

非平衡系统中的自组织现象

——“耗散结构”的理论与应用简介

刘若庄 马本堃

(北京师范大学化学系) (北京师范大学物理系)

1969年,比利时学派 I. Prigogine 在“理论物理与生物学”国际会议上提出关于“耗散结构”的概念与理论,用以说明物理、化学、特别是生物系统在远离平衡时的特殊有序现象(自组织现象),引起了人们很大的兴趣与普遍的重视。这一理论给理论物理的一个分支——热力学与统计物理学的发展,开辟了新的研究领域,把它的研究范围从原先的平衡态与线性不可逆过程的理论拓展到远离平衡区域,从而为自然界中特别是生物界中大量存在的远离平衡时有序现象的研究,提供了新的理论工具。1977年 G. Nicolis 和 I. Prigogine 的著作《非平衡系统中的自组织现象》中,比较详细地阐明了“耗散结构”的热力学的理论基础(同时讨论了分支点理论、随机理论以及耗散结构在化学、生物学中的应用),集中反映了比利时学派取得的成果。西德 H. Haken 等人则着重从非平衡统计的角度来研究非平衡系统中的有序现象,在应用方面则较多地注意研究物理系统中的自组织现象,如激光、隧道二极管等等。

一、耗散结构及其热力学的理论基础

非平衡系统(可以是物理的,化学的或生物学的等等)在其外参量变化到一定的阈值时,通过与外界连续不断地交换能量与物质,系统能从原来的无序状态转变到空间、时间或功能的有结构的状态,这种新的有结构的状态称为“耗散结构”。当外参量继续改变时,许多系统尚会出现一系列新的有结构的状态。一方面这种有结构的状态是靠与外界不断交换能量与物质来

维持的,另一方面,由于系统与外界能量与物质的交换已达到这样的水平,使得系统已不能靠老的无序状态来耗散外界传递给系统的物质与能量,而必须采取适当的有结构的状态来耗散外界传递给系统的能量与物质,因此称为“耗散结构”。有时又称自组织现象,这是由于这种由原来老的无序的状态转变到新的有结构的状态总是与对称性的自发破坏相联系。这种破坏了对称性的状态,也就是组织程度高的状态。耗散结构的实例是很多的,如流体层从下方加热时,当下方的温度 T_1 与上方的温度 T_2 之差 ΔT 很小时,流体是静止的,无宏观运动。从下方传给流体的热量是靠通常的热传导过程运输的。当 ΔT 超过某一临界值 ΔT_c 时,俯视流体可看出呈现六角结构,流体产生对流,六角中心向上流,六角边缘向下流。此时热量的运输主要靠这种宏观的对流,称为 Benard 对流(图 1)。

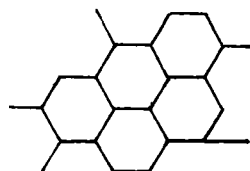


图 1 Benard 对流的花样

本文着重讨论“耗散结构”的物理基础,然后将在物理、化学方面各举一个实际的例子,来讨论非平衡系统中的自组织现象。

1. 负熵流有可能维持开放系统, 处于一个非平衡的有序的稳定状态

由热力学可知,系统的热力学函数熵是系统无序程度的定量量度,系统的熵愈大,系统愈

无序;反之,熵愈小,系统愈有序。因此,为了使系统处于有序状态,必须使系统的熵降低。在平衡系统中,有序状态的出现是靠降低系统的温度从而降低系统的熵来实现的。要在开放的非平衡系统中出现有结构的有序的稳定状态,则必须靠外界供给系统足够的负熵流的情况才有可能。

开放系统中熵的变化由两部分的贡献而成,即

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (1)$$

其中 $d_e S$ 称为熵流,是由于系统与外界交换物质与能量引起的系统的熵的变化。 $d_i S$ 是由于系统内部不可逆过程(如热传导、扩散、化学反应等等)引起的熵的增加,称为熵产生。按热力学第二定律

