

复杂化学体系中非线性问题的理论研究*

辛厚文** 侯中怀**

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要 随着化学研究的对象向生命、纳米和表面等复杂反应体系的深入, 提出了非平衡、非线性和复杂性等深层次的科学问题. 结合我们对复杂化学体系中非线性问题的理论研究, 简要介绍了与之相关的若干前沿课题: 非线性态-态动力学, 复杂网络体系非线性化学动力学和介观化学体系非线性动力学. 这些问题的研究, 对于探索化学过程新的动力学规律, 开拓控制化学过程新的原理, 揭示生命体系中化学过程作用的新机制, 推动化学学科与生命、物理等其他学科的交叉渗透, 都将作出重要贡献.

关键词 复杂化学体系 非线性动力学

化学反应体系在远离平衡条件下, 由体系中非线性过程的作用, 可形成化学振荡、化学波、化学混沌、化学斑图等非线性化学现象^[1]. 近年来, 人们在生命、表面等复杂化学体系中发现了丰富的非线性化学现象, 如合成基因网络中的蛋白质浓度振荡, 心肌细胞中的钙螺旋波, 一氧化碳表面催化氧化体系中的反应速率振荡、螺旋波以及时空混沌等. 这些非线性化学现象, 都作为重要的科学发现发表在 Nature, Science, PNAS 等国际重要期刊上^[2-7]. 研究表明, 这些非线性化学动力学行为, 对生命及催化体系中的实际功能, 如基因表达、钙信号的产生与传递、神经信息处理、催化活性与选择性等, 都起着非常重要的作用. 复杂化学体系中这些非线性化学现象形成机理、相互转变规律及其功能的研究, 对于探索化学过

程新的动力学规律, 开拓控制化学过程新的原理, 揭示生命体系中化学过程作用的新机制, 推动化学学科与生命、物理等其他学科的交叉渗透, 都将作出重要贡献. 本文结合我们的研究工作, 着重介绍复杂化学体系非线性问题理论研究中的几个前沿课题: 非线性态-态动力学, 复杂网络体系非线性化学动力学, 及介观化学体系非线性动力学.

1 非线性态-态动力学

化学反应体系随着时间的宏观动力学演化规律, 可以用如下的确定性反应扩散方程来描述^[8]:

$$\frac{\partial x_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = f_i(\{x_1, \dots, x_n\}, \{\lambda_1, \dots, \lambda_m\}, t) + D_i \nabla^2 x_i(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

其中, $x_i(\mathbf{r}, t)$ ($i=1, \dots, n$) 为第 i 种物质的浓度, 是体系

2005-04-28 收稿, 2005-05-25 收修改稿

本文由黎乐民编委推荐

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 20433050)和国家自然科学基金面上项目(批准号: 20203107)资助

** 联系人, E-mail: hxin@ustc.edu.cn, hzhjlj@ustc.edu.cn

的状态参量, $(\lambda_1, \dots, \lambda_m)$ 是体系的控制参量, D_i 为第 i 种物质的扩散系数. 利用非线性科学中的分岔理论对方程(1)进行分析, 可以得到体系的状态随着控制参量而演变的规律, 如分岔图(图 1)所示. 此图反映了化学体系在远离平衡条件下, 由体系中非线性过程的作用, 动力学状态演变的两个重要特征: 在分岔点处 (λ_c) , 状态的稳定性和数目发生改变; 在同一个控制参量下, 可以有多种状态存在. 虽然分岔图能够给出分岔点处控制参量的临界值, 以及可能存在的非线性状态的数目与特征, 但是它不能给出分岔点处状态转变的微观机理, 以及非线性状态之间相互跃迁的规律. 对这些微观机理和跃迁规律的研究, 可称为“非线性态-态动力学”.

长期以来, 对非线性化学现象的理论研究, 主要是基于实验现象建立相应动力学模型, 进行分岔分析, 而很少涉及“非线性态-态动力学”的深层次问题. 近年来, 这些问题已引起国际学术界的日益关注, 成为非线性化学理论研究中的重要前沿. 在对表面和生命化学体系非线性化学现象的理论研究中, 我们发现: 环境涨落和无序等复杂性因素对非线性态-态之间的转变和跃迁可以起到重要的调控作用.

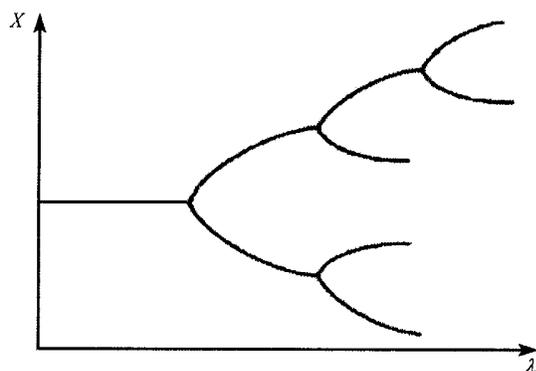


图 1 分岔图示意

当考虑到环境涨落和无序等随机事件对非线性状态演化规律的作用时, 确定性方程(1)不再有效, 而需要代之以如下的随机动力学方程:

$$\frac{\partial x_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = f_i(\{x_1, \dots, x_n\}, \{\lambda'_1, \dots, \lambda'_m\}, t) + D_i \nabla^2 x_i(\mathbf{r}, t) + \xi_i(\mathbf{r}, t),$$

$$\lambda'_j = \lambda_j^0 \times (1 + \eta_j(t)), \quad (2)$$

其中描写体系的状态函数 $x_i(\mathbf{r}, t)$ 已是随机变量, $\xi_i(\mathbf{r}, t)$ 为体系受到的“Langevin 随机力”, 它直接加到方程的右端, 称为“加性噪声”; $\eta_j(t)$ 为控制参量 $\lambda_{j=1, \dots, m}$ 的涨落, 它通过反应函数 $f_i(\bullet)$ 耦合进入方程, 称为“乘性噪声”. 利用形如(2)的随机动力学方程, 我们研究了 CO 表面催化氧化、NO 催化还原、液膜振荡、细胞钙振荡及可激发表面介质等体系中, 环境涨落和无序对非线性状态相互转变的调控作用, 主要发现如下.

