



综述

Markov 过程的环流理论及其应用

献给钱敏平教授 86 寿辰

吴秉杰, 贾晨*

北京计算科学研究中心应用与计算数学研究部, 北京 100193

E-mail: wubingjie@csrc.ac.cn, chenja@csrc.ac.cn

收稿日期: 2024-09-29; 接受日期: 2025-02-11; 网络出版日期: 2025-04-09; * 通信作者
国家自然科学基金 (批准号: 12271020, 12131005 和 U2230402) 资助项目

摘要 Markov 过程是描述介观热力学系统的基本动力学模型. 近年来, 随着非平衡统计物理与随机热力学的理论突破, Markov 过程的环流理论也在蓬勃发展与不断完善中. 本文对 Markov 过程的三种不同环流 (生成树环流、消圈环流和序列匹配环流) 进行系统性比较, 并全面阐述三种不同环流所对应的环流分解定理、可逆性的环流判别法、净环流的涨落定理、环流的对称性关系和环流的大偏差等. 最后, 本文展示环流理论在生命科学与统计物理中的广泛应用, 并对该领域的重要文献进行全面性梳理.

关键词 Markov 链 半 Markov 过程 非平衡 熵产生 热力学第二定律 随机热力学 涨落定理 大偏差

MSC (2020) 主题分类 60J10, 60J20, 60J27, 60J28, 60K15, 60J60, 60F10, 82C05, 82C35, 92C40

1 引言

在过去 30 年内, 随机热力学取得了突破性进展, 已然成为非平衡统计物理最有影响力的学术分支之一 (参见文献 [47, 97, 101]). Markov 过程是描述介观热力学系统的基本动力学模型. 由于任意 Markov 过程总可以被具有离散状态空间的 Markov 链所逼近, Markov 链便成为了热力学系统最基本且最重要的概率模型. 在该领域中, 热力学平衡态在数学上对应于可逆 Markov 过程, 非平衡稳态在数学上对应于平稳不可逆 Markov 过程, 距离平衡态的远近通常由熵产生这一概念所刻画, 而熵产生可以表示为热力学流与热力学力的双线性函数 [35, 43, 74, 78, 79].

著名数学家 Kolmogorov^[61] 很早就注意到, Markov 过程的可逆性可以通过其环动力学来描述: 平稳 Markov 链是可逆的当且仅当 Markov 链沿任意环的转移概率的乘积与沿其反向环的转移概率的乘积都是相等的. 该准则称为 Kolmogorov 环条件, 它推广了细致平衡化学反应网络所满足的 Wegscheider 条件 (参见文献 [51, 103]). 该条件首次将 Markov 过程的可逆性与环动力学联系在一起, 这是一个

英文引用格式: Wu B J, Jia C. Circulation theory for Markov processes and its applications (in Chinese). Sci Sin Math, 2025, 55: 1475–1504, doi: 10.1360/SSM-2024-0301

重要的理论飞跃. 事实上, 熵产生不仅可以沿着转移图的边进行分解, 也可以沿着转移图的环进行分解, 此时的热力学流被称作环流, 而热力学力被称作环亲和力^[94].

Markov 链的环流理论在物理学、化学、生物学等自然科学中具有广泛应用 (参见文献 [34, 111]). 事实上, Markov 链的环流可以按三种不同的方式定义. 在 20 世纪 60 年代, Hill 首次将 Markov 链的环动力学引入细胞膜离子泵与肌肉收缩等介观生化系统的研究, 利用图表方法给出了环流分解定理以及环流的一种计算方法 (参见文献 [39–41]). Hill 还特别指出, 热力学系统的不可逆性只有在环形运动完成之后才会呈现出来, 如细胞内自由能的转换与耗散. 随后, Schnakenberg^[94] 推广了 Hill 的理论, 用图论中生成树的思想定义了一套环流理论. 在该理论中, 首先要指定转移图的某个生成树, 每个基本环对应于转移图中不属于生成树的一条边 (称为转移图的弦), 而只有基本环才可以定义环流 (简称为生成树环流), 即单位时间内 Markov 链通过弦的次数.

从 20 世纪 80 年代开始, 以钱敏、钱敏平等为代表的一批中国数学家以平稳 Markov 过程为模型开展了对非平衡稳态的研究, 并建立了一整套非平衡稳态的数学理论, 其中的核心内容之一就是 Markov 链的消圈环流理论^[58, 88–90]. 在该理论中, 每个环对应于转移图中的一条不自交回路, 所有环都可以定义环流, 而环流按一种沿轨道消圈的方式进行定义 (简称为消圈环流), 即单位时间内环被消除的次数. 他们得到了环流的一个优美的表达式, 并证明了类似于电学中 Kirchhoff 定律的环流分解定理. 更重要的是, 他们发现平稳 Markov 链是可逆的当且仅当 Markov 链沿任意环的环流与沿其反向环的环流都是相等的. 该结果揭示了非平衡热力学系统的本质特征, 即存在非零净环流. 在随后的工作中, Kalpazidou^[60] 利用不同的方法独立地发展了 Markov 链的消圈环流理论. 为了突出环表示理论的重要性, Kalpazidou 将其形象地比喻为 Markov 链的 Fourier 变换.

近期, Pietzonka 等^[75] 基于序列匹配的思想提出了 Markov 链的新型环流理论. 在该理论中, 每个环对应于转移图中的任意一条允许自交的回路, 所有回路都可以定义环流 (简称为序列匹配环流), 即单位时间内回路匹配的次数. 在众多数学家、物理学家的努力下, Markov 链的环流理论已经被推广到更一般的半 Markov 过程^[4, 22] 以及紧流形上的扩散过程^[29, 85] 上. 具体地, Qian 和 Wang^[85] 利用 Hodge 理论在紧 Riemann 流形上的扩散过程中发展了一套严格的环流理论, 给出了过程可逆性的环流刻画, 并证明了相应的环流分解定理.

三种不同形式的环流都可以沿着 Markov 链的轨道进行定义. 近年来, 随机热力学最重要的进展之一是, 发现很多沿轨道定义的热力学量 (如熵产生与环流) 满足各种形式的涨落定理 (参见文献 [11, 20, 21, 26, 30, 38, 46, 63, 68, 69, 95, 96, 110]) 与对称性关系 (参见文献 [30, 52]). 这些涨落定理推广了经典的热力学第二定律, 将热力学第二定律从不等式形式加强为等式形式. 对于生成树环流, Andrieux 和 Gaspard^[3] 证明了生成树环流在长时间极限下满足弱形式的涨落定理. 此外, Poletini 和 Esposito^[76] 证明了生成树环流在任意有限时刻满足弱形式的暂态涨落定理. 事实上, 文献 [59] 指出生成树环流所满足的弱形式的涨落定理实际上等价于熵产生的涨落定理^[96], 因此自然成立.

对于消圈环流, Andrieux 和 Gaspard^[2] 指出环流应当满足强形式的涨落定理, 但是他们的证明是完全错误的. 对于单环 Markov 链, Qian 和 Xie^[83] 严格证明了环流的涨落定理. 随后, Ge^[28] 将该结果推广到了具有唯一公共状态的多环 Markov 链上. 对于一般 Markov 链, Jia 等^[52] 严格证明了环流所满足的各种强形式的涨落定理以及对称性关系. 对于序列匹配环流, 相应的强形式的涨落定理与对称性关系也已经在最近的文献中得到证明 (参见文献 [75]). 此外, 环流的涨落定理与对称性关系已经被推广到具有连续状态空间的 Markov 过程. 文献 [29] 利用 Brown 游弋理论与 Williams Brown 轨道分解定理, 证明了圆周上任意扩散过程的环流满足各种形式的涨落定理及对称性关系.

本文对 Markov 过程的三种不同环流 (生成树环流、消圈环流和序列匹配环流) 进行系统性比较,

并全面阐述三种不同环流所对应的环流分解定理、可逆性的环流判别法、净环流的涨落定理、环流的对称性关系和环流的大偏差等. 最后, 本文展示环流理论在生命科学与统计物理中的广泛应用, 并对该领域的重要文献进行全面性梳理.

2 三种环流的定义及其比较

2.1 Kolmogorov 环条件

在统计物理中, 具有随机性的介观热力学系统通常由具有离散或连续状态空间的 Markov 过程所刻画. 为了简单起见, 本文考虑由离散时间 Markov 链 $\xi = (\xi_n)_{n \geq 0}$ 所描述的热力学系统. 需要强调的是, 以下所有理论都可以平行推广到连续时间 Markov 链甚至半 Markov 过程中. 假定 Markov 链具有状态空间 $S = \{1, 2, \dots, N\}$, 其转移概率矩阵为 $P = (p_{ij})_{i,j \in S}$, 其中 p_{ij} 表示从状态 i 到状态 j 的转移概率. 这里允许 Markov 链具有有限状态空间 ($N < \infty$) 或可列状态空间 ($N = \infty$). 该 Markov 链所对应的转移图可以表示为有向图 $G = (S, E)$, 其中结点集 S 为系统的状态空间, 有向边集 E 包含所有具有正概率的状态转移, 如图 1 所示. 本文用 $\langle i, j \rangle$ 表示从状态 i 到状态 j 的有向边. 因此有向边集 E 可以表示为

$$E = \{\langle i, j \rangle \in S \times S : p_{ij} > 0\}.$$

转移图 G 中有向边的个数记为 $|E| = M$, 其中 $|E|$ 表示集合 E 中元素的个数. 为了简单起见, 假定 Markov 链不可约且正常返, 于是它具有唯一的不变分布 $\pi = (\pi_i)_{i \in S}$. 注意到, 不可约性保证了转移图 G 是连通的, 且转移图 G 可能包含从某结点到自身的边, 如图 1 所示.

在正式介绍环流理论之前, 首先回顾 Markov 链的回路和环这两个基本概念. 我们强调, 这里的回路采用文献 [75] 中的定义, 而非文献 [58, 60] 中的定义. 而这里的环采用文献 [58, 60] 中的定义.

定义 2.1 转移图 G 中从某状态到自身的有向路径称为 Markov 链的一条回路, 例如, 从状态 i_1 到自身的有向路径 $o: i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \dots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$ 就是一条回路. 进一步地, 如果 $i_1 \neq i_2, \dots, i_s$, 则称 o 为非重叠回路; 如果 $i_1, i_2, \dots, i_s$ 各不相同, 则称 o 为非自交回路.

定义 2.2 设 $i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \dots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$ 与 $j_1 \rightarrow j_2 \rightarrow \dots \rightarrow j_r \rightarrow j_1$ 为 Markov 链的两个非自交回路. 如果 $r = s$, 且存在正整数 k 使得 $j_1 = i_{k+1}, j_2 = i_{k+2}, \dots, j_n = i_{k+s}$, 其中下标 $k+1, k+2, \dots, k+s$

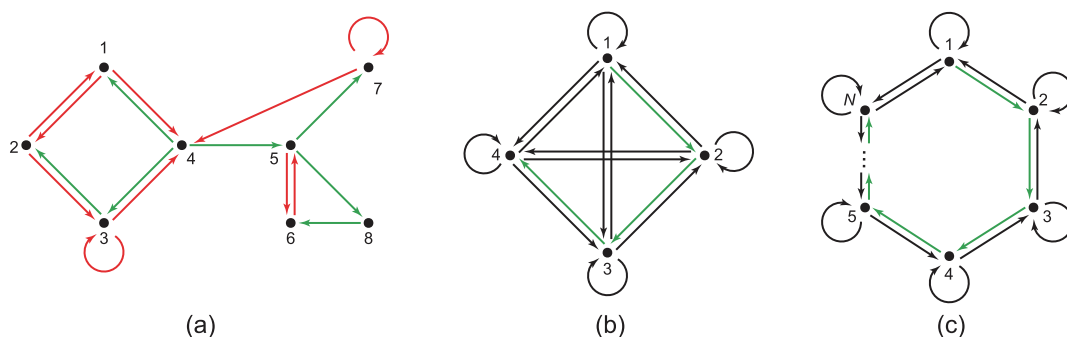


图 1 (网络版彩图) 各类 Markov 链的转移图与相应的生成树 (参见文献 [59]). (a) 具有一般转移图的 Markov 链, 其中绿色箭头表示根结点为 4 的生成树 T , 红色箭头表示 T 的弦; (b) 四状态全连接 Markov 链, 其中每个状态可以转移到自身或其他状态; (c) N 状态单环 Markov 链. 该系统具有环状拓扑, 每个状态可以转移到自身或它的两个相邻结点. 在 (b) 和 (c) 中, 绿色箭头均表示生成树 T

是模 k 运算后的结果, 则称这两个回路是等价的. 回路 $i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \cdots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$ 在上述等价关系下的等价类称为一个环, 记为 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$.

由上述定义可知 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1$, $2 \rightarrow 3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ 和 $3 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 这三个回路等价, 且对应同一个环 $(1, 2, 3)$.

定义 2.3 回路 $o: i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \cdots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$ 的反向回路定义为 $o-: i_1 \rightarrow i_s \rightarrow \cdots \rightarrow i_2 \rightarrow i_1$. 类似地, 环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$ 的反向环定义为 $c- = (i_1, i_s, \dots, i_2)$.

如果 Markov 链是平稳的, 且满足如下的细致平衡条件:

$$\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji}, \quad i, j \in S,$$

则称 Markov 链是可逆的. 早在 20 世纪 30 年代, 著名数学家 Kolmogorov^[61] 就注意到, Markov 链的可逆性可以通过其环动力学来描述.

定理 2.1 平稳 Markov 链 ξ 是可逆的当且仅当对于所有的环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$, Markov 链沿着环 c 的转移概率的乘积与沿着反向环 $c-$ 的转移概率的乘积相等, 即

$$p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1} = p_{i_1 i_s} p_{i_s i_{s-1}} \cdots p_{i_3 i_2} p_{i_2 i_1}. \quad (2.1)$$

该准则称为 Kolmogorov 环条件, 它首次将 Markov 过程的可逆性与环动力学联系到一起, 这是一个重要的理论飞跃. 在 20 世纪 60 年代, Hill 首次将 Markov 链的环动力学引入介观生化系统的研究, 并给出了环流分解定理 (参见文献 [39–41]). 随后, 在以钱敏、钱敏平等为代表的中外数学家、物理学家的共同努力下, Markov 过程的环流理论不断发展完善 (参见文献 [58, 88–90]). 本节将重点介绍 Markov 链环流的三种不同的定义, 并阐述它们之间的内在联系.

2.2 消圈环流

在 20 世纪 60 年代, Hill 首次将 Markov 链的环动力学引入细胞膜离子泵与肌肉收缩等介观生化系统的研究中, 利用图表方法给出了环流分解定理以及环流的一种计算方法, 但是并没有给出环与环流的严格数学定义 (参见文献 [39–41]). 在 20 世纪 80 年代, 钱敏、钱敏平等完善并推广了 Hill 的理论, 建立了一套按轨道消圈方式定义的环流理论 (参见文献 [88–90]). 具体地, 沿着 Markov 链的轨道会不断形成各种环. 如果持续消去 Markov 链 $\xi = (\xi_n)_{n \geq 0}$ 的轨道中形成的环, 并关注消去环后剩余的轨道, 则会获得一个新的 Markov 链 $\tilde{\xi} = (\tilde{\xi}_n)_{n \geq 0}$, 称为导出链. 例如, 如果原 Markov 链 ξ 的轨道为 $\{1, 2, 3, 3, 2, 3, 4, 1, 4, \dots\}$, 则相应的导出链 $\tilde{\xi}$ 的轨道以及形成的环如表 1 所示.

