大阪公立大学
Osaka Metropolitan University
学術情報リポジトリ

気体分子運動のコンピュータシミュレーションによる統計熱力学入門

メタデータ	言語: Japanese
	出版者:
	公開日: 2013-12-02
	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/10.24729/00007837

気体分子運動のコンピュータシミュレーションによる統計熱力学入門

有　末　宏　明*

Introduction to Statistical Physics by the Computer Simulation of the Motion of Molecules

Hiroaki ARISUE*

要　旨

統計熱力学における基礎概念である平衡状態の意味と特徴および非平衡状態・不可逆過程との関係を理解させる試みとして，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なわせている．そのカリキュラムの内容を報告する．

キーワード：統計熱力学　気体分子運動　シミュレーション　平衡状態　拡散　不可逆過程

1. はじめに

従来，物理学は理論物理学と実験物理学から成り立って来たが，最近のコンピュータの著しい発達により，計算物理学と呼ばれる第三の分野が急速に発展している．特に多体系や連続体の基礎方程式を直接計算機に解かせて系の時間発展を見る形のシミュレーションが精力的に行われるようになっている．それらは計算機実験の性格も合わせ持っている．物理学におけるこの様なコンピュータの利用は，研究の面だけでなく，教育においても新しい可能性を開くものである．

筆者は，工業高等専門学校の応用物理（大学教養課程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学生に演習として行なわせている．

統計熱力学は，物質の熱的性質を，多数個の分子の運動の統計的結果として理解するものである．系を構成する分子の数が大きくなると，個々の分子の運動または状態を追って行くことは困難になるが，逆に種々の物理量の平均値やその分布を予言することが可能になって来る．ところで，この事を講義だけで理解させることはむずかしい．そこで，最も簡単な題材の１つである理想気体の分子運動のシミュレーション[1) 2)]をパソコン上で行う．

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，これが確率的（統計的）予想と良く一致することを見る．とりわけ，分子数が十分大きくなったときには，ゆらぎが全分子数に対して無視できる程小さくなり，精確な予言が出来る様になることが理解出来る．

また，系が最初非平衡状態にあるときには，分子数が十分大きければ，一定の緩和時間の後に平衡状態に移行する．また，一旦平衡状態に移行した後は元の状態に戻ることはない．一方，分子数が小さい場合は有意の確率で初期状態に戻る．すなわち，非平衡状態から平衡状態への移行は統計的な意味で不可逆過程である．この事を見るために，最初，気体分子を容器の片側半分に閉じこめておき，仕切りを外した後の運動をシミュレートする．

なお，ここでは分子間の相互作用および容器の壁とのエネルギーのやり取りは考えていないので，平衡状態は分子の座標のみに関するものであり，速度分布については設定した初期分布がそのまま保存される．

2. 分子運動のシミュレーション

N個の単原子分子から成る理想気体が，縦L，横$2L$の２次元の容器内に閉じこめられている場合を考える．

1992年４月10日受理

＊一般教養科（Department of Liberal Arts）

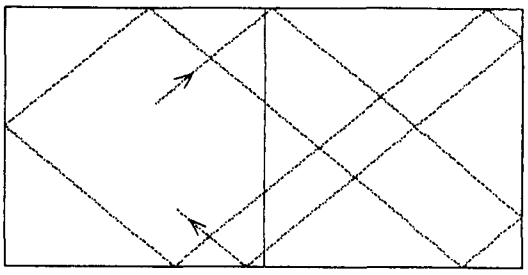

図1　1分子の運動

以後，横方向に x 軸，縦方向に y 軸をとる．各気体分子は相互作用する事なく（お互いに衝突する事なく）等速度運動をするが，容器の壁面に衝突すると弾性的に跳ね返されるとする．すなわち，衝突に際して壁面と平行な方向の速度成分は変化しないが，垂直な方向の速度成分は反転する．

