

OSA A

MONTE CARLO MENETELMIÄ

Fyysikan tarkoituksena on selittää luontoa ja siitä tehtyjä havaintoja sekä käyttää näitä tietoja tapahtumien ja ilmiöiden ennustamiseen (predict). Selittäminen tehdään tavallisesti mallien tai teorioiden puitteissa. Ne rakennetaan määriteltyjen tai muuten tunnettujen käsitteiden (fysikaalisten suureiden) sekä niiden välisten riippuvuuksien muotoon. Täsmälliset käsitteiden määrittelyt ja riippuvuudet tehdään matemaattisten yhtälöiden avulla, jolloin niiden käyttäminen selittämiseen ja ennustamiseen on helppoa.

Havaintojen tekemiseen ja mittaamiseen liittyy aina *satunnaisvirhettä* (random error) ja sen lisäksi luonnonilmiöissä on mukana luontaista *epätarkkuutta* (uncertainty). Tällaisten ilmiöiden tarkastelemiseen tarvitaan statistisia (tilastollisia ?) menetelmiä.

Tämän lisäksi *satunnaistapahtumia ja -lukuja voidaan käyttää hyväksi useissa laskennallisissa menetelmissä, joita kutsutaan yhteisellä nimellä Monte Carlo -menetelmiksi.*

1. STATISTISIA PERUSKÄSITTEITÄ

Seuraavassa määritellään muutamia tavallisimpia statistisia peruskäsitteitä ja esitellään menetelmiä satunnaislukujen generoimiseksi.

1.1. Satunnaisluvut ja satunnaismuuttuja

Monte Carlo (MC) -menetelmät saavat nimensä niihin liittyvän satunnaislukujen keskeisen roolin mukaan. Siksi MC-menetelmien soveltaminen edellyttää, että käytettävissä on keinot eri tavoin jakautuneiden satunnaislukujen generoimiseen.

Satunnaisluvut voidaan jakaa kolmeen luokkaan:

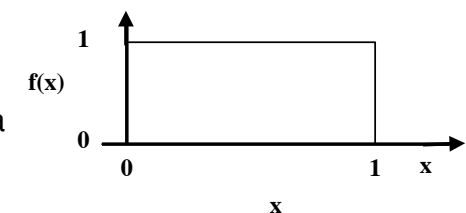
- *aidot satunnaisluvut* (truly random); esiintyvät (mahdollisesti) luonnonilmiöissä
- *valesatunnaisluvut* (pseudo random); lasketaan jonkin numeerisen algoritmin avulla
- *näennäissatunnaisluvut* (quasi random); räätälöityjä, eivätkä oikeastaan satunnaislukuja ollenkaan

Numeerisissa MC-menetelmissä käytetään pseudo-satunnaislukuja. Satunnaisluvut voivat olla jatkuvastijakautuneita (jollekin reaalityyppisille) tai diskreettejä, jolloin ne saavat vain joidenkin tiettyjä arvoja. Satunnaislukuja voidaan myös taulukoida tai käyttää jotain teknistä laitetta niiden generointiin.

Statistiikassa käytetään käsitettä *satunnaismuuttuja* X , jonka toistokokeessa realisoituvia arvoja satunnaisluvut x ovat.

1.2. Tasainen jatkuva jakautuma $Tas(a,b)$

Satunnaismuuttujan X sanotaan olevan tasaisesti jakautunut välille (a,b) , jos yksittäinen satunnaisluku x voi saada minkä tahansa arvon ko. välillä yhtäsuurella todennäköisyydellä.



Kuva 1.1.1. Välille $(0,1)$ tasaisesti jakautuneen satunnaismuuttujan $X \sim Tas(0,1)$ tiheysfunktio.

Tasaisen jakautuman, merkitään $Tas(a,b)$, *tiheysfunktio* f on vakio ko. välillä ja siten normitettu, että "kokonaistodennäköisyys" on yksi. Siten välillä $(0,1)$ tasaisesti jakautuneen satunnaismuuttujan x tiheysfunktio on

$$f(x) = \begin{cases} 1, & \text{kun } 0 \leq x < 1, \text{ ja} \\ 0, & \text{muulloin,} \end{cases} \quad (1.2.1)$$

katso kuva 1.1.1.

Satunnaislukujen satunnaisuus tarkoittaa sitä, että **peräkkäisten satunnaislukujen sarjassa ei esiinny riippuvuuksia eli korrelaatioita**. Tätä voidaan testata esim. tutkimalla jakautuvatko n :n peräkkäisen s -luvun osajonot n -ulotteisen avaruuden pisteiksi tulkittuina tasaisesti n -ulotteiseen hyperkuutioon tai -särmiöön.

Pseudo-satunnaislukujen generoimiseen käytetään siis numeerisia algoritmeja. Tavallisimpia niistä ovat multiplikaatiivinen lineaarinen kongruenssi, kombinoitimenetelmät ja viivästetty (lagged) Fibonacci-menetelmä.

Multiplikaatiivinen lineaarinen kongruenssi on algoritmi, jossa seuraava satunnaisluku x_i lasketaan edellisestä x_{i-1} kaavalla

$$x_i = (a x_{i-1} + c) \pmod{m}, \quad (1.2.2)$$

missä a, c ja m ovat sopivasti valittuja vakioita. Ensimmäinen luku x_1 lasketaan jostakin valitusta "*siemenestä*" x_0 lähtien ja laskeminen tehdään kokonaisluvuilla, jotka lopuksi skaalataan halutulle välille, esim. $(0,1)$. Tämän algoritmin suurin mahdollinen *jaksonpituus* on m , jonka jälkeen sama sarja pseudo-satunnaislukuja toistuu.

Kombinointi- eli yhdistelymenetelmässä käytetään satunnaislukujen laskemiseksi kahta tai useampaa riippumatonta satunnaislukujen sarjaa, jolloin jaksonpituus kasvaa merkittävästi.

Viivästetty Fibonacci-algoritmi on yleistä muotoa

$$x_i = (x_{i-p} + x_{i-q} + c) \pmod{m}, \quad (1.2.3)$$

jossa siis käytetään kahta (tai useampaa) jo aikaisemmin sarjassa esiintynyttä satunnaislukua.

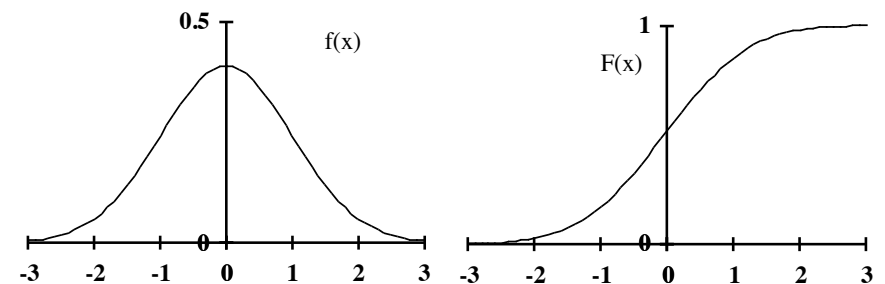
1.3. Satunnaislukujakautumien generointi

Useat, luonteeltaan satunnaisetkin luonnonilmiöt noudattavat tiettyjä jakautumia: (radioaktiivisten ydinten) elinajat eksponentiaalista jakautumaa, (luonnonvakioiden) kokeelliset mitaukset normaali- eli Gaussin jakutumaa, jne. Sen vuoksi erilaisten jakautumien generointi voi olla tarpeen luonnonilmiöitä kuvattaessa, esim. simuloinneissa. Pseudo-satunnaislukujen tapauksessa erilaiset jakautumat muodostetaan tavallisesti tasanjakautuneista satunnaisluvuista.

Satunnaislukujen *tiheysfunktio* $f(x)$ kuvaa satunnaislukujen *frekvenssiä eli esiintymistodennäköisyyttä* $f(x) dx$ välillä dx ja se normitetaan siten, että *kertymäfunktio*

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(t) dt \quad (1.3.1)$$

saa arvot $F(-\infty) = 0$ ja $F(\infty) = 1$. Kertymäfunktio $F(x)$ antaa siis todennäköisyyden sille, että jakautuman satunnaisluku t on pienempi kuin x . Kuvassa 1.2.1 on ns. normaalijakautuman tiheys- ja kertymäfunktio.



Kuva 1.3.1. Ns. normaalijakautuman tiheysfunktio $f(x)$, ns. "Gaussin kellokäyrä", ja sen kertymäfunktio $F(x)$.

Esim. Määrää tasaisen jakautuman kertymäfunktio.

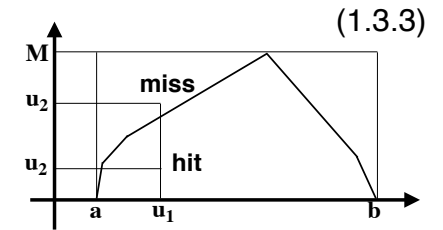
Inversio- eli *käänteiskertymäfunktio* menetelmää voidaan käyttää satunnaislukujen generointiin, jos halutun jakautuman $f(x)$ kertymäfunktion $F(x)$ käänteisfunktio $F^{-1}(u)$ voidaan saada analyttiseen muotoon. Tällöin

$$x = F^{-1}(u), \text{ missä } u \sim \text{Tas}(0,1). \quad (1.3.2)$$

Esim. Kirjoita lauseke eksponenttijakautuman $f(x) = e^{-x}$; $x \geq 0$, generoimiseksi, välille $(0, 1)$ tasanjakautuneesta satunnaismuuttujasta u .

Hylkäysmenetelmä (hit or miss) soveltuu satunnaislukujen generointiin, jos jakautuman tiheysfunktio $f(x)$ on määritelty välillä (a,b) ja f on rajoitettu ylhäältä päin, ylärajana jokin luku M . Tällöin saadaan satunnaisluku x ko. jakautumasta seuraavalla algoritmilla:

1. generoi $u_1 \sim \text{Tas}(a,b)$
2. generoi $u_2 \sim \text{Tas}(0,M)$
3. jos $u_2 > f(u_1)$, \rightarrow 1. (miss)
4. muutoin $x = u_1$ (hit)



Yleistetyssä hylkäysmenetelmässä eli *verhofunktio* menetelmässä otetaan satunnaisluku u_1 toisesta jakautumasta $g(u)$, jolle vaaditaan, että jollakin vakiolla a ja kaikilla x on voimassa

$$a g(x) \geq f(x). \quad (1.3.4)$$

Nyt ensimmäinen s-luku u_1 otetaan jakautumasta $g(x)$ ja toinen s-luku u_2 jakautumasta $\text{Tas}(0, a g(u_1))$ ja muuten sovelletaan algoritmia (1.3.3).

Verhofunktio menetelmä ei aseta tiheysfunktioille samanlaisia rajoituksia kuin hylkäysmenetelmä: rajoitetut välit (a,b) ja $(0,M)$. Esim. normaalijakautuman $f(x) = e^{-x^2}$ positiivinen häära saadaan, kun verhofunktioiksi valitaan eksponenttijakautuma $g(x) = e^{-x}$ ja vakioksi esim. $a = 2$.

Kuinka saataisiin koko normaalijakautuma?

Yhdistelymenetelmä käytetään esim. mitattujen spektrien simulointiin. Tällöin

$$f(x) = \int g(y,x) h(y) dy, \quad (1.3.5)$$

missä $h(y)$ on spektri ja $g(y,x)$ on ns. spektrometrifunktio ja/ tai viivanmuoto. Tiheysfunktiota $f(x)$ kutsutaan funktioiden g ja h *konvoluutioksi*.

