

Polkuintegraaliperustilamenetelmä

LuK-tutkielma, 2017-01-23

Tekijä:

SAMPSA KIISKINEN

Ohjaaja:

VESA APAJA



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIIKAN LAITOS

Tiivistelmä

Sampsa Kiiskinen

Polkuintegraaliperustilamenetelmä

LuK-tutkielma

Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopisto, 2017, 38 sivua

Tutustutaan lyhyesti polkuintegraaliperustilamenetelmään, joka on numeerinen satunnaislukumenetelmä kvanttimekaanisten monihiukkasjärjestelmien ominaisuuksien laskemiseen nollalämpötilassa. Ensiksi käydään läpi menetelmän syntyperä ja suhde muihin samankaltaisiin menetelmiin. Sitten tarkastellaan menetelmän taustalla vallitsevaa teoriaa lähtien kvanttimekaniikan ja tilastollisen fysiikan perustuksista. Teoriaosuuden pohjalta rakennetaan yksinkertainen mallitoteutus, jonka havainnollistamiseksi lasketaan kvanttiharmonisen oskillaattorin energia ja todennäköisyysjakama sekä karkea arvio helium-4-nesteen parikorraatiotfunktiolle. Lopuksi katsotaan vielä muutamia menetelmän olemassaolevia tai mahdollisia käyttökohteita.

Avainsanat: kvanttifysiikka, statistinen fysiikka, laskennallinen fysiikka

Abstract

Sampsa Kiiskinen

Path Integral Ground State Method

Bachelor's Thesis

Department of Physics, University of Jyväskylä, 2017, 38 pages

A short treatise is presented on the path integral ground state method, which is a numerical method for computing the properties of quantum many-body systems at zero temperature. First the origin of the method and its relation to other similar methods is reviewed. Then the underlying theory of the method is presented, starting from the foundations of quantum mechanics and statistical physics. Based on the presentation, a simple sample implementation is constructed and showcased by calculating the energy and probability density function of a quantum harmonic oscillator and a rough estimate for the pair correlation function of liquid helium-4. Finally some of the existing or potential applications of the method are examined.

Keywords: quantum physics, statistical mechanics, computational physics

Sisältö

Tiivistelmä	3
Abstract	5
1 Johdanto	9
2 Teoriaa	11
2.1 Kvanttimekaniikkaa polkuintegraalein	11
2.2 Oleellisia approksimaatioita	13
2.3 Klassinen vastaavuus	14
2.4 Ominaisuuksien mittaaminen	16
2.5 Moniulotteisten integraalien laskeminen	18
3 Mallitoteutus	21
3.1 Yksiköiden valinta	21
3.2 Keskeisimmät tietorakenteet	22
3.3 Järjestelmän konfiguraatioiden läpikäyminen	24
3.4 Satunnaiskävelystä kumpuavia ongelmia	26
3.5 Muutamia tuloksia	27
4 Päätäntö	33
Lähteet	35

1 Johdanto

Polkuintegraaliperustilamenetelmä (englanniksi *path integral ground state*, lyhennettynä PIGS) on kvantti- Monte Carlo -menetelmä (*quantum Monte Carlo*, QMC) eli kvanttimekaanisten monihiukkasjärjestelmien ominaisuuksien laskemiseen sopiva numeerinen satunnaislukumenetelmä. Nimensä mukaisesti se perustuu polkuintegraaleihin, mikä on vuonna 1948 kehitetyn kvanttimekaniikan vaihtoehdoisen muotoilun [1] keskeisimpiä asioita. Menetelmän nimestä käy ilmi myös se, että se soveltuu järjestelmän perustilan eli sen alimman mahdollisen energiatilan tarkasteluun, mikä tarkoittaa sitä, että järjestelmä on oleellisesti nollalämpötilassa.

Alunperin PIGS-menetelmän teoria kehitettiin vuonna 1969 [2] tarkastelemalla Schrödingerin yhtälöä imaginääriajassa. Yleiskäyttöisenä laskentamenetelmänä se tosin esiteltiin vasta vuonna 1995 [3] ja johdettiin yhdistämällä variaatio- Monte Carlo -menetelmä (*variational Monte Carlo*, vMC) polkuintegraali- Monte Carlo -menetelmään (*path integral Monte Carlo*, PIMC). Syntyperänsä vuoksi menetelmä nimettiin variaatiopolkuintegraalimenetelmäksi (*variational path integral*, VPI), mutta sitä on sittemmin alettu kutsua PIGS-menetelmäksi [4].

Muita PIGS-menetelmän lähisukulaisia esittelyvuosineen löytyy taulukosta 1. Taulukko ei suinkaan ole kattava mutta antaa hyvän kuvan keskeisimpien menetelmien kehityksen kulusta. Esittelyvuodet eivät myöskään ole tarkkoja, koska menetelmillä on tapana kehittyä hiljalleen ja monen asianosaisen toimesta. Tarkemmin muista menetelmistä löytyy niitä käsittelevistä kirjallisuuskatsauksista [5].

Huomattavaa kaikissa QMC-menetelmissä on se, että niillä on hyvin paljon samanlaisia piirteitä. Yhteisten piirteiden takia on tyypillistä, että yhdelle menetelmälle kehitetty teoreema tai algoritmi sopii muidenkin menetelmien tarpeisiin. Yksi esimerkki tästä on luvun 2.1 lopussa esitetty yhteys PIGS-menetelmän propagaattorin ja PIMC-menetelmän termisen tiheysmatriisin välillä. Toinen esimerkki on Greenin funktio- Monte Carlo -menetelmälle (*Green's function Monte Carlo*, GFMC) kehitetty matoalgoritmi [6], joka on hyödyllinen myös PIGS-menetelmän kanssa.

Koska PIGS on yleiskäyttöinen laskentamenetelmä, sille löytyy sovelluksia monelta tiiviin aineen fysiikan ja kvanttikemian osa-alueelta. Menetelmää on käytetty

Taulukko 1: Muutamia keskeisimpiä kvantti- Monte Carlo -menetelmiä: variaatio- Monte Carlo (*variational Monte Carlo*, VMC), diffuusio- Monte Carlo (*diffusion Monte Carlo*, DMC), Greenin funktio- Monte Carlo (*Green's function Monte Carlo*, GFMC), polkuintegraali- Monte Carlo (*path integral Monte Carlo*, PIMC), apukenttä- Monte Carlo (*auxiliary field Monte Carlo*, AFMC), polkuintegraaliperustila (*path integral ground state*, PIGS), matelu- Monte Carlo (*reptation Monte Carlo*, RMC) ja varjopolkuintegraaliperustila (*shadow path integral ground state*, SPIGS).

Menetelmä	Esittelyvuosi	Nollalämpötila
VMC	1942 [14]	✓
DMC	1949 [15]	✓
GFMC	1962 [16]	✓
PIMC	1968 [17]	
PIGS	1969 [2]	✓
AFMC	1986 [18]	
RMC	1999 [19]	✓
SPIGS	2003 [20]	✓

esimerkiksi heliumin olomuotojen [7, 8], Bosen–Einsteinin kondensaatin [9] sekä elektroneista [10] ja bosoneista [11–13] koostuvien ideaalikaasujen tutkimiseen.

2 Teoriaa

Tässä luvussa käydään lyhyesti läpi PIGS-menetelmän taustalla vallitsevan teorian tärkeimmät tulokset. Tarkastelu alkaa polkuintegraaleista ja päättyy variaatioperiaatteen kautta Monte Carlo -integrointiin. Jos kvanttimekaniikka tai tilastollinen fysiikka eivät ole lukijalle tuttuja, niin saattaa olla ensin hyödyllistä perehtyä sopivaan oppikirjaan aiheesta [21, 22].

2.1 Kvanttimekaniikkaa polkuintegraalein

Kvanttimekaanisen järjestelmän aikakehitys noudattaa yleistä Schrödingerin yhtälöä

$$\hat{H} |\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle, \quad (1)$$

missä Hamiltonin operaattori \hat{H} sisältää informaation järjestelmän käytöksestä ja abstrakti tilavektori $|\Psi(t)\rangle$ puolestaan informaation sen tilasta millä tahansa ajanhetkellä t . Laskuja varten tilavektoreille valitaan konkreettinen esitys niiden paikkoihin perustuen, jolloin yhtälö 1 muuttuu muotoon

$$\hat{H}(R)\Psi(t, R) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t, R), \quad (2)$$

missä aaltofunktio $\Psi(t, R)$ riippuu ajan t lisäksi N hiukkasen paikasta R , joka on oleellisesti järjestetty joukko d -ulotteisia vektoreita r . Saman yhtälön pystyy kirjoittamaan imaginääriajassa $\tau = it/\hbar$, jolloin¹

$$\hat{H}(R)\Psi(\tau, R) = -\frac{\partial}{\partial \tau} \Psi(\tau, R). \quad (3)$$

Tämän yhtälön ratkaisu voidaan ilmaista operaattorin \hat{H} ominaistilojen Ψ_i ja ominaisarvojen E_i avulla

$$\Psi(\tau, R) = e^{-\tau \hat{H}(R)} \Psi(0, R) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\tau E_i} \Psi_i(R) \int dR' \Psi_i(R')^* \Psi(0, R'). \quad (4)$$

¹Aaltofunktio Ψ ei ole tarkkaan ottaen samantyyppinen funktio yhtälöissä 2 ja 3, mutta tällä ei ole niiden tulkinnan kannalta merkitystä.

