

# 1 Poisson 方程式の差分化

3次元モデルの Poisson 方程式を数値的に解く。

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho(\mathbf{r}) \quad (1)$$

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \phi(\mathbf{r}) \quad (3)$$

$$-\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})] = \frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (4)$$

COOH-SAM/Au(111) 電解質溶液系はマイナス点電荷が二次元格子に離散的かつ周期的に配列していると仮定できるので、有限差分法を用いてその電位分布を数値的に解く。

3次元  $((x, y, z) = (i, j, k))$  の空間を考えて、メッシュ幅を  $h_x, h_y, h_z$  として  $(L_x/h_x)(L_y/h_y)(L_z/h_z)$  個の grid を想定する。比誘電率  $\epsilon$  が必ずしも均一でない場合を考えると式 (4) の左辺は、

$$\nabla \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \nabla \phi(\mathbf{r})] = \left( \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot [\epsilon(\mathbf{r}) \left( \mathbf{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)] \quad (5)$$

$$= \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \epsilon}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \epsilon}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} + \epsilon(\mathbf{r}) \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\epsilon_{i+1,j,k} - \epsilon_{i-1,j,k}}{2h_x} \frac{\phi_{i+1,j,k} - \phi_{i-1,j,k}}{2h_x} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} = \frac{\epsilon_{i,j+1,k} - \epsilon_{i,j-1,k}}{2h_y} \frac{\phi_{i,j+1,k} - \phi_{i,j-1,k}}{2h_y} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} = \frac{\epsilon_{i,j,k+1} - \epsilon_{i,j,k-1}}{2h_z} \frac{\phi_{i,j,k+1} - \phi_{i,j,k-1}}{2h_z} \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \frac{\phi_{i+1,j,k} + \phi_{i-1,j,k} - 2\phi_{i,j,k}}{h_x^2} \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{\phi_{i,j+1,k} + \phi_{i,j-1,k} - 2\phi_{i,j,k}}{h_y^2} \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = \frac{\phi_{i,j,k+1} + \phi_{i,j,k-1} - 2\phi_{i,j,k}}{h_z^2} \quad (12)$$

電荷密度は固定された電荷（今回は末端解離基、点電荷と仮定）、金属電極の帯電（面分布）によるもの ( $\rho_{\text{fix}}$ ) と電解質によるもの ( $\rho_{\text{electrolyte}}$ ) から決定される。

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{\text{electrolyte}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{electrode}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{terminal}}(\mathbf{r})$$

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (13)$$

$$\rho_{\text{electrolyte}}(\mathbf{r}) = \sum_i e z_i n_i^{\text{electrolyte}}(\mathbf{r}) \quad (14)$$

$$\rho_{\text{electrode}}(\mathbf{r}) = \frac{Q_M^{\text{cell}}}{S_{\text{cell}}} \delta(z - z_0) = \sigma_M \delta(z - z_0) \quad (15)$$

$$\int d\mathbf{r} \rho_{\text{electrode}}(\mathbf{r}) = S_{\text{cell}} \sigma_M = Q_M^{\text{cell}} \quad (16)$$

$$\rho_{\text{terminal}}(\mathbf{r}) = \sum_{\parallel, I} e z_I \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\parallel} - \mathbf{r}_I) \quad (17)$$

$$\int d\mathbf{r} \rho_{\text{terminal}}(\mathbf{r}) = \sum_{\parallel, I} e z_I \quad (18)$$

点電荷の場合，デルタ関数は離散化した形式では記述できないので以下のように考える。電荷を空間で積分した総電荷は等しいものとする。リーマン積分の定義より

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_i \sum_j \sum_k f(t_{ijk})(x_{i+1} - x_i)(y_{j+1} - y_j)(z_{k+1} - z_k) \\ &= \lim_{\Delta \rightarrow 0} \sum_i \sum_j \sum_k f(t_{ijk}) h_x h_y h_z, \quad \Delta = |\mathbf{r}_{ijk} - \mathbf{r}_{i+1, j+1, k+1}| \end{aligned} \quad (19)$$

$$\text{Here,} \quad x_i \leq (\mathbf{t}_{ijk})_x \leq x_{i+1}, \quad y_i \leq (\mathbf{t}_{ijk})_y \leq y_{i+1}, \quad z_i \leq (\mathbf{t}_{ijk})_z \leq z_{i+1} \quad (20)$$

