《物理评论E》113, 035305（2026年）。

arXiv:2603.08918v1 [cond-mat.soft] 9 Mar 2026

当速度自相关与力自相关相映照：相互作用布朗系统中的精确噪声消除

Anton Lüders, [1], * Suvendu Mandal, [2] 和 Thomas Franosch[1], †

[1]因斯布鲁克大学理论物理研究所，Technikerstraße 21A，A-6020 因斯布鲁克，奥地利[2]达姆施塔特工业大学凝聚态物理研究所，Hochschulstraße 8，D-64289 达姆施塔特，德国

解析相互作用布朗粒子的均方位移（均方位移）和速度自相关函数（速度自相关函数），仍是软物质系统模拟中的一项核心挑战，尤其是在低密度条件下，粒子间相互作用稀疏，信号主要由热噪声主导。最近提出的噪声消除（NC）算法 [Mandal 等人《物理评论快报》123, 168001（2019年）] 通过将粒子轨迹分解为两个部分来应对这一问题：自由布朗运动和相互作用诱导的位移。NC 近似通过忽略粒子总位移与从轨迹中提取的相互作用诱导贡献之间的交叉关联，提升信号的清晰度——但这一假设迄今缺乏严格的理论依据。在本研究中，我们建立了速度自相关函数、表征相互作用诱导贡献的力自相关函数（力自相关函数）以及这些交叉关联之间的精确理论关系，该关系对布朗系统均成立。我们证明，在热平衡下，布朗系统中的交叉关联会消失，因为速度自相关函数严格正比于力自相关的负值，由此确立了NC 算法是一种精确方法。相比之下，在布朗非平衡系统中，交叉关联仍为有限值，因而成为此类系统中非平衡物理的直接标志，并可作为区分平衡态与非平衡态的判据。此时，必须进行适当修正，才能确保噪声消除方法保持准确。我们的研究拓展了NC 算法在平衡与非平衡状态下各类软物质系统中的适用范围；在未来研究中，该算法有望大幅提升通过模拟获得的速度自相关函数数据的分辨率。

I. 引言

理解微观涨落及其相关性如何随时间衰减，对于表征液体、复杂流体和胶体悬浮液的输运性质至关重要。在这一背景下，一个核心物理量是速度自相关函数（VACF），它衡量标记粒子的速度随时间推移与自身保持相关的程度。VACF 不仅揭示了其中起作用的潜在动力学过程，还通过格林-久保关系直接关联到扩散率等宏观输运系数[1–4]。

在简单的分子流体中，VACF 跨越不同时间尺度，蕴含着丰富的动力学信息。经典动力学理论预测，在稀薄气体中，由于不相关的二体碰撞，VACF 会呈指数衰减 [5, 6]。然而，Alder 和 Wainwright 的开创性模拟揭示了与这一行为的显著偏离：在牛顿型多体系统中，VACF 呈现长时间的代数衰减，在 $t^{-3/2}$ 三维中为 [7]。这一长时间尾部如今已在理论和实验上得到充分确立 [8–13], , 其源于动量守恒所导致的流体动力学回流——这是流体集体行为的典型特征。

相比之下，在胶体系统中，这一图景发生了根本变化。由于周围溶剂造成的强烈黏性阻尼，动量会迅速耗散，在粒子尺度上不再守恒。相反，长时间动力学由粒子数守恒决定 [14]。因此，速度自相关函数（VACF）会以更陡的负值衰减，在三维中通常按 $t^{-5/2}$ [15–17] [缩放，或者在 d 维情况下按 $t^{-(d+2)/2}$] 缩放。准确解析这种长时行为对于确定扩散率等输运系数至关重要，但从随机模拟中提取 VACF 仍然是一项艰巨挑战。

困难在于，VACF 信号衰减很快，且随着时间推移越来越容易被噪声淹没，在过阻尼稀释系统中尤其如此。因此，要获得统计收敛的估计，通常需要进行数量多到难以承受的独立模拟 [14, 18, 19]。这在计算统计力学中是一个由来已久的问题；为降低统计方差，人们已开发出多种策略，例如涨落扣除技术 [20–22], 。针对时变相关函数这一具体情境，人们也提出了若干优化采样方法，以提高统计效率 [18, 19, 23, 24]。

一项近期颇有前景的进展是由本文两位作者及其合作者提出的噪声消除（NC）算法 [14]，该算法用于在布朗动力学（BD）模拟中计算均方位移（MSD）和速度自相关函数（VACF）。NC 方法基于 Frenkel 早期提出的思想[18], ，将粒子位移分解为两个部分：自由布朗运动，以及由粒子间作用力引起的贡献。通过忽略总粒子位移与提取出的粒子间作用力贡献之间的交叉关联，该方法利用均方位移（MSD）的二阶时间导数重建 VACF，从而大幅提高长时间尺度上的信噪比。这种信号增益之所以能够实现，是因为 MSD 中其余的非平凡项只有在粒子直接相互作用时才不为零，因此无需对布朗涨落取平均[25]。因此，结果不再显式依赖布朗噪声。事实证明，该策略将 VACF 长时尾部的分辨率提高了数个数量级 [14], ；研究还表明，在研究稀薄或弱相互作用系统时，NC 程序得到的数值均方位移结果比标准算法具有更高的精度[25]。

然而，NC 近似的理论基础仍不完善。尽管数值证据表明，在平衡态和稀释条件下，被忽略的交叉关联项确实可以忽略不计，但其背后的原因仍不清楚。更

* anton.lueders@uibk.ac.at

† thomas.franosch@uibk.ac.at

进一步地，在非平衡态或强相互作用的布朗系统中，这些交叉关联可能十分显著，从而可能损害 NC 噪声消除方法的精度。

在本文中，我们为 NC 算法建立了严格的理论基础，该算法适用于可由过阻尼朗之万方程描述的系统（即布朗系统）。我们推导出了一个精确关系，将 VACF、力自相关函数（FACF）以及 NC 方法中被忽略的交叉关联项联系起来。我们的核心结果是，在热平衡条件下，NC 算法对于布朗系统而言是一个精确表达式，这意味着交叉关联项在此条件下始终为零。该结果不仅解释了 NC 方法在布朗动力学模拟中的卓越精度，也首次为其应用于平衡态软物质体系提供了严格的理论依据。与此形成鲜明对比的是，一旦布朗系统被驱动至非平衡态，交叉关联便会保持有限值，不能被忽略。这些不消失的贡献编码了非平衡物理学的独特特征，从而为区分平衡态与非平衡态提供了有力工具。最后，我们发现，即使在非平衡态下，NC 算法有时也可以经过调整而给出合理甚至精确的结果，这拓展了文献 [14] 中的计算方案，使其首次适用于布朗非平衡系统。

本文结构如下：首先，我们概述参考文献 [14, 25] 第II节中讨论的 NC 算法基础。随后，我们在第III节推导布朗系统中速度自相关函数、力自相关函数和交叉关联之间的联系。之后，我们在第IV 节得出结论：将 NC 算法用于确定速度自相关函数时，该算法在热平衡下是精确的；并在第V节研究布朗非平衡系统中的交叉关联。在分别讨论布朗平衡系统和非平衡系统的章节中，我们分析了多个示例系统，以检验我们的结果，并展示如何在模拟中利用力自相关函数实现 NC 算法。最后，我们在第VI节讨论并总结本文。

II. 噪声消除方法的基础

首先，让我们重述 NC 算法的核心思想。该算法最初在近期文献 [14, 25], 中提出并应用于高效计算软物质系统的均方位移和速度自相关函数。NC 算法的核心思想是将标记粒子在时间 $\Delta\mathbf{R}(t)$内的总位移分解为两个物理性质不同的分量（其中，本文始终设初始时刻为 t，并令初始时刻 $t_0 = 0$） [14, 25]

$$\Delta\mathbf{R}(t) = \delta\mathbf{R}(t) + \Delta\mathbf{R}_0(t), \tag{1}$$

其中， δR(t) 表示粒子间相互作用或外力的贡献，而 ΔR$_0$(t) 表示自由布朗粒子假想运动所对应的位移。由于时间积分的线性性质，这种分解在布朗系统中始终成立。在模拟中应用时，通常通过进行两次噪声历史完全相同的模拟来实现：一次包含粒子间相互作用和外部势，另一次则不包含这些因素 [25]。

将分解式（1）两次应用于均方位移（MSD）的定义（一次将其展开为多个项，另一次在交叉关联项中代入$\Delta\mathbf{R}_0(t)$），均方位移可表示为

$$\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t) \right\rangle = 2dD_0t - \left\langle \delta\mathbf{R}^2(t) \right\rangle + 2\left\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t) \right\rangle, \tag{2}$$

其中， D_0 是粒子的短时扩散系数。此处，h·i表示系综平均；在模拟中，通常假设系统满足遍历性 [25]，并使用滑动时间平均来估算该平均值。这种平均通常写作 h$\Delta f(\tau)\ \Delta g(\tau)$i $=\frac{1}{M}\sum_i [f(t_i+\tau) - f(t_i)]\,[g(t_i+\tau) - g(t_i)]$,, 其中 t_i 是沿标记粒子轨迹预先设定的采样时刻，而 f 和 g 是任意可观测量。式（2）的第一项体现了自由布朗粒子的精确结果，hΔR$_0^2(t)$i $= 2dD_0t$。将这一已知关系纳入均方位移表达式后，可以消去对随机噪声的显式依赖，从而显著降低统计不确定性，尤其是在长时间尺度上。

到目前为止，NC 程序与 Frenkel 所做的考虑类似 [18], , 他在计算方案中采用类似策略，将粒子速度而非位移进行分解，以计算速度关联。为进一步抑制噪声，Mandal 等人[14] 提出了一项关键的简化：交叉关联项 $\langle\Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\rangle$ 及其时间导数可以忽略不计。这就得到了一种简化且计算高效的均方位移近似

$$\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t) \right\rangle \approx 2dD_0t - \left\langle \delta\mathbf{R}^2(t) \right\rangle. \tag{3}$$

在此 NC 近似中，热噪声仅通过 δR(t) 间接进入，从而提高了信噪比，尤其是在稀悬浮液或弱相互作用系统中 [25]。这种近似的有效性取决于被忽略的交叉项 hΔR(t)$\cdot\ \delta$R(t)i 相对于 $\left\langle \delta \mathrm{R}^2(t) \right\rangle$ 的大小。先前的研究通过经验表明，在稀悬浮液中，交叉关联小了好几个数量级 [14, 25], ；但迄今仍缺乏一个判断忽略交叉关联是否有效的一般理论判据。

为从方程（ $Z3t$）中提取速度自相关函数，可应用一般关系式

$$Z(t) = \frac{1}{2d}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t) \right\rangle, \tag{4}$$

可应用。本文将以此表达式作为速度自相关函数的定义 [（请注意，对于布朗粒子，速度并非定义良好的可观测量，但速度自相关函数始终可以由方程（4）]定义。忽略交叉关联的二阶时间导数后，速度自相关函数的 NC 近似为 [25]

$$Z(t) \approx -\frac{1}{2d}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle \delta\mathbf{R}^2(t) \right\rangle, \tag{5}$$

对于 $t > 0$。这一近似构成了 VACF 噪声抵消算法的基础：通过分离相互作用诱导的位移 δR(t)，并对其均方值求二阶时间导数，可以在尽量减少热噪声的同时重构速度自相关函数。正如文献 [14], 所示，这种方法显著提升了对相互作用布朗粒子中速度自相关函数长时间衰减的分辨能力。

III. 速度自相关函数与力自相关函数之间的一般关系式

本节旨在通过确定在何种条件下可以安全地忽略布朗系统中式（4）中的交叉关联项，为 NC 算法奠定严谨的理论基础。为此，我们推导了速度自相关函数、力自相关函数及相关交叉相关贡献之间的一般关系式。该关系不仅阐明了 NC 近似的物理起源，也为评估其准确性提供了分析基础。

下文中，我们将研究范围限定于过阻尼布朗系统，其运动方程可写为

$$\dot{\mathbf{R}}(t) = \mu\,\mathbf{F}(t,\mathbf{r}(t)) + \boldsymbol{\eta}(t). \tag{6}$$

这里，$\mu = D_0/k_BT$ 表示迁移率，$\boldsymbol{\eta}(t)$表示平移噪声，其定义为 $\langle\boldsymbol{\eta}(t)\rangle = 0$ 且 $\langle\boldsymbol{\eta}(t)\otimes\boldsymbol{\eta}(t')\rangle = 2D_0\mathbb{1}\,\delta(t-t')$（其中，平均值是对噪声 [26]的无限多个独立实现取平均得到的）。向量 $\mathbf{r}$ 汇总了系统的所有平移自由度，$\otimes$ 表示并矢积，而 $\mathbb{1}$ 是单位矩阵。力 $\mathbf{F}(t,\mathbf{r})$ 可以包含保守、非保守或有效贡献；后两者能够驱使系统的“标记”自由度 $\mathbf{R}(t)$偏离平衡态。

