新・基礎粉体工学講座
Fundamentals of Powder Technology,
2nd Edition

J. Soc. Powder Technol., Japan, **56**, 272–277 (2019)
doi: 10.4164/sptj.56.272

第 1 章 粒子の性質と測定
1.10 単一粒子の運動と拡散
1.10.3 Brown 運動

山本 量一*

1. Particle Characteristics and Measurement
1.10 Motion of a Single Particle
1.10.3 Brownian Motion

Ryoichi Yamamoto*

1.10.3 はじめに

微小粒子が溶媒中を熱拡散によりランダム（不規則）に動く様子を Brown 運動と呼ぶ。ランダムな運動は，なめらかな惑星の運動のように決定論的過程として特定の時間の関数で定式化はできないので，確率的な過程として特徴づけることになる。本稿の目的は，Brown 運動を理論的に取り扱うために必要な基礎知識の習得にある。まず確率過程を扱うための数学的基礎について説明し，それらを Brown 運動に適用して粒子の自己拡散に関する重要な関係式を導出する。その後，線形応答理論を用いて平衡状態における Brown 運動から拡散係数を決定する Green-Kubo 公式の導出を行い，最後に，Brown 粒子の運動方程式である Langevin 方程式をシミュレーションする場合に必要なランダム力の時間積分法について解説する。それぞれ重要な式の導出についてはなるべく省略せずに過程を示すようにした。読者の理解の助けになれば幸いである。本稿を超える内容については，教科書[1,2]を参考にして欲しい。コンピュータを用いた解析やシミュレーションについては，著者らが担当した Mooc（Massive Open Online Courses）[3]の教材が役に立つと思われる。

1.10.3.1 確率過程の基礎

時刻を表す変数 t に対して確率的に変動する変数 $Y(t)$ を確率過程と呼ぶ。Brown 運動で時々刻々と変化する微粒子の位置のほか，株や通貨などの金融商品の価格変動なども，確率過程の代表例とみなされている。このような確率過程 $Y(t)$の値は t の関数として一意に決められないものの，$Y(t)$がどのような値をとり得るかは確率として決まっている。確率過程の性質は，$t = t_0$ における $Y(t_0)$の値が y_0 であった場合に，任意の t において $Y(t)$が y という値をとる条件付き確率密度分布関数 $Prob(y_0,t_0;y,t)$を用いて表すことができる（**図 1.10.4**）。確率過程の特別な場合として，変数 t のシフト（$t_0 \rightarrow t_0+\tau, t \rightarrow t+\tau$）に対して確率密度分布関数が不変のとき，つまり $Prob(y_0,t_0+\tau;y,t+\tau) = Prob(y_0,t_0;y,t)$が満たされる場合，この確率過程は定常であるという。定常確率過程では，時間の絶対値 t,t_0 ではなく，時間差 $t-t_0$ のみが有効な変数として意味を持つ。

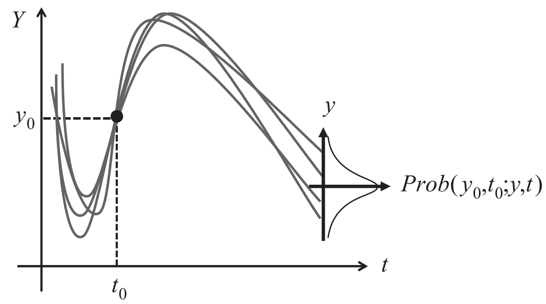


図 1.10.4 確率過程 $Y(t)$と確率密度分布関数 $Prob(y_0,t_0;y,t)$の一例。過程の時系列が一本の軌跡となる決定論的過程とは異なり，確率過程では試行ごとに異なる軌跡をとる。$Y(t_0) = y_0$ を通る膨大な数の軌跡を考えた際に，任意の t において y の近傍を通る軌跡の数密度が $Prob(y_0,t_0;y,t)$である。

確率過程を理論的に扱う場合，その過程の実空間での表現 $Y(t)$に加えて，フーリエ空間での表現 $\tilde{Y}_T(\omega)$を導入すると便利である。任意の定常確率過程 $Y(t)$について，一般性を失わずにその平均値をゼロ，つまり $\langle Y(t) \rangle = 0$ であるとみなすことができ，さらに次式で定義されるフーリエ正変換

$$\tilde{Y}_T(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t} Y_T(t) \tag{1.10.38}$$

2018 年 9 月 5 日受付
京都大学大学院 工学研究科
（〒 615-8510 京都市西京区京都大学桂）
Graduate School of Engineering, Kyoto University
（Kyoutodaigaku-katsura, Kyoto 615-8510, Japan）
* Corresponding Author ryoichi@cheme.kyoto-u.ac.jp

および逆変換

$$Y_T(t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\tilde{Y}_T(\omega) \tag{1.10.39}$$

