



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

**JUHA TIIHONEN**  
**VEDYN STARK-ILMIÖN JA POLARISOITUVUUKSIEN**  
**MALLINTAMINEN POLKUINTEGRAALI-MONTE CARLO**  
**-MENETELMÄLLÄ**

Diplomityö

Tarkastajat: Tapio Rantala, Ilkka Kylänpää  
Tarkastajat ja aihe hyväksytty  
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 3.9.2014

# TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknis-luonnontieteellinen koulutusohjelma

**JUHA TIIHONEN: Vedyin Stark-ilmiön ja polarisoituvuuksien mallintaminen polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmällä**

Diplomityö, 50 sivua, 6 liitesivua

Marraskuu 2014

Pääaine: Teknillinen fysiikka

Tarkastajat: Tapio Rantala ja Ilkka Kylänpää

Avainsanat: polarisoituvuus, hyperpolarisoituvuus, Stark-ilmiö, sähkökenttä, äärellinen lämpötila, kvanttistatistiikka, polkuintegraali, Monte Carlo

Ulkoisen sähkökentän vaikutusta kvanttimekaaniseen kuvaukseen mallinnetaan käyttämällä polarisoituvuutta, jonka eri komponentit kuvaavat myös aineen optisia ominaisuuksia. Näistä staattinen dipolipolarisoituvuus  $\alpha$  sekä hyperpolarisoituvuudet  $\beta, \gamma, \dots$  liittyvät keskeisesti Stark-ilmiöön eli ominaistilojen energiaspektrin silpoutumiseen sähkökentässä. Tässä tutkimuksessa tarkastellaan äärellisen sähkökentän simuloimiseen ja staattisten polarisoituvuuksien laskemiseen liittyvää problematiikkaa, jota lähestytään ensimmäistä kertaa suoraan äärellisessä lämpötilassa käyttämällä polkuintegraali-Monte Carlo -menetelmää (PIMC). Sähkökentän kuvaaminen käsitellään yksityiskohtaisesti ja sitä sovelletaan *Finite field* -periaatteella neljään eri vetysysteemiin: H, H<sup>-</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> ja H<sub>2</sub>. Menetelmä toimii luotettavasti, ja saadut tulokset vastaavat tunnettuja staattisten polarisoituvuuksien arvoja erinomaisesti sekä adiabaattisissa että ei-adiabaattisissa tapauksissa. Lisäksi merkittävä äärellisen lämpötilan vaikutus havaitaan vetymolekyyleillä, joilla rotaatio- ja vibraatiotilojen osuudet ovat suuret. Laskentakapasiteetin riittäessä PIMC-menetelmä voidaan todeta suoraviivaiseksi keinoksi staattisten polarisoituvuuksien kuvaamiseen ja laskemiseen äärellisissä lämpötiloissa myös niissä tapauksissa, joissa perinteiset menetelmät osoittautuvat työläiksi.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Science and Engineering

**JUHA TIIHONEN: Stark effect and polarizabilities of hydrogen with path integral Monte Carlo method**

Master of Science Thesis, 50 pages, 6 Appendix pages

November 2014

Major: Advanced engineering physics

Examiners: Tapio Rantala and Ilkka Kylänpää

Keywords: polarizability, hyperpolarizability, Stark effect, electric field, finite temperature, quantum statistics, path integral, Monte Carlo

The effects of external electric field upon quantum mechanical system is modeled by using polarizability, whose different components account for the optical properties media, also. Static dipole polarizability  $\alpha$  and hyperpolarizabilities  $\beta, \gamma, \dots$  are essentially related to Stark effect, i.e., splitting of eigenstate spectra of energy in electric field. This research is focused on quantum simulations with finite electric field and on calculation of the static polarizabilities. Path integral Monte Carlo (PIMC) method is employed to approach them for the first time directly at finite temperature. The description of finite electric field is studied in detail and applied to four different Hydrogen systems: H, H<sup>-</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup> and H<sub>2</sub>. The method proves to be reliable and yields excellent agreement to known values of polarizabilities in both adiabatic and non-adiabatic simulations. Furthermore, considerable finite temperature effects are observed within rotational and vibrational eigenstates of hydrogen molecules. Given sufficient computational resources, PIMC method is discovered as a straightforward means of describing and computing static polarizabilities at finite temperature, where traditional methods become laborous.

## ALKUSANAT

En ole koskaan ollut erityisen taitava keskittymään yhteen asiaan kerrallaan enkä liioin ole tyytyväinen keskeneräiseen. Siksi tämän diplomityön aikajana on pitkä ja pullollaan värikkäitä vaiheita: milloin olen kahminut lisää kappaleita sisällysluetteloon, milloin aloittanut puhtaalta pöydältä – ja milloin uppoutunut teatteriharrastuksen vietäväksi. Alusta lähtien selvien päämäärien jäsenteleminen johdonmukaisesti yksiin kansiin on ottanut aikansa eikä lopputulos vieläkään, niin kuin ei mikään koskaan, ole täysin valmis.

Aiheena polkuintegraalien soveltaminen laskennallisesti PIMC-menetelmällä on mielenkiintoinen muun muassa siksi, että ryhmämme asiantuntemus ja työkalut ovat siinä maailman huippuluokkaa. Tekstin alkupuoli painottuikin hyvin tunnetun menetelmän kertaamiseen. Erityisen kiehtovaa on ollut silti edelleen uuden ja tutkittoman ominaisuuden kehittäminen: äärellisen sähkökentän PIMC-kuvaus. Työn parissa ennestään tuntematonta ja myös täysin uutta tietoa on tullut vastaan runsaasti, ja oppimiskäyrään se on tehnyt monia mutkia.

Sähkökentän vaikutusten tulkinta ei ole kuitenkaan merkinnyt uuden opettelua pelkästään minulle. Työn loppupuolella tutkielma polarisoituvuudesta ja sen laskeamiseen käytettävistä menetelmistä on kirjoitettu koko ryhmää silmälläpitäen: on hyvä tietää, mihin leikkiin on ryhtynyt. Saadut tulokset kuitenkin osoittavat, että sähkökentän PIMC-mallinnus ei pelkästään toimi erinomaisesti vaan tarjoaa myös uutta ja ainutlaatuista näkökulmaa kvanttisysteemien *ab initio* -laskentaan.

Kaiken kaikkiaan diplomityöprosessi on ollut pitkä mutta kunnollisen lähipiirin ansiosta kaikkea muuta kuin raskas. Ensimmäisenä haluan kiittää avopuolisoani Idaa, jonka kärsivällisyys tutkimusapulaisen puutteelliseen panokseen koiran ja kodin hoidossa on ollut minulle tärkeä motivaattori. Lisäksi kiitän perhettä ja sukulaisiani lannistumattomasta epäuskosta tutkintoni viivästyistä kohtaan – ja opiskelijatovereitani tutkinnon valmistumista kohtaan. Suurin kiitos kuuluu diplomityöni ohjaajille Tapio Rantalalle ja Ilkka Kylänpäälle, joiden väsymättömän tuen ja korvaamattomien neuvojen ansiosta myös minä olen viimein tyytyväinen lopputulokseen.

# SISÄLLYS

1. Johdanto . . . . .	1
2. Schrödingerin aaltomekaniikka . . . . .	3
2.1 Schrödingerin yhtälö ja aaltofunktio . . . . .	3
2.1.1 Hamiltonin operaattori . . . . .	4
2.1.2 Operaattorin odotusarvo ja normittaminen . . . . .	5
2.2 Propagaattori . . . . .	6
3. Diskreetti polkuintegraali . . . . .	7
3.1 Blochin yhtälö ja tiheysmatriisi . . . . .	7
3.1.1 Vapaan hiukkasen tiheysmatriisi . . . . .	9
3.1.2 Operaattorin odotusarvo ja partitiofunktio . . . . .	9
3.2 Diskreetti polkuintegraali . . . . .	10
3.2.1 Primitiiviapproksimaatio . . . . .	10
3.2.2 Action . . . . .	11
4. Polkuintegraali-Monte Carlo . . . . .	13
4.1 Metropolis Monte Carlo . . . . .	13
4.2 Näytteistäminen . . . . .	15
4.2.1 Puolitusmenetelmä . . . . .	15
4.2.2 Multilevel-algoritmi . . . . .	16
4.3 Tiheysmatriisin <i>vuorovaikutusaction</i> . . . . .	17
4.3.1 Coulombinen paripotentiali . . . . .	17
4.4 Estimaattorit . . . . .	18
4.4.1 Terminen estimaattori . . . . .	18
4.4.2 Viriaaliestimaattori . . . . .	19
4.5 Virheen estimointi . . . . .	19
5. Varausjakauma ulkoisessa sähkökentässä . . . . .	21
5.1 Staattinen sähkökenttä . . . . .	21
5.1.1 Sähköinen potentiaali . . . . .	22
5.1.2 Sisäinen ja ulkoinen sähkökenttä . . . . .	22
5.2 Polkuintegraali sähkökentässä . . . . .	24
5.2.1 <i>Actionin</i> separointi . . . . .	24
5.2.2 Potentiaalın nollakohdan määrittäminen . . . . .	25
5.2.3 Estimaattorit sähkökentässä . . . . .	26
6. Polarisoituvuus ja Stark-ilmiö . . . . .	29
6.1 Sähkökentän aiheuttama häiriö . . . . .	29
6.1.1 Polarisoituvuus . . . . .	30
6.1.2 Staattisen homogeenisen sähkökentän häiriö . . . . .	30
6.2 Polarisoituvuuden määrittäminen . . . . .	31

6.2.1	<i>Sum-over-states</i> -periaate . . . . .	31
6.2.2	<i>Finite field</i> -periaate . . . . .	32
6.3	Adiabaattinen approksimaatio . . . . .	33
6.3.1	Vibraatio- ja rotaatiotilojen polarisoituvuus . . . . .	33
6.3.2	Ei-adiabaattinen tarkastelu . . . . .	34
7.	Vedyn polarisoituvuus ja Stark-ilmiö . . . . .	35
7.1	Simulointimalli . . . . .	35
7.1.1	Ytimien kuvaus . . . . .	35
7.1.2	Periodiset reunaehdot . . . . .	36
7.2	Referenssi . . . . .	37
7.2.1	Rotaation energiakorjaus . . . . .	37
7.3	PIMC-laskujen tulokset vetysysteemeille . . . . .	39
7.3.1	Indusoitu dipolimomentti . . . . .	39
7.3.2	Ekstrapoloidut polarisoituvuudet . . . . .	41
7.3.3	Kokonaisenergian siirtymä . . . . .	41
7.3.4	Orientaatioparametri . . . . .	43
8.	Yhteenveto . . . . .	44
	Lähteet . . . . .	46
A.	Coulombinen <i>pseudoaction</i> . . . . .	51
B.	SOS-lausekkeiden häiriöteoriaa . . . . .	52
C.	Taulukoidut tulokset . . . . .	54

## MERKINNÄT JA SYMBOLIT

$\hbar$	Redusoitu Planckin vakio
$H$	Hamiltonin operaattori
$\Psi(R, t)$	Aaltofunktio
$R$	Systeemin konfiguraatio eri kaikki koordinaatit
$\mathbf{r}$	Yhden hiukkasen koordinaatit
$E, E^{(0)}$	Kokonaisenergian ominaisarvo
$ k\rangle$	Täydellinen ortonormaali kantajoukko
$\delta$	Diracin delta-funktio
$\mathbf{I}$	Identiteettimatriisi
$T$	Hamiltonin operaattorin kineettinen osa
$V$	Hamiltonin operaattorin potentiaali
$\nabla^2$	Laplacen operaattori
$O$	Yleinen operaattori
$G(R, R'; t)$	Propagaattori
$\rho(R, R'; \beta)$	Tiheysmatriisi
$\rho^K$	Vapaan hiukkasen tiheysmatriisi
$Z$	Partitiofunktio
$\lambda$	Redusoitu massa
$m$	Hiukkasen massa
$T > 0$	Äärellinen lämpötila
$t$	Reaalinen aika
$\beta = -it/\hbar$	Imaginääriaika
$\tau = \beta/M$	Imaginäärinen aika-askel
$M$	Trotterin luku
$N$	Hiukkasten lukumäärä
$S$	<i>Action</i>
$U$	<i>Actionin</i> vuorovaikutusosa
$K$	<i>Actionin</i> kineettinen osa
$P(R \rightarrow R')$	Näytteistämissiirtoon liittyvä todennäköisyys
$q(R' R)$	Siirron ehdollinen hyväksymistodennäköisyys
$\mathbf{F}$	Sähkökenttä
$\boldsymbol{\mu}$	Dipolimomentti
$q$	Diskreetti sähkövaraus
$\rho(\mathbf{r})$	Jatkuva varausjakauma
$\mathbf{r}_0$	Potentiaalin tai dipolimomentin nollakohta
$S$	Orientaatioestimaattori
$\alpha$	Dipolipolarisoituvuus
$\beta$	Ensimmäinen hyperpolarisoituvuus
$\gamma$	Toinen hyperpolarisoituvuus

# 1. JOHDANTO

Sähkökentän vaikutus varatuista hiukkasista koostuvaan systeemiin on keskeinen kvanttimekaaninen ongelma. Kentän vastetta kuvaa *polarisoituvuus*, jonka määrittämiseen on lähes sadan vuoden ajan kehitelty yhä tarkempia menetelmiä. Uusia kokeellisia tuloksia ja laskennallisia lähestymistapoja raportoidaan edelleen jatkuvasti [1, 2]; polarisoituvuus on aktiivinen tutkimuskohde, jonka ratkaisemiseen – niin kuin kvanttimekaniikassa usein – ei tunneta ylivertaista työkalua.

Polarisoituvuus jakautuu erilaisiin komponentteihin, joista kullakin on yhteys aineen tai kvanttisysteemin optisiin ominaisuuksiin. Polarisoituvuuksia onkin määritetty lukuisilla empiirisillä ja semiempiirisillä keinoilla soveltamalla erilaisia optisia ilmiöitä, kuten Stark-ilmiö, Kerr-ilmiö sekä toisen ja kolmannen harmonisen generointi (SHG ja THG) [3]. Juuri epälineaarisen optiikan sovelluskohteet mm. lääketieteessä, tietoliikennetekniikassa [4], kvanttietokoneissa tai termometriikassa [5] ovat pitkän kantaman tavoitteita valon ja aineen vuorovaikutuksen ymmärtämiseen pienintä mittakaavaa, *ab initio* -kvanttiteoriaa, myöten.

Erilaiset laskennalliset *ab initio* -mallit jakautuvat moneen kategoriaan ja periaateeseen, joita eritellään tarkemmin kappaleessa 6. Kaksi tärkeintä lähestymistapaa polarisoituvuuden määrittämiselle ovat **sum-over-states**-kehitelmä (SOS), jossa kantajoukon hybridisaatio lasketaan sähkökentässä, ja **Finite field** -periaate (FF), jossa lasketaan äärellisen kentän vasteen derivaattojen raja-arvot [4]. Toinen merkittävä seikka on adiabattinen approksimaatio eli atomiytimien liikkeen separoiminen elektroneista: *Born–Oppenheimer*-approksimaatiossa **paikoilleen kiinnitetyt ytimet** mahdollistavat energiaminimistä poikkeavat sidoskonfiguraatiot ja sähkökentän suuntaamisen ns. laboratorikoordinaateissa. **Vapaasti liikkuvat ytimet** sen sijaan kuvaavat rovibrationaalisten vapausasteiden kytkeytymisen sähkökenttään ilman mutkikkaita ja approksimatiivisia korjauksia.

Tämä tutkimus keskittyy uuteen ja verrattaen tutkimattomaan mutta sitäkin lupaavampaan menetelmään sähkökentän kvantti-ilmiöiden mallintamiseksi: polkuintegraali-Monte Carlo (PIMC). PIMC on Richard Feynmanin polkuintegraalimuotoiluun perustuva laskennallinen menetelmä, jolla systeemin kvanttistatistiikkaa voidaan kuvata tarkasti äärellisessä lämpötilassa [6]. Tiheysmatriisin näytteistämisen periaate on peräisin 1950-luvulta, mutta algoritmien ja laskentatehon kehitys on mahdollistanut tuloksekkaan PIMC-laskennan vasta viimeisten vuosikymmenien ai-



kana. Vaikka menetelmään liittyy ratkaisemattomia ongelmia, kuten ns. fermionien merkkiongelmia ja dynamiikan puuttuminen, on sen suoraviivaisuudessa ja yleiskäytöisyydessä lupaus vallankumouksesta.

PIMC:tä on käytetty sähkökentän mallintamiseen ja polarisoituvuuden laskemiseen ennenkin, joskin raportoituja tuloksia on vähän ja ne ovat tarkkuudeltaan heikkoja [7,8]. Esimerkiksi sähkökentän ilmiöiden kytkeytymistä äärelliseen lämpötilaan ei ole aikaisemmin raportoitu. Etusijalla on ollut menetelmän karkea demonstrointi polarisoituvuuden laskemiseen, mikä on silti itsessään perusteltu tavoite täysin kannasta riippumattomalle kuvaukselle.

Tämän työn tavoitteena on syventää entisestään sekä teoreettista muotoilua että laskennallista rutiinia, joka sähkökentän mallintamiseen ja polarisoituvuuden laskemiseen PIMC:llä liittyy. Johdantona tutustutaan tiheysmatriisiin ja sen kuvaamiseen diskreetin polkuintegraalin avulla. Tämän jälkeen muotoillaan sähkökentän aiheuttama häiriö ja johdetaan sen aikaansaamat muutokset näytteistysalgoritmeihin ja estimaattoreihin. Lopuksi menetelmää sovelletaan *Finite field* -periaatteella neljään erilaiseen vetysysteemiin, jotka yksinkertaisuudestaan huolimatta demonstroivat erinomaisesti odotusten mukaisia mutta mielenkiintoisia ilmiöitä heikossa sähkökentässä.

## 2. SCHRÖDINGERIN AALTOMEKANIikka

Moderni kvanttifysiikka noudattaa niin sanottua Heisenbergin epätarkkuusperiaatetta: minkään systeemin tilaa tai tulevaisuutta ei voida ennustaa tarkasti, vaan siihen liittyy tietty epämääräisyys. Tämä epämääräisyys voidaan kuitenkin muotoilla ja sitä on mahdollista käsitellä matemaattisesti – ja siinä on kvanttimekaniikka pähkinänkuoressa.

Ehkä yleisimmin sovellettu kvanttimekaniikan muotoilu perustuu Schrödingerin aaltoyhtälöön, joka määrittelee täsmällisesti systeemin **kvantttilaa** kuvaavan aaltofunktion ja sen evoluution ajassa. Schrödingerin yhtälön ratkaisut ovat niin sanottuja systeemin **puhtaita tiloja** ja ne liittyvät olennaisesti myöhempään tiheysmatriisien ja polkuintegraalien tulkintaan.

### 2.1 Schrödingerin yhtälö ja aaltofunktio

Kvanttisysteemin **tilan** määrittelee sen aaltofunktio  $\Psi(R, t)$ , missä  $R$  kuvaa systeemin konfiguraatiota eli koordinaatteja yleisessä *Hilbertin avaruuden* kannassa. Aaltofunktio on ratkaisu *Schrödingerin aaltoyhtälölle*, joka voidaan kirjoittaa

$$H\Psi(R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(R, t), \quad (2.1)$$

missä  $H$  on systeemin kokonaisenergiaa kuvaava *Hamiltonin operaattori*.

Kun  $H$  ei riipu suoraan ajasta, voidaan aaltofunktio  $\Psi(R, t)$  separoida ajasta riippuvaan ja riippumattomaan osaan

$$\Psi(R, t) = \psi(R)\phi(t). \quad (2.2)$$

Tällöin Schrödingerin yhtälöstä (2.1) saadaan ominaisarvoyhtälö

$$H\psi(R) = E \psi(R) \quad (2.3)$$

ja differentiaaliyhtälö

$$i\hbar \frac{\partial \phi(t)}{\partial t} = E\phi(t), \quad (2.4)$$

missä  $E$  on systeemin kokonaisenergian ominaisarvo. Jälkimmäisen yhtälön (2.4)

ratkaisu on

$$\phi(t) = e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.5)$$

ja kokonaisaaltofunktion ratkaisu siis

$$\Psi(R, t) = \psi(R)e^{-iEt/\hbar}. \quad (2.6)$$

Ajasta riippumattoman yhtälön (2.3) ratkaisut  $\psi(R)$  riippuvat Hamiltonin operaattorista  $H$ . Nämä ovat systeemin ominaistiloja ja niin sanottuja *puhtaita tiloja*.

