

· 成岩成矿机理的实验与计算地球化学约束 ·

非平衡统计力学研究进展及其潜在地质学应用

张继习, 刘耘

中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

非平衡统计力学的研究始于上个世纪早期, 直到比利时物理化学家普利高金才使得理论和方法的研究变得更加系统和完整, 他也因对非平衡和耗散结构的研究获得了诺贝尔化学奖。但是, 关于稳定同位素非平衡过程的分馏理论的研究, 在国内外地学界都是一个空白领域。本研究将介绍非平衡统计力学的最新进展, 并试图应用于非平衡过程同位素分馏计算。

自然界中的绝大多数物理、化学以及生物分子过程, 都很难达到理想的平衡状态, 大部分情况下, 我们不能简单地用平衡理论来处理。非平衡理论的核心问题, 是计算不同分布状态的自由能差别。一切变化过程, 无论是化学、物理还是生物以及地质学过程, 都可以统一归结为由自由能变化引起的。因此, 对自由能差别的研究就变得十分重要。举一个最简单的例子, 化学上的平衡常数(热力学平衡体系)或者是反应速率(动力学体系)的计算, 都是通过计算自由能的差别来实现的。自由能差别确定了两个状态的相对稳定性, 在预测反应自发进行方向、物质采用的存在结构以及逆向转变需要多少能量方面是十分重要的。准确测量自由能对于化学家、物理学家以及生物学家都是十分重要的 (James C.Reid *et al.*,2010)。直接测量一个体系的绝对自由能, 需要考虑所有可能的微态及其相对分布概率, 这对大多数真实体系是不可能的(体系可能的分布状态太多), 故而需要新的理论研究方法。

对非平衡过程的自由能计算已有很多工作, 也是最近十几年来最活跃的化学物理领域之一。这些研究成果中, 有对非平衡原始理论的讨论(Jarzynski C,1997; Jarzynski C,1998; GE Crooks,1998; GE Crooks,1999; Evans DJ,2002; Evans DJ,2003 等等), 有对理论的分析和改进建议(Cohen EGD,2004; Gullingsrud JR *et al.*, Gore J *et al.*,2003 等等), 也有对理论进行的实验证实(Gore J *et al.*,2003; Wang

GM *et al.*,2002 等等)。

传统的计算自由能差别的方法, 要求当测量开始的时候, 测量体系应当处于平衡状态或者是准平衡。直到 Jarzynski C (1997) 提出了 Jarzynski 关系或者称其为等式, 简称为 JE (Jarzynski Equality), 才使计算以任意速率、任意过程进行转变的非平衡过程的自由能差别成为可能。Gavin E. Crooks (1998) 以概率的形式(设转变过程遵从马尔可夫链以及微观可逆性), 证明了 JE 的正确性。这两个人工作, 是非平衡理论的里程碑之作。

JE 告诉我们, 由非平衡过程所做的功, 可以反映平衡过程的 ΔF (亥姆霍兹自由能变)信息。 ΔF 同玻尔兹曼因子的乘积, 很自然的就引出非平衡过程熵(玻尔兹曼单位)的变化, 非平衡态的信息就可以由物理化学上的热力学第二定律来加以解释。Hasegawa(2010)给出了非平衡初始态的广义的热力学第二定律, 给出了能量和外部热力学信息的关系, 使得第二定律同第一定律同样广泛适用。非平衡自由能变的计算, 在生物学上同样有着广泛和重要的应用。Xiong *et al.*,(2006)指出, JE 在肽的伸展机制、酶的量子或者经典自由能的计算以及配体逃离路径方面有着实际的应用。Park *et al.*,(2003)的研究显示, 可以用 JE 来计算通过 SMD(steered molecular dynamics)模拟的生物分子的自由能。他们以丙氨酸为例, 其精度预测, 可以达到伞状取样以及其他新方法相提并论的效率。

众所周知, 通过 JE 对一个体系进行自由能差别预测, 由于实际操作过程中路径 N 的有限性, 必然会存在一些误差, 这是系统误差。所以, 我们需要新的理论研究方法, 希望能获得更加真实的结果。另外, 迄今为止, 地学领域尚未引入这些非平衡统计力学的最新理论, 我们目前进行了一些非平衡过程稳定同位素分馏计算的探索工作。