

非平衡系统的概率模型及 Master 方程的建立(简报)

严士健 李占柄

(北京师范大学数学系量子力学小组)

(一)

近年来, I. Prigogine 及其合作者所提出的远离平衡态的耗散结构理论受到人们的注意^[1,2]。目前的发展是:除了反应扩散方程的分支点分析以外,开始提出了某些模型的非线性及多元线性 Master 方程;并且开始应用它对非平衡系统进行研究^[3,4,5],提出了一些应用于化学及生物过程的想法。本文在分析他们工作的基础上,提出了非平衡系统的概率假定,从而明确了这种系统的一般概率模型及各个物理参数的概率意义;根据这些假定,应用概率论的方法建立了一般的非线性 Master 方程及多元线性 Master 方程;讨论了它们与宏观动力学方程的一致性,从而看出作为模型来说,讨论多元线性 Master 方程更为合理,最后应用多元线性 Master 方程初步讨论了布鲁塞尔器(Brusselator)的涨落,对这个系统的耗散结构作了探索性的解释。

(二)

非线性 Master 方程的概率模型及其方程,设有一开放系统位于空间区域 V , ΔV 表示在空间区域 V 中选定的一个子空间区域;这个系统有若干物种,进行着扩散运动和几种基本“反应”(可以是化学反应,也可以是物种的生灭或互相转化),用 $X_1, X_2, \dots, X_n$ 表示我们所要讨论的物种, $X_i(t)$ 表示在时刻 t , 物种 X_i 在 ΔV 中的粒子数,而 $A_1, A_2, \dots, A_p$ 表示参加反应的其他物种,并且每一 A_i 物种的粒子

数不变(因与外界交换物质),其粒子数记为 a_i (粒子也可以理解为某些生物物种单元或细胞)。从概率论来看, $X_i(t)$ 可以看成随机变量。

我们称系统的一次状态改变是指在 ΔV 里系统中几个特定的粒子进行一次特定的基本反应或者一个特定粒子由 $V - \Delta V$ (表示 ΔV 外面的区域)进入 ΔV 或由 ΔV 进入 $V - \Delta V$ 。

我们对物理系统提出下列的概率假定:

1. 在时间间隔 $(t, t + \Delta t)$ 内,区域 ΔV 内发生一次以上的状态改变的概率是 $O(\Delta t)$ 。

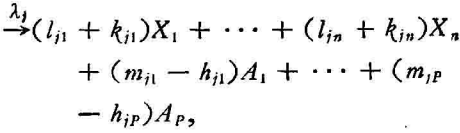
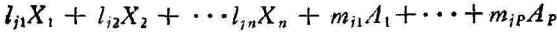
2. 在 $(t, t + \Delta t)$ 内, ΔV 内几个特定粒子进行一次特定基本反应的概率为 $\lambda \Delta t + O(\Delta t)$, 其中 λ 依赖于该特定的基本反应,为区别不同反应的参数 λ , 将附以足码。

3. 在 $(t, t + \Delta t)$ 内,区域 ΔV (相应地 $V - \Delta V$) 内,某特定物种的一个粒子进入 $V - \Delta V$ (相应地 ΔV) 的概率为 $D\rho \Delta t + O(\Delta t)$, 其中 ρ 表示在时刻 t , 区域 ΔV (相应地 $V - \Delta V$) 内,单位体积中该物种的粒子数,从而 ρ 与物种和时刻 t 有关,而 D 是依赖于该特定物种的参数。

4. 区域 $V - \Delta V$ 内特定的物种,例如 X_i 在时刻 t 单位体积中的粒子数 $\rho_{i,V-\Delta V}(t) = E[X_{i,V-\Delta V}(t)]/(V-\Delta V)$, 此处及今后 $V - \Delta V$ 也表示区域 $V - \Delta V$ 的体积, $X_{i,V-\Delta V}(t)$ 表示在时刻 t , 物种 X_i 在 $V - \Delta V$ 中的粒子数, $E[X]$ 表示随机变量的数学期望(平均值)。

5. $E[X_{i,V-\Delta V}(t)]/(V-\Delta V) = E[X_i(t)]/\Delta V$ 这个假设是文献 [3] 中明确提出的。

