# 单环马氏链环流的大偏差与涨落定理

姜瑜浩

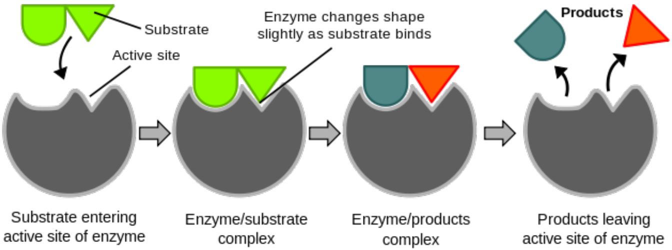
指导老师：贾晨教授
北京计算科学研究中心

May 11, 2022

# 酶：生物系统中化学反应的催化剂

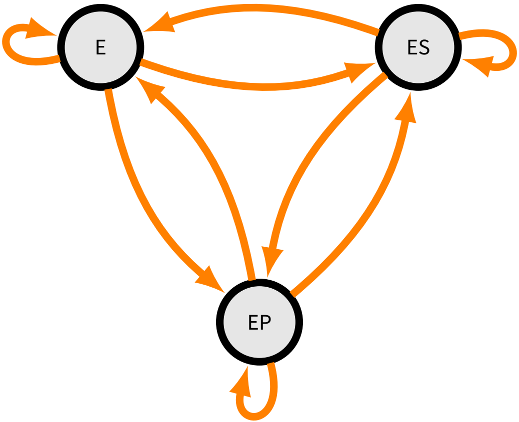
三步 Michaelis-Menten 酶动力学模型：

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} EP \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E + P$$



# 酶：生物系统中化学反应的催化剂

相应的马氏链模型



# 马氏链中的环流

### 为什么研究上述马氏链中的环？

考虑上述马氏链中，若环 $E \to EP \to ES \to E$ 出现的频率大于环 $E \to ES \to EP \to E$ 出现的频率，则化学反应整体向正反应进行，否则向负反应进行。通过研究马氏链中每个环出现的频率，可以研究化学反应整体方向以及反应进程。

# 马氏链中的环流

## 环擦除定义下的环

| $n$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\xi_n$ | 1 | 2 | 3 | 3 | 2 | 3 | 4 | 1 | 4 |
| $\tilde{\xi}_n$ | [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) | |

Table: 导出链的变化过程和轨道中形成的环

# 马氏链中的环流

## 生成树定义下的环

# 马氏链中的环流

## 两种类型环的比较

# 环流的大偏差原理

# 马氏链的环流理论

## 环流分布

设 $(X_i)_{i\in\mathbb{N}}$ 是平稳不可约正常返马氏链，且转移概率矩阵为 $P$，状态空间为有限集 $\Gamma$。对于该马氏链在 $n>0$ 之前的序列，用 $\mathcal{C}_n$ 表示其中出现的环的集合，$w_{c,n}$ 表示其中环 $c$ 出现的次数。则当 $n\to+\infty$，随机变量序列 $(\mathcal{C}_n, w_{c,n})$ 会有：

$$\mathcal{C}_\infty = \lim_{n\to+\infty} \mathcal{C}_n, \quad a.e.$$

$$w_c = \lim_{n\to+\infty} \frac{w_{c,n}}{n}, \quad a.e.$$

且环流分布为：

$$w_c = p_{i_1,i_2}p_{i_2,i_3}\cdots p_{i_{s-1},i_s}p_{i_s,i_1}\frac{D(\{i_1,i_2,\cdots i_s\}^c)}{\sum_{j\in S} D(\{j\}^c)}$$

其中 $D(H)$ 是以集合 $H$ 为行和列的指标，$I-P$ 的主子式，且令 $D(\phi)=1$。

## 大数定律

设独立同分布的随机变量序列 $(X_i)_{i\in\mathbb{N}}$ 定义于状态空间 $\Gamma=\{1,\cdots,r\}$，概率分布为 $\rho=(\rho_s)_{s\in\Gamma}$。定义 $\rho$ 所处的空间为：

$$\mathfrak{M}_1(\Gamma)=\{\nu=(\nu_1,\nu_2,\cdots,\nu_r)\in[0,1]^r:\sum_{s=1}^{r}\nu_s=1\}$$

