

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НОБЕЛЕВСКАЯ ЛЕКЦИЯ ПО ХИМИИ 1977 ГОДА**

536.73(047)

ВРЕМЯ, СТРУКТУРА И ФЛУКТУАЦИИ *)*И. Пригожин*

Рассмотрены фундаментальные проблемы, возникающие при применении второго закона термодинамики к анализу систем на макроскопическом и микроскопическом уровнях. Показано, что неравновесность состояния системы может стать причиной возникновения в ней порядка и что необратимые процессы могут приводить к возникновению нового типа динамических состояний материи, названных «диссипативными структурами». Кратко изложена термодинамика диссипативных структур. Дано определение необратимых процессов, в основе которого лежат свойства систем, проявляющиеся на микроскопическом уровне, и разработана теория преобразований, позволяющая ввести неунитарные уравнения движения, в явной форме обнаруживающие необратимость системы и ее приближение к термодинамическому равновесию. Дан краткий обзор исследований, проведенных в данной области группой исследователей, работающих в Брюссельском университете. По мере развития теоретической химии и физики в данном направлении термодинамические концепции, по-видимому, будут играть в них все более важную роль.

Проблема времени (t) в физике и химии тесно связана со вторым законом термодинамики. Поэтому данной лекции можно дать и другое название «Аспекты второго закона термодинамики, возникающие при анализе систем на макроскопическом и микроскопическом уровнях».

В истории науки второй закон термодинамики сыграл выдающуюся роль, далеко выходящую за рамки явлений, для объяснения сущности которых он был предназначен. Достаточно упомянуть работы Больцмана в области кинетической теории, разработку Планком квантовой теории и Эйнштейном теории спонтанной эмиссии; в основе всех этих достижений лежит второй закон термодинамики.

Основная идея этой лекции сводится к следующему: в теоретической химии и физике возникло новое направление, находящееся в самом начале своего развития, в котором термодинамические концепции будут играть еще более важную роль. Из-за сложности вопроса в этой лекции я вынужден ограничиться изложением главным образом концептуальных проблем, имеющих как макроскопические, так и микроскопические аспекты. Так, например, макроскопический подход классической термодинамики существенно уточнил наши представления о равновесных структурах типа кристаллов.

Термодинамическое равновесие можно охарактеризовать минимумом гельмгольцевской свободной энергии, обычно записываемой в виде

$$F = E - TS, \quad (1)$$

*) Prigogine I. Time, Structure, and Fluctuations.— Science, 1978, v. 201, No. 4358, pp. 777—785.— Перевод Л. Б. Меклера. Под редакцией Л. А. Блюменфельда.

© The Nobel Foundation 1978.

© Перевод на русский язык, издательство «Наука». Главная редакция физико-математической литературы, «Успехи физических наук», 1980.

где E — внутренняя энергия системы, T — ее абсолютная температура, а S — энтропия. Спрашивается, однако, действительно ли все окружающие нас «организованные структуры» относятся к этому типу? Достаточно задать данный вопрос, чтобы стало ясно, что ответ на него отрицательный. Очевидно, что функциональный порядок, имеющий место в городе или в живом организме, представляет собой порядок совсем другого типа. Чтобы разработать термодинамику структур данного типа, необходимо показать, что неравновесие может быть причиной порядка. Оказалось, что необратимые процессы могут приводить к возникновению нового типа динамических состояний материи, названных мной «диссипативными структурами». Термодинамика диссипативных структур обсуждается в разделах данной лекции, посвященных производству энтропии, теории термодинамической устойчивости и применению данного подхода к изучению динамики химических реакций.

Для химии и биологии нашего времени диссипативные структуры представляют особый интерес. Их появление в системе свидетельствует о когерентных процессах, идущих на надмолекулярном уровне, отражением чего являются совершенно своеобразные их свойства, проявляющиеся, например, в биохимических циклах, компонентами которых служат работающие в колебательном режиме ферменты.

Каким же образом и почему в результате реализующихся в химической реакции соударений молекул возникают такие когерентные структуры? Этот вопрос кратко обсуждается в разделе, посвященном закону больших чисел. Я постараюсь подчеркнуть то обстоятельство, что обычная химическая кинетика соответствует теории «усредненного поля», очень похожей на теорию Ван-дер-Ваальса, выражением которой являются уравнения состояния, и на теорию ферромагнетизма, разработанную Вейссом. Совершенно так же, как и эти теории, теория усредненного поля перестает быть справедливой при приближении системы к состоянию неустойчивости, когда возникают новые диссипативные структуры. Как и в теории равновесных процессов, существенную роль при этом играют флуктуации. В двух последних разделах я рассмотрю особенности подхода к анализу этих проблем на микроскопическом уровне и дам обзор результатов исследований, выполненных в данном направлении нашей группой, работающей в Брюссельском университете. Результатом этих исследований явился вывод уравнений для анализа необратимых процессов на микроскопическом уровне. Необходимо, однако, подчеркнуть, что достичь этой цели удалось лишь благодаря применению теории преобразований, что позволило вывести новые неунитарные уравнения движения, в явной форме учитывающие необратимость и приближение к термодинамическому равновесию.

Введение в эту теорию элементов термодинамики приводит к иной формулировке законов динамики (классической или квантовой). Этот факт является наиболее неожиданной особенностью данной теории. Появление существенно новых теоретических построений при рассмотрении микромира элементарных частиц или макромира космического масштаба не вызывает удивления уже с самого начала нашего века. В данном случае мы видим, что учет термодинамики приводит к новым теоретическим построениям и для явлений, наблюдаемых в системе нашего собственного масштаба. Это цена, которую приходится платить за возможность формулировки теоретических методов, при применении которых время приобретает свой истинный смысл, связанный с необратимостью или даже с «историей» процесса, а не является просто геометрическим параметром, характеризующим движение.

ПРОИЗВОДСТВО ЭНТРОПИИ

Обратимые процессы принципиально отличаются от необратимых, и это различие — суть второго закона термодинамики¹. Именно это различие с необходимостью приводит к введению понятия энтропии (S) и формулировке второго закона термодинамики. Классическая формулировка этого закона, данная еще Клаузиусом, относится к изолированным системам, т. е. к системам, не обменивающимся с внешней средой ни энергией, ни веществом. В этой формулировке второй закон термодинамики лишь устанавливает существование функции S , монотонно возрастающей и достигающей максимума, когда система достигает термодинамического равновесия:

$$\frac{dS}{dt} \geq 0. \quad (2)$$

Это уравнение нетрудно распространить на системы, обменивающиеся с внешней средой и энергией, и веществом (рис. 1). В этом случае изменение энтропии dS следует рассматривать как сумму двух слагаемых: первое из них, $d_e S$, учитывает перенос энтропии через границы системы, и второе — $d_i S$ — это количество энтропии, производимое внутри системы, для краткости называемое просто производством энтропии. Согласно второму закону, производство энтропии внутри системы — всегда величина положительная (либо равная нулю):

$$d_i S \geq 0. \quad (3)$$

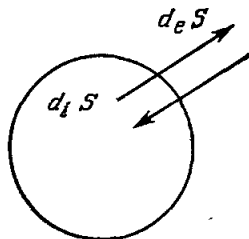


Рис. 1. Обмен энтропией между системой и окружающей ее средой.

При применении этого уравнения следует иметь в виду различие между обратимыми и необратимыми процессами. Только необратимые процессы приводят к производству энтропии. Очевидно, второй закон термодинамики выражает тот факт, что необратимые процессы ведут к однонаправленности времени. Положительное направление времени связано с возрастанием энтропии S . Я хочу подчеркнуть особую форму, в которой однонаправленность проявляется во втором законе. Этот закон означает существование функции, обладающей весьма специфическими свойствами. Эта специфичность проявляется в том факте, что для изолированных систем эта функция может только возрастать во времени. Такие функции играют важную роль в современной теории устойчивости систем, начало которой положила классическая работа Ляпунова. Именно поэтому эти функции были названы функциями или функционалами Ляпунова.

Энтропия представляет собой функцию Ляпунова для изолированных систем. Термодинамические потенциалы, такие, как свободная энергия Гельмгольца или Гиббса, также являются функциями Ляпунова, но для других «граничных условий» (таких, как поддерживаемые извне значения температуры и объема системы).

Во всех этих случаях система эволюционирует к состоянию равновесия, характеризуемому наличием термодинамического потенциала. Состояние равновесия — это своеобразная «приманка» для неравновесных состояний. Это обстоятельство — существенный аспект данной проблемы, верно подчеркнутый еще Планком¹.

