

# Finita elementmetoden för Schrödingerekvationen med FEniCS

*Ett kandidatarbete vid institutionen för matematiska vetenskaper, Chalmers tekniska högskola  
och Göteborgs universitet*

ROSANDER Petter  
SAMUELSSON Anna  
ÖSTERBACKA Nicklas



# Finita elementmetoden för Schrödingerekvationen med FEniCS

*Kandidatarbete i matematik inom civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med fysik vid Chalmers tekniska högskola*

Petter Rosander

*Examensarbete för kandidatexamen i matematik vid Göteborgs universitet*

Anna Samuelsson

*Kandidatarbete i matematik inom civilingenjörsprogrammet Kemiteknik med fysik vid Chalmers tekniska högskola*

Nicklas Österbacka

Handledare: Carl Lundholm

Examinatorer: Maria Roginskaya och Marina Axelson-Fisk

Institutionen för matematiska vetenskaper

Chalmers tekniska högskola

Göteborgs universitet

Göteborg 2016





## Att räkna på stenar och annat smått - en populärvetenskaplig presentation

En grundpelare i fysiken är Newtons rörelseekvationer. Dessa ekvationer är lagar som bestämmer hur saker och ting rör på sig. Tänk dig att du kastar en sten. Du vet precis hur hårt du kastar den, vad den väger och hur mycket det blåser. Då kan du med Newtons hjälp räkna ut var den kommer att landa och hur lång tid den är i luften. Om du istället kastar en väldigt liten sten, tusen miljarder gånger mindre än ett sandkorn, kan du då göra samma förutsägelse?

Svaret är nej. När saker blir tillräckligt små slutar Newtons lagar att gälla. Du kommer inte kunna säga var stenen kommer att landa förrän den faktiskt gjort det. Om du ser efter var den till slut landar kan du inte ens vara säker på att den ligger kvar precis där nästa gång du tittar på den. Det man kan ta reda på är dock sannolikheten för att stenen landar i en viss punkt och hur stor sannolikheten är att den ligger kvar just där den landat. Detta kan man räkna ut med hjälp av den så kallade Schrödingerekvationen.

Denna ekvation har två former, en tidsberoende och en tidsberoende. Är ministen i luften kan du med hjälp av den tidsberoende ekvationen räkna ut var den kan befinna sig ett ögonblick senare och var den *troligen* kommer att landa till slut. Med den tidsberoende ekvationen kan du räkna ut sannolikheten att du hittar stenen på en specifik plats efter att den landat.

I vårt projekt räknar vi inte på någon småsten, utan på en elektron. Vår elektron kastas inte, utan befinner sig i en atom och är så liten att man måste räkna på den med Schrödingerekvationen. Använder man den tidsberoende ekvationen räknar man fram hur elektronen i viss mening rör sig runt atomens kärna. Med den tidsberoende fås istället sannolikheten att elektronen befinner sig i olika punkter kring atomkärnan.

Att räkna på, eller att lösa, ekvationer är inte alltid det lättaste. I många fall är det omöjligt att hitta ett exakt svar. Dock går det ofta att hitta en lösning som är nästan rätt, men att göra det för hand är tidskrävande. Därför använder vi datorer. De är bra på att göra många beräkningar fort, så till att börja med delas problem upp i flera enklare bitar.

Det är på detta vis vi går tillväga i vårt arbete. Atomen kan ses som en låda, som elektronen är inuti. Denna låda delas upp i många mindre bitar. Därefter tas det för varje bit fram en ekvation som är väldigt lik Schrödingerekvationen just där, men lättare att lösa. En dator löser sedan de lättare ekvationerna var för sig. Till slut lappas lådbitslösningarna ihop till en lösning som beskriver hela lådan, eller atomen i vårt fall.



## Sammanfattning

Rapporten beskriver ett projekt som utförts på Chalmers tekniska högskola och Göteborgs universitet med uppgift att lösa Schrödingerekvationen i programvaran FEniCS som använder sig av finita elementmetoden. Schrödingerekvationen är en kvantmekanisk differentialekvation som beskriver små fysikaliska system som inte går att lösa inom den klassiska fysikens ramar. Det fysikaliska system som valts att betrakta är en väteatom. Förutom projektets utförande och resultat beskrivs även den finita elementmetoden i rapporten. De numeriska resultat som beräknats med FEniCS har jämförts med analytiska sådana och egenvärdeskonvergenser har studerats. För rimliga resultat krävs långa beräkningstider och datorkraft utöver en persondators, vilket gör att finita elementmetoden kanske inte är den mest optimala metoden för att lösa Schrödingerekvationen, även om rimliga resultat kan erhållas.

## Abstract

This report describes a project carried out at Chalmers University of Technology and the University of Gothenburg with the task of solving the Schrödinger equation with the software FEniCS using the finite element method. The Schrödinger equation is a quantum mechanical differential equation describing small physical systems which can not be solved within the framework of classical physics. In this project, the physical system of a hydrogen atom is studied. The execution of the project and the results in this report are accompanied by a description of the finite element method. The numerical results computed by FEniCS have been compared with their analytical equivalents and eigenvalue convergences have been studied. To obtain reasonable results, a lot of computation time and computing power beyond that of a personal computer is required. Hence the finite element method may not be an optimal method for solving the Schrödinger equation, although reasonable results may be obtained.



## Förord

I gruppen har en loggbok förts över medlemmarnas bidrag till projektet. Även en tidslogg har förts där vad som gjorts vilken tid har dokumenteras.

## Arbetets tillvägagångsätt

Gruppen bestämde tidigt hur arbetet skulle skötas och ett gruppkontrakt utformades utifrån överenskommelser. Bestämmelserna handlade i stora drag om att självständigt arbete skulle utföras med de projektdelar som delats ut till vardera person. Kontinuerliga möten fördes vilka behandlade såväl framsteg som motgångar. Problem diskuterades med handledaren. Koden har främst skrivits av Petter Rosander och Nicklas Österbacka. Större delen av resultaten har genererats av Nicklas Österbacka via Matematiska vetenskapens beräkningsserver *ozzy*. Teorin och litteraturstudierna har främst skrivits och utförts av Anna Samuelsson.

## Rapport

Alla gruppmedlemmar har bidragit till alla delar, men varje person har huvudsakligen bidragit till följande kapitel:

**Petter Rosander:** 3, 4, 5, 6, A.2, B, E

**Anna Samuelsson:** 1, 2.1, 2.3, 2.4, 4, 5, 6, B, D

**Nicklas Österbacka:** 2.2, 4, 5, 6, A.1, C, E

## Tack till

Vi skulle vilja tacka vår handledare Carl Lundholm för ett fint arbete och den stora hjälpen vi fått; vi hade inte klarat det utan honom. Vi skulle även vilja tacka Mattias Alvarsson för den hjälp han tillfört projektet och det stöd han varit. Slutligen vill vi tacka Anders Logg för hans hjälp under projektets gång.



# Innehåll

<b>1</b>	<b>Inledning</b>	<b>1</b>
1.1	Anknytning till samtida forskning . . . . .	1
1.2	Syfte . . . . .	1
1.3	Avgränsningar . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Teori</b>	<b>2</b>
2.1	Finita elementmetoden $cG(p)$ . . . . .	2
2.1.1	Eulers implicita stegmetod . . . . .	5
2.1.2	Andra finita elementmetoder . . . . .	5
2.2	Schrödingerekvationen . . . . .	6
2.2.1	Väteatomen . . . . .	6
2.3	Svag och diskret formulering av den tidsberoende Schrödingerekvationen	8
2.4	Svag och diskret formulering av den tidsberoende Schrödingerekvationen	10
<b>3</b>	<b>Metod och material</b>	<b>13</b>
3.1	Implementering i FEniCS . . . . .	14
3.2	Lösning av egenvärdesekvationer . . . . .	15
3.2.1	Implementerade parametrar . . . . .	16
3.2.2	Undersökning av egenvärdeskonvergens . . . . .	17
3.3	Tidsberoende ekvationer i FEniCS . . . . .	17
3.3.1	Implementerade parametrar . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Resultat</b>	<b>19</b>
4.1	Tidsberoende Schrödingerekvationen . . . . .	19
4.1.1	Vågfunktionen med $n=1, l=0$ . . . . .	19
4.1.2	Vågfunktionen med $n=2, l=0$ . . . . .	20
4.1.3	Vågfunktioner med $n=2, l=1$ . . . . .	21
4.1.4	Vågfunktioner med $n=3, l=1$ . . . . .	23
4.1.5	Vågfunktioner med $n=3, l=2$ . . . . .	25
4.2	Egenvärdeskonvergens . . . . .	28
4.3	Tidsberoende Schrödingerekvationen . . . . .	29
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>31</b>
5.1	Metod . . . . .	31
5.2	Beräkningsdomänens geometri . . . . .	32
5.3	Egenvärdeskonvergens . . . . .	32
5.4	Tidsberoende . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Slutsats</b>	<b>33</b>
6.1	Förslag på vidare studier . . . . .	33
<b>A</b>	<b>Härledning av Schrödingerekvationen i atomenheter</b>	<b>38</b>

A.1	Det tidsberoende fallet . . . . .	38
A.2	Det tidsberoende fallet . . . . .	39
<b>B</b>	<b>Analytisk lösning av den tidsberoende Schrödingerekvationen för väteelektronen</b>	<b>40</b>
<b>C</b>	<b>Analytiska uttryck för vågfunktioner</b>	<b>44</b>
C.1	Radiella funktioner . . . . .	44
C.2	Vinkelfunktioner . . . . .	45
<b>D</b>	<b>Härledning av vågfunktionen för väteatomens grundtillstånd</b>	<b>46</b>
<b>E</b>	<b>Källkod för körfiler</b>	<b>47</b>
E.1	Källkod, egenvärdesekvationen . . . . .	47
E.2	Källkod, tidsberoende ekvation . . . . .	48
E.3	Källkod, egenvärdeskonvergens . . . . .	49



# 1 Inledning

Schrödinger ekvationen är en partiell differentialekvation som beskriver kvantmekaniska system och har tekniska tillämpningar inom bland annat nanoteknologi och materialfysik [1]. I många fall saknar ekvationen analytiska lösningar varför numeriska lösningsmetoder tillämpas [2]. En av dessa metoder är den finita elementmetoden, vilken utgör den teoretiska grunden för programpaketet FEniCS. Detta arbete beskriver några finita elementmetoder i allmänhet och hur programvaran FEniCS tillämpar dessa metoder för att lösa Schrödinger ekvationen. I denna rapport visas hur både den tidsberoende Schrödinger ekvationen, vilken är ett egenvärdesproblem, och den tidsberoende Schrödinger ekvationen löses i FEniCS. Att lösa Schrödinger ekvationen i FEniCS och analysera lösningens noggrannhet kan bidra till programvarans utveckling eftersom detta skulle utöka FEniCS' demo-paket, vilket för tillfället inte omfattar Schrödinger ekvationen.

Inom kvantmekaniken beskrivs partiklars läge av sannolikhetsdistributioner, vilka kan räknas ut med hjälp av Schrödinger ekvationens lösning [3, 4]. Ekvationens exakta form beror på det system som partikeln i fråga ingår i. I detta projekt har Schrödinger ekvationen valts att appliceras på elektronen i en väteatom. Väteatomens elektron utgör en naturlig utgångspunkt för våra beräkningar, eftersom Schrödinger ekvationen för systemet är analytiskt lösbar.

## 1.1 Anknytning till samtida forskning

Schrödinger ekvationen spelar en nyckelroll inom kvantfysiken. Forskning förs på numeriska metoder för att lösa ekvationen [5, 6, 7, 8]. Bland annat undersöks den finita elementmetoden cG(p), i det tidsberoende fallet kombinerad med Eulers stegmetod (eller den snarlika Crank-Nicolson-metoden)[9, 10], vilket även detta projekt ägnas åt. Precis som Schrödinger ekvationen och den finita elementmetoden är även FEniCS' ett ämne för samtida forskning. Programvarans effektivitet och noggrannhet studeras för matematiskt och fysikaliskt fundamentala partiella differentialekvationer [11, 12, 13].

## 1.2 Syfte

Projektets syfte är att lösa Schrödinger ekvationen med hjälp av FEniCS. Lösningar har beräknats för fallet med tre rumsdimensioner för både den tidsberoende och den tidsberoende formen. Huvudfokus har legat på väteatomens elektron. Dessutom har noggrannheten granskats i de numeriska resultaten genom jämförelser med teori och analytiskt beräknade resultat.

### 1.3 Avgränsningar

Bland flera finita elementmetoder har den kontinuerliga Galerkinmetoden av grad ett, förkortad cG(1), tillämpats i rumsdimensionen. I det tidsberoende fallet har cG(1) kombinerats med Eulers stegmetod. De system som har studerats är väteatomens tillstånd i tre rumsdimensioner inklusive och exklusive tidsdimensionen. Inga andra kvantmekaniska system än väteatomen har undersökts.

## 2 Teori

Finita elementmetoden löser differentialekvationer numeriskt. Först trianguleras funktionens definitionsmängd i ett antal simplex<sup>1</sup>. Sedan beräknas en approximativ lösning som en summa av styckvisa polynom, vilka är nollskiljda i en och endast en av trianguleringens noder samt på de simplex som gränsar till denna nod. Beroende på fysikaliska och matematiska omständigheter kan valet av polynom variera, men det grundläggande i teorin och metoden förblir oförändrat. Nedan förklaras den finita elementmetoden cG(p) och hur metoden i det tidsberoende fallet kombineras med Eulers stegmetod, vilket syftar till att beskriva FEniCS' lösningsalgoritm. Därefter introduceras Schrödingerekvationen, vilken cG(1) och Eulers stegmetod slutligen appliceras på.

### 2.1 Finita elementmetoden cG(p)

Finita elementmetoden löser differentialekvationer genom att approximera den efter sökta funktionen som en summa av styckvisa polynom. Metodens första steg är att multiplicera den ursprungliga ekvationen, vilken tillsammans med sina rand- och begynnelsevillkor kallas problemets *starka formulering*, med en så kallad testfunktion. Ett lämpligt val av testfunktion ger efter partiell integrering och vissa omskrivningar problemets *svaga formulering*. Utifrån den svaga formuleringen presenteras problemets *diskreta formulering*, i vilken lösningen antas vara en summa av styckvisa polynom. Slutligen uttrycks den diskreta formuleringen som ett linjärt ekvationssystem vars lösning ger den approximerade funktionen.

För djupare förklaring formuleras

---

<sup>1</sup>Ett *simplex* är en  $k$ -dimensionell motsvarighet till en triangel, alltså ett element i en triangulering.

**Gauss' sats [14]:** Om  $u \in C^1$  är definierad i en kompakt<sup>2</sup>mängd  $\Omega$  så gäller

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot u dx = \int_{\partial\Omega} n \cdot u ds,$$

där  $n$  är yttre normal till  $\partial\Omega$  och  $s \in \partial\Omega$ .

Eftersom integraler inte är definierade i punkter är integralen över en sluten mängd densamma som integralen över mängdens öppna motsvarighet. Således är ett tillräckligt villkor för Gauss' sats att definitionsmängden  $\Omega$  är begränsad. Observera att Gauss' sats ger

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla uv) dx = \int_{\partial\Omega} n \cdot \nabla uv ds \quad (1)$$

och att produktregeln ger

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla uv) dx = \int_{\Omega} \Delta uv dx + \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v dx. \quad (2)$$

Enligt ekvation (1) och ekvation (2) gäller således

$$- \int_{\Omega} \Delta uv dx = \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v dx - \int_{\partial\Omega} n \cdot \nabla uv ds. \quad (3)$$

För vidare förklaring av finita elementmetoden definieras Sobolevrummen

$$\begin{aligned} H^m(\Omega) &= \{v : v, D^1v, \dots, D^mv \in L^2(\Omega)\}, \\ H_g^m(\Omega) &= \{v : v, D^1v, \dots, D^mv \in L^2(\Omega), v|_{\partial\Omega} = g\}, \end{aligned}$$

där den *svaga derivatan* definieras enligt

$$Df(\mathbf{x}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_1} & \frac{\partial f_m}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_n} \end{pmatrix}.$$

Eftersom lösningen till en differentialekvation av  $m$ :te ordningen med definitionsmängd  $\Omega$  tillhör  $H^m(\Omega)$ , tillhör den således även  $H^{m-1}(\Omega)$ . Genom att multiplicera den ursprungliga ekvationen med en så kallad testfunktion  $v \in H_g^{m-1}(\Omega)$ , göra ett lämpligt val av randvillkoret  $g$  för  $v$ , integrera över  $\Omega$  och använda ekvation (3) fås en ekvation i form av en integrodifferentialekvation<sup>3</sup> av ordning  $m-1$  eller mindre. I ursprungsproblemets svaga formuleringen söks en funktion i  $H^{m-1}(\Omega)$  som löser integrodifferentialekvationen

<sup>2</sup>En mängd är *kompakt* om den är sluten och begränsad.