この各分子の運動をシミュレートするためのアルゴリズムは以下の通りである．時刻 t におけるある分子の位置ベクトルを $\boldsymbol{r}(t)$，速度ベクトルを $\boldsymbol{v}(t)$ とすると，時刻 $t+\Delta t$ における分子の位置座標は

$$\boldsymbol{r}(t+\Delta t)=\boldsymbol{r}(t)+\boldsymbol{v}(t)\cdot\Delta t$$

である．ただし，もしこの位置座標が容器の壁（またはその延長線）から外に飛び出していれば，この位置座標をその壁に関して折り返す．この操作を単純に繰り返せばよい(付録のプログラムリスト参照)．Δt が $2L/|v_x|_{max}$ および $L/|v_y|_{max}$ の両方より小さいならば，Δt の任意の値に対して各時刻で正しい答えが得られる（Δt がこのどちらかの値を越えると壁で折り返したとき容器の内部に戻らない場合がある）．

3. 平衡状態における密度のゆらぎ

分子の初期状態（$t=0$）は，各々の分子の座標については容器全体に一様に分布し，速度については v_x, v_y のそれぞれについて $-V$ から $+V$ まで一様に分布しているとする．一様分布は一様乱数を用いて生成する．以後，一定の時間間隔 Δt 毎の各分子の座標と速度をコンピュータを用いて計算し，各分子の位置を画面に表示する．**図2**は，分子数 $N=100$ の場合の位置分布の画面表示の例である．

同時に，各時刻において容器の左側にいる分子数 N_{LEFT} を数え，N_{LEFT} の時間的変化を画面に表示する．**図3**は各々 $N=10, 100, 500$ の場合の N_{LEFT} の時間的変化のグラフである．ここで，Δt は $0.2L/V$ に採った．

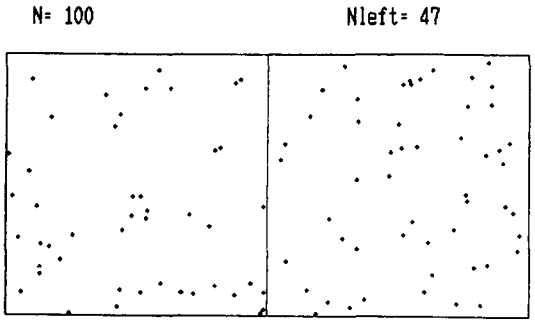

図2　気体分子の位置分布の例

時間軸（横軸）は $t=0$ から $t=500\Delta t$ まで取った．分子数が $N=10$ と小さいときは N_{LEFT} のゆらぎが N と同程度にまでなり，ほとんど全ての分子が容器の一方に集中する事象が度々起こっている．これに対して，分子数 N が大きくなるにつれて N_{LEFT} のゆらぎは全分子数 N に比べて小さくなっていく事がよく分かる．

次に十分長時間にわたるシミュレーションを行ない，最終時刻までの N_{LEFT} の頻度の分布を求める．そして，これを確率的（統計的）予測と比較する．**図4**は各々 $N=10, 100, 500$ の場合の N_{LEFT} の頻度分布である．ここで，Δt は同じく $0.2L/V$ で，時刻 $t=0$ から $t=1000\Delta t$ までの Δt 毎の N_{LEFT} の集計である．棒グラフがシミュレーションの結果を表わし，曲線（連続直線）が以下で述べる確率的予測を表わす．

平衡状態においては1分子が容器の右側と左側にいる確率は1:1である．よって N 個の分子の内 N_{LEFT} 個が左側にいる確率は，場合の数

$${}_N C_{N_{LEFT}}=\frac{N!}{N_{\mathrm{LEFT}}!\,(N-N_{\mathrm{LEFT}})!}$$

に比例する(2項分布)．この2項分布は N が十分大きくかつ $m\equiv N_{\mathrm{LEFT}}-N/2$ が N に比べて十分小さいとき，

$${}_N C_{N_{LEFT}}=\frac{N!}{(N/2)!\,(N/2)!}\exp(-2m^2/N)$$

で近似できる．よって絶対確率 $P(N_{\mathrm{LEFT}})$ は

$$P(N_{LEFT})=\sqrt{\frac{2}{\pi N}}\exp(-2m^2/N)$$

で近似できる．この表式より明らかなように，N が十分大きいとき，容器の左側の分子数 N_{LEFT} のゆらぎは $\sqrt{N}$ の程度であり，ゆらぎと全分子数 N との比は $1/\sqrt{N}$ の程度に小さくなる（中心極限定理）．

図4より，N_{LEFT} の頻度分布に関するシミュレーションの結果と確率的予測は十分良く一致している事が分かる．全分子数 N の増加とともに N_{LEFT} のゆらぎの N に対する比が小さくなって行く様子が明確である．この様

