

反应流与生物进化的模板自催化模型

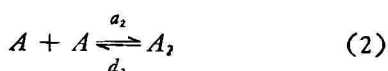
汪 培 庄

(北京师范大学数学系)

耗散结构理论着重研究反应扩散方程。单就反应项而言,现有的分析方法比较复杂,非确定性方程尤甚,急需寻求简明直观的分析途径。本着这一目的,本文提出一种反应(净)流速的分析方法,很不成熟。

以大分子单体聚合模型为例

聚合模型(C):



I 代表前身, A 代表单体, A_2 代表聚合物(二聚体)

1. 反应(净)流速

对每一化学反应式,定义反应(净)流速:

$$\begin{aligned} v_1 &= a_1 I - d_1 A \\ v_2 &= a_2 A^2 - d_2 A_2 \\ v_3 &= a_3 A_2 - d_3 F \end{aligned} \quad (4)$$

v_i 的单位是克分子数/时间单位,它代表第 i 反应式左端物种向右端物种转化的(净)速度。 v_i 可以取负值。

对应地可写出亲合势

$$\begin{aligned} f_1 &= \ln a_1 I - \ln d_1 A \\ f_2 &= \ln a_2 A^2 - \ln d_2 A_2 \\ f_3 &= \ln a_3 A_2 - \ln d_3 F \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{熵产生 } \sigma = \sum_i |v_i f_i|。$$

2. 反应方程

$$\begin{cases} \dot{I} = v_1 - v_1 \\ \dot{A} = v_1 - 2v_2 \\ \dot{A}_2 = v_2 - v_3 \\ \dot{F} = v_3 - v_F \end{cases} \quad (6)$$

方程的列法是:物种 x 若在第 j 个反应式中出现,则在 x 的表达式中含有一项为 Kv_j , K 等于反应式右端 x 的剂量系数减去左端 x 的剂量系数(可以为负), v_1 与 v_F 是为表示边界条件而设立的。

边界条件 孤立系统:

$$v_1 = v_F = 0 \quad (7)$$

稳定边界:

$$\dot{I} = 0, \text{ 从而 } v_1 = v_1 \quad (8)$$

$$\dot{F} = 0, \text{ 从而 } v_F = v_3 \quad (9)$$

3. 反应流图

(1) 孤立系统

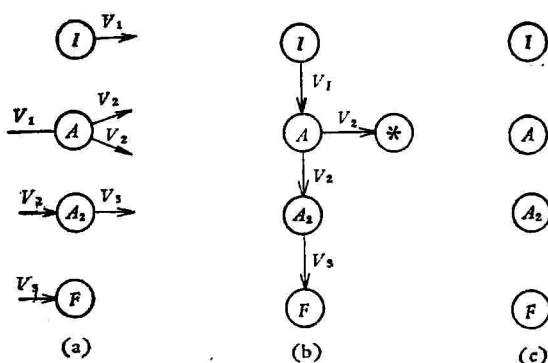


图 1

图 1(a) 中每一物种用一个圆圈表示,每个圈按反应方程联以出入箭头,标明流速 v_i ,流速为 Kv_i ($K > 1$) 的箭头,画 K 个以 v_i 为速度的箭头。

图 1(b) 中将 (a) 中各个圆圈联结起来,例

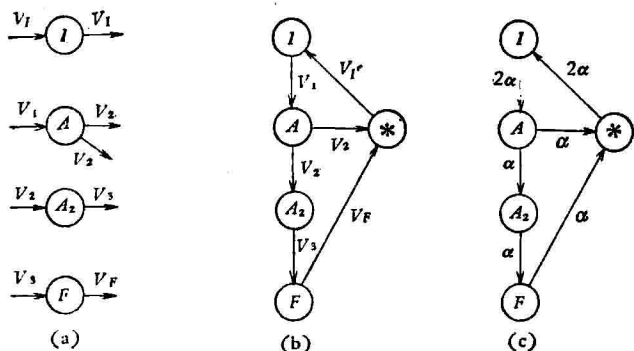


图 2

如



从甲流出的某条箭头流速若与流至乙的其余箭头的流速,则可将这两个箭头合而为一。无法配偶的箭头,其空端都连接在一个附加的圈 * 上。* 表示一个虚拟物种,也可以理解为化学反应系统的外在环境。

