

介观振荡化学反应体系的内噪声随机共振

龚玉兵^{1,2}, 侯中怀¹, 辛厚文¹

(1. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; 2. 烟台师范学院物理系, 烟台 264025)

摘要 用化学 Langevin 方程研究了内噪声对介观振荡化学反应体系的影响. 研究发现, 在确定性体系处于定态条件下, 内噪声可以导致体系振荡: 随着内噪声强度的变化, 诱导振荡信号的信噪比通过一个极大值, 表明内噪声随机共振的出现; 由于内噪声强度随着系统体积的变化而改变, 因此, 这一现象也证明了系统尺度共振, 即最佳尺度效应的存在.

关键词 介观振荡化学反应体系; 化学 Langevin 方程; 内噪声随机共振

中图分类号 O664 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2004)08-1477-04

近 20 年来, 随机噪声的积极作用已被广泛研究^[1]. 自从 Benzi 等^[2]在研究气候系统时提出随机共振概念以来, 这一现象在不同的科学领域中已经引起人们的重视, 研究对象也有新的拓展, 如研究的系统为单稳、可激发、振荡、无阈值或非动力系统等; 外信号为非周期性的甚至是混沌信号; 外噪声为白噪声或色噪声^[3-8]. 另外, 在没有外信号时, 系统也可以出现类随机共振行为, 如相干共振^[9]和内信号随机共振^[10]. 近来, 在生物和生物化学体系, 从离子通道开关和神经火花到生命和人的平衡控制体系, 类随机共振现象已经引起人们越来越多的关注^[11]. 但迄今为止, 有关随机共振的研究几乎只涉及外噪声情况, 此时, 噪声性质仅仅依赖于外界环境, 而与体系的动力学特征和尺度毫无关系. 然而, 在化学反应体系中, 随机涨落和随机的化学反应事件普遍存在, 因而必然导致“内噪声”的产生, 这种内噪声同时依赖于反应过程和系统的尺度. 人们普遍认为, 内噪声的强度与系统的尺度成反比, 当尺度无穷大时, 内噪声变得非常小而忽略不计, 体系的动力学行为可以用确定性方程准确地描述. 然而, 对于很小尺度的化学反应体系, 如活体细胞中的生化反应^[12]和纳米尺度晶体表面上的催化反应^[13], 反应分子的数目很少, 此时涨落则起着关键性的作用, 因此必须考虑内噪声的影响. 于是, 内噪声如何影响体系的动力学行为, 特别是, 体系能否在内噪声的作用下出现类似于随机共振的现象, 成为一个很有意义并值得研究的课题.

本文研究的介观振荡化学反应体系由 Qian 等^[14]提出, 通过随机模拟研究发现, 当反应分子数很少时, 不论相应的介观体系是处在定态还是振荡态, 分子数目的涨落都呈现类似振荡行为, 表明随机系统与相应确定系统的分岔点完全不同. 对于足够小的体系, 确定性行为又完全被随机行为淹没, 这反映了内噪声对介观化学体系的显著影响. 实际上, 人们对生物体系中内噪声的作用已经作过大量的研究^[15-17], 普遍认为内噪声具有破坏作用, 它会削弱甚至完全淹没体系振荡信号. 但我们的研究表明, 内噪声也具有积极意义, 它可以导致处于非振荡态的确定性系统产生振荡, 而且该诱导振荡信号的信噪比在某个适当的内噪声强度下会达到最大值. 这充分证明了“内噪声随机共振”的存在. 由于内噪声强度依赖于系统体积的大小, 因此, 这一现象也证明了化学反应中的体系尺度共振效应.

1 化学反应模型

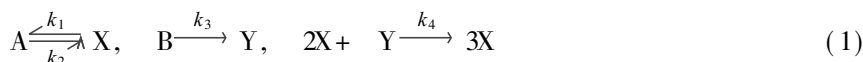
本文所用模型反应步骤^[15]如下:

收稿日期: 2003-11-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20173052, 20203017)资助.

联系人简介: 辛厚文(1935年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事化学中非线性问题及其应用研究.