1.4. Jakautuman tunnuslukuja

Satunnaismuuttujan X jakautuman tavallisimmat tunnusluvut ovat *odotusarvo* (expectation value)

$$\langle x \rangle = \int x f(x) dx = \int x dF(x) \quad (1.4.1)$$

ja *variassi* (variance)

$$\sigma_x^2 = \text{Var}(x) = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad (1.4.2)$$

missä $f(x)$ ja $F(x)$ ovat jakautuman tiheys- ja kertymäfunktioit ja integrointi suoritetaan yli koko jakautuman.

Odotusarvolle käytetään tavallisesti myös merkintöjä μ_x ja $E(X)$. Jatkossa, mikäli sekaannuksen vaaraa ei ole, käytetään satunnaismuuttujalle X myös merkintää x . Samoin alaindeksi tai muuttuja voidaan jättää merkitsemättä, esim. $\sigma^2 = \sigma_x^2$.

Variassin neliöjuuri

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2} \quad (1.4.3)$$

on *(keski)hajonta eli standardipoikkeama* (standard deviation). Hajonta kuvaa jakautuman "leveyttä" tai satunnaismuuttujan arvojen "keskimääräistä poikkeamaa" odotusarvostaan.

Jakautuman k :s *origomomentti* on

$$\alpha_k = \langle x^k \rangle \quad (1.4.4)$$

ja k :s *keskusmomentti* on

$$\beta_k = \langle (x - \mu_x)^k \rangle. \quad (1.4.5)$$

Siten variassi on siis jakautuman toinen keskusmomentti.

Tarkastellaan vielä satunnaismuuttujien välisiä riippuvuuksia. Olkoot x ja y saman satunnaiskokeen satunnaismuuttujia. Näiden välinen *kovarianssi* määritellään lausekkeella

$$\sigma_{xy} = \text{Cov}(x,y) = \langle (x - \mu_x)(y - \mu_y) \rangle \quad (1.4.6)$$

ja edelleen *korrelaatiokerroin* lausekkeella

$$\rho_{xy} = \text{Korr}(x,y) = \sigma_{xy} / \sqrt{(\sigma_x^2 \sigma_y^2)}. \quad (1.4.7)$$

Kovarianssin määritelmästä nähdään, että $\sigma_{xx} = \sigma_x^2$.

Jos x ja y ovat *(stokastisesti) riippumattomia*, niin $\text{Cov}(x,y) \equiv 0$ ja $\rho_{xy} \equiv 0$. Huom! Toiseen suuntaan päättelyä ei voi tehdä. Toisena ääritapauksena on tilanne, jossa $y = x$, jolloin $\text{Cov}(x,x) = \sigma_x^2$ ja $\rho_{xy} = 1$. Tai vielä yleisemmin, jos $y = ax + b$, niin $\rho_{xy} = \pm 1$, kun $a \neq 0$.

Jos x ja y ovat riippumattomia, niin

$$\langle xy \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle \quad (1.4.8)$$

ja

$$\langle x+y \rangle = \langle x \rangle + \langle y \rangle, \quad (1.4.9)$$

sekä edelleen, jos $z = x + y$,

$$f_z(z) = \int f_x(x) f_y(z-x) dx, \quad (1.4.10)$$

joka on jakautumien $f_x(x)$ ja $f_y(y)$ konvoluutio.

Usean satunnaismuuttujan (muodostaman vektorin) kovarianssit voidaan kirjoittaa ns. kovarianssimatriisiin muotoon. Esim. kolmelle satunnaismuuttujalle x , y ja z *kovarianssimatriisi* on

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_x^2 & \rho_{xy}\sigma_x\sigma_y & \rho_{xz}\sigma_x\sigma_z \\ \rho_{yx}\sigma_y\sigma_x & \sigma_y^2 & \rho_{yz}\sigma_y\sigma_z \\ \rho_{zx}\sigma_z\sigma_x & \rho_{zy}\sigma_z\sigma_y & \sigma_z^2 \end{pmatrix}. \quad (1.4.11)$$

1.5. Eräitä jatkuvia jakautumia

1° **Tasainen jakautuma** välillä (a,b) merkitään $Tas(a,b)$ ja sen tiheysfunktio on

$$f(x) = \begin{cases} (b-a)^{-1}, & \text{kun } a \leq x \leq b \\ 0 & \text{muulloin.} \end{cases} \quad (1.5.1)$$

Sen odotusarvo ja varianssi ovat

$$\mu = (a+b) / 2 \quad \text{ja} \quad \sigma^2 = (b-a)^2 / 12 . \quad (1.5.2)$$

Tasaisen jakautuman kertymäfunktio on

$$F(x) = \begin{cases} 0, & \text{kun } x \leq a \\ (x-a)/(b-a), & \text{kun } a \leq x < b \\ 1, & \text{kun } x \geq b, \end{cases} \quad (1.5.3)$$

ks. esimerkki sivulla 5.

2° **Normaalijakautumaa** merkitään $N(\mu, \sigma^2)$ ja sen tiheysfunktio on

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}, \quad (1.5.4)$$

missä μ on odotusarvo eli jakautuman (kellokäyrän) huipun paikka ja σ on hajonta. Kertymäfunktioita

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-t^2/2} dt, \quad (1.5.5)$$

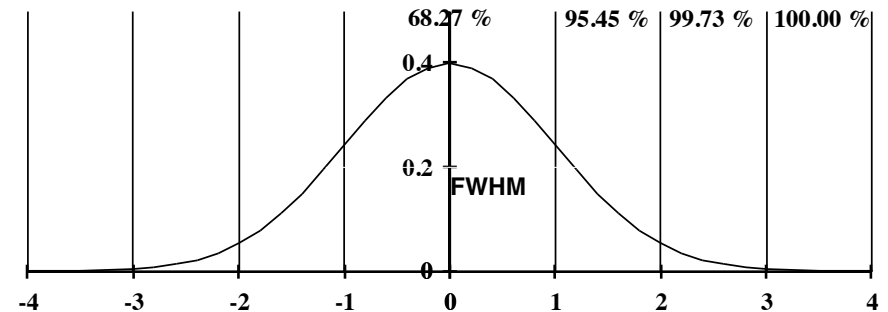
kuva 1.3.1, ei voida esittää suljetussa muodossa alkeisfunktioiden avulla. Se voidaan kuitenkin laskea halutulla tarkkuudella esim. summasta

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{k! 2^k (2k+1)}. \quad (1.5.6)$$

Normaalijakautuman **puoliarvoveveys** on

$$FWHM = \sigma 2 \sqrt{2 \ln 2} \approx 2 \times 1.18 \sigma \quad (1.5.7)$$

ja jakautuman "hännät" häviävät hyvin nopeasti, katso kuva 1.5.1.



Kuva 1.5.1. Normaalijakautuma eli Gaussin kellokäyrä.

Ns. standardi normaalijakautuma $N(0, 1)$ ja yleinen $N(\mu, \sigma^2)$ ovat muunnettavissa toisikseen siten, että

$$\text{jos } x = \mu + \sigma t \sim N(\mu, \sigma^2), \text{ niin } t = (x - \mu) / \sigma \sim N(0, 1). \quad (1.5.8)$$

Tästä seuraa, että yleisen normaalijakautuman $N(\mu, \sigma^2)$ generointiin riittää hallita $N(0, 1)$ -jakautuman generointi, tai päinvastoin.

Eräs tavallinen ja yksinkertainen menetelmä perustuu **statistii-kan keskeiseen rajalauseeseen** (central limit theorem):

Olkoot $\{x_i\}$ riippumattomia satunnaismuuttujia, joille on voimassa $\langle x_i \rangle = \mu$, $Var(x_i) = \sigma^2$ ja $M_n = \sum^n x_i / n$. Tällöin, kun $n \rightarrow \infty$, $M_n \rightarrow M \sim N(\mu, \sigma^2/n)$.

Rajalause on yleistettävissä siten, että **sellaisten muuttujien, joiden varianssi on äärellinen, summa lähestyy normaalijakautumaa muuttujien lukumäärän kasvaessa.**

Siis, riippumattomien satunnaismuuttujien s_i summa

$$x_n = \sum_{i=1}^n s_i \quad (1.5.9)$$

lähestyy normaalijakautumaa siten, että

$$\lim_{n \rightarrow \infty} x_n \in N(\lim_{n \rightarrow \infty} \mu_n, \lim_{n \rightarrow \infty} \sigma_n^2) \quad (1.5.10)$$

missä

$$\mu_n = \sum_{i=1}^n E(s_i) \quad \text{ja} \quad \sigma_n^2 = \sum_{i=1}^n \sigma_i^2. \quad (1.5.11)$$

Huomaa siis, että σ_i^2 on oltava äärellisiä.

Esim. Generoi $x \sim N(0,1)$ käyttäen sopivaa määrää satunnaismuuttujia $s_i \sim Tas(0,1)$.

3° *Eksponttijakautuman* $Exp(\lambda)$ tiheysfunktio on

$$f(x) = \lambda e^{-\lambda x}; \quad x > 0 \quad (1.5.12)$$

sekä odotusarvo ja varianssi

$$\langle x \rangle = \lambda^{-1} \quad \text{ja} \quad \sigma^2 = \lambda^{-2}. \quad (1.5.13)$$

Kertymäfunktio on

$$F(x) = 1 - e^{-\lambda x}, \quad (1.5.14)$$

jonka käänteisfunktio on $F^{-1}(u) = -\lambda^{-1} \ln(1-u)$ ja kuten sivulla 5 osoitettiin eksponenttijakautuma voidaan generoida tasanjakautuneesta satunnaismuuttujasta $u \sim Tas(0,1)$ algoritmilla

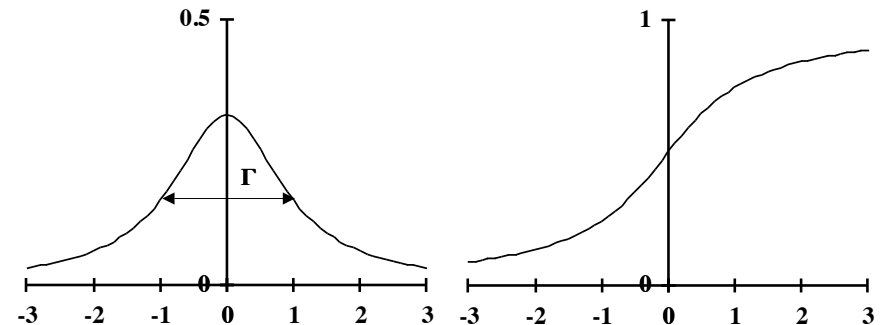
$$x = -\lambda^{-1} \ln u. \quad (1.5.15)$$

4° *Cauchyn jakautuman*, merkitään $C(a,b)$, tiheysfunktio on

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{b^2 + (x-a)^2}; \quad b > 0, \quad (1.5.16)$$

joka tunnetaan myös ns. Lorentzin (spektri)viivanmuotona, *puoliarvoleveytenä* $\Gamma = 2b$, ks. kuva 1.5.2. Jakautuman odotusarvo ja hajonta ovat

$$\langle x \rangle = a \quad \text{ja} \quad \sigma = \infty. \quad (1.5.17)$$



Kuva 1.5.2. Cauchyn jakautuman $C(0,1)$ tiheysfunktio $f(x)$, ns. Lorentzin viivanmuoto ($\Gamma=2$), ja sen kertymäfunktio.