确切地讲, 导出链的状态是 S 中不同状态组成的有限序列, 表示为 $[i_1, i_2, \dots, i_s]$. 下面给出导出链的严格数学定义.

定义 2.4 导出链 $\xi = (\xi_n)_{n \geq 0}$ 的轨道定义为 $\tilde{\xi}_0 = [\xi_0]$, 且

表 1 原 Markov 链、导出链以及形成的环

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8
原 Markov 链 ξ_n	1	2	3	3	2	3	4	1	4
导出链 $\tilde{\xi}_n$	[1]	[1, 2]	[1, 2, 3]	[1, 2, 3]	[1, 2]	[1, 2, 3]	[1, 2, 3, 4]	[1]	[1, 4]
形成的环				(3)	(2, 3)			(1, 2, 3, 4)	

$$\tilde{\xi}_n = \begin{cases} [i_1, i_2, \dots, i_s, i_{s+1}], & \text{如果 } \tilde{\xi}_{n-1} = [i_1, i_2, \dots, i_s] \text{ 且 } \xi_n = i_{s+1} \neq i_1, i_2, \dots, i_s, \\ [i_1, i_2, \dots, i_r], & \text{如果 } \tilde{\xi}_{n-1} = [i_1, i_2, \dots, i_s] \text{ 且存在 } 1 \leq r \leq s \text{ 使得 } \xi_n = i_r. \end{cases}$$

如果 $\tilde{\xi}_{n-1} = [i_1, i_2, \dots, i_s]$, 且存在 $1 \leq r \leq s$ 使得 $\xi_n = i_r$, 即 $\tilde{\xi}_n = [i_1, i_2, \dots, i_r]$, 则称 Markov 链 ξ 在时刻 n 形成环 $(i_r, i_{r+1}, \dots, i_s)$.

可以证明这样定义的 $\tilde{\xi}$ 也是一个 Markov 链^[58]. 根据上述形成环的定义, 可以定义 Markov 链的消圈环流.

定义 2.5 记 N_n^c 为 Markov 链在时刻 n 形成环 c 的次数. 在时刻 n , 环 c 的经验 (消圈) 环流定义为

$$J_n^c = \frac{1}{n} N_n^c.$$

相应地, 在时刻 n , 环 c 的经验净 (消圈) 环流定义为 $\tilde{J}_n^c = J_n^c - J_n^{c-}$, 其中 $c-$ 为 c 的反向环. 环 c 的环流 J^c 和净环流 $\tilde{J}^c$ 分别定义为

$$J^c = \lim_{n \rightarrow \infty} J_n^c, \quad \tilde{J}^c = \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{J}_n^c, \quad \text{a.s.}$$

直观地讲, 环流 J^c 表示环 c 在单位时间内形成的次数, 而净环流 $\tilde{J}^c$ 表示环 c 在单位时间内形成的净次数. 记 $\mathcal{C}$ 为转移图 G 中所有环所构成的集合, 称为 Markov 链的环空间. 注意到, 消圈环流是定义在环空间 $\mathcal{C}$ 上的. 进一步地, 可以计算消圈环流的解析表达式 (参见文献 [58, 定理 1.3.3]).

定理 2.2 对于环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$, 有

$$J^c = p_{i_1 i_2} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1} \pi_{i_1} g(i_2, i_2 | \{i_1\}) g(i_3, i_3 | \{i_1, i_2\}) \cdots g(i_s, i_s | \{i_1, \dots, i_{s-1}\}), \quad (2.2)$$

其中

$$g(i_k, i_k | \{i_1, \dots, i_{k-1}\}) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathbb{P}(\xi_n = i_k, \xi_m \notin \{i_1, \dots, i_{k-1}\}, \forall 1 \leq m \leq k-1 | \xi_0 = i_k)$$

为 Markov 链的禁忌 Green 概率. 特别地, 当状态空间 S 有限时, 有

$$J^c = p_{i_1 i_2} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1} \frac{D(i_1, i_2, \dots, i_s)}{\sum_{j \in S} D(j)},$$

其中 $D(j_1, j_2, \dots, j_r)$ 表示矩阵 $I - P$ 去掉第 $j_1, j_2, \dots, j_r$ 行和列所得到的子矩阵的行列式.

如果环 c 通过有向边 $\langle i, j \rangle$, 则记 $\langle i, j \rangle \in c$. 环流理论的核心结果之一是如下著名的环流分解定理 (参见文献 [58, 定理 1.3.5]).

定理 2.3 对任意有向边 $\langle i, j \rangle \in E$, 有

$$\pi_i p_{ij} = \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{\langle i, j \rangle \in c\}} J^c, \quad (2.3)$$

其中 1_A 表示集合 A 的示性函数, 而等式右端的求和项包含了所有通过有向边 $\langle i, j \rangle$ 的环 c .

上述环流分解定理表明从状态 i 到状态 j 的概率流可以分解为通过有向边 $\langle i, j \rangle$ 的所有环的消圈环流的和. 类似地, 有净环流的分解定理:

$$\pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji} = \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{\langle i, j \rangle \in c\}} \tilde{J}^c.$$

作为上述分解的一个自然推论, 回顾 Qian 和 Qian^[88] 所给出的矩阵形式的环流分解定理. 注意到

$$\begin{aligned}\pi_i p_{ij} &= \frac{1}{2}(\pi_i p_{ij} + \pi_j p_{ji}) + \frac{1}{2}(\pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji}) \\ &= \frac{1}{2}(\pi_i p_{ij} + \pi_j p_{ji}) + \frac{1}{2} \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{(i,j) \in c\}} \tilde{J}^c.\end{aligned}$$

两端同时除以 π_i , 有

$$p_{ij} = \frac{1}{2} \left(p_{ij} + \frac{\pi_j p_{ji}}{\pi_i} \right) + \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{(i,j) \in c\}} \frac{\tilde{J}^c}{2\pi_i} =: p_{ij}^s + \sum_{c \in \mathcal{C}} p_{ij}^c.$$

注意到, 以 p_{ij}^s 为元素的矩阵 $P^s = (p_{ij}^s)$ 实际上是平稳 Markov 链的转移速率矩阵 $P = (p_{ij})$ 与其时间倒逆过程的转移概率矩阵 $P^- = (\pi_j p_{ij} / \pi_i)$ 的算数平均. 显然 P^s 也是一个转移概率矩阵, 且由其生成的平稳 Markov 链是可逆的. 于是立即有如下推论.

推论 2.1 Markov 链的转移速率矩阵 $P = (p_{ij})_{i,j \in S}$ 可作如下的分解:

$$p_{ij} = p_{ij}^s + \sum_{c \in \mathcal{C}} p_{ij}^c,$$

其中 p_{ij}^s 是转移概率的细致平衡部分, 满足 $\pi_i p_{ij}^s = \pi_j p_{ji}^s$; $\sum_{c \in \mathcal{C}} p_{ij}^c$ 是转移概率的环流平衡部分, 满足 $2\pi_i p_{ij}^c = \tilde{J}^c 1_{\{(i,j) \in c\}}$.

这里需要强调的是, 推论 2.1 给出了 Markov 链转移速率的一种具有深刻物理含义的分解.

2.3 生成树环流

在 20 世纪 70 年代, Schnakenberg^[94] 用图论中生成树的思想定义了一套环流理论. 首先回顾生成树与基本环的定义 (参见文献 [60]).

定义 2.6 设 T 为转移图 G 的有向子图, 即 T 的所有结点和边也是 G 的结点和边, 且令 $\bar{T}$ 表示 T 所对应的无向图, 则称满足下列三个条件的子图 T 为图 G 的生成树 (也称为极大树):

- (i) T 是 G 的覆盖子图, 即 T 包含 G 的所有结点;
- (ii) $\bar{T}$ 是连通的;
- (iii) $\bar{T}$ 没有回路, 这里无向图的回路定义为某结点到自身的无向路径.

为了简单起见, 在下文中同时使用 T 来表示生成树本身和它的边集. 在通常情形下, 生成树的选取并不是唯一的, 一个图可能有許多不同的生成树. 容易证明 (参见文献 [60]), 任意生成树 T 必须包含转移图 G 的所有结点, 且一定包含 $N - 1$ 条边, 如图 1 中的绿色箭头所示.

定义 2.7 如果有向边 $l \notin T$, 则称 l 为 T 的弦. 由于 $\bar{T}$ 是连通的且没有回路, 如果在生成树 T 中添加弦 l , 则会导致无向子图 $\overline{T \cup \{l\}}$ 恰好包含一个无向回路. 记基本环 c_l 是由添加弦 l 得到的回路所对应的环, 其方向由 l 的方向所决定.

如图 1(a) 中所示的系统, 如果在生成树 T 中添加弦 $l = \langle 2, 1 \rangle$ (红色箭头所示), 则可以得到基本环 $c_l = (2, 1, 4, 3)$. 由 $|E| = M$ 且 $|T| = N - 1$, 容易看出任意生成树 T 必然有 $M - N + 1$ 个弦. 由于弦与基本环之间存在一一对应关系, 所以可以用 Markov 链通过弦 l 的次数来定义基本环 c_l 形成的次数.

定义 2.8 在时刻 n , 基本环 c_l 的经验 (生成树) 环流定义为

$$Q_n^{c_l} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n 1_{\{(\xi_{k-1}, \xi_k) = l\}}.$$

相应地, 在时刻 n , 基本环 c_l 的经验净 (生成树) 环流定义为 $\tilde{Q}_n^{c_l} = Q_n^{c_l} - Q_n^{c_l-}$, 其中 c_l- 为 c_l 的反向环. 基本环 c_l 的环流 Q^{c_l} 和净环流 $\tilde{Q}^{c_l}$ 分别定义为

$$Q^{c_l} = \lim_{n \rightarrow \infty} Q_n^{c_l}, \quad \tilde{Q}^{c_l} = \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{Q}_n^{c_l}, \quad \text{a.s.}$$

直观上, 环流 Q^{c_l} 表示单位时间内 Markov 链通过弦 l 的次数, 而净环流 $\tilde{Q}^{c_l}$ 表示单位时间内 Markov 链通过弦 l 的净次数. 对于弦 $l = \langle i, j \rangle$, 由 Markov 链的遍历定理容易看出

$$Q^{c_l} = \pi_i p_{ij}, \quad \tilde{Q}^{c_l} = \pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji}.$$

记 $\mathcal{L} = \{c_l : l \in E \setminus T\}$ 为由弦生成的所有基本环所构成的集合, 称为 Markov 链的基本环空间. 注意到, 生成树环流是定义在基本环空间 $\mathcal{L}$ 上的.

如果基本环 c_l 只包含一个或两个状态, 则 $c_l = c_l-$, 此时 $\tilde{Q}_n^{c_l} = 0$. 对于弦 $l = \langle i, j \rangle$, 如果基本环 c_l 包含三个或三个以上的状态, 则容易看出 $l- = \langle j, i \rangle$ 也是一个弦, 并且 c_l- 恰好是由弦 $l-$ 所生成的环.

生成树环流也有相应的环流分解定理 (参见文献 [60, 定理 4.5.1]).

定理 2.4 对任意有向边 $\langle i, j \rangle \in E$, 有

$$\pi_i p_{ij} = \sum_{c_l \in \mathcal{L}} H^{c_l}(i, j) Q^{c_l}. \quad (2.4)$$

这里对给定的生成树 T , H^{c_l} 是边集 E 上的函数, 定义如下:

$$H^{c_l}(i, j) = \begin{cases} 1, & \text{如果 } \langle i, j \rangle \in c_l \text{ 且 } \langle i, j \rangle \in T \text{ 或 } \langle i, j \rangle = l, \\ -1, & \text{如果 } \langle i, j \rangle \notin c_l, \langle j, i \rangle \in c_l \text{ 且 } \langle i, j \rangle \in T, \\ 0, & \text{否则.} \end{cases} \quad (2.5)$$

2.4 序列匹配环流

近期, Pietzonka 等^[75] 基于序列匹配的思想提出了 Markov 链的新型环流理论. 首先回顾定义 2.1 中回路的概念. 记 $\mathcal{O}$ 为转移图 G 中所有回路所构成的集合, 称为 Markov 链的回路空间. 记 $\mathcal{O}^N$ 为转移图 G 中所有非重叠回路所构成的集合. 进一步地, 记 $\mathcal{O}_x^N$ 为转移图 G 中所有以 x 为初始位置的非重叠回路所构成的集合. 显然有 $\mathcal{O}^N = \bigcup_{x \in S} \mathcal{O}_x^N \subset \mathcal{O}$.

Markov 链的轨道可以看作一个无穷序列. 如果序列中的某段与某回路精确匹配, 则认为 Markov 链形成了一个对应的回路 (也称为序列匹配环). 与消圈环流不同, 这里沿着 Markov 链的轨道不用进行消圈. 由此可以给出序列匹配环流的定义.

定义 2.9 在时刻 n , 回路 $o: i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \cdots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$ 的经验 (序列匹配) 环流定义为

$$K_n^o = \frac{1}{n} \sum_{k=s}^n 1_{\{\xi_{k-s}=i_1, \xi_{k-s+1}=i_2, \dots, \xi_{k-1}=i_s, \xi_k=i_1\}}.$$

相应地, 在时刻 n , 回路 o 的经验 (序列匹配) 净环流可定义为 $\tilde{K}_n^o = K_n^o - K_n^{o-}$, 这里 $o-$ 为 o 的反向回路. 回路 o 的环流 K^o 和净环流 $\tilde{K}^o$ 分别定义为

$$K^o = \lim_{n \rightarrow \infty} K_n^o, \quad \tilde{K}^o = \lim_{n \rightarrow \infty} \tilde{K}_n^o, \quad \text{a.s.}$$

直观上, 环流 K^o 表示单位时间内 Markov 链轨道与回路 o 匹配的次数, 而净环流 $\tilde{K}^o$ 表示单位时间内 Markov 链轨道与回路 o 匹配的净次数. 由 Markov 链的遍历定理容易看出, 对于任意回路 $o: i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \cdots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$, 有

$$K^o = \pi_{i_1} p_{i_1 i_2} \cdots p_{i_s i_1}. \quad (2.6)$$

可以看到, 序列匹配环流是定义在回路空间 $\mathcal{O}$ 上的, 本质上考虑的是回路形成的次数, 为了叙述简便, 仍称其为环流.

序列匹配环流也有相应的环流分解定理.

定理 2.5 对任意有向边 $\langle i, j \rangle \in E$ 和结点 $x \in S$, 有

$$\pi_i p_{ij} = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} U^o(i, j) K^o,$$

其中 $U^o(i, j)$ 表示回路 o 通过有向边 $\langle i, j \rangle$ 的次数.

需要强调的是, 序列匹配环流的分解是在固定初始位置 x 的非重叠回路上进行的. 这是为了保证轨道上的每段序列不会同时对两个不同回路的形成产生贡献. 在后续讨论中, 我们也将限制在回路子空间 $\mathcal{O}_x^N$ 上考虑经验序列匹配环流 $(K_n^o)_{o \in \mathcal{O}_x^N}$ 的性质, 这将为理清序列匹配环流与其他两种环流之间的关系起到重要作用.

