arXiv:2603.02770v1 [math.CO] 3 Mar 2026

预印本（2026）1–31

具有显式催化的反应网络中的自催化核心

Richard Golnik

生物信息学组，计算机科学系与生物信息学跨学科中心，莱比锡大学，*H¨artelstraße 16–18，D-04107* 莱比锡；嵌入式复合人工智能学院，莱比锡大学，*H¨artelstraße 16–18，D-04107* 莱比锡，德国；德国

Thomas Gatter

生物信息学组，计算机科学系与生物信息学跨学科中心，莱比锡大学，*H¨artelstraße 16–18，D-04107* 莱比锡，德国

Peter F. Stadler

生物信息学组，计算机科学系、生物信息学跨学科中心、德累斯顿/莱比锡可扩展数据分析与人工智能中心及嵌入式复合人工智能学院，莱比锡大学，*H¨artelstraße 16–18，D-04107* 德国莱比锡；马克斯·普朗克数学科学研究所，*Inselstraße 22，D-04103* 德国莱比锡；理论化学系，维也纳大学，*W¨ahringerstraße 17，A-1090* 奥地利维也纳；哥伦比亚国立大学理学院；哥伦比亚波哥大´；圣菲研究所，*1399 Hyde Park Rd., Santa Fe NM 87501,* 美国

Nicola Vassena

生物信息学组，计算机科学系及生物信息学跨学科中心，莱比锡大学，*H¨artelstraße 16–18，D-04107* 德国莱比锡

摘要

自催化核心是反应网络（RNs）中促成自催化出现的最小单元。在没有显式催化的情况下，也就是说，当某个实体既是同一反应的反应物又是产物时，已知它们由化学计量矩阵的方形子矩阵编码；这些子矩阵的列可重新排列为不可约的子选择（CS）矩阵，其对角线为负，非对角线为非负（梅茨勒矩阵）。在表示反应网络的二部 K¨onig 图中，这些 CS 矩阵可通过*fluffle*识别，即实体顶点数与反应顶点数相同的强块

，且实体顶点的出度为 1，反应顶点的入度为 1。

本文将针对自催化核心提出的概念推广到含有显式催化反应的反应网络中；这类反应表现为二边形，即 K¨onig 图中长度为 2 的初等回路。在这种情形下，我们确认，仅检查化学计量矩阵无法判定自催化核心是否存在及其数量，还需要更精细的代数分析。尽管如此，这一推广仍保留了自催化核心作为 fluffle 的图表示，以及作为不可约梅茨勒临界子集矩阵的矩阵表示，不过其对角线不再必然严格为负。

我们还引入了硬自催化核心这一概念，指将其组成反应的逆反应纳入后，不会产生其他自催化核心的自催化核心。最后，我们考虑单位化学计量数（0 和 1）的情形，并证明每个自催化核心都可以构造为 K¨onig 图中至多两个初等回路的叠加。特别是，涉及显式催化反应的自催化核心总是包含一个生成子图，该子图由一个初等回路和一条简单的实体到反应弦构成。此外，我们确定了一个本质上唯一的例子，其中至少需要两个回路。

关键词：化学反应网络；自催化核心；子选择核心；半正性；可逆完备化；*Fluffle* 图。

1 引言

自催化是反应网络的一种集体性质，描述其催化自身生成的能力。人们使用过两种从根本上不同的数学框架来分析集体自催化：在反身自催化且由食物集生成（RAF）网络的框架中，假定每个反应都由网络中的某个成员催化。另一方面，在化学反应网络（RN）的框架中，单个反应的显式催化剂往往被排除在外，催化和自催化也都被视为完全涌现的性质。

尽管概念上很简单，直到最近才出现广为接受的自催化定义，见 [5], ； [1] 比较了这些定义与一些替代定义，特别是 [3]。这些定义的一个共同特点是，它们关注的是“有生成能力”的子网络，即允许存在一种能够补充该子网络的流，并满足一些额外性质；这些性质让人联想到化学组织理论中的自维持和闭包 [10]。

仔细审视近期关于自催化系统的研究成果，仍可发现自催化子网络的定义，以及依据自催化能力界定其极小性的相关概念，存在细微差异。此外，有些作者倾向于用不同术语指称本质上相同的概念，或用相似术语指称后来发现实质上不同的概念。例如，自催化核心这一表述最早由 [5], 提出，但也被用于指称一种更严格的极小性概念，即 [6, 24]中的主子矩阵。最近，已有若干计算方法 [11, 12,

电子邮件地址：richard@bioinf.uni-leipzig.de (Richard Golnik), thomas@bioinf.uni-leipzig.de (Thomas Gatter), studla@bioinf.uni-leipzig.de (Peter F. Stadler), nicola.vassena@uni-leipzig.de (Nicola Vassena)

13] 可用于识别大型反应网络中各种类型的最小自催化子系统。

本说明的目的是对包含显式催化反应的反应网络中的自催化核心给出形式化阐述，并由此就自催化的极小性这一主题提供一份自成体系的综述。

2 反应网络

基本记号。反应网络（RN）是二元组 (X, R)，由有限非空实体集 $x \in X$ 与具有如下形式的反应集 $r \in R$ 组成

$$\sum_{x\in X} s_{xr}^{-} \cdot x \quad \underset{r}{\longrightarrow} \quad \sum_{x\in X} s_{xr}^{+} \cdot x, \tag{2.1}$$

其中 s_{xr}^{-}、$s_{xr}^{+} \geq 0$ 是分子计数的非负化学计量系数。若 $s_{xr}^{-} > 0$，则实体 x 是 r 的反应物；若 $s_{xr}^{+} > 0$，则是 r 的产物；若同时满足 $s_{xr}^{-} > 0$ 与 $s_{xr}^{+} > 0$，则是 r 的催化剂。当反应 r 存在催化剂时，我们称 r 被显式催化。(X, R) 的化学计量矩阵 S 的元素为 $\mathrm{S}_{xr} := s_{xr}^{+} - s_{xr}^{-}$。第一个直接但关键的观察是：反应网络 (X, R) 完全由 S 决定，当且仅当不存在催化剂。在存在催化剂时，S_{xr} 仅描述 x 的净生成（$s_{xr}^{+} - s_{xr}^{-} > 0$）或净消耗（$s_{xr}^{+} - s_{xr}^{-} < 0$）。我们将此称为反应 r 的净化学计量，以区别于由系数 s_{xr}^{-} 与 s_{xr}^{+} 给出的 r 的化学计量。我们称一个反应网络是良构的，如果对每个反应 r，在 (X, R) 中都存在反应物和产物，即对每个 $r \in R$，存在 $x_1 \in X$ 使得 $s_{x_1 r}^{-} > 0$，并且存在 $x_2 \in X$ 使得 $s_{x_2 r}^{+} > 0$。特别地，对于良构的反应网络，分别没有反应物和没有产物的生成（或流入）反应与降解（或流出）反应被排除在外。

二部的表示。反应网络可由其二部的*König*图 $\mathrm{K} = (X \cup R, E)$表示，其有向边集为 $E = E_1 \cup E_2$，其中 $E_1 := \{(x, r) \mid s_{xr}^{-} > 0\}$ 与$E_2 := \{(r, x) \mid s_{xr}^{+} > 0\}$。采用代谢网络中的术语，其中实体为代谢物，我们将 E_1 中的边称为*MR*-边（代谢物-反应），并将 E_2中的边称为*RM*-边（反应-代谢物）。在此语境下，化学计量系数可视为与相应边相关联的权重。良构这一性质则可表述为：要求每个顶点 $r \in R'$ 至少有一条入边（ E_1中的一条MR-边），以及至少一条出边（ E_2中的一条RM-边）。我们指出，文献中也使用术语“SR图”（物种-反应）来指称同一对象 [8]。

子网络。我们将要用到的许多概念都依赖于子网络，其正式定义如下。

定义 2.1。$(X,\ R)$ 的一个子网络（子反应网络）是一个满足 $R' \subseteq R \,\text{and}\, X' \subseteq X$ 的有序对 $(X',\ R')$。

子反应网络的化学计量矩阵是矩形子矩阵$\mathbf{S}[X', R']$，它通过删除与不包含在 X' 中的实体及不包含在 R' 中的反应相对应的所有行和列，分别从$\mathbf{S}$ 中得到。与上述定义一致，若对于每个反应 $r \in R'$，都存在 $x_1', x_2' \in X'$，使得 $s_{x_1' r}^{-} > 0$ 且

$s_{x_2' r}^{+} > 0$。

用图论术语来说，子反应网络 (X', R') 对应于诱导子图 $\mathrm{K}[X' \cup R']$。我们用 $X(R')$ 表示反应 $r \in R'$中出现的所有反应物 $x_1 \in X$ 和产物 $x_2 \in X$的集合：

$$X(R') := \{\, x \in X \mid \exists r \in R' : s^-_{xr} > 0 \ \vee \ s^+_{xr} > 0 \,\}. \tag{2.2}$$

诱导子图 $\mathrm{K}[X(R') \cup R']$ 因此包含其所有反应顶点的完整邻域。反过来，子图 $\mathrm{K}[X' \cup R']$ 不含孤立的 实体顶点$x \in X$，当且仅当 $X' \subseteq X(R')$；也就是说，每个实体 $x \in X'$ 都至少关联一条边。按照 [11, 20]，我们可以定义

$$\begin{aligned} F(X', R') &:= \{x \in (X \setminus X') \mid \exists r \in R' : s^-_{xr} > 0\}, \\ W(X', R') &:= \{x \in (X \setminus X') \mid \exists r \in R' : s^+_{xr} > 0\}. \end{aligned} \tag{2.3}$$

分别作为子反应网络 (X', R') 的食物集 和废物集 。

子选择。 在结构敏感性分析的背景下，子选择 最初由 [7] 引入，是指单射 κ，它将每个实体 $x \in X$ 映射到一个反应 $\kappa(x) \in R$，且满足$s^-_{x\kappa(x)} > 0$，即 x是其“子”反应 $\kappa(x)$中的反应物。后来，这种方法被推广到子集 $X' \subset X$，并被证明在确定配备一般动力学模型的反应网络动力学的结构性质方面发挥着关键作用，参见 [23, 24]。令 $R' = \kappa(X')$，则 κ 成为子反应网络 (X', R') 上的双射。由此我们得到以下定义。

定义 2.2 ([24])。 在 (X, R) 中，子选择（临界子集） $\boldsymbol{\kappa}$ 是一个三元组 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$，满足 (X', R') 是 (X, R) 的子反应网络，且 $\kappa\colon X' \to R'$ 是一个双射，满足 $\kappa(x) = r$蕴含 $s^-_{xr} > 0$，也就是说， x是反应 $\kappa(x)$的反应物。

因此，按构造，临界子集 (X', R', κ) 中的每个反应都有一个反应物，而且每个实体至少出现一次，作为反应物。特别地， $|X'| = |R'|$ 因此 $\mathbf{S}' := \mathbf{S}[X', R']$ 是化学计量矩阵 $\mathbf{S}$ 的一个方形子矩阵。我们将按双射 κ 对 $\mathbf{S}'$ 的列重新排序后得到的方阵记为 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ ，即令 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xy} := \mathbf{S}'_{x\kappa(y)}$。 我们把这样的$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$称为*CS* 矩阵。

如果 $X'' \subseteq X'$,$R'' \subseteq R'$ 和 $\tilde{\kappa}$ 满足： $X'' \to R''$ 是 κ 在 X'' 上的限制，即对于所有 $x \in X''$， $\tilde{\kappa}(x) = \kappa(x)$，那么子选择 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}} = (X'', R'', \tilde{\kappa})$ 是 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 的子 CS。显然，如果 $\boldsymbol{\kappa}$ 是 (X, R) 中的一个临界子集，且 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ 是 $\boldsymbol{\kappa}$ 的子 CS，那么 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ 也是 (X, R) 中的一个临界子集。

对于每个子选择 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$，我们定义（二部图不一定是诱导子图）二分子图 $\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 如下：$\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 的顶点为 $V(\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa})) := X' \cup R'$ ，边为 $E(\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa})) := \{E_1(\boldsymbol{\kappa}) \cup E_2(\boldsymbol{\kappa})\}$，其中，

$$\begin{aligned} E_1(\boldsymbol{\kappa}) &:= \{(x, r) \in X' \times R' \text{ such that } r = \kappa(x)\}, \\ E_2(\boldsymbol{\kappa}) &:= \{(r, x) \in R' \times X' \text{ such that } s^+_{xr} > 0\}. \end{aligned} \tag{2.4}$$

注意这一细微差异： $E_2(\boldsymbol{\kappa}) = E_2(\mathrm{K}) \cap (R' \times X')$，而 $E_1(\boldsymbol{\kappa}) \subseteq E_1(\mathrm{K}) \cap (X' \times R')$。因此，按照构造，$\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是诱导子图 $\mathrm{K}[X' \cup R']$ 的生成子图，当且仅当 $\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa}) = \mathrm{K}[X' \cup R']$，即 $E_1(\boldsymbol{\kappa}) = E_1(\mathrm{K}[X' \cup R'])$。如 [12], 所述，K 的一个子图 G 源自一个临界子集，当且仅当其 MR-边 $E_1(G)$ 构成一个完美匹配。

补充记号。 对于向量$\mathbf{v}$，如果对所有 i 都有 $\mathbf{v} \gg 0$，则记作 $\mathbf{v}_i > 0$；如果$\mathbf{v}_i \geq 0$ 对所有 i 都成立，并且存在至少一个 k 使得 $\mathbf{v}_k > 0$，则记作$\mathbf{v} > 0$。若存在一个正向量$\mathbf{v} > 0$，或者等价地（利用线性映射的连续性），存在一个严格正向量$\mathbf{v} \gg 0$，使得$\mathbf{A}\mathbf{v} \gg 0$，则矩阵 $\mathbf{A}$ 是半正的，见 [18]。

3 自催化子反应网络与自催化子选择

广为接受的（结构）自催化定义由 [5 提出].