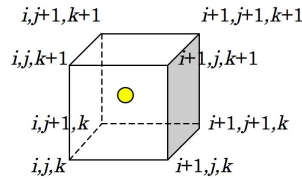
従って，mesh 点 (点電荷と mesh 点 が一致した場合) における点電荷からの密度は

$$\rho(i, j, k) = \frac{Q_I}{h_x h_y h_z} = \frac{e z_I}{h_x h_y h_z}, \quad \mathbf{r}_{ijk} = \mathbf{r}_I \quad (21)$$

となる。点電荷の場合，電荷のある位置  $\mathbf{r}_I$  は必ずしも mesh 点  $\mathbf{r}_{\text{mesh}}$  と一致しない。従って， $\mathbf{r}_I$  周りの 8 つの点に電荷  $e z_I / (h_x h_y h_z)$  を分散させる。その重み  $W(\mathbf{r}_{\text{mesh}} - \mathbf{r}_I)$  は

$$\begin{aligned} W(\mathbf{r}_{\text{mesh}} - \mathbf{r}_I) &= \left(1 - \frac{|x_{\text{mesh}} - x_I|}{h_x}\right) \left(1 - \frac{|y_{\text{mesh}} - y_I|}{h_y}\right) \left(1 - \frac{|z_{\text{mesh}} - z_I|}{h_z}\right) \\ \text{for} \quad &|x_{\text{mesh}} - x_I| < h_x, \quad |y_{\text{mesh}} - y_I| < h_y, \quad |z_{\text{mesh}} - z_I| < h_z \end{aligned} \quad (22)$$

である (R. W. Hockney and J. W. Eastwood, Computer Simulation using Particles, IOP 1988, chap 5.)。



$$\rho(i, j, k) = \frac{e z_I}{h_x h_y h_z} \left(1 - \frac{|x_i - x_I|}{h_x}\right) \left(1 - \frac{|y_j - y_I|}{h_y}\right) \left(1 - \frac{|z_k - z_I|}{h_z}\right), \quad (23)$$

$$\rho(i+1, j, k) = \frac{e z_I}{h_x h_y h_z} \left(1 - \frac{|x_{i+1} - x_I|}{h_x}\right) \left(1 - \frac{|y_j - y_I|}{h_y}\right) \left(1 - \frac{|z_k - z_I|}{h_z}\right), \quad \dots \quad (24)$$

面電荷（電極）の場合も  $z_0$  は必ずしも  $\text{mesh}\{k\}$  に一致しない。従って、 $z_0$  をはさんだ2つの面  $k, k+1$  に電荷を分布させる。面積  $S$  の面内に mesh 点が  $m_x \times m_y$  点あったとしよう。

$$\int d\mathbf{r} \rho_{\text{electrode}}(\mathbf{r}) \simeq \sum_{i=1}^{m_x} \sum_{j=1}^{m_y} (\rho_{\text{electrode}}(i, j, k) + \rho_{\text{electrode}}(i, j, k+1)) h_x h_y h_z \quad (25)$$

$$= m_x m_y [\rho(k) + \rho(k+1)] h_x h_y h_z \quad (26)$$

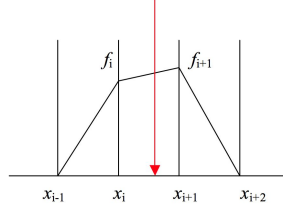
$$= m_x m_y \left[ \left(1 - \frac{|z_k - z_0|}{h_z}\right) + \left(1 - \frac{|z_{k+1} - z_0|}{h_z}\right) \right] \rho_0 h_x h_y h_z \quad (27)$$