2.5 三种环流间的关系

接下来全面地比较三种不同的环流: 消圈环流、生成树环流和序列匹配环流. 为了简单起见, 假定 Markov 链的状态空间有限. 生成树环流定义在基本环空间 $\mathcal{L}$ 上, 消圈环流定义在环空间 $\mathcal{C}$ 上, 而序列匹配环流则定义在回路空间 $\mathcal{O}$ 上. 通常情形下有 $\mathcal{L} \subset \mathcal{C} \subset \mathcal{O}$, 因此从环动力学的角度, 序列匹配环流的描述最为完整, 消圈环流次之, 生成树环流最不完整. 此外, 由于生成树一般而言并不唯一, 不同生成树选取会对应不同的生成树环流. 相比之下, 消圈环流与序列匹配环流并不依赖于生成树的选取.

另外, 更多的环通常意味着对环流性质更为复杂的讨论. 容易看出, 即使 Markov 链的状态空间有限, 转移图 G 中仍有无穷多个回路, 即 $|\mathcal{O}| = \infty$, 而环与基本环的个数则是有限的. 由于每个弦对应基本环空间 $\mathcal{L}$ 中的唯一元素, 所以有 $|\mathcal{L}| = |E \setminus T| = M - N + 1$. 由于消圈环流的复杂性, 所以很难给出 $|\mathcal{C}|$ 的统一的解析表达式.

为了更清晰地探究基本环空间 $\mathcal{L}$ 与环空间 $\mathcal{C}$ 的区别, 下面关注两个特殊的例子. 首先考虑转移图是全连接图的 Markov 链, 即对所有的 $i, j \in S$ 有 $p_{ij} > 0$, 如图 1(b) 所示. 其中包含 k 个状态的环的数量为 $N(N-1) \cdots (N-k+1)/k$, 因此有

$$|\mathcal{C}| = \sum_{k=1}^N \frac{N \cdots (N-k+1)}{k}.$$

特别地, 当 $N = 4$ 时, 有 $|\mathcal{C}| = 24$, 相应的环空间为

$$\begin{aligned} \mathcal{C} = \{ & (1), (2), (3), (4), (1, 2), (1, 3), (1, 4), (2, 3), (2, 4), (3, 4), \\ & (1, 2, 3), (1, 2, 4), (1, 3, 2), (1, 3, 4), (1, 4, 2), (1, 4, 3), (2, 3, 4), (2, 4, 3), \\ & (1, 2, 3, 4), (1, 2, 4, 3), (1, 3, 2, 4), (1, 3, 4, 2), (1, 4, 2, 3), (1, 4, 3, 2) \}. \end{aligned}$$

若选定生成树 $T = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, 则有 $|\mathcal{L}| = 13$, 相应的基本环空间为

$$\mathcal{L} = \{(1), (2), (3), (4), (1, 2), (2, 3), (3, 4), (1, 2, 3), (1, 3, 2), (2, 3, 4), (2, 4, 3), (1, 2, 3, 4), (1, 4, 3, 2)\}.$$

因此对于全连接 Markov 链, 基本环会比环少很多.

接下来考虑单环 Markov 链, 即对所有的 $|i - j| \geq 2$ 有 $p_{ij} = 0$, 其中下标 i 与 j 是模 N 运算后的结果, 如图 1(c) 所示. 显然, 有 $|\mathcal{C}| = 2N + 2$, 相应的环空间为

$$\mathcal{C} = \{(1), \dots, (N), (1, 2), \dots, (N - 1, N), (N, 1), (1, 2, \dots, N), (1, N, \dots, 2)\}. \quad (2.7)$$

如果选定生成树 $T = 1 \rightarrow 2 \rightarrow \dots \rightarrow N$, 则有 $|\mathcal{L}| = 2N + 1$, 相应的基本环空间为

$$\mathcal{L} = \{(1), \dots, (N), (1, 2), \dots, (N - 1, N), (1, 2, \dots, N), (1, N, \dots, 2)\}.$$

因此对于单环系统, 基本环空间只比环空间少了一个元素, 即 $(N, 1)$.

接下来进一步研究三种环流之间的转换关系. 为了叙述简单, 在下文中假设周期边界条件成立, 即 $\xi_0 = \xi_n$, 这也是文献 [42] 中标准的假设条件. 在该假设下, 对于任意弦 l , 类似于消圈环流的环流分解定理, 容易得到

$$Q_n^{cl} = \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{l \in c\}} J_n^c, \quad (2.8)$$

其中等式右端的求和项包含了通过弦 l 的所有环. 该等式说明生成树环流可以表示为消圈环流的线性组合. 另外, 注意到回路 o 所对应的轨道经过消圈过程同样可以形成一系列环. 令 $W^o(c)$ 表示回路 o 形成环 c 的次数. 如果 Markov 链的初始位置是 $\xi_0 = x$, 则对任意环 $c \in \mathcal{C}$, 有

$$J_n^c = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} W^o(c) K_n^o. \quad (2.9)$$

该等式说明消圈环流可以表示为序列匹配环流的线性组合.

3 环流的涨落定理与对称性关系

3.1 可逆性的环流刻画

从 20 世纪 80 年代开始, 以钱敏、钱敏平等为代表的一批中国数学家以平稳 Markov 过程为模型开展了对非平衡稳态的研究, 并建立了一整套非平衡稳态的数学理论 (参见文献 [58, 88–90]). 这套非平衡稳态的数学理论以可逆性、熵产生与环流为核心概念, 其中包括前文提到的 Markov 过程的消圈环流理论.

在该理论中, 热力学平衡态在数学上对应于可逆 Markov 过程, 非平衡稳态在数学上对应于平稳不可逆 Markov 过程, 距离平衡态的远近通常由熵产生这一概念所刻画, 热力学系统处于平衡态当且仅当系统的熵产生率为零. Prigogine 等在很多不同的热力学系统中给出了熵产生率 S^{tot} 的具体表达式, 并统一归纳为

$$S^{\text{tot}} = \sum_k J_k \cdot X_k \geq 0, \quad (3.1)$$

其中 J_k 为系统的第 k 个热力学流, 而 X_k 为系统的第 k 个热力学力, 即系统的熵产生率通常由热力学流与热力学力的双线性函数来定义 (参见文献 [35, 78, 79]). 特别地, 平稳 Markov 链的熵产生率可以表示为 (参见文献 [94])

$$S^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle \in E} (\pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji}) \log \frac{\pi_i p_{ij}}{\pi_j p_{ji}} \geq 0, \quad (3.2)$$

其中 $\pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji}$ 表示状态 i 与 j 之间的热力学流 (即净概率流), $\log(\pi_i p_{ij} / \pi_j p_{ji})$ 表示状态 i 与 j 之间的热力学力. 在本节的讨论中, 总是假设对任意 $i, j \in S$, $p_{ij} > 0$ 当且仅当 $p_{ji} > 0$. 这个条件保证了如果 Markov 链的状态空间有限, 则其一定具有有限的熵产生率.

钱敏、钱敏平等进一步给出了平稳 Markov 过程熵产生率的抽象数学定义, 即平稳 Markov 过程与它的时间倒逆过程的相对熵, 该定义自然蕴涵着平稳 Markov 过程可逆当且仅当其熵产生率为零这一事实 (参见文献 [58, 88–90]). 钱学派进一步指出, Markov 链的可逆性也可以通过其环流来进行刻画. 接下来讨论三种不同环流与 Markov 链可逆性之间的关系. 利用三种环流的环流分解定理容易得到如下 Markov 链的可逆性判别法.

定理 3.1 平稳 Markov 链可逆当且仅当如下条件之一成立:

- (i) Markov 链的熵产生率为零, 即 $S^{\text{tot}} = 0$;
- (ii) Markov 链满足 Kolmogorov 环条件, 即对任意环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$, 有

$$p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1} = p_{i_1 i_s} p_{i_s i_{s-1}} \cdots p_{i_3 i_2} p_{i_2 i_1};$$

- (iii) 对任意环 $c \in \mathcal{C}$, 环 c 与其反向环 c^- 的消圈环流相等, 即 $J^c = J^{c^-}$;
- (iv) 对任意基本环 $c_l \in \mathcal{L}$, 环 c_l 与其反向环 c_l^- 的生成树环流相等, 即 $Q^{c_l} = Q^{c_l^-}$;
- (v) 对任意回路 $o \in \mathcal{O}^N$, 回路 o 与其反向回路 o^- 的序列匹配环流相等, 即 $K^o = K^{o^-}$.

上述定理表明, 对于三种环流中的任意一种, 平稳 Markov 链可逆当且仅当任意环的环流与其反向环的环流都是相等的. 值得注意的是, 上述定理中的 (iv) 本质上要求, 存在生成树 T 使得对任意弦 $l = \langle i, j \rangle \in E \setminus T$, 有 $\pi_i p_{ij} = \pi_j p_{ji}$. 这是一个弱于细致平衡条件的可逆性判别法, 在实际问题中具有广泛应用.

需要强调的是, 在统计力学中, 平衡态热力学系统在数学上对应于可逆 Markov 过程. 该系统与外界没有物质与能量的净交换, 即没有能量耗散. 这类似于经典力学中的保守系统^[5]. 在经典力学中, 如果 $\mathbb{R}^n$ 中的向量场 $\vec{F}$ (即系统所受的力) 是某个势函数 U 的负梯度, 即 $\vec{F} = -\nabla U$, 则称其为保守的. 在数学分析中, 关于保守系统, 有如下的判定定理^[91].

定理 3.2 $\mathbb{R}^n$ 中的向量场 $\vec{F}$ 是保守的当且仅当向量场 $\vec{F}$ 在任意光滑闭曲线 S 上的路径积分为零, 即

$$\oint_S \vec{F} \cdot d\vec{s} = 0. \quad (3.3)$$

上述定理表明, 系统所受的力 $\vec{F}$ 是保守的, 当且仅当它沿着任意光滑闭曲线所做的功为零. 例如, 系统在重力场移动过程中重力做功, 此时 $\vec{F}$ 表示重力场, U 表示重力势能, 而 $\oint_S \vec{F} \cdot d\vec{s}$ 表示系统在重力场中沿曲线 S 移动时重力所做的功. 特别地, 当系统从一点移动到另一点时, 保守力所做的功只与始末两点的位置有关, 而与所经过的路径无关.

如果系统所受的所有力都是保守的, 则其没有能量耗散. 而在统计力学中, 没有能量耗散的平衡态系统在数学上通常由可逆 Markov 链来刻画. 显然保守系统是可逆性的确定性动力学描述, 而可逆

Markov 链是可逆性的随机动力学描述. 方程 (3.3) 说明, 在确定性动力学中, 环结构同样与系统的可逆性紧密相关. 在随机动力学中, $\log(\pi_i p_{ij}/\pi_j p_{ji})$ 表示状态 i 与 j 之间的热力学力. 如果 Markov 链是可逆的, 则由 Kolmogorov 环条件, 沿着任意环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s, i_1)$, 有

$$\pi_{i_1} p_{i_1 i_2} \pi_{i_2} p_{i_2 i_3} \cdots \pi_{i_s} p_{i_s i_1} = \pi_{i_1} p_{i_1 i_s} \pi_{i_s} p_{i_s i_{s-1}} \cdots \pi_{i_2} p_{i_2 i_1}.$$

等式两边同时取 $\log$, 得到

$$\log \frac{\pi_{i_1} p_{i_1 i_2}}{\pi_{i_2} p_{i_2 i_1}} + \log \frac{\pi_{i_2} p_{i_2 i_3}}{\pi_{i_3} p_{i_3 i_2}} + \cdots + \log \frac{\pi_{i_s} p_{i_s i_1}}{\pi_{i_1} p_{i_1 i_s}} = 0. \quad (3.4)$$

该等式说明 Markov 链可逆当且仅当热力学力沿着任意环所做的功等于零. 比较方程 (3.3) 与 (3.4), 可以看出确定性动力学与随机动力学中可逆性的判别准则完全等价.

3.2 热力学第二定律的环流刻画

方程 (3.2) 已经给出 Markov 链熵产生率的数学定义. 由于 $\pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji}$ 与 $\log(\pi_i p_{ij}/\pi_j p_{ji})$ 具有相同的符号, 所以容易看出熵产生率一定是非负的, 这就是热力学第二定律的严格数学描述. 可逆 Markov 链 (平衡态) 的熵产生率为零, 而平稳不可逆 Markov 链 (非平衡稳态) 的熵产生率是严格正的.

我们已经看到, 熵产生率可以表示为热力学流 (净概率流) 与热力学力的双线性函数. 根据 Markov 链的环流分解定理, 净概率流可以分解为净环流的线性组合, 因此熵产生率也可以沿着环进行分解. 对于生成树环流, Schnakenberg^[94] 发现熵产生率可以写成净环流与环亲和力的双线性函数. 随后, 钱敏、钱敏平等将这个结果推广到了消圈环流上 (参见文献 [58, 88–90]).

定义 3.1 环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$ 的强度定义为

$$\gamma^c = p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1},$$

即 Markov 链沿着环 c 的转移概率的乘积. 环 c 的亲和力定义为

$$\log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}} = \log \frac{p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1}}{p_{i_1 i_s} p_{i_s i_{s-1}} \cdots p_{i_3 i_2} p_{i_2 i_1}}.$$

类似地, 回路 $o: i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \cdots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$ 的强度定义为

$$\gamma^o = p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1},$$

即 Markov 链沿着回路 o 的转移概率的乘积. 回路 o 的亲和力定义为 $\log(\gamma^o/\gamma^{o-})$.

定理 3.3 对任意状态 $x \in S$, 有

$$S^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{c_l \in \mathcal{L}} \tilde{Q}^{c_l} \log \frac{\gamma^{c_l}}{\gamma^{c_l-}} = \frac{1}{2} \sum_{c \in \mathcal{C}} \tilde{J}^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}} = \frac{1}{2} \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} \tilde{K}^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}}, \quad (3.5)$$

其中 γ^c 是环 c 的强度, γ^{c_l} 是基本环 c_l 的强度, γ^o 是回路 o 的强度.

证明 关于生成树环流和消圈环流的证明可参见文献 [94] 和 [58, 定理 1.5.9], 这里只给出序列匹配环流的证明. 由序列匹配环流的环流分解定理 (定理 2.5), 有

$$\pi_i p_{ij} - \pi_j p_{ji} = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} U^o(i, j) K^o - \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} U^{o-}(j, i) K^{o-} = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} U^o(i, j) \tilde{K}^o. \quad (3.6)$$

注意到, 对任意回路 $o: i_1 \rightarrow i_2 \rightarrow \cdots \rightarrow i_s \rightarrow i_1$, 有

$$\gamma^o = p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \cdots p_{i_{s-1} i_s} p_{i_s i_1} = \prod_{\langle i, j \rangle \in E} p_{ij}^{U^o(i, j)}. \quad (3.7)$$

结合方程 (3.2), (3.6) 和 (3.7), 得到

$$S^{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{\langle i, j \rangle \in E} \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} U^o(i, j) \tilde{K}^o \log \frac{p_{ij}}{p_{ji}} = \frac{1}{2} \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} \tilde{K}^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}}.$$

证毕. $\square$

在上述定理中, $\log(\gamma^{c_l}/\gamma^{c_l-})$, $\log(\gamma^c/\gamma^{c-})$ 和 $\log(\gamma^o/\gamma^{o-})$ 分别表示三种环流的环亲和力. 该定理对三种不同环流, 将熵产生率写成净环流与环亲和力的双线性函数, 其中 $\tilde{J}^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}}$ 可以理解为沿着环 c 的熵产生率, 而且 $\tilde{K}^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}}$ 可以理解为沿着回路 o 的熵产生率. 利用上述分解, 可以对消圈环流给出更精细的热力学第二定律 [52, 59].