1.1 表面反应体系随机共振

随机共振是指在噪声的调制下, 由于非线性态之间的相互跃迁, 对外信号所产生的放大效应. 即当噪声和信号同时作用于非线性体系时, 随着噪声强度的增加, 输出信号的信噪比可被放大, 并在最佳的噪声强度时达到极大值, 如图 2 所示. 对双稳体系的理论研究表明, 在信噪比达到极大值时, 非线性状态之间随机跃迁的 Kramers 速率 R 与外信号的频率 f 之间满足如下的匹配条件^[9,10]:

$$2f = R \equiv \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi\gamma} \exp\left(-\frac{\Delta V}{D}\right), \quad (3)$$

其中 D 为噪声强度, ΔV 为两态之间的势垒高度.

自从 1981 年 Benzi 等人提出随机共振概念以来^[11], 直到 1996 年, 德国 Schneider 研究组才在实验上发现了均相化学反应体系中的随机共振现象^[12,13].

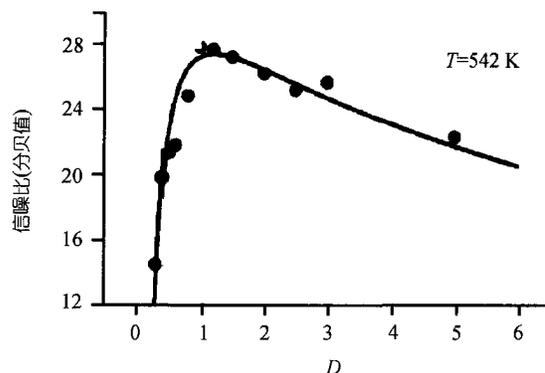


图 2 CO 表面催化氧化体系信噪比随噪声强度的变化

1998 年, 我们理论研究了非均相表面 CO 催化氧化体系中, 气相分压的涨落对高低反应活性两种状态之间跃迁的调控作用, 发现了随机共振现象^[14]. 按照 LH 反应机理, Pt 表面 CO 催化氧化过程可由如下动力学方程描述:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= k_u p_u s_u \left[1 - \left(\frac{u}{u_s} \right)^3 \right] - k_2 u - k_3 uv, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= k_v p_v [0.6w + 0.4(1-w)] \left[1 - \frac{u}{u_s} - \frac{v}{v_s} \right]^2 - k_3 uv, \quad (4) \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= f(u, w). \end{aligned}$$

当控制参量 CO 的气相分压 p_u 同时受到周期信号和噪声的调制时, 可表达为

$$p_u = p_u^0 [1 + A \sin \omega t + D \xi(t)], \quad (5)$$

其中 D 为噪声强度, $\xi(t)$ 为 Gauss 白噪声. 通过对方程(4), (5)的数值求解, 我们得到了参量 w 的时间序列, 如图 3 所示. 小噪声(a)时, 状态之间没有跃迁; 噪声很大(d)时, 两态之间的跃迁完全随机; 但在最佳的噪声强度(c)时, 两态间的跃迁和外信号协同, 最为规则. 相应的, 我们计算了这些时间序列的信噪比随噪声强度的变化, 如图 2 所示, 表明发生了随机共振. 同时, 我们在 NO 表面催化还原体系^[15]和液膜振荡体系^[16]中也发现了随机共振.

1.2 内信号随机共振^[17-23]

Prigogine 曾指出, 在分叉点处, 系统演化到特定非线性态的过程是某种“涨落放大”的过程^[8]. 我们发现, 在分叉点附近, 环境涨落可以诱导出非线性态并加以放大, 其强度可呈现极大值. 若把化学振荡等非线性态称为内信号, 则可简称这种现象为“内信号随机共振”^[17,18].

我们仍以 CO 表面催化氧化体系为例^[19]. 当体系没有外信号, 只受到环境涨落的作用时, 控制参量应表达为

$$p_u = p_u^0 [1 + D \xi(t)]. \quad (6)$$

调节 p_u^0 位于出现反应速率振荡的 Hopf 分叉点附近, 我们对方程(4)和(6)进行数值求解, 可以得到噪声诱导振荡, 其功率谱如图 4 所示. 没有噪声时, 没有振荡态出现; 随着噪声的增大, 功率谱上出现了明显的振荡峰; 在最佳的噪声强度时, 振荡峰最为尖锐, 振荡强度最大; 噪声更大时, 振荡峰降低变宽. 根据功率谱, 我们计算了噪声诱导振荡的信噪比随噪声强度的变化, 如图 5 所示, 呈现出内信号随机共振. 同时, 图 5 也给出了一种随机双共振现象, 表明了噪声不但有放大效应, 而且具有选择效应. 近年来, 我们在细胞钙振荡^[20]、蛋白质浓度振荡^[21]、合成基因振荡^[22]等生命体系中也发现了内信号随机共振现象. 内信号随机共振在流动化学反应^[23]、猫神经中枢等体