$$= m_x m_y \rho_0 h_x h_y h_z \quad (28)$$

$$\rho_0 = \frac{Q_M^{\text{cell}}}{m_x m_y h_x h_y h_z} \quad (29)$$

$$\rho(k) = \rho_0 \left(1 - \frac{|z_k - z_0|}{h_z}\right) = \frac{Q_M^{\text{cell}}}{m_x m_y h_x h_y h_z} \left(1 - \frac{|z_k - z_0|}{h_z}\right), \quad (i = 1, m_x, j = 1, m_y) \quad (30)$$

$$\rho(k+1) = \rho_0 \left(1 - \frac{|z_{k+1} - z_0|}{h_z}\right) = \frac{Q_M^{\text{cell}}}{m_x m_y h_x h_y h_z} \left(1 - \frac{|z_{k+1} - z_0|}{h_z}\right), \quad (i = 1, m_x, j = 1, m_y) \quad (31)$$



以上より、

$$\begin{aligned} -\frac{\rho_{i,j,k}}{\epsilon_0} &= \epsilon_{i,j,k} \left( \frac{\phi_{i+1,j,k} + \phi_{i-1,j,k} - 2\phi_{i,j,k}}{h_x^2} + \frac{\phi_{i,j+1,k} + \phi_{i,j-1,k} - 2\phi_{i,j,k}}{h_y^2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{\phi_{i,j,k+1} + \phi_{i,j,k-1} - 2\phi_{i,j,k}}{h_z^2} \right) + \frac{1}{4h_x^2} (\epsilon_{i+1,j,k} - \epsilon_{i-1,j,k}) (\phi_{i+1,j,k} - \phi_{i-1,j,k}) \\ &\quad + \frac{1}{4h_y^2} (\epsilon_{i,j+1,k} - \epsilon_{i,j-1,k}) (\phi_{i,j+1,k} - \phi_{i,j-1,k}) \\ &\quad + \frac{1}{4h_z^2} (\epsilon_{i,j,k+1} - \epsilon_{i,j,k-1}) (\phi_{i,j,k+1} - \phi_{i,j,k-1}) \end{aligned} \quad (32)$$

$\phi_{i,j,k}$  についてまとめると、

$$\begin{aligned} \phi_{i,j,k} &= \left[ 2\epsilon_{i,j,k} \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} \right) \right]^{-1} \left[ \frac{\rho_{i,j,k}}{\epsilon_0} + \epsilon_{i,j,k} \frac{\phi_{i+1,j,k} + \phi_{i-1,j,k}}{h_x^2} \right. \\ &\quad + \epsilon_{i,j,k} \frac{\phi_{i,j+1,k} + \phi_{i,j-1,k}}{h_y^2} + \epsilon_{i,j,k} \frac{\phi_{i,j,k+1} + \phi_{i,j,k-1}}{h_z^2} \\ &\quad + \frac{1}{4h_x^2} (\epsilon_{i+1,j,k} - \epsilon_{i-1,j,k}) (\phi_{i+1,j,k} - \phi_{i-1,j,k}) \\ &\quad + \frac{1}{4h_y^2} (\epsilon_{i,j+1,k} - \epsilon_{i,j-1,k}) (\phi_{i,j+1,k} - \phi_{i,j-1,k}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{4h_z^2} (\epsilon_{i,j,k+1} - \epsilon_{i,j,k-1})(\phi_{i,j,k+1} - \phi_{i,j,k-1}) \Big] \quad (33) \\
= & \left[ 2\epsilon_{i,j,k} \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} \right) \right]^{-1} \left[ \frac{\rho_{i,j,k}}{\epsilon_0} + \frac{\epsilon_{i+1,j,k} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i-1,j,k}}{4h_x^2} \phi_{i+1,j,k} \right. \\
& + \frac{-\epsilon_{i+1,j,k} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i-1,j,k}}{4h_x^2} \phi_{i-1,j,k} + \frac{\epsilon_{i,j+1,k} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i,j-1,k}}{4h_y^2} \phi_{i,j+1,k} \\
& + \frac{-\epsilon_{i,j+1,k} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i,j-1,k}}{4h_y^2} \phi_{i,j-1,k} + \frac{\epsilon_{i,j,k+1} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i,j,k-1}}{4h_z^2} \phi_{i,j,k+1} \\
& \left. + \frac{-\epsilon_{i,j,k+1} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i,j,k-1}}{4h_z^2} \phi_{i,j,k-1} \right] \quad (34)
\end{aligned}$$