### Täydellisyysrelaatio

Määritellään täydellinen *ortonormaali* kantajoukko  $|k\rangle \equiv \psi_k$ , jolle pätee

$$\langle k|j\rangle = \delta_{kj}, \quad (2.7)$$

missä  $\delta_{kj}$  on Diracin delta-funktio, ja

$$\sum_k |k\rangle\langle k| = \mathbf{I}, \quad (2.8)$$

missä  $\mathbf{I}$  on identiteettimatriisi. Tällöin Hilbertin kannan aaltofunktio  $\psi(R)$  voidaan esittää täydellisen kantajoukon avulla  $|k\rangle$ :

$$\psi(R) = \sum_k c_k \langle R|k\rangle, \quad (2.9)$$

missä  $c_k$  on kantavektorin  $|k\rangle$  painokerroin. Kun

$$\sum_k c_k^2 = 1, \quad (2.10)$$

aaltofunktio  $\psi(R)$  on *normitettu*.

#### 2.1.1 Hamiltonin operaattori

Hamiltonin operaattori  $H$  kuvaa systeemin kokonaisenergiaa. Se koostuu kineettisestä osasta (liike-energia)  $T$  sekä vuorovaikutusosasta (potentiaalienergia)  $V$ :

$$H = T + V \quad (2.11)$$

Käytetään  $N$  hiukkasen muodostaman systeemin kineettisestä energiasta merkintää

$$\begin{aligned} T &= \sum_{n=1}^N t_n \\ &= - \sum_n \frac{\hbar^2}{2m_n} \nabla_n^2, \end{aligned} \quad (2.12)$$

missä  $m$  on hiukkasen massa ja  $\nabla_n^2$  on *Laplacen operaattori*. *Kartesisisessa* esityksessä

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (2.13)$$

Vuorovaikutusosa  $V$  riippuu hiukkasten keskinäisistä sekä mahdollisesti ulkoisista vuorovaikutuksista. Kirjoitetaan se yleisesti

$$V = \sum_n v_n + \sum_{n<k} v_{nk} + \sum_{n<k<j} v_{nkj} + \dots, \quad (2.14)$$

missä  $v_n$  on yhden hiukkasen,  $v_{nk}$  hiukkasparin ja  $v_{nkj}$  kolmen hiukkasen vuorovaikutusermi. Tavallisesti yhtälön (2.14) termeistä vain kaksi ensimmäistä ovat nollasta poikkeavia. Jos systeemiin ei vaikuta ulkoisia vuorovaikutuksia, niin  $v_n = 0$ . Schrödingerin yhtälö separoituu vain, jos  $V$  on eksplisiittisesti ajasta riippumaton.

## 2.1.2 Operaattorin odotusarvo ja normittaminen

Aaltofunktio  $\psi(R)$  määrittelee systeemin kvanttitalan kokonaisuudessaan. Tilaan on mahdollista vaikuttaa erilaisilla *operaattoreilla* ja niillä voidaan myös laskea tilaan liittyviä *observaabeleita*, jotka edustavat kvanttisysteemistä mitattavissa olevia reaalisia suureita. Esimerkiksi Hamiltonin operaattori  $H$  mittaa systeemin kokonaisenergian.

Olkoon  $O$  yleinen operaattori ja  $\psi(R)$  systeemin kvanttitalan ajasta riippumaton aaltofunktio. Tällöin operaattorin  $O$  odotusarvo on

$$\langle O \rangle = \frac{\langle R|O|R \rangle}{\langle R|R \rangle}, \quad (2.15)$$

mikä vastaa  $O$ :n edustaman observaabelin odotusarvoa. Nimittäjän  $\langle R|R \rangle$  myötä lasku on *normitettu*. Jos kantajoukko on itsessään normitettu, saa nimittäjä arvon yksi.

## 2.2 Propagaattori

Kun kvanttisysteemin ominaistila on määritelty Schrödingerin yhtälön avulla, sen muuttuminen paikan tai ajan suhteen voidaan ennustaa käyttämällä propagaattoria. **Propagaattori** on nimitys todennäköisyysamplitudin antavalle operaattorille systeemin siirtyessä paikasta  $R$  paikkaan  $R'$  ajassa  $t - t_0$ .

Kun Hamiltonin operaattori on eksplisiittisesti riippumaton ajasta, Schrödingerin yhtälö separoituu ja aaltofunktion  $\Psi(R, t)$  aikaevoluutio voidaan kirjoittaa

$$\Psi(R, t) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}\Psi(R, t_0). \quad (2.16)$$

Määritellään näin *aikaevoluutio-operaattori*

$$U(t - t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}, \quad (2.17)$$

joka kuvaa systeemin todennäköisyysamplitudia sen siirtyessä tilasta  $\Psi(R, t_0)$  tilaan  $\Psi(R, t)$ .

Todennäköisyysamplitudi siirtymälle paikasta  $R$  paikkaan  $R'$  voidaan määritellä nyt aikaevoluutio-operaattorin avulla:  $\langle R|U(t - t_0)|R' \rangle$ . Ei-relativistisessa kuvauksessa vain ajassa etenevien propagaattoreiden käsitteleminen on oleellista, joten valitaan  $t_0 = 0$  ja määritellään *viivästetty* propagaattori

$$G(R, R'; t) = \langle R|\Theta(t)U(t)|R' \rangle, \quad (2.18)$$

missä  $\Theta(t)$  on *Heavisiden* askelfunktio, joka saa arvon 1, kun  $t \geq 0$ , ja muuten arvon nolla.

Yhtälössä (2.18) määritelty propagaattori on itse asiassa *Greenin funktio* eli se on yleinen ratkaisu muotoa

$$LG = \delta \quad (2.19)$$

olevalle epähomogeeniselle differentiaaliyhtälölle, missä  $L$  on lineaarinen operaattori. Ajasta riippuva Schrödingerin yhtälö voidaan kirjoittaa Greenin funktion eli viivästetyn propagaattorin avulla muotoon [9]

$$\left[ H - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] G(R, R'; t) = -i\hbar \delta(t - t_0) \delta(R - R'). \quad (2.20)$$

Tämä yhtälö määrittelee yleisen ratkaisun kvanttitalan muutokselle reaaliajassa.

### 3. DISKREETTI POLKUINTEGRAALI

Edellisessä kappaleessa tiivistettiin kvanttimekaniikan muotoilu Schrödingerin aaltoyhtälön kautta. Toisenlainen lähestymistapa on niin sanottu *polkuintegraalimuotoilu*, jota olivat kehittämässä Richard Feynman ja monet muut fyysikot jo 1930–40-luvuilla. Sen keskeinen ajatus voidaan tiivistää siten, että kvanttimekaanisen systeemin siirtyminen tilasta toiseen ei tapahdu ainoastaan yhtä vaan samanaikaisesti jokaista mahdollista reittiä pitkin. Näistä reiteistä eli *poluista* toiset ovat suoraviivaisempia kuin toiset, mutta kuvaus on täsmällinen vasta, kun kaikki polut otetaan huomioon **polkuintegraalissa**.

Polkuintegraalin avulla voidaan esittää perimmäisiä kvanttifysikaalisia tulkintoja, joista tässä rajoitutaan kvanttistatistiikan ja äärellisen lämpötilan alueille. Tutkittava systeemi on nyt *sekatilassa*, joka on lämpötilan määrittämää jakaumaa noudatettava sekoitus systeemin puhtaista kvanttitiloista. Seuraavassa määritellään sekatiilan *tiheysmatriisi*, jonka avulla muotoillaan lauseke *diskreetille imaginääriajan polkuintegraalille*.

#### 3.1 Blochin yhtälö ja tiheysmatriisi

Kvanttistatistiikassa Schrödingerin yhtälöä aaltofunktioille (2.1) vastaa *Blochin yhtälö* tiheysmatriisille [9]. Pelkistetysti ilmaistuna tiheysmatriisi voidaan ajatella aaltofunktion laajenuksena: siinä missä aaltofunktio  $\Psi$  määrittelee kvanttisysteemin tilan, tiheysmatriisi  $\rho$  määrittelee myös näiden tilojen tilastollisen jakautumisen.

Määritellään käänteinen lämpötila  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , missä  $T > 0$  on lämpötila ja  $k_B$  on *Boltzmannin vakio*. Tiheysmatriisi voidaan silloin esittää *termisessä tasapainotilassa* täydellisen kannan  $|k\rangle$  kehitelmänä,

$$\begin{aligned}\rho(R, R'; \beta) &= \langle R | e^{-\beta H} | R' \rangle \\ &= \sum_k \langle R | k \rangle \langle k | R' \rangle e^{-\beta E_k},\end{aligned}\tag{3.1}$$

missä  $R$  ja  $R'$  merkitsevät systeemin kvanttitiloja. Tällainen staattinen äärellisen lämpötilan  $T$  tiheysmatriisi ilmaisee todennäköisyysstiheyden siirtymälle tilalta  $R$  tilalle  $R'$ . [6]

Kirjoitetaan seuraavaksi yhtälössä (2.18) esitelty propagaattori täydellisen kan-

nan  $|k\rangle$  avulla:

$$\begin{aligned} G(R, R'; t) &= \langle R | \Theta(t) e^{-iH(t-t_0)/\hbar} | R' \rangle \\ &= \sum_k \langle R | k \rangle \langle k | R' \rangle e^{-iE_k t/\hbar}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

kun  $t > 0$ . Huomataan, että yhtälöt (3.1) ja (3.2) ovat samat lukuunottamatta eksponenttia. Niinpä siirtymällä *imaginääriaikaan*, jossa

$$t = -i\hbar\beta \quad (3.3)$$

ja

$$\frac{\partial}{\partial\beta} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad (3.4)$$

havaitaan, että tiheysmatriisi on itse asiassa viivästetty imaginääriajan propagaattori:  $\rho(R, R', \beta)$  ilmaisee todennäköisyystiheyden siirtymälle tilasta  $R$  tilaan  $R'$  imaginäärisessä ajassa  $\beta$ , joka samalla määrittelee käänteisen lämpötilan.

Kun propagaattorille Greenin yhtälön muotoon kirjoitettu Schrödingerin yhtälö (2.20) muunnetaan imaginääriaikaan, saadaan *Blochin yhtälö* [9]

$$\left[ H + \frac{\partial}{\partial\beta} \right] \rho(R, R'; \beta) = \delta(\beta)\delta(R - R'). \quad (3.5)$$

Blochin yhtälön merkitys on yhdistää kvanttistatistiikka ja Schrödingerin tarkka muotoilu. Tiheysmatriisi on Blochin yhtälön ratkaisu, ja sen yhteys Greenin funktion on täten ilmeinen:

$$\rho(R, R'; \beta) = G(R, R'; -i\hbar\beta). \quad (3.6)$$

Greenin funktion ominaisuuksien avulla voidaan osoittaa, että *tiheysoperaattoreille*

$$\hat{\rho}(\beta) = e^{-\beta H} \quad (3.7)$$

pätee tärkeä tulo-ominaisuus [9]:

$$\hat{\rho}(\beta_1 + \beta_2) = \hat{\rho}(\beta_1)\hat{\rho}(\beta_2). \quad (3.8)$$

Tästä seuraa, että kahden tiheysmatriisin konvoluutio on uusi tiheysmatriisi:

$$\rho(R, R'; \beta_1 + \beta_2) = \int dR'' \rho(R, R''; \beta_1)\rho(R'', R'; \beta_2). \quad (3.9)$$

Yhtälö (3.9) on diskreetin polkuintegraalimuotoilun keskeinen lähtökohta.

### 3.1.1 Vapaan hiukkasen tiheysmatriisi

Vapaan hiukkasen potentiaalienergia on vakio. Sen Hamiltonin operaattori koostuu pelkästä kineettisestä osasta ja on siksi yksinkertaisempi ratkaista. Voidaan osoittaa [9], että  $N$  kappaleelle vapaita hiukkasia tiheysmatriisi voidaan kirjoittaa muotoon

$$\rho^K(R, R'; \beta) = (4\pi\lambda\beta)^{-dN/2} \exp \left[ -\frac{(R - R')^2}{4\lambda\beta} \right], \quad (3.10)$$

missä  $d$  on avaruuden dimensioiden määrä ja  $\lambda = \hbar^2/2m$ . Yksinkertaisuuden vuoksi hiukkasten massat on tässä ja myöhemmin oletettu samoiksi, mutta lausekkeet on helppo johtaa myös erimassaisille kappaleille.

Vaikka vapaa hiukkanen itsessään ei ole kovin kiinnostava, huomataan sen tiheysmatriisin pian osoittautuvan polkuintegraalimuotoilun kannalta todella hyödylliseksi.

### 3.1.2 Operaattorin odotusarvo ja partitiofunktio

Kappaleessa 2.1.2 määriteltiin yleisesti operaattorin  $O$  odotusarvon  $\langle O \rangle$  laskeminen aaltofunktion  $\psi(R)$  määrittämässä kvanttitilassa. Tiheysmatriisin  $\rho(R, R', \beta)$  tapauksessa operaattorin  $O$  odotusarvon lauseke paikkaesityksessä on [10]

$$\langle O \rangle = Z^{-1} \int dR dR' \rho(R, R'; \beta) \langle R|O|R' \rangle \quad (3.11)$$

eli tiheysmatriisilla painotettu summa systeemin konfiguraatioavaruuksien kaikista odotusarvoista. Nimittäjä  $Z^{-1}$  on nimeltään *partitiofunktio*, joka määritellään tiheysoperaattorin *jäljen* avulla eli integraalina sen diagonaalista [10]

$$Z = \int dR \rho(R, R; \beta). \quad (3.12)$$

Yhtälöä (3.1) vastaavasti se voidaan myös kirjoittaa kehitelmänä kvanttitilojen täydellisestä kannasta [9]

$$\begin{aligned} Z &= \int dR \sum_k \langle R|k \rangle \langle k|R \rangle e^{-\beta E_k} \\ &= \sum_k e^{-\beta E_k}, \end{aligned} \quad (3.13)$$

jos kanta  $|k\rangle$  oletetaan ortonormaaliksi. Partitiofunktio normittaa tiheysmatriisin ja operaattorin odotusarvojen laskut.

Observaabelin ominaisarvo voidaan laskea yhtälön (3.11) periaatteen mukaisesti integroiden tiheysmatriisi konfiguraatioavaruuksien  $R$  ja  $R'$  yli. Tämä on todella



työlästä, ellei operaattori ole *diagonaalinen*, jolloin [10]

$$\langle R|O_d|R' \rangle = O_d(R)\delta(R - R'). \quad (3.14)$$

Siinä tapauksessa odotusarvo on nolasta poikkeava vain, kun  $R' = R$ . Tässä työssä tarkastellaan vain diagonaalisia observaabeleita.

## 3.2 Diskreetti polkuintegraali

Aiemmat yhtälöt ja määritelmät ovat olleet johdantoa diskreetille imaginääriajan polkuintegraalille. Tarkoituksena on siis muotoilla diskreetti – laskennallisesti suoraviivainen – mutta täsmällinen ja tiheysmatriisin mukainen kuvaus kahden konfiguraatioavaruuden pisteen välillä. Miten systeemi siirtyy tilasta toiseen ja mikä on siirtoon liittyvä *action*.

Tiheysmatriisi on viivästetty imaginääriajan propagaattori:  $\rho(R, R'; \beta)$  kuvaa systeemin evoluution imaginääriajassa  $\beta$  konfiguraatiosta  $R$  konfiguraatioon  $R'$ . Käyttämällä yhtälössä (3.9) esiteltyä tulo-ominaisuutta  $M$  kertaa voidaan imaginäärinen aika-askel  $\beta$  jakaa osiin:  $\beta = M\tau$ . Edellinen tiheysmatriisi voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \rho(R, R'; \beta) &= \int dR_1 dR_2 \cdots dR_{M-1} \rho(R, R_1; \tau) \rho(R_1, R_2; \tau) \cdots \rho(R_{M-1}, R'; \tau) \\ &= \int \prod_{m=1}^{M-1} dR_m \prod_{m=1}^M \rho(R_{m-1}, R_m; \tau), \end{aligned} \quad (3.15)$$

missä  $R_0 = R$  ja  $R_M = R'$ .

Käytetään jatkossa nimitystä **helminauha** kuvaamaan yhden hiukkasen imaginääriajassa kulkemaa polkua eli koordinaatteja  $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{M-1}\}$ , missä koordinaatti kohdassa  $m$  eli ajanhetkellä  $t = m\tau$  on nimeltään **helmi**. Sanalla **polku** viitataan asiayhteydestä riippuen samaan aikaan yhden tai useamman hiukkasen helminauhoihin; oletusarvoisesti tarkoitetaan  $N$  hiukkasen koordinaattien sarjaa  $R = \{R_0, R_1, \dots, R_{M-1}\}$ , missä  $R_m$  on systeemin **konfiguraatio** hetkellä  $t = m\tau$ . Kahden peräkkäisen helmen tai konfiguraation välinen propagaattori on **linkki**.

### 3.2.1 Primitiiviapproksimaatio

Kirjoitetaan seuraavaksi yhtälössä (3.7) määritelty tiheysoperaattori  $\hat{\rho}$  siten, että Hamiltonin operaattori on kineettisen energian ja potentiaalienergian operaattoreiden summa  $H = T + V$ . Tällöin diskreetin tiheysmatriisin lauseke (3.15) on

$$\rho(R_{i-1}, R_i; \tau) = \langle R_{i-1} | e^{-\tau(T+V)} | R_i \rangle = \left\langle R_{i-1} \left| e^{-\tau V} e^{-\tau T} e^{-\frac{\tau^2}{2}[T,V]} \right| R_i \right\rangle, \quad (3.16)$$

missä kommutaattori  $[T, V] \neq 0$ , sillä operaattorit eivät yleisesti kommutoi keskenään. Se kuitenkin riippuu termistä  $\tau^2$  ja voidaan jättää huomiotta, kun  $M \rightarrow \infty$  tai  $\tau \rightarrow 0$  [9]. Tämä on niin sanottu **primitiiviapproksimaatio**, jossa

$$e^{-\tau(T+V)} \approx e^{-\tau T} e^{-\tau V} \quad (3.17)$$

ja joka perustuu *Trotterin kehittelmään* [11]:

$$e^{-\beta(T+V)} = \lim_{M \rightarrow \infty} [e^{-\tau T} e^{-\tau V}]^M. \quad (3.18)$$

Lukuun  $M$  viitataan jatkossa nimellä **Trotterin luku**. Trotterin kehitemä pätee valitettavasti vain alhaalta rajoitetuille potentiaaleille [12], mihin palataan myöhemmin osiossa Coulombinen paripotentiali.

### 3.2.2 Action

Kirjoitetaan yhden linkin **action** tiheysmatriisin luonnollisena logaritmina

$$S(R_{m-1}, R_m; \tau) = -\ln \rho(R_{m-1}, R_m; \tau). \quad (3.19)$$

ja yhtälön (3.15) diskretisoitu tiheysmatriisi muotoon

$$\rho(R, R'; \beta) = \int \prod_{m=1}^{M-1} dR_i \prod_{m=1}^M e^{-S(R_{m-1}, R_m; \tau)}, \quad (3.20)$$

missä  $R_0 = R$  ja  $R_M = R'$ . Jaetaan *action kineettiseen osaan*  $K$  sekä *vuorovaikutusosaan*  $U$ :

$$S(R_{m-1}, R_m; \tau) = K(R_{m-1}, R_m; \tau) + U(R_{m-1}, R_m; \tau), \quad (3.21)$$

jolloin yhtälöstä (3.20) saadaan

$$\rho(R, R'; \beta) = \int \prod_{m=1}^{M-1} dR_i \prod_{m=1}^M e^{-[K(R_{m-1}, R_m; \tau) + U(R_{m-1}, R_m; \tau)]}. \quad (3.22)$$

*Action* voidaan nyt laskea, kun määritellään  $K$  ja  $U$ .

Käytetään kineettisen osan  $K$  ilmaisemiseen yhtälössä (3.10) esitettyä vapaan hiukkasen tiheysmatriisia [9]

$$K(R_{m-1}, R_m; \tau) = \ln [\rho^K(R_{m-1}, R_m; \tau)] = \frac{dN}{2} \ln(4\pi\lambda\tau) + \frac{(R_{m-1} - R_m)^2}{4\lambda\tau}. \quad (3.23)$$

Vuorovaikutusosa sisältää määritelmän mukaan kaiken muun *actionin*, mukaan

lukien kineettisen *actionin* korkeammista  $\tau$ :n kertaluvuista riippuvat osat. Kun  $\tau \rightarrow 0$ , vuorovaikutusermi voidaan primitiiviapproksimaatiossa kirjoittaa pelkkien potentiaalienergioiden avulla [10]:

$$U(R_{m-1}, R_m; \tau) \approx \frac{\tau}{2} [V(R_{m-1}) + V(R_m)]. \quad (3.24)$$

Yhtälöt (3.22), (3.23) ja (3.24) muodostavat laskennalliselta kannalta hyvin tärkeän kokonaisuuden: kun polku  $R$  eli kaikki konfiguraatiot  $R_m$  tunnetaan, diskreetti polkuintegraali – siis tiheysmatriisi – voidaan laskea millä tahansa äärellisellä luvulla  $M$ . Kun  $M$  lähestyy ääretöntä, kuvaus on täsmällinen. Tämä pätee silloin, kun hiukkaset ovat keskenään eroteltavissa eivätkä ne voi vaihtaa paikkaa keskenään [10].

