

## Диссипативная самоорганизация: теория

В случае интенсивного притока энергии извне оказывается возможным образование организованных *диссипативных структур*, являющихся следствием эволюции системы в сильно неравновесных условиях (*диссипативная самоорганизация*). В данном случае движущей силой организации системы является стремление к увеличению энтропии. К числу диссипативных самоорганизованных структур относят пространственно-периодические конвективные системы, системы с хаотическим поведением, некоторые типы динамических фрактальных структур, периодические пространственно-временные структуры (автоколебания и автоволны).

Одним из механизмов возникновения диссипативной самоорганизации являются процессы перераспределения энергии за счет возникновения конвективных потоков. Очевидно, что интенсивный приток энергии извне приводит к локальному “перегреву” части системы, а следовательно и к значительному падению энтропии системы в целом. Кроме того, если приток энергии является непрерывным, то в устойчивом состоянии входящий теплопоток должен уравниваться передачей энергии во внешнюю среду. Перераспределение энергии внутри системы может осуществляться за счет обычных механизмов переноса энергии (например теплообмена). Однако если скорость теплопередачи оказывается слишком мала, а суммарная энтропия системы оказывается ниже некоторого критического значения, то в системе становится возможным смена механизма теплопереноса с образованием конвективных или турбулентных потоков. При этом, в однородных, симметричных системах может наблюдаться формирование упорядоченных диссипативных структур.

Рассмотрим в качестве примера свободную конвекцию в жидкостях, которая может быть вызвана действием следующих массовых сил:

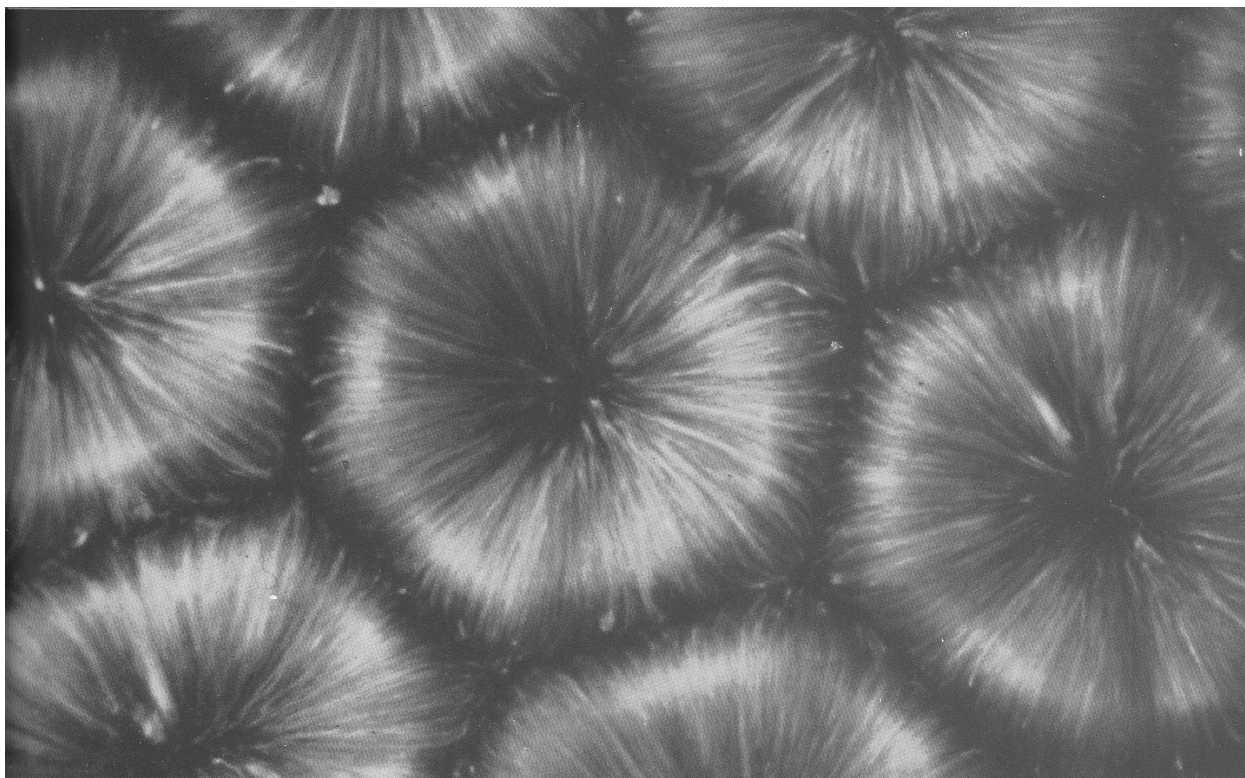
- термогравитационных – возникающих в поле силы тяжести из-за разных плотностей областей жидкости, имеющих различную температуру.
- концентрационных – возникающих в поле сил тяжести, в системе, имеющей области с разной концентрацией примесей, а значит, и плотностью.
- магнитногидродинамических – возникающих в жидкостях, содержащих ферромагнитные частицы.