Ratkaisua ei tarvitse ymmärtää kokonaisuudessaan huomatakseni, että imaginääriajan τ kasvaessa riittävän suureksi vain perustilan aaltofunktiolla Ψ_0 on merkitystä. Näin ollen

$$\Psi_0(R) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \Psi(\tau, R). \quad (5)$$

Yhtäpitävästi yhtälön voi kirjoittaa aaltofunktion alkuarvon avulla

$$\Psi_0(R) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int dR' \hat{G}(\tau, R, R') \Psi(0, R'), \quad (6)$$

missä propagaattori \hat{G} kuvaa paikkojen R ja R' välisen siirtymän todennäköisyyttä ajassa τ ja määritellään

$$\hat{G}(\tau, R', R) = \int dR'' \Psi(\tau, R')^* e^{-\tau \hat{H}(R'')} \Psi(\tau, R). \quad (7)$$

Koska propagaattori kuvaa siirtymää yhdestä paikasta toiseen, ei ole yllättävää, että sen voi jakaa kahteen osaan. Ajassa $\tau_1 + \tau_2$ paikasta R paikkaan R' tapahtuva siirtymä on sama kuin ensin ajassa τ_1 tapahtuva siirtymä paikasta R paikkaan R'' ja sitten ajassa τ_2 tapahtuva siirtymä paikasta R'' paikkaan R' . Muodollisesti tämä ilmaistaan propagaattorien konvoluutiona

$$\hat{G}(\tau_1 + \tau_2, R', R) = \int dR'' \hat{G}(\tau_2, R', R'') \hat{G}(\tau_1, R'', R). \quad (8)$$

Yleisemmin siirtymä voidaan jakaa M osaan, joista jokaisen viemä aika $\varepsilon = \tau/M$. Tällöin kokonaissiirtymä²

$$\hat{G}(\tau, R_{M+1}, R_1) = \int \prod_{i=2}^M dR_i \prod_{i=1}^M \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i), \quad (9)$$

missä integraalia sanotaan diskreetiksi poluksi. Polusta saa tehtyä myös jatkuvan tarkastelemalla raja-arvoa kun M lähestyy ääretöntä. Jatkuva polku ei ole laskujen kannalta tarpeellinen, mutta se on teoreettisesti kiinnostava ja helppo muodostaa. Toimenpiteen jälkeen kokonaissiirtymä

$$\hat{G}(\tau, R_\infty, R_1) = \lim_{M \rightarrow \infty} \int \prod_{i=2}^M dR_i \hat{G}(\varepsilon, R_\infty, R_M) \prod_{i=1}^{M-1} \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i). \quad (10)$$

²Huomaa, että yhtälössä 9 esiintyvät tulot eivät ole tavallisia skalaarituloja, vaan endomorfismien muodostamien monoidien tuloja. Ensimmäinen niistä kuvaa siis sisäkkäisiä integraaleja ja toinen yhdistettyjä propagaattoreita. Sama huomio koskee yhtälöä 10.

Edellä esille tullut propagaattori on eräs polkuintegroinnin keskeisimpiä asioita, koska se määrää järjestelmän perustilan aikakehityksen. Sitä koskee myös seuraava hyödyllinen yhteys: jos imaginääriaajan τ/\hbar tulkitsee käänteiseksi lämpötilaksi $\beta = 1/k_B T$, niin propagaattori \hat{G} on muodoltaan identtinen termisen tiheysmatriisin $\hat{\rho}$ kanssa, joka määrää järjestelmän tilojen jakauman äärellisessä lämpötilassa.

2.2 Oleellisia approksimaatioita

Yleisessä muodossaan Schrödingerin yhtälö on erittäin vaikea ratkaista, koska operaattorin \hat{H} määritelmällä on hyvin vähän rajoitteita. Esimerkiksi spinien vuorovaikutusten kanssa saadaan yleisestä muodosta Paulin yhtälö ja ottamalla mukaan suhteellisuusteoria seuraa siitä Diracin yhtälö. Onneksi monen järjestelmän kohdalla moiset yksityiskohdat voi lakaista maton alle ja olettaa, että $\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$ eli Hamiltonin operaattori koostuu kineettisestä osasta

$$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (11)$$

ja paripotentialin v määräämästä potentiaaliosasta

$$\hat{V} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N v(r_j - r_i). \quad (12)$$

Tämän seurauksena saadaan propagaattori, jonka sisältämä eksponenttifunktio noudattaa Baker–Campbell–Hausdorff-yhtälöä

$$e^{-\varepsilon(\hat{K}+\hat{V})} = e^{-\varepsilon\hat{K}} e^{-\varepsilon\hat{V}} e^{-\varepsilon^2[[\hat{K},\hat{V}]]/2} e^{-\varepsilon^3([\hat{K},[[\hat{K},\hat{V}]]+[[\hat{V},[\hat{K},\hat{V}]]])/12} \dots \quad (13)$$

Jos ε on riittävän pieni, niin ε^2 on merkittävästi pienempi kuin ε ja eksponenttifunktiota voi edelleen yksinkertaistaa primitiiviapproksimaatiolla

$$e^{-\varepsilon(\hat{K}+\hat{V})} = e^{-\varepsilon\hat{K}} e^{-\varepsilon\hat{V}}. \quad (14)$$

Nyt eri osien siirtymät voidaan kulkea erikseen propagaattorilla

$$\hat{G}_P(\varepsilon, R', R) = \int dR'' \hat{G}_K(\varepsilon, R', R'') \hat{G}_V(\varepsilon, R'', R), \quad (15)$$

missä

$$\begin{aligned}\hat{G}_K(\varepsilon, R', R) &= \int dR'' \Psi(\varepsilon, R')^* e^{-\varepsilon \hat{K}(R'')} \Psi(\varepsilon, R) \\ &= \left(\frac{1}{2(2\pi)\lambda\varepsilon} \right)^{dN/2} e^{-(R'-R)^2/4\lambda\varepsilon}\end{aligned}\quad (16)$$

$$\begin{aligned}\hat{G}_V(\varepsilon, R', R) &= \int dR'' \Psi(\varepsilon, R')^* e^{-\varepsilon \hat{V}(R'')} \Psi(\varepsilon, R) \\ &= \delta(R' - R) \prod_{i=1}^N \prod_{j=i+1}^N e^{-\varepsilon v(r_j - r_i)}\end{aligned}\quad (17)$$

ja $\lambda = \hbar/2m$. Lisäksi, jos potentiaali on alhaalta rajoitettu [23], niin Trotterin yhtälön

$$e^{-\varepsilon(\hat{K}+\hat{V})} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(e^{-\varepsilon \hat{K}} e^{-\varepsilon \hat{V}} \right)^M \quad (18)$$

perusteella approksimaatio saadaan mielivaltaisen tarkaksi valitsemalla riittävän suuri askelmäärä M . Jatkuvan polun tapauksessa tulos on luonnollisesti täydellisen tarkka.

Tarkempia approksimaatioita pystyy muodostamaan askelmäärän kasvattamisen lisäksi kehittämällä eksponenttifunktiolle parempia arvioita, joista yksi esimerkki [24, 25] on Takahashi–Imada-approksimaatio

$$e^{-\varepsilon(\hat{K}+\hat{V})} = e^{-\varepsilon \hat{K}} e^{-\varepsilon \hat{V}} e^{-\varepsilon^3 [[[\hat{V}, \hat{K}], \hat{V}]]/24} . \quad (19)$$

Tarkempien approksimaatioiden kanssa tuloksen tarkkuuden parantamiseen vaadittava askelmäärä pienenee, mutta yksittäisten askeleiden laskeminen monimutkaistuu. Sopiva tasapaino pitää valita aina tilanteesta riippuen.

2.3 Klassinen vastaavuus

Edellä esitetty malli kuvaa kvanttimekaanisen monihiukkasjärjestelmän käytöstä propagaattorien ja muiden kvanttimekaniikan peruskäsitteiden avulla, mutta näkökulmaansa muuttamalla sen voi nähdä myös klassisena mallina, joka käsittelee polymeeriketjujen vuorovaikutuksia. Tämä ei ole pelkkä ajattelua helpottava analogia, vaan mallit todella ovat isomorfisia. Kyseessä ei myöskään ole harvinainen yhteensattuma; monia kvanttimekaniikan ja klassisen mekaniikan vastaavuuksia [26] on tunnettu jo pitkään.³

³Samanlaisia hyödyllisiä vastaavuuksia löytyy myös muilta tieteen aloilta. Erinomainen esimerkki sellaisesta on Curry–Howard–Lambek-vastaavuus, joka yhdistää intuitionistisen logiikan, tyyppitetyn lambdakalkyylin ja karteesiset suljetut kategoriat.