在本文中，过阻尼朗之万方程 (6) 既可描述受外力作用的单个布朗粒子（$\mathbf{R}(t) = \mathbf{r}(t)$）（如参考文献 [25]），也可描述胶体悬浮液中任意选取的标记粒子（如参考文献[14]）。对于后一种情况，$\mathbf{F}(t,\mathbf{r})$ 通常包含粒子间相互作用，这些相互作用取决于时刻 t所有粒子的位置 $\mathbf{r}(t) = (\mathbf{r}_1(t)\ldots,\mathbf{r}_N(t))$，而 $\mathbf{R}(t) = \mathbf{r}_i(t)$ 表示所选标记粒子 i的位置。在这种情况下，$\mathbf{F}(t)$ 应始终理解为 $\mathbf{F}(t,\mathbf{r}(t))$；为简洁起见，我们只写出显式的 t 依赖关系。

最后，我们只考察满足以下稳态条件的系统：$\langle\dot{\mathbf{R}}(t)\cdot\dot{\mathbf{R}}(t')\rangle = \langle\dot{\mathbf{R}}(\tau)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\rangle = \langle\dot{\mathbf{R}}(-\tau)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\rangle$ and $\langle\mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(t')\rangle = \langle\mathbf{F}(\tau)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle = \langle\mathbf{F}(-\tau)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle$，其中 $\tau = t-t'$ 是滞后时间。这里，$\langle\cdot\rangle$由上文的噪声平均确定，描述的是一个系综的平均；该系综由热噪声 $\boldsymbol{\eta}(t)$ 的不同实现以及从描述所假设稳态的概率密度中抽取的初始条件所表征。不过，我们尚未假设热平衡（特别是细致平衡）。

我们可以将 NC 关系（2）、（3）和（5）与朗之万方程中的各项联系起来。对方程（6）关于时间积分后，我们可识别出以下贡献项 $\delta\mathbf{R}(t)$ 和 $\Delta\mathbf{R}_0(t)$，其定义见第 II节:

$$\delta\mathbf{R}(t) = \mu\int_0^t \mathbf{F}(s)\,\mathrm{d}s, \tag{7}$$

$$\Delta\mathbf{R}_0(t) = \int_0^t \boldsymbol{\eta}(s)\,\mathrm{d}s. \tag{8}$$

根据平稳性的假设，我们推知

$$\begin{aligned}\left\langle\delta\mathbf{R}^2(t)\right\rangle &= \mu^2\int_0^t\int_0^t\langle\mathbf{F}(s)\cdot\mathbf{F}(s')\rangle\,\mathrm{d}s\mathrm{d}s'\\ &= 2\mu^2\int_0^t\int_0^s\langle\mathbf{F}(s')\cdot\mathbf{F}(0)\rangle\,\mathrm{d}s'\mathrm{d}s,\end{aligned} \tag{9}$$

这与总位移 $\langle\Delta\mathbf{R}^2(t)\rangle$ 和速度关联之间公认的关系形式相同，该关系构成了式（4）所给出的速度自相关函数定义的基础。有了这一点，我们现在可以计算式（2）对时间的二阶导数，得到速度自相关函数

$$Z(t) = -\frac{\mu^2}{d}\left\langle\mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\right\rangle + \frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle\Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\right\rangle, \tag{10}$$

对于 $t > 0$ 由方程（4）可知，均方位移中阶数为 $O(t)$ 的裸扩散项在计算导数时会消失，但从形式上看，它会在 $2dD_0\delta(t)$ 处贡献一个狄拉克δ峰 $t = 0$ [14, 18]。到目前为止，我们的推导只要求系统满足平稳性假设（尤其是相关函数仅为滞后时间的偶函数），以便通过方程（$\delta\mathbf{R}(t)$）改写确定性位移的均方值。因而，对于可由过阻尼朗之万方程（9）描述的布朗平衡系统和非平衡系统，这一结论均成立。6）。

不过请注意，方程（6）中噪声项的定义隐含地假设周围流体遵循涨落耗散定理，因此处于平衡态。换言之，我们假设力 $\mathbf{F}(t)$不会显著扰动流体，这可能是因为力很小，也可能是因为流体的弛豫速度远快于布朗粒子的演化速度。因此，我们所说的“布朗非平衡系统”，是指标记粒子处于非平衡态（即其概率密度 $P(\mathbf{R}\ t)$不服从平衡分布），而背景流体仍被视为处于平衡态的热浴。这种近似广泛用于胶体非平衡系统的模拟，包括活性粒子 [27] 和外部驱动粒子 [28, 29]。

式（10）表明，速度自相关函数由力自相关函数以及一个取决于交叉关联时间导数的项给出，这是我们工作的基础。正如我们将在后续各节讨论的，式（10）的直接推论是，平衡态下交叉关联的二阶时间导数总是为零。此外，正如我们稍后将论证的，该式还可用于评估交叉关联对布朗非平衡系统速度自相关函数的影响。

IV. 平衡态

对于处于平衡态的均匀系统，系统的构型可由位置集合 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}1,\ldots,\mathbf{r}_N)$ 描述。粒子之间通过一个与时间无关的多体势 $U = U(\mathbf{r})$ 相互作用，相应的平衡分布可由正则概率分布 $P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r}) \propto \exp[-U(\mathbf{r})/k_BT]$ 描述。此外，当作用于仅取决于粒子构型的可观测量时，对噪声和初始值概率密度的相应平均 $\langle\cdot\rangle_{\mathrm{eq}}$ 等价于正则系综平均。为简单起见，我们将第一个粒子视为“标记粒子”，$\mathbf{R}(t) = \mathbf{r}_1(t)$，并监测其动力学，再用过阻尼朗之万方程（6）描述。因此，均方位移可计算为

$$\left\langle\Delta\mathbf{R}^2(t-t')\right\rangle_{\mathrm{eq}} = \iint \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\,(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}'_1)^2\,\mathbb{P}(\mathbf{r},t|\mathbf{r}',t')P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r}'), \tag{11}$$

其中，$\mathbb{P} = \mathbb{P}(\mathbf{r}\ t\,|\,\mathbf{r}',\ t')$ 表示这样一个条件概率：已知系统在较早时刻 t' 处于构型 $\mathbf{r}' = (\mathbf{r}'_1,\ \ldots\ldots,\ \mathbf{r}'_N)$，在时刻 t 于构型 $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1,\ \ldots\ldots,\ \mathbf{r}_N)$ 中找到该系统的概率。概率密度 $\mathbb{P}$，也称为传播子，满足 N 粒子斯莫卢霍夫斯基方程

$$\left[\partial_t - \hat{\Omega}_{\mathbf{r}}\right]\ \mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t') = 0, \tag{12}$$

该方程直接由描述布朗系统的过阻尼朗之万方程得到。其中，$\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}$ 是作用于最终构型的函数 $A = A(\mathbf{r})$ 的 N 粒子斯莫卢霍夫斯基算子，其形式为

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}A = \sum_i\left[D_0\,\nabla^2_{\mathbf{r}_i}A + \mu\nabla_{\mathbf{r}_i}\cdot(A\nabla_{\mathbf{r}_i}U)\right]. \tag{13}$$

类似地，传播子满足相应的柯尔莫哥洛夫后向方程

$$\left[\partial_{t'} + \hat{\Omega}^\dagger_{\mathbf{r}'}\right]\ \mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t') = 0, \tag{14}$$

伴随算子 $\hat{\Omega}^\dagger_{\mathbf{r}'}$ 作用于初始构型 $B = B(\mathbf{r}')$ 的函数，即

$$\hat{\Omega}^\dagger_{\mathbf{r}'}B = \sum_i\left[D_0\,\nabla^2_{\mathbf{r}'_i}B - \mu\,\nabla_{\mathbf{r}'_i}U\cdot\nabla_{\mathbf{r}'_i}B\right]. \tag{15}$$

计算式（11）关于 t 和 t'的导数，代入斯莫卢霍夫斯基方程和科尔莫戈罗夫倒向方程，并利用恒等式 $P_{\rm eq}(\mathbf{r}')\hat{\Omega}^{\dagger}_{\mathbf{r}'}(\ldots) = \hat{\Omega}_{\mathbf{r}'}[(\ldots)P_{\rm eq}(\mathbf{r}')]$ [30],可得

$$Z_{\rm eq}(t-t') = -\frac{\mu^2}{d}\left\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(t')\right\rangle_{\rm eq}, \tag{16}$$

其中，$\mathbf{F}(t) \equiv \mathbf{F}(\mathbf{r}(t)) = -(\nabla_{\mathbf{R}}U)(\mathbf{r}(t))$ 表示在时刻 t作用于标记粒子的力。详细推导见附录A。这一已确立的恒等式适用于任意处于平衡态的布朗系统，最初由 Hanna 等人推导 [15]，用于解析求得硬球的速度自相关函数。最近，参考文献 [31]中计算得到了一个更一般的表达式，它也适用于奇扩散系统（即 D_0 由非对称张量给出的系统）。另见参考文献 [32, 33]，其中将这一恒等式应用于线性响应和活性物质的研究。

值得注意的是，将方程（16）与我们的一般关系式方程（10）进行比较，可得

$$\frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\right\rangle_{\rm eq} \equiv 0, \tag{17}$$

也就是说，交叉关联项的二阶时间导数在热平衡下总是为零。因此，NC 算法及其方程（5）并非近似，而是布朗平衡系统的精确表达式，这是本研究的一项关键发现。

平衡态下，速度自相关函数与负的力自相关函数之间的恒等关系，为在模拟中实现 NC 算法提供了另一种方法：不同于通过公式（3）计算均方位移，再通过数值计算时间导数得到速度自相关函数（此前采用的方法 [14, 25]），可以利用用于驱动粒子运动的力来计算力自相关函数，从而直接获得速度关联。这种基于力自相关函数的方法天然具有噪声消除的优势，因为在具有短程相互作用的布朗系统中，粒子不发生相互作用时力为零，只有在碰撞期间才会变得显著。

基于力自相关函数的另一种表述，凸显了 NC 算法与 Åkesson 等人 [34], 提出的计算方案之间的联系。该方案运用类似原理，通过力自相关函数获得布朗系统的长时间扩散系数。Åkesson 等人的方法已应用于大量模拟研究 [35–40]，通过降低统计噪声来提高收敛性；Fixman [41]也独立推导出了适用于包含流体动力学相互作用的系统的类似关系。值得注意的是，Rusch 等人 [25], 发现，NC 算法在弱相互作用系统中的精度有所提高；这一结果与 Hartl 等人 [35], 的观点高度一致。Hartl 等人认为，Åkesson 等人提出的、用于数值计算长时间扩散系数的力自相关函数方法，在粒子间耦合力较小时效果最佳。

除此之外，方程（16）还与文献中采用的其他计算方案建立了进一步的联系。例如，NC 算法与文献 [42], 中的工作一致，该文发现，计算牛顿粒子速度自相关函数级数展开时，可以利用力自相关函数提高统计分辨率；文献 [43], 则将布朗粒子的均方位移也化简为一个基于力自相关函数的项。另见文献 [44], ，该文将类似关系应用于通过流体动力学相互作用的布朗粒子扩散系数。

综上，这些联系表明，NC 算法不仅在平衡态下是精确的，而且与一大类成熟的基于力的计算技术自然契合。然而，据我们所知，此前尚未有人提出利用力自相关函数高效研究布朗系统速度自相关函数的长时尾部。下一节中，我们将应用基于力的计算技术研究具体的平衡模型系统，以评估 NC 算法在实际应用中的精度。我们的分析将着重阐明速度自相关函数与力自相关函数关系的核心作用，并说明基于力自相关函数的方法如何成为 NC 算法一种稳健的替代实现，尤其适用于捕捉速度自相关函数的长时尾部，正如文献 [14] 所报告的那样。

A. 软球速度自相关函数的长时尾部

首先，我们关注基于力自相关函数的方法在平衡态多体模拟中获取速度自相关函数降噪数据的适用性：迄今为止，NC 算法最重要的成果之一，是在合理的样本量下，解析出稀稀布朗硬球系统中速度自相关函数的长时尾部 [14] 。在多体模拟中近似硬球的一种常见方法，是采用纯排斥的 Weeks-Chandler-Andersen（WCA）势对软球进行建模，其表达式为

$$V(r) = \begin{cases} 4\varepsilon\left[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^{6}\right] + \varepsilon, & r \le 2^{1/6}\sigma \\ 0, & r > 2^{1/6}\sigma. \end{cases} \tag{18}$$

这里，σ 是粒子的直径，ε 是相互作用强度（为简便起见，我们在全文中将其设为 $\varepsilon = 1\,k_BT$）。对于这类软球模拟，作用于粒子上的力（$\mathrm{F}_1(t)\ldots,\mathrm{F}_N(t)$)可通过对势能的负梯度轻松求得。事实上，无论如何，在模拟中都必须在每个时间步计算这些力，以迭代求解粒子运动。因此，可以在模拟过程中轻松确定力自相关函数，从而“实时”获得速度自相关函数。