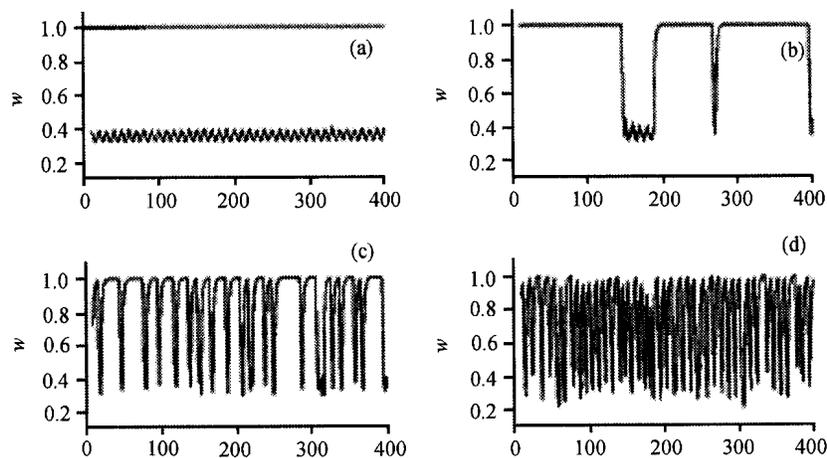


图 3 Pt 表面催化体系参量 w 的时间序列
由(a)~(d), 噪声强度逐渐增大

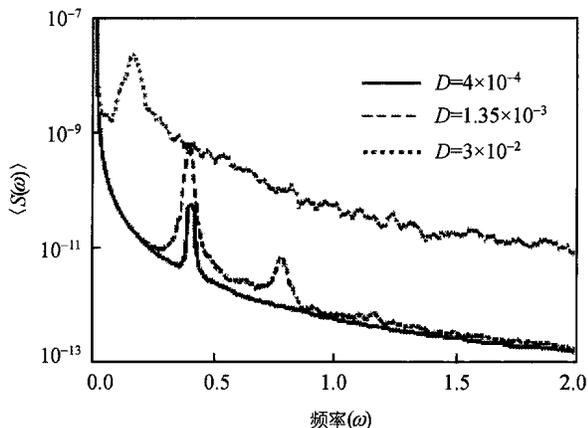


图 4 CO 表面催化体系中噪声诱导振荡的功率谱

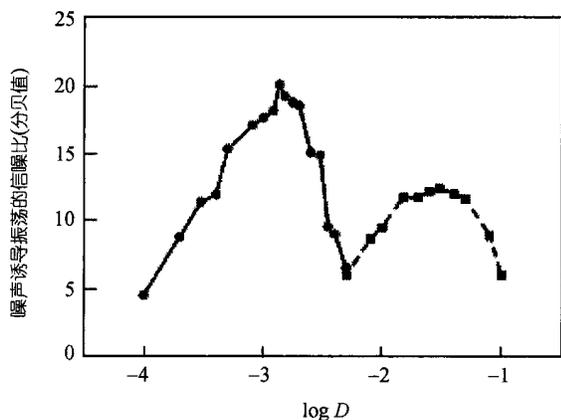


图 5 CO 表面催化体系中的内信号随机共振

系^[24]中也得到了实验验证。

1.3 噪声诱导螺旋波手性转变^[25]

在非线性化学现象的研究中,螺旋波一直是备受关注的热点,它广泛存在于物理、化学、生命等体系中。螺旋波的不同状态对应于物质浓度在时间和空间上的不同分布,对应于体系的不同性质和功能。在单晶表面催化体系中,螺旋波的动力学行为可以用如下形式的二维可激发介质反应扩散方程来描述^[25]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon} u(1-u) \left(u - \frac{v+b}{a} \right) + D \nabla^2 u, \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= u - v, \end{aligned} \quad (7)$$

其中参量 b 描述了体系的可激发程度。考虑表面的可

激发程度受环境涨落的扰动时, b 可表达为

$$b(t) = b_0 + D\xi(t). \quad (8)$$

对方程(7)和(8)进行数值求解,我们发现:一定条件下,环境涨落可以诱导顺时针螺旋波和逆时针螺旋波之间发生相互“手性”转变,如图 6 所示。这进一步表明,环境涨落不仅可以诱导非线性定态之间的跃迁(随机共振)以及定态和振荡态之间的跃迁(内信号随机共振),而且可以诱导不同的时空非线性态之间的跃迁。



图 6 噪声诱导的螺旋波手性转变

1.4 空间无序导致有序^[26]

在表面催化等非均相化学反应体系中,体系的动力学行为不仅受到环境涨落的影响,而且受到缺陷与杂质等空间无序的作用。此时,表面的可激发程度 b 不仅随时间涨落,而且在空间也受到无序扰动,可表达为

$$b(\mathbf{x}, t) = b + D\xi(\mathbf{x}, t). \quad (9)$$

按 $\xi(\mathbf{x}, t)$ 时空关联性质的不同,可将其分为“动态无序”, $\langle \xi(\mathbf{x}, t) \xi(\mathbf{x}', t') \rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t')$, 及“静态无序”, $\langle \xi(\mathbf{x}, t) \xi(\mathbf{x}', t') \rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$. 对(7)和(9)进行数值求解,我们发现:空间无序可以诱导出稳定的螺旋波;存在最佳的无序强度,此时无序诱导的螺旋波呈现最大有序度;动态无序与静态无序相比,更加有利于有序螺旋波的形成,如图 7 所示。

2 复杂网络体系非线性化学动力学

最近,复杂网络动力学的研究受到人们高度关注。大量事实表明,现实世界中的网络既不是完全规则的,也不是完全随机的,而是具有“小世界 (small-world, SW)”或“无标度 (scale-free, SF)”特征的“复杂网络”。1998 年, Watts-Strogatz^[27]提出了著名的“WS 小世界”网络模型,它是从规则网络出发,每条