## 4. POLKUINTEGRAALI-MONTE CARLO

Imaginääriaajan polku voidaan diskretisoida äärellisellä määrällä  $M$  peräkkäisiä propagaattoreita ja sen *action* laskea, kun kaikki koordinaatit  $R = \{R_0, R_1, \dots, R_{M-1}\}$  tunnetaan. Niinpä kvanttisysteemin äärellisen lämpötilan statistiikka on mahdollista ratkaista tarkasti laskemalla polkuintegraali eli tiheysmatriisin jälki kaikilla erilaisilla konfiguraatiolla – siis ottaa Feynmanin muotoilua mukailleen jokainen mahdollinen polku huomioon.

Käytännössä tämä ei ole mahdollista, sillä integroitavan avaruuden ulottuvuuksien määrä on valtava ja niiden numeerinen integroiminen perinteisillä menetelmillä tehotonta. Ongelmaa voidaan kuitenkin lähestyä järkevämmiin satunnaisprosessiin perustuvan Monte Carlo -integroinnin, satunnaisen **näytteistämisen** avulla: polkujen joukosta valitaan satunnaisia otoksia edustamaan systeemin tilaa. Seuraavassa sanalla **näyte** tarkoitetaan siis suljettua polkua  $R$ , joka koostuu  $M$  peräkkäisestä kappaleesta  $N$  hiukkasen keskinäisiä konfiguraatioita ja jolle  $R_M = R_0$ .

Täysin sattumanvaraisten polkujen generoiminen ei kuitenkaan ole järkevää, sillä valtaosalla poluista todennäköisyysamplitudi on *actionin* vuoksi mitättömän pieni. Kaikista tehokkainta näytteistäminen on sen sijaan lähellä termistä tasapainotilaa. Seuraavassa esitellään, kuinka niin sanottu *Metropolis*-algoritmi on näytteistämisongelmaan optimaalinen ratkaisu [13].

### 4.1 Metropolis Monte Carlo

Metropolis-algoritmi perustuu ajatukseen Markovin ketjusta: näytteiden sarjasta, jossa uusin näyte pohjautuu sitä edeltävään näytteeseen mutta on eksplisiittisesti riippumaton tätä aiemmista näytteistä. Polkuintegraalien kontekstissa tämä tarkoittaa sitä, että muuttamalla vanhaa polkua  $R$  muodostetaan uusi yritepolku  $R'$ . Jos muutos hyväksytään, korvaa yritepolku vanhan.

Propagaattorin määritelmän perusteella konfiguraatiota  $R$  vastaavan tilan todennäköisyys on

$$P(R) = Z^{-1} \rho(R, R; \beta). \quad (4.1)$$

*Mikroskooppisen tasapainon periaatteen* ("the principle of detailed balance") perusteella tasapainotilassa siirtymätaajuus tilasta  $R$  tilaan  $R'$  on yhtä suuri kuin vas-

takkaissuuntaisella siirtymällä. Niinpä

$$P(R \rightarrow R') \frac{\rho(R, R; \beta)}{Z} = P(R' \rightarrow R) \frac{\rho(R', R'; \beta)}{Z}. \quad (4.2)$$

Kirjoitetaan siirtymän todennäköisyys tulomuodossa

$$P(R \rightarrow R') = T(R \rightarrow R')A(R \rightarrow R'), \quad (4.3)$$

missä  $A(R \rightarrow R')$  on siirron hyväksymistodennäköisyys ja  $T(R \rightarrow R')$  yleisen näytteistämisoperaation *a priori* -todennäköisyys. Käytännössä  $T(R \rightarrow R')$  on siis tilaan  $R$  tehtävän satunnaisuuteen perustuvan muutoksen todennäköisyysjakauma. Yhtälö (4.2) voidaan nyt kirjoittaa

$$T(R \rightarrow R')A(R \rightarrow R')\rho(R, R, \beta) = T(R' \rightarrow R)A(R' \rightarrow R)\rho(R', R'; \beta) \quad (4.4)$$

ja edelleen

$$\frac{A(R \rightarrow R')}{A(R' \rightarrow R)} = \frac{T(R' \rightarrow R)\rho(R', R'; \beta)}{T(R \rightarrow R')\rho(R, R; \beta)} = q(R'|R) \geq 0. \quad (4.5)$$

Merkintä  $q(R'|R)$  tarkoittaa siirtymän ehdollista hyväksymistodennäköisyyttä, jonka avulla hyväksymistodennäköisyys voidaan edelleen määritellä

$$A(R \rightarrow R') = \min[1, q(R'|R)]. \quad (4.6)$$

Kun hyväksymistodennäköisyys on määritelty, Metropolis-algoritmi voidaan seuraavalla tavalla yleistää näytepolkujen sarjalle  $R_p$ : Valitaan vapaasti alkukonfiguraatio  $R$  ja asetetaan  $R_p = R$ , kun  $p = 1$ . Tämän jälkeen näytteistämistä voidaan jatkaa mielivaltaisen pitkään oheista algoritmia toistamalla.

1. Laaditaan uusi yrite  $R'$ , joka noudattaa satunnaista muutosta  $T(R \rightarrow R')$ .
2. Lasketaan  $q(R'|R)$ .
3. Jos  $\xi > \min[1, q(R'|R)]$ , niin siirto hyväksytään ja  $R_{p+1} = R'$ , kun  $\xi$  on satunnaisluku tasaisesta jakaumasta 0:n ja 1:n välillä.
4. Muussa tapauksessa  $R_{p+1} = R$

Kun Metropolis-algoritmi on *ergodinen*, mikä tahansa konfiguraatio  $R'$  voidaan saavuttaa konfiguraatiosta  $R$  äärellisellä määrällä askeleita. Mikroskooppisen tasapainon periaate takaa tällöin sen, että näytteistäminen kuvaa systeemin tasapainotilaa eli sen termistä tiheysmatriisia, kun  $p \rightarrow \infty$ . Näytteistämisen satunnaisosa  $T(R \rightarrow R')$  voidaan helposti valita niin, että algoritmi on ergodinen. [13]:

## 4.2 Näytteistäminen

Keskeinen Metropolis-algoritmiin liittyvä ongelma on ratkaista tehokkain tapa toteuttaa satunnaismuutos eli määrittellä  $T(R \rightarrow R')$ . Voidaan osoittaa, että näytteistäminen on tehokkainta, kun  $q(R'|R) = 1$  [13], mistä yhtälön (4.5) perusteella seuraa

$$\frac{T(R' \rightarrow R)}{T(R \rightarrow R')} = \frac{\rho(R, R; \beta)}{\rho(R', R'; \beta)}. \quad (4.7)$$

Tehokas näytteistäminen ei siis vaadi, että muutoksen todennäköisyysjakauma olisi symmetrisesti jakautunut eli  $T(R \rightarrow R') = T(R' \rightarrow R)$ . Muutos on nimittäin mahdollista toteuttaa lukuisilla eri tavoilla, joiden suhteellinen tehokkuus voi riippua merkittävästi tutkittavasta systeemistä [10]. Seuraavaksi esitellään tässä työssä käytettävä ja yleisesti tehokkaaksi osoittautunut *puolitusmenetelmän* ja *multilevel*-algoritmin yhdistelmä, jossa epäsymmetrinen näytteistäminen on ilmeinen etu.

### 4.2.1 Puolitusmenetelmä

Puolitusmenetelmän keskeinen ydin on yritekonfiguraation  $R'$  muodostaminen siirtämällä polun  $R$  yhtä helmeä  $\mathbf{r}_m$ . Helmen uusi paikka  $\mathbf{r}'_m$  määräytyy *normaalijakaumasta* [9], jonka keskipiste sijaitsee helmeä (imaginääriajassa) edeltävän ja seuraavan helmen puolivälissä:

$$\mathbf{r}'_m = \bar{\mathbf{r}} + \boldsymbol{\eta}, \quad (4.8)$$

missä  $\bar{\mathbf{r}} = (\mathbf{r}_{m-1} + \mathbf{r}_{m+1})/2$  ja  $\boldsymbol{\eta} \sim N(\bar{\mathbf{r}}, \sigma^2)$ . Normaalijakauman perusteella muutosten todennäköisyydet ovat siten

$$T(\mathbf{r}_m \rightarrow \mathbf{r}'_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(\mathbf{r}'_m - \bar{\mathbf{r}})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (4.9)$$

ja

$$T(\mathbf{r}'_m \rightarrow \mathbf{r}_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(\mathbf{r}_m - \bar{\mathbf{r}})^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (4.10)$$

Yhtälössä (4.5) määritelty hyväksymistodennäköisyys voidaan nyt kirjoittaa yhtälöiden (3.20) ja (4.1) mukaisesti tiheysmatriisien avulla tilojen *actionien* erotuksena:

$$\begin{aligned} q(\mathbf{r}'_m | \mathbf{r}_m) &= \frac{T(\mathbf{r}'_m \rightarrow \mathbf{r}_m) e^{-S(\mathbf{r}_{m-1}, \mathbf{r}'_m; \tau) - S(\mathbf{r}'_m, \mathbf{r}_{m+1}; \tau)}}{T(\mathbf{r}_m \rightarrow \mathbf{r}'_m) e^{-S(\mathbf{r}_{m-1}, \mathbf{r}_m; \tau) - S(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}; \tau)}} \\ &= \frac{T(\mathbf{r}'_m \rightarrow \mathbf{r}_m)}{T(\mathbf{r}_m \rightarrow \mathbf{r}'_m)} e^{-\Delta K} e^{-\Delta U}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

missä  $\Delta K$  kirjoitetaan nyt vapaan hiukkasen *actionien* avulla

$$\begin{aligned}
\Delta K &= K(\mathbf{r}_{m-1}, \mathbf{r}'_m; \tau) + K(\mathbf{r}'_m, \mathbf{r}_{m+1}; \tau) - K(\mathbf{r}_{m-1}, \mathbf{r}_m; \tau) - K(\mathbf{r}_m, \mathbf{r}_{m+1}; \tau) \\
&= \frac{1}{4\lambda\tau} [(\mathbf{r}_{m-1} - \mathbf{r}'_m)^2 + (\mathbf{r}'_m - \mathbf{r}_{m+1})^2 - (\mathbf{r}_{m-1} - \mathbf{r}_m)^2 - (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_{m+1})^2] \\
&= \frac{1}{4\lambda\tau} 2 [(\mathbf{r}'_m)^2 - 2\mathbf{r}'_m\bar{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_m^2 + 2\mathbf{r}'_m\bar{\mathbf{r}}] \\
&= \frac{1}{2\lambda\tau} [(\mathbf{r}'_m - \bar{\mathbf{r}})^2 - (\mathbf{r}_m - \bar{\mathbf{r}})^2].
\end{aligned} \tag{4.12}$$

Sijoittamalla edelliseen yhtälöt 4.9 ja 4.10 sekä valitsemalla  $\sigma^2 = \lambda\tau$  huomataan, että

$$\frac{T(\mathbf{r}'_m \rightarrow \mathbf{r}_m)}{T(\mathbf{r}_m \rightarrow \mathbf{r}'_m)} e^{-\Delta K} = 1, \tag{4.13}$$

mistä seuraa

$$q(\mathbf{r}'_m | \mathbf{r}_m) = e^{-\Delta U}. \tag{4.14}$$

Puolitusmenetelmä näyttää siis *actionin* kineettisen osan tarkasti eikä sitä tarvitse laskea Metropolis-algoritmissa – vuorovaikutusosa  $\Delta U$  riittää! Tämä tulos pätee silloin, kun kineettinen *action* noudattaa vapaan hiukkasen tiheysmatriisia. [9]

## 4.2.2 Multilevel-algoritmi

Yhden satunnaisen hiukkasen satunnaisen helmen siirtäminen kerrallaan riittää takaamaan Metropolis-algoritmin ergodisuuden, mutta käytännössä se ei ole tehokasta. Näytteistämistä voidaan parantaa ottamalla käyttöön ns. *multilevel*-algoritmi.

Valitaan jostain polun helminauhasta ensin  $2^L + 1$  helmen mittainen pätkä, jossa  $L$  on *multilevel*-parametri. Sovelletaan puolitusmenetelmää nyt niin, että valitun pätkän ensimmäinen ja viimeinen helmi pysyvät paikallaan ja siirto tehdään täsmälleen puolivälissä olevalle helmelle. Koska aika-askel on nyt  $2^{L-1}\tau$ , on normaali-jakauman varianssikin vastaavasti  $\sigma^2 = 2^{L-1}\lambda\tau$ . Vuorossa olevalle helmelle voidaan kirjoittaa

$$\mathbf{r}'_m = (\mathbf{r}_{m-2^{l-1}} + \mathbf{r}_{m+2^{l-1}})/2 + \eta\sqrt{2^{l-1}\lambda\tau}, \tag{4.15}$$

missä  $l$  on vuorossa oleva *multilevel*-taso.

Jos siirto hyväksytään, keskimäinen helmi kiinnitetään uudelle paikalleen ja tuloksena on kaksi uutta pätkää, joiden pituus on puolet lyhyempi eli  $2^{L-1}$ . Puolitus siirto toteutetaan nyt molemmille pätkille erikseen ja edelleen näistä syntyneille pätkille, kunnes kaikki alkuperäiselle välille kuuluneet helmet on saatu siirrettyä.

Huomataan, että tavallinen yhden helmen puolitus siirto vastaa tilannetta, jossa  $L = 1$ . Siirron suuruus kasvaa luvun  $L$  mukana eksponentiaalisesti ja tuloksena konfiguraatioavaruuden näytteistäminen tehostuu huomattavasti.

### 4.3 Tiheysmatriisin *vuorovaikutusaction*

Tiheysmatriisin *action* voidaan separoida kineettiseen osaan  $K$  ja vuorovaikutusosaan  $U$ . Puolitusmenetelmän avulla näistä edellinen voidaan näytteistää tarkasti ja jälkimmäisellä on Metropolis-algoritmissa keskeinen rooli: yritteen  $R'$  ja alkuperäisen konfiguraation  $R$  välinen *vuorovaikutusactionin* erotus

$$\Delta U = U(R'_{m-1}, R'_m; \tau) - U(R_{m-1}, R_m; \tau) \quad (4.16)$$

ratkaisee siirron hyväksymisen.

Linkin  $m$  vuorovaikutusosan täsmällinen määritelmä on yhtälön (3.21) perusteella *kokonaisactionin* ja kineettisen osan erotus

$$U(R_{m-1}, R_m, \tau) = -\ln \left[ \frac{\rho(R_{m-1}, R_m; \tau)}{\rho^K(R_{m-1}, R_m; \tau)} \right] = S(R_{m-1}, R_m, \tau) - K(R_{m-1}, R_m, \tau). \quad (4.17)$$

Se on kuitenkin mahdollista kirjoittaa yhtälöiden (2.14) ja (3.24) perusteella muodossa

$$U = \sum_n u_n + \sum_{n < k} u_{nk} + \sum_{n < k < j} u_{nkj} + \dots, \quad (4.18)$$

missä  $n$ ,  $k$  ja  $l$  viittaavat systeemin hiukkasiin. Tekemällä **pariapproksimaatio**, jossa oletetaan, ettei ulkoisia vuorovaikutuksia ole ja että monen kappaleen korrelaatiot  $u_{nkj}$  ovat merkityksettömiä, saadaan

$$U(R_{m-1}, R_m; \tau) \approx \sum_{n < k} u_{nk}(R_{m-1}, R_m; \tau), \quad (4.19)$$

joka on tarkka kahdelle hiukkaselle. Useamman kuin kahden kappaleen keskinäiset korrelaatiot voivat aiheuttaa epätarkkuutta [10].

#### 4.3.1 Coulombinen paripotentiali

Yhtälöiden (3.24) ja (4.19) perusteella *vuorovaikutusactionin* lauseke voidaan kirjoittaa edelleen potentiaalienergian avulla:

$$U(R_{m-1}, R_m; \tau) \approx \frac{\tau}{2} \sum_{n < k} [v_{nk}(R_{m-1}) + v_{nk}(R_m)], \quad (4.20)$$

missä kahden helmen välinen potentiaalienergian funktio on Coulombin lain perusteella

$$v_{nk}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_n q_k}{r_{nk}}, \quad (4.21)$$



missä  $q_n$  ja  $q_k$  ovat hiukkasten sähkövaraukset ja  $r_{nk} = |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_k|$  helmien välinen etäisyys. Samanmerkkisille varauksille määritelmä on tarkka ja käyttökelpoinen.

Vastakkaismerkkisillä varauksilla yhtälön (4.21) potentiaali ei kuitenkaan ole enää alhaalta rajoitettu, kun  $r_{nk} \rightarrow 0$ . Tämä rikkoo primitiiviapproksimaatiolle aiemmin määritellyn ehdon, minkä vuoksi attraktiivista Coulombin potentiaalia täytyy origon läheisyydessä approksimoida jollain ei-singulaarisella pseudopotentiaalilla. Laskuissa käytetään *coulombista pseudoactionia*  $u_p(x, y; \beta)$ , joka määritellään liitteessä A. Tarkemmat yksityiskohdat paripotentiaalin generoinnista ja tiheysmatriisin neliöimisestä on johdettu vaihe vaiheelta Ilkka Kylänpään väitöskirjassa [9].

## 4.4 Estimaattorit

Sekä Schrödingerin yhtälön että tiheysmatriisien yhteydessä on mainittu *observaabelit*, jotka kuvaavat systeemin mitattavia, reaalisia ominaisuuksia. Diskreetissä polkuintegraalikuvauksessa observaabelien laskemiseen käytetään sopivia **estimaattoreita**. Estimaattori on statistiikassa nimitys funktiolle tai algoritmille, jolla tutkittava näyte kuvataan **estimaatiksi**. Estimaatti on siis estimaattorin kuva-avaruuden piste, joka edustaa tiettyä systeemin ominaisuutta sen silloisella tilalla [14].

Diagonaalisen estimaattorin tapauksessa yhtä polkua vastaava estimaatti voidaan laskea aika-askelten keskiarvona [9]:

$$\langle O_d \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \langle O_d(R_m) \rangle, \quad (4.22)$$

missä  $O_d$  on mielivaltainen diagonaalinen operaattori ja  $O_d(R_m)$  sen kuvaama estimaatti. Tämä perustuu aika-askelten symmetrisyyteen imaginääritasossa. Jos estimaattori on ei-diagonaalinen, sen laskeminen ei ole yhtä suoraviivaista.

### 4.4.1 Terminen estimaattori

Terminen estimaattori on systeemin sisäisen kokonaisenergian estimaattori, jonka perustana on keskeinen termodynaaminen energian lauseke [9]

$$\langle E_T \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad (4.23)$$

missä  $Z$  on systeemin partitiofunktio.

Yhtälö (4.23) voidaan kirjoittaa polkuintegraalille käyttäen partitiofunktiolle yhtälön (3.13) määritelmää:

$$\langle E_T \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \int \prod_{j=0}^{M-1} dR_j \prod_{i=1}^M e^{-S(R_{i-1}, R_i; \tau)} \quad (4.24)$$

Primitiiviapproksimaation avulla se saadaan lopulta muotoon <sup>1</sup>

$$\langle E_T \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left\langle \frac{dN}{2\tau} - \frac{(R_{m-1} - R_m)^2}{4\lambda\tau^2} + V(R_m) \right\rangle, \quad (4.25)$$

missä  $V(R_m)$  on vuorovaikutusenergia lausekkeen (4.21) mukaisesti.

#### 4.4.2 Viriaaliestimaattori

Termiselle estimaattorille vaihtoehtoinen tapa määrittää systeemin sisäinen kokonaisenergia on *viriaaliestimaattori*. Viriaaliestimaattorilla yhtälön (4.25) kineettinen termi kirjoitetaan sellaiseen muotoon, jossa sen varianssi on pienempi.

