

生物物理学理论问题讨论会 论文汇编

前 言

在这期《进展》中,我们集中发表一批论文;其中有原著,也有综述和介绍。这些文章都是一九七八年十月至十二月在北京中国科学院生物物理所举行的生物物理理论问题讨论会上的报告,经整理后写成的。这次会议是国内一些对这些问题感兴趣的人们第一次的聚会,在会上相互学习、交流经验和观点,也进行了热烈的争论。很可惜,由于组织工作的疏忽,没有把这些热烈的争论记录下来,只好由各人在整理文章时纳入正文了。

这次会议的中心议题是非平衡态统计热力学对研究生物学问题的作用,特别是所谓“耗散结构”问题,有关的论文共有九篇。除此之外也讨论了一些生物数学有关问题。

这次会议在中国科学院生物物理所和贝时璋所长的倡导、亲自参与和积极支持下才得以举行,笔者仅代表与会同志对此表示深切的谢意。

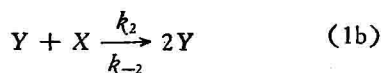
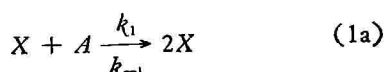
——徐京华

Lotka-Volterra 模 型

黄 惠 慈

(中国科学院生物物理研究所)

在研究非平衡状态时,振荡式的化学反应是很重要的一类研究对象。自然界的各种现象中,尤其在生物界中,在生命现象与生态变化的规律中,有许多是周而复始的韵律现象。试图说明这些韵律现象的最早的模型,就是由 Lotka (1920)^[1] 及 Volterra (1931)^[2] 分别提出的, Lotka-Volterra 模型 (以下简称 LV),原是用来说明生态振荡现象的。即是说有两种动物 X 与 Y 共存于草原上, X 是吃草的, Y 是食肉的。 X 靠吃草料 A 而繁殖, Y 靠吃 X 而繁殖,而后 Y 就自然死亡。用化学反应的形式来表示,则如下所示



在原来 Lotka 与 Volterra 提出的模型中,这三个反应都是单方向进行的,即反应常数 k_{-1} , k_{-2} 与 k_{-3} 都趋近于零。更广义的 LV 是各反应并不完全为单向进行的,这时候就得不到 X 与 Y 的振荡解。让我们先来看看各个反应都接近热平衡态的情况^[3]。

在热平衡时,各反应的亲和力与反应速率流都为零,即

$$w_1 = k_1 \bar{\rho}_A \bar{\rho}_X - k_{-1} \bar{\rho}_X^2 = 0 \quad (2a)$$

$$w_2 = k_2 \bar{\rho}_X \bar{\rho}_Y - k_{-2} \bar{\rho}_Y^2 = 0 \quad (2b)$$

$$w_3 = k_3 \bar{\rho}_Y - k_{-3} \bar{\rho}_E = 0 \quad (2c)$$

因此而解得平衡时的 X 与 Y 的浓度

$$\bar{\rho}_X = \frac{k_1 \bar{\rho}_A}{k_{-1}} \quad (3a)$$

$$\bar{\rho}_Y = \frac{k_{-3} \bar{\rho}_E}{k_3} = \frac{k_1 k_2 \bar{\rho}_A}{k_{-1} k_{-2}} \quad (3b)$$

由 (3a) 及 (3b) 可解得一个 ρ_A 与 ρ_E 间的关系式, 这是在热平衡时必须达到的, 即

$$\bar{\rho}_A = \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3}}{k_1 k_2 k_3} \bar{\rho}_E \quad (4)$$