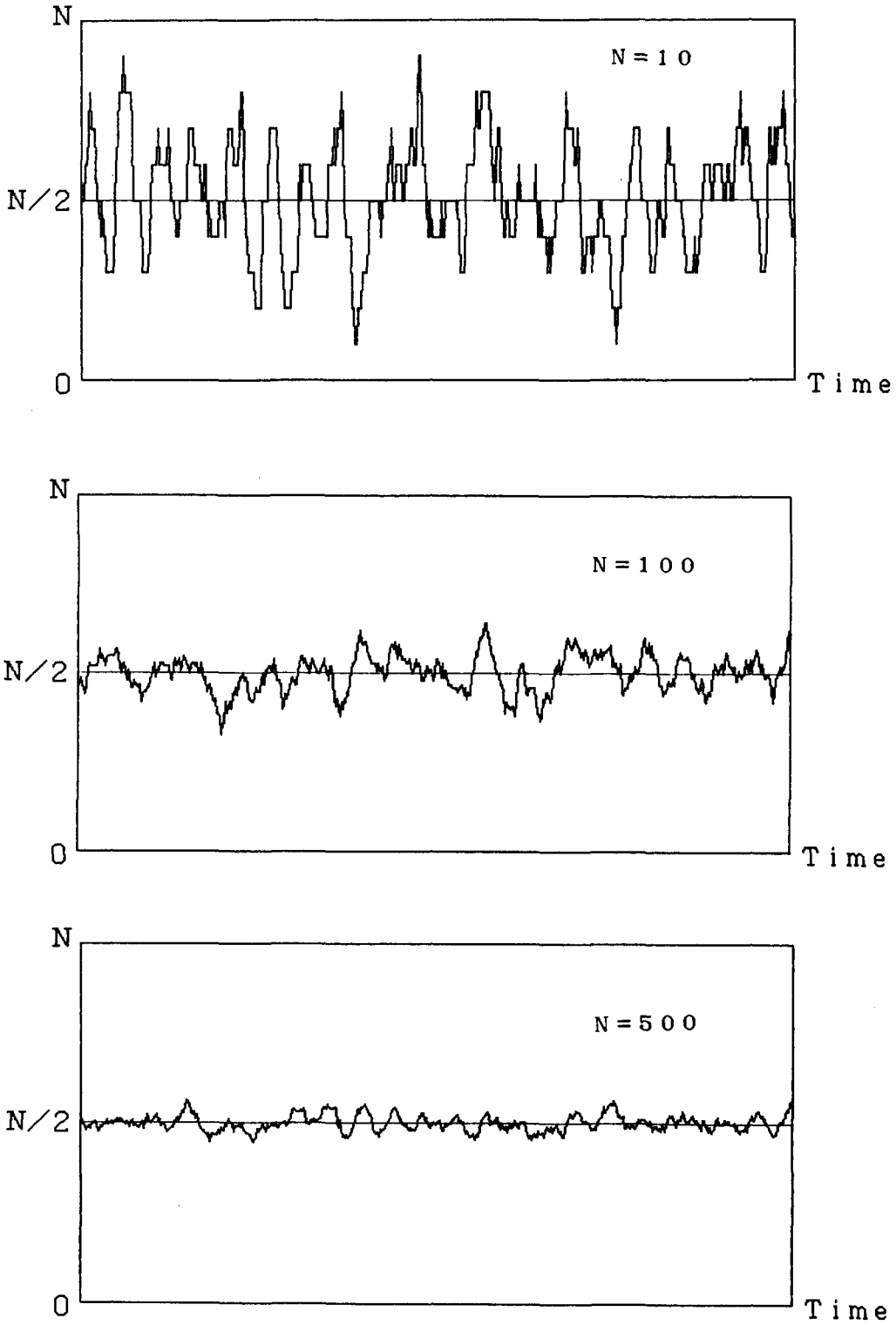

図3　平衡状態から始めた場合の N_{LEFT} の時間的変化

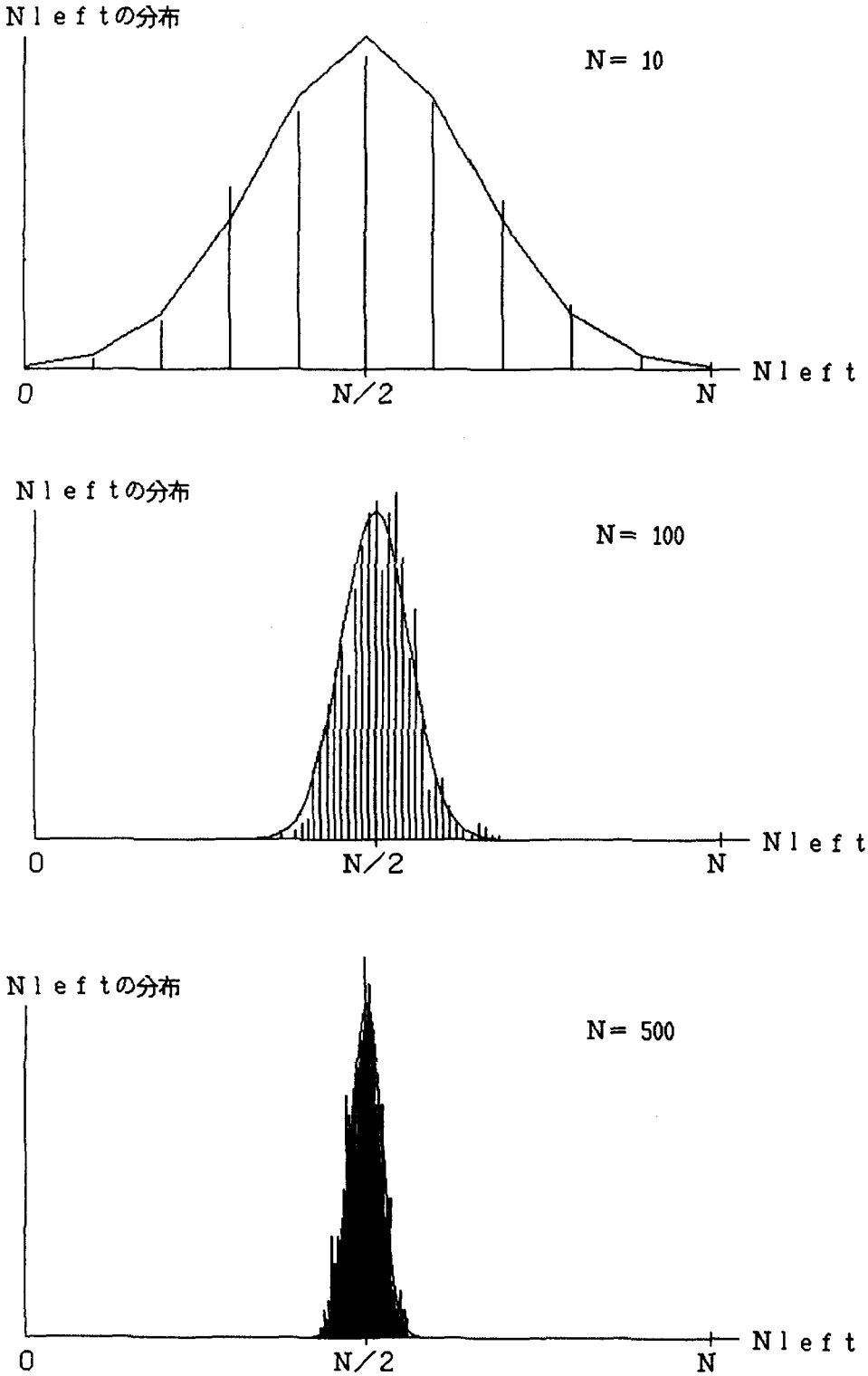

図4　平衡状態から始めた場合の N_{LEFT} の頻度分布

子から，Nが巨視的な値（例えばモルのオーダー）の時，N_{LEFT}のゆらぎのNに対する比が実質的に0になる（すなわちN_{LEFT}は常に実質的に$N/2$に等しい）ことが容易に推察できる．

なお，詳細にみると**図4**においてシミュレーションの結果のグラフは確率的予測に対してでこぼことゆらいでおり，しかもそのゆらぎはNが大きい程大きい．しかし，これは統計的ゆらぎとして完全に理解できるものである．すなわち，N_{LEFT}の頻度は最大の場合でも$N_t/\sqrt{N}$の程度であり（N_tはN_{LEFT}を測った回数，ここでは$N_t=1000$），$N=10$，100，500に対して各々$N_t/\sqrt{N}=300$，100，45の程度である．よって，N_{LEFT}の頻度には各々その平方根程度のゆらぎが本来期待される訳である．実際，ここには示さないが，$N_t=10000$までシミュレーションを繰り返した結果のグラフの確率的予測に対するゆらぎは随分小さくなっている．