<sup>3</sup>Integrodifferentialekvationer innehåller både integraler och derivator.

för samtliga  $v \in H_g^{m-1}(\Omega)$ . Samtliga svaga formuleringar kan uttryckas som [15]:

Finn  $u \in H^{m-1}(\Omega)$  så att

$$a(u, v) = L(v), \quad \forall v \in H_g^{m-1}$$

för en bilinjär form <sup>4</sup>  $a$  och en linjär form  $L$ .

Vidare definieras en triangulering

$$\mathcal{T}_h = \{K_i : \cup_{i=1}^s K_i = \overline{\Omega}\}$$

med  $s$  simplex och  $n$  inre noder  $N_i$ . Vidare definieras funktionsrummen

$$\begin{aligned} V_h &= \{v : v \in \mathcal{C}(\overline{\Omega}), v \in \mathcal{P}^p(K_i), \forall K_i \in \mathcal{T}_h\}^5, \\ V_h^g &= \{v : v \in \mathcal{C}(\overline{\Omega}), v \in \mathcal{P}^p(K_i), \forall K_i \in \mathcal{T}_h, v|_{\partial\Omega} = I_n^p g\}, \end{aligned}$$

där  $I_n^p g$  är en nodinterpolant av  $g$  av polynomgrad  $p$ . I problemets diskreta formulering söks en funktion i  $V_h$  som löser samma integrodifferentialekvation som i den svaga formuleringen  $\forall v \in V_h^g$ .

För att slutligen formulera ett linjärt ekvationssystem av problemet observeras att varje funktion i  $V_h$  är en linjärkombination av styckvisa polynom  $\varphi_i(x)$ ,  $1 \leq i \leq n$ , av grad  $p$  sådana att

$$\varphi_j(N_i) = \begin{cases} 1, & j = i, \\ 0, & j \neq i. \end{cases}$$

Eftersom den diskreta formuleringens ekvation gäller för samtliga testfunktioner  $v \in V_h^0$ , gäller den speciellt för  $v = \varphi_i(x)$ ,  $1 \leq i \leq n$ . Dessa val av testfunktioner ger upphov till  $n$  olika ekvationer vilka enligt den diskreta formuleringen samtliga skall stämma för den sökta funktionen. Observera att även den sökta funktionen  $u_h$  är en linjärkombination av  $\varphi_i(x)$ ,  $1 \leq i \leq n$ , eftersom funktionen antas tillhöra  $V_h$ . Av den anledningen skrivs den sökta funktionen på formen  $u_h(x) = \sum_{j=1}^n \xi_j \varphi_j(x)$ ,  $\xi_j \in \mathbb{C}$ . Den här formuleringen av den sökta funktionen ger, tillsammans med de  $n$  ekvationerna som valet av testfunktioner gav upphov till, ett linjärt ekvationssystem med linjärt oberoende kolumner, vilket innebär att systemet alltid är lösbart. Ekvationssystemets lösning  $\boldsymbol{\xi} = [\xi_1, \dots, \xi_n]$  används slutligen för att formulera  $\sum_{j=1}^n \xi_j \varphi_j(x)$ , vilket är den approximerade lösningen.

Vidare definieras  $h_{max}$  som den maximala sidlängden av  $\mathcal{T}_h$ 's simplex för att finna och formulera de numeriska egenvärdernas förhållande till trianguleringens finhet.

<sup>4</sup>en bilinjär form är en avbildning i två variabler som är linjär i varje respektive variabel för sig.

<sup>5</sup>En funktion är av klass  $\mathcal{C}^1(\Omega)$  om dess förstaderivata existerar och är kontinuerlig på  $\Omega$ . Mängden  $\mathcal{P}^p(\Omega)$  består av alla polynom av grad  $p$  på  $\Omega$ .

### 2.1.1 Eulers implicita stegmetod

För att lösa en differentialekvation som beror av både tid och rum diskretiseras dess tidsintervall genom  $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_m = T$ , där  $t_l - t_{l-1} = k_l \forall l \in \{1, \dots, m\}$ . Vidare kan tidsderivatan approximeras med en differenskvot. Här används *Eulers implicita stegmetod* [16], vilken nyttjar derivatans definition för att approximera

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(t, u)$$

som

$$\frac{u_l - u_{l-1}}{k_l} = f(t_l, u_l)$$

vilket är ekvivalent med

$$u_l = f(t_l, u_l)k_l + u_{l-1},$$

där  $u_l$  är den analytiska lösningen av  $u$  vid tiden  $t_l$ . Ovanstående uppskattning gör att varje tidsberoende differentialekvation kan approximeras i termer av  $m$  tidsberoende differentialekvationer i vilka  $u_l$  söks och uttrycks i termer av  $u_{l-1}$  och  $k_l$ . Om  $u_0$  är känd kan alltså  $u_l$  approximeras rekursivt för samtliga  $l$  genom finita elementmetoden för en tidsberoende differentialekvation. När samtliga  $u_l$  uppskattats approximeras den tidsberoende differentialekvationens lösning  $u(x, t)$  som  $u_h(x, t) = \sum_{l=1}^m u_l(x)\phi_l(t)$ , där

$$\phi_l(t) = \begin{cases} 1, & t \in (t_{l-1}, t_l], \\ 0, & t \notin (t_{l-1}, t_l]. \end{cases}$$

Eulers implicita stegmetod är en så kallad *A-stabil* metod [17], vilket innebär att den funktion som approximeras går mot noll när tiden går mot oändligheten på grund av felackumulation [18].

### 2.1.2 Andra finita elementmetoder

I samtliga finita elementmetoder trianguleras definitionsmängden. Dessutom approximeras den sökta funktionen som en summa av polynom, vilka är nollskiljda på en och endast en nod samt de simplex som gränsar till denna nod, vilket ger ett linjärt ekvationssystem. Dock kan valet av funktionsrum skifta, vilket förgrenar den finita elementmetoden i ett flertal mer specifika metoder. Inom hållfasthetsläran, till exempel, saknar ofta testfunktionerna kravet på kontinuitet, vilket ger den så kallade *Morleys elementmetod* [19]. Vid strömningsmekaniska problemställningar vidgas kontinuitetskravet hos testfunktionerna till att endast gälla i respektive simplexs mittpunkt, vilket kallas *Crouzeix-Raviarts elementmetod* [20].

## 2.2 Schrödingerekvationen

En partikels läge kan inom kvantmekaniken beskrivas av en komplexvärd vågfunktion  $\psi$ , som löser Schrödingerekvationen. Till skillnad från i den klassiska mekaniken kan en partikels läge inte bestämmas precist inom kvantmekaniken. Vågfunktionen är därför svårtolkad. Istället brukar en normering av  $|\psi|^2$  betraktas. Denna funktion är en sannolikhetsfördelning som beskriver partikelns läge genom sannolikheten att finna den kring en viss punkt. Om partikelns sannolikhetsfördelning är konstant i tiden kan den tidsberoende Schrödingerekvationen [2],

$$\hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x}),$$

tillämpas. Här betecknar  $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^d$  partikelns läge i rummet,  $E$  partikelns energi och  $\hat{\mathcal{H}}$  Hamiltonoperatoren. För en partikel lyder Hamiltonoperatoren [21]

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{K}} + \hat{\mathcal{P}},$$

där  $\hat{\mathcal{K}}$  betecknar partikelns kinetiska energi och  $\hat{\mathcal{P}}$  dess potentiella energi. Den tidsberoende Schrödingerekvationen ger upphov till ett egenvärdesproblem vars lösningar, egenfunktionerna  $\psi$ , kallas partikelns tillstånd [22]. Egenfunktionernas egenvärden motsvarar respektive tillståndets energi [22]. Det tillstånd som har lägst energi kallas grundtillstånd. De tillstånd som har högre energi kallas exciterade.

Ekvationens tidsberoende form [4],

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{x}, t) = \hat{\mathcal{H}}\psi(\mathbf{x}, t),$$

beskriver vågfunktionens tidsutveckling. Här är  $i$  den imaginära enheten,  $\hbar$  Plancks reducerade konstant,  $\mathbf{x}$  partikelns läge i rummet och  $t$  tid. Tillämpas den på en vågfunktion som löser den tidsberoende Schrödingerekvationen så kommer  $\psi$ :s real- och imaginärdel att oscillera med konstant amplitud runt ett jämviktsläge [22].

### 2.2.1 Väteatomen

Väteatomen, vilken betraktas i detta projekt, består av en proton och en elektron. Väteelektronens kinetiska energi är [21]

$$\hat{\mathcal{K}} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta,$$

där  $m_e$  är elektronmassan och  $\Delta$  är Laplaceoperatoren. Dess potentiella energi, om gravitationen försummas, ges av interaktionen med protonen enligt [21]

$$\hat{\mathcal{P}} = P(r) = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r},$$

där  $q$  är elementarladdningen,  $\epsilon_0$  är vakuumperrmittiviteten och  $r$  är elektronens avstånd till protonen. För väteelektronen lyder således den tidsberoende Schrödingerekvationen

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

och den tidsberoende

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(x,t).$$

I appendix A visas hur ekvationerna kan formuleras i så kallade atomenheter. I detta enhetssystem lyder den tidsberoende Schrödingerekvationen för elektronen

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}\right)\psi = E\psi$$

och den tidsberoende

$$i\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}\right)\psi.$$

I kapitlen som följer betraktas ekvationerna i atomenheter.

I appendix B återges en härledning av den tidsberoende Schrödingerekvationens analytiska lösning för väteelektronen. Dessa lösningar är på formen

$$\begin{cases} \psi(r, \phi, \theta)_{n,l,m} = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \phi), \\ R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{nr_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]} e^{-\frac{r}{nr_0}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right)}, \\ Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta))e^{im\phi}. \end{cases}$$

Här är  $R_{n,l}$  en funktion vars värde endast beror på avståndet från origo och  $Y_{l,m}$  en funktion med endast ett vinkelberoende. Funktionerna  $L_{n-l-1}^{2l+1}$  och  $P_l^m$  beskrivs i appendix B.  $n$ ,  $l$  och  $m$  är så kallade kvanttal och kan endast anta en diskret uppsättning värden. De är relaterade enligt

$$\begin{cases} n = 1, 2, \dots, \\ l = 0, 1, 2, \dots, n-1, \\ m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \end{cases}$$

Dessa tals värden påverkar lösningens utseende. Huvudkvanttalet  $n$  är relaterat till lösningens utsträckning, det azimutala kvanttalet  $l$  lösningens form och det magnetiska kvanttalet  $m$  lösningens orientering i rymden[23]. Observera att  $\psi_{n,l,m}$  är komplexvärd, eftersom  $Y_{l,m}$  är det. Till följd av att den tidsberoende Schrödingerekvationen är linjär löses den också av linjärkombinationer av  $\psi_{n,l,m}$ . En delmängd av dessa är reellvärda. Beteckningen  $\psi_{n,l}^w$  införs för dessa funktioner, där  $w$  väljs enligt konvention [23] och betecknar en specifik linjärkombination  $\psi_{n,l,m} \pm \psi_{n,l,-m}$ . Dessa linjärkombinationer finns

samlade i appendix C.

Vågfunktionerna  $\psi_{n,l,m}$  och  $\psi_{n,l}^w$  löser den tidsberoende Schrödingerekvationen med egenvärde enligt ekvation (20), i atomenheter,

$$E_n \approx -\frac{1}{2n^2},$$

där  $n$  är huvudkvanttalet. För väteatomen har alltså alla vågfunktioner med ett visst  $n$  samma egenvärde.

### 2.3 Svag och diskret formulering av den tidsberoende Schrödingerekvationen

För att uttrycka den tidsberoende Schrödingerekvationens svaga och diskreta formulering definieras mängden

$$\Omega := \{x \in \mathbb{R}^n : |x| = r < R\}$$

som är det inre av området som betraktas, där  $R$  är områdets radie. I fallet för en atom betecknar alltså  $r$  elektronens avstånd från atomkärnan. Ett rimligt fysikaliskt antagande är att om  $R$  är tillräckligt stort går sannolikheten  $|\psi|^2$  och därmed även ekvationens lösning  $\psi$  mot noll då  $x$  går mot  $\partial\Omega$ . Antagandet implicerar i sin tur att  $\nabla\psi = 0$  på  $\partial\Omega$ . Eftersom Schrödingerekvationen är en differentialekvation av andra ordningen definieras dessutom rummen

$$\begin{aligned} H^1(\Omega) &= \{v : v, D^1v \in L^2(\Omega)\}, \\ V_h &= \{v : v \in \mathcal{C}(\bar{\Omega}), v \in \mathcal{P}^p(K_i), \forall K_i \in \mathcal{T}_h\}, \end{aligned}$$

där  $\mathcal{T}_h$  är en triangulering av  $\Omega$ . Eftersom fallet  $p = 1$  betraktas i detta projekt fås

$$V_h = \{v; v \text{ kontinuerlig och styckvist linjär på } \Omega\}.$$

Problemets starka formulering i atomenheter lyder:

Finn  $\psi \in \mathcal{C}^2(\Omega)$  så att.

$$\begin{cases} \hat{\mathcal{H}}\psi(x) = E\psi(x), & x \in \Omega, \\ \nabla\psi(x) = 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases} \quad (4)$$

där  $\hat{\mathcal{H}}$  är Hamiltonoperatoren

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{1}{2}\Delta - \frac{1}{r}.$$



Genom att multiplicera båda leden i ekvation (4) med en testfunktion  $v \in H^1(\Omega)$  och integrera över  $\Omega$  fås

$$-\frac{1}{2} \int_{\Omega} \Delta \psi v dx - \int_{\Omega} \frac{1}{r} \psi v dx = E \int_{\Omega} \psi v dx.$$

Enligt Gauss' sats och produktregeln, se ekvation (3), fås

$$-\frac{1}{2} \int_{\Omega} \Delta \psi v dx = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \psi \cdot \nabla v dx - \frac{1}{2} \int_{\partial \Omega} n \cdot \nabla \psi v ds.$$

Observera att antagandet att  $\nabla \psi = 0$  på  $\partial \Omega$ , för ett tillräckligt stort värde på  $R$ , implicerar att

$$\int_{\partial \Omega} n \cdot \nabla \psi v ds = 0,$$

varför den svaga formuleringen av ekvation (4) lyder:

Finn  $\psi \in H^1(\Omega)$  så att

$$\frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \psi \cdot \nabla v dx - \int_{\Omega} \frac{1}{r} \psi v dx = E \int_{\Omega} \psi v dx, \quad \forall v \in H^1(\Omega). \quad (5)$$

En diskret formulering av ekvation (5) lyder:

Finn  $\psi_h \in V_h$  så att

$$\frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \psi_h \cdot \nabla v dx - \int_{\Omega} \frac{1}{r} \psi_h v dx = E \int_{\Omega} \psi_h v dx, \quad \forall v \in V_h. \quad (6)$$

Observera att  $V_h = \text{Span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$ , där  $\varphi_j$  är en linjär funktion så att

$$\varphi_j(N_i) = \begin{cases} 1, & j = i, \\ 0, & j \neq i. \end{cases}$$

Eftersom ekvation (6) gäller för alla  $v \in V_h$ , gäller det speciellt för

$$v = \varphi_i(\mathbf{x}), \quad i \in \{1, \dots, n\}. \quad (7)$$

Då ekvation (6) kräver  $\psi_h \in V_h = \text{Span}\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\}$ , gäller dessutom

$$\psi_h(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^n \xi_j \varphi_j(\mathbf{x})$$

för några konstanter  $\xi_j$ . Vid testfunktionsvalet (7) kan ekvation (6) uttryckas som:

Finn  $\xi_j$ ,  $1 \leq j \leq n$ , sådana att

$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i dx - \int_{\Omega} \frac{1}{r} \varphi_j \varphi_i dx \right) \xi_j = E \sum_{j=1}^n \left( \int_{\Omega} \varphi_j \varphi_i dx \right) \xi_j,$$

vilket är ekvivalent med ekvationssystemet

$$A\xi = EM\xi, \quad (8)$$

där  $A$  är en matris med element  $a_{i,j}$  sådana att

$$a_{i,j} = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i dx - \int_{\Omega} \frac{1}{r} \varphi_j \varphi_i dx,$$

$M$  är en matris med element  $m_{i,j}$  sådana att

$$m_{i,j} = \int_{\Omega} \varphi_i \varphi_j dx$$

och  $\xi = [\xi_1, \dots, \xi_n]^T$ .