を導入する。ここで，計算の都合上導入した確率過程

$$Y_T(t) = Y(t) \quad (|t| \le T/2), \qquad Y_T(t) = 0 \quad (|t| > T/2) \tag{1.10.40}$$

は，元の確率過程 $Y(t)$から t を中心に T の幅で取り出したものであり，$T\to\infty$の極限で $Y(t)$に等しい。フーリエ変換(1.10.38)を用いれば，確率過程 $Y(t)$のスペクトル密度（時系列 $Y(t)$に現れる周波数 ω の変動成分の強度分布）

$$S_Y(\omega) \equiv \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left|\tilde{Y}_T(\omega)\right|^2 \tag{1.10.41}$$

を得ることができる。

定常確率過程では，時間差のみが意味を持つことはすでに述べた。自己相関関数

$$\varphi_Y(t) \equiv \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\, Y_T(\tau)Y_T(\tau+t) \equiv \langle Y(\tau)Y(\tau+t)\rangle_\tau \tag{1.10.42}$$

を導入することで，確率過程 $Y(t)$の時系列において，時間差 t だけ離れたさまざまなサンプルのペア（種々の τ に対する $Y(\tau)$と $Y(\tau+t)$）の間にどれだけ強い相関があるのかを定量化することができる。自己相関関数 $\varphi_Y(t)$の典型例を**図 1.10.5** に示す。定義より $\varphi_Y(t)$は t の偶関数であり，一般的な確率過程では同時刻 $t=0$ の場合に相関は最大で，時間差$|t|$の増加とともに減少してゼロ（無相関）に漸近する。

本節の最後に，スペクトル密度 $S_Y(\omega)$と自己相関関数 $\varphi_Y(t)$の間の重要な関係式を導出しておく。自己相関関数の定義(1.10.42)からスタートし，以下のように計算を進めると

$$\begin{aligned}
\varphi_Y(t) &= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\left[Y_T(\tau)\left[\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega(\tau+t)}\tilde{Y}_T(\omega)\right]\right]\\
&= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2\pi T}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\left[e^{-i\omega t}\tilde{Y}_T(\omega)\int_{-\infty}^{\infty} d\tau\left[e^{-i\omega\tau}Y_T(\tau)\right]\right]\\
&= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{2\pi T}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\left[e^{-i\omega t}\tilde{Y}_T(\omega)\tilde{Y}_T^*(\omega)\right]\\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}\left[\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left|\tilde{Y}_T(\omega)\right|^2\right]\\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, e^{-i\omega t}S_Y(\omega)
\end{aligned} \tag{1.10.43}$$

が得られる。さらに，この式をフーリエ変換すれば

$$S_Y(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega t}\varphi_Y(t) \tag{1.10.44}$$

となる。つまり，スペクトル密度 $S_Y(\omega)$と自己相関関数 $\varphi_Y(t)$は，互いにフーリエ変換で結び付いており，両者はまったく等価な情報の別表現であることがわかる。この関係式を Wiener-Khintchine の定理と呼ぶ。

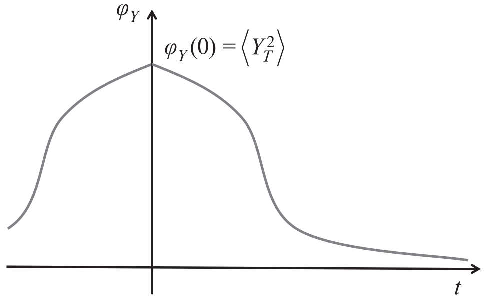


図 1.10.5　自己相関関数 $\varphi_Y(t)$の概形。この例では，相関関数は$|t|$の増加とともに単調減少しているが，振動しながら振幅が減少する場合もある。

微粒子の半径:　a
微粒子の質量:　m
溶媒の粘度:　η
流体摩擦係数:　$\zeta = 6\pi\eta a$
微粒子の位置:　$\mathbf{R}(t)$
微粒子の速度:　$\mathbf{V}(t) = d\mathbf{R}/dt$
摩擦力:　$-\zeta\mathbf{V}(t)$
ランダム力:　$\mathbf{F}(t)$

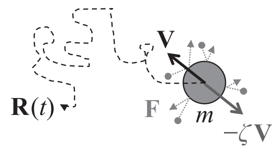


図 1.10.6　粘性溶媒中で微粒子に作用する力

1.10.3.2　Langevin 方程式

粘性溶媒中で Brown 運動する微粒子（Brown 粒子）の運動方程式は，次式で与えられる（**図 1.10.6**）。

$$m\frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\zeta\mathbf{V} + \mathbf{F} \tag{1.10.45}$$