当系统偏离热平衡, 但偏离得很少时, 各反应流与亲和力之间的关系是线性的。令

$$\delta \rho_X = \rho_X - \bar{\rho}_X \quad (5a)$$

$$\delta \rho_Y = \rho_Y - \bar{\rho}_Y \quad (5b)$$

各为 ρ_X 与 ρ_Y 对平衡值 $\bar{\rho}_X$ 与 $\bar{\rho}_Y$ 的小偏离, 则

$$w_1 = k_1 \rho_A \rho_X - k_{-1} \rho_X^2 \approx -k_1 \rho_A \cdot \delta \rho_X \quad (6a)$$

$$w_2 = k_2 \rho_X \rho_Y - k_{-2} \rho_Y^2 \approx \frac{k_1 k_2^2}{k_{-1} k_{-2}} \rho_A \left[\delta \rho_X - \frac{k_{-2}}{k_2} \delta \rho_Y \right] \quad (6b)$$

$$w_3 = k_3 \rho_Y - k_{-3} \rho_E \approx k_3 \delta \rho_Y \quad (6c)$$

而各亲和力则为

$$\mathcal{A}_1 = \ln \frac{k_1 \rho_A \rho_X}{k_{-1} \rho_X^2} \approx -\frac{k_{-1} \delta \rho_X}{k_1 \rho_A} \quad (7a)$$

$$\mathcal{A}_2 = \ln \frac{k_2 \rho_X \rho_Y}{k_{-2} \rho_Y^2} \approx \frac{k_{-1}}{k_1 \rho_A} \left[\delta \rho_X - \frac{k_{-2}}{k_2} \delta \rho_Y \right] \quad (7b)$$

$$\mathcal{A}_3 = \ln \frac{k_3 \rho_Y}{k_{-3} \rho_E} \approx \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2 \rho_A} \delta \rho_Y \quad (7c)$$

我们可以证明, 此时系统的熵产生率, 相对于平衡状态 (熵产等于零), 是正值。即

$$\begin{aligned} \sigma &= w_1 \mathcal{A}_1 + w_2 \mathcal{A}_2 + w_3 \mathcal{A}_3 \\ &= k_{-1} \delta \rho_X^2 + k_{-2} \left[\frac{k_2}{k_{-2}} \delta \rho_X - \delta \rho_Y \right]^2 \\ &\quad + \frac{k_{-1} k_{-2} k_3}{k_1 k_2 \rho_A} \delta \rho_Y^2 > 0 \end{aligned} \quad (8)$$

同时可以说明平衡状态是稳定的。由 (1) 各反应式写出 ρ_X 及 ρ_Y 的时间变化为

$$\frac{d\rho_X}{dt} = w_1 - w_2 \quad (9a)$$

$$\frac{d\rho_Y}{dt} = w_2 - w_3 \quad (9b)$$

将 (5) 与 (6) 各式代入 (9a) 及 (9b),

$$\frac{d\delta\rho_X}{dt} \approx -k_1 \rho_A \left[1 + \frac{k_2^2}{k_{-1} k_{-2}} \right] \delta \rho_X + \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \delta \rho_Y \quad (10a)$$

$$\frac{d\delta\rho_Y}{dt} \approx \frac{k_1 k_2^2}{k_{-1} k_{-2}} \rho_A \delta \rho_X - \left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \rho_A + k_3 \right] \delta \rho_Y \quad (10b)$$

在 (10a) 与 (10b) 中, 也取了线性近似。这是假定偏离量很小的缘故。二式的解, 其型式为指数式 $e^{w t}$, 若 w 为正数, 则偏离值会愈来愈大, 系统不再回到平衡态, 若 w 为负值, 则偏离量逐渐衰减, 系统又回到平衡态。将 $\delta \rho_X$ 与 $\delta \rho_Y$ 代以 $e^{w t}$ 的形式, 则得如下的行列式方程式

$$\begin{vmatrix} -k_1 \rho_A \left[1 + \frac{k_2^2}{k_{-1} k_{-2}} \right] - w & \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \\ \frac{k_1 k_2^2}{k_{-1} k_{-2}} \rho_A & -\left[\frac{k_1 k_2 \rho_A}{k_{-1}} + k_3 \right] - w \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