令经验测度 $L_n=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta_{X_i}$, 即 $L_n\in\mathfrak{M}_1(\Gamma)$，则根据大数定律，有

$$d(L_n,\rho)\xrightarrow{n\to\infty}0\quad\mathbb{P}-a.s.$$

其中上述度量为全变差距离

$$d(\mu,\nu)=\frac{1}{2}\sum_{s=1}^{r}|\mu_s-\nu_s|,\quad\mu,\nu\in\mathfrak{M}_1(\Gamma)$$

# 大偏差理论

### Level-1 大偏差（Cramers 定理）

$(X_i)_{i\in\mathbb{N}}$ 是上述定义的独立同分布的随机变量序列，相应的经验测度为 $L_n = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta_{X_i}$。那么，对于 $\forall a > 0$，有：

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\log\mathbb{P}\left(L_n \in B_a^c(\rho)\right) = -\inf_{\nu\in B_a^c(\rho)} I(x)$$

其中 $B_a(\rho) = \{\nu \in \mathfrak{M}_1(\Gamma) : d(\nu,\rho) \le a\}$ 是 $\rho$ 的邻域，$B_a^c(\rho) = \mathfrak{M}_1(\Gamma)\backslash B_a(\rho)$，且称

$$I_\rho(\nu) = \sum_{s=1}^{r}\nu_s\log\left(\frac{\nu_s}{\rho_s}\right)$$

为速率函数。

# 大偏差理论

## Level-2 大偏差（Sanov 定理）

在随机变量序列 $(X_i)_{i\in\mathbb{N}}$ 上，定义对经验测度 $L_n^2=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\delta_{(X_i,X_{i+1})}$
不妨令 $X_{n+1}=X_1$（当 $n\to\infty$ 时，该假设对 $L_n^2$ 取值无影响。）则 $L_n^2$ 所在的概率测度空间 $\widetilde{\mathfrak{M}}_1(\Gamma\times\Gamma)=\{\nu=(\nu_{st})\in\mathfrak{M}_1(\Gamma\times\Gamma):$
$\sum_t\nu_{st}=\sum_t\nu_{ts},\forall s\}$.
Sanov 证明了对于 $\forall a>0$，有：

$$\lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\log\mathbb{P}(L_n^2\in B_a^c(\rho\times\rho))=-\inf_{\nu\in B_a^c(\rho\times\rho)}I_\rho^2(\nu)$$

其中 $B_a(\rho\times\rho)=\{\nu\in\widetilde{\mathfrak{M}}_1(\Gamma\times\Gamma):d(\nu,\rho\times\rho)\leq a\}$，$\bar{\nu}_s=\sum_t\nu_{st}$，且速率函数为

$$I_\rho^2(\nu)=\sum_{s,t}\nu_{st}\log\left(\frac{\nu_{st}}{\bar{\nu}_s\rho_t}\right)$$

## 环流的大偏差理论

考虑上述环流问题的随机过程 $(X_i)_{i\in\mathbb{N}}$，则 $C_\infty = \{c_1, c_2, \ldots, c_s\}$ 为该过程所有可能环的集合，$w = (w_{c_1}, w_{c_2}, \ldots, w_{c_s})$ 为该马氏链的环流分布。不妨令 $X_{n+1} = X_1$，环流的经验测度为 $w_n = (w_{c_1,n}, w_{c_2,n}, \ldots, w_{c_s,n})$ 定义 $w_{c,n}$ 所在的空间：

$$\mathfrak{M}_2 = \{\mu = (\mu_{c_1}, \mu_{c_2}, \ldots, \mu_{c_s}) \in [0,1]^s : \sum_{i=1} |c_i|\mu_{c_i} = 1\},$$

其中 $|c_i|$ 表示环 $c_i$ 中点的数量。则对 $\forall a > 0$，有：

$$\frac{1}{n}\log\mathbb{P}\left(w_n \in B_a^c(w)\right) = -\inf_{\nu\in B_a^c(w)} I^{c_1,c_2,\ldots,c_s}(\nu)$$

# 速率函数

### Level-1 大偏差的速率函数

- $I_\rho$ 是有界的，连续的，且在空间 $\mathfrak{M}_1(\Gamma)$ 是强凸的
- $I_\rho \geq 0$。当且仅当 $\nu = \rho$ 时，取等。
- 通常称 $H(\nu|\rho) = I_\rho$ 为 $\nu$ 关于 $\rho$ 的交叉熵。在信息论中，通常用其表示两个函数分布之间的差别。