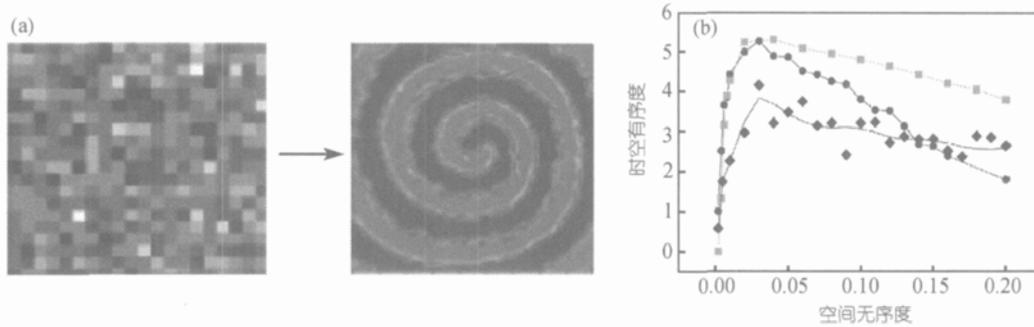


图 7 (a) 无序导致有序 (b) 动态无序(■)更有利

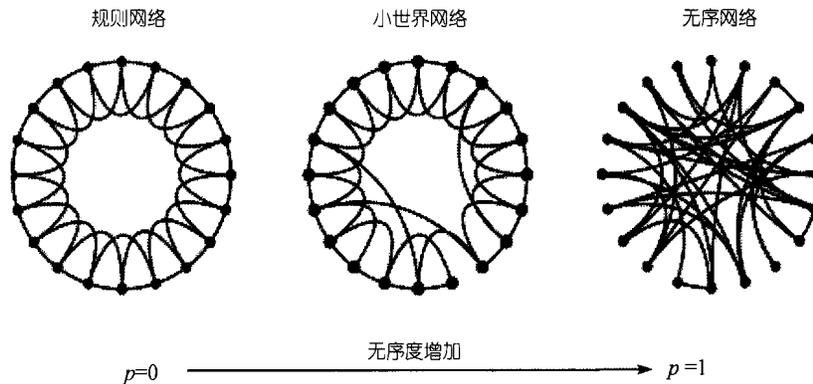


图 8 WS 网络模型

边以概率 p 随机重连, 得到的介于完全规则($p=0$)和完全随机($p=1$)之间的复杂网络(图 8). 1999 年, Barabasi-Albert^[28]提出了“SF”网络的概念, 此类网络中节点度的分布具有标度对称性, 它是自然界演化过程中普遍存在的一种生长网络模型(图 9).

目前, 对复杂网络拓扑结构与其动力学之间相互作用的研究, 已引起众多领域科学家的高度关注^[29-31]. 尽管人们普遍认为, 网络的拓扑结构对整个体系的动力学行为有至关重要的影响, 但对这种影响, 目前并没有规律性的认识, 从而使得“复杂网络动力学”成为十分热门的一个交叉前沿课题. 最近, 我们着重研究了“SW”网络拓扑结构对非线性动力学行为的作用, 发现拓扑无序可以导致有序.

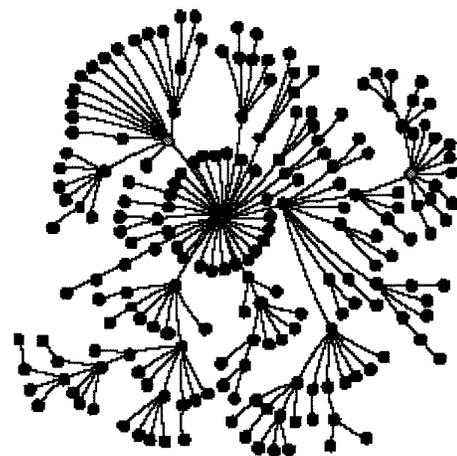


图 9 SF 网络模型

2.1 拓扑无序驯服时空混沌^[32]

我们在具有普遍意义的单摆振子的耦合体系上,

研究了网络的拓扑结构对其非线性动力学行为的作用. 体系的动力学行为可以用如下方程来描述:

$$ml_i^2 \ddot{\theta}_i + \gamma \dot{\theta}_i = -mgl_i \sin \theta_i + \tau' + \tau \sin \omega t + \sum_j \kappa_{ij} (\theta_j - \theta_i), \quad (10)$$

其中 κ_{ij} 为第 i 和 j 个单摆之间的耦合强度, 当 i - j 之间有连接边时 $\kappa_{ij} = \kappa_0$, 否则 $\kappa_{ij} = 0$, κ_{ij} 值的分布依赖于网络的拓扑结构. 在规则的单摆网络上, 通过随机增加一小部分长程关联, 形成了具有拓扑无序的“SW”网络. 研究发现: 规则网络体系中的时空混沌, 在 SW 网络中, 可转变为空间同步的周期振荡状态, 表明拓扑无序可以驯服混沌, 如图 10(a)所示. 当增加更多的长程关联时, 振子在空间上仍然可以同步, 但时间周期性消失. 我们提出了一种新的描述时空有序度的序参量 $\tau(q)$, 该序参量随着拓扑无序度 q

变化呈现出极大值, 如图 10(b)所示.

2.2 拓扑无序消除空间死振^[33]

我们进一步研究了“SW”网络上耦合化学振荡体系的非线性动力学行为. 体系的动力学方程为

$$\dot{z}_j = i\omega_j z_j + (r - |z_j|^2)z_j + \sum_i d_{ij}(z_i - z_j), \quad (11)$$

其中耦合强度 d_{ij} 的取值同样依赖于网络的拓扑结构. 一定条件下, 规则网络中($p=0$)的一部分单元不再振荡, 即出现了“死振”行为. 当网络单元之间存在随机长程关联时, 死振区域可以消除, 并且网络的同步振荡强度随拓扑无序度的变化呈现非单调变化, 如图 11 所示.