Cauchyn jakautuma voidaan generoida esim. kahden riippumattoman normaalisen satunnaismuuttujan suhteena algoritmilla:

1. generoi u_1 ja $u_2 \sim N(0,1)$
2. $x = a + b u_1/u_2 \sim C(a,b)$

(1.5.18)

tai tasaisesta jakautumasta algoritmilla:

1. generoi $u \sim Tas(0,1)$
2. $x = a + b \tan[\pi(u - 1/2)] \sim C(a,b)$.

(1.5.19)

Useat spektriviivanmuodot, esim. atomi- ja molekyyli-spektroskopiassa, ovat Lorentzin funktioita (1.5.16), joissa puoliarvoisuus $\Gamma = 2b$ tulkitaan kvanttitilan elinaikalevenemäksi.

Elinaikalevenemä aiheutuu siitä, että spektriviivat kuvaavat viritystilojen purkautumisia ja viritystilojen elinajat ovat jakautuneet eksponenttijakautuman (1.5.12) mukaisesti. Eksponenttifunktio ja Lorentzin funktio ovatkin toistensa Fourier-muunnoksia (joka välittää aika- ja taajuus- eli energiaspektrien väliset muunnokset, ks. esim. Molekyylien kvanttiteorian luennot).

Normaalijakautumalla $N(\mu, \sigma^2)$ ja Cauchyn jakautumalla $C(a,b)$ on molemmilla seuraava ominaisuus:

$$\text{Jos } \begin{cases} x_1 \sim A(\alpha_1, \beta_1) \\ x_2 \sim A(\alpha_2, \beta_2) \end{cases} \Rightarrow x_1 + x_2 \sim A(\alpha_1 + \alpha_2, \beta_1 + \beta_2), \quad (1.5.20)$$

missä $A(\alpha, \beta)$ on $N(\mu, \sigma^2)$ tai $C(a, b)$.

Tästä seuraa mm. se, että kahden Gaussin funktion konvoluutio on Gaussin funktio ja kahden Lorentzin funktion konvoluutio on Lorentzin funktio.

1.6. Eräitä diskreettejä jakautumia

Satunnaismuuttuja X on *lukumäärämuuttuja*, jos se saa arvokseen vain luonnollisia lukuja $x = 0, 1, 2, 3, \dots$. Lukumäärämuuttujan diskreetin jakautuman tiheysfunktiota vastaavat *pistetodennäköisyydet* ovat

$$P_k = \mathcal{P}\{x = k\}; k = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.6.1)$$

jota voi verrata jatkuvan jakautuman suureeseen $f(x) dx$. Pistetodennäköisyydet normitetaan siten, että

$$\sum_{k=0}^{\infty} P_k = 1. \quad (1.6.2)$$

Diskreettien jakautumien kertymäfunktio ja tunnusluvut määrittellään analogisesti jatkuvien jakautumien kanssa korvaamalla integrointi yli jakautuman summalla yli pistetodennäköisyyksien.

1° *Tasainen diskreetti jakautuma* $Dis(M)$ saadaan, kun satunnaismuuttujalle poimitaan arvo k umpimähkään lukujoukosta $\{1, 2, 3, \dots, M\}$. Tällöin

$$\langle k \rangle = (1 + M) / 2 \quad (1.6.3)$$

ja helposti voidaan todeta, että

$$\sigma^2 = \text{Var}(k) = (M^2 - 1) / 12. \quad (1.6.4)$$

Muut tärkeimmät diskreetit jakautumat ovat binomijakautuma ja Poissonin jakautuma.

2° *Binomijakautuma* $Bin(N,p)$ liittyy toistokokeeseen, jossa tietyn tapahtuman A todennäköisyys on p kussakin yksittäisessä toistossa. Satunnaismuuttujan arvo k on tapahtumien A lukumäärä, kun toistoja on N kappaletta ($k \leq N$).

Binomijakautuman "diskreetti tiheysfunktio" on

$$P_k = \binom{N}{k} p^k (1-p)^{N-k}; k = 0, 1, 2, \dots, N, \quad (1.6.5)$$

jolle pätee

$$\sum_{k=0}^N P_k = 1. \quad (1.6.6)$$

Binomijakautuman odotusarvo ja varianssi ovat

$$\langle k \rangle = N p \quad \text{ja} \quad \sigma^2 = N p (1-p). \quad (1.6.7)$$

Suurilla N:n arvoilla binomijakautuma lähestyy normaalijakautumaa.

3° *Poisson-jakautumaa* $Pois(\lambda)$ noudattaa esim. määrätyn mitaisella aikavälillä sattuvien toisistaan riippumattomien satunnaistapahtumien lukumäärä k , jos tapahtumien keskimääräinen frekvenssi μ on vakio.

Merkitään Poisson-jakautuman tiheysfunktioita $P_k(\lambda)$, missä $\lambda = \mu t$ ja t on parametri, esim. tarkasteltava aikaväli. Tällöin

$$P_k(\mu t) = \frac{(\mu t)^k}{k!} e^{-\mu t} \quad \text{tai} \quad P_k(\lambda) = \frac{(\lambda)^k}{k!} e^{-\lambda}, \quad (1.6.8)$$

kun siis $\lambda = \mu t$.

Poisson jakautuman odotusarvo ja varianssi ovat

$$\langle k \rangle = \lambda \quad \text{ja} \quad \sigma^2 = \lambda. \quad (1.6.9)$$

Esim. Osoita (1.6.8), kun $k = 0$ ja $k = 1$.

Koska $P_0(t) = e^{-\mu t}$, niin todennäköisyys sille, että ensimmäisen tapahtuman ajanhetki t_1 on pienempi kuin t on $P(t_1 < t) = 1 - e^{-\mu t}$. Tämä on eksponenttijakautuman kertymäfunktio. Siten siis ensimmäisen tapahtuman ajanhetki "alusta lukien" on eksponentiaalisesti jakautunut, samoin on ensimmäisen ja toisen tapahtuman väli, jne. Siten siis yleisesti: **Riippumattomien tapahtumien aikaero on satunnaismuuttujana eksponentiaalisesti jakautunut, jos tapahtumafrekvenssi on vakio.**

Em. tulokseen perustuen voidaan generoida Poisson-jakautuma seuraavasti:

1. $k = -1$ ja $a = e^{\mu t}$
2. Toistetaan seuraavaa kunnes $a < 1$:
 - generoi $u \sim Tas(0, 1)$
 - $k = k + 1$ ja $a = a u$
3. k on Poisson-jakautunut satunnaismuuttuja.

TAI:

1.7. Otos

Toistuvaa saman suureen mittaamista voidaan verrata toistokokeeseen, jossa satunnaismuuttujalle kerätään arvoja, ns. havaintoja. Erityisesti numeerisia simulointeja voidaan tarkastella tällaisina toistokokeina.

Tarkastellaan toistokokeessa saatua *otosta* $\{x_i\}_{i=1,N}$, jonka koko on siis N ja havainnot riippumattomia. Olkoon otos jakaumasta $f(x)$, jolle $\langle x \rangle = \mu$, $Var(x) = \sigma^2$ ja kertymäfunktio on $F(x)$. Tällaisen otoksen tunnusuurteita ovat satunnaismuuttujat *otoskeskiarvo* ja *otosvarianssi*, joiden arvoja ovat *havaintokeskiarvo*

$$\bar{x} = \langle x \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (1.7.1)$$

ja *havaintovarianssi*

$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \quad (1.7.2)$$

Otoksen tunnusuurteet lähestyvät jakauman tunnusuurteita otoksen koon N kasvaessa

$$\langle x \rangle_N \rightarrow \langle x \rangle, \quad \text{kun } N \rightarrow \infty \quad (1.7.3)$$

ja

$$s^2 \rightarrow \sigma^2, \quad \text{kun } N \rightarrow \infty. \quad (1.7.4)$$

Keskeisen rajalauseen mukaan otoskeskiarvo on normaalijakautumaa noudattava satunnaismuuttuja. **Siten otoksesta laskevan havaintokeskiarvon "tarkkuutta" voidaan arvioida otoskeskiarvon varianssin s^2/N avulla.** Otoskeskiarvon hajontaa sanotaan *keskiarvon keskivirheeksi* (standard error of mean, SEM) ja sitä tai sen monikertoja **käytetään usein tilastollisena virherajana.** Se riippuu otoksen suuruudesta N ja on siis

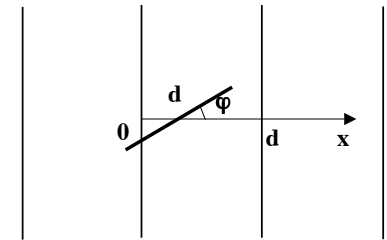
$$\boxed{SEM = s / \sqrt{N}.} \quad (1.7.4)$$

Kuvasta 1.5.1 sivulta 10 nähdään virherajojen SEM, 2 SEM ja 3 SEM luotettavuusarvot 68%, 95% ja 99.7%.

2. MONTE CARLO INTEGROINTI

2.1. Johdanto

Eräs klassinen Monte Carlo -sovellutus on ns. "Buffonin neula" (Buffon 1777). Tässä kokeessa pudotetaan neulaa tai tikkua N kertaa esim. lattialle, jossa lattialautojen leveys on sama kuin tikun pituus d . Kun merkitään, että n on niiden tapauksien A lukumäärä, jolloin tikku osuu lautojen välisen raon päälle, niin osoittautuu, että



Kuva 2.1.1. Buffonin neula.

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n}{N} = \frac{2}{\pi}. \quad (2.1.1)$$

Tällä tavoin voidaan esim. saada likiarvo vakiolle π .

Symmetriasyistä riittää tarkastella, kuvan 2.1.1 merkinnöillä, tikun keskipisteen x -koordinaatin ja kulman φ arvoja

$$0 \leq x < d/2 \quad \text{ja} \quad 0 \leq \varphi < \pi/2.$$

Molempien satunnaismuuttujien x ja φ jakautuma on ilmeisesti tasainen ko. väleillä. Ehto sille, että tikku osuu raon päälle on $x \leq d/2 \cos \varphi$ ja kokonaistodennäköisyys

$$\begin{aligned} P(x \leq d/2 \cos \varphi) &= \\ &= \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{d/2 \cos \varphi} \delta(x \leq d/2 \cos \varphi) dx d\varphi}{\int_0^{\pi/2} \int_0^{d/2} dx d\varphi} = \frac{\int_0^{\pi/2} \int_0^{d/2 \cos \varphi} dx d\varphi}{d/2 \int_0^{\pi/2} d\varphi} = \end{aligned}$$

Siten Buffonin neulan "Monte Carlo simulointikoe" voidaan tulkitä edellä olevan integraalin arvon laskemiseksi "hit or miss" -menetelmällä.

Samoin voidaan laskea esim. neljännesympyrän pinta-ala hit (n) or miss (N-n) -integrointia käyttäen, jolloin

$$n/N \rightarrow \pi/4.$$

Esim. Suunnittele algoritmi π :n arvon laskemiseksi em. tavalla.

2.2. Perusteet

Monte Carlo integrointi on suhteellisesti tehokkaimmillaan moniulotteisia integraaleja laskettaessa tai kun integrandi on "huonosti käyttäytyvä", esim. singulaarinen. Peruskäsitteiden määrittelemiseksi tarkastellaan seuraavassa kuitenkin yksiulotteista määrättyä integraalia

$$I = \int_a^b g(x) dx, \quad (2.2.1)$$

Funktion g odotusarvo tasaisen jakautuman $Tas(a,b)$ tiheysfunktion avulla on

$$\langle g \rangle = \frac{1}{b-a} \int_a^b g(x) dx, \quad (2.2.2)$$

joten

$$I = (b-a) \langle g \rangle \quad (2.2.3)$$

$$\approx I_N = \frac{b-a}{N} \sum_{i=1}^N g(x_i), \quad (2.2.4)$$

missä $x_i \sim Tas(a,b)$, kun N on suuri.