Primitiiviapproksimaatiossa viriaaliestimaattori kirjoitetaan [9, 15]

$$\langle E_V \rangle = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \left\langle \frac{1}{2} R_m \nabla_m V(R_m) + V(R_m) \right\rangle, \quad (4.26)$$

kun niin sanottu *substituutiotermin* on nolla. Substituutiotermin kuvaa systeemiin kohdistuvaa painetta ja voidaan osoittaa, että se on nolasta poikkeava vain, jos systeemillä on *heijastavat reunaehdot*. [16]

Jos vuorovaikutus on coulombinen, niin (4.21) perusteella yhtälön (4.26) kineettinen termi on

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} R \nabla V(R) &= \frac{1}{2} R \frac{\partial}{\partial r} V(R) \\ &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{n<k} r_{nk} \frac{\partial}{\partial r_{nk}} \frac{q_n q_k}{r_{nk}} \\ &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{n<k} q_n q_k r_{nk} \left( -\frac{1}{r_{nk}^2} \right) \\ &= -\frac{1}{2} V(R). \end{aligned} \quad (4.27)$$

Niinpä  $\langle E_V \rangle = \frac{\langle V \rangle}{2}$ , jos simulaatio on täysin ei-adiabaattinen eli jos elektronien ja ytimien keskinäiset liikkeet otetaan täysin huomioon. Vain vuorovaikutusenergia on tarpeellista laskea, mikä tehostaa simulaatiota ja tuloksien tilastollista tarkkuutta huomattavasti. [9]

#### 4.5 Virheen estimointi

Yhtälössä (4.22) määriteltiin diagonaalisen estimaattorin antama estimaatti yhdelle polun näytteelle. Monte Carlo -laskenta kuitenkin perustuu useisiin toisistaan riippumattomiin toistoihin ja tuloksen tarkentumiseen toistojen määrän kasvaessa [9].

<sup>1</sup>Tarkemmat yksityiskohdat löytyvät Kylänpään väitöskirjasta [9].

Odotusarvo  $P$  kappaleesta toistoja on yksinkertaisesti tulosten keskiarvo

$$\langle O \rangle = \frac{1}{P} \sum_{p=1}^P O_p, \quad (4.28)$$

missä  $O_p$  on Monte Carlo -askelta  $p$  vastaava odotusarvo.

Kun simulointidata ei ole korreloitunutta, voidaan odotusarvon tilastollista tarkkuutta estimoida keskiarvon keskivirheellä (SEM, *standard error of the mean*) [9]:

$$\text{SEM} = \frac{s}{\sqrt{P}}, \quad (4.29)$$

missä  $s$  on keskihajonta

$$s^2 = \frac{1}{P-1} \sum_{p=1}^P (O_p - \langle O \rangle)^2. \quad (4.30)$$

PIMC-laskennassa ei voida kuitenkaan tavallisesti olettaa, että data ei olisi korreloitunutta. Korrelaatio huomioidaan kirjoittamalla yhtälö (4.28) muotoon

$$\text{SEM} = s \sqrt{\frac{\kappa}{P}}, \quad (4.31)$$

missä *korrelaatiopituus*  $\kappa$  lasketaan *autokorrelaatioajan*  $C(\Delta t)$  avulla:

$$\kappa = 1 + 2 \sum_{\Delta t=1}^{\infty} C(\Delta t). \quad (4.32)$$

Diskreetille datajoukolle autokorrelaatioaika approksimoidaan laskemalla se yhdestä  $P$ :hen seuraavasti:

$$C(k) \approx \frac{1}{(P-k)s^2} \sum_{t=1}^{P-k} [(O_t - \langle O \rangle)(O_{t+k} - \langle O \rangle)]. \quad (4.33)$$

Jos lisäksi jollain indeksillä  $k < P$  autokorrelaatioaika saa negatiivisen arvon, eli  $C(q) < 0$ , lasketaan summa ainoastaan lukuun  $q-1$  saakka [9], siis

$$\kappa \approx 1 + 2 \sum_{\Delta t=1}^{q-1} C(\Delta t). \quad (4.34)$$

## 5. VARAUSJAKAUMA ULKOISESSA SÄHKÖKENTÄSSÄ

Edellä käsitellyt Schrödingerin yhtälön ratkaisut ja polkuintegraalimuotoilut ovat rajoittuneet ideaalitapaukseen, jossa systeemi on lämpötasapainossa ympäristönsä kanssa ja ilman ulkoisia häiriötekijöitä. Työn oleellinen sisältö on kuitenkin ulkoisen sähkökentän aiheuttamien vaikutusten tarkastelu. Yksinkertaisimmankin häiriön lisääminen vaikuttaa tavalla tai toisella systeemin ominaisuuksiin.

Seuraavassa määritellään ensin **ulkoisen sähkökenttä**  $\mathbf{F}$  ja sen vuorovaikutus sähkövarauksen kanssa. Sen jälkeen tarkastellaan sähkökentän vaikutuksia varattujen hiukkasten polkuintegraaleihin ja PIMC-menetelmään, kun kenttä on homogeeninen eli vakio.

### 5.1 Staattinen sähkökenttä

Sähkökenttä  $\mathbf{F}$  on sähkövarauksen kanssa vuorovaikuttava vektorikenttä. Staattinen eli ajan suhteen invariantti kenttä pisteessä  $\mathbf{r}$  määritellään

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{G}(\mathbf{r})}{q}, \quad (5.1)$$

missä  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  on kentän varaukseen  $q$  kohdistama voima [17]. Myös sähkövaraus itsessään on sähkökentän lähde: jatkuva varausjakauma  $\rho(\mathbf{r})$  aiheuttaa sähkökentän siten, että

$$\nabla \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon}, \quad (5.2)$$

missä  $\varepsilon$  on väliaineen *permittiivisyys*, tyhjiössä  $\varepsilon_0$ . Sähkökentälle pätee lisäksi **superpositioperiaate**, jonka perusteella kokonaissähkökentän voimakkuus voidaan missä tahansa pisteessä ilmaista lineaarisesti sen osakomponenttien  $n$  summana

$$\mathbf{F} = \sum_n \mathbf{F}_n. \quad (5.3)$$

### 5.1.1 Sähköinen potentiaali

Varauksen  $q$  potentiaalienergia sähkökentässä  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  määritellään integroimalla siihen vaikuttavaa voimaa  $\mathbf{G}(\mathbf{r})$  vastaan:

$$V_q(\mathbf{r}) = - \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{G}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s} \quad (5.4)$$

$$= -q \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{s}, \quad (5.5)$$

missä  $\mathbf{s}$  merkitsee **potentiaalin nollakohdasta**  $\mathbf{r}_0$  lähtevää polkua. Määritellään sähköinen potentiaali  $\Phi(\mathbf{r})$ , jolle

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}). \quad (5.6)$$

Yhtälö (5.5) voidaan nyt **gradienttiteoreeman** perusteella kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} V_q(\mathbf{r}) &= q \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \nabla\Phi \cdot d\mathbf{s} \\ &= q [\Phi(\mathbf{r}) - \Phi(\mathbf{r}_0)]. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Potentiaalifunktio  $\Phi(\mathbf{r})$  on hyvin määritelty silloin, kun se ratkaisee *Poissonin yhtälön*, joka saadaan yhdistämällä yhtälöt (5.2) ja (5.6):

$$\nabla \cdot [-\nabla\Phi(\mathbf{r})] = -\nabla^2\Phi(\mathbf{r}) = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\varepsilon}. \quad (5.8)$$

Fysikaalisesti ajatellen potentiaalin nollakohta  $\Phi(\mathbf{r}_0) = 0$  voidaan valita vapaasti, sillä se ei vaikuta systeemin mitattaviin ominaisuuksiin. Mallintamalla voidaan kuitenkin laskea suureita, jotka eivät ole observaabeleita perinteisessä mielessä vaan riippuvat potentiaalin nollakohdasta. Niinpä sen valinta ja siitä riippuvien ominaisuuksien fysikaalinen todenmukaisuus ovat keskeisiä kysymyksiä [18, 19].

### 5.1.2 Sisäinen ja ulkoinen sähkökenttä

Jatkossa oletetaan, että ulkoinen sähkökenttä  $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  on **homogeeninen** eli vakio kaikissa pisteissä  $\mathbf{r}$ ; käytetään siitä merkintää  $\mathbf{F}_{ext}$ . Tästä seuraa, että polku  $\mathbf{s}$  parametrisoidaan

$$\int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{F}_{ext} \cdot d\mathbf{s} = \mathbf{F}_{ext} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (5.9)$$

Tarkastellaan yleistä sähköistä systeemiä eli varausjakaumaa  $\rho(\mathbf{r})$ , johon ulkoinen sähkökenttä kohdistetaan. Systeemin sisäinen kenttä  $\mathbf{F}_{int}$  yhtälöstä (5.2) sekä ulkoi-

nen kenttä  $\mathbf{F}_{ext}$  muodostavat superpositioperiaatteen mukaisesti kokonaiskentän

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_{int} + \mathbf{F}_{ext}. \quad (5.10)$$

Kirjoitetaan potentiaalienergian lauseke (5.5) kokonaiskentälle  $\mathbf{F}$  uudelleen siten, että pistevaraus  $q$  korvataan yleisellä varausjakaumalla  $\rho(\mathbf{r})$ :

$$\begin{aligned} V_\rho(\mathbf{r}) &= - \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \left[ \int_V \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] (\mathbf{F}_{int} + \mathbf{F}_{ext}) \cdot d\mathbf{s} \\ &= V_{int}(\mathbf{r}) - \int_V \left[ \int_{\mathbf{r}_0}^{\mathbf{r}} \mathbf{F}_{ext} \cdot d\mathbf{s} \right] \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= V_{int}(\mathbf{r}) - \int_V \mathbf{F}_{ext} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\ &= V_{int}(\mathbf{r}) - \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{F}_{ext} \\ &= V_{int}(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (5.11)$$

missä  $V_{int}(\mathbf{r})$  on varausjakauman sisäinen ja

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{F}_{ext} \quad (5.12)$$

on ulkoinen sähköinen potentiaalienergia, jossa

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) &= \int_V \rho(\mathbf{r})(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) d\mathbf{r} \\ &= \int_V \rho(\mathbf{r})\mathbf{r} d\mathbf{r} - \mathbf{r}_0 \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.13)$$

on systeemin **sähköinen dipolimomentti** potentiaalin nollakohdan  $\mathbf{r}_0$  suhteen. Selkeyden vuoksi valitaan jatkossa, että dipolimomentti lasketaan sähköisen potentiaalin nollakohdan mukaisesti, vaikka yleisesti nollakohdat on mahdollista valita myös eri pisteistä.

Voidaan osoittaa, että ainoastaan systeemin pienin nollasta poikkeava *multipolimomentti* on riippumaton nollakohdan valinnasta [17, 20]. Sähköisen dipolimomentin tapauksessa tämä tarkoittaa sitä, että jos systeemi on *sähköisesti neutraali* eli sen kokonaisvaraus, *monopolimomentti*, on nolla, niin

$$\rho_{tot} = \int_V \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.14)$$

ja potentiaalin nollakohdasta riippuva termi supistuu pois lausekkeesta (5.13). Jos kuitenkin systeemin on *sähköisesti varautunut*,  $\rho_{tot} \neq 0$ , niin nollakohdalla on merkitystä.

### Diskreetti varausjakauma

Edellä käsiteltiin yleistä jatkuvaa varausjakaumaa  $\rho(\mathbf{r})$ . Jatkossa varauksia käsitellään kuitenkin pistemäisinä, jolloin  $N$  varauksesta koostuva jakauma kirjoitetaan

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n q_n \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}), \quad (5.15)$$

missä  $n$  viittaa eri hiukkasiin. Sähköisen dipolimomentin lauseke (5.13) sievenee tällöin muotoon

$$\boldsymbol{\mu}(\mathbf{r}_0) = \sum_n q_n (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0) \quad (5.16)$$

ja kokonaisvarauksen lauseke (5.14) muotoon

$$q_{tot} = \sum_n q_n. \quad (5.17)$$

## 5.2 Polkuintegraali sähkökentässä

Edellisessä kappaleessa tiivistettiin diskreetti polkuintegraalimuotoilu ja sen laskemiseen käytettävä Monte Carlo -menetelmä. Systeemin sisäinen vuorovaikutusenergia määriteltiin parivuorovaikutusten summana; ulkoisen vuorovaikutuksen lisääminen aiheuttaa muutoksia sekä *vuorovaikutusactioniin* että näytteiden estimaattoreihin.

### 5.2.1 Actionin separointi

Kun polkuintegraalia näytteistetään Metropolis-algoritmin ja puolitusmenetelmän mukaisesti, yritekonfiguraation  $R'$  hyväksymistodennäköisyys riippuu yhtälön (4.13) perusteella ainoastaan *vuorovaikutusactionin* erotuksesta alkuperäiseen konfiguraatioon  $R$  nähden:

$$q(R'|R) = e^{-\Delta U}. \quad (5.18)$$

Aiemmin tämä erotus määriteltiin potentiaalienergian  $V$  avulla, joten yhtälön (5.11) tapaan sekin separoituu nyt

$$\Delta U = \Delta U_{int} + \Delta U_{ext}, \quad (5.19)$$

joista sisäinen komponentti  $\Delta U_{int}$  on määritelty kappaleessa 4.3. Ulkoinen osa kirjoitetaan yhtälön (5.12) avulla

$$\begin{aligned}\Delta U_{ext} &= \tau \Delta V_{ext} \\ &= -\tau \left[ \sum_n q_n \Delta \mathbf{r}_n - q_{tot} \Delta \mathbf{r}_0 \right] \cdot \mathbf{F}.\end{aligned}\quad (5.20)$$

Lausekkeen jälkimmäinen puoli sisältää niin sanotun **drift**-osan  $\Delta \mathbf{r}_0$ , joka kompensoi näytteistämisestä aiheutuvaa varausjakauman painopisteen muutosta. Neutraaleilla systeemeillä  $q_{tot} = 0$  ja *drift*-termin vaikutus häviää. Varatuilla systeemeillä *drift*-termi tulee sen sijaan ottaa huomioon laskemalla sen vaikutus yritekonfiguraation nollakohtaan.

### 5.2.2 Potentiaalin nollakohdan määrittäminen

Neutraalilla systeemillä sähköisen potentiaalin nollakohta voidaan turvallisesti kiinnittää niin sanottuun *laboratoriokoordinaatistoon*, sillä *drift*-termin vaikutus poistuu dipolimomentin lausekkeesta. Tällöin nollakohta on sama sekä alkuperäiselle että yritekonfiguraatiolle:  $\Delta \mathbf{r}_0 = 0$ . Korkeamman sähköisen momentin tapauksessa näin ei ole, mutta niitä ei myöskään käsitellä tässä tarkastelussa.

Kun systeemi on varattu, eli  $q_{tot} \neq 0$ , potentiaalin nollakohdan määrittäminen on tärkeää tehdä systeemin sisäisesti, jotta toisistaan riippumattomat näytteet ovat tältä osin keskenään yhdenvertaisia. On syytä painottaa, että vaikka sisäinen piste on mahdollista määritellä monella tavalla, sen valinnalla ei ole vaikutusta systeemin todellisiin fysikaalisiin ominaisuuksiin: ei ole oikeaa tai väärää tapaa määritellä potentiaalin nollakohta.

Kirjallisuudessa nollakohta sijoitetaan tyypillisesti *massakeskipisteeseen* (CM), joka määritellään pistemäisille hiukkasille seuraavasti: [20]

$$\mathbf{r}_{CM} = \frac{\sum_n m_n \mathbf{r}_n}{m_{tot}}, \quad (5.21)$$

missä  $m_{tot}$  on systeemin kokonaismassa. *Drift*-osaksi saadaan näin

$$\Delta \mathbf{r}_{CM} = \frac{\sum_n m_n \Delta \mathbf{r}_n}{m_{tot}}, \quad (5.22)$$

minkä johdosta *vuorovaikutusactionin* lauseke (5.20) saadaan muotoon

$$\Delta U_{ext} = -\tau \sum_n \Delta \mathbf{r}_n \left( q_n - q_{tot} \frac{m_n}{m_{tot}} \right) \cdot \mathbf{F}. \quad (5.23)$$



### Ytimien massakeskipiste

Myöhemmin kappaleessa 6.3 määritellään adiabaattinen approksimaatio, jossa elektronien ja ytimien liikkeet separoidaan toisistaan. Näytteistämässä ytimet pysyvät paikallaan, jolloin nollakohdan kiinnittäminen ytimiin poistaa *drift*-kompensointin tarpeen. Tämä vastaa sitä, että suureen kokonaisuutensa nähden kevyillä elektroneilla  $\frac{m_e}{m_{tot}} \rightarrow 0$ . Suurilla massaeroilla laskuja voidaan yhdenmukaistaa käyttämällä referenssinä pelkkiä raskaita ytimiä: määritellään *ytimien massakeskipiste* ( $CM_+$ )

$$\mathbf{r}_{CM_+} = \frac{\sum_{n_+} m_{n_+} \mathbf{r}_{n_+}}{m_{tot_+}}, \quad (5.24)$$

missä indeksi  $n_+$  viittaa atomiytimiin. Tällainen määritelmä ei ole yhtä yleisluontoinen kuin yhtälö (5.21), mutta sen käyttäminen on suoraviivaisempaa.

### 5.2.3 Estimaattorit sähkökentässä

Ulkoisen sähkökentän tapauksessa voidaan määritellä joitakin uusia estimaattoreita: **sähköinen dipolimomentti**, **dipolimomentin potentiaalienergia** sähkökentässä sekä **orientaatioparametri** kentän suhteen. Lisäksi ulkoinen vuorovaikutus aiheuttaa muutoksia jo määriteltyihin kokonaisenergian estimaattoreihin.

#### Sähköisen dipolimomentin estimaattori

Sähköisen dipolimomentin estimaattori voidaan määritellä polkuintegraalille myös ilman sähkökenttää. Käyttämällä dipolimomentin määritelmää pistemäisille varauksille (5.16), voidaan estimaattori hetkellä  $m$  kirjoittaa

$$\boldsymbol{\mu}(R_m) = \sum_n q_n (\mathbf{r}_{n_m} - \mathbf{r}_{0_m}), \quad (5.25)$$

missä  $r_{0_m}$  on potentiaalin nollakohta. Koko polun estimaattori on vastaavasti

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\mu}(R) \rangle &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \langle \boldsymbol{\mu}_m(\mathbf{r}_{0_m}) \rangle \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sum_n q_n (\mathbf{r}_{n_m} - \mathbf{r}_{0_m}) \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sum_n q_n \mathbf{r}_{n_m} - \frac{q_{tot}}{M} \sum_{m=1}^M \mathbf{r}_{0_m} \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \sum_n q_n \mathbf{r}_{n_m} - q_{tot} \langle \mathbf{r}_0 \rangle, \end{aligned} \quad (5.26)$$

missä  $\langle \mathbf{r}_0 \rangle$  on nollakohtien keskiarvo.

### Sähköisen potentiaalienergian estimaattori

Sähköisellä potentiaalienergialla tarkoitetaan tässä systeemin potentiaalienergiaa ulkoisessa sähkökentässä. Se voidaan helposti laskea yhtälön (5.12) tapaan systeemin sähköisen dipolimomentin avulla. Yhtälön (5.26) avulla voidaan kirjoittaa estimaattori yhdelle konfiguraatiolle

$$V_{ext}(R_m) = -\boldsymbol{\mu}(R_m) \cdot \mathbf{F} \quad (5.27)$$

ja koko polulle

$$\langle V_{ext}(R) \rangle = -\langle \boldsymbol{\mu}(R) \rangle \cdot \mathbf{F}. \quad (5.28)$$

### Kokonaisenergian estimaattoreiden korjaukset

Kokonaisenergia termisen estimaattorin lausekkeen (4.25) avulla ilmaistuna voidaan kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} \langle E_T \rangle &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left\langle \frac{dN}{2\tau} - \frac{(R_{m-1} - R_m)^2}{4\lambda\tau^2} + V(R_m) \right\rangle \\ &= \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M \left\langle \frac{dN}{2\tau} - \frac{(R_{m-1} - R_m)^2}{4\lambda\tau^2} + V_{int}(R_m) + V_{ext}(R_m) \right\rangle \\ &= \langle E_T \rangle_{int} + \langle V_{ext}(R) \rangle. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Viriaaliestimaattorin (4.26) tapaus ei ole aivan näin yksinkertainen, sillä sen kineettinen osa riippuu potentiaalienergian gradientista. Lausekkeen (5.16) gradientti on

$$\nabla \boldsymbol{\mu} = \nabla \left[ \sum_n q_n (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_0) \right] = \sum_n q_n. \quad (5.30)$$

Niinpä ulkoisen kentän kineettiseksi osaksi saadaan

$$\frac{1}{2} R \nabla V_{ext}(R) = -\frac{1}{2} R \nabla \boldsymbol{\mu}(R) \cdot \mathbf{F} = \frac{1}{2} V_{ext}(R). \quad (5.31)$$

Viriaaliestimaattori voidaan näin ollen kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned}
 \langle E_V \rangle &= \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \langle \frac{1}{2} R_m \nabla V(R_m) + V(R_m) \rangle \\
 &= \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \langle \frac{1}{2} R_m \nabla V_{int}(R_m) + V_{int}(R_m) + \frac{3}{2} V_{ext}(R) \rangle \\
 &= \langle E_V \rangle_{int} + \frac{3}{2} \langle V_{ext}(R) \rangle.
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

### Orientaatioestimaattori

Jos systeemi koostuu useammasta kuin yhdestä hiukkasesta, sille voidaan määrittellä **orientaatio** eli suuntautuminen ulkoisen referenssin, kuten sähkökentän, suhteen. Esimerkiksi vetymolekyylin kaksi ydintä yhdistävä pääakseli määrittelee molekyylin suunnan. Määrittellään orientaatiota kuvaamaan orientaatioparametri

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle, \tag{5.33}$$

missä  $\theta$  on pääakselin ja referenssin välinen kulma. Parametri saa arvoja väliltä  $-\frac{1}{2}$  (kohtisuora) ja 1 (yhdensuuntainen) ja on 0 orientaation ollessa keskimäärin satunnainen.