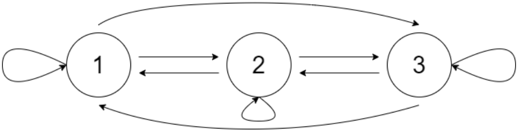
### Level-2 大偏差的速率函数

- $I_\rho^2$ 是有界的，连续的，且在空间 $\widetilde{\mathfrak{M}}_1(\Gamma \times \Gamma)$ 是强凸的。
- $I_\rho^2(\nu) \geq 0$。当且仅当 $\nu = \rho \times \rho$ 时，取等。
- $I_\rho^2(\nu) = H(\nu|\bar{\nu} \times \rho)$ 为 $\nu$ 相对于 $\bar{\nu} \times \rho$ 的交叉熵。

# 速率函数

对于三状态马氏链，环流大偏差速率函数：

$$
\begin{aligned}
I_3^c(\nu) = & \sum_{c\in\mathcal{C}_\infty} \nu_c \log\frac{\nu_c}{w_c} + \sum_{i\in S}(\nu^i - \nu_i)\log\frac{\nu^i - \nu_i}{w^i - w_i} \\
& - (\tilde{\nu} - \sum_{i\in S}\nu_i)\log(\frac{\tilde{\nu} - \sum_{i\in S}\nu_i}{\tilde{w} - \sum_{i\in I} w_i}) \\
& - \sum_{i\in S}\nu^i\log(\frac{\nu^i}{w^i})
\end{aligned}
$$




状态转移图

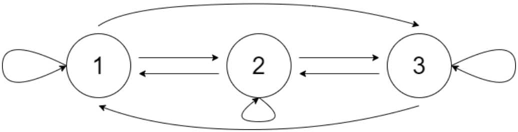
# 速率函数

对于三状态马氏链，净环流大偏差速率函数：

$$\overline{I}(\bar{\nu}) = \min_{\nu \in \bar{E}(\bar{\nu})} I_3^c(\nu)$$

其中

$$\bar{E}(\bar{\nu}) = \{\nu = (\nu_c)_{c\in\mathcal{C}_\infty} \in E | \nu_1+\nu_2+\nu_3+2(\nu_{12}+\nu_{13}+\nu_{23})+3(2\nu_{132}+\bar{\nu}) = 1\}$$

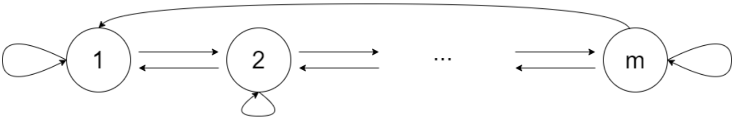



状态转移图

# 速率函数

对于 n 状态马氏链，且状态间的转移概率非零的仅有 $\{p_{i,i+1}, i = 1, \ldots n-1\} \bigcup \{p_{i,i-1}, i = 2, \ldots n-1\} \bigcup \{p_{n,1}\}$, 则相应的大偏差速率函数：

$$I^c_{m'}(\nu) = \sum_{i \in S} \sum_{c \ni i} \nu_c \log \left( \frac{\nu_c}{\nu^i} / \frac{w_c}{w^i} \right)$$




状态转移图

# 速率函数

### 环流大偏差的速率函数

- $I^{c_1,c_2,\ldots,c_s}$ 是有界的，连续的，且是凸函数的。
- $I^{c_1,c_2,\ldots,c_s}(\nu) \geq 0$。当且仅当 $\nu = w$ 时，取等。
- 如果 $c_k$ 和 $c_l$ 相似（环包含的节点相同），则有下式成立（涨落定理）

$$
\begin{aligned}
&I^{c_1,c_2,\ldots,c_s}(x_1,\ldots,x_k,\ldots,x_l,\ldots,x_r) \\
&= I^{c_1,c_2,\ldots,c_s}(x_1,\ldots,x_l,\ldots,x_k,\ldots,x_r) - (\log \frac{\gamma^{c_k}}{\gamma^{c_l}}(x_k - x_l))
\end{aligned}
$$

其中对于 $c = (i_1, i_2, \ldots, i_s)$, 定义 $\gamma^c = p_{i_1 i_2} p_{i_2 i_3} \ldots p_{i_s i_1}$。

谢谢！