

### 三、远平衡态热力学的奠基人普里高津和他的耗散结构理论

普里高津(Prigogine, Ilya, 1917—), 1917年1月25日生于莫斯科, 比利时化学家。

普里高津曾就读于比利时自由大学, 自1947年起担任该校化学教授, 他还担任美国奥斯汀·德克萨斯大学统计力学和热力学中心主任。

普里高津在自由大学攻读化学过程中, 有一问题常使他疑惑不解, 即时间的作用。物理和化学中的过去和现在起着同样的作用; 而在人们的经验中, 昨天、今天和明天却完全不同。在他看来, 物理和化学中所描述的是一个没有时间的世界, 或者是一个时间可逆的世界。中学时代, 哲学家 H·本格森(Bergson)的《创造进化论》中关于在科学理论中使用的的时间和人们日常体验中的时间存在着差别的思想, 给年轻的普里高津留下了很深的印象。

为了研究时间的作用, 普里高津从1939年起决定学习和研究热力学。老师 T·德·唐道(De Donder)是一位理论热力学家, 对非平衡态和不可逆过程情有独钟; 而在他之前, 大多数热力学家却只注重平衡态而忽视非平衡态和不可逆过程, 他们认为非平衡只是一种暂时现象, 而不可逆过程总是浪费有用功, 是有害无益的。唐道详细研究了最早由 R·克劳修斯(Clausius)提出的“非补偿热”和不可逆过程的关系, 首次把“非补偿热”(即熵)概念和化学反应过程联系起来, 提出作为反应推动力的化学亲合势和描述反应体系状态的反应进度的新概念, 并以此为基础提出热力学第二定律在化学中新的表现形式。唐道对不可逆过程的独到见解, 吸引了年轻的普里高津的全部注意力, 因为他感觉到, 时间的概念是和不可逆过程紧密联系在一起。

1944年, 普里高津和 R·德菲(Delay)合作出版《采用吉布斯和德·唐道方法的化学热力学》, 详细介绍了德·唐道的热力学方法, 特别是熵产生原理, 开创了从不可逆过程的角度论述化学热力学的道路, 至今仍为一部很有影响的著作。

1945年, 普里高津证明了在非平衡态的线性区和外界的约束(限制条件)相适应的非平衡定态(即不随时间变化的非平衡态)的熵产生具有极小值。这一结论后来被称为最小熵产生原理, 它与昂萨格倒易关系被誉为线性非平衡态热力学的两块基石。另外, 普里高津还将居里对称性原理应用于非平衡态热力学, 最早提出在各向同性介质中不同对称特性的热力学流和力之间不存在耦合的观点, 例如, 他认为在各向同性介质中作为标量过程的化学反应和具有矢量特性的扩散过程或热传导过程之间的耦合系数应为零。这种观点得到了大量实验事实的证实。空间对称性原理对不可逆过程线性唯象关系中唯象系数的这种限制有时称为居里—普里高津原理。

为了进一步弄清生命这种高度有序的时—空有序结构产生的机制, 普里高津从40年代末开始着手研究如何把不可逆过程热力学从不可逆过程的线性区推广到非线性区。因为他在确立了最小熵产生原理以后很快就领悟到, 在线性区, 熵产生在定态具有极小值这一点, 就像自由能在平衡态具有极小值而保证了平衡态的稳定性一样, 最小熵产生原理保证了近平衡的非平衡定态的稳定性, 任何对这种稳定定态的偏离都会随时间消亡, 不可能在稳定的定态附近自发产生时—空有序结构。从流体力学的稳定性理论中得到启发, 普里高津和他的同事们(俗称布鲁塞尔学派)认识到, 有序结构的产生是与不稳定性紧密联系在一起, 任何一种时—空有序结构的产生, 总是可以看

作是某种参考态失去稳定性的结果。为此，他和他的同事们花了相当多的精力从事包括非线性区的热力学稳定性理论的研究。1954年，他和P·格兰斯多夫(Glansdorff)提出了所谓普适发展准则，即由热力学力随时间的变化对熵产生的贡献总是非正的。在线性区，这一准则等价于最小熵产生原理，但这一准则超出了最小熵产生原理的有效范围，同时适用于非平衡态的非线性区。从这一准则出发，他们又于60年代得到了同时适用于线性区和非线性区的稳定性判据。按照这个判据，一个系统的熵对定态的熵的二级偏差( $\delta^2 S$ )和对平衡态的熵的二级偏差一样是负的：

