

ISSN 1561-8331(Print)

ISSN 2524-2342(Online)

УДК 519.2+519.6:541.64:544.23.02:547.458.84

<https://doi.org/10.292.35/1561-8331-2021-57-2-162-176>

Поступила в редакцию 17.11.2020

Received 17.11.2020

**Н. А. Макаревич***Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь Северный (Арктический)  
федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск, Россия***ТЕРМОДИНАМИКА РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ  
В НОВОМ ФОРМАЛИЗМЕ РЕНЬИ И ТСАЛЛИСА**

**Аннотация.** В уравнения информационной энтропии Реньи и Тсаллиса введен обобщенный фактор неидеальности систем  $g$  (The generalized non-ideality factor of systems (GNF) и получены новые выражения информационной и термодинамической энтропий с дольным моментом порядка – энтропийным  $g_S$  и термодинамическим  $g_{th}$  факторами неидеальности. Уравнения в формализме Реньи и Тсаллиса:  $S_{g_S}^{M-Rn}(p) = \frac{R}{1-g_S} \ln \sum_i^N p_i^{g_S}$ ;  $S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left( \sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1} \right)$ ;

$S_{g_S}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{g_S})}{g_S^{-1}}$ ;  $S_{g_{th}}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{1-g_{th}})}{g_{th}}$  описывают самоорганизованные структуры существенно неравновесных систем и могут быть использованы при изучении топологических и конформационных свойств растворов высокомолекулярных соединений. GNF:  $g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle$ , где  $-\beta_{ord} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$  и  $\alpha_{nord} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$  – относительные средние характеристики ( $p_i$  – статистические вероятности) противоположно протекающих процессов. Фактор  $g$  изменяется в интервале  $0 \leq g \leq 2$  и зависит от того, какой из конкурентных процессов превалирует. Приведен алгоритм расчета термодинамических функций состояния исследуемой системы. Уравнения предназначены для проведения расчетов термодинамических функций объектов фрактальной природы, включая реальные растворы синтетических и природных высокомолекулярных соединений растительного и животного происхождения (гиперразветвленные структуры, дендримеры, лигнины, биологические системы, дендриты, системы внутренних органов, кровеносных сосудов и т. д.).

**Ключевые слова:** фрактальные структуры, фактор неидеальности систем, информационная и термодинамическая энтропия, скейлинг, термодинамика растворов полимеров

**Для цитирования.** Макаревич, Н. А. Термодинамика реальных растворов полимеров в новом формализме Реньи и Тсаллиса / Н. А. Макаревич // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2021. Т. 57, № 2. – С. 162–176. <https://doi.org/10.292.35/1561-8331-2021-57-2-162-176>

**N. A. Makarevich***Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus Northern (Arctic) Federal University named after  
M. V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia***THERMODYNAMICS OF REAL POLYMER SOLUTIONS IN THE NEW RENYI  
AND TSALLIS FORMALISM**

**Annotation.** The generalized non-ideality factor of systems (GNF) was introduced into the Renyi and Tsallis information entropy equations, and new expressions were obtained for information and thermodynamic entropies with a fractional moment of the order entropy  $g_S$  and thermodynamic  $g_{th}$  nonideality factors. Equations in formalism of Renyi and Tsallis:

$$S_{g_S}^{M-Rn}(p) = \frac{R}{1-g_S} \ln \sum_i^N p_i^{g_S}; \quad S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left( \sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1} \right); \quad S_{g_S}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{g_S})}{g_S^{-1}}; \quad S_{g_{th}}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{1-g_{th}})}{g_{th}}$$

The equations describe self-organized structures of essentially non-equilibrium systems and can be used in studying the topological and conformational properties of solutions of high-molecular compounds. GNF:  $g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle$ ,

where  $-\beta_{ord} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$  and  $\alpha_{nord} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$  are relative average characteristics ( $p_i$  are statistical probabilities) of opposite processes. Factor  $g$  varies in the range  $0 \leq g \leq 2$  and depends on which of the competitive processes prevails. An algorithm for calculating the thermodynamic functions of the state of the system under study is presented. The equations are intended for calculating the thermodynamic functions of objects of fractal nature, including real solutions of synthetic and natural high-molecular compounds of plant and animal origin (hyper branched structures, dendrimers, lignins, biological systems, dendrites, systems of internal organs, blood vessels, etc.).

**Keywords:** fractal structures, nonideality factor of systems, informational and thermodynamic entropy, scaling, solutions of macromolecular compounds, thermodynamics of polymer solutions

**For citation:** Makarevich N. A. Thermodynamics of real polymer solutions in the new Rényi and Tsallis formalism. *Vesti Natsyunal'noi akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Chemical series*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 162–176 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-2-162-176>

**Введение.** Энтропийно-фрактальный подход – один из универсальных инструментов анализа сложных открытых систем самой разной природы [1–3], оперирующий взаимно дополняющими понятиями: энтропия ( $S$ ) как мера хаотичности и как мера недостающей информации о состоянии системы (Л. Больцман, Дж. Гиббс, К. Шеннон, Н. Колмогоров, А. Реньи, К. Тсаллис и др.); фрактал с его ключевой характеристикой ( $d$  – фрактальная размерность) – предельно упорядоченная, самоподобная и масштабно инвариантная структура (Кантор, Хаусдорф, Мандельброт и др.) [1, 3].

В открытых (реальных) термодинамических системах, обменивающихся энергией и негэнтропией с внешней средой, протекают процессы спонтанного формирования сложных, как правило, фрактальных структур, благодаря информационному управлению [4, 5].

В настоящей работе предпринята попытка ввести обобщенный фактор неидеальности систем  $g \equiv \text{GNF}$  (The generalized non-ideality factor of systems) [7, 21] в уравнения информационной энтропии [6, 8], описывающие самоорганизованные структуры существенно неравновесных систем, т. е. фрактальные структуры с приложением на изучение термодинамики, топологических и конформационных свойств растворов высокомолекулярных соединений [9–11, 32].

Используя характеристики GNF в энтропийно-фрактальном анализе можно значительно расширить практические и теоретические возможности этого стремительно развивающегося математического аппарата. Для обоснования связи между  $S$ ,  $d$  и  $g$  для получения новых моделей (уравнений) информационно-термодинамических энтропий проанализируем некоторые принятые положения современной энтропийно-фрактальной теории.

**Энтропия и информация – основа традиционного подхода в изучении сложных систем.** Связь между энтропией и информацией была установлена в основополагающей работе Сциларда [12]. В дальнейшем в работах [13, 14] сформулирован негэнтропийный принцип информации, обобщающий второе начало термодинамики, согласно которому как энтропия, так и информация должны рассматриваться и трактоваться совместно [4, 14].

В статистической теории открытых систем только энтропия обладает совокупностью свойств, которые позволяют использовать ее в качестве количественной меры статистической неопределенности в микросостояниях системы [1, 2, 15, 16]. Применение информационного подхода к статистической механике [4, 14, 16, 17] позволило по-новому обосновать равновесное распределение Гиббса [15] и построить неравновесную термодинамику систем [2, 17] на принципе условного максимума информационной энтропии Гиббса–Шеннона [15, 17].

Информационная энтропия Гиббса–Шеннона  $S^{(G-Sh)}$ , являющаяся математическим ожиданием неопределенности в состояниях физической системы, интерпретируется в теории информации как мера неупорядоченности системы (статистического хаоса) и вместе с тем как мера структурной организованности системы (мера недостатка информации о действительной структуре системы), вытекает из формулы Л. Больцмана при условии равновероятности всех  $W$  состояний системы (микрочанонический ансамбль)  $p_i = p_W = 1/W$  (для всех  $i = 1, 2, \dots, W$ ):  $S_W^{(B)} = -\ln p_W$ .

Для различных вероятностей  $p_i$  вводится ансамбль микрочанонических  $i$ -тых подсистем, для которых все  $W_i$  имеют равные вероятности  $p_i$  с энтропией Больцмана:  $S_i^{(B)} = -\ln p_i$ .

