随机动力学与布朗运动

Stochastic Dynamics And Brownian Motion

在概率论中我们都学习了随机变量的概率分布的一般理论，但我们知道概率论中的随机变量大都是静态的，与时间无关。然而实际问题中变量都是随时间变化的，现在我们就来研究系统的概率分布随时间演化的问题。

本章主要讨论的是马尔科夫过程的概率分布随时间演化的问题。

马尔科夫过程是一类重要的随机过程。它的原始模型马尔可夫链，由俄国数学家A.A.马尔可夫于1907年提出。该过程具有如下特性：在已知目前状态 (现在)的条件下，它未来的演变 (将来)不依赖于它以往的演变 (过去) 。 例如森林中动物头数的变化构成——马尔可夫过程 。在现实世界中，有很多过程都是马尔可夫过程，如液体中微粒所作的布朗运动、传染病受感染的人数、车站的候车人数等，都可视为马尔可夫过程。

马尔科夫过程概率分布的演化方程就是主方程。（主方程是统计物理学中最重要的方程之一，几乎是普遍适用的：化学、生物学、人口动力学、激光物理学、布朗运动、流体及半导体等问题）。

提纲：

1、基本理论(General theory)

2、马尔科夫链(Markov chains)

3、主方程(The master equation)

4、布朗运动(Brownian motion)

§1.基本理论(General theory)

§1.1、模型描述

考虑一个可用单个随机变量Y描述的系统。Y可表示粒子运动的速度，盒子中的粒子数、人口等等，自己想去吧。和以前不同的是，Y的概率分布是随时间演化的。

对于Y的概率密度，采用下面的记号表示：

$P(y_1, t_1)$表示Y在t_1时刻取y_1的概率（准确点说是概率密度）； $P(y_1, t_1; y_2, t_2)$表示Y在t_1时刻取y_1，在t_2时刻取y_2的联合概率；......$P(y_1, t_1; y_2, t_2; \ldots y_n, t_n)$表示$Y$在$t_1$时刻取$y_1$，在$t_2$时刻取$y_2$,......在$t_n$时刻取$y_n$的联合概率。

这些联合概率满足一些众所周知的性质：

$$0 \le P \le 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1, t_1) dy_1 = 1 \ldots\ldots (1)$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1, t_1; y_2, t_2; \ldots y_n, t_n) dy_n = P(y_1, t_1; y_2, t_2; \ldots y_{n-1}, t_{n-1}) \ldots\ldots (2)$$

上面实际上已经假定Y是连续型随机变量，若Y是离散的，只要将积分变成求和即可。

注意：当Y在不同时刻的概率分布相互独立时，上面的记号是平庸的。但在我们所关心的问题中，Y在不同时刻的分布是相互影响的，因此上面的记法以及下面还要引进的记法都是必须的且重要的。

矩

定义矩：

$$\langle y_1(t_1) y_2(t_2) \ldots y_n(t_n) \rangle = \int\int \ldots \int y_1 y_2 \ldots y_n P(y_1, t_1; y_2, t_2; \ldots y_n, t_n) dy_1 dy_2 \ldots dy_n \ldots\ldots (3)$$

矩是和时间有关的，给出了Y在不同时刻的分布之间的关联。

平稳过程

若一个过程对一切n与τ均有

$$P(y_1, t_1; y_2, t_2; \ldots y_n, t_n) = P(y_1, t_1 + \tau; y_2, t_2 + \tau; \ldots y_n, t_n + \tau) \ldots\ldots (4)$$

则这个过程叫平稳过程。对平稳过程，有

$$P(y_1, t_1) = P(y_1) \ldots\ldots (5)$$

即概率密度与时间无关。

且对平稳过程，二阶矩$\langle y_1(t_1) y_2(t_2) \rangle$之和时间差$|t_1 - t_2|$有关。

处在平衡态上的所有物理过程都是平稳过程。

条件概率密度

$P(y_1, t_1 \mid y_2, t_2)$表示$Y$在$t_1$时刻取$y_1$的条件下，在$t_2$时刻取$y_2$的条件概率密度。（这和我们平时的习惯刚好相反）。条件概率我们都学过，它是：

$$P(y_1, t_1 \mid y_2, t_2) = \frac{P(y_1, t_1; y_2, t_2)}{P(y_1, t_1)} \ldots\ldots (6)$$

$$P(y_1, t_1) P(y_1, t_1 \mid y_2, t_2) = P(y_1, t_1; y_2, t_2) \ldots\ldots (7)$$

(7)对y_1积分，就得到

$$P(y_2,t_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1,t_1)P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)dy_1......(8)$$

这就是大家在概率论中都学过的全概率公式。

条件概率显然也要满足归一性：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)dy_2 = 1......(9)$$

还可以引入联合概率密度：

$$P(y_1,t_1;y_2,t_2;...y_k,t_k \mid y_{k+1},t_{k+1};...y_n,t_n) = \frac{P(y_1,t_1;y_2,t_2;...y_n,t_n)}{P(y_1,t_1;y_2,t_2;...y_k,t_k)}$$

§1.2、马尔科夫过程（Markov process）

马尔科夫过程

如果随机变量只对其最近的过去有记忆，即其现在的状态只依赖于前一时刻，与更早的历史无关，那么联合条件概率密度$P(y_1,t_1;y_2,t_{2;}...y_{n-1},t_{n-1} \mid y_n,t_n)$的形式将是：

$$P(y_1,t_1;y_2,t_{2;}...y_{n-1},t_{n-1} \mid y_n,t_n) = P(y_{n-1},t_{n-1} \mid y_n,t_n)......(10)$$

即，在t_n时刻取y_n的条件概率密度完全由t_{n-1}时刻的y_{n-1}值所确定，而不为随机变量在更早时刻的信息所影响。

这样的过程就叫做马尔科夫（Markov）过程。现实生活中的很多过程都可视为马尔科夫过程，如：布朗运动、人口、生灭过程等等。

条件概率密度$P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)$称为转移概率（transition probability）（以后提到条件概率密度和转移概率是同义词）。