解 (11) 式即可发现 w 的两个根都是负数, 这表示平衡态是稳定的。并且因为两根都是实数, 没有虚数部分, 说明了 ρ_X 与 ρ_Y 是直线回到平衡态去的, 不是旋转 (振荡) 着回去的。

现在再看 LV 的原模型, 即三个反应都为单方向进行的状况。此时系统远离热平衡, 而形成一个新的定态 (Stationary state)。除了这个定态解之外, 还可得到一组周期解, 即 X 与 Y 的浓度循环消长, 就是浓度振荡。这时候, 由 LV 的三个化学反应而写出的 X 与 Y 的浓度变化, 遵循如下的微分方程式, 而它们是可以得精确解的

$$\frac{d\rho_X}{dt} = k_1 \rho_A \rho_X - k_2 \rho_X \rho_Y \quad (12a)$$

$$\frac{d\rho_Y}{dt} = k_2 \rho_X \rho_Y - k_3 \rho_Y \quad (12b)$$

将 (12a) 除 (12b):

$$\frac{d\rho_Y}{d\rho_X} = \frac{\rho_Y (k_2 \rho_X - k_3)}{\rho_X (k_1 \rho_A - k_2 \rho_Y)} \quad (13)$$

将 (13) 式中变数 ρ_X 与 ρ_Y 分开, 再积分即得

$$\rho_Y - \frac{k_1 \rho_A}{k_2} \ln \rho_Y + \rho_X - \frac{k_3}{k_2} \ln \rho_X = C \quad (14)$$

在(14)式中积分常数 C 不能小于一个正数,这是可以证明的,因为函数 $X - \alpha \ln X$ 必须大于或至少等于 $\alpha - \alpha \ln \alpha$, 所以

$$C \geq \frac{k_1 \rho_A}{k_2} \left(1 - \ln \frac{k_1 \rho_A}{k_2}\right) + \frac{k_3}{k_2} \left(1 - \ln \frac{k_3}{k_2}\right) \quad (15)$$

当(15)式中的不等式成立时,(14)式即描述一个 ρ_X 与 ρ_Y 振荡的周期解。当(15)式中的等式成立时,(14)式描述一个奇点解

$$\bar{\rho}_X = \frac{k_3}{k_2}, \quad \bar{\rho}_Y = \frac{k_1 \rho_A}{k_2} \quad (16)$$

就是前面所说的定态解。要注意(16)式所表示的定态,是非平衡的定态,与热平衡的定态解不一样。在热平衡时,系统中不再流入与流出物质,而系统中物质浓度依靠各化学反应都达到平衡而维持常值。在LV模型的各化学反应都远离热平衡时, ρ_X 与 ρ_Y 如何维持定值,就要依靠物质 A 不断地流入系统中而转化为 X , X 不断地转化为 Y , 以及 Y 不断转化为 E 而流出系统。这种非平衡定态,在生物学上是很常用的研究对象。生物界中的系统都是有生命的,但都常常维持在一种近似于定态的状态中,显然不是死寂的热平衡态,而是这种非热平衡的定态。我们有时觉得物理学中所定义的平衡概念过分狭隘,其实将这类非平衡定态称之为动平衡(Dynamic equilibrium)态要更恰当些(但在本文中我们仍沿用非平衡定态这个词)。

LV 中三个反应完全单向进行时,是不可能使系统达到热平衡的。除非 X 与 Y 都完全消灭,这就是 $\rho_X = \rho_Y = 0$ 的一组平凡(trivial)解。

(14)式所表示的周期解,是围绕着定态解(16)而循环的。 C 值愈大,循环的范围也愈广,也就是 ρ_X 与 ρ_Y 的振荡愈激烈,而完成一个循环所需的周期也就愈长。这些周期态并不是渐近稳定的(Asymptotically stable),即是说,若将一个周期态作一微小偏离,则系统不再回到原解来,而是形成另一个周期态(但也不跑到定态去)。为一切周期态所包围的定态解也是如

