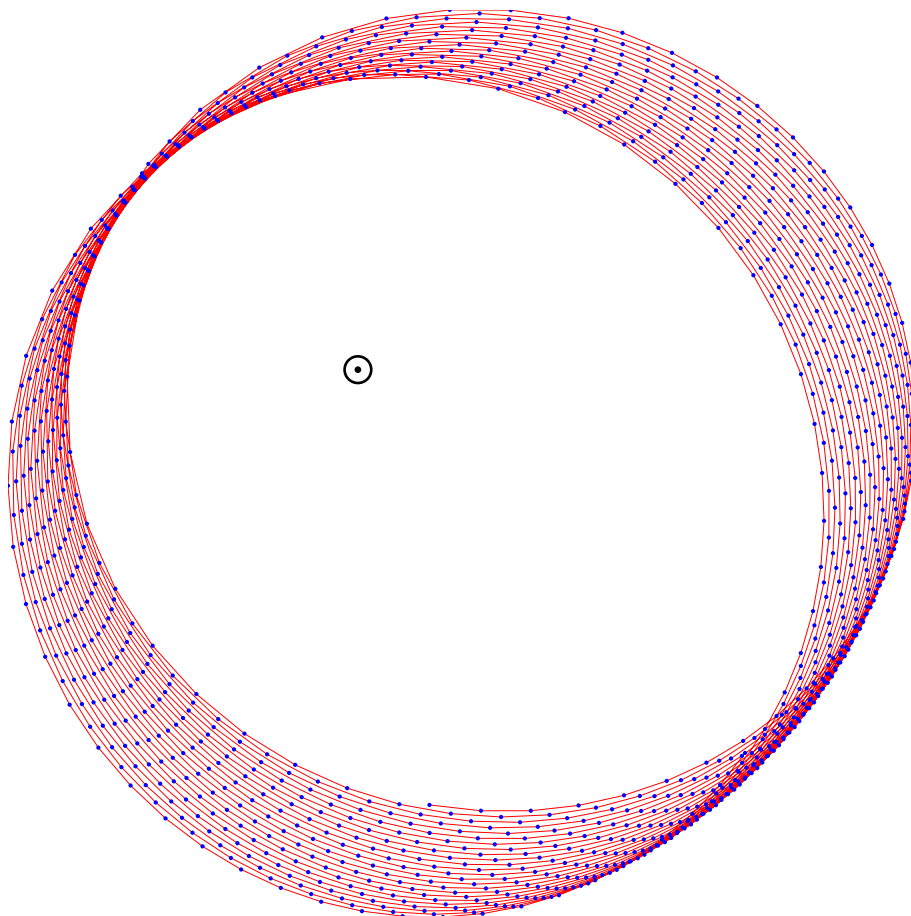
$$\vec{r}(t + h) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t + h/2)h, \quad \vec{r}(t) = \vec{r}(t - h) + \vec{v}(t - h/2)h,$$

rozdíl rovnic po vydělení h porovnáme s první rovnicí.



Příklad: dráha planety

uvodsim/verlet.sh 4/35
pch2a



Zachování energie vs. teplota

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

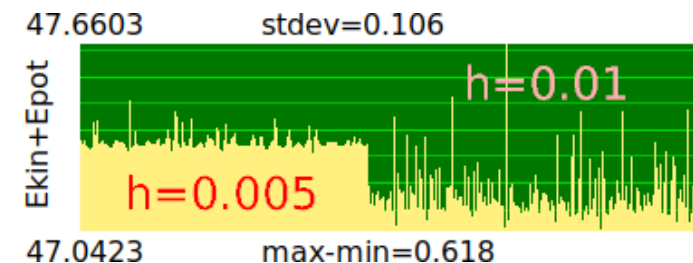
Pro konzervativní silové pole (nemění se s časem) se zachovává celková energie,

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

konstantní NVE = „mikrokanonický soubor“

všechny konfigurace (stavy) mají stejnou pravděpodobnost

Přesnost zachování energie závisí na délce časového kroku



Ale kde je **teplota**?

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

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

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

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

a) celkovou vnitřní (kinetickou) energii obláčku v eV,

b) střední rychlost 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

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

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

b) přesněji

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

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

ale lepší by bylo mít **konstantní teplotu**
konstantní NVT = „kanonický soubor“
konfigurace (stavy) mají pravděpodobnost úměrnou $e^{-\text{energie}/k_B T}$

Přibližné metody:

- přeskálování 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 chladíme („tření“)
- Nosé–Hoover přidáme další stupeň volnosti („píst entropie“)
- Canonical Sampling through Velocity Rescaling (přeskálování se stochastickým q) [Bussi]

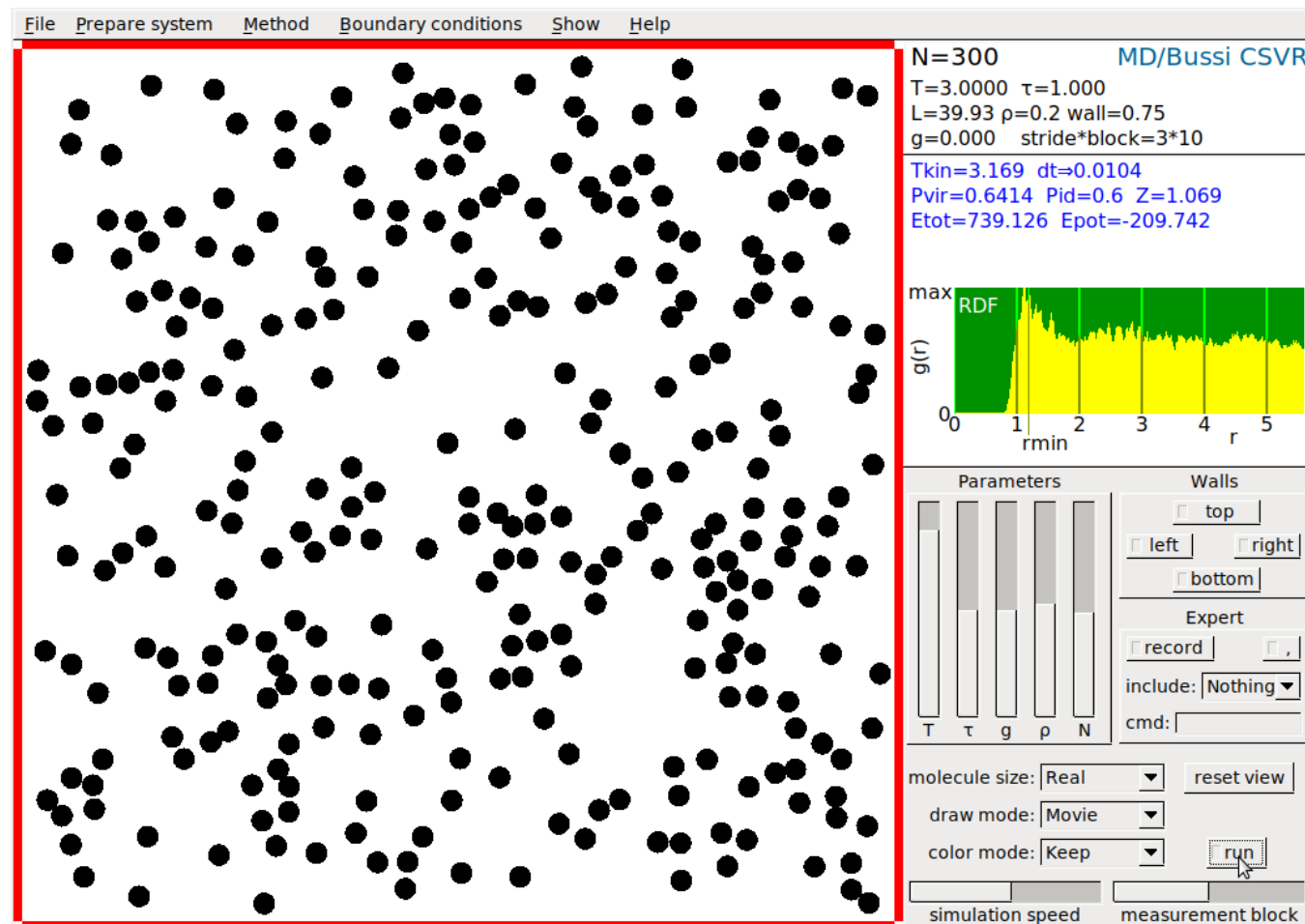
časová konstanta τ (relaxační čas, korelační čas) termostatu je doba, za kterou dojde k relaxaci teploty mezi termostatem a systémem na $1/e$ rozdíl