一个马尔科夫过程完全由$P_1(y,t)$和条件概率密度$P_{1|1}(y_2,t_2 \mid y_1,t_1)$两个函数确定。所有的概率密度以及条件概率密度都可以由它们构造出来：(设$t_1 < t_2 < t_n$)

$$P(y_1,t_1;y_2,t_2) = P(y_1,t_1)P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)...(10)$$
$$P(y_1,t_1;y_2,t_2;y_3,t_3) = P(y_1,t_1)P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)P(y_2,t_2 \mid y_3,t_3)...(11)$$
$$...$$

将上式对y_2积分,就可以得到：

$$P(y_1,t_1;y_3,t_3) = P_1(y_1,t_1)\int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)P(y_2,t_2 \mid y_3,t_3)dy_2......(12)$$

即：

$$P(y_1,t_1 \mid y_3,t_3) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)P(y_2,t_2 \mid y_3,t_3)dy_2......(13)$$

这个方程叫做查普曼—柯耳莫格洛夫方程（Chapmann-Kolmogorov equation）

注意：我们已经把从到的转移概率分割为两个相继的步骤，即先从y_1到y_2，再从y_2到y_3，然后对所有可能的中间步骤y_2积分。相继的步骤是独立的，这是马尔科夫过程的重要特征。

这样的东西大家肯定都不陌生，因为大家都学过性质及其相似的东西，这个东西就是传播子。其实你完全可以将条件概率密度理解为传播子。

和传播子的比较

路径积分里面的传播子描述含时波函数$\Psi(x,t)$随时间的"传播"：

$$\Psi(x,t) = \int K(x,t;x_0,t_0)\Psi(x_0,t_0)dx_0$$

可以这样来理解：传播子$K(x,t;x_0,t_0)$表示粒子在t_0时刻位于x_0的条件下，在t时刻位于x的条件概率振幅（别忘了波函数$\Psi(x,t)$的意义）。下面比较一下二者的一些主要性质：（下标不太统一，但不影响理解）

（1）各自的名称（从名称上也可以看出二者之间有一定的相似性）：一个叫转移概率，一个叫传播子。

（2）各自的意义：

条件概率密度描述的是不同时刻概率之间的转移；传播子描述的是波函数（概率振幅）的"传播"，其实完全可以理解为条件概率振幅。

（3）怎样转移或传播的（先看一步的）：

$$P(y_2,t_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1,t_1)P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)dy_1;$$

$$\Psi(x,t) = \int \Psi(x_0,t_0)K(x,t;x_0,t_0)dx_0$$

（4）多步的：

$$P(y_n,t_n) = \int_{-\infty}^{+\infty}...\int_{-\infty}^{+\infty} P(y_1,t_1)P(y_1,t_1 \mid y_2,t_2)...P(y_{n-1},t_{n-1} \mid y_n,t_n)dy_1dy_2dy_3...dy_{n-1};$$

$$\Psi(x,t) = \int...\int K(x,t;x_n,t_n)K(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1})...K(x_1,t_1;x_0,t_0)\Psi(x_0,t_0)dx_0dx_1...dx_n$$

（5）群性质：（两个相继步骤是单个步骤的乘积，相继的步骤是统计独立的）

条件概率密度：$P_{1|1}(y_n,t_n \mid y_1,t_1) = \int_{-\infty}^{+\infty}\dots\int_{-\infty}^{+\infty} P_{1|1}(y_2,t_2 \mid y_1,t_1)\dots P_{1|1}(y_n,t_n \mid y_{n-1},t_{n-1})dy_2dy_3\dots dy_{n-1}$

传播子：$K(x,t;x_0,t_0)=\int_{-\infty}^{+\infty}\dots\int_{-\infty}^{+\infty} K(x,t;x_n,t_n)K(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1})\dots K(x_1,t_1;x_0,t_0)dx_1dx_2\dots dx_n$

（6）当前后两个时刻相同时，都为δ函数：

$P(y_1,t \mid y_2,t) = \delta(y_2 - y_1); K(x_2,t;x_1,t) = \delta(x_2 - x_1)$

二者还有其他的一些类似的性质，这里就不一一列举了。

§2.马尔科夫链—最简单的马尔科夫过程

马尔科夫链是最简单的马尔科夫过程。

在马尔科夫链中，随机变量在离散的时刻取离散的值。

描述

假定Y可取值为$Y = (y_n), n = 1,2,\dots M$，而时间以离散的步子$t = s\tau$来度量，这里是$s$整数，而$\tau$是一个基本的时间间隔。由于$Y$是离散型随机变量，上一节所讲的所有积分都变成求和，概率密度变为概率。

$P(n,s)$表示Y在$s\tau$时刻取y_n值的概率；

$P(n_1,s_1 \mid n_2,s_2)$表示Y在$s_1\tau$取y_{n_1}的条件下，而在$s_2\tau$时刻取y_{n_2}的概率。

这样，全概率公式写为：

$$P(n,s+1) = \sum_{m=1}^{M} P(m,s)P(m,s \mid n,s+1)\dots\dots(14)$$

查普曼—柯耳莫格洛夫方程为：

$$P(n_0,s_0 \mid n,s+1) = \sum_{m=1}^{M} P(n_0,s_0 \mid m,s)P(m,s \mid n,s+1)\dots(15)$$

转移矩阵

对马尔科夫链，我们可以引入转移矩阵$Q(s)$，其矩阵元由转移概率$P(m,s \mid n,s+1)$组成：$Q_{mn}(s) = P(m,s \mid n,s+1)$