Ekvation (8) är alltså ett linjärt kvadratisk ekvationssystem med oberoende kolumner, vilket innebär att en lösning  $\xi$ , och således även en approximation av  $\psi$  i ekvation (4), alltid existerar.

## 2.4 Svag och diskret formulering av den tidsberoende Schrödingerekvationen

För att lösa den tidsberoende Schrödingerekvationen,

Finn  $\psi \in \mathcal{C}^2(\Omega) \cap \mathcal{C}([0, T])$  sådan att

$$\begin{cases} i \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}\right) \psi, \\ \psi(x, 0) = \psi_0(x) \end{cases} \quad (9)$$

med den finita elementmetoden diskretiseras det betraktade tidsintervallet genom partitionen  $0 = t_0 < t_1 < \dots < t_m = T$ , där  $t_l - t_{l-1} = k_l$ ,  $\forall l \in \{1, \dots, m\}$ . Vidare nyttjas Eulers stegmetod genom vilken uppskattningen

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} \approx \frac{\psi_l - \psi_{l-1}}{k_l},$$

där  $\psi_l$  och  $\psi_{l-1}$  är numeriska approximationer av den analytiska vågfunktionen  $\psi$  på ett begränsat tidsintervall, approximerar ekvation (9) som

$$\frac{i(\psi_l - \psi_{l-1})}{k_l} = \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r}\right) \psi_l. \quad (10)$$

Ekvation (10) är ekvivalent med

$$i\psi_l + k_l \left(\frac{1}{2} \Delta \psi_l + \frac{1}{r} \psi_l\right) = i\psi_{l-1}, \quad (11)$$

vilket implicerar att så länge  $\psi_0$  är känd kan samtliga  $\psi_l$  approximeras rekursivt. Genom att multiplicera ekvation (11) med en testfunktion  $v \in H^1(\Omega)$  och integrera över  $\Omega$  fås med hjälp av Gauss sats, produktregeln och antagandet att  $\nabla\psi = 0$  på  $\partial\Omega$  (för en tillräckligt stor definitionsmängd  $\Omega$ ) den svaga formuleringen av den tidsberoende och tidsdiskretiserade Schrödingerekvationen:

För  $l = 1, \dots, m$ , finn  $\psi_l(\mathbf{x}) \in H^1(\Omega)$  så att

$$\int_{\Omega} \left[ i\psi_l v + \frac{1}{r}\psi_l v k_l - \frac{1}{2}k_l \nabla\psi_l \nabla v \right] dx = \int_{\Omega} i\psi_{l-1} v dx, \quad \forall v \in H^1(\Omega). \quad (12)$$

För att lösa den komplexvärda, tidsberoende Schrödingerekvationen görs separationerna  $\psi_l = Re(\psi_l) + iIm(\psi_l)$ , vilket genom multiplikation med  $i$  gör ekvation (12) ekvivalent med:

För  $l = 1, \dots, m$ , finn  $\psi_l(\mathbf{x}) \in H^1(\Omega)$  så att

$$\begin{aligned} & \int_{\Omega} \left[ -Im(\psi_l)v + \frac{1}{r}Re(\psi_l)vk_l - \frac{1}{2}k_l \nabla Re(\psi_l) \nabla v \right] dx \\ &= \int_{\Omega} -Im(\psi_{l-1})v dx, \quad \forall v \in H^1(\Omega), \\ & \int_{\Omega} \left[ Re(\psi_l)v + \frac{1}{r}Im(\psi_l)vk_l - \frac{1}{2}k_l \nabla Im(\psi_l) \nabla v \right] dx \\ &= \int_{\Omega} Re(\psi_{l-1})v dx, \quad \forall v \in H^1(\Omega). \end{aligned}$$

Då den tidsberoende Schrödingerekvationen antas ha samma lösning som sin tidsberoende motsvarighet vid  $t_0$  approximeras  $\psi_0$  genom problemet:

Finn  $\xi_j, 1 \leq j \leq n$ , så att

$$\sum_{j=1}^n \left( \frac{1}{2} \int_{\Omega} \nabla\varphi_j \cdot \nabla\varphi_i dx - \int_{\Omega} \frac{1}{r}\varphi_j\varphi_i dx \right) \xi_j = E \sum_{j=1}^n \left( \int_{\Omega} \varphi_i\varphi_j dx \right) \xi_j,$$

där  $\psi_0$  approximeras som

$$\psi_{h,0}(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^n \xi_j \varphi_j(\mathbf{x}),$$

vilket är ekvivalent med det diskretiserade problemet för den tidsberoende Schrödingerekvationen. Således kan  $\psi_0$  approximeras med den finita elementmetoden för ett tidsberoende problem. Det diskreta problemet formuleras som ekvation (12) för respektive  $l$ , vilket löses rekursivt med finita elementmetoden för tidsberoende problem. Alltså antas att  $v \in V_h(\Omega)$  och att  $\psi_{h,l} \in V_h(\Omega)$  vilket gör att  $\psi_l, l > 0$ , kan approximeras genom den diskreta formuleringen:

För  $l = 1, \dots, m$ , finn  $\psi_{h,l} \in V_h(\Omega)$  s.a.

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \left[ -Im(\psi_{h,l})v + \frac{1}{r}Re(\psi_{h,l})vk_l - \frac{1}{2}k_l \nabla Re(\psi_{h,l}) \nabla v \right] dx \\ = \int_{\Omega} -Im(\psi_{h,l-1})v dx, \quad \forall v \in V_h(\Omega), \end{aligned} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} \int_{\Omega} \left[ Re(\psi_{h,l})v + \frac{1}{r}Im(\psi_{h,l})vk_l - \frac{1}{2}k_l \nabla Im(\psi_{h,l}) \nabla v \right] dx \\ = \int_{\Omega} Re(\psi_{h,l-1})v dx, \quad \forall v \in V_h(\Omega). \end{aligned} \quad (14b)$$

Eftersom  $v \in V_h(\Omega)$  gäller ekvationerna (14) speciellt för

$$v(\mathbf{x}) = \varphi_i(\mathbf{x}), \quad i \in \{1, \dots, n\}.$$

Då  $\psi_{h,l} \in V_h(\Omega)$  gäller dessutom

$$\begin{aligned} Re(\psi_{h,l}(\mathbf{x})) &= \sum_{j=1}^n \xi_j^l \varphi_j(\mathbf{x}), \\ Im(\psi_{h,l}(\mathbf{x})) &= \sum_{j=n+1}^{2n} \xi_j^l \varphi_j(\mathbf{x}), \end{aligned}$$

vilket gör ekvationerna (14) ekvivalent med problemet:

För  $l = 1, \dots, m$ , finn  $\xi_j^l, 1 \leq j \leq 2n$ , sådana att

$$\sum_{i=1}^p \int_{\Omega} \left[ -\xi_{n+j}^l \varphi_{n+j} \varphi_i + \frac{k_l}{r} \xi_j^l \varphi_j \varphi_i - \frac{k_l}{2} \xi_j^l \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i \right] dx = \int_{\Omega} -Im(\psi_{l-1}) \varphi_i dx, \quad 1 \leq j \leq n, \quad (15a)$$

$$\sum_{i=1}^p \int_{\Omega} \left[ \xi_j^l \varphi_j \varphi_i + \frac{k_l}{r} \xi_{n+j}^l \varphi_{n+j} \varphi_i - \frac{k_l}{2} \xi_{n+j}^l \nabla \varphi_{n+j} \cdot \nabla \varphi_i \right] dx = \int_{\Omega} Re(\psi_{l-1}) \varphi_i dx, \quad 1 \leq j \leq n, \quad (15b)$$

där  $p = n$ . Ekvationerna (15) ger upphov till det linjära ekvationssystemet

$$A \boldsymbol{\xi}_l = \mathbf{b}, \quad (16)$$

där  $\boldsymbol{\xi}_l = [\xi_1^l, \dots, \xi_{2n}^l]^T$ ,  $A$  är en  $2n \times 2n$ -matris och  $\mathbf{b}$  är en  $2n \times 1$ -vektor. Observera att (16) är ett kvadratisk ekvationssystem med oberoende kolumner, varför systemet är lösbart.  $A$  har formen

$$A = \left[ \begin{array}{c|c} A_{1,1} & A_{1,2} \\ \hline A_{2,1} & A_{2,2} \end{array} \right],$$

där  $A_{\alpha,\beta}$ ,  $\alpha, \beta \in \{1, 2\}$ , är  $n \times n$ -matriser med element  $a_{i,j}^{\alpha,\beta}$  sådana att

$$\begin{aligned} a_{i,j}^{1,1} &= \int_{\Omega} \frac{k_l}{r} \varphi_j \varphi_i - \frac{k_l}{2} \nabla \varphi_j \cdot \nabla \varphi_i dx, \\ a_{i,j}^{1,2} &= \int_{\Omega} -\varphi_{n+j} \varphi_i dx, \\ a_{i,j}^{2,1} &= \int_{\Omega} \varphi_j \varphi_i dx, \\ a_{i,j}^{2,2} &= \int_{\Omega} \frac{k_l}{r} \varphi_{n+j} \varphi_i - \frac{k_l}{2} \nabla \varphi_{n+j} \cdot \nabla \varphi_i dx, \end{aligned}$$

$\mathbf{b}$  är en vektor på formen

$$\mathbf{b} = \begin{bmatrix} \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{b}_2 \end{bmatrix},$$

där  $\mathbf{b}_\alpha$ ,  $\alpha \in \{1, 2\}$ , är  $n \times 1$ -vektorer med element  $b_i^\alpha$  sådana att

$$\begin{aligned} b_i^1 &= \int_{\Omega} -Im(\psi_{l-1}) \varphi_i dx, \\ b_i^2 &= \int_{\Omega} Re(\psi_{l-1}) \varphi_i dx \end{aligned}$$

och  $\psi_l(\mathbf{x})$  approximeras som  $\psi_{h,l}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^n \xi_i^l \varphi_i(\mathbf{x}) + i \sum_{i=n+1}^{2n} \xi_i^l \varphi_i(\mathbf{x})$ . För att hitta den approximerade lösningen  $\psi_h(\mathbf{x}, t)$  löses ekvation (14a) för samtliga  $l$ . Slutligen sätts  $\psi_h(\mathbf{x}, t) = \sum_{l=1}^m \psi_{h,l}(\mathbf{x}) \phi_l(t)$ , där

$$\phi_l(t) = \begin{cases} 1, & t \in (t_{l-1}, t_l], \\ 0, & t \notin (t_{l-1}, t_l]. \end{cases}$$

### 3 Metod och material

FEniCS är ett programpaket som löser differentialekvationer med hjälp av finita elementmetoden. I detta projekt har FEniCS använts för att lösa Schrödingerekvationen numeriskt. Programpaketet kan tolka kod skriven i både Python och C++. I detta projekt används Python. För att bekanta sig med hur FEniCS och dess implementering fungerar studerades dess dokumentation samt färdiga exempel från utvecklarna. Studierna gav en introduktion till hur kodstruktur och funktionsnamn samt hur argument till dessa skrivs. Litteraturstudier gav den matematiska bakgrunden för att kunna härleda den svaga formuleringen samt definiera de funktionsrum som behövdes vid implementering. För att kunna visualisera analytiska och numeriska resultat används ParaView

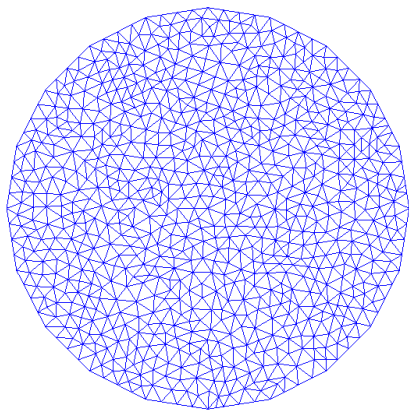
och MATLAB. Vidare har resultat för olika fina trianguleringar jämförts för att undersöka egenvärdeskonvergensen för den tidsberoende Schrödingerekvationen, vilken är ett egenvärdesproblem. Beräkningar har utförts på Chalmers tekniska högskolas beräkningsserver ozzy.

### 3.1 Implementering i FEniCS

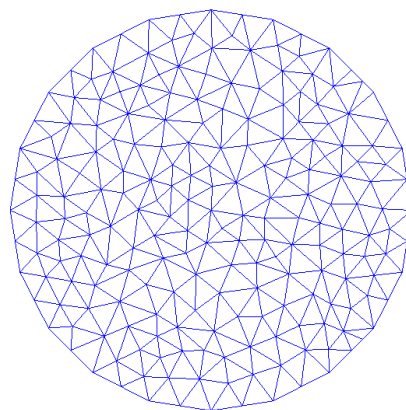
För att lösa en differentialekvation med FEniCS krävs i stora drag följande implementering [24]:

*Definiera en geometri  $\Omega \rightarrow$  Definiera en triangulering  $\mathcal{T}_h$  av  $\Omega \rightarrow$  Ange det approximerade polynomets grad  $p \rightarrow$  Definiera ekvationens randvillkor  $\rightarrow$  Definiera ekvationens finita elementformulering  $\rightarrow$  Lös problemet.*

Figur 1 visar ett exempel på ett nät. Vidare visar Figur 2 ett exempel på ett grövre nät.



**Figur 1:** Triangulering med nätargument 20



**Figur 2:** Triangulering med nätargument 10

Tag till exempel definitionsmängden  $\Omega := [0, 1] \times [0, 1]$  och ekvationen

$$\begin{cases} -\Delta u = 0, & x \in \Omega, \\ u = 0, & x \in \partial\Omega, \end{cases}$$

vars svaga formulering är:

Finn  $u \in H_0^1(\Omega)$  så att

$$\int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v \, dx = 0, \quad \forall v \in H_0^1(\Omega), \quad (17)$$

vilket är ekvivalent med:

Finn  $u \in H_0^1(\Omega)$  så att

$$a(u, v) = L(v), \quad \forall v \in H_0^1(\Omega),$$

där

$$a(u, v) = \int_{\Omega} \nabla u \cdot \nabla v dx$$

och

$$L(v) \equiv 0.$$

Nedan visas ett exempel på Pythonkod för att lösa ekvation (17) i FEniCS.

```

1 from dolfin import *
2
3 # Definiera geometri och triangulering
4 mesh = UnitSquareMesh(15, 15)
5
6 # Ange det approximerade polynomets grad p
7 V = FunctionSpace(mesh, "CG", p)
8
9 # Definiera rand
10 def boundary(x, on_boundary):
11     return on_boundary
12
13 # Definiera randvillkor
14 bc = DirichletBC(V, 0, boundary)
15
16 # Definiera ekvationens svaga formulering
17 u = TrialFunction(V)
18 v = TestFunction(V)
19 a = inner(grad(u), grad(v))*dx
20 L = 0*v*dx
21
22 # Lös variationsformuleringen
23 u = Function(V)
24 solve(a == L, u, bc)

```

## 3.2 Lösning av egenvärdesekvationer

För generering av nät valdes en geometri i form av ett sfäriskt skal<sup>6</sup>, då en klotformad geometri leder till ofysikaliska lösningar. Även en kubisk geometri testades, men FEniCS egenvärdeslösare avbröt beräkningen då en nod låg i origo, vilket sker om udda argument implementeras.

```

1 # Skapar ett nät med finhet m, vars geometri har finhet n
2 ibound = 0.01 # Definierar inre radie
3 obound = 2.2 # Definierar yttre radie

```

<sup>6</sup>Ett *sfäriskt skal* är en geometri i form av ett klot med ett klotformat hål runt sin mittpunkt.

```

4 origo = Point(0.0,0.0,0.0)           # Definierar origo
5 sphere_outer = Sphere(origo,obound,n) # Skapar yttre skal
6 sphere_inner = Sphere(origo,ibound,n) # Skapar inre skal
7 sphere = sphere_outer - sphere_inner  # Skapar sfäriskt skal
8 sphere_mesh = generate_mesh(sphere,m) # Skapar nätet

```

För att lösa ett egenvärdsproblem i FEniCS måste matriserna skapas utifrån den svaga formuleringen:

```

1 # Här är A ett godtyckligt vänsterled
2 A = PETScMatrix()
3 assemble(a, tensor = A)           # Skapar matrisen
4 bc.apply(A)                       # Applicerar randvillkor på A

```

Egenvärdeslösaren har olika funktioner. De som definieras nedan är de som varit väsentliga för projektet:

```

1 # Skapa egenvärdeslösare
2 s = SLEPcEigenSolver(A,M)         # Kallar på egenvärdeslösare
3 s.parameters['spectrum'] = 'smallest real' # Minsta reella egenvärdet
4 s.parameters['tolerance'] = g      # Egenvärdeslösarens tolerans
5 s.parameters['maximum_iterations'] = c # Maximalt antal iterationer
6
7 # Löser egenvärden upp till n
8 s.solve(n)
9 # Löser alla egenvärden
10 s.solve()

```

$|\psi|^2$  är en sannolikhetsfördelning, så  $\|\psi\|_{L_2(\Omega)} = 1$  bör gälla. Detta uppnås genom att lösningen normeras:

```

1 psinorm = norm(psi,'l2')          # Räknar ut L2-normen av lösningen u
2 psi = project(psi/psinorm, V)     # Projicerar den normerade lösningen på V

```

### 3.2.1 Implementerade parametrar

I nedanstående tabell visas vilka parametrar som gavs till egenvärdeslösaren i appendix E.1 för respektive resultat när isoytor simulerades.



