Problem je tento.

Mame nekolik bodu v $3N$-rozmernem prostoru ($N$ je pocet atomu molekuly) tyto body budeme nazyvat struktury dane molekuly. Kazde teto strukture odpovida energie ($E_Q$ a jeji gradient $\nabla E_Q$) tyto energie a gradienty jsme schopni napocitat z kvantove mechaniky (QM).

Dale mame jednodussi model (Molekulova mechanika (MM)), ktera zavisi na parametrech $p$. Potrebujeme, aby oba dva modely generovaly priblizne stejne hodnoty energii a gradientu (v danem rozsahu chyby), neboli hledame $p$ tak, aby model MM konstruhoval stejny energeticky povrch jako model QM. Tomuto procesu rikame parametrizace.

Nyni moje myslenka je tato:

1. Definovat pro jednu strukturu funkci chyby v zavislosti na parametrickem vektor $p$ .
2. Definovat globalni funkci chyby pres nekolik struktur (typickych pro dany system, coz lze vybrat)
3. Minimalizovat tuto chybovou funkci a najit tak optimalni parametr $p$ (rekneme, ze by odpovidat globalnimu minimu)

Nyni vse zavisi na definici chybove funkce. Pro tu chceme vyuzit hodnoty energie z QM a gradienty energie z QM. Moje predstava je tato:

Jednotlivou strukturu oznacme ted vektorem $x_0 \in R^{3N}$, coz znamena ze tam mame vsechny souradnice kazdeho atomu molekuly, zapsane ve sloupceku. Nyni si predstavme struktury dane molekuly, ktere jsou velice blizke strukture $x_0$ a definujme mnozinu:

$$J_{x_0} = \{x| \ \|x - x_0\| < R\} \tag{1}$$

Pro $\forall x \in J_{x_0}$ pak plati podle Taylorova rozvoje obou modelu (QM i MM) tohle:

$$E_Q(x) = E_Q(x_0) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial E_Q(x_0)}{\partial x^i}(x^i - x_0^i) + \mathcal{O}(R^2) \tag{2}$$

$$E_M(x) = E_M(x_0) + \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial E_M(x_0)}{\partial x^i}(x^i - x_0^i) + \mathcal{O}(R^2) \tag{3}$$

je pak ale

$$E_Q(x) - E_M(x) = \left(E_Q(x_0) + p_0 - E_M(x_0)\right) + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial E_Q(x_0)}{\partial x^i} - \frac{\partial E_M(x_0)}{\partial x^i}\right)(x^i - x_0^i) + \mathcal{O}(R^2) \tag{4}$$

Parametr $p_0$ je zde kvuli tomu, ze energie plynouci z kvantoveho vypoctu je o nejakou konstantu posunuta, nez energie z molekulove mechaniky, takze tohle (nezname) posunuti prave vyjadruje parametr $p_0$.

Lze ted oznacit napriklad

$$\Delta_0(p) = \left(E_Q(x_0) + p_0 - E_M(x_0)\right) \tag{5}$$

$$\Delta_i(p) = \left(\frac{\partial E_Q(x_0)}{\partial x^i} - \frac{\partial E_M(x_0)}{\partial x^i}\right) \tag{6}$$

Vsimneme si, ze oba vyrazy zavisi na parametru $p$ a to kvuli tomu, ze na nem zavisi $E_M$ i $\nabla E_M$.

Pro vsechny body $x \in J_{x_0}$ pak muzeme definovat odchylku (na zaklade nejmensich ctvercu) takto

$$\left(E_Q(x) - E_M(x)\right)^2 = \left(\Delta_0 + \sum_{i=1}^{3N} \Delta_i(x^i - x_0^i) + \mathcal{O}(R^2)\right)^2 \tag{7}$$

A to je

$$(E_Q(x) - E_M(x))^2 \quad = \quad \Delta_0^2 + 2\Delta_0 \sum_{i=1}^{3N} \Delta_i (x^i - x_0^i) + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} \Delta_i \Delta_j (x^i - x_0^i)(x^j - x_0^j) + \mathcal{O}(R^2) \qquad (8)$$

Nyni muzeme na okoli $J_{x_0}$ definovat funkci chyby pro strukturu $x_0$.

$$err(x_0, R) \quad = \quad \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x \left( \Delta_0^2 + 2\Delta_0 \sum_{i=1}^{3N} \Delta_i (x^i - x_0^i) + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} \Delta_i \Delta_j (x^i - x_0^i)(x^j - x_0^j) \right) \qquad (9)$$

Po rozepsani to ovsem bude takto:

$$err(x_0, R) \quad = \quad \Delta_0^2 \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x + 2\Delta_0 \sum_{i=1}^{3N} \Delta_i \left( \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x (x^i - x_0^i) \right) + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} \Delta_i \Delta_j \left( \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x (x^i - x_0^i)(x^j - x_0^j) \right) \qquad (10)$$

Jednotlive integraly lze predpocitat zvlast pro okoli $J_{x_0}(R)$. Prvni integral znaci objem $n$-rozmerne koule o polomeru $R$. Dalsi dva jsou slozitejsi.

Oznacme tedy:

$$|J_{x_0}| \quad = \quad \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x \qquad (11)$$

$$K_i \quad = \quad \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x (x^i - x_0^i) \qquad (12)$$

$$L_{ij} \quad = \quad \int_{J_{x_0}} \mathrm{d}x (x^i - x_0^i)(x^j - x_0^j) \qquad (13)$$

Celkova chyba pro strukturu $x_0$ bude

$$err(x_0, R) \quad = \quad |J_{x_0}| \Delta_0^2 + 2\Delta_0 \sum_{i=1}^{3N} \Delta_i K_i + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} \Delta_i \Delta_j L_{ij} \qquad (14)$$

Protoze zavisi na parametru $p$ muzeme napsat

$$err(x_0, R, p) \quad = \quad |J_{x_0}| \Delta_0^2(p_0, p) + 2\Delta_0(p_0, p) \sum_{i=1}^{3N} K_i \Delta_i(p) + \sum_{i=1}^{3N}\sum_{j=1}^{3N} L_{ij} \Delta_i(p) \Delta_j(p) \qquad (15)$$

Timto zpusobem jsme schopni definovat celkovou chybu pro vice struktur $X = \{x_0, x_1, \ldots, x_{M-1}\}$ jako prosty soucet pres jednotlive chyby.

$$ERR(X, R, p) \quad = \quad \sum_{i=0}^{M-1} err(x_i, R, p) \qquad (16)$$

coz by slo i zeslozitit tim, ze kazda struktura bude mit svoje okolicko $R_i$ a mozna jeste i vahu $w_i$, ktera by se davala pred cely clen.