这里之所以带上小标s，是因为转移矩阵可能是和时间有关的，即不同时刻的转移矩阵可能是不一样的。

这一节我们只关心转移矩阵和时间无关的情况。

§2.1、Spectral properties—谱方法

若转移矩阵与时间无关，我们就可以把小标s去掉，写成Q，这时：

$Q_{mn} = P(m,0 \mid n,1) = P(m,s \mid n,s+1)$

由查普曼—柯耳莫格洛夫方程得：$P(m,0 \mid n,s) = (Q^s)_{mn}$，即矩阵$Q^s$从0时刻到$s\tau$时刻的转移。

$$P(n,1) = \sum_{m=1}^{M} P(m,0)Q_{mn}$$

$$P(n,s) = \sum_{m=1}^{M} P(m,0)(Q^s)_{mn}\dots(16)$$

n可以从1取到M，因此上式实际上是个矩阵方程。

为了表述方便，下面我们将用狄拉克符号表示。

狄拉克符号

选择一组正交归一完备的基矢$\{\mid n\rangle\}$构成M维Hilbert空间，$\mid n\rangle$表示第n个元素为1，其余为0的M维列向量。

行矢量$\langle P(s) \mid$表示s时刻Y的概率分布，不妨称为概率矢量，其第个元素为$\langle P(s) \mid n\rangle = P(n,s)$即s时刻$Y$取$y_n$的概率。

将转移矩阵Q理解成算符，即一种操作，它将0时刻的概率矢量$\langle P(0) \mid$变成τ时刻的概率矢量$\langle P(1) \mid$，即：

$$\langle P(1) \mid = \langle P(0) \mid Q$$
$$\langle P(2) \mid = \langle P(1) \mid Q = \langle P(0) \mid Q^2$$
$$\dots\dots$$
$$\langle P(s) \mid = \langle P(0) \mid Q^s\dots(17)$$

写出分量式：$\langle P(s) \mid n\rangle = \langle P(0) \mid Q^s \mid n\rangle$

插入恒等式：$\sum_{m=1}^{M} \mid m\rangle\langle m \mid = I$，得:

$\langle P(s) \mid n\rangle = \sum_{m=1}^{M}\langle P(0) \mid m\rangle\langle m \mid Q^s \mid n\rangle = \sum_{m=1}^{M} P(m,0)(Q^s)_{mn}$,即:

$P(n,s) = \sum_{m=1}^{M} P(m,0)(Q^s)_{mn}$回到(16)式。

Q的本征值和本征矢

写成矩阵形式以后，我们最关心的自然是Q的本征值和本征矢。

Q的本征值满足方程$\det|Q-\lambda I|=0$，Q是$M\times M$阶的，将有M个本征值，记为$\lambda_1,\lambda_2,...\lambda_M$（可能有实的，复的，重的）。由于$Q$一般是非对称实矩阵，故对每一个本征值$\lambda_i$，其左本征矢和右本征矢是不同的。

左本征方程：$\langle\chi_i|\lambda_i=\langle\chi_i|Q$

右本征方程：$\lambda_i|\psi_i\rangle=Q|\psi_i\rangle$

适当选择$\langle\chi_i|$和$|\psi_i\rangle$，使得它们完备正交且归一：$\langle\chi_i|\psi_j\rangle=\delta_{ij}$，$\sum_{i=1}^{M}|\psi_i\rangle\langle\chi_i|=I$

可以证明Q的所有本征值的模都不超过1，即：$|\lambda_i|\le 1$；而且，$\lambda=1$必为Q的一个本征值(Q是由转移概率组成的，你稍微勤快一点把它写出来就会发现Q的每一行元素之和为1，则$Q\begin{pmatrix}1\\1\\...\\1\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1\\1\\...\\1\end{pmatrix}$，这说明1必为$Q$的本征值)

$\lambda=1$所对应的左本征矢$\langle\chi_i|=\langle\chi_i|Q$，这是定态的概率矢量的方程，记$\langle\chi_i|=\langle P_{st}|$，也就是说如果系统开始时的概率分布为$\langle P_{st}|$，则一直都是，不会随时间变化，这也正是定态的含义。

Q的谱表示为：$Q=\sum_{i=1}^{M}\lambda_i|\psi_i\rangle\langle\chi_i|$；$Q^s=\sum_{i=1}^{M}\lambda_i^s|\psi_i\rangle\langle\chi_i|$

正则转移矩阵，各态历经

概率分布怎么随时间演化取决于转移矩阵Q的结构。

如果Q的某个幂次Q^k的全部元素都为正的，则Q称为正则转移矩阵。对正则转移矩阵，只有一个本征值为1（换句话说，1是无简并的）记为$\lambda_1=1$，右本征矢选为$|\psi_1\rangle=\begin{pmatrix}1\\1\\...\\1\end{pmatrix}$，左本征矢$\langle\chi_1|=\langle P_{st}|$（唯一一个）。

则

$$Q=|\psi_1\rangle\langle P_{st}|+\sum_{i=2}^{M}\lambda_i|\psi_i\rangle\langle\chi_i|$$

$$Q^s=|\psi_1\rangle\langle P_{st}|+\sum_{2=1}^{M}\lambda_i^s|\psi_i\rangle\langle\chi_i|...(18)$$

注意：$|\lambda_i|<1, i=2,3...M$

则，$s\to\infty$时，$Q^s\to|\psi_1\rangle\langle P_{st}|$

$\langle P(s)|=\langle P(0)|Q^s\to\langle P(0)|\psi_1\rangle\langle P_{st}|=\langle P_{st}|$

这说明，对正则转移矩阵，不管系统初始时概率分布如何，长时间之后，都会趋于唯一一个定态分布，在此定态上，Y取任何值的概率都不为零。

各态历经：不管初始状态如何，系统都有可能演化到其他所有的态。

显然，正则转移矩阵所对应的马尔科夫链是各态历经的。

（由于输入太繁琐，这里我就略去了例子，抱歉！好在我讲过的例子雷克书中都有）

§2.2、随机行走——Random walk

作为马尔科夫链的例子，我们重新来考虑一维直线上的随机行走。

记号：$\triangle\to$步长；$\tau\to$每步的时间；$P(n\triangle, s\tau)\to s$步后在$x=n\triangle$处找到粒子的概率；$P(m\triangle, s\tau|n\triangle,(s+1)\tau)\to$条件概率（转移概率）。

则：

$$P(n\triangle,(s+1)\tau)=\sum_{m=-\infty}^{\infty}P(m\triangle,s\tau)P(m\triangle,s\tau|n\triangle,(s+1)\tau)$$