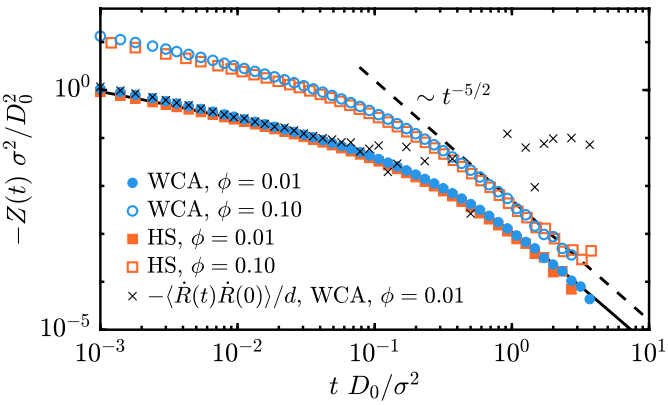


图 1. 三维布朗粒子的速度自相关函数（VACF）。实线表示低体积分数下的解析硬球结果 ϕ。虚线用于指示对应于指数 $-5/2$ 的长时尾部。圆圈表示通过 WCA 势相互作用的粒子所得结果。方块表示硬球模拟的结果。叉号是通过直接计算 WCA 粒子每个模拟时间步的位移相关性得到的。所有其他数据均使用力自相关函数（FACF）计算。模拟参数见附录 B 和附录 C 。

为展示基于FACF的方法的有效性，我们对通过WCA势相互作用的胶体粒子进行布朗动力学模拟（即对过阻尼朗之万方程进行数值积分），其体积分数为 $\phi = 0.01$ 和 $\phi = 0.10$（有关所采用算法和模拟参数的详细信息，请参见附录B ）。由于该系统是纯排斥性的，我们可以将结果与

硬球的VACF精确理论解进行比较 [14, 15]

$$Z_{\rm eq}(t) = -\,8\phi\frac{D_0^2}{\sigma^2}\left\{\sqrt{\frac{\tau_D}{2\pi t}} - \cos(4t/\tau_D)\left[1-2{\rm S}(\sqrt{8t/\pi\tau_D})\right] + \sin(4t/\tau_D)\left[1-2{\rm C}(\sqrt{8t/\pi\tau_D})\right]\right\} + O(\phi^2), \quad (19)$$

对于中间和长时间，其中 $\tau_D = \sigma^2/D_0$ 是布朗时间，S(·)、C(·) 表示菲涅耳积分 [14, 15]。

在图1中，圆圈表示使用力自相关函数得到的速度自相关函数。对于较低的体积分数，数据与解析预测（实线）高度吻合，同时成功再现了具有特征 $t^{-5/2}$ 衰减的长时尾部，其位置为 $\phi = 0.10$。这些结果与 Mandal 等人 [14], 的结果一致，证实基于 FACF 的 NC 实现是一种稳健且准确的方法。作为比较，带叉号的数据展示了采用相同模拟、但使用（近似）粒子速度 $\dot{\mathbf{R}}(t) \approx [\mathbf{R}(t+\Delta t) - \mathbf{R}(t)]/\Delta t$ 直接计算速度自相关函数而未进行噪声抑制所得到的结果。这种方法无法分辨长时尾部，凸显了基于 FACF 的方法在抑制噪声和提高统计分辨率方面的明显优势。

B. 硬球的速度自相关函数长时尾部

在软粒子的模拟中，力（$\mathrm{F}_1(t)\ldots,\mathrm{F}_N(t)$）可直接由对势获得，因此力自相关函数的计算十分简单；然而，基于力自相关函数实现的类似 NC 算法能否推广到硬球模拟中，仍是一个未解决的问题。在这类系统中，相互作用力不存在明确的解析表达式。为此，我们给出概念验证，表明仍可使用有效力自相关函数，将 NC 方案应用于硬球系统。我们采用 Heyes 和 Melrose [45] 提出的“无势能”算法来实现这一点。该模拟方法已在多项基于布朗动力学模拟的研究 [46–48], 中证明可行，并成功用于近似硬球系统中的相互作用力，从而计算应力相关函数，所得结果与解析预测 [29, 49, 50] 符合良好。

在“无势能”布朗动力学算法中，首先对粒子进行位移，以体现热涨落。随后逐对检查粒子是否重叠。若发生重叠，则将重叠粒子的中心移动位移量 $\Delta\mathbf{r}_i^{\rm HS}$，使硬球彼此接触。为了近似计算（有效）力，我们采用文献 [29, 49, 50] 中提出的方法。在该方法中，$\mathrm{F}_i(t)$ 估算为使粒子 i 在时长为 Δt 的模拟时间步内移动 $\Delta\mathbf{r}_i^{\rm HS}$ 所需的斯托克斯力。这对应于每个时间步必须传递给粒子 i 的动量，以实现规定的位移 $\Delta\mathbf{r}_i^{\rm HS}$。因此，我们有

$$\mu\,\mathbf{F}_i(t) \approx \frac{\Delta\mathbf{r}_i^{\rm HS}}{\Delta t}, \quad (20)$$

它将 $\Delta\mathbf{r}_i^{\rm HS}$直接与过阻尼朗之万方程中的确定性力项相联系（6）。

虽然该方法的精度低于事件驱动布朗动力学（EDBD）技术，例如参考文献 [14], 中所用的技术，但由于其对多粒子碰撞的分辨率有限，该方法已被证明即使在中等至较高体积分数（最高达 $\phi = 0.50$）下，对于计算应力关联也足够可靠[29, 49, 50]。因此，预计它对于我们关于稀薄区间中硬球的基于 FACF 的 NC 方案绰绰有余。所进行的模拟及相应参数的更多细节见附录C。

通过硬球系统的有效力自相关函数得到的 $Z_{\rm eq}(t)$ 结果（其中 $\phi = 0.01$ 和 $\phi = 0.10$）以图1中的方块标出。结果充分符合理论预测以及参考文献 [14] 中发现的既有行为。这表明，即使没有定义明确的对势，基于具有物理依据的力近似构造的有效力自相关函数（$\mathbf{F}_1(t)$ ....., $\mathbf{F}_N(t)$ 也可通过 NC 算法成功用于计算速度自相关函数。鉴于这种相对简单的算法已取得成功，我们预计采用更复杂的模拟策略能够获得更高的精度。

C. 谐势

作为单个粒子处于外部势中的案例研究，我们重新考察谐振阱中的一个布朗粒子 [，即$\mathbf{F}(t) = -k\mathbf{R}(t)$],; 该问题此前已在参考文献$d = 1$ 中结合 NC 算法针对[25]进行了分析。对于这一设置，方程（16）可以通过解析方法验证。由于相应的运动方程是一个奥恩斯坦-乌伦贝克过程，因此可求得 [51, 52]

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(0)\,\mathrm{e}^{-\mu k t} + \int_0^t \mathrm{e}^{-\mu k(t-s)}\,\boldsymbol{\eta}(s)\,\mathrm{d}s, \quad (21)$$

这直接得出

$$\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle_{\rm eq} = \frac{kD_0 d}{\mu}\exp(-\mu k t), \quad (22)$$

对于 $t > 0$，若代入平衡态下的均方位置 $\mathrm{hR^2i_{eq}} = D_0 d/\mu k$。

接下来，为了推导谐势中粒子的速度自相关函数，我们可以将广义朗之万方程（6）代入标准定义 $Z(t) = \langle \dot{\mathbf{R}}(t)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\rangle/d$。通过简单的代数运算，我们得到

$$Z(t) = \frac{\mu^2}{d}\langle\mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle + \frac{\mu}{d}\langle\mathbf{F}(t+\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0)\rangle\,, \quad (23)$$

对于 $t > 0$ 和任意 $\tau_0 > 0$，这里我们利用了 $\mathrm{hF}(\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0 + t)\mathrm{i}$ 必须在 $t > 0$ 时为零这一点，因为噪声与漂移项相互独立。根据我们的假设，$Z(t)$ 和力自相关函数均与时间原点无关，因此 $\mathrm{hF}(t+\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0)\mathrm{i}$ 必须与 τ_0 无关。然而，在朗之万形式中，与 $\boldsymbol{\eta}(0)$ 的相关函数在对时间积分时可能会被误解（因为狄拉克 δ 函数会移至积分边界），因此这里将该量关联到一个固定的 τ_0。

将溶液（21）的结果$\mathbf{R}(t)$ 代入方程（23），并代入平衡态下的力自相关函数，最终得到

$$Z_{\rm eq}(t) = -\mu k D_0\exp(-\mu k t). \quad (24)$$

将此结果与力自相关函数（22）比较可知，方程（16）对这个示例系统成立，并且在系统完全达到平衡态后，NC 算法给出的是精确表达式 [在平衡过程中，$\langle\mathbf{R}^2(t)\rangle \neq \langle\mathbf{R}^2\rangle_{\rm eq}$ 且不能应用 NC 算法]。

事实上，Rusch 等人已证明，对于处于谐势中的一维布朗粒子，NC 算法是精确的。等人[25]。在推导结果时，他们还证明了交叉关联的一项额外性质。我们想在此着重指出这一性质，因为它对于理解 NC计算方案的精度具有重要意义：对于底层朗之万

方程，在步长为 Δt 时，谐势的交叉关联项为 [25]

$$\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\rangle_{\rm eq} = D_0 d\Delta t\,[1-\exp(-\mu k t)] + O(\Delta t^2), \quad (25)$$

这意味着它是有限的，且为 $O(\Delta t)$ 阶。因此，我们关于 NC 算法在平衡态下是精确的结论，严格来说仅对满足 $\Delta t \to 0$ 的连续情形成立。如果通过模拟计算速度自相关函数，就会产生源自动力学离散化的误差（这对于计算机模拟而言并不意外）。不过，通过调整步长 Δt，可以将此误差任意减小；我们预计，与离散化动力学引入的其他不确定性相比，该误差的量级相近。

D. 力-噪声相关

通过求解力-噪声相关，并令式（10）和式（23）相等，可以得到另一个有趣的关系：我们发现

$$\langle \mathbf{F}(t+\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0)\rangle = -2\mu\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle + \frac{1}{\mu}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\rangle, \quad (26)$$

对于 $t>0$，这表明任意 F(t) 的力-噪声相关总是由力自相关函数和交叉关联项的二阶时间导数给出。

在热平衡下，式（26）简化为这一非平凡结果

$$\langle \mathbf{F}(t+\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0)\rangle_{\rm eq} = -2\mu\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle_{\rm eq}, \quad (27)$$

由 $t>0$ [见方程（17）]可知，噪声-力相关总是等于力自相关函数的负值，且完全不依赖于粒子间实际的粒子对相互作用以及外势的形式。这一基本关系最早是在参考文献 [34] 中推导出来的，当时研究的是通过静电势相互作用的布朗粒子；后来，该关系也在具有流体动力学相互作用的布朗系统中得到了验证 [44]。因此，方程（26）（在稳态非平衡下同样成立，因为方程（10）只要求平稳性）拓展了参考文献 [34]中的平衡态结果。

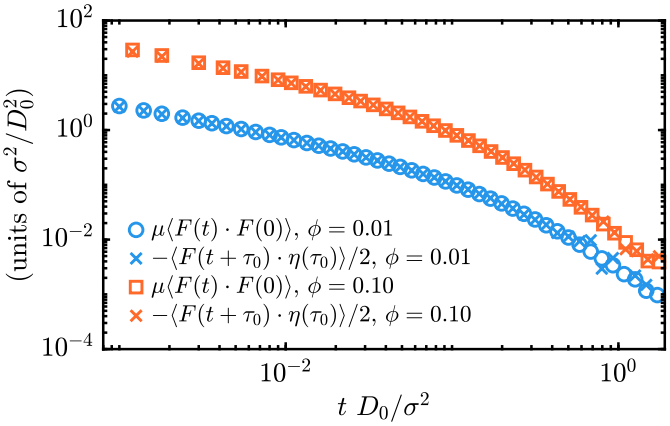


图 2. 不同体积分数下，布朗硬球悬浮液中的力-噪声相关与力自相关函数的比较。对应的模拟参数见附录C 。

为检验式（27）对硬球是否成立（迄今为止，该式只针对连续相互作用进行过研究 [34, 44]），我们进行了布朗动力学模拟，并将其左侧与有效力自相关函数（力自相关函数）进行比较。结果如图 2所示，所用模拟参数与计算硬球的速度自相关函数时相同。请注意，力-噪声相关显式依赖于噪声，因此其波动比有效力自相关函数更大。值得注意的是，这两个相关函数高度吻合。采用软 WCA 粒子的布朗动力学模拟也得到了类似结果（此处不予展示，以保持简洁）。我们的数值证据支持分析预测：在由热涨落驱动、粒子位移与相互作用效应彼此不相关的系统中，朗之万方程中确定性漂移与随机力之间的相关性，遵循确定性漂移本身的自相关。

请注意，本节中我们没有对26）和（27）式定义 $t=0$ 。一般而言，时刻 t的粒子位置与同一时刻取值的噪声之间的相关性，可能取决于所选随机微积分的诠释。因此，将我们的结果推广至 $t=0$时需要格外谨慎。

E. 单列扩散

为了进一步展示基于力自相关函数的 NC 算 $d=1$法的通用性，我们将其应用于一个此前未用原始 NC 方案分析过的示例系统，即 中的多体硬球系统。为此，我们采用前文介绍的无势能 BD 算法。详细信息和模拟参数见附录 C 。

