6. 分子動力学シミュレーション

6-1. アンサンブル平均と長時間平均.

$$\langle A \rangle = \frac{\int dp^N dq^N \, A(q^N, p^N) \, P(q^N, p^N)}{\int dp^N dq^N \, P(q^N, p^N)}$$

$$\langle A \rangle_t = \lim_{\tau \to \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \, A(q^N(t), p^N(t))$$

($q^N(t)$, $p^N(t)$ は運動方程式の解として与えられる.)

適切な分布関数と運動方程式を選べば.

$$\langle A \rangle = \langle A \rangle_t$$

例えば. ① P_{NVE} (ミクロカノニカル分布関数) と Newton の運動方程式 (エネルギー一定)

② P_{NVT} (カノニカル分布関数) と Nose-Hoover 等温度計付の運動方程式.

③ P_{NPT} と. 温度計, 圧力計付の運動方程式.

⋮

6-2. 運動方程式（ミクロカノニカル：E一定）

質量 m の同種粒子 N 個からなる系を考える.

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m}$$

$\mathbf{F}_i$：まわりの粒子から粒子 i が受ける力

$$(i = 1, 2, \cdots, N)$$

粒子間の相互作用がペアポテンシャル $\phi(r)$ で与えられる場合.

$$\mathbf{F}_i \equiv -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \cdots \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}$$

$$= -\sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \phi(r_{ij}) \equiv \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N} \mathbf{f}_{ij}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{e}_x \frac{\partial}{\partial x_i} + \mathbf{e}_y \frac{\partial}{\partial y_i} + \mathbf{e}_z \frac{\partial}{\partial z_i} \right)$$

$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

より. $\dfrac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \dfrac{x_i - x_j}{r_{ij}}$

$$\therefore \mathbf{f}_{ij} = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \phi(r_{ij})$$

$$= -\frac{\partial}{\partial r_{ij}} \phi(r_{ij}) \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}{r_{ij}} = -\mathbf{f}_{ji}$$

6-2-1. Verlet（ベルレ）法.

$$\frac{d^2 \mathbb{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbb{F}_i}{m} \qquad (i = 1, 2, \cdots, N) \qquad ①$$

$\mathbb{r}_i(t \pm \delta t)$ を Taylor 展開.

$$\mathbb{r}_i(t+\delta t) = \mathbb{r}_i(t) + \delta t \left.\frac{d\mathbb{r}_i}{dt}\right|_t + \frac{\delta t^2}{2}\frac{\mathbb{F}_i(t)}{m} + O(\delta t^3) \qquad ③$$

$$\mathbb{r}_i(t-\delta t) = \mathbb{r}_i(t) - \delta t \left.\frac{d\mathbb{r}_i}{dt}\right|_t + \frac{\delta t^2}{2}\frac{\mathbb{F}_i(t)}{m} - O(\delta t^3) \qquad ④$$

③+④ $$\mathbb{r}_i(t+\delta t) + \mathbb{r}_i(t-\delta t) = 2\mathbb{r}_i(t) + \delta t^2 \frac{\mathbb{F}_i(t)}{m} + O(\delta t^4) \qquad ⑤$$

③−④. $$\mathbb{r}_i(t+\delta t) + \mathbb{r}_i(t-\delta t) = 2\delta t \left.\frac{d\mathbb{r}_i}{dt}\right|_t + O(\delta t^3) \qquad ⑥$$

∴
$$\boxed{\begin{aligned} &\mathbb{r}_i(t+\delta t) \simeq 2\mathbb{r}_i(t) - \mathbb{r}_i(t-\delta t) + \delta t^2 \frac{\mathbb{F}_i(t)}{m} \\ &\left.\frac{d\mathbb{r}_i}{dt}\right|_t \equiv \mathbb{v}_i(t) \simeq \frac{1}{2\delta t}\left\{ \mathbb{r}_i(t+\delta t) - \mathbb{r}_i(t-\delta t) \right\} \end{aligned}} \qquad \begin{aligned} ⑦ \\ ⑧ \end{aligned}$$

Verlet の差分方程式.（2次の精度）

- $\delta t \to -\delta t$ の時間反転に対して対称.
- 安定性が高いので. よく使われる.