	Tolerans	Inre radie	Yttre radie	Nätarg.	Geometriarg.	Figur
$ \psi_{1,0,0} ^2$	$5e - 16$	0, 1	10	48	20	3
$ \psi_{2,0,0} ^2$	$5e - 16$	0, 1	15	48	20	5
	$5e - 16$	0, 01	10	72	20	7
$ \psi_{2,1}^w ^2$	$5e - 16$	1	30	72	20	8
	$5e - 16$	1	30	72	20	9
$ \psi_{3,1}^w ^2$	$5e - 16$	1	30	72	20	12
	$5e - 16$	1	30	72	20	13
	$1e - 15$	1	30	80	20	16
$ \psi_{3,2}^{z^2} ^2$	$5e - 16$	1	30	72	20	17
$ \psi_{3,2}^w ^2$	$5e - 16$	1	30	72	20	19
	$5e - 16$	1	30	72	20	20

**Tabell 1:** FEniCS-parametrar använda för att ta fram figurerna.

### 3.2.2 Undersökning av egenvärdeskonvergens

Vid undersökning av egenvärdeskonvergens önskas data om egenvärdet som funktion av  $h_{max}$  samlas in. Detta görs genom att sätta egenvärdeslösaren i en for-loop där beräkningsdomänens triangulering förfinas i varje iteration.

```

1 for msh in range(start, slut, steglängd):
2     generate_mesh(geometri, msh)
3     [ ... ]

```

### 3.3 Tidsberoende ekvationer i FEniCS

Variationsformuleringen av den tidsberoende Schrödingerekvationen lyder:

För  $l = 1, \dots, m$ , finn  $\psi_{h,l} \in V_h(\Omega)$  så att

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega} \left[ -Im(\psi_{h,l})v + \frac{1}{r}Re(\psi_{h,l})vk_l - \frac{1}{2}k_l \nabla Re(\psi_{h,l}) \nabla v \right] dx \\
 & = \int_{\Omega} -Im(\psi_{h,l-1})v dx, \quad \forall v \in V_h(\Omega),
 \end{aligned} \tag{18a}$$

$$\begin{aligned}
 & \int_{\Omega} \left[ Re(\psi_{h,l})v + \frac{1}{r}Im(\psi_{h,l})vk_l - \frac{1}{2}k_l \nabla Im(\psi_{h,l}) \nabla v \right] dx \\
 & = \int_{\Omega} Re(\psi_{h,l-1})v dx, \quad \forall v \in V_h(\Omega).
 \end{aligned} \tag{18b}$$

Eftersom ekvationerna (18) är två kopplade ekvationer måste ett produktrum mellan funktioners real- respektive imaginärdel definieras:

```

1 V = FunctionSpace(mesh, 'CG', p)      # Definierar funktionsrummet
2 W = V*V                               # Definierar produktrummet
3
4 # Definiera testfunktion och försöksfunktion
5 (psi_r, psi_i) = TrialFunction(W)
6 (vr, vi) = TestFunction(W)

```

Implementering av tidsberoende ekvationer i FEniCS sker genom att först definiera tidsstegningen:

```

1 dt = 1      # Definierar ändring av tid
2 t = dt
3 T = 9      # Definierar sluttiden.

```

Därefter görs en loop som stegar i tiden och kallar på en lösare för variationsformuleringen. När problemet lösts i ett tidssteg sparas dess lösning i  $u_1$  innan  $t$  uppdateras:

```

1 while (t <= T):      # Loopar i tiden
2     solve(b == L, u, bc) # Löser b = L samt tillämpar randvillkoret bc
3     u1.assign(u)      # Sparar lösningen i u1 för varje tidssteg
4     t += dt          # Uppdaterar till nästa tidssteg

```

Oscillationsfrekvensen räknades ut för hand genom att ta antalet oscillationer och dividera med tidsintervallet.

### 3.3.1 Implementerade parametrar

Här följer vilka parametervärden som användes i koden, som finnes i appendix E.2 vid lösning av det tidsberoende problemet.

	Tolerans	Inre radie	Yttre radie	Tidssteg	Nät	Geometri	Figur
$ \psi_{1,0,0} ^2$	$1e - 15$	0,1	6	0,05	16	24	27, 28
	$1e - 15$	0,1	6	0,005	16	24	29, 30

**Tabell 2:** FEniCS-parametrar använda för att ta fram figurerna.

## 4 Resultat

Detta kapitel inleds med en presentation av numeriska och analytiska lösningar till den tidsberoende Schrödingerekvationen. Därefter undersöks hur egenvärdet för några lösningar beror på den största sidlängden,  $h_{max}$ , av trianguleringens simplex. Sist undersöks om steglängden i tid påverkar lösningar till den tidsberoende ekvationen.

Imaginärdelen av beräkningsresultaten från den tidsberoende Schrödingerekvationen är identiskt noll. Därför är de reellvärda vågfunktionerna  $\psi_{n,l}^w$  analytiska lösningar till denna ekvation. Dessa funktioner presenteras i appendix C.

### 4.1 Tidsberoende Schrödingerekvationen

De endimensionella diagrammen nedan visar sannolikhetsdistributioner i en dimension. De är framtagna genom att ta data från punkter liggandes utefter en axel. Sannolikhetsdistributioner för vågfunktioner med  $l = 0$  är sfäriskt symmetriska, vilket visas i appendix C, varför denna axel är godtycklig.

Radien på det sfäriska skalets hål betecknas *inre radie*. Det sfäriska skalets maximala avstånd till hålets mittpunkt kallas *yttre radie*. Värderna på dessa parametrar står i figurtexterna, i atomenheter.

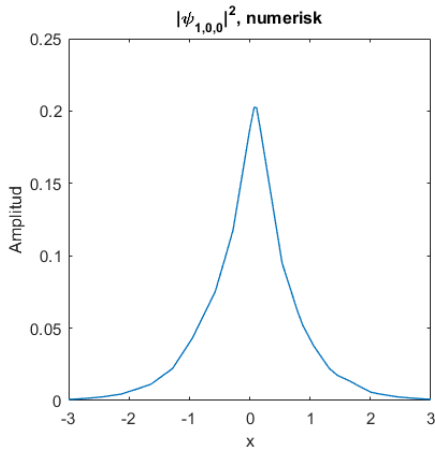
Isoyterna<sup>7</sup> nedan visar sannolikhetsdistributionernas tredimensionella geometri. De är framtagna genom att visningsprogrammet ParaViews parametrar ställs in så att viktiga geometriska detaljer tydligt framträder hos den analytiska lösningen, som exempelvis ringen i figur 17. Därefter ställs parametrar in så att motsvarande numeriska lösningsvolym så nära som möjligt matchar den analytiska lösningens.

#### 4.1.1 Vågfunktionen med $n=1$ , $l=0$

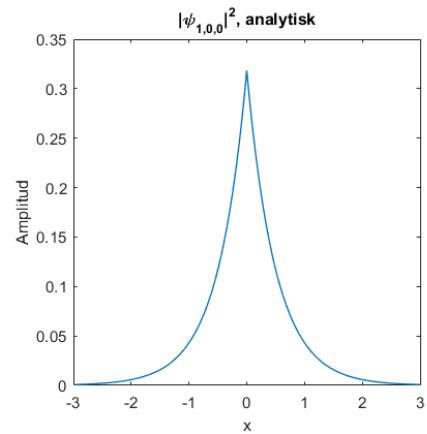
Figur 3 och Figur 4 visar numeriskt respektive analytiskt beräknade  $|\psi_{1,0,0}|^2$ . Vågfunktionen är sfäriskt symmetrisk, varför endast en dimension visas.

---

<sup>7</sup>Volym av domänen som har funktionsvärden mellan två givna parametrar.



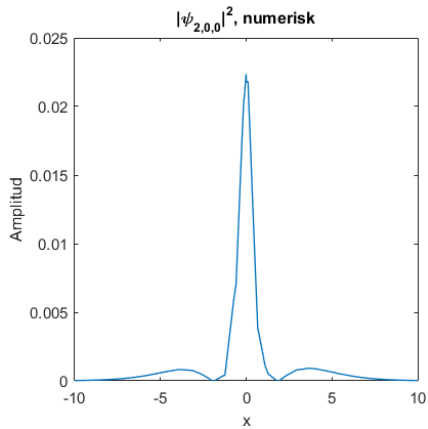
**Figur 3:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{1,0,0}|^2$  då beräkningsdomänens inre radie är 0,1 och beräkningsdomänens yttre radie är 10. Egenvärdet till denna lösning är  $-0,4918$ .



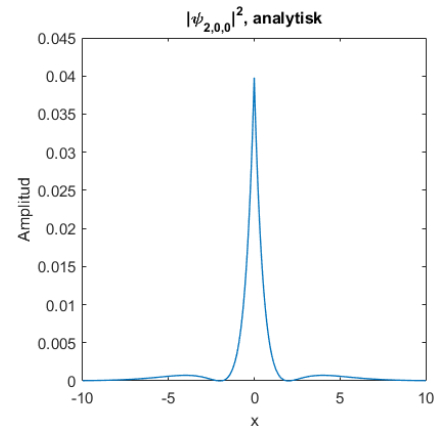
**Figur 4:** Analytiskt beräknad  $|\psi_{1,0,0}|^2$ . Egenvärdet till motsvarande egenfunktion är  $-0,5$ .

#### 4.1.2 Vågfunktionen med $n=2$ , $l=0$

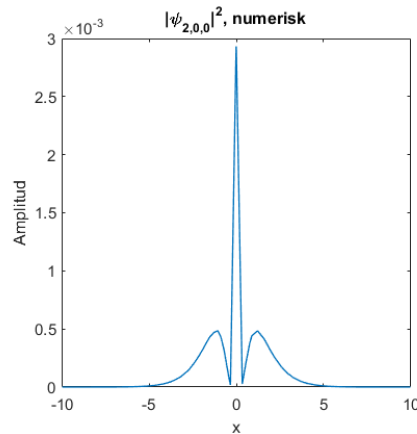
Figur 5 och Figur 7 visar numeriskt beräknade  $|\psi_{2,0,0}|^2$ . Figur 6 visar dess analytiskt beräknade motsvarighet. Vågfunktionen är sfäriskt symmetrisk, varför endast en dimension visas. Observera att beräkningen i Figur 7 ej normerats, varför amplituden ej är direkt jämförbar med lösningarna i Figur 5 och 6.



**Figur 5:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{2,0,0}|^2$  då beräkningsdomänens inre radie är 0,1 och beräkningsdomänens yttre radie är 15. Egenvärdet till denna lösning är  $-0,1339$ .



**Figur 6:** Analytiskt beräknad  $|\psi_{2,0,0}|^2$ . Egenvärdet till motsvarande egenfunktion är  $-0,125$ .



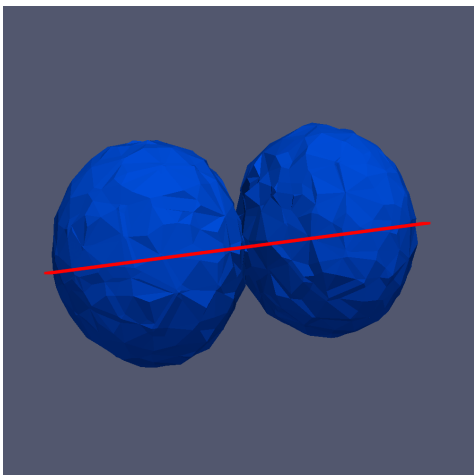
**Figur 7:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{2,0,0}|^2$  då beräkningsdomänens inre radie är 0,01 och beräkningsdomänens yttre radie är 10. Egenvärdet till denna lösning är  $-0,2504$ .

#### 4.1.3 Vågfunktioner med $n=2$ , $l=1$

Figur 8 och Figur 10 visar numeriskt respektive analytiskt beräknade isoytor för  $|\psi_{2,1}^w|^2$ , där  $w = x$  i Figur 10. I Figur 8 är  $w = x, y$  eller  $z$ . Sannolikhetsdistributionerna  $|\psi_{2,1}^x|^2$ ,

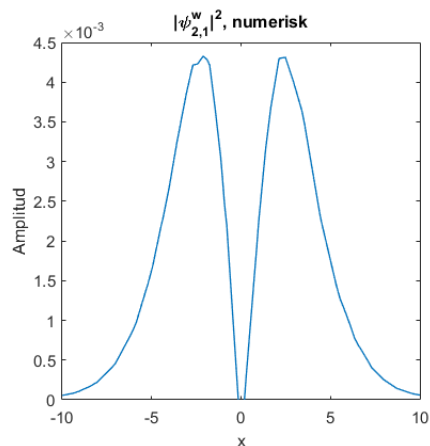
$|\psi_{2,1}^y|^2$  och  $|\psi_{2,1}^z|^2$  har identiska geometrier, men är orienterade längs med tre ortogonala axlar. För de analytiska lösningarna sammanfaller dessa med  $x$ -,  $y$ - och  $z$ -axlarna, men de numeriska lösningarna orienterar sig efter tre godtyckliga ortogonala axlar. Därför går det ej att fastställa vilket tillståndets sannolikhetsfördelning som avbildas i Figur 8.

Figur 9 visar sannolikhetsdistributionens amplitud i Figur 8:s mitt längs med den utritade axeln. Figur 11 visar sannolikhetsdistributionens amplitud i Figur 10:s mitt längs med den utritade axeln.

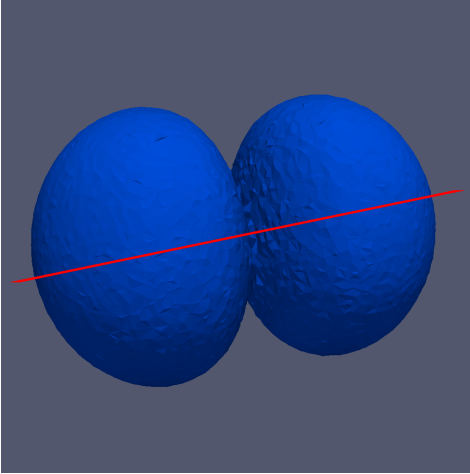


**Figur 8:** Numeriskt beräknad isoyta för  $|\psi_{2,1}^w|^2$ , där  $w$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie är 30.