Tämä voidaan yleistää moniulotteiseen avaruuteen

$$I = \int \dots \int f(\bar{x}) d\bar{x} \quad (2.2.5)$$

$$\approx I_N = \frac{V}{N} \sum_{i=1}^N f(\bar{x}_i), \quad (2.2.6)$$

missä $\bar{x} = (x_1, x_2, \dots, x_M)$ on M -ulotteinen vektori ja V on M -ulotteisen avaruuden tietty tilavuus, (hyper)särmiö, jonka yli integrointi suoritetaan. Mikäli ko. hypertilavuus ei ole säännöllinen suorakaide, voidaan sen tilavuus V laskea esim. hit or miss -menetelmällä samalla kun integraalin arvokin lasketaan.

2.3. Konvergenssi ja tarkkuus

Tarkastellaan usean muuttujan funktion integraalin (2.2.5) laskemista yhtälön (2.2.6) avulla, missä x_i on jono tilavuuteen V tasaisesti jakautuneita satunnaismuuttujia, $x_i \sim Tas(V)$. Koska I_N on satunnaismuuttujien $f(x_i)$ summa ja N on suuri, on se keskeisen raja-arvolauseen mukaan normaalijakautunut hajontana

$$\sigma_{I_N} = V \sigma_f / \sqrt{N} \quad (2.3.1)$$

yhtälön (1.3.4) mukaisesti (SEM). Tämä merkitsee sitä, että I_N konvergoi kuten $N^{-1/2}$ ja

$$I = I_N \pm \sigma_f V / \sqrt{N}. \quad (2.3.2)$$

Kuten aiemmin jo todettiin, σ_f :n sijasta voidaan virherajoissa käyttää myös vakioita $2\sigma_f$ tai $3\sigma_f$.

Tässä on syytä huomata, että **konvergenssi on riippumaton avaruuden dimensiosta**. Tähän perustuukin Monte Carlo -menetelmän tehokkuus usean muuttujan funktioiden integroimisessa.

Integraalin konvergenssin (virherajojen) lauseke (2.3.2) sisältää funktion f varianssin

$$\sigma_f^2 = \langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2 \tag{2.3.3}$$

eli integraalin arvon implisiittisesti, koska $\langle f \rangle = I / V$, yhtälön (2.2.3) mukaisesti. Siten integraalin **konvergenssia ei voida arvioida etukäteen, mutta se voidaan laskea samalla kun integraalikin lasketaan**, kunhan myös lauseke $\langle f^2 \rangle$ lasketaan.

Yhtälöstä (2.3.3) voidaan päätellä, että konvergenssi on sitä parempi mitä lähempänä funktion f arvo on odotusarvoaan integrointialueella keskimäärin. Ts. konvergenssi on paras (lähes) vakiofunktioille.

Menetelmä	Konvergenssi	Verkon koko
Monte Carlo	$N^{-1/2}$	N
Puolisuunnikkasääntö	$N^{-2/d}$	N^d
Simpsonin sääntö	$N^{-4/d}$	N^d
Gaussin m -pistesääntö	$N^{-(2m-1)/N}$	N^d ja $N = k m$

Taulukko 2.3.1. Tavallisimpien integrointimenetelmien konvergenssien vertailua. Taulukossa d on integrointialueen dimensio.

Yksinkertaisia **konvergenssin parannuskeinoja Monte Carlo -menetelmässä ovat integroimisvälin jakaminen osiin tai integrandin saattaminen lähes vakiofunktioiksi**. Molemmat menetelmät perustuvat siihen, että pyritään pienentämään keskiarvon keskivirheen (SEM) lauseketta (2.3.1).

Mikäli integrointivälin jakamista osiin halutaan käyttää eikä funktion muotoa etukäteen tunneta, antaa parhaan tuloksen keskimäärin integrointivälin jakaminen yhtäsuuriin osiin.

Adaptiivinen menetelmä, jossa jakoa ja/tai verkkoa tihennetään siellä missä tarvetta on, antaa vielä paremman tuloksen.

Mikäli integrandifunktion muoto tunnetaan likimain ja sille voidaan löytää analyyttisesti integroitavissa oleva approksimaatio, voidaan tämä vähentää integrandista, jolloin integrandiksi jää likimain vakiofunktio. Vakiofunktion integroinnissa konvergenssi on hyvä, kuten lausekkeesta (2.3.1) voidaan todeta.

Painotettu otanta (importance sampling) on menetelmä, jossa integrointiverkon pisteiden jakautuma ei ole tasainen integrointivälillä. **Otantaa (eli verkon keskimääräistä tiheyttä) voidaan painottaa alueelle, jossa integrandi f on suuri tai sillä on erityistä "rakennetta"**.

Painotukseen voidaan käyttää esim. jotakin tunnettua satunnaislukujakautumaa (tiheysfunktio g), jos suhde $f(x)/g(x)$ on sopivan "tasainen" integrointivälillä (a,b) . Tällöin

$$I = \int_a^b f(x) dx = \int_a^b \frac{f(x)}{g(x)} g(x) dx = \int_a^b \frac{f(x)}{g(x)} dG(x), \tag{2.3.4}$$

missä $G(x)$ on jakautuman $g(x)$ kertymäfunktio, ja

$$I = \int_a^b f(x) dx = \int_{G(a)}^{G(b)} \frac{f(x)}{g(x)} dG(x). \tag{2.3.5}$$

Tehdään vielä muuttujanvaihdos $r = G(x)$, jolloin

$$I = \int_{G(a)}^{G(b)} \frac{f(G^{-1}(r))}{g(G^{-1}(r))} dr. \tag{2.3.6}$$

Siten Integraalin Monte Carlo -estimaatti voidaan kirjoittaa joko

$$I_N = \frac{G(b)-G(a)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(x_i)}{g(x_i)}, \tag{2.3.7}$$

missä x_i on jakautumasta g ja väliltä (a,b) , tai

$$I_N = \frac{G(b)-G(a)}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f(G^{-1}(r_i))}{g(G^{-1}(r_i))}, \tag{2.3.8}$$

missä r on tasaisesta jakautumasta ja väliltä $(G(a), G(b))$.

Esim. Sovella painotettua otantaa integrointiin, kun integrandi on normaalijakautuman $N(0, 1)$ kaltainen ja kirjoita lauseke estimaatille I_N .

3. MONTE CARLO INTERPOLOINTI

Monte Carlo -menetelmä interpoloinnissa voi tulla käytännölliseksi vaihtoehdoksi, mikäli interpoloitavan funktion muuttujien lukumäärä n on hyvin suuri, esim. $n \approx 1000$.

3.1. Monimuuttujafunktioiden interpolointi

Tarkastellaan usean muuttujan funktiota

$$f(\mathbf{x}) = f(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

missä n on hyvin suuri ja tämän funktion interpolointia välillä (hyperkuutiossa), jonka päätepisteissä (hyperkuution kulmapisteissä) funktion arvot tunnetaan tai voidaan saada jollakin algoritmilla. Tarkastellaan yksinkertaisuuden vuoksi yksikköhyperkuutiota, jonka kulmapisteet ovat muotoa

$$\mathbf{x} = (\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n),$$

missä δ_i on 0 tai 1. Näitä kulmapisteitä on 2^n kappaletta. Tehtävänä on löytää interpoloimalla funktion f arvo hyperkuution sisäpisteessä

$$\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_n); 0 \leq p_i \leq 1.$$

Lineaarinen interpolointikaava on

$$f(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n r_i f(\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n), \quad (3.1.1)$$

missä

$$r_i = \begin{cases} p_i & \text{kun } \delta_i = 1 \\ 1 - p_i & \text{kun } \delta_i = 0, \end{cases}$$

ja summaus käy yli kaikkien 2^n kombinaatioiden. Jos esim. $n = 1000$, niin $2^n = 2^{1000} \approx 10^{400}$ ja kussakin termässä on 1000 kertolaskua.

Esim. Kirjoita lauseke (3.1.1) 1- ja 2-ulotteisissa tapauksissa.

Muodostetaan nyt em. n -ulotteiselle lausekkeelle Monte Carlo -estimaatti seuraavasti. Generoidaan n satunnaislukua

$$k_i = \begin{cases} 1 & \text{todennäköisyydellä } p_i \\ 0 & \text{todennäköisyydellä } 1 - p_i \end{cases} \quad (3.1.2)$$

Tällöin todennäköisyys sille, että $k_i = \delta_i \forall i$, on $P = r_1 r_2 \dots r_n$. Silloin suureen

$$t = f(k_1, k_2, \dots, k_n)$$

odotusarvo

$$\langle t \rangle = \sum_j P_j t_j = \sum (r_1 r_2 \dots r_n) f(\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n) \quad (3.1.3)$$

on estimaatti lausekkeelle (3.1.1) ja voidaan kirjoittaa

$$f(\mathbf{p}) \approx 1/N \sum_j f(k_{1j}, k_{2j}, \dots, k_{nj}). \quad (3.1.4)$$

Konvergenssin arviointiin voidaan käyttää keskiarvon keskivirhettä

$$\sigma_f = \sqrt{(\langle t^2 \rangle - \langle t \rangle^2)/N}. \quad (3.1.5)$$

4. SATUNNAISPOLKU (RANDOM WALK)

4.1. Perus käsitteitä

Satunnaispolkumenetelmien perustana on sarja satunnaislukuja, joiden mukaan tarkasteltava systeemi siirtyy jostakin tilasta johonkin toiseen, "viereiseen" tilaan. Tavallisesti satunnaispolku muodostetaan ennalta määrättyyn verkkoon, jonka vierekkäisiä solmupisteitä se yhdistää. Kiinteän verkon olemassa olo ei kuitenkaan ole välttämätöntä.

Mikäli satunnaispolun seuraava askel on täysin riippumaton systeemin aikaisemmista tiloista, on kyseessä ns. *Markovin ketju* (Markov chain). Tätä luonnehditaan usein siten, että systeemillä "ei ole muistia" tai systeemi ei muista mistä tilasta se on tullut nykyiseen tilaansa.

Jos satunnaispolku kulkee saman solmun kautta korkeintaan yhden kerran, kyseessä on ns. *self-avoiding random walk*. Mikäli kielletään vain askel takaisin edelliseen tilaan (solmuun), mutta myöhempi risteäminen sallitaan, on kyseessä ns. *nonre- versal random walk*.

Satunnaispolkumenetelmien tavallisimmat sovellutukset ovat simulointeja, joissa peräkkäisyys on olennaista. Tarkastellaan seuraavassa kuitenkin (esimerkkinä) erästä epätavallisempaa sovellutusta: differentiaaliyhtälön ratkaisemista.

4.2. Poissonin yhtälön ratkaiseminen

Poissonin yhtälö

$$\nabla^2 \Phi = q \quad (4.2.1)$$

on usein esiintyvä toisen kertaluvun differentiaaliyhtälö, jonka ratkaisu halutaan tavallisesti tietyillä reunaehdoilla.