$\phi_{i,j,k}$  は  $x, y, z$  軸方向に隣合った6個の grid の  $\phi, \epsilon$  の影響を受ける。誘電率  $\epsilon_{i,j,k}$  は電解質溶液中で 78.5、SAM 内部で 3.0 に設定した。SAM の膜厚は、MOA(mercapto ocatnoic acid) を用いた場合を想定して、12.36 Å に設定した。

### 1.0.1 境界条件・周期境界条件

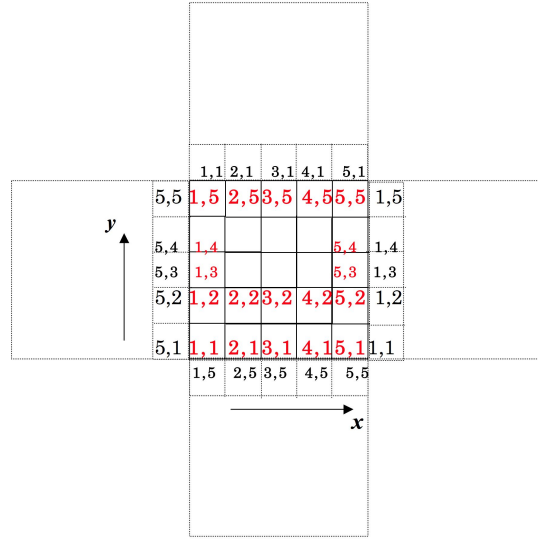


図 1: Periodic boundary condition

表面平行方向では周期境界条件を適用する。表面平行方向の単位格子ベクトルを  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$  とすると,

$$\mathbf{R}_{\parallel} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 \quad (35)$$

$$\phi(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\parallel}) = \phi(\mathbf{r}) \quad (36)$$

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\parallel}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (37)$$

$$\epsilon(\mathbf{r} + \mathbf{R}_{\parallel}) = \epsilon(\mathbf{r}) \quad (38)$$

すなわち,  $x, y$  方向のメッシュ点の数を  $m_x, m_y$  とすると

$$i = i - m_x, \quad \text{if } i > m_x \quad (39)$$

$$i = i + m_x, \quad \text{if } i < 1 \quad (40)$$

$$j = j - m_y, \quad \text{if } j > m_y \quad (41)$$

$$j = j + m_y, \quad \text{if } j < 1 \quad (42)$$

$$(43)$$

である。

バルク電解質溶液 ( $z = z_{\text{bulk}}$ ) での電位及び電荷は

$$\rho(z_{\text{bulk}}) = 0, \quad \phi(z_{\text{bulk}}) = 0 \quad (44)$$

電極 ( $z = z_0$ ) での境界条件は

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{0_-} = 0 \quad (45)$$

$$\sigma_M = -\epsilon_0 \epsilon_{\text{SAM}} \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{0_+} \quad (46)$$

である。

## 2 初期条件

初期条件は, 表面平行方向に平均化した電荷密度, 電位が与えられているのでその値を使う。ただし, 内部 Helmholtz 層より SAM・電極側は求めてないので上記の 46 の電極での境界条件および

$$\sigma_{\text{SAM}} = \epsilon_0 \epsilon_{\text{SAM}} \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{\text{SAM}_-} - \epsilon_0 \epsilon_{\text{water}} \left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_{\text{SAM}_+} \quad (47)$$

解離した SAM 末端カルボキシリオンを二次元格子に離散した点電荷と仮定し,  $xy$  方向に周期的に配列していると考え。ただし, 点電荷は金 (111) 面上に対して  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  構造を形成すると仮定した。