Усреднение энтропий  $\langle S_i^{(B)} \rangle$  – (математическое ожидание) приводит к информационной энтропии Гиббса–Шеннона:  $S^{G-Sh} = \langle S_i^{(B)} \rangle_p = -\sum_i^W p_i \ln p_i$ .

Каноническое распределение Гиббса – распределение состояний макроскопической термодинамической системы частиц, находящихся в тепловом равновесии с окружающей средой. Через плотность распределения – каноническое распределение Гиббса представляют [4, 5, 15] как

$p_i = \frac{e^{-\beta H_i}}{Z}$ , где  $\beta = 1/kT$ ;  $k$  – константа Больцмана;  $T$  – термодинамическая температура;  $H = \{H_i\}$  –

гамильтониан;  $Z = \sum_i e^{-\beta H_i}$ .

Большинство систем, находящихся в термодинамическом равновесии, подчиняются статистике Больцмана–Гиббса, с ее тремя ключевыми положениями: определение функционала энтропии  $S = -\sum_i k p_i \ln p_i$  (при условии  $\sum_i p_i = 1$  и  $\sum_i p_i H_i = U$  для канонического ансамбля), где  $U$  – внутренняя энергия; форма равновесного распределения  $p_i = \frac{e^{-\beta H_i}}{Z}$ ; связь с термодинамическими потенциалами  $G$  или  $F$ , например,  $F = -(1/\beta) \ln Z$  и  $U = -(\partial/\partial\beta) \ln Z$ .

Однако многие неравновесные системы и системы с «медленной динамикой» обнаруживают асимптотически степенные статистические распределения [5, 8, 14, 18, 19]. В неравновесной термодинамике при описании существенно неравновесных систем – природных растительных (компонентов древесины – целлюлозы, геммицеллюлозы, лигнина), био- и синтетических полимеров, связанных с процессами самоорганизации структур, предложены альтернативные формы информационных энтропий [8, 19]. При изучении сложных систем и процессов (например, фрактальных и самоорганизующихся структур лигнинов, явления турбулентности и т. д.) в отличие от экспоненциального распределения Гиббса эффективнее «работают» степенные распределения. Например, энтропия Хаврда–Чарвата–Тсаллиса [8]

$$Ts(p) = \frac{1 - \sum_i^n p_i^{q'}}{1 - q'} = \frac{1 - \sum_i^n p_i^q}{q - 1}, \quad (1)$$

в которой К. Тсаллис энтропию в уравнении Гиббса–Шеннона, заменил на энтропию  $-\sum_i^n p_i^{q'} \ln p_i$

со степенным показателем  $q' = 1/q$ , т. е. преобразовал параметр  $\frac{1}{1-q}$ , взятый из уравнения информационной энтропии Реньи,  $Rn(p)$  [6]:

$$Rn(p) = \frac{1}{1-q} \ln \sum_i^n p_i^q, \quad (2)$$

в параметр  $q'/(q'-1)$ . В (1) и (2)  $q$  и  $q'$  – моменты меры  $\varepsilon$ -разбиения (покрытия).

Энтропия Реньи – семейство функционалов, определяющих разнообразие случайности в состоянии системы. Задавая  $q$  – действительное число, удовлетворяющее требованиям  $q \geq 0$ ,  $q \neq 1$ , определяется энтропия с  $q$ -статистикой формулой:  $S_q = S_q(X)$ , где  $p_i = P(X = x_i)$  – вероятность события, состоящего в том, что дискретная случайная величина  $X$  окажется равна своему соответствующему возможному значению,  $n$  – общее число различных возможных значений случайной величины  $X$ . При  $p_1 = p_2 = \dots = p_n = 1/n$ , энтропии Реньи равны:  $S_q(X) = \ln n$  [15]. Кроме абсолютных энтропий Реньи определил спектр мер дивергенций (3), обобщающих расхождение Кульбака–Лейблера [15, 20].

Отличительной особенностью термостатистики А. Реньи является то, что в соответствии со вторым началом термодинамики соблюдается условие максимальности энтропии и, что очень важно, при переходе от термостатистики Гиббса наблюдается фазовый переход упорядочения в системе при максимально возможном значении порядка  $\eta = -q$ , т. е. когда эволюция системы идет в направлении развития спонтанной самоорганизации, сопровождаемой ростом термодинамической энтропии. При этом распределение Реньи [15, 17], в случае степенного гамильтониана, становится степенным, а энтропия  $Rn(p)$ , как и в термодинамике Гиббса, обладает свойством аддитивности, т. е. экстенсивна:  $S(W_1 W_2) = S(W_1) + S(W_2)$ , тогда как энтропия  $Ts(p)$  – неэкстенсивна:  $S(W_1 W_2) \neq S(W_1) + S(W_2)$ . Последнее интерпретировано [12, 19] как необходимое условие при изучении различных неэкстенсивных систем и построении новой термодинамики и новой статистической теории для описания системы с длинной памятью и системы, каждый элемент которой взаимодействует не только с ближайшими соседями, но и со всей системой в целом или ее частями (например, космические гравитирующие системы: звездные скопления, туманности, галактики, скопления галактик и т.п.) [2, 17, 19]. Аналогичные взаимодействия наблюдаются в природных биосистемах животного и растительного происхождения, включая компоненты древесины,

в частности лигнины – биополимеры, входящие в состав ксилемы практически всех наземных высших растений [9, 32].

Важно, что энтропия Тсаллиса, как и Реньи, является обобщением энтропии Кульбака–Лейблера  $D_{KL} \equiv S(p||q)$  (относительная энтропия, выступающая как дивергенция и служащая для оценки «информационного расстояния» – расстояние между двумя плотностями распределения  $p(x)$  и  $q(x)$  в массивах  $X$  и  $Y$ ) [20]

$$S(p||q) = \sum_{x \in X} p(x) \log \frac{p(x)}{q(x)}. \quad (3)$$

Как мера различия двух сравниваемых распределений  $S(p||q)$  должна быть задана на одном и том же домене, например макромолекуле лигнина [2, 9, 18].

Изучение физической информации различия Кульбака, как меры упорядоченности микросостояний при переходах, позволяет ответить на главные вопросы самоорганизации открытых систем [2]. Дивергенция  $D_{KL}$ , как математическое ожидание, широко применяется для изучения открытых неравновесных термодинамических систем [2, 20], к которым, естественно, относятся сложные по структуре гидродинамические системы, образованные высокомолекулярными соединениями [9].

Относительно энтропии Реньи  $Rn(p) \geq 0$ , она, возрастая при  $q = 1$ , переходит в энтропию  $S^{G-Sh}(p)$  и в распределение Гиббса в результате предельного перехода  $\lim_{q \rightarrow 1} Rn = S^G$  и в энтропию  $S^B$  при любых  $q$  для равновероятных распределений  $p$ . Параметр порядка Реньи  $\eta = 1 - q$  превращается в нуль и распределение Реньи [15, 16]  $P_q^{(Rn)} = \sum_i^W (1 - (\beta(q-1)/q)) \Delta H_i)^{1/(q-1)}$ , где  $\Delta H_i = H_i - U$  переходит в распределение Гиббса, кроме того,  $Rn$  переходит и в энтропию  $Ts$  при условии  $|1 - q| = 1$  [15].

Эскортное распределение  $P_{q-}^{(Ts)} = \sum_i^W p_i^{q-}$  с дополнительным условием усреднения  $U = \langle H \rangle_{es} \equiv \sum_i \Delta H_i P_{q-} p_{q-}$  в неэкстенсивной термостатистике Тсаллиса [8, 15] представлено в виде:  $P_{q-}^{(Ts)} = Z_T^{-1} (1 - (\beta'(1 - q')) \Delta H)^{q'/(q'-1)}$ , где  $\beta' = 1/kU$  [15].

Для наглядности на рис. 1–3 показаны теоретические зависимости термодинамических энтропий  $Rn$  и  $Ts$ , от  $p$  и  $q \equiv q'$  (для  $q$  и  $q'$  числовые значения заданы одинаково), отражающие характерные особенности сравниваемых моделей.