この式は Langevin 方程式と呼ばれるもので，通常の運動方程式とは異なり，熱運動する溶媒分子が微粒子に衝突することによって生じる変動の激しい力を，確率過程としてモデル化したランダム力 $\mathbf{F}(t)$を含んでいる。3 次元の各成分を $\mathbf{F}(t) = \left(F_x(t), F_y(t), F_z(t)\right)$ と記し，それぞれ平均がゼロで分散が $\tilde{D}$ の独立なホワイトノイズだとみなす。$\mathbf{F}(t)$の相関関数 $\langle\mathbf{F}(\tau)\mathbf{F}(\tau+t)\rangle$ は 3×3 のテンソルで表され，ホワイトノイズの性質から同一成分のペア（対角項）はデルタ関数（つまり相関は同時刻のみ），他成分のペア（非対角項）はゼロ（つまり統計的に独立）である。これらを式にまとめると

$$\langle\mathbf{F}(t)\rangle = (0,0,0) \tag{1.10.46}$$

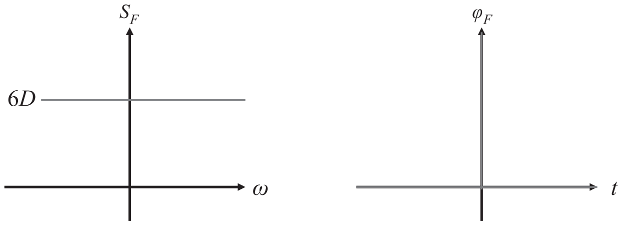
$$\langle\mathbf{F}(\tau)\mathbf{F}(\tau+t)\rangle = 2\tilde{D}\mathbf{I}\delta(t) \tag{1.10.47}$$

と書ける。ここで $\mathbf{I} = \begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&1\end{bmatrix}$，$\begin{aligned}\delta(t) &= \infty \quad (t=0)\\ &= 0 \quad (t\neq 0)\end{aligned}$ である。

内積で定義するランダム力 $\mathbf{F}(t)$の自己相関関数は

$$\begin{aligned}
\varphi_F(t) &\equiv \langle\mathbf{F}(\tau)\cdot\mathbf{F}(\tau+t)\rangle\\
&= \sum_{\alpha=x,y,z}\langle F_\alpha(\tau)F_\alpha(\tau+t)\rangle\\
&= 6\tilde{D}\delta(t)
\end{aligned} \tag{1.10.48}$$

である。スペクトル密度 $S_F(\omega)$については，Wiener-Khintchine の定理(1.10.44)を用いて



$S_F(\omega) = 6D$　　　$\varphi_F(t) = 6D\delta(t)$

図 1.10.7　ランダム力 **F**(t)のスペクトル密度（左）と自己相関関数（右）

$$
\begin{aligned}
S_F(\omega) &= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left|\widetilde{\mathbf{F}}_T(\omega)\right|^2 \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dt\varphi_F(t)e^{i\omega t} \\
&= 6\widetilde{D}\int_{-\infty}^{\infty} dt\delta(t)e^{i\omega t} \\
&= 6\widetilde{D}
\end{aligned}
\tag{1.10.49}
$$

であることがわかる。**図 1.10.7** に，ランダム力 **F**(t)のスペクトル密度（左）と自己相関関数（右）を示す。

Brown 粒子の速度 **V**(t)のスペクトル密度 $S_V(\omega)$と自己相関関数 $\varphi_V(t)$は，以下のようにして求めることができる。Langevin 方程式(1.10.45)をフーリエ変換すると

$$
\begin{aligned}
-i\omega m\widetilde{\mathbf{V}}_T(\omega) &= -\zeta\widetilde{\mathbf{V}}_T(\omega) + \widetilde{\mathbf{F}}_T(\omega) \\
\widetilde{\mathbf{V}}_T(\omega) &= \frac{\widetilde{\mathbf{F}}_T(\omega)}{-i\omega m + \zeta}
\end{aligned}
\tag{1.10.50}
$$

となる。スペクトル密度 $S_V(\omega)$の定義に上式を代入して

$$
\begin{aligned}
S_V(\omega) &= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left|\widetilde{\mathbf{V}}_T(\omega)\right|^2 \\
&= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\left|\widetilde{\mathbf{F}}_T(\omega)\right|^2\frac{1}{m^2\omega^2+\zeta^2} = \frac{6\widetilde{D}}{m^2\omega^2+\zeta^2}
\end{aligned}
\tag{1.10.51}
$$

を得る。自己相関関数 $\varphi_V(t)$については，Wiener-Khintchine の定理(1.10.43)を用いて

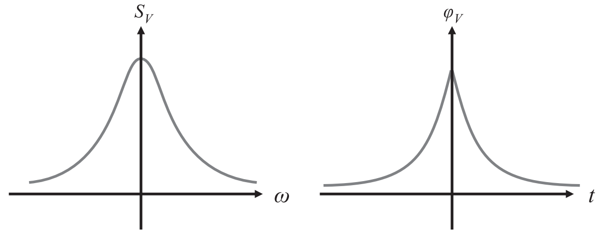
$$
\begin{aligned}
\varphi_V(t) &\equiv \langle \mathbf{V}(\tau)\cdot\mathbf{V}(\tau+t)\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_V(\omega)e^{-i\omega t} \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega\frac{6\widetilde{D}}{m^2\omega^2+\zeta^2}e^{-i\omega t} \\
&= \frac{3\widetilde{D}}{\zeta m}\exp\left(-\frac{\zeta}{m}|t|\right)
\end{aligned}
\tag{1.10.52}
$$