定义 3.1。 若反应网络 (X, R) 包含一个子反应网络 (X', R')，且满足以下条件，则称其为自催化：

(i) (X', R') 是良构的；

(ii) $\mathbf{S}[X', R']$ 是半正的。

满足 (i) 和 (ii) 的子反应网络在 [20] 中也称为自催化基元。若子反应网络 (X', R') 满足 (i) 和 (ii)，则子选择 (X', R', κ) 是自催化的。

在 [3] 和 [4], 中，自催化子网络还必须满足实体自主性，即对于每个 $x \in X'$，都存在反应 r'，$r'' \in R'$，使得 $s^-_{xr'} > 0$ 和 $s^+_{xr''} > 0$。然而，我们将在下文看到，极小性定义会自动蕴含这一性质。

定义 3.2 ([5])。 若自催化子系统 (X', R') 不包含严格更小的自催化子反应网络，则称其为自催化核心。

[5] 的设定假定反应网络中不存在催化剂。 [5] 的一个重要见解是，在不含催化剂的网络中，自催化核心对应一个化学计量矩阵$\mathbf{S}[X', R']$，其列可以重新排列，使所得矩阵$\mathbf{A}$ 具有负对角元素和非负非对角元素。这种重新排列具有唯一性，即对于每个实体 $x \in X'$，都存在唯一的反应 $\kappa(x) \in R'$，使得$\mathbf{S}_{x\kappa(x)} < 0$。然而，存在催化剂时，这一结论不再成立。例如，考虑

$$\begin{aligned} a + x_1 &\xrightarrow[r_1]{} x_1 + x_2 \\ x_2 &\xrightarrow[r_2]{} x_1 \end{aligned} \tag{3.1}$$

相应的子反应网络（X'，R'），包含 $X' = \{x_1, x_2\}$ 和 $R' = \{r_1, r_2\}$，显然是良构的，其化学计量矩阵为半正矩阵

$$\mathbf{S}' = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \tag{3.2}$$

因为 $\mathbf{S}' \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \gg 0$ 是一个正向量。（X'，R'）因此是一个自催化子反应网络。此外，容易验证，任意由单个实体和单个反应组成的配对都不是自催化的（另见下文注释 3.3），因此（X'，R'）是一个自催化核心。然而，$\mathbf{S}'$ 只有一个负元素，因此无法通过重新排列其列，得到一个具有负对角元素的矩阵。因此，在存在催化的情况下，我们不能仅凭 $\mathbf{S}'$ 的结构断定自催化核心具有唯一指派κ： $X' \to R'$。不过，我们将在后文（引理 4.4）看到，这一性质仍然成立。

在继续之前，以下注释考虑仅含单个实体和反应的子反应网络情形（$\{x\}, \{r\}$）。

注释 3.3. 仅含单个实体和反应的子反应网络（X', R'），$X' = \{x\}$ 与 $R' = \{r\}$ 是自催化核心，当且仅当 $s_{xr}^{+} > s_{xr}^{-} > 0$，因为仅在此情形下$\mathbf{S}[\{x\}, \{r\}] = s_{xr}^{+} - s_{xr}^{-} > 0$，且半正性随之成立：$\mathbf{S}[\{x\}, \{r\}]v > 0$ 对任意 $v > 0$。特别地，单实体自催化核心要求存在催化剂。在没有催化剂的情况下，自催化核心至少涉及两个物种和两个反应。在上述示例（3.1）中，（X', R'）并不包含这样的一对，因此它确实是一个包含极小的自催化子反应网络，从而是一个自催化核心。

现在我们来讨论 [24] 中提出的一个略有不同的核的概念，它用于识别能够导致动力学不稳定性的子反应网络。这里针对自催化这一特定情形，转述该定义。

定义 3.4。反应网络 (X, R) 中的临界子集 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个自催化*CS*核，当且仅当 (X', R') 是自催化子反应网络，且不存在真自催化子临界子集 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$。

首先注意，任意自催化对 $(\{x\}, \{r\})$ 都是自催化CS核，因为根据假设，$\{x\}, \{r\}, \kappa$ 中含有 $\kappa(x) = r$ 是一个临界子集，这是因为 x 是 r 的反应物。

更一般地，在没有催化剂的网络中，每个自催化核心 (X', R') 都会产生唯一的临界子集 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$，其中 κ 由每一行（及列）中唯一的负元素$\mathbf{S}[X', R']_{x\kappa(x)} < 0$ 定义。换言之，$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是一个半正梅茨勒矩阵。根据假设，(X', R') 中不存在自催化子反应网络，因此 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 中也不存在自催化子临界子集，故它是自催化CS核。我们将在下文第 4 节看到，即使在含有催化剂的反应网络中，自催化核心也始终是自催化CS核。

反向结论并不成立，无论是否存在催化作用：有些自催化 CS 核并非自催化核心。为说明这一点，考虑下面这个简单的反应网络：

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &\xrightarrow[r_1]{} 2x_2 \\ a + x_2 &\xrightarrow[r_2]{} 2x_1 \end{aligned} \tag{3.3}$$

令 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 为由 $X' = \{x_1, x_2\}$、$R' = \{r_1, r_2\}$ 和 $\kappa(x_i) = r_i$，$i = 1$、2 构成的 CS。注意，这是 (X', R') 上唯一的 CS。化学计量矩阵

$$\mathbf{S}' = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{3.4}$$

是半正的：对于 $\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix}$，我们得到 $\mathbf{S}'\mathbf{v} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \gg 0$，因此 (X', R', κ) 是一个自催化 CS。显然，与 $\{x_1, \kappa(x_1) = r_1\}$ 和 $\{x_2, \kappa(x_2) = r_2\}$ 相关联的两个子 CS 均为非自催化，因此 $\boldsymbol{\kappa}$ 不包含更小的自催化 CS，并且它是一个自催化CS核。然而，反应网络 (3.3) 确实包含另一个自催化核心 $(X'', R'') = (\{x_2\}, \{r_1\})$，对应于自催化反应 $x_2 + \ldots \xrightarrow{r_1} 2x_2$。显然，相关联的 CS $\boldsymbol{\lambda} = (\{x_2\}, \{r_1\}, \lambda : x_2 \mapsto r_1)$ 不是 $\boldsymbol{\kappa}$ 的子 CS，因为$\kappa(x_2) = r_2 \neq r_1 = \lambda(x_2)$，但 $(\{x_2\}, \{r_1\})$ 是 (X', R') 的子反应网络。因此，该系统有两个自催化 CS 核，分别对应于 $\boldsymbol{\kappa}$ 和 $\boldsymbol{\lambda}$，但相对于集合包含只有一个自催化核心 $(\{x_2\}, \{r_1\})$。

这一差异并不限于具有催化的反应网络。通过插入中间产物 x_3 来扩展本例中的自催化反应，得到如下反应网络：

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &\xrightarrow[r_{11}]{} x_3 \\ x_3 &\xrightarrow[r_{12}]{} 2x_2 \\ a + x_2 &\xrightarrow[r_2]{} 2x_1 \end{aligned} \tag{3.5}$$

依次考虑 $X' = \{x_1, x_2, x_3\}$、$R' = \{r_{11}, r_{12}, r_2\}$，以及具有 $\kappa(x_1) = r_{11}$、$\kappa(x_3) = r_{12}$ 和 $\kappa(x_2) = r_2$ 的 κ。对于子选择 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$，我们有

$$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \\ -1 & 2 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{and} \qquad \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] \begin{pmatrix} 7 \\ 6 \\ 4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

因此，(X', R', κ) 是一个自催化 CS。容易验证，三个子 CS 中没有一个是自催化的；它们对应的化学计量子选择矩阵分别是 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的三个主子矩阵，因为每个矩阵都含有一行仅由非正项构成。因此，$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是一个自催化 CS核。

现在考虑 $X'' = \{x_2, x_3\}$、$R'' = \{r_{11}, r_{12}\}$ 和 λ：具有 $\lambda(x_2) = r_{11}$ 和 $\lambda(x_3) = r_{12}$ 的 $X'' \to R''$。显然，$\boldsymbol{\lambda} = (X'', R'', \lambda)$ 是一个临界子集。我们有

$$\mathbf{S}[\boldsymbol{\lambda}] = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \qquad \text{and} \qquad \mathbf{S}[\boldsymbol{\lambda}] \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{3.7}$$

因此，$(X'',\ R'',\ \boldsymbol{\lambda})$ 是一个自催化 CS，尤其也是一个自催化 CS 核。与上文一样，注意 $\kappa(x_3) = r_{12} = \lambda(x_3)$，但 $\kappa(x_2) = r_2 \neq r_{11} = \lambda(x_2)$，也就是说，$\boldsymbol{\lambda}$不是 $\boldsymbol{\kappa}$ 的子 CS。然而，$(X'',\ R'')$ 是 $(X',\ R')$ 的子反应网络。这意味着只有 $(X'',\ R'')$ 是一个自催化核心。

为了更好地理解一般含催化剂反应网络中自催化核心与自催化 CS 核心之间的关系，我们将在接下来的两节中详细分析它们的性质。

4 含催化剂的自催化核心

对于含催化剂的网络，我们分别推广了 [5] 和 [24], 的补充信息中证明的结果。我们先给出一个简单的结论，它可直接由无催化剂反应网络中自催化的定义得出：

引理 4.1. 设(X', R') 是一个自催化核心。那么对于每个反应 $r \in R'$，都存在 $x \in X'$，使得$\mathbf{S}'_{xr} > 0$。

证明。 反设对于所有 $x \in X'$，均有$\mathbf{S}'_{xr} \leq 0$。那么，移除$\mathbf{S}'$ 中的列 r 后得到的矩阵 $\mathbf{S}''$ 仍然是半正的，并且子反应网络 (X', R'') 定义良好，这与 (X', R') 的极小性矛盾。 □

以下陈述总结了一般反应网络中自催化核心的关键性质。其证明沿用了先前文献中的论证方法 [5, 24]，但存在一些细微差异。

引理 4.2. 设(X', R') 是一个满足 $|X'| > 1$的自催化核心。那么，对于每个 $x \in X'$，以下陈述均成立：

(i) 存在一个反应 $r_1 \in R'$，使得 $s^+_{xr_1} - s^-_{xr_1} > 0$，即 $\mathbf{S}'_{xr_1} > 0$。*(ii)* 存在一个反应 $r_2 \in R'$，使得 $s^-_{xr_2} > 0$ 和 $s^+_{xr_2} - s^-_{xr_2} \leq 0$，即 $\mathbf{S}'_{xr_2} \leq 0$。*(iii)* 存在一个反应 $r_x \in R'$，其中 x 是 X' 中唯一的反应物，即 $s^-_{yr_x} > 0$ 意味着对于所有 $y \in X'$，$y = x$。

证明。 (i) 根据假设，(X', R') 是自催化的，因此 $\mathbf{S}' = \mathbf{S}[X', R']$ 是半正的：存在一个正向量 $\mathbf{v} \gg 0$，使得 $\mathbf{S}'\mathbf{v} \gg 0$。因此，对于任意给定的 $x \in X'$，至少存在一个 $r \in R'$，使得 $\mathbf{S}'_{xr}\mathbf{v}_r > 0$。由此，$\mathbf{S}'_{xr} = s^+_{xr} - s^-_{xr} > 0$，且 (i) 成立。

(ii) 考虑实体集 $N := \{x \in X' \mid \forall r \in R' \colon s^-_{xr} = 0\}$，这些实体不是任何反应的反应物，并假设 $N \neq \emptyset$。将 $\mathsf{S}^{N'}$ 记为从 S'中删除任意子集的行 $N' \subseteq N$后得到的矩阵。显然，$\mathsf{S}^{N'}\mathbf{v}$ 仍是一个正向量，即对于每个 N'，$\mathsf{S}^{N'}$都是半正的。对于每个给定的 r，存在一个实体 $y \notin N$，使得$s^-_{yr} > 0$（定义3.1 的 (i)）。将 $Q := \{r \in R' \mid \forall y \notin N \colon \mathsf{S}_{yr} \leq 0\}$ 记为这样一个反应集：其中所有净化学计量产物都属于 N。根据 (a) $Q = \emptyset$; (b) $Q = R'$; (c) $\emptyset \subsetneq Q \subsetneq R'$，会出现三种情况：我们将证明每种情况都会导致矛盾。(a) 若 $Q = \emptyset$，则每个反应 r 都有一个产物属于 $X \setminus N$，且存在一个实体$y \notin N$使得 $s^-_{yr} > 0$。因此，$(X' \setminus N, R')$ 是一个自催化子系统，这与 (X', R') 的极小性矛盾。(b) 若 $Q = R'$，则对于所有正向量 $\mathbf{v}$ 和所有 $y \notin N$，都有 $\sum_{r \in R'} \mathsf{S}_{yr}\mathbf{v}_r \leq 0$，即 S'不是半正的，这与假设 (X', R') 是自催化的矛盾。(c) 若 $\emptyset \subsetneq Q \subsetneq R'$，将从 S' 中删除所有列 $r \in Q$后得到的矩阵记为 S''。则对于所有 $y \in X \setminus N$，有 $0 < \sum_{r \in R'} \mathsf{S}'_{yr}\mathbf{v}_r \leq \sum_{r \in R' \setminus Q} \mathsf{S}'_{yr}\mathbf{v}_r$。将从 $\mathbf{v}$ 中删除由 $r \in Q$ 标记的反应后得到的向量记为 $\mathbf{v}'$，则 $\mathsf{S}'[X' \setminus N, R' \setminus Q]\mathbf{v}' \gg 0$，即 $\mathsf{S}'[X' \setminus N, R' \setminus Q]$ 是半正的。此外，对于每个$r \in R' \setminus Q$，存在 $y \in X' \setminus N$使得 $s^-_{yr} > 0$；并且根据构造，存在 $z \in X' \setminus N$使得 $\mathsf{S}''_{zr} > 0$，从而 $s^+_{zr} > 0$。因此，$(X' \setminus N, R' \setminus Q)$ 是一个严格包含于 (X', R') 的自催化子系统，这与假设 (X', R') 是一个自催化核心矛盾。因此，$N = \emptyset$，从而对于每个 $x \in X'$，都存在一个反应 r''使得 $s^-_{xr''} > 0$。最后，若 $s^+_{xr''} - s^-_{xr''} > 0$，即 $s^+_{xr''} > s^-_{xr''}$，则 $(\{x\}, \{r''\})$ 是一个严格包含于 (X', R') 的自催化子系统，这再次与假设 (X', R') 是一个具有 $|X'| \geq 2$ 的自催化核心矛盾。因此 (ii) 成立。