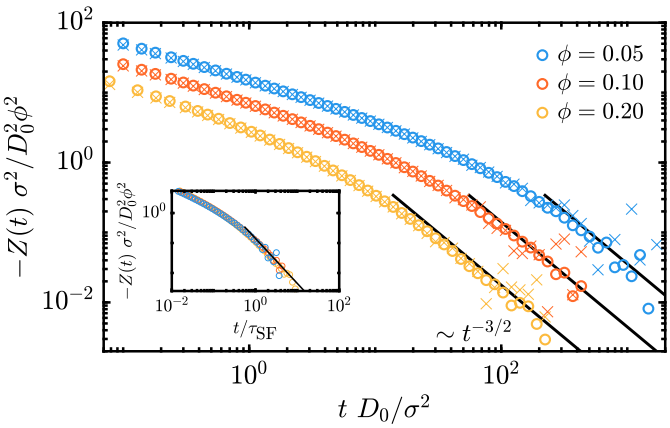


图 3. 不同密度下，一维布朗硬球的速度自相关函数 ϕ。圆圈表示通过有效力自相关函数得到的结果。叉号表示使用标准（抑制噪声）算法 [18]获得的数据。实线为预测的长时行为 [式（28）]。插图：不同 ϕ 相对于单列时间尺度绘制的曲线 $\tau_{\rm SF}$。相应的模拟参数见附录 C 。

一维系统中粒子数守恒最广为人知的后果之一是单列扩散 [53– 60]。当粒子被限制在一维几何中且无法相互超越时，均方位移（MSD）会呈现次扩散，其标度关系为 $t^{1/2}$ 在长时间区间内。因此，对于VACF，会出现指数为 $t^{-3/2}$ 的长时尾部。虽然在中等粒子密度下很容易观察到单列扩散，但在稀薄区间使用朗之万型运动方程时，却可能难以分辨出这一现象。这是因为与

邻近粒子相互作用 $\tau_{\rm SF}$ 开始变得明显所需的时间尺度为 $\tau_{\rm SF} = L^2/D_0N^2 \propto 1/\phi^2$，其中 L 是周期性一维盒子的长度，而 $\phi = \sigma N/L$ [53]。

通过使用 NC 算法的基于FACF的版本，可以高分辨率地获得低密度下的长时尾部。图3 展示了不同 ϕ 的结果。长时行为的理论预测 $t \gg \tau_{\rm SF}$ [53]

$$Z_{\rm eq}(t) = -\frac{1}{4\sqrt{\pi}}\frac{D_0}{\tau_{\rm SF}}\left(\frac{t}{\tau_{\rm SF}}\right)^{-3/2}, \tag{28}$$

由实线标出。模拟结果与文献 [53] 的长时预测相符。正如先前工作 [53, 56], 所确立的，按单列时间尺度重新标度后，速度自相关函数曲线发生坍缩：绘制 $-Z_{\rm eq}(t)\,\sigma^2/D_0^2\,\phi^2$ 对 $t/\tau_{\rm SF}$ 的关系可得到普适行为（见图3的插图）。

为再次凸显 NC 算法所能带来的改进，由 Frenkel 算法 [18], 得到的速度自相关函数——该算法同样通过舍弃初始速度与布朗涨落之间的关联来抑制噪声（见附录 C）——示于图 3 中，以叉号表示。基于FACF的方法更清晰地分辨出长时尾部。我们的模拟结果与公认的理论预测（28）吻合良好，进一步证实交叉关联在平衡态下消失，且有效力自相关函数足以准确刻画单列动力学。

V. 非平衡态

为评估 NC 算法在布朗非平衡系统中是否仍然有效，我们首先回顾一下，在平衡态下，速度自相关函数（VACF）等于力自相关函数（FACF）的负值（相差一个常数因子 μ^2/d）。这一恒等关系最终导出式（17），使 NC 算法广泛适用于许多处于平衡条件下的传统软物质系统。然而，在布朗非平衡系统中，式（ [16）所表达的这一关系并非总是成立，因为全位移与力之间的交叉关联可能不可忽略。在这些情况下，在所假定的平稳性条件下，一般结果式（10）仍然是精确的，可用于获得有效结果。

为证实这些论断，我们分析了一组特意构造的示例系统，这些系统从设计上就是非平衡的。在此背景下，我们的目的并非评估 NC 算法在此类条件下的性能或效率。相反，我们旨在提供概念验证，突出在研究布朗非平衡系统时明确考虑交叉关联项的必要性。

我们所举系统的简单性，使得相应交叉关联项可以解析求得。由于即使在布朗非平衡系统中，式（10）仍然成立（因为它只要求系统具有平稳性），因此可据此将 NC 算法实用地推广到这类条件下。具体而言，如果交叉关联项能够解析求得或合理近似，就可以先从模拟中提取力自相关函数，再用解析确定的交叉关联贡献进行修正，从而得到速度自相关函数。如此一来，即使在交叉关联不可忽略的布朗非平衡系统中，也能减轻显式依赖噪声所带来的不确定性。

A. 受驱动粒子

考虑一个标记粒子具有恒定非零平均速度的系统，即 $\mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i} = const.$。这种持续漂移会打破细致平衡，显然使系统处于热平衡之外。为便于解析处理，我们将涨落力定义为 $\Delta\mathrm{F}(t) = \mathrm{F}(t) - \mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i}/\mu$，并假设其均值为零，即 $\mathrm{h}\Delta\mathrm{F}(t)\mathrm{i} = 0$。此外，我们要求涨落力的自相关在长时间极限下衰减至零 $\lim_{t\to\infty}\mathrm{h}\Delta\mathrm{F}(t)\cdot\Delta\mathrm{F}(0)\mathrm{i} = 0$，且其与噪声项的关联也渐近消失 $\lim_{t\to\infty}\mathrm{h}\Delta\mathrm{F}(t+\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0)\mathrm{i} = 0$。进一步假设这些相关函数衰减得足够快，使其时间积分在 $t\to\infty$ 时仍保持有限。这些假设在物理上是合理的，因为力涨落通常会在微观时间尺度上失去关联。

在这些条件下，通过将式（7）和式（8）代入位移 $\delta\mathrm{R}(t)$ 和 $\Delta\mathrm{R}_0(t)$，我们可以计算交叉关联项 $\mathrm{h}\Delta\mathrm{R}(t)\cdot\delta\mathrm{R}(t)\mathrm{i}$，其中 $\Delta\mathrm{R}(t) = \delta\mathrm{R}(t) + \Delta\mathrm{R}_0(t)$。注意到 $\mathrm{hF}(t)\cdot\boldsymbol{\eta}(t')\mathrm{i} = \mathrm{h}\Delta\mathrm{F}(t)\cdot\boldsymbol{\eta}(t')\mathrm{i}$ 且 $\mathrm{hF}(t)\cdot\mathrm{F}(t')\mathrm{i} = \mathrm{h}\Delta\mathrm{F}(t)\cdot\Delta\mathrm{F}(t')\mathrm{i} + \mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i}^2/\mu^2$，可得

$$\begin{aligned}\langle\Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\rangle =& 2\mu^2\int_0^t\int_0^s\left\langle\Delta\mathbf{F}(s')\cdot\Delta\mathbf{F}(0)\right\rangle\mathrm{d}s'\,\mathrm{d}s\\ &+\mu\int_0^t\int_0^t\left\langle\Delta\mathbf{F}(s)\cdot\boldsymbol{\eta}(s')\right\rangle\mathrm{d}s\,\mathrm{d}s'\\ &+\langle\dot{\mathbf{R}}\rangle^2t^2.\end{aligned} \tag{29}$$

这里，我们利用了这样一个事实：$\Delta\mathrm{F}(t)$ 的自相关与 $\mathrm{F}(t)$ 一样具有平稳性。

在长时间区间内，剩余的两个被积函数趋于零，且衰减足够快，因此根据假设，两个积分至多贡献 $O(t)$ 阶的项。因此，随时间增大，按 t^2 缩放的最后一项占主导地位，由此可得 $\mathrm{h}\Delta\mathrm{R}(t)\cdot\delta\mathrm{R}(t)\mathrm{i} = O(t^2)$。因此，其时间导数在长时间区间内对速度自相关函数的贡献至少为大小为 $\propto\mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i}$ 的常数；忽略交叉关联可能会导致不准确或不合理的近似。

作为此类系统的一个示例，考虑一个处于流动平衡态的系统，其中相互作用粒子均受到相同外力 $\mathrm{F}_0 = \mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i}/\mu$的驱动。在这种情况下，从“共动参考系”中观察时，系统预期表现得如同一个平衡系综；在该参考系中，$\Delta\mathrm{F}(t)$，即相互作用贡献，在相应速度 $\dot{\mathrm{R}}(t) - \mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i}$ 的“共动朗之万方程”中起到总力 $\mathrm{F}(t)$ 的作用。因此，式（29）的前两项对应于共动参考系中交叉关联项的二阶时间导数，必须彼此抵消 [见式（27）]。若这些贡献消失，则速度自相关函数（10）的一般结果变为

$$Z(t) = -\frac{\mu^2}{d}\left\langle\Delta\mathbf{F}(t)\cdot\Delta\mathbf{F}(0)\right\rangle + \frac{\mu^2}{d}\mathbf{F}_0^2, \tag{30}$$

这里我们再次使用了分解式 $\mathrm{hF}(t)\cdot\mathrm{F}(t')\mathrm{i} = \mathrm{h}\Delta\mathrm{F}(t)\cdot\Delta\mathrm{F}(t')\mathrm{i} + \mathrm{h}\dot{\mathrm{R}}\mathrm{i}^2/\mu^2$。由于力涨落的自相关在 $t\to\infty$时衰减至零，因此，在长时间极限下，交叉关联项是速度自相关函数的主要（恒定）贡献，不能忽略。

为了数值验证交叉关联对于流动平衡中的受驱动粒子至关重要，我们对不同体积分数下受力$\mathbf{F}_0 = (5,\ 0,\ 0)\ k_BT/\sigma$（详见附录C，其中介绍了详细信息和模拟参数）进行三维硬球布朗动力学模拟。我们计算

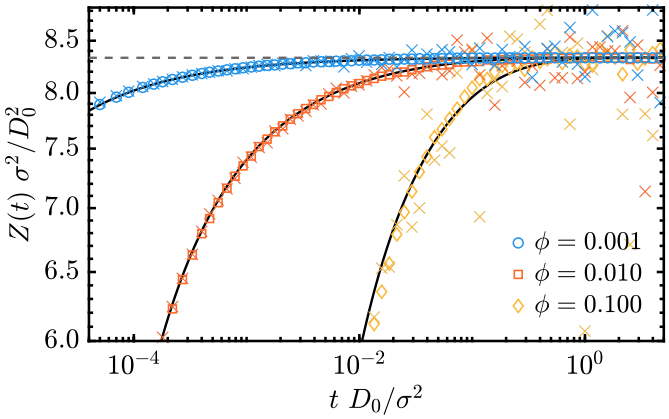


图 4. 不同体积分数下受驱动布朗硬球的速度自相关函数（VACF） ϕ。驱动力为$\mathbf{F}_0 = (5,\ 0,\ 0)\ k_BT/\sigma$，曲线表示解析预测。VACF 结果通过计算粒子相互作用的有效力自相关函数，并使用交叉关联的解析结果（符号）和标准 Frenkel 算法[18]（叉号）进行修正得到。虚线表示使用有限交叉关联项修正 NC 表达式后的渐近值。相应的模拟参数见附录C 。

基于精确关系式（30），使用调整后的 NC 算法计算速度自相关函数：我们利用有效相互作用力计算相关函数 hΔF(t) · ΔF(0)i，随后通过添加 μ^2F$_0^2/d$（符号）对结果进行修正。作为比较，叉号表示通过同一组模拟采用抑制噪声的 Frenkel 算法[18]得到的速度自相关函数，这证实了调整后的 NC 表达式所得结果（尽管其噪声较大）。曲线表示基于式（30）的稀薄区间解析结果，其计算方法是将式（19）代入 –(μ^2/d)hΔF(t)·ΔF(0)i。图 4 中的速度自相关函数曲线趋于一个常数（虚线）；只有纳入交叉关联项 μ^2F$_0^2/d$时，该常数才是正确的。

B. 活性布朗粒子

另一种本质上处于非平衡态的布朗系统，是外部势 $U(\mathbf{R})$ 中的活性布朗粒子（ABP）。在二维情况下，这种粒子可由朗之万方程（6）描述，代入

$$\mathbf{F}(t) = F_{\text{eff}}\,\mathbf{u}(t) - \nabla_{\mathbf{R}} U(\mathbf{R}(t)), \tag{31}$$