E-mail: nclxin@mail.ustc.edu.cn



假定 A 和 B 的浓度恒定, 反应在充分搅拌的反应器中进行, 忽略分子扩散. 在不考虑内噪声的情况下, 体系宏观确定性动力学方程为

$$dx/dt = a - x + x^2y = f_1(x, y), \quad dy/dt = b - x^2y = f_2(x, y) \quad (2)$$

式中, a, b, x 和 y 分别代表分子 A, B, X 和 Y 的浓度 (无量纲). 式 (2) 有定态解 $x^{ss} = a + b, y^{ss} = b / (a + b)^2$. 由稳定性分析可知, 当 $U = (b - a) / (a + b)^3 < 1$ 时, 体系趋于定态 (x^{ss}, y^{ss}); 当 $U > 1$ 时, 定态不稳定, 出现一个稳定的极限环. 在本文中取 b 为常量, a 为控制参量.

当考虑内噪声影响时, 体系确定性动力学方程 (2) 不再适用, 必须用化学主方程来处理体系的随机动力学行为^[18]. 尽管目前还没有精确解析求解化学主方程的方法, 但它开辟了数值模拟求解的开端. 1977 和 2001 年, Gillespie 分别建立了精确随机模拟方法^[19]和 τ -leap 方法^[20], 研究了内噪声对小体积和大体积条件下介观化学反应体系的影响. 然而, 这两种方法并不十分有效, 主要缺陷是, 由于随机模拟方法没有涉及到内噪声的性质, 不能对内噪声的来源和大小作出清晰的描述, 因而没有明确的化学意义. 最近, Gillespie^[21]研究发现, 当反应体系中存在“宏观无限小”的时间尺度时, 体系的随机动力学可以用化学 Langevin 方程 (Chemical Langevin Equation, CLE) 很好的近似. 该方程能够清楚地表达存在于化学反应过程中的内噪声如何与参数值和体系尺度发生联系, 以及如何影响态变量的演化, 因而具有明确的化学意义. 动力学方程 (2) 的化学 Langevin 方程为

$$\begin{aligned} dx/dt &= f_1(x, y) + (1/\bar{V}) [\bar{a} a_1(t) - \bar{x} a_2(t) + \bar{x}^2 y a_4(t)] \\ dy/dt &= f_2(x, y) + (1/\bar{V}) [\bar{b} a_3(t) - \bar{x}^2 y a_4(t)] \end{aligned} \quad (3)$$

式中, $a_i (i = 1, 2, 3, 4)$ 是 Gaussian 白噪声, 满足关系 $\langle a_i(t) \rangle = 0$ 和 $\langle a_i(t) a_j(t') \rangle = W_{ij} \delta(t - t')$. 与方程 (2) 比较可以看出, 方程 (3) 右边第二项就是与体系尺度和反应分子数相关的内噪声引起的反应速率. 显然, 它的大小与尺度关系为 $\propto 1/\bar{V}$, 其不仅与控制参量 a 有关, 还依赖于反应物浓度 x 和 y . 为了突出内噪声对体系动力学行为的影响, 保持体系原有的确定性动力学方程不变, 只是通过改变体系的尺度来调节内噪声强度.

2 结果与讨论

用显式 Euler 法 (时间步长 $\Delta t = 0.01$) 对方程 (2) 作数值积分. 取 $b = 0.1$, 体系的动力学行为随着控制参量 a 的变化而改变. 在 $a \approx 0.0928$ 处, 体系发生超临界 Hopf 分岔, 由稳定态分岔出 1 个稳定的极限环, 进入振荡态, 分岔过程见图 1. Hopf 分岔点将参数区分为右边定态区和左边振荡区两个部分, 图 1 中给出了反应物振幅的最大值和最小值.

