

5.1.3 ポアソン括弧

ハミルトン形式は、ニュートン方程式やオイラー・ラグランジュ方程式の単なる書き換えではなく、古典力学の視野を広げ、さらに重要なことには、量子力学を準備するものとなった。位相空間（座標-運動量の空間）の概念を導入したことは、その一つの側面に過ぎない。今一つの重要な基本概念は、ポアソン括弧である。これは、量子力学のハイゼンベルグ形式と密接に関係している。

ハミルトン形式から、物理量 $A(q, p)$ の運動方程式は、次のように導かれる。 $A(q, p)$ は、 $q(t)$ および $p(t)$ を介してのみ時間に依存すると仮定する。このとき、

$$\frac{d}{dt}A(q, p) = \frac{\partial A}{\partial q}\dot{q} + \frac{\partial A}{\partial p}\dot{p} \quad (5.10)$$

を得る。これは、単に数学的な帰結である。これにハミルトン運動方程式 (5.9) を用いれば、 $A(q, p)$ の運動方程式

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} \quad (5.11)$$

を得る。自由度数が f の系では、これは次のように表される。

$$\frac{d}{dt}A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (5.12)$$

ここで、次式によりポアソン括弧を定義すると便利である。

$$\{A, B\}_{\text{PB}} \equiv \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial A}{\partial p_i} \frac{\partial B}{\partial q_i} \right) \quad (5.13)$$

これにより、式 (5.12) は次のように書き換えられる。

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\}_{\text{PB}} \quad (5.14)$$

特に、 $A = q$ および $A = p$ とすれば、

$$\dot{q} = \{q, H\}_{\text{PB}}, \quad \dot{p} = \{p, H\}_{\text{PB}} \quad (5.15)$$

となり、ハミルトン方程式 (5.9) が得られる。

5.2 古典的リウヴィル方程式

ここで扱う事柄は、前節まで要約した事柄とは考え方が若干異なっている。個々の古典軌道ではなく、それらの統計集団を扱うからである。ここでは、位相空間の考え方が大いに利用される。

まず、多自由度系の一つの微視的状态[§]を、位相空間内の1点 (q, p) で代表させる。これを「代表点」と呼ぶ。そして、巨視的に(熱力学的に)等価な系を多数準備することで得られる「代表点の統計集団」を考える。

既に見たように、位相空間は $2f$ 次元の超空間である。その一例として N 個の粒子からなる系を対象とするならば、 $6N$ 次元の位相空間を考えることになり、そこでの1点によって全粒子を代表させることになる。この意味で、「位相空間における代表点の集団」というものは、通常の3次元空間にばらまかれた粒子の集団とは考え方が異なっている。この点は混乱のないように注意しておく。とは言っても、扱う空間の性質が異なることを除けば、ある種の類比(アナロジー)が成り立ち、連続の方程式やガウスの定理といった、流体力学や古典場の理論で馴染みのある考え方が応用される。

上述の「代表点の統計集団」は、点の数が非常に多くなれば、一種の連続流体のように扱えると期待できる。その密度分布を、位相空間の点と時間の関数として $f(q, p, t)$ と表すことにする。これを、古典力学的な分布関数と呼ぶことにする[¶]。

ここで、記法を見通し良くするために、位相空間の点をまとめて $\Gamma \equiv (q, p)$ と記すことにする。位相空間内の微小体積は、 $d\Gamma = dqdp$ と表す。この微小体積内の代表点の数は、 $f(q, p, t)dqdp = f(\Gamma, t)d\Gamma$ である。

位相空間内の有限体積 V 中の代表点数の変化は、次の連続の方程式(バランス方程式)で表される。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_V f(\Gamma, t) d\Gamma &= \int_V \frac{\partial f(\Gamma, t)}{\partial t} \\ &= - \int_S (f\dot{\Gamma}) \cdot n dS = - \int_V \nabla \cdot (f\dot{\Gamma}) d\Gamma \quad (5.16) \end{aligned}$$