4. 非平衡状態と不可逆過程

今度は，気体分子は最初真ん中の仕切りによって容器の左側に閉じ込められているとする．すなわち，初期状態の内，座標については容器の左側に制限しそこで一様分布とし，速度については前節と同じにとる(**図5－1**)．時刻$t=0$に仕切りを取り払うと，その瞬間，分子は容器全体に拡散を始める．以後の分子の運動の様子を画面に表示しながら(**図5－2**)，N_{LEFT}の時間的変化をグラフに表示し，結果を前節（座標が容器全体に分布した初期状態を採った場合）と比較する．

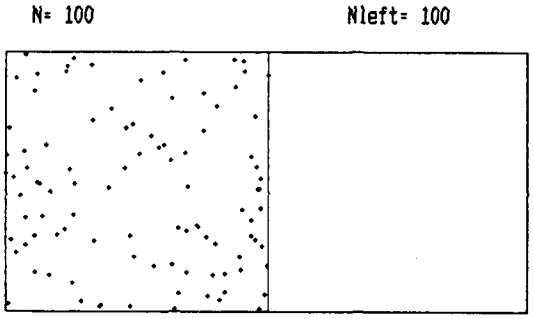

図5－1　容器の左側に閉じこめられた気体分子

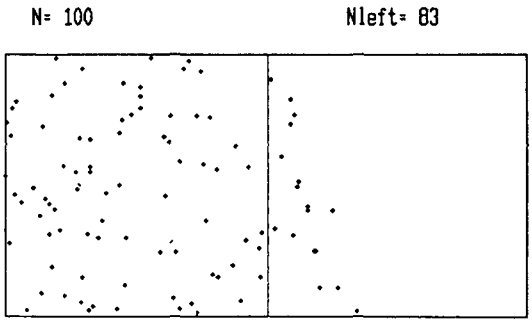

図5－2　気体分子が拡散する様子

Δtは$0.2L/V$を採り，時間軸（横軸）は$t=0$から$t=500\Delta t$まで取った．**図6**に，各々$N=10$, 100, 500の場合のN_{LEFT}の時間的変化を示す．図の通りN_{LEFT}は，$N_{\mathrm{LEFT}}=N$から始まって$N/2$に向かってほぼ単調に変化し，$10\Delta t=2L/V$程度の時間で$N/2$に達した後は，分子数Nによらず前節の図3とほとんど見分けがつかない振舞いを示している．この意味で，$N_{\mathrm{LEFT}}=N/2$に達した後は，系は平衡状態にあると言ってよい．

実際，時刻$t=100\Delta t$以後，時間$1000\Delta t$の間のN_{LEFT}の頻度分布を見てみると(**図7**)，前節の場合と同程度に平衡状態における確率的予測と一致している．

5. シミュレーション実施上の工夫

パソコンは本校情報処理センターのFM－R50（80286，10 MHz，40台）を，また言語はBASIC（インタープリタ）を使用している．BASICを使用する理由としては，グラフィックスの利用が容易であることが挙げられる．一般に多粒子系のシミュレーションにおいては相当な計算速度が要求される，実際当初は同センターの汎用機上でFORTRANを使用してシミュレーションを行なっていた．しかし，汎用機のFORTRANでは最終結果を数値で表示することしか出来ず，シミュレーション自体の意味を学生に理解させるのも難しい状況であった．そこで，パソコン上のBASICに切替え，各分子の運動をリアルタイムで表示できる様にした．特に，各分子の運動と各時刻でのN_{LEFT}の値（またはその累積頻度分布）を同時に画面に表示する事によって，シミュレーション自体の意味も理解できるように努めた．結果として計算速度は犠牲になったが，学生の理解度は随分高まった．なお，付録に示したBASIC実行時間は$N=500$，$N_t=500$の場合で約1時間であり，授業として可能である．

また，プログラム作成の手順としては，シミュレーションのアルゴリズムを学生に理解させるために，まず1分子の運動のプログラムを作って実行させ，それを複数分子の場合に発展させる形を採っている．