图 1(c) 中表示定态情形,这时,除 * 以外,每一个圈都必须遵守克里荷夫定律,即流入速度等于流出速度,根据这一原则,可以确定各个 v_i 的大小。 $v_i = 0$ 表示第 i 种反应达到平衡,在图上不联箭头。

(2) 稳定边界

4. 定态解

(1) 孤立系统

由

$$\begin{cases} v_I - v_1 = 0 \\ v_1 - 2v_2 = 0 \\ v_2 - v_3 = 0 \\ v_3 - v_F = 0 \\ v_I = v_F = 0 \end{cases} \quad (10)$$

得

$$v_I = v_1 = v_2 = v_3 = v_F = 0 \quad (11)$$

故定态解所满足的方程是

$$\begin{cases} a_1 I - d_1 A = 0 \\ a_2 A^2 - d_2 A_2 = 0 \\ a_3 A_2 - d_3 F = 0 \end{cases} \quad (12)$$

三个方程、四个未知数,若将 I 当作已知,可以确定 A_2 对 I 的定态依赖曲线。

(2) 稳定边界

由

$$\begin{cases} v_I - v_1 = 0 \\ v_1 - 2v_2 = 0 \\ v_2 - v_3 = 0 \\ v_3 - v_F = 0 \\ v_I = v_1 \\ v_F = v_3 \end{cases} \quad (13)$$

得(参见图 2(c))

$$\begin{cases} v_I = v_1 = 2\alpha \\ v_2 = v_3 = v_F = \alpha \end{cases} \quad (\alpha \text{ 是任意参数}) \quad (14)$$

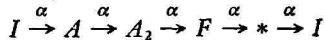
故定态解满足下面的方程:

$$\begin{cases} a_1 I - d_1 A = 2\alpha \\ a_2 A^2 - d_2 A_2 = \alpha \\ a_3 A_2 - d_3 F = \alpha \end{cases} \quad (15)$$

5. 反应环流

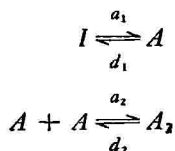
(11) 式说明,孤立系统的聚合过程要达到定态,是通过每个化学反应都达到平衡来实现的(此时熵产生 $\sigma = 0$); (14) 式说明,有稳定边界的聚合过程,在各个化学反应不平衡的情况下,仍可取得定态(此时 $\sigma > 0$)。两者有本质区别。

从流图上最容易看出这种区别,图 1(b) 中没有环路(首尾相接而不自交的通路),按克里荷夫定律,很容易得出所有净流均为零的结论。图 2(b) 中有环路,在图 2(c) 中看得更清楚,整个流图可以分解为两个子图的叠加,一是环路



一是环路 $I \xrightarrow{\alpha} A \xrightarrow{\alpha} * \xrightarrow{\alpha} I$ (见图 3)。

在每一个环路中,净流速度取同一常数值,这样的环路称为反应环流。环流可以经过 *, 叫做虚拟环流,否则称为真实环流,后者比前者更重要,我们再以模板自催化模型(TC)为例:



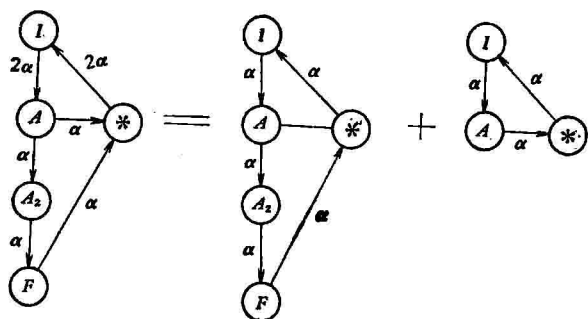
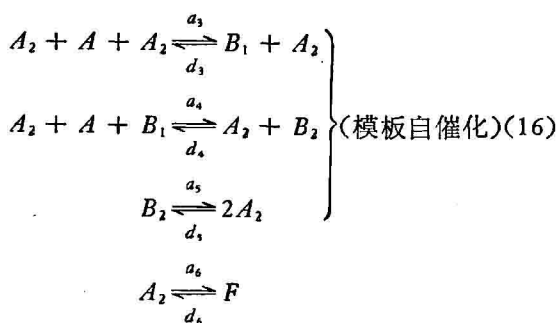