ここで、 S は考えている体積の表面、 n はその表面上の単位法線ベクトル、 $f\dot{\Gamma}$ は位相空間内の代表点の流れである。最後の等号は、ガウスの定理による。1行目と2行目が等しいとするのが、いわゆる連続の方程式で、代表点は生成されたり消滅したりしないことを述べている。空間の次元が $2f$ になったこと以外は、通常の流体力学や電磁気学での考え方と同じである。

体積要素は任意に取れるので、次の微分方程式が得られる。

$$\frac{\partial f(\Gamma, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot (f\dot{\Gamma})$$

記法を (q, p) に戻せば、

$$\frac{\partial}{\partial t} f(q, p, t) = - \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial(f\dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(f\dot{p}_i)}{\partial p_i} \right)$$

[§]多自由度系には多粒子系も含まれるが、それに限る必要はない。また、ここで考える微視的状态とは、古典力学的なものである。

[¶]第16章で見るように、これは量子力学的な密度演算子の古典極限と見なすことができる。両者の結び付きを見るのに便利なのが、ウィグナー変換やウィグナー分布関数である。第16章では、ウィグナー変換を原子核運動に適用することにより、離散的な電子準位とその間の非断熱遷移を考慮した量子古典混合分子動力学法を導く。

右辺の偏微分を展開し、ハミルトンの運動方程式 (5.9) を代入すれば、 $\partial \dot{q}/\partial q = \partial^2 H/\partial q \partial p = -\partial \dot{p}/\partial p$ となる項はキャンセルして、次式を得る。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) \quad (5.17)$$

再びハミルトン方程式 (5.9) を用いて \dot{q} 、 \dot{p} を消去すれば、次式が得られる。

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = -\{f, H\}_{\text{PB}} \quad (5.18)$$

これを、古典的リウヴィル方程式と呼ぶ^{||}。

練習問題： 式 (5.16) から (5.18) を確かめよ。

上式は、運動方程式 (5.12) と見た目は似ているが、単に符号が異なるというだけでなく、基本となる考え方が異なっている。その相違を明確にすることは重要である。式 (5.12) の物理量 A は、粒子の古典軌道の関数として決められる量であり、時間にはあらわに依存せず、 $q(t)$ や $p(t)$ を通じて陰に依存するとした。一方、 $f(q, p, t)$ の方は、いわば場の量であり、位相空間の座標の関数である。すなわち、位相空間のある座標において定点観測したときに、代表点集団がその点を通り過ぎていくことから、 $f(q, p, t)$ は時間にあらわに依存する。

これに対して、分布関数を、上記の A と同様に、 $q(t)$ や $p(t)$ を通じて時間に陰に依存する量と見なす立場もあり得る。すなわち、ある時刻に位相空間のある適当な領域中の代表点集団に着目し、その流れに乗るといような立場である。この場合、分布関数は $f(q(t), p(t))$ であり、その時間変化は

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0 \quad (5.19)$$

となる。最後の等号で式 (5.17) を用いた。上式はリウヴィルの定理と呼ばれ、「代表点の集団のつくる位相空間内の体積は不変である」などと表現される^{**}。つまり、上述のように、ある時刻に位相空間のある領域中の代表点集団に着目し、その定まった数の代表点を追跡するとする。式 (5.19) は、この集団の密度 f が時間的に不変であることを示しており、よってその体積も不変ということになる。

5.3 数値積分

本節では、ニュートン方程式 (5.1) を、離散的な時間ステップに沿って数値的に積分するための代表的な方法を三つ紹介する。これらは、主に速度の取扱い

^{||} 第 16 章で、量子力学的リウヴィル方程式との対応を見る。

^{**} リウヴィルの定理は、第 11 章の反応速度論において、反応の流れが分割面の取り方に依らないことを示す際に利用される。

5.5 定温および定圧分子動力学法

5.5.1 分子動力学から温度と圧力を計算する方法

ここでは、分子動力学シミュレーションから得られる微視的な力学の情報から、温度や圧力を計算する方法を議論する。

標準的な考え方は、気体分子運動論を用いるものである。粒子が容器壁に衝突して生じる運動量変化によって圧力を表し、粒子の速度分布に従って熱平均を取ると、圧力が運動エネルギーの平均値に比例することが示される。これとボイル・シャルルの経験則とが同一であることを要請すると、平均運動エネルギーと温度との関係（等分配則）が導かれる。さらに、力学系の時間平均について成り立つビリアル定理の助けを借りて、粒子間の相互作用を考慮に入れた状態方程式が得られる。