(iii) 间接地假设存在一个实体 $x \in X'$，使得对于每个满足 $s^-_{xr} > 0$ 的反应r，都存在一个 $x_r \neq x$ 使得 $s^-_{x_r r} > 0$。考虑子系统 $(X' \setminus \{x\}, R')$，其矩阵 S^x 是从 S' 中删除第 x 行得到的。于是，$\mathsf{S}^x\mathbf{v}$ 仍是一个严格正向量，它由 $\mathsf{S}'\mathbf{v}$ 删除由 x 索引的元素得到，因此 S^x 是半正的。根据引理 4.1，S' 的每一列都至少包含一个正元素。假设 $\mathsf{S}'_{xr} > 0$ 是第 r 列中唯一的正元素。那么，$s^-_{xr} > 0$，且 $\mathsf{S}_{xr} > 0$ 意味着 $s^+_{xr} > x^-_{xr} > 0$，也就是说，$(\{x\}, \{r\})$ 是一个自催化子反应网络，这与 (X', R') 是一个自催化核心的假设矛盾。因此，对于每个反应 r，都存在一个 $y \in X'$，使得 $\mathsf{S}_{yr} > 0$ 满足 $y \neq x$。根据构造，我们有 $x_r \neq x$，满足 $s^-_{x_r r} > 0$，因此 $(X' \setminus \{x\}, R')$ 是 (X', R') 的一个严格更小的自催化子系统，这与 (X', R') 是一个自催化核心相矛盾。因此，命题 (iii) 成立。

□

引理 4.2 中的陈述 (i) 和 (ii) 表明，自催化核满足实体自主性；一些作者将其视为自催化定义的一部分 [3, 4]。

以下陈述是对 [18, 定理 4.4] 的一个变体：当且仅当存在一个半正的方形子矩阵 $\mathbf{A}$ with$n < m$，矩阵 $\mathbf{A}$ 才是半正的。

引理 4.3。 *[24, 补充信息-引理6]* 设$\mathbf{A}$ 是半正 $n \times m$ 矩阵。若秩$\mathbf{A} < m$，则存在一列 r，使得通过删除第 r 列而从$\mathbf{A}$ 得到的矩阵$\mathbf{A}^*$ $n \times (m-1)$ 仍为半正矩阵。

引理 4.4。 若(X', R') 是一个自催化核心，则 $|X'| = |R'|$ 且$\mathbf{S}'$ 可逆。此外，对于每个 $x \in X'$，存在唯一的反应 $\kappa(x) \in R'$，使得$s^-_{x\kappa(x)} > 0$。

证明。 由引理 4.2 (iii)，我们立即得出 $|X'| \leq |R'|$。根据引理 4.3，除非 $|R'| =$秩$\mathbf{S}'$，否则可以从（X', R'）中删除某些反应。因此，关于反应数量的极小性意味着秩$\mathbf{S}' \leq |X'| \leq |R'| =$秩$\mathbf{S}'$。于是我们有 $|X'| = |R'| =$ 秩$\mathbf{S}'$，且$\mathbf{S}'$ 是一个可逆方阵。利用引理 4.2(iii)，$|X'| = |R'|$ 每个反应 r 都有一个与之对应的 $x \in X'$，使得 x 是 r的唯一反应物。根据引理 4.2 (ii)，每个 $x \in X'$ 都是某个反应的反应物。因此，$\kappa(x) = r_x$ 是一个双射，它由满足$s^-_{xr} > 0$的有序对（x, r）$\in X' \times R'$ 唯一确定。

□

推论 4.5。 若 (X', R') 是一个自催化核心，则在(X', R')上存在唯一的子选择$\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$。

由此可立即得出：

推论 4.6。 若 (X', R') 是一个自催化核心，则引理 *4.4* 中指定的 κ 对应的 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个自催化*CS*核。

最后，每个反应的反应物唯一这一点意味着，对于 $y \neq x$，所有非对角元素 $s^-_{x\kappa(y)} = 0$ 均如此，因此$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xy} = \mathbf{S}^{x\kappa(y)} = s^+_{x\kappa(y)} \geq 0$。另一方面，除非 $|X'| = |R'| = 1$，否则有$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xx} = \mathbf{S}_{x\kappa(x)} \leq 0$。

推论4.7。 若(X', R') 是一个自催化核心，且满足 $|X'| = |R'| \geq 2$。那么$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是一个对角线非正的梅茨勒矩阵。

以下结果与 [5]补充信息中的命题4相呼应。

Lem命题 4.8。 若(X', R') 是一个自催化核心，则矩阵$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 不可约 .

证明。设 (X', R') 是一个自催化核心，并假设 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 可约。那么，在同时重新排列行 X' 及其对应的列 R' 后，它可以写成如下形式：$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{S}} & \mathbf{0} \\ \mathbf{X} & \mathbf{Y} \end{pmatrix}$，其中 $\tilde{\mathbf{S}}$ 是一个不可约矩阵。其行和列分别对应一个子集 $X'' \subsetneq X'$，而 $R'' = \kappa(X'')$ 是对应的反应。特别地，双射 $\tilde{\kappa}$ 的 κ 在 X'' 上的限制仍是双射 $\tilde{\kappa}: X'' \to R''$，$\tilde{}$，因此 $\mathbf{S}: = \mathbf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$ 是临界子集（CS）的 CS 矩阵 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$。取正向量 $\mathbf{v} \gg 0$，使得 $\tilde{\mathbf{S}}[\boldsymbol{\kappa}]\mathbf{v} \gg 0$，则 $\mathbf{v}$ 在 R'' 上的限制 $\tilde{\mathbf{v}}$ 满足 $(\mathbf{S}\tilde{\mathbf{v}})_x = (\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]\mathbf{v})_x > 0$，对所有行 $\tilde{}$ $\tilde{}$ $\tilde{}$ $x \in X''$ 均成立，因此 $\mathbf{S}\tilde{\mathbf{v}} \gg 0$，即 $\mathbf{S}$ 是半正的。由于 $\mathbf{S}$ 不可约，$\mathbf{S}$ 的每一列 $\tilde{r}$ 都有一个非零的非对角元；由推论 4.7 应用于 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 可知，该元必为正，记作 $\tilde{\mathbf{S}}_{xr} > 0$，其中 $x \neq \tilde{\kappa}^{-1}(r)$。特别地，$\tilde{\mathbf{S}}_{xr} = \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xr} = s^+_{xr} - s^-_{xr} > 0$ 得出 $s^+_{xr} > 0$。另一方面，对于每一列 r，其对角元对应于 $\mathbf{S}_{\tilde{\kappa}^{-1}(r)r}$，因此根据化学计量子系统定义 2.2，我们有 $s^-_{\tilde{\kappa}^{-1}(r)r} > 0$。因此，$(X'', R'')$ 是一个严格包含于 (X', R') 的自催化子系统，这与 (X', R') 是自催化核心的假设矛盾。由此可知，$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 不可约。

□

列顺序。 我们以指出以下事实作为本节的结束：在定义3.1中，列的顺序（取决于网络标号）无关紧要，因为半正性不受列顺序影响。事实上，若 $Av \gg 0$ 对某个 $v > 0$成立，那么对于任意由A 按照置换 π 对其列进行置换而得到的矩阵 A_π，都存在 $v_\pi > 0$ 使得$A_\pi v_\pi \gg 0$。只需令 v_π 为将置换π应用于 v 的各个分量后得到的向量即可。相反，不可约性 是矩阵的性质，确实取决于列的顺序，因此引理 4.8 要求自催化核心按照其对应临界子集的顺序给出。这一区别对于含有催化作用的网络尤其关键。考虑以下反应网络：

$$\begin{aligned} a + x_1 &\underset{r_1}{\to} x_1 + x_2 \\ b + x_2 &\underset{r_2}{\to} x_1 + x_2 \end{aligned}, \tag{4.1}$$

以及该 自催化核心的化学计量矩阵（$\{x_1, x_2\}$，$\{r_1, r_2$ $\}$）

$$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \tag{4.2}$$

由于该矩阵采用CS形式，即列的排列遵循CS双射 $\kappa(x_1) = r_1$ 和 $\kappa(x_2) = r_2$，因此引理 4.8 适用，矩阵 (4.2) 确实不可约。然而，对于列的排列 $\langle r_2,\ r_1\rangle$，它不遵循CS双射 κ，我们得到的矩阵是可约矩阵

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{4.3}$$

[5] 中的相关论证没有涉及这一微妙之处，因为 (i) 它仅限于不含催化的网络；(ii) 类似的“不可约性”性质并未以矩阵术语表述，而是通过相关图的强连通性来表述，另见第6节。

不可约Metzler CS矩阵的特征值和行列式。本节最后给出两个稍后会用到的结果。第一个是佩龙-弗罗贝尼乌斯定理的推论：

命题 4.9。 设**A** 为不可约梅茨勒矩阵。当且仅当**A** 是半正矩阵时，**A** 是赫尔维茨不稳定的。

证明。矩阵 $\mathrm{P} \coloneqq \mathrm{A} + c\mathrm{I}$，其中 $c \coloneqq \max_{i\in\{1,\dots,n\}} |\mathrm{A}_{ii}| \geq 0$ 且 I 为单位矩阵，由构造可知是非负的。它同样是不可约的，具有与 A 相同的特征向量，并且 $\lambda = \mu + c$ 是 P 的特征值当且仅当 μ 是 A 的特征值。关于不可约矩阵的佩龙-弗罗贝尼乌斯定理指出，P 具有一个正实特征值 λ^*，以及相应的严格正右特征向量 v^* 和左特征向量 w^*，使得$\lambda^* > \Re(\lambda)$对 P 的所有特征值 λ 成立。对于 A，这给出一个特征值 $\mu^* = \lambda^* - c$，以及严格正特征向量 v^*（右）和 w^*（左），使得 $\mu^* > \Re(\mu)$对 A 的所有特征值 μ 成立。首先假设 A 是赫尔维茨不稳定的，即 $\mu^* > 0$。对于其严格正右特征向量 $\mathrm{v}^* \gg 0$，我们得到 $\mathrm{Av}^* = \mu^*\mathrm{v}^* \gg 0$，即 A 是半正的。反之，假设 A 是半正的，即存在一个向量 $\mathrm{v} \gg 0$ 使得 $\mathrm{Av} \gg$

0. 取 μ^* 的左特征向量 $\mathbf{w}^*$。由于 $\mathbf{w}^* \gg 0$，我们有：$0 \ll (\mathbf{w}^*)^T\mathbf{A}\mathbf{v} = \mu^*(\mathbf{w}^*)^T\mathbf{v}$。又由假设 $\mathbf{v} \gg 0$，由此得到 $\mu^* > 0$，即 $\mathbf{A}$ 是赫尔维茨不稳定的。

□

众所周知，若 $n \times n$ 矩阵 $\mathbf{A}$ 满足 $(-1)^{n-1}\det\mathbf{A} > 0$，则该矩阵赫尔维茨不稳定。以下结果最初针对不含显式催化的反应网络证明，表明自催化核心总是满足关于 $\det\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的这一符号条件。为完整起见，我们在此给出一般性证明。

引理 4.10. *[24]* 设 (X', R') 是一个自催化核心，其对应的 $k \times k$ *CS* 矩阵$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$。则 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 恰有一个实正特征值，特别地，$\operatorname{sgndet}\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = (-1)^{k-1}$。

证明。 该结论由笛卡尔符号法则和 Perron-Frobenius 定理得出。事实上，后者意味着$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 至少有一个实正特征值，因此笛卡尔符号法则表明，$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$的特征多项式 $g(\lambda)$至少有一次符号变化。然而，极小性排除了除最后一项（即常数项，也就是行列式）之外的任何系数发生符号变化。为说明这一点，我们将特征多项式写成如下形式：

$$\det(\lambda\mathbf{I} - \mathbf{A}) = \sum_{i=0}^{k}(-1)^i \cdot c_i \cdot \lambda^{k-i}$$

其中，第 i 个系数 c_i 是所有大小为 i 的主子式之和。如果 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的每个大小为 i 的主子矩阵都不是赫尔维茨不稳定的，那么 c_i 的符号就是 $\operatorname{sgn} c_i \in \{0, (-1)^i\}$，即 $(-1)^i \cdot c_i \geq 0$。因此，任何非第 k 个系数发生符号变化，都将 ˜ ˜意味着存在一个 $k \times k$ 子矩阵 $\mathbf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$，其具有实正特征值，进而意味着相应的主子式是赫尔维茨不稳定的。考虑 $\mathbf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$ 的主子矩阵 $\mathbf{S}[\tilde{\tilde{\boldsymbol{\kappa}}}]$（不一定唯一），使得 $(-1)^{\tilde{k}-1}\det\mathbf{S}[\tilde{\tilde{\boldsymbol{\kappa}}}] \geq 0$，且其所有 $l \times l$ 主子式的符号都不是 $(-1)^{l-1}$。$\mathbf{S}[\tilde{\tilde{\boldsymbol{\kappa}}}]$ 的不可约性由此可得；否则便会存在一个真主子矩阵具有实正特征值，而这一点我们刚刚˜排除了。因此，命题 4.9 表明 $\mathbf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$ 是半正的，尤其是自催化的，这与 (X', R') 是自催化核心的假设矛盾。

□

5 含催化剂的自催化 CS 核

CS核心作为子选择，其定义已赋予它们某些性质：具体而言，如果 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是自催化CS核，那么 $|X'| = |R'|$ 且 $|X'| = |R'| = 1$ 或 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的对角线是非正的。

用 $\mathfrak{M}(\mathbf{S})$ 表示其元素为 $\mathfrak{M}(\mathbf{S})_{xy} = \mathbf{S}_{xy}$（若 $\mathbf{S}_{xy} \geq 0$）或 $x = y$，以及 $\mathfrak{M}(\mathbf{S})_{xy} = 0$（其他情况）的矩阵。我们称 $\mathfrak{M}(\mathbf{S})$ 为 S 的梅茨勒部分 。注意，当且仅当 $\mathbf{S}$ 是梅茨勒矩阵时，$\mathbf{S} = \mathfrak{M}(\mathbf{S})$。