Из представленных на рис. 2, 3 зависимостей  $Rn$  и  $Ts$  от  $p$  и  $q$  отчетливо видны принципиальные закономерности: при изменении  $q$  в интервале от 0 до 1 ( $q \neq 1$ ) в модели Реньи для всех значений  $q$  энтропия по абсолютной величине возрастает медленно, достигнув максимального значения вблизи  $q = 1$ , в то время как абсолютные величины энтропии в модели Тсаллиса растут значительно быстрее, т. е. по степенному закону; при  $q = 1$  (особый случай) функционалы энтропий в обеих моделях терпят разрыв (причина тому форма выражения параметров  $\frac{1}{1-q}$  и  $\frac{q'}{q'-1}$ ), обусловленный переходом от упорядочения элементов системы к разупорядочению, при этом энтропия Реньи при единственном вероятностном состоянии ( $p = 0,1$ ) не зависит от  $q$ .

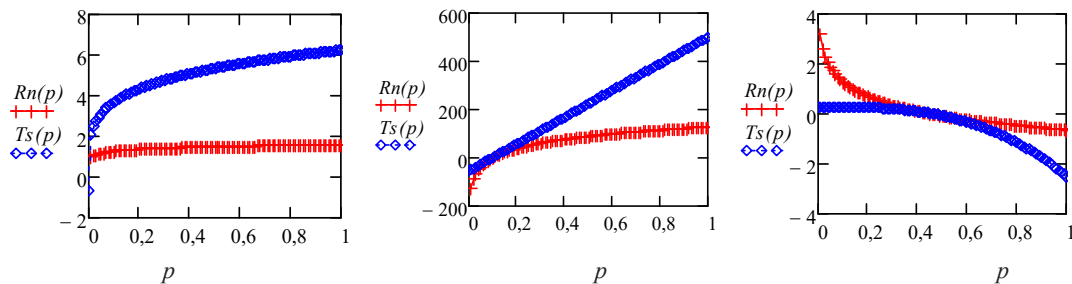


Рис. 1. Зависимости  $Rn$  и  $Ts$  от  $p$ . Слева направо – фиксированные значения  $q = 0,2, q = 0,99, q = 3$   
 Fig. 1. Dependences of  $Rn$  and  $Ts$  on  $p$ . From left to right – fixed values of  $q = 0,2, q = 0,99, q = 3$

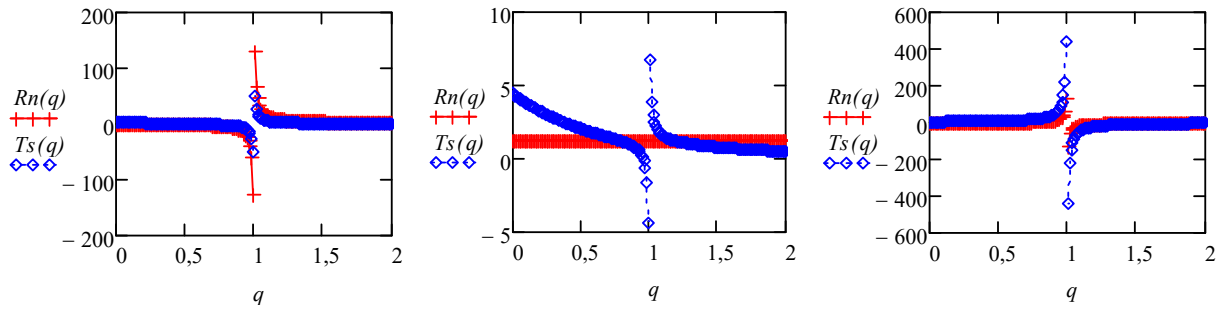


Рис. 2. Зависимости информационной энтропии  $Rn$  и  $Ts$  от  $q$ . Слева направо  $p = 0,01, p = 0,1$  (для  $Rn$  – особый случай),  $p = 1$

Fig. 2. Dependences of information entropy  $Rn$  and  $Ts$  on  $q$ . From left to right:  $p = 0.01, p = 0.1$  (special case for  $Rn$ ),  $p = 1$

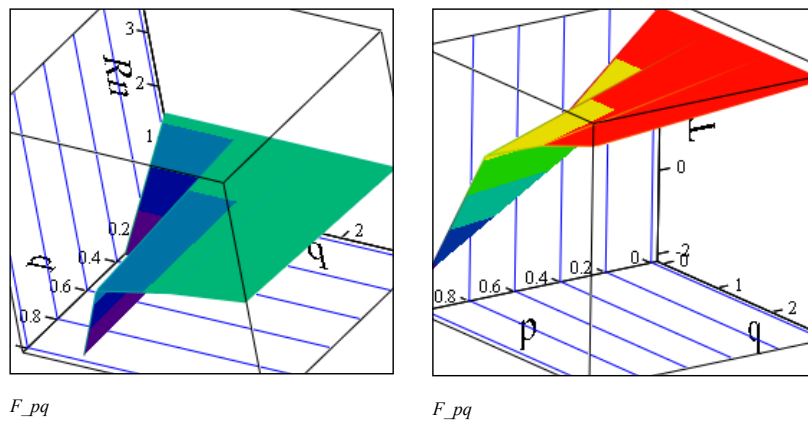


Рис. 3. Зависимость информационной энтропии  $S^{(Rn)}$  и  $S^{(Ts)}$  от  $p$  и  $q$   
 Fig. 3. The dependence of the information entropy  $S^{(Rn)}$  and  $S^{(Ts)}$  on  $p$  and  $q$

Для перехода от информационной энтропии к термодинамической, т. е. для придания ей физического смысла, в уравнениях (1), (2) необходимо ввести множители в виде констант Больцмана  $k_B$  (для одной молекулы) или универсальной газовой постоянной  $R$  (для одного моля).

**Связь фрактальной размерности и энтропии.** Если исследуемая система (реальный объект) обладает свойством многомасштабности и самоподобия, т. е. фрактальными свойствами, то с изменением масштаба  $\varepsilon$  выполняется степенная зависимость  $N(\varepsilon)$ :

$$N(\varepsilon) = \varepsilon^{-d},$$

где  $N$  – число элементов в структуре объекта (например, кластера), базовые элементы покрытия  $\varepsilon$  – размер ячейки разбиения фазового пространства (например,  $\varepsilon$  с радиусом инерции  $R_g$  элемента разбиения кластера);  $d$  – фрактальная размерность Хаусдорфа–Безиковича строго больше топологической [3].

Фрактальным объектом может быть макромолекула с линейной, звездообразной, хаотически разветвленной структурой в глобулярной или клубкообразной конформации и конформационным размером –  $R$  [10]. Для геометрического фрактала  $\varepsilon$  – разбиение для россыпи точек –  $a^0$ , длины кривой  $l-a^1$ , площади  $s-a^2$ , объема  $V-a^3$ , а 0, 1, 2, 3 – евклидова размерность  $D$ , совпадающая с топологической  $n$ , при которой минимальная кратность покрытия множества равна  $n+1$ . Точный размер объекта  $\{l, s, V\}$  может быть получен при переходе к пределу:

$$\{l, s, V\} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} N(\varepsilon) \varepsilon^d = c, \quad 0 < c < \infty,$$

где  $c$  – некоторая постоянная. Для  $n$ -го уровня самоподобного множества  $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} N(\varepsilon) \varepsilon^d = c$ .

В зависимости от выбора метода наблюдения, чувствительного к размеру или к числу частиц [7, 21], следует различать массовую фрактальную размерность  $d_m$  и численную, а точнее, количественную –  $d_n$ . Массовая – через плотность:

$$\rho = \rho_0(R_m/r_{m,0})^{D-dm},$$

количественная – через молярную концентрацию:

$$C_m = C_{m,0}(R_n/r_{n,0})^{D-dn}.$$

Здесь  $\varepsilon_m = R_m/r_{m,0}$ ,  $\varepsilon_n = R_n/r_{n,0}$  ( $R_n$  и  $r_{n,0}$  – размеры объекта и его элементарного звена) соответственно массовые и количественные характеристики фрактальных объектов.