其中 F_{eff} 表示有效推进力的大小，$\mathbf{u}(t) = (\cos[\varphi(t)], \sin[\varphi(t)])^{\mathrm{T}}$ 表示 ABP 的取向。角度 $\varphi(t)$ 是一个由朗之万方程 [27]控制的随机变量

$$\dot{\varphi}(t) = \eta_r(t), \tag{32}$$

其中 $\eta_r(t)$ 为高斯白噪声，其特征满足 h$\eta_r(t)$i $= 0$ and h$\eta_r(t)\,\eta_r(t')$i $= 2D_r\delta(t-t')$，其中 D_r 为转动扩散系数。转动动力学与平移噪声 $\boldsymbol{\eta}(t)$ 被假定为统计独立。可以直接验证，F(t) 满足第三节中概述的条件。

即使不存在外部势，即对于 $U(\mathbf{R}) \equiv 0$，VACF 的交叉相关项通常也不会消失，正如很容易验证的那样：已确立的关系 [61, 62] 对于自由 ABP 的速度自相关函数为

$$Z(t) = \frac{\mu^2}{2} F_{\text{eff}}^2 \exp(-D_r t) = \frac{\mu^2}{2} \langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle\,, \tag{33}$$

对于 $t > 0$。该表达式与忽略交叉关联时预期的结果符号相反。因此，交叉关联项必须抵消速度自相关函数与力自相关函数之间的差异。

将活性布朗粒子的速度自相关函数以及由 $\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle = F_{\text{eff}}^2\langle \mathbf{u}(t)\cdot\mathbf{u}(0)\rangle$ 代入一般关系式（式（10）），我们得到

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\rangle &= d\,Z(t) + \mu^2\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle\,. \\ &= 2\mu^2 F_{\text{eff}}^2 \exp(-D_r t)\end{aligned} \tag{34}$$

对于 $t > 0$。该表达式与力自相关函数具有相同的寿命 $1/D_r$，这表明即使对于或许是最简单的活性系统，交叉关联项也不可忽略。

接下来，我们考虑一个被限制在谐振阱中的活性布朗粒子[63] —— 这是一个非平凡的例子，在此例中，原始 NC 算法可以调整为从模拟中获得高度精确的结果。在这种情形下，作用于粒子的力为

$$\mathbf{F}(t) = F_{\text{eff}}\,\mathbf{u}(t) - k\mathbf{R}(t), \tag{35}$$

其中，谐势定义为 $U(\mathbf{R}) = k\mathrm{R}^2/2$。

利用第III 节中关于力自相关函数的通用假设，并利用平移噪声与 $\mathbf{u}(t)$不相关这一性质，通用速度自相关函数关系式（10）中的交叉关联项可得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\rangle &= 2\mu^2\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle \\ &\quad - \mu k\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\int_0^t\int_0^t \langle \mathbf{R}(s)\cdot\boldsymbol{\eta}(s')\rangle\,\mathrm{d}s'\,\mathrm{d}s.\end{aligned} \tag{36}$$

右侧的第二项可以利用通解进行解析计算

$$\mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(0)\,\mathrm{e}^{-\mu k t} + \int_0^t \mathrm{e}^{-\mu k(t-s)}\,[\mu F_{\text{eff}}\,\mathbf{u}(s) + \boldsymbol{\eta}(s)]\,\mathrm{d}s, \tag{37}$$

并计算噪声平均。对于 $t > 0$，我们得到

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\int_0^t\int_0^t \langle \mathbf{R}(s)\cdot\boldsymbol{\eta}(s')\rangle\,\mathrm{d}s'\,\mathrm{d}s = 2dD_0\exp(-\mu k t), \tag{38}$$

最后，

$$Z(t) = \frac{\mu^2}{d}\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\rangle - 2\mu k D_0\,\exp(-\mu k t), \tag{39}$$

对于相应的速度自相关函数（VACF）。这一精确的解析结果再次表明，在布朗非平衡系统中，仅通过负的力自相关函数（FACF）近似速度自相关函数（VACF），如同在平衡态下那样，是不够的。不过，速度自相关函数（VACF）表达式中的第二项源自谐振阱的确定性贡献，可以通过解析方法求得。由于它不涉及随机量，因此本质上不受噪声影响。因此，我们可以调整NC思想：通过模拟计算力自相关函数（FACF），然后从结果中减去 $2\mu k D_0\,\exp(-\mu k t)$ 进行修正，从而获得最高分辨率。

图 5 展示了一个具有 $k = 1k_BT/\sigma^2$ 、不同推进强度 F_{eff}的示例系统的速度自相关函数。符号

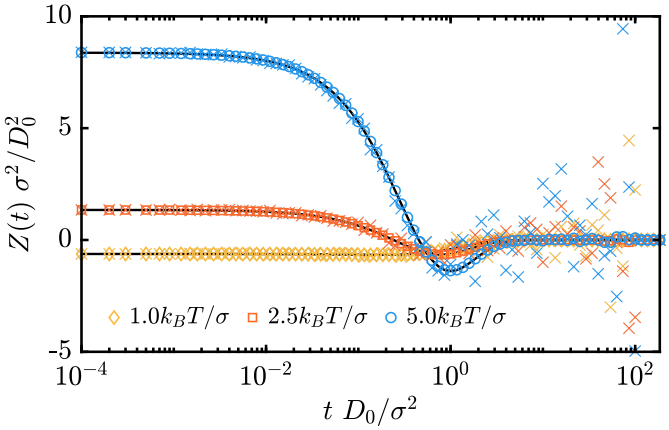


图 5. 弹簧常数为 $k = 1k_BT/\sigma^2$ 时，二维谐势中活性布朗粒子 (ABP) 的速度自相关函数 (VACF)，对应不同的有效自推进力 F_{eff}。符号表示通过在模拟过程中计算力自相关函数 (FACF)，并在之后进行解析修正，利用修正的 NC 算法得到的结果。十字表示使用标准（抑制噪声）算法 [18]得到的数据。曲线为文献[63]中的理论预测。对应的模拟参数见附录D 。

是利用式（39）以及通过布朗动力学模拟获得的力自相关函数得到的（详情及模拟参数见附录 D ）。交叉符号表示使用相同模拟数据，通过抑制噪声的 Frenkel 算法得到的速度自相关函数。通过调整后的 NC 算法计算的结果能够很好地解析速度自相关函数，即使在其衰减至近似为零的区域也是如此。结果与理论预测 [63]（图 5 中的黑线）完全吻合。

VI. 讨论

在本研究中，我们确立了噪声抵消 (NC) 算法是一种精确且能抑制噪声的方法，可用于计算由式 (6) 形式的过阻尼朗之万方程描述的布朗平衡系统中的速度自相关函数 (VACF)。通过从过阻尼朗之万方程推导出 VACF、力自相关函数 (FACF) 与位移—力交叉相关之间的一般关系式，我们阐明了 NC 方法的理论基础。我们证明，在平衡态下，交叉相关贡献会消失，因此仅利用 FACF 即可准确获得 VACF，而 FACF 可在模拟过程中高效计算。这一重新表述不仅将 NC 算法与用于求取长时扩散系数的成熟方法统一起来 [34] ，还揭示了它与抑制噪声的 Frenkel 方案之间的联系[18] (详细讨论见附录E)，同时表明其信噪比更优。对于由式 (6) 描述、且交叉相关通常不为零的布朗非平衡系统，我们提出了一种修正的 NC 方案，通过解析修正这些贡献来恢复准确性，从而将该方法扩展至受驱动系统和活性系统。我们针对一维、二维和三维中的软球和硬球开展模拟，验证了原始 NC 方法及其修正方法的有效性，并以清晰鲜明的方式解析了长时行为。

严格来说，我们证明 VACF 的交叉相关项在平衡态下消失的结论——这一点使 NC 算法成为精确算法——仅适用于具有连续（“软”）相互作用的布朗系统。不过，我们有充分理由相信，该结论同样适用于布朗硬球系统：所有推导对于任意陡峭的势均成立；我们使用“无势”BD 算法研究的硬球系统示例表明，交叉关联不会产生贡献；以往的事件驱动布朗动力学模拟也已 [14]通过经验观察表明，交叉关联项小得可以忽略。此外，将$\langle \delta\mathbf{R}^2(t)\rangle$的二阶时间导数与参考文献中定义的形式力自相关函数表达式[15] 相对应，这意味着据 Hanna 等人 [15], 的结论，硬球系统中的交叉关联也必然消失。尽管如此，使用有效力自相关函数计算硬球速度自相关函数（如本文所做）不可避免地会引入近似，其精度取决于有效力的质量。这凸显了原始噪声抵消算法形式[14] 在布朗硬球系统中的优势：它直接根据均方位移的导数计算速度自相关函数，无需进一步近似。结合我们关于交叉关联项消失的结论，这使原始噪声抵消算法成为一种完全精确的方法，可从平衡态下的硬球布朗动力学模拟中获得高分辨率速度自相关函数数据。

我们证明了，在热平衡下，VACF 关系中的交叉相关项会消失，而在非平衡态下仍保持有限值。因此，我们提出，该项可作为布朗系统中非平衡行为的灵敏且实用的指标 [，其控制方程为（6）]。该项刻画了系统的实际位移 $\Delta\mathbf{R}$（t）与根据作用于系统的净力所预测的位移$\delta\mathbf{R}$（t）之间的关联。在平衡态下，布朗系统的动力学主要由热涨落支配，该交叉相关项会消失，系统的行为可以完全由 FACF 表征。相比之下，布朗非平衡系统受到持续外力驱动，从而使粒子位移与这些力之间产生显著关联。在这种情况下，仅凭 FACF 不足以描述系统的动力学。由此可提供一种实用且定量的判据，用于区分平衡态与非平衡态，并为研究活性且复杂的布朗软物质系统提供稳健的框架。

值得注意的是，我们的结果也可以轻松推广至存在流体动力学相互作用的胶体平衡系统。通过修改推导以纳入位置依赖迁移率矩阵，我们发现，对于这类系统，相应速度自相关函数中的交叉关联项仍应为零（见附录F）。这一推广使 NC 算法能够在更广泛的软物质系统中可靠运行，显著拓展了其实用范围。

NC 算法的普适性和高效性，使其成为适用于广泛过阻尼朗之万方程模型物理系统的强大工具。该算法可推动对活性物质 [64], 拥挤和玻璃态环境 [65, 66], 以及复杂相互作用系统的研究；在这些系统中，精确的长时间动力学至关重要，却难以解析。此外，利用力自相关函数和交叉关联项推导各种动力学可观测量的能力，也为数据高效建模[67] 在理论和实验领域开辟了道路。我们预计，NC 算法将在未来研究软物质和活性物质中的时间关联函数、输运现象及非平衡动力学方面发挥核心作用。

致谢

作者感谢 Timo Knippenberg 提供的有益反馈，以及 Regina Rusch 富有成效的讨论。计算结果 pre-

sented 于此的结果已（部分）利用因斯布鲁克大学的 LEO HPC 基础设施获得。本研究部分由奥地利科学基金（FWF）10.55776/P35673 资助。我们 ac-

知悉我们使用人工智能工具来润色、精简和改进写作。

附录 A：平衡态下速度自相关函数与力自相关函数关系的推导

为证明式（16）在平衡态下是一个精确恒等式，我们先计算多体均方位移式（11）对时间的导数。代入斯莫卢霍夫斯基方程（12）可得

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t-t')\right\rangle_{\text{eq}} &= \int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\ \left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1'\right)^2\ \left[\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}\mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t')\right]P_{\text{eq}}(\mathbf{r}')\\ &= \int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\ \left[\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}^{\dagger}\ \left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1'\right)^2\right]\ \mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t')P_{\text{eq}}(\mathbf{r}')\\ &= 2\mu\int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\ \mathbf{F}_1(\mathbf{r})\cdot\left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1'\right)\ \mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t')P_{\text{eq}}(\mathbf{r}')+2D_0d,\end{aligned}\tag{A1}$$

这里，我们通过分部积分将斯莫卢霍夫斯基算符替换为其伴随算符 [，该算符即式（15），但作用于构型 $\mathbf{r}=(\mathbf{r}_1,\ldots,\mathbf{r}_N)$]。接下来，我们对该关系关于 t' 求导，并代入柯尔莫哥洛夫后向方程（14）。可得

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t'}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t-t')\right\rangle_{\text{eq}} &= -2\mu\int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\ \mathbf{F}_1(\mathbf{r})\cdot\left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1'\right)\ P_{\text{eq}}(\mathbf{r}')\left[\hat{\Omega}_{\mathbf{r}'}^{\dagger}\mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t')\right]\\ &= -2\mu\int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\ \mathbf{F}_1(\mathbf{r})\cdot\left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1'\right)\ \hat{\Omega}_{\mathbf{r}'}\left[\mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t')P_{\text{eq}}(\mathbf{r}')\right]\\ &= -2\mu\int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\,\mathrm{d}\mathbf{r}'\ \left[\hat{\Omega}_{\mathbf{r}'}^{\dagger}\,\mathbf{F}_1(\mathbf{r})\cdot\left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_1'\right)\right]\ \mathbb{P}(\mathbf{r},t\mid\mathbf{r}',t')P_{\text{eq}}(\mathbf{r}')\\ &= 2\mu^2\left\langle \mathbf{F}_1(r)\cdot\mathbf{F}_1(r')\right\rangle_{\text{eq}}\end{aligned}\tag{A2}$$