追加　Velocity Verlet 法.

$$
\boxed{
\begin{cases}
\mathbf{r}_i(t+dt) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\,dt + \dfrac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} & (12)\\[2ex]
\mathbf{v}_i(t+dt) = \mathbf{v}_i(t) + \dfrac{\mathbf{F}_i(t+dt) + \mathbf{F}_i(t)}{2m}\,dt & (13)
\end{cases}
}
$$

このVelocity Verlet 法もまたVerlet 法の別表現になっていることを示そう.

⑫で両辺の時間をdtだけ進める.

$$\mathbf{r}_i(t+2dt) = \mathbf{r}_i(t+dt) + \mathbf{v}_i(t+dt)\,dt + \frac{\mathbf{F}_i(t+dt)}{2m} \tag{14}$$

⑫を変形すると.

$$\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t+dt) - \mathbf{v}_i(t)\,dt - \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m} \tag{15}$$

⑭+⑮より.

$$\mathbf{r}_i(t+2dt) + \mathbf{r}_i(t) = 2\mathbf{r}_i(t+dt) + [\mathbf{v}_i(t+dt) - \mathbf{v}_i(t)]\,dt + \frac{dt^2}{2m}[\mathbf{F}_i(t+dt) - \mathbf{F}_i(t)].$$

これに.⑬を代入すると.

$$\mathbf{r}_i(t+2dt) + \mathbf{r}_i(t) = 2\mathbf{r}_i(t+dt) + \frac{dt^2}{m}\mathbf{F}_i(t+dt)$$

両辺の時間をdtだけ戻して.整理すると.

$$\mathbf{r}_i(t+dt) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t-dt) + \frac{dt^2}{m}\mathbf{F}_i(t)$$

$\Longrightarrow$ Verlet 法.

6-2-2. Leap-Frog 法.

⑧の代わりに次式で速度を与える.

$$\left.\frac{d\mathbf{r}_i}{dt}\right|_{t+\frac{\delta t}{2}} = v_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) = \frac{1}{\delta t}\left\{\mathbf{r}_i(t+\delta t)-\mathbf{r}_i(t)\right\} \qquad (9)$$

⑦より.

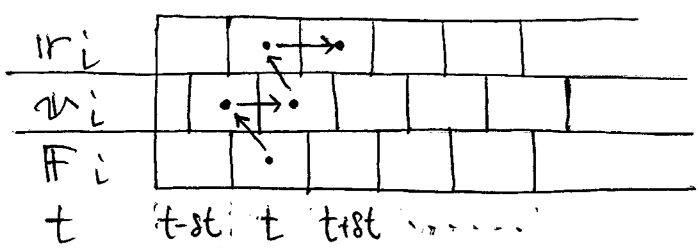
$$\mathbf{r}_i(t+\delta t)-\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t)-\mathbf{r}_i(t-\delta t)+\delta t^2\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m}$$

$$v_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) = v_i\left(t-\frac{\delta t}{2}\right)+\delta t\,\frac{\mathbf{F}_i(t)}{m} \qquad (10)$$

⑨より.

$$\mathbf{r}_i(t+\delta t) = \mathbf{r}_i(t)+\delta t\, v_i\left(t+\frac{\delta t}{2}\right) \qquad (11)$$

Leap-Frog 法. (かえる跳び)



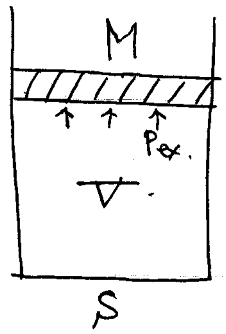
Verlet 法の別表現 → 安定

6-2-3. その他の方法.

- Predictor - Corrector 法.
- Runge - Kutta 法.
- Symplectic 法

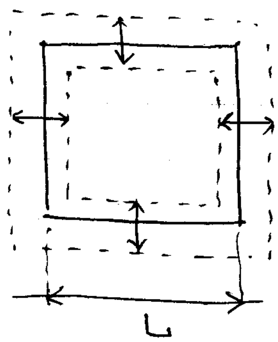
→ 高次の精度.
(but.. 多少遅い.)