Как известно, множество, порожденное сегментами равной длины с одним показателем скейлинга – размерность Хаусдорфа–Безиковича [3], задается строгим выражением:

$$d_0 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \ln(N(\varepsilon)) / \ln(1/\varepsilon),$$

вытекающим из (4).

Поскольку структура реального объекта не строго самоподобна и нет необходимости в предельном переходе, то наклон линейной зависимости  $d(\ln N(\varepsilon))$  от  $d(\ln \varepsilon)$  с точностью до знака может определять величину фрактальной размерности:

$$d = d(\ln N(\varepsilon)) / d(\ln \varepsilon),$$

погрешность которой зависит от выбора нижней и верхней границ фрактального участка (так поступают при изучении фрактальных свойств коллоидных растворов, к каким относят и растворы полимеров). Например, определение «клеточной размерности»  $d_b$  связано с покрытием поверхности фрактала множеством квадратов  $a^2$  равного размера. Число заполненных квадратов связано с размером  $\varepsilon$  по закону подобия для строго самоподобных фракталов (например, линейные макромолекулы целлюлозы с высокой молярной массой) совпадают с хаусдорфовой  $d_0$ .

При переходе к мультифрактальному анализу, т. е. к ансамблю, имеющему целый континуум фрактальных размерностей («нагруженный» фрактал – агрегаты макромолекул широкого полидисперсного состава), рассматривается предел:

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} (\sum_{i=1}^N p_i^q \varepsilon_i^\tau)^n = c,$$

где  $p_i(\varepsilon_i)$  – вероятность создания фрактала генератором  $\varepsilon$  на  $n$ -том уровне самоподобного множества с числом элементов, равным  $N_i^n$  и множеством показателей  $\tau = \tau(q)$ , формирующим скейлинговое распределение кластеров по размерам. Подбирая  $q$  – момент меры  $\varepsilon$ -разбиения и  $\tau$  такими, при которых предел остается при равенстве всех  $\varepsilon_i$  конечным, т. е.  $\sum_{i=1}^N p_i^q \varepsilon_i^\tau = 1$ , следует

$$\tau = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \ln(\sum_i^N p_i^q) / \ln(1/\varepsilon). \quad (4)$$

Если  $q = 0$ , то  $\tau = d_0$  – размерность Хаусдорфа–Безиковича.

Связи фрактальных размерностей с энтропиями (Л. Больцмана, Дж. Гиббса, К. Шеннона, А. Н. Колмогорова, А. Реньи, К. Тсаллиса и др.) устанавливаются при рассмотрении предела

$$d = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} S(a) / \ln(1/\varepsilon),$$

где в качестве энтропии  $S(a)$  может выступать:  $S^{(B)}$  – Boltzmann,  $S^{(K)}$  – Kolmogorov,  $S^{(R)}$  – Renyi,  $S^{(Ts)}$  – Tsallis и т. д. Например, при  $\tau(q) = d_q(q-1)$  (где  $d_q$  – обобщенная фрактальная размерность Реньи [6]) выражение (4) преобразуется в предел

$$d_q = \frac{1}{q-1} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \ln(\sum_{i=1}^{N(\varepsilon)} p_i^q(\varepsilon)) / \ln(1/\varepsilon), \quad (4a)$$

из которого в дискретном случае следует рассмотренная выше модель (2) – энтропия Реньи  $S^{(R)} \equiv Rn$ . В (4a)  $N(\varepsilon)$  – минимальное число  $d$ -мерных кубиков со стороной, необходимое для покрытия всех элементов структуры макромолекулы,  $p_i(\varepsilon)$  – вероятность, что точка структуры будет принадлежать  $i$ -тому элементу покрытия объема  $\varepsilon^d$ ,  $q$  – параметр изменения (увеличения) меры  $N(\varepsilon)$ . Таким образом устанавливается связь  $S_q^{(R)} \approx \ln^{-d(q)}$  между энтропией и фрактальной размерностью – важнейшей характеристикой реальных объектов, включая природные, такие как лигнины. В общем случае:

$$S(\varepsilon) \approx \ln \varepsilon^{-d}, \text{ т. е. } \varepsilon^{-d} \approx e^{S(\varepsilon)}.$$

**Обобщенный фактор неидеальности реальных систем в некоторых модельных представлениях** (Реньи и Тсаллиса). В энтропийно-фрактальный математический аппарат логично вписывается важный критерий реальных систем – обобщенный фактор неидеальности систем ( $g$ ) GNF (The generalized non-ideality factor of systems) как относительная термодинамическая характеристика [7, 21], связывающая идеальную и реальную модели систем, в которых можно выделить два конкурентных (противоположных по знаку и действию) процесса: порядок (–)  $\leftrightarrow$  хаос (+); притяжение (–)  $\leftrightarrow$  отталкивание (+); сжатие (–)  $\leftrightarrow$  расширение (+); кластеризация (–)  $\leftrightarrow$  распад (+) и т. д. Численное значение  $g$  изменяется в интервале  $0 \leq g \leq 1$  и будет зависеть от того, какой из конкурентных процессов превалирует; при  $g = 1$  поведение элементов системы будет таким же, что и идеальной, прототипом которой она служит.

GNF  $\equiv (g)$  вводится в классические уравнения, пригодные для изучения идеальных систем, процессов и т. д. с целью использования их для описания реальных систем, например в уравнения, отвечающим законам Генри  $P_{\text{осм.}, \text{эксп}} = gP_{\text{осм}}$ ; Рауля  $\Delta P = gP_1^0 N_2$ ,  $\Delta T_{\text{зам}} = gKm$ ,  $\Delta T_{\text{кип}} = gEm$ ; Вант-Гоффа  $P_{\text{осм}} = gcRT$ ; Гиббса  $\Gamma_s = -(c/gRT)(\partial\sigma/\partial \ln c)_{T,p}$ , (где  $\sigma$  – поверхностное натяжение раствора) и многие другие уравнения (математические модели), описывающие поведение реальных физических систем в естественнонаучных областях познания [7, 21]. При этом сам  $g$  также может выступать в форме const, либо уравнения любой сложности, но с обязательным условием, чтобы кроме единицы оно включало разные по знаку, математически и физически обоснованные, относительные (дольные) характеристики противоположно протекающих процессов –  $\beta_{\text{ord}} \equiv 1/n \sum_i^n \beta_i$  – доля упорядоченных элементов и  $\alpha_{\text{nord}} 1/n \sum_i^n \alpha_i$  – доля разупорядоченных элементов системы. В общем случае  $g$  может быть определен через  $\beta_{\text{ord}}$  и  $\alpha_{\text{nord}}$  [7, 21]

$$g = 1 - \beta_{\text{ord}} + \alpha_{\text{nord}}, \quad (5)$$

или через статистические вероятности независимых случайных величин  $A$  и  $B$   $p'_i(B, A) = \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$  противоположных по знаку и действию событий

$$g = 1 + \langle -\beta_{\text{ord}} + \alpha_{\text{nord}} \rangle = 1 + \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle \quad (5a)$$

где  $p'_i(B, A) = \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$  – матожидание событий  $B$  и  $A$ . Статистическая (физическая) вероятность  $p'_i(B) = \beta(B) = \frac{m}{n}$ , и  $p'_i(A) = \alpha(A) = \frac{k}{n}$  – доля фактически наблюдаемых с  $m$  и  $k$  по отношению к общему числу  $n$  событий  $B$  и  $A$  является экспериментальной (физической) характеристикой и называемой частотностью  $w \equiv \beta$  или  $\alpha$  [22], в отличие от «математической» вероятности  $p_i(B)$ ,  $p_i(A)$  – доля случаев, благоприятствующих событиям  $B$  или  $A$ , рассматриваемой в классическом определении. Статистическая вероятность может рассматриваться как дивергенция Кульбака–Лейблера [20].

