

其中 K_u, K_t, K_s 皆常数, s 是配位体浓度, 在临界点 $h_i^* = \frac{\epsilon_i^*}{KT_c}$ ($i = 1, 2, 3, 4$), 有 $h_3^* - h_4^* = \ln K_u s^*$, $h_2^* - h_1^* = \ln K_t$, $h_1^* - h_4^* = \ln K_s K_u s^*$, 可见当 h_i^* 固定 (T_c 也确定) 时, s^* 亦确定, 于是 (36) 式右边分母分子同除以 e^{h_1} (对 $T \leq T_c$ 除以 e^{h_4}) 得

$$\theta_s = \begin{cases} \frac{K_u s}{1 + K_u s}, & S > S^* (\text{或} < S^*) \\ \frac{K_s s}{1 + K_s s}, & S > S^* (\text{或} > S^*) \end{cases} \quad (38)$$

这样 (38) 式说明, 外参量的临界值不取温度 T_c 而取配位体分子浓度 S^* 亦是可行的, 在引

言中所提出的相变的类似性的观察全部得到证实。

参 考 文 献

[1] Huang, H. W.: *Collective Phenomena*, 2, 119, 1976.
 [2] 王宝翰: 《生物化学与生物物理学报》, 1977 年, 第 9 期, 第 277 页。
 [3] Wilson, K. G. and Kogut, J.: *Physics Reports* 12C No. 2, 1974.
 [4] Niemeijer, TH. & Voh Leeween, J. M. J.: *Physica*, 71, 17, 1974.
 [5] Monod, J. et al.: *J. Mol. Biol.*, 12, 88, 1965.
 [6] Meshane, E. D. & Botts, T. A.: *Real. Analysis*, p. 94, D. Van Nostrand Co. Inc. Princeton, New Jersey, 1959.

化学反应系中的非平衡相变

王 宝 翰

(中国科学院生物物理研究所)

一、前 言

物理学内,存在着大量相变的例子,这些相变现象大多在平衡态下,当外参量改变时而发生,目前一般把相变现象分成二类:

(1) 一阶相变 一般把热力学函数的一阶导数为半连续的相变称为一阶相变,典型现象是液-气相转变,这时,熵 $S = -\frac{\partial \mu}{\partial T}$, μ 为化学势,在某个临界温度 $T = T_c$, S 为半连续。

(2) 二阶相变 典型例子是铁磁体的磁性转变。这时热力学函数的一阶导数在某个转变点连续,但二阶导数在转变点半连续,对铁磁体、热力学函数 G 的关于外场 H 的一阶导数为磁化强度 $M = -\frac{\partial G}{\partial H}$, 二阶导数为磁化率 $\chi = \frac{\partial M}{\partial H}$, 它在 $T = T_0$ 时为半连续。

相变是多粒子体系的粒子间相互作用表现的协同现象,因此自然界大量存在着相变现象。生物体系当然是一个多粒子体系,其中有一维

体系,例如线型生物高分子;二维体系,例如生物膜,其相变现象从物理学与生物学角度都是很有趣的问题;三维体系等。而且生物体系往往是“超分子”(大分子小分子的结合)的凝聚体,必然有相变现象,且体现了重要的功能作用,这个复杂体系,加上开系与动力学的考虑,给统计物理学带来巨大的问题。

二、非 平 衡 相 变

在激光,参量振荡器或隧道二极管电路中,70 年代开始后,提出一些类似于平衡态相变的现象。例如在激光内,光子的平均数 n 与阈值的关系如图 1, 超过阈值 F_c 时,光子数猛然上升。在铁磁体中,磁化强度 M 与温度 T 的关系见图 2, 其特征是 M 在某个临界温度 T_c 突然消失,而激光是在“泵”的某个阈值突然发生,因此激光是类似于二阶相变的,由于在很多非平衡系统中发现很多类似相变的现象,故 H. Haken^[1] 把它们统称为非平衡相变。