Кроме массовых сил свободную конвекцию еще может вызвать действие поверхностной силы – силы Марангони. Эта сила действует в системах, в которых возникает разность сил поверхностного натяжения на поверхности и в глубине неравномерно нагретой жидкости, так как они сильно зависят от температуры.

Предсказание поведения диссипативных структур становится возможным с использованием критерия подобия в качестве управляющего параметра системы (в термодинамической терминологии). В общем случае для свободной конвекции таким критерием является число Релея:

$$Ra = \frac{g \cdot \rho \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot l^3}{\eta \cdot a}, \quad (2.1)$$

где  $g$  – ускорение свободного падения,  $\rho$  – плотность,  $\beta$  – коэффициент теплового расширения,  $\Delta T$  – перепад температур,  $l$  – характерная длина образца,  $\eta$  – вязкость и  $a$  – температуропроводность. Согласно экспериментальным данным при  $Ra < 10^3$  в таких системах преобладает броуновское движение молекул, при  $Ra \sim 10^5$  возникают упорядоченные структуры и при  $Ra > 10^9$  течение жидкости становится турбулентным.



**Рис. 2.1.** Ячеистая упорядоченная структура, возникшая в результате действия силы Марангони

Классическим примером диссипативной самоорганизации служит образование ячеек Бенара, “роликов” или концентрических конвективных колец, образующихся при увеличении градиента температуры между горизонтальными поверхностями в слое жидкости. В этих условиях в жидкости возникает стационарный поток тепла, который до некоторой величины градиента температур (в зависимости от толщины слоя жидкости) задается исключительно теплопроводностью среды, тогда как по достижении критического состояния броуновское движение молекул сменяется конвективным

движением, совершаемым в микроячейках жидкости согласованно. При этом направление потока (по или против часовой стрелки) в каждой ячейке определяется самой системой и не зависит от внешних факторов. Таким образом, градиент температуры в слое жидкости является управляющим параметром системы, до критического значения которого, флуктуации в системе затухают, однако при достижении критического значения, система переходит в точку бифуркации, где дифференциальное уравнение, описывающее ее поведение, имеет как минимум два различных решения. То есть микрофлуктуации в точке бифуркации определяют поведение системы на макроуровне. Таким образом, диссипативная самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных структур на более высоком иерархическом уровне, чем уровень организации исходной системы. Такие наблюдения оказываются верны для всех типов диссипативных структур.

Теория диссипативной самоорганизации основывается на случайном поведении системы в точке бифуркации, а, следовательно, предполагает случайность морфологии возникающих структур. При этом основным признаком процессов диссипативной самоорганизации является кооперативное поведение системы на микроуровне (в противоположность тенденции к хаотическому поведению элементов консервативных систем). Так, при термодинамическом равновесии вероятность того, что макроскопическое число молекул спонтанно организуется в регулярный поток или сфазированный коллектив, пренебрежимо мала. Диссипативная же система может образовать упорядоченные структуры, вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент, поле излучения) удерживают систему вдали от состояния равновесия. В этом случае реализуется формальный аналог равновесного состояния в закрытой системе – стационарное состояние, которое может существовать бесконечно долго при достижении взаимного баланса притока и оттока тепла.

Поведение открытых систем оказывается во многом аналогично закрытым диссипативным системам. В качестве примера рассмотрим процесс конденсации газа с образованием жидкой или твердой фазы в замкнутом объеме. Отметим, что единственное различие между конденсированными фазами в данном контексте состоит в отсутствии дальнего порядка структуры в жидкости. Очевидно, что при термодинамическом равновесии в системе будет существовать как газовая так и конденсированная фазы, причем переход вещества в конденсированную фазу очевидно соответствует уменьшению энтропии, что на первый взгляд противоречит второму началу термодинамики. Следовательно, такие системы нельзя рассматривать как замкнутые: при возникновении сложной структуры конденсированные фазы выделяют в окружающую среду энтропию

(например, за счет испарения части вещества для равновесия “твердое тело” – газ). Соответственно процесс конденсации газа можно рассматривать как частный случай второго закона термодинамики: если считать открытую систему частью закрытой, то суммарная энтропия расширенной системы будет возрастать благодаря экспорту из упорядоченных участков.