Vastaavuuden näkemiseksi määritellään klassinen aktio

$$\hat{S}(\varepsilon, R', R) = -\log \hat{G}(\varepsilon, R', R). \quad (20)$$

Nyt yhtälön 9 diskreetti polku voidaan tulkita minimoitavana integraalina

$$\hat{G}(\tau, R_{M+1}, R_1) = \int \prod_{i=2}^M dR_i e^{-\sum_{i=1}^M \hat{S}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i)}. \quad (21)$$

Sama pätee yhtälön 10 jatkuvaan polkuun, joka kirjoitetaan toisinaan Feynman–Kac-yhtälönä⁴

$$\hat{G} = \int DR e^{-\hat{S}}. \quad (22)$$

Koska aktion voi kuvitella seuraavan sopivasti valitun klassisen Lagrangen operaattorin $\hat{L} = \hat{K} - \hat{V}$ integraalista, niin voidaan huomata, että yhtälö itse asiassa yhdistää Hamiltonin ja Lagrangen operaattoreihin perustuvat formalismit toisiinsa.

Vastaavuus on helpompi ymmärtää primitiiviaproksimaation eli yhtälön 14 kautta. Sen seurauksena saatavassa yhtälössä 15 esiintyviä propagaattoreita \hat{G}_K ja \hat{G}_V vastaavat aktiot ovat

$$\hat{S}_K(\varepsilon, R', R) = \frac{dN}{2} \log(2(2\pi)\lambda\varepsilon) + \frac{(R' - R)^2}{4\lambda\varepsilon} \quad (23)$$

$$\hat{S}_V(\varepsilon, R, R) = \varepsilon \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N v(r_j - r_i). \quad (24)$$

Hiukkasten paikkojen suhteen kineettinen aktio koostuu selvästi vakiotermistä ja sellaisesta neliöllisestä termistä, joka kytkee peräkkäiset ajanhetket toisiinsa. Klassisen tulkinnan kannalta kyseessä on siis polymeerin sisäisen rakenteen määräävä kokoelma harmonisia potentiaaleja. Potentiaaliaktio puolestaan koostuu paripotentiaalin v mukaisesta termistä, joka yhdistää jokaisen hiukkasen paikan jokaisen muun hiukkasen paikkaan samalla ajanhetkellä. Klassisesti tämä tarkoittaa polymeerien välistä vuorovaikutusta, joka on kuitenkin epätavallisesti rajoittunut vain polymeerien samojen kohtien välille.⁵

Vastaavuuteen liittyvän sanaston kanssa sopii olla tarkkana, koska molemmat mallit käyttävät samoja suureita eri merkityksissä. Kirjallisuudessa kvanttimekaanista

⁴Yhtälöön pitäisi täsmällisyyden nimissä kirjoittaa propagaattorin ja aktion parametrit sekä Lebesgue-mitan DR määritelmä, mutta sitten sen ajatus hukkuisi merkintöjen alle.

⁵Tämä on hyvä asia, koska todellinen atomeista koostuva polymeeri vaatii huomattavasti enemmän vuorovaikutustermejä ja saattaa mennä solmuun, mikä rikkoo järjestelmän ergodisuuden.

hiukkasta sanotaan polymeeriksi (englanniksi *polymer*), hiukkasten paikkoja yhdellä ajanhetkellä siivuksi (*slice*) ja yhden hiukkasen paikkaa yhdellä ajanhetkellä helmeksi (*bead*). Lisäksi kineettisen aktion harmonista vuorovaikutusta sanotaan linkiksi (*link*), aktion ja potentiaaliaktion erotusta sanotaan vuorovaikutukseksi (*interaction*) sekä molempia imaginääriaikaa ja reaaliaikaa sanotaan vain ajaksi.

2.4 Ominaisuuksien mittaaminen

Nyt kun tutkittavan järjestelmän puitteet on määritelty, voidaan siirtyä tekemään siitä mittauksia. Laskujen suorittamiseksi tarvitaan myös tapoja, joilla raja-arvojen tarkastelun voi jättää tekemättä, koska muutoin ohjelma vaatisi äärettömän paljon laskenta-aikaa.

Kvanttimekaanisen järjestelmän ollessa tilassa $|\Psi(t)\rangle$, mielivaltainen mitattava suure eli observaabeli $A(t)$ voi saada yhden monesta eri arvosta samalla ajanhetkellä t . Keskeisin mahdollisista arvoista on odotusarvo

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\langle \Psi(t) | \hat{A} | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle}, \quad (25)$$

missä observaabelia A vastaava operaattori \hat{A} on hermiittinen ja tuottaa siten reaalisia mittaustuloksia. Hiukkasten paikkojen suhteen esitettynä

$$\langle A(t) \rangle = \frac{\int dR \Psi(t, R)^* \hat{A}(R) \Psi(t, R)}{\int dR |\Psi(t, R)|^2}, \quad (26)$$

joka voidaan jakaa todennäköisyysjakaumaan p ja lokaaliin observaabeliin A_L siten, että

$$\langle A \rangle = \int dR p(R) A_L(R), \quad (27)$$

missä

$$p(R) = \frac{|\Psi(R)|^2}{\int dR |\Psi(R)|^2} \quad A_L(R) = \frac{\hat{A}(R) \Psi(R)}{\Psi(R)}. \quad (28)$$

Jaon hyödyt tulevat esille sitten kun käsitellään integraalien laskemista. Toistaiseksi se vain yksinkertaistaa merkintöjä.

Perustilassa odotusarvo

$$\langle A \rangle = \frac{\int dR \Psi_0(R)^* \hat{A}(R) \Psi_0(R)}{\int dR |\Psi_0(R)|^2}, \quad (29)$$

missä perustilan aaltofunktio Ψ_0 saadaan yhtälöstä 6 kunhan tunnetaan jokin hiukkasten paikkojen R mukaan parametrisoitu alkuarvo $\Psi(0, R)$, joka kirjoitetaan usein yrittteen Ψ_T avulla muodossa $\Psi(0, R) = \Psi_T(R)$. Koska alkuarvoksi kelpaa mikä tahansa järjestelmän mahdollinen tila, yrittteen voi valita lähes mielivaltaisesti. Boltzmannonien tai bosonien kanssa hiukkasten identiteettien vaihtaminen ei muuta aaltofunktion merkkiä, joten yrittteeksi kelpaa vaikka $\Psi_T(R) = 1$. Toinen suosittu yrite, jonka saa sopimaan myös fermioneille, on monimutkaisempi Jastrow–Slater-aaltofunktio [27].

Kun yrite on valittu, täytyy imaginääriajan ja (jatkuvan polun tapauksessa) polun askelmäärän raja-arvot korvata riittävän suurilla äärellisillä vastineilla. Muutoksien jälkeen yhtälöstä 9 saadaan perustilan aaltofunktiolle arvio

$$\Psi_G(R_{M+1}) = \int \prod_{i=1}^M dR_i \left(\prod_{i=1}^M \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i) \right) \Psi_T(R_1), \quad (30)$$

missä τ ja M ovat vapaita parametreja. Sopivien lukuarvojen valitseminen näille parametreille vaatii, että tiedetään kuinka tarkan arvion ne tuottavat, mikä onnistuu niinsanotulla variaatioperiaatteella: koska järjestelmän todellinen perustila on sen Hamiltonin operaattorin \hat{H} alin ominaistila, niin arvioidun perustilan energian odotusarvo

$$\langle E \rangle = \frac{\int dR \Psi_G(R)^* \hat{H}(R) \Psi_G(R)}{\int dR |\Psi_G(R)|^2} \quad (31)$$

on aina suurempi kuin todellisen perustilan energia E_0 , lähestyen sitä riippuen siitä, miten hyvin Ψ_G vastaa todellisen perustilan aaltofunktiota.

