

生命科学中的物理问题讲座

第四讲 关于自组织现象的某些热力学问题

——兼谈生物自组织的物理化学基础

李如生

(清华大学化学系,北京 100084)

讨论自组织现象和它与热力学第二定律以及熵概念之间的联系。强调了开放条件(负熵流)和非平衡条件对维持自组织的重要性,同时指出了在孤立条件下和近平衡条件下发生自组织现象的可能性,讨论了宏观有序的产生与熵的减少之间的联系和与之有关的某些问题。最后强调了生物工作者和物理、化学工作者的合作对推动自组织研究的重要性。

关键词: 自组织,热力学第二定律,熵,非平衡条件,开放系统

生物工作者早就知道,在生命运动的各级水平上充满着物质在空间上的有序分布和时间上的有序运动。生物振荡(生物钟)和生物形态是这种有序分布和有序运动的最明显的体现。和人们在非生命系统中看到的许多有序分布(如服饰上的图案)和有序运动(如钟摆运动)不同,生命过程中呈现出来的有序分布和有序运动常常不是通过人们的设计、建造或组织得以实现的,而是由大量的结构单元(分子、细胞……)在适当的条件下自己组织起来形成的。这种由大量的结构单元自己组织起来形成各种宏观的时空有序结构(状态)的现象现在通常称为自组织现象。

在过去很长时间里,许多人曾经认为自组织现象是生命系统所特有的,在非生命系统中是不可能发生的,认为自组织现象的发生是和生命系统中最普适的一条定律——热力学第二定律——相违背的。今天的情况已经完全不同了,人们不仅确认了非生命系统中发生自组织现象的大量事实,并且认识到它们其实并不违背热力学第二定律。自组织现象已成为目前自然科学中十分活跃的带有普遍性的研究课题^[1-3]。

一、非生命系统中的自组织现象

如果注意观察,即使在天然的非生命界,也能找到自组织现象的例子。例如在某些岩石中,特别是在火成岩和变质岩中,常能看到一些非常规则的花纹。地质工作者早已确认,有些花纹并不是由外界条件的周期变化引起的,而是由岩石体系内部的物理化学过程产生的。人们有时还能在天空中看到白云能形成整齐的鱼鳞状排列(即所谓的鲤鱼斑)或带状间隔排列(即所谓的云街)。

人们在实验室中能找到更多的自组织现象的例子,早在上个世纪,物理化学家 Liesegang 就发现,如果将碘化钾溶液加到含有硝酸银的胶体介质中,在某些条件下能形成规则间隔的沉淀带或沉淀环。这是有名的 Liesegang 现象^[4]。在流体力学中,如果从下面加热某一流体薄层,当流体层上下温差超过某一临界值,原来静止的流体中会出现许多规则的对流图案,例如,形成恰如蜂窝截面的六角形对流格子。这是著名的 Benard 现象^[5]。现在广泛应用的激光其实也是一种自组织现象^[2]。

和生命系统中发生的自组织现象最为相似的非生命系统中的自组织现象,是反应-扩散系统中发生的自组织现象。1958年,前苏联的化学家 Belousov 报道,在由铈离子作催化剂的情况下,柠檬酸被溴酸氧化的反应在某些条件下能呈现出某些组分的浓度随时间周期变化的现象。这种现象现在称为化学振荡或化学钟。1964年,前苏联的另一位化学家 Zhabotinsky 报道,其他一些有机酸(如丙二酸)被溴酸氧化的反应也能呈现化学振荡,并且在某些条件下反应介质中可形成规则的浓度花纹。现在这类反应统称为 Belousov-Zhabotinsky 反应,简称 B-Z 反应^[6]。B-Z 反应中呈现出来的时间振荡现象和空间浓度花纹与生命系统中大量存在的生物振荡现象和生物形态现象非常相似。事实上正是这种相似性以及生物工作者对这种相似性的极大兴趣大大推动了物理、化学工作者以及其他科学工作者对这类现象的研究,并由此建立了自组织现象的近代理论。反过来,非生命系统中自组织现象的研究又大大推动了生命系统中自组织现象的研究。过去一直感到神秘和无法解释的各种生物自组织现象,如生物振荡和生物形态现象,现在至少能从原则上用物理学和化学的理论给予解释。

二、自组织现象和热力学第二定律

上节中列举的许多非生命系统中发生的自组织现象其实很早以前就有人观察到了。例如,早在上个世纪就有人观察到非均相反应系统中可发生化学振荡,并有人于 1921 年报道了均相系统中发生的化学振荡。但是那些发现和报道在当时以及其后的相当长的时间内并没有引起大多数科学工作者的重视,因为他们认为这类现象是违背热力学第二定律的,因此是不可能的。其理由是:按照热力学第二定律的经典观念,自发过程总是使系统的熵增加,而熵是系统无序程度的一种量度,因此自发过程总是使系统的无序程度增加,而自组织过程是一种从无序变成有序的过程,因此和热力学第二定