6-3. 拡張系の運動方程式 1. (圧力一定)
Andersen 法



左図の様な可動ピストン(重さ M)の系を考える。

$$\begin{cases} \text{運動エネルギー} & \frac{M}{2}\dot{h}^2 = \frac{M}{2}\dot{V}^2/S^2 \\ \text{ポテンシャルエネルギー} & Mh = P_{ex}Sh \\ & \quad = P_{ex}V \end{cases}$$



同様に、有効質量 MS^2 の可変体積系では、

$$\begin{cases} \text{運動エネルギー} & \frac{M}{2}\dot{V}^2 \\ \text{ポテンシャルエネルギー} & P_{ex}V \end{cases}$$

その内部に、質量 m の同種粒子 N 個があるとする
1辺の長さ L で規格化した粒子座標 s を導入すると、

$$\mathbf{r}_i = L\,s_i \qquad (i = 1, 2, \cdots, N) \qquad ①$$

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \dot{L}\,s_i + L\,\dot{s}_i \simeq L\,\dot{s}_i \qquad ②$$

全系のラグランジアンは、

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^{N} \frac{m}{2}(L\dot{s}_i)^2 + \frac{M}{2}\dot{V}^2 - U(L s^N) - P_{ex}V \qquad ③$$

s_i, V に正準共役な運動量を π_i, Π とする。

$$\pi_i \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{s}_i} = mL^2\dot{s}_i \quad , \quad \Pi \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{V}} = M\dot{V} \qquad ④$$

全系のハミルトニアンを $\mathbb{s}_i$, $\mathcal{V}$, π_i, Π で表す.

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{m}{2} \dot{\mathbb{r}}_i^{\,2} + U(\mathbb{r}^N) + \frac{M}{2}\dot{\mathcal{V}}^2 + P_{ex}\mathcal{V}$$

$$= \sum_i \frac{m}{2}(L\dot{\mathbb{s}}_i)^2 + U(L\mathbb{s}^N) + \frac{M}{2}\dot{\mathcal{V}}^2 + P_{ex}\mathcal{V}$$

$$= \sum_i \frac{1}{2m\mathcal{V}^{2/3}}\pi_i^2 + U(\mathcal{V}^{1/3}\mathbb{s}^N) + \frac{1}{2M}\Pi^2 + P_{ex}\mathcal{V} \qquad ⑤$$

これより, $\mathbb{s}_i, \mathcal{V}, \pi_i, \Pi$ に対する 正準運動方程式を得ることができる.

$$\begin{cases} \dfrac{d\mathbb{s}_i}{dt} = \dfrac{\partial\mathcal{H}}{\partial\pi_i} = \dfrac{1}{mV^{2/3}}\pi_i & ⑥ \\ \dfrac{d\pi_i}{dt} = -\dfrac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathbb{s}_i} = -\dfrac{\partial U}{\partial\mathbb{s}_i} & ⑦ \\ \dfrac{d\mathcal{V}}{dt} = \dfrac{\partial\mathcal{H}}{\partial\Pi} = \dfrac{\Pi}{M} & ⑧ \\ \dfrac{d\Pi}{dt} = -\dfrac{\partial\mathcal{H}}{\partial\mathcal{V}} = -\dfrac{\partial\mathcal{H}}{\partial L}\dfrac{\partial L}{\partial\mathcal{V}} & \\ \qquad = \dfrac{2}{3}\mathcal{V}^{-\frac{2}{3}-1}\sum_i \dfrac{\pi_i^2}{2m} - \dfrac{1}{3}V^{-2/3}\dfrac{\partial U}{\partial L} - P_{ex}. & ⑨ \end{cases}$$

$\{\mathbb{r}_i, \mathbb{P}_i, \mathcal{V}, \Pi\}$ に戻すと.

$$\begin{cases} \dfrac{d\mathbb{r}_i}{dt} = \dfrac{\mathbb{P}_i}{m} + \dfrac{\mathbb{r}_i}{3\mathcal{V}}\dfrac{d\mathcal{V}}{dt} & ⑩ \\ \dfrac{d\mathbb{P}_i}{dt} = -\dfrac{\partial U}{\partial\mathbb{r}_i} - \dfrac{\mathbb{P}_i}{3\mathcal{V}}\dfrac{d\mathcal{V}}{dt} & ⑪ \\ \dfrac{d\mathcal{V}}{dt} = \dfrac{\Pi}{M} & ⑫ \\ \dfrac{d\Pi}{dt} = -P_{ex} + \underbrace{\dfrac{1}{3\mathcal{V}}\left(\sum_i \dfrac{\mathbb{P}_i^2}{m} - \sum_i \mathbb{r}_i\cdot\dfrac{\partial U}{\partial\mathbb{r}_i}\right)}_{=P(t)} & ⑬ \end{cases}$$