であることがわかる。**図 1.10.8** に，Brown 粒子の速度 **V**(t)のスペクトル密度（左）と自己相関関数（右）を示す。

(1.10.47)式で導入したランダム力の強さ（分散）を表すパラメータ $\widetilde{D}$ が，流体摩擦係数 ζと独立ではないことを示しておこう。Brown 粒子の速度の自己相関関数(1.10.52)において $t = 0$ とすると，速度の二乗平均に対して次式が得られる。

$$
\varphi_V(t=0) = \left\langle \mathbf{V}^2\right\rangle = \frac{3\widetilde{D}}{\zeta m}
\tag{1.10.53}
$$

一方，系の絶対温度が T であれば，平衡状態におけるエネルギー等分配則より



$S_V = \dfrac{6D}{m^2\omega^2+\zeta^2}$　　　$\varphi_V = \dfrac{3D}{\zeta m}\exp\left[-\dfrac{\zeta}{m}|t|\right]$

図 1.10.8　Brown 粒子の速度 **V**(t)のスペクトル密度（左）と自己相関関数（右）

$$
\frac{m}{2}\left\langle \mathbf{V}^2\right\rangle = \frac{m}{2}\sum_{\alpha=x,y,z}\left\langle V_\alpha{}^2\right\rangle = \frac{3}{2}k_BT
\tag{1.10.54}
$$

であることが要請される。(1.10.53)と(1.10.54)から $\left\langle \mathbf{V}^2\right\rangle$ を消去すれば

$$
\widetilde{D} = k_BT\zeta
\tag{1.10.55}
$$

が得られる。この式は，Langevin 方程式において揺動を表すランダム力の強さ $\widetilde{D}$ と，散逸を表す摩擦係数 ζが独立ではないことを示すもので，揺動散逸定理と呼ばれる重要な関係式の 1 つである。

最後に，Brown 粒子の自己拡散について考察する。時刻 0→t の間に発生した Brown 粒子の変位を

$$
\Delta\mathbf{R}(t) \equiv \mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0) = \int_0^t \mathbf{V}(t_1)dt_1
\tag{1.10.56}
$$

と書くことができる。これを用いて，Brown 粒子の平均二乗変位を次式のようにして導出する。

$$
\begin{aligned}
\langle|\Delta\mathbf{R}(t)|^2\rangle &= \left\langle \int_0^t dt_1\mathbf{V}(t_1)\cdot\int_0^t dt_2\mathbf{V}(t_2)\right\rangle \\
&= \int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\langle\mathbf{V}(t_1)\cdot\mathbf{V}(t_2)\rangle \\
&= \underline{\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2}\frac{3\widetilde{D}}{\zeta m}\exp\left(-\frac{\zeta}{m}\left|t_2-t_1\right|\right) \\
&= \underline{\underline{2\int_0^t dt_1\int_{t_1}^t dt_2}}\frac{3\widetilde{D}}{\zeta m}\exp\left(-\frac{\zeta}{m}(t_2-t_1)\right) \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta m}\int_0^t dt_1\left[\exp\left(\frac{\zeta}{m}t_1\right)\int_{t_1}^t dt_2\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t_2\right)\right] \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta m}\int_0^t dt_1\left[\exp\left(\frac{\zeta}{m}t_1\right)\left(-\frac{m}{\zeta}\left(\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)-\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t_1\right)\right)\right)\right] \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta^2}\int_0^t dt_1\left[\exp\left(\frac{\zeta}{m}t_1\right)\left(\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t_1\right)-\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)\right)\right] \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta^2}\int_0^t dt_1\left[1-\exp\left(\frac{\zeta}{m}t_1\right)\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)\right] \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta^2}\left[t-\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)\int_0^t dt_1\exp\left(\frac{\zeta}{m}t_1\right)\right] \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta^2}\left[t-\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)\frac{m}{\zeta}\left(\exp\left(\frac{\zeta}{m}t\right)-1\right)\right] \\
&= \frac{6\widetilde{D}}{\zeta^2}\left[t-\frac{m}{\zeta}+\frac{m}{\zeta}\exp\left(-\frac{\zeta}{m}t\right)\right] \\
&\simeq \frac{6\widetilde{D}}{\zeta^2}t \qquad (t\to\infty)
\end{aligned}
\tag{1.10.57}
$$