通过大量研究发现, 噪声的积极作用总是发生在临界点 (分岔点) 附近. 因此, 我们主要研究在 Hopf 分岔点附近的动力学行为. 对方程 (3) 进行数值模拟, 取参量 a 的值非常接近分岔点但处于定态区, 当体系尺度很大且确定性动力学方程适用时, 体系不振荡; 但当体系尺度变小时, 体系出现随机振荡. 随机振荡与随机噪声的区别反映在功率谱上则是出现 1 个明显的尖峰. 由于此振荡是由内噪声诱导的, 因此称之为“内噪声诱导振荡”. 为了和确定性行为相比较, 图 1 还绘出了体系尺度为 $V = 8 \times 10^6$ 时的随机振荡范围. 可以清楚地看到, 这时确定性分岔点消失, 说明当体系尺度很小时, 不可

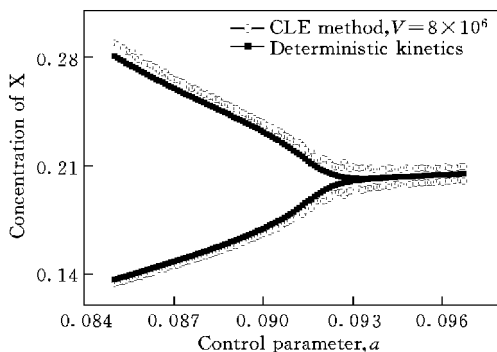


Fig. 1 Bifurcation diagram for the deterministic equation (solid squares)

The Hopf bifurcation is $a \approx 0.0928$. For comparison, the range of the stochastic oscillation for $V = 8 \times 10^6$ obtained from the chemical Langevin equation is also depicted (hollow circles).

能从时间行为上定性地区分定态区和振荡区.

内噪声诱导振荡现象预示着某种共振效应. 如果体系尺度很大而内涨落可以忽略, 在定态区不可能产生振荡; 如果体系尺度非常小而内涨落很大, 内噪声诱导的振荡会被噪声完全淹没, 也没有振荡产生. 因此, 只有在适当的中间体系尺度和内噪声强度下, 内噪声诱导的振荡才最显著. 图2给出3个不同体系尺度下反应物 X 随机振荡的功率谱. 取控制参量 $a = 0.094$ (稍大于分岔点对应的值 0.0928), 光滑曲线由 50 个近邻点平均得到. 从时间序列中取 16384 个数据点在 Welch 窗口中计算功率谱^[22]. 功率谱峰的出现表明, 时间序列中包含周期信息. 计算发现, 当体系尺度从 10^9 减小到 10^4 时, 振荡信号和噪声背景的峰值均在增大, 在 $V \approx 7 \times 10^6$ 处信号峰的高度最明显. 用信噪比 (SNR) 衡量体系随机振荡的相对强弱, 它随体系尺度的变化示于图 3(A). 由图 3(A) 可以看到, 在 $V \approx 7 \times 10^6$ 处, 信噪比达到最大值, 表明发生了随机共振. 由于这一共振效应是由内噪声引起的, 因此称之为“内噪声随机共振”. 内噪声随机共振与控制参量的选取密切相关, 图 3(B) 是内噪声随机共振随控制参量 a 的变化. 可见, 随着 a 靠近分岔点, 随机共振逐渐加强, 但当 a 超过分岔进入振荡区时, 信噪比随着体系尺度的减小而单调下降 [图 3(B) 中插图 $a = 0.092$]. 此结果表明, 存在一个最佳控制参量使得内噪声随机共振最强. 同时还可以看到, 对于不同的控制参量, 出现内噪声随机共振时的体系尺度变化很小, 这说明该体系

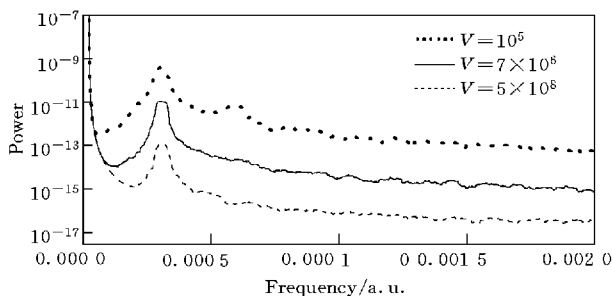


Fig. 2 Smoothed power spectra for the stochastic oscillation of reactant X for three different system sizes

The control parameter is $a = 0.094$.