Следует, однако, заметить, что системы обладают термодинамическим потенциалом лишь в исключительных случаях. Неравенство (3) не содержит полного дифференциала функции и не позволяет в общем виде определить функцию Ляпунова. Прежде, чем мы снова вернемся к этому воп-

росу, я хочу обратить ваше внимание на тот факт, что через 150 лет после того, как второй закон был сформулирован, он все еще представляет собой скорее программу, чем четко очерченную теорию в обычном смысле этого понятия. Действительно, единственное, что второй закон говорит точно о производстве энтропии, — знак этой величины. Не определена даже область справедливости неравенства. Это обстоятельство — одна из главных причин того, почему применение термодинамики, по существу, ограничено анализом равновесных процессов.

Для расширения области применимости термодинамики настолько, чтобы ее можно было использовать и при анализе неравновесных процессов, нам нужна точная формула, позволяющая вычислять производство энтропии. Прогресс в этом направлении был достигнут, когда было принято допущение, согласно которому и вне равновесия системы S зависят только от тех же переменных, от которых она зависит, когда система находится в состоянии равновесия. Я имею в виду допущение существования «локального равновесия»². Приняв это допущение, мы получаем выражение для P — производства энтропии системой в единицу времени:

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_{\rho} J_{\rho} X_{\rho} \geq 0, \quad (4)$$

где J_{ρ} — скорости различных протекающих в рассматриваемой системе необратимых процессов (химических реакций, теплового потока, диффузии), а X_{ρ} — соответствующие обобщенные силы (средства, градиенты температуры, градиенты химического потенциала). Уравнение (4) — это основное выражение термодинамики необратимых процессов макроскопических систем.

Чтобы вывести явное выражение для производства энтропии (уравнение (4)), я принял дополнительное допущение. Эта формула применима лишь для случаев, при которых система находится вблизи состояния равновесия (см. (3)). Степень этого соседства определяет величину области, в которой имеется локальное равновесие. К обсуждению этого феномена с позиций статистической механики я вернусь в разделе, посвященном теории неунитарных преобразований.

Когда система находится в состоянии термодинамического равновесия, для всех идущих в ней обратимых процессов

$$J_{\rho} = 0, \quad (5a)$$

$$X_{\rho} = 0. \quad (5b)$$

Поэтому вполне естественно допустить, что, по меньшей мере, вблизи состояния равновесия имеют место линейные однородные соотношения между потоками и вызывающими их силами. В рамки такой схемы автоматически попадают эмпирически выведенные законы, например закон Фурье, согласно которому величина потока тепла пропорциональна градиенту температуры, или закон Фика, согласно которому скорость диффузии пропорциональна градиенту концентрации. В результате мы получаем термодинамику линейных необратимых процессов, основные уравнения которой имеют следующий вид (4):

$$J_{\rho} = \sum_{\rho'} L_{\rho\rho'} X_{\rho'}. \quad (6)$$

Важнейшими для термодинамики линейных необратимых процессов являются следующие два результата. Выражением первого являются уравнения взаимности Онзагера, согласно которым

$$L_{\rho\rho'} = L_{\rho'\rho}. \quad (7)$$

Иными словами, когда поток J_ρ , соответствующий необратимому процессу ρ , подвергается воздействию силы $X_{\rho'}$, соответствующей необратимому процессу ρ' , поток $J_{\rho'}$ в свою очередь подвергается воздействию силы X_ρ , причем соответствующие коэффициенты пропорциональности будут равны друг другу.

Уравнения Онзагера универсальны, и именно это определяет их важность. Справедливость их подтверждена многочисленными экспериментами. Следовательно, термодинамика необратимых процессов, как и термодинамика обратимых процессов, имеет универсальный характер, т. е. применима для анализа любых молекулярных систем. Открытие уравнений взаимности, по существу, явилось поворотным пунктом в истории термодинамики.

Второй важной теоремой, справедливой для систем, находящихся вблизи равновесия, является теорема о минимуме производства энтропии S (6). Эта теорема утверждает, что производство энтропии системой, находящейся в стационарном, достаточно близком к равновесию состоянии, минимально. У систем, состояние которых изменяется со временем (и подчиняющихся тем же граничным условиям), производство энтропии больше. Теорема о минимуме производства энтропии налагает на систему еще более строгие граничные условия, чем линейные уравнения (6). Эта теорема справедлива лишь в рамках теории, выражаемой строго линейными уравнениями, т. е. ей удовлетворяют лишь системы, отклонение от равновесия которых столь мало, что феноменологические коэффициенты соответствующих уравнений $L_{\rho\rho'}$ можно считать величинами постоянными.

Теорема о минимуме производства энтропии отражает своего рода инерционные свойства неравновесных систем. Когда заданные граничные условия не позволяют системе достичь термодинамического равновесия, (т. е. состояния, при котором она энтропии не производит, $dS = 0$), система останавливается в состоянии «минимальной диссипации».

Со времени появления этой теоремы было ясно, что данное свойство строго реализуется лишь у систем, находящихся в непосредственной близости к равновесию. В течение многих лет предпринимались настойчивые попытки обобщить эту теорему и распространить ее на системы, находящиеся вдали от равновесия. К большому удивлению, оказалось, что системы, находящиеся вдали от равновесия, в термодинамическом отношении могут вести себя совсем по-иному и даже прямо противоположно требованию теоремы о минимальном производстве энтропии.

Примечательно, что этот новый тип поведения систем наблюдается в типичных ситуациях, давно известных классической гидродинамике. Примером, впервые проанализированным с упомянутых мной выше позиций, может служить так называемая «неустойчивость Бенара». Рассмотрим поведение горизонтального слоя жидкости, находящегося между двумя бесконечно большими параллельными друг другу плоскостями в постоянном гравитационном поле. Пусть температура нижней плоскости поддерживается равной T_1 , а верхней T_2 , и пусть $T_1 > T_2$. Когда величина «обратного» *) градиента $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ становится достаточно большой, система выходит из состояния покоя и начинается конвекция. Производство энтропии возрастает, ибо конвекция создает новый механизм переноса тепла. Более того, состояние потока, инициируемого нарушением устойчивости системы, отвечает большей степени организации системы, чем состояние покоя. Действительно, для того чтобы в системе возник поток жидкости, необходимо, чтобы макроскопическое число ее моле-

*) То есть приводящего к возникновению силы, действующей в направлении, противоположном силе гравитации: чем теплее жидкость, тем она легче. (Прим. ред.)

кул двигалось согласованным образом в течение макроскопического интервала времени.

Это хороший пример того факта, что неустойчивость системы может стать причиной возникновения в ней порядка. Далее, в разделах лекции, посвященных термодинамической теории устойчивости и применению этой теории для анализа динамики химических реакций, мы увидим, что аналогичные ситуации возникают не только в гидродинамических, но и в химических системах, в частности когда на действие кинетических законов, управляющих их поведением, налагаются строго определенные граничные условия.

Интересно, что согласно больцмановскому принципу упорядоченности, выражаемому каноническим распределением, вероятность возникновения бенаровской конвекции почти равна нулю. Каждый раз, когда в системе, находящейся вдали от равновесия, возникают новые когерентные состояния, оценка ее с позиций концепции вероятности, основанной на подсчете числа микросостояний, становится бессмысленной. Что касается систем, в которых возникает конвекция Бенара, то можно полагать, что небольшие конвекционные потоки, представляющие собой отклонение системы от некоторого среднего ее состояния, в них существуют всегда. Однако пока величина градиента температуры не превышает некоторого критического его значения, эти флуктуации гасятся и исчезают. Напротив, когда величина градиента температуры превышает его критическое значение, амплитуда некоторых флуктуаций возрастает, что в конечном счете приводит к формированию макроскопического потока. В результате возникает новый надмолекулярный порядок, по существу представляющий собой гигантскую флуктуацию, стабилизируемую благодаря обмену энергией между системой и окружающей ее средой. Это и есть порядок, характеризующийся наличием в системе диссипативных структур.

Прежде чем перейти к дальнейшему рассмотрению условий, определяющих возможность возникновения диссипативных структур, я хочу кратко остановиться на некоторых аспектах теории термодинамической устойчивости и ее связи с теорией функций Ляпунова.

ТЕОРИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Состояния термодинамического равновесия или стационарные состояния, соответствующие минимуму производства энтропии, описываемые термодинамикой линейных необратимых процессов, достигаются автоматически. Выше я уже ввел понятие функций Ляпунова. Согласно теореме о минимуме производства энтропии, величина производства энтропии является именно такой функцией Ляпунова для состояний системы, строго удовлетворяющих линейным соотношениям (6). Если система подвергается возмущению, то производство энтропии возрастает, но система отвечает на возмущение возвращением в состояние минимального производства энтропии.