非平衡相变已出现在很多不同的学科领域

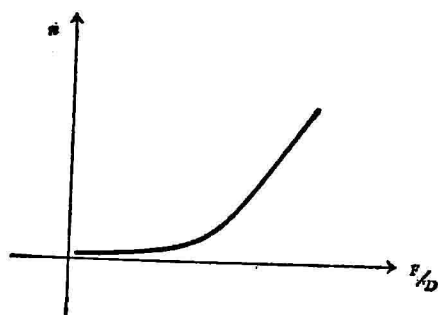


图1 光子数 n 与阈值 F/D 的关系

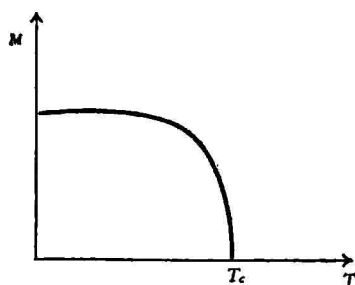
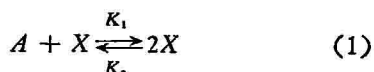


图2 磁化强度 M 与温度 T 的关系

中,包括物理、化学、生物、天体物理、机械工程以至社会学,此处只涉及化学中的非平衡相变,由于一些生物过程可用化学反应的模式来描述,故可能也有生物学意义。

F. Schlöge^[2] 首先提出二种化学反应模型,分别给出类似于二阶相变与二阶相变的例子,这也是目前研究得较多的二个模型。

1. 二阶非平衡相变,考虑反应系^[4]



设想初始反应物 A 有巨大的贮存库供应,产物 C 有巨大的贮存库容纳,故系统有物质流通过系统连续转移,是个远离热平衡的系统,如果贮存库不大,系统可能逐渐达到平衡。反应系统也是一个开放系统,即是说系统对一定的环境开放,环境即大的贮存库。

上述反应系统的生物化学意义为:(1)描述中间物 x 的自催化产生,(2)描述 x 的自发

产生,(3)描述 x 的酶促降解, B 是游离酶。

反应系统是与激光类似的:(1)类似于受激发射, x 视为光子数;(2)类似于光子的自发发射;(3)描述系统的不可逆损失,对应于激光损失的机制。

所述的化学反应系统可能应用于肌肉收缩问题的研究。

令 $P_x(t)$ 表示时刻 t 时中间产物 x 的分子个数或浓度,系统的 Master 方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_x(t) = & \sum_{\rho} w\{(x-\rho) \rightarrow x\} P_{x-\rho}(t) \\ & - \sum_{\rho} w\{x \rightarrow (x-\rho)\} P_x(t) \end{aligned} \quad (4)$$

w 是单位时间的转移几率,转移是由态 $x-\rho \rightarrow x$ 态及由 $x \rightarrow x+\rho$ 态, w 关系到化学物质之间反应碰撞的频率,比例于反应发生前分子间的二元碰撞数,按文献 [3],可求出 (4) 内的 w ,于是把 Master 方程化为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_x(t) = & F[xP_{x-1}(t) - (x+1)P_x(t)] \\ & + D[(x+1)P_{x+1}(t) - xP_x(t)] \\ & + K_2[(x+1)xP_{x+1}(t) \\ & - x(x-1)P_x(t)] \end{aligned} \quad (5)$$

这里 $F = K_1 A$, $D = K_4 B$ 。已假定 $K_3 = K_1$,对于激光的类似来说,这是合理的。由 x 的平均数 $\langle x \rangle$

$$\langle x \rangle = \sum_x P_x(t) \quad (6)$$

可由 (5) 式求得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = & F[\langle x \rangle + 1] - D\langle x \rangle \\ & - K_2[\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle] \end{aligned} \quad (7)$$

如果系统的起伏相对小, P_x 的方差小,而可认为 $\langle x^2 \rangle \simeq \langle x \rangle^2$,又因对大 x ,近似有 $x+1 \simeq x$, $x(x-1) \simeq x^2$, (7) 式再化为

$$\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = (F - D)\langle x \rangle - K_2\langle x \rangle^2 \quad (8)$$

(8) 式即确定性型的反应动力学方程。

在 $\frac{\partial \langle x \rangle}{\partial t} = 0$ 的稳态, $(F - D)\langle x \rangle - K_2\langle x \rangle^2 = 0$, 于是 $\langle x \rangle$ 有二个解:

$$\langle x \rangle = \begin{cases} \frac{F-D}{K_2}, & F \geq D \\ 0 & F < D \end{cases} \quad (9)$$