其中 $\mathbf{r}=\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{r}'=\mathbf{r}(t')$，以及 $t>t'$。这里，我们应用了恒等式 $P_{\text{eq}}(\mathbf{r})\,\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}^{\dagger}(\ldots)=\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}[(\ldots)\,P_{\text{eq}}(\mathbf{r})]$ 该恒等式在平衡态下成立 [30]，并通过分部积分得到了该结果。根据定义，在平衡态下我们知道：

$$Z_{\text{eq}}(t-t')=-\frac{1}{2d}\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial}{\partial t'}\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t-t')\right\rangle_{\text{eq}}=-\frac{\mu^2}{d}\left\langle \mathbf{F}_1(t)\cdot\mathbf{F}_1(t')\right\rangle_{\text{eq}},\tag{A3}$$

由此得到式（16）给出的平衡态速度自相关函数。这里，我们沿用上文确立的记法，其中 $\mathbf{F}(t)$ 是 $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))$的简写，而 $\mathbf{F}(t')$ 表示 $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t'))$。关于这一恒等式在拉普拉斯空间中的另一种推导，见参考文献 [15]。

附录B：WCA 布朗动力学模拟详情

我们对软 WCA 粒子进行常规布朗动力学模拟 [68, 69] 。在这些模拟中，布朗粒子的位置按以下方式更新：

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t)=\mathbf{r}_i(t)+\frac{D_0}{k_BT}\mathbf{F}_i(t)\,\Delta t+\sqrt{2D_0\Delta t}\,\mathbf{W}(t),\tag{B1}$$

其中 Δt 是模拟步长， T是温度， k_B 是玻尔兹曼常数。运动中的随机贡献通过向量 $\mathbf{W}(t)$建模，其分量服从标准正态分布。该积分方案是将随机欧拉方法应用于过阻尼朗之万方程（6）得到的。在物理语境下，这一更新规则也称为 Ermak–McCammon 算法 [68, 69]。

所有模拟均以粒子直径 σ、扩散系数 D_0、布朗时间 σ^2/D_0和热能 k_BT为单位进行。模拟开始时，将 $N=1000$ 个粒子随机放置在边长为 L 且采用周期性边界条件的立方模拟盒中。模拟盒边长会调整以匹配所需密度。需注意，文献[14] 已表明， $N=1000$ 足以确保在分析速度自相关函数时有限尺寸效应可忽略不计。对于给定参数集的每次模拟，执行 2.0×10^9 个步长为 $\Delta t=2.0\times10^{-4}\,\tau_D$ 的模拟步。在开始采集关联函数数据之前，系统先平衡$20\,\tau_D$。为了“即时”（即在模拟过程中）计算关联函数，我们采用文献 [23]中的算法。此外，我们对10次具有不同噪声实现和初始条件的独立模拟结果进行平均。

为了直接计算速度自相关函数以便与 NC 算法进行比较（图 1 中的叉号），我们通过位移相关函数对其进行近似，所用表达式为 $\mathrm{h}\,\dot{\mathrm{R}}(t)\cdot\dot{\mathrm{R}}(0)\mathrm{i}\approx\mathrm{h}[\mathrm{R}(t+\Delta t)-\mathrm{R}(t)]\cdot[\mathrm{R}(\Delta t)-\mathrm{R}(0)]\mathrm{i}/\Delta t^2$。从技术上讲，由于我们假设过阻尼动力学， $\dot{\mathrm{R}}(t)$ 对于布朗粒子而言并非一个定义良好的可观测量。因此， $\dot{\mathrm{R}}(t)$ 应被理解为一个形式符号，并且在我们的模拟语境中，我们始终将其解释为每个模拟步的位移。为获得最大统计量，力自相关函数和速度自相关函数通过对体系中所有粒子的结果取平均来计算。所进行模拟的源代码可在参考文献 [70] 中获取。

附录 C：硬球布朗动力学模拟细节

为了对硬球进行布朗动力学模拟，我们采用由 Heyes 和 Melrose 提出的“无势能”算法 [45], ，该算法假设一次仅有粒子对发生相互作用（这对稀体系是一个很好的近似）。在该版本的布朗动力学算法中，粒子位置通过以下方式更新 [29]

$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta\mathbf{r}_i^{\mathrm{HS}} + \sqrt{2D_0\Delta t}\mathbf{W}(t), \tag{C1}$$

其中，最后一项仍是布朗贡献，而 $\Delta\mathbf{r}_i^{\mathrm{HS}}$用于消除禁止的粒子重叠。具体而言，在每个模拟步中，首先根据布朗贡献使所有粒子发生位移。然后检查是否有球体相互重叠。如果两个粒子 i 和 j 发生重叠，则分别将它们的位置更新为 $\Delta\mathbf{r}_i^{\mathrm{HS}}$和 $\Delta\mathbf{r}_j^{\mathrm{HS}}$，这些位移会沿着连接向量移动粒子中心，直到粒子彼此接触。位移公式（仅在 $r_{ij} < \sigma$ 时应用）如下： [29]

$$\Delta\mathbf{r}_i^{\mathrm{HS}} = \frac{1}{2}(r_{ij}-\sigma)\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{C2}$$

$$\Delta\mathbf{r}_j^{\mathrm{HS}} = -\frac{1}{2}(r_{ij}-\sigma)\frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{C3}$$

其中$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(t)$ 及其对应的绝对值 $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$。对应的有效相互作用力$\mathbf{F}_i(t)$ 和$\mathbf{F}_j(t)$ 按照参考文献 [29, 49, 50] 中的讨论，使用公式（20）进行近似。

由于无势算法假定相互作用仅发生在粒子对之间，因此原则上，检查粒子是否重叠的顺序无关紧要。然而在实践中，通过 $\Delta\mathbf{r}_i^{\mathrm{HS}}$使粒子发生位移，可能会无意间导致新的碰撞，以及与邻近粒子之间出现不符合物理规律的重叠。为减轻这些影响，实际实现时通常会在每个时间步内多次迭代消除重叠。尽管如此，无势算法在尝试解决多粒子碰撞时仍可能引入伪影。本研究关注的是极稀体系，此类事件预计很少发生。因此，我们每个时间步仅检查一次重叠，并认为这足以实现高效的概念验证。若要进行更深入的研究，尤其是在更高浓度的体系中，建议多次迭代消除重叠，以确保物理行为合理。

所有模拟均采用基于粒子直径 σ、扩散系数 D_0、热能 k_BT和布朗时间 $\tau_D = \sigma^2/D_0$的约化单位。在所有研究的系统中，无论维度如何，我们始终使用 $N = 1000$ 个粒子。对于一维设置， $\phi = 5\%$、 $\phi = 10\%$和$\phi = 20\%$对应的时间步分别设为 $2.0\times10^{-2}\,\tau_D$、 $2.0\times10^{-2}\,\tau_D$和 $2.6\times10^{-2}\,\tau_D$。对于三维平衡模拟， $\phi = 1\%$和 $\phi = 10\%$对应的时间步长 Δt 分别设为 $2.0\times10^{-4}\,\tau_D$ 和 $6.0\times10^{-4}\,\tau_D$。进行涉及受驱动粒子的三维模拟时，则采用更小的时间步 $\Delta t = 1.0\times10^{-5}\,\tau_D$。每次模拟开始时，粒子均随机分布在各边等长且采用周期性边界条件的模拟盒中。模拟盒的边长根据目标密度进行调整。在计算关联函数之前，所有系统均经过 10^5 个时间步的平衡。

对于密度为 $\phi = 5\%$ 的一维模拟，我们执行 2.5×10^9 个时间步，并对 10 次独立运行的结果取平均。在 $\phi = 10\%$ 时，采用 2.0×10^9 个时间步，并对 5 次模拟的结果取平均。对于测试的更高密度 $\phi = 20\%$，我们同样进行 5 次模拟，每次包含 1.0×10^9 个时间步。

在三维平衡模拟中，结果取自 10 次独立运行的平均值。对于这些设置，体积分数为 $\phi = 1\%$ 时，我们采用 2.5×10^9 个时间步；体积分数为 $\phi = 10\%$ 时，则采用 1.3×10^9 个时间步。在涉及受驱动粒子的模拟中，每个时间步都会额外施加位移 $\Delta R_F = D_0F_0\Delta t/k_BT$，以计入外部驱动力；该位移与布朗运动导致的位置更新同时进行。对于这些受驱动情形，每个体积分数仅进行一次模拟，每次包含 5.0×10^8 个时间步，以获得所呈现的数据。

为了计算模拟过程中的关联函数，采用文献 [23] 中描述的算法。由此，可以利用近似的相互作用力 $\mathbf{F}_i(t)$计算硬球力自相关函数的近似值。值得注意的是，所得结果与硬球的解析结果以及使用 WCA势得到的近似结果相符，这表明文献 [29, 45] 中的方法足以从硬球布朗动力学模拟中计算力自相关函数数据（至少对于本文所展示的概念验证所采用的分辨率而言）。

为便于比较，我们采用抑制噪声的 Frenkel 算法 [18]，以另一种算法计算速度自相关函数。该算法认为，时间 t 处的布朗贡献与初始速度不相关，因此在计算速度自相关函数时忽略相应项 [18]。随后根据公式（23）计算速度自相关函数，其中右侧各项均通过数值计算得到。值得注意的是，这种方法在平衡态和非平衡态下都是精确的。此外，与通过粒子位移关联计算速度自相关函数（软球模拟中所采用的方法）相比，该方法的分辨率显著更高，因为它消除了对布朗噪声的一项显式依赖。有关此方法的更多信息，见附录 E。所进行模拟的源代码可在 [70]获取。

附录 D：活性布朗粒子模拟

为获得谐势中活性布朗粒子的布朗动力学模拟所得力自相关函数，我们采用随机欧拉方法对相应的运动方程进行数值积分，并得到更新规则

$$\mathbf{R}(t+\Delta t) = \left[1 - \frac{D_0}{k_BT}k\Delta t\right]\mathbf{R}(t) + \frac{D_0}{k_BT}F_{\mathrm{eff}}\left(\cos[\varphi(t)], \sin[\varphi(t)]\right)^{\mathrm{T}}\Delta t + \sqrt{2D_0\Delta t}\mathbf{W}(t) \tag{D1}$$

$$\varphi(t+\Delta t) = \varphi(t) + \sqrt{2D_r\Delta t}W_r(t). \tag{D2}$$

这里， $W_r(t)$ 是一个标准正态分布随机数，而 $D_r = 3D_0/\sigma^2$ 是球体的转动扩散系数。初始位置设为$\mathbf{R}(0) = 0$，初始取向则随机选取。相应的力自相关函数采用参考文献[23] 中的算法计算，并进行1000 次独立模拟，每次模拟 2.0×10^6 步，步长为 $\Delta t = 1.0 \times 10^{-4}\,\tau_D$，针对每个分析的有效推进力（系统总是先经过 10^6 个 2.0×10^6 步的“平衡”阶段，之后才开始计算相关函数）。速度自相关函数的直接数据采用与硬球模拟相同的方法计算 [18]。所执行模拟的源代码可在 [70]获取。

附录 E：与 Frenkel 算法的联系

NC 算法将布朗运动中的粒子位移与碰撞贡献加以拆分，其基础 [14] 建立在 Frenkel 算法[18]之上。在这一先前的计算方案中（最初是在晶格上表述的），示踪粒子的速度 $\dot{\mathbf{R}}(t)$（而非位移）被分为自由粒子贡献 $\dot{\mathbf{R}}^{\text{free}}(t)$，以及包含碰撞与作用力全部信息的部分 $\dot{\mathbf{R}}^{\text{int}}(t)$（在本文计算交叉关联时，我们忽略了针对文献[18] 所用跳跃动力学模型而提出的位向量操作优化）。由于自由粒子速度 $\dot{\mathbf{R}}^{\text{free}}(t)$在$t > 0$ [18]时并不保留初始值 $\dot{\mathbf{R}}(0)$的记忆，速度自相关函数于是简化为

$$Z(t) = \frac{1}{d}\langle \dot{\mathbf{R}}(t)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\rangle = \frac{1}{d}\langle \dot{\mathbf{R}}^{\text{int}}(t)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\rangle, \tag{E1}$$

这也降低了相关函数的显式噪声依赖性，从而减少了在数值计算中获得有意义数据所需的样本量，同时该方法仍然是精确的（在平衡态和非平衡态下）。通过 Frenkel 算法计算速度自相关函数时，$\mathrm{h}\,\dot{\mathbf{R}}^{\text{int}}(t)\cdot\ \dot{\mathbf{R}}(0)\mathrm{i}$ 是以数值方式确定的量。

尽管文献 [14] 指出 NC 方案优于传统的 Frenkel 算法，但迄今仍无法进行直接比较。通过按本文所述重新表述 NC 方案，我们现在可以依据其定义直接对比这两种方法。将 $\dot{\mathbf{R}}^{\text{int}}(t) = \mu\mathbf{F}(t)$等同后，Frenkel 算法等于相关函数

$$\frac{\mu}{d}\left\langle \mathbf{F}(t)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\right\rangle = -\frac{\mu^2}{d}\left\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\right\rangle + \frac{1}{d}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\left\langle \Delta\mathbf{R}(t)\cdot\delta\mathbf{R}(t)\right\rangle. \tag{E2}$$