设这个系统的全部基本反应为下列 J 个:



$$j = 1, \cdots, J$$

即第 j 个基本反应是由 $l_{ji}, i = 1, \cdots, n$ 个 X_i 粒子及 $m_{ji}, i = 1, \cdots, p$ 个 A_i 粒子进行而生成 $l_{ji} + k_{ji}, i = 1, \cdots, n$ 个 X_i 粒子及 $m_{ji} - h_{ji}$ 个 A_i 粒子, 其中向量 $\mathbf{k}_j = (k_{j1}, \cdots, k_{jn})$ 是非零向量, 并记随机向量 $(X_1(t), \cdots, X_n(t)) = \mathbf{X}(t)$; 并对任何整坐标向量 $\mathbf{x} = (x_1, \cdots, x_n)$ 来说, 记概率 $P(\mathbf{X}(t) = \mathbf{x})$ 为 $P(\mathbf{x}, t)$ 。显然当 $\mathbf{x}$ 有一分量为负数时, $P(\mathbf{x}, t)$ 为零。

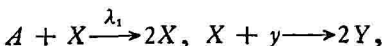
在以上的假设和记号下, 应用概率论的方法可以比较简洁地建立下列一般的非线性 Master 方程:

$$\frac{dP(\mathbf{x}, t)}{dt} = \sum_{i=1}^n \mathcal{D}_{x_i} E[X_i(t)] \{P(\mathbf{x} - \mathbf{l}_i, t) - P(\mathbf{x}, t)\} + \sum_{i=1}^n \mathcal{D}_{x_i} \{P(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i, t) \times (x_i + 1) - P(\mathbf{x}, t)x_i\} \\ + \sum_{i=1}^J \lambda_i C_i \left\{ P(\mathbf{x} - \mathbf{k}_i, t) \times \binom{x_1 - k_{i1}}{l_{i1}} \cdots \binom{x_n - k_{in}}{l_{in}} - P(\mathbf{x}, t) \binom{x_{i1}}{l_{i1}} \cdots \binom{x_{in}}{l_{in}} \right\} \quad (1)$$

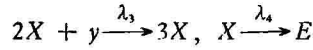
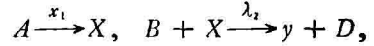
其中 $\mathbf{l}_i = (0, \cdots, 0, \overset{(i)}{1}, 0, \cdots, 0)$, $\mathcal{D}_{x_i} = \mathcal{D}_{x_i}/\Delta V, i = 1, \cdots, n$, $C_i = \binom{a_1}{m_{i1}} \binom{a_2}{m_{i2}} \cdots$

$\binom{a_p}{m_{ip}}, \binom{K}{L}$ 表示从 K 个不同的元素取 L 个不同元素的组合数; $\mathbf{x}$ 遍历一切 n 维非负整向量。

方程 (1) 是文献 [1, 2, 4] 中所列 Master 方程的推广。由 (1) 可立得 Volterra-Lotka 模型



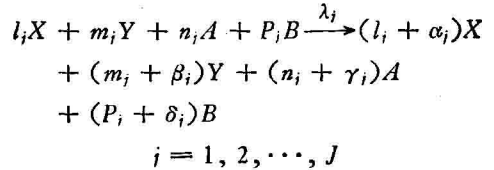
及 Brusselator 模型



的非线性 Master 方程。

(三)

多元线性 Master 方程的概率模型及其方程, 设有一开放系统位于空间区域 V 内, 为简单起见, 设我们所要讨论的只有两个物种 X, Y , 其余参加反应的只有两个物种 A, B , 它们在 V 中进行如下的 J 种基本反应:



并进行扩散, 设将 V 分成 N 个两两不变的体积相同的正方体 $V_1, V_2, \cdots, V_n$; 物种 X, Y 在时刻 t 位于 V_i 中的粒子数分别记作 $X_i(t), Y_i(t)$; $\mathbf{X}(t) = (X_1(t), \cdots, X_N(t))$, $\mathbf{Y}(t) = (Y_1(t), \cdots, Y_N(t))$; 设物种 A, B 在 V_i 中的粒子数不变, 并分别记作 a_i, b_i 。