Yhtenäisesti muotoiltuna halutaan siis laskea

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\int \prod_{i=1}^{2M+1} dR_i \Psi_T(R_{2M+1})^* \left(\prod_{i=M+1}^{2M} \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i) \right) \hat{H}(R_{M+1}) \left(\prod_{i=1}^M \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i) \right) \Psi_T(R_1)}{\int \prod_{i=1}^{2M+1} dR_i \Psi_T(R_{2M+1})^* \left(\prod_{i=1}^{2M} \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i) \right) \Psi_T(R_1)} \\ &= \int \prod_{i=1}^{2M+1} dR_i p(R_1, R_2, \dots, R_{2M+1}) E_L(R_1, R_2, \dots, R_{2M+1}), \end{aligned} \quad (32)$$

missä

$$p(R_1, R_2, \dots, R_{2M+1}) = \frac{\Psi_T(R_{2M+1})^* \left(\prod_{i=1}^{2M} \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i) \right) \Psi_T(R_1)}{\int \prod_{i=1}^{2M+1} dR_i \Psi_T(R_{2M+1})^* \left(\prod_{i=1}^{2M} \hat{G}(\varepsilon, R_{i+1}, R_i) \right) \Psi_T(R_1)} \quad (33)$$

ja E_L voidaan määritellä useilla eri tavoilla, joita kutsutaan kirjallisuudessa lokaalin energian estimaattoreiksi. Esimerkkejä mahdollisista määritelmistä ovat sekaestimaattori (*mixed estimator*), joka saadaan yhtälöstä

$$\langle E \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\int dR \Psi_G(R)^* \hat{H}(R) \Psi_T(R)}{\int dR \Psi_G(R)^* \Psi_T(R)}, \quad (34)$$

ja viriaaliestimaattorin⁶ (*virial estimator*) näköinen otus, jolle

$$\langle E \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\partial}{\partial \tau} \log \frac{\int dR \Psi_T(R)^* \hat{H}(R) \Psi_T(R)}{\int dR \Psi_T(R)^* \Psi_T(R)}. \quad (35)$$

Estimaattoreita löytyy luonnollisesti muillekin observaabeleille, mutta ne eivät ole laskujen kannalta välttämättömiä.

Tässä vaiheessa sopii huomata, että vaikka yritteiden ja estimaattorien valinnalla ei ole teorian kannalta merkitystä, niiden vaikutus vapailla parameterilla korvattujen raja-arvojen suppenemisnopeuteen on merkittävä. Käytännössä paremmat valinnat näkyvät lyhyempinä laskenta-aikoina ja korkeampina tulosten tarkkuuksina.

2.5 Moniulotteisten integraalien laskeminen

Klassisen vastaavuuden ansiosta simulaatioissa ei tarvitse käyttää kvanttimekaniisille järjestelmille tyypillisiä kompleksilukuja tai differentiaalioperaattoreita, vaan kaiken voi tehdä klassisen mekaniikan keinoin. Moniulotteiset integraalit kuitenkin pysyvät moniulotteisina integraaleina ja ne pitää laskea jollain tavalla.

Jos integraalit laskettaisiin tavalliseen tapaan suorakulmio- tai puolisuunnikkaissännöllä, niin niiden asympotoottinen kokonaisvirhe olisi $1/K^{2/M}$, missä K on otannan koko ja M on ulottuvuuksien määrä. Toisaalta, jos käytettäisiin Monte Carlo -menetelmää, joka on riippumaton integraalien ulottuvuudesta, niin integraalien kokonaisvirhe olisi aina $1/\sqrt{K}$. On siis suotavaa käyttää polkuintegraalien kanssa Monte Carlo -menetelmää, koska lähes poikkeuksetta $M > 4$.

Integrointi Monte Carlo -menetelmällä perustuu siihen, että

$$\int_a^b dt f(t) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{b-a}{K} \sum_{i=1}^K f(x_i), \quad (36)$$

missä f on mielivaltainen integroitava funktio ja x on tasaisesti jakautunut joukko satunnaislukuja halutulta integrointiväliltä eli $a < x_i < b$ kaikilla i . Integraalin ja

⁶Itse asiassa yhtälön 35 estimaattori ei ole alkuperäinen viriaaliestimaattori, vaan PIGS-menetelmän vastine PIMC-menetelmän viriaaliestimaattorille.

summan voi kirjoittaa myös lähes mielivaltaisen todennäköisyysjakauman q avulla siten, että

$$\int_a^b dt q(t) \left(\frac{f}{q} \right) (t) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{b-a}{K} \sum_{i=1}^K q(x_i) \left(\frac{f}{q} \right) (x_i). \quad (37)$$

Yleistettynä M ulottuvuuteen päädytään lopulta yhtälöön

$$\int_a^b \prod_{i=1}^M dt_i q(t_1, t_2, \dots, t_M) \left(\frac{f}{q} \right) (t_1, t_2, \dots, t_M) = \lim_{K \rightarrow \infty} \frac{b-a}{K} \sum_{i=1}^K q(X_i) \left(\frac{f}{q} \right) (X_i), \quad (38)$$

missä X on joukko tasaisesti jakautuneista satunnaisluvuihin koostuvia vektoreita. Tämä yhtälö vastaa energian odotusarvon yhtälöä 32, missä q on yhtälön 33 todennäköisyysjakauma p ja f/q on lokaalin energian estimaattori E_L . Lokaalin energian arvoja pystyy siis laskemaan yhtälön 38 avulla niin tarkasti kuin mieli tekee ja satunnaisvirhe sallii.

3 Mallitoteutus

Tässä luvussa perehdytään muutamiin PIGS-menetelmän yksinkertaisen mallitoteutuksen [28] yksityiskohtiin. Katselmoinnin tarkoitus on konkretisoida teoriaosassa esiteltyjä asioita, koska niiden ymmärtäminen sellaisenaan voi olla vaikeaa, sekä tuoda esille muutamia käytännön toteutuksen ongelmia, joita teoriasta ei suoraan näe.

Mallitoteutus on kirjoitettu⁷ C-kielellä, koska se on yksi yleisimpiä ohjelmointikieliä ja tehokkaan koodin kirjoittaminen sillä on jokseenkin vaivatonta. Vaikka koodissa on vältetty nokkelia osoitintemppeja ja muuta sellaista, sen lukeminen edellyttää ymmärrystä C-kielen perusrakenteista. Jos C-ohjelmointi ei ole lukijalle tuttua, niin avuksi kannattaa ottaa sopiva oppikirja aiheesta [29].

3.1 Yksiköiden valinta

Kuten fysiikassa on tapana, vakioiden ja yksiköiden valinta tuo teoriaan useita tarpeettomia vapausasteita. Laskujen kannalta ne eivät kuitenkaan ole todellisia vapausasteita, koska nykyaikaiset prosessorit voivat operoida tehokkaasti ja tarkasti vain rekisteriensä kokoisilla kokonaislukuilla ja liukulukuilla. Vakiot ja yksiköt kannattaa siis valita huolella.

Vakiot on paras valita yleisimpien operaatioidensa identiteeteiksi⁸ eli yhteenlaskettavien suureiden kanssa nolliksi ja kerrottavien suureiden kanssa yksiköiksi, koska tällöin ne voidaan jättää kokonaan pois laskuista. Yksiköt taas on järkevä valita käytettävien lukutyypin tarkkuusalueiden mukaan, mikä tarkoittaa liukulukujen tapauksessa sitä, että kaikki on kertaluokaltaan ykkösen ympäristössä.

Näiden sääntöjen puitteissa voidaan valita Planckin vakioksi $\hbar = 1$, Boltzmannin vakioksi $k_B = 1$, Coulombin vakioksi $k_e = 1$, alkeisvaraukseksi $e = 1$ ja elektronin massaksi $m_e = 1$. Yksikköjen osalta pituudelle sopii bohr a_0 , energialle hartree E_h ja imaginääriajalle käänteinen hartree $1/E_h$. Lisäksi, jos käsitellään vain yhdenlaisia

⁷Koodi on modernien standardien ISO/IEC 9899:2011 ja POSIX.1-2008 mukaista.

⁸Yhtälön 9 tapaan tässäkin on piilossa monoideja, joiden laskusääntöjä käytetään hyödyksi.

hiukkasia, niin niiden ominaisuuksiin liittyvät vakiot kannattaa kiinnittää samalla tavalla. Kirjallisuudessa tämän menettelyn tulos tunnetaan Hartree-yksiköinä (*Hartree atomic units*).

3.2 Keskeisimmät tietorakenteet

Tietorakenteet sisältävät oleellisesti koko ohjelman tilan ja ovat siksi toteutuksen tärkein osuus. Ne jakautuvat fysikaalisen järjestelmän kokoonpanoon `struct ens` ja ohjelman tarvitsemaan kirjanpitoon `struct sim` seuraavasti.