### 2.0.2 差分方程式の解法

差分方程式を解くことは連立方程式を解くことに等しい。連立方程式の解法には, 大きく分類すると直接法と反復法 (逐次近似法), あるいは高速フーリエ変換 (FFT) 法, multigrid 法がある。本研究では, SOR (Successive OverRelaxation) 法を用いた。

SOR 法の例として 2 次元の場合を考える。離散化した方程式を

$$f_{i,j} = a_{i,j} \phi_{i+1,j} + b_{i,j} \phi_{i-1,j} + c_{i,j} \phi_{i,j+1} + d_{i,j} \phi_{i,j-1} + e_{i,j} \phi_{i,j} \quad (48)$$

の場合を考える。  $\phi_{i,j}$  について解いた式を  $\phi^*_{i,j}$  とすると

$$\phi^*_{i,j} = \frac{1}{e_{i,j}} (f_{i,j} - a_{i,j}\phi_{i+1,j} - b_{i,j}\phi_{i-1,j} - c_{i,j}\phi_{i,j+1} - d_{i,j}\phi_{i,j-1}) \quad (49)$$

$\phi^{\text{new}}_{i,j}$  は重み付きの平均で以下のように表される。

$$\phi^{\text{new}}_{i,j} = \omega\phi^*_{i,j} + (1 - \omega)\phi^{\text{old}}_{i,j} \quad (50)$$

実際の計算では、残差  $R_{i,j}$  を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} R_{i,j} &= a_{i,j}\phi_{i+1,j} + b_{i,j}\phi_{i-1,j} + c_{i,j}\phi_{i,j+1} + d_{i,j}\phi_{i,j-1} + e_{i,j}\phi_{i,j} - f_{i,j} \\ &= -e_{i,j}\phi^*_{i,j} + e_{i,j}\phi^{\text{old}}_{i,j} \end{aligned} \quad (51)$$

従って SOR アルゴリズムは、

$$\begin{aligned} \phi^{\text{new}}_{i,j} &= \phi^{\text{old}}_{i,j} - \omega \frac{R_{i,j}}{e_{i,j}} \\ -\omega \frac{R_{i,j}}{e_{i,j}} &= -\omega(-\phi^*_{i,j} + \phi^{\text{old}}_{i,j}) = \omega\phi^*_{i,j} - \omega\phi^{\text{old}}_{i,j} \end{aligned} \quad (52)$$

この方法はプログラムしやすく、残差の絶対値が繰り返しループの収束条件の判定に使える。

3次元ポアソン方程式の場合、残差  $R_{i,j,k}$  は

$$\begin{aligned} R_{i,j,k} &= \left[ 2\epsilon_{i,j,k} \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} \right) \right] \phi_{i,j,k} - \frac{\rho_{i,j,k}}{\epsilon_0} - \frac{\epsilon_{i+1,j,k} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i-1,j,k}}{4h_x^2} \phi_{i+1,j,k} \\ &\quad - \frac{-\epsilon_{i+1,j,k} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i-1,j,k}}{4h_x^2} \phi_{i-1,j,k} - \frac{\epsilon_{i,j+1,k} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i,j-1,k}}{4h_y^2} \phi_{i,j+1,k} \\ &\quad - \frac{-\epsilon_{i,j+1,k} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i,j-1,k}}{4h_y^2} \phi_{i,j-1,k} - \frac{\epsilon_{i,j,k+1} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i,j,k-1}}{4h_z^2} \phi_{i,j,k+1} \\ &\quad - \frac{-\epsilon_{i,j,k+1} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i,j,k-1}}{4h_z^2} \phi_{i,j,k-1} \end{aligned} \quad (53)$$

であり、 $e_{i,j,k}$  に相当する項を

$$e_{i,j,k} = 2\epsilon_{i,j,k} \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} \right) \quad (54)$$

とすれば、

$$\phi^{\text{new}}_{i,j,k} = \phi^{\text{old}}_{i,j,k} - \omega \frac{R_{i,j,k}}{e_{i,j,k}}$$