Olkoot  $\mathbf{r}_n$  ja  $\mathbf{r}_k$  pääakselin määrittävien hiukkasten paikat konfiguraatiossa  $R_m$ . Määrittellään konfiguraation  $R_m$  orientaatioestimaattori siinä tapauksessa

$$S_{nk}(R_m) = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_m - 1 \rangle, \tag{5.34}$$

missä

$$\cos(\theta_m) = \frac{(\mathbf{r}_{k_m} - \mathbf{r}_{n_m}) \cdot \mathbf{F}}{|\mathbf{r}_{k_m} - \mathbf{r}_{n_m}| |\mathbf{F}|}. \tag{5.35}$$

Koko polkua kuvaava estimaatti saadaan tästä laskemalla

$$\langle S_{nk}(R) \rangle = \frac{1}{2M} \sum_{m=0}^{M-1} \langle 3 \cos^2 \theta_m - 1 \rangle. \tag{5.36}$$

## 6. POLARISOITUVUUS JA STARK-ILMIÖ

Kvanttitilan ratkaiseminen vakiosähkökentässä on vaikeasti määriteltävä ongelma, sillä lineaarisessa potentiaalissa systeemi on epästabiili. Äärellisessä kentässä Schrödingerin yhtälö johtaa erimerkkisten varausten *dissosiaatioon* eli hajoamiseen erilleen toisistaan. Niinpä sähkökentällä häiritylle systeemille ei ratkaista ominaistilaa vaan häiriöttömän ominaistilan *vaste* siihen kohdistuvaan sähkökenttään.

Merkittävimmät sähkökentän aiheuttamat muutokset liittyvät kentän indusoimaan dipolimomenttiin sekä energiatasojen muutokseen: molemmat kytkeytyvät systeemin ominaisuuteen nimeltä **polarisoituvuus**, joka on staattisten sähköisten momenttien jälkeen mikroskooppisen systeemin tärkein sähköinen ominaisuus [4]. Pohjimmiltaan kyse on siis kokonaista systeemiä koskevasta kokonaisesta ilmiöstä, jonka jakaminen osiin on aina enemmän tai vähemmän approksimatiivista.

Usein polarisoituvuus on kuitenkin käytännöllistä purkaa erillisiin komponentteihin. Buckinghamin määritelmä polarisoituvuudelle [21] perustuu potenssisarjaan, jonka eri tavoilla sähkökentästä riippuvista osista tärkeimpiä ovat dipolipolarisoituvuus  $\alpha$  sekä ensimmäinen ja toinen hyperpolarisoituvuus  $\beta$  ja  $\gamma$ . Atomytimille tehtävässä *adiabaattisessa approksimaatiossa* nämä voidaan myös jakaa edelleen *elektroniseen, vibrationaaliseen* ja *rotationaaliseen* osaan [22]. Polarisoituvuuden eri komponentteihin liitetään lukuisia fysikaalisia ilmiöitä, joista yksi tunnetuimmista on Stark-ilmiö.

Seuraavassa määritellään staattinen polarisoituvuus ja esitellään sen laskemiseen käytettäviä menetelmiä. Päämääränä on koota periaatteellinen teoreettinen kehys realistisen eli äärellisessä lämpötilassa ja sähkökentässä tapahtuvan kvanttisysteemin simulaatiotulosten tueksi.

### 6.1 Sähkökentän aiheuttama häiriö

Yleinen staattisen sähkökentän korjaus Hamiltonin operaattoriin voidaan kirjoittaa tensorisena kehitelmänä [4, 23]

$$H^{(1)} = H^{(0)} - \hat{\mu}_i F_i - \frac{1}{3} \hat{\theta}_{ij} F_{ij} - \dots, \quad (6.1)$$

Käytetään jatkossa tiiviimpää merkintätapaa, jossa  $F_i$  on sähkökenttä ja  $F_{ij} = \nabla_i F_j$  sähkökentän gradientti. Operaattorit  $\hat{\mu}_i$  ja  $\hat{\theta}_{ij}$  mittaavat dipoli- ja kvadrupolimo-

mentteja. Alaindeksit  $i, j, k, \dots$  vastaavat karteesisen koordinaatiston akseleita  $x, y$  tai  $z$  ja noudattavat *Einsteinin summaussääntöä*, esimerkiksi

$$F_i F_j \equiv \sum_i \sum_j F_i F_j. \quad (6.2)$$

### 6.1.1 Polarisoituvuus

Oletetaan tunnetuksi systeemin häiriötön tila  $\Psi^{(0)}$  ja sen energia  $E^{(0)}$ . Staattisessa sähkökentässä  $F_i$  kokonaisenergian suuruus muuttuu muotoon [21]

$$\begin{aligned} E^{(1)} = E^{(0)} &- \mu_i F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \frac{1}{3} \theta_{ij} F_{ij} \\ &- \frac{1}{3} A_{k,ij} F_k F_{ij} - \frac{1}{6} B_{ij,kl} F_i F_j F_{kl} - \frac{1}{6} C_{ij,kl} F_{ij} F_{kl} - \dots, \end{aligned} \quad (6.3)$$

missä  $\mu_i = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\mu}_i | \Psi^{(0)} \rangle$  ja  $\theta_{ij} = \langle \Psi^{(0)} | \hat{\theta}_{ij} | \Psi^{(0)} \rangle$  ovat dipoli- ja kvadrupolimomentteja ja  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$ ,  $\gamma_{ijkl}$  sekä  $A_{i,jk}$ ,  $B_{ij,kl}$ ,  $C_{ij,kl}$  ovat erilaisia polarisotuvuuksia, jotka määrittävät systeemin vasteen sähkökentälle.  $\alpha$  on nimeltään **dipolipolarisotuvuus**, ja  $\beta$  ja  $\gamma$  ovat ensimmäinen ja toinen **hyperpolarisotuvuus** [24].  $A$ ,  $B$  ja  $C$  ovat kentän gradienttiin liittyviä polarisotuvuuksia.

Dipolipolarisotuvuus  $\alpha$  on polarisotuvuuden tärkein komponentti, jolla on dielektrisen vakion  $\varepsilon$  kautta keskeinen merkitys useaan makroskooppiseen aineen ominaisuuteen [4]. Vakiotaajuudella oskilloivan sähkökentän **dynaaminen polarisotuvuus**  $\alpha(\omega)$  puolestaan liittyy aineen taitekertoimeen  $n$ . Dynaamisilla hyperpolarisotuvuuksilla  $\beta(\omega)$  ja  $\gamma(\omega)$  on tärkeät roolit epälinearisessa optiikassa mm. *Kerr-ilmiössä* ja *toisen harmonisen generoinnissa* (SHG) [3], mutta tässä työssä niitä ei käsitellä tämän enempää.

### 6.1.2 Staattisen homogeenisen sähkökentän häiriö

Olkoon tarkasteltava kenttä homogeeninen, jolloin sen gradientit  $F_{ij}$  ovat nollija ja yhtälö (6.1) pelkistyy muotoon

$$H^{(1)} = H^{(0)} - \mu_i F_i. \quad (6.4)$$

Häiriön aiheuttamat korjaukset systeemin energiaan muotoillaan nyt

$$E^{(1)} = E^{(0)} - \mu_i^{(0)} F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{6} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{24} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l + \dots \quad (6.5)$$

Pallosymmetrisellä systeemillä, kuten atomilla, ei ole lainkaan dipolimomenttia. Sähkökentän vaikutuksesta se kuitenkin polarisotuu ja sille indusotuu dipolimomentti, jonka suuruus voidaan ratkaista yhtälön (5.12) perusteella energian lausek-

keen (6.5) gradienttina kentän suhteen [25]:

$$\mu_i = -\frac{\partial E^{(1)}}{\partial F_i}, \quad (6.6)$$

jolloin dipolimomentin suuruudeksi saadaan

$$\mu_i^{(1)} = -\frac{\partial E^{(1)}}{\partial F_i} = \mu_i^{(0)} + \alpha_{ij}F_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}F_jF_k + \frac{1}{6}\gamma_{ijkl}F_jF_kF_l + \dots \quad (6.7)$$

### Stark-ilmiö

Pysyvän dipolimomentin  $\mu_i^{(0)}$  aiheuttama vaikutus systeemin energiaan yhtälössä (6.5) on sähkökentän suhteen lineaarinen ja sitä kutsutaankin *lineaariseksi Stark-ilmiöksi*, jota esiintyy siis vain molekyyleillä tai elektroni-orbitaaleilla, joilla on pysyvä sähköinen dipolimomentti. Staattisen polarisoituvuuden  $\alpha_{ij}$  vaikutus energiaan on neliöllinen ja sitä kutsutaan vastaavasti *neliölliseksi Stark-ilmiöksi*. Hyperpolarisoi-tuvuuksien vaikutus energiaan korostuu vasta voimakkailla kentillä.

## 6.2 Polarisoituvuuden määrittäminen

Aineen polarisoituvuus voidaan määrittää kokeellisesti lukuisilla eri tavoilla esimerkiksi dielektrisen vakion, taitekertoimen, Rayleigh'n sironnan tai *beam-resonance-spektroskopian* avulla [26]. Hyperpolarisoi-tuvuuksien määrittäminen on mahdollista epälineaarisen optiikan menetelmillä, jotka perustuvat sellaisiin ilmiöihin kuin ESHG ("*electrically induced second harmonic generation*"), Kerr-ilmiö, CARS ("*coherent anti-Stokes Raman scattering*") ja DFWM ("*degenerate four-wave mixing*") [3]. Molekyyliden kokonaispolarisoi-tuvuuksia lasketaan myös erilaisilla semiempiirisillä keinoilla [2, 27, 28].

Samoihin lopputuloksiin tähtääviä laskennallisia *ab initio* -menetelmiä on useita erilaisia. Niistä perinteisemmät perustuvat *Born–Oppenheimer*-approksimaatioon, jossa elektronien ja ytimien aaltofunktiot on separoitu toisistaan, ja modernimmat täysin *ei-adiabaattiseen* tarkasteluun [1]. Adiabaattiset menetelmät jaotellaan pääasiassa kahteen periaatteeseen: *Finite field* (FF) ja *sum-over-states* (SOS).

### 6.2.1 Sum-over-states-periaate

SOS-periaate perustuu *Rayleigh–Schrödinger*-häiriöteoriaan: staattisille polarisoi-tuvuuksille johdetaan yhtälön (6.5) pohjalta summalausekkeet, joissa lasketaan yhteen sähkökentän aiheuttama perustilan sekoittuminen sen kaikkien viritystilojen kanssa (liite B).

Oletetaan tunnetuksi täydellinen ortonormaali kanta  $|k\rangle$ . Perustilan  $|0\rangle$  pysyvä

dipolimomentti on silloin

$$\mu_i^{(0)} = \langle 0 | \mu_i | 0 \rangle \quad (6.8)$$

ja staattiselle dipolipolarisoiutuvuudelle sekä hyperpolarisoiutuvuuksille voidaan kirjoittaa seuraavat summalausekkeet [29]:

$$\alpha_{ij} = 2 \sum_{k \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | k \rangle \langle k | \mu_j | 0 \rangle}{E_k - E_0}, \quad (6.9a)$$

$$\beta_{ijk} = 6 \sum_{k \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | k \rangle \langle k | \mu_j | n \rangle \langle n | \mu_k | 0 \rangle}{(E_k - E_0)(E_n - E_1)} \quad (6.9b)$$

$$\gamma_{ijkl} = 24 \left[ \sum_{k \neq 0} \sum_{n \neq 0} \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | k \rangle \langle k | \mu_j | n \rangle \langle n | \mu_k | m \rangle \langle m | \mu_l | 0 \rangle}{(E_k - E_0)(E_n - E_1 - E_2)(E_m - E_3)} - \sum_{k \neq 0} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle 0 | \mu_i | k \rangle \langle k | \mu_j | 0 \rangle \langle 0 | \mu_k | n \rangle \langle n | \mu_l | 0 \rangle}{(E_k - E_0)(-E_1 - E_2)(E_n - E_3)} \right] \quad (6.9c)$$

Käytännössä tällaisia laskuja ei voida tehdä täydellisellä kantajoukolla, vaan likimääräisiin tuloksiin päästään käyttämällä sopivasti valittua äärellistä kantajoukkoa [5,30]. Tietenkin kuvaus on silloin jollain alueella epätarkka. Perustilaa korkeampien viritystilojen polarisoiutuvuudet lasketaan samalla periaatteella sopivaa summakaavaa ja kantajoukkoa käyttäen [31].

### 6.2.2 *Finite field* -periaate

*Finite field* -periaatteessa systeemi ratkaistaan numeerisesti eri äärellisen kentän arvoilla. Polarisoiutuvuuden komponentit lasketaan saatujen tulosten perusteella ekstrapoloimalla kenttä nolaksi [4]. Periaate voidaan osoittaa ratkaisemalla dipolipolarisoiutuvuus  $\alpha_{ij}$  derivoimalla yhtälö (6.7) kentän suhteen:

$$\frac{\partial \mu_i^{(1)}}{\partial F_j} = \alpha_{ij} + \beta_{ijk} F_k + \frac{1}{3} \gamma_{ijkl} F_k F_l + \dots \quad (6.10)$$

Kun  $F_k \rightarrow 0$ , saadaan määritelmäksi [23]

$$\alpha_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i^{(1)}}{\partial F_j} \right|_{F=0} = - \left. \frac{\partial E^{(1)}}{\partial F_i \partial F_j} \right|_{F=0}. \quad (6.11)$$

Vastaavalla tavalla voidaan määritellä ensimmäinen ja toinen hyperpolarisoiutuvuus

$$\beta_{ijk} = \left. \frac{\partial \mu_i^{(1)}}{\partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0} = - \left. \frac{\partial E^{(1)}}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k} \right|_{F=0} \quad (6.12)$$

ja

$$\gamma_{ijkl} = \left. \frac{\partial \mu_i^{(1)}}{\partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0} = - \left. \frac{\partial E^{(1)}}{\partial F_i \partial F_j \partial F_k \partial F_l} \right|_{F=0}. \quad (6.13)$$

Laskemalla indusoidun dipolimomentin tai kokonaisenergian arvot eri äärellisen sähkökentän voimakkuudella voidaan polarisoituvuuden komponentit ekstrapoloida soveltamalla numeerista derivointia tai epälineaarista regressiota [5].

### 6.3 Adiabaattinen approksimaatio

Jos systeemi koostuu useammasta kuin yhdestä ytimestä, niin ytimien keskinäinen vuorovaikutus lisää kvanttitalan monimutkaisuutta. Usein onkin yksinkertaisempaa tehdä niin sanottu *Born–Oppenheimer*- eli *adiabaattinen* approksimaatio, jossa systeemin raskaiden ytimien keskinäiset kvanttitalat separoidaan elektronisesta kvanttitalasta. Merkitään tätä

$$\Psi \approx \psi^e \psi^n(v, J, M), \quad (6.14)$$

missä  $\psi^e$  on elektroninen aaltofunktio ja  $\psi^n(v, J, M)$  ytimien aaltofunktio. Kvanttiluku  $v$  kuvaa systeemin *vibraatiotilaa* ja luvut  $J$  ja  $M$  sen *rotaatiotilaa*. Ytimien spin-tilojen merkitys on pieni eikä niitä oteta tässä huomioon [4].

#### 6.3.1 Vibraatio- ja rotaatiotilojen polarisoituvuus

Adiabaattisen approksimaation myötä systeemin kaikki ominaisuudet on mahdollista separoida elektroniseen, vibrationaaliseen ja rotationaaliseen osaan [32]

$$p^t = p^e + p^v + p^r, \quad (6.15)$$

missä  $p$  voi olla  $\mu$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  tai  $\gamma$ .

Vibraatio- ja rotaatiotilojen polarisoituvuuksia ei ole tutkittu yhtä laajasti kuin elektronisia, mutta niiden merkitys systeemin kokonaispolarisoituvuuteen on joissain tapauksissa todella merkittävä [1, 4]. Ytimien liikkeen vaikutusten laskemiseen on kehitetty edelleen lukuisia menetelmiä [33–37]. Periaatteesta, jossa (perinteinen) elektroninen polarisoituvuus separoidaan ytimien liikkeisiin liittyvästä polarisoituvuudesta, käytetään jatkossa nimitystä Born–Oppenheimer (BO). Kirjallisuudessa sitä kutsutaan myös *clamped nucleus* -periaatteeksi [4].

Vibrationaalinen polarisoituvuus voidaan tyypillisesti ratkaista häiriöteorian avulla käyttämällä korkeamman kertaluvun SOS-lauseketta [4]. Rotationaalisen polarisoituvuuden laskeminen tapahtuu keskiarvoistamalla systeemin orientaatio sähkökentässä joko klassisen [38] tai kvanttimekaanisen määritelmän [39] mukaisesti. Kumpikin määritelmä antaa saman lopputuloksen korkean lämpötilan approksimaatiossa [4]. Lämpötila on keskeisessä asemassa määrittelemässä systeemin *rovibraa-*



*tiotilojen* jakautumista ja näihin liittyvän polarisoituvuuden voimakkuutta, mutta useinkaan sitä ei kyetä huomioimaan täsmällisesti.

### 6.3.2 Ei-adiabaattinen tarkastelu

Kvanttisysteemin (hyper)polarisoiuvuudet ovat sen ominaisuuksia kokonaisuutena, jonka separoiminen osiin yhtälöiden (6.3) tai (6.15) kaltaisesti on toki informatiivista mutta myös välttämättä approksimatiivista. Stark-ilmion tarkasteleminen ei-adiabaattisesti palaa siis polarisoiuvuuden määritelmään puhtaimmillaan. Ongelmana on, että perinteisillä menetelmillä ei-adiabaattinen laskeminen on monimutkaista, ja näin saatavat tulokset ovat toistaiseksi harvinaisia [1, 37]. Kuitenkin esimerkkinä toimivasta lähestymistavasta on kolmen hiukkasen laskut *Hylleras*-tyyppisessä kannassa [40], jossa kahden elektronin välinen korrelaatio voidaan ratkaista eksplisiittisesti. [1, 41]

Polkuintegraali-Monte Carlossa hiukkasten välinen korrelaatio otetaan huomioon tarkasti mielivaltaiselle määrälle hiukkasia. Äärellisen lämpötilan tiheysmatriisi sisältää roviaatioilat automaattisesti: ei-adiabaattisen polarisoiuvuuden tarkasteluun äärellisessä lämpötilassa PIMC on erittäin lupaava menetelmä. PIMC:tä on käytetty vetymolekyylin polarisoiuvuuden määrittämiseen aikaisemmin Matsu-*baran Greenin* funktio -menetelmällä [8], mutta seuraavassa kappaleessa esitettävät *Finite field* -tulokset ovat ensimmäiset laatuaan.

## 7. VEDYN POLARISOITUVUUS JA STARK-ILMIÖ

PIMC-menetelmää sovelletaan neljään erilaiseen vetysysteemiin staattisessa homogeenisessa sähkökentässä: vetyatomi H, vetyioni H<sup>-</sup>, vetymolekyyli-ioni H<sub>2</sub><sup>+</sup> sekä vetymolekyyli H<sub>2</sub>. PIMC:n avulla sähkökentän indusoima dipolimomentti ja Stark-ilmio on mahdollista kuvata täsmällisesti ja kannasta riippumatta ilman häiriöteoriaan liittyvää katkaisuvirhettä. Äärellisen lämpötilan kuvaaminen on askel kohti reaali maailman kokeita ja sovellutuksia.