定理 3.4 对任意环 $c \in \mathcal{C}$, 有

$$\tilde{J}^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}} \geq 0.$$

上述定理表明, 对于消圈环流, 不仅系统的总熵产生率非负, 沿着每个环的熵产生率也是非负的. 这给出了比传统热力学第二定律强得多的非平衡系统的精细刻画.

类似地, 对序列匹配环流, 我们也有精细版本的热力学第二定律, 即沿任意回路的熵产生率都是非负的.

定理 3.5 对任意状态 $x \in S$ 和任意回路 $o \in \mathcal{O}_x^N$, 有

$$\tilde{K}^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}} \geq 0.$$

证明 由方程 (2.6) 容易看出 $\tilde{K}^o = \pi_x(\gamma^o - \gamma^{o-})$. 于是对任意回路 $o \in \mathcal{O}_x^N$, 有

$$\tilde{K}^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}} = \pi_x(\gamma^o - \gamma^{o-}) \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}} \geq 0.$$

证毕. $\square$

需要强调的是, 尽管精细版本的热力学第二定律对于消圈环流与序列匹配环流都成立, 但对于生成树环流并不总是成立的. 换言之, 沿着基本环的熵产生率并不总是非负的 (参见文献 [59]), 即可能存在 $c_l \in \mathcal{L}$ 使得

$$\tilde{Q}^{c_l} \log \frac{\gamma^{c_l}}{\gamma^{c_l-}} < 0. \quad (3.8)$$

由此可以看到, 利用消圈环流与序列匹配环流的概念, 可以给出热力学第二定律更精细的刻画. 而熵产生率沿着基本环的分解只是一种形式上的分解, 并不具有明确的物理含义. 这展示了消圈环流与序列匹配环流在研究热力学问题中的巨大优势.

3.3 净环流的涨落定理

涨落定理是非平衡统计物理近 30 年来最重要的进展之一 (参见文献 [47, 97, 101]). 在随机热力学中, 系统的熵产生可以沿着随机过程的轨道来定义, 我们将这种沿轨道定义的熵产生称作经验熵产生. 首先回顾经验熵产生率的定义 (参见文献 [96]).

定义 3.2 Markov 链 ξ 在时刻 n 的经验熵产生率定义为

$$S_n^{\text{tot}} = \frac{1}{n} \log \frac{\mu_0(\xi_0) p_{\xi_0 \xi_1} p_{\xi_1 \xi_2} \cdots p_{\xi_{n-1} \xi_n}}{\mu_n(\xi_n) p_{\xi_n \xi_{n-1}} p_{\xi_{n-1} \xi_{n-2}} \cdots p_{\xi_1 \xi_0}} = \frac{1}{n} \log \frac{\mu_0(\xi_0)}{\mu_n(\xi_n)} + \frac{1}{n} \sum_{k=0}^{n-1} \log \frac{p_{\xi_k \xi_{k+1}}}{p_{\xi_{k+1} \xi_k}},$$

其中 $\mu_0 = (\mu_0(i))_{i \in S}$ 表示 ξ_0 的分布, 而 $\mu_n = (\mu_n(i))_{i \in S}$ 表示 ξ_n 的分布.

经典的热力学理论可以看作随机热力学的宏观平均结果. 容易证明, 对任意平稳 Markov 链, 有

$$\mathbb{E}[S_n^{\text{tot}}] = \mathbb{E} \left[\log \frac{\pi_{\xi_0} p_{\xi_0 \xi_1}}{\pi_{\xi_1} p_{\xi_1 \xi_0}} \right] = \sum_{\langle i, j \rangle \in E} \pi_i p_{ij} \log \frac{\pi_i p_{ij}}{\pi_j p_{ji}} = S^{\text{tot}} \geq 0.$$

事实上, Maxwell^[71] 很早就指出热力学第二定律是大量分子的统计规律; 他甚至已经意识到, 在任意一个固定的时刻, 热力学第二定律在一个充分小的分子群体中总是会被违背的. Seifert^[97] 证明了经验熵产生率满足如下的暂态涨落定理:

$$\frac{\mathbb{P}(S_n^{\text{tot}} = z)}{\mathbb{P}(S_n^{\text{tot}} = -z)} = e^{nz}. \quad (3.9)$$

上述暂态涨落定理说明, 满足热力学第二定律的轨道与违背热力学第二定律的轨道的概率比恰好为指数函数的形式. 由暂态涨落定理容易可以得到如下积分形式的涨落定理:

$$\mathbb{E}[e^{-nS_n^{\text{tot}}}] = \sum_z e^{-nz} \mathbb{P}(S_n^{\text{tot}} = z) = \sum_z \mathbb{P}(S_n^{\text{tot}} = -z) = 1.$$

利用 Jensen 不等式, 积分涨落定理自然退回到经典的热力学第二定律, 即 $\mathbb{E}[S_n^{\text{tot}}] \geq 0$. 在随机热力学中, 涨落定理将热力学第二定律从不等式关系推广到了非平凡的等式关系.

类似于熵产生率的环流分解, 在周期边界条件 $\xi_0 = \xi_n$ 下, 经验熵产生率与三种经验净环流有如下的表示关系 (参见文献 [59]):

$$\begin{aligned} S_n^{\text{tot}} &= \frac{1}{2} \sum_{c_l \in \mathcal{L}} \tilde{Q}_n^{c_l} \log \frac{\gamma^{c_l}}{\gamma^{c_l-}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{c \in \mathcal{C}} \tilde{J}_n^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{o \in \mathcal{O}_x} \tilde{K}_n^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}}, \end{aligned}$$

其中假设初始位置 $\xi_0 = x$. 我们已经看到, 经验熵产生满足暂态涨落定理和积分涨落定理. 一个很自然的问题是, 涨落定理对于三种经验净环流是否仍然成立?

针对这个问题, Andrieux 和 Gaspard^[2] 研究了净消圈环流的涨落定理, 但他们的证明是完全错误的. 对于单环 Markov 链, Qian 和 Xie^[83] 严格证明了净环流的涨落定理. 随后, Ge^[28] 将该结果推广到了具有唯一公共状态的多环 Markov 链上. 对于一般 Markov 链, Jia 等^[52] 严格证明了净消圈环流所满足的各种形式的涨落定理.

注意到环 c 与其反向环 c^- 的经验净环流满足 $\tilde{J}_n^c = -\tilde{J}_n^{c^-}$, 即这两个环的净环流并不是独立的. 在下文中, 环 c 与其反向环 c^- 只考虑其中一个, 所考虑的环不妨称为正向环. 令 $\tilde{\mathcal{C}}$ 为所有正向环所构成的集合, 即任意环 c 与其反向环 c^- 只有一个包含在空间 $\tilde{\mathcal{C}}$ 中. 类似地, 可以同样定义空间 $\tilde{\mathcal{L}}$ 和 $\tilde{\mathcal{O}}$.

下面的定理表明净消圈环流满足暂态涨落定理, 它刻画了经验净环流联合分布的对称性 (参见文献 [52]).

定理 3.6 对任意环 $c_1 \in \tilde{\mathcal{C}}$, 有

$$\frac{\mathbb{P}(\tilde{J}_n^{c_1} = \tilde{\nu}^{c_1}, \tilde{J}_n^c = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}} : c \neq c_1)}{\mathbb{P}(\tilde{J}_n^{c_1} = -\tilde{\nu}^{c_1}, \tilde{J}_n^c = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}} : c \neq c_1)} = e^{n\tilde{\nu}^{c_1} \log \frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_1-}}}. \quad (3.10)$$

下面的定理表明净消圈环流满足积分涨落定理 [52].

定理 3.7 对任意 $c \in \tilde{\mathcal{C}}$, 有

$$\mathbb{E} \left[\exp \left\{ -n\tilde{J}_n^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}} \right\} \right] = 1.$$

类似地, 由 Jensen 不等式, 得到如下热力学第二定律的精细版本:

$$\mathbb{E} \left[\tilde{J}_n^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}} \right] \geq 0.$$

该方程比定理 3.4 中的结论略强, 它表明系统沿着每个环的熵产生率也满足热力学第二定律, 从而揭示了非平衡系统背后隐藏的精细热力学结构.

下面的定理表明净消圈环流满足 Kurchan-Lebowitz-Spohn 型涨落定理, 它刻画了经验净环流矩母函数的对称性 (参见文献 [52]).

定理 3.8 对任意 $\lambda = (\lambda^c)_{c \in \tilde{\mathcal{C}}} \in \mathbb{R}^{\tilde{\mathcal{C}}}$, 令 $\tilde{g}_n(\lambda) = \mathbb{E}[e^{n \sum_{c \in \tilde{\mathcal{C}}} \lambda^c \tilde{J}_n^c}]$ 为经验净环流 $(\tilde{J}_n^c)_{c \in \tilde{\mathcal{C}}}$ 的矩母函数. 则对任意 $c_1 \in \tilde{\mathcal{C}}$, 有

$$\tilde{g}_n(\lambda^{c_1}, \dots) = \tilde{g}_n \left(- \left(\lambda^{c_1} + \log \frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_1-}} \right), \dots \right).$$

进一步考虑系统在长时间极限下的涨落行为. 具体地, 在长时间极限下, 经验净环流的联合分布满足

$$\mathbb{P}(\tilde{J}_n^c = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}}) \propto e^{-nI_{\tilde{J}}(\tilde{\nu})}, \quad n \rightarrow \infty, \quad (3.11)$$

其中 $\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}^c)_{c \in \tilde{\mathcal{C}}} \in \mathbb{R}^{\tilde{\mathcal{C}}}$, $I_{\tilde{J}}$ 称为经验净环流 $(\tilde{J}_n^c)_{c \in \tilde{\mathcal{C}}}$ 的大偏差速率函数, 刻画了经验净环流收敛到净环流的指数阶的收敛速率. 下面的定理表明净消圈环流满足 Gallavotti-Cohen 型涨落定理, 它刻画了经验净环流速率函数的对称性 (参见文献 [52]).

定理 3.9 对任意 $c_1 \in \tilde{\mathcal{C}}$, 有

$$I_{\tilde{J}}(\tilde{\nu}^{c_1}, \dots) = I_{\tilde{J}}(-\tilde{\nu}^{c_1}, \dots) - \left(\log \frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_1-}} \right) \tilde{\nu}^{c_1}.$$

对于序列匹配环流, Pietzonka 等 [75] 证明了上述所有形式的涨落定理同样成立. 类似地, 在长时间极限下, 经验净 (序列匹配) 环流的联合分布满足

$$\mathbb{P}(\tilde{K}_n^o = \tilde{\nu}^o, \forall o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N) \propto e^{-nI_{\tilde{K}}(\tilde{\nu})}, \quad n \rightarrow \infty,$$

其中 $\tilde{\nu} = (\tilde{\nu}^o)_{o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N} \in \mathbb{R}^{\tilde{\mathcal{O}}_x^N}$, $I_{\tilde{K}}$ 称为经验净环流 $(\tilde{K}_n^o)_{o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N}$ 的大偏差速率函数.

定理 3.10 设 Markov 链的初始位置为 $\xi_0 = x$, 则对任意 $o_1 \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N$, 有

(i) (暂态涨落定理)

$$\frac{\mathbb{P}(\tilde{K}_n^{o_1} = \tilde{\nu}^{o_1}, \tilde{K}_n^o = \tilde{\nu}^o, \forall o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N : o \neq o_1)}{\mathbb{P}(\tilde{K}_n^{o_1} = -\tilde{\nu}^{o_1}, \tilde{K}_n^o = \tilde{\nu}^o, \forall o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N : o \neq o_1)} = e^{n\tilde{\nu}^{o_1} \log \frac{\gamma^{o_1}}{\gamma^{o_1-}}};$$

(ii) (积分涨落定理)

$$\mathbb{E} \left[\exp \left\{ -n \tilde{K}_n^{o_1} \log \frac{\gamma^{o_1}}{\gamma^{o_1-}} \right\} \right] = 1;$$

(iii) (Kurchan-Lebowitz-Spohn 型涨落定理) 对任意 $\lambda = (\lambda^o)_{o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N}$, 令 $\tilde{h}_n(\lambda) = \mathbb{E}[e^{n \sum_{o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N} \lambda^o \tilde{K}_n^o}]$ 为经验净环流 $(\tilde{K}_n^o)_{o \in \tilde{\mathcal{O}}_x^N}$ 的矩母函数, 则有

$$\tilde{h}_n(\lambda^{o_1}, \dots) = \tilde{h}_n \left(- \left(\lambda^{o_1} + \log \frac{\gamma^{o_1}}{\gamma^{o_1-}} \right), \dots \right);$$

(iv) (Gallavotti-Cohen 型涨落定理)

$$I_{\tilde{K}}(\tilde{\nu}^{o_1}, \dots) = I_{\tilde{K}}(-\tilde{\nu}^{o_1}, \dots) - \left(\log \frac{\gamma^{o_1}}{\gamma^{o_1-}} \right) \tilde{\nu}^{o_1}.$$

需要强调的是, 对于生成树环流, 相应的涨落定理并不总成立. 文献 [3] 证明了经验净生成树环流满足如下弱形式的涨落定理:

$$\frac{\mathbb{P}(\tilde{Q}_n^{c_l} = \tilde{\nu}^{c_l}, \forall c_l \in \tilde{\mathcal{L}})}{\mathbb{P}(\tilde{Q}_n^{c_l} = -\tilde{\nu}^{c_l}, \forall c_l \in \tilde{\mathcal{L}})} = e^{n \sum_{c_l \in \tilde{\mathcal{L}}} \tilde{\nu}^{c_l} \log \frac{\gamma^{c_l}}{\gamma^{c_l-}}}. \quad (3.12)$$

文献 [59] 指出, 上述弱形式的涨落定理等价于经验熵产生率的涨落定理, 因此自然成立. 但在通常情形下, 经验净生成树环流并不满足强形式的各种涨落定理^[73, 77]. 以积分涨落定理为例, 根据方程 (3.8) 和 Jensen 不等式, 有

$$\mathbb{E} \left[\exp \left\{ -n \tilde{Q}_n^{c_l} \log \frac{\gamma^{c_l}}{\gamma^{c_l-}} \right\} \right] \neq 1.$$

这进一步说明了消圈环流和序列匹配环流在研究热力学问题中具有巨大优势.