它可由式（26）在把 $\dot{\mathbf{R}}(0) = \mu\mathbf{F}(0) + \boldsymbol{\eta}(0)$ 代入左侧后导出。在交叉关联消失的平衡态下，Frenkel 算法与 NC 算法因此在形式上均为精确，原则上给出相同结果。然而，由于

$$\langle \dot{\mathbf{R}}^{\text{int}}(t)\cdot\dot{\mathbf{R}}(0)\rangle = \mu^2\left\langle \mathbf{F}(t)\cdot\mathbf{F}(0)\right\rangle + \mu\left\langle \mathbf{F}(t+\tau_0)\cdot\boldsymbol{\eta}(\tau_0)\right\rangle, \tag{E3}$$

Frenkel 算法显式依赖于布朗涨落，因而在模拟中往往产生噪声更大的数据（此处我们不考虑文献 [18] 中针对跳跃动力学提出的位向量优化技术）。这一行为在图 3中得到数值证实，其中使用 Frenkel 算法直接计算速度自相关函数（叉号）。因此，在平衡系统中，NC 算法因其更高的精度而更为可取。

然而，在布朗非平衡系统中，原始的NC公式会失效，而Frenkel 算法仍然有效，并能给出数值上精确的结果。当无法对NC方案进行解析修正时，这种稳健性可能具有优势。如果此类修正可用，正如谐势中的活性布朗粒子所表明的那样，NC 算法可以优于Frenkel方法（例如，见图5中的叉号）。

附录F：流体动力学相互作用

我们考虑由 N个粒子组成的悬浮液，其位置为$\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \ldots\ldots, \mathbf{r}_N)$，并处于热平衡；粒子通过一组对称迁移率张量$\underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r})$所描述的流体动力学相互作用而相互作用。每个粒子都受到由势能 $U(\mathbf{r})$导出的保守力$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (\mathbf{F}_1(\mathbf{r}) \ldots\ldots, \mathbf{F}_N(\mathbf{r}))$。由于流体动力学相互作用，作用于任一粒子的力会影响所有其他粒子的运动。

基于这一设定，粒子 i 的运动方程可以写成（采用与随机欧拉积分一致的Itô形式）

$$\dot{\mathbf{r}}_i(t) = k_BT\sum_{j=1}^{N}\nabla_{\mathbf{r}_j}\cdot\underline{\underline{\mu_{ij}}}(\mathbf{r}(t)) + \sum_{j=1}^{N}\underline{\underline{\mu_{ij}}}(\mathbf{r}(t))\,\mathbf{F}_j(\mathbf{r}(t)) + \boldsymbol{\eta}_i(t), \tag{F1}$$

其中，我们通过 $\left(\nabla_{\mathbf{r}_j}\cdot\underline{\underline{O}}\right)_\alpha = \sum_{\beta=1}^{3}\frac{\partial O_{\alpha\beta}}{\partial r_{j\beta}}$ 定义矩阵散度的 α 分量，其中 $\underline{\underline{O}} = (O_{\alpha\beta})$ 是对称矩阵，$\mathbf{r}_j$ 的分量为 $r_{j\beta}$。噪声满足性质 $\mathrm{h}\boldsymbol{\eta}_i(t)\mathrm{i}_{\text{noise}} = 0$ 和 $\mathrm{h}\boldsymbol{\eta}_i(t)\otimes\boldsymbol{\eta}_j(t')\mathrm{i}_{\text{noise}} = 2k_BT\,\underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r}(t))\,\delta(t-t')$。值得注意的是，由于流体动力学迁移率矩阵依赖于位置，噪声是乘性的，因此该运动方程包含伪漂移项 $k_BT\sum_j\nabla_{\mathbf{r}_j}\cdot\underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r})$。不失一般性，我们选取 $\mathbf{R}(t) = \mathbf{r}_1(t)$作为示踪粒子的位置。该

扩散张量为 $\underline{D_{ij}}(\mathbf{r}) = k_B T\, \underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r})$，平动扩散系数则为 $D_0 := \left\langle \mathrm{Tr}[\underline{\underline{D_{ii}}}(\mathbf{r})] \right\rangle_P / d = k_B T \left\langle \mathrm{Tr}[\underline{\underline{\mu_{ii}}}(\mathbf{r})] \right\rangle_P / d$，其中 $\mathbf{h}\cdot\mathbf{i}_{P_{\mathrm{eq}}}$ 表示对定态概率密度 $P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r})$ 求平均。

我们通过引入广义力 $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = (\mathbf{F}_1(\mathbf{r}) \ldots, \mathbf{F}_N(\mathbf{r}))$，来概括标记粒子运动方程中的确定性贡献，其中 $\mathbf{F}_j(\mathbf{r}) \equiv \mathbf{F}^1{}_j(\mathbf{r})$ 且 $\mathbf{F}^i{}_j(\mathbf{r}) := \left[k_B T \nabla_{\mathbf{r}_j} \cdot \underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r}) + \underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r})\, \mathbf{F}_j(\mathbf{r}) \right] / \mu$ 和 $\mu = D_0 / k_B T$。随后，我们将确定性位移和噪声诱导位移分别定义为 $\delta\mathbf{R}(t) = \mu \int_0^t \sum_j \mathbf{F}_j(s)\, \mathrm{d}s$ 和 $\Delta\mathbf{R}_0(t) = \int_0^t \boldsymbol{\eta}_1(s)\, \mathrm{d}s$，其中为方便起见，我们用 $\mathbf{F}_j(t)$ 表示 $\mathbf{F}_j(\mathbf{r}(t))$。根据这些定义，均方位移可分解为

$$\langle \Delta\mathbf{R}^2(t) \rangle = \langle \Delta\mathbf{R}_0^2(t) \rangle - \langle \delta\mathbf{R}^2(t) \rangle + 2\langle \Delta\mathbf{R}(t) \cdot \delta\mathbf{R}(t) \rangle, \tag{F2}$$

其中，在本附录中，完整平均是先进行噪声平均 $\mathbf{h}\cdot\mathbf{i}_{\mathrm{noise}}$，再对定态概率密度 $P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r})$ 求平均。第一项的结果为

$$\langle \Delta\mathbf{R}_0^2(t) \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \boldsymbol{\eta}_1(s) \cdot \boldsymbol{\eta}_1(s') \rangle\, \mathrm{d}s\, \mathrm{d}s' = 2k_B T \int_0^t \int_0^t \left\langle \mathrm{Tr}[\underline{\underline{\mu_{11}}}(\mathbf{r})] \right\rangle_{P_{\mathrm{eq}}} \delta(s - s')\, \mathrm{d}s\, \mathrm{d}s' = 2dD_0 t, \tag{F3}$$

这与不存在流体动力学相互作用时得到的纯噪声结果完全相同。因此，均方位移仍满足式（2）。由于我们考虑的是一个平衡系统，相关函数 $\langle \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(t) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}_k(t') \rangle$ 必须是平稳的。因此，由广义力产生的均方位移通常可写为

$$\langle \delta\mathbf{R}^2(t) \rangle = \mu^2 \int_0^t \int_0^t \sum_{j,k} \langle \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(s) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}_k(s') \rangle\, \mathrm{d}s\, \mathrm{d}s' = 2\mu^2 \int_0^t \int_0^s \sum_{j,k} \langle \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(s') \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}_k(0) \rangle\, \mathrm{d}s'\, \mathrm{d}s. \tag{F4}$$

由此表达式可得

$$Z(t) = -\frac{\mu^2}{d} \sum_{j,k} \langle \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(t) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}_k(0) \rangle + \frac{1}{d} \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2} \langle \Delta\mathbf{R}(t) \cdot \delta\mathbf{R}(t) \rangle, \tag{F5}$$

对 $t > 0$，通过计算均方位移的时间导数。这一结果等价于方程（10）。

我们还可以通过调整附录 A 中的推导，证明该表达式中的交叉关联项为零。首先，我们引入具有流体动力学相互作用的系统的 N 粒子斯莫卢霍夫斯基算符，该算符作用于最终构型的函数 $A = A(\mathbf{r})$。其定义为 [71]

$$\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}\, A = \sum_{i,j} \left[\left(\nabla_{\mathbf{r}_i} \otimes \nabla_{\mathbf{r}_j} \right) : \left(\underline{\underline{D_{ij}}}(\mathbf{r})\, A \right) - \mu\, \nabla_{\mathbf{r}_i} \cdot \left(A\, \boldsymbol{\mathcal{F}}_{ij}(\mathbf{r}) \right) \right], \tag{F6}$$

其中，两个矩阵 $\underline{O} = (O_{\alpha\beta})$ 和 $\underline{P} = (P_{\alpha\beta})$ 的双缩并定义为 $\underline{O} : \underline{P} = \sum_{\alpha\beta} O_{\alpha\beta} P_{\alpha\beta}$。类似地，伴随算子 $\hat{\Omega}^\dagger{}_{\mathbf{r}'}$ 作用于初始构型的函数 $B = B(\mathbf{r}')$ 时，为

$$\hat{\Omega}^\dagger_{\mathbf{r}'}\, B = \sum_{i,j} \left\{ \underline{\underline{D_{ij}}}(\mathbf{r}') : \left[\left(\nabla_{\mathbf{r}'_i} \otimes \nabla_{\mathbf{r}'_j} \right) B \right] + \mu\, \boldsymbol{\mathcal{F}}_{ij}(\mathbf{r}') \cdot \nabla_{\mathbf{r}'_i} B \right\}. \tag{F7}$$

该算子是可观测量的动力学生成元。由于系统处于平衡态，完整平均等同于先对传播子 $\mathbf{P}(\mathbf{r}\ t \mid \mathbf{r}',\ t')$ 取平均——该传播子满足相应的斯莫卢霍夫斯基方程和柯尔莫哥洛夫后向方程——再对 $P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r}')$ 取平均。

现在，我们可以利用上述定义的算符从均方位移计算速度自相关函数。首先，

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t - t') \right\rangle = \int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \mathrm{d}\mathbf{r}' \left[\hat{\Omega}^\dagger_{\mathbf{r}} \left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 \right)^2 \right] \mathbb{P}(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}', t') P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r}') \tag{F8}$$

$$= 2\mu \sum_j \int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \mathrm{d}\mathbf{r}'\, \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(\mathbf{r}) \cdot \left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 \right) \mathbb{P}(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}', t')\, P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r}') + 2 \left\langle \mathrm{Tr}[\underline{\underline{D_{11}}}(\mathbf{r})] \right\rangle_{P_{\mathrm{eq}}}. \tag{F9}$$

请注意，在此步骤中，伴随算子作用于 $\mathbf{r}$。对初始时间 t' 求导，得到

$$\frac{\partial}{\partial t'} \frac{\partial}{\partial t} \left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t - t') \right\rangle = -2\mu \sum_j \int\int \mathrm{d}\mathbf{r}\, \mathrm{d}\mathbf{r}' \left[\hat{\Omega}^\dagger_{\mathbf{r}'} \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(\mathbf{r}) \cdot \left(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'_1 \right) \right] \mathbb{P}(\mathbf{r}, t \mid \mathbf{r}', t')\, P_{\mathrm{eq}}(\mathbf{r}')$$

$$= 2\mu^2 \sum_{j,k} \left\langle \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(\mathbf{r}) \cdot \boldsymbol{\mathcal{F}}_k(\mathbf{r}') \right\rangle \tag{F10}$$

其中 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{r}' = \mathbf{r}(t')$，以及 $t > t'$。这里我们再次使用了恒等式 $P_{\rm eq}(\mathbf{r})\,\hat{\Omega}_{\mathbf{r}}^{\dagger}(.....) = \hat{\Omega}_{\mathbf{r}}[(.....)\,P_{\rm eq}(\mathbf{r})]$,。该恒等式必须仍然成立，因为引入流体动力学相互作用并不会改变平衡分布；平衡分布仍由玻尔兹曼分布给出，即 $P_{\rm eq}(\mathbf{r}) \propto \exp[-U(\mathbf{r})/k_BT]$。将上述表达式代入速度自相关函数的定义，得到

$$Z(t-t') = -\frac{1}{2d}\frac{\partial}{\partial t'}\frac{\partial}{\partial t}\left\langle \Delta\mathbf{R}^2(t-t')\right\rangle = -\frac{\mu^2}{d}\sum_{j,k}\left\langle \boldsymbol{\mathcal{F}}_j(t)\cdot\boldsymbol{\mathcal{F}}_k(t')\right\rangle . \tag{F11}$$

因此，交叉关联项在平衡态下确实消失，速度自相关函数完全由广义力的自相关函数决定。因而，即使包含流体动力学相互作用，NC 算法对平衡系统仍然是精确的。

值得注意的是，在以 Oseen 或 Rotne-Prager-Yamakawa 层级描述的远场流体动力学适用的稀体系中，速度自相关函数简化为

$$Z(t) = -\frac{1}{d}\sum_{j,k}\left\langle \underline{\underline{\mu_{1j}}}(t)\,\mathbf{F}_j(t)\cdot\underline{\underline{\mu_{1k}}}(0)\,\mathbf{F}_k(0)\right\rangle , \tag{F12}$$

