

非平衡统计物理

王延颢

2019 年 11 月 5 日

9. 马可夫过程

在随机试验中，可能出现也可能不出现，而在大量重复试验中具有某种规律性的事件叫做**随机事件**。**随机过程**（Stochastic Process）是一连串随机事件动态关系的定量描述。对随机过程进行统计物理描述的基础模型是马可夫过程。

9.1. 马可夫（Markov）过程的性质

记随机变量 $X_1, X_2, \dots, X_r$ 的联合分布（joint probability）为 $P_r(x_1, x_2, \dots, x_r)$ ，则对于 $s < r$ ，随机变量 $X_1, X_2, \dots, X_s$ 的边际分布（marginal probability）为

$$P_s(x_1, x_2, \dots, x_s) = \int P_r(x_1, x_2, \dots, x_s, x_{s+1}, \dots, x_r) dx_{s+1} \dots dx_r \quad (9.1)$$

给定 $X_{s+1}, \dots, X_r$ 的值的条件概率（conditional probability）记为 $P_{s|r-s}(x_1, \dots, x_s | x_{s+1}, \dots, x_r)$ 。

如果一个随机过程 $Y(t)$ 对于顺序的 n 个时间点 $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ 满足

$$P_{1|n-1}(y_n, t_n | y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}) = P_{1|1}(y_n, t_n | y_{n-1}, t_{n-1}) \quad (9.2)$$

则称之为**马可夫过程**， $P_{1|1}$ 称为跃迁几率（transition probability）。马可夫过程的物理含义是当前事件的状态完全取决于上一步骤的状态，而与再早的状态无关。因此一个马可夫过程由其初始状态 $P_1(y_1, t_1)$ 和跃迁几率 $P_{1|1}$ 完全决定。例如布朗运动中大颗粒的瞬时速度可以近似看作是服从马可夫过程的随机变量。

特别地，对于三个时间点 $t_1 < t_2 < t_3$ ，有

$$\begin{aligned} P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) &= P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) P_{1|2}(y_3, t_3 | y_1, t_1; y_2, t_2) \\ &= P_1(y_1, t_1) P_{1|1}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{1|1}(y_3, t_3 | y_2, t_2) \end{aligned} \quad (9.3)$$

9.2. 查普曼—科尔摩格罗夫（Chapman-Kolmogorov）方程

对式(9.3)中的 y_2 进行积分，得到对于时间序列 $t_1 < t_2 < t_3$ 有

$$P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) \int P_{11}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{11}(y_3, t_3 | y_2, t_2) dy_2 \quad (9.4)$$

两边除以 $P_1(y_1, t_1)$ ，得到

$$P_{11}(y_3, t_3 | y_1, t_1) = \int P_{11}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_{11}(y_3, t_3 | y_2, t_2) dy_2 \quad (9.5)$$

这就是**查普曼—科尔摩格罗夫方程**。它是任何马可夫过程的跃迁几率都必须满足的特征。

对于任意两个非负函数 P_1 和 P_{11} ，满足式(9.5)和

$$P_1(y_2, t_2) = \int P_{11}(y_2, t_2 | y_1, t_1) P_1(y_1, t_1) dy_1 \quad (9.6)$$

将唯一决定一个马可夫过程。

Wiener（或者 **Wiener-Lévy**）过程和**泊松（Poisson）**过程是两个具有重要基础意义的马可夫过程。**Wiener**过程的定义为

$$P_{11}(y_2, t_2 | y_1, t_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(t_2 - t_1)}} \exp\left(-\frac{(y_2 - y_1)^2}{2(t_2 - t_1)}\right), \quad t_2 > t_1 \quad (9.7)$$

和

$$P_1(y, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} \exp\left(-\frac{y^2}{2t}\right), \quad t > 0 \quad (9.8)$$

泊松过程对于 $n=0, 1, 2, \dots$ 的非负整数随机变量和时间 $t \geq 0$ 进行定义：

$$P_{11}(n_2, t_2 | n_1, t_1) = \frac{(t_2 - t_1)^{n_2 - n_1}}{(n_2 - n_1)!} \exp(-(t_2 - t_1)), \quad t_2 \geq t_1 \geq 0 \quad (9.9)$$