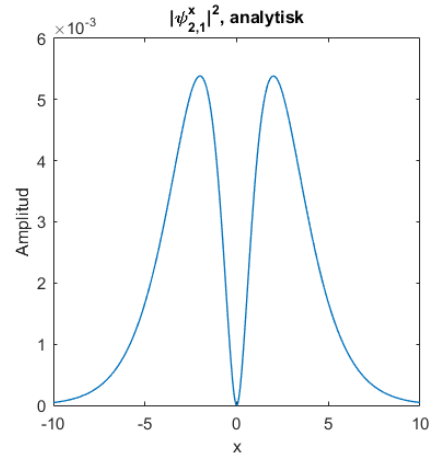
Egenvärdet till denna lösning är  $-0,1207$ .



**Figur 9:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{2,1}^w|^2$  längs med axeln utritad i Figur 8, där  $w$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie är 30.



**Figur 10:** Analytiskt beräknad isoyta för  $|\psi_{2,1}^x|^2$ . Egenvärdet till motsvarande egenfunktion är  $-0,125$ .



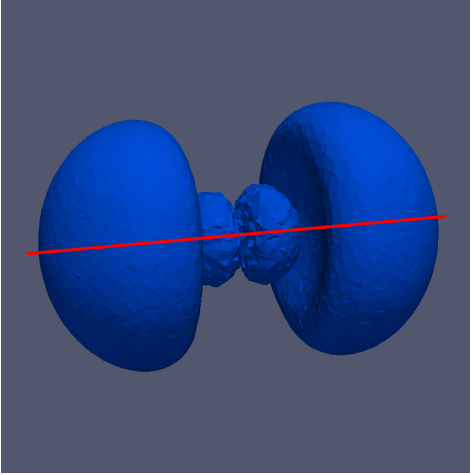
**Figur 11:** Analytiskt beräknad  $|\psi_{2,1}^x|^2$  längs med axeln utritad i Figur 10.

#### 4.1.4 Vågfunktioner med $n=3$ , $l=1$

Figur 12 och Figur 14 visar numeriskt respektive analytiskt beräknade isoytor för  $|\psi_{2,1}^w|^2$ , där  $w = x$  i Figur 14. I Figur 12 är  $w = x, y$  eller  $z$ . Sannolikhetsdistributionerna  $|\psi_{3,1}^x|^2$ ,  $|\psi_{3,1}^y|^2$  och  $|\psi_{3,1}^z|^2$  har identiska geometrier, men är orienterade längs med tre ortogonala axlar. För de analytiska lösningarna sammanfaller dessa med  $x$ -,  $y$ - och  $z$ -axlarna, men de numeriska lösningarna orienterar sig efter tre godtyckliga ortogonala axlar. Därför går det ej att fastställa vilket tillstånd sannolikhetsfördelning som avbildas i Figur 12.

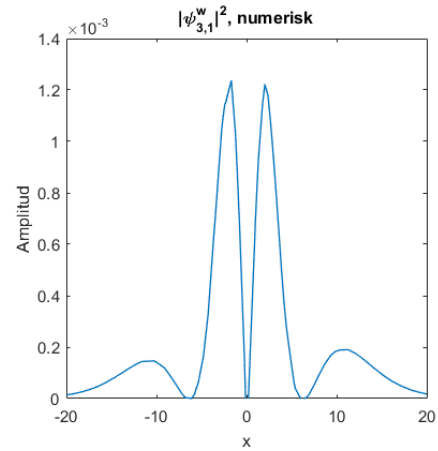
Figur 13 visar sannolikhetsdistributionens amplitud i Figur 12:s mitt längs med den utritade axeln. Figur 15 visar sannolikhetsdistributionens amplitud i Figur 14:s mitt längs med den utritade axeln.

Figur 16 visar resultatet från en numerisk beräkning på ett finare nät än Figur 12:s. Toleransparatetern till egenvärdeslösaren i Figur 16:s beräkning var högre än i Figur 12:s. Notera kroppens assymetri.

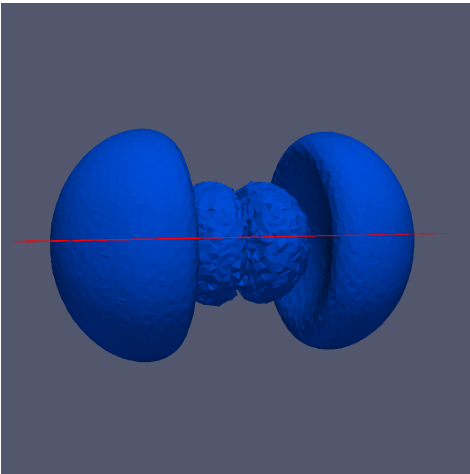


**Figur 12:** Numeriskt beräknad isoyta för  $|\psi_{3,1}^w|^2$ , där  $w$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie är 30.

Egenvärdet till denna lösning är  $-0,054$ .

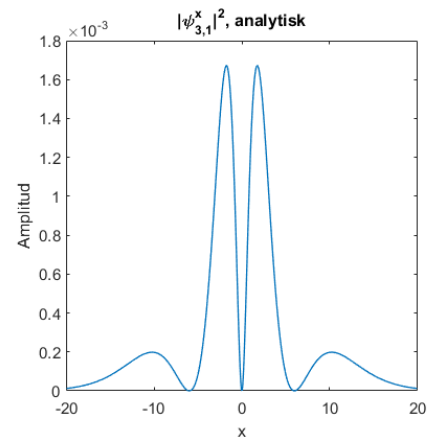


**Figur 13:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{3,1}^w|^2$  längs med axeln utritad i Figur 12, där  $w$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie är 30.



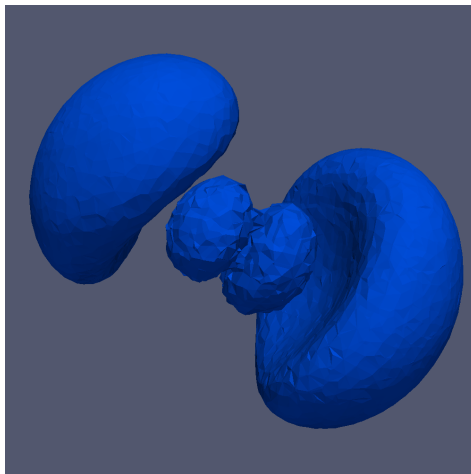
**Figur 14:** Analytiskt beräknad isoyta för  $|\psi_{3,1}^z|^2$ .

Egenvärdet till motsvarande egenfunktion är  $-0,03125$ .



**Figur 15:** Analytiskt beräknad  $|\psi_{3,1}^z|^2$  längs med axeln utritad i figur 14.





**Figur 16:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{3,1}^w|^2$ , där  $w$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie 30. För denna beräkning implementerades en större tolerans i FEniCS funktion eigensolver jämfört med övriga beräkningar.

Egenvärdet till denna lösning är  $-0,0542$ .

#### 4.1.5 Vågfunktioner med $n=3$ , $l=2$

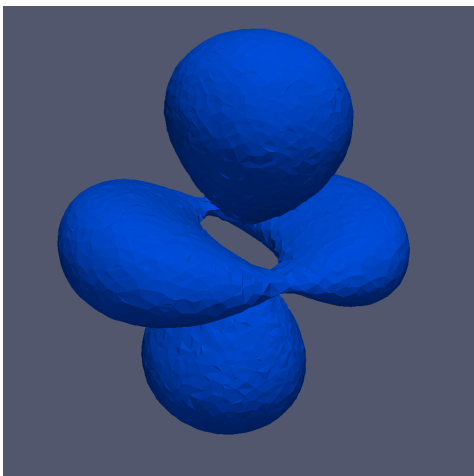
Figur 17 och Figur 18 visar numeriskt respektive analytiskt beräknad  $|\psi_{3,2}^z|^2$ . Till skillnad från de andra sannolikhetsdistributionerna  $|\psi_{3,2}^w|^2$  kan den som avbildas i Figur 17 identifieras med hjälp av dess geometri. Notera assymetrin i Figur 17 jämfört med Figur 18.

Figur 19 och Figur 21 visar numeriskt respektive analytiskt beräknad  $|\psi_{3,2}^w|^2$ , där  $w = x^2 - y^2$  för Figur 21 och antingen  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  eller  $x^2 - y^2$  för Figur 19. Sannolikhetsfördelningarna  $|\psi_{3,2}^{xy}|^2$ ,  $|\psi_{3,2}^{yz}|^2$ ,  $|\psi_{3,2}^{zx}|^2$  och  $|\psi_{3,2}^{x^2-y^2}|^2$  har likadana geometrier, men lägger sig utefter varsin axel. Då dessa axlar orienteras godtyckligt för den numeriska lösningen går det ej att bestämma vilken sannolikhetsdistribution som avbildas i Figur 19.

Figur 20 visar sannolikhetsdistributionens amplitud längs med de utritade axlarna i Figur 19. Den röda grafen i Figur 20 visar sannolikhetsdistributionen i Figur 19:s mitt längs med axeln markerad med röd linje. Den blå grafen visar sannolikhetsdistributionen längs med axeln markerad med en lila linje. Notera att graferna i Figur 20 ej

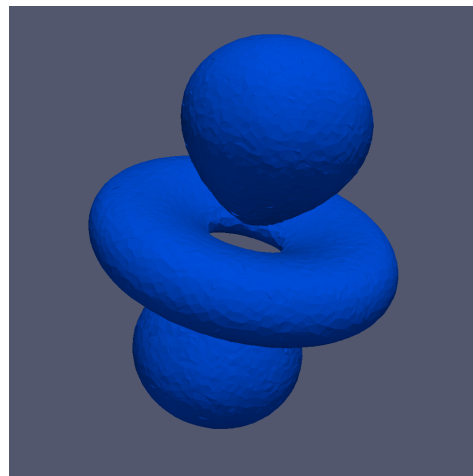
sammanfaller.

Figur 22 visar sannolikhetsdistributionens amplitud längs med de utritade axlarna i Figur 21. Notera att dessa sammanfaller.



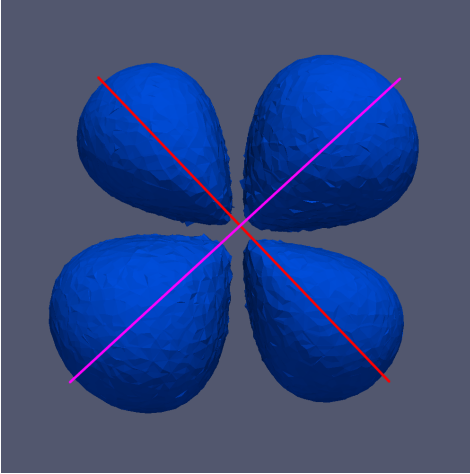
**Figur 17:** Numeriskt beräknad isoyta för  $|\psi_{3,2}^z|^2$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie 30.

Egenvärdet för denna lösning är  $-0,055$ .



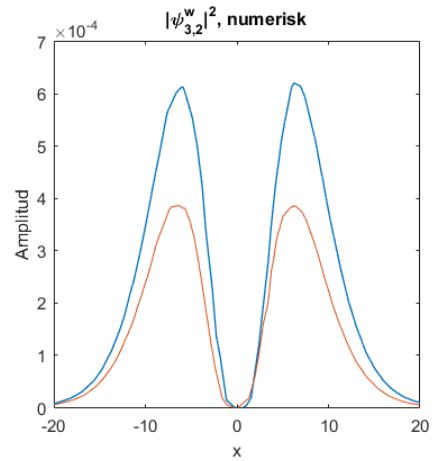
**Figur 18:** Analytiskt beräknad isoyta för  $|\psi_{3,2}^z|^2$ .

Egenvärdet till motsvarande egenfunktion är  $-0,03125$ .

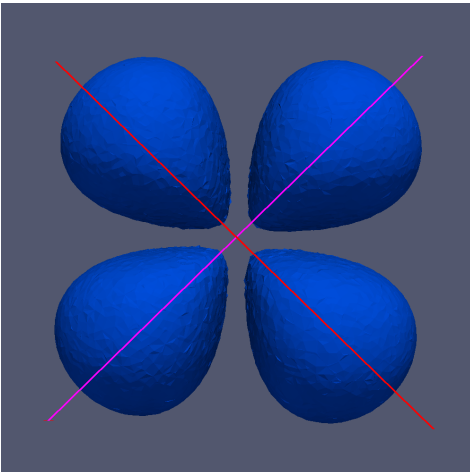


**Figur 19:** Numeriskt beräknad isoyta för  $|\psi_{3,2}^w|^2$ , där  $w$  är  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  eller  $x^2 - y^2$ , då beräkningsdomänens inre radie är 1 och beräkningsdomänens yttre radie är 30.

Egenvärdet till denna lösning är  $-0,055$ .

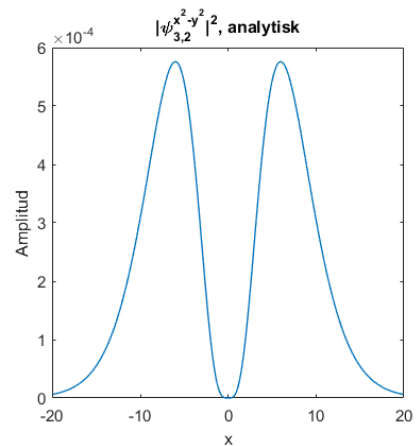


**Figur 20:** Numeriskt beräknad  $|\psi_{3,2}^w|^2$ , där  $w$  är  $xy$ ,  $yz$ ,  $zx$  eller  $x^2 - y^2$ , då beräkningsdomänens inre radie är 0,01 och beräkningsdomänens yttre radie är 10. Den blå linjen visar en axel liggandes längs med den lila linjen i Figur 19, den röda genom axeln längs med den röda linjen.



**Figur 21:** Analytiskt beräknad isoyta för  $|\psi_{3,2}^{x^2-y^2}|^2$ .

Egenvärdet till motsvarande egenfunktion är  $-0,03125$ .

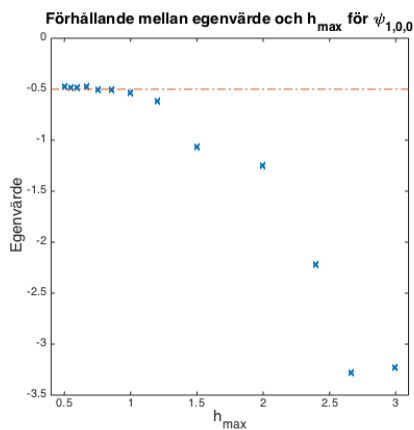


**Figur 22:** Analytiskt beräknad  $|\psi_{3,2}^{x^2-y^2}|^2$  längs med axlarna utritade i Figur 21.

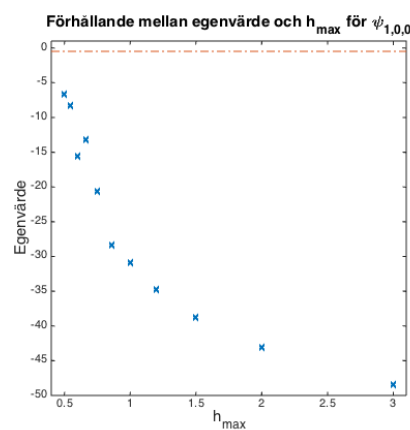
## 4.2 Egenvärdeskonvergens

Resultatet av egenvärdeskonvergens presenteras i diagram över egenvärden som funktion av  $h_{max}$  samt det numeriska felet  $|E_h - E|$  mot  $h_{max}$  i form av ett polynom, som finns i figurtexten. Här är  $E_h$  det numeriskt beräknade egenvärdet och  $E$  det analytiskt framtagna. I varje figur är det analytiska egenvärdet inlagt som en röd streckad linje.

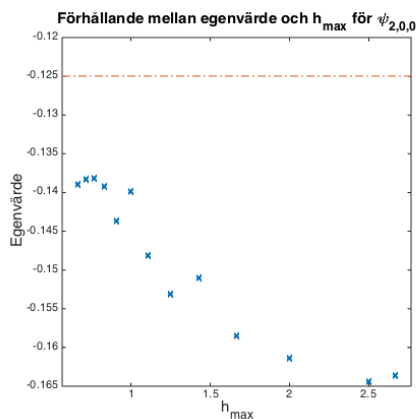
Figur 23 och Figur 24 visar egenvärdet som funktion av  $h_{max}$  för  $\psi_{1,0,0}$  för två olika värden på nätets inre radie. Figur 25 visar egenvärdet som funktion av  $h_{max}$  för  $\psi_{2,0,0}$ . Figur 26 visar egenvärdet som funktion av  $h_{max}$  för vågfunktionerna  $\psi_{2,1}^p$ , där  $p$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ . Figur 26 inkluderar data från alla dessa tre lösningar.