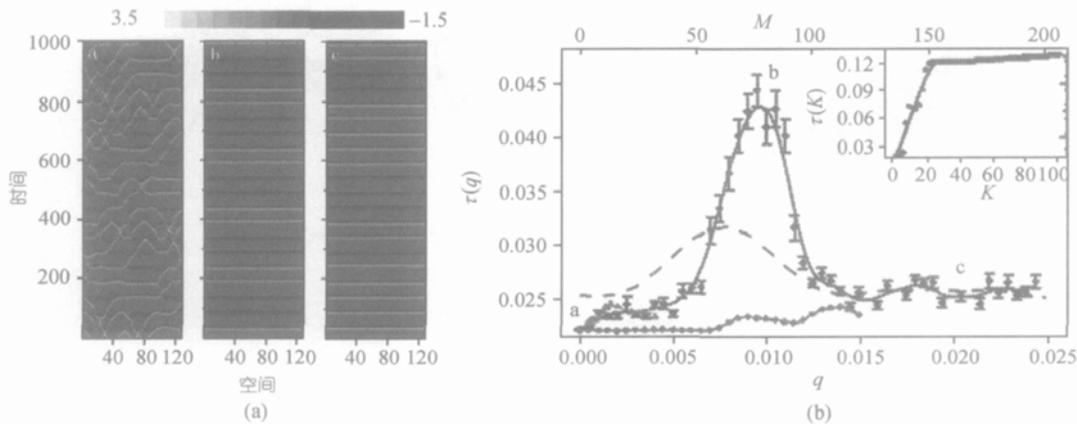


图 10

(a) 拓扑无序驯服时空混沌, (b) 存在最佳拓扑无序度 q

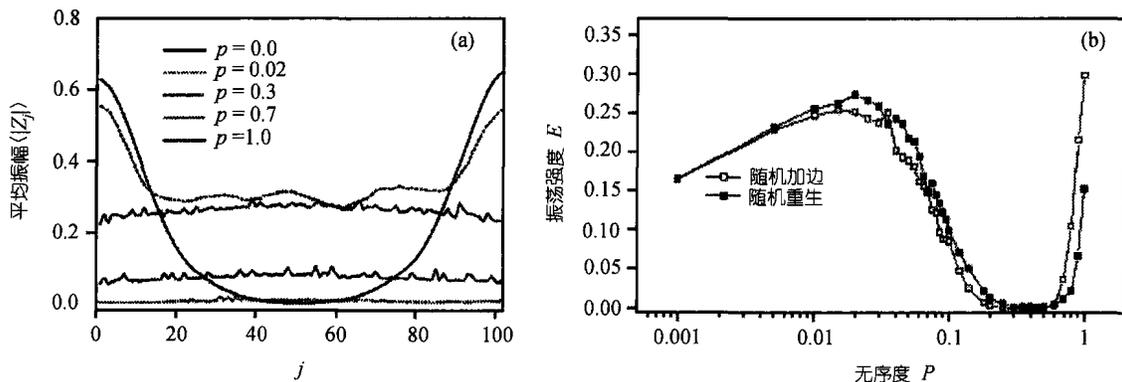


图 11

(a) 拓扑无序消除死振, (b) 振荡强度随 p 非单调变化

2.3 拓扑无序诱导时空协同^[34]

神经网络上动力学行为的研究是生命科学中重要前沿课题. 我们研究了 Hodgkin-Huxley(HH)耦合神经网络的拓扑结构对其非线性动力学行为的作用. 体系的动力学方程为

$$C \frac{dV_i}{dt} = -g_{Na} m_i^3 h_i (V_i - V_{Na}) - g_K n_i^4 (V_i - V_K) - g_L (V_i - V_L) + I + \sum_j \varepsilon_{ij} (V_j - V_i), \quad (12)$$

其中状态参量 V_i 是神经元 i 中的跨膜电势, ε_{ij} 是神经元 i 和 j 之间的耦合强度, 其取值依赖于网络的拓扑结构. 我们发现: 规则神经网络上的时空无序状态, 在 SW 网络中转变为时空协同的有序状态, 同时存在最佳拓扑无序度, 使得时空有序度达到最大值, 如图 12 所示.

3 介观化学体系非线性动力学

化学反应体系中, 不仅可能有来自环境的外噪声, 而且由于化学反应事件的随机性, 分子数目的涨落不可避免. 这种内在的分子涨落是化学反应过程的内禀性质. 在宏观体系中, 这种内涨落常常可以忽略, 体系的动力学行为可以用宏观动力学方程来描述. 但是在介观化学体系中, 由于体系尺度较小, 内涨落的效应变得显著, 宏观确定性方程不再有效, 体系状态的演化需要用介观随机动力学方程来描述.

最近, 生命和表面催化体系中内涨落效应的研究已开始受到越来越多的关注, 并且已经取得了一些重要的成果. 在生命体系, 特别是基因表达过程中, 由于参与反应的分子数目非常少, 内涨落的效应尤其受到重视^[35-43]. 正如 Mcadams 等指出, 基因表达过程“is a noisy business”^[35]. 目前, 人们主要是通过实验^[37]和理论^[38]的方法, 研究基因表达过程中内涨落的起源, 表征及其效应^[39]. 例如, 研究表明原核生物基因表达产物的内涨落主要由翻译过程决定^[42], 而真核生物的表达过程中翻译和转录过程都有贡献^[43]. 在表面催化体系中, 当涉及到非常小的尺度时, 参与反应的分子数目较少, 内涨落也可能起到重要的影响. 如在铂电极的场发射针尖区域, 人们发现内涨落可以诱导 CO 的氧化过程在活性和非活性两种状态间的转变^[44]; 在 Pt(111)表面 H_2 催化氧化体系中时空自组织现象的研究中, Ertl 等指出必须考虑到内涨落的影响, 才可能定量地解释实验上观测到的结果^[45]; 而在纳米粒子表面催化过程的研究中, Peskov 等指出 4 nm 和 10 nm 粒子表面反应速率振荡表现出的明显差别, 正是内涨落对体系作用的结果^[46,47], 等等.

我们利用化学主方程和化学 Langevin 方程等随机动力学理论和方法, 系统地研究了表面和生命等介观化学体系中非线性动力学行为与体系尺度之间的关系. 我们发现, 由于内涨落与体系非线性动力学机制的相互耦合作用, 可导致 3 种类型的动力学尺度

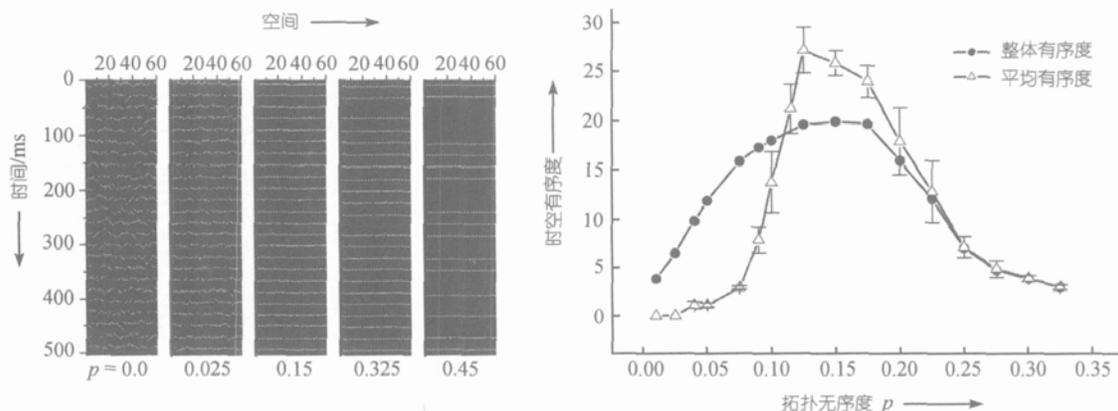


图 12

(a) 拓扑无序诱导时空协同, (b) 存在最佳拓扑无序度 p

效应: 尺度共振效应^[48-50], 尺度选择效应^[51,52]和双重尺度效应^[53], 这些发现给出了介观尺度效应的一种新机制.