ここでは、上記とは少しだけ異なったアプローチを採り、ボイル・シャルルの法則は用いずに、古典統計力学の正準集団の理論を出発点とする。まず、運動量の二乗の平均値が温度に比例するという、通常の等分配則を導く。これを一般化することにより、座標変数に関する類似の関係式が見出される（「一般化された等分配則」）。これを用いて、圧力を微視的な量（ビリアル）の平均値として表す。

運動エネルギーの等分配則 ハミルトニアン $H = \sum_i p_i^2/2m_i + U(\mathbf{r})$ を仮定し、正準平均の定義式(6.2)を用いれば、次式が直ちに得られる。

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (5.29)$$

すなわち、一自由度当りの運動エネルギーの平均値は、どの自由度も等しく $k_B T/2$ となる。これが、通常の等分配則である。よって、 N 粒子系の分子動力学シミュレーションから温度を計算するには、全自由度の運動エネルギーの平均値より、

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \left\langle \sum_i \frac{p_i^2}{m_i} \right\rangle$$

とすれば良いことが分かる。

分子動力学シミュレーションを単純に走らせた場合には、全エネルギーが保存されるので、運動エネルギーはポテンシャルエネルギーと同程度の大きさで揺らぐことになる。

一般化された等分配則 上の等分配則は、次式のように一般化される。

$$\left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = k_B T \quad (5.30)$$

$H = \sum_i p_i^2/2m_i + U(\mathbf{r})$ の場合に式 (5.29) に帰着することは容易に見てとれる。この関係式は、次のように導かれる。

$$\begin{aligned} \left\langle p \frac{\partial H}{\partial p} \right\rangle &= \frac{1}{Q} \int \int dp dq p \frac{\partial H}{\partial p} e^{-H/k_B T} \\ &= -\frac{k_B T}{Q} \int \int dp dq p \frac{\partial}{\partial p} e^{-H/k_B T} \\ &= -\frac{k_B T}{Q} \int dq \left(p e^{-H/k_B T} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int dp \frac{\partial p}{\partial p} e^{-H/k_B T} \right) \\ &= k_B T \end{aligned}$$

最後の段階で、 $|p| \rightarrow \infty$ で $H \rightarrow \infty$ となり、括弧内第一項の積分境界値が消えると仮定したが、それ以外にはハミルトニアンには特に条件を付けていない。

上式において p と q を交換すれば、次式も直ちに得られる。

$$\left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = k_B T \quad (5.31)$$

ただし、上と同様に、積分の境界値は消えるとした。式 (5.30) と (5.31) を、「一般化された等分配則」と呼ぶ。

注： 式 (5.31) は、2.8 節で扱ったビリアル定理と式 (5.30) から導くことも出来る。すなわち、時間平均について導いた式 (2.21) において、時間平均を統計平均と同一視すれば（エルゴード仮定）、右辺は式 (5.30) より $k_B T$ に等しい。よって、式 (5.31) が得られる。

圧力の微視的表現 次に、式 (5.31) を用いて、粒子系の圧力を表現してみる。ハミルトニアンとして $H = \sum p_i^2/2m_i + U(\mathbf{r})$ を仮定し、粒子に掛かる力を $\mathbf{f}_i = -\partial U/\partial \mathbf{r}_i$ と書けば、式 (5.31) は次のようになる。

$$\sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \rangle = -3Nk_B T \quad (5.32)$$

次に、粒子に掛かる力を、粒子間の相互作用に由来する内的 (internal) な力 $\mathbf{f}_i^{\text{int}}$ と、系を取り囲む容器の壁から来る外的 (external) な力 $\mathbf{f}_i^{\text{ext}}$ とに分割する。