物理

律相矛盾。

其实早在 40 年代就有人认识到上述观念并不完全正确。自发过程总是使系统的熵增加的结论是有条件的。根据热力学第二定律,只有孤立系统的熵总是增加,直至达到其极大值,相应地系统达到其平衡态。对于非孤立系统,系统的总熵变化 dS 应包括两部分贡献:一部分来自系统内部的不可逆过程,即由系统内部的熵的产生过程引起的变化,通常简称为熵产生,用 $d_i S$ 表示;另一部分来自系统与外界环境间物质和能量的交换过程,即由熵的流动过程引起的变化,通常简称为熵流,用 $d_e S$ 表示。因此有

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

按照热力学第二定律,熵产生总是非负的,即

$$d_i S \geq 0, \quad (2)$$

其中等号适用于可逆过程。热力学第二定律并没有对熵流施加任何限制,熵流可正可负。如果有

$$\left. \begin{array}{l} d_e S < 0, \\ |d_e S| > d_i S, \end{array} \right\} \quad (3)$$

则有

$$dS = d_e S + d_i S < 0. \quad (4)$$

这就是说,如果维持一个足够强的负熵流,系统的总熵可以随时间减少。

负熵流的概念最早是由薛定谔于 40 年代提出的,他认为生命这一高度有序的结构和运动形式正是靠负熵流产生和维持的^[7]。其后普里高津及其学派进一步强调了负熵流在建立宏观有序结构方面的重要作用^[8,9]。引入负熵流概念的一个最重要而又直接的结果是使人们第一次认识到自组织现象实际上并不和热力学第二定律矛盾。

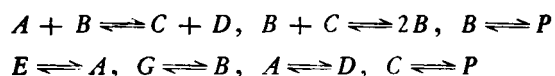
三、自组织现象和开放性

强调负熵流对建立宏观有序结构的重要性也就是强调系统的开放性对自组织现象的重要性。正因为如此,人们在论述自组织现象时总

是特别强调开放系统，认为系统的开放性是发生和维持自组织现象的必要条件。这种认识和自组织现象的实际情况基本上是一致的。例如，要维持高度自组织生命过程，必须供给食物，同时需要排泄。同样，要维持 B-Z 反应中的振荡现象和浓度花纹，必须不断补充反应物，排出反应产物，否则反应系统必定要到达宏观无序的平衡态。

然而需要指出，B-Z 反应中呈现出来的时空有序现象最早是在封闭反应系统中发现的。反应系统可通过热传导和环境交换能量，但并不交换物质（严格地说，在通常的 B-Z 反应实验中，系统和环境间存在有物质交换，因为反应产生的气体通常释放到环境中，但这一过程在短时间内对振荡行为没有重要影响，如果反应容器中留有足够的空间，即使完全切断这种交换过程，类似的现象仍能发生）。实验表明，B-Z 反应产生的热效应是比较弱的，而化学振荡现象可以在相当宽的温度范围内发生。如果完全切断系统和环境间的热交换，也就是说如果把反应系统孤立起来，系统的温度可能发生变化，但化学振荡仍能发生，至少在某段时间内会如此。这就是说，即使把 B-Z 反应系统孤立起来，象化学振荡这样的自组织现象仍能发生，但这只能维持有限的时间。

B-Z 反应在封闭系统中呈现出来的上述现象和我们关于一个抽象的模型所作的数值模拟的结果是一致的。考虑一个封闭的或孤立的反应系统，其中进行着如下一组反应：



数值模拟表明，在适当的参数条件（包括初始条件）下，反应系统在反应开始后的一段时间内可呈现出诸如（准）多重定态或化学振荡等自组织现象^[10]。

由此可见，尽管有许多实际例子表明，许多自组织现象只能在开放条件下发生，开放性其实并不总是发生自组织现象的必要条件。但是为了维持自组织现象，系统必须是开放的，否则系统迟早会到达宏观无序的平衡态。

四、自组织现象和熵

细心的读者可能已经注意到上节的结论对前一节的论述是一种否定。在前一节论述自组织现象和热力学第二定律的关系时，我们是通过引入负熵流的概念来调和自组织现象和热力学第二定律的。对于孤立系统来说，熵流为零。如果承认上节的结论，即在某些特定的条件下和有限的时间间隔内孤立系统也可能呈现自组织现象，那么前一节开头提到的自组织现象和热力学第二定律之间的矛盾并没有解决，需要从另外的角度来讨论。