Muistin hallinta ja iterointi käyttävät samoja rakenteita, jotka sisältävät järjestelmän ulottuvuuden `dim`, polymeerien ja helmien määrät `poly` ja `bead`, histogrammien pylväiden määrät yhdessä ja useammassa ulottuvuudessa `subdiv` ja `div` sekä termalisointiin `thrm` ja tuotantoon `prod` käytettävät askelmäärät ja indeksit.

```

1 struct memb {
2     size_t dim;
3     size_t poly;
4     size_t bead;
5     size_t subdiv;
6     size_t div;
7 };
8
9 struct step {
10    size_t thrm;
11    size_t prod;
12    size_t thrmrec;
13    size_t prodrec;
14 };

```

Askelmäärien ja indeksien lisäksi järjestelmän kokoonpano sisältää hiukkasten paikat `r` massoineen `mass` ja reunaehtoineen `ifrom` ja `ito`, aika-askeleen `epsilon`, hiukkasten välisen paripotentialin `potint`, ulkoisen potentialin `potext` sekä tarkasteltavan alueen pituuden `length` ja rajat `a` ja `b`. Kokoonpanoon kuuluu myös imaginääriajan symmetrisyysehto `symmetric` ja hiukkasten paikkojen jaksollisuusehto `periodic`, joiden avulla voidaan toisinaan käyttää yleisten laskentamenetelmien sijaan tehokkaampia vaihtoehtoja. Yriteaaltofunktio Ψ_T ominaisuuksineen puuttuu tietorakenteesta, koska se on oletettu vakioksi ja upotettu estimaattoreihin.

```

1 struct bead {

```

```

2   double r[DIM_MAX];
3   };
4
5   struct poly {
6       double mass;
7       size_t ifrom;
8       size_t ito;
9       struct bead r[BEAD_MAX];
10  };
11
12  struct ens {
13      bool symmetric;
14      bool periodic;
15      double length;
16      double a;
17      double b;
18      double epsilon;
19      double (*potint)(struct ens const *,
20                      struct bead const *, struct bead const *);
21      double (*potext)(struct ens const *, struct bead const *);
22      struct memb nmemb;
23      struct step nstep;
24      struct step istep;
25      struct poly r[POLY_MAX];
26  };

```

Muu kirjanpito kattaa satunnaislukugeneraattorin tilan `rng`, energian estimaattorit `thermal`, `mixed` ja `virial`, histogrammit aaltofunktion neliölle `posdist` ja parikorrelaatiofunktiolle `raddist` sekä yhden askeleen peruutusmekanismin vaatimat parametrit ja historian. Simulaation tunnus `id` ei ole välttämätön mutta helpottaa rinnakkaisten prosessien hallintaa.

```

1   struct sim {
2       gsl_rng *rng;
3       struct ens ens;
4       struct stats *thermal;
5       struct stats *mixed;
6       struct stats *virial;
7       struct hist *posdist;
8       struct hist *raddist;
9       void (*accept)(struct sim *);

```

```

10 void (*reject)(struct sim *);
11 void (*adjust)(struct sim *);
12 union {
13     struct {
14         size_t ipoly;
15         size_t ibead;
16         struct bead r;
17     } ssm;
18     struct {
19         size_t ipoly;
20         struct poly r;
21     } cmd;
22 } cache;
23 union {
24     struct {
25         size_t acc;
26         size_t rej;
27         double h;
28     } ssm;
29     struct {
30         size_t acc;
31         size_t rej;
32         double h;
33     } cmd;
34 } params;
35 char id[BUFSIZ];
36 };

```

3.3 Järjestelmän konfiguraatioiden läpikäyminen

Tietorakenteiden valitsemisen jälkeen suurin jäljelle jäävä ongelma on niiden tehokas muuntaminen eli se, miten kaikkia mahdollisia järjestelmän konfiguraatioita voidaan käydä läpi yhtälön 33 todennäköisyysjakauman mukaisesti. Paras tunnettu ratkaisu ongelmaan on Metropolis–Hastings-algoritmi [30], joka perustuu muistittomaan painotettuun satunnaiskävelyyn eli Markov-ketjuun. Algoritmi on liian pitkä käytäväksi läpi yksityiskohtaisesti, mutta sen perusajatuksen voi tiivistää lyhyeen otteeseen koodista.

```

1 bool sim_run(struct sim *const sim) {
2     sim_proposer const prop[] = {sim_propose_ssm, sim_propose_cmd};

```



```

3  size_t const nprop = sizeof prop / sizeof *prop;
4
5  for (size_t istep = 0; istep < nstep; ++istep) {
6      double const delta_s = prop[ran_index(sim->rng, nprop)](sim);
7
8      if (delta_s > 0.0 && exp(-delta_s) < ran_uopen(sim->rng, 1.0))
9          sim->reject(sim);
10     else
11         sim->accept(sim);
12
13     sim->adjust(sim);
14
15     if (istep < sim->ens.nstep.thrm)
16         ++sim->ens.istep.thrm;
17     else {
18         if (!sim_accum(sim))
19             return false;
20
21         ++sim->ens.istep.prod;
22     }
23 }
24
25 return true;
26 }

```

Selkokielellä ilmaistuna koodi toimii seuraavasti. Suoritus aloitetaan jostain alkutilasta `sim`, jonka ei tarvitse olla fysikaalisesti mahdollinen. Tilalle ehdotetaan satunnaista siirtoa eli tässä tapauksessa yhden helmen poikkeuttamista `sim_propose_ssm` tai kokonaisen polymeerin yhtenäistä poikkeuttamista `sim_propose_cmd`.⁹ Siirrosta johtuva aktion muutos `delta_s` lasketaan ja siirto hyväksytään tai hylätään sen perusteella: jos muutos on negatiivinen, niin siirto hyväksytään aina; muutoin valitaan tasaisesti jakautunut satunnaisluku yksikkövälistä ja hyväksytään siirto sen ehdoilla. Jokaisen siirron jälkeen sen parametreja säädetään, jotta siirrolle ominainen hyväksymisen ja hylkäämisen suhde saadaan pysymään tasapainossa. Prosessia toistetaan kunnes ollaan päädytty riittävän kauas alkutilasta, jolloin voidaan ryhtyä keräämään mittaustuloksia. Sen jälkeen prosessia toistetaan vielä niin kauan kunnes mitattavien suureiden otanta on riittävä.

⁹Lyhenteet SSM ja CMD tulevat englanninkielisistä termeistä *single slice move* ja *center of mass displacement*.

Edellisessä mallissa käytetään vain yksinkertaisia siirtoja, mikä tekee siitä helpon toteuttaa mutta johtaa myös siihen, että järjestelmän siirtyminen konfiguraatiosta toiseen vaatii todella monta iteraatiota. Hyödyllisten tulosten laskemiseksi pitää usein käyttää parempia siirtoja, joista yksi esimerkki on aikaisemmin mainittu matoalgoritmi [6].

3.4 Satunnaiskävelystä kumpuavia ongelmia

Tyypillisesti suureen A keskiarvo μ ja keskiarvon keskivirhe δ lasketaan kerralla koko otoksesta yhtälöllä

$$\mu = \frac{1}{K} \sum_{k=1}^K A_k \quad \delta = \sqrt{\frac{s^2}{K}}, \quad (39)$$

missä varianssi

$$s^2 = \frac{1}{K-1} \sum_{k=1}^K (A_k - \mu)^2. \quad (40)$$

Koko otoksen käsittely ei kuitenkaan ole käytännöllistä, jos simulaation aikana halutaan tuottaa välituloksia esimerkiksi sen toiminnan valvomiseksi. Myös muistin käyttö ja numeerinen vakaumus voivat muodostua ongelmaksi, sillä yhden simulaation aikana satunnaiskävely saattaa käydä läpi miljoonia tai jopa miljardeja konfiguraatioita. Tästä johtuen keskiarvon ja sen keskivirheen laskenta on paras suorittaa iteratiivisesti [31] käyttäen yhtälöitä

$$\mu_k = M_k^1 \quad \delta_k = \sqrt{\frac{M_k^2}{k(k-1)}}, \quad (41)$$

missä tilastolliset momentit M^1 ja M^2 määritellään siten, että

$$\begin{aligned} M_0^1 &= 0 & M_0^2 &= 0 \\ M_k^1 &= M_{k-1}^1 + \frac{A_k - M_{k-1}^1}{k} & M_k^2 &= M_{k-1}^2 + (A_k - M_{k-1}^1)(A_k - M_k^1). \end{aligned} \quad (42)$$

On tärkeää huomata, että edelliset yhtälöt tuottavat oikean tuloksen vain silloin, kun mittaukset ovat toisistaan riippumattomia. Koska satunnaiskävely muuttaa konfiguraatioita vain vähän kerrallaan, peräkkäisistä askeleista tehtyjä mittauksia ei voida pitää riippumattomina havaintoina. Tämän ongelman ratkaisemiseksi täytyy selvittää mittausten korrelaatioaika, joka on eräänlainen mittari siitä kuinka monta

askelta pitää ottaa ennen kuin peräkkäisiä mittauksia voidaan pitää toisistaan riippumattomina.