$$\delta^2 S < 0$$

如果系统内部的动力学过程能保证：

$$\frac{d(\delta^2 S)}{dt} > 0$$

则定态是稳定的；

相反，如果有：

$$\frac{d(\delta^2 S)}{dt} < 0$$

则定态是不稳定的，体系有自发发展到其它状态的倾向。这一稳定性判据有时称为超熵产生判据。

1971年，他和格兰斯多夫出版了《结构、稳定性和涨落的热力学理论》一书，详细分析了有序结构之产生，参考状态的稳定性与涨落行为之间的关系，对超熵产生判据在各方面（特别是流体力学和化学）的具体应用作了进一步的阐述。从超熵产生判据出发，他们发现，在不可逆过程的线性区，如果不可逆过程满足适当的动力学条件（非线性反馈），同时体系偏离平衡的程度足够强，无序的非平衡态有可能失去稳定性，某些特定的涨落得以放大，从而导致某种宏观的时—空有序结构的产生。在这过程中非平衡和不可逆性起了十分关键的作用。他们越来越感觉到，耗散能量的不可逆过程并不总是像人们习惯认为的那样，只是起一种浪费有用功的消极作用，它们在建立有序方面也可以起到某种积极作用。正是为了强调能量耗散过程在建立有序方面的积极作用，同时为了和人们早已熟知的像晶体那样能在平衡条件下产生和形成的结构（平衡结构）相区别，普里高津把那些在非平衡和开放条件下通过体系内部耗散能量的不可逆过程产生和维持的时—空有序结构称为耗散结构。

按照耗散结构理论，一个宏观有序状态的自发产生和维持，至少需要三个基本条件：(1)系统必须是开放的。根据热力学第二定律，孤立系统的熵总是增加，因而总是趋于无序。而对于开放系统，随着体系和环境间物质和能量的交换，同时有熵的交换，通过维持一个足够强的负熵流，系统可以维持一个足够强的负熵流，系统可以维持在相对低熵和有序的状态。(2)系统必须处于远离平衡的条件下，这是因为近平衡的非平衡定态和平衡态一样总是稳定的，从这样的状态不能自发发展到有序状态。只有在远离平衡的条件下，非平衡的定态有可能失去稳定性，从而自发发展到某种有序状态。普里高津把这称之为“非平衡可以是有序之源”。(3)系统内部必须存在适当的“非线性反馈”步骤。在化学中有一种理想化的非线性反馈是如下形式的自动催化反应：



在自动催化反应中，随着反应的进行，有更多的 X 生成，由于 X 参与反应本身，它的增加会导致反应加快，从而产生更多的 X，如此循环，在一定的条件下可导致失稳现象。在失稳和导致有序状态产生的过程中，涨落起着十分重要的作用。对于任何一个宏观系统，涨落总是存在的。在通常条件下，涨落随生随灭，对系统的宏观行为的影响不大，但在系统失稳的情况下，涨落可以放大，最终可达到宏观的量级，驱使系统从一种状态达到另一种可能有秩序的状态，普里高津把这称之为“通过涨落达到有序”。

“耗散结构”这一名词最早是由普里高津于 1967 年在法国凡尔赛举行的第一届“理论物理和生物学”国际会议上提出来的。耗散概念的确立，使得人们对热力学第二定律和自然界的发展规律有了更完整的认识，极大地推动了人们对自然界中各种有序现象包括生命这种高度有序现象的研究，并展示了广阔的应用前景。例如，人们在很早以前就发现，有些化学反应系统中某些组份的浓度会随时间周期地变化，即所谓化学振荡现象。但长期以来，这种现象并没有引起人们的重视，甚至不被承认，其中一个重要原因是许多人习惯于认为这种现象是违背热力学第二定律的，因而不可能发生的。耗散结构的确立完全改变了这种观念。按照耗散结构理论，化学振荡现象根本不违反热力学第二定律。自此以后，化学振荡现象以及其他非平衡非线性化学现象的研究取得了飞速的发展。和化学振荡现象相类似，生命现象曾长期被认为是不能用热力学第二定律解释的为生命体所特有的现象。从 19 世纪中叶开始，科学上就有所谓的达尔文和克劳修斯的矛盾——进化和退化的矛盾。耗散结构至少从原则上解决了这一矛盾。由于他在“非平衡热力学，尤其是在他的耗散结构理论”方面的成就，普里高津被授予 1977 年诺贝尔化学奖。

耗散结构理论除了在化学、物理学、生物学以及其他自然科学中都有重要的应用外，甚至对社会科学的发展产生了重大的影响。美国著名未来学家 A·托夫勒 (Toffler) 在他的《第三次浪潮》一书中指出，耗散结构理论“直接打击了第二次浪潮的假设，是第三次浪潮引起的‘思想领域的大变动’的重要标志之一”。他甚至认为，耗散结构理论可能代表了下一次科学革命。