让我们重新回顾一下为什么人们会认为自组织现象和热力学第二定律相矛盾。导致这种看法的关键一点是人们习惯于将系统的熵和系统的无序程度相联系，认为系统的熵可看作系统无序程度的量度。这种观念由来已久，但至今缺乏严格的定量分析。原因之一是至今没有严格的办法对系统的有序或无序的程度作定量的描述。人们通常通过玻耳兹曼公式

$$S = k \ln W$$

将系统的熵 S 和系统可能存在的微观状态的数目 W 联系在一起，同时又把一种宏观状态对应的微观状态的数目和这种状态的不确定性联系起来，而这种不确定性又和系统的无序程度相联系。人们正是利用这种并不严格的逻辑将系统的熵和系统的无序程度联系起来的。按照这种逻辑，一个系统的熵似乎应该和该系统的无序程度满足单调的对应关系。其实并不总是如此。Landsberg 曾利用信息论方法表明^[11]，如果在描述系统的熵与无序程度的依赖关系中引入一个与系统的微观状态数有关的系数，则有可能在熵增加的同时减少其无序程度，也就是增加其有序程度。

实际上自然界中存在着性质有很大不同的两类有序：一类是微观尺度上的有序，例如晶体中原子的有序排列，这类有序排列即使在平衡条件下也能形成，并且一旦形成以后可以在孤立条件下维持。自组织过程中呈现出来的有

序是另一类有序，它们可以具有宏观的尺度。这类有序只能在非平衡条件下形成，并且只能在开放条件下维持。这是所谓的耗散结构^[1]。如果说可以用熵(或负熵)来定量描述第一类有序，至少在目前并没有充分的理由可以认为同样能用熵来定量描述第二类有序。事实上在形成第二类有序结构的非平衡条件下严格定义熵的问题至今没有得到解决。目前讨论非平衡态的熵时最为流行的一种办法是通过信息论方法来定义熵 S ，即

$$S = -k \sum_i P_i \ln P_i,$$

其中 P_i 是系统处于第 i 种状态的几率， k 是玻耳兹曼常数。这种熵通常称为信息熵。尽管文献中人们常把信息熵和热力学中定义的熵等同起来，实际上它们之间是有差别的。例如利用泊松分布可以验证信息熵并不严格满足热力学熵要求的广延性。

即使信息熵和热力学熵之间的差别可以忽略，也并不能由此肯定熵与无序程度之间具有比例关系或简单地认为有序结构对应于低熵状态^[2]。事实上有计算表明^[3]，远离平衡的系统从某种宏观无序的状态转变成宏观有序的状态时，其熵可以增加，同时伴随着能量的增加。只有对能量和熵作了重整化处理以后在相同的能量值情况下比较才能得到自组织状态具有较低熵的结果（这是 Klimontovich 的所谓 S 定理^[4]）。

五、自组织现象和非平衡性

前面的讨论中一再把自组织现象和非平衡系统联系在一起。我们在第三节中曾指出，一个系统即使在孤立的条件下也可能发生自组织现象，但这只有在系统的初始状态足够偏离平衡态时才有可能，并且最多只能维持有限的时间，因为孤立系统最终一定要到达平衡态。由此可见，系统的非平衡特性对于自组织现象的发生和维持是至关重要的。事实上人们经常强调的开放条件的主要作用正在于只有在开放条

件下系统才能维持非平衡特性。

系统的非平衡特性在自组织现象中所起的作用早已为人们所认识和重视，并被十分强调。确实，大量的实验事实表明，只有当系统偏离平衡态的程度足够大，自组织现象才能发生。以 Benard 实验为例，只有当流体薄层上下的温差超过一定值，Benard 花纹才能形成，而且只要这一温差超过这个临界值，Benard 花纹必能形成，正如水在摄氏零度发生冰与水之间的相转变的情形一样。正因为如此，自组织现象的发生有时也称为非平衡相变过程。

以普里高津为首的布鲁塞尔学派曾长期研究自组织现象的热力学理论。他们发现，在近平衡条件下，尤其在所谓的非平衡态的线性区，宏观无序的定态总是稳定的，系统不会自发地发展到宏观有序的状态。由此他们得出结论，只有在远离平衡的条件下，即只有在非平衡态的非线性区，自组织现象才可能发生^[1,2]。他们的这一结论如今已为人们普遍接受。