我们称系统的一次状态改变是指系统中的几个特定粒子进行一次基本反应或一个特定粒子由 V_i 进入 $V_j (i \neq j)$ 。再设系统满足以下三条概率假定:

1. 在时间间隔 $(t, t + \Delta t)$ 内, 系统发生一次以上状态改变的概率是 $O(\Delta t)$;

2. 在 $(t, t + \Delta t)$ 内, 系统中几个特定粒子进行一次特定的基本反应的 概率为 $\lambda \Delta t + O(\Delta t)$, 其中 λ 依赖于该特定的基本反应;

3. 在 $(t, t + \Delta t)$ 内, 某一物种的一个特定粒子由 V_i 进入 V_j 的概率为 $d_{ij} \Delta t + O(\Delta t)$, 其中 d_{ij} 依赖于物种, 且 $d_{ij} = d_{ji} (i \neq j)$ 。

记 $P(\mathbf{X}(t) = \mathbf{x}, \mathbf{Y}(t) = \mathbf{y}) = P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$, $\mathbf{x}, \mathbf{y}$ 是 N 维空间的整坐标向量, 则在上述假设和记号下, 应用概率论方法可以建立下列一般的多元线性 Master 方程:

$$\begin{aligned} \frac{dP(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)}{dt} = & \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \{ [d_{ij}^x(x_i + 1)P(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i \\ & - \mathbf{l}_i, \mathbf{y}, t) - d_{ij}^x x_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] + [d_{ij}^y(y_i \\ & + 1)P(\mathbf{x}, \mathbf{y} + \mathbf{l}_i - \mathbf{l}_i, t) - d_{ij}^y y_i P \\ & \times (\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] \} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^J \lambda_j \binom{a_i}{n_j} \\ & \times \binom{b_i}{p_i} \binom{x_i - \alpha_i}{l_i} \binom{y_i - \beta_i}{m_i} P(\mathbf{x} \\ & - \alpha_i \mathbf{l}_i, \mathbf{y} - \beta_i \mathbf{l}_i, t) - \binom{x_i}{l_i} \binom{y_i}{m_i} \\ & \times P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) \} \quad (2) \end{aligned}$$

由(2)立得:

例1. Volterra-Lotka 模型的多元线性 Master 方程是:

$$\begin{aligned} \frac{dP(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)}{dt} = & \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \{ [d_{ij}^x(x_i + 1)P(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i \\ & - \mathbf{l}_i, \mathbf{y}, t) - d_{ij}^x x_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] + [d_{ij}^y(y_i \\ & + 1)P(\mathbf{x}, \mathbf{y} + \mathbf{l}_i - \mathbf{l}_i, t) \\ & - d_{ij}^y y_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] \} + \sum_{i=1}^N \{ \lambda_1 a_i [(x_i - 1)P(\mathbf{x} \\ & - \mathbf{l}_i, \mathbf{y}, t) - x_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] + \lambda_2 [(x_i \\ & + 1)(y_i - 1)P(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i, \mathbf{y} - \mathbf{l}_i, t) \\ & - x_i y_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] + \lambda_3 b_i [(y_i \\ & + 1)P(\mathbf{x}, \mathbf{y} + \mathbf{l}_i, t) - y_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] \} \end{aligned}$$

例2. Brusselator 模型的多元线性 Master 方程是:

$$\begin{aligned} \frac{dP(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)}{dt} = & \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \{ [d_{ij}^x(x_i + 1)P(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i \\ & - \mathbf{l}_i, \mathbf{y}, t) - d_{ij}^x x_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] + [d_{ij}^y(y_i \\ & + 1)P(\mathbf{x}, \mathbf{y} + \mathbf{l}_i - \mathbf{l}_i, t) \\ & - d_{ij}^y y_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] \} \\ & + \sum_{i=1}^N \{ \lambda_1 a_i [P(\mathbf{x} - \mathbf{l}_i, \mathbf{y}, t) \\ & - P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] + \lambda_2 b_i [(x_i + 1)P(\mathbf{x} \\ & + \mathbf{l}_i, \mathbf{y} - \mathbf{l}_i, t) - x_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] \\ & + \lambda_3 \left[\binom{x_i - 1}{2} (y_i + 1)P(\mathbf{x} - \mathbf{l}_i, \mathbf{y} \right. \\ & \left. + \mathbf{l}_i, t) - \binom{x_i}{2} y_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) \right] \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & + \lambda_4 [(x_i + 1)P(\mathbf{x} + \mathbf{l}_i, \mathbf{y}, t) \\ & - x_i P(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)] \end{aligned} \quad (3)$$