引理 5.1。 设 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个自催化*CS*核。那么，其 *CS* 矩阵 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的梅茨勒部分$\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 是不可约的。

证明。 我们可以采用与引理 4.8 的证明非常相似的方法。反设 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 是可约的。那么，经过适当的行列同步重排，我们有 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix}\tilde{\mathbf{S}} & \mathbf{N} \\ \mathbf{X} & \mathbf{Y}\end{pmatrix}$，其中 $\mathfrak{M}\left(\tilde{\mathbf{S}}\right)$ 是一个不可约矩阵，而 $\mathbf{N}$ 仅含有非正元素。$\mathbf{S}$ 的行和列对应于一个子集 $X'' \subsetneq X'$，并且

$R'' := \tilde{\kappa}(X'')$ 是相应的反应，其中 $\tilde{\kappa}$ 是双射 κ 在 X''上的限制；也就是说，$(X'', R'', \tilde{\kappa})$ 是 $\boldsymbol{\kappa}$的一个子 CS。根据自催化性的假设，$\mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是半正的，也就是说，存在一个向量 $\mathrm{v} \gg 0$，使得 $\mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}]v \gg 0$。令 $\mathrm{v} = (\tilde{\mathrm{v}}, \mathrm{v}')$，其中 $\tilde{\mathrm{v}}$ 由 R'' 索引，而 v' 由 $R' \setminus R''$索引。因此 $0 < (\mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}]v)_x = (\mathrm{S}\mathrm{N})(\tilde{\mathrm{v}}, \mathrm{v}')_x = (\mathrm{S}\tilde{\mathrm{v}})_x + \mathrm{N}\mathrm{v}' \leq (\mathrm{S}\tilde{\mathrm{v}})_x$，即 $\mathrm{S}\tilde{\mathrm{v}} \gg 0$，因此$\tilde{\mathrm{S}}$ 是半正的。由于根据反设，$\mathfrak{M}\left(\tilde{\mathrm{S}}\right)$ 是不可约的，$\tilde{\mathrm{S}}$ 的每一列 r都有一个正的非对角元素，例如 $\tilde{\mathrm{S}}_{xr} > 0$，其中 $x \neq \tilde{\kappa}^{-1}(r)$。特别地，$\tilde{\mathrm{S}}_{xr} = \mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xr} = s^+_{xr} - s^-_{xr} > 0$ 可得 $s^+_{xr} > 0$。另一方面，对于每一列 r，其$\tilde{}$对角元对应于 $\mathrm{S}_{\tilde{\kappa}^{-1}(r)r}$，因此根据化学计量子系统定义 2.2，$s^-_{\tilde{\kappa}^{-1}(r)r} > 0$。由此可得，$(X'', R'', \kappa)$ 是 (X', R', κ) 的一个自催化子 CS，这与 (X', R') 是自催化 CS核心的假设矛盾。因此，$\mathfrak{M}(\mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 不可能是可约的。 □

具有不可约矩阵 $\mathfrak{M}(\mathbf{S})$ 的自催化子反应网络显然满足实体自主性，即每个 $x \in X$ 都由某个反应生成并消耗。

现在，我们来关注自催化核心与自催化临界子集核心之间的联系。 [24], 对此主题已有部分探讨，其中定理 7.1 表明，对于不含显式自催化的网络，自催化核心可表征为“非稳定的临界子集核心”，且 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是梅茨勒矩阵。这里我们澄清，存在显式催化剂的情形还包含一个微妙之处，而 [24] 对此探讨不足。为衔接那里的讨论并保持自洽，我们先考虑不含催化剂的反应网络：

引理 5.2。 设 (X, R) 是一个不含催化剂的反应网络，且 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个自催化临界子集核心，使得 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是梅茨勒矩阵。那么，(X', R') 是一个自催化核心。

证明。 在不存在催化剂的情况下，反应物以负条目的形式出现在$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 中，因此每个反应都有唯一的反应物 $\kappa^{-1}(r)$。因此，(X', R')中唯一可能的良构子系统（X'', R''）在满足 $|X''| = |R''|$ 时必须满足 $R'' = \kappa(X'')$，因为否则某些反应将没有反应物。特别地，因此，每个自催化子反应网络（X'', R''）都对应于一个自催化子 CS（X'', $R'', \tilde{\kappa}$），而根据假设，这种情况被排除。 □

反之，所有自催化核心都有唯一的 CS $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$，且相应的矩阵$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$是梅茨勒矩阵。因此，我们得出

命题5.3。 设(X, R) 是一个不含催化剂的反应网络，并设 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个自催化 *CS*核。那么(X', R') 是自催化核心，当且仅当$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是梅茨勒矩阵。

命题 5.3 可以看作是 [24, 定理 7.1] 关于自催化核心与自催化 CS 核之间关系的更明确版本，强调了 Metzler矩阵在这一背景下的关键作用。

如果 (X, R) 包含催化剂，我们就无法仅根据$\mathbf{S}$，完整地刻画自催化CS核中的自催化核心。为此，再次考虑例3.3：

$$x_1 + x_2 \xrightarrow[r_1]{} 2x_2$$
$$a + x_2 \xrightarrow[r_2]{} 2x_1$$



图 1：概述了反应网络中无催化（**左**）和有催化（**右**）时自催化 CS 矩阵的集合关系。具体而言，这里的自催化核心是指其通过推论 4.7 表示的梅茨勒 CS 表示。主要区别在于，存在显式催化时，会出现既不可约又为梅茨勒矩阵、但并非自催化核心的自催化 CS 核心（例（3.5））。反过来，在没有显式催化时，梅茨勒性质可用于从自催化 CS 核心集合中识别自催化核心（引理 5.2）。

对于临界子集 $\boldsymbol{\kappa} = (\{x_1, x_2\}, \{r_1, r_2\}, \kappa)$，$\kappa(x_1) = r_1$ 和 $\kappa(x_2) = r_2$，以及相关的自催化CS核

$$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \tag{5.1}$$

然而，正如第 3 节中已经指出的，由于反应 r_1，它并非自催化核心；该反应在 x_2 中明确为自催化反应，因此$\mathbf{S}[\{x_2\}, \{r_1\}] = (1)$ 是此例中唯一的自催化核心。我们注意到，也存在没有自催化反应的类似例子，例如 $a + x_1 + x_2 \longrightarrow 2x_3 + x_2$、$x_2 \longrightarrow x_1$、$x_1 + x_3 \longrightarrow x_1 + x_2$。

然而，引理 4.4 提供了一个合适的替代条件，该条件推广了命题 5.3，且易于通过计算验证：

定理5.4. 设(X, R) 为一个反应网络，$\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 为一个自催化*CS*核。那么，(X', R') 是自催化核心，当且仅当对每个反应 $r \in R'$，实体 $\kappa^{-1}(r)$ 是 X' 中 r 的唯一反应物。

证明. 引理 4.4 给出了 (X', R') 成为自催化核心的一个必要条件：对每个反应 $r \in R'$，都存在唯一的反应物 $x(r) = \kappa^{-1}(r) \in X'$，从而由双射 κ 确定唯一的子选择。反过来，如果任意 $r \in R'$ 都有唯一的反应物 $x(r) = \kappa^{-1}(r)$，且该反应物位于 X' 中，那么任何可能成为自催化核心的 (X', R') 子集都具有 $(X'', \kappa(X''))$ 的形式，因此任何 CS三元组 $(X'', R'', \tilde{\kappa})$ 都是$\boldsymbol{\kappa}$的限制。因此，关于自催化的 CS极小性排除了任何自催化核心的存在。□

我们注意到，若不存在催化剂，命题 5.3 可由定理5.4直接推出。在不可约 Metzler CS矩阵以及具有不可约梅茨勒部分的CS矩阵中，自催化核心与自催化 CS 核心的子集关系总结于图1。

6 强块、Fluffle 图与算法考量 s

本节简要总结了从 [12, 13]检测自催化 CS 核的算法方法，并将其形式上的一般性推广到存在催化的情形。若有向图 G 强连通且其底层无向图是2-连通的，则称其为强块 。在不存在催化剂时， $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$不可约，当且仅当(2.4)中引入的二分子图 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$是强块 [12, 定理 29]。然而，在存在催化时，仅有一个方向成立：下一引理表明，具有不可约矩阵 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$是$\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$为强块的充分条件。不过，本节后续将阐明，$\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$的不可约性并非必要。

引理6.1. 设 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个临界子集，其对应的临界子集矩阵 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的梅茨勒部分不可约，即 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$不可约。那么子图 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是一个强块。

证明。从 $\mathfrak{M}(\mathsf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 的不可约性出发，我们可以仿照 [12]补充材料中 L.27 和 L.28 的证明进行论证。首先注意，对于每一对 $x, y \in X'$，都存在一个由实体顶点 $z_i \in X'$组成的序列，其中 $x = z_0$ 且 $y = z_k$，使得 $\mathfrak{M}(\mathsf{S}[\boldsymbol{\kappa}])_{z_i z_{i-1}} > 0$，其中 $r_{i-1} = \kappa(z_{i-1})$ 且 $\mathsf{S}_{z_i r_{i-1}} > 0$。因此，$(z_{i-1}, \kappa(z_{-1})) \in E_1(\boldsymbol{\kappa})$，且 $(\kappa(z_{i-1})\ z_i) \in E_2(\boldsymbol{\kappa})$。所以，$(x = z_0, \kappa(z_0)\ z_1, \kappa(z_1) \ldots, \kappa(z_{k-1})\ y = z_k)$ 是 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 中的一条游走。此外，对于每个反应顶点 r，都存在一条边 (x, r)，其中 $x = \kappa^{-1}(r)$，并且存在一条边 (r, y)，因为存在 $y \in X'$ 使得 $\mathsf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{\kappa^{-1}(r)y} > 0$。因此，$\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 的所有顶点都彼此可达，故 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是强连通的。现在假设 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 强连通但不是强块，那么存在一个割点 $v \in V(\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa}))$。此时 v 至少有两条入边和两条出边：若 v 是反应顶点，则 $v = r$ 的入边在 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 中形如 $(\kappa^{-1}(r)\ r)$。由于 κ 是双射，这样的边至多有一条，因而产生矛盾。若 v 是实体顶点，即 $v = x$，则它的所有出边都形如 $(x, \kappa(x))$，也就是说，同样恰好只有这样一条边，因而同理产生矛盾。因此，$\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 不可能包含割点，从而必定是一个强块。 □

结合引理5.1和6.1，立即可得；

推论6.2。 设 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 是一个自催化 *CS* 核。那么，子图 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$是一个强块。

在不含催化剂的反应网络中，与不可约自催化子选择 $\boldsymbol{\kappa}$ 对应的子图 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$，促使我们引入以下这类有向二部图 [12]:

定义6.3（Fluffle）。 具有 $V = X \cup R$ 的有向二部图 $\Gamma = (V, E)$ 是一个*fluffle*，当且仅当

1. $|X| = |R|$,
2. Γ 是一个强块,
3. 每个 $x \in X$ 的出度为1，且每个 $r \in R$ 的入度为1。

不可约子选择与 fluffle 之间的这种紧密联系，在含有催化剂的反应网络中依然成立。更确切地说，我们有：

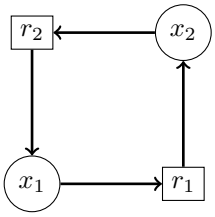

图2：具有可约 CS-梅茨勒矩阵的子选择 $\boldsymbol{\kappa}$ 对应的 Fluffle K($\boldsymbol{\kappa}$)。

引理 6.4. 设 $\boldsymbol{\kappa}$ 是一个子选择，使得 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 为不可约矩阵。则$\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是一个 ***fluffle***。

证明。 K($\boldsymbol{\kappa}$) 是二分图 K 的一个子图。根据 K($\boldsymbol{\kappa}$) 的构造， $|X'| = |R'|$每个反应 $r \in R'$ 都有一个反应物 $x = \kappa^{-1}(r)$，因此入度为 1；每个实体 $x \in X'$ 也都对应一个反应 $\kappa(x)$，且该实体是其中唯一的反应物。因此 x的出度为 1。最后，根据假设， $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 不可约，因此根据引理6.1，K($\boldsymbol{\kappa}$) 是一个强块。因此，K($\boldsymbol{\kappa}$) 是一个 fluffle。 □

在没有催化剂的情况下，反过来也成立 [12, 命题。 32]然而，在含有催化剂的反应网络中，fluffle K($\boldsymbol{\kappa}$) 也可能产生可约矩阵 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$。为说明这一点，考虑以下反应网络：

$$\begin{aligned} x_1 &\xrightarrow[r_1]{} x_2 \\ x_1 + x_2 &\xrightarrow[r_2]{} x_1 + a \end{aligned} \tag{6.1}$$

其中 $X' := \{x_1, x_2\}, R' := \{r_1, r_2\}$，子选择 $\boldsymbol{\kappa} = (X',\ R',\ \kappa)$ 由 $\kappa(x_i) := r_i$ 给出，其中 $i = 1,\ 2$。于是，图 2 所示的 K($\boldsymbol{\kappa}$) 是一个 fluffle，因为它是一个初等回路。然而，对应的子选择矩阵为

$$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \tag{6.2}$$

这是一个可约的 Metzler矩阵。

自催化核心中每个反应的反应物具有唯一性（见引理 4.2 (iii)），这意味着与自催化核心相关联的 fluffle（即由推论 4.5 中唯一的临界子集 $\boldsymbol{\kappa}$ 定义的 fluffle）是 K 的诱导子图。下文将它们称为诱导 ***fluffle*** （另见 [12] 中的梅茨勒矩阵与诱导绒团 一节）。诱导 fluffle 显然会产生 Metzler 矩阵，因为根据构造，每个实体恰好是一个反应的反应物。综合这些观察，我们将无催化剂反应网络 [12, 中 Metzler 临界子集矩阵$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 与诱导 fluffle $\mathsf{K}[\boldsymbol{\kappa}]$ 之间的对应关系（推论47]）扩展如下：

推论 6.5. 如果 (X', R') 是临界子集为 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$ 的自催化核心，则 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是诱导图 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa}) = \mathsf{K}[X' \cup R']$且$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 是梅茨勒矩阵。