需要指出，布鲁塞尔学派关于在非平衡态的线性区宏观无序的定态总是稳定而不可发生自组织现象的结论并非来自不可逆过程热力学的一般理论，而是来自最早由普里高津本人确立的最小熵产生定理。按照这一定理，在非平衡态的线性区，和外界环境的约束相适应的非平衡定态的熵产生取极小值^[5]。从这一定理和热力学第二定律确实可得出在非平衡态的线性区不可能发生自组织现象的结论。但是普里高津在导出他的最小熵产生定理时作了许多假定，其中最为苛刻的两个假定是：(1)平衡态总是稳定的；(2)描述热力学过程的推动力和速率的线性唯象关系中的唯象系数为常数。实际上，只有所谓的理想系统（理想气体或理想溶液）的平衡态才总是稳定的。非理想系统的平衡态也可能失稳，这是发生平衡相变时的情形。尽管人们作理论研究时习惯于采用理想系统，实际系统总是或多或少地与理想系统之间存在差距。严格地说，唯象系数通常并不是常数。因此最小熵产生定理并不是普适的，于是由它导出的有关在非平衡态的线性区不能发生自组

织现象的结论也并不总是正确的。尽管迄今已知的绝大部分自组织现象只能在远离平衡的条件下发生,但并不能由此作出结论,认为自组织现象不可能在近平衡条件下发生。关于这方面更详细的讨论请参阅文献[15]和[16]。值得指出,最近有模型分析表明^[17],对于能发生多重平衡态的非理想系统,只要它偏离平衡态,而不管它对平衡态的偏离有多大,象时间振荡这一类自组织现象便有可能发生。这类在近平衡条件下发生的自组织现象现已在实验上得到证实^[18]。

六、结论和讨论

从人们否认非生命系统中能发生自组织现象到今天人们普遍确认并重视这类现象,经历了一个漫长而曲折的过程。在这过程中,人们对热力学第二定律以及对开放性和非平衡性的作用的认识起了十分关键的作用。人们最早是通过分析开放系统和孤立系统的差别来“调和”自组织现象和热力学第二定律的,这在自组织现象的研究史中起到了“解放思想”的作用。

在非生命系统中实际发生的自组织现象通常是在开放和远离平衡的条件下实现的。强调开放性的重要性是合乎逻辑的,但不应该把它强调过份。开放性对维持自组织现象来讲是必不可少的,但对自组织现象的发生来说并非总是必要的。发生自组织现象的一个必要条件是体系的非平衡特性。开放性的重要性主要在于通过它来维持系统的非平衡特性。

实际发生的许多自组织现象不仅要求系统处于非平衡状态,而且要求系统处于远离平衡的状态。但至少从理论上讲,自组织现象的发生并不总是需要远离平衡的条件,近平衡的非平衡系统也可能产生自组织现象。

自组织现象和系统的熵之间的定量关系至今仍是一个有待探索的问题。笼统地把自组织现象的发生看作一种熵值减少的过程是不合适的。

生命系统中的自组织现象以及生物工作者对自组织现象的兴趣对物理和化学工作者研究自组织现象起了极大的推动作用。反过来,物理和化学工作者研究非生命系统中的自组织现象所取得的成果又推动了对生命系统中的自组织现象的研究。从一定意义上讲,生命过程是一系列复杂的物理、化学过程,生命自组织现象应该而且可能用非生命自组织现象的物理、化学理论解释。相对来讲,非生命自组织现象要比生命系统中的自组织现象简单,无论是实验研究还是理论研究都要容易得多。物理工作者、化学工作者以及其他非生命科学领域的工作者和生物工作者的合作,对于自组织理论的发展将发挥重要的作用。

- [1] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley, New York, (1977).
- [2] H. Haken, *Synergetics*, Springer, Berlin, (1977).
- [3] 李如生, 非平衡态热力学和耗散结构, 清华大学出版社, (1986).
- [4] K. Stern, *Chem. Rev.*, **54** (1954), 79.
- [5] M. G. Velarde and C. Normand, *Sci. Amer.*, **243** (1980), 93.
- [6] T. Tyson, *Belousov-Zhabotinskii Reaction*, Springer, Berlin, (1976).
- [7] E. Schrödinger, *What is life?* Cambridge University Press, London, (1945).
- [8] I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience, New York, (1955).
- [9] P. Glansdorff and I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley, New York, (1971).
- [10] 李小平、李如生, 物理化学学报, **6**(1990), 410.
- [11] P. T. Landsberg, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, p. 367, Oxford University Press, Oxford, 1978.
- [12] 尼科里斯、普利高津著, 罗久里、陈奎宁译, 探索复杂性, 四川教育出版社, (1986).
- [13] 哈肯著, 信息与自组织, 四川教育出版社, (1988).
- [14] Yu. L. Klimontovich, *Z. Physik, B*, **65** (1987), 125.
- [15] 李如生, 物理学报, **34**(1985)956.
- [16] Ru-Sheng Li, *J. Chem. Phys.*, **97** (1992), 3869.
- [17] X. L. Chu and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990), 1613.
- [18] A. Hjelmfelt and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **94** (1991), 5999.