Konstantní tlak

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

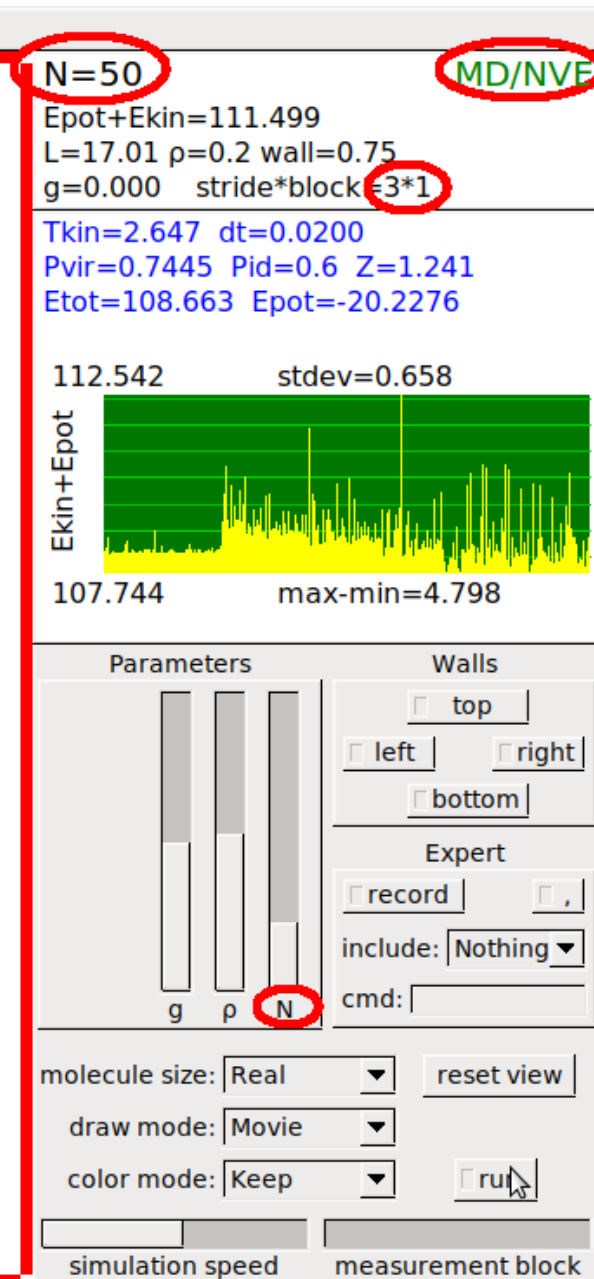
Instalace SIMOLANTa (Windows):

- <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 nápověda
 - nenašli byste uložené soubory
- Spust'te `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 rychlost zmenšete počet částic 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, ρ, N) (ρ = 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** → **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 τ)?**Neměňte parametry příliš rychle!**
- Opakujte pro další termostaty.
- Opakujte pro různé vzorky, např. kapalina:
 - posuvník "T": $T \approx 0.6$
 - posuvník " ρ ": $\rho \approx 0.6$
- Zkuste termostaty pro jen několik molekul, pro zobrazení doporučeno:
 - co nejnižší hustota (posuvník ρ)
 - draw mode: **Traces**
 - molecule size: **Small** nebo **Dot**

The screenshot displays the 'show/thermostats.sh' interface. At the top, a menu bar includes 'Method', 'Boundary conditions', 'Show', and 'Help'. The main window is divided into several sections. On the right, a status panel shows simulation parameters: N=50, T=0.4487, $\tau=1.000$, L=10.24, $\rho=0.612$, wall=0.75, g=0.000, stride*block=3*1. Below this, a plot of Tkin vs time is shown, with a yellow-to-green color gradient. The plot shows a sharp drop in temperature followed by a plateau. The x-axis is labeled '0.353856' and 'max-min=1.599'. The y-axis is labeled 'Tkin'. Below the plot, there are sections for 'Parameters' (T, τ , g, ρ , N) and 'Walls' (top, left, right, bottom). The 'Expert' section includes 'record', 'include: Nothing', and 'cmd:'. At the bottom, there are dropdowns for 'molecule size: Real', 'draw mode: Movie', and 'color mode: Neighbors', along with a 'reset view' button and a 'run' button. The 'simulation speed' and 'measurement block' are also visible at the bottom.