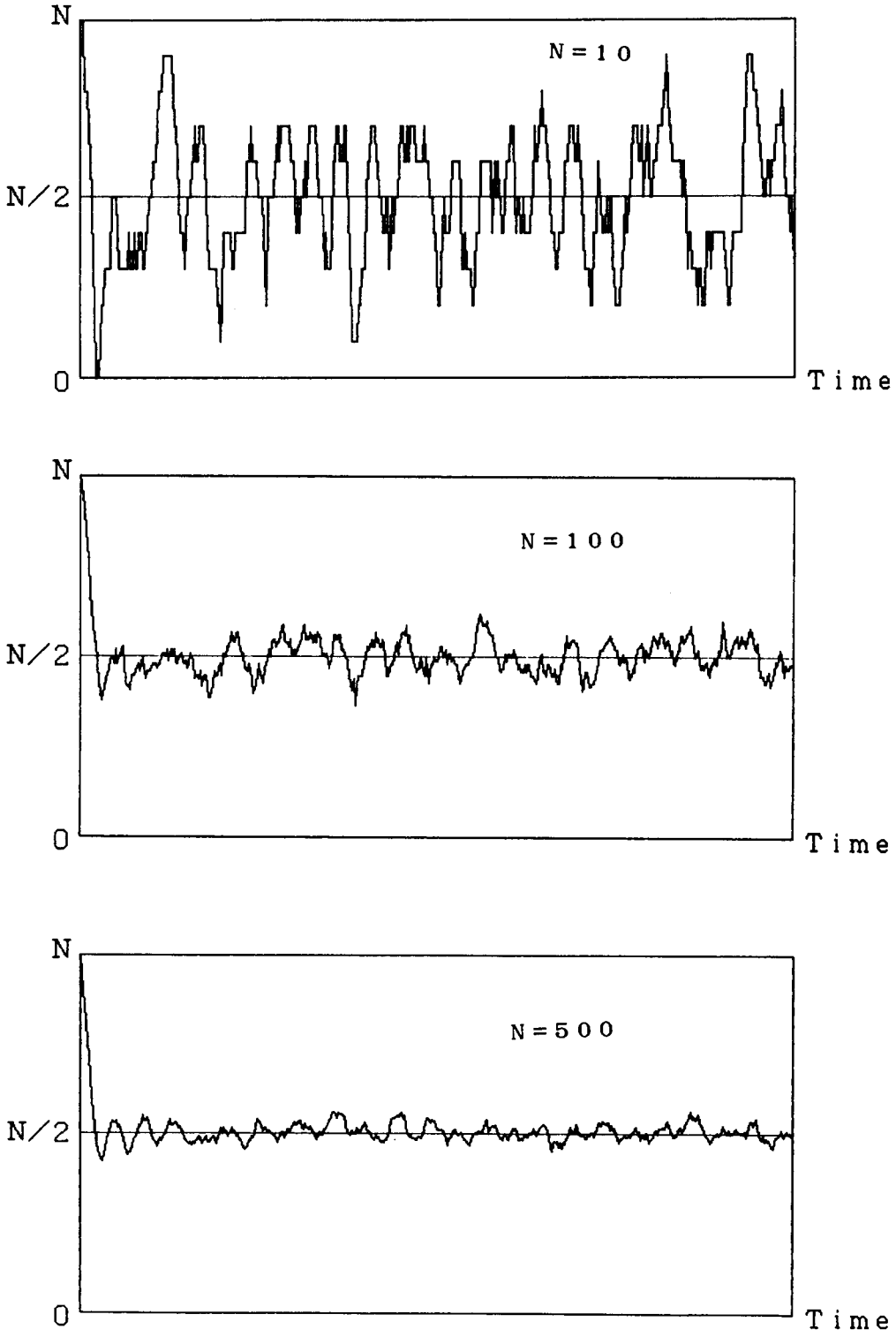

図6　非平衡状態から始めた場合の N_{LEFT} の時間的変化

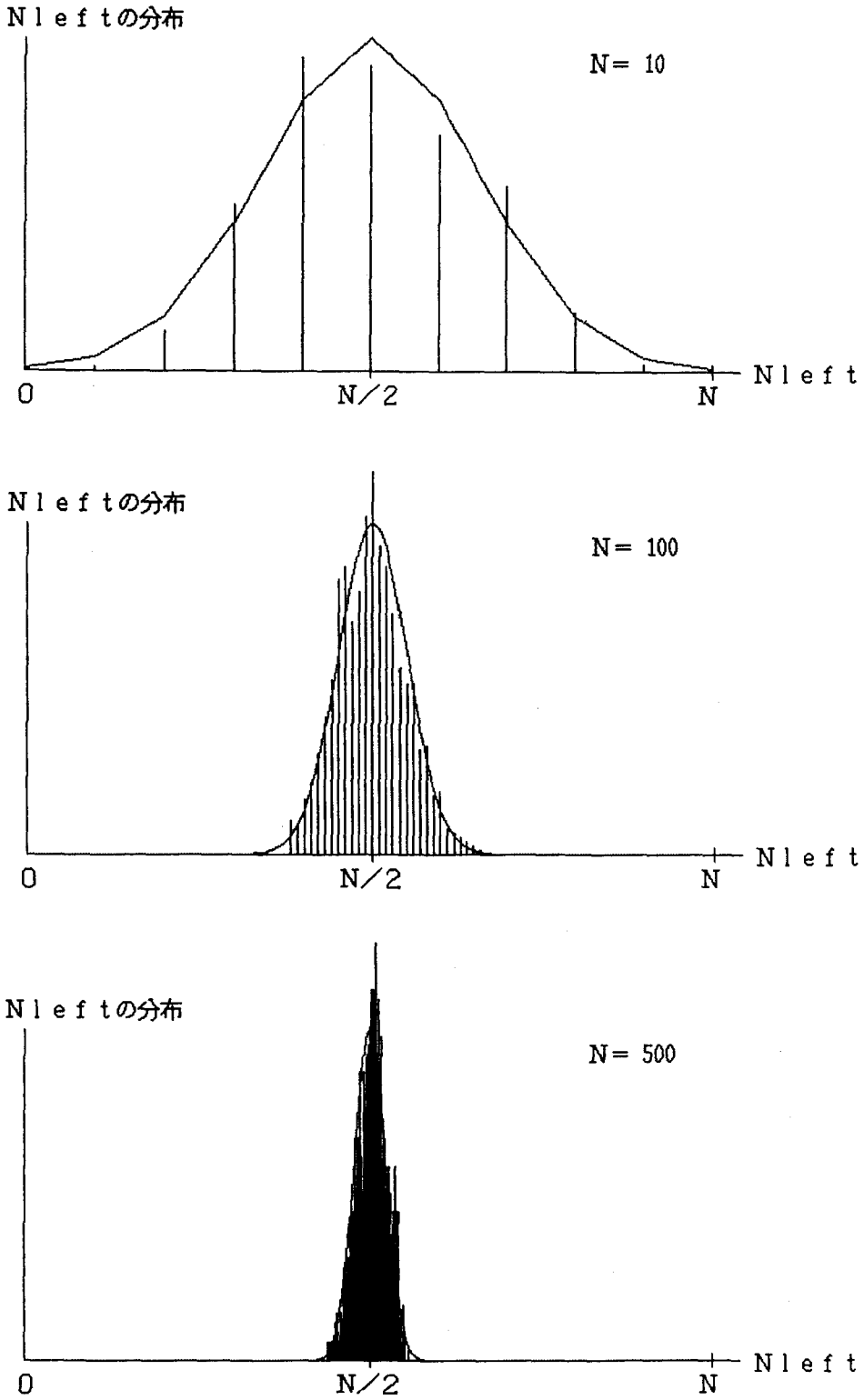

図7　非平衡状態から始めた場合の緩和時間後の N_{LEFT} の頻度分布

6. まとめ

パソコン上で気体分子運動のシミュレーションを行ない，統計熱力学における基礎概念である平衡状態の意味と特徴および非平衡状態・不可逆過程との関係を理解させることを試みた．

このシミュレーションのお陰で，この後，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，ボルツマン分布と続く統計熱力学の授業の展開を極めて円滑に行なうことが出来た．

シミュレーションに対する学生の反応も概ね良好で，視覚的に理解できただけでなく，各分子が動いていく様子や結果が時間とともに累積していく様子等，動的に理解出来た事を評価する意見が大半であった．ただし，学生にプログラミングから行なわせたので，プログラミングの勉強になったと評価する学生がいる反面，拒絶反応を示す学生もいた点は検討の余地がある．