以及

$$P_1(n, 0) = \delta_{n,0} \quad (9.10)$$

9.3. 稳恒马可夫过程

稳恒的马可夫过程对于描述平衡涨落具有非常重要的意义。对于稳恒的热力学系统，跃迁几率不依赖于时间节点，而只依赖于时间间隔 $\tau \equiv t_2 - t_1$ ，记跃迁几率为

$$T_\tau(y_2 | y_1) \equiv P_{11}(y_2, t_2 | y_1, t_1) \quad (9.11)$$

此时查普曼—科尔摩格罗夫方程成为（ $\tau, \tau' > 0$ ）

$$T_{\tau+\tau'}(y_3 | y_1) = \int T_{\tau'}(y_3 | y_2) T_\tau(y_2 | y_1) dy_2 \quad (9.12)$$

最著名的稳恒马可夫过程是**奥恩斯坦—乌伦贝克（Ornstein-Uhlenbeck）**过程：

$$P_1(y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-y_1^2/2)$$

$$T_\tau(y_2 | y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(1-\exp(-2\tau))}} \exp\left(-\frac{(y_2 - y_1 \exp(-\tau))^2}{2(1-\exp(-2\tau))}\right) \quad (9.13)$$

其平均值为 0，自相关函数为 $C(\tau) = \exp(-\tau)$ 。

Doob 定理阐明除了一种平庸情形 $P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n) = P(y_1, t_1)P(y_2, t_2) \dots P(y_n, t_n)$ ，奥恩斯坦—乌伦贝克过程是唯一一个兼具稳恒、高斯和马可夫三种特性的过程。以下展示 Doob 定理的证明过程。

令 $Y(t)$ 为稳恒、高斯的马可夫过程。经过平移和标度，总可以把初始分布写成

$$P_1(y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{y_1^2}{2}\right) \quad (9.14)$$

高斯型的跃迁几率必须满足如下的数学形式：

$$T_\tau(y_2 | y_1) = \varepsilon \exp\left(-\frac{1}{2}(\alpha y_2^2 + 2\beta y_2 y_1 + \gamma y_1^2)\right) \quad (9.15)$$

其中 $\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon$ 都是 τ 的函数。由归一化条件

$$\int T_\tau(y_2 | y_1) dy_2 = 1 \quad (9.16)$$

得到

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{\alpha}{2\pi}}, \quad \gamma = \frac{\beta^2}{\alpha} \quad (9.17)$$

再由关系

$$\int T_\tau(y_2 | y_1) P_1(y_1) dy_1 = P_1(y_2) \quad (9.18)$$

得到

$$\beta^2 = \alpha(\alpha - 1) \quad (9.19)$$

根据自关联函数表达式

$$C(\tau) = \iint y_1 y_2 T_\tau(y_2 | y_1) P_1(y_1) dy_1 dy_2 \quad (9.20)$$

可以把 α 用自关联函数表示成

$$\alpha = \frac{1}{1 - C^2} \quad (9.21)$$

从而

$$T_{\tau}(y_2 | y_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(1-C^2)}} \exp\left(-\frac{(y_2 - Cy_1)^2}{2(1-C^2)}\right) \quad (9.22)$$

考虑第三个时间 $t_3 = t_2 + \tau'$ ($\tau' > 0$)，利用公式(9.12)，得到

$$C(t_3 - t_1) = \int y_3 dy_3 \int T_{\tau'}(y_3 | y_2) dy_2 \int T_{\tau}(y_2 | y_1) y_1 P_1(y_1) dy_1 = C(t_3 - t_2) C(t_2 - t_1) \quad (9.23)$$

由上式可知自关联函数必须具有形式

$$C(\tau) = \exp(-a\tau) \quad (9.24)$$

其中 a 为待定系数。把式(9.24)代入式(9.22)，并由归一化条件式(9.16)可得 $a = 1$ 。得证。

另一条定理是如果 $Y(t)$ 是稳恒和高斯的，并且自相关函数具有指数衰减的特性

$C(\tau) = C(0)\exp(-a\tau)$ ，则 $Y(t)$ 也是马可夫的，因而是奥恩斯坦—乌伦贝克过程。这条定理可以通过比较稳恒高斯过程和奥恩斯坦—乌伦贝克过程的特征函数进行证明。