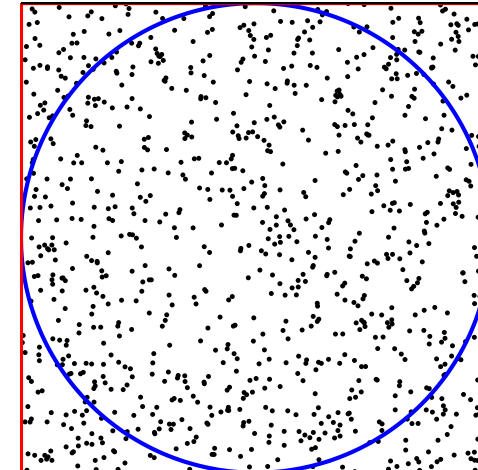
Příklad: Výpočet čísla π

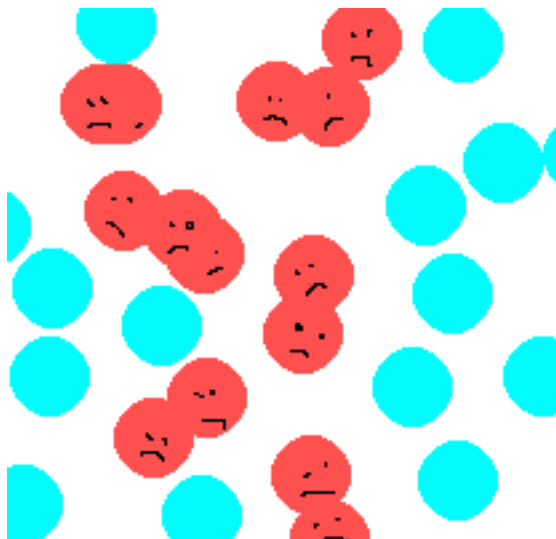
```
INTEGER n celkový počet bodů
INTEGER i
INTEGER nu počet bodů v kruhu
REAL x,y souřadnice bodu ve čtverci
REAL rnd(-1,1) funkce vracející náhodné číslo v intervalu (-1, 1)

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

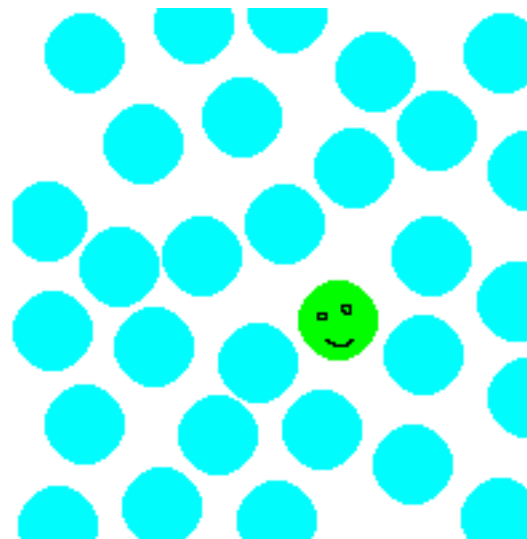
PRINT "pi=", 4*nu/n plocha čtverce = 4

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





naivní MC



importance sampling



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

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

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

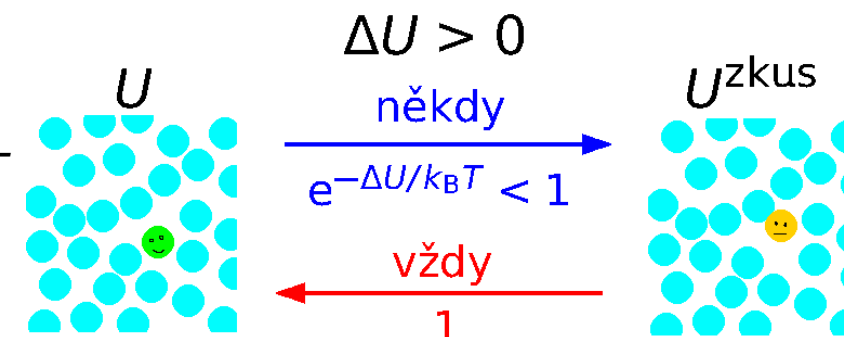
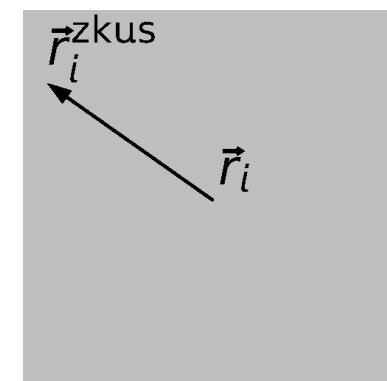
● $\Delta U = U(\vec{r}_i^{\text{zkus}}) - U(\vec{r}_i)$

● 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 ...



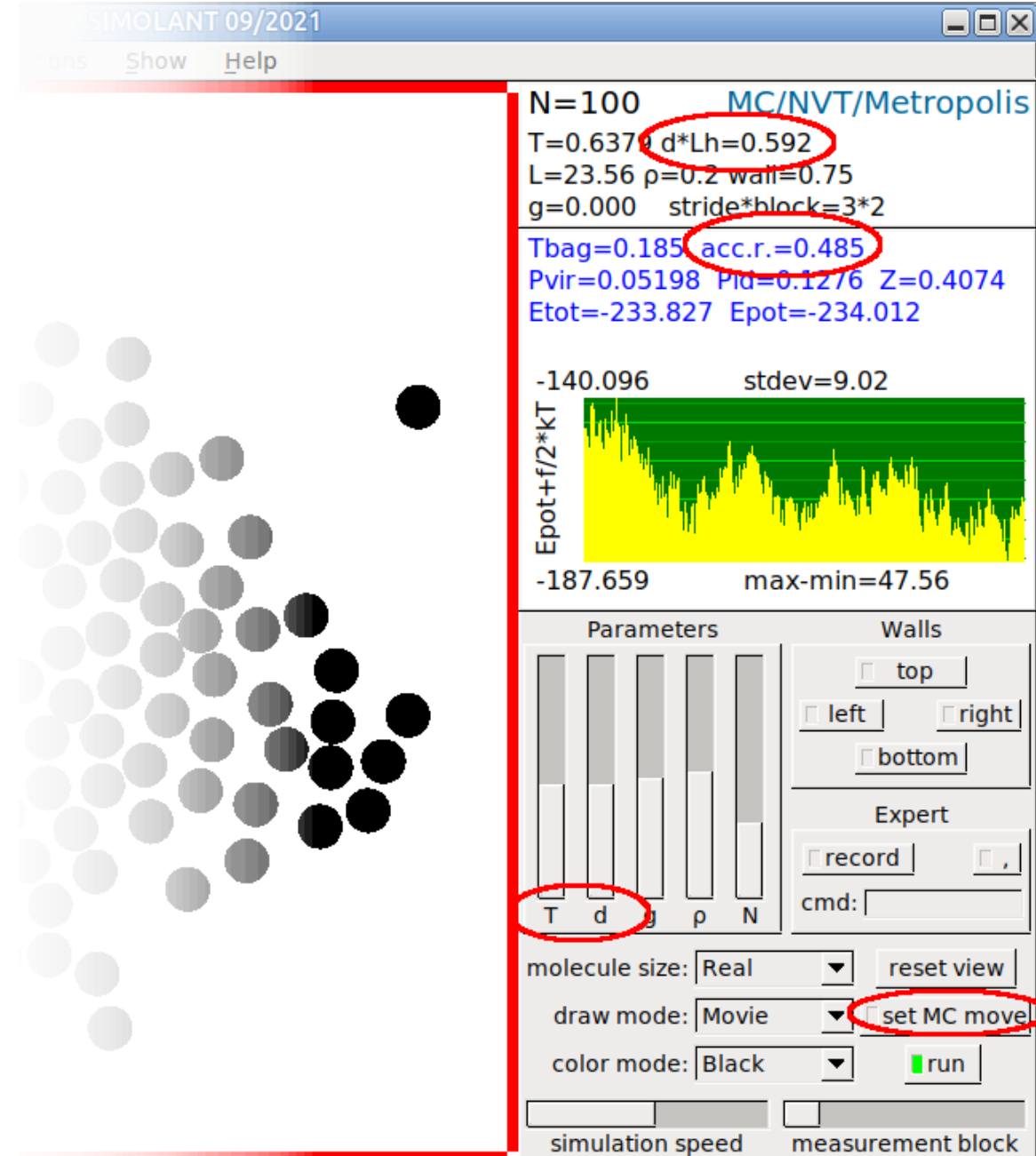
Vyzkoušejte si MC sami