最後に，貴重な意見を頂いた當村一朗先生，高橋参吉先生に感謝致します．

参 考 文 献

1) F. Reif, "Berkley Physics Course Volume 5 Statistical Physics", Mc Graw-Hill, Inc. (1964)
2) C. Kittel, "Thermal Physics", John Wiley & Sons, Inc. (1969)

付録　気体分子運動シミュレーションのプログラムリスト
（各分子の位置を表示しながら N_{LEFT} の時間的変化のグラフを描くためのプログラム）

```
 10 '  気体分子運動のシミュレーション
 20 '  N分子の運動   :   Nleft の時間的変化
 30 '-----------------------------------
 40   dim X(500),Y(500),VX(500),VY(500)
 50   dim IX(500),IY(500),IXD(500),IYD(500)
 60 '----- パラメータの設定  ------
 70   N=100
 80   L=1!
 90   V=500!
100   DT=.2*L/V
110   NT=500
120 '------- グラフィックスのパラメータ -------
130   IX0=420 : IY0=110 : W=100 : SCALE=W/L
140   cls : locate 30,2 : print "N="  N
150   gosub *BOX
160   gosub *AXIS
170 '------- 初期値設定 -----------------
180   randomize(123)
190   NLEFT=0
200   for I=1 to N
210        X(I)=(2*rnd-1)*L : Y(I)=rnd*L
220        if (X(I)<0)  then  NLEFT=NLEFT+1
230        VX(I)=(2*rnd-1)*V : VY(I)=(2*rnd-1)*V
240        gosub *GRAPH1
250   next I
260   locate 30,4 : print "Nleft="  NLEFT
270   JYD=JY0-SCALEN*NLEFT
280 '--- シミュレーション開始 -----------
290   for IT=1 to NT
300        NLEFT=0
310        for I=1 to N
320             X(I)=X(I)+VX(I)*DT : Y(I)=Y(I)+VY(I)*DT
330             if X(I)<-L then  X(I)=-2*L-X(I)  : VX(I)=-VX(I)
340             if X(I)>L  then  X(I)=2*L-X(I)   : VX(I)=-VX(I)
350             if Y(I)<0  then  Y(I)=-Y(I)      : VY(I)=-VY(I)
360             if Y(I)>L  then  Y(I)=2*L-Y(I)   : VY(I)=-VY(I)
370             if (X(I)<0)  then  NLEFT=NLEFT+1
380             gosub *GRAPH1
390        next I
400        gosub *GRAPH2
410        locate 30,4 : print "Nleft="  NLEFT
420   next IT
430   locate 1,22
440   end
```

```
450 '---- サブルーチン　[容器描画]　-------------
460 *BOX
470   line (IX0-W,IY0)-(IX0+W,IY0),pset,4
480   line (IX0,IY0)-(IX0,IY0-W),pset,2
490   line (IX0-W,IY0-W)-(IX0+W,IY0-W),pset,4
500   line (IX0-W,IY0)-(IX0-W,IY0-W),pset,4
510   line (IX0+W,IY0)-(IX0+W,IY0-W),pset,4
520 return
530 '---- サブルーチン　[分子の位置座標描画]　--------------
540 *GRAPH1
550   IX(I)=IX0+SCALE*X(I) : IY(I)=IY0-SCALE*Y(I)
560   pset(IXD(I),IYD(I)),0 : pset(IX(I),IY(I)),7
570   IXD(I)=IX(I) : IYD(I)=IY(I)
580 return
590 '---- サブルーチン　[ Time-Nleft 軸 描画]　---
600 *AXIS
610   JX0=50  : JY0=350 : WX=500 : WY=250 : SCALEN=WY/N
620   line (JX0,JY0)-(JX0+WX,JY0),pset,4
630   line (JX0,JY0-WY/2)-(JX0+WX,JY0-WY/2),pset,2
640   line (JX0,JY0)-(JX0,JY0-WY),pset,4
650 return
660 '---- サブルーチン　[Nleft描画]　------------------
670 *GRAPH2
680   JXD=JX0+IT-1 : JX=JX0+IT : JY=JY0-SCALEN*NLEFT
690   line (JXD,JYD)-(JXD,JYD),pset,7
700   JYD=JY
710 return
```