假设粒子每一步向左走和向右走的概率各为1/2，则：

$$P(m\triangle,s\tau|n\triangle,(s+1)\tau)=\frac{1}{2}\delta_{n,m+1}+\frac{1}{2}\delta_{n,m-1}$$

于是

$$P(n\triangle,(s+1)\tau)=\frac{1}{2}P((n+1)\triangle,s\tau)+\frac{1}{2}P((n-1)\triangle,s\tau)...(19)$$

将上式改写为：

$$\begin{aligned}\frac{P(n\triangle,(s+1)\tau)-P(n\triangle,s\tau)}{\tau}&=\frac{1}{2}\frac{P((n+1)\triangle,s\tau)+P((n-1)\triangle,s\tau)-2P(n\triangle,s\tau)}{\tau}\\&=\frac{\triangle^2}{2\tau}\frac{P((n+1)\triangle,s\tau)+P((n-1)\triangle,s\tau)-2P(n\triangle,s\tau)}{\triangle^2}......(20)\end{aligned}$$

令$x=n\triangle, t=s\tau$，$D=\frac{l^2}{2\tau}$，在x和t很大的极限下，可认为每一步的步长$\Delta x=l$和$\Delta t=\tau$时间是小量，在取这样的极限后，(20)就变为一个扩散方程:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2}\ldots\ldots(21)$$

这是一个关于概率密度的扩散方程。

假定初始时刻粒子位于原点，则可得到初始条件：

$$P(x,0) = \delta(x)\ldots\ldots(22)$$

方程(21)和初始条件(22)放在一起，我们就可以求解了，解得：

$$P(x,t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{1/2}}e^{-x^2/4Dt}\ldots\ldots(23)$$

上式给出了粒子在0时刻从原点出发，t时刻到达x的概率。

现在求其平均位置随时间的变化，其实不用计算，直接可以看出来，不管是什么时刻，粒子的平均位置都是0，不随时间改变。

而求其方差$<x^2(t)>$,我们得到:$<x^2(t)>=2Dt$，方差代表着这个高斯分布的宽度，这说明，分布的宽度随时间而展宽。

§3、主方程（The master equation）

前面我们所考虑的随机变量都是离散的。

本节我们来考虑这样的随机变量：Y的取值是离散的，然而和马尔科夫链不同的是，现在时间是连续的，即概率的转移发生在非常短的时间间隔内，而不以固定的单位时间间隔来度量。我们将对这样的过程导出概率演化方程，即主方程。

§3.1、Derivation of the master equation

$Y \to \{y_1, y_2, \ldots y_M\}$,但时间是连续的。

这是全概率公式写为：

$$P(n,t+\triangle t) = \sum_{m=1}^{M} P(m,t)P(m,t \mid n,t+\triangle t)\ldots(24)$$

主方程的导出

我们希望通过定义导出P的微分方程：

$$\begin{aligned}\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} &= \lim_{\triangle t\to 0}\frac{P(n,t+\triangle t)-P(n,t)}{\triangle t}\\ &= \lim_{\triangle t\to 0}\frac{1}{\triangle t}\sum_{m=1}^{M} P(m,t)[P(m,t \mid n,t+\triangle t)-P(m,t \mid n,t)]\\ &= \lim_{\triangle t\to 0}\frac{1}{\triangle t}\sum_{m=1}^{M} P(m,t)[P(m,t \mid n,t+\triangle t)-\delta_{mn}]\ldots(25)\end{aligned}$$

由于我们取了$\triangle t \to 0$的极限，故可以将转移概率$P(m,t \mid n,t+\triangle t)$对$\triangle t$展开，且仅保留一阶项。

引进转移率$w_{mn}(t)$表示在$t \to t+\triangle t$间隔内，Y由y_m向y_n转变的单位时间转移概率，也就是转移速率。

那么我们自然想到：$P(m,t \mid n,t+\triangle t) = w_{mn}(t)\triangle t$

但是这样写有两个明显的问题：（1）$\sum_{n=1}^{M} P(m,t \mid n,t+\triangle t)$不归一；（2）取$\triangle t = 0, P(m,t \mid n,t) = \delta_{mn} = 0$

为了克服这两个问题，我们写成下面的形式：

$$P(m,t \mid n,t+\triangle t) = \delta_{mn}(1-\triangle t\sum_{l=1}^{M} w_{ml}(t)) + w_{mn}(t)\triangle t\ldots(26)$$

直接写出这个式子很困难，但别人已经写出来了，我们直接去理解它却并不困难。稍微多想一下，你就会发现真应该是这样。

其实上式的意义很明显：$\triangle t\sum_{l=1}^{M} w_{ml}(t)$表示$t \to t+\triangle t$从$y_m$转移到所有其它态的概率，$1-\triangle t\sum_{l=1}^{M} w_{ml}(t)$表示在$t \to t+\triangle t$保持不转移的概率，$w_{mn}(t)\triangle t$表示$t \to t+\triangle t$内从$y_m$转移到$y_n$的概率。如果$n \neq m$，第一项不起作用，上式和我们转移率的定义相符；如果$n = m$，则$P(m,t \mid m,t+\triangle t)$是$Y$在$t$时刻取$y_m$的条件下，$t+\triangle t$时刻仍取$y_m$的概率，它将由两部分组成：（1）$Y$保持在$y_m$一直不动，这就是第一项，（2）$Y$从$y_m$转移出来然后转移回$y_m$，这就是第二项。

（注意：虽然后面我们用的转移率不依赖与时间，但转移率通常是和时间有关的）

将(26)代入(25)，进行一些简单的计算，就可以得到：

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{M}[P(m,t)w_{mn}(t) - P(n,t)w_{nm}(t)]\ldots(27)$$

这就是主方程。

它给出了处于的概率随时间的变化由两部分贡献：（1）第一项，$P(n,t)$的增加，由所有其他态向y_n的转变，流入的几率；（2）第二项，$P(n,t)$的减少，由y_n向所有其他态的转变，流出的几率。流入的减去流出的，就是随时间的变化。