9.4. 子系统综的提取

一个稳恒马可夫过程 $Y(t)$ 由 $P_1(y_1)$ 和 $T_{\tau}(y_2 | y_1)$ 定义，选取一个固定的时刻 t_0 和对应的值 y_0 。在此基础上，可以定义一个非稳恒的马可夫过程 $Y^*(t)(t \geq t_0)$ ：

$$\begin{aligned} P_1^*(y_1, t_1) &= T_{t_1 - t_0}(y_1 | y_0) \\ P_{11}^*(y_2, t_2 | y_1, t_1) &= T_{t_2 - t_1}(y_2 | y_1) \end{aligned} \quad (9.25)$$

扩展到对子系统综的提取，可以定义 t_0 时刻决定 $Y(t_0)$ 值的分布函数 $p(y_0)$ ，从而

$$\begin{aligned} P_1^*(y_1, t_1) &= \int T_{t_1 - t_0}(y_1 | y_0) p(y_0) dy_0 \\ P_{11}^*(y_2, t_2 | y_1, t_1) &= T_{t_2 - t_1}(y_2 | y_1) \end{aligned} \quad (9.26)$$

这一过程取决于某个特殊时刻 t_0 的条件，因而不是稳恒过程，但是跃迁几率依然只取决于时间间隔，这种随机过程称为**均一过程** (homogeneous process)。均一过程通常可以像上述这样表示成一个稳恒马可夫过程的子系统综，但是 **Wiener** 过程是个例外，它不能与一个稳恒马可夫过程建立子系统综形式的联系。

从物理的角度而言，子系统综的提取意味着一个系统开始处于非平衡态。因此，经历了足够长的时间，系统应该回到平衡态，即

$$P_1^*(y_1, t_1) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} P_1(y_1) \quad (9.27)$$

又因为上式对于任意的初始分布 $p(y_0)$ 都必须成立，根据式(9.26)的第一个式子，有

$$T_{t_1-t_0}(y_1 | y_0) \rightarrow P_1(y_1) \quad (9.28)$$

从稳态马可夫过程提取均一过程在线性响应理论中有着广泛的应用。例如在均匀外磁场 B 的作用下，磁化强度 Y 可以看作是一个稳恒马可夫过程的随机变量， $P_1(y)$ 满足正则分布

$$P_1(y) = \frac{\text{Tr} \left(\delta(y - M) \exp \left(-\frac{H - BM}{k_B T} \right) \right)}{\text{Tr} \left(\exp \left(-\frac{H - BM}{k_B T} \right) \right)} \quad (9.29)$$

其中 H 是无外场下的系统哈密顿量， M 是平均磁化强度。假设在时间 $-\infty < t < t_0$ 内外磁场维持在 $B + \Delta B$ ，到 t_0 时刻突然变成 B ，则在 t_0 时刻的分布

$$p(y) = \frac{\text{Tr} \left(\delta(y - M) \exp \left(-\frac{H - (B + \Delta B)M}{k_B T} \right) \right)}{\text{Tr} \left(\exp \left(-\frac{H - (B + \Delta B)M}{k_B T} \right) \right)} \quad (9.30)$$

在 $t > t_0$ 时，磁化强度 Y^* 就是一个均一过程，初始分布是上式，跃迁几率与外场为 B 的平衡态跃迁几率相同。因此有

$$\langle Y(t) \rangle^* = \iint y T_{t-t_0}(y | y_0) p(y_0) dy_0 dy \quad (9.31)$$

就是说，平均磁化强度随外磁场从 $B + \Delta B$ 变为 B 的变化方式取决于在外磁场 B 下的平衡态跃迁几率。如果只考虑线性响应，则可以把式(9.30)作线性展开，得到

$$p(y) = P_1(y) + \frac{\Delta B}{k_B T} (y - \langle M \rangle_B) P_1(y) + O(\Delta B^2) \quad (9.32)$$

上式代入式(9.31)，演算后可以得到

$$\langle Y(t) \rangle^* = \langle Y \rangle_B + \frac{\Delta B}{k_B T} C(t - t_0) \quad (9.33)$$