Подобно этому равновесные состояния замкнутых систем устойчивы, если их энтропия S достигла максимального для данной системы значения. Если такую систему вывести из состояния равновесия, ее энтропия будет равна

$$S = S_0 + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S, \quad (8)$$

где S_0 — энтропия системы, находящейся в состоянии равновесия. Однако поскольку энтропия системы, находящейся в состоянии равновесия, имеет максимальное значение, член первого порядка δS равен нулю. Сле-

довательно, устойчивость систем этого типа определяется знаком члена второго порядка, $\delta^2 S$.

Как показали Глэнсдорф и Пригожин, для систем, находящихся в непосредственной близости к состоянию равновесия, вне зависимости от граничных условий $\delta^2 S$ представляет собой функцию Ляпунова. Исходя из уравнений классической термодинамики, можно получить в явном виде выражение для этой важной величины (см. (3)):

$$T\delta^2 S = - \left[\frac{C_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)_{N_\gamma}^2 + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'} \right] < 0, \quad (9)$$

где C_v — удельная теплоемкость при постоянном объеме, ρ — плотность, $v = 1/\rho$ — парциальный удельный объем (индекс N_γ означает, что при изменении объема системы ее состав не изменяется), χ — сжимаемость системы при постоянной температуре, N_γ — молярная доля компонента, $\mu_{\gamma\gamma'}$ — производная

$$\mu_{\gamma\gamma'} = \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial N_{\gamma'}} \right)_{pT}, \quad (10)$$

где p — давление.

Согласно классической термодинамике основные условия устойчивости системы (впервые эти условия были сформулированы Гиббсом) сводятся к следующему:

$$\begin{aligned} C_v > 0 & \text{ — условие тепловой устойчивости системы,} \\ \chi > 0 & \text{ — условие механической устойчивости системы,} \\ \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'} > 0 & \text{ — условие устойчивости, по отношению к диффузии.} \end{aligned}$$

Из этих условий следует, что $\delta^2 S$ термодинамически устойчивых систем является отрицательной квадратичной функцией. Более того, проведя несложные расчеты, можно показать (¹³, см. уравнение (4)), что связь производной $\delta^2 S$ по времени с P для таких систем выражается следующим уравнением:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum J_\rho \chi_\rho = P > 0. \quad (11)$$

Именно из уравнений и неравенств (9) и (11) следует, что $\delta^2 S$ является функцией Ляпунова. Это означает, что любые флуктуации, возникающие в системах, подчиняющихся этим уравнениям, обязательно будут затухать. Именно поэтому для характеристики больших систем, находящихся вблизи состояния равновесия, достаточно описания их на макроскопическом уровне. В поведении таких систем флуктуации могут играть только подчиненную роль, характеризующую поправки к законам, описывающим поведение системы на макроскопическом уровне, почему в случае больших систем этими поправками можно пренебречь (рис. 2).

Теперь мы достаточно подготовлены к тому, чтобы попытаться ответить на следующие важнейшие вопросы:

1. Справедливы ли уравнения, определяющие устойчивость систем вблизи равновесия, для систем, находящихся вдали от равновесия?

2. Продолжает ли $\delta^2 S$ играть роль функции Ляпунова, если мы рассматриваем существенные отклонения от равновесия, хотя и в рамках макроскопического описания системы?

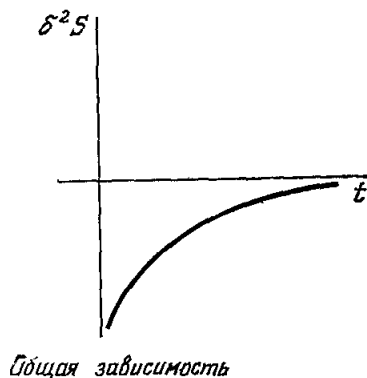


Рис. 2. Изменение во времени приращения энтропии второго порядка ($\delta^2 S$) вблизи равновесия.

Рассчитаем снова возмущение $\delta^2 S$, но теперь для системы, находящейся вблизи неравновесного состояния. В рамках описания системы на макроскопическом уровне неравенство (9) остается справедливым. Однако в этом случае производная $\delta^2 S$ по времени будет линейно зависеть не от полного производства энтропии (см. уравнение (11)), а от изменения этой величины. Иными словами, мы имеем для таких систем следующее уравнение (3):

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_{\rho} \delta J_{\rho} \delta X_{\rho}. \quad (12)$$

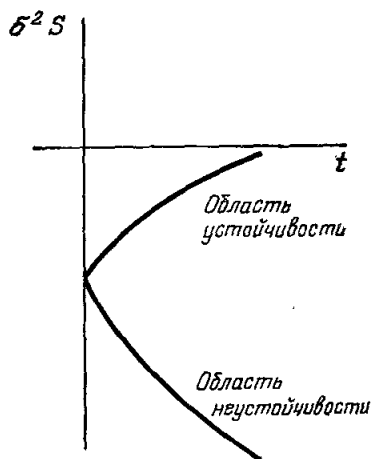
Правую часть уравнения (12) Глансдорф и Пригожин назвали «избыточным производством энтропии». Я должен подчеркнуть, что величины δJ_{ρ} и δX_{ρ} представляют собой отклонения от величин J_{ρ} и X_{ρ} , соответствующих стационарному состоянию системы, устойчивость которой проверяется возмущением. Однако в данном случае, в противоположность тому, что наблюдается для случаев, когда система находится в состоянии равновесия или вблизи состояния равновесия, правая часть уравнения (12), выражающая избыточное производство энтропии, как правило, не имеет однозначно определенного знака. Если для всех t , больших t_0 , где t_0 — момент начала действия возмущения,

$$\sum \delta J_{\rho} \delta X_{\rho} \geq 0, \quad (13)$$

то $\delta^2 S$ действительно является функцией Ляпунова, и система устойчива (рис. 3). В области выполнения линейных соотношений между потоками избыточное производство энтропии имеет тот же знак, что и само производство энтропии, и, следовательно, мы возвращаемся к тому же самому результату, который следует из теоремы о минимуме производства энтропии. Однако когда система находится вдали от состояния равновесия, имеет место совсем иная ситуация. В такой ситуации существенную роль играют кинетические характеристики.

В следующем разделе я рассмотрю несколько примеров. В случаях, когда в системе идут химические реакции, кинетике которых свойственны определенные особенности, система может стать неустойчивой. Этот факт демонстрирует, что между законами, которым подчиняется поведение систем, находящихся в состоянии равновесия, и законами, которым подчиняется поведение систем, находящихся вдали от равновесия, имеются существенные различия. Законы равновесия универсальны. Однако поведение систем, находящихся вдали от равновесия, может быть не очень специфичным. Это, конечно, приятное обстоятельство, поскольку оно позволяет нам выявить различие между поведением соответствующих физических систем, постичь которое было бы невозможно, если бы эти системы находились в равновесном мире.

Все эти соображения имеют в высшей степени общий характер. Они справедливы в отношении самых различных систем, начиная с тех, в которых можно индуцировать макроскопическое наблюдаемое движение, до та-



Частные зависимости

Рис. 3. Изменение приращения энтропии второго порядка ($\delta^2 S$) для (асимптотически) стабильной, почти стабильной и неустойчивой систем.