图 3



令

$$\begin{cases} v_1 = a_1 I - d_1 A \\ v_2 = a_2 A^2 - d_2 A_2 \\ v_3 = a_3 A A_2^2 - d_3 B_1 A_2 \\ v_4 = a_4 A A_2 B_1 - d_4 A_2 B_2 \\ v_5 = a_5 B_2 - d_5 A_2^2 \\ v_6 = a_6 A_2 - d_6 F \end{cases} \quad (17)$$

反应方程

$$\begin{cases} \dot{I} = v_1 - v_1 \\ \dot{A} = v_1 - 2v_2 - v_3 - v_4 \\ \dot{A}_2 = v_2 - v_3 + 2v_5 - v_6 \\ \dot{B}_1 = v_3 - v_4 \\ \dot{B}_2 = v_4 - v_5 \\ \dot{F} = v_6 - v_F \end{cases} \quad (18)$$

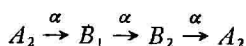
定态解 孤立系统 (见图 4(a)):

$$\begin{cases} v_1 = v_1 = v_6 = v_F = 0 \\ v_3 = v_4 = v_5 = -v_2 = \alpha \end{cases} \quad (19)$$

稳定边界 (见图 4(b)):

$$\begin{cases} v_3 = v_4 = v_5 = \alpha \\ v_2 = \beta \\ v_1 = v_1 = 2(\alpha + \beta) \\ v_F = v_6 = \alpha + \beta \end{cases} \quad (20)$$

图 4 (不论 (a)、(b)) 中含有环流



这是真实反应环流, 它对应于模板自催化部分, 正是它使 (TC) 模型具有使聚合物浓度跃增的能力。

从前面的例子 (模型 C 与模型 TC) 中, 至少已经可以使人感到, 有环流存在, 是整个系统能达到非平衡反应的定态的前提, 这有

[定理] 在一个无反应环路的化学反应系统中, 只能达到反应平衡的定态, 要达到反应不平衡的定态, 必要条件是有反应环流存在 (证明从略)。

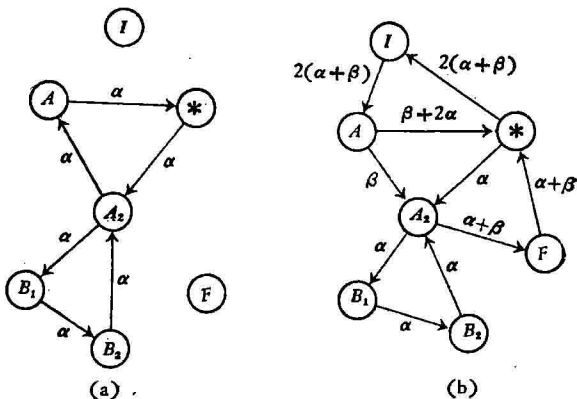


图 4

6. 随机过程

取参加反应的所有物种之集合为 X , 例如, 在模型 TC 中, 取

$$X = \{I, A, A_2, B_1, B_2, F\}$$

如果能适当定义一个取值于 X 的随机过程 $\xi(t)$, 使对任意 $x \in X$, 有

$$P(\xi(t) = x) = \frac{x(t)}{\sum_{y \in X} y(t)} \quad (21)$$

式中 $x(t)$ 表示物种 x 在时刻 t 的克分子浓度, $y(t)$ 亦然。则 $\xi(t)$ 可以用来描述反应过程。

$\xi(t)$ 一般不具有马尔可夫性, 如果 $\xi(t)$ 是一个马氏过程, 则反应环流正好对应于钱敏平提出的马氏概率环流。图 3 的反应环流分解对应于他提出的概率环流分解^[3]。