Tarkastellaan yhtälöä nyt tasossa (kaksiulotteisena), johon numerista ratkaisemista varten on viritetty verkko. Kun toisen kertaluvun derivaatat yhtälössä (4.2.1) kirjoitetaan *erotusosamäärien* (finite difference) avulla saadaan ratkaistavalle funktiolle Φ verkon solmussa 0 yhtälö

$$\Phi_0 = \sum_{k=1}^4 W_k \Phi_k + \mu q_0, \quad (4.2.2)$$

missä $\mu = -h^2/4$. Tavallinen ratkaisumenetelmä on lausekkeen kirjoittaminen verkon kaikille solmuille ja saadun yhtälöryhmän (matriisiyhtälön) ratkaiseminen halutuilla reunaehdoilla (funktion arvot ovat tunnetut reunasolmupisteissä).

Satunnaispolkumenetelmää varten tulkitaan tekijät W_k todennäköisyyksiksi ja todetaan ensin, että

$$\sum_{k=1}^4 W_k = 1 \quad (4.2.3)$$

jolloin neliöllisen verkon tapauksessa $W_k = 1/4$. Nämä kertoimet voidaan siten ymmärtää todennäköisyyksiksi ja ne toimivat painofunktiona laskettaessa funktion arvoa Φ_0 painotettuna keskiarvona naapurisolmuissa olevien funktion arvojen avulla.

Verrataan tilannetta nyt edellä tarkasteltuun interpolointiin.

Arvio $\Phi_0^{(1)}$ funktion arvolle Φ_0 saadaan nyt ottamalla siksi naapurisolmun k arvo Φ_k todennäköisyydellä W_k , eli

$$\Phi_0^{(1)} = \Phi_k + \mu q_0.$$

Mutta nyt myös Φ_k on tuntematon. Kun sitä arvoidaan samalla tavalla sen naapurin l avulla saadaan

$$\Phi_0^{(2)} = \Phi_l + \mu q_k + \mu q_0.$$

Jatkamalla tätä muodostuu satunnaispolku, joka joskus, sanotaan askeleella j , päättyy reunasolmupisteeseen, jossa Φ_j on tunnettu (reunaehto).

Siten on saatu

$$\Phi_0^{(j)} = \Phi_j + \sum_{i=0}^{j-1} \mu q_i, \quad (4.2.4)$$

jonka odotusarvo on estimaatti etsitylle funktion Φ arvolle

$$\Phi_0 \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \Phi_{0i}^{(j)}. \quad (4.2.5)$$

Konvergenssia kuvaa jälleen keskiarvon keskivirhe

$$\sigma_{\Phi_0} = \sqrt{(\langle \Phi_0^{(j)2} \rangle - \langle \Phi_0^{(j)} \rangle^2) / N}. \quad (4.2.6)$$

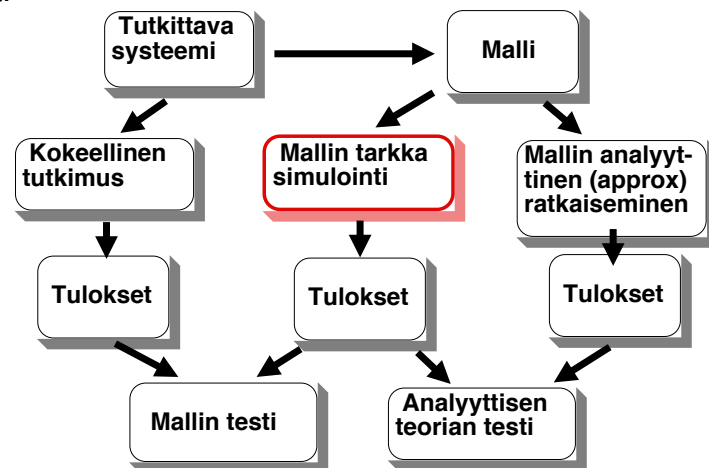
Tällainen ratkaisumenetelmä voisi tulla kyseeseen käytännössä sellaisessa tilanteessa, jossa geometria olisi monimutkainen ja ratkaistavan funktion arvokin haluttaisiin vain esim. yhdessä tai muutamassa pisteessä.

5. YLEISTÄ TIETOKONESIMULOINNEISTA

5.1. Johdanto

Tietokonesimulointimenetelmiä voidaan käyttää hyvin monenlaisien ilmiöiden ja tapahtumien mallintamiseen. Tutkimuksessa simulointimenetelmät ovat vakiinnuttaneet asemansa useimmilla aloilla, mutta seuraavassa rajoitutaan pääasiassa fysiikan aihepiiriin.

Tarpeet ja syyt simulointien tekemiseen voivat olla monenlaiset. Eräs tavallinen syy on **aprosksimaatioiden välttäminen**, kun tarkastellaan niin monimutkaista jonkin systeemin mallia, että sen **analyttinen ratkaiseminen ei ole mahdollinen**, tai tarve voi olla juuri aproksimaatioiden eli likimääräisen analyttisen **mallin testaaminen**. Em. kaksi syytä liittyvät kokeellisen ja teoreettisen tutkimuksen välisen aukon täyttämiseen, mutta sen lisäksi laskennallisella fysiikalla on omia, sen sisäisiä tutkimuskohteita, kokeellisesta tai teoreettisesta fysiikasta riippumatta.



Kuva 5.1.1. Simulointien ja laskennallisen fysiikan asema fysiikan tutkimuksessa.

Lisäksi on huomattava, että simuloiminen antaa usein tutkittavasta systeemistä mallin kautta yksityiskohtaisempaa tietoa kuin kokeet, esim. **parametrejä, joita ei voida mitata**. Erityisesti ajasta riippuvien **dynaamisten ilmiöiden seuraaminen** simuloinneista on helpompaa kuin kokeellisesti tai analyttisistä ratkaisuista.

5.2. Käsitteitä

Rajoitutaan seuraavassa statistisen mekaniikan avulla kuvattaviin systeemeihin: suuri joukko pieniä hiukkasia, esim. atomeja tai molekyylejä. Kuvataan systeemin tilaa **faasiavaruuden** (phase space) pisteellä $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ (kaikkien hiukasten koordinaatit ja liikemäärät) ja **hamiltonin funktiolla** $H(\mathbf{x})$. Systeemin ominaisuudet, esim. jokin fysikaalinen suure A riippuu hetkellisesti \mathbf{x} :stä, mutta tavallisesti halutaankin laskea vain suureen odotusarvo $\langle A \rangle$. Tällaisia ovat esim. makroskooppiset termodynaamiset suureet lämpötila, paine, jne.

Odotusarvojen laskemiseksi on tunnettava kuinka systeemin tilat \mathbf{x} jakautuvat. Sitä kuvataan **jakautumafunktiolla** f , joka yksinkertaisimmillaan (stationäärisessä tasapainossa) riippuu vain systeemin hamiltonin funktiosta eli kokonaisenergiasta (tai sisäisestä energiasta). Silloin (satunnaisvektorille \mathbf{x})

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(\mathbf{x}) f(H(\mathbf{x})) d\mathbf{x}, \quad (5.2.1a)$$

missä

$$Z = \int_{\Omega} f(H(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \quad (5.2.1b)$$

ja Ω on koko faasiavaruus. Tätä odotusarvoa arvioidaan **otoskeskiarvolla** (ensemble average) ja "normitustekijä" Z on nimeltään **partitiofunktio** (partition function).

Otoskeskiarvo voidaan ajatella laskettavaksi tavallaan suuresta määrästä N identtisiä systeemejä, jotka ovat jakautumafunktionsa f mukaisissa satunnaistiloissa \mathbf{x}_i .

Tavallisesti simuloitaessa seurataan systeemin "kehitystä" eli evoluutiota (evolution) läpi peräkkäisten tilojen, esim. ajan funktiona. Silloin voidaan laskea tarkasteltavalle suurelle A aikakeskiarvo (time average)

$$\bar{A}_t = \frac{1}{t - t_0} \int_{t_0}^t A(x(\tau)) d\tau. \quad (5.2.2)$$

Jos otos- ja aikakeskiarvot ovat samat,

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle A \rangle_N = \langle A \rangle = \bar{A}_\infty, \quad (5.2.3)$$

niin systeemi on *ergodininen* (ergodic). Huomaa, että edellisessä yhtälössä $\langle A \rangle$ sisältää integraalin yli koko faasiavaruuden Ω ja A_∞ integroinnin yli äärettömän pitkän ajan. Hieman yksinkertaistaen voidaan sanoa, että **systeemi on ergodininen, jos mikä tahansa sen tila on saavutettavissa äärellisellä todennäköisyydellä evoluutiolla äärellisessä ajassa** lähtien jostakin systeemin tilasta.

Tietokonesimuloinneissa on kuitenkin käytännössä rajoituttava äärelliseen aikaan, jolloin tyydyttävä approksimaatioon

$$\langle A \rangle \approx \bar{A}_t, \quad (5.2.4)$$

kun t on "suuri". Sitä, kuinka suuri ajan t on oltava, kontrolloidaan aikakeskiarvon statistisella virheellä, esim. SEM.

Sen mukaan kuinka systeemin tiloja faasiavaruudessa käydään läpi keskiarvosuureita laskettaessa voidaan simulointimenetelmät jakaa kahteen luokkaan:

- 1) deterministiset menetelmät ja
- 2) stokastiset menetelmät.

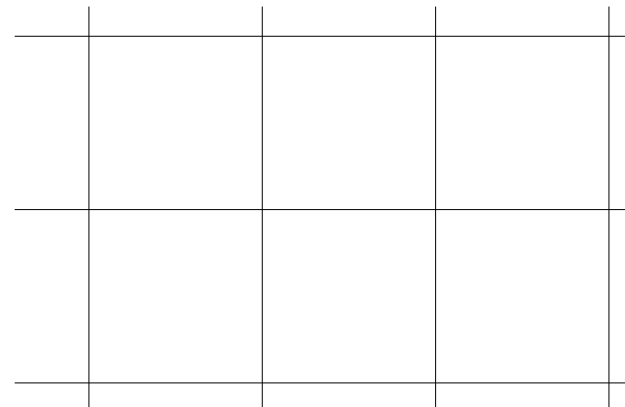
Determinististen menetelmien, esim. molekyyliidynamiikka, periaatteena on systeemin sisäisen dynamiikan **liikeyhtälöiden ratkaiseminen** joistakin alkuarvoista lähtien.

Esim. hiukkassysteemille ratkaistaan sen jokaisen hiukkasen paikat ja liikemäärät ajan funktiona eli systeemin "rata" (trajectory) faasiavaruudessa.

Stokastisissa, esim. Monte Carlo-, menetelmissä ei hiukkasten liikemääriä ja ratoja välttämättä tarkastella ollenkaan, koska systeemin konfiguraatioavaruuden eli hiukkasten paikkajakautuman jokin **otos voi riittää keskiarvojen laskemiseen**, jos se kuvaa hyvin systeemin jakautumafunktiota.

Ongelmana on tällöin systeemin **evoluution määrääminen** eli kuinka systeemi etenee tilasta toiseen, kun liikeyhtälöitä ei voida käyttää. Tähän tarkoitukseen **käytetään usein sopivia Markovin prosesseja, jolloin ne tavallaan vastaavat liikeyhtälöitä ja Markovin ketjut liikkeen ratoja**. Tämä voi olla myös yksinkertaisempaa ja suoraviivaisempaa kuin liikeyhtälöiden ratkaiseminen, ja välttämätöntä silloin, kun systeemin sisäistä dynamiikkaa ei tunneta.