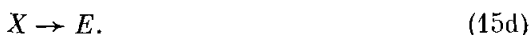
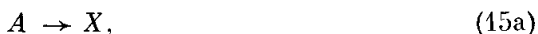
ких систем, объектом исследования в которых является их поверхностное натяжение или влияние на них внешнего поля (7). Например, в случае макроскопического движения следует использовать выражение (см. (3))

$$\delta^2 z = \delta^2 S - \frac{1}{2} \int \frac{\rho u^2}{T} dV \leq 0, \quad (14)$$

где z — функция Ляпунова, определяющая избыток энтропии, а u — скорость макроскопически наблюдаемой конвекции. Я проинтегрировал эту величину по объему, с тем чтобы учесть изменения u по объему. Теперь мы можем опять рассчитать величину производной $\partial^2 z$ по времени. В данном случае, однако, оказывается, что эта зависимость является более сложной. Получаемые уравнения опубликованы в книге ³, поэтому сейчас я их приводить не буду. Я лишь обращаю ваше внимание на тот факт, что системе, находящейся в термодинамическом равновесном состоянии покоя, внутренняя конвекция спонтанно возникнуть не может. Это утверждение, как частный случай, справедливо также и в отношении неустойчивости Бенара.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИНАМИКИ ПОВЕДЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Теперь разрешите мне возвратиться к рассмотрению термодинамики химических реакций. Общее заключение сводится к тому, что неравенство (3) нарушается, когда в системе возникают автокаталитические реакции. Точнее, автокаталитические стадии реакций являются необходимым (но не достаточным) условием нарушения термодинамической устойчивости системы. В качестве простого примера рассмотрим так называемый «брюсселятор» (тримолекулярная модель), в котором идут следующие реакции ⁸:



Концентрации исходных и конечных продуктов этих реакций — A , B , D и E — поддерживаются постоянными, тогда как концентрации двух промежуточных компонентов могут изменяться во времени. Принимая, что константы скоростей этих реакций равны единице, получаем следующую систему уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2 Y - BX - X, \quad (16a)$$

$$\frac{dY}{dt} = BX - X^2 Y, \quad (16b)$$

удовлетворяющих стационарному состоянию, когда

$$X_0 = A, \quad Y_0 = \frac{B}{A}, \quad (17)$$

где X_0 и Y_0 — концентрации компонентов X и Y при стационарном состоянии системы. Используя критерий термодинамической устойчивости или стандартный анализ нормальных мод (линейно независимых решений), можно показать, что решение (17) становится неустойчивым во всех случаях, когда

$$B > B_c = 1 + A^2. \quad (18)$$

При любых значениях B , больших критического (B_c), в системе возникает так называемый «предельный цикл». Это означает, что из любой исходной точки пространства X, Y система перейдет на одну и ту же замкнутую траекторию. Поэтому важным обстоятельством является тот факт, что в противоположность идущим в колебательном режиме химическим реакциям типа Лотки — Вольтерры, частота колебания этих реакций является однозначной функцией макроскопических переменных, таких, как концентрация компонентов системы и ее температуры. Течение химической реакции становится когерентным во времени. Таким образом, химическая реакция становится химическими часами. Это явление в литературе часто называют бифуркацией Хопфа.

Если учитывать диффузию, то становится ясным, что число возможных вариантов неустойчивости системы действительно огромно. Вследствие этого за последние годы реакции, идущие согласно схеме (15), изучались многими исследователями. При учете диффузии схема (15) приводит к уравнениям

$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2Y + BX - X + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (19a)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}, \quad (19b)$$

где D_X и D_Y — коэффициенты диффузии компонентов X и Y . В дополнение к предельному циклу теперь могут возникнуть неоднородные стационарные состояния. Эти состояния можно назвать бифуркациями Тьюринга. В своей классической статье о морфогенезе, опубликованной в 1952 г., он впервые обратил внимание на возможность возникновения таких бифуркаций в решениях уравнений кинетики химических реакций. Если в системе идет диффузия, предельный цикл может оказаться пространственно зависимым и привести к возникновению химических волн.

Полученные результаты можно несколько упорядочить, если в качестве основного принять решение, описывающее термодинамическое состояние *). Остальные решения можно получить как последовательные бифуркации из этого основного решения или как бифуркации высших порядков из нетермодинамических при значительном удалении от равновесия.

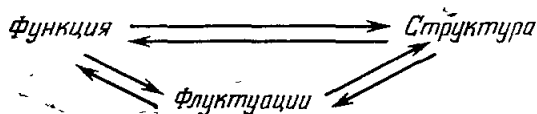
Общий интерес представляет то обстоятельство, что возможность возникновения диссипативных структур зависит от таких глобальных параметров, характеризующих химические системы, как их объем и форма, а также от граничных условий на их поверхности. Все эти условия решающим образом влияют на типы неустойчивостей, ведущих к возникновению диссипативных структур.

При исследовании систем, находящихся вдали от состояния равновесия, неожиданно обнаруживается зависимость между кинетикой идущих в системах химических реакций и их «пространственно-временной» структурой. Конечно, верно, что взаимодействия, определяющие величины констант скоростей химических реакций и параметров переноса, в свою очередь определяются величинами близкодействующих сил (имеются в виду валентные связи, водородные связи, силы Ван-дер-Ваальса). Тем не менее решения кинетических уравнений зависят, кроме того, и от глобальных характеристик. Эта зависимость, тривиальная для термодинамической ветви вблизи равновесия, для химических систем, находящихся в условиях, далеких от равновесных, становится определяющей. Например,

*) То есть стационарное состояние (17). (Прим. ред.)

диссипативные структуры, как правило, возникают лишь в таких системах, размеры которых превышают некоторые критические значения. Значения этих критических величин являются сложной функцией параметров, определяющих идущие в системе химические реакции и диффузию. Поэтому мы можем сказать, что химические нестабильности сопряжены с упорядочением на больших расстояниях, благодаря которому система функционирует как единое целое.

Для диссипативных структур характерна постоянная взаимосвязь трех их особенностей: функции, выражаемой уравнениями идущих в них химических реакций, пространственно-временной организации, обусловленной возникающими в них нестабильностями, и флуктуаций, «запускающих» нестабильности. Их взаимодействие приводит к весьма неожиданным явлениям, в том числе к «возникновению порядка через флуктуации», анализ которого я дам ниже.



Как правило, увеличение значения какого-либо характеристического параметра (например, бифуркационного параметра B схемы брюсселятора) приводит к последовательным бифуркациям. Например, на рис. 4 для значения λ_1 имеется только одно решение, а для значения λ_2 — несколько решений.

Интересно отметить, что обнаружение феномена бифуркаций ввело в физику элемент исторического подхода. Действительно, предположим, что результаты наблюдений свидетельствуют о том, что система, диаграмма бифуркаций которой приведена на рис. 4, находится в состоянии C и пришла в это состояние в результате возрастания значения λ . Интерпретация этого состояния X требует знания предыдущей истории системы, а именно, того факта, что по пути в C система должна была пройти через точки бифуркации A и B . Таким образом, в физику и химию вводится элемент истории, что до сих пор, по-видимому, было только особенностью наук, изучающих явления, относящиеся к области биологии, социологии и искусства.

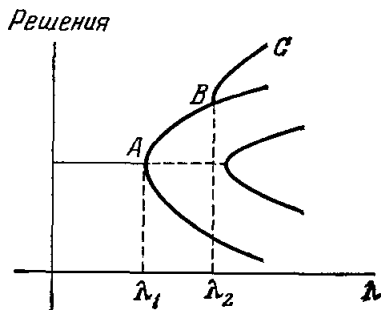


Рис. 4. Последовательные бифуркации.

Любое описание системы, претерпевающей бифуркации, требует включения как вероятностных представлений, так и детерминизма. Как будет более детально показано в следующем разделе, находясь между двумя точками бифуркации, система повинуетя детерминистским законам, например законам химической кинетики, тогда как вблизи точек бифуркации существенную роль играют флуктуации, которые и определяют, какой из ветвей кривой будет далее определять поведение системы.

Я не имею возможности вдаваться сейчас в вопросы теории бифуркаций и ее различные аспекты, например в теорию катастроф, разработанную Томом¹⁰. Эти вопросы обсуждены в недавно опубликованной монографии Николиса и Пригожина⁸. Я не стану также перечислять примеры когерентных структур, уже обнаруженных в химических и биологических системах. Много таких структур описано в упоминавшейся выше монографии⁸.

ЗАКОН БОЛЬШИХ ЧИСЕЛ И СТАТИСТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Вернемся теперь к рассмотрению статистических аспектов образования диссипативных структур. В основе традиционной химической кинетики лежит определение среднего числа столкновений и, в частности, среднего числа столкновений, ведущих к химической реакции. Эти столкновения являются случайными. Естественно, однако, задаться вопросом, каким образом столь хаотическое поведение компонентов системы может привести к возникновению в ней когерентных структур? Очевидно, что, для того чтобы ответить на этот вопрос, необходимо ввести новые представления. Не вдаваясь в детали, скажу, что рассмотрение таких систем приводит к выводу, что в них нарушаются условия, при которых справедлив закон больших чисел. А это означает, что распределение регулирующих друг с другом частиц системы, находящейся вблизи состояния неустойчивости, более не является случайным.

Что понимается под законом больших чисел? Чтобы ответить на этот вопрос, рассмотрим типичный способ вероятностного описания системы, играющий важную роль во многих областях науки и техники, — так называемое распределение Пуассона. Это распределение рассматривает переменную величину X , которая может принимать целочисленные значения $X = 0, 1, 2, 3 \dots$. Согласно распределению Пуассона вероятность того, что случайная величина принимает значение X , равна

$$p_i^X(X) = e^{-\langle X \rangle} \frac{\langle X \rangle^X}{X!}, \quad (20)$$

где $\langle X \rangle$ — это среднее значение X .