В отсутствие диссоциации элементов системы, т. е. при  $\alpha_{\text{nord}} = 0$   $g \rightarrow 1$ , а в отсутствие ассоциации элементов системы, т. е. при  $\beta_{\text{ord}} = 0$   $g \rightarrow 2$ . GNF при сравнении экспериментальной

и теоретической (полученной по классическому уравнению) зависимости по заданным значениям переменных четко фиксирует любые отклонения в исследуемой системе от идеальности.

Физический смысл  $g$  как количественной относительной характеристики  $\Phi^*$  – реальной и  $\Phi$  – идеальной систем ( $g = \Phi^*/\Phi$ ) виден, например, из рассмотрения уравнений состояния идеального газа

$$\Phi \Leftrightarrow PV = nRT$$

и реального газа

$$\Phi^* \Leftrightarrow P^*V = n^*RT = gnRT$$

изохорно-изотермического процесса. Здесь соответственно  $\Phi$  и  $\Phi^*$  – функции состояния;  $P$  и  $P^*$  – давление;  $n$  и  $n^*$  – количество молей идеального и реального газа;  $V$ ,  $R$ ,  $T$  – объем, универсальная газовая постоянная, абсолютная температура;  $g = P^*V/PV = n^*/n$  – обобщенный фактор (коэффициент) неидеальности изобарно-изотермического процесса как функция относительной работы реального и идеального газа, а также относительного реального и идеального количества молей в системе, т. е. является либо относительной энергетической, либо относительной количественной (числовой) мерой рассматриваемой системы. Количество молей в системе может меняться в результате протекания реальных процессов межчастичного взаимодействия (ассоциация, кластеризация, т. е. мерой является суммарное количество упорядоченных и свободных элементов системы) и межчастичного отталкивания (диссоциация, распад, т. е. мерой является суммарное количество распавшихся и не подвергнувшихся распаду элементов системы) – коллигативные характеристики системы [7, 21].

При вириальном разложении через молярную концентрацию  $c_m$  (число частиц) фактора неидеальности в ряд Камерлинг–Оннеса, вытекающего из уравнения состояния [6], вновь приходим к (5)

$$g_{th} = 1 + (-B_2c_m) + B_3c_m^2. \quad (5b)$$

Знак (–) указывает на межчастичное притяжение, а (+) – отталкивание. Чередование знаков в четных и нечетных термах вириального разложения доказано многочисленными экспериментами и компьютерными расчетами со второго и выше коэффициентов [23, 24]. В зависимости от условий (температура, концентрация, природа растворителя), в которой находится система, возможна полная компенсация (точки Кюри, Бойля,  $\theta$ -условия) или превалирование состояния, связанное с четными либо нечетными термами. Например, сжатие и набухание отдельных макромолекул или кластеров лигнина [25, 26].

Строго математический фактор  $g$  может быть определен через величины:  $M$  – мера;  $R$  – размер ( $\varepsilon$  – масштаб);  $d$  – размерность в виде отношения  $\ln M^*$  реального –  $M^*$  и  $\ln M_0$  идеального состояний –  $M_0$  объекта

$$g = \ln M^*/\ln M_0 = d/D, \quad (6)$$

где  $M^*$  и  $M_0$  может быть  $N_d$  – число элементов в структуре фрактального реального (например, кластера) или математического объекта (например, салфетка Серпинского) и  $N_D$  – число элементов в структуре объекта в идеальном состоянии, обладающих свойством многомасштабности и самоподобия, то с изменением  $R^*$  выполняется степенная зависимость

$$N_d(\varepsilon) = (R^*/r_0)^{-d} = \varepsilon^{-d},$$

а для этого же объекта в идеальном состоянии

$$N_D(\varepsilon) = (R_0/r_0)^{-D} = \varepsilon^{-D},$$

где  $r_0$  – размер элемента покрытия объекта,  $\varepsilon$  – масштаб. Следовательно,



$$g(\varepsilon) = d \ln(N_d) / d \ln(N_D) = d/D. \quad (6a)$$

$d$  и  $D$  – фрактальная и евклидова (в пространстве Минковского – топологическая) размерности. Фрактальная Хаусдорфова размерность по выбранной  $\varepsilon$  определяется как

$$d = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \ln(N_d) / \ln(\varepsilon).$$

Эти формулы (6, 6a) принципиально устанавливают связь между размерностями  $d$ ,  $D$  и  $g$ .

Из представленных выражений следует, что реальный (фрактальный) объект можно характеризовать мерой множества  $N_d$  элементов, покрывающих (заполняющих) этот объект, а идеальный объект – мерой множества  $N_D$  элементов. Отсюда можно получить три результата (порядок, идеал, беспорядок) для вычисления  $g$ , например, через выражение (6):

$$ord \rightarrow \{0 < g < 1, \text{ при } d < D;$$

$$ideal \rightarrow \{g = 1, \text{ при } D = d;$$

$$nonord \rightarrow \{1 < g < 2, d > D.$$

GNF [21] может быть также определен отношением термодинамических функций, функционалов, параметров, количеством молей реального состояния вещества к идеальному. Фактор  $g$  можно получить и через энергетические характеристики [21], если представить полную энергию системы в виде суммы кинетической  $kT$  и потенциальной энергий  $U(r)$

$$E_{\Sigma} = kT + U(r) = kT + 4\varepsilon \left(-\frac{\sigma}{r}\right)^6 + 4\varepsilon \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$$

далее, нормируя по  $kT$  (эквивалент средней тепловой энергии –  $\langle E \rangle$ )

$$g = 1 + \left[ -\frac{4\varepsilon}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \frac{4\varepsilon}{kT} \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right],$$

где второй терм в выражении – потенциал Ленарда–Джонса [15].

Видим, что эти выражения и (5) согласованы, т. е.

$$\beta_{ord} = -\frac{4\varepsilon}{k_B T} \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6, \quad \text{а} \quad \alpha_{nord} = \frac{4\varepsilon}{k_B T} \cdot \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}.$$

Для энтропийно-мультифрактального анализа логично ввести энергетический (термодинамический, химический) фактор неидеальности  $g_{th}$  через свободную энергию, например, как отношение изобарно-изтермических потенциалов  $\Delta G_i^*/\Delta G_i$  реального и идеального состояний.  $\Delta G_i^* = \mu_i^0(p, T) - \mu_i(p, T, N_i)$  – изменение изобарного потенциала перехода  $i$ -го компонента из стандартного (начального) состояния в реальный раствор  $RT \ln a_i = -\Delta G_i^*$ , а  $RT \ln N_i = -\Delta G_i$  – изменение изобарного потенциала при переходе  $i$ -го компонента из стандартного состояния в идеальный раствор [7, 21], т. е.

$$g_{th} = \frac{\ln a_i}{\ln N_i}, \quad (7)$$

где  $\mu_i^0(p, T)$  и  $\mu_i(p, T, N_i)$  – химические потенциалы,  $a = \gamma_i N_i$  – активность,  $\gamma_i$  – коэффициент активности  $i$ -го компонента системы

$$\text{или } g_{th} = 1 + \frac{\ln \gamma_i}{\ln N_i}.$$

Соотношения устанавливают функциональную связь между GNF, активностью и коэффициентом активности, при этом коэффициент активности может принимать значения как меньше 1 (упорядочение, ассоциация, кластеризация), так и больше 1 (диссоциация). Снова приходим к основному выражению GNF (5). Сравнивая (7) с (5) делаем допущение, что выражения матожиданий  $\left\langle \frac{\ln \gamma_i}{\ln N_i} \right\rangle$  и  $\langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle$ , как доляльные величины, должны быть связаны с относительными функционалами энтропий системы  $S_{real}/S_{id}$ , т. е.

$$g(s) \propto \pm S_{real}/S_{id}$$

отвечающими за ее реальное и идеальное поведения. Следовательно,

$$g_{th} \equiv 1 - \langle \pm S_{real}/S_{id} \rangle.$$

Отсюда при  $S_{real} < 0$  вытекает различие термодинамического  $g_{th}$  и энтропийного  $g(s)$  факторов:

$$g_{th} \equiv 1 + \langle g(s) \rangle. \quad (7a)$$

Из рассмотренных энтропий идеальному состоянию через  $\langle \ln p_i \rangle$ , безусловно, соответствует термодинамическая энтропия Больцмана  $S_{id} \equiv S^{(B)} = -k_B \sum_{i=1}^N \ln p_i$ , а через плотность вероятности  $\{p_i \ln p_i\} - S_{id} \equiv S^{(B-G)} = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$ , либо информационная  $S^{(G-Sh)}$ . Все другие модельные представления энтропий:  $S^{(K)}$ ,  $S^{(R)}$ ,  $S^{(Ts)}$  и т. д. будем считать как энтропии, ответственные за реальное состояние системы.