此,它也不是渐近稳定的。像这种由一组随遇而安的周期态所包围的定态,称为中心(center)。因为中心的稳定性并不是确切的,而仅仅属于“边缘稳定”(Marginally stable),使得LV在描绘生物界中的韵律现象时产生了一个极大的弱点。一般都采取含有极限环(Limit cycles)的模型来说明韵律现象^[4]。

无论如何,LV模型中的定态与周期态还是很有意思的。首先,系统中的 X 与 Y 的浓度能够恒保不变(定态),或者经过一个周期又转回初值(周期态),这就需要向系统不断输入负熵才行。系统维持在不变的定态,它的熵值就恒定不变,但因为此定态并非热平衡的定态,而是流动的非平衡定态,是有正熵产生的,所以一定要向系统输入负熵,它才能保持恒定不变的熵值。如果将系统的开放部分(流入 A 与流出 E) 关闭,则系统不再接收负熵,它就只产生正熵,一直到 X 与 Y 都消灭尽的热平衡态为止。维持一个周而复始的周期态,也需要向系统输入负熵,否则 X 与 Y 的浓度就不可能在经过一个周期之后,又回到初始值的。在LV的情况,每一个周期态的周期平均熵产率是和其中心定态的熵产率相等的,Glansdorff 与 Prigogine 已作了证明^[3]。所以,周期态的负熵输入率的周期平均值也是和其中心定态的负熵输入率相等的。

从直观上来看,系统中的主要反应(1b),即将 X (草食动物,譬如牛)转化为 Y (肉食动物,譬如老虎),这是一个单向进行的反应,是产生正熵的。其他两个反应也是产生正熵的。至于它们的逆反应,例如将老虎再转化为牛,这便是产生负熵的反应了。试想,老虎能吃牛的,而牛不能吃老虎,要将老虎转化为牛,这需要多大的负熵呀!如果系统是封闭的,则老虎们是无论如何也变不成牛的。但在开放系统中,可以借不断输入 A (草料)并取走死亡的老虎 E ,来办到。不断输入 A 及取走 E 的效果,就相当于将老虎再转化成牛,因此,这输入与输出的动作,就使系统得到负熵。若系统维持在一个定态,这负熵的输入率就与正熵的产生率相等;若系

统在一个周期态, 则其负熵输入率的周期平均值应与其正熵产生率的周期平均值相等。

远离热平衡时的 LV 定态, 其稳定性也是可以用小偏离线性化的方法来讨论的, 但是要注意, 在定态形成一个中心的时候, 这个方法并不可靠(请参阅张锦炎同志的文章)。用小偏离线性近似来计算定态附近的周期态相对于定态的熵产率, 也只能得到它的平均值(零)。令 $\delta\rho_X = \rho_X - \bar{\rho}_X$, $\delta\rho_Y = \rho_Y - \bar{\rho}_Y$, 代入 (12a) 及 (12b), 作线性近似, 则得

$$\frac{d\delta\rho_X}{dt} = -k_3\delta\rho_Y \quad (17a)$$

$$\frac{d\delta\rho_Y}{dt} = k_1\rho_A\delta\rho_X \quad (17b)$$

偏离定态为 $\delta\rho_X$, $\delta\rho_Y$ 时反应流的变化为

$$\delta w = \begin{pmatrix} \frac{d\delta\rho_X}{dt} \\ \frac{d\delta\rho_Y}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_3\delta\rho_Y \\ k_1\rho_A\delta\rho_X \end{pmatrix} \quad (18)$$

而亲和力的变化则为

$$\delta\mathcal{A} = \begin{pmatrix} \frac{\delta\rho_X}{\bar{\rho}_X} \\ \frac{\delta\rho_Y}{\bar{\rho}_Y} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_2}{k_3}\delta\rho_X \\ \frac{k_2}{k_1\rho_Y}\delta\rho_A \end{pmatrix} \quad (19)$$