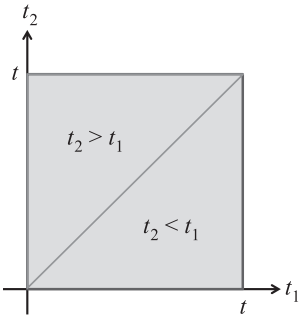


図 1.10.9　一重下線部分の積分範囲は◸+◿であるが，その積分値は二重下線部分の積分範囲◸で積分した値の 2 倍に等しい。

ここで，3 行目から 4 行目の導出に**図 1.10.9** に示す性質を用いた。Brown 粒子の自己拡散係数 D は，平均二乗変位を用いて以下の式で与えられる。

$$D \equiv \lim_{t\to\infty} \frac{\langle |\Delta \mathbf{R}(t)|^2 \rangle}{6t} = \frac{\tilde{D}}{\zeta^2} \tag{1.10.58}$$

(1.10.58)式に揺動散逸定理(1.10.55)を代入すると

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \tag{1.10.59}$$

が得られる。この式は Einstein の式と呼ばれ，Brown 粒子の拡散係数が系の温度と流体摩擦係数のみで決まることを示している。Einstein の式(1.10.59)に Stokes 則 $\zeta = 6\pi a\eta$ を代入したものが，Stokes-Einstein の式

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a\eta} \tag{1.10.60}$$

である。

1.10.3.3　線形応答理論と Green-Kubo 公式

図 1.10.10 のように，外力 $\mathbf{F}_{ext} = F_0\mathbf{e}_x$ の下で Brown 運動する微粒子を考えると，Langevin 方程式は

$$m\frac{d\mathbf{V}}{dt} = -\zeta\mathbf{V} + \mathbf{F} + F_0\mathbf{e}_x \tag{1.10.61}$$

となる。外力下の定常状態において，Langevin 方程式(1.10.61)の両辺に平均操作 $\lim_{t\to\infty}\langle\cdots\rangle_{ext}$ を行うと，各項は以下のようになる。

$$\begin{aligned}&\lim_{t\to\infty}\left\langle \frac{d\mathbf{V}}{dt}\right\rangle_{ext} = (0,0,0), \quad \lim_{t\to\infty}\langle \mathbf{V}\rangle_{ext} = \left(\lim_{t\to\infty}\langle V_x\rangle_{ext}, 0, 0\right)\\ &\lim_{t\to\infty}\langle \mathbf{F}\rangle_{ext} = (0,0,0), \quad \lim_{t\to\infty}\langle F_0\mathbf{e}_x\rangle_{ext} = (F_0, 0, 0)\end{aligned} \tag{1.10.62}$$

これらを(1.10.61)式に戻せば，Brown 粒子のドリフト速度

$$\lim_{t\to\infty}\langle V_x\rangle_{ext} = \frac{F_0}{\zeta} = \frac{DF_0}{k_B T} \tag{1.10.63}$$

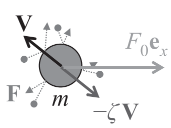


図 1.10.10　外力 $\mathbf{F}_{ext} = F_0\mathbf{e}_x$ の下で Brown 運動する微粒子

が上式で求まる（2 つ目の等式で Einstein の式(1.10.59)を用いた）。これを次式のように整理すると，Brown 粒子の平衡状態における拡散係数 D が，外力 $\mathbf{F}_{ext} = F_0\mathbf{e}_x$ の下で非平衡状態にあるドリフト速度という，一見無関係の量と関係することがわかる。

$$D = \lim_{t\to\infty}\langle V_x\rangle_{ext}\frac{k_B T}{F_0} \tag{1.10.64}$$

外力下の Brown 粒子のドリフトとは，非平衡状態で発生する物質の流れにほかならない。次の段落で説明する線形応答理論を用いると，非平衡状態で発生する流れを，平衡状態で起こる揺らぎと結びつけることができる。紙面の都合もあり，本稿では線形応答理論を証明抜きで導入し，その結果を外力下の Brown 運動に適用する。

ハミルトニアン H_0 の下で系が平衡状態にある。そこに外力 $F(t)$が作用し，系のハミルトニアンが H_0+$H'(t)$に変化して非平衡状態になったとする。$F(t)$は物理量 $A(t)$に共役な外力であり，$H'(t) \equiv -AF(t)$と表わすことができる。この状況で，物理量 $B(t)$の時間変化を考える。$B(t)$のハミルトニアン H_0 の下での平均値を $\langle B(t)\rangle_{H_0} \equiv B_0$，$H_0$+$H'(t)$の下での平均値を $\langle B(t)\rangle_{H_0+H'(t)} \equiv B_0 + \langle \Delta B(t)\rangle_{H_0+H'(t)}$ と表記すると，外力 $F(t)$が十分に小さい場合に，$B(t)$の平均値の時間変化部分（第 2 項）が

$$\langle \Delta B(t)\rangle_{H_0+H'} = \int_{-\infty}^{t} ds\, \Phi_{BA}(t-s)F(s) \tag{1.10.65}$$