Äärellisen simulointiajan lisäksi on käytännössä rajoituttava myös systeemin äärelliseen kokoon. Äärellisen systeemin tarkastelusta aiheutuvat vaikutukset (finite-size effects) ovat yleensä ei-toivottuja. Tällöin ääretöntä (tai hyvin suurta) hiukkasjoukkoa eli ns. **termodynaamista rajaa** (thermodynamic limit) mallinnetaan **jaksollisilla eli periodisilla reunaehdoilla** (periodic boundary conditions, PBC).



Toisaalta systeemin äärellisestä koosta voi olla myös hyötyä esim. toisen kertaluvun suureitten laskemisessa. Ominaislämpö

$$C_v = - \frac{\partial}{\partial T} \left(T^2 \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_v$$

esimerkiksi on ongelmallinen laskettava, koska vapaa energia F on tavallisesti vaikeasti saatavissa simuloinneista. Tällöin, jos systeemin hiukkasten lukumäärä N on äärellinen (ja systeemi on mikrokanoninen) voidaan kirjoittaa

$$\frac{\langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2}{\langle T \rangle^2} = \frac{3}{2N} \left(1 - \frac{3 k_B N}{2 C_v} \right). \quad (5.2.5)$$

5.3. Potentiaalifunktiot

Hamiltonin funktion laskemiseksi tarvitaan systeemin kaikkien osasten kineettiset energiat sekä koko systeemin potentiaalienergia. Jätetään kineettisen energian ja dynamiikan tarkastelu molekyyli-dynamiikan yhteyteen ja tarkastellaan tässä ainoastaan hiukkasten välisiä vuorovaikutuspotentiaaleja.

Potentiaalifunktion lauseke N hiukkasen, esim. atomin, muodostamalle systeemille yleisessä muodossa on

$$U = \sum_i u_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (5.3.1)$$

missä on huomattava, että vuorovaikutuksien kaksinkertainen summaus (double counting) on vältettävä.

Ulkoiset potentiaalit, mikäli niitä on, voidaan sisällyttää ensimmäisen summan yksi-hiukkaspotentiaaleihin (one-particle potential).

Toinen, kaksinkertainen summa, on käytännössä tärkein. Se käsittää kaikkien hiukkasparien potentiaalienergiat, ns. pari-vuorovaikutukset. Potentiaalit u_2 ovat *paripotentialeja* (pair potential). Kolmen hiukkasen potentiaalit (three-body potential) ovat yleensä pieniä ~~ja ne tarvitsee ottaa huomioon vain harvoin eksplisiittisesti.~~

Kolmen hiukkasen potentiaalit, samoin kuin useamman hiukkasen eli monen kappaleen potentiaalit (many-body potential), voidaan kuitenkin usein sisällyttää keskimääräistettyinä kahteen ensimmäiseen summaan, jolloin

$$U \approx \sum_i u_1^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (5.3.2)$$

joita sanotaan *effektiivisiksi potentiaaleiksi* (effective potential).

Paripotentiali riippuu vain kahden hiukkasen keskinäisestä etäisyydestä, joten $u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = u_2(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = u_2(r_{ij}) = u_2(r)$. Tavallisin paripotentiali on **Lennard-Jones 12–6 -potentiali**

$$u_{LJ}(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5.3.3)$$

missä ϵ ja σ ovat vakioita eli parametrejä, jotka määräävät potentiaalin voimakkuuden ja kantaman.

Taulukkoon 5.3.1 on koottu LJ-potentiaalin parametrien arvoja, jotka **sopivat kuvaamaan vuorovaikutuksia eri molekyyleissä olevien atomien välillä**. Mikäli atomit ovat eri alkuainetta a ja b, voidaan käyttää **yhdistelykaavoja**

$$\sigma_{ab} = 1/2 (\sigma_{aa} + \sigma_{bb}) \quad (5.3.4)$$

ja

$$\epsilon_{ab} = (\epsilon_{aa} \epsilon_{bb})^{1/2} \quad (5.3.5)$$

tarvittavien parametrien arviointiin.

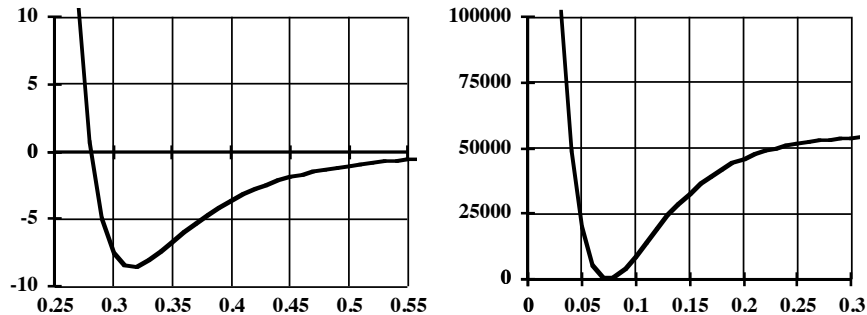
Taulukko 5.3.1. Lennard-Jones 12–6 -potentialin parametrejä molekyylien välisille atomi-atomi-vuorovaikutuksille.

Alkuaine	ϵ / k_B (K)	σ (nm)
H	8.6	0.281
C	51.2	0.335
N	37.3	0.331
O	61.6	0.295

Kaksiatomisen molekyylin sisäistä potentiaalia voidaan kuvata hyvällä tarkkuudella ns. Morse-potentiaalilla

$$u_M(r) = D_e [1 - e^{-\alpha(r-r_e)}]^2, \quad (5.3.6)$$

jonka parametrit, esim. vetymolekyylille ovat $D_e = 0.761 \text{ aJ}$ ($\approx 180 \text{ k}_B T @ \text{RT}$), $r_e = 0.07413 \text{ nm}$ ja $\alpha = 19.45 \text{ nm}^{-1}$.



Kuva 5.3.1. H-H -vuorovaikutuspotentiaalit, L-J 12-6 -potentiaali (5.3.3) taulukon 5.3.1 parametreillä ja Morse-potentiaali (5.3.6).

Yksinkertaisimmat hiukkasten väliset potentiaalit ovat ns. **kovan pallon potentiaali** (hard-sphere potential), **pehmeän pallon potentiaali** (soft-sphere potential) ja **suorakulmainen potentiaali** (square-well potential).

On syytä huomata, että **paripotentiaali koostuu tavallisesti kahdesta osasta: pitkän kantaman attraktiivinen osa ja lyhyen kantaman repulsiivinen osa**. Mikäli attraktio ja repulsio tunnetaan, voidaan potentiaalifunktio suunnitella niiden avulla.

Atomaaristen systeemien kyseessä ollen **potentiaalifunktiot saadaan periaatteessa Schrödingerin aaltoyhtälön ominaisarvojen muodostamista hyperpinnoista**. Käytännössä tämä ei kuitenkaan ole mahdollista kovin suurille systeemeille, vielä.

6. STOKASTISET SIMULOINTIMENETELMÄT

6.1. Perusteita

Markovin ketjua voidaan siis pitää deterministisen liikeradan stokastisena analogiana. Tärkeä ominaisuus on ketjuun kuuluvien systeemin tilojen ***jakautuman invarianssi***. Tämä tarkoittaa sitä, että jakautuma on aina luonteenomainen tarkasteltavalle systeemille riippumatta ketjun "alkupisteestä" tai yksittäisestä polusta (ketjusta). Esimerkiksi, jos vakioämpötilassa halutaan tilojen olevan Boltzmann-jakautuneet

$$P(\mathbf{x}_i) \propto \exp[-H(\mathbf{x}_i)/k_B T],$$

se ei saa riippua alkutilasta \mathbf{x}_0 , kunhan ketju on "riittävän pitkä".

Markovin ketjun sanotaan olevan ***ergodinen***, jos kaikki sen tilat ovat ergodisia. Tilaa \mathbf{x}_i sanotaan ergodiseksi, jos se esiintyy Markovin ketjussa jaksottomasti ja useammin kuin kerran.

Jos systeemin kaikki tilat esiintyvät Markovin ketjussa, sen ***tilojen jakautuma on invariantti silloin ja vain silloin kun Markovin ketju on ergodinen***.

6.2. Brownin dynamiikka (Brownian dynamics)

Brownin dynamiikalla tarkoitetaan ***Brownin liikkeen dynamiikkaa***. Se voidaan "ratkaista" liikeyhtälöstä, jossa on deterministisen osan lisäksi stokastinen komponentti, "ulkoiset törmäykset". Siten kyseessä on tavallaan deterministisen ja stokastisen dynamiikan sekamuoto, hybridi.

Tarkasteltavana on siis hiukkasjoukko, jonka **sisäiset vuorovaikutukset otetaan huomioon deterministisesti ja ulkoiset stokastisesti**. Jälkimmäisiä vuorovaikutuksia voidaan pitää **lämpökylpynä**, joka "termalisoii" (thermalization) hiukkasjoukon tiettyyn ulkoiseen lämpötilaan. Tarkastellaan liikeyhtälön stokastista luonnetta ja sen vuoksi vain yhden hiukkasen liikeyhtälöä (jolloin hiukkasten välisiä deterministisiä vuorovaikutuksia ei ole)

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{R}(t) - \beta \mathbf{v}, \quad (6.2.1)$$

missä $\mathbf{R}(t)$ on **satunnaisvoima, joka "lämmittää" hiukkasta**, ja $-\beta \mathbf{v}$ on **"kitkatermi", joka vastaavasti "jäähdyttää" hiukkasta**. Tämän yhtälön ratkaisu on muotoa

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) \exp\left(-\frac{\beta}{m}t\right) + \frac{1}{m} \int_0^t \exp[-(t-\tau)\beta/m] \mathbf{R}(\tau) d\tau, \quad (6.2.2)$$

josta voidaan kirjoittaa

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle = \langle \mathbf{v}(0) \rangle \exp(-\beta t/m), \quad (6.2.3)$$

koska $\langle \mathbf{R}(t) \rangle = 0$.

Sovellettaessa käytäntöön yhtälö (6.2.1) diskretisoidaan suoraan ja ratkaistaan numeerisesti aika-askelittain. Satunnaisvoima \mathbf{R} on valittava Gaussin jakautumasta, jolloin nopeusjakautumaksi tulee invariantti Gaussin jakautuma. Se on "oikea" **vakiolämpötilan Maxwellin nopeusjakautuma**.

Molekyylidynamiikan simuloinneissa voidaan systeemin termalisointi tehdä myös siten, että simuloidaan lisäksi Brownin dynamiikan tapaista lämpökylpyä törmäyksillä, jotka tapahtuvat Poisson jakautuman mukaisin satunnaisin aikaväleihin. Kussakin törmäyksessä otetaan tällöin hiukkasen uusi nopeus Maxwellin nopeusjakautumasta.

Tämä on hyvä menetelmä silloin, kun hiukkasia on vähän, esim. yksi, jolloin se onkin lähes ainoa keino Boltzmannin jakautuman aikaan saamiseksi. Huomaa, että kitkatermiä $-\beta \mathbf{v}$ ei tässä menetelmässä esiinny.

6.3. Metropolis-algoritmi

Vakiolämpötilassa T olevan stationäärisen (atomi-, molekyyli-, tms.) hiukkasjärjestelmän, ns. kanonisen systeemin (canonical ensemble) jakautumafunktio statistisen fysiikan mukaan on

$$f(\mathbf{H}(\mathbf{x})) = \exp(-V(\mathbf{x}) / k_B T) \quad (6.3.1)$$

ja

$$Z = \int_{\Omega} \exp(-V(\mathbf{x}) / k_B T) d\mathbf{x}, \quad (6.3.2)$$

missä $V(\mathbf{x}_i)$ on systeemin potentiaalienergia tilassa \mathbf{x}_i . Oletetaan, että potentiaalienergia riippuu vain systeemin **konfiguraatioavaruudesta** (configuration space) eli paikkakoordinaateista.