Показано, что этот закон выполняется в самых различных ситуациях. Например, распределение времени телефонных разговоров, времени ожидания принятия заказа в ресторанах, флуктуации частиц в среде с данной концентрацией частиц — все эти величины подчиняются распределению Пуассона. Важная особенность этого распределения — то обстоятельство, что $\langle X \rangle$ — единственный параметр, входящий в уравнение, его выражающее. Распределение вероятностей случайной величины полностью определяется ее средним значением.

Из уравнения (20) легко получить выражение для так называемой «дисперсии» — величины, характеризующей разброс величины X относительно ее среднего значения:

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle. \quad (21)$$

Для распределения Пуассона характерно, что дисперсия величины X равна ее среднему значению:

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \langle X \rangle. \quad (22)$$

Теперь рассмотрим ситуацию, при которой X является экстенсивной величиной, пропорциональной числу частиц N (в данном объеме) или объему V . В результате получаем, что относительная величина флуктуации определяется следующим уравнением:

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta X)^2 \rangle}}{\langle X \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle X \rangle}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \text{ или } \frac{1}{\sqrt{V}}. \quad (23)$$

Это и есть так называемый закон квадратного корня, согласно которому величина относительной флуктуации некоторой величины обратно пропорциональна квадратному корню из ее среднего значения. Следовательно, если порядок величин экстенсивных переменных равен N , то

величины их относительных отклонений от среднего будут иметь порядок $N^{-1/2}$. Это характерная особенность закона больших чисел. Именно поэтому, имея дело с большими системами, мы можем пренебречь возникающими в них флуктуациями и ограничиться их описанием на макроскопическом уровне.

В случае распределений других типов среднее квадратичное отклонение уже не равно среднему значению, как это следует из уравнения (22). Тем не менее в любых случаях, для которых закон больших чисел справедлив, величина среднего квадратичного отклонения имеет тот же порядок. Поэтому

$$\text{при } V \rightarrow \infty \text{ величина } \frac{\langle \delta X^2 \rangle}{V} \text{ конечна.} \quad (24)$$

Рассмотрим теперь стохастическую модель химических реакций. Естественно допустить — так часто поступали и в прошлом, — что химическая реакция, это процесс типа «рождения и смерти», т. е. процесс типа цепи Маркова¹¹. Приняв это допущение, мы сразу получаем основное уравнение, выражающее зависимость от времени вероятности $P(X, t)$ обнаружения в системе молекул вещества X в момент времени t :

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \sum_r W(X-r \rightarrow X) P(X-r, t) - \sum_r W(X \rightarrow X+r) P(X, t), \quad (25)$$

где W — вероятность перехода, соответствующего скачку от $X-r$ молекул вещества X к X таких молекул. Правая часть уравнения (15) отражает конкуренцию между процессами образования и исчезновения молекул X . Характерное отличие данной проблемы от классической проблемы броуновского движения состоит в том, что вероятности переходов $W(X-r \rightarrow X)$ или $W(X \rightarrow X+r)$ нелинейны относительно чисел заполнения. «Химические игры» нелинейны, и это ведет к важным различиям. Например, можно легко показать, что стационарное распределение X , соответствующее линейной химической реакции



представляет собой распределение Пуассона (для данных значений A и F) (12). Однако когда Николис и Пригожин¹³ в 1971 г. показали, что стационарное распределение соединения X , образующегося в качестве промежуточного в цепочке реакций



не является распределением Пуассона, это оказалось большой неожиданностью. Для кинетики макроскопических систем это очень важный результат. Действительно, как показали Малек-Мансур и Николис¹⁴, в уравнения кинетики химических реакций, рассматриваемых на макроскопическом уровне, необходимо, как правило, вводить поправки на отклонения от распределения Пуассона. Этот факт является основной причиной того, что в данное время столь много внимания уделяется стохастической теории химических реакций.

Так, например, Николис и Турнер¹⁶, исследуя реакцию Шлэггя,



показали, что в такой системе имеет место «неравновесный фазовый переход», очень сходный с фазовым переходом, описываемым классическим

уравнением Ван-дер-Ваальса. Обнаружилось, что как вблизи критической точки, так и вблизи кривой сосуществования закон больших чисел (уравнение (24)) нарушается, ибо $\langle (\delta X)^2 \rangle$ становится пропорциональной объему в степени выше первой. Как и в случае равновесных фазовых переходов, нарушение закона больших чисел может быть учтено с помощью критических индексов.

В случае равновесных фазовых переходов флуктуации вблизи критической точки не только имеют большую амплитуду, но и распространяются на большие расстояния. Лемаршан и Николис¹⁷ исследовали ту же проблему для неравновесных фазовых переходов. Чтобы сделать возможными количественные расчеты, они рассмотрели модель, представлявшую собой несколько соединенных друг с другом сосудов, в каждом из которых шла реакция брасселяторного типа (см. уравнение (15)). Кроме того, реагенты, содержащиеся в каждом из сосудов, могли диффундировать в соседние. Используя метод Маркова, Лемаршан и Николис рассчитали степень корреляции между числами заполнения двух различных сосудов веществом X . Можно было ожидать, что неупругие столкновения компонентов реакций, ведущие к химическим превращениям, в сочетании с диффузией приведут к хаотическому поведению системы. Однако это предположение оказалось неверным. На рис. 5—7 приведено графическое изображение корреляционных функций системы до и вблизи критического состояния. Ясно, что вблизи критической точки между химическими реакциями, идущими на большом расстоянии друг от друга, имеют место корреляции. Данная система, как и системы, которые я рассматривал ранее, работает как единое целое, несмотря на то, что силы, обуславливающие химическое взаимодействие, являются близкодействующими. Хаос ведет к возникновению порядка. Более того, математические модели демонстрируют, что дальний временной порядок устанавливается только в тех случаях, когда число частиц $N \rightarrow \infty$.

Чтобы понять, что означает этот результат, по меньшей мере, на качественном уровне, рассмотрим аналогию между данным процессом и фазовыми переходами. Так, при охлаждении парамагнитного вещества ниже так называемой точки Кюри вещество начинает вести себя как ферромагнетик. Выше точки Кюри свойства вещества по всем направлениям одинаковы. Ниже точки Кюри появляется выделенное направление, соответствующее направлению намагничивания.

В уравнении, отвечающем макроскопическому описанию системы, нет ничего, что указывало бы, в каком направлении произойдет ее намагничивание. В принципе равновероятны все направления. Если ферромагнетик будет содержать конечное число частиц, положение этого выделенного направления не стабилизируется, оно будет вращаться. Если мы, однако, рассмотрим бесконечно большую систему, то убедимся, что изменить направление намагничивания ферромагнетика не смогут никакие флуктуации. «Дальний» порядок устанавливается в одном направлении раз и навсегда.

Очевидно, что между ферромагнитной системой и колебательными химическими реакциями имеется поразительное сходство. Так, при увеличении степени отклонения системы от равновесия в ней возникают колебания. Система будет двигаться по кривой предельного цикла. Фаза на предельном цикле определяется исходной флуктуацией и играет такую же роль, что и направление намагничивания. Если система конечна, то флуктуации постепенно приведут к возмущению вращения системы по предельному циклу. Если, однако, система бесконечна, в ней возникает временной дальний порядок, очень сходный с дальним пространственным упорядочением ферромагнитных систем. Таким образом, мы видим, что

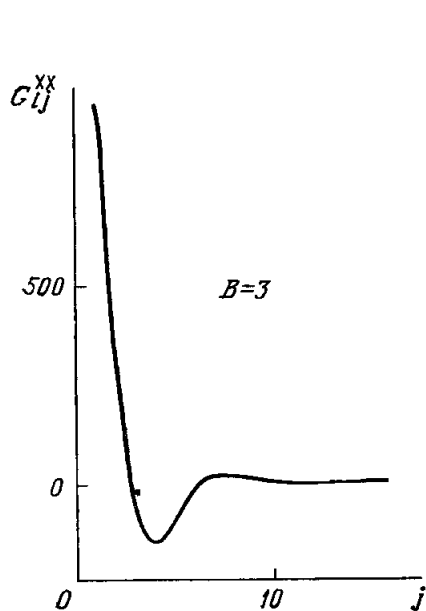


Рис. 5. Зависимость функции пространственной корреляции G_{ij}^{XX} от расстояния при значении B параметра бифуркации намного меньше критического ($A = 2$, $d_1 = 1$, $d_2 = 4$; d_1 и d_2 — коэффициенты диффузии компонентов реакции A и B соответственно).