和噪声背景的峰值均在增大, 在 $V \approx 7 \times 10^6$ 处信号峰的高度最明显. 用信噪比 (SNR) 衡量体系随机振荡的相对强弱, 它随体系尺度的变化示于图 3(A). 由图 3(A) 可以看到, 在 $V \approx 7 \times 10^6$ 处, 信噪比达到最大值, 表明发生了随机共振. 由于这一共振效应是由内噪声引起的, 因此称之为“内噪声随机共振”. 内噪声随机共振与控制参量的选取密切相关, 图 3(B) 是内噪声随机共振随控制参量 a 的变化. 可见, 随着 a 靠近分岔点, 随机共振逐渐加强, 但当 a 超过分岔进入振荡区时, 信噪比随着体系尺度的减小而单调下降 [图 3(B) 中插图 $a = 0.092$]. 此结果表明, 存在一个最佳控制参量使得内噪声随机共振最强. 同时还可以看到, 对于不同的控制参量, 出现内噪声随机共振时的体系尺度变化很小, 这说明该体系

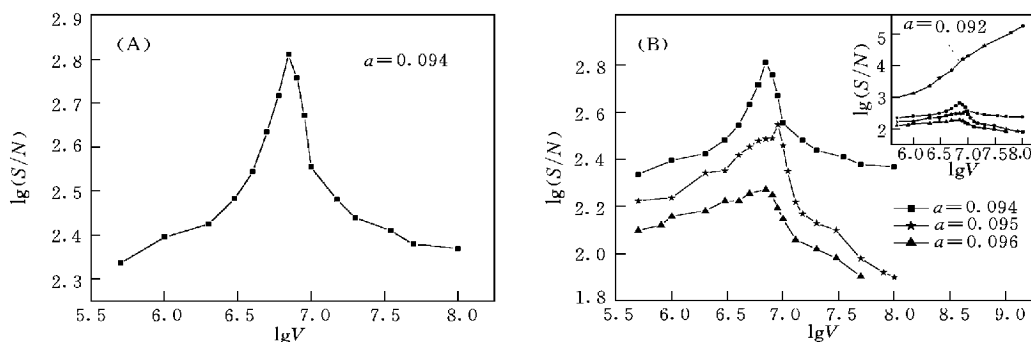


Fig. 3 The dependence of SNR on the system size for $a = 0.094$ (A) and different choices of the control parameter (B)

All the data are averaged over 20 independent runs, the lines are drawn to guide the eye.

具有比较稳定的共振尺度区. 内噪声随机共振对于反应振荡具有两方面的意义: 首先, 由于内噪声在化学反应过程中不可避免, 因而产生于介观体系中的振荡实质上就是内在的随机振荡. 内噪声导致随机振荡的产生, 使得化学反应振荡对控制参量的变化十分稳定, 有助于化学反应振荡的进行; 其次, 介观化学反应体系不再试图抵抗内噪声, 而是通过调节内噪声的强度, 利用它诱导和加强反应振荡. 已有研究发现生命体中存在一类有趣的现象, 如在神经元中, 当轴突离子通道的浓度最适宜时, 自发作用势能的时间精确性就会达到最佳状态^[23]; 在细胞钙信号的传递过程中, 如果释放通道簇的尺度最适宜, 钙信号的传递就具有最佳灵敏度^[24]. 这些现象说明, 内噪声和体系尺度随机共振对于生物化学反应和生命有机体的调节与运行可能是普遍而有意义的一种机制.

3 结 论

用化学 Langevin 方程, 研究了内噪声对介观振荡化学反应体系动力学行为的影响. 研究发现, 内噪声可以使确定系统处于定态的化学反应体系产生振荡, 而且随着体系尺度 (噪声强度) 的变化, 诱导振荡的信噪比经过一个极大值, 证明了内噪声随机共振的存在. 同时还发现, 内噪声随机共振受控制参量的影响. 当控制参量最适宜时, 内噪声随机共振最强. 由于内噪声强度随体系尺度而改变, 因而内噪声随机共振也反映了系统尺度的共振. 内噪声随机共振现象表明, 内噪声对于介观化学反应体系具有普遍的重要性. 我们期望, 此结果对于进一步了解介观化学反应体系和生物有机体中一些奇特的

非线性现象有所帮助.