$$d_i S \geq 0 \quad (\text{对于平衡过程为零}), \quad (2)$$

在开放系统中, $d_e S$ 的符号是不定的。可见,如果外界供给足够的负熵流,便可降低开放系统的熵。当负熵流等于系统内部的熵产生的负值,即

$$d_e S = -d_i S \quad (3)$$

时,

$$dS = 0, \quad (4)$$

开放系统可维持一个低熵的非平衡的定态。因而,从原则上来说,开放系统中非平衡的有序的定态是可以实现的。这并不违反热力学第二定律。

2. 非平衡态的状态参量随时间的演化方程

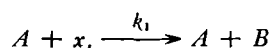
非平衡系统的状态,可由一些宏观的状态参量来描述,如 Benard 对流中,状态参量是速度场、密度与局域温度,在激光中是电场强度、原子极化与反转数。在化学反应中是参加反应的物种的浓度。下面以化学反应系统为实例来讨论系统状态随时间演化的基本方程。设系统中有 k 种物种,其密度可用 $\rho_i(\mathbf{r}, t)$ ($i = 1, 2, \dots, k$) 来描述,密度随时间的演化,可由质量平衡方程导出为

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_i + \sum_{\xi=1}^r \nu_{i\xi} W_{\xi}, \quad (5)$$

$$(i = 1, 2, \dots, k)$$

其中第一项是物质流引起的密度 ρ_i 的变化,第二项是化学反应引起的物种 i 的密度的变化。式中 W_{ξ} 为系统中发生第 ξ 种化学反应的速率,数 $\nu_{i\xi}$ 是第 ξ 个化学反应的反应方程式中物种 i 参与反应的分子数。

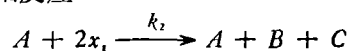
如系统中发生如下的均相反应



则反应速率

$$|W_1| = k_1 \rho_A \rho_i, \quad \nu_{i1} = -1. \quad (6)$$

又如均相反应



则反应速率

$$|W_2| = k_2 \rho_A \rho_i^2, \quad \nu_{i2} = -2. \quad (7)$$

方程(5)通常又称反应扩散方程。在一定的初始和边值条件下,解方程组(5)即可找出非平衡化学反应系统中的物种密度即系统的状态参量随时间的演化。对于其他开放的非平衡系统,也可找出其状态参量运动的基本方程。和反应扩散方程一样,方程的特点是非线性的。

3. 远离平衡时,“耗散结构”出现的可能

在一定外参量的变化过程中,非平衡的开放系统要出现新的有结构的状态,老的结构必须消失,即外参量达到一定阈值时,老的状态失去它的稳定性。因此必须首先研究方程组(5)的解的稳定性问题。

I. Prigogine 采用局域平衡的假定,即整个系统处于非平衡态,但局域可近似看成平衡的,因此,对局域来说,存在热力学函数如局域熵 S_v 等等。整个系统的熵按它的广延性可定义为局域熵的总和,即

$$S = \int S_v(\rho_1(\mathbf{r}, t), \rho_2(\mathbf{r}, t), \dots, T, P) dv, \quad (8)$$

式中 T 为温度, P 为压强,在化学反应系统中,可认为与地点无关。对于局域来说,热力学基本等式同样是成立的,即

$$T dS_v = dU_v - P dv + \sum_i \mu_i d\rho_i, \quad (9)$$

式中 U_v 为局域内能, μ_i 为物种 i 的化学势。

在此基础上, I. Prigogine 证明熵平衡方程(9)可写成如下的局域形式:

$$\frac{\partial S_v}{\partial t} = \text{div } \mathbf{j}_s + \sigma, \quad (10)$$

式中 \mathbf{j}_s 为熵流密度, 而 σ 称为局域熵产生, 其表达式为

$$\sigma = \sum_k J_k X_k \geq 0, \quad (11)$$

式中 J_k 为系统内不可逆过程的流密度, 而 X_k 为相应的热力学“力”. 例如:

扩散流为 $J_k = \mathbf{j}_k$;

$$\text{扩散力为 } X_k = -\nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right), \quad (12)$$

化学反应流为 $J_\xi = W_\xi$;

$$\text{化学反应力为 } X_\xi = \frac{a_\xi}{T}, \quad (13)$$

式中 $a_\xi = -\sum_j \nu_{j\xi} \mu_j$, 称为化学亲和势, 它表示进行化学反应的能力.