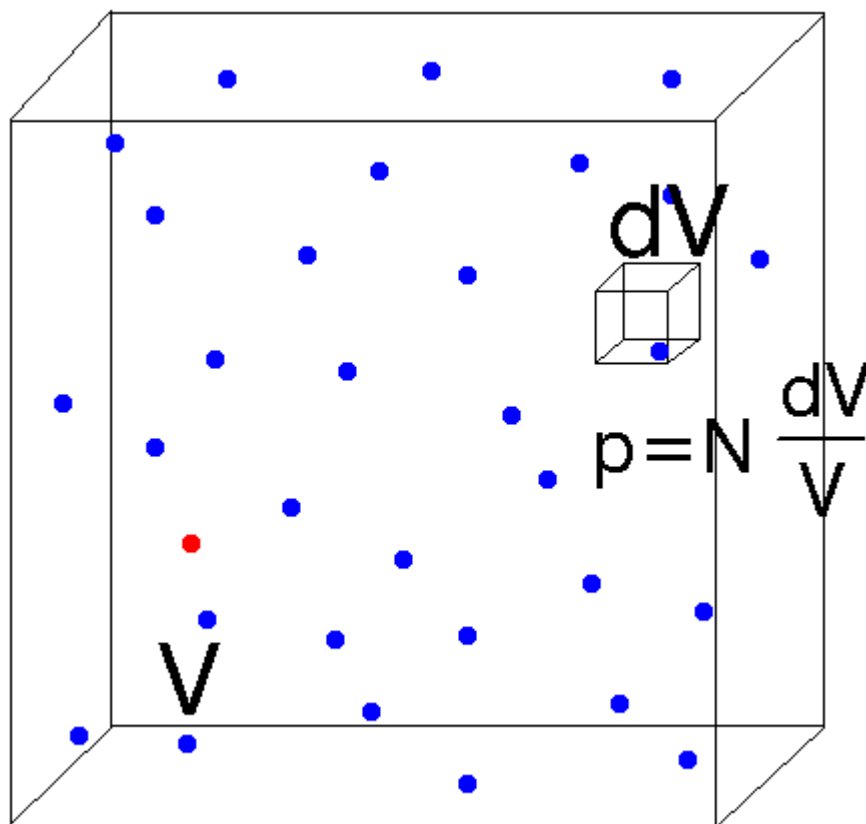
simulant 13/35
pch2a

- Menu: Method → 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*):

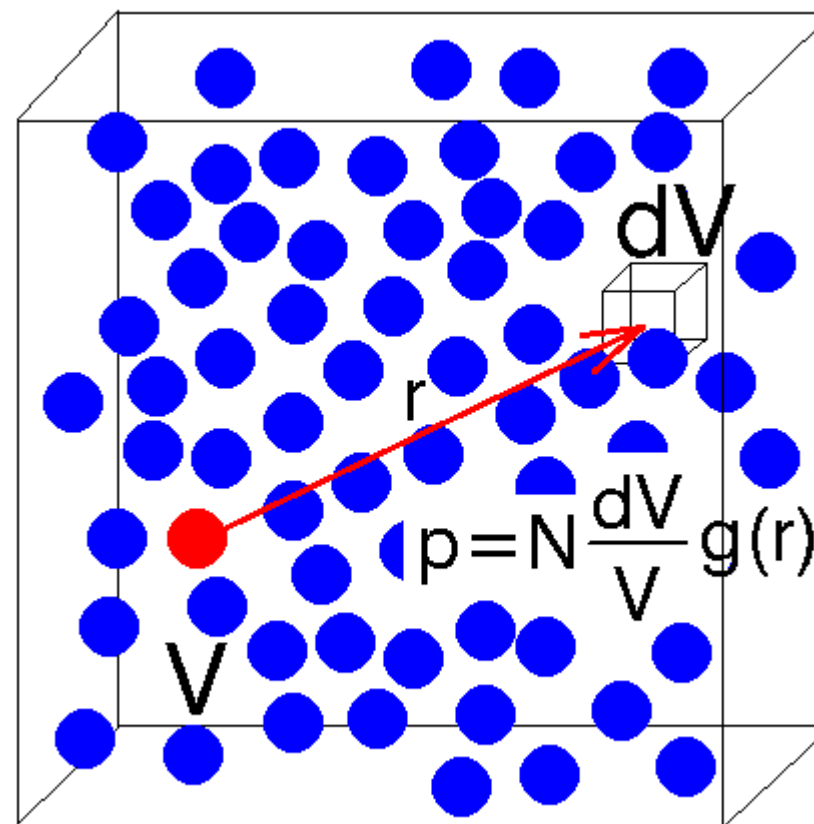
$$\text{acc.r.} = \frac{\text{počet přijatých konfigurací}}{\text{počet všech generovaných konfigurací}}$$

Rule of thumb: optimální zlomek přijatých konfigurací bývá okolo 0.3



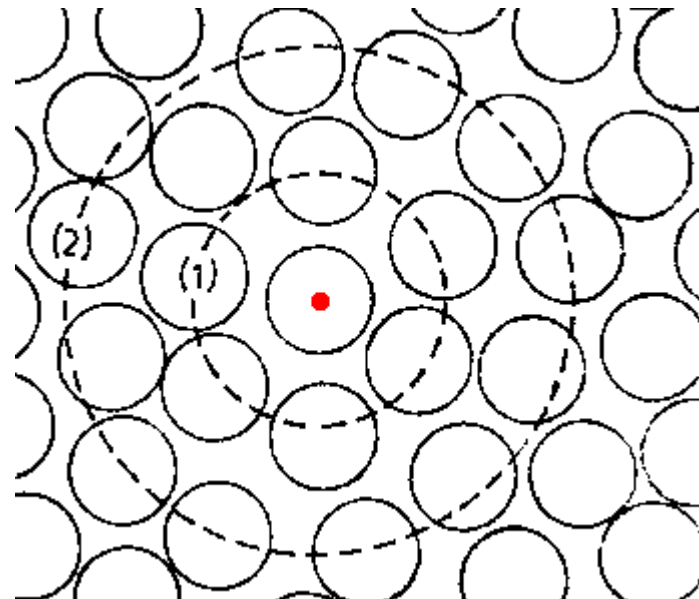
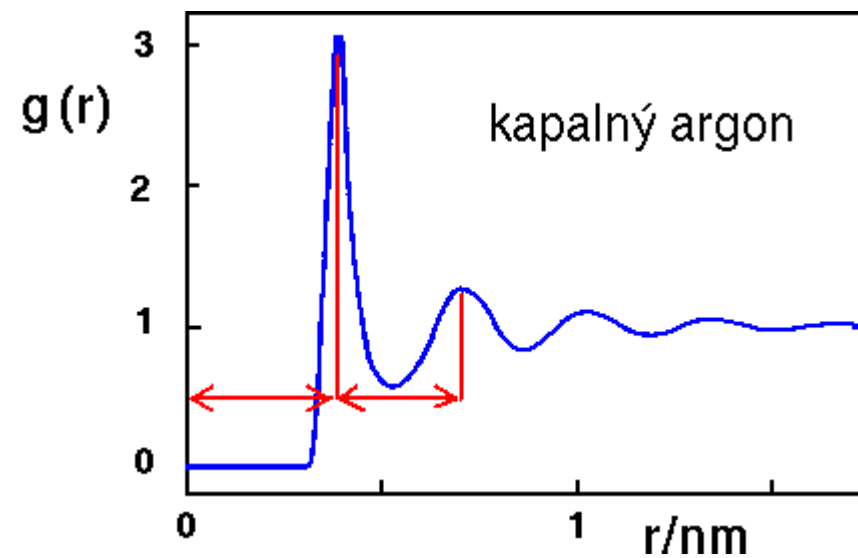
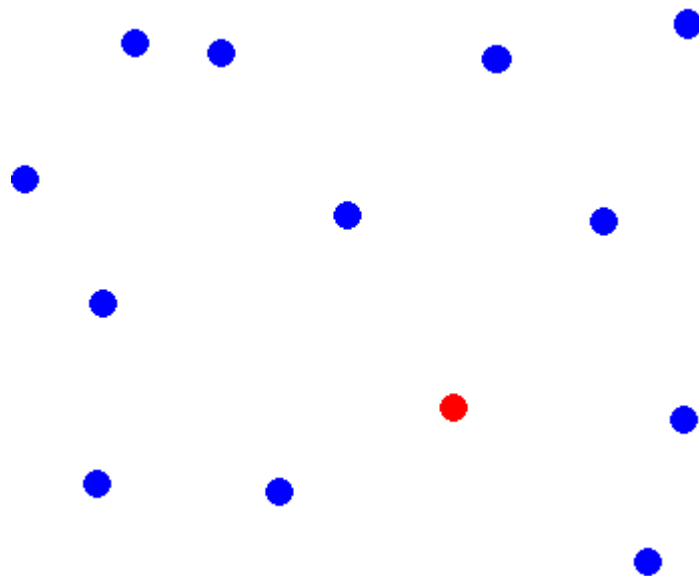
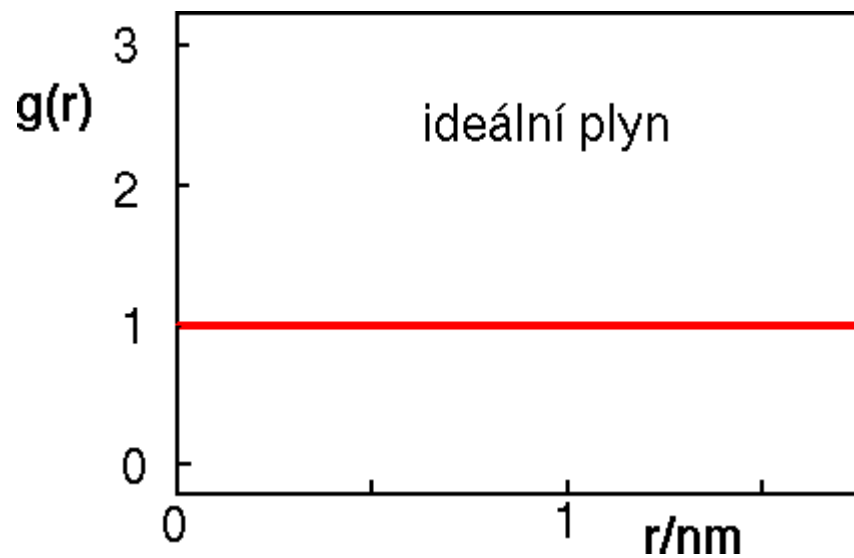


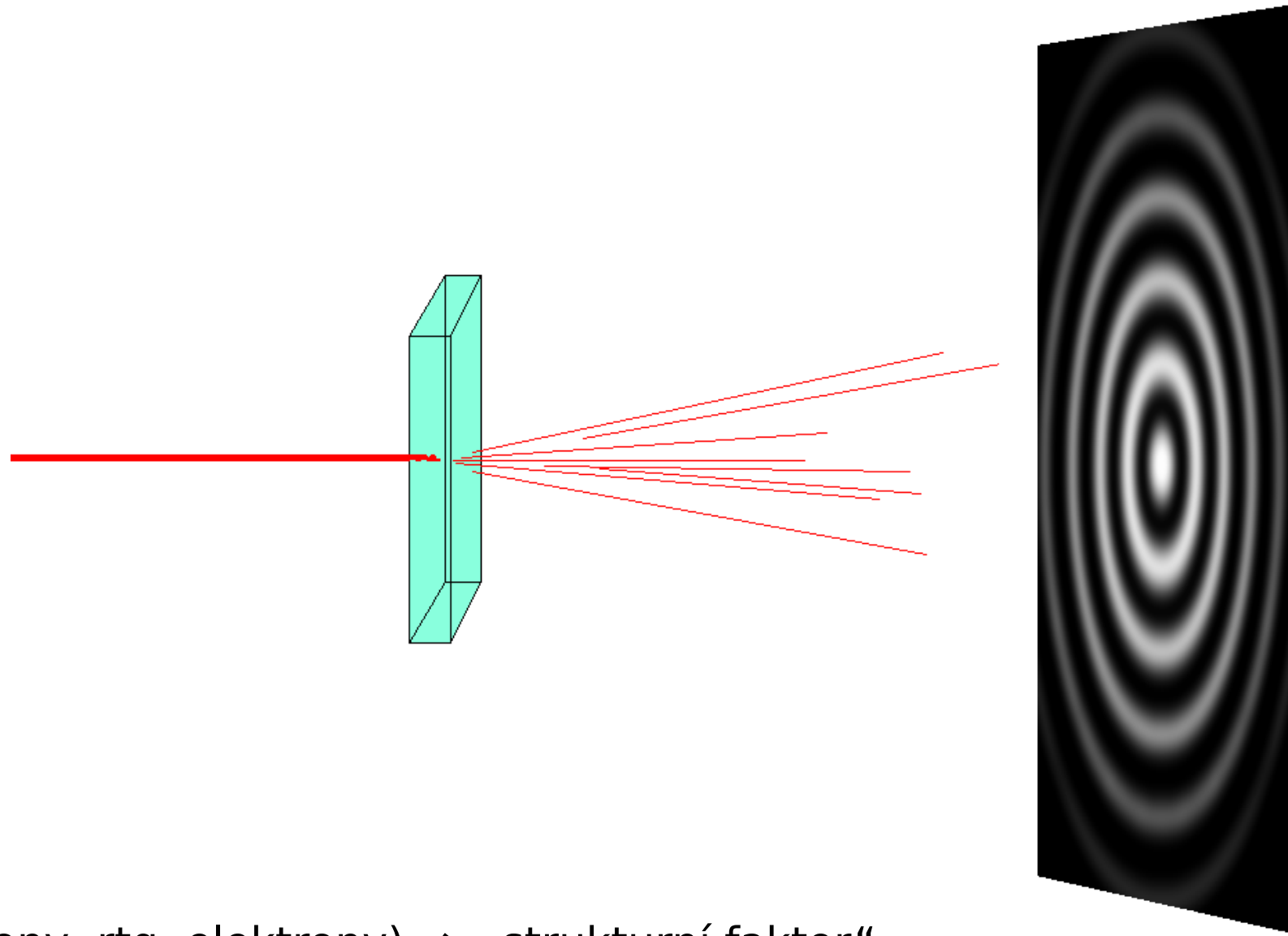
náhodně rozmístěné molekuly
(ideální plyn)



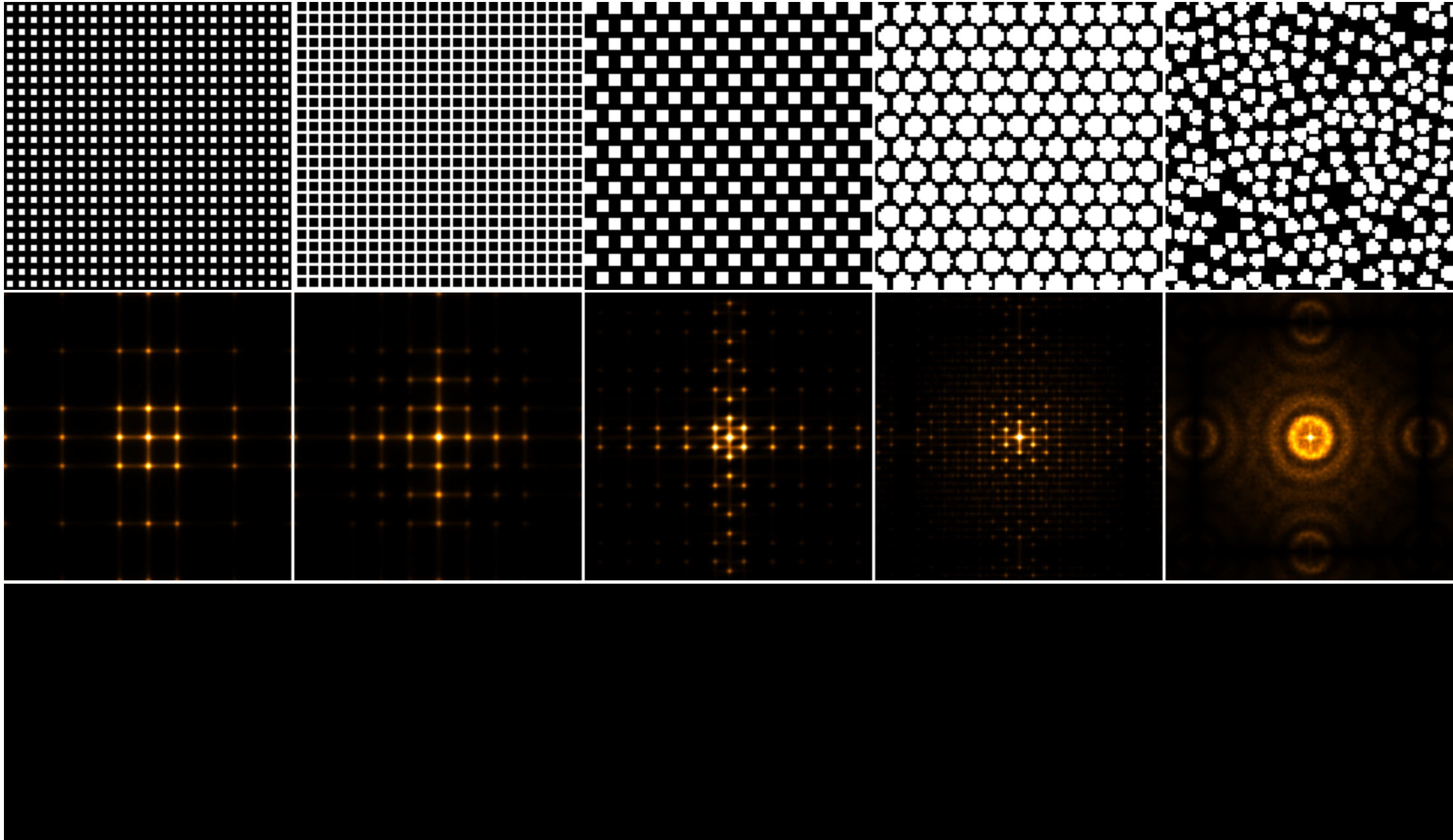
kapalina

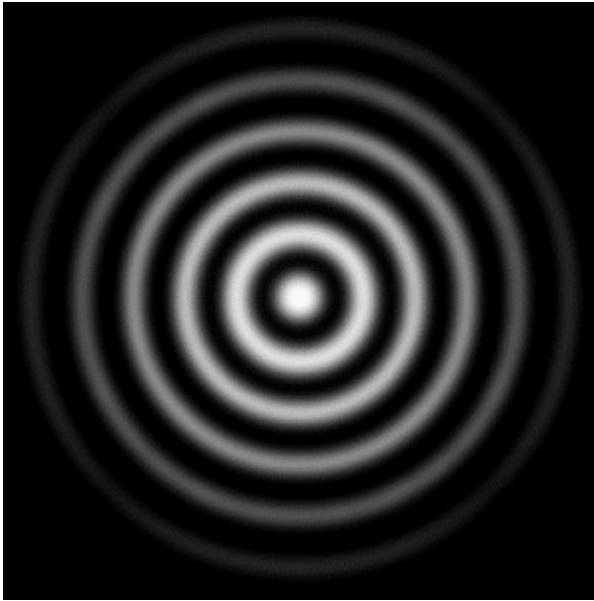
$g(r)$ = párová korelační funkce = radiální distribuční funkce
= hustota pravděpodobnosti nalezení částice ve vzdálenosti r od jiné částice normovaná tak, že pro náhodně rozmístěné molekuly vyjde 1



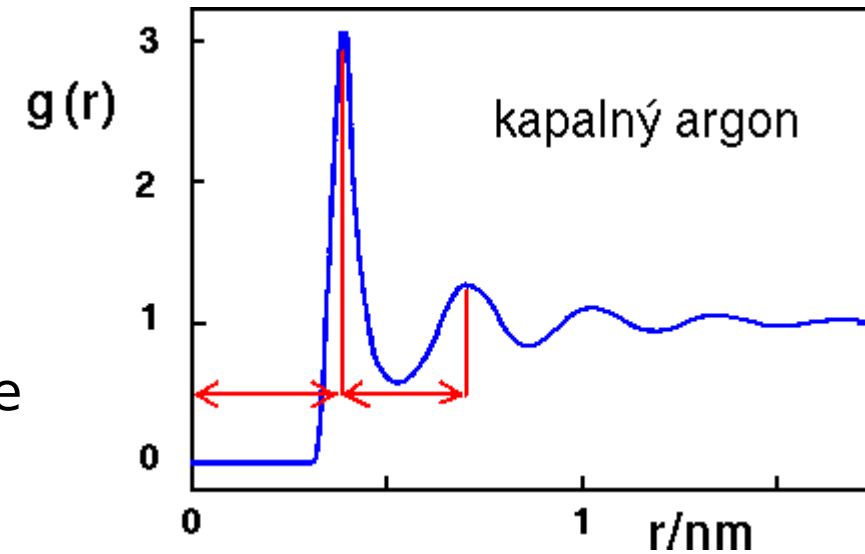