で与えられる。これを線形応答理論と呼ぶ。この理論のもっとも重要なところは，非平衡状態における時間変化量（左辺）が，応答関数

$$\Phi_{BA}(t) = \frac{1}{k_B T}\left\langle B(\tau+t)\dot{A}(\tau)\right\rangle_{H_0} \qquad \left(\dot{A} \equiv \frac{dA}{dt}\right) \tag{1.10.66}$$

という平衡状態における揺らぎの時間相関関数（右辺）によって予測可能であることを示した点にある。線形応答理論を外力下の Brown 粒子に適用するために，(1.10.65)(1.10.66)式の各変数や演算子を以下のように再定義する。

$$A(t) \equiv R_x(t),\ B(t) \equiv V_x(t) \tag{1.10.67}$$

$$F(t) = F_0\Theta(t),\ H'(t) = -AF(t) = -R_xF_0\Theta(t) \tag{1.10.68}$$

ここで，$\Theta(t)$は Heaviside のステップ関数である。これらを(1.10.65)(1.10.66)式に代入すれば

$$\begin{aligned}\langle \Delta B(t)\rangle_{H_0+H'} &= \langle V_x(t)\rangle_{H_0+H'} = \frac{F_0}{k_B T}\int_0^t ds\,\langle V_x(\tau+t-s)V_x(\tau)\rangle_{H_0}\\ &= \frac{F_0}{k_B T}\int_t^0 dt'\frac{ds}{dt'}\,\langle V_x(\tau+t')V_x(\tau)\rangle_{H_0} \quad (t' \equiv t-s)\\ &= \frac{F_0}{k_B T}\int_0^t dt'\,\langle V_x(\tau+t')V_x(\tau)\rangle_{H_0}\\ &= \frac{F_0}{3k_B T}\int_0^t dt'\,\langle \mathbf{V}(\tau+t')\cdot\mathbf{V}(\tau)\rangle_{H_0}\end{aligned} \tag{1.10.69}$$

となる。これはつまり，外力 $F(t)$（**図 1.10.11**（左））の下

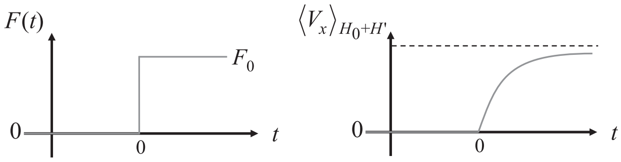


図 1.10.11　(1.10.68)式で定義した外力 $F(t)$と，線形応答理論により(1.10.69)式で求めた Brown 粒子のドリフト速度 $\langle V_x(t)\rangle_{H_0+H'}$ の時間変化の概形

で非平衡状態にある Brown 粒子のドリフト速度の時間変化（図 1.10.11（右））が，平衡状態における粒子速度の自己相関関数の積分で決定されるということである。Brown 粒子の拡散係数とドリフト速度を関係づける(1.10.64)式に(1.10.69)式を代入すると

$$
\begin{aligned}
D &= \lim_{t\to\infty}\langle V_x(t)\rangle_{H_0+H'(t)}\frac{k_BT}{F_0} \\
&= \frac{1}{3}\int_0^\infty dt'\,\langle \mathbf{V}(\tau+t')\cdot\mathbf{V}(\tau)\rangle_{H_0} = \frac{1}{3}\int_0^\infty dt\varphi_V(t)
\end{aligned}
\tag{1.10.70}
$$

となる。これにより，Brown 粒子の拡散係数が粒子速度（粒子密度の流束）の自己相関関数の積分で決定されることが示された。この関係式は，各種輸送係数がその輸送係数に共役な物理量の流束の自己相関関数の積分で表されることを示す Green-Kubo 公式の一例にほかならない。

1.10.3.4　Brown 運動のシミュレーション

Langevin 方程式を用いて，Brown 粒子のシミュレーションを考える。図 **1.10.12** に示すように，シミュレーションでは初期時刻 t_0 から目的の時刻 t_N までの区間を N 個の等しい微小時間刻みΔt で分割し，$t_0\to t_1\to t_2\to\cdots$と逐次的に数値積分を繰り返して t_N に到達する。Langevin 方程式(1.10.45)に対し，時刻 $t_i\to t_{i+1}$ について積分を行う。

$$
\mathbf{V}_{i+1} = \mathbf{V}_i - \frac{\zeta}{m}\int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\mathbf{V}(t) + \frac{1}{m}\int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\mathbf{F}(t) \tag{1.10.71}
$$

右辺第 2 項はオイラー法を用いて $-\frac{\zeta}{m}\Delta t\mathbf{V}_i$ と近似できるが，ランダム力 $\mathbf{F}(t)$を含む右辺第 3 項を $\frac{1}{m}\Delta t\mathbf{F}_i$ と近似することはできないので，新しいランダム変数

$$
\Delta\mathbf{W}_i \equiv \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\mathbf{F}(t) \tag{1.10.72}
$$