I. Prigogine 采用 Lyapounof 的微分方程的稳定性理论来讨论方程(5)的解的稳定性. 根据 Lyapounof 的理论, 需要找出方程(5)的一个 Lyapounof 函数来判定方程(5)的解的稳定性问题.

通常把系统的非平衡态划分成线性非平衡区(或近平衡区)与非线性区(或称远离平衡区). 在线性非平衡区, 不可逆过程的“力”和“流”呈线性关系:

$$J_k = \sum_c L_{kc} X_c, \quad (14)$$

式中唯象系数 L_{kc} 满足 Onsager 倒易关系:

$$L_{kc} = L_{ck}. \quad (15)$$

熵产生 $P = \int \sigma dv$ 被 I. Prigogine 采用作为线性非平衡区方程组(5)的解的稳定性判据的 Lyapounof 函数, 发现在线性非平衡区, 方程组(5)的定态解是渐近稳定的. 当系统受到微扰(外界的微扰与内部的涨落)离开定态的话, 随着时间的推移, 终将回到原来的定态. 因此, 在线性区, 不会发生失稳的情况, 不可能出现有序的新的有结构的状态.

在非线性区, 把系统的熵 S 按定态展开为

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots, \quad (16)$$

I. Prigogine 证明二阶微分 $\delta^2 S$ 等于系统的超熵产生, 且

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \delta^2 S = \delta_X P = \int dv \sum_k \delta J_k \delta X_k, \quad (17)$$

$\delta^2 S$ 可作为远离平衡时的 Lyapounof 函数, 由于局域平衡的假定, 可得

$$\delta^2 S \leq 0. \quad (18)$$

但是 $\delta^2 S$ 对时间的微商 $\frac{d}{dt}(\delta^2 S)$ 的符号是不定的, 可以 > 0 , $= 0$, < 0 . 根据 Lyapounof 的稳定性理论, 当 $\frac{d}{dt}(\delta^2 S) > 0$ 时, 对应于系统的定态是稳定的; 当 $\frac{d}{dt}(\delta^2 S) = 0$ 时, 对应于系统的定态处于临界情况; 当 $\frac{d}{dt}(\delta^2 S) < 0$ 时, 对应于系统的定态是不稳定的.

总结起来, 由于系统的运动方程是非线性的, 随外参量变化达到一定的阈值时, 方程(5)将存在分支解, 根据上述解的稳定性讨论可知, 在线性非平衡区, 解的热力学分支是渐近稳定的, 当外参量 λ 到达一定的临界阈值 λ_c 时, 热力学分支解失稳, 由于涨落(涨落在临阈附近是很大的)使得热力学分支瓦解消失, 从而使系统过渡到稳定的有序状态——“耗散结构”. 如图 2 所示, 曲线(a)表示线性区稳定的定态解——热力学分支; 曲线(b)(虚线)表示过了临界点, 热力学分支失稳; 曲线(c)表示新的有

序的稳定的定态——“耗散结构”. (a)与(c)的交点为分支点.

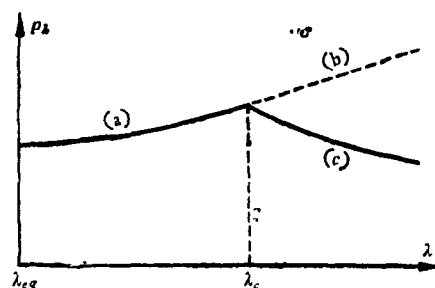
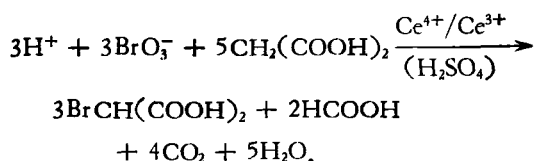


图 2 远离平衡时的分支现象

序的稳定的定态——“耗散结构”. (a)与(c)的交点为分支点.