因此熵产率(相对于定态)即为

$$\Delta\sigma = \delta w \cdot \delta\mathcal{A} = 0 \quad (20)$$

现在将 δw 写成 $\bar{\bar{A}}$, $\delta\mathcal{A}$ 的形成, 其中 $\bar{\bar{A}}$ 为流与力关系的唯象系数的矩阵。由(18)与(19)可求得 $\bar{\bar{A}}$:

$$\bar{\bar{A}} = \begin{pmatrix} 0 & -\frac{k_1k_3\rho_A}{k_2} \\ \frac{k_1k_3\rho_A}{k_2} & 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

这个 $\bar{\bar{A}}$ 是一个反对称矩阵, 它表示出一种纯粹的回转对称性 (Skew symmetry), 是不产生熵的。如果将 LV 模型推广一步, 使得 (12a) 与 (12b) 式中的 ρ_X ρ_Y 项的系数各不相同, 即微分方程组作如下形式 (请参考丁达夫同志的文章)

$$\frac{dx}{dt} = -\alpha XY + CX \quad (22a)$$

$$\frac{dy}{dt} = \beta XY - DY \quad (22b)$$

而 $\alpha \neq \beta$, 则可推得一个 $\bar{\bar{A}}$ 并不是完全反对称的。而是可以分解为一个对称与一个反对称矩阵, $\bar{\bar{A}}$ 为二者之和

$$\begin{aligned} \bar{\bar{A}} &= \begin{pmatrix} 0 & L_{12} \\ L_{21} & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21}) \\ \frac{1}{2}(L_{12} + L_{21}) & 0 \end{pmatrix} \\ &\quad + \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}(L_{12} - L_{21}) \\ -\frac{1}{2}(L_{12} - L_{21}) & 0 \end{pmatrix} \\ &= \bar{\bar{A}}_s + \bar{\bar{A}}_a \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $\bar{\bar{A}}_a$ 不产生熵, 但 $\bar{\bar{A}}_s$ 都产熵。至于 $\bar{\bar{A}}_a$ 中的回转对称性是否表示环流平衡 (请参阅钱敏平同志文章), 则尚有待讨论。照我们的看法, 在 LV 中, $\bar{\bar{A}} = \bar{\bar{A}}_a$ 表示围绕着定态的循环态, 是相对于定态的熵产率的量度, 因此其 $\Delta\sigma$ 为零。至于方程组 (22a) 与 (22b) 所表示的物理意义为何, 也是很有兴味的问题, 因为其 $\bar{\bar{A}}$ 可以分解为两部分, 其中一部分 ($\bar{\bar{A}}_s$) 能产生正熵 (请参阅徐京华同志文章)。

目前处理远离热平衡态的问题, 还是利用近平衡态的概念和语言, 例如化学亲和力, 熵产率等。至于它们在远离热平衡的情况下仍然有效与否, 则尚待研究。拿熵产率来说, 当 LV 模型中的三个化学反应完全单向进行时, 各反应常数间的关系为 $k_1 \gg k_{-1}$, $k_2 \gg k_{-2}$, $k_3 \gg k_{-3}$, 则根据近平衡态所定义的熵产率推广至此时, 就得到接近于无限大的值, 因为此时化学亲和力与 $\ln \frac{k_1k_2k_3\rho_A}{k_{-1}k_{-2}k_{-3}\rho_E}$ 成正比, 它就趋近于无限大。

但是, 就算是熵产率的绝对量 (即相对于热平衡) 并不可靠或不具有精确的物理意义, 一个离定态(中心)较接近的周期态其相对于定态的熵产率 $\Delta\sigma$, 当是有其意义的吧。此时该定态变为系统的参考态 (Reference state), 而不是遥远的热平衡态了。