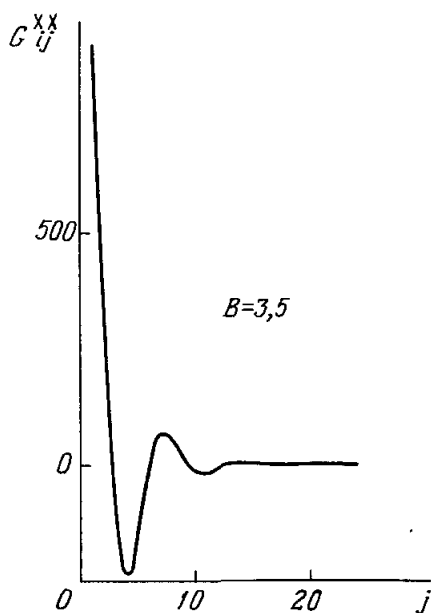


Рис. 6. Когда величина параметра бифуркации приближается к критическому значению, диапазон изменений функции G_{ij}^{XX} слегка увеличивается по сравнению с изменениями в условиях, показанных на рис. 5.

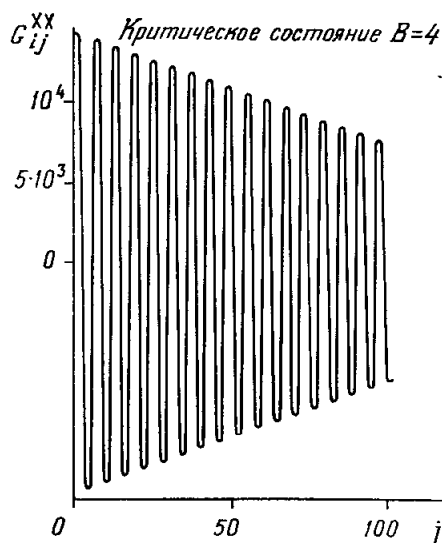


Рис. 7. Критическое поведение функции пространственной корреляции G_{ij}^{XX} для тех же величин параметров, которые показаны на рис. 5.

Функция корреляции с изменением расстояния и затухает по линейному закону и испытывает колебания с тем же периодом, с каким изменяются концентрации реагирующих веществ системы.

возникновение периодических реакций представляет собой процесс, ведущий к резкому нарушению симметрии времени, точно так же, как возникновение ферромагнитных структур представляет собой процесс, ведущий к резкому нарушению симметрии пространства.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА

Теперь я перейду к более детальному рассмотрению динамического смысла энтропии и более точному определению функции Ляпунова, которую я использовал выше.

Разрешите начать с максимально сжатого изложения сущности подхода к этой проблеме, разработанного еще Больцманом. Даже сегодня работа, выполненная в этой области Больцманом, остается основополагающей. Хорошо известно, что существенным элементом, определившим возможность доказательства Больцманом \mathcal{H} -теоремы, явилась замена им точных уравнений динамики (как они выражены уравнением Лиувилля, к которому я вернусь ниже) кинетическим уравнением, выражающим зависимость функции распределения f скоростей молекул от эффективного телесного угла их столкновений, поперечного сечения, скорости и времени:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \int dw dv_1 \sigma [f' f'_1 - f f_1], \quad (29)$$

где dw — эффективный телесный угол столкновения молекул, σ — поперечное сечение, а v — скорость молекул.

Допустив, что это уравнение справедливо, легко показать, что больцмановская \mathcal{H} -функция

$$\mathcal{H} = \int dv f \log f \quad (30)$$

удовлетворяет неравенству

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0 \quad (31)$$

и, следовательно, играет роль функции Ляпунова.

Хотя прогресс, достигнутый благодаря использованию предложенного Больцманом подхода, поразителен, остается немало и нерешенных вопросов¹³. Во-первых, мы сталкиваемся с чисто практическими трудностями, возникающими, например, при желании использовать выведенные Больцманом уравнения для решения более общих задач (например, возникающих при изучении поведения газов большой плотности). За последние несколько лет кинетическая теория достигла выдающихся успехов. Тем не менее если мы внимательно проанализируем публикации, посвященные современной кинетической теории газов или статистической механики неравновесных систем, то не найдем в них ничего, что было бы похоже на \mathcal{H} -теорему Больцмана, хотя эта теорема остается справедливой для более общих случаев. Результат, полученный Больцманом, остался изолированным, что противоречит той общности, которую мы приписываем второму закону термодинамики.

Кроме того, мы встречаемся и с теоретическими затруднениями. Наиболее серьезным из них, по-видимому, является парадокс об обратимости, сформулированный Ломмидтом. Сущность этого парадокса сводится к следующему: при обращении скоростей молекул система должна вернуться в исходное состояние. Ясно, что во время возвращения ее к начальному состоянию \mathcal{H} -теорема Больцмана (уравнение (31)) нарушается. Поведение такой системы становится «антитермодинамическим». В справедливой

вости этого утверждения можно убедиться, прибегнув к численному моделированию.

Физическая причина нарушения справедливости \mathcal{H} -теоремы Больцмана в отношении такой системы состоит в том, что обращение скоростей молекул гипотетической системы приводит к появлению в системе дальних корреляций. Можно, конечно, возразить, что такие корреляции являются исключением и поэтому ими можно пренебречь. Однако, как найти критерий, позволяющий отличить аномальные корреляции от нормальных, особенно при рассмотрении систем, плотность которых велика?

Ситуация становится еще хуже, когда вместо распределения скоростей молекул мы рассматриваем ансамбль Гиббса, соответствующий фазе плотности ρ . Эволюция этого ансамбля во времени подчиняется уравнению Лиувилля

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho, \quad (32)$$

где $L\rho$ — скобки Пуассона классической динамики или коммутатор $[H, \rho]$ квантовой механики (H — гамильтониан).

Рассмотрев положительные выпуклые функционалы, такие, как

$$\Omega = \int \rho^2 dp dq > 0, \quad (33)$$

где q — координата, а p — момент, сопряженный с q , или уравнение квантовой механики

$$\Omega = \text{tr } \rho^* \rho > 0, \quad (34)$$

легко показать, что из уравнения Лиувилля (32) следует, что

$$\frac{d\Omega}{dt} = 0. \quad (35)$$

Поэтому Ω в том виде, как эта величина определена уравнениями (33) и (34), не является функцией Ляпунова. Это означает, что, исходя из законов классической или квантовой механики, функционал Ляпунова, который играл бы роль энтропии, вывести нельзя. По этой причине часто утверждают, что понятие необратимости можно ввести в динамику только в том случае, если в дополнение к известным законам динамики допустить справедливость приближения о «грубом зернении системы»¹⁹. Мне всегда было трудно согласиться со справедливостью этого заключения, в особенности вследствие конструктивной роли, играемой необратимыми процессами. Могут ли диссипативные структуры быть результатом ошибок?

Я полагаю, что, получив ответ на вопрос, почему, исходя из кинетического уравнения Больцмана, можно вывести \mathcal{H} -теорему, а исходя из уравнения Лиувилля, — нет, мы сумеем понять, в каком направлении следует вести работу, чтобы разрешить этот парадокс.

Очевидно, что уравнение Лиувилля (32) Lt -инвариантно. Действительно, если знак оператора Лиувилля L изменить на обратный (в классической механике это можно сделать путем инверсии скорости), а также изменить на обратный знак t , то уравнение Лиувилля не изменится. С другой стороны, легко можно показать¹⁸, что слагаемое в уравнении Больцмана, учитывающее столкновения (правая часть в (29)), нарушает Lt -симметрию, так как оно четно по L . Поэтому ранее поставленный вопрос имеет смысл перефразировать следующим образом: как можно нарушить Lt -симметрию, свойственную явлениям, служащим объектом изучения классической или квантовой механики? Наша точка зрения на этот вопрос состоит в том, что динамическое и термодинамическое описания систем в определенном

смысле являются «эквивалентными» описаниями эволюции системы, связанными друг с другом неунитарным преобразованием. Разрешите мне вкратце показать, как мы можем приступить к решению этой задачи. Метод, которым я буду пользоваться, был разработан в тесном сотрудничестве с моими коллегами, работающими в Брюсселе и Остине²⁰⁻²².