Eräs tapa arvioida korrelaatioaikaa [32] on laskea simulaation lopuksi korrelaatiokerroin

$$C = 1 + 2 \sum_{k=1}^K R_k, \quad (43)$$

missä viiveen k autokorrelaatio

$$R_k = \frac{1}{K-k} \sum_{i=1}^{K-k} \left(\frac{A_i - \mu}{s} \right) \left(\frac{A_{i+k} - \mu}{s} \right). \quad (44)$$

Tällöin todellinen keskiarvo ja sen keskivirhe ovat

$$\mu_K = M_K^1 \quad \delta_K = \sqrt{\frac{CM_K^2}{K(K-1)}}. \quad (45)$$

3.5 Muutamia tuloksia

Yksiulotteinen harmoninen oskillaattori on hyvä järjestelmä toteutuksen testaamiseen, koska sen vaatimat laskut on nopea suorittaa ja laskujen tulokset tunnetaan ennalta tarkasti. Jos käytetään ulkoista potentiaalia

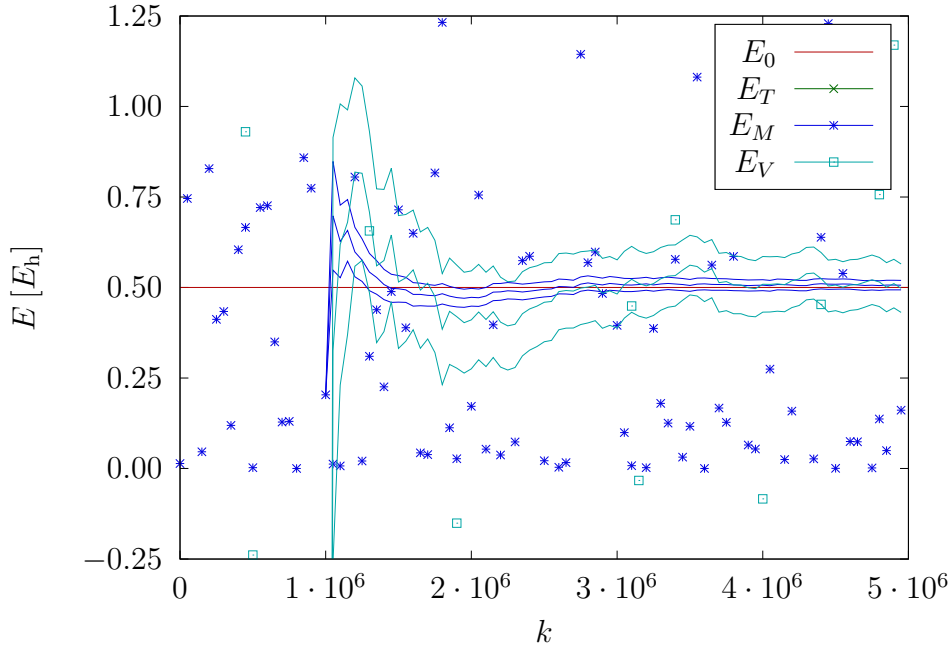
$$V(r) = \frac{1}{2} m \omega^2 |r|^2, \quad (46)$$

niin perustilan energia ja aaltofunktio ovat

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega \quad \Psi_0(r) = \left(\frac{2m\omega}{(2\pi)\hbar} \right)^{1/4} e^{-m\omega|r|^2/2\hbar}. \quad (47)$$

Valitsemalla luvun 3.1 sääntöjen mukaisesti $m = 1 m_e$ ja $\omega = 1 E_h$ saadaan perustilan energiaksi $E_0 = 0.5 E_h$ ja aaltofunktioksi normaalijakauma keskiarvolla 0 ja keskihajonnalla $1 a_0$.

Imaginääriajalla $\tau = 4/E_h$, polymeerien ja helmien lukumäärillä $N = 1$ ja $M = 33$ sekä termalisointi-, tuotanto- ja otanta-askeleiden määrillä $1 \cdot 10^6$, $4 \cdot 10^6$ ja $1 \cdot 10^6$ voidaan tavallista pöytätietokonetta käyttäen laskea karkea tulos harmonisen oskillaattorin ominaisuuksille alle minuutissa. Tuloksena saatavan energian E kehitys eri estimaattoreilla laskettuna löytyy kuviosta 1. Sekaestimaattorin mukaan energia päättyy arvoon $E_0 = (0.507 \pm 0.014) E_h$ kun taas viriaaliestimaattori tuottaa vähemmän tarkan mutta sekaestimaattorin kanssa yhtenevän tuloksen $E_0 = (0.50 \pm 0.07) E_h$.



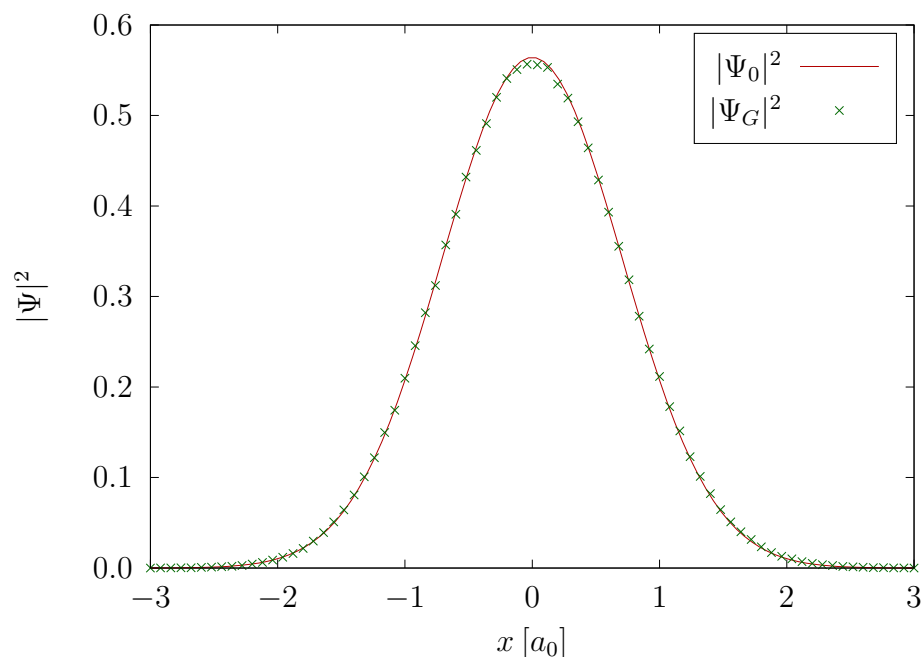
Kuvio 1: Harmonisen oskillaattorin energia E simulaation askelmäärän k funktiona. Kuvioon on merkitty osa yksittäisistä mittauspisteistä sekä todellinen perustilan energia E_0 suhteessa termisellä esimaattorilla T , sekaestimaattorilla M ja viriaaliestimaattorilla V mitattuihin energioihin virheineen. Nollalämpötilassa terminen estimaattori ei tuota käyttökelpoisia tuloksia.

Aaltofunktion neliötä $|\Psi_0|^2$ vastaava todennäköisyysjakauma on kuviossa 2 ja kertoo sen, että hiukkanen viihtyy asianmukaisesti potentiaalin minimin ympäristössä. Kuviossa 3 on vielä eräs konfiguraatio R , jonka simulaatio käy läpi, koska polkuintegraaleista kertova teksti ei olisi täydellinen ilman yhtään kuvaa integroitavista poluista.

Kontrastiksi harmoniselle oskillaattorille kuvioissa 4 ja 5 on helium-4-atomien polkuja simulaatiosta, jossa lasketaan sen nestemäisen olomuodon ominaisuuksia. Laskut on suoritettu imaginaariajalla $\tau = 64 \cdot 10^3 / E_h$, polymeerien ja helmien lukumäärillä $N = 64$ ja $M = 65$, hiukkasten massalla $m = 7\,296.3 m_e$ ja jaksollisen laatikon pituudella $L = 27 a_0$. Vuorovaikutuksen mallintamiseen laskuissa on käytetty Lennard-Jones paripotentiaalia

$$v(r) = 4\varepsilon \left((\sigma/|r|)^{12} - (\sigma/|r|)^6 \right) \quad (48)$$

de Boer–Michels-parametreilla [33] eli arvoilla $\varepsilon = 3.218 \cdot 10^{-5} E_h$ ja $\sigma = 4.838 a_0$.

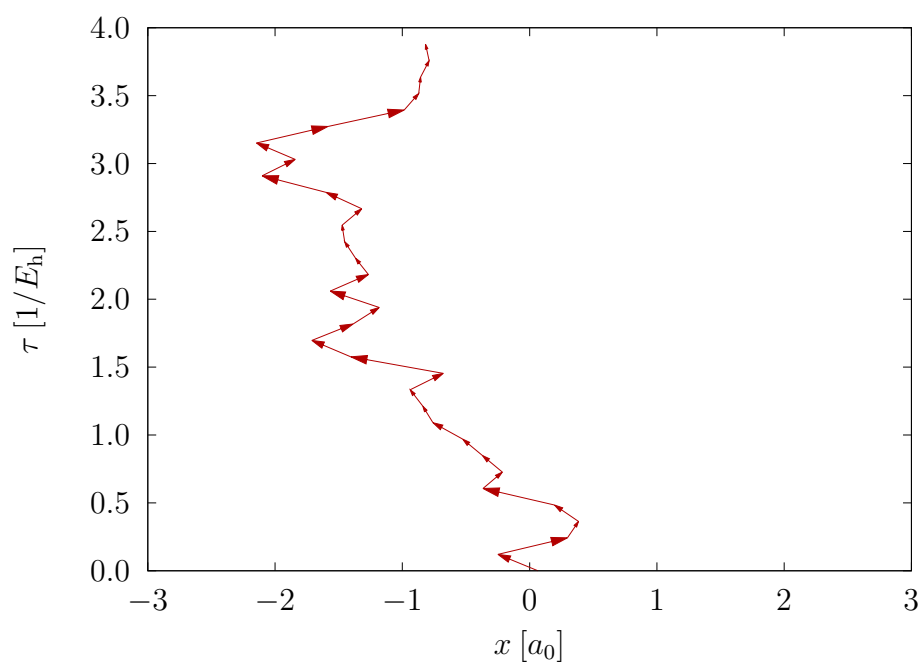


Kuvio 2: Harmonisen oskillaattorin todennäköisyysjakauma $|\Psi|^2$ koordinaatin x funktiona. Kuviossa on simulaatiosta mitattu jakauma $|\Psi_G|^2$ suhteessa todelliseen perustilan jakaumaan $|\Psi_0|^2$.