(9) 式已说明与平衡态相变的某些类似性, 如与铁磁体相变相比较, 把磁化强度 M 视为 $\langle x \rangle$, 温度 T 视为 F , T_c 对应于 $F_c = D$ 。(9) 式说明类似磁场 H 为零时的相变, $\langle x \rangle$ 相当于系统的有序参量, 其与 F 的关系的图象类似于图 1。

如系统的小涨落 $\delta\langle x \rangle$ 的返回时间为 τ , 有

$$\delta\langle \dot{x} \rangle \simeq \frac{\partial \langle \dot{x} \rangle}{\partial x} \delta\langle x \rangle = \left(\frac{1}{\tau} \right) \delta\langle x \rangle \quad (10)$$

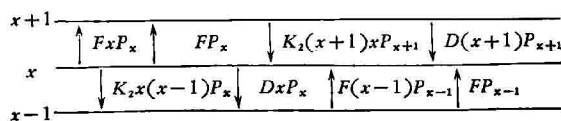
$$\frac{1}{\tau} = -\frac{\partial \langle \dot{x} \rangle}{\partial x} = 2K_2\langle x \rangle - (F - F_c) \quad (11)$$

于是对于 $F \geq F_c = D$ 与 $F < F_c = D$, 皆有

$$\frac{1}{\tau} = |F - F_c| \quad (12)$$

说明在临界点上下, τ 为正, 结果系统稳定, 当系统在临界点 F_c 处, τ 无限, 系统失稳, 由热力学分支 $\langle x \rangle = 0$ (一个“相”) 改变到非热力学分支 $\langle x \rangle = (F - D)/K_2$ (另一相)。

下面我们进行化学反应模型系统的半唯象分析, 由方程 (5) 可见是微分差分方程, 有 x , $x-1$, $x+1$ 三个态, 各态之间转移的几率流如图:



为讨论稳态解 (Steady state), 我们应用细致平衡原理, 在二个态之间流入与流出的几率流应相等, 而有差分方程

$$F(x-1)P_{x-1} + FP_{x-1} = K_2x(x-1)P_x + DxP_x \quad (13)$$

应用函数的变换 $f(z) = \sum_x P_x(x)z^x$, 可把

(13) 式化为

$$z \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} + \left(\frac{D}{K_2} - \frac{F}{K_2} z \right) \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{F}{K_2} f = 0 \quad (14)$$

上式解可用合流超几何 (Confluent hypergeome-

tric) 函数表达为

$$f(z) = \frac{{}_1F_1\left(1; \frac{D}{K_2}; \frac{F}{K_2} z\right)}{{}_1F_1\left(1; \frac{D}{K_2}; \frac{F}{K_2}\right)} \quad (15)$$

由此得

$$\langle x \rangle = f'(1) = \frac{{}_1F_1\left(2; 1 + \frac{D}{K_2}; \frac{F}{K_2}\right)}{{}_1F_1\left(1; \frac{D}{K_2}; \frac{F}{K_2}\right)} \frac{F}{D} \quad (16)$$

当 $F \ll D$ 时

$$\langle x \rangle \simeq \frac{F}{D} \quad (17)$$

当 $F \gg D$ 时

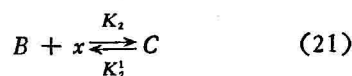
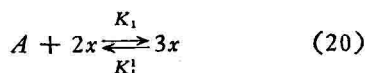
$$\langle x \rangle \simeq \frac{D}{K_2} \left(\frac{F}{D} + 1 \right) \approx \frac{F}{K_2} \quad (18)$$

由于 $f''(1) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle = \langle x^2 \rangle - f'(1)$, 所以可得围绕平均值的涨落为

$$\frac{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}{\langle x \rangle} = \frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{\langle x \rangle} = 1 - f'(1) + \frac{f''(1)}{f'(1)} \quad (19)$$

由 (15), (16) 可计算 (19) 式的值。用 Master 方程方法除可导出确定性的反应动力学方程的结果外, 还可进一步分析涨落。这是比非线性动力学方程前进之处。

2. 一阶非平衡相变, 反应系统为^[2]



这里找不出此系统的直接物理类比的解释, 如像二阶非平衡相变与激光的类似性那样。在平衡态相变中, 一阶相变的理解比二阶相变差一些, 至少在近代的重正化群理论水平上是如此。同样, 一阶非平衡相变的半唯象研究也比二阶的迟一年左右, 这里不准备重复以前的分析, 详见文献 [7]。