Далее, исходя из (7)–(7a) и модельных представлений энтропии Реньи  $Rn$  (2) и Тсаллиса  $Ts$  (1), путем замены в (2) параметра  $\eta = 1 - q$  и в (1)  $\eta' = q - 1$  на новый параметр  $g_{th} = 1 + \langle \pm g_S \rangle$  и  $g'_{th} = 1 + \langle \pm g_S \rangle$  получим новые уравнения энтропий, отличающиеся от энтропий Реньи и Тсаллиса тем, что формально выбираемый от  $-\infty$  до  $+\infty$  дробный или целочисленный момент порядка разбиения  $q$  заменен на доляльный ( $0 \div 1$ ) момент порядка  $g_S$  – энтропийный фактор неидеальности систем и  $g_{th}$  – термодинамический (изменяющийся в интервале  $0 \div 2$ ) фактор с ясным физическим смыслом, вытекающим из определений GNF. При этом из (4a) и (5), (7) следует:

$$g_S = q_\tau / q_{N(\varepsilon)}, \quad (7b)$$

где  $q_\tau \equiv q$  – текущий дробный или целочисленный параметр преобразования (увеличения) меры, изменяющийся от 0 до  $q_{N(\varepsilon)}$ ;  $q_{N(\varepsilon)}$  – минимальное число квадратов, кубов с  $\varepsilon$  для покрытия всех элементов структуры. Для евклидовой структуры с размерностью  $D$  (отсутствие ограничений на  $q_\tau$  и  $q_{N(\varepsilon)}$ ) при  $\varepsilon \rightarrow 0$  в пределе  $g_S = 1$ . При таких условиях формализм Реньи и Тсаллиса полностью сохраняется и может быть использован с факторами неидеальности при изучении любых реальных систем, подчиняющихся экспоненциальным (в трактовке Реньи) и степенным (в трактовке Тсаллиса), включая, естественно, биоструктуры.

В формализме Реньи:

$$S_{g_S}^{M-Rn}(p) = \frac{R}{1 - g_S} \ln \sum_i^N p_i^{g_S} \quad (8)$$

$$S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left( \sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1} \right). \quad (8a)$$

При  $g_S = 1$  и  $g_{th} = 0$  (8) и (8a) переходят в энтропию Гиббса–Шеннона ( $S^{(G-Sh)}$ ). Корреляционной энтропией (энтропия столкновений с  $p^2$ ) в модели (8), согласно (7a), станет при  $q_\tau = g_S q_{N(\varepsilon)} = 2$ , а в модели (8a) при  $q_\tau = (g_{th} - 1) q_{N(\varepsilon)} = 2$ .

В формализме Тсаллиса:

$$S_{g_S}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{g_S})}{g_S - 1}; \quad (9)$$

$$S_{g_{th}}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1 - \sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{1-g_{th}})}{g_{th}}. \quad (9a)$$

Как ранее отмечалось [15], энтропия Тсаллиса и  $S_{g_S}^{M-Ts}$  переходит в энтропию Ренни при  $|1 - q| \ll 1$  и в энтропию  $S_{g_S}^{M-Rn}$  при  $|1 - g_S| \ll 1$ .

Новые модели энтропий с термодинамическим  $g_{th}$  и энтропийным  $g_S$  факторами неидеальности систем (рис. 4) логически верно предсказывают изменение энтропии как функции вероятности  $p$  состояния системы, а именно, с упорядочением ( $0 < g_{th} \leq 1$ ) энтропия уменьшается, а с ростом беспорядка ( $1 < g_{th} \leq 2$ ) – возрастет. Это выполнимо при условии (7a):  $g_{th} = 1 + g_S$ , которое легко проверяется соотношениями (6)–(6a):  $g_{th} = d / D$ . При  $d < D$  – упорядочение (например, для лигнина – сжатие макромолекулярного клубка в растворе), при  $d > D$  – его набухание.

Заметим, что при  $0 < g_{th} < 1$  энтропийный фактор  $g_S$  будет со знаком (–), а при  $1 < g_{th} \leq 2$  со знаком (+). Термодинамический фактор  $0 < g_{th} \leq 2$  всегда положительный. Предлагаемые модели энтропий (8)–(8a), (9)–(9a) с новым параметром GNF:  $g_{th}$  и  $g_S$  сохраняют принципиальные особенности оригиналов (1) и (2) с их достоинствами и недостатками. Рассматриваемые модели энтропий ( $Rn$ ,  $Ts$  и вновь полученные  $M-Rn$  и  $M-Ts$ ) для анализа сложных открытых как квазиравновесных, так неравновесных систем являются полуэмпирическими, следовательно, с различными приближениями. И тем не менее, модели с факторами  $g_{th}$  и  $g_S$  могут быть полезными при расчетах в энтропийно-фрактальном анализе сложных систем, если помнить, что в термодинамике экстенсивных систем «работает»  $M-Rn$ , а неэкстенсивных –  $M-Ts$ . При этом при обработке экспериментальных данных необходимо обращать внимание, что абсолютные величины расчетных значений энтропий зависят от назначаемых в моделях значений  $N$  и  $p$ , а для придания физического смысла энтропии требуется вводить размерную константу Больцмана  $k$ , либо универсальную газовую постоянную  $R$ , как это принято в статистической термодинамике. Относительно лигнинов заметим, что фрактальность макромолекулярного кластера определяется комбинаторикой мономерных зеньев в пространстве, следовательно, энтропией.

Обратимся выборочно к некоторым обобщенным результатам исследований гидродинамических свойств растворов и топологической структуры природных полимеров (лигнинов) [9, 29, 30], ограничившись экспериментальными фрактальными размерностями макромолекул лигнина и дополним расчетами энтропии по моделям  $S^{M-Rn}$  и  $S^{M-Ts}$  в качестве фрактальных объектов.

В простейшем случае для линейных полимеров (имитационная модель случайных блужданий без самопересечений) при выполнении принципа гидродинамической эквивалентности в явлениях поступательного и вращательного трения макромолекул, т. е. при равенстве скейлинговых индексов  $(1+a)3 = 1-c = |b| = \nu_F = d^{-1}$ , проводят оценку самоподобной фрактальной размерности  $d$ , получаемой вязкостным, седиментационным и диффузионным методами [25, 26]. При этом учитывается, что критический показатель Флори  $\nu_F$  зависит от размерности пространства  $D$ : при  $D < 4$   $\nu_F = 3/(d+2)$ ; при  $D = 2$   $\nu_F = 0,749$ ;  $D = 3$   $\nu_F = 0,592$ ;  $D > 4$   $\nu_F = 1/2$ , топологическая размерность  $d_t = 1$  [11, 25, 26].