残差  $R$  は理想的にはゼロになるのが望ましいが、数値的な問題もあり以下のように考えた。MKSA 単位で比誘電率  $\epsilon$  のオーダーは  $10^2$ 、 $h_x^2, h_y^2, h_z^2$  は  $10^{-22} \text{ m}^2$ 、 $\rho_{i,j,k}$  は、 $10^9 - 10^{12} \text{ C m}^{-3}$ 、 $\epsilon_0$  は  $10^{-11} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  である。従って、 $\phi$  が  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ V}$  のオーダーで収束するには、 $R$  が  $10^{19}$  のオーダーで収束すればよい。

- 直接法

Gauss の消去法、 Gauss-Jordan 法、 Cholesky 法など

- 反復法

Jacobi 法、 Gauss-Seidel 法、 SOR(Successive OverRelaxation) 法、 共役勾配法 (CG 法) など

Poisson 方程式を解く場合は、反復法で解くことが多いので今回は Gauss-Seidel 法、SOR 法を使用する (直接法、FFT 法、multigrid 法を用いるには行列式の制限が多い)。Jacobi 法、Gauss-Seidel 法の演算は、M を  $(n \times n)$  行列、 $x$  をベクトルで表すと次のように表せる。

$$x^{(n+1)} = Mx^{(n)} + c \quad (55)$$

一般的に反復法の収束率は、最もゆっくり減衰する固有モードの減衰率、すなわち絶対値最大の固有値で決まる。この絶対値 ( $0 \sim 1$  でないと収束しない) は緩和演算子 (行列 M) のスペクトル半径と呼ばれ、 $\rho$  で表す。この反復法の収束の速さ (収束させるのに必要な反復演算の回数の逆数) を  $r$  とすると、

$$r \propto \log \frac{1}{\rho} \quad (56)$$

となり、 $\rho$  が小さいほど収束が速いことを示す [?]。一般に、 $\rho$  は格子サイズの  $n$  が大きくなるにつれて 1 に漸近的に近づくので、多くの回数の反復が必要となる。また、Gauss-Seidel 法と Jacobi 法の  $\rho$  の関係は、

$$\rho_{GS} = (\rho_J)^2 \quad (57)$$

のようになることから、Gauss-Seidel 法は Jacobi 法の 2 倍の速さで収束することが予想できる。

SOR 法は、Gauss-Seidel の式 (55) において右辺の値をひとまず第  $(n + \frac{1}{2})$  近似とし、次に第  $n$  近似と第  $(n + \frac{1}{2})$  近似の重みつき平均値をとってこれを第  $(n + 1)$  近似とする方法である。すなわち加速パラメータ  $\omega (0 < \omega < 2)$  とすると、

$$x^{n+1} = (1 - \omega)x^n + \omega x^{n+\frac{1}{2}} \quad (58)$$

となる。 $\omega = 1$  とした場合が Gauss-Seidel 法にあたるので、 $\omega$  の値を適当に選ぶことによって Gauss-Seidel 法よりも収束を速めることができる。SOR 法における  $\omega$  の最適値を  $\tilde{\omega}$  とすると、 $\tilde{\omega}$  は次式から決まる [?, ?]。

$$\tilde{\omega} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 - \rho_J^2}} \quad (59)$$

このときの SOR のスペクトル半径は、

$$\rho_{SOR} = \left( \frac{\rho_J}{1 + \sqrt{1 - \rho_J^2}} \right)^2 \quad (60)$$

$\rho$  の値は差分方程式の係数、grid、境界条件に依存し、理論式から導き出すことが可能である。

SOR 法の例として 2 次元の場合を考える。離散化した方程式を

$$f_{i,j} = a_{i,j}\phi_{i+1,j} + b_{i,j}\phi_{i-1,j} + c_{i,j}\phi_{i,j+1} + d_{i,j}\phi_{i,j-1} + e_{i,j}\phi_{i,j} \quad (61)$$

の場合を考える。  $\phi_{i,j}$  について解いた式を  $\phi_{*i,j}$  とすると

$$\phi_{*i,j} = \frac{1}{e_{i,j}} (f_{i,j} - a_{i,j}\phi_{i+1,j} - b_{i,j}\phi_{i-1,j} - c_{i,j}\phi_{i,j+1} - d_{i,j}\phi_{i,j-1}) \quad (62)$$