を導入し，Langevin 方程式を以下のように差分化する。

$$
\mathbf{V}_{i+1} = \left(1-\frac{\zeta}{m}\Delta t\right)\mathbf{V}_i + \frac{1}{m}\Delta\mathbf{W}_i \tag{1.10.73}
$$

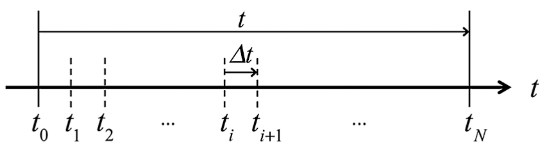


図 1.10.12　シミュレーションで用いる時間の分割と微小時間刻みΔt。時刻 t_i における物理量 A の値を A_i と表記する。

ホワイトノイズとして定義したランダム力 $\mathbf{F}(t)$の性質(1.10.46)(1.10.47)を用いると，新しいランダム変数$\Delta\mathbf{W}_i$ は以下の条件を満たせばよいことがわかる。

$$
\langle\Delta\mathbf{W}_i\rangle = \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\langle\mathbf{F}(t)\rangle = (0,0,0) \tag{1.10.74}
$$

$$
\begin{aligned}
\langle\Delta\mathbf{W}_i\Delta\mathbf{W}_{j\neq i}\rangle &= \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\int_{t_j}^{t_{j+1}} dt'\left\langle\mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\right\rangle \\
&= 2k_BT\zeta\mathbf{I}\int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\int_{t_j}^{t_{j+1}} dt'\delta(t-t') = \begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&0\\0&0&0\end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{1.10.75}
$$

$$
\begin{aligned}
&\left\langle\Delta\mathbf{W}_i\Delta\mathbf{W}_i\right\rangle = \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\int_{t_i}^{t_{i+1}} dt'\left\langle\mathbf{F}(t)\mathbf{F}(t')\right\rangle \\
&= 2k_BT\zeta\mathbf{I}\int_{t_i}^{t_{i+1}} dt\int_{t_i}^{t_{i+1}} dt'\delta(t-t') = 2k_BT\zeta\Delta t\mathbf{I}
\end{aligned}
\tag{1.10.76}
$$

(1.10.75)式と(1.10.76)式をまとめると

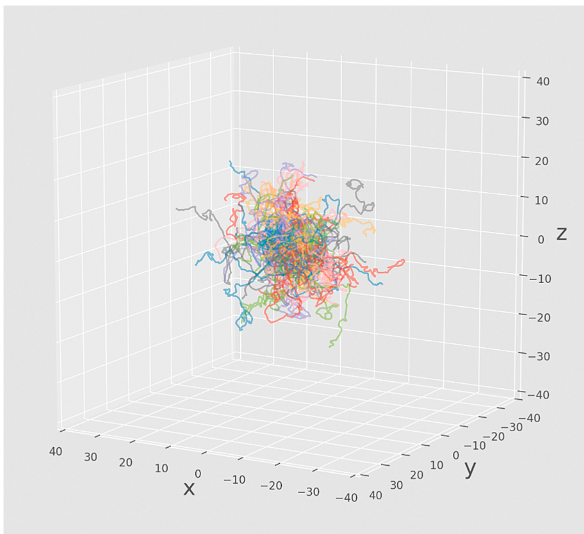


図 1.10.13　100 回の独立したシミュレーションで得られた Brown 粒子の軌跡を色を変えて重ねて表示したもの

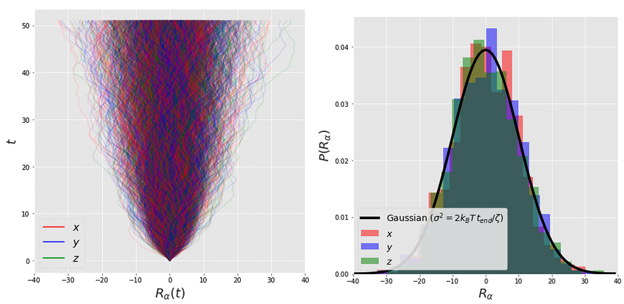


図 1.10.14　1000 回の独立したシミュレーションで得られた Brown 粒子の軌跡を，x,y,z 座標ごとに色を変えて重ねて表示したもの（左）。最終時刻 $t=t_{\mathrm{end}}$ における x,y,z 座標ごとの変位の分布関数 $P\left(R_{x,y,z}(t_{\mathrm{end}})\right)$ のシミュレーション結果（赤青緑線）と正規分布（黒線）の比較（右）。

$$\langle \Delta\mathbf{W}_i \Delta\mathbf{W}_j \rangle = 2k_B T\zeta\Delta t\delta_{ij}\mathbf{I} \tag{1.10.77}$$