Sähkökentän vaikutuksia tarkastellaan *Finite field* -periaatteella laskemalla tiheysmatriisin jälki useilla eri äärellisen kentän voimakkuuksilla. Kentän voimakkuus on kaikissa tarkasteluissa heikko, koska systeemiä voidaan siten näytteistää *metastabiilissa* tilassa, josta se ei pääse dissosioitumaan. Laskuista saatavia tuloksia verrataan kirjallisuuden arvojen perusteella laadittuihin referenssimalleihin, jotka ovat vastaavasti luotettavia vain heikoilla kentillä.

### 7.1 Simulointimalli

Käytössä oleva menetelmä on kappaleessa 4 esitelty Polkuintegraali-Monte Carlo (PIMC): tutkittavien systeemien tiheysmatriisit lasketaan näytteistämällä diskreettiä imaginääriajan polkuintegraalia termisessä tasapainotilassa. Laskut tehdään matalassa lämpötilassa  $T = 160.6K$ , jossa tulokset eivät merkittävästi poikkea  $0K$  referenssiarvoista [42], poislukien rotaation vaikutus kaksiytimisiin systeemeihin. Trotterin luku on tällöin  $M = 2^{16} = 65536$  ja aika-askel  $\tau = 0.03$ . Yhä matalampien lämpötilojen käyttö on laskennallisesti raskaampaa, joten kyseessä on kompromissi tarkkuuden ja tehokkuuden välillä. Sitovien coulombisten potentiaalien laskemiseen käytetään paripotentialia (liite A).

Kaikki laskenta ja tulosten raportointi tapahtuu *atomiyksiköissä*, joissa on valittu

$$e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = \hbar = m_e = a_0 = 1a.u. \quad (7.1)$$

#### 7.1.1 Ytimien kuvaus

Simulaatiossa ytimet voidaan kiinnittää paikoilleen pistemäisiksi varauksiksi, mikä mahdollistaa adiabaattisen laskun mielivaltaisella sidospituudella ja orientaatiol-

Taulukko 7.1: Systeemien kokonaisenergiat adiabaattisessa (BO) ja ei-adiabaattisessa (AQ) tarkastelussa. Eri lähteistä saadut referenssit ovat pääasiassa perustilan ( $0K$ ) energioita, ja tämän työn tulokset edustavat  $160.6K$  lämpötilaa kentän arvolla  $F_z = 0$ . Molekyylien BO-laskuissa sidospituuksina on käytetty tasapainoarvoja  $R_{H_2^+} = 2.0a.u.$  ja  $R_{H_2} = 1.4a.u.$ , ja AQ-laskuissa on huomioitu rotaatiokorjaus (7.5). Näin referenssienergiat ja saadut tulokset vastaavat vastaavat toisiaan erinomaisesti sulkeilla merkityn tilastollisen tarkkuuden rajoissa.

		$E_0(BO)$	$E_0(AQ)$
H		-0.5	-0.4997278
	Tämä työ	-0.49998(7)	-0.49970(7)
H <sup>-</sup>	Lin [43]	-0.52775	
	Frolov [44]		-0.527445
	Tämä työ	-0.52769(11)	-0.52762(14)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Turbiner [45]	-0.602634214	
	Tang [1]		-0.597139063
	Tämä työ	-0.6023(4)	-0.59719(28)
H <sub>2</sub>	Kolos [46]	-1.17447477	
	Stanke [47]		-1.1640250185
	Tämä työ	-1.17419(66)	-1.16390(18)

la sähkökentän suhteen. Kaksiytimisillä systeemeillä nämä BO-laskut on suoritettu sidospituuden tasapainoarvolla ( $R_{H_2^+} = 2.0a.u.$ ;  $R_{H_2} = 1.4a.u.$ ), ja orientaatio sähkökentän suhteen on valittu kahdesta ääripäästä: molekyylin pääakseli on kentän suhteen joko yhdensuuntainen (PAR) tai kohtisuorassa sitä vastaan (ORT). BO-laskuista saatavat tulokset eivät sisällä mitään rovibrationaalisia vaikutuksia energian tai polarisoituvuuden suhteen.

Toinen vaihtoehto on ottaa huomioon myös ytimien kvanttistatistiikka kuvaamalla ne elektronien tapaan äärellisillä helminauhoilla. Näin saadaan tarkka ja empiirisiä tuloksia vastaava kuvaus, josta käytetään jatkossa nimitystä AQ (*all-quantum*). AQ-laskuissa käytetty protonin massa on  $1836.15267248m_e$ . BO-laskuista poiketen AQ-laskuissa ytimiä ei voida kiinnittää eikä sidospituuksia tai orientaatioita ole siten mahdollista määrätä ennalta. Saatavat tulokset edustavatkin nyt systeemin tasapainotilan sidospituuksia ja orientaation keskiarvoja.

### 7.1.2 Periodiset reunaehdot

Oikean NVT-statistiikan kuvaamiseksi systeemi on suljettava äärelliseen simulaatiolaatikkoon. Laatikon reunoilla käytetään periodisia reunaehtoja *minimikuvaperiaatteella* ("*minimum image convention*"), mikä merkitsee sitä, että kappaleen ylitäessä reunan se ilmestyy takaisin laatikon vastakkaiselta sivulta. Periodisuutta, pitkän matkan vuorovaikutuksia ja rinnakkaisten kuvien summaamista on käsitelty muussa kirjallisuudessa [9, 48, 49]. Tässä oletetaan, että yksittäisen atomin tai

molekyylin mallintaminen on tarkkaa riittävän suuressa laatikossa [9].

## 7.2 Referenssi

PIMC:llä saatavia tuloksia verrataan valmiiksi tunnettuihin ja muilla menetelmillä laskettuihin polarisoituvuuksien ja perustilan energian arvoihin. Eri vetysysteemien energiat on koottu taulukkoon 7.1 ja staattiset polarisoituvuudet ja hyperpolarisoituvuudet taulukkoon 7.2.

Yhtälön (6.5) perusteella energiasiirtymän arvot voidaan laskea taulukon polarisoituvuuksien avulla  $z$ -akselin suuntaisessa kentässä lausekkeella

$$E^{(1)} \approx E^{(0)} - \mu_z^{(0)} F_z - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F_z^2 - \frac{1}{6} \beta_{zzz} F_z^3 - \frac{1}{24} \gamma_{zzzz} F_z^4, \quad (7.2)$$

joka supistuu edelleen muotoon

$$E^{(1)} \approx E^{(0)} - \frac{1}{2} \alpha_{zz} F_z^2 - \frac{1}{24} \gamma_{zzzz} F_z^4, \quad (7.3)$$

sillä kullakin tutkittavista systeemeistä pysyvä dipolimomentti  $\mu_z^{(0)}$  sekä ensimmäinen hyperpolarisoituvuus  $\beta_{zzz}$  ovat symmetrian vuoksi nollia [4]. Indusoidun dipolimomentin referenssi on vastaavasti

$$\mu_z^{(1)} = -\frac{\partial E^{(1)}}{\partial F_z} \approx \alpha_{zz} + \frac{1}{6} \gamma_{zzzz} F_z^3. \quad (7.4)$$

Tuloksien vertailussa on syytä huomata, että käytetyt referenssit polarisoituvuuksille on määritelty raja-arvona kentän lähestyessä nollaa. Referensseissä ei oteta huomioon, että polarisoituvuuden arvo muuttuu kentän ja lämpötilan funktiona. Lisäksi energiasiirtymän lausekkeeseen liittyy katkaisuvirhe, sillä toista hyperpolarisoituvuutta  $\gamma$  korkeamman asteen termit on poistettu tarkastelusta. Referenssit perustuvat pääsääntöisesti puhtaisiin perustiloihin eli lämpötilaan  $T = 0K$ .

### 7.2.1 Rotaation energiakorjaus

Kun vapaasti liikkuvia ytimiä on enemmän kuin yksi, AQ-laskuissa käytettävä viriaaliestimaattori kuvaa tarkasti systeemin rotaatio- ja vibraatiotilojen termiset vapausasteet joskaan ei translatiivisia [59]. Vapausasteisiin liittyvä energetiikka voidaan kytkeä lämpötilaan, ja siksi PIMC-tuloksia korjataan, jotta niitä voidaan verrata  $0K$  lämpötilaa kuvaaviin referensseihin:

$$E^{\text{ref}} = E^{\text{PIMC}} - E^{\text{dof}}, \quad (7.5)$$

missä  $E^{\text{dof}}$  on vapausasteisiin ("degrees of freedom") kytkeytyvä energia.

Taulukko 7.2: Tutkittavien vetysysteemien dipolipolarisoituvuudet  $\alpha$  sekä toiset hyperpolarisoituvuudet  $\gamma$ . Vertailussa on referensseinä käytetyt kirjallisuuden tulokset sekä induoidun dipolimomentin avulla epälineaarilla regressiolla sovitettut tulokset, joille arvioidut luottamusvälit on merkitty sulkein.

		$\alpha_{zz}$ (BO)	$\bar{\alpha}(AQ)$	
H	Waller [50]	4.500	4.500	
	Tämä työ	4.495(42)	4.492(24)	
H <sup>-</sup>	Kar [51]	206.16519	206.16519	
	Tämä työ	179(3)	183(15)	
		$\alpha_{zz}$ (PAR)	$\alpha_{xx}$ (ORT)	$\bar{\alpha}(AQ)$
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Tsogbayar [52]	5.0776490	1.757648	
	Tang <i>et al.</i> [1]			3.168725
	Tämä työ	5.074(35)	1.754(7)	2.962(340)
H <sub>2</sub>	Bishop [53]	6.387493	4.57861	
	Kolos [46]	6.3827	4.5775	5.4139
	Tämä työ	6.391(38)	4.593(10)	5.43(11)
		$\gamma_{zzzz}$ (BO)	$\bar{\gamma}$ (AQ)	
H	Sewell [54]	1333.125	1333.125	
	Tämä työ	1588(336)	1624(193)	
H <sup>-</sup>	Bishop [55]	$8.03 \times 10^7$	$8.03 \times 10^7$	
	Tämä työ	$6.1(0.8) \times 10^7$	$3.8(4.9) \times 10^7$	
		$\gamma_{zzzz}$ (PAR)	$\gamma_{xxxx}$ (ORT)	$\bar{\gamma}$ (AQ)
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Bishop [56]	-193	83	
	Tang <i>et al.</i> [1]			11479.80507
	Tämä työ	5(280)	97(57)	9490(2730)
H <sub>2</sub>	Bishop [53]	682.5	575.9	
	Stoicheff [57]		597	
	Bishop [58] (295K)			1763
	Tämä työ	745(303)	532(80)	2475(870)

Energiatermia voidaan approksimoida energian tasajakautumisen periaatteella, jonka mukaan

$$E^{\text{dof}} \approx N \frac{k_B T}{2}, \quad (7.6)$$

missä

$$N = N^{\text{tr}} + N^{\text{r}} + N^{\text{v}} \quad (7.7)$$

on systeemin vapausasteiden yhteenlaskettu määrä. Viriaaliestimaattorilla  $N^{\text{tr}} = 0$  eikä matalan lämpötilan alueella esiinny (merkittävästi) korkeampia vibraatiotiloja, joten  $N^{\text{v}} \approx 0$ . Kaksiatomisella molekyylillä  $N^{\text{r}} = 2$ , jolloin saadaan

$$E^{\text{dof}} \approx k_B T. \quad (7.8)$$

Edellinen korjaus on tämän tarkastelun kannalta riittävä, mutta tarvittaessa yhä tarkempaan korjaukseen päästään summaamalla kaikkien rotaatio- ja vibraatiotilojen painotetut kontribuutiot Boltzmannin kertoimien mukaisesti. Tällä tavalla myös polarisoituvuuksien lämpötilavaikutuksia voidaan arvioida analyttisesti [56].

### 7.3 PIMC-laskujen tulokset vetysysteemeille

PIMC-laskut on suoritettu äärellisessä sähkökentässä ja lämpötilassa neljälle eri vetysysteemille:  $\text{H}$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{H}_2^+$  ja  $\text{H}_2$ . Jokainen lasku on toistettu sekä adiabaattisesti (BO, ORT, PAR) että ei-adiabaattisesti (AQ). Orientaatiovaikutusten lämpötilariippuvuutta on lisäksi tutkittu  $\text{H}_2^+$ :n ja  $\text{H}_2$ :n tapauksessa eri lämpötiloissa.

Keskeistä laskuissa on hyvä yhteensopivuus referenssien kanssa sekä heikoilla että voimakkailla kentillä. Hyvin tunnettujen kvanttisysteemien avulla varmistetaan PIMC-kuvauksen pätevyys, jota on sitten mahdollista soveltaa sen vahvuusalueilla, kuten korkeissa lämpötiloissa tai voimakkaissa kentissä. Yhä tarkempien polarisoituvuuden arvojen määrittäminen on toissijainen tavoite, johon tilastollinen tarkkuus ei tässä riitä.

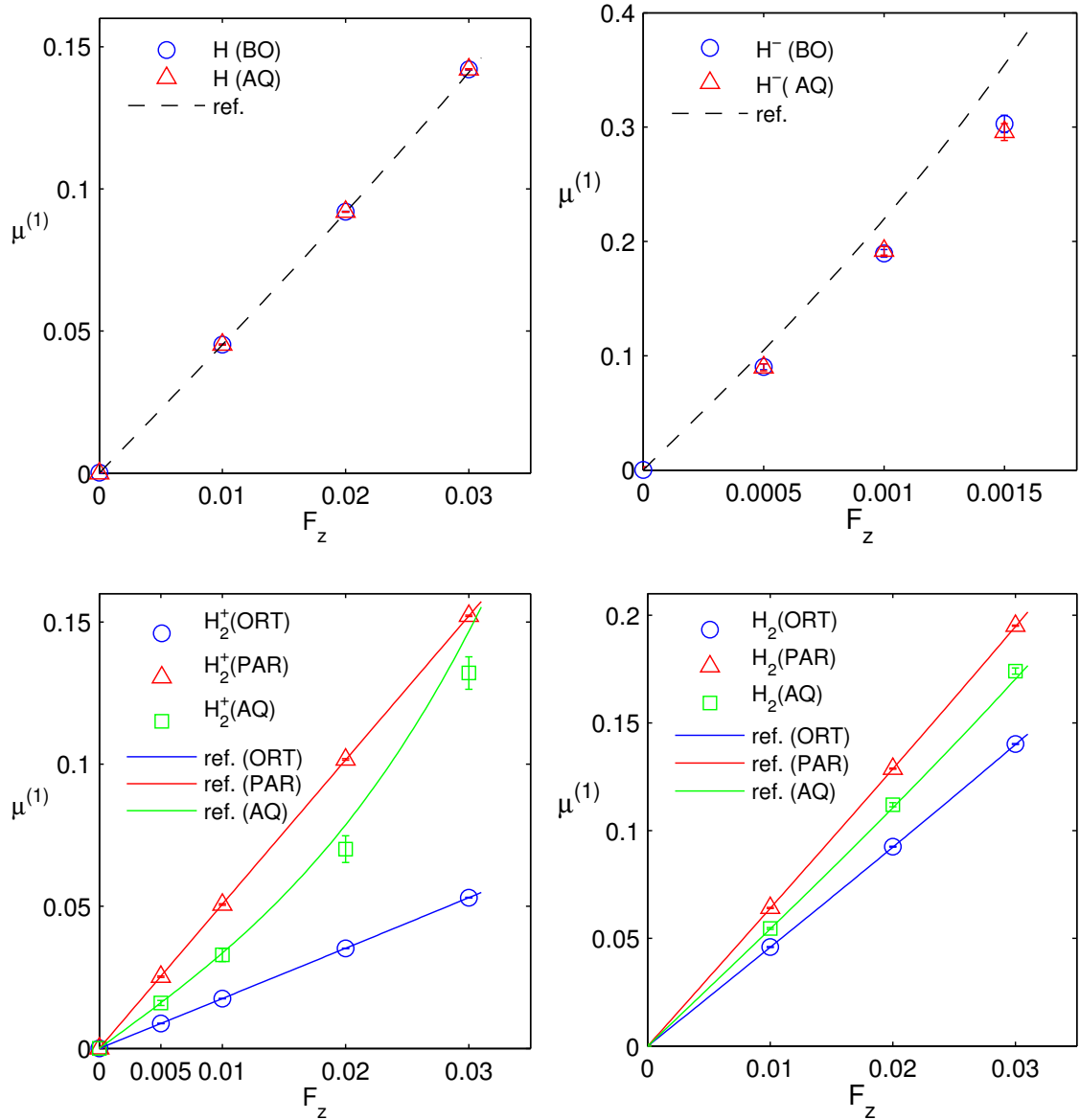
Tulosta tarkkuutta arvioidaan määrittämällä 2 SEM **luottamusväli** yhtälön (4.29) mukaisesti. Regressiosovitteiden kanssa käytetään 95% luottamusväliä.

#### 7.3.1 Indusoitu dipolimomentti

Kaikkein suoraviivaisin tapa havaita polarisoituvuuksien vaikutus on indusoitu dipolimomentti. Sen laskemiseen käytettävä estimaattori on tarkka ja tämän varianssi on huomattavasti pienempi kuin kokonaisenergian estimaattoreilla. Sähkökentän indusoimien dipolimomenttien suuruudet virherajoineen on esitetty kentän funktiona kuvaajissa 7.1 sekä liitteessä C.

Vetyatomilla  $\text{H}$  yhtenevyys referenssiin on erinomainen sekä BO- että AQ-laskuissa. Korkeimmalla kentän arvolla  $F_z = 0.03$  havaitaan pieni poikkeama, joka selit-

tyy neljännen hyperpolarisoituvuuden vaikutuksella, jota referenssissä ei ole otettu huomioon. Vetyionilla  $H^-$  havaitaan systemaattinen poikkeama, joka toistuu sekä BO- että AQ-laskuissa. Sekä vetymolekyylillä  $H_2$  että sen ionilla  $H_2^+$  molemmat adiabaattiset tulokset vastaavat hyvin referenssejä. Vetyionin AQ-laskuissa havaitaan poikkeama.



Kuva 7.1: Indusoitu dipolimomntti sähkökentän funktiona. BO-laskuissa tulokset vastaavat pääsääntöisesti referenssiä, lukuun ottamatta vetyionia  $H^-$ , johon indusoituva dipolimomntti osoittautuu referenssiä pienemmäksi. Molekyyliin AQ-laskujen tulokset (vihr.) poikkeavat referensseistä, sillä äärellinen lämpötila poikkeuttaa hyperpolarisoituvuuden rotationaalista komponenttia merkittävästi.  $160K$  lämpötilassa vetymolekyyli-ioni aiheuttaa  $0K$  referenssiin nähden heikommän ja vetymolekyyli  $295K$  referenssiin nähden voimakkaamman dipolimomntin. Tulokset löytyvät taulukoituna liitteestä C.

Molekyylien AQ-laskuissa on tärkeää huomata, että äärellinen lämpötila kytkeytyy systeemin rotaatiotiloihin ja sitä kautta rotationaaliseen hyperpolarisoituvuuteen. Rotationaalinen hyperpolarisoituvuus pienenee korkeammilla rotaatiotiloilla [56], mikä ilmenee erityisen voimakkaasti vetymolekyyli-ionin AQ-dipolimomentin poikkeamassa.

### 7.3.2 Ekstrapoloidut polarisoituvuudet

Dipolipolarisoituvuus  $\alpha_{zz}$  sekä toinen hyperpolarisoituvuus  $\gamma_{zzzz}$  ratkaistaan *Finite field* -periaatetta (6.11) soveltaen niin, että lausekkeeseen (7.4) sijoitetulle simulointidatalle tehdään *pienimmän neliösumman* regressiosovite. Sovitemallissa  $\mu_z^{(0)}$  ja  $\gamma_{zzz}$  on oletettu nolliksi. Näin saadut polarisoituvuuden arvot 95% luottamusväleinen löytyvät taulukosta 7.2.

Parhaat tulokset dipolipolarisoituvuudelle on saatu adiabaattisista BO-laskuista, joissa erotus referenssiin on pääsääntöisesti  $< 1\%$ . Poikkeuksena on vetyioni  $H^-$ , jonka polarisoituvuus on molemmissa tapauksissa huomattavasti referenssiä pienempi, noin 10%. Molekyylien  $H_2^+$  ja  $H_2$  AQ-laskuissa virherajat ovat BO:ta suuremmat, mutta niiden puitteissa polarisoituvuuden tulokset ovat hyvät.