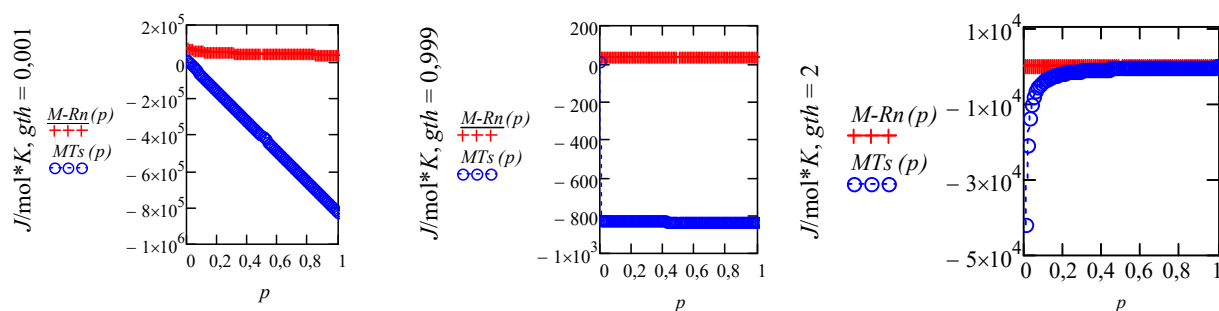


Рис. 4. Зависимость энтропии  $M-Rn$  и  $M-Ts$  от вероятности  $p$  (слева направо) при  $g_{th} \approx 0, g_{th} \approx 1$  и  $g_{th} = 2$

Fig. 4. Dependences of information entropy  $Rn$  and  $Ts$  on  $p$  (from left to right) at  $g_{th} \approx 0, g_{th} \approx 1$  and  $g_{th} = 2$

Выполнение принципа масштабной инвариантности, скейлингового вида зависимости плотности частиц в кластере от его размера и величины  $d$  на рассматриваемом топологическом уровне структурной организации лигнина [7, 21] в сочетании теории о фракталах и компьютерного моделирования [9, 10] позволили на современном уровне проклассифицировать лигнины разного ботанического вида не только по фрактальной размерности, но и по известным конформациям (линейные, гибко- и жесткоцепные, хаотически разветвленные, сшитые) [9–11]. Некоторые экспериментальные данные проверены математическими моделями роста фрактальных кластеров. С позиций критических фрактальных параметров, близкой моделью *bulk*-полимеризации монолигнолов с единичной математической вероятностью считается двух- и трехмерные кинетические модели необратимого роста фрактальных кластеров Виттера–Сандера DLA P-CL (диффузионно-лимитированная агрегация частица–кластер) при броуновском движения частиц [9]. Для описания реальных кластеров оказалась приемлемой модель диффузионно-лимитированной агрегации кластер–кластер (DLA CL-CL), для которой статистической обработкой по числу частиц в кластере  $N$  установлена скейлинговая зависимость  $N \sim R_g^d$ , где  $R_g$  – радиус инерции кластера [9–11].

В таблице представлены экспериментальные и расчетные фрактальные характеристики диоксанлигнина хвойных пород древесины  $DL_{pin}$  (*pinus silvestris*), фракционированные диализованные лигносульфонаты *DLS* и дополнены расчетными значениями факторов  $g_{th}$ ,  $g_s$  с диапазоном энтропии по моделям  $S^{M-Rn}$   $S^{M-Ts}$ . Согласно (6), (6а), расчет  $g_{th}$  фактора проводят по выражению  $g_{th} = d/D$ , размерность  $D = 3$ , а  $g_s$  – согласно (7а):  $g_{th} = 1 + g_s$ .

**Расчетные фрактальные размерности  $d$  кластеров диоксанлигнина с трехмерной хаотически разветвленной структурой цепей по экспериментальным (вязкость, седиментация, диффузия, лазерно-корреляционная спектроскопия) и компьютерным данным [10], а также факторы неидеальности  $g_{th}$  и  $g_s$  в моделях  $S^{M-Rn}$   $S^{M-Ts}$**

**Calculated fractal dimensions of  $d$  clusters of dioxanlignin with a three-dimensional chaotically branched chain structure based on experimental (viscosity, sedimentation, diffusion, laser correlation spectroscopy) and numerical data [10] as well as non-ideality factors  $g_{th}$  and  $g_s$  in  $S^{M-Rn}$ ,  $S^{M-Ts}$  models**

Препарат лигнина	Вид	Вискозиметрия $d = 3/(1+a)$	Седиментация $d = 1/(1-c)$	Диффузия $d = 1/ b $	$d_{cp}$	$g_{th}$	$g_s$	Энтропия, Дж/моль·К	
								$M-Rn$	$M-Ts$
DL	Сосна	2,42	2,86	2,86	2,50	0,83	-0,17	54,1÷46,3	10÷-981,7
DLS	Диализ ТЛС	2,46	2,60	2,27*	2,44	0,79	-0,21	58,9 ÷ 48,6	10,5 ÷ -1,0·10 <sup>3</sup>
Фрактальный кластер [10]	Компьютерное моделирование с $L = 100$ узлов	2,56	2,56	2,56	2,56	0,85	-0,15	51,9÷45,1	9,8÷-958,6

\*Лазерная корреляционная спектроскопия.

Предлагаемый в настоящей работе алгоритм расчетов энтропии по моделям  $S^{M-Rn}$  и  $S^{M-Ts}$  с факторами  $g_s$  и  $g_{th}$  могут быть полезными в энтропийно-фрактальном анализе сложных систем, к каким относят реальные растворы ВМС, в процессе изучения гидродинамических свойств, конформационных и топологических характеристик макромолекул. Дальнейшие расчеты изменения энтальпии смешения  $\Delta H_{mix}$  и свободной энергии смешения  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$  в исследуемых системах проводят с использованием классических уравнений термодинамики растворов полимеров [27]. Вычисление  $\Delta H_{mix}$  можно провести по уточненному уравнению Флори–Хаггинса

$\Delta H_{mix} = -RT(\chi\phi_1\phi_2 - \frac{2(\chi p_{12}^0)^2}{z})$  [31], где  $\phi_1\phi_2 = p_{12}^0$  – средняя доля контактов типа растворитель–полимер для идеальной системы, молярная доля полимера  $\phi_2$  в двухкомпонентном растворе (за начальную  $\phi_2$  разбавленного раствора полимера условно принимаем  $\cong 0,05$ ), а для регулярного раствора с ненулевым взаимодействием  $p_{12} = p_{12}^0 \left(1 - \frac{2\Delta\omega_{12}}{RT} p_{12}^0\right)$   $z$  – координационное число системы в решеточной модели ( $z = 6$  – простая кубическая,  $z = 8$  – объемно центрированная кубическая,  $z = 12$  – гранецентрированная кубическая),  $\Delta\omega_{12}$  – энергия,  $\phi_2$  –

молярная доля полимера в двухкомпонентном растворе,  $\chi$  – парный потенциал взаимодействия растворитель–полимер Хаггинса. За  $\Delta S_{\text{mix}}$  выбираем начальное значение либо энтропии  $S^{M-Rn}$  или  $S^{M-Ts}$  в зависимости от условий проведения эксперимента (в изобарно-изотермических  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$  берем  $S^{M-Rn}$  при несоблюдении этих условий –  $S^{M-Ts}$ ).

Например, для  $DL_{pin}$  сосны в системе dioxane –  $DL_{pin}$  при  $T = 298$  К с  $\chi = 1,3$   $\Delta H_{\text{mix}} = -0,055$  КДж/моль, следовательно,  $\Delta G_{\text{mix}} = -18,55$  КДж/моль. Аналогичные расчеты, в отличие от  $DL_{pin}$ , для полиэлектролита в системе лигносульфонат–буферный водный раствор (0,10 моль/л NaCl+0,14 моль/л  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ +07 моль/л  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , pH 6,85) [29, 30], с  $\chi = 4,75 \cdot 10^{-5}$ , т. е. с  $\Delta H_{\text{mix}}$  практически равной нулю, показывают, что  $\Delta G_{\text{mix}} = -17,35$  КДж/моль. Таким образом, конформационное поведение  $DL_{pin}$  в диоксане и  $LS$  в буферном растворе определяет термодинамический фактор  $T\Delta S$ .

Различие этих двух лигнинов следующее:  $DL_{pin}$  со скейлинговым индексом  $a = 0,26 \pm 0,04$  по топологической классификации практически совпадает с теоретическим значением для типичных хаотически разветвленных полимеров [9];  $DLS$  со скейлинговым индексом  $a = 0,22 \pm 0,03$  также соответствует поведению хаотически разветвленных, но жесткоцепных полимеров [28–30].