● Difrakce (neutrony, rtg, elektrony) $\Rightarrow$ „strukturní faktor“



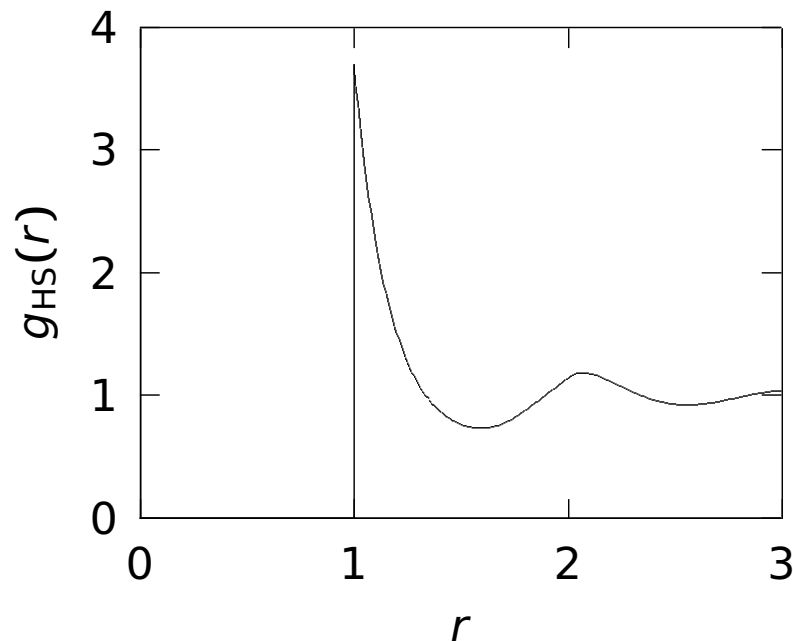
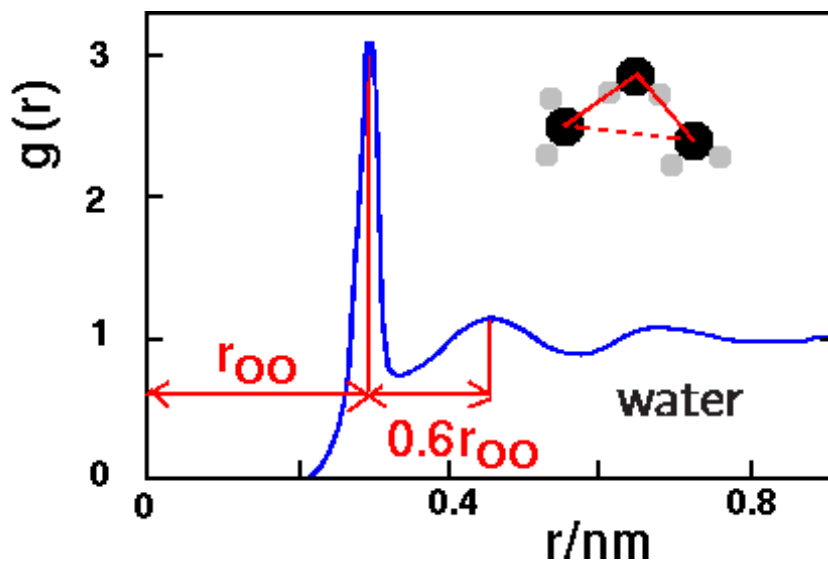
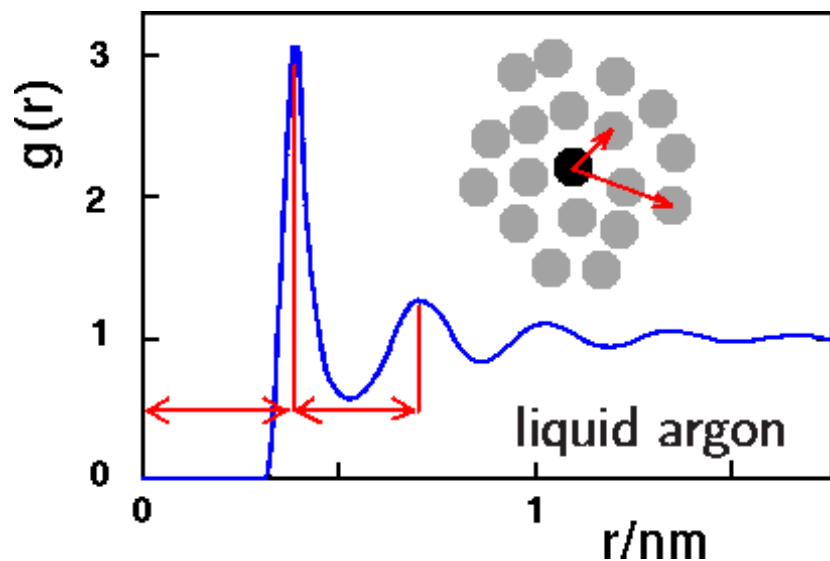


inverzní
Fourierova
transformace



Teorie, kterou teprve uslyšíte: **Fourierova transformace**

V podstatě to dělá vaše ucho, když rozeznává tóny



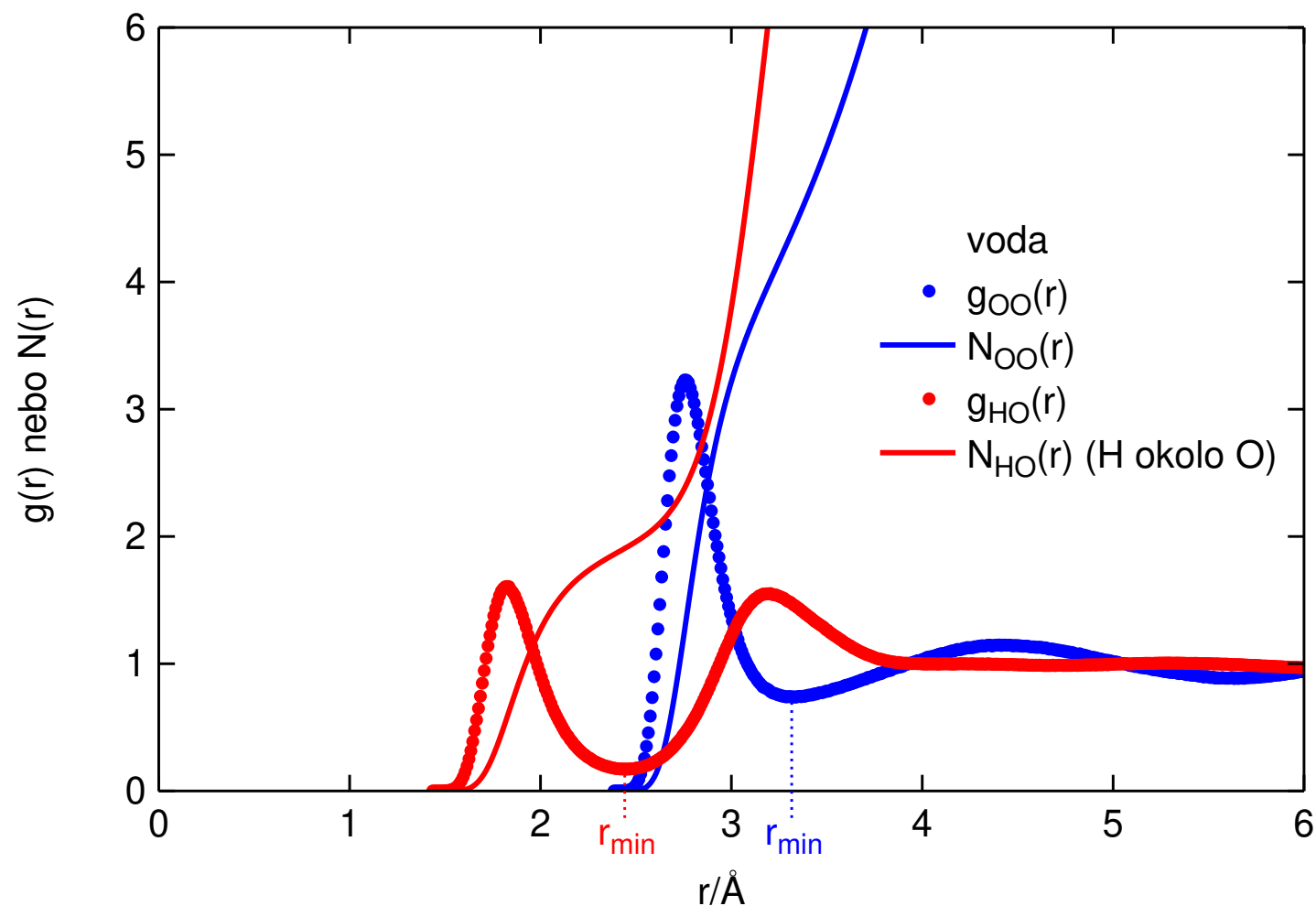
- Struktura jednoduché tekutiny (kapalný argon) je organizovaná po slupkách
- Struktura vody je dána tetraedrickou geometrií vodíkových vazeb
- Ve vzdálenosti několika molekulových průměrů jsou již molekuly nekorelované – pohybují se nezávisle

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
- $N(r_{\min})$ = “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 ($\rho = N/V$)

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

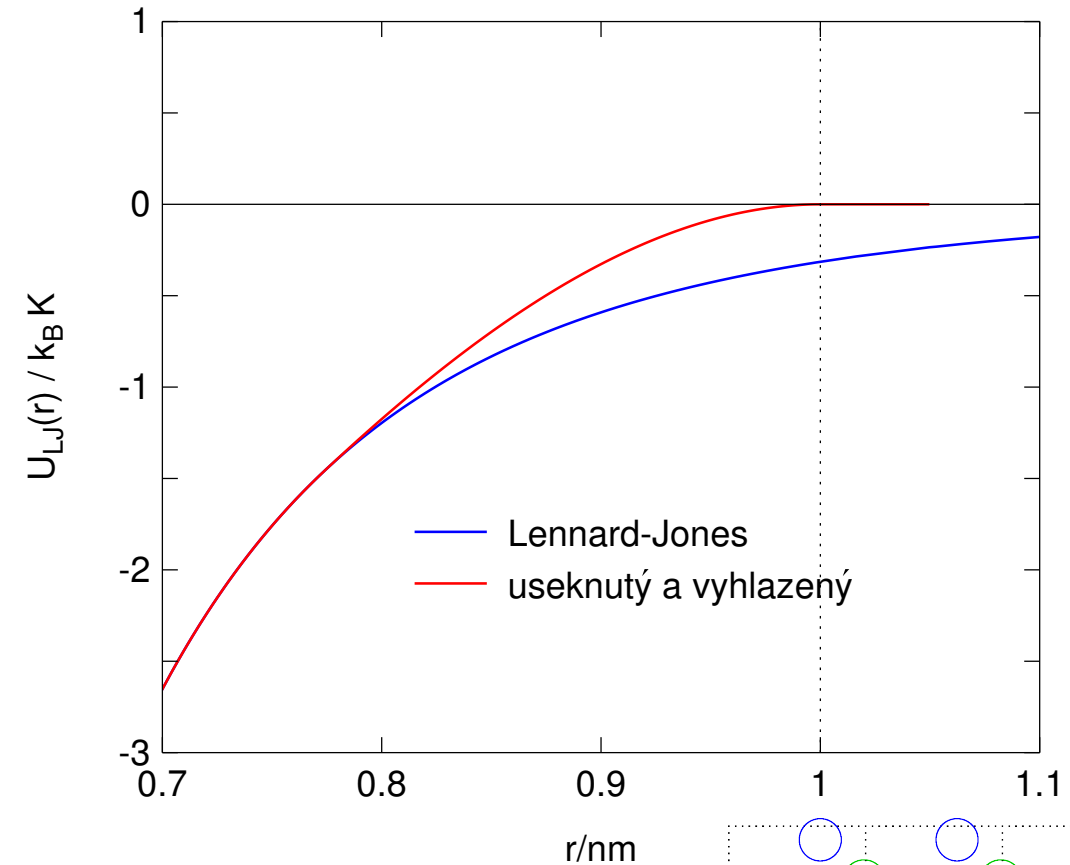
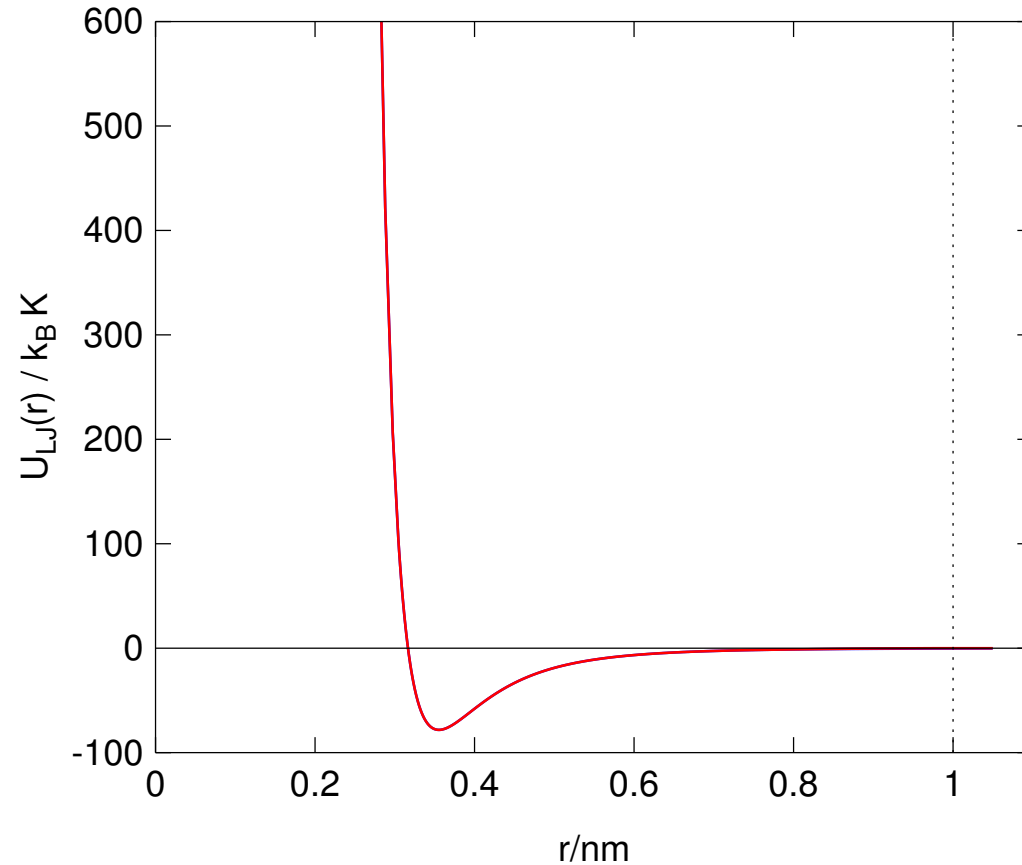
Součet přes všechny částice (1/2 abychom počítali každý pár jen jednou)