方程 (20)、(21) 的反应速率 r_1 , r_2 分别是

$$r_1 = K_1 ax^2 - K_1' x^3 \quad (22)$$

$$r_2 = K_2 bx - K_2' C \quad (23)$$

这里 a, b, c, x 分别表示 A, B, C, x 的浓度, 若适当选择单位, 可令 $K'_1 = 1, K_1 a = 3$, 又我们简记 $K_2 b = \beta, K'_2 C = \alpha$, 则有

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \gamma_1 - \gamma_2 = -x^3 + 3x^2 - \beta x \\ &+ \alpha = \phi(x) \end{aligned} \quad (24)$$

由 (24) 式可见, 对一定的 β 与 γ 。当 $\frac{dx}{dt} = 0$ 时, 存在三个实正根 x_1, x_2, x_3 , 皆为定态, 其稳定性可由线性分析确定。特别注意存在着临界值 $\beta_c = 3$ (对 $\gamma = 1$), 这时三个根 x_1, x_2, x_3 重合, 仅对小于 $\beta_c = 3$ 的值存在三个不同的定态值 x_1, x_2, x_3 。下面将看到这也是对平衡一阶相变的类似。

如果把定态时的 $\gamma = x^3 - 3x^2 + \beta x$ [由 (24) 得] 中的变量 x, γ, β 作下述的替换:

$$x \longleftrightarrow v^{-1},$$

$$\gamma \longleftrightarrow P,$$

$$\beta \longleftrightarrow RT$$

则 $\gamma = x^3 - 3x^2 + \beta x$ 变为

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{3}{v^2} + \frac{1}{v^3} \quad (25)$$

这完全与 Van der Waals 气体的状态方程

$$P = \frac{RT}{v} - \frac{u_1}{v^2} + \frac{u_2}{v^3}$$

相似, 只是 Virial 系数 u_1, u_2 的区分, 由于气-液转变是一阶相变, 以上类似性说明反应系 (20), (21) 具有一阶相变的类似, 把方程 (25) 对 P - V 作图 (图 3), 可见与 Van der Waals 气

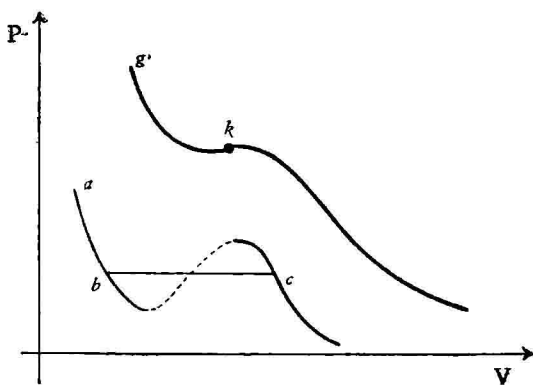


图 3

态方程相似, 温度升高时, 曲线 abc 抵达临界 P - V 曲线 gk , 这时三个定态值重合于 K , 类似性当然远不止此, 还可以从二相共存, Maxwell 等面积法则等方面说明, 详见文献 [2]。

三、总结与讨论

从二个非平衡相变的化学反应系统的初步分析可见, 参与化学反应的反应物记为 $x_i, i = 1, 2, \dots$, 则一般动力学方程为

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = F[\bar{x}, \lambda] \quad (26)$$

此处 $\bar{x} = \{x_i\}$, F 是一非线性泛函, λ 是外参量, 系统的定态解 $\bar{x}^0$ 满足 $F[\bar{x}^0(\lambda), \lambda] = 0$ 。

当外参量 λ 连续改变时, 系统可抵达一点 λ^* 。这时原来定态变成不稳, 出现转变到一个新的定态分支。于是可定义:

硬转变: $\bar{x}^0(\lambda)$ 在 $\lambda = \lambda^*$ 时半连续, 二个定态分支之间的转变为一阶非平衡相变, 对应于前述一阶相变例中 $x(\gamma)$ 随 γ 变化时, 在 $x(\gamma^*)$ 的跃升。

软转变: $\bar{x}^0(\lambda)$ 连续改变, 但其导数在 λ^* 点半连续, 这是二阶非平衡相变。例如 (9) 式内的 $\langle x \rangle$ 记为 $x^0(F)$, D 记为 F_c , 相当于 λ^* , 显然 $x^0(F)$ 在 $F = F_c$ 连续, 但

$$\frac{dx^0(F)}{dF} = \begin{cases} \frac{1}{K_2} & F > F_c \\ 0 & F \leq F_c \end{cases}$$