因此，只有诱导 fluffle 才可能是自催化核心，而一般的 fluffle 则可能产生自催化 CS 核。fluffle 还可以用所谓的（有向）耳分解来简单刻画 [14]

命题 6.6。 *[12, 定理33]* 图 *G* 是 ***fluffle***，当且仅当它是二部的，顶点集为 $X \cup R$，且存在一种耳分解，使得每条耳都从反应顶点$r \in R$ 开始，并在底物顶点 $x \in X$终止。

特别地，K 中的每个初等回路 C_i 都是一个 fluffle，而 K 中的任意 fluffle 子图 G 也可以通过依次叠加一系列初等回路 (C_1、C_2.....、C_k) 构造而成，使得 $G_1 = C_1$，$G_i = G_{i-1} \cup C_i$ 对于 $1 \le i \le k$，且 $G = G_k$，同时每个 G_i 本身也是一个 fluffle。于是，$G_i \setminus G_{i-1}$ 是耳的不交并。由于我们主要关注由 MR-边集合 $E_1 = \bigcup_{j=1}^{i} E_1(C_i)$ 及其诱导的 RM-边 E_2(K[$V(G_i)$] 所确定的极大 fluffle，因此只需考虑满足 $V(G_{i-1}) \subsetneq V(G_i)$ 的初等回路叠加，即 $V(G_i) \setminus V(G_{i-1}) \neq \emptyset$。这一观察已在 [12] 中用于减少枚举极大 fluffle 的工作量，从而将其作为自催化强块的候选对象。

根据引理 6.4，K 中的极大 fluffle 子图包含所有自催化核心以及所有自催化 CS 核。因此，一种直接的策略是

(1) 枚举 K 中的 fluffle 集合 $\mathfrak{F}$；(2) 找出满足$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 为半正定的 fluffle 子集 $\mathfrak{A} \subseteq \mathfrak{F}$，其中 $\boldsymbol{\kappa}$是由该 fluffle 的 MR-边定义的唯一 CS；(3) 分别根据子矩阵或子 CS 构造哈斯图；(4) 仅保留极小元素。

虽然这种方法正确，但对于大型网络而言，计算资源开销过大。对于核心碳代谢模型等小型网络，或限制初等回路和极大 fluffle 大小的部分枚举工作，这种方法是可行的；参见 Python 实现 autogato [12]。

如果只需计算自催化核心，则可以采用效率高得多的算法方法。关键观察是，在这种情况下，只需考虑诱导 fluffle。而诱导 fluffle 又是由初等回路 C 叠加而成，这些回路本身也构成诱导 fluffle，也就是说，它们没有形如 (x，r) 的弦，其中 $x \in X \cap V(C)$、$r \in R \cap V(C)$，且 (x，r) $\in E$(K) $\setminus E(C)$。我们将 K 中这样的初等回路C 称为***Metzler*** 回路 。在 [13] 中，我们介绍一种高效生成 Metzler 回路的算法。利用 [12] 关于无催化反应网络的理论结果，不难证明，所有自催化核心都是 Metzler 回路的叠加。作为推论 6.5 的直接结果，我们发现，对于含催化剂的反应网络，类似结论仍然成立：

命题 6.7. 如果 G 是K 的一个子图，且构成自催化核心，那么 G 就是K中若干梅茨勒回路的叠加。

证明。 如果 G 是一个自催化核心，那么根据推论 6.5，它在 K 中诱导出一个 fluffle，因此可以表示为若干初等回路的叠加。诱导子图中的所有 MR-边都必须位于某个组成回路上。利用 K[$V(G)$] 是一个 fluffle 这一点可知，K[$V(G)$] 中的每条 MR-边都必须位于 G中。如果 (x，r) $\in E(C_1)$ 是另一个组成回路 C_2中的一条弦，那么在叠加 $C_1 \cup C_2$ 中，r 就有一个前驱 $y \neq x$ 位于 C_2中，这与 $C_1 \cup C_2$ 矛盾，因此 G 也不是一个 fluffle。 □

因此，梅茨勒回路 C 要么本身就是一个自催化核心，要么可以与一个重叠的非自催化梅茨勒回路 C'组合。如果这个叠加 $C \cup C'$ 是一个

诱导的 fluffle，那么它再次成为自催化核心的候选对象。这一基本思路被用于[13]设计一种高效算法（Autogatito），以枚举自催化核心。上述命题确保该算法在含有催化剂的反应网络中也能保持正确。

在枚举自催化 CS 核时，或许可以先使用 autogatito 确定所有自催化核心，因为每个自催化核心也都是自催化 CS 核。接下来只需找出那些并非自催化核心的自催化 CS 核；为简洁起见，我们称之为额外 *CS* 核心 。回想一下，每个极大 fluffle G 都由其匹配 $E_1(G) = \{(x, \kappa(x))|x \in V(G) \cap X\}$唯一确定，也就是说，由其底层子选择确定。此外，极大 fluffle G_1 是极大 fluffle G_2 的子图，当且仅当 $E_1(G_1) \subseteq E_1(G)$ [12]。因此，fluffle $H \in \mathfrak{F}$有可能是额外 CS 核心，条件是：(i) 存在一个自催化核心 G，使得 $X(G) \subseteq X(H)$,$R(G) \subseteq R(H)$ 且 $E_1(G) \not\subseteq E_1(H)$；并且 (ii) 不存在自催化核心或额外 CS 核心 F，使得 $E_1(F) \subsetneq E_1(H)$。然而，如何利用这一观察来构造算法并不明显。因此，我们将这一主题留作未来研究的开放方向。

7 自催化核心的不可逆性

先前的研究指出，在假设每个反应 r 均可逆的情况下，自催化核心的方向性无论如何都由其化学计量唯一确定，参见例如 [20] 的补充信息。本节将全面阐述这一现象在我们所考虑情形中的表现。

定义 7.1。 反应 $r \in R$ 的逆反应 $\bar{r}$ 定义为由以下关系给出的反应： $s^-_{x\bar{r}} := s^+_{xr}$ ，以及 $s^+_{x\bar{r}} := s^-_{xr}$ ，对所有 $x \in X$ 均成立。

由此立即可知，化学计量矩阵中属于反应 r 及其逆反应 $\bar{r}$ 的列满足 $\mathbf{S}[X, \{\bar{r}\}] = -\mathbf{S}[X, \{r\}]$。给定子集 $R' \subseteq R^-$，我们用 $R' := \{\bar{r} \mid r \in R'\}$ 表示相应的逆反应集合，并称 $\bar{}(X', R' \cup R')$ 为子图 (X', R') 的可逆扩展 。为避免符号过多，我们用 $\mathbf{S}$ 表示两个网络的化学计量矩阵，具体所指由上下文确定。

在本节中，我们将关注给定自催化核心 (X', R') 的可逆扩展 $\bar{}(X', R' \cup R')$ 的结构。注意，自催化核心 (X', R') 不能同时包含反应 r 及其逆反应 $\bar{r}$，因为其化学计量矩阵$\mathbf{S}'$ 根据引理(4.4)是可逆的。

在下文的讨论中，按化学计量系数区分二部 K¨onig 图的图 K 中的初等回路将会有所帮助。我们的术语受到 [9] 的启发。

定义 7.2. 设 $C := (x_1, r_1, ..., x_n, r_n, x_1)$ 为二部 K¨onig 图 K 中长度为 $n \geq 1$的初等回路，并定义

$$\mathrm{stout}(C) := \prod_{i=1}^{n} (s^+_{x_{i+1}r_i} - s^-_{x_{i+1}r_i}) \qquad \text{and} \qquad \mathrm{stin}(C) := \prod_{i=1}^{n} (s^-_{x_i r_i} - s^+_{x_i r_i}) \quad (7.1)$$

于是，我们称 C 为自催化的，当 $\mathrm{stout}(C) > \mathrm{stin}(C)$；称为可排出的，当 $\mathrm{stout}(C) < \mathrm{stin}(C)$；并称为中性的，当 $\mathrm{stout}(C) = \mathrm{stin}(C)$。

在 [2, 8], 中，由于只考虑不含显式催化剂的网络，中性循环称为 s-循环（化学计量循环）。任何初等回路 C 都是 K 中的一个 fluffle，其关联的子选择 $\boldsymbol{\kappa}$ 自然由 C 中的物种和反应给出，并通过双射 $\kappa(x_i) = r_i$对应。因此，我们可以将回路 C 上反应物和产物净化学计量系数的乘积（7.1）表示为以下形式:

$$\mathrm{stout}(C) = \prod_{i=1}^{n} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{i+1,i} \qquad \text{and} \qquad \mathrm{stin}(C) = (-1)^n \prod_{i=1}^{n} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{i,i}. \tag{7.2}$$

式 7.2 表明，CS 矩阵 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的梅茨勒部分 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 的行列式与二部的 K¨onig 图 K 中的初等回路之间存在密切联系。让我们从定义出发

$$\det \mathbf{A} \coloneqq \sum_{\pi \in \mathsf{S}_k} \mathrm{sgn}(\pi) \prod_{j=1}^{k} \mathbf{A}_{j,\pi(j)}. \tag{7.3}$$

每个置换 π 又可以写成 $\{1, \ldots, k\}$ 的互不相交子集上的循环置换 χ 的乘积。我们称循环 χ 为有贡献的，若它至少包含两个元素，且 $\prod_{j\in\chi} \mathbf{A}$

$_j$ $_j$ $_{,\chi(j)} \neq 0$，亦 $\mathfrak{M}$ 即若对所有 $j \in \chi$ 均有 $\mathbf{A}$ 。现在考虑 $\mathbf{A}$ (S[$\boldsymbol{\kappa}$]，我们得到如下引理。

引理 7.3. ***fluffle*** $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 中的初等回路 $C = (x_1, r_1, \ldots, x_m, r_m)$ 定义了 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ 中相应的有贡献的置换循环 $\chi = (x_1, x_2, \ldots, x_m)$，当且仅当 ***(i)*** C 不是二边形，且 ***(ii)*** C 不含满足 $s^{+}_{x_{i+1}r_i} \leq s_{x_{i+1}r_i}$ 的边 (r_i, x_{i+1})。

证明。K($\boldsymbol{\kappa}$) 中的每个初等回路 C 都定义了一个置换循环 χ；除非——根据定义——χ 是单元素 $\chi = (x)$，即 $C = (x, r)$，或 $\mathsf{S}_{\chi(x),\kappa(x)} = 0$（对某个 x 而言），否则该置换循环会产生贡献。前述条件对应于 (i)，后一条件对应于 (ii)。事实上，当且仅当 χ（x）是反应 κ（x）的产物、但不是净产物时，才会出现 $\mathsf{S}_{\chi(x),\kappa(x)} = 0$，也就是说，$s^{+}_{\chi}(x)_{\kappa}(x) \leq s^{-}_{\chi}(x)_{\kappa}(x)$。反过来，假设 χ 是一个产生贡献的置换循环。特别地，χ 至少包含两个元素，因而 $x \neq \chi(x)$。我们有，$\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])_{x,\chi(x)} \neq 0$ 当且仅当存在一个（唯一的）反应 r，使得 $r = \kappa(x)$，且 $\chi(x)$ 是 r 与 $\mathsf{S}_{\chi(x),\kappa(x)} \neq 0$ 的产物。后一条件再次等价于 (ii)，而包含至少两个元素这一条件等价于 (i)。□

为了看出条件 (i) 和 (ii) 在含催化剂的反应网络中确实重要，请考虑以下两个例子:

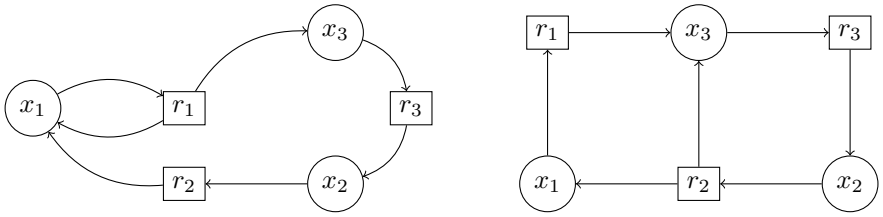

图 3：**左侧**：带有一个二边形、与反应网络 (7.4) 相关联的 fluffle K($\boldsymbol{\kappa}$) 示例。以及**右侧：**带有催化剂 x_1、满足 $s^+_{x_1r_2} \le s^-_{x_1r_2}$、与反应网络 (7.5) 相关联的 fluffle K($\boldsymbol{\kappa}$) 示例。

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 &\xrightarrow[r_1]{} x_3 + x_1 \\ x_2 &\xrightarrow[r_2]{} x_1 \\ x_3 &\xrightarrow[r_3]{} x_2 \\ \kappa_1(x_i) &= r_i, i = 1,2,3 \end{aligned} \tag{7.4}$$

$$\begin{aligned} x_1 &\xrightarrow[r_1]{} x_3 \\ 2x_1 + x_2 &\xrightarrow[r_2]{} x_1 + x_3 \\ x_3 &\xrightarrow[r_3]{} x_2 \\ \kappa_2(x_i) &= r_i, i = 1,2,3 \end{aligned} \tag{7.5}$$

$$\mathfrak{M}\left(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}_1]\right) = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad \mathfrak{M}\left(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}_2]\right) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

在每种情况下，矩阵 $\mathfrak{M}\left(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}_{1/2}]\right)$ 分别有一个有贡献的置换循环，即 $\chi_1 = (x_1, x_3, x_2)$ 和 $\chi_2 = (x_2, x_3)$。相比之下，如图 3（左）所示的相关 fluffle K($\boldsymbol{\kappa}_1$) 有两条初等回路：一条由 CS 矩阵$C_2^1 = (x_1, r_1, x_3, r_3, x_2, r_2, x_1)$ 表示，即 $\chi = (x_1, x_3, x_2)$，以及额外的二边形 $C_1^1 = (x_1, r_1, x_1)$，对应于平凡置换循环 $\chi_1 = (x_1)$。类似地，K($\boldsymbol{\kappa}_2$)（图 3 右）有两条初等回路：$C_1^1 = (x_2, r_2, x_3, r_3)$，对应于置换循环 $\chi_2 = (x_2, x_3)$，以及 $C_2^2 = (x_1, r_1, x_3, r_3, x_2, r_2, x_1)$，后者并未反映在 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}_2])$ 中。