ТЕОРИЯ НЕУНИТАРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ

Поскольку было доказано, что уравнение (34) не адекватно сформулированной задаче, исходным пунктом нашей работы явилась функция Ляпунова в виде

$$\Omega = \text{tr } \rho^+ M \rho \geq 0 \quad (36)$$

(где M — положительный оператор), с невозрастающей производной по времени

$$\frac{d\Omega}{dt} \leq 0. \quad (37)$$

Конечно, это условие не всегда выполнимо. Для простых динамических систем, движущихся согласно периодическому закону, ни при их классическом, ни при квантовом рассмотрении функция Ляпунова существовать не может, ибо такие системы через некоторое время возвращаются в исходное состояние. Возможность существования оператора M определяется типом спектра оператора Лиувилля. В рамках классической эргодической теории этот вопрос недавно изучил Мисра²³. Я постараюсь рассмотреть здесь некоторые следствия возможности существования оператора M уравнения (36), который можно рассматривать как энтропию систем, анализируемых на микроскопическом уровне. Поскольку M — величина положительная, то согласно общей теореме ее можно представить в виде произведения оператора, скажем, Λ^{-1} и сопряженного эрмитова оператора $(\Lambda^{-1})^+$ (эта операция означает извлечение из положительного оператора квадратного корня):

$$M = (\Lambda^{-1})^+ \Lambda^{-1}. \quad (38)$$

Подставляя уравнение (38) в уравнение (36), получаем

$$\Omega = \text{tr } \tilde{\rho}^+ \tilde{\rho}, \quad (39)$$

где

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1} \rho. \quad (40)$$

Этот результат весьма интересен, ибо уравнение (39) представляет собой уравнение именно того типа, которое мы хотели бы получить. Однако мы видим, что это уравнение существует лишь в форме, связанной с предшествующим уравнением преобразованием (40).

Прежде всего запишем новые уравнения движения. Принимая во внимание уравнение (40), получаем

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \Phi \tilde{\rho}, \quad (41)$$

где

$$\Phi = \Lambda^{-1} L \Lambda. \quad (42)$$

Теперь используем решение уравнений движения (уравнение (32)). Заменим уравнения (36) и (37) более явными неравенствами

$$\Omega(t) = \text{tr } \rho^+(0) e^{iLt} M e^{iLt} \rho(0) \leq 0, \quad (43)$$

$$\frac{d\Omega}{dt} = - \text{tr } \rho^+(0) e^{iLt} i (ML - LM) e^{iLt} \rho(0) \leq 0. \quad (44)$$

Поэтому «микроскопический оператор энтропии» M может не коммутировать с оператором L . Коммутатор и представляет собой ту величину, которая может быть названа «микроскопическим производством энтропии».

Это, конечно, напоминает соотношение неопределенности Гейзенберга и принцип дополнительности Бора. Наиболее интересным результатом оказался тот факт, что здесь мы также обнаружили некоммутативность, но в данном случае между динамикой в том виде, как она выражается оператором L , и «термодинамикой» в том виде, как она выражается оператором M . Следовательно, в данном случае мы имеем дело с новым и в высшей степени интересным типом комплементарности между динамикой, требующей знания траекторий или волновых функций, и термодинамикой, требующей существования энтропии.

Преобразуя уравнение (44) в новую форму, получаем для производства энтропии следующее выражение:

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\operatorname{tr} \tilde{\rho}^+(0) e^{i\Phi^+ t} (\Phi - \Phi^+), \quad (45)$$

$$e^{-i\Phi t} \tilde{\rho}^-(0) \leq 0.$$

Отсюда следует, что разность между Φ и сопряженным эрмитовым оператором Φ^+ не обязательно равна нулю:

$$i(\Phi - \Phi^+) \geq 0. \quad (46)$$

Таким образом, мы приходим к важному выводу: новый оператор движения, появляющийся в преобразованном уравнении Лиувилля (уравнение (41)), более не может быть эрмитовым оператором, в отличие от оператора L уравнения Лиувилля. Это значит, что мы должны оставить обычный класс унитарных (или антиунитарных) преобразований и расширить область используемых симметрий квантовомеханических операторов. К счастью, установить класс преобразований, которые мы теперь рассмотрим, не составляет особого труда. Средние величины можно рассчитывать как при прежнем, так и при новом способе задания функций. Результаты должны быть получены одни и те же. Иными словами, требуется, чтобы

$$\langle A \rangle = \operatorname{tr} A^+ \rho = \operatorname{tr} \tilde{A} + \tilde{\rho}. \quad (47)$$

Более того, нас интересуют преобразования, явно зависящие от оператора Лиувилля. Это и есть физическое обоснование теории. Мы видели, что в уравнениях типа уравнений Больцмана Lt -симметрия нарушается. Мы хотим при помощи используемого нами преобразования получить именно эту новую симметрию (20). Это можно сделать, лишь рассмотрев L -зависимые преобразования $\Lambda(L)$. Наконец, используя тот факт, что плотность ρ и наблюдаемые величины описываются одними и теми же уравнениями движения, но L заменяется на $-L$, получаем следующее основное условие:

$$\Lambda^{-1}(L) = \Lambda^+(-L), \quad (48)$$

в данном случае заменяющее обычное условие унитарности, налагаемое на квантовомеханические преобразования.

Нет ничего удивительного в том, что мы действительно нашли закон неунитарного преобразования. Унитарные преобразования это не более чем многократные подобные изменения координат системы, не изменяющие физической сущности проблемы. Какова бы ни была система координат, в которой система рассматривается, физическая сущность системы остается неизменной. В данном случае, однако, мы имеем дело с проблемой совершенно иного характера. Наша цель состоит в том, чтобы найти способ,

позволяющий перейти от описания системы на языке динамики к ее описанию на языке термодинамики. Именно в этом и состоит причина того, что нам потребовалось ввести резкие изменения в способы задания функций, что нашло выражение в использовании нового закона преобразования (уравнение (48)). Я назвал этот тип преобразования функций «звездно-унитарным» и предложил обозначить его следующим образом:

$$\Lambda^*(L) = \Lambda^+(-L). \quad (49)$$

Я буду называть Λ^* «звездно-эрмитовым» оператором, связанным с оператором L (знак звездочки всегда означает инверсию $L \rightarrow -L$). Из уравнения (48) следует, что для звездно-унитарного преобразования обратное преобразование равно сопряженному с ним звездному эрмитову оператору.

Рассмотрим теперь уравнение (42). Используя тот факт, что оператор L , так же как операторы уравнений (48) и (49), являются эрмитовыми операторами, получаем

$$\Phi^* = \Phi^+(-L) = -\Phi(L), \quad (50)$$

или

$$(i\Phi)^* = i\Phi. \quad (51)$$

Наиболее интересным из полученных выше результатов является тот факт, что оператор уравнения движения оказался звездным эрмитовым оператором. Звездным эрмитовым оператором может быть либо оператор, четный относительно L -инверсии (это означает, что когда L заменяют на $-L$, знак оператора не изменяется), либо антиэрмитовый и нечетный (нечетность означает, что при замене L на $-L$ знак изменяется). Поэтому выражение для обобщенного звездного эрмитова оператора имеет следующий вид:

$$i\Phi = (i\Phi^e) + (i\Phi^o). \quad (52)$$

В этом уравнении верхние индексы e и o относятся соответственно к четной и нечетной частям нового оператора временной эволюции Φ .

Условие диссипативности (уравнение (46)), означающее существование функции Ляпунова Ω , теперь приобретает следующий вид:

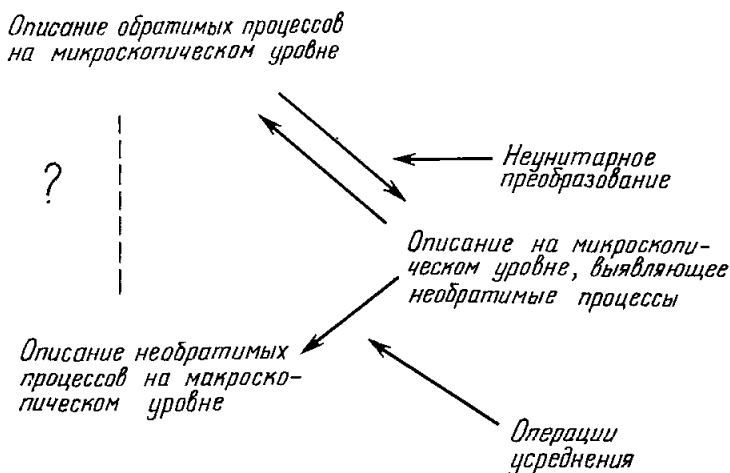
$$i\Phi^e > 0. \quad (53)$$

Это четная часть уравнения, отвечающая «производству энтропии». Подведем итоги. Мы получили новую форму уравнения для систем, рассматриваемых на микроскопическом уровне (подобного уравнению Лиувилля классической или квантовой механики), имеющего в явной форме член, который можно рассматривать как функцию Ляпунова. Иными словами, уравнение