同样我们可以写出条件概率$P(n_0,0 \mid n,t)$的主方程：

$$\frac{\partial P(n_0,0 \mid n,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{M}[P(n_0,0 \mid m,t)w_{mn}(t) - P(n_0,0 \mid n,t)w_{nm}(t)]\ldots(28)$$

转移矩阵

为了写得更简洁，我们引入转移矩阵$W(t)$，其矩阵元为：

$$W_{mn}(t) = w_{mn}(t) - \delta_{mn}\sum_{l=1}^{M} w_{ml}(t)...(29)$$

需要注意的是，这里我们又重新引入了转移矩阵，这个转移矩阵和马尔科夫链中引入的不一样。区别在于，在马氏链中，由于时间是由单位时间间隔来度量的（时间是离散的），我们可以直接写出每一步的转移概率；但在这里，时间是连续的，我们能得到的只是转移率，即转移速率。所以这里的转移矩阵是由转移率组成的。

转移矩阵必满足：

（1）、$n \neq m$时，$W_{mn}(t) = w_{mn}(t) \geq 0$；

（2）、$\sum_{n=1}^{M} W_{mn}(t) = 0$，这说明$W_{mn}(t)$的每一行元素之和都为零，这也暗示我们0必为$W_{mn}(t)$的一个本征值。

这样主方程就可以写为：

$$\frac{\partial P(n,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{M} P(m,t)W_{mn}(t)...(30)$$

$n = 1, 2, ... M$，这其实是M个微分方程，是矩阵微分方程。

狄拉克符号（更紧凑的写法）

$\langle P(t) \; | \rightarrow$ t时刻的概率矢量。$\langle P(t) \; | \; n\rangle = P(n,t)$.

于是主方程写成：

$$\frac{\partial \langle P(t) \; |}{\partial t} = \langle P(t) \; | \; W(t)...(31)$$

我们希望可以用第二节那样的谱方法来描述，然而要注意有些情况的$W(t)$本征矢不能张成解空间（雷克就是这么说的）。

但是如果转移率满足所谓的细致平衡（detailed balance），我们就仍然可以用谱方法。

§3.2、细致平衡（detailed balance）

现在假设转移率w_{mn}与时间无关。

定态

系统长时间后的概率分布$\langle P^s \; |$

$P^s(n) = \lim_{t\to\infty} P(n,t) = \langle P^s \; | \; n\rangle$

在定态上，$\langle P^s \; |$不随时间改变，代入主方程：$\frac{\partial \langle P^s |}{\partial t} = \langle P^s \; | \; W = 0$

这说明$\langle P^s \; |$是W的属于本征值0的本征矢。（前面我们已经由的性质得到0必为W的本征值，其相应的左本征矢就是系统长时间之后的定态）

细致平衡（detailed balance）

我们已经知道时间连续的马尔科夫过程必有不随时间演化的定态。

如果定态满足：$P^s(n)w_{nm} = P^s(m)w_{mn}$，就说这是个细致平衡过程。

这个条件要求：在定态上，对任意两个态y_n和y_m，系统的几率由y_n到y_m的转移等于由y_m到y_n的转移。

（简单分析一下：在定态上，我们仅能得到$\sum_{m=1}^{M}(P^s(m)w_{mn} - P^s(n)w_{nm}) = 0$，求和为零并不能得到每一项都为零，因此细致平衡条件是比定态更高的要求，这也就是为什么称其为“细致”的原因。所有时间连续的马尔科夫过程必有不随时间演化的定态，但是定态不一定都是细致的。）

谱方法

对细致平衡过程，为了能用谱方法描述，我们需要对主方程稍稍变下形。为此在转移矩阵的基础上，再引入一个新的对称矩阵V，其矩阵元为：

$$V_{mn} = \sqrt{\frac{P^s(m)}{P^s(n)}}\, W_{mn}...(32)$$

可以验证，这个矩阵是对称的。

另外，令

$$P^{\sim}(n,t) = \frac{P(n,t)}{\sqrt{P^s(n)}}...(33)$$

满足：

$$\frac{\partial P^{\sim}(n,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{M} P^{\sim}(m,t)V_{mn}...(34)$$

$$\frac{\partial \langle P^{\sim}(t) \; |}{\partial t} = \langle P^{\sim}(t) \; | \; V...(35)$$

解得：

$$\langle P^{\sim}(t) \; | = \langle P^{\sim}(0) \; | \; e^{Vt}...(36)$$

这还只是形式解，我们希望可以用V的本征矢表示出来。

由于V是是对称矩阵，故必有一组完备正交归一的本征矢。用λ_i表示其本征值，$\langle \psi_i \; |$和$| \; \psi_i\rangle$分别表示左右本征矢，$i = 0, 1, 2... M - 1$

$V\ |\ \psi_i\rangle = \lambda_i\ |\ \psi_i\rangle, V\langle\psi_i\ | = \lambda_i\langle\psi_i\ |, \langle\psi_i\ |\ \psi_j\rangle = \delta_{ij,} \sum_{i=0}^{M-1}\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ | = I$

下面就是直接代入计算：

$$e^{Vt} = \sum_{i=0}^{M-1} e^{\lambda_i t}\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |...(37)$$

$$\langle P^{\sim}(t)\ | = \sum_{i=0}^{M-1} e^{\lambda_i t}\langle P^{\sim}(0)\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |...(38)$$

$$P^{\sim}(n,t) = \langle P^{\sim}(t)\ |\ n\rangle = \sum_{i=0}^{M-1} e^{\lambda_i t}\langle P^{\sim}(0)\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |\ n\rangle$$

$$= \sum_{m=1}^{M}\sum_{i=0}^{M-1} e^{\lambda_i t}\langle P^{\sim}(0)\ |\ m\rangle\langle m\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |\ n\rangle...(39)$$

$$P(n,t) = P^{\sim}(n,t)\sqrt{P^s(n)}$$

$$= \sum_{i=0}^{M-1}\sum_{m=1}^{M} e^{\lambda_i t}\sqrt{\frac{P^s(n)}{P^s(m)}}\ P(m,0)\langle m\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |\ n\rangle...(40)$$