Systeemin fysikaalisen suureen A odotusarvo $\langle A \rangle$ voitaisiin nyt laskea Monte Carlo -integraalina lausekkeesta (5.2.1a)

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \int_{\Omega} A(\mathbf{x}) f(\mathbf{H}(\mathbf{x})) d\mathbf{x} \quad (6.3.3)$$

"raakaa numeerista voimaa" käyttäen (crude Monte Carlo).

Menetelmä olisi kuitenkin hyvin epä-effektiivinen, koska jakautumafunktion (Boltzmannin jakautuman), joka on integrandissa painofunktiona, arvo olisi hyvin pieni suurella osalla konfiguraatioavaruutta. Tehokkaampaa on käyttää *painotettua otantaa* (*importance sampling*, "tärkeysnäytteistys"). Ongelmana voi kuitenkin olla mahdollisesti monimutkainen potentiaalifunktio, jota ei välttämättä edes tunneta yksinkertaisessa analyysissä muodossa.

Klassisessa paperissaan N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller ja E. Teller (J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)) esittivät ergodisen Markovin prosessin, jonka tilojen jakautuma on invariantti Boltzmannin jakautuma (6.3.1). Se tunnetaan nykyään Metropolis-algoritmin nimellä ja koostuu seuraavista säännöistä:

Metropolis-algoritmi (6.3.4)

1° Määrätään nykyisen konfiguraation potentiaalienergia $V(\mathbf{x}_i)$.

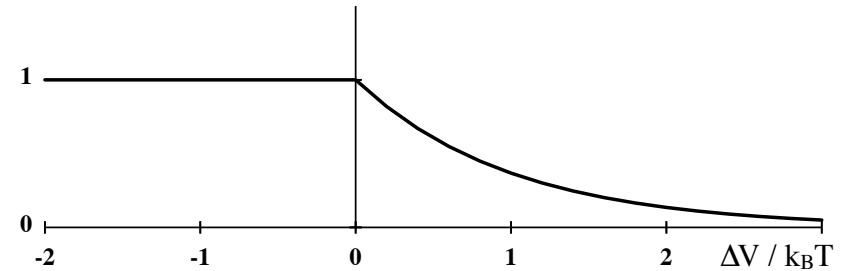
2° Valitaan seuraava (yrite)konfiguraatio \mathbf{x}_j satunnaisesti konfiguraation \mathbf{x}_i "läheisyydestä". (6.3.4a)

3° Määrätään $V(\mathbf{x}_j)$ ja muutos $\Delta V = V(\mathbf{x}_j) - V(\mathbf{x}_i)$.

4° Jos $\begin{cases} \Delta V < 0, \text{ niin } \mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_j \text{ ja } \rightarrow 2^\circ \\ \Delta V > 0, \text{ niin } \rightarrow 5^\circ \end{cases}$ (6.3.4b)

5° Otetaan satunnaisluku $\xi \sim \text{Uas}(0,1)$ ja jos $\exp(-\Delta V / k_B T) \begin{cases} < \xi, \text{ niin } \mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i \text{ ja } \rightarrow 2^\circ \\ > \xi, \text{ niin } \mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_j \text{ ja } \rightarrow 2^\circ \end{cases}$ (6.3.4c)

Uuden askeleen hyväksymistodennäköisyyttä on havainnollistettu kuvassa 6.3.1.



Kuva 6.3.1. Metropolis-algoritmin uuden konfiguraation hyväksymistodennäköisyys.

Askel alempaan potentiaalienergiaan hyväksytään siis aina ja askel ylempään satunnaisesti, mutta riippuen potentiaalienergian muutoksesta ja lämpötilasta. On huomattava, että mikäli "askelta ylöspäin" ei hyväksytä, on edellinen askel laskettava uudelleen odotusarvon lausekkeessa

$$\langle A \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A(\mathbf{x}_i) \quad (6.3.5)$$

Metropolis-algoritmin mukaan.

Algoritmin kohdassa 2° yritekonfiguraation \mathbf{x}_j valinta \mathbf{x}_i :n "läheisyydestä" on suhteellisen vapaata. Useamman hiukkasen systeemissä voidaan valita yhden hiukkasen (jokainen vuorolla) uusi paikka satunnaisesti esim. kuutiosta, jonka keskipisteessä ko. hiukkanen on, eli

$$\begin{cases} x_j = x_i + a \xi_1, \\ y_j = y_i + a \xi_2 \text{ ja} \\ z_j = z_i + a \xi_3, \end{cases} \quad (6.3.6)$$

missä a on jokin pieni etäisyys ja $\xi_k \sim \text{Uas}(-1,1)$. Ehtona on tietysti satunnaisuus ja ergodisuus, sekä lisäksi eräs seuraavassa esille tuleva vaatimus.

Käytännön sovellutuksissa vakion a valinta on vapaata, mutta se vaikuttaa laskettavien odotusarvojen konvergenssiin. Optimaalinen arvo riippuu sekä systeemin potentiaalifunktiosta, että käytetystä tietokoneesta (ja algoritmin ohjelmointitavasta).

Osoitetaan seuraavaksi, että Metropolis-algoritmi johtaa Boltzmannin jakautumaan. Tarkastellaan suurta joukkoa (ensemble) identtisiä systeemejä ja merkitään f_r niiden systeemien lukumäärää, jotka ovat tilassa x_r (tarkastellaan x_r :n infinitesimaalista ympäristöä tai oletetaan faasiavaruus diskreetiksi). Siten on siis osoitettava, että

$$f_r \propto \exp(-V_r / k_B T), \quad (6.3.1')$$

missä $V_r = V(x_r)$, sillä rajalla missä ketju on hyvin pitkä.

Merkitään *a priori* todennäköisyyttä systeemin transitiolle tilasta r tilaan s eli ($r \rightarrow s$) merkinnällä p_{rs} . Vaaditaan, että

$$p_{rs} = p_{sr}, \quad (6.3.7)$$

mikä on voimassa esim. algoritmille (6.3.6). Olkoon $V_r > V_s$, jolloin seuraavalla askeleella niiden systeemien lukumäärä, jotka $r \rightarrow s$, on $f_r p_{rs}$ ja niiden systeemien lukumäärä, jotka $s \rightarrow r$, on $f_s p_{sr} \exp[-(V_r - V_s) / k_B T]$. Tasapainossa näiden transitioiden lukumäärien täytyy olla yhtäsuuret, joten

$$f_r p_{rs} = f_s p_{sr} \exp[-(V_r - V_s) / k_B T], \quad (6.3.8)$$

josta yhtälön (6.3.7) avulla seuraa

$$\frac{f_r}{f_s} = e^{-(V_r - V_s) / k_B T} = \frac{e^{-V_r / k_B T}}{e^{-V_s / k_B T}} \quad (6.3.9)$$

mille tahansa kahdelle tilalle r ja s . Tämä on yhtäpitävää vaatimuksen (6.3.1') kanssa.

Edellisen tarkastelun valossa on selvää, että Metropolis-algoritmin viimeisessä askeleessa (6.3.4c), mikäli $\exp(-\Delta V / k_B T) < \xi$, on hylätyn konfiguraation x_j tilalle otettava uutena askeleena x_{j+1} ketjuun edellinen konfiguraatio x_j . Mikäli näin ei tehtäisi, vastaisi se eo. todistuksessa sitä, että ensemblesta poistettaisiin ne systeemit, joissa x_j hylätään.

Kun edellä niiden systeemien suhteellinen osuus, jotka $r \rightarrow s$, tulkitaan transiitotodennäköisyydeksi $w_{rs} (= (r \rightarrow s) / (\text{koko ensemble}))$, voidaan yhtälö (6.3.8) kirjoittaa yleiseen muotoon

$$f_r w_{rs} = f_s w_{sr}. \quad (6.3.10)$$

Tämä on ns. *mikroskooppisen tasapainon periaate* (principle of detailed balance). Nyt riittävä vaatimus ehdon (6.3.9), ja siten myös ehdon (6.3.1'), toteuttamiseksi on

$$\frac{w_{sr}}{w_{rs}} = e^{-\Delta V_{sr} / k_B T}, \quad (6.3.11)$$

missä $\Delta V_{sr} = V_r - V_s$. Se ei kuitenkaan määrää vielä transiitotodennäköisyyksiä yksikäsitteisesti.

Kuten edellä totesimme Metropolis-muoto transiitotodennäköisyyksille

$$w_{sr} = \begin{cases} \frac{1}{\tau} e^{-\Delta V_{sr} / k_B T}; & \Delta V_{sr} > 0 \\ \frac{1}{\tau} & \Delta V_{sr} < 0 \end{cases} \quad (6.3.12)$$

toteuttaa vaatimuksen (6.3.11). Myös

$$w_{sr} = \frac{1}{\tau} \frac{e^{-\Delta V_{sr} / k_B T}}{1 + e^{-\Delta V_{sr} / k_B T}} \quad (6.3.13)$$

toteuttaa vaatimuksen (6.3.11).

Osoita, että (6.3.13) toteuttaa vaatimuksen (6.3.11).

Suure τ voidaan tulkita "Monte Carlo ajan yksiköksi" ja w vastaavasti transitiotodennäköisyydeksi aikayksikössä. On kuitenkin syytä huomata, että Monte Carlo ajalla ja reaaliajalla ei välttämättä ole yksinkertaista vastaavuutta.

Kineettistä Monte Carloa **liikeyhtälönä** hallitsee ns. **Master-yhtälö** (Markovian Master equation)

$$\frac{df_s(t)}{dt} = \sum_r w_{rs} f_r(t) - \sum_r w_{sr} f_s(t), \quad (6.3.14)$$

josta tasapainotilassa seuraa mikroskooppisen tasapainon periaate (6.3.10).

7. MONTE CARLO -OPTIMOINTI

Optimointi on yleinen tehtävä, johon törmätään jossakin muodossa kaikissa käytännön toimissa. Tavallisimpiin optimointiongelmiin, jotka voidaan muotoilla yhden tai muutaman muuttujan polynomin minimointi- tai maksimointitehtäviksi, on olemassa tehokkaita algoritmeja, jotka löytyvät valmiina kirjoiteto-ohjelmina. Mikäli minimoitava polynomi, ns. *kustannus-* eli *sakkofunktio*, on neliöllisten poikkeamien summan muotoa, on kyseessä ns. *pienimmän neliösumman sovitus*, joka on tavallisia optimointitehtäviä.

Jos taas kustannusfunktio ei ole muotoiltavissa polynomin muotoon tai jos optimoitavia parametrejä on hyvin paljon, esim. luokkaa 10^n , missä n on suuri, eivät "tavalliset" menetelmät toimi, esim. "NP-complete" -luokka. Tai jos polynomi-muotoisella kustannusfunktiolla on useita *paikallisia minimejä* (local minimum) on *globaalin minimin* (global minimum) löytäminen erityisen vaikeaa.

Tällaisissa tapauksissa voivat Monte Carlo -menetelmät olla sopivia optimointimenetelmiä, joskaan raa'an voiman käyttö (crude Monte Carlo) eli summittainen hakuammunta ei yleensä ole kuitenkaan paras keino.

