

Jmol 版分子構造・分子軌道データ集の公開

総合情報基盤センター 教授 木原 寛
 函館工業高等専門学校 准教授 長尾 輝夫

基本的な有機化合物約 5,400 種について、MM2 及び MOPAC を用いて構造最適化を行い、PDB 形式の分子構造データ及び PM6 法による計算で得られた分子軌道のデータを Web サイトに公開した。Jmol を利用し、分子構造及び分子軌道を Web ページに直接表示することが可能である。

キーワード：分子モデル、分子模型、分子軌道、計算化学、Jmol、PDB

1 はじめに

化学の研究・教育において、分子模型は分子の構造や立体化学などを視覚化して深く理解するために極めて重要な役割を担っている。現在では、分子模型（分子モデル）の利用は PC による表示が主流となっており、表示には原子の種類や座標などの構造データが必要となる。

著者らは、以前、分子力場法計算プログラム MM2 により最適化して求めた MODRAST¹⁾ 形式の分子構造データ集^{2), 3)} を公開し、教育・研究に広く利用されている。しかし、対象化合物を分子力場法で扱えるものに限っていたため、ヘテロ原子を含む多くの化合物が含まれておらず、分子構造データ集の拡充が望まれていた。

そこで、今回主要な有機化合物の骨格を網羅することを目指して、分子軌道法による構造最適化に基づく分子構造データ集を作成した。⁴⁾ 分子構造データのフォーマットは、国際的な標準の一つである PDB (Protein Data Bank) 形式⁵⁾ を採用した。

2 分子構造・分子軌道データ集の概要

2.1 分子構造データ集の概要

主要な有機化合物の骨格と日常生活で話題となる有機化合物を含めた約 5,400 の分子を対象として選んだ。MM2 や MMP2 では扱えない分子の初期構造データの作成には、富士通製計算化学ソフトウェア WinMOPAC を利用した。

化合物の分類は、「有機化合物構造式インデックス」⁶⁾ に従って行った。全体を A~E の5つの

大項目（図 1）に分け、さらに、例えば A は A1~A41 の 41 個の中項目に分け、A1 をさらに小項目に分けることにより、全体を約 370 の項目に分類した。

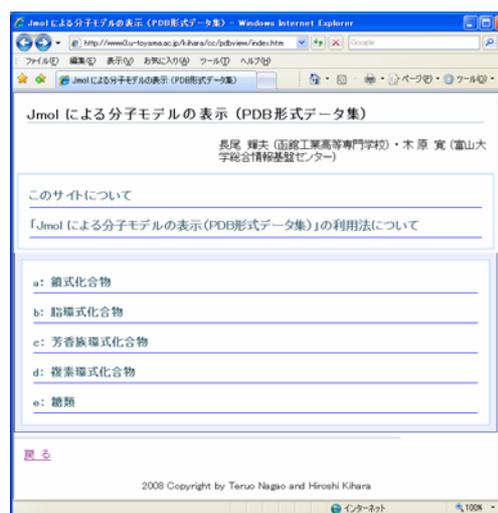


図 1 分子構造データ集のメニュー画面

登録コード	分子式	化合物名	英語名
a001.pdb	CH4O	メタノール, メチルアルコール	Methanol, Methyl alcohol
a003.pdb	C2H6O	エタノール, エチルアルコール	Ethanol, Ethyl alcohol
a006.pdb	C3H8O	1-プロパノール, プロピルアルコール	1-Propanol, Propyl alcohol
a007.pdb	C3H8O	2-プロパノール, イソプロピルアルコール	2-Propanol, Isopropyl alcohol
a008.pdb	C4H10O	1-ブタノール, ブチルアルコール	1-Butanol, Butyl alcohol
a010.pdb	C4H10O	2-ブタノール, sec-ブチルアルコール	2-Butanol, sec-Butyl alcohol
a011.pdb	C4H10O	2-メチル-1-プロパノール	2-Methyl-1-propanol
a012.pdb	C4H10O	2-メチル-2-プロパノール	2-Methyl-2-propanol
a013.pdb	C5H12O	1-ペンタノール, ペンチルアルコール	1-Pentanol, Pentyl alcohol
a014.pdb	C5H12O	2-ペンタノール	2-Pentanol

図 2 鎖式飽和アルコールのメニューの一部

メニューの各化合物の行には、英語名に加えて和名及び分子式を併記した。データベースによる検索機能は備えていないが、系統的な分類に基づく配列としているため、目的の化合物を探し出すのは容易である。また、GoogleなどのWeb検索機能を利用することも可能である。

利用者の利便性を考慮し、Jmol⁷⁾を利用してWebページ上に分子モデルを表示する機能を追加した。図2に示す小項目のメニューで該当する化合物の登録コードをクリックすると、図3のような画面が表示される。掲載した分子構造データ・ファイルをダウンロードして、Winmostarなどのソフトウェアを利用して分子モデルを表示することも可能である。

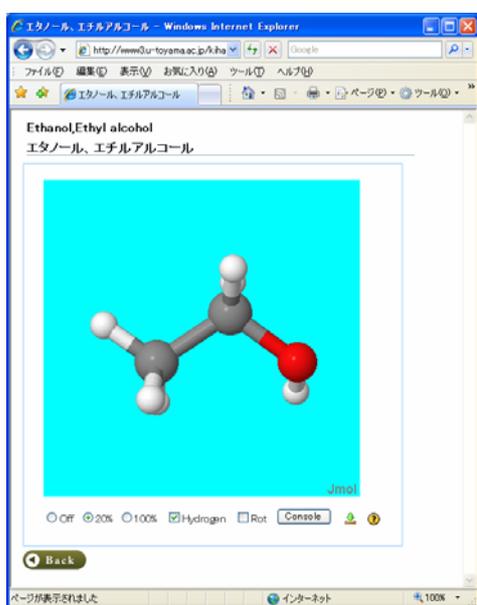


図3 Jmolによる分子モデルの表示例

2.2 分子軌道データ集の概要

分子構造データ集に含まれるすべての分子について、半経験的分子軌道法計算パッケージMOPAC 2009⁸⁾を利用し、PM6法による計算を実行した。計算に当たっては、キーワードとして

PM6 PRECISE GRAPHF VECTORS

を指定した。計算実行用のバッチファイルの作成にはTiny Basic⁹⁾を利用し、Winmostar¹⁰⁾を利用して計算の連続的自動実行を行った。

3 分子構造・分子軌道データ集の使い方

3.1 Jmol版分子構造データ集の使い方

ウィンドウ下部のラジオボタンにより、分子モデルの種類を変更することができる。Offが"Sticks"、20%が"Ball and Stick"、100%が"CPK Spacefill"に相当する。右下のJmolのロゴをクリックしてJmolメニューを表示し、"Style - Scheme"を選び、"CPK Spacefill", "Ball and Stick", "Sticks", "Wireframe"のうちのいずれかを選択して指定することもできる。

ラジオボタンから「100%」を選択してCPKモデルを表示した例を図4に示す。

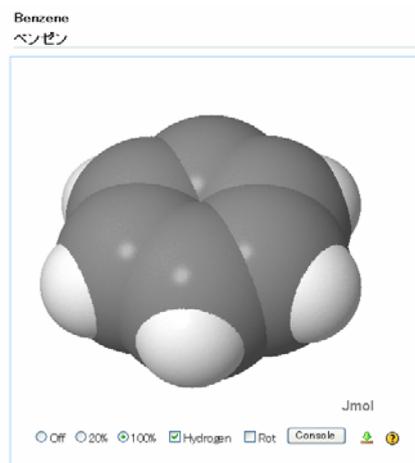


図4 CPK Spacefillモデルによる表示例

マウス操作により、分子モデルの移動、回転、拡大・縮小が可能である。マウス操作及びJmolメニューの詳細については別稿を参照されたい。¹¹⁾

WWWブラウザのウィンドウを複数開いて、光学異性体の構造などを並べて比較することもできる。

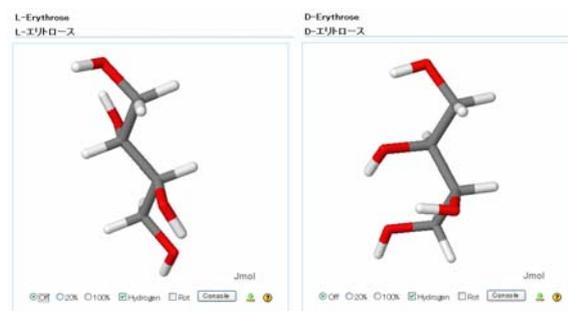


図5 エリトロースのDL体の比較

3.2 分子軌道データ集の使い方

小項目のメニューを開いて、該当する化合物の登録コードをクリックすると、図6に示すような分子モデルと分子軌道が表示される。表示する分子軌道は Jmol メニューから選んで指定することができる。

Script Editor を開いて Jmol スクリプトを記入することにより、表示する分子軌道の指定だけでなく、面の表示の仕方などを細かく設定することができる。Jmol スクリプトの詳細については別稿を参照されたい。¹¹⁾

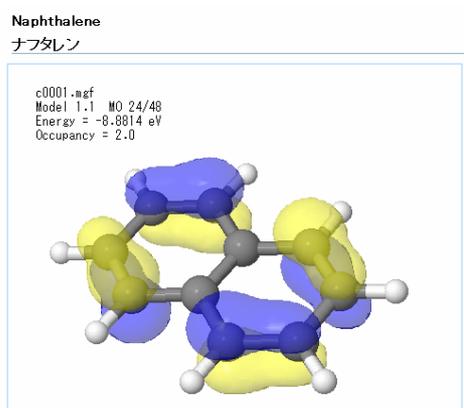


図6 ナフタレンの HOMO の表示

ウィンドウ下部のボタンをクリックして、分子を回転させたり、MOPAC による計算結果の出力ファイルをダウンロードすることができる。

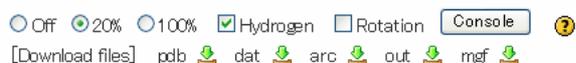


図7 Jmol.js を利用して作成した制御用ボタン

WWW ブラウザのウィンドウを複数開いて、異なる分子のそれぞれの分子軌道や同じ分子の異なる分子軌道を並べて比較し考察することができる。例えば、図8に示すように、エチレンとホルムアルデヒドの LUMO を比較することにより、ホルムアルデヒドの炭素上に空軌道が偏在していることから、C=O 炭素への求核反応の起こりやすさを説明することができる。

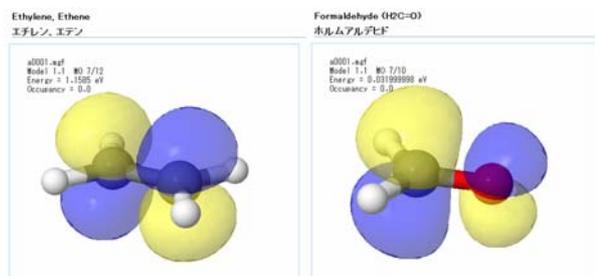


図8 エチレンとホルムアルデヒドの LUMO の比較

4 おわりに

化学や薬学の教育において、直接目に見えない分子の構造やそれらの電子状態を可視化することは、学習者の理解を助けるために極めて有効であることが指摘されている。本データ集を利用することにより、多くの有機化合物の立体構造や分子軌道を手軽に可視化することができるだけでなく、提供されたデータファイルを利用してさらに高度な計算を行うことにより、学習者が化合物の化学的性質や反応性についてより深く考察することができるようになるものと期待される。

参考文献及び注

- 1) 中野 英彦, 日本物理學會誌, Vol.43, No.10, pp. 783-784 (1988)
- 2) 木原 寛, 長尾輝夫, "MOLDATA 分子構造データ集(集約版)A~C", 化学PC研究会無償利用ソフトウェア No. 210-212 (1991)
- 3) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/mld/>
- 4) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/cc/>
- 5) <http://www.wwpdb.org/documentation/format32/v3.2.html>
- 6) 益子洋一郎・畑一夫・竹西忠男, 「有機化合物構造式インデックス」, 丸善 (1973)
- 7) Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
- 8) James J. P. Stewart: <http://openmopac.net/>
- 9) 竹内照雄: <http://www2.cc.niigata-u.ac.jp/~takeuchi/tbasic/index.html>
- 10) 千田範夫: <http://winmostar.com/>
- 11) <http://www3.u-toyama.ac.jp/kihara/soft/jmol/>

特性有限要素法による表面張力の高精度計算法

総合情報基盤センター 講師 奥村 弘

For a free interface problem included a surface tension in a framework of Eulerian approach, we present a new finite element scheme based on Semi-Lagrange Galerkin (SLG) method which allows us to solve a two-dimensional incompressible Navier–Stokes equation and a pure advection equation of VOF function on unstructured triangular meshes. In this scheme, the equation is divided into two phases which are advection and non-advection phases according to the semi-Lagrange procedure. The advection phase is computed by the semi-Lagrange procedure using the 10-DOF Hermitian triangular element which consists of complete cubic polynomials given by function values and first order derivatives on each vertex and a function value on barycenter of a triangle. The non-advection phase is calculated by the mixed Galerkin finite element procedure using the same Hermitian triangular element for velocity and VOF function. We also show how the SLG method can be very effectively applied to a surface tension problem.

Key Words : *Free interface problem, surface tension, interface capturing, Hermite element, semi-Lagrange Galerkin (SLG), finite element method*

1. はじめに

本研究では、非構造格子の高精度流体解析手法である SLG (semi-Lagrange Galerkin) 法¹⁾を表面張力を含んだ自由界面流れ問題に適用する。SLG 法は、semi-Lagrange 法で必要となる物理量の補間を有限要素法における要素による内挿補間としてとらえ、物理量の導関数値を自由度に含む Hermite 型要素²⁾を semi-Lagrange 法による移流計算に適用する。さらに、非移流計算でも、同様の要素を適用し、Galerkin 法によって離散化する。なお、SLG 法は Semi-Lagrange 法と Galerkin 法を組み合わせた手法であることから、Semi-Lagrange Galerkin (SLG) 法と呼ばれる。SLG 法が与える 2 次元移流拡散問題の精度は、粗い非構造格子においても高い精度を持ち、CIP 法³⁾から派生した不完全 3 次補間²⁾を用いる CIVA 法⁴⁾や三角形 1 次要素による SUPG 法と比較して、非常に高い精度であることが示されている¹⁾。

本論文では、2 次元自由界面問題を構成する移流方程式と非圧縮 Navier–Stokes 方程式に対して SLG 法を適用する。このとき、混合型有限要素近似として、流速場には移流計算と同じ Hermite 型の完全 3 次三角形要素、圧力場には 1 次三角形要素を適用するものとする。これら要素の組合せにより、非圧縮条件の過拘束に起因する圧力の数値不安定性²⁾を回避した。本論文では、表面張力を含んだ自由界面流れに対する SLG 法の定式化し、数値実験により本手法を検証する。

2. 数理モデルと支配方程式

境界 $\Gamma = \partial\Omega$ を有する有界領域 $\Omega \subset \mathbf{R}^2$ を考える。この領域 Ω は、時間依存する 2 つの部分領域 $\Omega_\alpha =$

$\Omega_\alpha(t)$ ($\alpha = 1, 2$) により構成され以下を仮定する。

$$\begin{cases} \bar{\Omega} = \bar{\Omega}_1(t) \cup \bar{\Omega}_2(t) \\ \Omega_1(t) \cap \Omega_2(t) = \emptyset \end{cases} \quad \text{for } 0 \leq t < T \quad (1)$$

ここで、 T は時間、 $\bar{\Omega}$ は補集合を表す。これら Ω_α は密度 $\rho = \rho_\alpha$ と粘性係数 $\mu = \mu_\alpha$ を有する非圧縮粘性流体により占められているものとする。そして、各流体は混ざらなく、密度と粘性係数は各流体で一定であるとする。また、これら 2 流体の界面 Σ は以下を満足し、

$$\Sigma = \Sigma(t) = \overline{\Omega_1(t)} \cap \overline{\Omega_2(t)} \quad \text{for } 0 \leq t < T \quad (2)$$

界面 Σ 上の Ω_1 から Ω_2 へ向かう単位法線ベクトルを $\mathbf{n} = \mathbf{n}^{(1)}$ とし ($\mathbf{n}^{(2)} = -\mathbf{n}^{(1)}$) とする。

このとき、混ざらない 2 流体に対する非圧縮粘性流れは、 $t > 0$ における流速 $\mathbf{u}^{(\alpha)}$ と圧力 $p^{(\alpha)}$ を見出す以下の非圧縮 Navier–Stokes 方程式により記述することができる。

$$\begin{cases} \rho_\alpha \left(\frac{\partial \mathbf{u}^{(\alpha)}}{\partial t} + \mathbf{u}^{(\alpha)} \cdot \nabla \mathbf{u}^{(\alpha)} \right) \\ = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(\alpha)} + \rho_\alpha \mathbf{f}^{(\alpha)} & \text{in } \Omega_\alpha \\ \text{div } \mathbf{u}^{(\alpha)} = 0 & \text{in } \Omega_\alpha \\ \mathbf{u}^{(\alpha)} \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{on } \partial\Omega_\alpha \setminus \Sigma \\ (\boldsymbol{\sigma}^{(\alpha)} \mathbf{n}) \cdot \boldsymbol{\tau} = 0 & \text{on } \partial\Omega_\alpha \setminus \Sigma \\ \mathbf{u}^{(\alpha)}|_{t=0} = \mathbf{u}_0^{(\alpha)} & \text{in } \Omega_\alpha \end{cases} \quad (3)$$

ここで、応力テンソル $\boldsymbol{\sigma}^{(\alpha)} = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{u}^{(\alpha)}, p^{(\alpha)})$ は変形速度テンソル $\boldsymbol{\varepsilon}^{(\alpha)} = \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{u}^{(\alpha)})$ を用いて以下のように表現することができる。

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma}^{(\alpha)} = -p^{(\alpha)} \mathbf{I} + 2\mu_\alpha \boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{u}^{(\alpha)}) \\ \boldsymbol{\varepsilon}^{(\alpha)} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u}^{(\alpha)} + (\nabla \mathbf{u}^{(\alpha)})^T) \end{cases} \quad (4)$$

式 (3) のにおいて、第 1 式は運動方程式、第 2 式は連続

式, 第 3, 4 式は free-slip 境界条件, 第 5 は divergence-free を満たす初期条件 ($\text{div } \mathbf{u}_0^{(\alpha)} = 0$) である. また, $\mathbf{u}^{(\alpha)} = (u_1^{(\alpha)}, u_2^{(\alpha)})$ は流速ベクトル, $p^{(\alpha)}$ は圧力, $\mathbf{f}^{(\alpha)} = (f_1^{(\alpha)}, f_2^{(\alpha)})$ はの表面張力項である. そして, 界面 Σ において以下の条件を与える:

$$\begin{cases} \mathbf{u}^{(1)} = \mathbf{u}^{(2)} \\ \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{n}^{(1)} - \boldsymbol{\sigma}^{(2)} \cdot \mathbf{n}^{(1)} = \sigma \kappa \mathbf{n}^{(1)} \end{cases} \text{ on } \Sigma \quad (5)$$

ここで, σ は表面張力係数, κ は界面 Σ の曲率を表す. 条件 (5) は界面における流速および応力の法線成分の連続性を示しており, 第 1 式は運動学的条件, 第 2 式は動力的条件と呼ばれている. この動力的条件は, 界面 σ 上をまたがる表面圧力 $[p]$ のジャンプ条件であるため, 以下のように表現することができる.

$$[p] = p^{(1)} - p^{(2)} = \kappa \sigma \quad \text{on } \Sigma \quad (6)$$

このことから, 表面圧力は界面の曲率 κ に比例する. この曲率 κ は以下のように算出することができる.

$$\kappa = \frac{1}{|\mathbf{e}|} \left[\left(\frac{\mathbf{e}}{|\mathbf{e}|} \cdot \nabla \right) |\mathbf{e}| - (\nabla \cdot \mathbf{e}) \right] \quad (7)$$

ここで, \mathbf{e} は界面関数 φ の勾配である.

$$\mathbf{e} = \nabla \varphi \in (C^0(\Omega))^2 \quad (8)$$

この時, 表面張力は表面圧力 $p_s = [p]$ に寄与されるため, CSF (Continuum Surface Force) モデルにより体積力に変換することができる.

$$\mathbf{f} = \sigma \kappa \mathbf{n} \quad (9)$$

一方, 界面の時間発展を表現するために, 界面 $\Sigma = \Sigma(t)$ は以下に定義する VOF 関数 $\varphi = \varphi(\mathbf{x}, t)$ のレベルセットとして仮定する.

$$\Sigma = \{\mathbf{x} = (x_1, x_2) \mid \varphi(\mathbf{x}, t) = 1/2 \text{ for } 0 \leq t < T\} \quad (10)$$

2 流体が混ざり合わない条件, つまり界面上の流体粒子が常に界面に留まり続けるため, 界面の挙動は VOF 関数 φ に関する以下の移流方程式で記述される.

$$\begin{cases} \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \varphi = 0 & \text{in } \Omega \\ \varphi|_{t=0} = \varphi^0 \end{cases} \quad (11)$$

ここで, $\mathbf{u}|_{\Omega_\alpha} = \mathbf{u}^{(\alpha)}$ である. VOF 関数の初期条件 φ^0 としては以下の関数を用いるものとする.

$$\varphi^0 = \begin{cases} 1 & \text{in } \Omega_1 \\ 1/2 & \text{on } \Sigma \\ 0 & \text{in } \Omega_2 \end{cases} \quad (12)$$

3. 特性法

時刻 t に位置 \mathbf{x} にある仮想流体粒子の時刻 τ での位置を $\mathbf{X}(\mathbf{x}, t; \tau)$ とすると, 特性曲線上の軌跡は, 以

下のような常微分方程式によって表される.

$$\frac{d\mathbf{X}}{d\tau} = \mathbf{u}(\mathbf{X}(\mathbf{x}, t; \tau), \tau), \quad \mathbf{X}(\mathbf{x}, t; t) = \mathbf{x} \quad (13)$$

式 (3) における運動方程式の移流項 (第 1 項と第 2 項) は, 以下のような Lagrange 微分の形で表すこともできる.

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = \frac{d}{d\tau} \mathbf{u}(\mathbf{X}(\mathbf{x}, t; \tau), \tau) \Big|_{\tau=t} \quad (14)$$

特性法¹⁾では, 時間増分を Δt , 時間ステップを n として, 移流項を次式に示す時間離散を行う.

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \approx \frac{\mathbf{u}^{n+1}(\mathbf{x}) - \mathbf{u} \circ \mathbf{X}^n(\mathbf{x})}{\Delta t} \quad (15)$$

ここで, $\mathbf{u}^{n+1}(\mathbf{x})$ は時刻 $t^{n+1} (= (n+1)\Delta t)$ での流速 \mathbf{u} , また, $\mathbf{u} \circ \mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ は時刻 $t^n (= n\Delta t)$ での位置 \mathbf{x} を起点とした特性曲線上の上流点 $\mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ における流速 \mathbf{u} であり, 合成関数として表される.

$$\mathbf{u}^{n+1}(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{u}(\mathbf{X}(\mathbf{x}, t^{n+1}; t^{n+1}), t^{n+1}) \quad (16)$$

$$\mathbf{u} \circ \mathbf{X}^n(\mathbf{x}) \equiv \mathbf{u}(\mathbf{X}(\mathbf{x}, t^{n+1}; t^n), t^n) \quad (17)$$

特性曲線上の上流点の位置 $\mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ は, 式 (13) を時間積分することによって求められる. Navier-Stokes 方程式のように移流項が非線形になる場合には, 反復法なしに移流速度を得ることができない. そこで, 本論文では, $t^{n+\frac{1}{2}} (\equiv (n + \frac{1}{2})\Delta t)$ での移流速度 $\mathbf{u}^*(\mathbf{x}) (\equiv \mathbf{u}(\mathbf{x}, t^{n+\frac{1}{2}}))$ を以下のような時間 2 次精度の Adams-Bashforth 法による近似を用いる多段法によって $\mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ を求める.

$$\mathbf{u}^*(\mathbf{x}) \approx \frac{1}{2} (3\mathbf{u}^n(\mathbf{x}) - \mathbf{u}^{n-1}(\mathbf{x})) \quad (18)$$

上流点の位置を求めるには, まず, $(\frac{\mathbf{x} + \mathbf{X}^n(\mathbf{x})}{2}, t^n + \frac{1}{2})$ での移流速度を以下のような反復法によって求める.

$$\begin{cases} \mathbf{u}^{(m)} = \mathbf{u}^*(\mathbf{x} - \frac{\Delta t}{2} \mathbf{u}^{(m-1)}) & (m = 1, 2, \dots) \\ \mathbf{u}^{(0)} = \mathbf{u}^*(\mathbf{x}) \end{cases} \quad (19)$$

この方法の場合, $m = 1$ でも時間 2 次精度となるため, m は少ない反復回数で十分である. 本論文では $m = 2$ としている. 次に, 時間 2 次精度の上流点の位置を以下のように求める.

$$\mathbf{X}^n(\mathbf{x}) = \mathbf{x} - \Delta t \mathbf{u}^{(m)} + O(\Delta t^2) \quad (20)$$

4. Semi-Lagrange Galerkin (SLG) 法

式 (3) の特性法による時間方向の離散化は, $(\frac{\mathbf{x} + \mathbf{X}^n(\mathbf{x})}{2}, t^n + \frac{1}{2})$ において式 (3) を評価するように Crank-Nicolson 法を適用することによって, 以下のように行われる.

$$\begin{cases} \rho \frac{\mathbf{u}^{n+1} - \mathbf{u} \circ \mathbf{X}^n}{\Delta t} - \frac{\nu}{2} (\Delta \mathbf{u}^{n+1} + \Delta \mathbf{u} \circ \mathbf{X}^n) \\ \quad + \nabla p^{n+1} = \frac{\rho}{2} (\mathbf{f} + \mathbf{f} \circ \mathbf{X}^n) \\ \nabla \cdot \mathbf{u}^{n+1} = 0 \end{cases} \quad (21)$$

SLG 法では、移流計算と非移流計算を分離する Semi-Lagrange 法を適用する. 特性法による移流項の近似式 (15) の右辺を 0 とし, さらに移流計算による解の更新を $\tilde{\mathbf{u}}$ とすると, 移流計算は式 (20) を用いて以下のように行われる.

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) = \mathbf{u} \circ \mathbf{X}^n(\mathbf{x}) \quad (22)$$

これは, $\mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ での値を \mathbf{x} に投影していると考えられる. また, 式 (21) の外力項の $\mathbf{f} \circ \mathbf{X}^n$ も同様に扱う.

$$\tilde{\mathbf{f}}(\mathbf{x}) = \mathbf{f} \circ \mathbf{X}^n(\mathbf{x}) \quad (23)$$

式 (21) の空間方向の離散化には, 次節以降で述べる混合型の Galerkin 法を適用する.

一方, VOF 関数に関する純移流方程式 (11) に対しても, 特性法に基づく SLG 法を適用した場合には, 式 (22) と同様の解の更新により移流計算が行うことができる:

$$\varphi^{n+1}(\mathbf{x}) = \varphi^n(\mathbf{x}) \circ \mathbf{X}^n(\mathbf{x}) \quad (24)$$

一般的に特性有限要素法を適用した場合, 有限要素法による定式化に必要な積分に合成関数が含まれ, 通常はこの積分に対して数値積分が行われる. SLG 法の場合, $\mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ での値を \mathbf{x} に投影しているため, 合成関数の積分が現れない. このため, SLG 法では有限要素行列の作成に面積座標を用いた代数計算が可能である. 3次元問題においても, 四面体要素の体積座標を用いて拡張することができる. また, 計算効率の面では, 連立1次方程式を解くのは非移流計算 (21) のみであり, さらに行列が対称となる点について優れている. また, 移流計算では, $\mathbf{X}^n(\mathbf{x})$ が \mathbf{x} と大きく離れていても解の更新が可能である. よって, CFL 条件に制約されない Δt を選ぶことができ, 安定性の面でも優れているといえる.

5. Hermite 型三角形 3 次要素

本研究では, 図 1 に示すような Hermite 型三角形 3 次要素に基づいた有限要素近似を行う. Hermite 型三角形 3 次要素では, 任意のスカラー関数 u に対して, 三角形要素の頂点での関数値 u_i とその 1 階導関数値 $(\frac{\partial u}{\partial x}|_i, \frac{\partial u}{\partial y}|_i)$, さらに要素の重心での関数値 u_e を自由度とする 10 自由度の三角形要素を用いる. この要素は, 完全 3 次補間となり, 面積座標によって補間関数を陽的表示できる¹⁾. なお, CIP 法から派生した CIVA 法²⁾ では, 図 1 の要素から u_e を除いた 9 自由度の三角形要素を用いている. この要素は 3 次補間を行うには条件が一つ不足し, 不完全 3 次補間となる.

計算領域 Ω は正則な三角形領域 K (要素 e) に分割するものとし, 式 (21) の Navier-Stokes 方程式に対しては, 混合型の有限要素近似を適用する. このとき, 流速 \mathbf{u} の補間には完全 3 次三角形要素 (図 1), また圧力 p には 1 次三角形要素を用いる. また, VOF 関数の補間にも完全 3 次三角形要素を用いる.

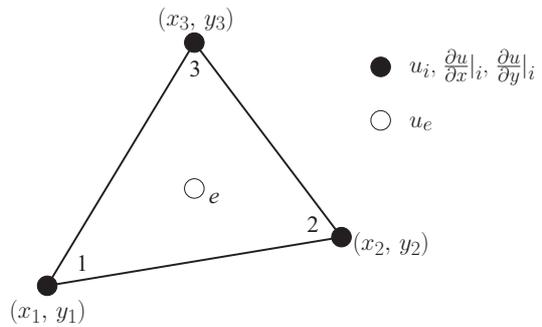


図-1 スカラー関数 u に対する Hermite 型三角形 3 次要素

このとき, 三角形領域 K における完全 3 次三角形要素による有限要素近似された流速 $\mathbf{u}_h|_K$ および VOF 関数 $\varphi_h|_K$ は以下のように表される.

$$\mathbf{u}_h|_K = \sum_{i=1}^3 \left(H_{0i} \mathbf{u}_i + H_{xi} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x} \Big|_i + H_{yi} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial y} \Big|_i \right) + H_{0e} \mathbf{u}_e \quad (25)$$

$$\varphi_h|_K = \sum_{i=1}^3 \left(H_{0i} \varphi_i + H_{xi} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_i + H_{yi} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_i \right) + H_{0e} \varphi_e \quad (26)$$

ここで, H_{0i}, H_{xi}, H_{yi} は補間関数であり, 面積座標 (L_1, L_2, L_3) の関数によって次式のように表される.

$$\begin{cases} H_{0i} = L_i^2 (3 - 2L_i) - 7L_1L_2L_3 \\ H_{xi} = L_i^2 (x_{ji}L_j - x_{ik}L_k) - (x_{ji} - x_{ik})L_1L_2L_3 \\ H_{yi} = L_i^2 (y_{ji}L_j - y_{ik}L_k) - (y_{ji} - y_{ik})L_1L_2L_3 \\ H_{0e} = 27L_1L_2L_3 \end{cases} \quad (27)$$

ここで, (i, j, k) は $(1, 2, 3)$ の偶置換であり, $x_{ij} = x_i - x_j, y_{ij} = y_i - y_j$ である. また, 1 次三角形要素による圧力場の有限要素近似 $p_h|_K$ は以下のように表される.

$$p_h|_K = \sum_{i=1}^3 N_i p_i, \quad N_i = L_i \quad (28)$$

6. 曲率の近似

3 角形 Hermite 要素を用いた曲率の有限要素近似 κ_h は以下のように表現することができる.

$$\kappa_h = \frac{1}{|\mathbf{e}_h|} \left[\left(\frac{\mathbf{e}_h}{|\mathbf{e}_h|} \cdot \nabla \right) |\mathbf{e}_h| - (\nabla \cdot \mathbf{e}_h) \right], \quad (29)$$

$$\mathbf{e}_h = \nabla \varphi_h = \left(\frac{\partial \varphi_h}{\partial x}, \frac{\partial \varphi_h}{\partial y} \right) \quad (30)$$

ここで,

$$\frac{\partial \varphi_h}{\partial x} \Big|_K = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial H_{0i}}{\partial x} \varphi_i + \frac{\partial H_{xi}}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_i + \frac{\partial H_{yi}}{\partial x} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_i \right) + \frac{\partial H_{0e}}{\partial x} \varphi_e, \quad (31)$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_h}{\partial y} \right|_K = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial H_{0i}}{\partial y} \varphi_i + \frac{\partial H_{xi}}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)_i + \frac{\partial H_{0e}}{\partial y} \varphi_e + \frac{\partial H_{yi}}{\partial y} \frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_i \quad (32)$$

7. 数値実験

数値実験として、空気中に正方形の液体（水）が存在する場合の表面張力による変形シミュレーション⁶⁾を行う。図2(a)のような辺長 0.07m の正方形領域が気体で占められ、この領域中央に辺長 0.04 m の正方形の液体が初期条件として配置された無重力場の自由界面問題を考える。なお、気液 2 相流体の密度と粘性係数の値は、液体には水（密度 $\rho_1 = 1000.0\text{kg/m}^3$ ，粘性係数 $\mu_1 = 0.01\text{kg/ms}$ ），気体には空気（密度 $\rho_2 = 1.0\text{kg/m}^3$ ，粘性係数 $\mu_2 = 0.0001\text{kg/ms}$ ）の物性値を与えた。時間増分量は $\Delta t = 0.001\text{s}$ ，有限要素分割は図 2(a) に示す軸非対称となる 30×30 の三角形分割を与えた。なお、境界条件は壁面でスリップ条件とした。

図 2 の計算結果より、表面張力の影響が正しく本スキーム取り込まれていることが分かる。四方の角から界面の曲率に応じた表面張力が作用し、各頂点が丸くなっていく様子が再現されている。初期状態で曲率がゼロであった各辺中央部に流体が集中し始め、では一度完全な円形となる。その後、初期に辺中央部だったところがとがり始め、菱形へと移行することがわかる。

8. おわりに

本論文では、SLG (Semi-Lagrange Galerkin) 法に基づき、表面張力を考慮した 2 次元自由界面問題の有限要素スキームを開発した。実データを備えた数値実験との比較により本手法の実問題への適用性を示すことができた。今後、SLG 法の有する計算精度、ロバスト性および数値安定性について詳細に検討し、3 次元問題への適用を試みたい。

参考文献

- 1) 丸岡, 小保内, 奥村, 移流拡散問題における Semi-Lagrange Galerkin 法, ながれ, 27, 2008, pp.143-152. & Sons, Chichester (1989)
- 2) P.G.Ciarlet: The Finite Element Method for Elliptic Problems, SIAM (2001)
- 3) 矢部 孝 他編: CIP 法 -原子から宇宙までを解くマルチスケール解法-, 森北出版 (2003) など
- 4) 田中 伸厚: 数値流体力学のための高精度メッシュフリー手法の開発, 機論 (B), 64-620, 1071-1078 (1998)
- 5) Maxima, A Computer Algebra System, (<http://maxima.sourceforge.net>)
- 6) Brackbill, J.U., D.B. Kothe and C. Zemach: A continuum method modeling surface tension, *J. Comput. Phys.*, 100, pp.335-354 (1992).

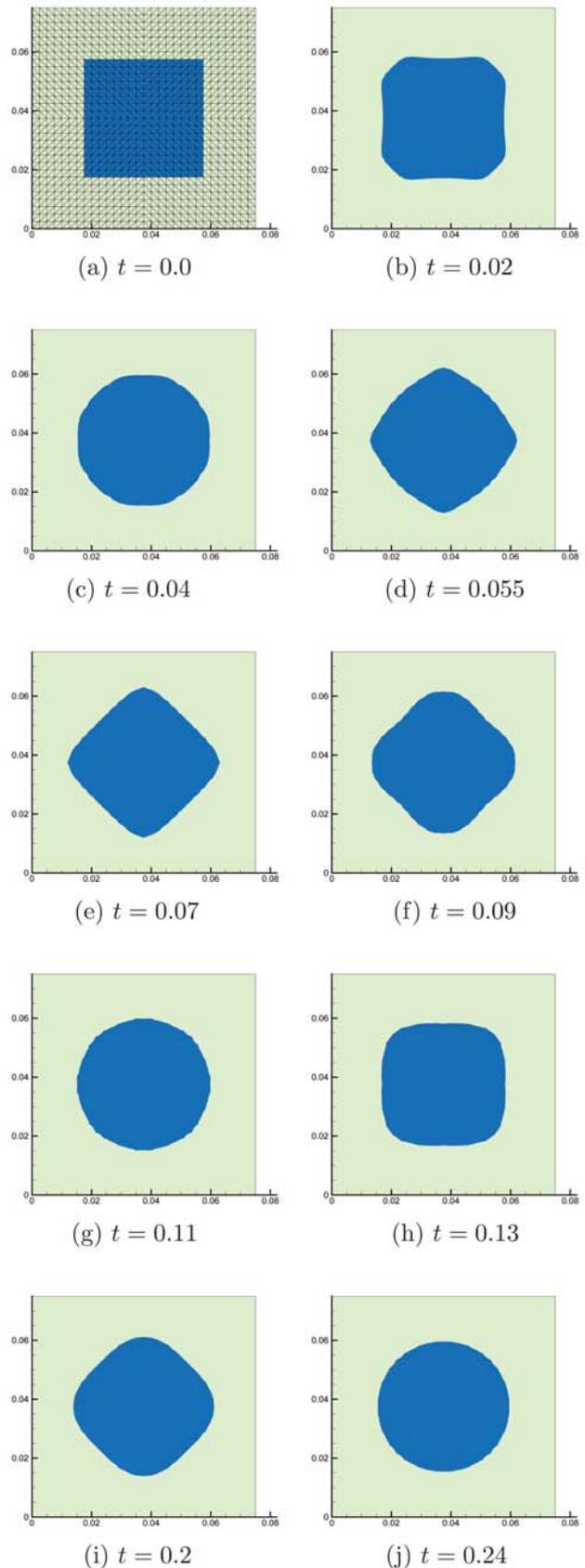


図-2 正方形水滴の表面張力による変形解析結果: 時刻 t における界面のスナップショット (時間単位は秒 (s))