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = (\Phi^o + \Phi^e) \tilde{\rho} \quad (54)$$

содержит обратимую часть Φ^o и необратимую часть Φ^e . Симметрия этого нового уравнения точно такая же, как и феноменологического кинетического уравнения Больцмана, поскольку член этого уравнения, характеризующий поток, относительно L -инверсии нечетен, а член, характеризующий столкновения, — четен. Термодинамическое различие между обратимыми и необратимыми процессами, описываемое на макроскопическом уровне, при помощи этого уравнения можно описать на микроскопическом уровне. Отсюда следует, что полученное нами уравнение можно рассматривать как до сих пор отсутствовавшее звено, связывающее динамику обратимых процессов, рассматриваемых на микроскопическом уровне,

с термодинамикой необратимых процессов, рассматриваемых на макроскопическом уровне. Сказанное выше можно изобразить графически в виде следующей схемы:



Чтобы при помощи преобразования Λ получить функцию Ляпунова (уравнение (36)), необходимо тщательно исследовать сингулярности резольвенты, соответствующей оператору Лиувилля (21). Можно показать, как это недавно сделали Теодосопулу и др.²¹, что при небольших отклонениях от термодинамического равновесия функционал Ляпунова Ω (уравнение (36)) сводится к макроскопической величине $\delta^2 S$ (уравнение (9)). Кроме того, при этом во времени эволюционируют только величины, удовлетворяющие закону сохранения. Это означает, что нам удалось в самой общей форме, по крайней мере для онзагеровской области, установить взаимосвязь между термодинамикой необратимых процессов и статистической механикой. Следует подчеркнуть, что, по существу, это означает дальнейшее расширение применимости результатов, давно полученных в рамках теории Больцмана, справедливой для разреженных газов (25).

ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Введение термодинамической необратимости с помощью теории неунитарных преобразований ведет к глубокому изменению структуры динамики. Мы перешли от групп к полугруппам, от траекторий к процессам. Следует, однако, подчеркнуть, что эти изменения соответствуют некоторым глобальным изменениям, происшедшим в нашем понимании физического мира в течение XX века.

Одно из наиболее важных положений теории относительности Эйнштейна утверждает, что проблемы, касающиеся пространства и времени, нельзя обсуждать в отрыве от проблем, касающихся скорости света, ибо скорость передачи сигналов ограничена скоростью света. Аналогично, исключение «ненаблюдаемых» играет важную роль в основном подходе к квантовой теории, разработанном Гейзенбергом.

Эйнштейн и Бор часто подчеркивали, что между теорией относительности и термодинамикой имеется аналогия. Действительно, мы не можем распространять сигналы с произвольной скоростью, и мы не можем построить вечный двигатель, запрещенный вторым законом термодинамики.

При описании системы на микроскопическом уровне этот запрет означает, что величины, хорошо определяемые с точки зрения механики, не могут быть наблюдаемыми, если система удовлетворяет второму закону термодинамики. Например, траектория системы, рассматриваемой как единое целое, не может быть наблюдаемой. В самом деле, из утверждения, что такую траекторию можно наблюдать, следует, что в каждый данный момент времени мы могли бы различать две траектории, а это означает, что концепция теплового равновесия теряет свой смысл. Следовательно, динамика и термодинамика ограничивают область применения друг друга.

Интересно, что имеются и иные причины, которые в данное время, по-видимому, наводят на мысль, что связь между динамическим взаимодействием и необратимостью может играть более глубокую роль, чем это мы могли себе представить до сих пор. Согласно классической теории интегрируемых систем, сыгравшей столь важную роль в разработке квантовой механики, все взаимодействия могут быть исключены при помощи соответствующего канонического преобразования. Возникает, однако, вопрос, действительно ли подобная система является истинным прототипом подлежащих рассмотрению динамических систем, в особенности в тех случаях, когда предмет исследования — системы, содержащие взаимодействующие друг с другом элементарные частицы? Не должны ли мы попытаться посмотреть, что получится, если мы сначала прибегнем к неканоническому ее описанию, позволяющему на микроскопическом уровне по отдельности рассмотреть идущие в системе обратимые процессы, и лишь затем исключить обратимую часть, с тем чтобы получить описание хорошо определенных, но все еще взаимодействующих друг с другом элементов системы?

Можно надеяться, что ответы на эти вопросы, вероятно, будут получены в ближайшие годы. Тем не менее уровень развития теории, достигнутый уже сейчас, позволяет нам выделить различные уровни времени: время, выражаемое понятием классической или квантовой механики, время, связанное с необратимостью процесса через функцию Ляпунова, и время, характеризующее «историю» системы через бифуркации. Я полагаю, что на основе проведенного выше выделения различных концепций времени можно достичь лучшей интеграции теоретической физики и химии с другими науками о природе, чем это имеет место сегодня.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

- [1. Plank M. Vorlesungen über Thermodynamik.— Lpz.: Teubner, 1930.
2. Prigogine I. Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles: Thesis.— University of Brussels, 1945.
3. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations.— N.Y.: Wiley-Interscience, 1971.— (Перевод: Глэнсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.— М.: Мир, 1973)*.
4. De Groot S. R., Mazur P. Non-equilibrium Thermodynamics.— Amsterdam: North-Holland, 1969.— При упоминании теории необратимых линейных процессов обычно ссылаются на эту книгу.
5. Onsager L.— Phys. Rev., 1931, v. 37, p. 405.
6. Prigogine I.— Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., 1945, t. 31, p. 600.
7. Defay R., Prigogine I., Sanfeld A. J. Colloid Interface Sci., 1977, v. 58, p. 598.
8. Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Non-equilibrium Systems. N.Y.: Wiley-Interscience, 1977.— Ch. 7.— (Перевод: Николис Г., Пригожин И. Саморегуляция в неравновесных системах.— М.: Мир, 1969).

*) Указание переводов добавлено переводчиком.

9. Turing A. M.—Phil. Trans. Roy. Soc. Ser. B, 1952, v. 237, p. 37.
10. Thom R. *Stabilité Structurale et Morphogenèse*.—N.Y.: Benjamin, 1972.
11. Barucha-Reid A. T. *Elements of the theory of Markov Processes and their applications*.—N.Y.: McGraw-Hill, 1960.—При упоминании теории Маркова обычно ссылаются на эту книгу.
12. Nicolis G., Babloyantz A.—J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 2632.
13. Nicolis G., Prigogine I.—Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1971, v. 68, p. 2102.
14. Malek-Mansour M., Nicolis G.—J. Stat. Phys., 1975, v. 13, p. 197.
15. Schlögl F.—Zs. Phys., 1971, Bd. 248, S. 446; 1972, Bd. 253, p. 147.
16. Nicolis G., Turner J. W.—Physica. Ser. A, 1977, v. 89, p. 326.
17. Lemarchand H., Nicolis G.—Ibid., 1976, v. 82, p. 521.
18. Prigogine I.—In: *The Boltzmann Equation*/Ed. E.G.D. Cohen, W. Thirring.—N.Y.: Springer-Verlag, 1973.—P. 401.
19. Изящное изложение данной точки зрения содержится в статье: Uhlenbeck G. E.—In: *The Physicist's Conception of Nature*/Ed. J. Mehra. Dordrecht, Holland, Reidel, 1973 — p. 501.
20. Prigogine I., George C., Henin F., Rosenfeld L.—Chem. Scripta, 1973, v. 4, p. 5.
21. Grecos A., Guo T., Guo W.—Physica. Ser. A, 1975, v. 80, p. 421.
22. Prigogine I., Mauné F., George C., de Haan M.—Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., 1977, v. 74, p. 4152.
23. Misra B.—Ibid., 1978, v. 75, p. 1629.
24. Theodosopulu M., Grecos A., Prigogine I.—Physica (in press).
25. Prigogine I.—Physica, 1949, v. 14, p. 172; v. 15, p. 272.
26. Результаты исследований, изложенные в данной лекции, были получены в тесном сотрудничестве с моими коллегами, работающими в Брюсселе и Остине. Поблагодарить каждого из них лично, к сожалению, невозможно. Я хочу, однако, выразить искреннюю признательность проф. Г. Николису и проф. Дж. Мехре за помощь, оказанную ими при подготовке заключительной редакции текста данной лекции.