参 考 文 献

- [1] Gammaitoni L., Hänggi P., Jung P. *et al.*. Rev. Mod. Phys. [J], 1998, **70** 223– 287
- [2] Benzi R., Sutera A., Vulpiani A. J. Phys. A[J], 1981, **14** L453– L458
- [3] Vilar J. M. G., Gomila G., Ruby J. M.. Phys. Rev. Lett. [J], 1998, **81** 14– 17
- [4] Nozaki D., Mar D. J., Grigg P. *et al.*. Phys. Rev. Lett. [J], 1999, **82** 2 402– 2 405
- [5] Wellens T., Buchleitner A. Phys. Rev. Lett. [J], 2000, **84** 5 118– 5 121
- [6] Liu Z. H., Lai Y. C.. Phys. Rev. Lett. [J], 2001, **86** 4 737– 4 740
- [7] Zaikin A. A., Garé a-Ojalvo J., Schimansky-Geier L.. Phys. Rev. Lett. [J], 2002, **88** 10 601– 10 604
- [8] Pi Zong-Xin(皮宗新), XIN Hou-Wen(辛厚文). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(4): 647– 677
- [9] Hu G., Ditzinger T., Ning C. Z.. Phys. Rev. Lett. [J], 1993, **71** 807– 810
- [10] Hou Z. H., Xin H. W.. Phys. Rev. E[J], 1999, **60** 6 329– 6 332
- [11] Hänggi P.. Chemphyschem [J], 2002, **3** 285– 290
- [12] Elowitz M. B., Levine A. J., Sggia E. D. *et al.*. Science[J], 2002, **297** 1 183– 1 186
- [13] de Bocarné T. V., Kruse N.. Chaos[J], 2002, **12** 118– 130
- [14] Qian H., Saffarian S., Elson E. L.. Proc. Natl. Acad. Sci. USA[J], 2002, **99** 10 376– 10 381
- [15] Barkai N., Leibler S.. Nature[J], 2000, **403** 267– 268
- [16] Vilar J. M. G., Kueh H. Y., Barkai N. *et al.*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA[J], 2002, **99** 5 988– 5 992
- [17] Elowitz M. B., Leibler S.. Nature[J], 2000, **403** 335– 338
- [18] Van Kampen N. G.. Stochastic Processes in Physics and Chemistry[M], Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1981
- [19] Gillespie D. T.. J. Phys. Chem. [J], 1977, **81** 2 340– 2 381
- [20] Gillespie D. T.. J. Chem. Phys. [J], 2001, **115** 1 716– 1 733
- [21] Gillespie D. T.. J. Chem. Phys. [J], 2000, **113** 297– 306
- [22] Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. *et al.*. Numerical Recipes in C[M], London: Cambridge University Press, 1992
- [23] White J. A., Rubinstein J. T., Kay A. R.. Trends Neurosci. [J], 2000, **23** 131– 137
- [24] Shuai J. W., Jung P.. Phys. Rev. Lett. [J], 2002, **88** 068 102–1– 068 102–4

Internal Noise Stochastic Resonance in a Mesoscopic Oscillating Chemical Reaction System

GONG Yu-Bing^{1,2}, HOU Zhong-Huai¹, XIN Hou-Wen^{1*}

(1. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Department of Physics, Yantai Teachers University, Yantai 264025, China)

Abstract The influence of internal noise on a mesoscopic oscillating chemical reaction system is numerically studied by using chemical Langevin equations. It is found that internal noise can induce reaction oscillations in the system when the corresponding deterministic system does not oscillate. With the change of the internal noise intensity, the signal-to-noise ratio of the noise-induced oscillation goes through a maximum, which shows the occurrence of internal noise stochastic resonance. Since the magnitude of the internal noise is changed *via* the variation of the system size, these phenomena also demonstrate a kind of system size resonance.

Keywords Mesoscopic oscillating chemical reaction system; Chemical Langevin equation; Internal noise stochastic resonance

(Ed.: I, X)