对于不含催化剂的反应网络，引理 7.3 中的条件 (i) 和 (ii) 均为空，因此我们得到 K($\boldsymbol{\kappa}$) 中的初等回路与 $\mathfrak{M}(\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}])$ [12，引理 16] 的贡献回路之间的一一对应。在一般情形下，引理 7.3 引出了以下定义。

定义 7.4（贡献回路）。如果 K($\boldsymbol{\kappa}$) 中的初等回路 C 所对应的置换循环是贡献的，即若 $|V(C)| \ge 4$ 且 C 不包含满足 $s^+_{x_{i+1}r_i} \le s^-_{x_{i+1}r_i}$ 的边 (r_i, x_{i+1})，则称该初等回路为贡献回路。

将莱布尼茨公式 (公式 (7.3)) 与单个置换循环进行比较，立即可得定义 7.2

引理 7.5. 设 C 是K 中的一个诱导初等回路，并用 $\boldsymbol{\kappa} := \boldsymbol{\kappa}(C)$ 表示相应的临界子集。那么

$$\det \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = (-1)^{n-1}(\mathrm{stout}(C) - \mathrm{stin}(C)). \tag{7.6}$$

为了容纳由催化反应在 K($\boldsymbol{\kappa}$) 中引入的回边，我们将 G 的子图 H 称为弱诱导，如果 H 的底层无向图是 G 的底层无向子图的诱导子图。换言之， H 是 G 的诱导子图，只需忽略 G中的回边即可。请注意，在没有显式催化的反应网络中，由于不存在二边形，诱导子图和弱诱导子图是相同的。

现在我们考虑在K($\boldsymbol{\kappa}$)中弱诱导的初等回路 C 。我们观察到，$(-1)^{n-1}\,\det \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] > 0$ 当且仅当 C 是定义 7.2意义下的自催化回路，而根据命题 4.9，这等价于 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 为半正，即K(C)在通常意义下是自催化的。此外，相应的fluffle K($\boldsymbol{\kappa}$)不能包含严格更小的强块，因此 C 是一个自催化核心。我们可以将这些观察总结如下：

推论7.6. 设 C 是K($\boldsymbol{\kappa}$)中的弱诱导初等回路。则下列陈述等价：

(i) C 是一个自催化核心。*(ii)* C 是定义*7.2*意义下的自催化初等回路。*(iii)* $(-1)^{|C|-1}\det \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}(C)] > 0$。

下面，我们将利用这样一个事实：这些结论对诱导初等回路也成立。现在我们可以证明本节的主要结果：

定理 7.7. 设 (X', R') 是一个自催化核心，且其可逆扩展为 可逆扩展 $(X', R'\cup\bar{R}')$。如果 $(X', R'\cup\bar{R}')$ 包含多个自催化核心，那么(X', R') 包含一个可排出的回路。

证明。由于 (X', R') 是一个自催化核心，因此存在唯一与之关联的临界子集 $\boldsymbol{\kappa} = (X', R', \kappa)$，其临界子集矩阵为 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$。此外，$(X', R'\cup\bar{R}')$ 至少包含一个自催化核心，即 (X', R')。首先，考虑特殊情形 $|X'| = |R'| = 1$，也就是说， r 是一个自催化反应。显然， $\bar{r}$ 不是自催化的，并且 $(\{x\}, \{r, \bar{r}\})$ 不可能包含另一个自催化核心。因此，我们可以假设 $|X'| = |R'| \geq 2$。令 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}} = (X', R', \tilde{\kappa})$ 为可逆扩展 $(X', R'\cup\bar{R}')$ 中的一个自催化核心，其关联的临界子集为 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ 临界子集矩阵为 $\mathbf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$，并假设 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}} \neq \boldsymbol{\kappa}$。注意，我们有 $X' \subseteq X'$，因此 $R' \not\subseteq R'$，否则 (X', R') 就不是一个自催化核心。因此，那里有 $\bar{r} \in R' \cap \bar{R}'$。

根据引理 4.4，每个反应 $r \in R'$ 在 X' 中恰有一个反应物，因此每个反向反应 $\bar{r} \in \bar{R}'$ 都恰有一个产物。根据推论 4.7 和引理 4.8，$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 和 $\mathbf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$ 都是对角线非正的不可约 Metzler矩阵。因此，反应 $\bar{r} \in \bar{R}' \cap \tilde{R}'$ 与 x 至多有一个产物，且至少有一个净反应物。此外，$s^+_{x\bar{r}} > 0$ 反应物 $y \neq x$ 满足 $s^+_{y\bar{r}} = 0$，因为 $\mathbf{S}_{y\bar{r}} < 0$ 是一个诱导毛簇，而二边形（即显式催化）只能是 $(x, \kappa(x)\ x)$ 这种形式，这使得$s^-_{yr} = s^+_{y\bar{r}} > 0$ 无法成立，因为 $x \neq y$。根据引理 4.4，自催化核心的临界子集矩阵可逆，因此不可能包含两列线性相关的列。因此，若 $\bar{r} \in R'$ ，则$r \notin R'$。

现在考虑反应 $\bar{r}_1 \in \bar{R}' \cap \tilde{R}'$。它有唯一产物 $x_1 := \kappa^{-1}(r_1)$，并且凭借临界子集 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$， $\kappa^{-1}(r_1)$是反应 $\bar{r}_2 := \tilde{\kappa}(\kappa^{-1}(r_1)) \in \tilde{R}'$的唯一反应物。由于 x_1 在 R' 中仅为 r_1 的底物，并且 $r_1 \notin R'$ 我们有 $\bar{r}_2 \in R'$。重复该

论证，我们观察到 $R' \subseteq R'$。此外，每个反应 $\bar{r} \in R'$ 仅有单一反应物 $\tilde{\kappa}^{-1}(\bar{r}) \in \tilde{X}' := \tilde{\kappa}^{-1}(\tilde{R}')$和单一产物 $\kappa^{-1}(r) \in \tilde{X}' \subseteq X'$。由于根据引理 6.4 和推论 6.5，$\mathcal{C} := \mathrm{K}[X' \cup R']$ 必为诱导毛簇，且每个顶点的入度和出度均为1，我们得出结论：C 是一条诱导初等回路。

首先假设 $X' = X'$。那么 $R' = R'$，因此每个反应 $r \in R'$ 也只有一个反应物和一个产物，所以 $\mathrm{K}[X' \cup R']$ 构成初等回路 C的反向 C。由于（X', R'）是自催化的，因此有（-1）$^{n-1}\det \mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \mathrm{stout}(\bar{C}) - \mathrm{stin}(\bar{C}) > 0$，从而（$-1$）$^{n-1}\det \mathrm{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}] = \mathrm{stout}(C) - \mathrm{stin}(C) = \mathrm{stin}(\bar{C}) - \mathrm{stout}(C) < 0$，所以 C 是一个可排空循环，因而不是自催化的。因此我们有 $X' \subsetneq X'$ 和 $R' \subsetneq R'$。由于初等回路 C 按假设是一个自催化核心，而其反向 C 根据构造是 fluffle $\mathrm{K}[X' \cup R']$的一个子图，因此有（-1）$^{n-1}\det \mathrm{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}] = \mathrm{stout}(C) - \mathrm{stin}(C) > 0$，从而（$-1$）$^{n-1}\det \mathrm{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \mathrm{stout}(C) - \mathrm{stin}(C) < 0$，即 C 是在自催化核心（X', R'）中的一个可排空回路。

□

特别是，定理 7.7 证明的最后一段重新得出了 [20] 的补充信息中的不可逆性结果，具体如下：

推论 7.8。 设 (X', R') 是一个自催化核心，且 $R'' \subset R' \cup R'$。那么，(X', R'')是自催化核心，当且仅当 $R'' = R'$。

另一方面，自催化核心 $(X',\ R')$ 中的可排空循环，可能会在逆反应的真子集上产生自催化核心 $(X'',\ R'')$，即 $X'' \subsetneq X'$和 $R'' \subsetneq R'$。为此，请看以下例子：

$$
\begin{aligned}
2x_1 &\underset{r_1}{\to} x_2 + x_3 + x_4 \\
2x_2 &\underset{r_2}{\to} x_1 + x_2 \\
x_3 &\underset{r_3}{\to} x_1 \\
x_4 &\underset{r_4}{\to} x_1
\end{aligned}
\qquad
\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = \begin{pmatrix} -2 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.7}
$$

其 CS 为 $\boldsymbol{\kappa} = (\{x_i \mid i = 1, \ldots, 4\},\ \{r_i \mid i = 1, \ldots, 4\},\ \kappa)$ $\kappa(x_i) := r_i,\ i = 1, \ldots, 4$。那么，可逆扩展包含另外三个自催化核心：显式自催化反应 $x_2 \underset{\bar{r}_2}{\to} 2x_2$，以及 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}_{3/4} := (\{x_1, x_{3/4}\},\ \{\bar{r}_1, \bar{r}_{3/4}\},\ \tilde{\kappa}_{3/4})$，其中$\tilde{\kappa}_{3/4}(x_1) = \bar{r}_{3/4}$ 和 $\tilde{\kappa}_{3/4}(x_{3/4}) = \bar{r}_1$，二者均产生以下自催化 CS 矩阵和核心：

$$
\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}_{3/4}] = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \tag{7.8}
$$

注意，可逆扩展中的所有三个额外的核确实都是自催化核心（$X',\ R'$）中的可排空回路，正如定理 7.7 所述。此外，显式催化只会出现在二边形的情况下。我们将在下一个推论中对这一观察进行形式化。

推论 7.9. 设(X', R') 是一个自催化核心，且(X'', R'') 是可逆扩展$(X', R' \cup R')$ 中的一个自催化核心，其中有 $X'' \subsetneq X'$（因此有 $R'' \subsetneq R'$）。那么(X'', R'') 要么是单个自催化反应，要么不包含显式催化反应 $\bar{r} \in R''$。

证明。 假设 $\bar{r} \in R''$ 是一个显式催化反应。那么存在 $x \in X''$，使得 $\bar{r} = \tilde{\kappa}(x)$，即 x 是 $\bar{r}$ 的唯一反应物，且 $(x, \bar{r}, x)$ 是 $\mathbf{K}(\tilde{\boldsymbol{\kappa}})$ 中的一个二边形。然而，$x = \kappa^{-1}(r)$ 也是 $\bar{r}$ 的唯一产物。如果 $|X''| = |R''| = 1$，那么 $\tilde{\mathcal{A}}$ 是一个自催化反应。否则，$|X''| = |R''| \geq 2$。因此，存在一个反应 $\bar{r}^*$，使得有一条路径 $(x, \bar{r}_1, x_1, \ldots, \bar{r}^*)$。然而，$\bar{r}$ 只有一个产物，即 x，因此 $\bar{r}_1 \neq \bar{r}$。于是，x 是 R'' 中另一个反应的反应物，这根据引理 4.4 与假设 (X'', R'') 是一个自催化核心相矛盾。 □

如果将所有反应都视为可逆反应，那么自催化核心的定义就不会涵盖那些包含更小自催化核心的自催化核心（X'，R'），因为此时会将 R' 和 R'视为相同。在这种情况下，例如，[5] 将自催化核心完整分类为五种类型；但存在不可逆反应时，这种分类便不再成立。因此，区分那些在其可逆扩展中不包含其他核的自催化核心可能是有用的。

定义7.10。 如果自催化核心（CS核心）的可逆扩展中不包含其他自催化核，则称其为强。

因此，定理 7.7 特别指出：

推论7.11。 自催化核心是强的，当且仅当它不包含可排空初等回路。

最小自催化子系统（MAS）。 MAS由 [11], 引入，并采用了另一种极小性定义。我们用 $X（R'）\subseteq X$ 表示在该反应集中作为反应物或产物出现的实体集合。因此，$X（R'）$对应于由$\mathbf{S}$ 中 R'所对应的列构成的子矩阵中的非零行。

定义 7.12。 [11] 如果某个子反应网络 $(X(R')\ R')$ 是自催化的，且不存在真子集 $R'' \subsetneq R'$ 使得 (X'', R'') 是自催化的，那么 (X', R') 就是一个极小自催化子系统 （MAS）。

一个 MAS 至少包含一个自催化核心。然而，可能存在具有相同反应集合 R' 和 $X' \neq X''$ 的自催化核心 (X', R') 和 (X'', R')。例如，考虑

$$\begin{aligned} x_1 &\xrightarrow[r_1]{} x_2 + x_3 \\ x_2 + x_3 &\xrightarrow[r_2]{} 2x_1. \end{aligned} \tag{7.9}$$

特别地，$R' := \{r_1, r_2\}$ 和 $X(R') := \{x_1, x_2, x_3\}$ 会产生两个自催化核心，它们由临界子集 $\boldsymbol{\kappa}_{2/3} := (\{x_1, x_{2/3}\}, \{r_1, r_2\}, \kappa_{2/3})$ 编码，其中 $\kappa_{2/3}(x_1) := r_1$，且 $\kappa_{2/3}(x_{2/3}) := r_2$。关于反应数量的极小性意味着，MAS 所包含的反应数不会多于自催化核心。允许存在显式催化剂时，这种关系仍然不变。

例如 如预期，MAS 同时包含硬核心和非硬核心。例如，在 t he

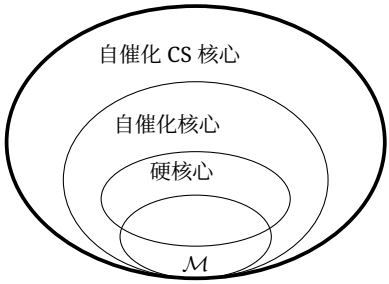

图 4：有无显式催化的不同最小自催化系统概念之间子集关系的总结。 $\mathcal{M}$表示由 MAS（最小自催化子系统）意义上 [11]所诱导的自催化核心集合。

系统:

$$\begin{aligned} 2x_1 &\underset{r_1}{\to} x_2 + x_3 + x_4 \\ x_2 &\underset{r_2}{\to} x_1 \\ x_3 &\underset{r_3}{\to} x_1 \\ x_4 &\underset{r_4}{\to} x_1 \end{aligned} \tag{7.10}$$