二、化学反应中的自组织现象

我们举一个均相的化学反应作为时间耗散结构的例子，即出现浓度随时间周期性改变的化学反应(有时也称为“化学振荡”)。最早报道这类反应是过氧化氢的催化分解。这个反应机理较复杂，Pacault 于 1977 年作了较仔细的分析。我们这里详细介绍另一个反应：丙二酸被溴酸氧化(催化剂 Ce^{4+}/Ce^{3+})，即



Belousov 在 1959 年第一个报道了在一定条件下，这个反应的某些反应物的浓度随时间呈周期性的变化。Zhabotinsk 在 1964 年得到了空间周期性的浓度改变，故这个反应被称为

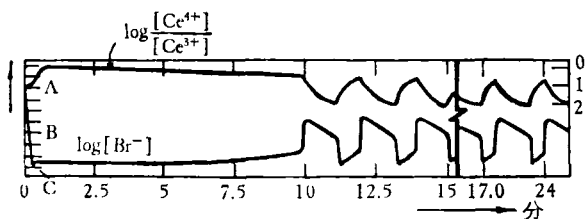


图 3 用电位滴定法对 Belousov 反应进行浓度测定的结果
(反应条件 $[丙二酸] = 0.032 M$, $[KBrO_3] = 0.063 M$, $[Ce(NH_4)_2(NO_3)_6]_0 = 0.01 M$, $[H_2SO_4] = 0.8 M$, $[KBr]_0 = 1.5 \times 10^{-3} M$)

Belousov-Zhabotinsk 反应。但这个反应的机理，以及其动力学方程的研究，则是 Field, Noyes 等人完成的，图 3 示出了他们的实验结果。从图 3 中明显地看出， $\log [Br^-]$ 及 $\log [Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 随时间周期性地变化(周期 30 秒，周期性变化可持续 50 多分钟)。

若体系是个闭系，虽然在初始条件下远离平衡态，出现了浓度随时间的振荡，但最后由于起始物被消耗，体系趋于平衡，振荡现象消失。Marek 等人在 1975 年报道了在开放系统条件下的振荡现象可以长久维持下去。振荡现象的明确性、稳定性及其再现性，同时存在着起始浓度的阈值，都表明这个化学振荡属于“时间耗散结

构”。

1. 化学反应机理

对反应机理所做的实验研究，经过仔细分析，得知中间过程不少于十一步，但可简化为六个反应，其中包括三个关键性物质：

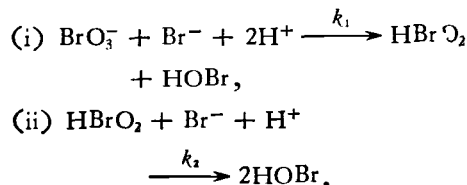
- (a) $HBrO_2$: “开关”中间化合物；
- (b) Br^- : “控制”中间化合物；
- (c) Ce^{4+} : “再生”中间化合物。

具体地说，在此反应体系内，由于 $[BrO_3^-]/[Br^-]$ 比值的不同，可分为两个反应过程，即过程 A 及过程 B 如下：

过程 A

当 $[Br^-]$ 足够大时，体系按这个过程进行，

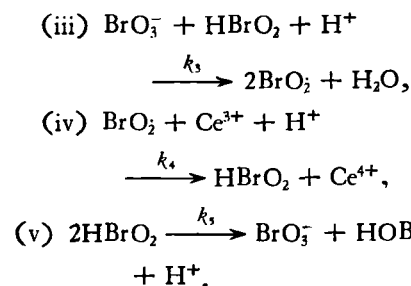
即



$HOBr$ 一旦出现，就被丙二酸消耗掉。

过程 B

当只剩少量 $[Br^-]$ 时， Ce^{3+} 按下式被氧化，即¹⁾

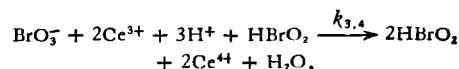


在过程 A 中，反应 (i) 是决定速度的步骤， $k_1/k_2 \approx 10^{-9}$ ，“假定态”条件是

$$[HBrO_2]_A \approx \frac{k_1}{k_2} [BrO_3^-][H^+].$$

在过程 B 中，反应(iii)是决定速度的步骤，

1) 由于 BrO_2 是自由基，所以反应 (iv) 是瞬时完成的，故反应 (iii) 和 (iv) 的联合效果是



对 $HBrO_2$ 来说，是个“自催化”反应。

$k_3/k_4 \approx 10^{-4}$, “假定态”条件是

$$[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} \approx \frac{k_3}{k_4} [\text{BrO}_3^-][\text{H}^+]$$