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{f}_i^{\text{int}} + \mathbf{f}_i^{\text{ext}}$$

後者が圧力の起源であり、圧力を P 、容器壁の微小面積要素を dS とする*と、平均的には

$$\mathbf{f}^{\text{ext}} = -Pd\mathbf{S}$$

*ベクトル $d\mathbf{S}$ は、容器の外側へ向かう法線ベクトルの方向に取る。

と書ける。よって、式 (5.32) における f^{ext} の寄与は、次のようになる。

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{ext}} \right\rangle = -P \int_S \mathbf{r} \cdot d\mathbf{S} = -P \int_V (\nabla \cdot \mathbf{r}) dV = -3PV \quad (5.33)$$

途中でガウスの定理を用いた。式 (5.32) と (5.33) より、最終結果として次式を得る。

$$PV = Nk_B T + \langle W \rangle \quad (5.34)$$

$$W \equiv \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^{\text{int}} \quad (5.35)$$

W は内的な力の寄与で、「ビリアル」と呼ばれる。微視的な分子シミュレーションで計算されるのは、この内的な力のみであって、通常は巨視的な容器壁は考慮せず、むしろ周期境界条件などによって有限な系の境界（壁）の効果を消そうとする。式 (5.34) は、等分配則 (5.32) を利用することにより、外的な寄与である圧力を、内的なビリアルから間接的に計算していることになる。

5.5.2 定温分子動力学法

既に注意したように、分子動力学シミュレーションを単純に走らせた場合には、全エネルギーが保存し、温度は一定の揺らぎを持つ。この温度揺らぎを抑えて、定温条件を近似的に実現する方法には、代表的なものとして四つほどがよく使用される。ここでは能勢 (Nosé) による拡張系の方法を紹介する[†]。

拡張系の方法 この方法では、系に仮想的な外部自由度を付加し、それをサーモスタット（温度調節器）として機能させる。ここでは、これを摩擦パラメータと呼び η で表す。この自由度とその共役運動量 p_η は、粒子系の自由度と以下の運動方程式のように結合するとする。

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i \\ \dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q} \\ \dot{p}_\eta &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - N_f k_B T \end{aligned} \quad (5.36)$$

N_f は温度制御を受ける自由度の数であり、単純に N 粒子系を考えるならば、 $N_f = 3N$ である。 Q は、自由度 η に関する仮想的な質量であり、温度調節の応

[†]この他には、速度スケールリング法、束縛法、Berendsen の熱浴法などがある。

答の速さを決めるパラメータとして与える。上の運動方程式に従う系が正準分布を与えることの詳細については、レビュー論文が出ている[‡]。また、上の運動方程式では次の量が保存される[§]。

$$E = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + N_f k_B T \eta$$

5.5.3 定圧分子動力学法

次に、圧力を制御する方法の代表的なものを紹介する。圧力変化は体積変化と密接に結び付いているので、体積を力学変数と見なして、その揺らぎによって圧力を制御することを考える。

まず、無次元座標 s_i を導入し、体積 V によって粒子の座標を次式のようにスケールする。

$$\mathbf{r}_i = V^{1/3} \mathbf{s}_i$$

ここで、 V は仮想的な質量 Q を持つ力学変数であるとし、この自由度を追加してラグランジュ関数を拡張する。

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - U(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} Q \dot{V}^2 - PV$$

s_i および V を一般化座標 q として、オイラー・ラグランジュ方程式 (5.4) を書き下したものが、系の運動方程式である。

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{s}}_i &= \frac{1}{V^{1/3}} \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} - \frac{2}{3V} \dot{\mathbf{s}} \dot{V}, \\ \ddot{V} &= \frac{1}{Q} (P - P) \end{aligned}$$

ここで、 P は、式 (5.35) で定義したビリアル W により、

$$P \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{1}{3} \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + W \right)$$

で定義される。この P が与えられた P の値に近づき、その周りで揺らぐことになる。

[‡]S. Nosé, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103**, 1 (1991).

[§]この保存量自身に大きな意味があるというよりは、プログラムが正しく動いていることのチェックのために利用できる。