Toisen hyperpolarisoituvuuden vaikutus heikoissa kentissä on vähäisempi, ja sen laskemiseen liittyy siksi suurempi epätarkkuus. Parhaissa tapauksissa tulokset poikkeavat enintään 20%, mutta usein luottamusväli on myös hyvin laaja. Tulokset ovat joka tapauksessa oikeaa suuruusluokkaa, ja niitä voidaan parantaa lisäämällä sovitettavan datan tarkkuutta ja määrää.

### 7.3.3 Kokonaisenergian siirtymä

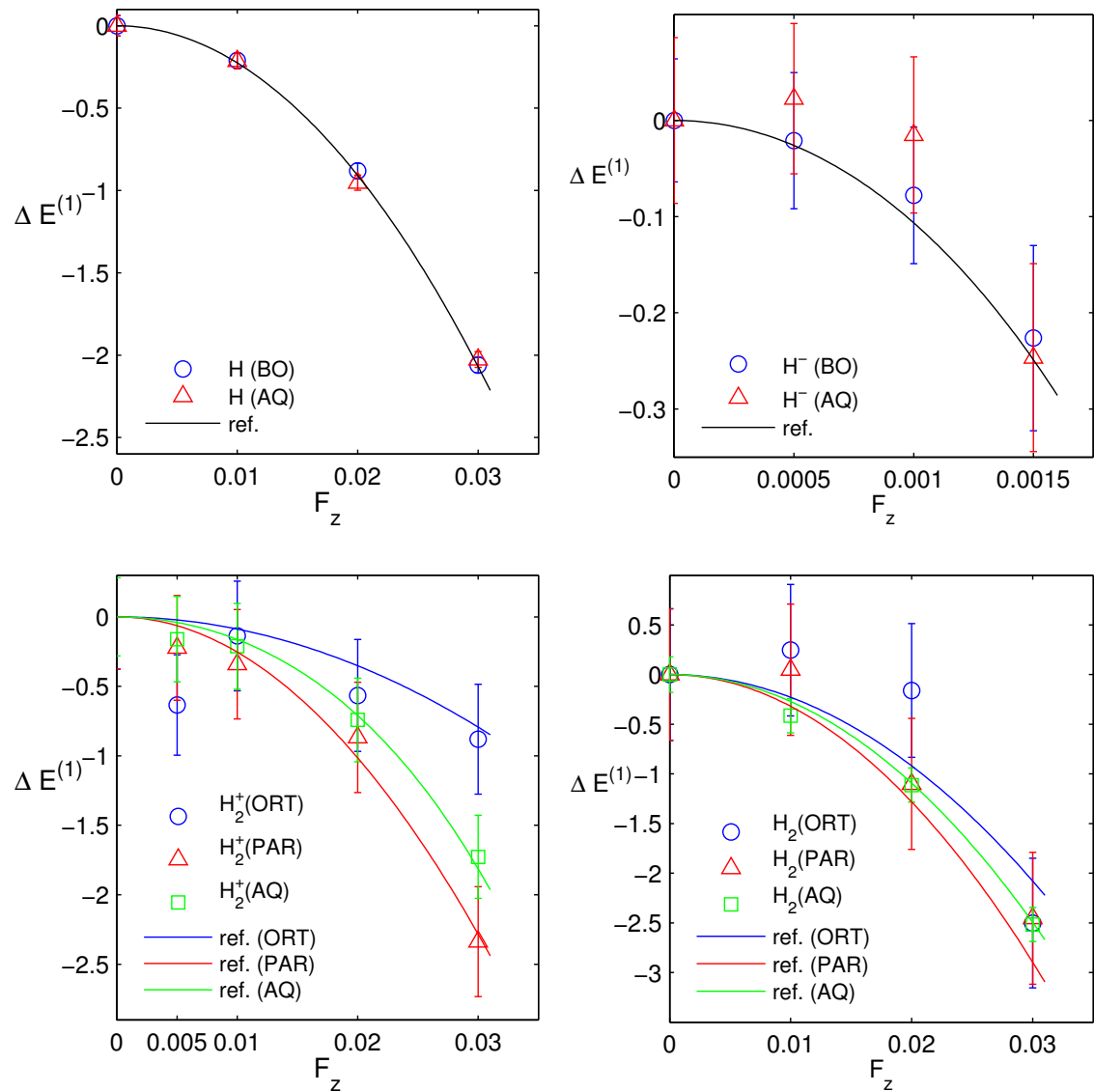
Systemien sidosenergiat kentän ollessa nolla löytyvät taulukosta 7.1. Kaksiatomisten systeemin AQ-laskuissa tätä arvoa on lisäksi korjattu yhtälön (7.5) mukaisesti. Eri systeemien energiasiirtymät on esitetty kuvaajassa 7.2 sekä taulukoituna liitteessä C, ja ne on vertailun helpottamiseksi laskettu vähentämällä saadut perustilan energiat häirityistä energioista:

$$\Delta E^{(1)} = E^{(1)} - E^{(0)}. \quad (7.9)$$

Tämän vuoksi perustilojen energioihin (taulukko 7.1) liittyvät epätarkkuudet ovat mukana kaikissa kuvaajien datapisteissä.

Vetyatomilla H energiasiirtymä vastaa referenssiä erinomaisesti sekä BO- että AQ-laskuissa. Vetyionilla  $H^-$  sen sijaan virhemarginaalit ovat suuret ja Stark-ilmiö havaitaan vain kentän suhteen laskevana trendinä. BO- ja AQ-tulosten väliltä ei löydy mainittavia eroja.





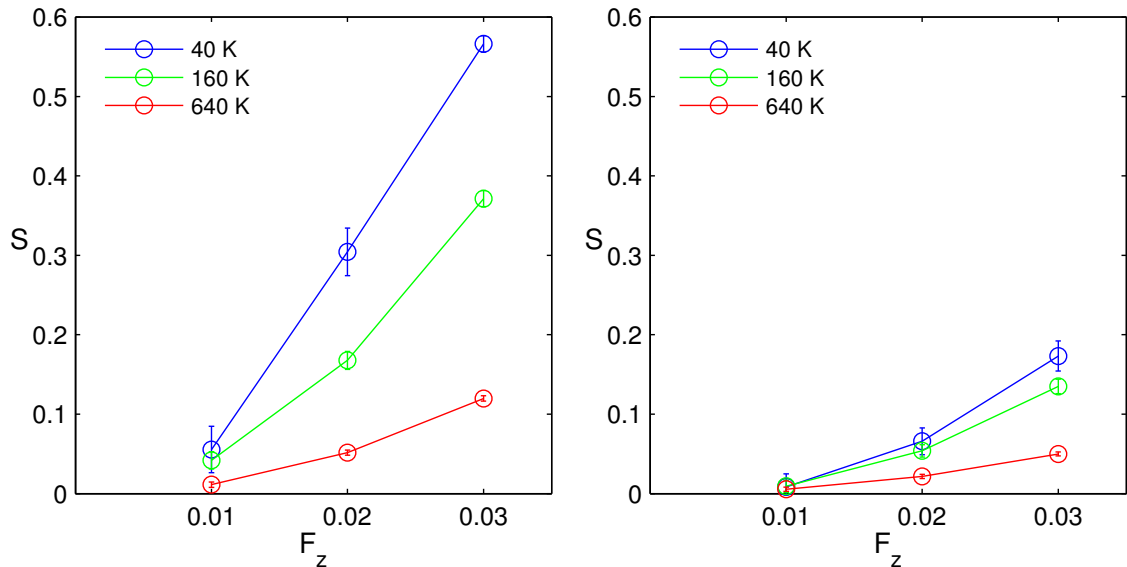
Kuva 7.2: Energiasiirtymä (mHa,  $a.u. \times 10^3$ ) sähkökentän funktiona on laskettu saadun häirityn energian ja perustilan energian erotuksena  $\Delta E^{(1)} = E^{(1)} - E^{(0)}$ . Vetyatomilla yhteys referenssiin on erinomainen. Muilla systeemeillä tulosten epätarkkuus vaikeuttaa johtopäätösten tekemistä, mutta trendi on odotetun suuntainen. Molekyylien AQ-laskut (vihr.) osoittavat kuitenkin hyvän vastaavuuden referenssiin. Lukuarvot löytyvät taulukoituna liitteestä C.

Vetymolekyylillä  $H_2$  ja vetymolekyyli-ionilla  $H_2^+$  adiabaattiset tulokset käyttäytyvät pääasiassa hyvin, mutta suuri epätarkkuus aiheuttaa eroa referensseihin. Myös ORT- ja PAR-tapauksien välinen ero on paikoitellen vaikeasti havaittavissa. AQ-tulokset käyttäytyvät tarkkuuden rajoissa erinomaisesti ja tuloksista on havaittavissa samanlaista kentän suuruuteen kytkeyvää poikkeamaa kuin indusoidulla dipolimomentilla.

Kaikki kokonaisenergiat on laskettu viriaaliestimaattorilla (5.32) lukuun ottamatta kaksiytimisten systeemien  $H_2$  ja  $H_2^+$  BO-laskuja, joissa on käytetty suuremman varianssin omaavaa termistä estimaattoria (5.29). Indusoituun dipolimomenttiin verrattuna kokonaisenergian epätarkkuus on huomattavasti suurempi eikä energiaa siksi kannata tässä käyttää polarisoituvuuden arvojen sovittamiseen.

### 7.3.4 Orientaatioparametri

Orientaatioparametri  $S$  yhtälöstä (5.33) on laskettu kentän ja lämpötilan funktiona käyttämällä pidempää aika-askelta  $\tau = 0.96367$  ja Trotterin lukuja 512, 2048 ja 8192, joilla saadaan lämpötilat  $40K$ ,  $160K$  ja  $640K$ . Kuvajasta 7.3 tai taulukosta C.1 havaitaan, miten parametrin arvo riippuu sähkökentästä ja lämpötilasta: Voimakas kenttä suuntaa molekyylin tehokkaammin kentän suuntaiseksi ( $S \rightarrow 1$ ), kun taas korkean lämpötilan lämpöliike aiheuttaa orientaation jakaumisen tasaisesti ( $S \rightarrow 0$ ). Vaikutus on voimakkaampi vetymolekyyli-ionilla  $H_2^+$ , jolla erisuuntaisten polarisoituvuuksien suhteellinen erotus on suurempi.



Kuva 7.3: Vetymolekyyli-ionin  $H_2^+$  (vas.) ja vetymolekyylin  $H_2$  (oik.) orientaatioparametrit kentän funktiona eri lämpötiloissa. Lukuarvot löytyvät taulukoituna liitteestä C.

## 8. YHTEENVETO

Polarisoituvuudella ja sen eri komponenteilla on keskeinen merkitys kvanttihiukkasen optisiin ominaisuuksiin. Niiden määrittämiseen on olemassa lukuisia erilaisia epälineaarisen optiikan kokeita sekä laskennallisia *ab initio*- ja semiempiirisiä menetelmiä. Polkuintegraali-Monte Carlo on uusi äärellisen lämpötilan kvanttistatistiikkaan perustuva menetelmä, jonka soveltuvuus sähkökentän kuvaamiseen on tässä työssä osoitettu toimivaksi ja kartoitettu tarkemmin kuin koskaan aikaisemmin.

PIMC-algoritmissa käytettävä diskreetti polkuintegraali on kvanttimekaanisen tiheysmatriisin klassinen kuvaus, jolle sähköisen vuorovaikutuksen määrittäminen on ongelmaton. Sähkökenttä asettaa varatut hiukkaset ulkoiseen potentiaaliin, jonka energia määräytyy homogeenisen kentän tapauksessa dipolimomentin avulla. Tämän potentiaalienergian avulla johdetaan kentän aiheuttamat korjaukset näytteistämiseen sekä eri estimaattoreihin. Varatun systeemin tapauksessa dipolimomentin määrittäminen on olennainen kysymys, joka ratkaistaan tässä menestyksekkäästi käyttämällä atomiytimien välistä massakeskipistettä momentin nollakohdana.

Sähkökentässä näytteistämistä on demonstroitu neljällä eri vetysysteemillä,  $H$ ,  $H^-$ ,  $H_2^+$  ja  $H_2$ , joista kahdella on nollasta poikkeava kokonaisvaraus. Jokainen lasku on toistettu sekä kiinteillä (BO) että vapaasti liikkuvilla (AQ) ytimillä, joihin liittyvät rovibrationaaliset ilmiöt poikkeavat merkittävästi toisistaan. Saadut tulokset ovat koetoteutuksia, joilla osoitetaan PIMC-mallinnuksen täsmällisyys ja lähestytään jo tunnettuja tuloksia uudesta näkökulmasta. Kun dataa verrataan tunnetuihin referensseihin, nämä tavoitteet täyttyvät erinomaisesti: indusoitu dipolimomentti ja kokonaisenergia käyttäytyvät lähes poikkeuksetta referenssimallien ennustamalla tavalla.

Tuloksia analysoimalla voidaan ratkaista muutakin kuin polarisoituvuuksia: äärellisen sähkökentän ja lämpötilan kuvaus johtavat uusille alueille, jonne perinteisillä puhtaiden tilojen menetelmillä ei ole ollut pääsyä. Tämä on merkittävää muun muassa siksi, että kaikki reaalimaailman kokeet ja sovelluskohteet asettuvat lopulta äärelliseen lämpötilaan. Tässä työssä lämpötilariippuvuutta on tutkittu kaksiytimisten molekyylien ei-adiabaattisissa laskuissa, joissa lämpötilalla havaittiin huomattava vaikutus kentän suuntaisen orientaatioparametrin odotusarvoon. Rotaation perustila poikkeaa korkeammista viritystiloista ja parhaiten tämä käy ilmi rotationaalisen

hyperpolarisoituvuuden heikentyessä lämpötilan funktiona.

Toimivan *Finite field* -mallinnuksen myötä reitti on selvä ilmeisille jatkotutkimuskohteille, joita ovat esimerkiksi muut pienet kvanttisysteemit, kuten positronium Ps, He,  $\text{H}_3^+$ , tai kvanttipisteet. Erityisesti PIMC:n vahvuusalueita ovat kuitenkin korkean lämpötilan ilmiöt tai *steady-state* -tasapaino voimakkaassa kentässä, jossa dissosiaatio on jatkuva tila. Kaiken kaikkiaan PIMC on lupaavalla tavalla yleiskäyttöinen menetelmä: algoritmi saa syötteenä joukon realistisia tai hypoteettisia hiukkasia, palauttaa näiden täsmällisen vasteen ja täyttää siten kauan odotetun *mustan laatikon* tunnusmerkit.

## LÄHTEET

- [1] Li-Yan Tang, Zong-Chao Yan, Ting-Yun Shi, and James F. Babb. High-precision nonadiabatic calculations of dynamic polarizabilities and hyperpolarizabilities for low-lying vibrational-rotational states of hydrogen molecular ions. *Physical Review A*, 90:012524, Jul 2014.
- [2] Shamus A. Blair and Ajit J. Thakkar. Additive models for the molecular polarizability and volume. *Chemical Physics Letters*, 610–611:163 – 166, 2014.
- [3] David P. Shelton and Julia E. Rice. Measurements and calculations of the hyperpolarizabilities of atoms and small molecules in the gas phase. *Chemical Reviews*, 94(1):3–29, 1994.
- [4] David M. Bishop. Molecular vibrational and rotational motion in static and dynamic electric fields. *Reviews of Modern Physics*, 62:343–374, Apr 1990.
- [5] Charles W. Clark J. Mitroy, M. S. Safronova. Theory and applications of atomic and ionic polarizabilities, 2010, arXiv, atom-ph/1004.3567.
- [6] R.P. Feynman and A.R. Hibbs. *Quantum mechanics and path integrals*. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1965.
- [7] Hidemi Nagao, Koji Ohta, Masayoshi Nakano, and Kizashi Yamaguchi. Theoretical studies of second hyperpolarizability by path integral method: Effects of external magnetic field. *International Journal of Quantum Chemistry*, 65(5):697–707, 1997.
- [8] J. Shumway Daejin Shin, Ming-Chak Ho. *Ab-initio* path integral techniques for molecules, 2006, arXiv, quant-ph/0611105.
- [9] Ilkka Kylänpää. *First-principles Finite Temperature Electronic Structure of Some Small Molecules*. PhD thesis, Tampere University of Technology, Nov 2011.
- [10] D. M. Ceperley. Path integrals in the theory of condensed helium. *Reviews of Modern Physics*, 67:279–355, Apr 1995.
- [11] H.F. Trotter. On the product of semi-groups of operators. *Proceedings of the American Mathematical Society*, 10:545–551, 1959.
- [12] Masuo 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):183–190, 1976.

- [13] M.H. Kalos and P.A. Whitlock. *Monte Carlo Methods*. Wiley, 2008.
- [14] E.L. Lehmann and G. Casella. *Theory of Point Estimation*. Springer, 1998.
- [15] M. F. Herman, E. J. Bruskin, and B. J. Berne. On path integral monte carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 76(10):5150–5155, 1982.
- [16] Markku Leino. *Finite-temperature quantum statistics of a few confined electrons and atoms path-integral approach*. PhD thesis, Tampere University of Technology, Nov 2007.
- [17] J.D. Jackson. *Classical electrodynamics*. Wiley, 1975.
- [18] Patrick De Visschere. On the origin dependence of multipole moments in electromagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(19):4278, 2006.
- [19] O. L. de Lange and R. E. Raab. Surprises in the multipole description of macroscopic electrodynamics. *American Journal of Physics*, 74(4):301–312, 2006.
- [20] G. Maroulis. *Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters*. IOS Press, 2006.
- [21] A. D. Buckingham. *Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces*, pages 107–142. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [22] David M. Bishop and Sasha A. Solunac. Breakdown of the Born–Oppenheimer approximation in the calculation of electric hyperpolarizabilities. *Physical Review Letters*, 55:1986–1988, Nov 1985.
- [23] G. Maroulis. *Atoms, Molecules, and Clusters in Electric Fields: Theoretical Approaches to the Calculation of Electric Polarizability*. Imperial College Press, 2006.
- [24] C. A. Coulson, Allan Maccoll, and L. E. Sutton. The polarizability of molecules in strong electric fields. *Transactions of the Faraday Society*, 48:106–113, 1952.
- [25] David M. Bishop and Janusz Pipin. Static electric properties of H and He. *Chemical Physics Letters*, 236(1-2):15 – 18, 1995.
- [26] K.D. Bonin and V.V. Kresin. *Electric-dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters*. World Scientific, 1997.
- [27] Kenneth J. Miller. Additivity methods in molecular polarizability. *Journal of the American Chemical Society*, 112(23):8533–8542, 1990.

- [28] Tapio T. Rantala, Mark I. Stockman, Daniel A. Jelski, and Thomas F. George. Linear and nonlinear optical properties of small silicon clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 93(10):7427–7438, 1990.
- [29] David M. Bishop. Explicit nondivergent formulas for atomic and molecular dynamic hyperpolarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, 100(9):6535–6542, 1994.
- [30] J Kobus, D Moncrieff, and S Wilson. Comparison of the polarizabilities and hyperpolarizabilities obtained from finite basis set and finite difference Hartree–Fock calculations for diatomic molecules: II. refinement of basis sets and grids for hyperpolarizability calculations. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(3):571, 2004.
- [31] Francis T. Marchese and H.H. Jaffe. The calculation of ground and excited state molecular polarizabilities: A simple perturbation treatment. *Theoretica Chimica Acta*, 45(4):241–247, 1977.
- [32] Victoria E. Ingamells, Manthos G. Papadopoulos, Nicholas C. Handy, and Andrew Willetts. The electronic, vibrational and rotational contributions to the dipole moment, polarizability, and first and second hyperpolarizabilities of the BH molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 109(5):1845–1859, 1998.
- [33] Clifford E. Dykstra and David J. Malik. Derivative Numerov–Cooley theory. a method for finding vibrational state properties of diatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 87(5):2806–2811, 1987.
- [34] M. Brieger. Stark effect, polarizabilities and the electric dipole moment of heteronuclear diatomic molecules in  $1\sigma$  states. *Chemical Physics*, 89(2):275 – 295, 1984.
- [35] David M. Bishop and Lap M. Cheung. Dynamic dipole polarizability of  $H_2$  and  $HeH^+$ . *The Journal of Chemical Physics*, 72(9):5125–5132, 1980.
- [36] David M. Bishop and Lap M. Cheung. Vibrational contributions to molecular dipole polarizabilities. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 11(1):119–133, 1982.
- [37] D. M. Bishop, J. Pipin, and J. N. Silverman. Methods for introducing vibrational effects in the calculation of electric dipole polarizabilities and hyperpolarizabilities (with reference to  $H_2$ ). *Molecular Physics*, 59:165–172, 1986.
- [38] P. Debye. Polar molecules. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 48(43):1036–1037, 1929.