这便是文献中所列的方程。

(四)

与宏观动力学方程的一致性以及对两种 Master 方程的讨论。

由非线性 Master 方程(1)及求数学期望的公式可以得到 $E[X_i(t)]$ 所满足的微分方程, 这个方程与系统的没有扩散项的宏观动力学方程是一致的, 这说明非线性 Master 方程作为没有扩散项的宏观动力学方程的对应的随机描述工具是合适的, 而作为反应扩散方程的对应的随机描述工具则是不尽合适的, 其所以出现这种情况, 从它的概率模型来看, 原因在于有了假定 V , 而这实际上是假设了物种 X_i 在 V 中的分布具有某种均匀性, 因而使扩散项消失了。

另一方面由多元线性 Master 方程及求数学期望的公式可以得到 $E[X_k(0)]$, $E[Y_k(t)]$, $k = 1, 2, \dots, N$, 所满足的微分方程组:

$$\begin{aligned} \frac{dE[X_k(t)]}{dt} = & \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \{ d_{ik}^x E[X_i(t)] \\ & - d_{ki}^x E[X_k(t)] \} + \sum_{j=1}^J \lambda_j \alpha_j \\ & \times \binom{a_k}{m_j} \binom{b_k}{p_j} E \left[\binom{X_k(t)}{l_j} \binom{Y_k(t)}{m_j} \right] \\ \frac{dE[Y_k(t)]}{dt} = & \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq k}}^N \{ d_{ik}^y E[Y_i(t)] \\ & - d_{ki}^y E[Y_k(t)] \} + \sum_{j=1}^J \lambda_j \beta_j \\ & \times \binom{a_k}{n_j} \binom{b_k}{p_j} E \left[\binom{X_k(t)}{l_j} \binom{Y_k(t)}{m_j} \right] \\ & k = 1, \dots, N \end{aligned}$$

每一方程的第一项以差分形式给出了扩散项, 第二项与宏观动力学方程对应, 如果再给出一些假设, 就可以看出: 当 V_i 足够小时, 它与相应的反应扩散方程很接近, 所以作为模型来说, 讨论多元线性 Master 方程更合理一些。

(五)

Brusselator 的空间耗散结构的一点解释。记 V_i 的体积为 ΔV , $\lambda_i a_i \Delta V = \mu_i$ (为简单计, 设 a_i 不依赖于 i), $\lambda_2 b_i = \mu_{2i}$, $\lambda_3 / \Delta V^2 = \mu_3$, $\lambda_4 = \mu_4$ 。当 ΔV 足够小时, 经过一些看来合理的近似, 由 Brusselator 的多元线性方程 (3) 可以得到:

$$\begin{aligned} a_m^{(1)} &= E[X_m(t)] \cdot \Delta V, \quad a_m^{(2)} = E[Y_m(t)] \cdot \Delta V, \\ b_{mm}^{(11)} &= (D[X_m(t)] - E[X_m(t)]) \cdot \Delta V, \\ b_{mm}^{(22)} &= (D[Y_m(t)] - E[Y_m(t)]) \cdot \Delta V \\ b_{mm}^{(12)} &= \text{cov}(X_m(t), Y_m(t)), \quad m = 1, 2, \dots, N \end{aligned} \quad (4)$$

$$A_m = \begin{pmatrix} 2(\mu_{2m} - \mu_4) - 2\mathcal{D}_x^m & 2\left(\frac{\mu_1}{\mu_4}\right)^2 \mu_3 & 0 \\ -\mu_{2m} & \mu_{2m} - \mu_4 - \left(\frac{\mu_1}{\mu_4}\right)^2 \mu_3 - \mathcal{D}_x^m & \left(\frac{\mu_1}{\mu_4}\right)^2 \mu_3 \\ 0 & -2\mu_{2m} & -2\left(\frac{\mu_1}{\mu_4}\right)^2 \mu_3 - 2\mathcal{D}_y^m \end{pmatrix}$$