⑫⑬をよく見ると.

$$\text{if}\begin{cases} P(t) - P_{ex} > 0 & \Longrightarrow \ V\ \text{増加.} \\ P(t) - P_{ex} < 0 & \Longrightarrow \ V\ \text{減少.} \end{cases}$$

//.

正準方程式を解いているので. $\mathcal{H}$ (⑤式) は保存する.

$$\mathcal{H} = K + U + \underbrace{\frac{M}{2}\dot{V}^2}_{\text{微少}} + P_{ex}V = \text{const.}$$

$$\simeq K + U + P_{ex}V = \underbrace{H}_{\text{エンタルピー}} = \text{const.}$$

従って、この拡張系の運動方程式、を解くことにより.

$\Longrightarrow$ NPH 一定のアンサンブル平均が求まる. //.

6-4. 拡張系の運動方程式 2（温度一定）

Nose 法

対象とするN粒子系のハミルトニアン

$$\mathcal{H}_0(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}^N)$$

粒子の速度をスケールするパラメータ

に熱浴と相互作用する新しい自由度 s を導入し、次の様な仮想的なハミルトニアンを考える。

$$\boxed{\mathcal{H}_{Nose}(\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}'^N, P_s, s) = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbf{p}_i'^2}{2ms^2} + U(\mathbf{r}'^N) + \frac{P_s^2}{2Q} + g k_B T \log s} \quad ①$$

$\{\mathbf{p}'^N, \mathbf{r}'^N\} \rightarrow$ 拡張系における粒子の座標 $\mathbf{r}'^N$ とそれに正準共役な運動量 $\mathbf{p}'^N$

$\{P_s, s\} \rightarrow$ 熱浴との相互作用を表す自由度 s とそれに正準共役な運動量 P_s

$Q \rightarrow$ 自由度 s の有効質量

現実系	拡張系	対応関係
$\mathbf{r}_i$	$\mathbf{r}_i'$	$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i'$
$\mathbf{p}_i$	$\mathbf{p}_i'$	$s\mathbf{p}_i = \mathbf{p}_i'$
t	t'	$t = \int_0^{t} dt'/s$ $(s\,dt = dt')$

①のハミルトニアン($\mathcal{H}_{Nose}$)を持つ拡張系の運動方程式が得られれば、それを解くことによって拡張系のミクロカノニカル集団が得られる。

$$Z_{Nose} = \frac{1}{N!}\int d\mathbb{p}'^N \int d\mathbb{r}'^N \int dp_s \int ds\, \delta[\mathcal{H}_{Nose} - E_0] \quad ②$$

$d\mathbb{p}'^N = s^{3N} d\mathbb{p}^N$, $d\mathbb{r}'^N = d\mathbb{r}^N$ に注意して変数を現実系に変更する

$$Z_{Nose} = \frac{1}{N!}\int d\mathbb{p}^N \int d\mathbb{r}^N \int dp_s \int ds\; s^{3N}\,\delta\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbb{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_BT\log s - E_0\right] \quad ③$$

$$\boxed{\begin{array}{l} [\cdots\cdots] \equiv [f(s)] \text{ とおく.} \\ \delta[f(s)] = \dfrac{\delta(s-s_0)}{df/ds\,|_{s=s_0}} \quad \left(s_0\text{は }f(s)=0\text{ の根}\right) \end{array}} \quad ④$$

$f(s_0) = 0$ より.