Для характеристики эволюции открытых систем используют понятия локального производства энтропии  $\frac{dS_i}{dt}$  и потока энтропии  $\frac{dS_e}{dt}$ . Локальное производство энтропии соответствует суммарному вкладу всех источников энтропии, которыми могут являться градиенты температуры, внешних полей, механических или химических потенциалов и др., называемые обобщенными термодинамическими силами. Производство энтропии выражается суммой произведений всевозможных потоков  $J_i$  и обобщенных сил  $X_i$ . Прирост энтропии в открытой системе ведет к выделению некомпенсированной теплоты, которая носит название локальной функции диссипации:

$$\Psi = \frac{dQ}{dt} = T \frac{dS_i}{dt} = T \sum_i J_i X_i. \quad (2.2)$$

Очевидно, что в равновесном состоянии локальное производство энтропии и термодинамические силы равны нулю, тогда как в неравновесном состоянии в системе возникают потоки. В общем случае любой поток является функцией всех  $k$  термодинамических сил  $X_k$ :

$$J_i = J_i(X_1, X_2, \dots, X_k), \quad (2.3)$$

Разлагая эту функцию в ряд вблизи состояния равновесия  $X_{l..k} = 0$

$$J_i = J_i(0) + \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_k \partial X_l} X_k X_l + \dots, \quad (2.4)$$

ограничиваясь первым членом ряда и учитывая, что в состоянии равновесия  $J_i(0) = 0$ , получаем

$$J_i = \sum_k \frac{\partial J_i}{\partial X_k} X_k = \sum_k L_{ik} X_k. \quad (2.5)$$

Коэффициенты пропорциональности  $L_{ik}$  называют феноменологическими коэффициентами Онсагера, определяющими влияние сил  $X_k$  на поток  $J_i$ . Очевидно, что теоретическое описание и моделирование неравновесных процессов в открытых системах требует экспериментального определения или расчета феноменологических коэффициентов, что часто оказывается связано с решением сложных технических или математических задач. Количество независимых феноменологических коэффициентов,

которые необходимо знать в действительности, может быть сокращено исходя из соображений симметрии (принцип симметрии Кюри) и соотношений взаимности Онсагера.

### **Принцип Кюри**

Принцип Кюри накладывает ограничения на связь потоков различной тензорной размерности. В соответствии с этим принципом скалярные термодинамические силы (соответствующие структурным и фазовым переходам, а также химическим взаимодействиям) не могут оказывать влияния на векторные (диффузия, теплопроводность, линейные потенциальные поля) или тензорные (вязкие течения) потоки, и наоборот. При этом размерность термодинамической силы сохраняется в порожденном ею *самопроизвольном* потоке.

Изменение симметричных условий оказывается возможным только в случае суперпозиции элементов симметрии (задаваемых размерностью термодинамических сил) или наложении краевых условий на границе системы. В этом случае говорят о *вынужденных* потоках.

### **Соотношения взаимности Онсагера**

Теория Онсагера постулирует, что в случае выполнения линейных феноменологических законов

$$L_{ik} = L_{ki}, \quad (2.6)$$

то есть влияние силы  $X_k$  на поток  $J_i$  равно влиянию силы  $X_i$  на поток  $J_k$ . Физический смысл этого выражения состоит в равной вероятности переходов между микросостояниями системы ввиду кросс-корреляции различных физических явлений (например пьезо- и термоэлектрические, магнето- и электрострикционные, магнеторезистивные и магнетокалориметрические эффекты), что, по сути, является принципом детального равновесия в терминологии химической кинетики.

### **Теорема Глансдорфа-Пригожина**

Самопроизвольность протекающих в открытых системах термодинамических процессов ( $\Psi \geq 0$ ) накладывает ограничения на значения коэффициентов Онсагера: коэффициенты соответствующие самопроизвольным потокам обязательно должны являться положительными, тогда как коэффициенты перекрестных процессов могут иметь любой знак.

Основываясь на соотношениях взаимности Онсагера И. Р. Пригожиным в 1947 году была доказана теорема, впоследствии получившая название теоремы Пригожина (или Глансдорфа-Пригожина), согласно которой стационарному состоянию системы, в

условиях, препятствующих достижению равновесного состояния, соответствует минимальное производство энтропии. Необходимым условием выполнения теоремы Пригожина является постоянство феноменологических коэффициентов Онсагера, тогда как для многих реальных систем наблюдаются отклонения от принципа минимизации производства энтропии, а поведение системы может быть очень сложным.