3.4 环流的大偏差理论

随机过程的大偏差理论主要关心过程长时间涨落行为中的小概率事件^[42, 102], 它与长时间极限下的涨落定理密切相关. 接下来回顾三种经验环流的大偏差结果. 以消圈环流为例, 在周期边界条件下, Markov 链经验消圈环流 $(J_n^c)_{c \in \mathcal{C}}$ 的状态空间为

$$\mathcal{V} = \left\{ (\nu^c)_{c \in \mathcal{C}} : \nu^c \geq 0, \sum_{c \in \mathcal{C}} |c| \nu^c = 1 \right\},$$

其中 $|c|$ 表示环 c 的长度, 即环 c 所经过的状态数量. 根据 Varadhan 的标准定义^[102], 如果下列三个条件成立, 则称经验消圈环流 $(J_n^c)_{c \in \mathcal{C}}$ 满足以 $I_J : \mathcal{V} \rightarrow [0, \infty]$ 为速率函数的大偏差原理:

(i) 对任意 $\alpha \geq 0$, 水平集 $\{\nu \in \mathcal{V} : I_J(\nu) \leq \alpha\}$ 是紧的;(ii) 对任意开集 $U \subset \mathcal{V}$, 有

$$\liminf_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \mathbb{P}((J_n^c)_{c \in \mathcal{C}} \in U) \geq - \inf_{\nu \in U} I_J(\nu); \quad (3.13)$$

(iii) 对任意闭集 $F \subset \mathcal{V}$, 有

$$\limsup_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \mathbb{P}((J_n^c)_{c \in \mathcal{C}} \in F) \leq - \inf_{\nu \in F} I_J(\nu). \quad (3.14)$$

该定义中的后两条表明经验环流以指数速率收敛到环流, 而速率函数 I_J 刻画了收敛的具体指数阶, 即

$$\mathbb{P}(J_n^c = \nu^c, \forall c \in \mathcal{C}) \propto e^{-nI_J(\nu)}, \quad n \rightarrow \infty,$$

其中 $\nu = (\nu^c)_{c \in \mathcal{C}} \in \mathcal{V}$. 经验环流的大偏差结果可以直接应用到经验净环流中. 由压缩原理^[12] 容易得到

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(\tilde{J}_n^c = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}}) &= \mathbb{P}(J_n^c - J_n^{c-} = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}}) \\ &= \sum_{\nu^c - \nu^{c-} = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}}} \mathbb{P}(J_n^c = \nu^c, \forall c \in \mathcal{C}) \\ &\propto \sum_{\nu^c - \nu^{c-} = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}}} e^{-nI_J(\nu)} \\ &\propto e^{-nI_{\tilde{J}}(\tilde{\nu})}, \quad n \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (3.15)$$

这表明经验净环流 $\tilde{J}_n^c$ 也满足大偏差原理, 相应的速率函数 $I_{\tilde{J}}$ 为

$$I_{\tilde{J}}(\tilde{\nu}) = \inf_{\{\nu \in \mathcal{V} : \nu^c - \nu^{c-} = \tilde{\nu}^c, \forall c \in \tilde{\mathcal{C}}\}} I_J(\nu).$$

事实上, 在净环流的 Gallavotti-Cohen 型涨落定理 (定理 3.9) 中, 我们已经默认了经验净环流的大偏差原理成立. 这说明如果能够证明经验环流等热力学量满足大偏差原理, 并得到相应的速率函数的具体表达式, 则能够更为精细地刻画非平衡热力学系统的长时间的极限行为.

在 Bertini 等^[7,8]、Jia 等^[52] 和 Jiang 等^[59] 的努力下, 环流的大偏差理论研究已经取得了一系列的研究成果. 首先考虑 Markov 链具有有限状态空间的情形. 对于经验生成树环流的大偏差原理, 首先回顾 Markov 链经验流 (也称为对经验测度^[42]) 的概念. Markov 链在时刻 n 的经验流 $R_n : E \rightarrow [0, 1]$ 定义为

$$R_n(i, j) = \frac{1}{n} \sum_{m=1}^n 1_{\{\xi_{m-1}=i, \xi_m=j\}}.$$

直观地讲, $R_n(i, j)$ 表示单位时间内 Markov 链通过有向边 $\langle i, j \rangle$ 的次数. 注意到在周期边界条件下, 经验流 R_n 的状态空间为

$$\mathcal{M} = \left\{ R : E \rightarrow [0, 1] : \sum_{i,j \in S} R(i, j) = 1, \sum_{j \in S} R(i, j) = \sum_{j \in S} R(j, i) \right\}.$$

当 Markov 链的状态空间有限时, 经验流满足如下的大偏差原理^[42]:

$$\mathbb{P}(R_n(i, j) = R(i, j), \forall \langle i, j \rangle \in E) \propto e^{-nI_{\text{flow}}(R)}, \quad n \rightarrow \infty,$$

其中速率函数 $I_{\text{flow}} : \mathcal{M} \rightarrow [0, \infty]$ 的表达式为

$$I_{\text{flow}}(R) = \sum_{\langle i, j \rangle \in E} R(i, j) \log \frac{R(i, j)}{R(i) p_{ij}},$$

这里 $R(i) = \sum_{j \in S} R(i, j)$. 可以看到, 经验流的速率函数具有相对熵的形式. 类似于生成树环流的环流分解定理 (定理 2.4), 经验流可以分解为经验生成树环流的加权和, 即

$$R_n(i, j) = \sum_{c_l \in \mathcal{L}} H^{c_l}(i, j) Q_n^{c_l},$$

其中 H^{c_l} 由方程 (2.5) 给出. 可以证明上述分解是唯一的 (参见文献 [60]), 即如果 $R_n = \sum_{c_l \in \mathcal{L}} \mu^{c_l} H^{c_l}$, 则对任意 $c_l \in \mathcal{L}$, 必然有 $\mu^{c_l} = Q_n^{c_l}$ (这实际上说明经验生成树环流可以看作经验流的一组基). 由上述表达式的唯一性可以得到

$$\begin{aligned} \mathbb{P}(Q_n^{c_l} = \mu^{c_l}, \forall c_l \in \mathcal{L}) &= \mathbb{P}\left(R_n(i, j) = \sum_{c_l \in \mathcal{L}} \mu^{c_l} H^{c_l}(i, j), \forall \langle i, j \rangle \in E\right) \\ &\propto e^{-n I_{\text{flow}}(\sum_{c_l \in \mathcal{L}} \mu^{c_l} H^{c_l})}. \end{aligned}$$

这表明经验生成树环流 $(Q_n^{c_l})_{c_l \in \mathcal{L}}$ 满足大偏差原理, 相应的速率函数 $I_Q: \mathcal{M} \rightarrow [0, \infty]$ 为

$$I_Q(\mu) = I_{\text{flow}}\left(\sum_{c_l \in \mathcal{L}} \mu^{c_l} H^{c_l}\right). \quad (3.16)$$

接下来讨论经验序列匹配环流的大偏差. 不同于生成树环流, 即使 Markov 链的状态空间有限, 回路 $o \in \mathcal{O}$ 的数量通常也是无穷多个. 然而在适当条件下仍然可以证明经验序列匹配环流满足大偏差原理, 并给出相应速率函数的表达式. 这里只形式推导速率函数的表达式, 严格的数学理论仍有待进一步证明. 不失一般性, 假设 Markov 链的初始状态为 $\xi_0 = x$, 从 x 出发的 Markov 链所形成的非重叠回路都属于空间 $\mathcal{O}_x^N$. 类似于消圈环流, 在周期边界条件下, Markov 链的经验序列匹配环流 $(K_n^o)_{o \in \mathcal{O}_x^N}$ 的状态空间为

$$\mathcal{U}_x = \left\{ (u^o)_{o \in \mathcal{O}_x^N} : u^o \geq 0, \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} |o| u^o = 1 \right\},$$

其中 $|o|$ 表示回路 o 的长度. 对任意满足 $\sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} |o| k^o = n$ 的非负整数序列 $(k^o)_{o \in \mathcal{O}_x^N}$, 容易证明经验序列匹配环流的联合概率分布满足

$$\mathbb{P}(K_n^o = u^o, \forall o \in \mathcal{O}_x^N) = \frac{(\sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} k^o)!}{\prod_{o \in \mathcal{O}_x^N} k^o!} \prod_{o \in \mathcal{O}_x^N} (\gamma^o)^{k^o},$$

其中 $u^o = k^o/n$ 表示回路 o 出现的频率, γ^o 表示回路 o 的强度. 根据 Stirling 公式

$$\log n! = n \log n - n + O(\log n),$$

如果记 $u_x = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} u^o$, 则有

$$\frac{1}{n} \log \mathbb{P}(K_n^o = u^o, \forall o \in \mathcal{O}_x^N) = - \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} u^o \log \frac{u^o}{u_x} + \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} u^o \log \gamma^o + O\left(\frac{\log n}{n}\right).$$

因此经验序列匹配环流的大偏差速率函数 $I_K: \mathcal{U}_x \rightarrow [0, \infty]$ 可以表示为

$$I_K(u) = - \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \log \mathbb{P}(K_n^o = u^o, \forall o \in \mathcal{O}_x^N) = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} u^o \log \frac{u^o}{u_x \gamma^o}.$$

消圈环流的定义在三种环流中是最复杂的, 因此它所满足的大偏差原理的证明在三种环流中也是难度最大的. 当 Markov 链的状态空间有限时, Jia 等^[52] 和 Jiang 等^[59] 在一些特殊情形下证明了经验消圈环流满足大偏差原理. 一般情形下的大偏差原理在近期的工作^[105] 中也得到了证明, 且速率函数可以由一个变分形式给出, 由于形式比较复杂, 这里省略.

最后讨论 Markov 链具有可数状态空间的情形. Donsker 和 Varadhan^[14-17] 证明了在一些紧性条件下, 具有非紧状态空间 Markov 过程的经验过程满足大偏差原理. 类似地, 当 Markov 链具有可数状态空间时, 经验环流的大偏差原理也需要相应的紧性条件. 前面已经证明了消圈环流可以由生成树环流表示, 而序列匹配环流又可以用消圈环流表示, 利用压缩原理容易看出, 序列匹配环流的大偏差蕴含着消圈环流的大偏差, 而消圈环流的大偏差又蕴含着生成树环流的大偏差. 因此一个自然的推论是, 确保三种经验环流大偏差原理成立的紧性条件, 生成树环流最弱, 消圈环流居中, 而序列匹配环流最强. 特别地, 注意到经验生成树环流与经验流之间可以互相表示为对方的线性组合. 因此经验生成树环流的大偏差紧性条件等价于经验流的大偏差紧性条件. 而关于经验流的大偏差已经有一系列研究. Bertini 等^[7,8] 给出了可数状态空间 Markov 链经验流的大偏差紧性条件, 由此可以得到生成树环流大偏差的严格数学证明. 然而在可数状态情形下, 消圈环流与序列匹配环流大偏差的研究目前还处于空白阶段, 有待进一步的探索.

3.5 环流的对称性关系

我们已经看到, 净环流的涨落定理给出了净环流所满足的各种非平凡的对称性关系. 一个自然的问题是, 对于 (绝对) 环流, 是否可以进一步推广这种对称性关系? 在众多数学家、物理学家的努力下, 环流的对称性关系研究已经取得了丰富的研究成果.

以消圈环流为例, 首先考虑如图 1(b) 所示的单环 Markov 链. 设 T^+ 为单环 Markov 链首次形成正向环 $c = (1, 2, \dots, N)$ 所需要的时间, 设 T^- 为该 Markov 链首次形成反向环 $c^- = (1, N, \dots, 2)$ 所需要的时间. Kolomeisky 等^[62] 证明了如下等式:

$$\mathbb{E}[T^+ | T^+ < T^-] = \mathbb{E}[T^- | T^- < T^+].$$

该等式与酶动力学中的 Haldane 等式等价, 它表明尽管 T^+ 与 T^- 的均值一般而言是不同的, 但是在首次形成的环是正向环的条件下 T^+ 的均值与首次形成的环是反向环的条件下 T^- 的均值是相同的.

在近近年来, 生物物理学家在研究单分子酶动力学时发现了 Haldane 等式的一个加强版本, 称为广义 Haldane 等式. 具体地讲, Qian 和 Xie^[83] 发现 Haldane 等式可以被进一步加强为如下形式:

$$\mathbb{P}(T^+ = n | T^+ < T^-) = \mathbb{P}(T^- = n | T^- < T^+), \quad n \geq 0. \quad (3.17)$$

上面的等式表明, 尽管 T^+ 与 T^- 的概率分布一般而言是不同的, 但是在首次形成的环是正向环的条件下 T^+ 的条件分布与首次形成的环是反向环的条件下 T^- 的条件分布是相同的. 随后, Ge^[27] 提出了拟时间倒逆的概念, 并给出了广义 Haldane 等式的另外一种证明方法.

有趣的是, 生物物理学家发现的环对称性与概率学家在研究赌徒破产模型时发现的一个结果等价. 我们知道, 最简单的具有环形结构的 Markov 过程是离散圆周上的紧邻随机游动, 在文献中也被称为紧邻周期游动. 1975 年, Samuels^[93] 发现如果紧邻周期游动沿着顺时针方向的转移概率是相同的, 沿着逆时针方向的转移概率也是相同的, 则该过程首次形成正向环或反向环的时间与形成这两个环中的哪一个是独立的. 1996 年, Dubins^[18] 证明了对于一般的紧邻周期游动, 上述独立性关系仍然

是成立的. 事实上, 广义 Haldane 等式恰好是 Samuels 和 Dubins 发现的独立性关系的一种等价的描述.

在随后的工作中, Jia 等^[52] 将上述结果推广到了一般 Markov 链中. 在开始讨论之前, 先回顾文献 [52] 中提出的相似环的概念.

定义 3.3 记 $c_1 = (i_1, i_2, \dots, i_s)$ 和 $c_2 = (j_1, j_2, \dots, j_r)$ 是 Markov 链的两个环. 如果 $s = r$ 且

$$\{i_1, i_2, \dots, i_s\} = \{j_1, j_2, \dots, j_r\},$$

则称这两个环相似.

换言之, 如果两个环所包含的状态完全一致, 则称这两个环是相似的. 如下 6 个环 $(1, 2, 3, 4)$, $(1, 2, 4, 3)$, $(1, 3, 2, 4)$, $(1, 3, 4, 2)$, $(1, 4, 2, 3)$ 和 $(1, 4, 3, 2)$ 都是相似的. 对于一族相似的环, 有如下定理 (参见文献 [52]).

定理 3.11 设 $c_1, c_2, \dots, c_r$ 为一族相似的环, 它们的形成时间分别记为 $T^{c_1}, T^{c_2}, \dots, T^{c_r}$, 令 $T = \min\{T^{c_1}, T^{c_2}, \dots, T^{c_r}\}$ 为这族相似环的首次形成时间, 则有

$$\mathbb{P}(T^{c_1} = n \mid T = T^{c_1}) = \dots = \mathbb{P}(T^{c_r} = n \mid T = T^{c_r}), \quad n \geq 0. \quad (3.18)$$

方程 (3.18) 称为 Markov 链的广义 Haldane 等式. 注意到, 广义 Haldane 等式可以改写为

$$\mathbb{P}(T = n, T = T^{c_k}) = \mathbb{P}(T = n)\mathbb{P}(T = T^{c_k}), \quad k = 1, 2, \dots, r. \quad (3.19)$$

该等式说明了一族相似环的首次形成时间 T 与形成这一族环中的哪一个是相互独立的. 在实际应用中, 我们更关心正向环与反向环的对称性. 容易看出, 某个环与它的反向环一定是相似的, 于是得到下面的推论.

推论 3.1 对任意环 c , 有

$$\mathbb{P}(T^c = n \mid T^c < T^{c^-}) = \mathbb{P}(T^{c^-} = n \mid T^{c^-} < T^c), \quad n \geq 0. \quad (3.20)$$

该推论说明单环 Markov 链的广义 Haldane 等式, 即方程 (3.17), 可以推广到一般的 Markov 链中. 利用上述广义 Haldane 等式, 文献 [52] 进一步证明了经验消圈环流满足如下非平凡的对称性关系.