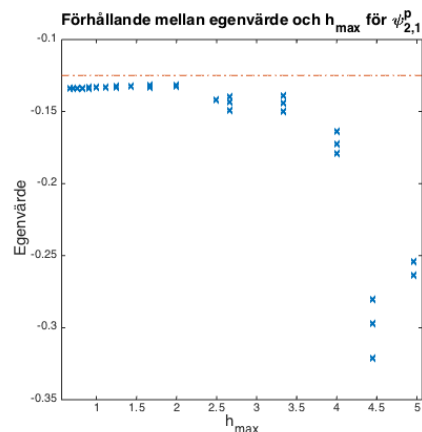
**Figur 23:** Blå markeringar visar numeriskt beräknade egenvärden i förhållande till  $h_{max}$  för  $\psi_{1,0,0}$  då beräkningsdomänens inre radie är 0,1. Den röda linjen visar samma funktions analytiska egenvärde. Feluppskattning:  $|E_h - E| \approx 0.5271h_{max}^2 - 0.6258h_{max} + 0.1801$



**Figur 24:** Blå markeringar visar numeriskt beräknade egenvärden i förhållande till  $h_{max}$  för  $\psi_{1,0,0}$ , då beräkningsdomänens inre radie är 0,01. Den röda linjen visar samma funktions analytiska egenvärde. Feluppskattning:  $|E_h - E| \approx 8.5052h_{max}^3 - 53.7591h_{max}^2 + 113.4876h_{max} - 38.2521$



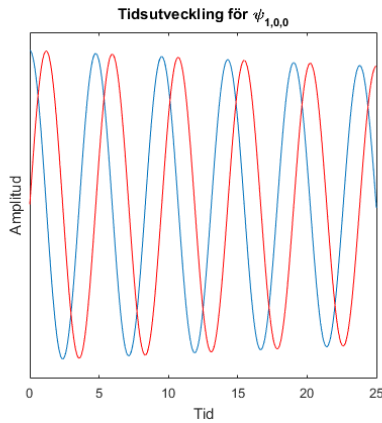
**Figur 25:** Blå markeringar visar numeriskt beräknade egenvärden i förhållande till  $h_{max}$  för  $\psi_{2,0,0}$  då beräkningsdomänens inre radie är 0,1. Den röda linjen visar samma funktions analytiska egenvärde. Feluppskattning:  $|E_h - E| \approx -0.0067h_{max}^2 + 0.0363h_{max} - 0.0098$



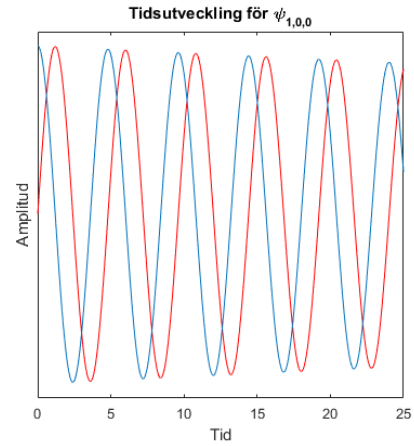
**Figur 26:** Blå markeringar visar numeriskt beräknade egenvärden i förhållande till  $h_{max}$  för  $\psi_{2,1}^p$ , där  $p$  är  $x$ ,  $y$  eller  $z$ , då beräkningsdomänens inre radie är 0,1. Den röda linjen visar samma funktions analytiska egenvärde. Feluppskattning:  $|E_h - E| \approx 0.0010h_{max}^2 - 0.0040h_{max} + 0.0113$

### 4.3 Tidsberoende Schrödingerekvationen

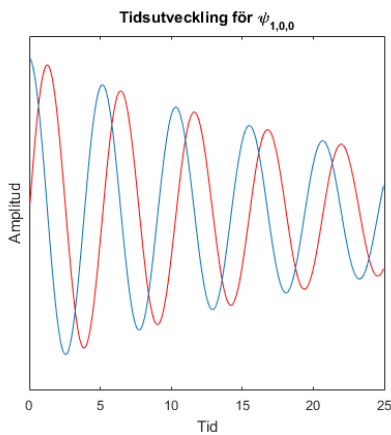
Vågfunktionen  $\psi_{1,0,0}$ 's tidsutveckling visas i figurerna nedan. Real- och imaginärdelar är inritade i blått respektive rött. Tidssteget i Figur 27 och Figur 28 är 0,005. Tidssteget i Figur 29 och Figur 30 är 0,05. Olika trianguleringar på beräkningsdomänen, genererade med samma parametrar, användes för beräkningarna av resultaten som visas i Figur 27 och Figur 29. För beräkning av resultaten som visas i Figur 28 och Figur 30 användes samma triangulering. Alla punkter oscillerar på samma sätt men med olika amplitud. Därför väljs en enda punkt som representerar alla, varför amplitudaxeln utelämnas i figurerna. Vågfunktionerna i Figur 27 och Figur 29 oscillerar med olika frekvens. Vågfunktionen i Figur 28 och Figur 30 oscillerar med samma frekvens.



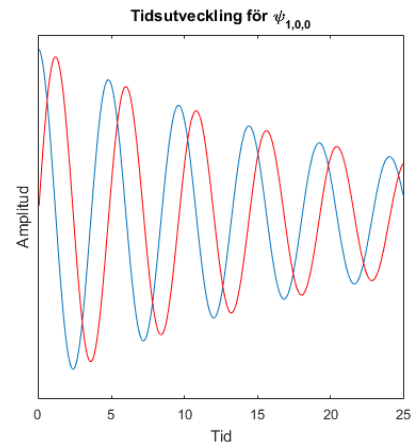
**Figur 27:** Tidsutvecklingen av  $\psi_{1,0,0}$  där blå graf visar  $\text{Re}(\psi_{1,0,0})$ , röd graf visar  $\text{Im}(\psi_{1,0,0})$  och tidssteget  $k = 0,005t.e.$  då beräkningsdomänen ej är samma, men genererats med identiska parametrar som den i Figur 29. Frekvens:  $0,263 \text{ l.e./t.e.}$  .



**Figur 28:** Tidsutvecklingen av  $\psi_{1,0,0}$  där blå graf visar  $\text{Re}(\psi_{1,0,0})$ , röd graf visar  $\text{Im}(\psi_{1,0,0})$  och tidssteget  $k = 0,005t.e.$  då beräkningsdomänen är samma som den i Figur 30. Frekvens:  $0,260 \text{ l.e./t.e.}$  .



**Figur 29:** Tidsutvecklingen av  $\psi_{1,0,0}$  där blå graf visar  $\text{Re}(\psi_{1,0,0})$ , röd graf visar  $\text{Im}(\psi_{1,0,0})$  och tidssteget  $k = 0,05t.e.$  då beräkningsdomänen ej är ekvivalent samma, men genererats med identiska parametrar som den i Figur 27. Frekvens:  $0,322 \text{ l.e./t.e.}$  .



**Figur 30:** Tidsutvecklingen av  $\psi_{1,0,0}$  där blå graf visar  $\text{Re}(\psi_{1,0,0})$ , röd graf visar  $\text{Im}(\psi_{1,0,0})$  och tidssteget  $k = 0,05t.e.$  då beräkningsdomänen är samma som den i Figur 28. Frekvens:  $0,260 \text{ l.e./t.e.}$  .

## 5 Diskussion

Nedan jämförs en beräkningsdomän med geometri i form av ett sfäriskt skal, vilket använts i detta projekt, med ett kubiskt alternativ. Vidare följer en diskussion av egenvärdeskonvergenser, vilken grundar sig i de numeriska lösningar som beräknats från den tidsberoende ekvationen. Även en jämförelse mellan de numeriska och de analytiska sannolikhetsfördelningarna görs. Slutligen diskuteras vilka beräkningsparametrar som är av vikt för den tidsberoende Schrödingerekvationen.

### 5.1 Metod

För att lösa Schrödingerekvationen för en elektron med finita elementmetoden krävs ovanligt stor noggrannhet vid trianguleringen samt ovanligt snäva toleranser för egenvärdeslösaren jämfört med andra tillämpningar [25], vilket är en nackdel gentemot alternativa metoder.  $|\psi_{3,1}^w|^2$  i Figur 16 är assymetrisk och överrensstämmer dåligt med det analytiska resultatet i Figur 14;  $|\psi_{3,1}^w|^2$  i Figur 12 stämmer bättre överrens. Skillnaderna i parameterinställningar för beräkningarna i Figur 12 och Figur 16 var lösarens tolerans och nätets finhet. Toleransen var mycket snävare vid beräkningen i Figur 12. Nätet var betydligt finare vid beräkningen i Figur 16. Alltså verkar lösarens tolerans spela större roll än nätets finhet för att få relevanta resultat. I vissa delar av detta projekt krävdes uppemot en veckas beräkningstid på beräkningsservern ozzy. För undersökning av egenvärdeskonvergensen är det problematiskt att flera tillstånd har samma energinivå eftersom det gör det omöjligt att utan kvantfysisk kunskap bestämma kvanttalen  $l$  och  $m$  för vågfunktioner med samma huvudkvanttal  $n$ . Detta problem löses genom jämförelse med analytiska resultat.

I detta projekt har lösningen approximerats som en summa av linjära polynom i rummet och konstanta polynom i tiden. Observera att samtliga lösningar av den tidsberoende Schrödingerekvationen innehåller exponentialtermer, se appendix B, vars Taylorutveckling består av en oändlig polynomsumma. Av denna anledning approximeras den tidsberoende Schrödingerekvationen bäst som en summa av polynom av högsta möjliga grad. Alltså skulle en uppskattning av lösningen som en summa av polynom med högre grad än ett i rummet ge en bättre noggrannhet i det tidsberoende fallet, men beräkningstiden skulle öka vid beräkningar med samma nätfinhet. Även en uppskattning av den tidsberoende Schrödingerekvationens som en summa av polynom med högre grad än ett i rummet och noll i tiden skulle kunna ge bättre noggrannhet.

## 5.2 Beräkningsdomänens geometri

En kubisk beräkningsdomän har fördelen att en omgivning till origo inte behöver uteslutas så länge dess argument är udda. Dock kan vågfunktionens sfäriska symmetri inte nyttjas i en kubisk geometri. Dessutom krävs en större volym och därmed fler simplex för att generera en kubisk geometri med samma radie som en sfärisk motsvarighet, vilket skulle kunna kräva längre beräkningstid.

En omgivning till origo har uteslutits ur definitionsmängden vid beräkningar på grund av potentialfunktionens singularitet i denna punkt. De tillstånd vars sannolikhetsfördelningar är koncentrerade kring origo, till exempel  $\psi_{2,0,0}$ , borde påverkas mest av nämnd domänförenkling. Figur 5 och Figur 7 visar båda  $\psi_{2,0,0}$ , men med inre radie 0,1 i förstnämnda figur och inre radie 0,01 i sistnämnda. Skillnaden i inre radie ledde till stora skillnader på lösningens art. Lösningen som beräknats på domänen med störst inre radie gav en lösningsfunktion och egenvärde som stämmer bättre överens med den analytiska lösningen, vilket innebär att domänförenklingen antagligen ger noggrannare lösningar. Dock överensstämmer en beräkningsdomän med alltför stor inre radie mycket dåligt med verkligheten. Således bör den inre radien varken vara för stor eller för liten.

## 5.3 Egenvärdeskonvergens

Trots hålet i beräkningsdomänen konvergerar egenvärdena för  $\psi_{1,0,0}$  i Figur 23 mot det analytiska värdet med endast ett litet fel vid en inre radie på 0,1. Minskas hålradien till 0,01 som i Figur 24 konvergerar egenvärdet långsammare och det är oklart om egenvärdet ens konvergerar mot dess analytiska värde. Detta tyder på att  $\psi_{1,0,0}$ 's egenvärde är känsligt för hålstorleken på så sätt att en för liten inre radie ger långsam egenvärdeskonvergens, om den ens konvergerar mot det analytiska egenvärdet.

Egenvärdena till  $\psi_{2,0,0}$  i Figur 25 konvergerar ej lika fort som de till  $\psi_{1,0,0}$  i Figur 23. Ett relativt fel i egenvärdet på mer än 0,1 kvarstår vid ett  $h_{max}$  på mindre än 0,5 när hålet i det sfäriska skalet har radien 0,1. Det krävs därför finare triangulering för att uppnå en god approximation av  $\psi_{2,0,0}$ 's egenvärde. Det kan ha sin förklaring i att  $\psi_{2,0,0}$  har större utbredning i rummet än  $\psi_{1,0,0}$ .

Egenvärdena till  $\psi_{2,1}^p$  i Figur 26 konvergerar fortast mot sitt analytiska egenvärde av de betraktade lösningarna, men ett statistiskt fel kvarstår även vid fina trianguleringar. I Figur 8 har en ännu finare triangulering än vid konvergensanalysen använts. Även då kvarstår ett fel; det är möjligt att vår metod helt enkelt ger ett statistiskt fel för denna vågfunktions egenvärde. Varför vet vi ej.



## 5.4 Tidsberoende

Tidsutvecklingen för  $\psi_{1,0,0}$  beräknas rekursivt, vilket ger en felackumulation. Felackumulationen gör att lösningen med tiden går mot noll eftersom eulers implicita stegmetod är A-stabil, trots att den i teorin bör oscillera med konstant amplitud [26]. För att minska felackumulation och få en realistisk lösning krävs därför att tiden diskretiseras med mycket små steg. Vidare fås olika frekvenser om samma kod körs, men en ny beräkningsdomän genereras trots att sistnämnda har samma nät- och geometriargument, se Figur 29 och Figur 30. Vid beräkningarna som visas i Figur 27 och Figur 28 användes samma triangulering. Dessa tidsutvecklingar har samma frekvens.

## 6 Slutsats

Att lösa Schrödingerekvationen med finita elementmetoden är möjligt, men kräver en mycket fin uppdelning av både rum och tid för relevanta resultat. Dessutom spelar toleransen i FEniCS funktion *eigensolver* en stor roll, se Figur 16 där toleransen var större än i övriga beräkningar. På grund av den fina rums- och tidsuppdelningen kräver FEniCS mycket beräkningstid och beräkningskraft, varför alternativa numeriska metoder ibland föredras.

### 6.1 Förslag på vidare studier

I projektet har linjära polynom använts för att approximera lösningen. Ett polynom av högre grad skulle kräva mer beräkningstid och beräkningskraft per simplex, men å andra sidan behöva färre simplex för ett resultat likvärdigt detta projekts i det tidsberoende fallet eftersom dess lösnings noggrannhet ökar med antalet polynomgrader i approximationen. Detta skulle även kunna gälla i fallet med den tidsberoende Schrödingerekvationen. Av den här anledningen skulle det vara intressant att undersöka vilka som är de optimala polynomgradsvalen för just Schrödingerekvationen i det tidsberoende respektive tidsberoende fallet i FEniCS.

Vidare skulle ett adaptivt nät möjligen kunna effektivisera beräkningstiden. Ett adaptivt nät skapar finare trianguleringar i områden där sannolikhetsfördelningen är koncentrerad. Eftersom Schrödingerekvationens funktionsvärden på större delen av beräkningsdomänen ligger nära noll skulle ett adaptivt nät var effektivt. Dock skulle detta tvinga FEniCS att generera ett nytt nät för varje egenvärde.

Eftersom en för liten inre radie på beräkningsdomänen med geometri i form av ett sfäriskt skal ger lösningar som inte överensstämmer med sina analytiska motsvarigheter och en för stor inre radie inte överensstämmer med verkligheten vore det intressant

att undersöka vilken inre radie som är optimal.

I diskussionen nämndes det faktum att egenvärden till  $\psi_{2,1}^p$  konvergerar snabbare än de till  $\psi_{2,0,0}$ . Huruvida detta beror på att sistnämnda vågfunktion har hög amplitud i en omgivning till origo, vilken i detta projekt utesluts ur beräkningsdomänen, eller ej skulle kunna undersökas genom att istället använda en kubisk beräkningsdomän.