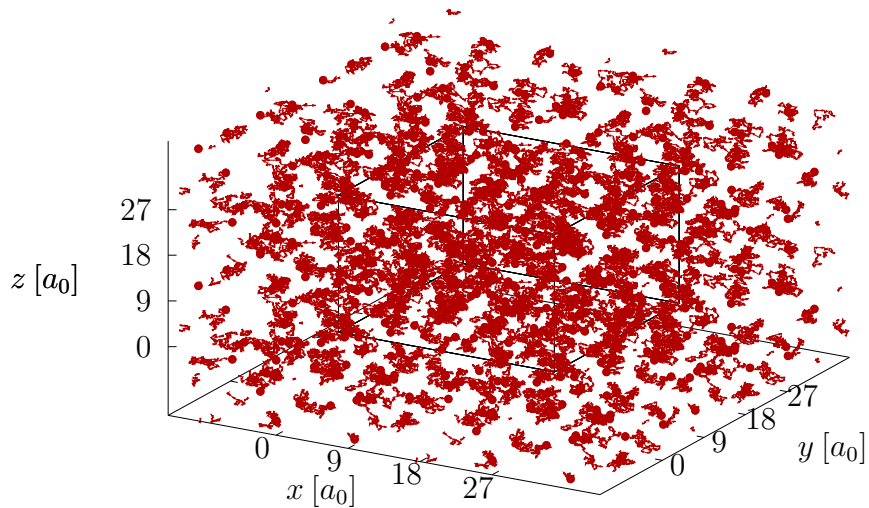
Koska laskuihin käytetty ohjelma ja potentiaali¹⁰ on valittu tarkoituksella mahdollisimman yksinkertaisiksi, niiden tuottamat tulokset eivät ole erityisen hyviä vaikka laskentaan käytettäisiin kymmeniä tunteja.¹¹ Tämä käy ilmi esimerkiksi kuvion 6 parikorraatiofunktiosta, joka näyttää muodoltaan oikealta mutta ei vastaa kokeellisia tuloksia.

¹⁰Tarkemman tuloksen laskemiseen voisi käyttää esimerkiksi Aziz-potentiaalia [34].

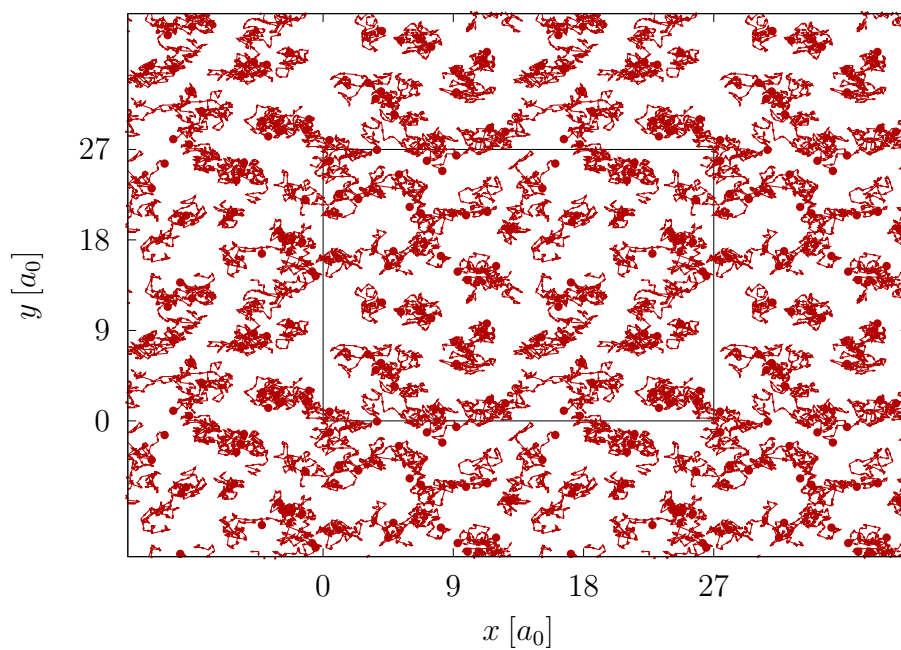
¹¹Laskentaan todella käytettiin kymmeniä tunteja: 32 prosessilta kesti noin 36 tuntia löytää sopivat parametrien arvot ja laskea kuvioissa näkyvät tulokset.



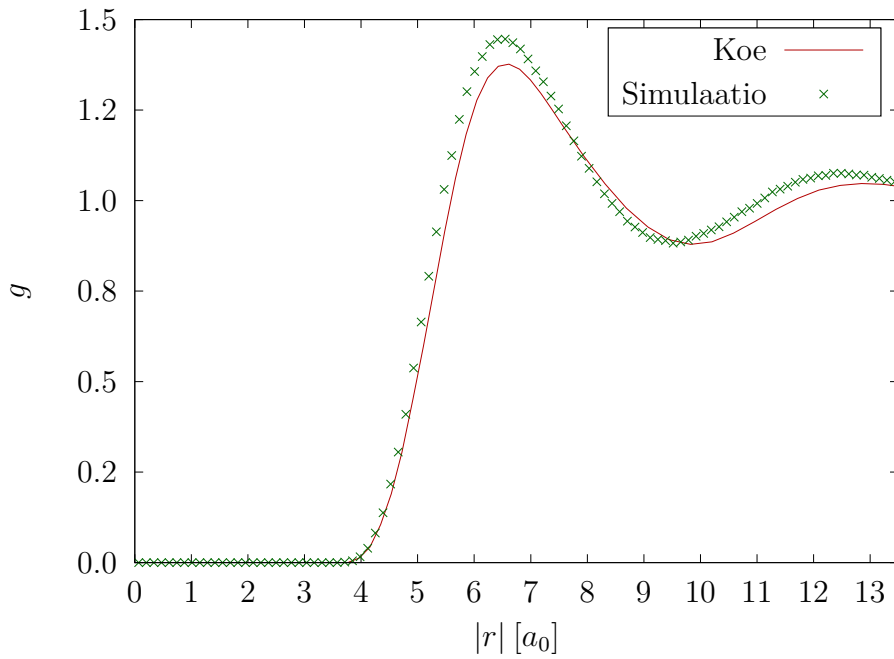
Kuvio 3: Harmonisen oskillaattorin erään konfiguraation R koordinaatti x imaginääriajan τ funktiona. Jokaisen hiukkasen muodostamaa graafia (x, τ) sanotaan yhdeksi sen poluista.



Kuvio 4: Helium-4-atomien polkuja jaksollisessa hilassa niiden koordinaattien x , y ja z suhteen. Yksittäiset polut näkyvät selvemmin tasoprojektiokuviossa 5.



Kuvio 5: Tasoprojektio kuviosta 4.



Kuvio 6: Helium-4-atomien parikorraatiofunktio g hiukkasten välisen etäisyyden $|r|$ funktiona. Kuviossa on laskettujen tulosten vertailukohteena lämpötilassa 1 K neutronidiffraktiolla mitatut kokeelliset tulokset [35]. Lämpötilaeron takia kokeelliset tulokset eivät ole täydellinen vertailukohde lasketuille tuloksille, mutta kuvion kannalta lämpötilaerosta aiheutuva virhe on merkityksettömän pieni.

4 Päätäntö

Tässä tekstissä käsiteltiin PIGS-menetelmän teorian lisäksi sen yksinkertaista toteutusta, joka mahdollisti kvanttimekaanisen järjestelmän energian, todennäköisyysjakouman ja parikorrelaatiofunktion laskemisen. Perusteellisemmalla toteutuksella pystyy laskemaan useita muitakin suureita ja vielä merkittävästi tarkemmin. Esimerkiksi vedylle ja heliumille on niiden termodynaamisten perussuureiden lisäksi onnistuttu selvittämään [9] yksihiukkastiheysmatriisi (*one-body density matrix*), liikemääräjakauma (*momentum distribution*), Bose–Einstein-kodensaatin osuus (*condensate fraction*) ja rakennetekijä (*static structure factor*).