定理 3.12 如果环 c_1 与 c_2 相似, 则有

(i) (暂态涨落定理)

$$\frac{\mathbb{P}(N_n^{c_1} = k^{c_1}, N_n^{c_2} = k^{c_2}, N_n^c = k^c, \forall c \neq c_1, c_2)}{\mathbb{P}(N_n^{c_1} = k^{c_2}, N_n^{c_2} = k^{c_1}, N_n^c = k^c, \forall c \neq c_1, c_2)} = \left(\frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_2}}\right)^{k^{c_1} - k^{c_2}};$$

(ii) (Kurchan-Lebowitz-Spohn 涨落定理) 对任意 $\lambda = (\lambda^c)_{c \in \mathcal{C}} \in \mathbb{R}^{\mathcal{C}}$, 令 $g_n(\lambda) = \mathbb{E}[e^{n \sum_{c \in \mathcal{C}} \lambda^c J_n^c}]$ 为经验环流 $(J_n^c)_{c \in \mathcal{C}}$ 的矩母函数, 则有

$$g_n(\lambda^{c_1}, \lambda^{c_2}, \dots) = g_n\left(\lambda^{c_2} - \log \frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_2}}, \lambda^{c_1} + \log \frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_2}}, \dots\right);$$

(iii) (Gallavotti-Cohen 涨落定理)

$$I_J(\nu^{c_1}, \nu^{c_2}, \dots) = I_J(\nu^{c_2}, \nu^{c_1}, \dots) - \left(\log \frac{\gamma^{c_1}}{\gamma^{c_2}}\right)(\nu^{c_1} - \nu^{c_2}),$$

其中 $I_J(\nu^{c_1}, \nu^{c_2}, \dots)$ 为经验环流 $(J_n^c)_{c \in \mathcal{C}}$ 的大偏差速率函数.

表 2 三种环流的详细比较

	生成树环流	消圈环流	序列匹配环流
环的适用范围	基本环	环	回路
是否依赖生成树的选取	是	否	否
环流表达式	$Q^{c_l} = \pi_i p_{ij}$	方程 (2.2)	$K^o = \pi_{i_1} \gamma^o$
环流分解定理	$\pi_i p_{ij} = \sum_{c_l \in \mathcal{L}} H^{c_l}(i, j) Q^{c_l}$	$\pi_i p_{ij} = \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{(i, j) \in c\}} J^c$	$\pi_i p_{ij} = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} U^o(i, j) K^o$
相互间表示关系	$Q_n^{c_l} = \sum_{c \in \mathcal{C}} 1_{\{l \in c\}} J_n^c$	$J_n^c = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} W^o(c) K_n^o$	—
可逆性判别法	$Q^{c_l} = Q^{c_l-}$	$J^c = J^{c-}$	$K^o = K^{o-}$
熵产生的分解	$S_n = \frac{1}{2} \sum_{c_l \in \mathcal{L}} \tilde{Q}_n^{c_l} \log \frac{\gamma^{c_l}}{\gamma^{c_l-}}$	$S_n = \frac{1}{2} \sum_{c \in \mathcal{C}} \tilde{J}_n^c \log \frac{\gamma^c}{\gamma^{c-}}$	$S_n = \frac{1}{2} \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} \tilde{K}_n^o \log \frac{\gamma^o}{\gamma^{o-}}$
弱形式净环流涨落定理	成立 [3]	成立 [52, 105]	成立 [75]
强形式净环流涨落定理	不成立 [59]	成立 [52, 105]	成立 [75]
有限状态空间大偏差	已解决 [7, 8]	已解决 [105]	未解决
可数状态空间大偏差	已解决 [7, 8]	未解决	未解决
大偏差速率函数	$I_Q(\mu) = I_{\text{flow}}(\sum_{c_l \in \mathcal{L}} \mu^{c_l} H^{c_l})$	变分形式表达式	$I_K(u) = \sum_{o \in \mathcal{O}_x^N} u^o \log \frac{u^o}{u_x \gamma^o}$
广义 Haldane 等式	不成立 [59]	成立 [52, 105]	未解决
环流的对称性关系	不成立 [59]	成立 [52, 105]	未解决

上述定理表明, 如果环 c_1 与 c_2 相似, 则经验消圈环流的联合分布满足多种非平凡的对称性关系. 上述定理可以看作净环流的涨落定理在绝对环流情形下的推广. 需要强调的是, 定理 3.12 在文献 [52] 中的证明要求所有环都通过某个公共状态 $x \in S$, 且 Markov 链也从该状态出发. 我们最近发现这个技术性条件可以移除, 而且结论依然成立. 严格的数学理论将在后续文章中给出.

上文中已经详细讨论了消圈环流所满足的对称性关系. 一个很自然的问题是, 对于生成树环流和序列匹配环流, 类似的对称性关系是否仍然成立? 对于生成树环流结论是否定的. 通过数值模拟容易验证广义 Haldane 等式以及各种对称性关系对经验生成树环流并不成立 (参见文献 [59]). 而对于序列匹配环流, 相应的对称性关系仍未解决, 有待进一步的探索.

截至目前, 我们系统性地揭示了三种环流间的内在联系. 为了方便查阅, 表 2 总结了三种环流主要的异同.

4 其他随机过程的环流理论

4.1 半 Markov 过程的环流理论

上文已经系统地阐述了离散时间 Markov 链的环流理论. 一个自然的问题是, 环流理论是否可以推广至连续时间 Markov 链甚至更一般的半 Markov 过程 [70] 中? 由于离散时间 Markov 链与连续时间 Markov 链皆是半 Markov 过程的特例, 本节只对半 Markov 过程陈述相关结果. 为此, 首先回顾 Markov 更新过程与半 Markov 过程的定义 (参见文献 [53]).

定义 4.1 称 $(X, \tau) = \{(X_k)_{k \geq 0}, (\tau_k)_{k \geq 1}\}$ 是一个 Markov 更新过程, 如果

- (i) X 是一个具有状态空间 S 与转移概率矩阵 $P = (p_{ij})_{i, j \in S}$ 的离散时间 Markov 链;
- (ii) τ 是一列取正值的有限随机变量, 且满足已知 X 的条件下, $(\tau_k)_{k \geq 1}$ 之间互相独立且其分布只

依赖于当前状态, 即

$$\mathbb{P}(\tau_{i+1} \in \cdot | (X_k)_{k \geq 0}) = \mathbb{P}(\tau_{i+1} \in \cdot | X_i).$$

定义 4.2 对任意 $t \geq 0$ 与 $n \geq 1$, 令

$$S_n = \sum_{i=1}^n \tau_i, \quad N_t = \sum_{n=1}^{\infty} 1_{\{S_n \leq t\}}, \quad \xi_t = X_{N_t}.$$

称 $\xi = (\xi_t)_{t \geq 0}$ 是对应于 Markov 更新过程 (X, τ) 的半 Markov 过程.

在上面的记号中, X 是半 Markov 过程的嵌入链, τ 是半 Markov 过程的等待时间, S_n 是半 Markov 过程的跳跃时间, N_t 是半 Markov 过程在时刻 t 之前的起跳次数. 直观上, 半 Markov 过程就是将连续时间 Markov 链的等待时间从指数分布替换为更一般的分布.

事实上, 上文中介绍的离散时间 Markov 链环流理论的几乎所有结果都可以平行推广到连续时间 Markov 链与半 Markov 过程中. 以消圈环流为例, 对任意环 c , 令 N_t^c 为半 Markov 过程在时刻 t 之前形成环 c 的次数, 则在时刻 t , 环 c 的经验环流定义为 $J_t^c = N_t^c/t$, 而环 c 的环流定义为 $J^c = \lim_{t \rightarrow \infty} J_t^c$. 类似于离散时间 Markov 链, 有如下半 Markov 过程消圈环流的解析表达式^[105].

定理 4.1 对任意环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$, 有

$$J^c = \frac{p_{i_1 i_2}}{\mathbb{E}_{i_1}[\tau_1]} \cdots \frac{p_{i_{s-1} i_s}}{\mathbb{E}_{i_{s-1}}[\tau_1]} \frac{p_{i_s i_1}}{\mathbb{E}_{i_s}[\tau_1]} \hat{\pi}_{i_1} g_{\xi}(i_2, i_2 | \{i_1\}) \cdots g_{\xi}(i_s, i_s | \{i_1, \dots, i_{s-1}\}), \quad \text{a.s.},$$

其中 $\mathbb{E}_i[\tau_1]$ 表示 i 状态的平均等待时间, $\hat{\pi}_i$ 表示半 Markov 过程在 i 状态的稳态概率, 而

$$g_{\xi}(i_k, i_k | \{i_1, \dots, i_{k-1}\}) = \int_0^{\infty} \mathbb{P}(\xi_t = i_k, \xi_s \notin \{i_1, \dots, i_{k-1}\}, \forall 0 < s < t | \xi_0 = i_k) dt$$

表示半 Markov 过程的禁忌 Green 概率.

特别地, 如果半 Markov 过程每个状态的等待时间都是指数分布, 则半 Markov 过程退化为连续时间 Markov 链. 设连续时间 Markov 链的转移速率矩阵为 $Q = (q_{ij})_{i,j \in S}$, 其中 $q_{ij} = p_{ij}/\mathbb{E}_i \tau_1$ 表示从状态 i 到状态 j 的转移速率. 利用上述关系, 可以得到连续时间 Markov 链消圈环流的解析表达式.

定理 4.2 对任意环 $c = (i_1, i_2, \dots, i_s)$, 有

$$J^c = q_{i_1 i_2} \cdots q_{i_{s-1} i_s} q_{i_s i_1} \hat{\pi}_{i_1} g_{\xi}(i_2, i_2 | \{i_1\}) \cdots g_{\xi}(i_s, i_s | \{i_1, \dots, i_{s-1}\}), \quad \text{a.s.} \quad (4.1)$$

特别地, 当状态空间 S 有限时, 有

$$J^c = (-1)^{s-1} q_{i_1 i_2} \cdots q_{i_{s-1} i_s} q_{i_s i_1} \frac{D(i_1, i_2, \dots, i_s)}{\sum_{j \in S} D(j)},$$

其中 $D(j_1, j_2, \dots, j_r)$ 表示去掉转移速率矩阵 Q 的第 $j_1, j_2, \dots, j_r$ 行和列所组成子矩阵的行列式.

更进一步地, 半 Markov 过程的消圈环流同样满足环流分解定理、可逆性的环流判别法、净环流的涨落定理和环流的对称性关系等 (参见文献 [105]). 近期, Jia 等^[53] 证明了可数状态半 Markov 过程的经验流满足大偏差原理, 并给出了相应的速率函数的变分表达式, 由此可以进一步得到生成树环流大偏差的严格数学证明.

4.2 流形上扩散过程的环流理论

Markov 链是具有离散状态空间的 Markov 过程, 一个很自然的问题是, 我们能否将离散时间 Markov 链的环流理论推广到具有连续状态空间的 Markov 过程上, 如流形上的扩散过程?

Ge 等^[29] 考虑了单位圆周 S^1 上的扩散过程 $\xi = (\xi_t)_{t \geq 0}$, 它可以看作单环 Markov 链在连续状态空间上的平行推广. 设 T^+ 为 ξ 首次形成正向环所需的时间, 设 T^- 为 ξ 首次形成反向环所需的时间. 文献 [29] 证明了 ξ 满足如下对称性关系:

$$\mathbb{P}(T^+ \leq t \mid T^+ < T^-) = \mathbb{P}(T^- \leq t \mid T^- < T^+), \quad t \geq 0.$$

这说明对于圆周上的扩散过程, 广义 Haldane 等式仍然成立. 换言之, 圆周上的扩散过程首次形成正向环或反向环所需的时间与究竟形成这两个环中的哪一个是独立的.

更进一步地, 设 N_t^+ 与 N_t^- 为 ξ 在时刻 t 之前形成的正向环与反向环的次数, 则正向环的经验环流 J_t^+ 与反向环的经验环流 J_t^- 分别定义为

$$J_t^+ = \frac{1}{t} N_t^+, \quad J_t^- = \frac{1}{t} N_t^-.$$

而 ξ 的经验净环流定义为 $\tilde{J}_t = J_t^+ - J_t^-$. 文献 [29] 证明了 ξ 的经验环流 (J_t^+, J_t^-) 满足大偏差原理, 且速率函数 I_1 具有如下深刻的对称性:

$$I_1(\nu_1, \nu_2) = I_1(\nu_2, \nu_1) - \gamma(\nu_1 - \nu_2), \quad \nu_1, \nu_2 \geq 0, \quad (4.2)$$

其中 γ 为 ξ 的环亲和力. 此外, ξ 的经验净环流 $\tilde{J}_t$ 也满足大偏差原理, 且速率函数 $I_{\tilde{J}}$ 具有如下深刻的对称性:

$$I_{\tilde{J}}(\tilde{\nu}) = I_{\tilde{J}}(-\tilde{\nu}) - \gamma\tilde{\nu}, \quad \tilde{\nu} \in \mathbb{R}. \quad (4.3)$$

这实际上就是经验净环流的 Gallavotti-Cohen 型涨落定理. 事实上, 其他类型的对称性关系对于环流与净环流也都是成立的.

而对于一般流形, 环流理论的研究则更加困难. Qian 和 Wang^[85] 利用 Hodge 理论在紧 Riemann 流形上的扩散过程中发展了一套严格的环流理论, 给出了过程可逆性的环流刻画, 并证明了相应的环流分解定理. 随后, Kuwada^[65] 和 Kusuoka 等^[64] 证明了紧 Riemann 流形上 Brown 运动的经验流与经验环流满足大偏差原理, 并给出相应速率函数的表达式.

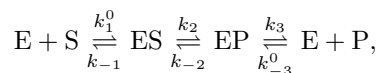
5 环流理论的应用

Markov 过程的环流理论在物理学、化学、生物学等自然科学中具有广泛应用 (参见文献 [34, 111]). 从 20 世纪 90 年代开始, 北京大学的钱学派开始尝试将环流理论应用于研究具体的介观生命活动, 主要包括酶动力学^[27, 34, 81]、随机共振^[82, 87, 111]、基因调控^[31, 33, 112]、适应性^[49, 56]与超调^[57]等. 这里列举几个自然科学中的实际问题, 以展示环流理论在自然科学中的应用潜力.

5.1 单分子酶动力学

酶动力学是生物化学与分子生物学的基础, 钱纭、葛颢等将环流理论应用于单分子酶动力学的研究, 并取得了丰富的研究成果 (参见文献 [27, 34, 81]). 接下来在单分子酶动力学的框架下具体展示环

流理论的应用. 考虑如下的三步可逆酶促反应系统:



其中酶 E 将底物 S 催化为产物 P. 如果系统中只有一个酶分子, 则它可能处于三种不同状态: 自由酶分子 E、酶与底物的复合物 ES 和酶与产物的复合物 EP. 这里 k_1^0 和 k_{-3}^0 是二阶速率常数, 对应于二阶反应; 而 k_{-1} 和 $k_{\pm 2}$ 与 k_3 是一阶速率常数, 对应于一阶反应. 假设所考虑的系统为开放系统, 与外界可以进行物质与能量的净交换, 从而保持底物和产物的浓度不变 (参见文献 [81]). 从酶分子的角度, 系统可以被一个三状态连续时间 Markov 链刻画, 如图 2 所示. 这里 $k_1 = k_1^0[S]$ 和 $k_{-3} = k_{-3}^0[P]$ 是拟一阶反应速率, 而 $[S]$ 和 $[P]$ 表示 S 和 P 的浓度.

