有機物性論　補足資料１

ハミルトンの方程式（正準方程式）の導出

講義の中で省略したハミルトンの方程式について補足する。正確に言えば、ハミルトンの方程式の証明はできない。それは、Newton の運動方程式を証明できないのと同じ理由である。Hamilton と Newton の方程式は等価であることを示すが、ラグランジュの運動方程式を先に導き、ルジャンドル変換によりハミルトンの運動方程式を導出する。ただし、講義では、統計力学の手法を用いるため、個々の運動方程式を解くことはせず、状態数や状態密度を計算する。従って、これらの方程式を解くことはありません。

１．ラグランジュ方程式の導出

ニュートンの運動方程式

$$\boldsymbol{F} = m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2}$$

はポテンシャルエネルギー $V(x,y,z)$を使って

$$\boldsymbol{F} = -\nabla V$$

と書ける。

また 運動量を用いて次のように表すことができる。

$$m\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(m\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t}$$

以上のことを総合すると、ニュートンの運動方程式は、保存力を扱う場合には

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}}{\mathrm{d}t} = -\nabla V$$

と表現できる。成分表示では

$$\frac{\mathrm{d}p_i}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial V}{\partial x_i}$$

この式の右辺はポテンシャルエネルギーの偏微分量であるので、 左辺を運動エネルギーTの偏微分量で表したい。

$$\frac{\partial T}{\partial v_i} = mv_i = p_i$$

の関係であるので、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial T}{\partial v_i} - \left(-\frac{\partial V}{\partial x_i}\right) = 0$$

という形式になる。

$$L = T - V$$

という新たな量**ラグランジアンL**を定義することで、次のラグランジュ方程式が導ける。

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial v_i} - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0$$

なぜラグランジュ方程式が必要なのか？二階微分で表されるニュートンの方程式が、一階微分で表されるので取り扱いが容易になること、特に、座標系によらない一般化が可能になることが挙げられる

ラグランジアンの次の関係をハミルトニアンの導出に使う。

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial v_i}$$

$$F_i = \frac{\partial L}{\partial x_i}$$

２．　ハミルトンの運動方程式

解析力学におけるハミルトニアン

解析力学または古典力学においてハミルトニアン H とは、T を運動エネルギー、V をポテンシャルエネルギーとして、全エネルギー を

$$H = H(q, p; t) = T + V$$

のように一般化座標 q、一般化運動量 p によって表した関数である。但し t は時間とする。１では直交座標系の例を取り扱ったが、ここでは一般化した（任意の）座標系で成り立つ議論を進める。ラグランジュの方程式をルジャンドル変換と呼ばれる方法でハミルトンの方程式に変換する。

ルジャンドル変換

例えば、独立変数が x、y、zであるような関数 $f(x,y,z)$の全微分は

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\,\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\,\mathrm{d}y + \frac{\partial f}{\partial z}\,\mathrm{d}z \tag{1}$$

である。

$$a = \frac{\partial f}{\partial x}\ , \quad b = \frac{\partial f}{\partial y}\ , \quad c = \frac{\partial f}{\partial z}$$

の置換により、 (1) 式は

$$\mathrm{d}f \ = \ a\,\mathrm{d}x + b\,\mathrm{d}y + c\,\mathrm{d}z \tag{2}$$

ここで新しい関数として $g \ = \ ax - f$を新たに定義する。aもxも変数として、関数 gの全微分を求めると$\mathrm{d}g \ = \ a\,\mathrm{d}x + x\,\mathrm{d}a - \mathrm{d}f$ であり、この $\mathrm{d}f$の部分に (2) 式を代入すると、

$$\mathrm{d}g = x\,\mathrm{d}a - b\,\mathrm{d}y - c\,\mathrm{d}z \tag{3}$$

となる。 つまり関数 fの独立変数 (x,y,z)から 関数 gの独立変数(a,y,z)への変換が行われた。この関数 fから関数 gへの変換がルジャンドル変換である。

ルジャンドル変換の目的

独立変数 xの代わりに aを独立変数にすることが出来ると言っても、 この aはもともと関数 fを xで偏微分である。ルジャンドル変換の真の目的は単なる独立変数の入れ替えではなく、

$$a = \frac{\partial f}{\partial x}$$
$$x = \frac{\partial g}{\partial a}$$

という対称的な関係式を得ることである。 (3) 式を見ると、例えば $-b$の部分は $\frac{\partial g}{\partial y}$なので、 次式が成り立っている。

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\frac{\partial g}{\partial y}$$

上の例では関数 fから関数 gを定義したが、逆も同じように言える。 $f = ax - g$ という関係になっているので同じ計算が出来る。 関数 fと gは互いにルジャンドル変換で対称的に結びついている。

独立変数の変換

一般化座標 q_iと一般化速度 $\dot{q}_i$の関数であるラグランジアンを$\dot{q}_i$の代わりに一般化運動量 p_iを使った体系に移行する。
独立変数を変換する方法はルジャンドル変換である。

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \tag{1}$$

という関係があるので、

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i \dot{q}_i - L \tag{2}$$

という関係式で新しい関数 Hを定義してやればよい。

ここで $\sum$は、 $3N$個の変数 $\dot{q}_i$を$3N$個の p_iに変換していることを意味する。こうして出来た関数 $H(q_1, \ldots, q_{3N}, p_1, \ldots, p_{3N}, t)$ をハミルトニアンと呼ぶ。ルジャンドル変換をそのまま当てはめれば、

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \dot{q}_i \\ \frac{\partial H}{\partial q_i} &= -\frac{\partial L}{\partial q_i} \end{aligned} \tag{3}$$

という $6N$個の関係式が成り立つ。 さらに、

$$\dot{p}_i = \frac{\partial L}{\partial q_i}$$

という関係を (3) 式に適用してやれば、 これら $6N$個の式は次のよう形式で表される。

$$\begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{aligned}$$

これがハミルトンの正準方程式である。 ラグランジュの方程式、ニュートンの方程式と等価である。