$\phi_{i,j}^{\text{new}}$  は重み付きの平均で以下のように表される。

$$\phi_{i,j}^{\text{new}} = \omega\phi_{*i,j} + (1 - \omega)\phi_{i,j}^{\text{old}} \quad (63)$$

実際の計算では、残差  $R_{i,j}$  を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} R_{i,j} &= a_{i,j}\phi_{i+1,j} + b_{i,j}\phi_{i-1,j} + c_{i,j}\phi_{i,j+1} + d_{i,j}\phi_{i,j-1} + e_{i,j}\phi_{i,j} - f_{i,j} \\ &= -e_{i,j}\phi_{*i,j} + e_{i,j}\phi_{i,j}^{\text{old}} \end{aligned} \quad (64)$$

従って SOR アルゴリズムは、

$$\begin{aligned} \phi_{i,j}^{\text{new}} &= \phi_{i,j}^{\text{old}} - \omega \frac{R_{i,j}}{e_{i,j}} \\ -\omega \frac{R_{i,j}}{e_{i,j}} &= -\omega(-\phi_{*i,j} + \phi_{i,j}^{\text{old}}) = \omega\phi_{*i,j} - \omega\phi_{i,j}^{\text{old}} \end{aligned} \quad (65)$$

この方法はプログラムしやすく、残差の絶対値が繰り返しループの収束条件の判定に使える。

3次元ポアソン方程式の場合、残差  $R_{i,j,k}$  は

$$\begin{aligned} R_{i,j,k} &= \left[ 2\epsilon_{i,j,k} \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} \right) \right] \phi_{i,j,k} - \frac{\rho_{i,j,k}}{\epsilon_0} - \frac{\epsilon_{i+1,j,k} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i-1,j,k}}{4h_x^2} \phi_{i+1,j,k} \\ &\quad - \frac{-\epsilon_{i+1,j,k} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i-1,j,k}}{4h_x^2} \phi_{i-1,j,k} - \frac{\epsilon_{i,j+1,k} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i,j-1,k}}{4h_y^2} \phi_{i,j+1,k} \\ &\quad - \frac{-\epsilon_{i,j+1,k} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i,j-1,k}}{4h_y^2} \phi_{i,j-1,k} - \frac{\epsilon_{i,j,k+1} + 4\epsilon_{i,j,k} - \epsilon_{i,j,k-1}}{4h_z^2} \phi_{i,j,k+1} \\ &\quad - \frac{-\epsilon_{i,j,k+1} + 4\epsilon_{i,j,k} + \epsilon_{i,j,k-1}}{4h_z^2} \phi_{i,j,k-1} \end{aligned} \quad (66)$$

であり、 $e_{i,j,k}$  に相当する項を

$$e_{i,j,k} = 2\epsilon_{i,j,k} \left( \frac{1}{h_x^2} + \frac{1}{h_y^2} + \frac{1}{h_z^2} \right) \quad (67)$$

とすれば、

$$\phi_{i,j,k}^{\text{new}} = \phi_{i,j,k}^{\text{old}} - \omega \frac{R_{i,j,k}}{e_{i,j,k}}$$

残差  $R$  は理想的にはゼロになるのが望ましいが、数値的な問題もあり以下のように考えた。MKSA 単位で比誘電率  $\epsilon$  のオーダーは  $10^2$ 、 $h_x^2, h_y^2, h_z^2$  は  $10^{-22} \text{ m}^2$ 、 $\rho_{i,j,k}$  は、 $10^9 - 10^{12} \text{ C m}^{-3}$ 、 $\epsilon_0$  は  $10^{-11} \text{ C V}^{-1} \text{ m}^{-1}$  である。従って、 $\phi$  が  $10^{-4} - 10^{-5} \text{ V}$  のオーダーで収束するには、 $R$  が  $10^{19}$  のオーダーで収束すればよい。