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

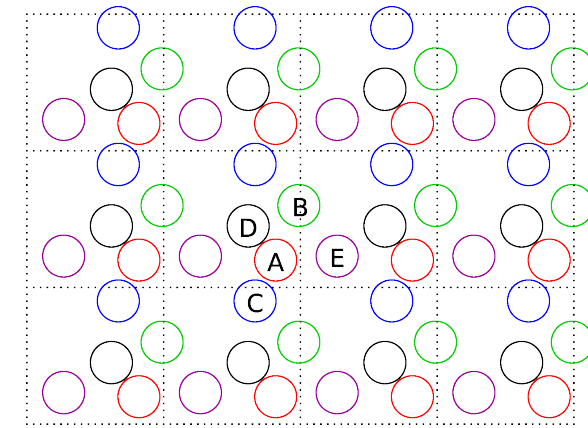
Radiální distribuční funkce

$$g(r_i) = \frac{\langle \mathcal{N}_i \rangle}{\mathcal{N}_i^{\text{id.plyn}}} = \frac{2 \langle \mathcal{N}_i \rangle}{N \rho \Delta V_i} = \frac{\langle \mathcal{N}_i \rangle}{\frac{\Delta V_i N^2}{V} \frac{1}{2}}$$

- 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, nařizuj 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, popiš vzorky	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, nepřesné Coulombovy síly ...

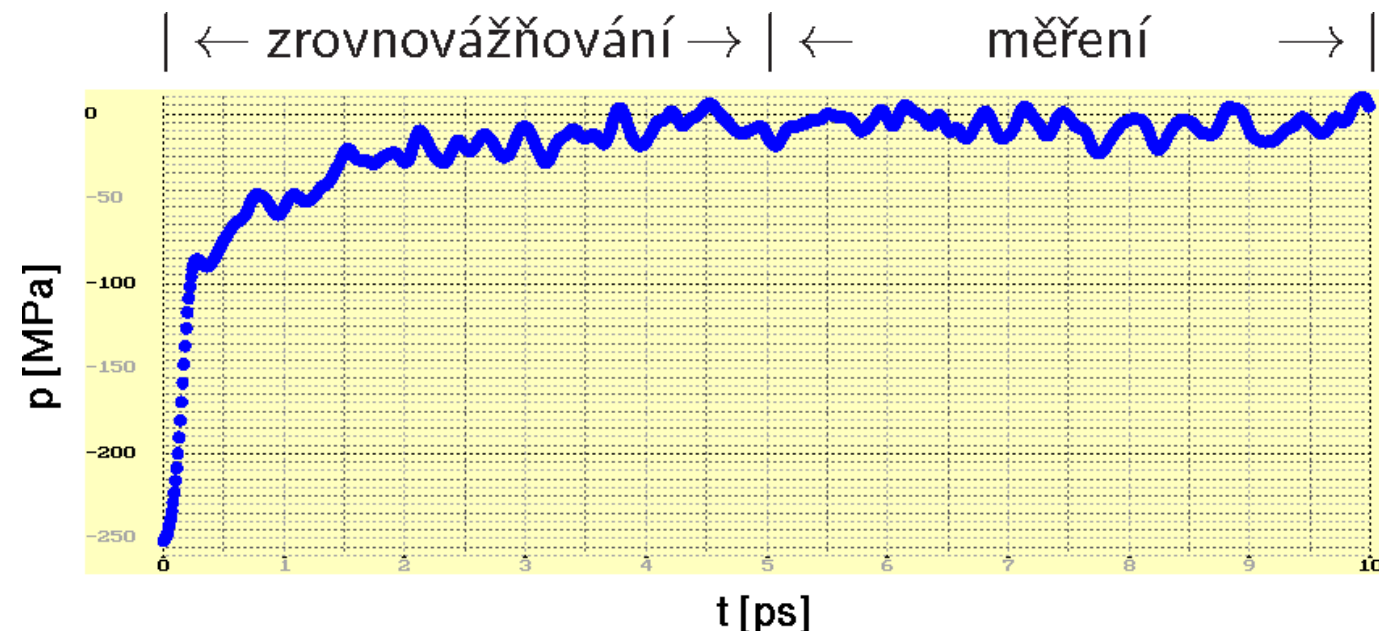
Náhodné (statistické) chyby* jsou principiální pro stochastické metody

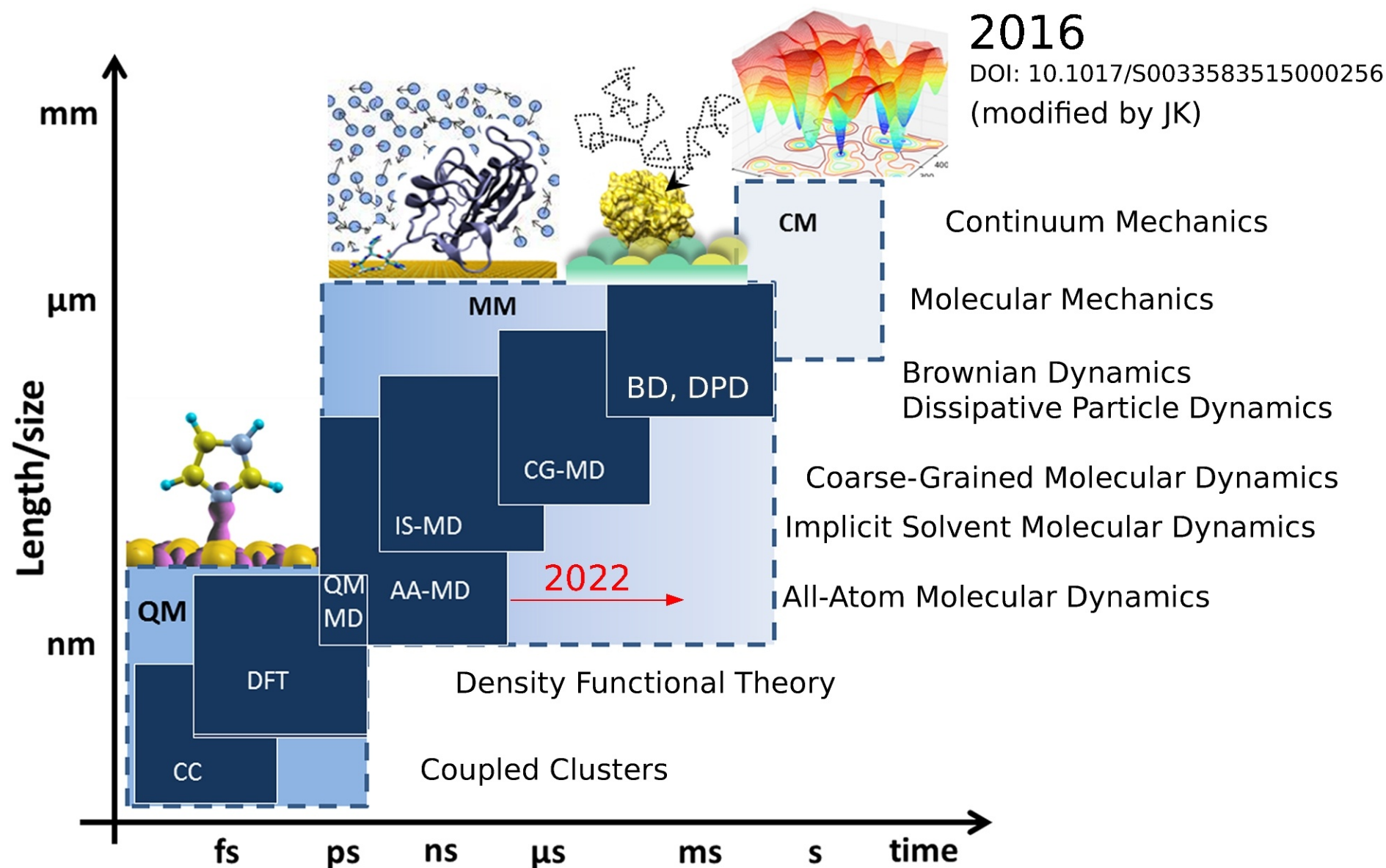
- časově korelované
- lze zmenšit delším výpočtem

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

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

- 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)





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