3.1 最佳尺度效应^[48-50]

我们研究了钯纳米粒子表面 CO 催化氧化过程中, 内涨落对反应速率振荡的影响^[48]. 钯纳米粒子表面 CO 的催化反应过程遵循 LH 机理, 包括 CO 吸附(速率 a_1), CO 的脱附(a_2), O₂ 分子的吸附(a_3), 吸附态的 CO 分子和 O 原子之间的反应(a_4), 吸附态的 O 原子向亚表面层的扩散(a_5)及其逆过程(a_6). 根据这些反应过程, 可以写出体系的化学 Langevin 方程如下:

$$\begin{aligned} dx/dt &= (a_1 - a_2 - a_4) + \frac{1}{\sqrt{N_S}} (\sqrt{a_1} \xi_1 - \sqrt{a_2} \xi_2 - \sqrt{a_4} \xi_4), \\ dy/dt &= (2a_3 - a_4 - a_5 + a_6) \\ &\quad + \frac{1}{\sqrt{N_S}} (2\sqrt{a_3} \xi_3 - \sqrt{a_4} \xi_4 - \sqrt{a_5} \xi_5 + \sqrt{a_6} \xi_6), \\ dz/dt &= (a_5 - a_6) + \frac{1}{\sqrt{N_S}} (\sqrt{a_5} \xi_5 - \sqrt{a_6} \xi_6), \end{aligned} \quad (13)$$

其中 N_S 为钯粒子表面原子数, 它随粒子直径 d 的增大而增大, $\xi_{i=1, \dots, 6}$ 为相互独立的白噪声. 对(13)进行数值求解, 我们发现: 随着粒子直径 d 的变化, 反应速率振荡的信噪比出现极大值, 表现出“最佳尺度效应”, 如图 13 所示. 最佳尺度效应在生理时钟振荡^[49], Brusselator 振荡^[50]等体系中也得到了证实.

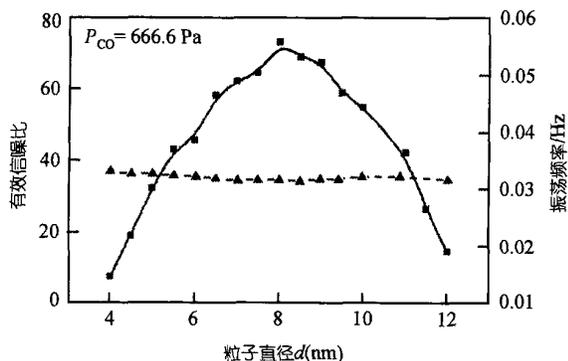


图 13 钯纳米粒子表面随机反应速率振荡的信噪比(■)及频率(▲)随粒子大小的变化

3.2 尺度选择效应^[51,52]

生命体系中, 钙作为第二信使, 对生理功能的实现起着非常重要的作用. 钙离子振荡信号既调节着细胞内的生命过程, 同时又在细胞间传递信息以控制细胞整体的行为. 我们研究了细胞内化学反应的内涨落对钙离子浓度振荡过程的影响^[51]. 细胞内的钙离子可以在细胞质、内质网、线粒体、及一些细胞内的蛋白质之间流动, 还可以透过细胞膜和外界发生交换. 采用准静态近似, 可以得到体系演化的化学 Langevin 方程如下:

$$\begin{aligned} dx/dt &= (a_1 - a_2) + \frac{1}{\sqrt{V}} (\sqrt{a_1} \xi_1(t) - \sqrt{a_2} \xi_2(t)), \\ dz/dt &= (a_3 - a_4) + \frac{1}{\sqrt{V}} (\sqrt{a_3} \xi_3(t) - \sqrt{a_4} \xi_4(t)), \end{aligned} \quad (14)$$

其中速率 a_1, a_2 对应于细胞质内钙浓度的增加和减少, a_3, a_4 对应于整个细胞内钙浓度的增加和减少, V 正比于细胞体积. 对方程(14)进行数值求解, 我们发现: 随机钙振荡的信噪比随着 V 的变化, 会出现两个极大值, 分别对应于不同的振荡频率和形式, 表现为“尺度选择效应”, 如图 14 所示. 我们在单晶表面 CO 催化氧化体系中也发现了尺度选择效应^[52].

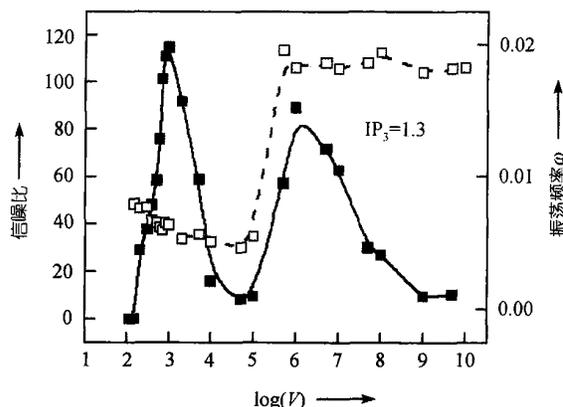


图 14 细胞钙振荡体系中的尺度选择效应(信噪比■频率□)

3.3 双重尺度效应^[53]