有趣的是, 对于上述三步可逆酶促反应系统, 底物分子 S 转化为产物分子 P 恰好对应于三状态 Markov 链形成一个正向环 $c_E = (E, ES, EP)$, 而产物分子 P 转化为底物分子 S 恰好对应于 Markov 链形成一个反向环 $c_{E-} = (E, EP, ES)$. 因此净消圈环流 $\tilde{J}^{c_E}$ 具有明确的生物化学含义, 即单位时间内底物转化为产物的净分子数, 也称其为系统的产率^[34]. 由消圈环流的解析表达式 (4.1), 容易得到系统的产率, 即

$$\tilde{J}^{c_E} = \frac{k_1 k_2 k_3 - k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{C},$$

其中

$$C = k_1 k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 + k_{-1} k_{-3} + k_{-2} k_{-3} + k_{-1} k_{-2} + k_1 k_{-2} + k_2 k_{-3} + k_3 k_{-1}.$$

类似地, 也可以得到正向环 c_E 与反向环 c_{E-} 的环流表达式, 即

$$J^{c_E} = \frac{k_1 k_2 k_3}{C}, \quad J^{c_{E-}} = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{C}. \quad (5.1)$$

这两个量分别表示单位时间内底物转化为产物的绝对分子数以及单位时间内产物转化为底物的绝对分子数. 当系统处于非平衡稳态时, 由 Kolmogorov 环条件, 必然有

$$\gamma = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} \neq 1.$$

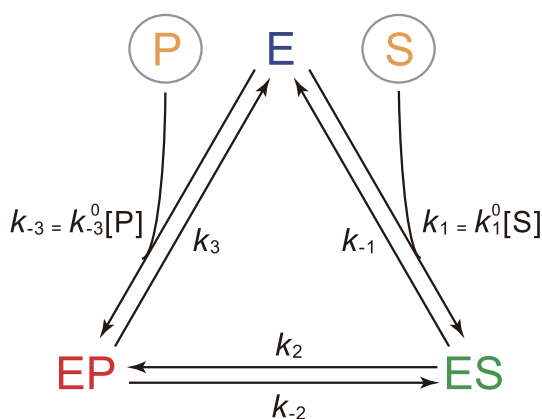


图 2 (网络版彩图) 三步可逆酶促反应系统的等效三状态 Markov 链模型 (参见文献 [59])

显然此时系统一定具有非零产率. 利用熵产生率的环流分解 (定理 3.3), 可以进一步得到系统熵产生率的解析表达式, 即

$$S^{\text{tot}} = (J^{\text{cE}} - J^{\text{cE}-}) \log \frac{J^{\text{cE}}}{J^{\text{cE}-}} = \tilde{J}^{\text{cE}} \log \gamma,$$

其中环亲和力 $\log \gamma$ 表示底物 S 与产物 P 之间的化学势差, 与酶的浓度无关 (参见文献 [34]).

此外, Jia 等 [54] 还考虑了酶动力学中的 Botts-Morael 一般修饰子机制, 该系统通常被一个四状态 Markov 链所描述. 在该系统中, 酶对底物的催化作用会受到修饰子的调控. 应用 Markov 链的环流分解定理, 他们发现在不同酶的浓度下, 修饰子的功能可能发生转换: 当酶的浓度较低时, 修饰子具有激活 (抑制) 作用; 而当酶的浓度较高时, 修饰子可能会具有抑制 (激活) 作用. 这种全新的修饰子功能的转换现象只有在非零环流下才会产生, 因此是一种具有能量耗散的非平衡态行为.

5.2 部分观测下的热力学推断

复杂介观分子系统通常具有很多个不同的微观态. 受限于实验技术, 很多情形下获取到的数据仅包含系统的部分观测信息. 例如, 在离子通道实验中 [92], 我们通常仅能观测到通道处于打开或关闭状态, 而不是观测到系统的全部微观态; 在单细胞基因表达实验中, 我们很难确定基因处于激活还是抑制状态 [36], 而比较容易测量基因产物 (mRNA 与蛋白) 的分子数或荧光强度. 因此一个重要的问题是, 如何利用部分观测数据, 恢复出系统尽可能多的信息. 例如, 基于部分观测信息能否推断系统转移图的拓扑结构 [23–25], 能否推断系统的所有转移速率 [13, 107–109], 能否推断系统是否处于热力学平衡态 [1, 50, 100, 104], 能否推断系统的熵产生等热力学量 [37, 72, 98] 等. 在这些问题的研究中, 环流理论扮演着极端重要的角色. 具体而言, 现阶段主要有如下两类部分观测问题.

(i) 状态粗粒化情形. 在此情形中只能观测到系统处于某些粗粒化状态 $A_1, A_2, \dots, A_n$, 而每个粗粒化状态可能包含多个微观态. 此时只能获得粗粒化状态的充分长轨道, 而不能获取所有微观态的轨道. 离子通道实验即属于这种情形, 此时粗粒化状态只有两个: 打开状态与关闭状态. 21 世纪初, Deng 等 [13] 和 Xiang 等 [108] 在 Markov 链具有树状拓扑 (如星型拓扑) 的情形下研究了能否通过两状态粗粒化观测推断系统的所有转移速率, 并给出了系统所有转移速率能够恢复的判别条件. 在随后的工作中, Xiang 等 [107, 109] 利用消圈环流理论将底层拓扑是树状拓扑的情形大幅推广到了一般的转移拓扑, 在能观测到所有叶子节点和环上两个相邻节点的情形下提供了一种有效的计算方法推断系统所有的转移速率. 近期 Wu 和 Jia [106] 考虑了更为一般的粗粒化观测, 对于 Markov 链的任意粗粒化分割给出了所有转移速率能否推断的必要条件.

(ii) 转移粗粒化情形. 在此情形中, 我们只能观测到系统的一些粗粒化转移, 每个粗粒化转移可能包含多个微观转移, 此时只能获得一系列粗粒化转移所对应的充分长点过程. 近年来, 在统计物理学家 Esposito, Seifert 和 Roldán 等 (参见文献 [37, 72, 77]) 的努力下, 基于转移粗粒化观测的热力学推断问题已经取得了一系列研究进展. 特别地, Seifert 等基于部分转移观测数据, 利用消圈环流理论推断出系统环亲和力的上下界估计, 并进一步给出了熵产生率的一个下界估计 (参见文献 [72]).

5.3 其他应用

基因调控网络是分子生物学与细胞生物学中最重要的研究内容之一. Zhang 等 [112] 提出了酵母细胞有丝分裂基因调控网络的 Boltzmann 机模型 (一种构型空间上的多状态离散时间 Markov 链). 利用 Markov 链的消圈环流理论, 他们揭示了真实的细胞分裂过程对应于 Boltzmann 机模型具有最大环

流的某个特定环, 并且该环结构是动态稳定的, 能够应对外部环境条件的各种变化. 随后, Ge 等^[31] 及 Ge 和 Qian^[33] 进一步刻画了酵母细胞有丝分裂与 p53 蛋白信号路径的同步化行为与系统的稳健性, 同时揭示了环流理论与功率谱方法之间的紧密联系.

适应性是生命系统重要生物学功能之一. Lan 等^[66] 研究了具有三节点的负反馈基因调控网络 (如大肠杆菌趋化性的调控网络), 并给出了该系统中能量耗散与适应性的敏感性与精确性之间的定量刻画. 随后, 贾晨、钱敏平等利用 Markov 链的环流分解定理与涨落耗散定理等数学工具, 进一步揭示了生物体的适应性和超调现象均与能量耗散之间存在紧密联系 (参见文献 [49, 56, 57]). 他们在一些经典生命系统的 Markov 链模型中论证了适应性超调现象往往发生在远离平衡态的系统中, 同时非平衡与能量耗散会显著提高适应性的敏感性与精确性.

随机共振与相干共振是两种被广泛研究的由噪声所引起的共振现象, 它们揭示了系统的某种有序活动 (如振荡) 可能会在噪声诱导下增强的奇特现象, 其中随机共振特指有外界驱动力的相干共振 (参见文献 [111]). 钱敏、钱纭和张雪娟等深入研究了包括 Hodgkin-Huxley 模型、FitzHugh-Nagumo 模型、整合发放模型、Josephson 结模型在内的一系列模型的随机共振与相干共振现象, 并展示了其中出现的非零环流、正熵产生率以及非 Lorentz 型功率谱 (参见文献 [82, 87, 111]). 他们发现不同系统的随机共振或相干共振本质上都是由于系统存在非平衡环流, 从而表现出非 Lorentz 型功率谱^[84, 86]. 值得强调的是, 相干共振与生化网络研究中的噪声诱导振荡现象具有深刻的内在联系. 噪声诱导振荡现象是指生化网络的确定性模型可能不存在振荡行为, 但其随机模型可能存在由噪声所诱导的非单调功率谱^[55, 99]. 该现象通常发生在具有 Hopf 分支的动力系统中^[99], 而相干共振的功能则是使得 Hopf 分支提前发生了. 此外, Jia 等^[55] 发现在负反馈基因网络中, 基因表达爆发性可能进一步将振荡的分支点提前.

磷酸化与脱磷酸化过程是细胞内信号传导过程的核心, 是构成整个信号通路的模块, 被称为生物开关^[80, 81], 其最重要的生物功能是对激酶浓度的响应. Ge 和 Qian^[32] 及 Huang 和 Qian^[44] 通过严格的数学推导证明了, 如果没有化学能的持续输入, 则生物开关不可能具有高灵敏度. 通常磷酸化与脱磷酸化过程可以由四状态单环 Markov 链所描述, 而非零环流的存在对于其生物功能的实现起到了决定性作用.

除此之外, 环流理论也可以为重要的数学问题提供帮助. 著名概率学家 Elfving^[19] 在 1937 年提出了 Markov 链的嵌入问题, 该问题目前仍是概率论中重要的公开问题. 该问题可以表述为: 什么时候离散时间 Markov 链可以表示为某个连续时间 Markov 链的离散骨架? 该问题也可以等价表述为: 给定转移概率矩阵 P , 是否存在转移速率矩阵 Q , 使得 $P = e^Q$? Chen 和 Chen^[10] 利用矩阵形式的环流分解定理给出了三状态 Markov 链嵌入问题的全新证明. 随后, Casanellas 等^[9] 解决了四状态 Markov 链的嵌入问题. Jia^[48] 对于任意有限状态的可逆 Markov 链给出了嵌入问题的一个完整解决. 一般 Markov 链的嵌入问题仍有待进一步研究, 而环流理论可能在该公开问题的研究上扮演重要角色.

6 结论与展望

近年来, 随着非平衡统计物理与随机热力学的理论与实验突破, Markov 过程的环流理论也在蓬勃发展与不断完善中. 本文对 Markov 过程的三种不同环流 (生成树环流、消圈环流和序列匹配环流) 进行了系统性比较, 并全面阐述了三种环流所对应的环流分解定理、可逆性的环流判别法、净环流的涨

落定理、环流的对称性关系和环流的大偏差等. 其中生成树环流定义在基本环空间上, 消圈环流定义在环空间上, 而序列匹配环流定义在回路空间上. 生成树环流通常依赖于生成树的选取, 而消圈环流与序列匹配环流则与生成树无关. 从信息量上看, 序列匹配环流提供了 Markov 过程最为精细的描述, 消圈环流次之. 而生成树环流的描述最为粗糙. 尽管序列匹配环流的描述最为精细, 但有限状态 Markov 链仍有无穷多个序列匹配环流, 而生成树环流与消圈环流的个数则是有限的, 因此更为简洁. 从数学结构上看, 消圈环流与序列匹配环流满足精细版本的热力学第二定律以及各种类型的涨落定理与对称性关系, 揭示了非平衡热力学系统背后隐藏的精细结构; 而生成树环流的描述过于粗糙, 因此不满足精细版本的热力学第二定律与上述对称性关系. 从综合的角度, 消圈环流既满足各种优美的数学性质, 而且为 Markov 链的动力学提供了相对简洁的描述, 因此在非平衡热力学问题的研究上展现出巨大优势. 近年来, 不仅数学家对消圈随机过程的研究投入了巨大精力^[45,67], 而且统计物理学家也将研究的重心从生成树环流转入消圈环流^[72]与序列匹配环流^[75].

鉴于本文作者知识面的局限性, 在随机过程的环流理论中仍有一些研究课题并未在本文中作系统性阐述, 包括环流的热力学不确定性关系^[6]等, 并且仍有一系列重要问题有待进一步探索. 环流理论作为非平衡随机热力学研究的重要组成部分, 为研究各种介观生命活动提供了强有力的数学工具. 希望本文可以帮助读者快速掌握 Markov 过程环流理论的经典结果, 迅速进入该领域的研究前沿.

致谢 作者衷心感谢钱敏平教授长期以来的栽培、关心和帮助.

参考文献

- 1 Amann C P, Schmiedl T, Seifert U. Can one identify nonequilibrium in a three-state system by analyzing two-state trajectories? *J Chem Phys*, 2010, 132: 041102
- 2 Andrieux D, Gaspard P. Network and thermodynamic conditions for a single macroscopic current fluctuation theorem. *C R Phys*, 2007, 8: 579–590
- 3 Andrieux D, Gaspard P. Fluctuation theorem for currents and Schnakenberg network theory. *J Stat Phys*, 2007, 127: 107–131
- 4 Andrieux D, Gaspard P. The fluctuation theorem for currents in semi-Markov processes. *J Stat Mech Theory Exp*, 2008, 2008: P11007
- 5 Arnol'd V I. *Mathematical Methods of Classical Mechanics*. Graduate Texts in Mathematics, vol. 60. New York: Springer, 2013
- 6 Barato A C, Seifert U. Thermodynamic uncertainty relation for biomolecular processes. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 158101
- 7 Bertini L, Faggionato A, Gabrielli D. Large deviations of the empirical flow for continuous time Markov chains. *Ann Inst Henri Poincaré Probab Stat*, 2015, 51: 867–900
- 8 Bertini L, Faggionato A, Gabrielli D. Flows, currents, and cycles for Markov chains: Large deviation asymptotics. *Stochastic Process Appl*, 2015, 125: 2786–2819
- 9 Casanellas M, Fernández-Sánchez J, Roca-Lacostena J. The embedding problem for Markov matrices. *Publ Mat*, 2023, 67: 411–445
- 10 Chen Y, Chen J M. On the imbedding problem for three-state time homogeneous Markov chains with coinciding negative eigenvalues. *J Theoret Probab*, 2011, 24: 928–938
- 11 Crooks G E. Entropy production fluctuation theorem and the nonequilibrium work relation for free energy differences. *Phys Rev E*, 1999, 60: 2721–2726
- 12 Dembo A, Zeitouni O. *Large Deviations Techniques and Applications*, 2nd ed. Stochastic Modelling and Applied Probability, vol. 98. Berlin-Heidelberg: Springer, 1998
- 13 Deng Y C, Peng S L, Qian M P, et al. Identifying transition rates of ionic channels via observations at a single state. *J Phys A*, 2003, 36: 1195–1212
- 14 Donsker M D, Varadhan S R S. Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time, I. *Comm Pure Appl Math*, 1975, 28: 1–47
- 15 Donsker M D, Varadhan S R S. Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time, II. *Comm Pure Appl Math*, 1975, 28: 279–301