$$s_0 = \exp\left[-\frac{1}{gk_BT}\left\{\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbb{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} - E_0\right\}\right] \quad ⑤$$

$$df/ds\,|_{s=s_0} = \frac{gk_BT}{s_0} \quad ⑥$$

$$\therefore Z_{Nose} = \frac{1}{N!}\int d\mathbb{p}^N \int d\mathbb{r}^N \int dp_s \int ds\, \underbrace{s^{3N+1}/gk_BT\;\delta(s-s_0)}_{\delta[f(s)]}$$

$$= \frac{1}{N!}\int d\mathbb{p}^N \int d\mathbb{r}^N \int dp_s\; s_0^{3N+1}/gk_BT$$

$$= \frac{1}{N!}\int d\mathbb{p}^N \int d\mathbb{r}^N \int dp_s \exp\left[-\frac{3N+1}{gk_BT}\left\{\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m} + U(\mathbb{r}^N) + \frac{p_s^2}{2Q} - E_0\right\}\right] \quad ⑦$$

$\exp\left(\frac{3N+1}{gk_BT}E_0\right)$ を前に出して、 $g = 3N+1$ として、

$\int dp_s \exp\left(-\frac{3N+1}{gk_BT}\frac{p_s^2}{2Q}\right)$ を積分すると、

$$Z_{Nose} = \text{const.} \underbrace{\frac{1}{N!}\int d\mathbb{p}^N \int d\mathbb{r}^N \exp\left(-\frac{\mathcal{H}_0}{k_BT}\right)}_{\text{カノニカル分配関数}} \quad ⑧$$

$$\boxed{\begin{array}{l}\text{拡張系}\ (\mathbb{p}'^N,\ \mathbb{r}'^N,\ p_s,\ s)\ \text{のミクロカノニカル} \\ \Longrightarrow\ \text{現実系}\ (\mathbb{p}^N,\ \mathbb{r}^N)\ \text{のカノニカル}\end{array}}$$

$\mathcal{H}_{Nose}(\mathbb{P}'^N, \mathbb{r}'^N, P_s, s)$ について運動方程式(正準方程式)を求める.

$$
\begin{cases}
\dfrac{d\mathbb{r}_i'}{dt'} = \dfrac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \mathbb{P}_i'} = \dfrac{\mathbb{P}_i'}{m s^2} & ⑨ \\[2ex]
\dfrac{d\mathbb{P}_i'}{dt'} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial \mathbb{r}_i'} = -\dfrac{\partial U}{\partial \mathbb{r}_i'} & ⑩ \\[2ex]
\dfrac{ds}{dt'} = \dfrac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial P_s} = \dfrac{P_s}{Q} & ⑪ \\[2ex]
\dfrac{dP_s}{dt'} = -\dfrac{\partial \mathcal{H}_{Nose}}{\partial s} = \displaystyle\sum_{i=1}^{N} \dfrac{\mathbb{P}_i'^2}{m s^3} - \dfrac{3Nk_BT}{s} & ⑫
\end{cases}
$$

現実系に変数変換する.($\mathbb{r}_i' \to \mathbb{r}_i$, $\mathbb{P}_i' \to \mathbb{P}_i$, $t' \to t$)

$$
\boxed{
\begin{aligned}
&\frac{d\mathbb{r}_i}{dt} = \frac{\mathbb{P}_i}{m} \\
&\frac{d\mathbb{P}_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbb{r}_i} - \zeta \mathbb{P}_i \\
&\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q}\Big[\underbrace{\sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbb{P}_i^2}{m}}_{\text{現実系の全運動エネルギー}\times 2} - 3Nk_BT\Big] \\
&\frac{ds}{dt} = s\zeta
\end{aligned}
}
$$

$$\left(\zeta \equiv P_s/Q\right)$$

この運動方程式では.

$$\mathcal{H}_{Nose.} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\mathbb{p}_i^2}{2m} + U(\mathbb{r}) + \frac{1}{2}Q\zeta^2 + 3Nk_B T \log s$$

が保存量である。（$\mathcal{H}_0$ ではない!!）

6-5. データ解析

6-5-1. 熱力学平均値

分子動力学シミュレーションのデータ.

$$\mathbb{r}^N(t) \quad , \quad \mathbb{P}^N(t).$$

$$\left(\quad t = t_0 + \delta t j \quad , \quad j = 1, 2, \cdots, N_{step} \right)$$

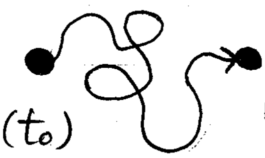
$$\langle A \rangle_t = \frac{1}{N_{step}} \sum_{j=1}^{N_{step}} A\left(\mathbb{r}^N(t_0 + \delta t j), \mathbb{P}^N(t_0 + \delta t j)\right)$$

$$= \begin{cases} \langle A \rangle_{NVE} & \text{Newton's Eq. motion} \\ \langle A \rangle_{NPH} & \text{Andersen's Eq. motion} \\ \langle A \rangle_{NVT} & \text{Nose Eq. motion} \end{cases}$$

……etc.