V的本征值都是负的或零。令$\lambda_0 = 0$，其余的本征值为负。则：

$$P(n,t) = \sum_{m=1}^{M}\sqrt{\frac{P^s(n)}{P^s(m)}}\ P(m,0)\langle m\ |\ \psi_0\rangle\langle\psi_0\ |\ n\rangle + \sum_{i=1}^{M-1}\sum_{m=1}^{M} e^{\lambda_i t}\sqrt{\frac{P^s(n)}{P^s(m)}}\ P(m,0)\langle m\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |\ n\rangle...(41)$$

$$P^s(n) = \lim_{t\to\infty} P(n,t) = \sum_{m=1}^{M}\sqrt{\frac{P^s(n)}{P^s(m)}}\ P(m,0)\langle m\ |\ \psi_0\rangle\langle\psi_0\ |\ n\rangle$$

由上式得：$\langle m\ |\ \psi_0\rangle = \langle\psi_0\ |\ m\rangle = \sqrt{P^s(m)}$

于是：

$$P(n,t) = P^s(n) + \sum_{i=1}^{M-1}\sum_{m=1}^{M} e^{\lambda_i t}\sqrt{\frac{P^s(n)}{P^s(m)}}\ P(m,0)\langle m\ |\ \psi_i\rangle\langle\psi_i\ |\ n\rangle...(41)$$

$P(m,0)$为初始时刻的概率分布。

（例子见雷克书）。

§3.3、Mean first passage time

实际中，我们常常要考虑系统从某一个状态出发，首次到达另一特定状态所用的时间。

仍以随机行走问题为例，设粒子在$t = 0$时刻位于n_0处，我们关心的是粒子第一次达到n_p处所用的平均时间，即所谓的 Mean first passage time.

条件概率$P(n_0, 0\ |\ n,\ t)$由于n_0是给定的，故只和t有关，记为$Q_n(t)$，很明显$Q_n(0) = \delta_{nn_0}$

在初态n_0给定的情况下，$Q_n(t)$其实和$P(n,t)$是一回事。

下面雷克要了一个小技巧：假定$Q_{n_p}(t) = 0$

（注意：我们关心的是粒子第一次到达n_p所用的时间，因此在我们所考虑的时间范围内，可以认为粒子不会运动到n_p，因此这个假设是合理的。但是，这个假设又不可以当真，因为我们所考虑的是平均时间，在这个平均时间之前，粒子还是有一定的几率到达n_p，所以，$Q_{n_p}(t)$实际上不可能真正为零）

主方程：

$$\frac{\partial Q_n(t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{M}[Q_m(t)w_{mn}(t) - Q_n(t)w_{nm}(t)]\quad n \neq n_p$$

前面曾引入转移矩阵$W, W_{mn}(t) = w_{mn}(t) - \delta_{mn}\sum_{l=1}^{M} w_{ml}(t)$

现在把矩阵$W_{mn}(t)$的第n_p行和第n_p列去掉，得到一个新的矩阵$M(t)$，即$M_{mn}(t) = w_{mn}(t) - \delta_{mn}\sum_{l=1}^{M} w_{ml}(t)$，$m \neq n_p$，$n \neq n_p$

引入行向量$Q(t) = (...Q_n(t)...)\quad n \neq n_p$

则上面的主方程就可以写为：

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = QM...(42)$$

从这个方程中可以解出$Q(t)$.

在时刻t粒子仍“活着”（即还没有到达n_p）的概率为：

$$P(t) = \sum_{n\neq n_p}^{M} Q_n(t)...(43)$$

定义$f_{n_p}(t)dt$为$t \to t + dt$在内粒子到达n_p的概率，则

$$P(t + dt) = P(t) - f_{n_p}(t)dt$$

$$f_{n_p}(t) = -\frac{dP(t)}{dt}$$

于是粒子第一次到达n_p所用的平均时间为：

$$\langle t\rangle = \int_0^\infty tf_{n_p}(t)dt = -\int_0^\infty tdP(t) = -tP(t)\ |_0^\infty + \int_0^\infty P(t)dt = \int_0^\infty P(t)dt...(44)$$

雷克书中有这个方法的具体应用。

§4、布朗运动（Brownian motion）

1827年英国植物学家罗伯特.布朗在观察悬浮于水中的由花粉所迸裂出的粒子时，发现微粒呈不规则运动。

一般地，如果把一个较大的粒子（以后都称为布朗粒子，直径约微米量级）投入同密度的流体中时，由于流体密度的涨落，从微观上看，粒子将做快速的随机运动，这就是布朗运动。

布朗运动从宏观上揭示了微观物质的分立性。物质的分立性导致流体密度的涨落，从而对布朗粒子造成可观测的影响，使其做布朗运动。

1905年，爱因斯坦的奇迹年，三篇划时代的论文——狭义相对论、光量子论和布朗运动。

在那片关于布朗运动的论文里，爱因斯坦得到了一个重要的关系式：

$$D = \frac{RT}{N_A * 6\pi\eta a}$$

D是扩散系数，R是常数，T是温度，η是速度，a是布朗粒子的半径。

爱因斯坦研究布朗运动只是为了寻找物质分立性的证据，最初并没有意识到这个现象是如此地广泛。

§4.1、朗之万方程（Langevin equation）

朗之万方程

考虑一个布朗粒子在流体中的运动。为了简单，我们只考虑一维的。由于布朗粒子的尺度远大于流体分子的尺度，故其运动速度比远小于流体分子的平均速度，因此我们认为布朗运动是低速运动。

粒子将受到流体的两种作用力：

（1）阻力：由于是低速运动，阻力正比于速度；（2）流体分子对粒子的随机作用力$\xi(t)$

于是我们就可以写出运动方程：

$$\frac{dx(t)}{dt} = v(t)$$
$$\frac{dv(t)}{dt} = -\frac{\gamma}{m}v(t) + \frac{1}{m}\xi(t)...(45)$$
$$\text{初条件为：}x(0) = x_0, v(0) = v_0$$

这就是布朗运动的运动方程，称作朗之万方程。

形式解

朗之万方程可以形式地解出：

$$v(t) = v_0e^{-\frac{\gamma}{m}t} + \frac{1}{m}\int_0^t \xi(s)e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)}ds...(46)$$

$$x(t) = x_0 + \frac{m}{\gamma}(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})v_0 + \frac{1}{\gamma}\int_0^t \xi(s)(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)})ds...(47)$$

解的过程没什么难度，就不细说了。

但是……

但是这还只是形式解，对这个形式解我们束手无策。因为很明显，式中有一个我们根本就不知道是什么的东西$\xi(t)$.