进一步的研究表明^[5], 当抵达临界点时, 涨落的振幅增长, 涨落的寿命变为较长, 还有空间点连长度增加。这些近乎类似于相变的平均场理论的结果, 因而结果是“经典性”的。

目前, 有关化学反应中的非平衡相变的研究, 大抵是宏观动力学的分析, 以非线性微分方程的分支理论为基础, 也有从 Master 方程出发的半唯象的研究, 但这两个方法皆不是从统计力学基础出发, 从物理学角度看是不完美的。然而 Master 方程途径比动力学途径进一步的是能考虑涨落, 从非平衡相变观点研究耗散结构, 主要是研究分支点附近的现象, 这直接关联到“从涨落产生有序”的提法, 也是远离热平衡的

非线性区,是目前研究中薄弱的一环。

当发现非平衡相变与平衡相变的类似性后,自然想到把研究平衡态相变与临界现象的概念方法运用于非平衡态,特别是重正化群理论,最近有人作了这方面的尝试^[6],此外,这个类似性是否有更深刻的物理原因?

以前研究大都限于定态,转向 Master 方程非定态解的研究,虽然较困难,然而这是进一步必然要进行的方向。

本文是 1978 年 10—12 月举行的理论生物物理讨论班的讨论稿,蒙讨论班同志提供宝贵意见,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Haken, H: Cooperative effects (1974). Amsterdam North-Holland Pub. Co.
- [2] Schlögl, F.: *Z. Physik*, **253**, 147, 1972.
- [3] Nicolis, G. & Prigogine, I: *Self-Organization in Nonequilibrium System*, John Wiley & Sons 1977.
- [4] McNeil, K. J. & Walls, D. F: *J. Stat. Phys.*, **10**, 439, 1974.
- [5] Nitzan, A. et al.: *J. Chem. Phys.*, **61**, 1056, 1974.
- [6] Dewel, G. et al.: *Z. Physik, B.*, **28**, 235, 1977.
- [7] Matheson, I. et al.: *J. Stat. Phys.*, **12**, 21, 1975.

[本文于 1979 年 4 月 9 日收到]

非线性常微分方程定性理论在生态学中的应用

张 锦 炎

(北京大学数学系)

三十年代时由于研究无线电的线路、器材的需要产生了数学中非线性常微分方程定性理论这样一个分支。经过几十年的发展,今天它能为很多的学科服务了,生物学就是其中的一门。下面通过几个例子看它在生态学中的应用。

1. 一个物种

先给几个定义:

出生率: 单位时间里每一千个成员中出生的成员数与一千之比。

死亡率: 单位时间里每一千个成员中死亡的成员数与一千之比。

增长率: 单位时间里每一千个成员中增长的成员数与一千之比。

显然以上三者有关系式:

$$\text{增长率} = \text{出生率} - \text{死亡率} \quad (1)$$

以上定义中“一千个”这个数量可以换成其他适用的或需要用的数量。

设 t 时刻某物种的成员数为 y , y 是 t 的函数; $y = y(t)$, 考虑从 t 到 $t + \Delta t$ 这一段

时间,这段时间里成员数从 $y = y(t)$ 改变为 $y + \Delta y = y(t + \Delta t)$, 于是

$$t \text{ 到 } t + \Delta t \text{ 这段时间中的平均增长率} = \frac{\Delta y}{\Delta t \cdot y(t)}$$

当然,如果成员数是可以数的,那么 $y(t)$ 是非负整数。为了应用数学工具,当知道了时刻 $t_1, t_2, \dots$ 所对应的 $y(t)$ 的值时,我们用插值法或其他方法把 $y(t)$ 开拓到非负实数上去,得到一个实变数的实值函数,并设 $y(t)$ 有连续的微商。于是

$$t \text{ 时刻的增长率} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta t \cdot y(t)} = \frac{y'(t)}{y(t)} \quad (2)$$

以下分别对各种不同的增长率讨论物种成员数随时间变化的情况:

(1) 增长率是常数 $\alpha (\alpha > 0)$

此时根据 (2) 式物种成员数 $y(t)$ 满足微分方程:

$$\frac{y'}{y} = \alpha$$