Vaikka PIGS on hyvin yleiskäyttöinen menetelmä, se ei sovi kaikille kvanttimekaanisille järjestelmille. Erityisesti vuorovaikuttavat fermionit aiheuttavat ongelmia, koska ne tekevät järjestelmän aaltofunktiosta antisymmetrisen hiukkasten identiteettien vaihdannan suhteen. Tämä johtaa siihen, että integraaleihin kerääntyy positiivisten termien rinnalle negatiivisia termejä, jotka kumoavat toisensa ja pilaavat laskennan tarkkuuden. Ilmiö tunnetaan numeerisena merkkiongelmaksi [36] ja se aiheuttaa päänvaivaa muidenkin QMC-menetelmien kanssa. Erityisen hankalaksi merkkiongelman tekee se, että sen aikavaativuus on samaa luokkaa kuin tunnetun kauppamatkustajan ongelman [37]. Ilman hyviä heuristiikkoja merkkiongelma siis tekee aikavaativuudeltaan potenssilain mukaisesta ongelmasta [3] eksponentiaalisesti vaativamman.

Merkkiongelmasta huolimatta PIGS on käypä menetelmä monenlaisten kvanttimekaanisten järjestelmien tutkimiseen. Näin ollen on mahdollista, että sille tai sen seuraajille löytyy vielä uusia sovelluksia nuorten tieteenalojen kuten kvanttietokoneiden tai eksoottisten nanomateriaalien parista.

Lähteet

- [1] R. P. Feynman. "Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics". *Reviews of Modern Physics* 20.2 (1948-04), s. 367–387.
- [2] S. V. Lawande, C. A. Jensen ja H. L. Sahlin. "Monte Carlo Integration of the Feynman Propagator in Imaginary Time". *Journal of Computational Physics* 3.3 (1969-02), s. 416–443.
- [3] D. M. Ceperley. "Path Integrals in the Theory of Condensed Helium". *Reviews of Modern Physics* 67.2 (1995-04), s. 279–355. URL: <http://people.physics.illinois.edu/Ceperley/papers/095.pdf>.
- [4] A. Sarsa, K. E. Schmidt ja W. R. Magro. "A Path Integral Ground State Method". *Journal of Chemical Physics* 113.4 (2000-07), s. 1366–1371.
- [5] D. M. Ceperley. "An Overview of Quantum Monte Carlo Methods". *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 71.1 (2010-01), s. 129–135. URL: <http://people.physics.illinois.edu/Ceperley/papers/213.pdf>.
- [6] N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov ja I. S. Tupitsyn. "'Worm' Algorithm in Quantum Monte Carlo Simulations". *Physics Letters A* 238.4 (1998-02), s. 253–257.
- [7] J. E. Cuervo, P.-N. Roy ja M. Boninsegni. "Path Integral Ground State with a Fourth-Order Propagator: Application to Condensed Helium". *Journal of Chemical Physics* 122.11 (2005-03), s. 114504.
- [8] E. Vitali et al. "Path-Integral Ground-State Monte Carlo Study of Two-Dimensional Solid He⁴". *Physical Review B* 77.18 (2008-05), s. 180505.
- [9] R. Rota. "Path Integral Monte Carlo and Bose-Einstein Condensation in Quantum Fluids and Solids". Väitöskirja. Universitat Politècnica de Catalunya, 2011-12-20. URL: <http://www.tesisenred.net/handle/10803/70010>.

- [10] L. D. Site, L. M. Ghiringhelli ja D. M. Ceperley. "Electronic Energy Functionals: Levy–Lieb Principle within the Ground State Path Integral Quantum Monte Carlo". *International Journal of Quantum Chemistry* 113.2 (2013-01), s. 155–160. URL: <http://people.physics.illinois.edu/Ceperley/papers/233.pdf>.
- [11] M. Rossi ja L. Salasnich. "Path-Integral Ground State and Superfluid Hydrodynamics of a Bosonic Gas of Hard Spheres". *Physical Review A* 88.5 (2013-11), s. 053617.
- [12] C. M. Herdman et al. "Path-Integral Monte Carlo Method for Rényi Entanglement Entropies". *Physical Review E* 90.1 (2014-07), s. 013308.
- [13] A. Macia et al. "Droplets of Trapped Quantum Dipolar Bosons". *Physical Review Letters* 117.20 (2016-11), s. 205301.
- [14] A. A. Frost. "The Approximate Solution of Schrödinger Equations by a Least Squares Method". *The Journal of Chemical Physics* 10.4 (1942-04), s. 240–245.
- [15] N. Metropolis ja S. Ulam. "The Monte Carlo Method". *Journal of the American Statistical Association* 44.247 (1949-09), s. 335–341.
- [16] M. H. Kalos. "Monte Carlo Calculations of the Ground State of Three- and Four-Body Nuclei". *Physical Review* 128.4 (1962-11), s. 1791–1795.
- [17] R. G. Storer. "Path-Integral Calculation of the Quantum-Statistical Density Matrix for Attractive Coulomb Forces". *Journal of Mathematical Physics* 9.6 (1968-03), s. 964–970.
- [18] G. Sugiyama ja S. E. Koonin. "Auxiliary Field Monte-Carlo for Quantum Many-Body Ground States". *Annals of Physics* 168.1 (1986-04), s. 1–26.
- [19] S. Baroni ja S. Moroni. "Reptation Quantum Monte Carlo: A Method for Unbiased Ground-State Averages and Imaginary-Time Correlations". *Physical Review Letters* 82.24 (1999-06), s. 4745–4748.
- [20] D. E. Galli ja L. Reatto. "Recent Progress in Simulation of the Ground State of Many Boson Systems". *Molecular Physics* 101.11 (2003-06), s. 1697–1703.
- [21] D. J. Griffiths. *Introduction to Quantum Mechanics*. 2. painos. Prentice Hall, 2004-04-10.
- [22] R. P. Feynman. *Statistical Mechanics: A Set of Lectures*. Advanced Books Classics. Westview Press, 1998-03-26.

- [23] M. Suzuki. "Generalized Trotter's Formula and Systematic Approximants of Exponential Operators and Inner Derivations with Applications to Many-Body Problems". *Communications in Mathematical Physics* 51.2 (1976-06), s. 183–190.
- [24] M. Takahashi ja M. Imada. "Monte Carlo Calculation of Quantum Systems". *Journal of the Physical Society of Japan* 53.3 (1984-03), s. 963–974.
- [25] M. Takahashi ja M. Imada. "Monte Carlo Calculation of Quantum Systems. II. Higher Order Correction". *Journal of the Physical Society of Japan* 53.11 (1984-11), s. 3765–3769.
- [26] P. A. M. Dirac. "On the Analogy Between Classical and Quantum Mechanics". *Reviews of Modern Physics* 17.2–3 (1945-04), s. 195–199.
- [27] R. Jastrow. "Many-Body Problem with Strong Forces". *Physical Review* 98.5 (1955-06), s. 1479–1484.
- [28] S. Kiiskinen. *Pen of PIGS*. 2017-01-23. URL: <http://users.jyu.fi/~sapekiis/pen-of-pigs/>.
- [29] J. Gustedt. *Modern C*. 2016-11-25. URL: <http://icube-icps.unistra.fr/index.php/File:ModernC.pdf>.
- [30] N. Metropolis et al. "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". *The Journal of Chemical Physics* 21.6 (1953-06), s. 1087–1092.
- [31] B. P. Welford. "Note on a Method for Calculating Corrected Sums of Squares and Products". *Technometrics* 4.3 (1962-08), s. 419–420.
- [32] I. Kylänpää. "First-Principles Finite Temperature Electronic Structure of Some Small Molecules". Väitöskirja. Tampere University of Technology, 2011-11-04. URL: <http://urn.fi/URN:NBN:fi:tty-2011102014848>.
- [33] J. de Boer ja A. Michels. "Contribution to the Quantum-Mechanical Theory of the Equation of State and the Law of Corresponding States. Determination of the Law of Force of Helium". *Physica* 5.10 (1938-12), s. 945–957.
- [34] R. A. Aziz, F. R. W. McCourt ja C. C. K. Wong. "A New Determination of the Ground State Interatomic Potential for He₂". *Molecular Physics* 61.6 (1987-03), s. 1487–1511.

- [35] E. C. Svensson et al. "Neutron-Diffraction Study of the Static Structure Factor and Pair Correlations in Liquid ^4He ". *Physical Review B* 21.8 (1980-04), s. 3638–3651.
- [36] E. Y. Loh et al. "Sign Problem in the Numerical Simulation of Many-Electron Systems". *Physical Review B* 41.13 (1990-05), s. 9301–9307.
- [37] M. Troyer ja U.-J. Wiese. "Computational Complexity and Fundamental Limitations to Fermionic Quantum Monte Carlo Simulations". *Physical Review Letters* 94.17 (2005-05), s. 170201.