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

Problém: korelace (viz ukázka)

● **Řešení:** bloková metoda:

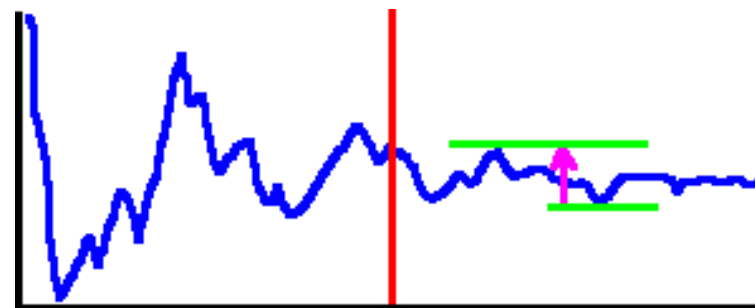
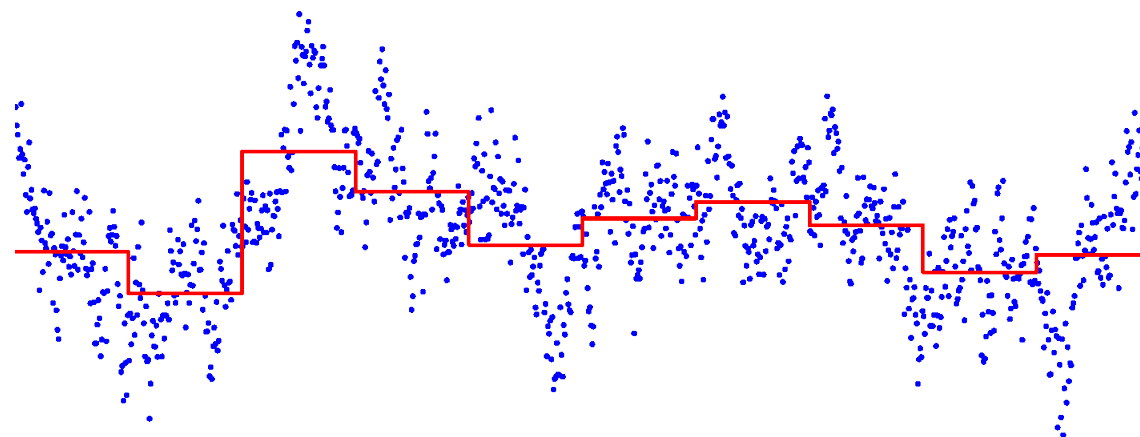
$$\bar{X}_j = \frac{1}{B} \sum_{i=1}^B X_{i+(j-1)B}$$

bloky považujeme za nezávislé

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

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

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

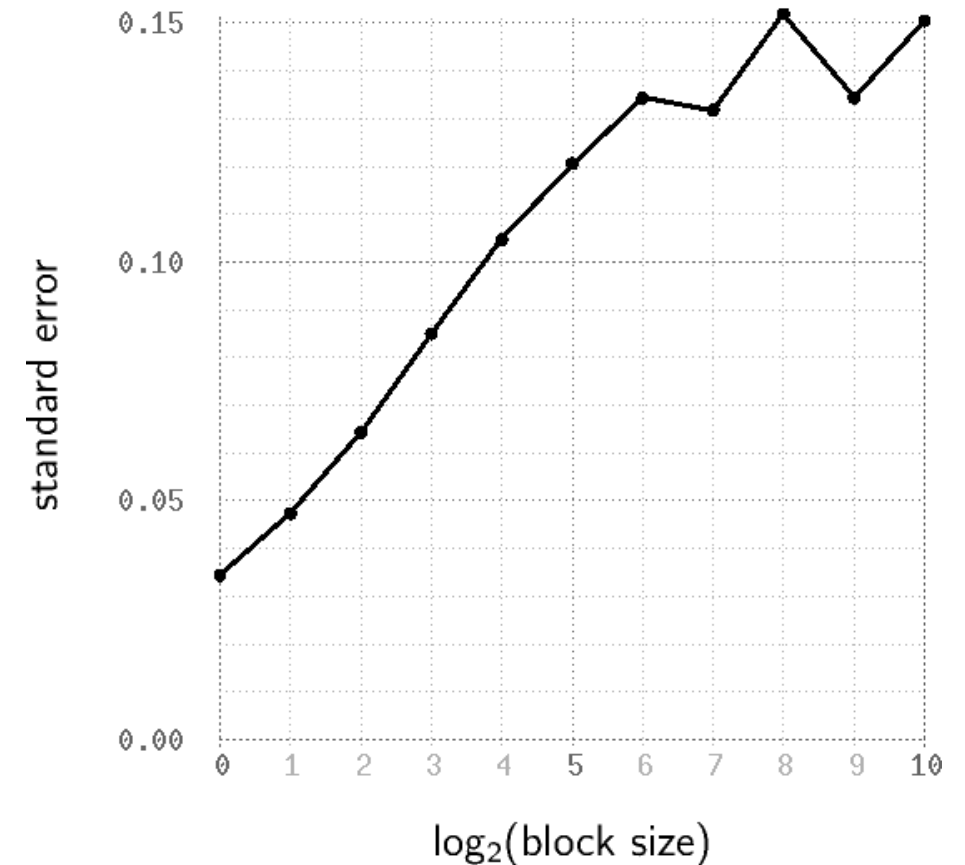
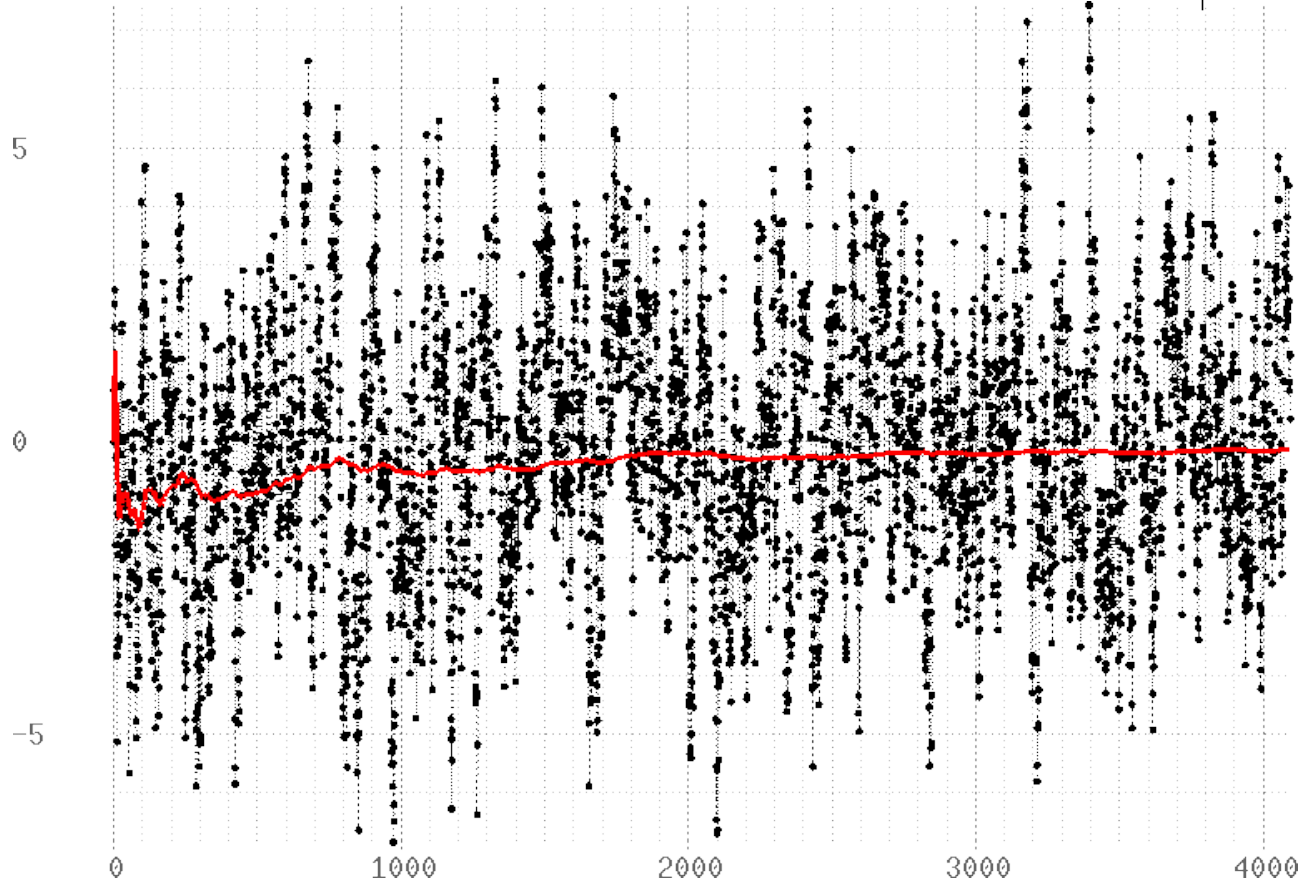


zhruba ekvivalentní 10 blokům

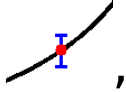
Odhad náhodných chyb – příklad a porovnání metod

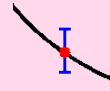
simul/errplot2.sh 32+4096 0.9 29/35
pch2a

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



Jak udávají nejistotu měřených hodnot různé obory:

● **Fyzika:** $Q = 123.4 \pm 0.5 \equiv 123.4(5) \equiv 123.4_5$ 

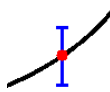
v příp. nesymetrie $Q = 1.23^{+0.67}_{-0.45}$ 

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 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 %

● 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)

Vypočtete I včetně odhadu chyb.

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

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

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

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

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

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

Varování:

- Řízení (pseudo)experimentu tak, že pokračuji, dokud odhadnuté 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.

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 $q \cdot r = 0.091$

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

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 σ_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 σ_i přesně.