我们讨论了接近热平衡与离热平衡最远的两种情况。那么当系统处于这两头之间时, X 与 Y 的变化如何呢? 从接近平衡的一端到远离平衡的一端, 中间显然有一个转折点。因为靠近平衡时系统偏离平衡点后是直线回去的, 并不产生振荡现象, 但在另一端系统作振荡(ρ_x 与 ρ_y) 然后回到一个定态, 这个定态是由 (9a) 及 (9b) 二式同时为零而决定的。只要总亲和力 (Overall affinity) 超过一个临界值, 系统即振荡着旋转回这个定态去。用小偏离的理论来分析, 就会得到含虚数部分的 ω 。

作者要感谢王宝翰同志对本文提供的宝贵意见和精辟的见解。

参 考 文 献

- [1] Lotka A.: *Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.)*, 6, 420, 1920.
 - [2] Volterra V.: *Théorie mathématique de la Lutte pour la Vie*, Gauthier-Villars, Paris, 1931.
 - [3] Glansdorff, P. et al.: *Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
 - [4] Lavenda, B. et al.: *J. Theor. Biol.*, 32, 283, 1971.
- [本文于 1979 年 4 月 9 日收到]

马氏链的可逆性、不可逆性及其环流分解

钱 敏 平

(北京大学数学系)

在物理、化学、生物等许多自然科学领域中, 马氏链都可以作为一个比较简单, 然而反映许多自然现象本质的数学模型。

在生化反应及其它许多生物现象中, 明显地表现出了相对于时间的不可逆性。甚至可以说, 不可逆性是生命运动的特点之一。本文讨论一个可由马氏链刻画的系统的可逆性与不可逆性, 并说明它们的数学结构。讨论的结果表明一个平稳马氏链可逆就是通常统计力学中所说的细致平衡; 而平稳马氏链不可逆就一定有环流存在; 任何一个平稳马氏链一定可分解成为细致平衡部分和环流平衡二部分。

1. 马氏链的简单介绍

若一个系统可以处在若干个不同的状态, 又如果系统在时刻 t 所处的状态完全确定的条件下, 系统在 $t+s$ ($s > 0$) 时刻所处状态的概率分布完全确定, 而与 t 以前系统的状态无关, 这样的系统就可以用一个马氏链来描写。

将系统可能处于的状态编上号, 记为 1, 2, ..., n , 将系统在时刻 t 所处的状态记为 $X(t)$, 上面所说的马氏性 (Markov 性) 就是

$$P_r(X(t+s) = j | X(t) = i) = p(t, t+s, i, j) \quad (1)$$

($P_r(\cdot)$ 表示括号内事件的概率), 如果系统的初始分布已知, 那么这个系统的统计性质就完全给定了, 也就是: 已知

$$\rho_i(0) \triangleq P_r(X(0) = i) \quad (2)$$

那么,

$$\rho_i(t) \triangleq P_r(X(t) = i) = \sum_j \rho_j(0) p(0, t, j, i), \quad (3)$$

而

$$\begin{aligned} P_r(X(t_1) = i_1, X(t_2) = i_2, \dots, X(t_n) = i_n) \\ = \rho_{i_1}(t_1) p(t_1, t_2, i_1, i_2) p(t_2, t_3, i_2, i_3) \\ \dots p(t_{n-1}, t_n, i_{n-1}, i_n) \end{aligned} \quad (4)$$

$p(t, t+s, i, j)$ 应具有无矛盾性, 也即它们应满足

$$p(\tau, t+s+\tau, i, j) = \sum_k p(\tau, t+\tau, i, k) p(t+\tau, t+\tau+s, k, j) \quad (5)$$

这就是所谓的 Колмогоров-Chapman 方程。

当 $p(t, t+s, i, j) = p(0, s, i, j)$ (与 t 无关) 时, 称之为时齐的, 并将 $p(t, t+s, i, j)$ 记为 $p_{ij}(s)$, 矩阵 $(p_{ij}(s))$ 称为马氏链的转