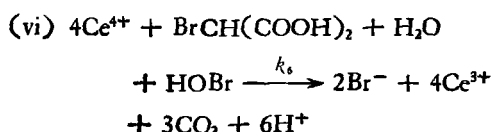
从过程 A 转到过程 B 的条件是

$$k_1[\text{Br}^-] < k_2[\text{BrO}_3^-]$$

因此, $[\text{Br}^-]$ 的临界浓度是

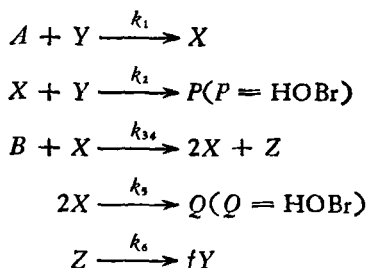
$$[\text{Br}^-]_{\text{c}} = \frac{k_2}{k_1} [\text{BrO}_3^-] \approx 5 \times 10^{-6} [\text{BrO}_3^-]$$

所以能发生振荡现象, 是由于存在一个 Ce^{4+} 使 Br^- 再生的步骤:



2. 反应动力学方程组

以 $X = [\text{HBrO}_2]$, $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = 2[\text{Ce}^{4+}]$, 且令 $A = B = [\text{BrO}_3^-]$, P, Q 为废产物的浓度, 则反应方程可简化为



k_1-k_{34} 包括 $[\text{H}^+]$ 的影响在内, f 是适当的化学计量系数。

反应动力学方程组为

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_{34}BX - 2k_3X^2, \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + fk_4Z, \\ \frac{dZ}{dt} &= k_{34}BX - k_3Z. \end{aligned}$$

以上方程组如换成无量纲的变数

$$x = \frac{k_2}{k_1A} X, \quad y = \frac{k_2}{k_{34}B} Y, \quad z = \frac{k_2k_6}{k_1k_{34}AB} Z,$$

$$\tau = \sqrt{k_1k_{34}AB} t,$$

及无量纲参数

$$q = \frac{2k_1k_3A}{k_2k_{34}B}, \quad s = \sqrt{\frac{k_{34}B}{k_1A}}$$

$$w = \frac{k_6}{\sqrt{k_1k_{34}AB}}$$

则反应动力学方程组变为

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= s[y - xy + x - qx^2], \\ \frac{dy}{d\tau} &= \frac{1}{s} [-y - xy - fz], \\ \frac{dz}{d\tau} &= w[x - z]. \end{aligned}$$

通过微分方程组解稳定性的线性分析, 可得出上面所述的化学反应动力学方程组有一组“平庸的”定态解:

$$x_0 = y_0 = z_0 = 0 \text{ (不稳定),}$$

另有一组正的定态解:

$$\begin{cases} z_0 = x_0, \\ y_0 = \frac{fx_0}{1+x_0} = \frac{1}{2} [(1+f) - qx_0]. \end{cases}$$

式中 $qx_0^2 + [q - (1-f)]x_0 - (1+f) = 0$.

若这组定态解 (x_0, y_0, z_0) 是一个不稳定的临界点, 则在 (x_0, y_0, z_0) 附近可能存在周期解(极限环). 为此进行线性分析, 令 $x = x_0 + \alpha e^{i\omega t}$ 等等, 得特征方程

$$\omega^3 - T\omega^2 + \delta\omega + \Delta = 0,$$

式中 T, δ, Δ 取决于 x_0, y_0, z_0 及参数 s, w, f, q (其中使 s, q 固定, 变化 $w = 0.1610 k_6$ 及 f). 若 ω 的实部 $\text{Re}\omega < 0$, 则解稳定, 条件是

$$T < 0, \quad \Delta < 0, \quad \Delta - T\delta > 0.$$

而当参数取任何合理值时, 前二式均满足. 为了出现不稳定的解, 只能使第三式不成立. 由此得出

$$0 < w < w_c(f),$$

$$\begin{aligned} w_c(f) &= -\frac{1}{2E} [E^2 + f(1-x_0)] \\ &+ \frac{1}{2E} \{ [E^2 + f(1-x_0)]^2 \\ &- 4E^2 [2qx_0^2 + x_0(q-1) + f] \}^{1/2}, \end{aligned}$$

式中

$$E = sy_0 + \left(\frac{1}{s} + 2qs \right) x_0 + \frac{1}{s} - s.$$

为使 $w_c > 0$, 要求 $2qx_0^2 + x_0(q-1) + f < 0$, 在所取 q, s, A 范围内, 这要求

$f_{1c} < f < f_{2c}$ ($f_{1c} \approx 0.50, f_{2c} \approx 2.412$),
 即定态解不稳定的要求是 $f_{1c} < f < f_{2c}$ ($0 < w < w_c(f)$). 这可用图 4 表示.