在 $R' = \{r_i \mid i = 1, \ldots, 4\}$ 与 $X(R') = \{x_i \mid i = 1, \ldots, 4\}$ 的情况下，$(X(R')\ R')$ 是自催化核心，但不是硬核心，因为 $\boldsymbol{\kappa} = (\{x_1, x_2\}, \{\bar{r_1}, \bar{r_2}\}, \kappa)$，其中 $\kappa(x_1) = \bar{r_2}, \kappa(x_2) = \bar{r_1}$ 是 $(X(R')\ R')$ 的可逆扩展中的自催化核心，尤其是硬核心。因此，MAS $(X(\{\bar{r_1}, \bar{r_2}\})\ \{\bar{r_1}, \bar{r_2}\})$ 只包含一个自催化核心，即一个硬核心。

一般而言，一个反应集可能包含比 MAS 更多的自催化核心，如以下摘自 [12] 附录的示例所示:

$$\begin{aligned} x_1 + x_3 &\underset{r_1}{\longrightarrow} x_2 + x_4 \\ x_2 &\underset{r_2}{\longrightarrow} 2x_1 + x_3 \\ x_4 &\underset{r_3}{\longrightarrow} x_3 \end{aligned} \tag{7.11}$$

它包含两个子反应网络，$(X', R') = (\{x_1, x_2\}, \{r_1, r_2\})$，其临界子集为 $\kappa'(x_1) = r_1$, $\kappa'(x_2) = r_2$ 以及 $(X'', R'') = (\{x_2, x_3, x_4\}, \{r_1, r_2, r_3\}$，其临界子集为 $\kappa(x_2) = r_2, \kappa(x_3) = r_1$ 和 $\kappa(x_4) = r_3$，二者都是自催化的。(X', R') 和 (X'', R'') 都是自催化核心，因为 $X' \not\subseteq X''$。然而，由于 $R' \subsetneq R''$，只有 $(X(R')\ R')$ 构成一个 MAS。因此，由给定反应网络中所有 MAS“诱导”出的自催化核心集合 $\mathcal{M}$，是所有自催化核心集合的子集。此外，由于 (X'', R'') 是一个硬核心，并非所有硬核心都由 MAS 诱导。图 4 总结了这一讨论。

8 单位化学计量反应网络

通过蛋白质磷酸化对细胞信号转导进行建模的反应网络，通常不会使用 0 和 1 以外的化学计量系数。由于这类网络也比一般反应网络更容易分析，因此在文献中受到广泛关注，参见 [17] 及其中的参考文献。代谢途径中也常见单位化学计量，包括糖酵解、磷酸戊糖途径和三羧酸循环。

定义 8.1。 反应网络 (X, R) 具有 单位化学计量当且仅当 $s_{xr}^{\pm} \in \{0, 1\}$。

由此立即可得$\mathbf{S}_{xr} \in \{-1, 0, +1\}$。我们仍允许显式催化。此外，我们注意到，本节的结果也适用于具有单位化学计量的子反应网络（X', R'），这些子网络可能嵌入在化学计量不受限制的大型网络中。首先注意，在单位化学计量的自催化核心中，处理显式催化尤其简单：

引理 8.2。 设(X', R') 是一个反应网络中具有 *CS* 矩阵$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的自催化核心，且该反应网络具有单位化学计量。那么以下情形之一成立。

(i) $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的所有对角元素均非零，并且至少有两个共享一个顶点的贡献回路C_1 和 C_2 。 *(ii)* $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$的对角线含有一个零元素，并且至少存在一个贡献初等回路 C^*，它包含满足$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xx} = 0$的顶点 $x \in X'$ 。

证明。 由引理 4.10 可知 $\operatorname{sgn}\det \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = (-1)^{n-1}$。在情形 (i) 中，我们考虑以下几种情况：首先假设不存在贡献初等回路；则莱布尼茨公式中唯一的贡献置换是恒等置换，因此 $\operatorname{sgn}\det\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = (-1)^k$，矛盾。若只有一个循环，则莱布尼茨公式给出 $\det\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = (-1)^{k-1} + (-1)^k = 0$，仍然矛盾。最后，假设任意两个贡献初等回路都不共享顶点，且至少有 $n \geq 2$个初等回路。对于对称群 S_k，我们用 $\mathfrak{C}$ 表示所有贡献置换的集合，即所有满足 $\prod_{i=1}^{k} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{i,\pi(i)} \neq 0$ 的 π。每个 $\pi \in \mathfrak{C}$ 都是由 c 个长度为 ℓ 的贡献循环 χ 组成的乘积。采用此记号，我们计算得出

$$
\begin{aligned}
\det \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] &= \sum_{\pi \in \mathrm{S}_k} \operatorname{sgn}(\pi) \prod_{j=1}^{k} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{j,\pi(j)} = \sum_{\pi \in \mathfrak{C}} \operatorname{sgn}(\pi) \prod_{j=1}^{k} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{j,\pi(j)} \\
&= \sum_{\pi \in \mathfrak{C}} \underbrace{(-1)^{\sum_{\chi \in \pi} (\ell(\chi) - 1)}}_{= \operatorname{sgn}(\pi)} \underbrace{(-1)^{k - \sum_{\chi \in \mathfrak{C}} \ell(\chi)} \cdot 1}_{\prod_{j=1}^{k} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{j,\pi(j)}} \\
&= (-1)^k \sum_{\pi \in \mathfrak{C}} (-1)^{-c(\pi)} = (-1)^k \sum_{j=0}^{N} (-1)^j = 0.
\end{aligned}
\tag{8.1}
$$

倒数第二个等式源于如下事实：每个贡献置换 π 都是由 j 个 N 两两不重叠的贡献环组合而成。二项式定理最终保证该和为零。因此，我们再次得到与引理 4.10 相矛盾的结论。

在情形 (ii) 中，我们假设不存在包含所有此类顶点 x 且满足$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xx} = 0$的贡献初等回路，则莱布尼茨公式的每一项都恒为零，这再次构成矛盾。

□

在下文中，从 K 的未必诱导子图这一视角（而非化学计量矩阵的子矩阵）来考虑网络将更为方便。为此，我们需要如下概念:

定义 8.3 （生成 fluffle）**.**若 $V_1(G) = X'$ 且 $V_2(G) = R'$，则 fluffle $G = (V_1 \cup V_2, E_1 \cup E_2)$ 是子网络 (X', R') 的生成 ***fluffle*** 。

此外，对于子选择 $\boldsymbol{\kappa}$ 以及 $\mathrm{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 的一个未必生成的子图 G，且满足 $E_1(G) = E_1(\boldsymbol{\kappa}) \cap X(G) \times R(G)$，我们定义***fluffle*** 部分矩阵 $\mathbf{A}(G)$

$$\mathbf{A}(G)_{ij} = \begin{cases} \mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{ij} & \text{if } i = j \text{ or } i \neq j \text{ and } (\kappa(x_i), x_j) \in E_2(G) \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \tag{8.2}$$

在 [12]中，我们简要讨论了一种有趣的结构二分，用以区分两类自催化子反应网络，其依据是它们能否被解释为某个“中心”物种子集的放大机制。若不将相应的 fluffle 限制于自催化子反应网络而加以考察，似乎是有益的。

定义 8.4 （中心化绒图）。若绒图 G 存在一个中心化 的中心 $x^* \in X'$，使得 G中所有长度至少为 4 的初等回路都经过 x^*，则称 G 为中心化绒图。

由于二分图中的回路长度总是偶数，最小长度要求仅仅排除了二边形，即由显式催化产生的初等回路。之所以忽略这些二边形，是因为对置换循环的贡献而言，只有净化学计量才重要。

因此，不难看出，此定义与 [12] 中中心化子选择的定义一致。中心是大小为 1 的反馈顶点集。具有中心的图是“近乎无环的”，因为删除一个中心显然会留下一个有向无环图。此外，如果中心不止一个，那么所有中心都位于同一个初等回路上。具有中心的有向图例如见 [19, 21]。具有中心的有向图可以通过耳分解构造，并满足如下性质：每条从耳的终端顶点返回初始顶点的“返回路径”都经过所有中心。如果进一步限制耳的初始顶点和终端顶点分别为反应顶点和代谢物顶点，就能得到一个中心化绒图。K 中的诱导初等回路 C 是中心化绒图的一个特例。

引理 8.5. 设 G 是一个具有单位化学计量的反应网络中的中心化 ***fluffle***。令 N 为包含所有满足 $\mathbf{A}(G)_{xx} = 0$ 的顶点 $x \in X'$ 的贡献环数量；若$\mathbf{A}(G)$具有非零对角元，则令 $N' = 0$，否则令 $N' = 1$。则$(-1)^{n-1} \det \mathbf{A}(G) = N - N'$。

证明。 如果 $\boldsymbol{\kappa}$ 在 x^* 中是中心化的，那么所有贡献回路都经过 x^*，因此只有相应的置换循环以及对应于对角元素的单元素置换循环可能非零。因此，置换 π 仅当其形式为 $\pi = \chi \circ (u_{k+1}) \circ \cdots \circ (u_n)$时才会产生非零贡献，其中 χ 是长度为

k 的贡献循环，其余置换均为单元素。因此，我们通过莱布尼茨公式计算：

$$\operatorname{sgn}(\pi)\underbrace{\prod_{x\in X'}\mathbf{A}(G)_{x,\pi(x)}}_{=1,\forall x\in\chi}=\operatorname{sgn}(\chi)\prod_{j=k+1}^{n}\mathbf{A}(G)_{u_ju_j}=$$

$$=(-1)^{k-1}\begin{cases}(-1)^{n-k}\\0\end{cases}=\begin{cases}(-1)^{n-1}\\0\end{cases}$$

当且仅当所有作为单元素出现的 $x\in X'$（等价地说，不包含在置换循环中的 $x\in X'$）都具有非零（对角）元，即 $\mathbf{A}(G)_{x,\,x}\neq 0$（也就是说，不对应于二边形）时，我们才会得到非零值。类似地，与恒等置换对应的对角贡献 $\prod_{x\in X'}\mathbf{A}(G)_{x,\,x}$，根据是否存在零对角元素，等于 $(-1)^n$ 或 0。因此，我们有 $\det\mathbf{A}(G)=(-1)^{n-1}N+(-1)^nN'$，结论得证。 □

我们指出，若将“中心化”替换为较弱的条件——任意两个贡献回路至少共享一个顶点——引理 8.5 及其证明仍然成立。在这种情况下，任何置换都不包含两个贡献回路，因此，莱布尼茨公式中的各项贡献与引理 8.5 的证明中的形式相同。这表明，不含顶点不相交回路的 fluffle 确实可能与我们的研究目的相关。例如，文献 [22] 讨论了不含顶点不相交回路的一般有向图。

定理 8.6. 对于每个具有单位化学计量的自催化核心 (X',R')，都存在一个生成 ***fluffle*** G，其形式为 $G=C\cup P$，其中 C 是一个初等回路，P 是连接反应顶点 $r\in R'$ 与底物顶点 $x\in X'$ 的耳。

证明。 设 (X',R') 是一个具有 CS 矩阵 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的自催化核心。我们考虑两种互补的情形。

情形 ***(i).*** $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的所有对角线元素均非零。引理 8.2 表明，存在两个贡献初等回路 C_1 和 C_2，它们至少共享一个顶点。我们考虑 fluffle $G:=C_1\cup C_2$，它因此是中心化的。引理 8.5 表明 $(-1)^{|V(G)|-1}\det\mathbf{A}(G)=2-1>0$，尤其是 $\mathbf{A}(G)$ 是赫尔维茨不稳定的。因此，由命题 4.9 可知，$\mathbf{A}(G)$ 是半正的。此外，E_1 G $\boldsymbol{\kappa}'$ $\boldsymbol{\kappa}$ $X'=()$ 在 $X'\cap V(G)$ 和 $R'=R'\cap V(G)$ 上定义了一个子 CS，并且按构造可得 $\mathbf{A}(G)\leq\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}']$（逐元素），即，$\boldsymbol{\kappa}'$ 在 (X',R') 上是一个自催化 CS。因此，G 是 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 的生成 fluffle，因为 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是一个自催化核心。

情形（ii）。$\mathsf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 至少有一个对角元为零。引理 8.2 表明，存在一个贡献初等回路 C^*，包含所有满足 $\mathsf{S}[\boldsymbol{\kappa}]_{xx}=0$ 的此类顶点 x。考虑 fluffle $G^*=C^*$，它显然是中心化的。引理 8.5 表明，$(-1)^{|V(G^*)|-1}\det\mathsf{A}(G^*)=1>0$，特别地，$\mathsf{A}(G^*)$ 是赫尔维茨不稳定的。因此，根据命题 4.9，$\mathsf{A}(G_1)$ 是半正的。此外，

E_1 G^* $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ $\boldsymbol{\kappa}$ $X'=()$ 在 $X'\cap V(G)$ 上定义了的一个子 CS，且 $R'=R'\cap V(G)$，根据构造，我们有 $\mathsf{A}(G^*)\leq\mathsf{S}[\tilde{\boldsymbol{\kappa}}]$，即 $\tilde{\boldsymbol{\kappa}}$ 在 (X',R') 上是一个自催化 CS。因此，G^* 是 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 的一个生成 fluffle，因为 $\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa})$ 是一个自催化核心。□

Next 我们注意到，在单位化学计量的情况下，定理 7.7 可以加强。 :

推论 8.7。 如果(X', R') 是一个具有单位化学计量的自催化核心，那么它是困难的，也就是说，其可逆扩展$(X', R' \cup R')$中不存在其他自催化核心。

证明。 假设（$X', R' \cup R'$）包含另一个自催化核心（X', R'）。根据定理 7.7 的证明，我们有 $X' \subsetneq X'$、 $R' \subsetneq R'$，因此（X', R'）是一个诱导初等回路C。定理 8.6 表明， C 不可能具有单位化学计量数的自催化性。□

生成 fluffle G 实际上可能只是一个单独的初等回路C。由此可得到定理 8.6 的一个“分类”推论：

推论 8.8 (分类)**.** 在具有单位化学计量的反应网络中，只有一类自催化核心不存在这样的生成 ***fluffle*** G ： 它是一个单独的初等回路 $G \neq C$，而这就是

$$\begin{aligned} &x_1 \to x_2 + x_3 \\ &x_2 \to x_{21} \to \ldots \to x_{2n} \to x_1 \\ &x_3 \to x_{31} \to \ldots \to x_{3m} \to x_1 \end{aligned} \tag{8.3}$$