由于化学反应中反应物的克分子浓度不一定守恒,概率环流分解不一定能引用,在一般情形下,一个反应流图可以分解为有限个环流与散流之和,这可参看本文作者的文章^[4]。

7. 稳定性分析

以模型(c)为例,用矩阵表示,设

$$X^T = (I, A, A_2, F), V^T = (v_I, v_A, v_{A_2}, v_F) \quad (22)$$

T 表示矩阵的转置。有

$$\dot{X} = RV \quad (23)$$

其中

$$R = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (24)$$

记

$$S = \frac{\partial V}{\partial X} = \begin{pmatrix} \frac{\partial v_I}{\partial I} & \frac{\partial v_I}{\partial A} & \frac{\partial v_I}{\partial A_2} & \frac{\partial v_I}{\partial F} \\ \frac{\partial v_A}{\partial I} & \frac{\partial v_A}{\partial A} & \frac{\partial v_A}{\partial A_2} & \frac{\partial v_A}{\partial F} \\ \dots\dots\dots \\ \frac{\partial v_F}{\partial I} & \frac{\partial v_F}{\partial A} & \frac{\partial v_F}{\partial A_2} & \frac{\partial v_F}{\partial F} \end{pmatrix} \quad (25)$$

对孤立系统

$$S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ a_1 & -d_1 & 0 & 0 \\ 0 & 2a_2A & -d_2 & 0 \\ 0 & 0 & a_3 & -d_3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (26)$$

记

$$D = R \cdot S \quad (27)$$

将定态解代入 S , 若 D 的特征值均有负实部, 则该定态解是稳定的, 若 D 的特征值至少有一正实部, 则该定态不稳定。

二

生物进化的模板自催化模型

在简单的自然条件下, 从无机物有可能生成生物大分子的单体(如氨基酸、有基碱等), 这已被许多实验事实所证明。例如, 1953年, Miller 从甲烷、氨、水蒸气、氢的混合物中放电得到丙

氨酸及甘氨酸, 1963年 Ponomperuma 在类似条件下通过电离辐射得到腺嘌呤及鸟嘌呤。

有了生物大分子的单体, 便可以聚合成生物大分子。再通过大分子间的竞争, 导致物种的进化与选择, 这便构成了生前进化论的主要轮廓。

一个十分重要的问题是: 在单体聚合这个环节上, 按照生前的自然条件, 生物大分子单体前身的浓度是很低的, 低浓度的前身怎样能聚合成足够数量的大分子?

Goldbeter 与 Nicolis 在 1972 年假设了一种化学反应机理, 提出了模型 (TC), 说明在模板与自催化的联合作用下, 前身分子浓度达到一定的临界值, 可能出现二聚体浓度的跃增。

他们的分析结果, 原则上可以用本文前述的方法获得, 不作赘述。他们通过机器分别就模型 (C) 与 (TC) 画出 A_2 对前身 I 的定态依赖曲线。

图 5 给出模型 (C) 的曲线, 当聚合速度 $a_2 = 10^{-4}$, $\lg A_2$ 只处在 10^{-8} 的数量级上, 要获得较高浓度的 A_2 , 需要将聚合速度提高到 10^4 , 这是不现实的。

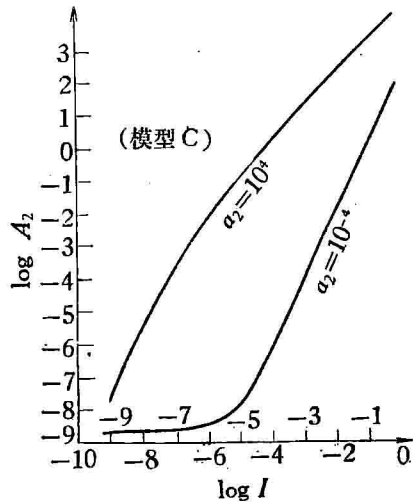


图 5

$a_1 = 10^2$	$d_1 = 1$
$a_2 = 10^4 \text{ 或 } 10^{-4}$	$d_2 = \frac{1}{2} \times 10^{-10}$
$a_3 = a_4 = 10^4$	$d_3 = d_4 = 10$
$a_5 = 2$	$d_5 = 1$
$a_6 = 10^{-2}$	$d_6 = 10^{-2}$