其结构与式（16）相同。这一简化源于 Oseen 与 Rotne-Prager-Yamakawa 迁移率张量是无散的（即，$\nabla_{\mathbf{r}_j}\cdot\underline{\mu_{ij}}(\mathbf{r}) = 0$）[69]。式（F12）也与 Fixman 的结果一致 [41, 44],，他导出了自扩散系数的等价表达式。

---

[1] M. Mouas、J.-G. Gasser、S. Hellal、B. Grosdidier、A. Makradi 和 S. Belouettar，液态锡的扩散与黏度：基于 Green-Kubo 关系的分子动力学模拟计算，J. Chem. Phys. 136, 094501（2012年）。[2] N. Heptner 和 J. Dzubiella，胶体哑铃悬浮液的平衡结构与涨落，Mol. Phys. 113, 2523（2015年）。[3] J. Hansen 和 I. McDonald，《简单液体理论》：及其在软物质中的应用（学术出版社，2013年）。[4] R. Kubo、M. Toda 和 N. Hashitsume，《统计物理学 II》：非平衡统计力学，第31卷（Springer Science & Business Media，2012年）。[5] G. Williams，偶极相关函数在介电弛豫中的应用，Chem. Rev. 72, 55（1972年）。[6] B. Cichocki 和 B. Felderhof，线性弛豫系统的慢动力学，Phys. A: Stat. Mech. Appl. 211, 165（1994年）。[7] B. J. Alder 和 T. E. Wainwright，速度自相关函数的衰减，Phys. Rev. A 1, 18（1970年）。[8] M. H. Ernst、E. H. Hauge 和 J. M. J. van Leeuwen，相关函数的渐近时间行为，《物理评论快报》25, 1254（1970年）。[9] J. R. Dorfman 和 E. G. D. Cohen，二维与三维中的速度关联函数，《物理评论快报》25, 1257（1970年）。[10] B. Luki´c、S. Jeney、C. Tischer、A. J. Kulik、L. Forró 和 E.-L. Florin，布朗粒子非扩散运动的直接观测，《物理评论快报》95, 160601（2005年）。[11] S. Jeney、B. Luki´c、J. A. Kraus、T. Franosch 和 L. Forró，受限胶体扩散中的各向异性记忆效应，《物理评论快报》100, 240604（2008年）。[12] T. Franosch、M. Grimm、M. Belushkin、F. Mor、G. Foffi、L. Forró 和 S. Jeney，布朗运动中源于流体动力学记忆的共振，Nature 478, 85（2011年）。[13] R. Huang、I. Chavez、K. M. Taute、B. Luki´c、S. Jeney、M. G. Raizen 和 E.-L. Florin，液体中从弹道到扩散布朗运动完整转变的直接观测，Nat. Phys. 7, 576（2011年）。[14] S. Mandal、L. Schrack、H. Löwen、M. Sperl 和 T. Franosch，噪声抑制所揭示的致密胶体悬浮液布朗动力学模拟中的持续性反相关，《物理评论快报》123, 168001（2019年）。[15] S. Hanna、W. Hess 和 R. Klein，速度自相关具有硬核相互作用的过阻尼布朗系统的函数，J. Phys. A Math. Gen. 14, L493 (1981)。[16] B. J. Ackerson 和 L. Fleishman，稀疏硬核悬浮液的关联，J. Chem. Phys. 76, 2675 (1982)。[17] B. U. Felderhof 和 R. B. Jones，相互作用布朗粒子悬浮液扩散核的簇展开，Phys. A: Stat. Mech. Appl. 121, 329 (1983)。[18] D. Frenkel，二维晶格洛伦兹气体中的速度自相关函数：理论与计算机模拟的比较，Phys. Lett. A 121, 385 (1987)。[19] J. Ramírez、S. K. Sukumaran、B. Vorselaars 和 A. E. Likhtman，在计算机模拟中即时高效计算时间关联函数，J. Chem. Phys. 133, 154103 (2010)。[20] H. C. Oettinger，方差缩减布朗动力学模拟，Macromolecules 27, 3415 (1994)。[21] M. Melchior 和 H. C. Öttinger，聚合物动力学的方差缩减模拟，J. Chem. Phys. 105, 3316 (1996)。[22] N. J. Wagner 和 H. C. Öttinger，通过使用控制变量进行方差缩减，精确模拟线性黏弹性性质，J. Rheol. 41, 757 (1997)。[23] U. Siems 和 P. Nielaba，通道几何和外场中的模型胶体布朗动力学模拟，J. Phys. Conf. Ser. 1012, 012011 (2018)。[24] D. Dubbeldam、D. C. Ford、D. E. Ellis 和 R. Q. Snurr，计算相关函数的线性阶算法的新视角，Mol. Simul. 35, 1084 (2009)。[25] R. Rusch、T. Franosch 和 G. Jung，布朗粒子模拟的噪声抵消算法，《物理评论E》109, 015303 (2024)。[26] R. Zwanzig，《非平衡统计力学》（牛津大学出版社，2001）。[27] C. Bechinger、R. Di Leonardo、H. Löwen、C. Reichhardt、G. Volpe 和 G. Volpe，复杂拥挤环境中的活性粒子，Rev. Mod. Phys. 88, 045006 (2016)。[28] M. Isele、K. Hofmann、A. Erbe、P. Leiderer 和 P. Nielaba，重力驱动下平行运动胶体粒子的车道形成，《物理评论E》108, 034607 (2023)。[29] D. R. Foss 和 J. F. Brady，硬球胶体分散体的布朗动力学模拟，J. Rheol. 44, 629 (2000)。[30] R. B. Jones，讲义 8，分散介质中的旋转扩散 m

edia,

由 J. J. Telega 编（波兰科学院出版社，

华沙，2003年）。[31] E. Kalz、H. D. Vuijk、J.-U. Sommer、R. Metzler 和 A. Sharma，《平衡奇扩散系统中的振荡力自相关》，《物理评论快报》132，057102（2024年）。[32] S. Dal Cengio、D. Levis 和 I. Pagonabarraga，《活性物质的线性响应理论与格林-久保关系》，《物理评论快报》123，238003（2019年）。[33] A. Sharma 和 J. M. Brader，《通讯：格林-久保方法在活性布朗系统平均游动速度研究中的应用》，J. Chem. Phys. 145，161101（2016年）。[34] T. Åkesson 和 B. Jönsson，《相互作用粒子的布朗动力学模拟》，Mol. Phys. 54，369（1985年）。[35] W. Härtl、H. Versmold、U. Wittig 和 P. Linse，《利用动态光散射和布朗动力学模拟研究聚合物胶体悬浮液的结构与动力学》，J. Chem. Phys. 97，7797（1992年）。[36] D. M. Heyes 和 A. C. Bra´nka，《逆幂流体中自扩散的分子动力学与布朗动力学模拟》，Phys. Chem. Liq. 28，95（1994年）。[37] D. M. Heyes，《采用平均场流体动力学的布朗动力学模拟研究近硬球胶体液体的黏度与自扩散》，J. Phys. Condens. Matter 7，8857（1995年）。[38] D. M. Heyes，《近硬球胶体液体自扩散和集体扩散的布朗动力学模拟：纳入多体流体动力学》，Mol. Phys. 87，287（1996年）。[39] D. M. Heyes 和 A. C. Bra´nka，《更高效的布朗动力学算法》，Mol. Phys. 98，1949（2000年）。[40] A. C. Bra´nka 和 D. M. Heyes，《粒子软度对分子系统和胶体系统动力学的影响》，Mol. Phys. 103，2359（2005年）。[41] M. Fixman，《在聚合物动力学模拟中纳入流体动力学相互作用》，Macromolecules 14，1710（1981年）。[42] D. M. Heyes、J. G. Powles 和 G. Rickayzen，《具有陡峭排斥势的流体的速度自相关函数与自扩散系数》，Mol. Phys. 100，595（2002年）。[43] S. R. Rastogi、N. J. Wagner 和 S. R. Lustig，《简单剪切下带电胶体的流变学、自扩散与微观结构：大规模并行非平衡态布朗动力学》，J. Chem. Phys. 104，9234（1996年）。[44] B. Liu 和 B. Dünweg，《利用布朗动力学模拟研究具有排除体积和流体动力学相互作用的聚合物链的平移扩散》，J. Chem. Phys. 118，8061（2003年）。[45] D. M. Heyes 和 J. R. Melrose，《模型硬球悬浮液的布朗动力学模拟》，J. Non-Newton. Fluid Mech. 46，1（1993年）。[46] R. N. Zia 和 J. F. Brady，《胶体中的单粒子运动：力诱导扩散》，J. Fluid Mech. 658，188–210（2010年）。[47] R. N. Zia 和 J. F. Brady，《胶体分散体中的微观黏度、微观扩散率与法向应力》，J. Rheol. 56，1175（2012年）。[48] M. D. Rintoul 和 S. Torquato，《致密硬球系统的计算机模拟》，J. Chem. Phys. 105，9258（1996年）。[49] A. M. Sunol 和 R. N. Zia，《受限布朗悬浮液：平衡扩散、热力学与流变学》，J. Rheol. 67，433（2023年）。[50] S. Marenne、J. F. Morris、D. R. Foss 和 J. F. Brady，《通过动力学模拟研究胶体硬球悬浮液的非定常剪切流》，J. Rheol. 61，477（2017年）。[51] M. Gao，《自由奥恩斯坦–乌伦贝克过程》，J. Math. Anal. Appl. 322，177（2006年）。[52] R. Goerlich、M. Li、S. Albert、G. Manfredi、P.-A. Hervieux 和 C. Genet，《光镊中布朗运动的噪声与遍历性质：考察奥恩斯坦-乌伦贝克过程中的状态转换》，《物理评论E》103，032132（2021）。[53] F. Marchesoni 和 A. Taloni，《随机单列系统中的亚扩散与长时间反相关》，《物理评论快报》97，106101（2006）。[54] A. Taloni 和 F. Marchesoni，《周期性基底上的单列扩散》，《物理评论快报》96，020601（2006）。[55] O. Flomenbom 和 A. Taloni，《关于单列及较低密度过程》，《欧洲物理快报》83，20004（2008）。[56] A. Taloni 和 M. A. Lomholt，《单列扩散的朗之万表述》，《物理评论E》78，051116（2008）。[57] A. Taloni、O. Flomenbom、R. Castañeda-Priego 和 F. Marchesoni，《软物质中的单列动力学》，《软物质》13，1096（2017）。[58] Q.-H. Wei、C. Bechinger 和 P. Leiderer，《一维通道中胶体的单列扩散》，《科学》287，625（2000）。[59] M. Kollmann，《原子与胶体系统的单列扩散：渐近定律》，《物理评论快报》90，180602（2003）。[60] C. Lutz、M. Kollmann 和 C. Bechinger，《一维通道中胶体的单列扩散》，《物理评论快报》93，026001（2004）。[61] Y.-G. Tao、W. K. den Otter、J. T. Padding、J. K. G. Dhont 和 W. J. Briels，《刚性细长杆自转与集体旋转扩散系数的布朗动力学模拟》，J. Chem. Phys. 122，244903（2005）。[62] H. Löwen，《自推进粒子的惯性效应：从活性布朗运动到活性朗之万运动》，J. Chem. Phys. 152，040901（2020）。[63] M. Caraglio 和 T. Franosch，《谐势阱中活性布朗粒子的解析解》，《物理评论快报》129，158001（2022）。[64] O. Granek、Y. Kafri 和 J. Tailleur，《活性浴中示踪粒子的反常输运》，《物理评论快报》129，038001（2022）。[65] R. Ni、M. A. C. Stuart 和 M. Dijkstra，《利用自推进硬球将玻璃化转变推向随机密堆积》，《自然·通讯》4，2704（2013）。[66] S. Mandal、C. Kurzthaler、T. Franosch 和 H. Löwen，《拥挤增强扩散：高度缠结的自推进刚性细丝的精确理论》，《物理评论快报》125，138002（2020）。[67] S. Asghar、Q.-X. Pei、G. Volpe 和 R. Ni，《利用无监督归一化流进行高效稀有事件采样》，《自然·机器智能》6，1370（2024）。[68] D. L. Ermak，《溶液中带电粒子的计算机模拟。I. 技术与平衡性质》，J. Chem. Phys. 62，4189（1975）。[69] D. L. Ermak 和 J. A. McCammon，《具有流体动力学相互作用的布朗动力学》，J. Chem. Phys. 69，1352（1978）。[70] 所执行模拟的代码可通过 GitHub 获取：https://github.com/AntonLueders/FACF-based_NC_算法

对应的永久 DOI 为 doi: 10.5281/zenodo.18681193。[71] J. K.G.Dhont，《胶体动力学导论》（Elsevier，1996）。[72] A. Lüders、S. Mandal 和 T. Franosch，当速度自相关映照出力自相关时：精确噪声消除

精确噪声消除

（2026），因斯布鲁克大学 - 数据存储库，DOI: 10.48323/pnv6f-fb682。