由线性常微分方程组的理论及 (5) 可以证明: 对于任一 m , 如果条件

$$\begin{aligned} \mu_{2m} - \mu_4 - \left(\frac{\mu_1}{\mu_4}\right)^2 \mu_3 - \mathcal{D}_x^m - \mathcal{D}_y^m &< 0, \\ \mathcal{D}_x^m \mathcal{D}_y^m - (\mu_{2m}^m - \mu_4) \mathcal{D}_y^m + (\mu_4 &+ \mathcal{D}_x^m) \left(\frac{\mu_1}{\mu_4}\right)^2 \mu_3 > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

满足, 则当 $t \rightarrow \infty$ 时, (5) 的一般解 $\mathbf{b}_m(t)$ 趋于 $-A_m^{-1}B_m$ 否则 $\mathbf{b}_m(t)$ 中有分量趋于无穷大。

由 (4) 知 $b_{mm}^{(i,j)}(t)$ 可以表示 V_m 中系统随时间的涨落, 而 $\mathbf{b}_m$ 越大, 说明在 V_m 中涨落越大, 即微观粒子数起伏越大, 显示不出稳定的倾向, 宏观现象也就越弱; 反之, $\mathbf{b}_m$ 越小就越有稳定倾向, 呈现出宏观效应, 所以上述结论说明: 如果条件 (6) 在某些 V_m 中不满足, 经过一段时间以后, 则原来的定态解所表现的宏观现象减弱, 有可能在混乱的背景上出现新的有序结构, 因此某些系统, 如果能通过与外界交换能量与

满足的一组常微分方程, 此处 $D[\xi]$ 表示随机变量 ξ 的方差, $\text{cov}(\xi, \eta)$ 表示随机变量 ξ, η 的相关矩, 由这组常微分方程出发, 可以得到 $a_m^{(1)}, a_m^{(2)}$ 的一组定态解, 将这组定态解代入 $b_{mm}^{(i,j)}$ 所满足的方程, 并作一些进一步简化假定之后, 得到在 $a_m^{(1)}, a_m^{(2)}$ 的这组定态解下的 N 个方程组 (记成矩阵形式):

$$\frac{d\mathbf{b}_m}{dt} = A_m \mathbf{b}_m + B_m, \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (5)$$

其中

$$\mathbf{b}_m = \begin{pmatrix} b_{mm}^{(11)} \\ b_{mm}^{(12)} \\ b_{mm}^{(22)} \end{pmatrix}, \quad B_m = \begin{pmatrix} 4\mu_1 \mu_{2m} / \mu_4 \\ 2\mu_1 \mu_{2m} / \mu_4 \\ 0 \end{pmatrix},$$

物质而使某些区域中的有关参数稳定地不满足条件 (6), 则在这些区域中有可能出现新的有序结构, 这也许可以作为耗散结构出现的一点粗浅解释。在文中我们算了一个简单的例子来说明这一点。

在本文写作过程中北师大量子力学小组及数学系概率组的同志参加了讨论, 特别是刘若庄、方福康同志提出了一些宝贵意见。候振挺同志也参加了讨论。作者在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Nicolis G. and Prigogine I.: Self-Organization in non-equilibrium systems (1977).
- [2] 方福康: 《耗散结构简介》, 1978 年统计物理会议综合报告, 1978 年。
- [3] Malek-Mansour M. and Nicolis G.: *J. Stat. Phys.*, 13, 197, 1975.
- [4] Nicolis G., Malek-Mansour M.: *J. Stat. Phys.*, 14, 417, 1976.
- [5] Chaturvedi S. et al.: *J. Stat. Phys.*, 17, 469, 1977.

[本文于 1979 年 4 月 9 日收到]