我们研究了离子通道的内涨落对耦合 HH 神经元体系动力学行为的影响. 考虑通道涨落时, 方程(12)中的门变量 m, n, h 成为随机变量, 遵循如下的化

学 Langevin 方程:

$$\begin{aligned} \dot{m} &= \alpha_m(U)(1-m) - \beta_m(U)m + \frac{1}{\sqrt{N_{\text{Na}}}} \sqrt{\frac{\alpha_m \beta_m}{(\alpha_m + \beta_m)}} \xi_m(t), \\ \dot{h} &= \alpha_h(U)(1-h) - \beta_h(U)h + \frac{1}{\sqrt{N_{\text{Na}}}} \sqrt{\frac{\alpha_h \beta_h}{(\alpha_h + \beta_h)}} \xi_h(t), \\ \dot{n} &= \alpha_n(U)(1-n) - \beta_n(U)n + \frac{1}{\sqrt{N_{\text{K}}}} \sqrt{\frac{\alpha_n \beta_n}{(\alpha_n + \beta_n)}} \xi_n(t), \end{aligned} \quad (15)$$

其中 N_{Na} 和 N_{K} 分别为膜区钠钾离子通道的数目, 表征了体系的尺度. 对方程(12)和(15)进行数值求解, 我们发现: 对于单个神经元, 神经激发过程的规则度依赖于离子通道的数目, 当离子通道数目处于最佳值时, 神经激发过程最为规则; 考虑到神经元之间耦合时, 整个耦合体系的神经激发行为的规则度会增强, 并且耦合神经元的数目也存在一个最佳值, 使得这种耦合增强达到最大; 即对离子通道数目和神经元数目有“双重尺度效应”, 如图 15 所示.

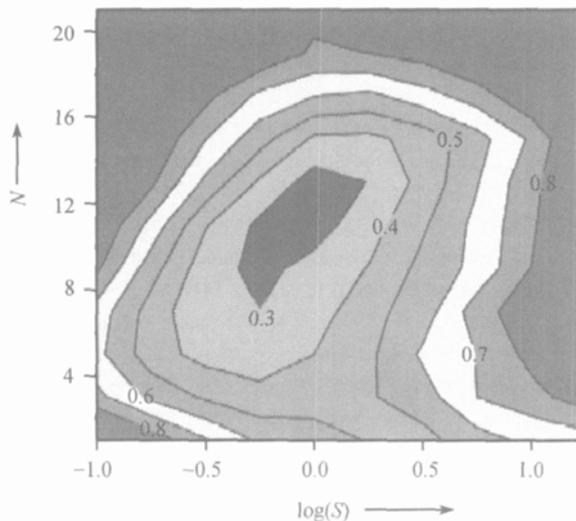


图 15 耦合 HH 神经元体系中的双重尺度效应
S 为膜区面积, 正比于离子通道数目

综上所述, 随着化学研究的对象向生命、纳米和表面等复杂反应体系的深入, 提出了非平衡、非线性和复杂性等深层次的科学问题. 本文结合我们对复杂化学体系中非线性问题的理论研究, 简要介绍了与之相关的若干前沿课题: 非线性态-态动力学, 复杂网络体系非线性化学动力学, 和介观化学体系非

线性动力学. 应该指出, 对这些问题的研究仍然处于起步阶段. 深信, 随着理论和实验研究工作的进一步深入, 将会取得更多更重要的进展.

参 考 文 献

- 辛厚文. 非线性化学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. 1~34
- Elowitz M B, Leibler S. A synthetic oscillatory network of transcriptional regulators. *Nature*, 2000, 403(6767): 335~338
- Berridge M J, Bootman M D, Lipp P. Calcium—a life and death signal. *Nature*, 1998, 395(6703): 645~648
- Imbihl R, Ertl G. Oscillatory kinetics in heterogeneous catalysis. *Chem Rev*, 1995, 95(3): 697~733
- Kim M, Bertram M, Pollmann M, et al. Controlling chemical turbulence by global delayed feedback: pattern formation in catalytic CO oxidation on Pt(110). *Science*, 2001, 292(5520): 1357~1360
- Vanag V K, Epstein I R. Segmented spiral waves in a reaction-diffusion system. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2003, 100(25): 14635~14638
- Dafilis M P, Liley D T J, Cadusch P J. Robust chaos in a model of the electroencephalogram: Implications for brain dynamics. *Chaos*, 2001, 11(3): 474~478
- Nicolis G, Prigogine I. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order Through Fluctuations*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1977
- Gammaitoni L, Hänggi P, Jung P, et al. Stochastic resonance. *Rev Mod Phys*, 1998, 70(1): 223~287
- Hänggi P. Stochastic resonance in biology: How noise can enhance detection of weak signals and help improve biological information processing. *Chem Phys Chem*, 2002, 3(3): 285~290
- Benzi R, Parisi G, Sutera A, et al. The mechanism of stochastic resonance. *J Phys A: Math Gen*, 1981, 14(11): L453~L457
- Guderian A, Dechert G, Zeyer K P, et al. Stochastic resonance in chemistry. 1. The Belousov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Chem*, 1996, 100(11): 4437~4441
- Forster A, Merget M, Schneider F W. Stochastic resonance in chemistry. 2. The peroxidase-oxidase reaction. *J Phys Chem*, 1996, 100(11): 4442~4447
- Yang L F, Hou Z H, Xin H W. Stochastic resonance in surface catalytic oxidation of carbon monoxide. *J Chem Phys*, 1998, 109(5): 2002~2005
- Yang L F, Hou Z H, Xin H W, et al. Stochastic resonance in catalytic reduction of NO with CO on Pt(100). *J Chem Phys*, 1998, 109(15): 6456~6459
- Zuo X B, Hou Z H, Xin H W. Stochastic resonance in liquid membrane oscillator. *J Chem Phys*, 1998, 109(14): 6063~6066
- Hou Z H, Xin H W. Noise-induced oscillation and stochastic resonance in an autonomous chemical reaction system. *Phys Rev E*, 1999, 60(6): 6329~6332