В тоже время теорема Пригожина находит подтверждение в существовании многих реальных объектов и явлений. Например, микроструктура твердых тел обычно включает 3 и более уровней организации (атом-элементарная ячейка-зерно-агрегат-агломерат-макроскопический объект), в жидкостях часто наблюдается ближний порядок, а поверхность любого тела покрывается тонкой, и часто структурированной, пленкой адсорбированных молекул. Еще более явно эволюция прослеживается на примере живых систем: полимерные цепи пептидов, белков и рибонуклеиновых кислот в зависимости от внешних условий формируют различные глобулярные структуры, впоследствии, организуясь в простейшие клеточные микроорганизмы. Обобщая теорему Пригожина можно сделать вывод, что любая однородная метастабильная система, в неравновесных условиях, вблизи состояния равновесия (важно отметить, что принцип минимизации производства энтропии не выполняется в условиях далеких от равновесных), будет стремиться к дальнейшей организации (на новом иерархическом уровне), а не к разбиению на составные элементы с увеличением энтропии системы. Этот закон открывает возможность самопроизвольной эволюции систем за счет накопления “отрицательной” энтропии (относительно энтропии равновесного состояния микроэлементов системы). Для этого эволюционный процесс очевидно должен включать разделенные в пространственно-временном континууме стадии формирования, а, следовательно, результирующая метастабильная система будет обладать несколькими уровнями организации. Следовательно, самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе.

Однако, как уже отмечалось выше, самоорганизация оказывается невозможной вдали от состояния равновесия, что, опять же, требует наличия (локального) минимума энергии в одном из микросостояний системы. С другой стороны, любая термодинамическая сила, обуславливающая эволюцию системы, должна представлять собой градиентное поле, определяющее разность потенциалов в различных точках пространства (или времени). Среди всевозможных потенциальных полей, действующих в реальных системах, преобладают именно градиентные поля создающие монотонно изменяющийся потенциал как функцию расстояния от точки приложения поля. Таким

образом, для существования минимума энергии требуется наличие как минимум двух градиентных полей. То есть, необходимым **условием проявления процессов самоорганизации является наличие нескольких (как минимум двух) противонаправленных градиентных полей одной размерности, формирующих минимум энергии как функцию расстояния (или времени) в процессах пространственной (или временной) самоорганизации.** Причем чем более выраженным является минимум энергии, тем большую степень упорядочения будут проявлять организованные структуры.

Другим важным условием возможности организации системы является ее **однородность**. Так, четкая пространственная организация системы требует возникновения периодической сетки центров, в которых потенциальная энергия минимальна, для чего в свою очередь необходим одинаковый размер элементов системы и равенство действующих термодинамических сил в различных точках. Соответственно, для наблюдения временной самоорганизации нужно соблюсти условия цикличности скоростей термодинамических процессов и химических потенциалов ее элементов.

С другой стороны эволюция системы естественно невозможна (кинетически) без влияния нескомпенсированных термодинамических сил. То есть, для того чтобы система могла эволюционировать, необходим внешний источник энергии, как бы “размораживающий” систему и определяющий ее движение к состоянию равновесия (то есть термодинамические факторы должны превалировать над кинетическими).

### **Контрольные вопросы**

1. Чем отличаются явления диссипативной и консервативной самоорганизации?
2. К какому типу самоорганизации (консервативной или диссипативной) можно отнести кристаллизацию твердого вещества из жидкости или газа? Почему?
3. Оцените диаметр «валиков», образующихся в прямоугольном стеклянном сосуде при нагревании масла с плотностью  $3 \text{ г/см}^3$ , вязкостью  $0,3 \text{ Па}\cdot\text{с}$ , коэффициентом термического расширения  $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ , коэффициентом теплопроводности  $0,7 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  и теплоемкостью  $290 \text{ кДж/(кг}\cdot\text{К)}$ , если разность температур на верхней и нижней поверхностях составляет  $20^\circ\text{C}$  (верхняя поверхность масла закрыта стеклом)
4. Почему для возникновения самоорганизации в системе необходимо наличие как минимум двух градиентных полей? Какие ограничения накладываются на эти поля?

### **Задания для самостоятельной работы.**

1. Какие условия соответствуют возникновению различных структур конвективных течений: ячеистой, валиков, концентрических колец? Что является движущей силой их возникновения? Указание: ответ на этот вопрос коротко и ясно изложен в книге «Атлас

течений жидкостей и газов» ([http://www.imec.msu.ru/content/nio/VanDaik/vd\\_5.html](http://www.imec.msu.ru/content/nio/VanDaik/vd_5.html)), там же есть прекрасные иллюстрации этих течений.

2. Приведите пример пространственно-временных диссипативных структур (подсказка – реакция Белоусова-Жаботинского, динамика популяций). Какие условия необходимо для их возникновения?

**Рекомендуемая литература**

1. И. Пригожин, Д. Кондепуди. Современная термодинамика. Москва, Мир, 2002.
2. И. Пригожин, И. Стенгерс. Порядок из хаоса. Москва, Мир, Эдиториал УРСС, 2000.
3. Альбом течений жидкости и газа. Пер. с англ. Сост. М. Ван-Дайк. Москва: Мир, 1986, 184 с.
4. [http://www.imec.msu.ru/content/nio/VanDaik/vd\\_5.html](http://www.imec.msu.ru/content/nio/VanDaik/vd_5.html)