其中 $x_1 \neq x_2 \neq x_3$ 和 n、 $m \geq 0$。特别地，这类自催化核心不含显式催化，并对应于 *Blokhuis* 分类 *[5]* 的 *III* 型。

证明。 设 (X', R') 是一个自催化核心，其关联的 CS 矩阵为 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$。同样，引理 8.2 中以及定理 8.6 的证明中所表达的二分情形仍然成立。对于情形 (ii)，即当 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 具有零对角元素时，我们可以直接得到，任意自催化核心都有一个生成 fluffle $G = C$，且该 fluffle 是一个单独的初等回路。在情形 (i) 中，我们应用定理 7.7，再次得到 (X', R') 是可逆情形下唯一的自催化核心，因为在单位化学计量下，不可能存在符合*sensu*定义 7.2 的可排空回路。在此情形下，由于 (X', R') 的极小性是根据 $\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}]$ 的所有具有负对角的子矩阵来确定的，因此我们可以将问题化归为不含显式催化的情形。事实上，单位化学计量、引理 4.2 (ii) 和推论 4.5 直接排除了 (X', R') 中存在显式催化的可能性。于是，我们可以将 (X', R') 视为一个不含催化的完整网络，并应用 [5] 中的分类定理。通过快速检查 [5], 中描述的五种类型（此处省略），我们得出结论：(8.3) 是唯一一个不允许存在由单个初等回路组成的生成 fluffle 的可能示例。 □

9 总结与结语

许多关于化学反应网络的文献不考虑显式催化剂，即反应物同时也作为产物出现的反应。以往关于自催化子结构的研究尤其如此。本文表明，在更一般的情形下，[5, 24, 12] 中确立的自催化核心的关键特征仍然成立，但确实存在一些细微差异。表 1 对此作了总结。

首先，自催化核心可以表现为单个显式自催化反应 r 作用于单个实体 x 的形式（$\{x\}$, $\{r\}$），其中 $s_{xr}^{+} - s_{xr}^{-} > 0$。相比之下，在没有催化剂的情况下，自催化核心至少需要两种物种和两个反应 [5]。与先前结果一致 [24], , 具有显式催化的反应网络中的自催化核心具有唯一CS（推论 4.5）。此外，自催化核心的CS矩阵仍然是梅茨勒矩阵。然而，其对角元素不一定严格为负；对于催化剂 x of $\kappa(x)$，这些元素可能为零；而在核心由单个物种和一个自催化反应构成的特殊情况下，它们甚至可能为正，此时所得的一维矩阵满足S。

表 1：不含和含显式催化的自催化核心（X'，R'）比较。

	不含显式催化	含显式催化
SR - 关系	$\forall x \in X' \; \exists! r \in R' : s^-_{xr} > 0$ $\forall x \in X' \; \exists r \in R' : \; s^+_{xr} > 0$ **[5, 24]**	$\forall x \in X' \; \exists! r \in R' : \; s^-_{xr} > 0$ $\forall x \in X' \; \exists r \in R' : \; s^+_{xr} - s^-_{xr} > 0$ **(引理 4.2)**
CS	唯一CS $\boldsymbol{\kappa} = (X', \; R', \; \kappa)$ **[24]** **(推论 4.5)**	
S[$\boldsymbol{\kappa}$]	梅茨勒 负对角 半正 不可约 **[24]**	梅茨勒 **(推论 4.7)** 非正对角 **(推论 4.7)** 半正 **[24]** 不可约**(引理 4.8)**
二部的图	$\mathsf{K}(\boldsymbol{\kappa}) \; = \mathsf{K}[X' \cup R']$ *(诱导毛簇)* **[12]** **(推论 6.5)**	
二边形	不存在	可能为（$x, \kappa(x) \; x$）
可逆核	初等回路 **定理 7.7** ，**推论 7.9**	初等回路（或二边形） **定理 7.7** ，**推论 7.9**
单位 **S**	初等回路 +RM-Ear（**定理 8.6**） 仅硬核心 **(推论 8.7)**	初等回路 +RM-Chord **(定理 8.6)** 仅硬核心 **(推论 8.7)**

物种和一个自催化反应，此时所得的一维矩阵满足$\mathbf{S}[\boldsymbol{\kappa}] = s^+_{xr} - s^-_{xr} > 0$。

显式催化反应在二部 K¨onig 图中具有特定的结构表示，表现为形如 $(y, \kappa(x) \; y)$ 的二边形。在自催化核心中，只会出现 x 等于 y 的二边形；而对于更大的自催化子系统，理论上也可能存在多个催化剂。因此，即使存在显式催化，自催化核心作为 ***fluffle*** 的二部 K¨onig 表示仍得以保留，因为唯一CS直接对应于反应物到反应的边的唯一完美匹配。

本文报告的数学结果有一项实用意义：为不含显式催化的反应网络开发的自催化核心枚举算法 [12, 13]在含显式催化的反应网络中仍然有效。Autogatito [13],是一个通过枚举不含弦的代谢物到反应初等回路来确定所有自催化核心的 Python 软件包；具体而言，它会在预处理步骤中列出二边形，并允许二边形的反应物到反应的边位于回路上，同时将其反应到产物的边视为可接受的弦。因此，它考虑了反应网络中存在显式催化反应的情况。另一方面，Autogato [12], 会枚举初等回路，而不论诱导子图中是否存在任何类型的弦。这个

算法不仅能检测含有显式催化反应的自催化核心，还能检测与自催化临界子集矩阵相关的子系统；该矩阵具有不可约的梅茨勒部分，其中二边形的形式为（$y,\ \kappa(x)\ y$） $x \neq y$。

较大的 ***fluffle*** 可以利用由反应物到反应的边所定义的等价关系 [12]，通过叠加初等回路来高效枚举。一般而言，有些核只能通过叠加至少 3 个初等回路来枚举 [13]。然而，对于单位化学计量（适用于细胞信号网络以及许多但并非所有代谢途径）而言，自催化核心的生成 fluffle 由单个初等回路和一个附加的 MR 耳组成。如果核心中包含明确催化反应，那么这样的 MR 耳就是简单 MR 弦。这对计算复杂度有着尤为重要的影响，并且在测试完所有合适的两个初等回路叠加后，即可方便地终止枚举过程。

上一段所述的两种类型反映了反应网络的分类体系，该体系仅包含没有显式催化的可逆反应 [5]。尽管化学反应总是可逆的，但热力学约束往往会使反应实际上不可逆，因为逆向速率要慢许多个数量级。因此，现实的化学反应网络模型通常由不可逆反应和可逆反应组成。生成 fluffle 由单个初等回路和简单 MR 弦组成的自催化核心，对应于 II、IV 和 V 型；而带有非弦 MR 耳的初等回路则对应于 [5] 中的 III 型。然而，具有单位化学计量数的单个初等回路（I 型）先验地并非自催化。

将任意化学计量的自催化核心与其所有逆反应合并，可能会产生额外的自催化核心。不过，这些额外的自催化核心始终是初等回路，且仅由反向反应构成。此外，它们要么是与明确的自催化反应相对应的二边形，要么是更长的初等回路，而后者不含显式催化。后者符合 [5] 的分类中的 I 型。此外，在单位化学计量的反应网络中，任何自催化核心的反向都不会包含其他自催化核心。

为描述可逆反应网络（即每个反应都包含其逆反应的反应网络），我们引入了**硬自催化核心**这一概念，用以指称这样的自催化核心：对于这些核心，同一实体上的逆反应子集永远不会自催化。不可逆设定中的硬自催化核心与所有反应均视为可逆时的自催化核心一一对应。请注意， [5] 的分类定理仅适用于后一框架。

重新审视不稳定核与自催化核心之间的关系 [24], 我们阐明了两种核心之间的关系：一类是在 $X \cup R$ 上相对于子集关系而言极小的核心，另一类是在子选择的限制下极小的 CS 核心。 [5]中的自催化核心是相对于前者定义的，而 [24] 中的不稳定核则是相对于后者定义的。因此，我们在此引入了**自催化 *CS* 核心**这一概念。它们与梅茨勒部分不可约的自催化 CS 矩阵相关。因此， [12]中采用的方法尤其还会枚举出所有自催化 CS 核心，但计算成本极高。因此，一个具有实际意义的开放问题是：能否从所有自催化核心中更高效地找到这些核心。

与自催化核心不同，自催化核心的二部 K¨onig 表示是诱导 fluffle；而对于自催化 CS 核心，只有 K(***κ***) 是 fluffle，诱导子图则可能包含额外边。具体而言，自催化 CS 核心中存在具有多个反应物的反应

。这直接反映在它们的矩阵表示中。对于不含显式催化的反应网络，具有梅茨勒 CS 矩阵的自催化 CS 核心集合与自催化核心集合相同。然而，对于含显式催化的反应网络，并非自催化核心的自催化 CS 核心也可能具有梅茨勒 CS 矩阵（图 1）。

致谢

本研究部分由诺和诺德基金会资助（资助编号 NNF21OC0066551“MATOMICS”）。Stadler实验室的研究由德国联邦教育与研究部通过德意志学术交流中心项目 57616814（SECAI，嵌入式复合人工智能学院）资助，并与萨克森州科学、文化与旅游部共同通过德累斯顿/莱比锡可扩展数据分析与人工智能中心 （SCADS24B）提供资助。

参考文献

[1] J. L. Andersen、C. Flamm、D. Merkle 和 P. F. Stadler，《化学反应网络中自催化的定义》，*J.Syst.Chem.***8**（2020），121–133。[2] M. Banaji 和 G. Craciun，《一般化学反应系统中单射性和唯一平衡的图论判据》，*Adv.Appl. Math.* **44**（2010），168–184，doi:10.1016/j.aam.2009. 07.003。[3] U. Barenholz、D. Davidi、E. Reznik、Y. Bar-On、N. Antonovsky、E. Noor 和 R. Milo，《自催化循环的设计原则限制酶动力学，并促使通量分支点处的底物饱和度较低》，*eLife***6**（2017），e20667，doi:10.7554/eLife.20667。[4] V. Blanco、G. Gonz´alez 和 P. Gagrani，自催化子网络的最优增长：一种数学优化方法，技术报告 2412.15776，arXiv，2024，doi:10. 48550/arXiv.2412.15776。[5] A. Blokhuis、D. Lacoste 和 P. Nghe，《通用模体与自催化系统的多样性》，*Proc.Natl. Acad. Sci. USA* **117**（2020），25230–25236，doi:10.1073/pnas.2013527117。[6] A. Blokhuis、P. F. Stadler 和 N. Vassena，反应网络中周期振荡的化学计量配方，技术报告 2508.15273，arXiv，2025，doi:10.48550/arXiv.2508.15273。[7] B. Brehm 和 B. Fiedler，《化学反应网络的敏感性：一种结构方法。3. 正则多分子系统》，*Math. Methods Appl.Sci.* **41**（2018），1344–1376，doi:10. 1002/mma.4668。[8] G. Craciun 和 M. Feinberg，《复杂化学反应网络中的多重平衡：II. 物种-反应图》，*SIAM Journal onApplied Mathematics* **66**（2006），1321–1338，doi:10.1137/050634177。[9] A. Deshpande 和 M. Gopalkrishnan，《反应网络中的自催化》，*Bull. Math. Biol.* **76**（2014），2570–2595，doi:10.1007/s11538-014-0024-x。[10] P. Dittrich 和 P. Speroni di Fenizio，《化学组织理论》，*Bull.Math.Biol.* **69**（2007），1199–1231，doi:10.1007/s11538-006-9130-8。[11] P. Gagrani、V. Blanco、E. Smith 和 D. Baum，《自催化生态系统的多面体几何与组合学》，*J.Math.Chem.***62**（2024），1–67，doi:10.1007/s10910-024-01576-x。[12] R. Golnik、T. Gatter、P. F. Stadler 和 N. Vassena，大型化学反应网络中自催化子系统的枚举，技术报告 2511.18883，arXiv，2025，doi:10.48550/ arXiv.2511.18883，已接收

[13] R. Golnik、T. Gatter、N. Vassena 与 P. F. Stadler，利用 MR无弦回路高效枚举大型化学反应网络中的自催化核心，2026年2月，doi:10.21203/rs.3.rs-8659930/v1。[14] M. Gr¨otschel，论极小强块，图论杂志 **3** （1979），213–219，doi:10.1002/jgt.3190030303。[15] W. Hordijk 与 M. Steel，检测化学反应系统中的自催化、自我维持集合，理论生物学杂志 **227** （2004），451–461，doi:10.3390/life8040062。[16] W. Hordijk 与 M. Steel，作为生命起源与组织基础的自催化网络，生命 **8** （2018），62，doi:10.3390/life8040062。[17] Y. Jiao、X. Tang 与 X. Zeng，小型 0-1反应网络的多稳态，数学生物学杂志 **91**（2025），82。[18] C. R. Johnson、M. K. Kerr 与 D. P. Stanford，矩阵的半正性，线性与多重线性代数 **37** （1994），265–271，doi:10.1080/03081089408818329。[19] S. R. Kosaraju，论有向图的独立回路，图论杂志 **1** （1977），379–382，doi:10.1002/jgt.3190010412。[20] T. Kosc、D. Kuperberg、E. Rajon 与 S. Charlat，自催化循环的热力学一致性，美国国家科学院院刊 **122** （2025），e2421274122，doi:10.1073/pnas.2421274122。[21] C. Thomassen，无环有向图的 2-连接问题，离散数学 **55** （1985），73–87，doi:10.1016/S0012-365X(85)80022-4。[22] C. Thomassen，论不含两个不相交有向圈的有向图，组合学 **7** （1987），145–150，doi:10.1007/BF02579210C。[23] N. Vassena，反应网络中不稳定性与分岔的符号搜寻，离散与连续动力系统——*B* **30** （2025），2183–2208，doi:10.3934/dcdsb.2023190。[24] N. Vassena 与 P. F. Stadler，不稳定核是化学反应网络中不稳定性的来源，英国皇家学会会刊 *A* **480** （2024），20230694，doi:10.1098/rspa.2023.0694，arXiv doi:10.48550/arXiv.2308.11486。