这里一定要清楚，$\xi(t)$不是一个t的确定函数，而是一个随时间演化的随机变量。也就是说，在任意时刻，ξ的取值将是随机的而不是确定的。$\xi(t)$代表流体的背景噪声对布朗粒子的随机作用力。

虽然在任何时刻我们都不知道$\xi(t)$会是多少，但我们知道，在任何时刻$\xi(t)$都是一个随机变量，其取值有一个概率分布。$\xi(t)$的概率分布随时间演化的过程将是一个稳定的马尔科夫过程。

我们假设是高斯白噪声过程，即：在任何时刻t，$\xi(t)$的概率分布都是一个高斯分布，且

$$\langle\xi(t)\rangle = \int \xi P(\xi, t)d\xi = 0...(48)$$

$$\langle\xi_1(t_1)\xi_2(t_2)\rangle = \iint \xi_1\xi_2P(\xi_1, t_1; \xi_2, t_2)d\xi_1d\xi_2 = g\delta(t_2 - t_1)...(49)$$

g是噪声强度。

这说明不同时刻的ξ的分布是不相关的。

期望和矩

由于$\xi(t)$是随机变量，$x(t)$和$v(t)$也将是随机变量，且是由$\xi(t)$决定的。

我们关心的是$x(t)$和$v(t)$的期望及其它相关的统计特征。对ξ的分布取平均，利用(48)和(49)则：

$$
\begin{aligned}
\langle v(t)\rangle &= v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}, \langle x(t)-x_0\rangle = \frac{m}{\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})v_0 \\
\langle v(0)\rangle &= v_0, \langle x(0)\rangle = x_0 \\
\langle v(t_2)v(t_1)\rangle &= (v_0^2-\frac{g}{2m\gamma})e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2+t_1)}+\frac{g}{2m\gamma}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-t_1)} \\
\langle (x(t)-x_0)^2\rangle &= \frac{m^2}{\gamma^2}(v_0^2-\frac{g}{2m\gamma})(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})^2+\frac{g}{\gamma^2}[t-\frac{m}{\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})]...(50)
\end{aligned}
$$

我先直接给出了结果，下面我将给出具体的计算过程，不关心的可以直接略过。

计算过程

$$
\langle v(t)\rangle = \langle v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}\rangle + \langle \frac{1}{m}\int_0^t \xi(s)e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)}ds\rangle = v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}+\frac{1}{m}\int_0^t\langle\xi(s)\rangle e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)}ds = \langle v_0 e^{-\frac{\gamma}{m}t}\rangle
$$

$$
\begin{aligned}
\langle x(t)-x_0\rangle &= \langle \frac{m}{\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})v_0\rangle + \frac{1}{\gamma}\int_0^t\langle\xi(s)\rangle(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)})ds \\
&= \frac{m}{\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})v_0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
v(t_2)v(t_1) &= v_0^2 e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2+t_1)} + \frac{v_0}{m}[\int_0^{t_1} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-s)}\xi(s)ds + \int_0^{t_2} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-s)}\xi(s)ds] \\
&+ \frac{1}{m^2}\int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-s_1)}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-s_2)}\xi(s_1)\xi(s_2)ds_1ds_2
\end{aligned}
$$

中间两项取平均得零，于是

$$
\begin{aligned}
\langle v(t_2)v(t_1)\rangle &= v_0^2 e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2+t_1)} + \frac{1}{m^2}\int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-s_1)}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-s_2)}\langle\xi(s_1)\xi(s_2)\rangle ds_1ds_2 \\
&= v_0^2 e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2+t_1)} + \frac{1}{m^2}\int_0^{t_1}\int_0^{t_2} e^{-\frac{\gamma}{m}(t_1-s_1)}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-s_2)}g\delta(s_2-s_1)ds_1ds \\
&= (v_0^2-\frac{g}{2m\gamma})e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2+t_1)}+\frac{g}{2m\gamma}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-t_1)}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
(x(t)-x_0)^2 &= \frac{m^2}{\gamma^2}v_0^2(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})^2+\frac{2mv_0}{\gamma^2}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})\int_0^t\xi(s)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s)})ds \\
&+ \frac{1}{\gamma^2}\int_0^t\xi(s_1)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_1)})ds_1\int_0^t\xi(s_2)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_2)})ds_2
\end{aligned}
$$

第二项取平均得零，化简第三项：

$$
\begin{aligned}
\frac{1}{\gamma^2}\int_0^t\xi(s_1)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_1)})ds_1\int_0^t\xi(s_2)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_2)})ds_2 &= \frac{1}{\gamma^2}\int_0^t\int_0^t(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_1)})(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_2)})\xi(s_1)\xi(s_2)ds_1ds_2 \\
\langle\frac{1}{\gamma^2}\int_0^t\xi(s_1)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_1)})ds_1\int_0^t\xi(s_2)(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_2)})ds_2\rangle &= \frac{1}{\gamma^2}\int_0^t\int_0^t(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_1)})(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_2)})\langle\xi(s_1)\xi(s_2)\rangle ds_1ds_2 \\
&= \frac{1}{\gamma^2}\int_0^t\int_0^t(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_1)})(1-e^{-\frac{\gamma}{m}(t-s_2)})g\delta(s_2-s_1)ds_1ds_2 \\
&= \frac{g}{\gamma^2}[t-\frac{m}{2\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})^2-\frac{m}{\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})]
\end{aligned}
$$