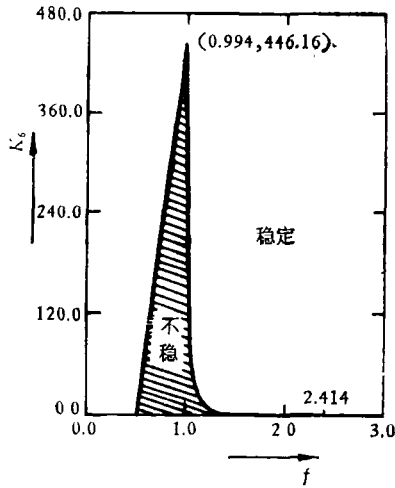


图 4 Belousov 反应的稳定性图解

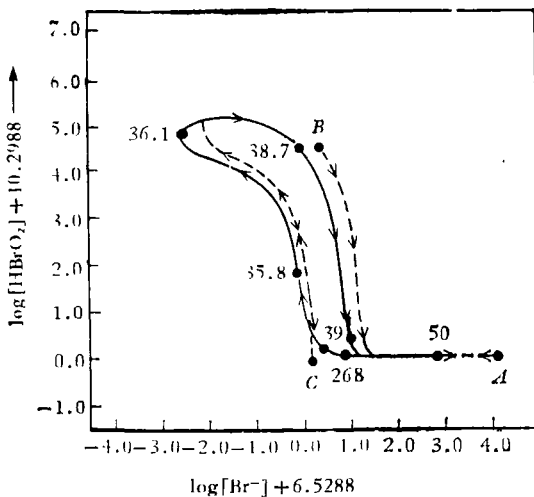


图 5 Belousov 反应的极限环解在 $\log X$ - $\log Y$ 空间的投影图

1975 年, Hasting 和 Murray 用拓扑的理论证明了至少有一个有限振幅的周期解; 1977 年 Erneux 及 1976 年 Tyson 用分支点理论作出了周期解的解析形式; 1975 年 Stanshine 用渐近法作出了周期解, 并发现在不稳区有一个有限振幅的极限环.

1974 年 Field 和 Noyes 用电子计算机数值解法证实了上面的理论, 在平面上画出了时间周期解, 表现得象一个极限环 (图 5).

三、激光系统的失稳

激光是开放系统在远离平衡时形成“耗散结构”的一个典型例子. 以气体激光器为例, 激光器是由光学共振腔内稀疏的活性原子的集合构成的 (图 6). 它们受到外界泵浦的激励. 当泵浦运输给原子系统的能量没有达到一定的临界时, 激光器的作用如同一盏普通的灯, 每个活性原子独立地无规地自发辐射着光子, 光子的频率和相位都是无规的, 光场系统处于无序态. 当泵浦运输的能量达到某一临界时, 激光器会发射出单色性、方向性、相干性极好的受激发射光, 实现频率与相位的有序, 光场系统可看成处于有序态.