- [39] J.H. Van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*. The International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1932.
- [40] Egil A. Hylleraas. Neue Berechnung der Energie des Heliums im Grundzustande, sowie des tiefsten Terms von Ortho-Helium. *Zeitschrift für Physik*, 54(5-6):347–366, 1929.
- [41] J. M. Taylor, A. Dalgarno, and J. F. Babb. Dipole polarizability of the hydrogen molecular ion. *Physical Review A*, 60:R2630–R2632, Oct 1999.
- [42] Ilkka Kylänpää and Tapio T. Rantala. Finite temperature quantum statistics of  $\text{H}_3^+$  molecular ion. *The Journal of Chemical Physics*, 133(4), 2010.
- [43] C.D. Lin. Hyperspherical coordinate approach to atomic and other Coulombic three-body systems. *Physics Reports*, 257(1):1 – 83, 1995.
- [44] Alexei M. Frolov. Bound-state properties of negatively charged hydrogenlike ions. *Phys. Rev. A*, 58:4479–4483, Dec 1998.
- [45] A.V. Turbiner and H. Olivares-Pilon. The  $\text{H}_2^+$  molecular ion: A solution. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 44(10), 2011.
- [46] W. Kolos and L. Wolniewicz. Improved theoretical ground-state energy of the hydrogen molecule. *The Journal of Chemical Physics*, 49(1):404–410, 1968.
- [47] Monika Stanke, Dariusz Kędziera, Sergiy Bubin, Marcin Molski, and Ludwik Adamowicz. Orbit-orbit relativistic corrections to the pure vibrational non-Born-Oppenheimer energies of  $\text{H}_2$ . *The Journal of Chemical Physics*, 128(11):114313, 2008.
- [48] D Ceperley. The simulation of quantum systems with random walks: A new algorithm for charged systems. *Journal of Computational Physics*, 51(3):404 – 422, 1983.
- [49] B. Militzer and D. M. Ceperley. Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma. *Physical Review E*, 63:066404, May 2001.
- [50] Ivar Waller. Der Starkeffekt zweiter Ordnung bei Wasserstoff und die Rydbergkorrektur der Spektren von He und  $\text{Li}^+$ . *Zeitschrift für Physik*, 38(8):635–646, 1926.
- [51] Sabyasachi Kar and Y.K. Ho. Dipole polarizabilities of plasma-embedded  $\text{Ps}^-$  and  $\text{H}^-$  ions. *Physics Letters A*, 372(23):4253 – 4256, 2008.



- [52] Ts Tsogbayar and M Horbatsch. Calculation of stark resonance parameters for the hydrogen molecular ion in a static electric field. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 46(8):085004, 2013.
- [53] David M. Bishop, Janusz Pipin, and Sławomir M. Cybulski. Theoretical investigation of the nonlinear optical properties of  $H_2$  and  $D_2$ : Extended basis set. *Physical Review A*, 43:4845–4853, May 1991.
- [54] Geoffrey L. Sewell. An approximate relation between the energy levels of a particle in a field of given potential energy, calculated on the relativistic and non-relativistic theories. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 45:631–637, Sep 1949.
- [55] J Pipin and D M Bishop. Dynamic polarizabilities and hyperpolarizabilities of the hydrogen negative ion. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 25(1):17, 1992.
- [56] D. M. Bishop and B. Lam. An analysis of the interaction between a distant point charge and  $H_2$ . *Molecular Physics*, 65:679–688, Oct 1988.
- [57] B. P. Stoicheff. High resolution raman spectroscopy of gases: IX. spectra of  $H_2$ , HD, and  $D_2$ . *Canadian Journal of Physics*, 35(6):730–741, 1957.
- [58] David M. Bishop and Brenda Lam. Hyperpolarizabilities of diatomic molecules: The effects of vibration and rotation. *Chemical Physics Letters*, 143(6):515 – 520, 1988.
- [59] I. Kylänpää, M. Leino, and T. T. Rantala. Hydrogen molecule ion: Path-integral Monte Carlo approach. *Phys. Rev. A*, 76:052508, Nov 2007.
- [60] Levere Hostler and R. H. Pratt. Coulomb Green’s function in closed form. *Physical Review Letters*, 10:469–470, Jun 1963.
- [61] B.J. Orr and J.F. Ward. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system. *Molecular Physics*, 20(3):513–526, 1971.

## A. COULOMBINEN PSEUDOACTION

Valitaan kahden vastakkaismerkkisen varauksen **paripotentialiksi** efektiivinen *pseudoaction*  $u_p$  [9], joka muotoillaan 3-ulotteisessa avaruudessa seuraavasti:

$$u_p(x, y; \beta) = u_0(x, y; \beta) - \ln[1 + 4\pi xy m_0(z) f(x, y; \beta)], \quad (\text{A.1})$$

missä

$$x = (r + r' + |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)/2, \quad (\text{A.2a})$$

$$y = (r + r' - |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)/2, \quad (\text{A.2b})$$

$$z = \frac{xy}{2\lambda\beta}, \quad (\text{A.2c})$$

$$m_0(z) = \exp(-z) i_0(z), \quad (\text{A.2d})$$

$$f(x, y; \beta) = \frac{1}{4\pi(x-y)} \left( \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \right) u_0(x, y; \beta) \quad (\text{A.2e})$$

ja

$$i_0(z) = \frac{\sinh(z)}{z} \quad (\text{A.2f})$$

on modifioitu ensimmäisen lajin *Besselin funktio* ("spherical").  $u_0(x, y; \beta)$  on  $s$ -orbitaaleja eli tilaa  $l = 0$  vastaava vuorovaikutusaction, joka voidaan laskea esimerkiksi *neliöimällä* tiheysmatriisi. Lisäksi tarvitaan vuorovaikutusactionin  $\beta$ -derivaatta:

$$\frac{\partial u}{\partial \beta} = \frac{\partial u_0}{\partial \beta} - 4\pi xy \frac{m_0(z) \frac{\partial f}{\partial \beta} - \frac{z}{\beta} f [\tilde{m}'_0(z) - m_0(z)]}{1 + 4\pi xy m_0(z) f} \quad (\text{A.3})$$

missä

$$\begin{aligned} \tilde{m}'_0(z) &= \exp(-z) \frac{di_0(z)}{dz}, \\ \frac{\partial f(x, y; \beta)}{\partial \beta} &= \frac{1}{4\pi(x-y)} \left( \frac{\partial}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{\partial u_0(x, y; \beta)}{\partial \beta}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Huomionarvoista yhtälössä (A.1) on se, että kahden 3-ulotteisen hiukkasen viritämät 6 dimensiota voidaan kuvata apumuuttujien  $x$  ja  $y$  avulla 2-ulotteisesti. Pseudopotentialin laskemisessa tämä on huomattava etu, jota kutsutaan *s-aaltoihmeeksi* ("s-wave miracle") [9, 60].

## B. SOS-LAUSEKKEIDEN HÄIRIÖTEORIAA

Ajasta riippumattomassa häiriöteoriassa Hamiltonin operaattori on *staattinen* eli ajan suhteen vakio. Oletetaan tunnetuksi häiriöttömän tilan  $H^{(0)}$  täydellinen orto-normaali kanta  $|k\rangle$  ja ominaisarvot  $E_k$ . Häirityn systeemin Hamiltonin operaattori voidaan nyt kirjoittaa

$$H = H^{(0)} + \lambda H^{(1)}, \quad (\text{B.1})$$

missä  $H^{(1)}$  on *häiriöoperaattori* ja  $\lambda$  on dimensioton skaalauskerroin nollan (ei häiriötä) ja yhden (täysi häiriö) välillä.

Häirityn tilan ominaisfunktioit ja ominaisarvot voidaan ratkaista häirityn Schrödingerin yhtälön avulla:

$$(H^{(0)} + \lambda H^{(1)}) |k\rangle = E_k |k\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Kun häiriö on riittävän pieni, voidaan  $\lambda$  kirjoittaa Taylorin sarjakehitelmänä

$$E_k = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots \quad (\text{B.3})$$

$$|k\rangle = |k^{(0)}\rangle + \lambda |k^{(1)}\rangle + \lambda^2 |k^{(2)}\rangle + \dots \quad (\text{B.4})$$

missä

$$E_k^{(j)} = \frac{1}{j!} \frac{\partial^j E_k}{\partial \lambda^j} \quad (\text{B.5})$$

$$|k^{(j)}\rangle = \frac{1}{j!} \frac{\partial^j |k\rangle}{\partial \lambda^j}. \quad (\text{B.6})$$

Yhtälö (B.2) voidaan nyt kirjoittaa muotoon

$$\begin{aligned} (H^{(0)} + \lambda H^{(1)}) (|k^{(0)}\rangle + |k^{(1)}\rangle + \dots) = \\ (E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \dots) (|k^{(0)}\rangle + |k^{(1)}\rangle + \dots). \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

Kun tämä kirjoitetaan auki kertoimen  $\lambda$  eksponenttien mukaan, saadaan yhtälöryhmä, jossa on yhtä monta yhtälöä kuin sarjakehitelmässä on termejä. Nollannen kertaluvun ( $\lambda^{(0)}$ ) yhtälö vastaa häiriöttömän tapauksen Schrödingerin yhtälöä.

Ensimmäisen kertaluvun  $\lambda^{(1)}$  yhtälöksi saadaan

$$H^{(0)}|k^{(1)}\rangle + H^{(1)}|k^{(0)}\rangle = E_k^{(0)}|k^{(1)}\rangle + E^{(1)}|k^{(0)}\rangle. \quad (\text{B.8})$$

Yhtälö voidaan ratkaista kertomalla se vasemmalta vektorilla  $\langle k^{(0)}|$ , jolloin energialle saadaan ensimmäisen kertaluvun korjaus

$$\begin{aligned} \langle k^{(0)}|H^{(0)}|k^{(1)}\rangle + \langle k^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle &= \langle k^{(0)}|E_k^{(0)}|k^{(1)}\rangle + \langle k^{(0)}|E^{(1)}|k^{(0)}\rangle \\ E^{(1)} &= \langle k^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Ominaisvektorin ensimmäisen kertaluvun korjaus  $|k^{(1)}\rangle$  ratkaista hyödyntämällä edellistä energian korjauksen tulosta ja kirjoittamalla uudelleen täydellisyysrelaation (2.8) avulla

$$\begin{aligned} H^{(1)}|k^{(0)}\rangle &= \left( \sum_{j \neq k} |j^{(0)}\rangle \langle j^{(0)}| \right) H^{(1)}|k^{(0)}\rangle + |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{j \neq k} |j^{(0)}\rangle \langle j^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle + E_k^{(1)}|k^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Nyt ensimmäisen kertaluokan yhtälö B.8 voidaan kirjoittaa

$$\begin{aligned} (E_k^{(0)} - H^{(0)})|k^{(1)}\rangle &= E_k^{(1)}|k^{(0)}\rangle - H^{(1)}|k^{(0)}\rangle \\ &= \sum_{j \neq k} |j^{(0)}\rangle \langle j^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Kerrotaan tämä termillä  $\langle j^{(0)}|$ , niin saadaan

$$(E_k^{(0)} - E_j^{(0)}) \langle j^{(0)}|k^{(1)}\rangle = \langle j^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle \quad (\text{B.12})$$

Kun oletetaan, että systeemi ei ole *degeneroitunut* häiriöttömällä tasolla, eli  $E_k^{(0)} \neq E_j^{(0)}$  kun  $k \neq j$ , niin ensimmäisen kertaluvun ratkaisu saadaan summaamalla häiriön aiheuttama sekoitus tilan  $|k^{(0)}\rangle$  ja kaikkien siitä poikkeavien kantavektoreiden  $|j^{(0)}\rangle$  välillä:

$$|k^{(1)}\rangle = \sum_{k \neq j} \frac{\langle j^{(0)}|H^{(1)}|k^{(0)}\rangle}{E_k^{(0)} - E_j^{(0)}}. \quad (\text{B.13})$$

Korkeamman kertaluokan termit voidaan ratkaista yhtälöryhmästä (B.7) samoja periaatteita hyödyntäen. Yleisten ratkaisujen johtaminen muuttuu kuitenkin yhä hankalammaksi, mutta vaikka niitä on tutkittu runsaasti [61], on tämän työn tavoitteiden kannalta järkevämpää käyttää valmiita tuloksia.

## C. TAULUKOIDUT TULOKSET

Taulukko C.1: Orientaatioparametri: vetymolekyyli-ioni  $H_2^+$  ja vetymolekyyli  $H_2$ . Tulokset on esitetty kuvaajassa 7.3.

	$T$	$F_z$		
		0.01	0.02	0.03
$H_2^+$	40	0.056(29)	0.304(30)	0.566(10)
	160	0.042(11)	0.168(11)	0.371(10)
	640	0.011(4)	0.052(3)	0.120(4)
$H_2$	40	0.008(16)	0.065(16)	0.173(18)
	160	0.009(8)	0.053(8)	0.135(9)
	640	0.005(3)	0.021(3)	0.050(3)

Taulukko C.2: Indusoitu dipolimomentti: vetyatomi H. Tulokset esitetty kuvaajassa 7.1.

$F_z$	BO			AQ		
	$\mu_z^{(1)} \times 10^2$	$\mu_z^{ref} \times 10^2$	erotus	$\mu_z^{(1)} \times 10^2$	$\mu_z^{ref} \times 10^2$	erotus
0	0.018(31)	0.0	-0.017(31)	-0.007(25)	0.0	0.006(25)
0.01	4.528(13)	4.5222	-0.005(13)	4.526(15)	4.5222	-0.004(15)
0.02	9.198(15)	9.1778	-0.020(15)	9.196(15)	9.1778	-0.018(15)
0.03	14.202(17)	14.099	-0.102(17)	14.209(19)	14.099	-0.109(19)

Taulukko C.3: Indusoitu dipolimomentti: vetyioni  $H^-$ . Tulokset esitetty kuvaajassa 7.1.

$F_z$	BO			AQ		
	$\mu_z^{(1)} \times 10^2$	$\mu_z^{ref} \times 10^2$	erotus	$\mu_z^{(1)} \times 10^2$	$\mu_z^{ref} \times 10^2$	erotus
0	0.005(219)	0.0	-0.005(219)	-0.03(32)	0.0	0.03(32)
0.0005	9.03(25)	10.476	1.44(25)	8.98(31)	10.476	1.86(31)
0.001	18.95(34)	21.955	3.00(34)	19.18(38)	21.955	2.52(38)
0.0015	30.28(76)	35.442	5.16(76)	29.57(73)	35.442	4.89(73)

Taulukko C.4: Indusoitu dipolimomentti: vetymolekyyli-ioni  $\text{H}_2^+$  Tulokset esitetty kuvaajassa 7.1.

	$F_z$	$\mu_z^{(1)} \times 10^2$	$\mu_z^{ref} \times 10^2$	erotus
PAR	0.0	0.002(26)	0.0	-0.002(26)
	0.005	2.521(26)	2.5384	0.017(26)
	0.01	5.060(28)	5.0744	0.015(28)
	0.02	10.166(28)	10.1296	-0.036(28)
	0.03	15.219(28)	15.1461	-0.073(28)
ORT	0.0	0.004(9)	0.0	-0.004(9)
	0.005	0.881(9)	0.8790	-0.002(9)
	0.01	1.756(10)	1.7590	0.003(10)
	0.02	3.518(10)	3.5264	0.008(10)
	0.03	5.305(10)	5.3103	0.005(10)
AQ	0.0	0.004(50)	0.0	-0.004(50)
	0.005	1.601(91)	1.6083	0.007(91)
	0.01	3.290(232)	3.3601	0.070(232)
	0.02	7.012(472)	7.8681	0.857(472)
	0.03	13.21(57)	14.672	1.47(57)

Taulukko C.5: Indusoitu dipolimomentti: vetymolekyyli  $\text{H}_2$ . Tulokset esitetty kuvaajassa 7.1.

	$F_z$	$\mu_z^{(1)} \times 10^2$	$\mu_z^{ref} \times 10^2$	erotus
PAR	0.0	-0.010(27)	0.0	0.010(27)
	0.01	6.414(27)	6.3984	-0.016(27)
	0.02	12.872(28)	12.865	-0.007(28)
	0.03	19.510(29)	19.468	-0.042(29)
ORT	0.0	0.004(26)	0.0	-0.004(26)
	0.01	4.603(27)	4.5886	-0.014(27)
	0.02	9.255(27)	9.2348	-0.021(27)
	0.03	14.018(27)	13.996	-0.022(27)
AQ	0.0	0.048(58)	0.0	-0.048(58)
	0.01	5.463(41)	5.4433	-0.020(41)
	0.02	11.198(96)	11.063	-0.135(96)
	0.03	17.404(142)	17.035	-0.369(142)

Taulukko C.6: Energiasiirtymä: vetyatomi H. Tulokset esitetty kuvaajassa 7.2.

$F_z$	BO			AQ		
	$\Delta E^{(1)} \times 10^3$	$\Delta E^{ref} \times 10^3$	erotus	$\Delta E^{(1)} \times 10^3$	$\Delta E^{ref} \times 10^3$	erotus
0.0	0.000(64)	0.0	0.0	0.000(62)	0.0	0.0
0.01	-0.211(41)	-0.2256	-0.014(41)	-0.214(47)	-0.2256	-0.011(47)
0.02	-0.881(41)	-0.9089	-0.028(41)	-0.953(45)	-0.9089	0.044(45)
0.03	-2.060(41)	-2.0700	-0.010(41)	-2.027(48)	-2.0700	-0.044(48)

Taulukko C.7: Energiasiirtymä: vetyioni  $H^-$ . Tulokset esitetty kuvaajassa 7.2.

$F_z$	BO			AQ		
	$\Delta E^{(1)} \times 10^3$	$\Delta E^{ref} \times 10^3$	erotus	$\Delta E^{(1)} \times 10^3$	$\Delta E^{ref} \times 10^3$	erotus
0.0	0.000(64)	0.0	0.0	0.000(86)	0.0	0.0
0.0005	-0.021(64)	-0.0260	-0.005(64)	0.023(78)	-0.0260	-0.049(78)
0.0010	-0.078(71)	-0.1064	-0.029(71)	-0.015(81)	-0.1064	-0.091(81)
0.0015	-0.226(71)	-0.2489	-0.023(71)	-0.025(98)	-0.2489	-0.002(98)

Taulukko C.8: Energiasiirtymä: vetymolekyyli-ioni  $H_2^+$ . Tulokset esitetty kuvaajassa 7.2.

	$F_z$	$\Delta E^{(1)} \times 10^3$	$\Delta E^{ref} \times 10^3$	erotus
PAR	0.0	0.00(38)	0.0	0.00(38)
	0.005	-0.22(36)	-0.0635	0.15(36)
	0.01	-0.34(39)	-0.2538	0.09(39)
	0.02	-0.87(40)	-1.0142	-0.15(40)
	0.03	-2.34(40)	-2.2784	0.06(40)
ORT	0.0	0.00(38)	0.0	0.00(38)
	0.005	-0.63(36)	-0.0220	0.61(36)
	0.01	-0.14(40)	-0.0879	0.05(40)
	0.02	-0.57(40)	-0.3521	0.21(40)
	0.03	-0.88(40)	-0.7937	0.09(40)
AQ	0.0	0.40(28)	0.0	0.00(28)
	0.005	-0.16(31)	-0.0399	0.12(31)
	0.01	-0.21(31)	-0.1632	0.05(31)
	0.02	-0.74(30)	-0.7103	0.03(30)
	0.03	-1.73(30)	-1.8134	-0.09(30)

Taulukko C.9: Energiasiirtymä: vetymolekyyli  $H_2$ . Tulokset esitetty kuvaajassa 7.2.

	$F_z$	$\Delta E^{(1)} \times 10^3$	$\Delta E^{ref} \times 10^3$	erotus
PAR	0.0	0.00(66)	0.0	0.00(66)
	0.01	0.05(66)	-0.2196	-0.37(66)
	0.02	-1.10(66)	-1.2819	-0.18(66)
	0.03	-2.45(66)	-2.8972	-0.44(66)
ORT	0.0	0.00(66)	0.0	0.00(66)
	0.01	0.25(66)	-0.2292	-0.48(66)
	0.02	-0.16(67)	-0.9196	-0.76(67)
	0.03	-2.50(65)	-2.0800	0.42(65)
AQ	0.0	0.00(18)	0.0	0.02(18)
	0.01	-0.41(17)	-0.2714	0.14(17)
	0.02	-1.11(17)	-1.0945	0.02(17)
	0.03	-2.52(17)	-2.4958	0.02(17)