Известно, что изменение скейлинга для полимеров в растворах при переходе из одной области характерных размеров в другую связано с их конформационными состояниями, но для данного случая особенности топологической структуры лигнинов могут ограничивать переходы макромолекул из одного конформационного состояния в другое. И это служит одним из условий для заключения о хаотической разветвленности рассмотренных лигнинов. К тому же фрактальные размерности  $DL_{pin}$   $d = 2,50 \pm 0,08$ , а  $DLS$   $d = 2,44 \pm 0,18$  позволяют отнести эти лигнины к классу диффузионно-лимитированной агрегации типа частица–кластер Виттера–Сандера [9]. Формирование изменчивой структуры лигнина в процессе биосинтеза рассматривается как нелинейный процесс динамической самоорганизации, приводящий к образованию фрактальных структур [32].

**Заключение.** Проведен краткий литературный анализ энтропийно-фрактального подхода как одного из универсальных инструментов для изучения сложных открытых систем самой разной природы, оперирующего взаимно дополняющими понятиями: энтропия ( $S$ ) – как мера хаотичности и как мера недостающей информации о состоянии системы (Л. Больцман, Дж. Гиббс, К. Шеннон, Н. Колмогоров, А. Реньи, К. Тсаллис). Предложены новые уравнения информационных и термодинамических энтропий с фактором неидеальности реальных систем для анализа любых самоорганизованных квазиравновесных структур в формализме Реньи и существенно неравновесных структур – в формализме Тсаллиса при описании коллективного поведения сложных динамических систем, к которым относят и растворы высокомолекулярных соединений, включая лигнины [32]. На примере реальных растворов фрактальных объектов ВМС – лигнинов – наглядно продемонстрированы расчеты основных термодинамических функций с оценкой топологической структуры и их конформационного поведения в растворах. Установлено, что для природных фрактальных объектов, к которым относят лигнины, конформационное поведение  $DL_{pin}$  в диоксане и  $LS$  в буферном растворе определяют термодинамический фактор  $T\Delta S$ , дающий основной вклад в свободную энергию  $\Delta G$  исследуемых систем.

#### Список использованных источников

1. Бриллюэн, Л. Научная неопределенность и информация / Л. Бриллюэн. – М.: Мир, 1966. – 272 с.
2. Зарипов, Р. Г. Информация различия и переходы беспорядок–порядок / Р. Г. Зарипов. – Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 1999. – 155 с.
3. Федер, Е. Фракталы / Е. Федер. – М.: Мир, 1991. – 254 с.
4. Колесниченко, А. В. Турбулентность и самоорганизация. Проблемы моделирования космических и природных сред / А. В. Колесниченко, М. Я. Маров. – М.: БИНОМ, Лаб. знаний, 2014. – 632 с.
5. Naimark, O. B. Defect Induced Transitions as Mechanisms of Plasticity and Failure in Multifold Continua / O. B. Naimark // Advances in Multifold Theories of Continua with Substructure / ed. G. Capriz, P. Mariano. – Birkhauser, Boston, 2004. – P. 75–114. [https://doi.org/10.1007/978-0-8176-8158-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-8176-8158-6_4)
6. Renyi, A. Probability Theory / A. Renyi. – North-Holland, University Amsterdam, 1970. – 670 p.
7. Макаревич, Н. А. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем / Н. А. Макаревич // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2016. – Т. 60, № 1. – С. 94–101.
8. Tsallis, C. Possible generalization of Boltzmann–Gibbs statistics / C. Tsallis // J. Stat. Phys. – 1988. – Vol. 52, N 1–2. – P. 479–487. <https://doi.org/10.1007/bf01016429>

9. Карманов, А. П. Самоорганизация и структурная организация лигнина / А. П. Карманов. – Екатеринбург: УрОРАН, 2004. – 270 с.
10. Исследование гидродинамических и конформационных свойств лигнинов из древесных растений / А. П. Карманов [и др.] // Высокомолекул. соед. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 997–1004.
11. Karmanov, A. P. Theoretical and experimental modeling of lignin biosynthesis / A. P. Karmanov, S. M. Poleshchikov, L. S. Kocheva // *Butlerov Communications*. – 2015. – Vol. 41, N 3. – P. 147–151.
12. Szilard, L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen (On the reduction of entropy in a thermodynamic system by the intervention of intelligent beings) / L. Szilard // *Zeitschrift für Physik*. – 1929. – Vol. 53. – S. 840–856. <https://doi.org/10.1007/bf01341281>
13. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
14. Jaynes, E. T. Information theory and statistical mechanics / E. T. Jaynes // *Physical Review*. – 1957. – Vol. 16, N 4. – pp. 620–630. <https://doi.org/10.1103/physrev.106.620>
15. Башкиров, А. Г. Энтропия Реньи как статистическая энтропия для сложных систем / А. Г. Башкиров // Теоретическая и математическая физика. – 2006. – Т. 149, № 2. – С. 299–317.
16. Климонтович, Ю. Л. Статистическая теория открытых систем / Ю. Л. Климонтович. – М.: ТОО «Янус», 1995. – Т. 1. – 624 с.
17. Зубарев, Д. Н. Статистическая механика неравновесных процессов / Д. Н. Зубарев, В. Г. Морозов, Г. Репке. – М.: Физматлит, 2002. – 432 с.
18. Полак, Л. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах / Л. С. Полак, А. С. Михайлов. – М.: Наука, 1975. – 351 с.
19. Cohen, E. G. D. Superstatistics / E. G. D. Cohen // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. – 2004. – Vol. 193, N 1–4. – P. 35–52. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2004.01.007>
20. Kullback, S. On information and sufficiency / S. Kullback, R. A. Leibler // *Ann. Math. Statistik*. – 1951. – Vol. 22, N 1. – P. 79–86. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177729694>
21. Макаревич, Н. А. Межфазная граница «газ–жидкость–твердое тело» / Н. А. Макаревич. – Архангельск: САФУ, 2018. – 411 с.
22. Maher, P. Explication of Inductive Probability / P. Maher // *Journal of Philosophical Logic*. – 2010. – Vol. 39, N 6. – P. 593–616. <https://doi.org/10.1007/s10992-010-9144-4>
23. Joslin, C. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids II. Numerical results / C. Joslin, S. Goldman // *Molecular Physics*. – 1993. – Vol. 79, N 3. – P. 499–514. <https://doi.org/10.1080/00268979300101401>
24. Efimova, E. A. Thermodynamic properties of ferrofluids in applied magnetic fields / E. A. Efimova, A. O. Ivanov, P. J. Camp // *Physical Review E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2013. – Vol. 88, N 4. – P. 1–11. <https://doi.org/10.1103/physreve.88.042310>
25. Цветков, В. Н. Структура макромолекул в растворах / В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. – М.: Наука, 1964. – 720 с.
26. Будтов, В. П. Физическая химия растворов полимеров / В. П. Будтов. – СПб.: Химия, 1992. – 384 с.
27. Flory, P. J. Thermodynamics of polymer solution / P. J. Flory // *Discussions of the Faraday Society*. – 1970. – Vol. 49, N 7. – P. 7–29.
28. Makarevich, N. A. Diffusion kinetics for the adsorption of lignosulfonates at Solution – air interface / N. A. Makarevich, N. I. Afanas'ev, Yu. B. Monakov // *Polymer Science. Ser. A*. – 1998. – Vol. 40, N 10. – P. 1040–1045.
29. Структура и физико-химические свойства лигносульфонатов / Н. И. Афанасьев [и др.]. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 164 с.
30. Конформационные и комплексообразующие свойства лигносульфонатов и хитозана / Н. А. Макаревич [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 4. – С. 25–30.
31. Герасимов, В. К. Свободная энергия смешения бинарного полимерного раствора / В. К. Герасимов // Высокомолекул. соед. – 1998. – Т. 40, № 8. – С. 1367–1371.
32. Карманов, А. П. