



分子間衝突を伴う気体分子運動のコンピュータシミュレーション

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-12-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 有末, 宏明 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24729/00007816

分子間衝突を伴う気体分子運動の コンピュータシミュレーション

有末 宏明*

Computer Simulation
of the Motion of Interacting Molecules

Hiroaki ARISUE*

要 旨

統計熱力学におけるマックスウェル=ボルツマン分布の理解を深める目的で、2次元剛体円盤モデルによる気体分子運動のコンピュータシミュレーションを学生に行わせた。その内容と成果・問題点を報告する。

キーワード： 統計熱力学 気体分子運動 剛体円盤モデル シミュレーション

1. はじめに

筆者は、工業高等専門学校の実用物理（大学1・2年次の物理学に対応する）の授業の中で、統計熱力学の基礎概念を理解させるために、気体分子運動のコンピュータシミュレーションを、演習として行なわせている¹⁾。内容は、容器に封入された気体分子の個々の運動をパソコンを用いて計算し、平衡状態において容器の左半分にいる分子数のゆらぎを調べるもので、これと確率的（統計的）予想を比較させる。これにより、確率統計的な考え方の導入が容易となっている。また、最初に全分子が左半分に偏在した状態から始めるシミュレーションは、非平衡状態と平衡状態、不可逆過程等の概念の導入に役立っている。

一方、統計熱力学の授業展開の内、状態数・エントロピー・絶対温度の導入・熱的に接触する2つの系の間での熱の移動と熱平衡状態への移行・ボルツマン分布については、通常の講義に頼ってきた。これらの内容は数学的・抽象的で、学生にとってはイメージがつかみにくい面がある。そこで、今回、ボルツマン分布について、具体的なイメージを持たせるために、気体分子のマックスウェル=ボルツマン分布のシミュレーションを行わせたので報告する。

従来行ってきた理想気体の運動¹⁾のシミュレーションでは、壁と分子との弾性衝突のみを考え、気体分子間の相互作用は無視するため、速度分布については初

期分布がそのまま保存される。これに対して、分子間に相互作用を導入しエネルギーのやり取りを許すと、速度分布は時間的に変化する。この際、どのような初期状態から出発しても、一定の緩和時間の後には、マックスウェル=ボルツマン分布に帰着する様子を観察させるのが、今回のシミュレーションの目的である。実際のシミュレーションに用いたのは、2次元剛体円盤モデル^{2), 3)}である。

2. シミュレーションのアルゴリズム

2次元剛体円盤モデルの概要は以下の通りである。N個の分子が長方形の箱型の容器内に閉じこめられて運動している。分子は質量m、半径Rの剛体円盤とする。各分子は、容器の壁および他の分子と衝突しない限り、等速度運動をする。壁との衝突では、壁面と垂直な方向の速度成分は反転し、平行な方向の速度成分は変化しない。また分子同志の衝突では、2分子の重心静止系で見て、衝突時のお互いの中心を結ぶ直線方向の速度成分は反転し、それと垂直な方向の成分は保存する。これは、以下の2点を仮定した事に対応する。①容器の壁および他の分子との衝突は弾性衝突とする。すなわち、衝突において運動エネルギーは保存するとする。②衝突の際に働く力は、壁との衝突では壁面に垂直とし、分子同志の衝突では衝突時の2分子の中心を結ぶ直線方向とする。

時刻が Δt だけ進んだときの各分子の位置と速度は以下のアルゴリズムを用いて求める。以下では、各分子の位置ベクトルを $\mathbf{r}(i)$ 、速度ベクトルを $\mathbf{v}(i)$ と

1993年4月9日受理

*一般教養科 (Department of Liberal Arts)

する。

① 全ての分子の位置ベクトルを $\mathbf{v}(i) \cdot \Delta t$ だけ進める。

$$\mathbf{r}(i) \rightarrow \mathbf{r}(i) + \mathbf{v}(i) \cdot \Delta t$$

② 2分子のあらゆる組み合わせ (i と j) について、分子同士が重なっていないか (すなわち、分子間の距離が $2R$ 以下になっていないか) チェックし、重なっていたら、以下の計算を実行する。

(a) 時刻を改めて $t = 0$ として、2分子が衝突したはずの時刻 $t_- (< 0)$ を計算する。 t_- は t に関する以下の2次式の負の解である。

$$\begin{aligned} & \{ [\mathbf{r}(i) + \mathbf{v}(i) \cdot t] \\ & \quad - [\mathbf{r}(j) + \mathbf{v}(j) \cdot t] \}^2 \\ & \quad = (2R)^2 \end{aligned}$$

ここで、

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{r} &= \mathbf{r}(i) - \mathbf{r}(j), \\ \Delta \mathbf{v} &= \mathbf{v}(i) - \mathbf{v}(j), \\ a &= (\Delta \mathbf{v})^2, \quad b = (\Delta \mathbf{r} \cdot \Delta \mathbf{v}), \\ c &= [(\Delta \mathbf{r})^2 - (2R)^2], \end{aligned}$$

とおくと

$$t_- = (-b - \sqrt{b^2 - ac}) / a$$

(b) 2分子の位置を衝突時点まで引き戻す ($t_- < 0$) 。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(i) &\rightarrow \mathbf{r}(i) + \mathbf{v}(i) \cdot t_- \\ \mathbf{r}(j) &\rightarrow \mathbf{r}(j) + \mathbf{v}(j) \cdot t_- \end{aligned}$$

この衝突の瞬間の2分子間を結ぶ直線方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_r 、それと垂直な方向の単位ベクトルを \mathbf{e}_t とする。

(c) 衝突前の2分子の重心速度 \mathbf{v}_G と相対速度 \mathbf{v}_R は、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_G &= (\mathbf{v}(i) + \mathbf{v}(j)) / 2 \\ \mathbf{v}_R &= (\mathbf{v}(i) - \mathbf{v}(j)) / 2 \end{aligned}$$

衝突後の重心速度は変わらない (運動量保存則)。衝突後の相対速度は、 \mathbf{e}_t 方向の成分は不変で、 \mathbf{e}_r 方向の成分は逆転する。すなわち、衝突後の相対速度は、

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_R &\rightarrow -(\mathbf{v}_R \cdot \mathbf{e}_r) \mathbf{e}_r \\ &\quad + (\mathbf{v}_R \cdot \mathbf{e}_t) \mathbf{e}_t \end{aligned}$$

(d) 衝突後の容器に対して静止した系から見た2分子の速度は

$$\mathbf{v}(i) = \mathbf{v}_G + \mathbf{v}_R$$

$$\mathbf{v}(j) = \mathbf{v}_G - \mathbf{v}_R$$

(e) 時刻 $t = t_- (< 0)$ から $t = 0$ まで、衝突後の速度で、2分子の位置を進める。

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(i) &\rightarrow \mathbf{r}(i) - \mathbf{v}(i) \cdot t_- \\ \mathbf{r}(j) &\rightarrow \mathbf{r}(j) - \mathbf{v}(j) \cdot t_- \end{aligned}$$

③ 各分子が容器の壁 (またはその延長線) から外に飛び出していないかチェックし、飛び出していたらその位置と速度ベクトルを壁に関して折り返す。

上記のアルゴリズムは、厳密には剛体円盤モデルを実現していない。例えば、2つの分子をそれぞれ等速直線運動させたとき、時間間隔 Δt の前後では2分子は重なっていないがその途中で重なる場合、上記のアルゴリズムでは2分子は衝突せずにすり抜けてしまう。また、3つ以上の分子が接近したときには、どの分子のペアの順に上記②を実行するかで、結果が変わる可能性がある。さらに、上記アルゴリズムでは、2分子が壁の近傍で接近した場合、本来なら2分子が衝突するはずなのに衝突しなかったり、あるいはその逆が起こる可能性がある。しかし、これらは、 Δt を十分小さくとればほとんど問題とならない。また、これらの問題に関わらず、系は (分子数が十分大きければ) マックスウェル=ボルツマン分布に収斂する。

もちろん、これらの問題を引き起こさないアルゴリズムは可能である。例えば、時間間隔 Δt の間に起こる分子同志および壁との衝突のうち、最初に起こる衝突の瞬間まで時刻を進め、衝突後の速度を求める。得られた新しい速度の下で、次に最初に起こる衝突の瞬間まで時刻を進める。このステップを時刻が Δt 経過するまで続ければよい。しかし、この方法は、計算時間がかかりすぎて実際的ではない。

分子数 N が十分大きければ、どのような初期条件から出発しても、分子の速度の分布は、一定の緩和時間の後、次のマックスウェル=ボルツマン分布に収斂する。

$$P(v_x) = C \exp(-m v_x^2 / 2 k_B T)$$

$$P(v_y) = C \exp(-m v_y^2 / 2 k_B T)$$

ここで T は系の平衡状態における絶対温度であるが、これはエネルギー等分配則

$$\begin{aligned} & \langle m (v_x^2 + v_y^2) / 2 \rangle \\ & \equiv \sum_i m (v_x^2(i) + v_y^2(i)) / 2N \\ & = k_B T \end{aligned}$$

より決定される。ここで第2行目に現れる分子の全運

動エネルギーは、今の場合運動の定数なので、平衡状態における絶対温度は、速度の初期分布が与えられた段階で決まっている。規格化定数Cは、全分子数がNになるという条件

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(v) dv / \Delta v = N$$

から、

$$C = N \cdot \Delta v \cdot \sqrt{m / 2\pi k_B T}$$

で与えられる。ここで、 Δv は速度分布のグラフを棒グラフで描くときの速度のメッシュの大きさである。

3. シミュレーションの実際

最初に、2分子の衝突の例を図1に示す。この図では、各時刻の分子の位置が描かれているが、実際のシミュレーションにおいては、ディスプレイ上で、前の時刻の分子を消して次の時刻の分子を描いている。こうする事により、あたかも分子がリアルタイムで動いている様に見える事が出来る。

実際のシミュレーションの例として、 $N = 20, 100, 500$ の場合を以下に示す。2次元容器の大きさは $2L \times L$ である。分子の半径Rは、 $N = 20$ のとき $R\sqrt{N}/L = 0.2$ 、 $N = 100$ のとき $R\sqrt{N}/L = 0.3$ 、 $N = 500$ のとき $R\sqrt{N}/L = 0.45$ とした。初期状態の位置分布については、容器内で一様分布とした(図2(a))。ただし、2つの分子が重なる事がない様に工夫した。一様分布は一様乱数を用いて生成した。初期状態の速度分布をどの様にとっても、(分子数Nが十分大きければ)最終的にはボルツマン分布が実現するが、この事を強調するために、次の様な初期速度分布を採用した。すなわち、半数の分子は $v_x = V, v_y = 0$ とし、残りの半数は $v_x = -V, v_y = 0$ とした(図2(a))。時間間隔 Δt はできるだけ

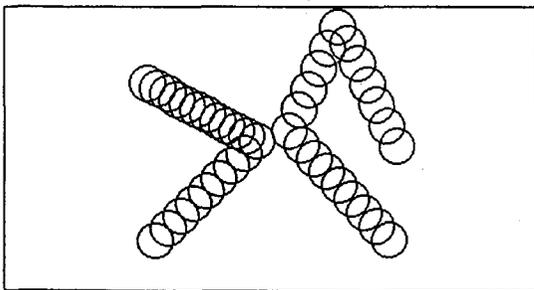
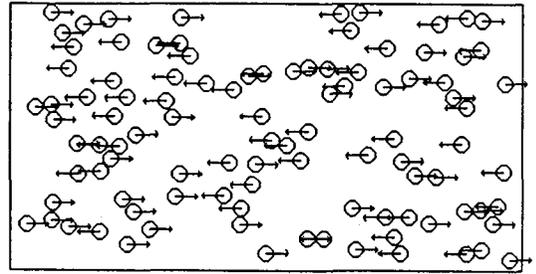
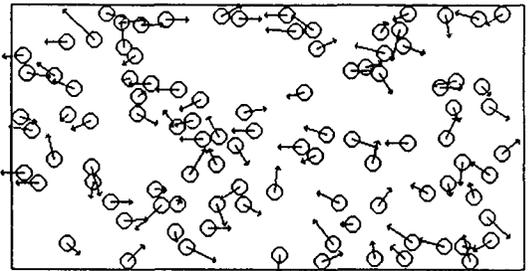


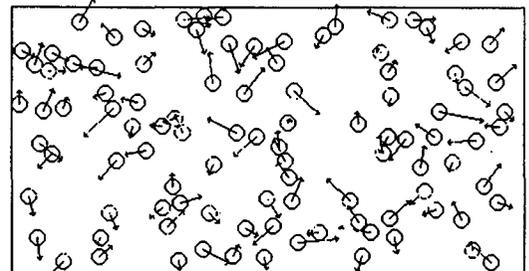
図1 2分子の衝突の例



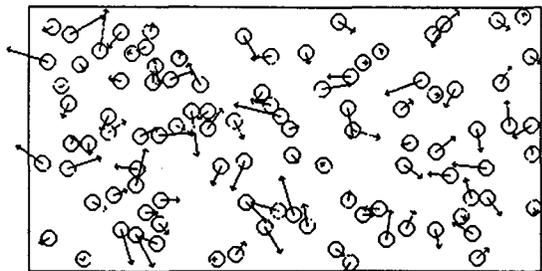
(a) 初期状態



(b) のべ衝突回数 N

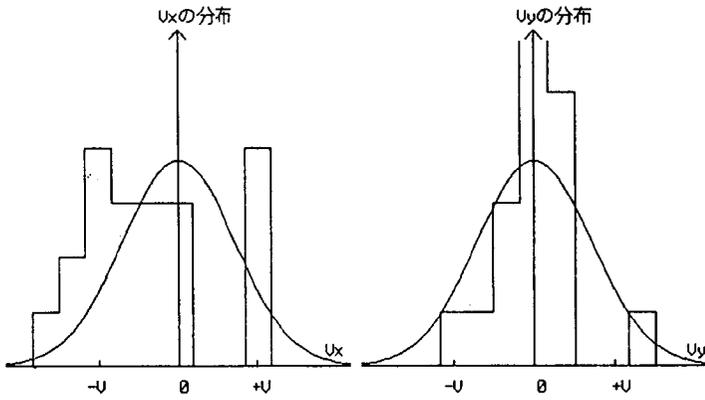


(c) のべ衝突回数 2N

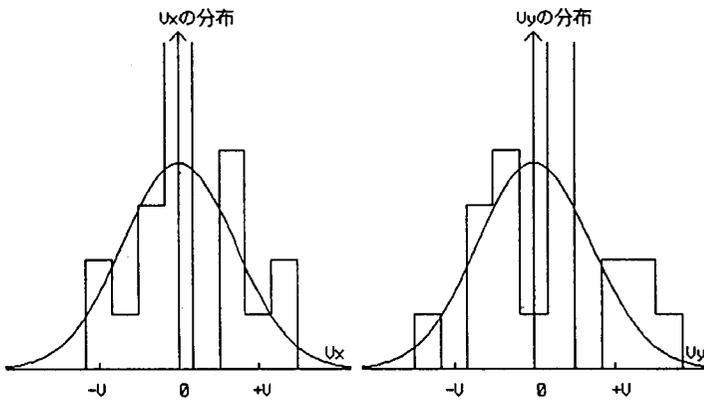


(d) のべ衝突回数 8N

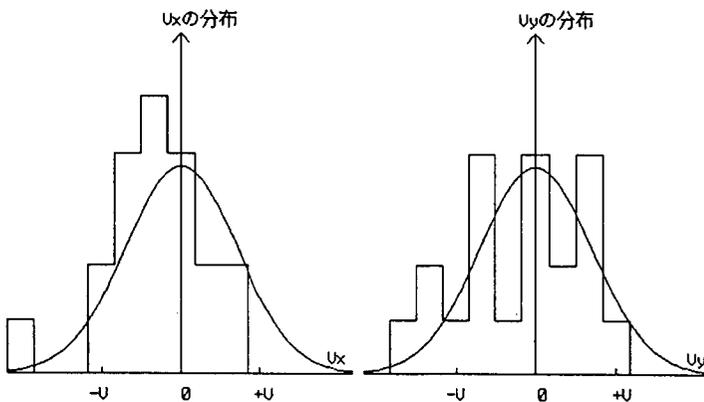
図2 各時刻の位置と速度の分布 (N = 100)



(a) のべ衝突回数 N

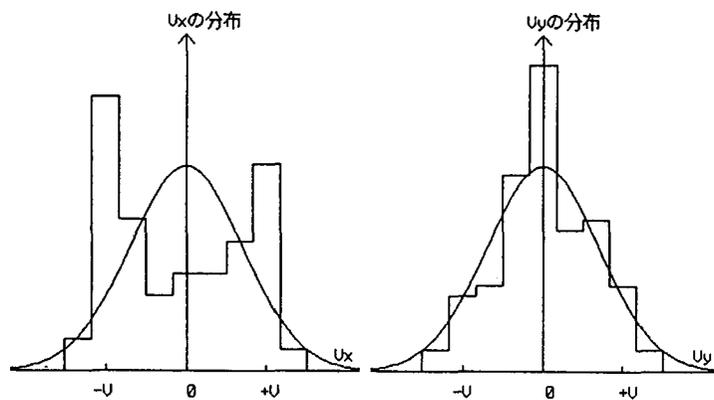


(b) のべ衝突回数 $2N$

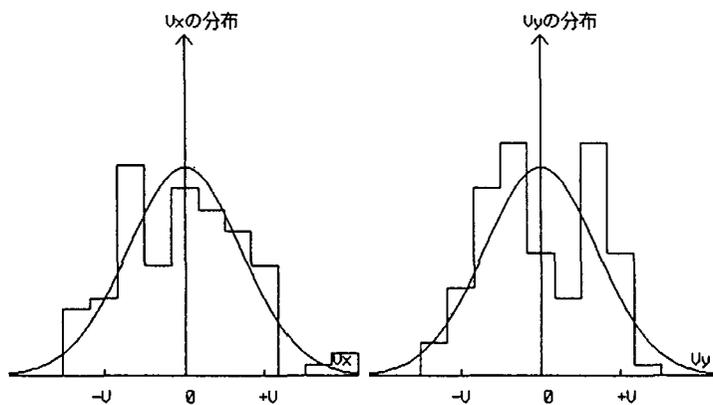


(c) のべ衝突回数 $8N$

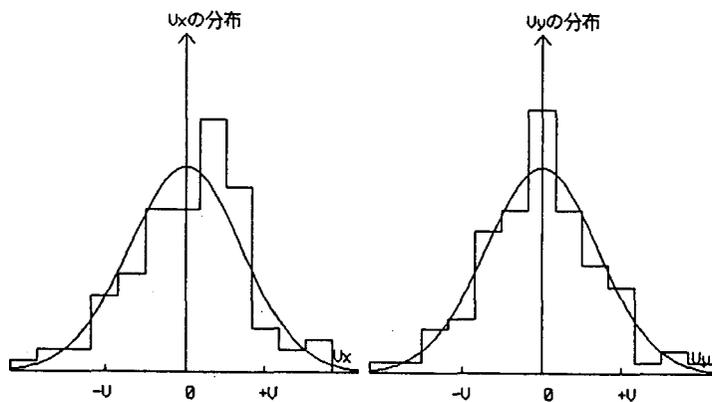
図3 速度分布の変化 (分子数 $N =$)
棒グラフは各時刻での速度分布。曲線はマックスウェル=ボルツマン分布。



(a) のべ衝突回数 N



(b) のべ衝突回数 $2N$



(c) のべ衝突回数 $8N$

図4 速度分布の変化 (分子数 $N =$)
棒グラフは各時刻での速度分布、曲線はマックスウェル=ボルツマン分布。

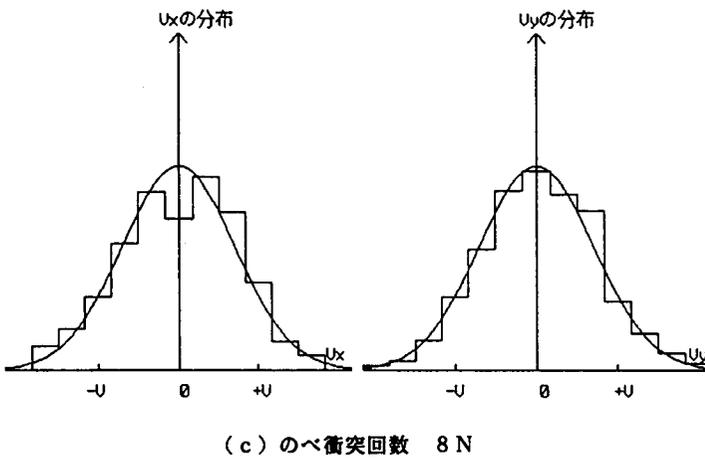
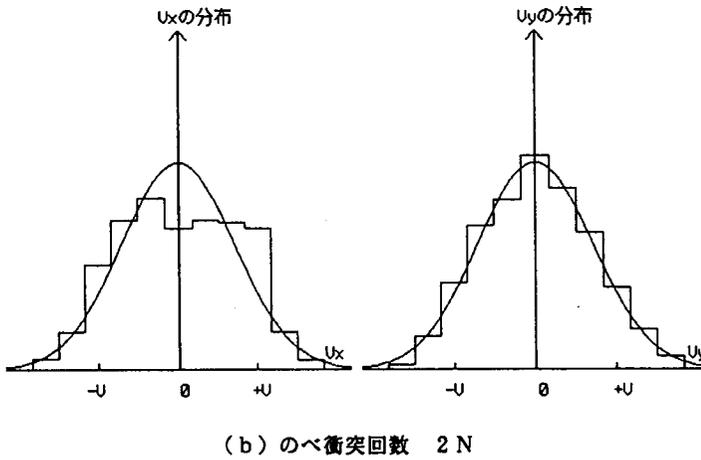
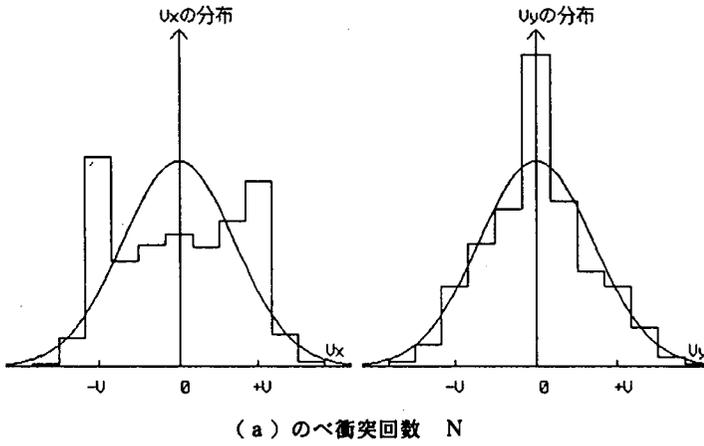


図5 速度分布の変化 (分子数 $N = 500$)
棒グラフは各時刻での速度分布。曲線はマックスウェル=ボルツマン分布。

け小さい方が良いが、計算時間との関係で $\Delta t = 0.3 R/V$ にとった。この値で、第2節で述べたアルゴリズムの問題点はほとんど目につかなかった。

図2(b)(c)(d)は、それぞれ、 $N = 100$ の場合の、のべ衝突回数が N 回、 $2N$ 回、 $8N$ 回の時点の、各分子の状態の表示である。図3, 4, 5は、それぞれ、 $N = 20, 100, 500$ の場合の、のべ衝突回数が(a) N 回、(b) $2N$ 回、(c) $8N$ 回のときの、速度分布のグラフである。図2(b)に見られる様に、のべ衝突回数が N の時点では、初期速度を保っている分子が残っている。この事に対応して、図3, 4, 5の(a)ののべ衝突回数が N の時点での速度分布には、 $v_x = +V, -V$ と $v_y = 0$ におけるピークが残っている。一方、図2の(c)(d)に見られる通り、のべ衝突回数が $2N$ 以上になると、初期分布の名残は見受けられず、図3, 4, 5の(b)(c)に見られる様に、速度分布はマックスウェル=ボルツマン分布のまわりで揺らぐ様になる。その揺らぎは、分子数 N とともに小さくなっている。これらの結果より、分子数 N が十分大きいときには、一定の緩和時間の後には、分子の速度分布はマックスウェル=ボルツマン分布に収斂する事が理解できる。