6-5-2. 輸送係数.

自己拡散.



$\mathbb{r}(t_0)$ $\mathbb{r}(t_0+t)$

$\cancel{\mathrm{Prob}(\mathbb{r},t) \equiv \langle \mathbb{r}(t_0+t) - \mathbb{r}(t_0) \rangle}$

平均2乗変位.

$$\langle |\mathbb{r}(t_0+t) - \mathbb{r}(t_0)|^2 \rangle \equiv \langle |\mathbb{r}(t) - \mathbb{r}(0)|^2 \rangle$$

$$= \int d\mathbb{r}\ \mathbb{r}^2\ \mathrm{Prob}(\mathbb{r}, t)$$

$$\underline{\mathrm{Prob}(\mathbb{r}, t)} \equiv \left\langle \delta\left(\mathbb{r} - \mathbb{r}(t_0+t) + \mathbb{r}(t_0)\right) \right\rangle$$

時刻 $t=0$ で 原点に
あった粒子が. 時刻 t
に 場所 $\mathbb{r}$ にいる確率.

$\Downarrow$

自己拡散係数.

拡散方程式.
に従う.

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Prob}(\mathbb{r}, t) = D\nabla^2 \mathrm{Prob}(\mathbb{r}, t)$$

$$\left(\mathrm{Prob}(\mathbb{r}, 0) = \delta(\mathbb{r}) \right)$$

$$\mathrm{Prob}(\mathbb{r}, t) = \frac{1}{(4\pi D t)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbb{r}^2}{4Dt}\right)$$

$$\therefore \underline{\langle |\mathbb{r}(t) - \mathbb{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt}$$

Einstein relation
(長時間)

追加

$$\mathrm{Prob}(\mathbf{r},t) = \left\langle \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\,\rho^{(1)}(\mathbf{0},0) \right\rangle$$

$$= \left\langle \int d\mathbf{r}'\,\rho^{(1)}(\mathbf{r}'+\mathbf{r},t)\,\rho^{(1)}(\mathbf{r}',0) \right\rangle$$

$$= \left\langle \int d\mathbf{r}'\,\delta[\mathbf{r}'+\mathbf{r}-\mathbf{r}(t_0+t)] \times \delta[\mathbf{r}'-\mathbf{r}(t_0)] \right\rangle$$

$$= \left\langle \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}(t_0+t)+\mathbf{r}(t_0)) \right\rangle$$

$$= \underbrace{\left\langle \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(0)) \right\rangle}$$

時刻 $t=0$ で原点にいた粒子
が時刻 t で座標 $\mathbf{r}$ にいる確率

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho^{(1)}(\mathbf{r},t) = D\nabla^2 \underbrace{\rho^{(1)}(\mathbf{r},t)} + \mathrm{Noise}(\mathbf{r},t)$$

1粒子密度 → 拡散

$$\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\,\rho^{(1)}(\mathbf{0},0) \right\rangle$$

$$= D\nabla^2 \left\langle \rho^{(1)}(\mathbf{r},t)\,\rho^{(1)}(\mathbf{0},t) \right\rangle$$

$$\therefore\ \underbrace{\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Prob}(\mathbf{r},t) = D\nabla^2\,\mathrm{Prob}(\mathbf{r},t)}$$

$\mathrm{Prob}(\mathbf{r},t)$ は拡散方程式に従う.

$$\boxed{D = \frac{1}{6t}\langle |\mathbb{r}(t)-\mathbb{r}(0)|^2\rangle} \qquad (t \Rightarrow 大)$$