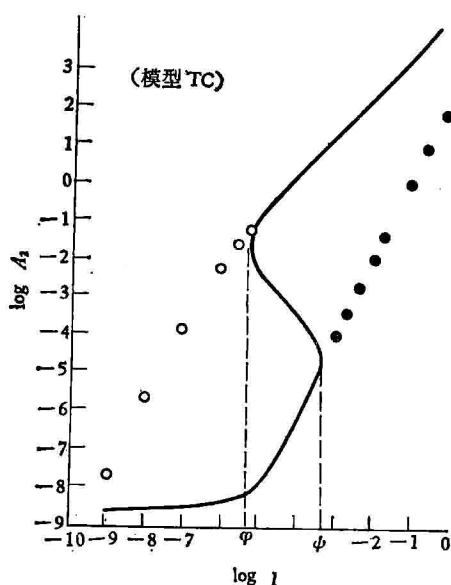


图 6

模型 (TC)。在图 6 中,当 $\lg I < \psi$ (临界值),曲线与模型 (C) 的下支 ($a_2 = 10^{-4}$) 重合,

一旦 $\lg I > \psi$, 曲线便跃增而与 (C) 的上支 ($a_2 = 10^4$) 重合。模板与自催化的联合作用,等于将聚合速度提高到原来的 10^8 倍。

$\lg I$ 在 (φ, ψ) 内, A_2 有三重定态解,上下两支稳定,中间一支不稳定,模型 (TC) 具有耗散结构的特征。

本文得到刘若庄先生的启发指导,并得到徐京华先生及王宝翰、黄惠慈等同志的热情支持,谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] Nicolis G. and Prigogine I.: Self Organization in Non Equilibrium Systems, 1977.
- [2] Goldbeter A. Nicolis G.: *Biophysik*, 8, 212, 1972.
- [3] Balaban A. T.: Chemical Application of Graph Theory, 1976, London.
- [4] 钱敏平: 马氏链的可逆与环流分解(见本期)。
- [5] 侯振挺、汪培庄: 概率流的分解定理(待发表)。

[本文于 1979 年 4 月 9 日收到]

生物大分子的自复制和耗散结构的形成

丁 达 夫

近代的理论生物学指出,生命是结构和功能上高度有序的自复制和自组织的系统。为了解释生命须得首先澄清生命秩序的意义。按照平衡态热力学理论,物质结构的形成仅能在充分低的温度下实现,形成之后就与环境独立,例如晶体。因此,它不能用解释生命秩序的形成和演化。生命结构是个非平衡的动力体系,它在常温下不断地与外界交换着物质和能量,自我复制和自我组织。因为此种结构是在远离平衡态依靠耗散过程而形成和维持的,故命名为耗散结构^[1]。但是,耗散结构在无机界也大有存在,例如著名的 Bénard 现象^[2]。那么,生命体的耗散结构的形成有何深刻的特征呢^[3]? 据比利时学派和其它学者的分析,非线性项,例如自催化和自复制,在生命现象中是本质的。

至今,在近代生物化学中,真正具有自复

制能力的实体是生物大分子,特别是 DNA 或 RNA。它们的复制反应机制已经知道。大分子是在模板上形成的,模板是类似的大分子,但是具有互补的碱基序列。本文试图以模板复制为模式研究它的耗散结构。

1. 模板复制的模式

模板复制的模式如图 1 所示, A 和 B 是两条互补的核酸分子链 (DNA 或 RNA)。 A 链作

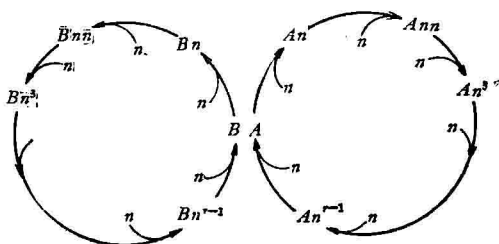


图 1