- 18 Hou Z H, Xin H W. Stochastic resonance in the presence or absence of external signal in the continuous stirred tank reactor system. *J Chem Phys*, 1999, 111(2): 721~723
- 19 Hou Z H, Xin H W. Stochastic bi-resonance without external signal in the CO+O₂ catalytic oxidation reaction system. *J Chem Phys*, 1999, 111(4): 1592~1594
- 20 Zhong S, Qi F, Xin H W. Internal stochastic resonance in a model system for intracellular calcium oscillations. *Chem Phys Lett*, 2001, 342(5-6): 583~586
- 21 Wang Z W, Hou Z H, Xin H W. Noise-enhanced energy transduction of molecular machinery. *Chem Phys Lett*, 2002, 362(1-2): 51~55
- 22 Wang Z W, Hou Z H, Xin H W. Internal noise stochastic resonance of synthetic gene network. *Chem Phys Lett*, 2005, 401(1-3): 307~311
- 23 Jiang Y J, Zhong S, Xin H W. Experimental observation of internal signal stochastic resonance in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Chem A*, 2001, 104(37): 8521~8523
- 24 Manjarrez E, Rojas-Piloni J G, Mendez I, et al. Internal stochastic resonance in the coherence between spinal and cortical neuronal ensembles in the cat. *Neurosci Lett*, 2002, 326(2): 93~96
- 25 Hou Z H, Yang L F, Xin H W. Noise induced pattern transition and spatiotemporal stochastic resonance. *Phys Rev Lett*, 1998, 81(14): 2854~2857
- 26 Hou Z H, Xin H W. Noise-sustained spiral waves: Effect of spatial and temporal memory. *Phys Rev Lett*, 2002, 89(28): 280601
- 27 Watts D J, Strogatz S H. Collective dynamics of 'Small-World' networks. *Nature*, 1998, 393(6684): 440~442
- 28 Barabasi A L, Albert R. Emergence of scaling in random networks. *Science*, 1999, 286(5439): 509~512
- 29 Collins J J, Chow C C. It's a small world. *Nature*, 1998, 393(6684): 409~410
- 30 Albert R, Barabasi A L. Statistical mechanics of complex networks. *Rev Mod Phys*, 2002, 74(1): 47~97
- 31 Strogatz S H. Exploring complex networks. *Nature*, 2001, 410(6825): 268~276
- 32 Qi F, Hou Z H, Xin H W. Ordering chaos by random shortcuts. *Phys Rev Lett*, 2003, 91(6): 064102
- 33 Hou Z H, Xin H W. Oscillator death on small-world networks. *Phys Rev E*, 2003, 68(5): 055103R
- 34 Gong Y B, Hou Z H, Xin H W. Optimal spike coherence and synchronization on complex Hodgkin-Huxley neuron networks. *Chem Phys Chem*, 2005, 6: 1042~1047
- 35 McAdams H H, Arkin A. It's a noisy business. *Trend Genet*, 1999, 15(2): 65~69
- 36 Swain P S, Elowitz M B, Siggia E D. Intrinsic and extrinsic contributions to stochasticity in gene expression. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(20): 12795~12800
- 37 Elowitz M B, Levine A J, Siggia E D, et al. Stochastic gene expression in a single cell. *Science*, 2002, 297(5584): 1183~1186
- 38 Paulsson J. Summing up the noise in gene networks. *Nature*, 2004, 427(6973): 415~418
- 39 Rao C V, Wolf D M, Arkin A. Control, exploitation and tolerance of intracellular noise. *Nature*, 2002, 420(6912): 231~237
- 40 Thattai M, Oudenaarden A V. Intrinsic noise in gene regulatory networks. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2001, 98(15): 8614~8619
- 41 McAdams H H, Adam A. Stochastic mechanisms in gene expression. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1997, 94(3): 814~819
- 42 Hasty J, Collins J J. Translating the noise. *Nature Genetics*, 2002, 31(3): 13~14
- 43 Blake W J, Kærn M, Cantor C R, et al. Noise in eukaryotic gene expression. *Nature*, 2003, 422(6932): 633~637
- 44 Suchorski Y, Beben J, James E W, et al. Fluctuation-induced transitions in a bistable surface reaction: Catalytic CO oxidation on a Pt field emitter tip. *Phys Rev Lett*, 1999, 82(9): 1907~1910
- 45 Sachs C, Hildebrand M, Volkening S, et al. Spatiotemporal self-organization in a surface reaction: From the atomic to the mesoscopic scale. *Science*, 2001, 293(5535): 1635~1638
- 46 Slin'ko M M, Ukharskii A A, Peskov N V, et al. Chaos and synchronisation in heterogeneous catalytic systems: CO oxidation over Pd zeolite catalysts. *Catal Today*, 2001, 70(4): 341~357
- 47 Peskov N V, Slinko M M, Jaeger N I. Stochastic model of reaction rate oscillations in the CO oxidation on nm-sized palladium particles. *J Chem Phys*, 2002, 116(5): 2098~2106
- 48 Gong Y B, Hou Z H, Xin H W. Optimal particle size for reaction rate oscillation in CO oxidation on nm-sized palladium particles. *J Phys Chem B*, 2004, 108(46): 17796~17799
- 49 Hou Z H, Xin H W. Internal noise stochastic resonance in a circadian clock system. *J Chem Phys*, 2003, 119(22): 11508~11512
- 50 Hou Z H, Xin H W. Optimal system size for mesoscopic chemical oscillations. *Chem Phys Chem*, 2004, 5(3): 407~410
- 51 Zhang J Q, Hou Z H, Xin H W. System size bi-resonance for intracellular calcium signaling. *Chem Phys Chem*, 2004, 5(7): 1041~1045
- 52 Hou Z H, Rao T, Xin H W. Effects of internal noise for rate oscillations during CO oxidation on platinum surfaces. *J Chem Phys*, 2005, 122(13): 134708
- 53 Wang M S, Hou Z H, Xin H W. Double-system-size resonance for spiking activity of coupled Hodgkin-Huxley neurons. *Chem Phys Chem*, 2004, 5(10): 1602~1605