拡散係数を求める1つの方法

$$\mathbb{r}(t)-\mathbb{r}(0) = \int_0^t v(t')\,dt'$$

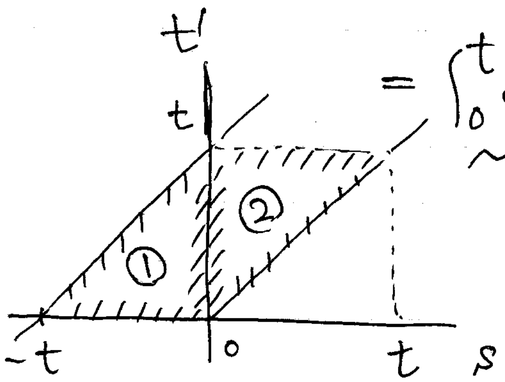
$$\therefore \langle |\mathbb{r}(t)-\mathbb{r}(0)|^2\rangle = \int_0^t\int_0^t \langle v(t')\cdot v(t'')\rangle dt'dt''$$

平衡状態では、$\langle v(t')\cdot v(t'')\rangle = \langle v(t'-t'')\cdot v(0)\rangle$

時間差だけの関数。

$t'' \to s \equiv t'-t''$ に変更すると、

$$\langle |\mathbb{r}(t)-\mathbb{r}(0)|^2\rangle = \int_0^t dt' \int_{t'-t}^{t'} ds\,\langle v(s)\cdot v(0)\rangle$$



$$= \underbrace{\int_0^t dt' \int_{t'-t}^{0} ds\,\langle\cdots\rangle}_{①} + \underbrace{\int_0^t dt' \int_0^{t'} ds\,\langle\cdots\rangle}_{②}$$

積分順序を変更

$$= \int_{-t}^{0} ds \int_0^{t+s} dt'\,\langle\cdots\rangle + \int_0^t ds \int_s^t dt'\,\langle\cdots\rangle$$

$$= \underbrace{\int_{-t}^{0} ds\,(t+s)\langle\cdots\rangle}_{s\to -s\text{ に変更}} + \int_0^t ds\,(t-s)\langle\cdots\rangle$$

$$= \int_0^t ds\,(t-s)\,\langle \mathbf{v}(-s)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle + \int_0^t ds\,(t-s)\,\langle \mathbf{v}(s)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle$$

$$= 2\int_0^t ds\,(t-s)\,\langle \cdots \rangle.$$

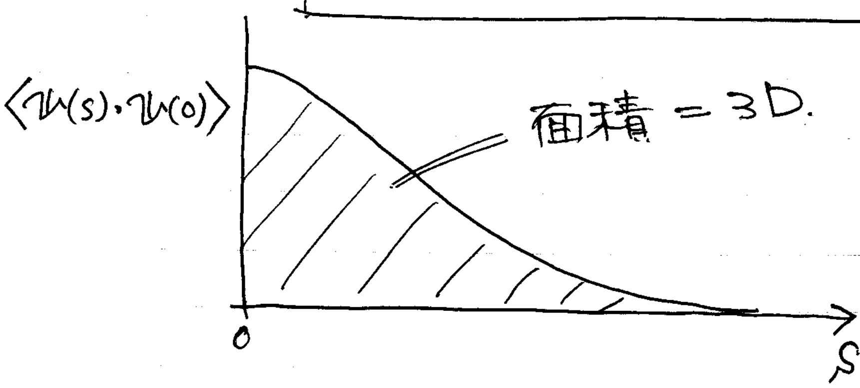
$$= 2t\int_0^t ds\,\left(1-\frac{s}{t}\right)\langle \cdots \rangle$$

$t\to\infty$では.

$$\langle |\mathbf{r}(t)-\mathbf{r}(0)|^2\rangle = 6Dt = 2t\int_0^\infty ds\,\langle \mathbf{v}(s)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle$$

$$\therefore\ \boxed{D = \frac{1}{3}\int_0^\infty ds\,\langle \mathbf{v}(s)\cdot\mathbf{v}(0)\rangle}$$

久保公式の一例.



久保公式の一般形.

$$\boxed{K = \int_0^\infty dt\,\langle \dot{Q}(t)\,\dot{Q}(0)\rangle}$$

K：輸送係数. $\dot{Q}$：物理量 Qの流れ.