## Referenser

- [1] G. Ohlén. *Kvantvärldens fenomen - teori och begrepp*. Lund: Studentlitteratur AB, första utgåva, 2005. s. 58.
- [2] A. Szabo och N. M. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, Inc., första utgåva, 1996. s. 31.
- [3] G. Ohlén. *Kvantvärldens fenomen - teori och begrepp*. Lund: Studentlitteratur AB, första utgåva, 2005. s. 17.
- [4] G. Ohlén. *Kvantvärldens fenomen - teori och begrepp*. Lund: Studentlitteratur AB, första utgåva, 2005. s. 33.
- [5] S. H. Christiansen och T. G. Halvorsen. Second Order Gauge Invariant Discretizations to the Schrödinger and Pauli Equations. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1505.08040>.
- [6] F. Xing. New Optimized Schwarz Algorithms for One Dimensional Schrödinger Equation with General Potential. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1603.00168>.
- [7] P. Bader, A. Iserles, K. Kropielnicka och P. Singh. Efficient Methods for Time-Dependence in Semiclassical Schrödinger Equations. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1602.03581>.
- [8] T. Sottinen, X. Yang och A. Rasila. Efficient Simulation of Schrödinger Equation with Piecewise Constant Positive Potential. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1512.01306>.
- [9] A. Zlotnik. On Error Estimates of the Crank-Nicolson-Polylinear Finite Element Method with the Discrete TBC for the Generalized Schrödinger Equation in an Unbounded Parallelepiped. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1503.07811>.
- [10] T. Katsaounis och I. Kyza. A Posteriori Error Control & Adaptivity for Crank-Nicolson Finite Element Approximations for the Linear Schrödinger Equation. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1301.4391>.
- [11] M. Mortensen, H. P. Langtangen och G. N. Wells. A FEniCS-Based Programming Framework for Modeling Turbulent Flow by the Reynolds-Averaged Navier-Stokes Equations. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1102.2933>.

- [12] N. V. Pavlova, P. N. Vabishchevich och M. V. Vasilyeva. Mathematical Modeling of Thermal Stabilization of Vertical Wells on High Performance Computing Systems. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1304.1625>.
- [13] M. W. Funke och P. E. Farrell. A Framework for Automated PDE-Constrained Optimisation. Hämtad 2016-04-14 från <http://arxiv.org/abs/1302.3894>.
- [14] A. Persson och L.-C. Böiers. *Analys i flera variabler*. Lund: Studentlitteratur, tredje utgåva, 2005. S.368.
- [15] S. Larsson och V. Thomée. *Partial Differential Equations with Numerical Methods*. Heidelberg: Springer, första utgåva, 2009. s. 225.
- [16] A. Logg, K.-A. Mardal och G. N.Wells. *Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method - The FEniCS Book*. Heidelberg: Springer, första utgåva, 2012. s. 590.
- [17] T. Lakoba. Stability analysis of finite-difference methods for ODEs. Hämtad 2016-04-14 från [http://www.cems.uvm.edu/tlakoba/math337/notes\\_4.pdf](http://www.cems.uvm.edu/tlakoba/math337/notes_4.pdf), s.45.
- [18] R. J. Kain. Some A-Stable Methods for Stiff Ordinary Differential Equations. *Mathematics of Computation*, volym 26(117), 1972.
- [19] M. G. Larson och F. Bengzon. *The Finite Element Method - Theory, Implementation and Applications*. Heidelberg: Springer, femte utgåva, 2013. s. 218.
- [20] M. G. Larson och F. Bengzon. *The Finite Element Method - Theory, Implementation and Applications*. Heidelberg: Springer, femte utgåva, 2013. s. 219.
- [21] G. Ohlén. *Kvantvärldens fenomen - teori och begrepp*. Lund: Studentlitteratur AB, första utgåva, 2005. s. 115.
- [22] M. Henningson. Börja med kvantfysik, 2015. Opublicerad kursbok i kursen FUF040, Chalmers. 79-80.
- [23] P. Atkins och L. Jones. *Chemical Principles - The Quest for Insight*. New York: W. H. Freeman and Company, 5 utgåva, 2010. s. 23-26.
- [24] A. Logg, K.-A. Mardal och G. N.Wells. *Automated Solution of Differential Equations by the Finite Element Method - The FEniCS Book*. Heidelberg: Springer, första utgåva, 2012. s. 5.
- [25] A. W.Sandvik. Numerical Solutions of the Schrödinger Equation. Hämtad 2016-05-15 från <http://physics.bu.edu/py502/lectures4/schrod.pdf>. s. 7.
- [26] D. Sherrill. The Time-Dependent Schrödinger Equation, 2006. Internetsida. Hämtad 2016-05-17 från <http://vergil.chemistry.gatech.edu/notes/quantrev/node9.html>.

- [27] A. Szabo och N. M. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: Dover Publications, Inc., första utgåva, 1996. s. 42.
- [28] L. Råde och B. Westergren. *Mathematics Handbook - for Science and Engineering*. Lund: Studentlitteratur AB, femte utgåva, 2003. s. 253.
- [29] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 334.
- [30] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 344.
- [31] L. Råde och B. Westergren. *Mathematics Handbook - for Science and Engineering*. Lund: Studentlitteratur AB, femte utgåva, 2003. s. 202.
- [32] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 335.
- [33] L. Råde och B. Westergren. *Mathematics Handbook - for Science and Engineering*. Lund: Studentlitteratur AB, femte utgåva, 2003. s. 264.
- [34] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 337.
- [35] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 345.
- [36] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 346.
- [37] D. DeBruyne och L. Sorensen. Bra, Ket, Dirac, and all that. Hämtad 2016-03-29 från <https://faculty.washington.edu/seattle/physics227/reading/reading-26-27.pdf>. s. 350.
- [38] W. MathWorld. Spherical Harmonic, 2016. Internetsida. Hämtad 2016-05-15 från <http://mathworld.wolfram.com/SphericalHarmonic.html>.
- [39] G. Ohlén. *Kvantvärldens fenomen - teori och begrepp*. Lund: Studentlitteratur AB, första utgåva, 2005. s. 69.
- [40] A. Beiser. *Concepts of Modern Physics*. McGraw-Hill Education, sjätte utgåva, 2003. s. 231.

## A Härledning av Schrödingerekvationen i atomenheter

Eftersom Schrödingerekvationen beskriver väldigt små system blir dess rumsvariabel mycket liten mätt i SI-enheter. En så liten variabel riskerar att approximeras till noll i numeriska metoder, varför Schrödingerekvationen ofta formuleras i så kallade atomenheter. Omformuleringen beskriver det ursprungliga systemet, men med omskalade variabler.

I övriga kapitel utelämnas tildet över tecknen då det, om inte något annat nämns, är ekvationerna i atomenheter som betraktas. Ett alternativt sätt att landa i nedanstående ekvationer är att utnyttja värdet på vissa fysikaliska konstanter i enheterna; i atomenheter är  $\hbar = 1$ ,  $m_e = 1$ ,  $q = 1$  och  $\epsilon_0 = 1/4\pi$ . Sätts dessa värden in i Schrödingerekvationen formulerad som i ekvation (2.2.1) erhålls ekvationen i atomenheter.

### A.1 Det tidsberoende fallet

För att uttrycka den tidsberoende Schrödingerekvationen,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi(x) = E\psi(x),$$

i atomenheter ansätts [27]

$$\begin{cases} E = E_0\tilde{E} \\ r = r_0\tilde{r} \end{cases},$$

där  $E_0$  och  $r_0$  är konstanter som ska bestämmas. Ansättningen ger

$$\Delta = \frac{\tilde{\Delta}}{r_0^2}.$$

Således kan den tidsberoende Schrödingerekvationen skrivas

$$E_0\tilde{E}\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2}\tilde{\Delta} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\tilde{r}r_0}\right)\psi. \quad (19)$$

Multiplikation av ekvation (19) med  $\frac{r_0^2 m_e}{\hbar^2}$  ger

$$\frac{r_0^2 m_e}{\hbar^2} E_0 \tilde{E} \psi = \left(-\frac{1}{2}\tilde{\Delta} - \frac{m_e q^2 r_0}{4\pi\epsilon_0 \tilde{r} \hbar^2}\right)\psi.$$

Konstanterna fås genom att normalisera koefficienterna enligt

$$\begin{cases} \frac{m_e q^2 r_0}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 1 \Rightarrow r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e q^2}, \\ \frac{r_0^2 m_e}{\hbar^2} E_0 = 1 \Rightarrow E_0 = \frac{m_e q^4}{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}. \end{cases}$$

Sätts dessa in erhålls Schrödingerekvationen i atomenheter, som lyder

$$\begin{cases} \tilde{E}\psi = (-\frac{1}{2}\tilde{\Delta} - \frac{1}{\tilde{r}})\tilde{\psi}, \\ \tilde{\Omega} = x \in \mathbb{R}^n : |x| \leq \tilde{r}. \end{cases}$$

$r_0$  är en Bohrradie och  $E_0$  är en Hartree, vars värden är

$$\begin{cases} r_0 \approx 5.29 * 10^{-11} \text{ m}, \\ E_0 \approx 13.6 * 2 \text{ eV}. \end{cases}$$

För väteelektronen lyder det analytiska uttrycket för dess egenvärden

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2 n^2}.$$

Genom substitutionen  $E_n = E_0 \tilde{E}_n$  kan detta uttryckas i atomenheter som

$$\tilde{E}_n = -\frac{1}{2n^2}. \quad (20)$$

## A.2 Det tidsberoende fallet

Den tidsberoende Schrödingerekvationen,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \psi(x, t), \quad (21)$$

skrivs om genom samma procedur som den tidsberoende. Först sätts

$$\begin{cases} r = r_0 \tilde{r}, \\ t = t_0 \tilde{t}, \end{cases} \Rightarrow \Delta = \frac{\tilde{\Delta}}{r_0^2},$$

där  $r_0$   $t_0$  är konstanter som ska bestämmas. Ekvation (21) kan då skrivas

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{t_0 \partial \tilde{t}} = \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2} \tilde{\Delta} - \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_0 \tilde{r}} \right) \psi.$$

Ekvationen förlängs med  $r_0^2 m_e / \hbar^2$ , vilket ger

$$i \frac{r_0^2 m_e}{\hbar} \frac{\partial \psi}{t_0 \partial \tilde{t}} = \left( -\frac{1}{2} \tilde{\Delta} - \frac{r_0 m_e q^2}{4\pi\epsilon_0 \tilde{r} \hbar^2} \right) \psi.$$

Konstanterna fås genom att normalisera koefficienterna enligt

$$\begin{cases} \frac{m_e q^2 r_0}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} = 1 \Leftrightarrow r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e q^2}, \\ \frac{r_0^2 m_e}{\hbar t_0} = 1 \Leftrightarrow t_0 = \frac{16\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^3}{m_e q^4} = \frac{\hbar}{E_0}. \end{cases}$$

Observera att  $r_0$  betecknar Bohrradien. Den tidsberoende Schrödingerekvation i atomenheter lyder

$$i \frac{\partial \psi}{\partial \tilde{t}} = \left( -\frac{1}{2} \tilde{\Delta} - \frac{1}{\tilde{r}} \right) \psi$$

## B Analytisk lösning av den tidsberoende Schrödingerekvationen för väteelektronen

I de fall en analytisk lösning existerar är det intressant att jämföra denna med dess numeriska motsvarighet. Den tidsberoende Schrödingerekvationen saknar analytisk lösning i många fall, men inte i fallet för väteatomens elektron. Lösningen till Schrödingerekvationen för väteelektronen kan härledas med hjälp av variabelseparation. Till att börja med skrivs ekvationen i sfäriska koordinater. I detta koordinatsystem lyder Laplaceoperatoren [28]

$$\Delta = \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right].$$

Vidare ansätts

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (22)$$

Detta ger den tidsberoende Schrödingerekvationen i sfäriska koordinater

$$-\frac{\hbar}{2m_e} \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \psi + P\psi = E\psi. \quad (23)$$

Insättning av ekvation (22) i ekvation (23) samt förlängning med  $-2m_e r^2 / \hbar^2 (R(r)Y(\theta, \phi))$  ger

$$\left\{ \frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 R'(r) \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} [P - E] \right\} + \left[ \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} Y(\theta, \phi) \right) + \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) \right] = 0 \quad (24)$$

Observera att ekvation (24) består av ett uttryck som endast beror på  $r$  och ett uttryck som beror på  $\theta$  och  $\phi$ . Eftersom ekvation (24) gäller för samtliga  $r$ ,  $\phi$  och  $\theta$  måste de två uttrycken vara lika med samma konstant med skillnad på tecknet. Väljs konstanten till  $l(l+1)$  fås lösningen [29]

$$\frac{1}{R(r)} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) R(r) - \frac{2m_e r^2}{\hbar^2} [P - E] = l(l+1), \quad (25a)$$

$$\frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y(\theta, \phi) + \frac{1}{Y(\theta, \phi) \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} Y(\theta, \phi) = -l(l+1), \quad (25b)$$

där  $l$  betecknar azimutala kvanttalet [29]. Ansättningen  $Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$  ger

$$\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Theta(\theta)\Phi(\phi) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \Phi(\phi)\Theta(\theta) + l(l+1)\Theta(\theta)\Phi(\phi) = 0.$$



Förlängning med  $\sin^2(\theta)/\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  ger, med separationskonstanten  $m^2$ ,

$$\frac{\sin(\theta)}{\Theta(\theta)} \left( \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin(\theta)\Theta'(\theta)) \right) + l(l+1)\sin^2(\theta) = -\frac{\Phi''(\phi)}{\Phi(\phi)} = m^2, \quad (26)$$

där  $m$  betecknar det magnetiska kvanttalet [30].

Lösningen till  $\Phi(\phi)$  lyder [31]

$$\Phi_m(\phi) = A \sin(m\phi) + B \cos(m\phi).$$

Av fysikaliska skäl ansätts  $A = i$  och  $B = 1$ , vilket ger [32]

$$\Phi(\phi) = e^{im\phi}.$$

För att hitta  $\Theta(\theta)$  multipliceras den  $\theta$ -beroende delen av ekvation (26) med  $\Theta(\theta)$ , vilket ger

$$\left\{ \sin(\theta) \frac{d}{d\theta} (\sin(\theta)\Theta'(\theta)) \right\} + (l+1)l \sin^2(\theta)\Theta(\theta) - m^2\Theta(\theta) = 0.$$

Utveckling av parentesen ger

$$\left\{ \sin^2(\theta) \frac{d^2}{d\theta^2} \Theta(\theta) + \sin(\theta) \cos(\theta) \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right\} + (l+1)l \sin^2(\theta)\Theta(\theta) - m^2\Theta(\theta) = 0.$$

Variabelbytet  $\cos(\theta) = x$  och det faktum att  $\sin^2(\theta) = 1 - x^2$  medför

$$(1-x^2) \frac{d^2}{dx^2} \hat{\Theta}(x) - 2x \frac{d}{dx} \hat{\Theta}(x) + l(l+1)\Theta(\theta) - \frac{m^2}{(1-x^2)} \hat{\Theta}(x) = 0,$$

där  $\hat{\Theta}(x) = \hat{\Theta}(\cos(\theta)) := \Theta(\theta)$ , eftersom

$$\begin{cases} \frac{d\hat{\Theta}}{d\theta} = -\sin(\theta) \frac{d}{dx}, \\ \frac{d^2\hat{\Theta}}{d\theta^2} = -\cos(\theta) \frac{d}{dx} + (1-x^2) \frac{d^2}{dx^2}. \end{cases}$$

För att formulera en lösning till B definieras [33] *de associerade Legendrepolynomerna*

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x),$$

$$P_l(x) = \frac{1}{l!2^l} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l.$$

Med hjälp av ovanstående definition fås [34]

$$\Theta_{l,m}(\theta) = P_l^m(\cos(\theta)).$$

Om  $\tilde{Y}_{l,m}(\theta, \phi)$  är en onormerad lösning till ekvation (25b) fås det normerade uttrycket genom

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{\tilde{Y}_{l,m}(\theta, \phi)}{\int_{\Omega} \tilde{Y}_{l,m}(\theta, \phi) \tilde{Y}_{l,m}^*(\theta, \phi) d\theta d\phi}.$$

Det normerade uttrycket lyder [34]

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi},$$

där faktorn  $(-1)^m$  ger  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  positivt tecken, eftersom  $P_l^m(x)$  är negativt för udda  $m$  [34].