- 16 Donsker M D, Varadhan S R S. Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time. III. *Comm Pure Appl Math*, 1976, 29: 389–461
- 17 Donsker M D, Varadhan S R S. Asymptotic evaluation of certain Markov process expectations for large time. IV. *Comm Pure Appl Math*, 1983, 36: 183–212
- 18 Dubins L E. The gambler's ruin problem for periodic walks. *Lect Notes Monogr Ser*, 1996, 30: 7–12
- 19 Elfving G. Zur theorie der Markoffschen ketten. *Acta Soc Sci Fenn Nova Ser A*, 1937, 2: 1–7
- 20 Esposito M, Van den Broeck C. Three detailed fluctuation theorems. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 090601
- 21 Evans D J, Cohen E G D, Morriss G P. Probability of second law violations in shearing steady states. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2401–2404
- 22 Faggionato A. Large deviation principles and fluctuation theorems for currents in semi-Markov processes. *arXiv:1709.05653*, 2017
- 23 Flomenbom O, Klafter J. On the relationships between kinetic schemes and two-state single molecule trajectories. *J Chem Phys*, 2005, 123: 64903
- 24 Flomenbom O, Klafter J, Szabo A. What can one learn from two-state single-molecule trajectories? *Biophys J*, 2005, 88: 3780–3783
- 25 Flomenbom O, Silbey R J. Utilizing the information content in two-state trajectories. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 10907–10910
- 26 Gallavotti G, Cohen E G D. Dynamical ensembles in stationary states. *J Stat Phys*, 1995, 80: 931–970
- 27 Ge H. Waiting cycle times and generalized Haldane equality in the steady-state cycle kinetics of single enzymes. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 61–70
- 28 Ge H. Multivariable fluctuation theorems in the steady-state cycle kinetics of single enzyme with competing substrates. *J Phys A*, 2012, 45: 215002
- 29 Ge H, Jia C, Jiang D Q. Cycle symmetry, limit theorems, and fluctuation theorems for diffusion processes on the circle. *Stochastic Process Appl*, 2017, 127: 1897–1925
- 30 Ge H, Jia C, Jin X. Martingale structure for general thermodynamic functionals of diffusion processes under second-order averaging. *J Stat Phys*, 2021, 184: 1–41
- 31 Ge H, Qian H, Qian M. Synchronized dynamics and non-equilibrium steady states in a stochastic yeast cell-cycle network. *Math Biosci*, 2008, 211: 132–152
- 32 Ge H, Qian M. Sensitivity amplification in the phosphorylation-dephosphorylation cycle: Nonequilibrium steady states, chemical master equation, and temporal cooperativity. *J Chem Phys*, 2008, 129: 015104
- 33 Ge H, Qian M. Boolean network approach to negative feedback loops of the p53 pathways: Synchronized dynamics and stochastic limit cycles. *J Comput Biol*, 2009, 16: 119–132
- 34 Ge H, Qian M, Qian H. Stochastic theory of nonequilibrium steady states. Part II: Applications in chemical biophysics. *Phys Rep*, 2012, 510: 87–118
- 35 Glansdorff P, Prigogine I. On a general evolution criterion in macroscopic physics. *Physica*, 1964, 30: 351–374
- 36 Golding I, Paulsson J, Zawilski S M, et al. Real-time kinetics of gene activity in individual bacteria. *Cell*, 2005, 123: 1025–1036
- 37 Harunari P E, Dutta A, Polettini M, et al. What to learn from a few visible transitions' statistics? *Phys Rev X*, 2022, 12: 041026
- 38 Hatano T, Sasa S I. Steady-state thermodynamics of Langevin systems. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3463–3466
- 39 Hill T L. Studies in irreversible thermodynamics IV. diagrammatic representation of steady state fluxes for unimolecular systems. *J Theoret Biol*, 1966, 10: 442–459
- 40 Hill T L. *Free Energy Transduction and Biochemical Cycle Kinetics*. New York: Springer, 1989
- 41 Hill T L, Kedem O. Studies in irreversible thermodynamics III. models for steady state and active transport across membranes. *J Theoret Biol*, 1966, 10: 399–441
- 42 Hollander F. *Large Deviations*, Volume 14. Providence: Amer Math Soc, 2008
- 43 Hong L, Jia C, Zhu Y, et al. Novel dissipative properties of the master equation. *J Math Phys*, 2016, 57: 103303
- 44 Huang Q D, Qian H. The dynamics of zeroth-order ultrasensitivity: A critical phenomenon in cell biology. *Discrete Contin Dyn Syst Ser S*, 2012, 4: 1457–1464
- 45 Jan Y L. Markov loops and renormalization. *Ann Probab*, 2010, 38: 1280–1319
- 46 Jarzynski C. Nonequilibrium equality for free energy differences. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 2690–2693
- 47 Jarzynski C. Equalities and inequalities: Irreversibility and the second law of thermodynamics at the nanoscale. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2011, 2: 329–351
- 48 Jia C. A solution to the reversible embedding problem for finite Markov chains. *Statist Probab Lett*, 2016, 116: 122–130

- 49 Jia C. Nonequilibrium nature of adaptation in bacterial chemotaxis: A fluctuation-dissipation theorem approach. *Phys Rev E*, 2017, 95: 042116
- 50 Jia C, Chen Y. A second perspective on the Amann-Schmiedl-Seifert criterion for non-equilibrium in a three-state system. *J Phys A*, 2015, 48: 205001
- 51 Jia C, Jiang D Q, Li Y M. Detailed balance, local detailed balance, and global potential for stochastic chemical reaction networks. *Adv in Appl Probab*, 2021, 53: 886–922
- 52 Jia C, Jiang D Q, Qian M P. Cycle symmetries and circulation fluctuations for discrete-time and continuous-time Markov chains. *Ann Appl Probab*, 2016, 26: 2454–2493
- 53 Jia C, Jiang D Q, Wu B J. Large deviations for the empirical measure and empirical flow of Markov renewal processes with a countable state space. *Electron J Probab*, 2024, 29: 1–49
- 54 Jia C, Liu X F, Qian M P, et al. Kinetic behavior of the general modifier mechanism of Botts and Morales with non-equilibrium binding. *J Theoret Biol*, 2012, 296: 13–20
- 55 Jia C, Qian H, Zhang M Q. Exact power spectrum in a minimal hybrid model of stochastic gene expression oscillations. *SIAM J Appl Math*, 2024, 84: 1204–1226
- 56 Jia C, Qian M P. Nonequilibrium enhances adaptation efficiency of stochastic biochemical systems. *PLoS ONE*, 2016, 11: e0155838
- 57 Jia C, Qian M P, Jiang D Q. Overshoot in biological systems modelled by Markov chains: A non-equilibrium dynamic phenomenon. *IET Syst Biol*, 2014, 8: 138–145
- 58 Jiang D Q, Qian M, Qian M P. *Mathematical Theory of Nonequilibrium Steady States: On the Frontier of Probability and Dynamical Systems*. Berlin-Heidelberg: Springer, 2004
- 59 Jiang Y H, Wu B J, Jia C. Large deviations and fluctuation theorems for cycle currents defined in the loop-erased and spanning tree manners: A comparative study. *Phys Rev Res*, 2023, 5: 013207
- 60 Kalpazidou S L. *Cycle Representations of Markov Processes*, Volume 28. New York: Springer, 2007
- 61 Kolmogorov A. Zur theorie der Markoffschen ketten. *Math Ann*, 1936, 112: 155–160
- 62 Kolomeisky A B, Stukalin E B, Popov A A. Understanding mechanochemical coupling in kinesins using first-passage-time processes. *Phys Rev E*, 2005, 71: 031902
- 63 Kurchan J. Fluctuation theorem for stochastic dynamics. *J Phys A*, 1998, 31: 3719–3729
- 64 Kusuoka S, Kuwada K, Tamura Y. Large deviation for stochastic line integrals as L^p -currents. *Probab Theory Related Fields*, 2010, 147: 649–674
- 65 Kuwada K. On large deviations for random currents induced from stochastic line integrals. *Forum Math*, 2006, 18: 639–676
- 66 Lan G, Sartori P, Neumann S, et al. The energy-speed-accuracy trade-off in sensory adaptation. *Nature Phys*, 2012, 8: 422–428
- 67 Lawler G F. Topics in loop measures and the loop-erased walk. *Probab Surv*, 2018, 15: 28–101
- 68 Lebowitz J L, Spohn H. A Gallavotti-Cohen-type symmetry in the large deviation functional for stochastic dynamics. *J Stat Phys*, 1999, 95: 333–365
- 69 Lee H K, Kwon C, Park H. Fluctuation theorems and entropy production with odd-parity variables. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 050602
- 70 Limnios N, Oprisan G. *Semi-Markov processes and reliability*. Statistics for Industry and Technology. Boston: Birkhäuser, 2012
- 71 Maxwell J C. Tait’s “thermodynamics”. *Nature*, 1878, 17: 278–280
- 72 Meer J V D, Ertel B, Seifert U. Thermodynamic inference in partially accessible Markov networks: A unifying perspective from transition-based waiting time distributions. *Phys Rev X*, 2022, 12: 031025
- 73 Mehl J, Lander B, Bechinger C, et al. Role of hidden slow degrees of freedom in the fluctuation theorem. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 220601
- 74 Onsager L, Machlup S. Fluctuations and irreversible processes. *Phys Rev*, 1953, 91: 1505–1512
- 75 Pietzonka P, Guioth J, Jack R L. Cycle counts and affinities in stochastic models of nonequilibrium systems. *Phys Rev E*, 2021, 104: 064137
- 76 Polettini M, Esposito M. Transient fluctuation theorems for the currents and initial equilibrium ensembles. *J Stat Mech Theory Exp*, 2014, 2014: P10033
- 77 Polettini M, Esposito M. Effective thermodynamics for a marginal observer. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 240601
- 78 Prigogine I. Time, structure, and fluctuations. *Science*, 1978, 201: 777–785
- 79 Prigogine I, Lefever R. Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. II. *J Chem Phys*, 1968, 48: 1695–1700
- 80 Qian H. Thermodynamic and kinetic analysis of sensitivity amplification in biological signal transduction. *Biophys Chem*, 2003, 105: 585–593

- 81 Qian H. Phosphorylation energy hypothesis: Open chemical systems and their biological functions. *Annu Rev Phys Chem*, 2007, 58: 113–142
- 82 Qian H, Qian M. Pumped biochemical reactions, nonequilibrium circulation, and stochastic resonance. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 2271–2274
- 83 Qian H, Xie X S. Generalized Haldane equation and fluctuation theorem in the steady-state cycle kinetics of single enzymes. *Phys Rev E*, 2006, 74: 010902
- 84 Qian M, Wang G X, Zhang X J. Stochastic resonance on a circle without excitation: Physical investigation and peak frequency formula. *Phys Rev E*, 2000, 62: 6469–6474
- 85 Qian M, Wang Z D. The entropy production of diffusion processes on manifolds and its circulation decompositions. *Comm Math Phys*, 1999, 206: 429–445
- 86 Qian M, Wen X S, Zhang J Y. Global behavior in the dynamical equation of J-J type. *J Differential Equations*, 1988, 71: 315–333
- 87 Qian M, Zhang X J. Stochastic resonance via switching between the two stable limit cycles on a cylinder. *Phys Rev E*, 2001, 65: 011101
- 88 Qian M P, Qian M. The decomposition into a detailed balance part and a circulation part of an irreversible stationary Markov chain. *Sci Sin*, 1979, 22(S1): 69–79
- 89 Qian M P, Qian M. Circulation for recurrent Markov chains. *Z Wahrscheinlichkeitstheorie Verw Gebiete*, 1982, 59: 203–210
- 90 Qian M P, Qian M, Qian C. Circulations of Markov chains with continuous time and the probability interpretation of some determinants. *Sci Sin Ser A*, 1984, 27: 470–481
- 91 Rudin W. *Principles of Mathematical Analysis*. New York: McGraw Hill, 1953
- 92 Sakmann B. *Single-Channel Recording*. New York: Springer, 2013
- 93 Samuels S M. The classical ruin problem with equal initial fortunes. *Math Mag*, 1975, 48: 286–288
- 94 Schnakenberg J. Network theory of microscopic and macroscopic behavior of master equation systems. *Rev Modern Phys*, 1976, 48: 571–585
- 95 Searles D J, Evans D J. Fluctuation theorem for stochastic systems. *Phys Rev E*, 1999, 60: 159–164
- 96 Seifert U. Entropy production along a stochastic trajectory and an integral fluctuation theorem. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 040602
- 97 Seifert U. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Rep Progr Phys*, 2012, 75: 126001
- 98 Skinner D J, Dunkel J. Estimating entropy production from waiting time distributions. *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 198101
- 99 Thomas P, Straube A V, Timmer J, et al. Signatures of nonlinearity in single cell noise-induced oscillations. *J Theoret Biol*, 2013, 335: 222–234
- 100 Tu Y H. The nonequilibrium mechanism for ultrasensitivity in a biological switch: Sensing by Maxwell’s demons. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 11737–11741
- 101 Van den Broeck C, Esposito M. Ensemble and trajectory thermodynamics: A brief introduction. *Phys A*, 2015, 418: 6–16
- 102 Varadhan S R S. *Large Deviations and Applications*, Society for Industrial and Applied Mathematics. Philadelphia: Pennsylvania, 1984
- 103 Wegscheider R. Über simultane gleichgewichte und die beziehungen zwischen thermodynamik und reactionskinetik homogener systeme. *Monatshefte Chemie*, 1911, 32: 849–906
- 104 Witkoskie J B, Cao J S. Testing for renewal and detailed balance violations in single-molecule blinking processes. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19009–19017
- 105 Wu B J. Long time behaviors and cycle dynamics of semi-Markov processes (in Chinese). PhD Thesis. Beijing: Peking University, 2023 [吴秉杰. 半马尔科夫过程的长时间行为和环动力学. 博士学位论文. 北京: 北京大学, 2023]
- 106 Wu B J, Jia C. Parameter inference and nonequilibrium identification for Markov networks based on coarse-grained observations. *Phys Rev Lett*, 2025, 134: 087103
- 107 Xiang X Y, Fu H Q, Zhou J M, et al. Taboo rate and hitting time distribution of continuous-time reversible Markov chains. *Statist Probab Lett*, 2021, 169: 108969
- 108 Xiang X Y, Yang X Q, Deng Y C, et al. Identifying transition rates of ionic channels of star-graph branch type. *J Phys A*, 2006, 39: 9477–9491
- 109 Xiang X Y, Zhou Z M, Deng Y C, et al. Identifying the generator matrix of a stationary Markov chain using partially observable data. *Chaos*, 2024, 34: 023132

- 110 Yang Y J, Qian H. Unified formalism for entropy production and fluctuation relations. *Phys Rev E*, 2020, 101: 022129
- 111 Zhang X J, Qian H, Qian M. Stochastic theory of nonequilibrium steady states and its applications. Part I. *Phys Rep*, 2012, 510: 1–86
- 112 Zhang Y P, Qian M P, Ouyang Q, et al. Stochastic model of yeast cell-cycle network. *Phys D*, 2006, 219: 35–39

Circulation theory for Markov processes and its applications

Bingjie Wu & Chen Jia

Abstract Markov processes are the fundamental kinetic model of mesoscopic thermodynamic systems. In recent years, with the breakthrough of nonequilibrium statistical physics and stochastic thermodynamics, the circulation theory of Markov processes has made significant progress. In this paper, we make a systematic comparison between three different types of circulations (spanning-tree circulations, loop-erased circulations, and sequence-matching circulations), and provide a comprehensive introduction to many different mathematical aspects of the three kinds of circulations including the circulation composition theorem, the circulation criterion of irreversibility, the fluctuation theorems of net circulations, the symmetric relations of circulations, as well as the large deviations of circulations. Finally, we show the extensive applications of the circulation theory in life sciences and statistical physics, and we also make a comprehensive review of the important literature in this field.

Keywords Markov chain, semi-Markov process, nonequilibrium, entropy production, second law of thermodynamics, stochastic thermodynamics, fluctuation theorem, large deviation

MSC(2020) 60J10, 60J20, 60J27, 60J28, 60K15, 60J60, 60F10, 82C05, 82C35, 92C40

doi: 10.1360/SSM-2024-0301