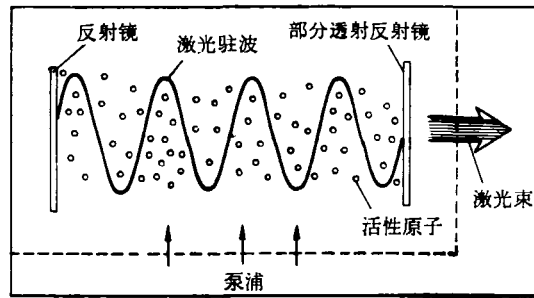


图 6 激光器的示意图

我们知道, 平衡有序结构 (如铁磁) 与非平衡有序结构 (如激光) 的差别在于: 前者始终保持热平衡态, 没有热力学“力”作用在系统上, 系统内也不存在不可逆的“流”. 而后者, 系统处于远离平衡的非平衡态, 靠系统与外界不断交换能量以使系统维持在低熵的有序状态. 但是两者在阈值附近的行为有惊人的相似之处: 其内部状态均可用某个序参量来描述; 当外参量 (在铁磁情形是温度, 在激光中是泵浦水平) 变化达到某一临界值附近时, 两者的老的无序状态会失稳, 发生突变 (出现新的有序状态), 并有弛豫时间变长, 对称性的自发破坏, 大的涨落等特点. 前者是平衡的连续相变, 后者可看成非平衡相变. 因而可应用平衡的连续相变的平均场近似的理论来研究非平衡相变. 在阈值附近, 可选择电场强度 E 作为激光系统的序参量

(状态参量), 每个原子(电矩)对平均辐射场做出贡献, 而平均辐射场又决定原子的辐射(受激). 可以证明, 电场强度 \mathbf{E} 的运动方程为

$$\frac{d\mathbf{E}}{dt} = [g(\mathbf{E}) - K]\mathbf{E}, \quad (19)$$

式中 $g(\mathbf{E})$ 为增益, K 为损耗, 在阈值附近, 激光系统的增益可写成

$$g(\mathbf{E}) = g_0 - \beta E^2, \quad (20)$$

其中 g_0 表示原子对场的作用, 第二项表示场对原子的反作用, 即饱和效应. g_0 与 β 均比例于粒子反转数, 即激光高能级中的原子数减去低能级中的原子数. 当增益和损耗 K 相等时, 可决定粒子反转数的阈值 σ_t .

由(19)式可得激光光场存在两个定态:

$$E = 0, \quad (\text{相当于平均光场为零}) \quad (21)$$

$$E = E_0 = \sqrt{\frac{g_0 - K}{\beta}} = A \sqrt{\frac{\sigma - \sigma_t}{\sigma}}. \quad (22)$$

与平衡连续相变的朗道平均场理论中的自由焓热力势相类似, 可以定义一个势

$$G(E) = -\frac{a}{2} E^2 + \frac{\beta}{4} E^4 + \text{常数}, \quad (23)$$

称为激光势, 式中

$$a = g_0 - K.$$

(23) 式与 (19) 式相结合, 可得出

$$\frac{dE}{dt} = -\frac{dG(E)}{dE}. \quad (24)$$

激光势的曲线形状如图 7 所示. 可见激光系统的定态, 相当于激光势的极小值.

当 $a < 0$, 即增益比损耗小, 泵浦水平在阈值以下, $E = 0$ 的态对应 $G(E)$ 的极小值, 说明此时 $E = 0$ 的态(即无序态)是稳定的定态. 当 $a \rightarrow 0$, 即增益向损耗接近, 这时稳定的定态仍

是 $E = 0$ 的态, 但是弛豫时间变长, 相当于临界慢化. 到达 $a > 0$, 即增益超过损耗时, 原来的 $E = 0$ 的态已不是 $G(E)$ 的极小值, 说明 $E = 0$ 的无序态失稳, 而

$$E = E_0 = A \left(\frac{\sigma - \sigma_t}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}}$$

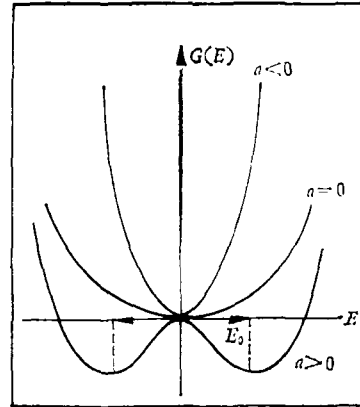


图 7 $G(E)$ - E 曲线

的态对应势 G 的极小值, 说明在阈值以上有序态是稳定的定态. 当外参量改变, 使 $\sigma = \sigma_t$ 时, 是临界点. 可以证明在临界点, 涨落特别大, 就是靠涨落, 使系统实现由无序状态到有序状态的非平衡相变, 出现耗散结构.

参 考 文 献

- [1] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, J. Wiley, (1977).
- [2] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, J. Wiley, (1971).
- [3] R. J. Field and R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **60**(1974), 1877.
- [4] Haken, *Synergetics*, (1977).
- [5] I. Prigogine, *Science*, **201**:4358 (1978), 777.