För att lösa variabelseparationens  $r$ -beroende del, ekvation (25a), multipliceras dena med  $R(r)$ , vilket ger

$$\frac{d}{dr} (r^2 R'(r)) + (2r^2 P(r) + 2r^2 E - l(l+1)) R(r) = 0.$$

Insättning av potentialfunktionen  $P(r) = 1/r$  och substitutionen  $R(r) = y(r)/r$  ger

$$\frac{d^2 y(r)}{dr^2} + \left( \frac{2}{r} + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) y(r) = 0. \quad (27)$$

Variabelsubstitutionen  $x = r\epsilon$ , där  $\epsilon = \frac{2}{\hbar} \sqrt{-m_e E}$ , gör ekvation (27) ekvivalent med

$$y''(x) + \left[ -\frac{1}{4} + \frac{2m_e q^2}{\hbar^2 \epsilon x} - \frac{l(l+1)}{x^2} \right] y(x) = 0. \quad (28)$$

Ekvation (28) har lösningen [30]

$$y_j^k(x) = e^{-\frac{x}{2}} x^{\frac{k+1}{2}} L_j^k(x),$$

där *den associerade Laguerrefunktionen*

$$L_j^k(x) = \frac{e^{-x} x^{-k}}{j!} \frac{d^j}{dx^j} (e^x x^{j+k}),$$

$$k = 2l + 1, \quad (29a)$$

$$j = n - l - 1 \quad (29b)$$

och  $n$  betecknar huvudkvanttalet [35]. Väteelektronens egenenergi är relaterade till huvudkvanttalet enligt [36]

$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2m_e r_0^2 n^2}, \quad (30)$$

där  $r_0$  är Bohrradien, vilken är definierad i appendix A. Substitutionen  $x = r\epsilon$  och ekvation (30) implicerar att  $x = \frac{2r}{nr_0}$ , vilket ger  $y_j^k(x) = y_j^k(\frac{2r}{nr_0})$ . Definitionerna (29a) och (29b) ger

$$y_j^k\left(\frac{2r}{nr_0}\right) = e^{-\frac{r}{nr_0}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^{l+1} L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right) := y_n^l(r).$$

Eftersom  $y(r) = rR(r)$  fås

$$R_{n,l}(r) = B e^{-\frac{r}{nr_0}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right),$$

där

$$B = \sqrt{\left(\frac{2}{nr_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}}$$

är en normaliseringskonstant [37].

Således gäller

$$\begin{cases} \psi(r, \phi, \theta)_{n,l,m} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi), \\ R_{n,l}(r) = \sqrt{\left(\frac{2}{nr_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\frac{r}{nr_0}} \left(\frac{2r}{nr_0}\right)^l L_{n-l-1}^{2l+1}\left(\frac{2r}{nr_0}\right), \\ Y_{l,m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} P_l^m(\cos(\theta)) e^{im\phi}, \end{cases}$$

där  $n$ ,  $l$  och  $m$  betecknar huvudkvanttalet, det azimutala kvanttalet respektive det magnetiska kvanttalet.

## C Analytiska uttryck för vågfunktioner

Den tidsberoende Schrödingerekvationen har en uppsättning lösningar på formen  $\psi_{n,l,m} = R_{n,l}Y_{l,m}$ . Ekvationen är dock linjär, vilket innebär att även en linjärkombination av  $\psi_{n,l,m}$  löser den. En särskild uppsättning sådana är av särskilt intresse för detta projekt, varför deras form redovisas nedan.

I sambanden nedan utnyttjas att  $Y_{l,-m} = (-1)^m \bar{Y}_{l,m}$  [38]. En reellvärd vågfunktion  $\psi_{n,l}^w$  konstrueras genom att multiplicera en radiell funktion  $R_{n,l}$  med en vinkelfunktion  $Y_l^w$ , där  $w$  väljs enligt konvention[23].  $Y_l^w$  är en reellvärd vinkelfunktion konstruerad genom linjärkombination av lämpliga komplexvärda vinkelfunktioner  $Y_{l,m}$ .

Notera att alla  $\psi_{n,0,0}$  är sfäriskt symmetriska eftersom  $R_{n,0}$  saknar vinkelberoende och  $Y_{0,0}$  är en konstant.

### C.1 Radiella funktioner

Funktionernas radieberoende lämnas implicit.

$$\begin{aligned}
 R_{1,0} &= \frac{2}{r_0^{3/2}} \exp(-r/r_0) \\
 R_{2,0} &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{1}{r_0^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{r_0}\right) \exp(-r/2r_0) \\
 R_{2,1} &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{r}{r_0^{5/2}} \exp(-r/2r_0) \\
 R_{3,0} &= \frac{2}{9\sqrt{3}} \frac{1}{r_0^{3/2}} \left(3 - \frac{2r}{r_0} + \frac{2r^2}{9r_0^2}\right) \exp(-r/3r_0) \\
 R_{3,1} &= \frac{4}{81\sqrt{6}} \frac{1}{r_0^{3/2}} \left(\frac{6r}{r_0} - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \exp(-r/3r_0) \\
 R_{3,2} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} \frac{1}{r_0^{3/2}} \left(\frac{r}{r_0}\right)^2 \exp(-r/3r_0)
 \end{aligned}$$

## C.2 Vinkelfunktioner

Funktionernas vinkelberoende lämnas implicit.

$$\begin{aligned}
 Y_{0,0} &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} \\
 Y_1^x &= \frac{Y_{1,1} - Y_{1,-1}}{2^{1/2}} = \frac{Y_{1,1} + \bar{Y}_{1,1}}{2^{1/2}} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \cos(\theta) \\
 Y_1^y &= \frac{Y_{1,1} + Y_{1,-1}}{2^{1/2}i} = \frac{Y_{1,1} - \bar{Y}_{1,1}}{2^{1/2}i} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) \sin(\theta) \\
 Y_1^z &= Y_{1,0} = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos(\theta) \\
 Y_2^{x^2-y^2} &= \frac{Y_{2,2} + Y_{2,-2}}{2^{1/2}} = \frac{Y_{2,2} + \bar{Y}_{2,2}}{2^{1/2}} = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2(\theta) \cos(2\phi) \\
 Y_2^{yz} &= \frac{Y_{2,1} + Y_{2,-1}}{2^{1/2}i} = \frac{Y_{2,1} - \bar{Y}_{2,1}}{2^{1/2}i} = \left(\frac{15}{4\pi}\right) \cos(\theta) \sin(\theta) \sin(\phi) \\
 Y_2^{z^2} &= Y_{2,0} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2(\theta) - 1) \\
 Y_2^{zx} &= \frac{Y_{2,1} - Y_{2,-1}}{2^{1/2}} = \frac{Y_{2,1} + \bar{Y}_{2,1}}{2^{1/2}} = \left(\frac{15}{4\pi}\right) \cos(\theta) \sin(\theta) \cos(\phi) \\
 Y_2^{xy} &= \frac{Y_{2,2} - Y_{2,-2}}{2^{1/2}i} = \frac{Y_{2,2} - \bar{Y}_{2,2}}{2^{1/2}i} = \left(\frac{15}{16\pi}\right)^{1/2} \sin^2(\theta) \sin(2\phi)
 \end{aligned}$$

## D Härledning av vågfunktionen för väteatomens grundtillstånd

För att jämföra FEniCS numeriska lösning med dess analytiska motsvarighet kan vågfunktionerna för respektive lösning analyseras. För att hitta den analytiska lösningens vågfunktion i väteatomens grundtillstånd insätts passande kvanttal i den analytiska lösningen av Schrödingerekvationen för en väteatom, se appendix B. I väteatomens grundtillstånd gäller att huvudkvantalet  $n = 1$  [39], att det magnetiska momentet  $m = 0$  och att det azimutala kvanttalet  $l = 0$  [40], vilket ger

$$\begin{cases} k = 2l + 1 = 1, \\ j = n - l - 1 = 0. \end{cases}$$

Således definieras  $\psi$  i grundtillståndet enligt

$$\psi(r, \phi, \theta)_{1,0,0} = \frac{e^{-\frac{r\epsilon}{2}} \epsilon L_0^1(r\epsilon) P_0^0(\cos(\theta))}{\sqrt{4\pi}}.$$

Observera att

$$\begin{cases} L_0^1(r\epsilon) = e^{-r\epsilon} r^{-1} \epsilon^{-1} \frac{d^0}{dr^0}(e^{r\epsilon} r\epsilon) = 1, \\ P_0^0(\cos(\theta)) = P_0(\cos(\theta)) = 1, \end{cases}$$

vilket ger

$$\psi(r, \phi, \theta)_{1,0,0} = \frac{e^{-\frac{r\epsilon}{2}} \epsilon}{\sqrt{4\pi}}. \quad (31)$$

ekvation (31) är en funktion som endast beror på  $r$  och beskriver systemets vågfunktion i grundtillståndet.

## E Källkod för körfiler

Följande kod används för att ta fram de resultat som sammanställts.

### E.1 Källkod, egenvärdesekvationen

```
1 from dolfin import *
2 from mshr import *
3
4 # Inre och yttre radie av sfäriskt skal
5 ibound = 0.1
6 obound = 20
7
8 # Skapar geometrin
9 gmt = 20
10 sphere_outer = Sphere(Point(0.0, 0.0, 0.0), obound, gmt)
11 sphere_midpoint = Sphere(Point(0.0, 0.0, 0.0), ibound, gmt)
12 sphere_geometry = sphere_outer - sphere_midpoint
13
14 # Skapar nätet
15 msh = 16
16 sphere_mesh = generate_mesh(sphere_geometry, msh)
17
18 # Skapar funktionsrummet V
19 V = FunctionSpace(sphere_mesh, 'Lagrange', 1)
20
21 # Tilldelar u som försöksfunktion och v som testfunktion
22 u = TrialFunction(V)
23 v = TestFunction(V)
24
25 # Potentialfunktionen
26 Pot = Expression('1/sqrt(x[0]*x[0] + x[1]*x[1] + x[2]*x[2])', element = V
    .ufl_element())
27
28 # Styvhetsmatrix
29 a = (0.5*inner(grad(u), grad(v)) - Pot*u*v)*dx
30 A = PETScMatrix()
31 assemble(a, tensor = A)
32
33 # Massmatrix
34 m = u*v*dx
35 M = PETScMatrix()
36 assemble(m, tensor = M)
37
38 # Skapar egenvärdeslösaren
39 eigensolver = SLEPcEigenSolver(A,M)
40 eigensolver.parameters['spectrum'] = 'smallest real'
41 eigensolver.parameters['solver'] = 'krylov-schur'
42
43 # Löser ut egenvärdena
```

```
44 print 'Löser egenvärden'
45 eigensolver.solve()
46 u = Function(V)
47
48 # hittar maximum och minimum simplexdiameter
49 hmax = sphere_mesh.hmax()
50 hmin = sphere_mesh.hmin()
51
52 # Plockar ut n lägsta egenvärden
53 for i in range(0,n):
54     print 'Egenvärde: ', str(i)
55     # Hittar egenvärdena
56     r, c, rx, cx = eigensolver.get_eigenpair(i)
57     print gmt, msh, r, c
58
59     # Sparar lösningen i en vektor
60     u.vector()[:] = rx + cx
61
62     # Normerar lösningen
63     un = norm(u)
64     u = project(u*u/un**2, V, set_log_active(False))
65
66     # Spara lösningen i en fil
67     name1 = File("solution.pvd")
68     name1 << u
```

## E.2 Källkod, tidsberoende ekvation

Denna kod läggs på egenvärdeslösaren för att få fram tidsutvecklingen

```
1 # Skapar produktrum
2 W = V*V
3
4 # Tilldelar egenfunktionerna som initialvillkor
5 u0_r.vector()[:] = rx
6 u0_i.vector()[:] = cx
7
8 # Definerar tidsstegningen
9 dt = 0.005; t = dt; T = 25
10
11 # Initialvillkor
12 psi0_i = project(u0_i/un, V, set_log_active(False))
13 psi0_r = project(u0_r/un, V, set_log_active(False))
14
15 # Tilldelar psi_r och psi_i som försökfunktioner till produktrummet
16 (psi_r, psi_i) = TrialFunction(W)
17 # Tilldelar vr och vi som testfunktioner till produktrummet
18 (vr, vi) = TestFunction(W)
19
```



```

20 # Definierar lösningen som en del av produktrummet
21 psi1 = Function(W)
22 psi0 = Function(W)
23
24 print 'Löser tidsutveckling för tillstånd: ', str(i)
25 while (t <= T):
26     # Vagfunktionens högerled, reelldel
27     b_r = (-psi_i*vr + Pot*psi_r*vr*dt - 0.5*dt*inner(grad(psi_r),grad(vr
    )))*dx
28     # Vagfunktionens högerled, imaginäradel
29     b_i = (psi_r*vi + Pot*psi_i*vi*dt - 0.5*dt*inner(grad(psi_i),grad(vi
    )))*dx
30     b = b_i + b_r # Summerar till variationsformuleringens bilinjä
    raform
31     #Vagfunktionens vänsterled, reelldel
32     L_r = -psi0_i*vr*dx
33     # Vagfunktionens vänsterled, imaginäradel
34     L_i = psi0_r*vi*dx
35     L = L_r + L_i # Summerar till variationsformuleringens linjäraform
36
37     # Löser variationsformuleringen
38     solve(b == L, psi1, set_log_active(False))
39
40     # Splittar upplösningen i realdel och imaginärdel
41     (psi0_r, psi0_i) = psi1.split()
42     # Spara lösningen
43     f = File("REtid.xmdf")
44     k = File("IMtid.xmdf")
45     f << psi0_r
46     k << psi0_i
47
48     # Uppdaterar till nästa tidssteg
49     t += float(dt)

```

### E.3 Källkod, egenvärdeskonvergens

```

1 from dolfin import *
2 from mshr import *
3
4 # Inre och yttre radie av sfäriskt skal
5 ibound = 0.1
6 obound = 20
7
8 # Skapar geometrin
9 gmt = 20
10 sphere_outer = Sphere(Point(0.0, 0.0, 0.0), obound, gmt)
11 sphere_midpoint = Sphere(Point(0.0, 0.0, 0.0), ibound, gmt)
12 sphere_geometry = sphere_outer - sphere_midpoint
13
14 # Loopar över olika parametrar
15 for msh in range(8,24,4):

```

```
16 sphere_mesh = generate_mesh(sphere_geometry, msh)
17
18 # Skapar funktionsrummet V
19 V = FunctionSpace(sphere_mesh, 'Lagrange', 1)
20
21 # Tilldelar u som försöksfunktion och v som testfunktion
22 u = TrialFunction(V)
23 v = TestFunction(V)
24
25 # Potentialfunktionen
26 Pot = Expression('1/sqrt(x[0]*x[0] + x[1]*x[1] + x[2]*x[2])', element
= V.ufl_element())
27
28 # Styvhetsmatrix
29 a = (0.5*inner(grad(u), grad(v)) - Pot*u*v)*dx
30 A = PETScMatrix()
31 assemble(a, tensor = A)
32
33 # Massmatrix
34 m = u*v*dx
35 M = PETScMatrix()
36 assemble(m, tensor = M)
37
38 # Skapar egenvärdeslösaren
39 solv = 'krylov-schur'
40 eigensolver = SLEPcEigenSolver(A,M)
41 eigensolver.parameters['solver'] = solv
42 eigensolver.parameters['spectrum'] = 'smallest real'
43 eigensolver.parameters['maximum_iterations'] = 15000
44
45 # Löser ut egenvärdena
46 eigensolver.solve()
47 u = Function(V)
48
49 # Hittar maximum och minimum simplex diameter
50 hmax = sphere_mesh.hmax()
51 hmin = sphere_mesh.hmin()
52
53
54
55 for i in range(0,1):
56 # Hittar egenvärdena
57 print 'Egenvärde: ', str(i)
58 r, c, rx, cx = eigensolver.get_eigenpair(i)
59
60 # Spara lösningen i en vektor
61 u.vector()[:] = rx*rx + cx*cx
62
63 # saves solution vectors, with useful data in file name
64 name1 = File("solution.pvd")
65 name1 << u
```