于是：

$$
\langle (x(t)-x_0)^2\rangle = \frac{m^2}{\gamma^2}(v_0^2-\frac{g}{2m\gamma})(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})^2+\frac{g}{\gamma^2}[t-\frac{m}{\gamma}(1-e^{-\frac{\gamma}{m}t})]
$$

终于结束了繁琐的计算过程，可以暂时松一口气了。
下面我们来分析一下结果：

结果分析

（1）当t很大时，$\langle (x(t)-x_0)^2\rangle$中起主要作用的将是$\frac{g}{\gamma^2}t$，其它的小量可以忽略，则$\langle (x(t)-x_0)^2\rangle = \frac{g}{\gamma^2}t$，这和我们前面随机行走的结果是一样的。令扩散系数$D = \frac{g}{2\gamma^2}$，那么$\langle (x(t)-x_0)^2\rangle = 2Dt$

（2）我们假定布朗粒子和流体处于温度为T的热平衡态，这个假设是合理的。并且认为初速度v_0不是一个给定的值，而应该是一个在温度T下的玻尔兹曼分布，由能量均分定理：

$$
\frac{1}{2}m\langle v_0^2\rangle_T = \frac{1}{2}kT
$$

（这里要注意，加一个下标T表示在该温度下对玻尔兹曼分布取平均，和前面相区别；前面不加下标表示对随机变量ξ取平均）

$$
\langle v_0^2\rangle_T = \frac{kT}{m}...(51)
$$

并且$\langle v_0\rangle_T = 0, \langle x_0\rangle_T = 0$

（3）由于布朗粒子和流体处于热平衡态，而前面已经说过平衡态上的一切物理过程都是平稳过程，平稳过程不同时刻之间的二阶矩之和时间差有关。所以由$\langle v(t_2)v(t_1)\rangle = (v_0^2 - \frac{g}{2m\gamma})e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2+t_1)} + \frac{g}{2m\gamma}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-t_1)}$，必须有

$$v_0^2 = \frac{g}{2m\gamma}...(52)$$

这时我们认为v_0^2应该是取平均的结果，即$\langle v_0^2\rangle_T$

那么：

$$\langle v_0^2\rangle_T = \frac{kT}{m} = \frac{g}{2m\gamma}...(53)$$

$$g = 2\gamma kT...(54)$$

而

$$\langle\ \langle v(t_2)v(t_1)\rangle\ \rangle_T = \frac{kT}{m}e^{-\frac{\gamma}{m}(t_2-t_1)}$$

(4)这时

$$\langle\ \langle (x(t) - x_0)^2\rangle\ \rangle_T = \frac{g}{\gamma^2}[t - \frac{m}{\gamma}(1 - e^{-\frac{\gamma}{m}t})]$$

将(54)代入扩散系数，得：

$$D = \frac{kT}{\gamma}$$

§4.2、谱密度（spectral density）

什么是谱密度？

设$\psi(t)$是一随时间演化的随机变量，这里时间t的取值可以一直取到无穷，但是，在实际中，我们只能取有限长的时间段T，即令：

$$\psi(t,T) = \psi(t), -\frac{T}{2} \le t \le \frac{T}{2}\text{时}$$
$$\psi(t,T) = 0, \text{其他}$$

T只是告诉你我们选的随机变量是和时间段的长度T有关的，真正的时间变量仍是t.

做$\psi(t,T)$的傅里叶变换：

$$\psi^{\sim}(w,T) = \int_{-\infty}^{\infty}\psi(t,T)e^{iwt}dt...(54)$$

定义谱密度为：

$$S_{\psi\psi}(w) = \lim_{T\to\infty}\frac{\psi^{\sim}(w,T)\psi^{\sim}(w,T)^*}{T}...(55)$$

代入计算：（不关心的可以直接看结果）

$$S_{\psi\psi}(w) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t_1,T)e^{iwt_1}dt_1\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t_2,T)e^{-iwt_2}dt_2$$
$$= \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}dt_2\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t_1,T)\psi(t_2,T)e^{-iw(t_2-t_1)}dt_1$$

令$t_2 - t_1 = \tau$，则：

$$S_{\psi\psi}(w) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}d\tau\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t_1+\tau,T)\psi(t_1,T)e^{-iw\tau}dt_1$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}e^{-iw\tau}[\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t_1+\tau,T)\psi(t_1,T)dt_1]d\tau$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty}e^{-iw\tau}[\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t+\tau,T)\psi(t,T)dt]d\tau...(56)$$

记$\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t+\tau,T)\psi(t,T)dt = C_{\psi\psi}(\tau)$，则：

$$S_{\psi\psi}(w) = \int_{-\infty}^{\infty}e^{-iw\tau}C_{\psi\psi}(\tau)d\tau...(57)$$

在各态历经假设下，$C_{\psi\psi}(\tau) = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{\infty}\psi(t+\tau,T)\psi(t,T)dt = \langle\psi(t+\tau,T)\psi(t,T)\rangle$

代入就可以算出谱密度。

布朗运动的谱密度

（为了避免字母重复，下面用T_h表示温度，而T表示取的时间长度）

（1）随机作用力$\xi(t)$

$$C_{\xi\xi}(\tau) = \langle\psi(t+\tau)\psi(t)\rangle = g\delta(\tau)\ldots(58)$$

$$S_{\xi\xi}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iw\tau} g\delta(\tau)d\tau = g = 2\gamma kT_h\ldots(59)$$

（2）随机速度$v(t)$

$$C_{vv}(\tau) = \langle v(t+\tau)v(t)\rangle = \frac{g}{2m\gamma}e^{-\frac{\gamma}{m}|\tau|}\ldots(60)$$

$$S_{vv}(w) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iw\tau}\frac{g}{2m\gamma}e^{-\frac{\gamma}{m}|\tau|}d\tau = \frac{2\gamma kT_h}{m^2w^2+\gamma^2}\ldots(61)$$

雷克书上有图和例子。