開発したプログラムにおいては、時間 Δt 毎に、図2の各分子の位置と速度を動的にディスプレイに表示する様にした。また、図3, 4, 5の分子の速度分布の変化についても、同様に、動的に表示する様にした。この結果、速度分布がマックスウェル=ボルツマン分布のまわりで揺らぐ様子を、視覚的にとらえる事ができる。

上記のシミュレーションは研究室のパソコン(80486SX, 20MHz)上でBASICを用いて行った。系の時刻を Δt だけ進めるのに要する時間は $N = 100$ の場合で約3秒である。計算時間はほぼ N^2 に比例する。時刻を Δt だけ進める間の1分子当たりの衝突回数は、容器に占める円盤分子の総面積の割合 $\pi R^2 N / 2L^2$ に強く依存する。この値を大きくする事によって、1分子当たりの衝突回数を増やし、結果として、ボルツマン分布に達するまでの計算時間を短くする事が出来る。ちなみに、上記のシミュレーションでは、のべ衝突回数が $8N$ となるまでに要した計算時間は、 $N = 20, 100, 500$ の場合に、それぞれ、1分、10分、60分である。

4. シミュレーション実施上の工夫と学生の反応

授業におけるシミュレーションは本校情報処理セン

ター演習室のパソコン(80286, 10MHz, 40台)上で、BASICを使用して行なわせた。

対象は電子情報工学科の学生と、工業化学科の学生である。前者は情報処理関連の授業でプログラミングの訓練を受けているので、上記のアルゴリズムを与えてプログラムを組ませた。一方、後者は、BASICはほとんど学習していないので、プログラムリストを与えて打ち込ませた。グラフィックス部分はサブルーチン化しファイルで与えた。自分でプログラムを作ったりリストを打ち込んだりする事については、内容を理解するのに役に立ったという学生と、プログラムの作成に精力を割かれて物理的内容を理解する余裕がなかったという学生に分かれた。

演習室のパソコンは研究室のパソコンに比べて能力が低いが、分子の半径を大きくとる事で、のべ衝突回数が $8N$ となるまでに要する時間は短縮できた。しかし、それでも $N = 500$ の場合には、授業時間内に終わらせる事は出来なかった。学生からは、処理速度の速い言語およびハードウェアの要望が強かった。

最も重要なボルツマン分布の理解については、数式による説明だけでは十分理解できなかった内容が、動きを伴って目に見える形で提示された事により、理解が深まったという感想が大部分であった。

ボルツマン分布に関する授業展開としては、まず講義で理論的導出を先にやって、その後コンピュータシミュレーションを行ったが、この順序は逆の方が良かったのではないかという意見もあった。

5. まとめ

2次元剛体円盤モデルによる気体分子運動のコンピュータシミュレーションの授業内容を報告した。統計熱力学におけるマックスウェル=ボルツマン分布の理解を深めるという初期の目的に照らして、概ね成功であった。ただし、どの様な初期条件から出発しても、マックスウェル=ボルツマン分布に帰着するという点については、1つの初期条件についてしか実施できなかった。これに関しては、例えば、初期条件を各自で自由に設定させて、結果を比較し合う事も考えられるこれは、学生により主体的に取り組ませる上でも有効であろう。

最後に、貴重な意見を頂いた當村一朗先生に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 有末宏明, 大阪府立工業高等専門学校研究紀要,
第26卷(1992), 69
- 2) 島田正輝, 物理教育 31(1983) 213
- 3) 舛谷敬一・稲葉常明・吉川晃, 物理教育 38
(1990) 80