7.1. Simuloitu jäähditys (Simulated annealing)

S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt ja M.P. Vecchi esittivät (Science **220**, 671 (1983)) muodollisen yhteyden statistisen mekaniikan ja hyvin monen muuttujan optimointitehtävän välille. Analogiaa havainnollistaa metallin ns. hehkutus (annealing), josta menetelmän nimikin tulee, tai sulan metallin kiteytyminen hitaassa jäähdytyksessä.

Kiteytyessään metalli etsii sisäisen energian miniminsä ja tällöin optimoitavia parametrejä, atomien koordinaatteja, on todella paljon. Lokaaleja minimejä, mahdollisia kidevirheitä, on myös paljon ja niihin voi helposti juuttua liian nopeassa jäädytyksessä. Toisaalta kiteen sisäiselle energialle ei olekaan olemassa yhtä ainoaa globaalia minimiä, vaan useita (lähes) yhtähyviä minimejä, joista mikä tahansa kelpaa ratkaisuksi.

Determinististen optimointimenetelmien vaatima työ kasvaa eksponentiaalisesti optimoitavien parametrien suhteen, joten ne eivät olisi käyttökelpoisia. Lisäksi metallikiteen rakennetta etsittäessä ei ehdottoman globaalin minimin etsiminenkään olisi mielekästä.

Edellä kuvatusen metallin kiteytymisen simuloimiseen on Metropolis-algoritmi erittäin hyvä. Se kuvaa systeemin evoluutiota luonnollisella tavalla: **lokaalit minimiät vältetään**, koska systeemin sisäinen energia voi myös kasvaa tietyllä todennäköisyydellä, ja **jos lämpötilaa lasketaan riittävän hitaasti kohti nollaa, löytää systeemi sisäisen energian miniminsä, joka on riittävän tarkasti globaali minimi.**

Tämä voidaan yleistää yleiseksi optimointimenetelmäksi:

Simuloitu jäädytys -optimointialgoritmi kustannusfunktion $E(\mathbf{x})$ minimoimiseksi parametrijoukon $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ suhteen on seuraava: (7.1.1)

- 1° Valitse alkukonfiguraatio \mathbf{x}_0 ja "korkea" alkulämpötila T_0 (tai $\beta_0 = 1/k_B T_0$) systeemin "sulattamiseksi".
- 2° Laske lämpötilaa sopivalla määrällä ΔT .
- 3° Simuloi kustannusfunktiota $E(\mathbf{x})$ vastaava systeemi Metropolis-algoritmilla lämpötasapainoon.
- 4° Jos $T > 0$, niin \rightarrow 2°
- 5° $\mathbf{x} = \{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ on etsitty parametrijoukko ja $E(\mathbf{x})$ on kustannusfunktion minimi.

Tällä tavalla kuvattuna simuloitu jäädytys on sovitettavissa hyvin erilaisiin optimointitehtäviin, missä parametrilla T ei ole välttämättä fysikaalista merkitystä lämpötilana, vaan se on optimointialgoritmiin kuuluva parametri. Myös ΔT ja Metropolis-algoritmin vakio a tai vakiot a_i (erikseen kullekin x_i :lle) on valittava tapauskohtaisesti.

Analogiaa statistisen fysiikan kanssa voidaan kuitenkin usein käyttää hyväksi. Tarkastellaan esimerkkinä jäädytysaskeleen ΔT valintaa. On tärkeää, ettei "jäähdyminen" ole liian nopeaa silloin kun systeemiin muodostuu järjestystä eli faasitransitioiden aikana. Tällaisiin faasitransitioihin liittyy tavallisesti systeemin **ominaislämmön tai lämpökapasiteetin muutos**, jota voidaan tarkkailla. Kun lämpökapasiteetti

$$C(T) = \frac{d\langle E(T) \rangle}{dT} = \frac{\langle E(T)^2 \rangle - \langle E(T) \rangle^2}{k_B T^2} \quad (7.1.2)$$

kasvaa, voidaan jäädytysaskelta pienentää.

Järjestyksen lisääntymistä voidaan periaatteessa kontrolloida myös entropiaa tarkkailemalla. Määritellään entropia kustannusfunktion E ja partitiofunktion Z avulla seuraavasti

$$Z = \int_{\Omega} \exp(-E(\mathbf{x}) / k_B T) d\mathbf{x} \quad (7.1.3)$$

josta seuraa

$$\langle E(T) \rangle = -d(\ln Z) / d\beta, \quad (7.1.4)$$

missä $\beta = 1 / k_B T$. Statistisen fysiikan entropiatulkinnan mukaan Helmholtzin vapaa energia

$$A(T) = -k_B T \ln Z \quad (7.1.5)$$

ja lisäksi

$$A(T) = \langle E(T) \rangle - TS, \quad (7.1.6)$$

joista entropian S lauseke voidaan ratkaista.

8. PIENIMMÄN NELIÖSUMMAN REGRESSIOMALLI

8.1. Peruskäsitteitä

Pienimmän neliösumman sovituksessa (least squares regression, LSQ) pyritään selittämään havaintoaineiston riippuvuuksia valitulla mallilla. Yleisessä *mallissa* on k kappaletta *riippumattomia muuttujia* x_i ja niistä *riippuva muuttuja* y siten, että

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_k x_k, \quad (8.1.1)$$

missä b_i ovat vakioita. Mitattuna tai muutoin saatuna (esim. simuloinneista) *havaintoaineistona* ovat n kappaletta "pisteitä" $\{(x_{11}, x_{21}, \dots, x_{k1}, y_1), (x_{12}, x_{22}, \dots, x_{k2}, y_2), \dots, (x_{1n}, x_{2n}, \dots, x_{kn}, y_n)\}$.

Tarkoituksena on etsiä estimaatit vakioille b_i siten, että malli (8.1.1) kuvaa havaintoaineistoa mahdollisimman hyvin ns. pienimmän neliösumman mielessä. Tämä tarkoittaa sitä, että havaintojen "virheiden" (poikkeamat mallista) neliöiden summa, ns. neliösumma (*sum of squares of errors*)

$$SSE = \sum_{j=1}^n e_j^2 = \sum_{j=1}^n [y_j - (b_0 + b_1 x_{1j} + b_2 x_{2j} + \dots + b_k x_{kj})]^2$$

saa minimiarvonsa. (Käytetään statistisille muuttujille ja niiden estimaateille samoja symboleja, mikäli sekaannuksen vaaraa ei synny)

Oletetaan myös, että riippumattomat muuttujat ovat "virheettömiä" tai että niiden virheitä ei tarvitse ottaa huomioon jostakin muusta syystä.

Yllä kuvattu malli, missä kaikki "riippumattomat muuttujat" x_i ovat toisistaan riippumattomia, on *lineaarinen malli*. *Epälineaarinessa mallissa* osa muuttujista x_i on korvattu toisten muuttujien x_i funktioilla. Tästä erikoistapauksena on polynomimalli, jossa

$$x_i = x_i^i, \quad (8.1.3)$$

jolloin (periaatteessa) riippumattomia muuttujia on vain yksi. Edellä kuvattuja malleja voitaisiin vieläkin yleistää sallimalla rajoituksia ja ehtoja vakioille b_i tai määrittelemällä useampia riippuvia muuttujia.

8.2. Matriisiesitys

Edellä kuvatulle havaintoaineistolle voidaan malli kirjoittaa au-ki yhtälöryhmäksi

$$\begin{aligned} y_1 &= b_0 + b_1 x_{11} + b_2 x_{21} + \dots + b_k x_{k1} + e_1 \\ y_2 &= b_0 + b_1 x_{12} + b_2 x_{22} + \dots + b_k x_{k2} + e_2 \\ &\vdots \\ y_n &= b_0 + b_1 x_{1n} + b_2 x_{2n} + \dots + b_k x_{kn} + e_n, \end{aligned} \quad (8.2.1)$$

missä e_j ovat virhetermejä eli havaintojen poikkeamia mallista. Tämä yhtälöryhmä voidaan kirjoittaa edelleen matriisiyhtälöksi

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \mathbf{b} + \mathbf{e}, \quad (8.2.2)$$

kun määritellään pystyvektorit

$$\mathbf{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} \quad \text{ja} \quad \mathbf{e} = \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ e_n \end{bmatrix} \quad (8.2.3)$$

sekä ns. *mallinmäärittelymatriisi* (model pecification)

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & \dots & x_{k1} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & \dots & x_{k2} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_{1n} & \dots & \dots & x_{kn} \end{bmatrix}. \quad (8.2.4)$$

Huomaa, että vektorit y ja e ovat $[n \times 1]$ -dimensioisia, mutta b on $[(k + 1) \times 1]$ -dimensioinen.

Voidaan osoittaa, että neliösumman (8.1.2) minimointi kaikkien parametrien b_i suhteen johtaa sellaisiin normaaliyhtälöihin, joiden matriisimuoto on saatavissa yhtälöstä (8.2.2) merkitsemällä $e = 0$. Tälle on ehtona $\langle e_j \rangle = 0$. Normaaliyhtälöiden matriisimuoto saadaan sitten kertomalla (8.2.2) puolittain vasemmalta matriisiin X transpoosilla X^T muotoon

$$X^T y = X^T X b. \quad (8.2.5)$$

Tästä voidaan vakiot b_i ratkaista muotoon

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y, \quad (8.2.6)$$

joka on laskettavissa matriisioperaatioiden avulla.

Matriisi $(X^T X)^{-1}$ on olemassa, jos matriisin X kaikki $k+1$ saraketta ovat lineaarisesti riippumattomia. Tästä seuraa, että havaintopisteitä on oltava vähintään sama määrä eli

$$n \geq k + 1. \quad (8.2.7)$$

Siis esim., jos malli (8.1.1) on suoran yhtälö, niin $k = 1$ ja $n \geq 2$.

Matriisi $X^T X$ voi tietysti olla singulaarinen, vaikka $n \geq k + 1$, jolloin $(X^T X)^{-1}$ ei ole olemassa ja mallia ei voida ratkaista.

8.3. Statistiset virherajat

Oletetaan, että kaikkien (satunnais)virheiden e_j varianssi on $\text{Var}(e_j) = \sigma^2$ ja kaikki havaintopisteet otetaan sovitukseen samalla painolla $1/\sigma^2$. Koska eri havainnot j ovat riippumattomia $\text{Var}(y) = \sigma^2 I$, missä I on $[n \times n]$ -dimensioinen identiteettimatriisi.

Kun C on $[m \times n]$ -vakiomatriisi,

$$\text{Var}(C y) = C \text{Var}(y) C^T, \quad (8.3.1)$$

ja lisäksi $(A B)^T = B^T A^T$ sekä $(A^{-1})^T = (A^T)^{-1}$. Näiden sääntöjen avulla saadaan yhtälöstä (5.2.6)

$$\begin{aligned} \text{Var}(b) &= \text{Var}((X^T X)^{-1} X^T y) \\ &= \sigma^2 (X^T X)^{-1}, \end{aligned} \quad (8.3.2)$$

jonka diagonaalelementeistä saadaan

$$\text{Var}(b_i) = \sigma^2 \{(X^T X)^{-1}\}_{ii}. \quad (8.3.3)$$

Ellei virheiden jakautuman varianssia σ^2 tunneta, sitä voidaan arvioida otoksen varianssilla

$$\sigma^2 \approx s^2 = \text{SSE} / (n-k-1), \quad (8.3.4)$$

missä SSE on minimoitu neliösumma (8.1.2). Huomaa, että nyt on oltava $n > k + 1$.

Keskiarvon keskivirheeksi eli "yhden sigman virherajaksi" saadaan lopulta

$$\text{SEM}(b_i) = \sqrt{\text{Var}(b_i)}. \quad (8.3.5)$$