ここで，$\delta_{ij} = 1 \quad (i = j)$, $\quad \delta_{ij} = 0 \quad (i \neq j)$ である。(1.10.74)式と(1.10.77)式から，新しいランダム変数$\Delta\mathbf{W}_i$は，平均が 0 で分散が $2k_BT\zeta\Delta t$ の正規分布に従う乱数を，各成分（x,y,z），各時刻（i,j）ごとに独立に発生させればよいことがわかる。

Brown 粒子のシミュレーションは，(1.10.73)式を $i = 1,2, \cdots$と繰り返すことで実現できる。初期時刻 $t = 0$ に原点に存在した Brown 粒子について 100 回独立したシミュレーションを行い，得られた軌跡を**図 1.10.13** に示す。個々の軌跡はランダムに見えるが，それらの平均は原点を中心とした等方分布に近いことがわかる。**図 1.10.14** は，さらに 1000 回に統計量を増やし，Brown 粒子の軌跡を x,y,z 座標ごとに色を変えて重ねて表示したものである（左）。軌跡は原点を中心に等方的に分布し，時間の増加とともに分布の広がり（分散）が増加する。最終時刻 $t = t_{\mathrm{end}}$ において変位の分布関数 $P\left(R_{x,y,z}(t_{\mathrm{end}})\right)$ を求めると，シミュレーション結果が黒線で示した正規分布[4]

$$P(R_\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}\exp\left[-\frac{(R_\alpha - \langle R_\alpha \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (\alpha = x, y, z) \tag{1.10.78}$$

と良好な一致を示すことが確かめられた。ここで

$$\langle R_\alpha \rangle = 0 \tag{1.10.79}$$

は変位の平均

$$\sigma^2 = \frac{2k_B T t_{\mathrm{end}}}{\zeta} \equiv 2Dt \tag{1.10.80}$$

は変位の分散を表し，Brown 粒子の自己拡散係数 D とは上式の関係にあることが導出できる[4]。正規分布(1.10.78)を用いて平均二乗変位を表せば

$$\langle |\Delta\mathbf{R}(t)|^2 \rangle = 3\sigma^2 = 6Dt \tag{1.10.81}$$

となり，自己拡散係数を与える式として天下り的に導入した(1.10.58)式と確かに一致することも確かめられる。

Nomenclature

$A(t)$	：	任意の物理量 A の時刻 t における値	[–]
a	：	Brown 粒子の半径	[m]
$B(t)$	：	任意の物理量 B の時刻 t における値	[–]
B_0	：	$B(t)$のハミルトニアン H_0 の下での平均値 $\langle B(t) \rangle_{H_0}$	[–]
D	：	Brown 粒子の自己拡散係数	[m²·s]
$\mathbf{e}_x$	：	x 方向の単位ベクトル	[–]
$\mathbf{F}(t)$	：	Brown 粒子のランダム力	[N]
$F(t)$	：	物理量 $A(t)$に共役な外力	[–]
F_0	：	外力 $F(t)$の大きさ	[–] or [N]
$\mathbf{F}_{ext}$	：	コロイド粒子に作用する外力	[N]
H_0	：	平衡状態における系のハミルトニアン	[–]
$H'(t)$	：	非平衡状態 t における H_0 からの変化分。$H'(t) \equiv -AF(t)$	[–]
k_{B}	：	Boltzmann 定数	[J/K]
T	：	系の絶対温度	[K]
m	：	Brown 粒子の質量	[kg]
$\mathbf{R}(t)$	：	Brown 粒子の位置	[m]
$S_Y(\omega)$	：	$Y(t)$のスペクトル密度	[–]
t	：	時間	[s]
$\mathbf{V}(t)$	：	Brown 粒子の速度	[m/s]
$Y(t)$	：	任意の確率過程	[–]
ζ	：	Brown 粒子の流体摩擦係数	[Pa·s·m]
η	：	溶媒の粘度	[Pa·s]
σ^2	：	Brown 粒子の変位の分散	[m²]
$\varphi_Y(t)$	：	$Y(t)$の自己相関関数	[–]

References

[1] J. L. Barrat, J. P. Hansen, Basic concepts for simple and complex liquids, Cambridge (2003).

[2] R. Zwanzig, Non-equilibrium statistical mechanics, Oxford (2001).

[3] R. Yamamoto, J. J. Molina, Kyoto Ux-009x: Stochastic Processes: Data Analysis and Computer Simulation, Kyoto University Mooc (2018). URL https://www.edx.org/school/kyotoux

[4] Langevin 方程式(1.10.45)を等価な Fokker-Planck 方程式に変換することで，分布関数 $P(R_\alpha(t))$ が得られる。詳細な導出過程については，以下のノートを参照のこと。URL https://github.com/ryo0921/KyotoUx-009x/blob/master/05/Supplemental_note_5-1.pdf