上式说明平均磁化强度的不可逆弛豫过程在线性近似下由平衡涨落的自关联函数决定。这就是涨落—耗散定理的一个实例。

9.5. 马可夫链

马可夫链是一类简单的马可夫过程。一个马可夫过程如果满足如下条件，则成为马可夫

链：

- (1) 随机变量是一系列离散的状态；
- (2) 时间变量是整数： $t = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$ ；
- (3) 跃迁几率只与时间间隔有关。

对于包含 N 个态的有限马可夫链， $P_1(y, t)$ 是一个 N 个元素的矢量 $\mathbf{p}_n(t)$ ， $n = 1, 2, \dots, N$ ，

跃迁几率 $\mathbf{T}_\tau(y_2 | y_1)$ 是一个 $N \times N$ 的矩阵：

$$\mathbf{T}_\tau = (\mathbf{T}_1)^\tau, \quad \tau = 0, 1, 2, \dots \quad (9.34)$$

概率分布

$$\mathbf{p}_n(t) = \mathbf{T}_1^t \mathbf{p}(0) \quad (9.35)$$

因而研究一个有限的马可夫链等效于研究一个具有如下两点特征的 $N \times N$ 矩阵的幂：(1) 矩阵元非负；(2) 每列的和为 1。这类矩阵被称为**随机矩阵** (stochastic matrix)。一般而言有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{p}(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{T}_1^t \mathbf{p}(0) = \mathbf{p}^s \quad (9.36)$$

其中 $\mathbf{p}^s$ 是稳态的解。

如果一个链的 $r+1$ 时刻的值不仅依赖于 r 时刻的值，还依赖于 $r-1$ 时刻的值，可以用两个变量的随机过程 (Y_1, Y_2) 代表 $(r, r-1)$ 时刻的值，从而把该链转换成马可夫过程：

$$T(n_2, m_2 | n_1, m_1) = \left(\delta_{n_2, n_1+1} (\alpha \delta_{n_1, m_1+1} + \beta \delta_{n_1, m_1-1}) + \delta_{n_2, n_1-1} (\beta \delta_{n_1, m_1+1} + \alpha \delta_{n_1, m_1-1}) \right) \delta_{m_2, n_1}$$

其中 n 和 m 分别代表 Y_1 和 Y_2 的值。

9.5. 衰变过程 (decay process)

假设一个放射性物质在 $t = 0$ 的时刻具有 n_0 个活跃的放射核，则 $t > 0$ 时活跃的放射核个数 $N(t)$ 是一个非稳恒的马可夫过程。令 w 为单个核在 t_1 时刻依然活跃的概率，则 t_1 时刻存在 n_1 个活跃核的概率服从二项式分布

$$P_1(n_1, t_1) = \binom{n_0}{n_1} w^{n_1} (1-w)^{n_0-n_1} \quad (9.37)$$

从而得到

$$\begin{aligned}
\langle N(t_1) \rangle &= \left(\sum_{n_1} n_1 \binom{n_0}{n_1} w^{n_1} v^{n_0-n_1} \right)_{v=1-w} \\
&= \left(w \frac{\partial}{\partial w} (w+v)^{n_0} \right)_{v=1-w} \\
&= w n_0
\end{aligned} \tag{9.38}$$

给定单位时间内衰变的概率为常数 γ ，则

$$w(t) = \exp(-\gamma t) \tag{9.39}$$

代入式(9.37)，得到

$$P_1(n_1, t_1) = \binom{n_0}{n_1} \exp(-\gamma t_1 n_1) (1 - \exp(-\gamma t_1))^{n_0-n_1} \tag{9.40}$$

同理可得

$$P_{11}(n_2, t_2 | n_1, t_1) = \binom{n_1}{n_2} \exp(-\gamma(t_2 - t_1)n_2) (1 - \exp(-\gamma(t_2 - t_1)))^{n_1-n_2} \tag{9.41}$$

上两式完全决定了该马可夫过程。

令 $\tau \equiv t_2 - t_1$ ，并且忽略 τ 的两次和更高阶项，则式(9.41)成为

$$P_{11}(n_2, t_1 + \tau | n_1, t_1) = \delta_{n_1, n_2} (1 - \gamma n_1 \tau) + \delta_{n_1-1, n_2} n_1 \gamma \tau + O(\tau^2) \tag{9.42}$$

其中 Kronecker δ 函数的高度由归一化条件式(9.16)决定。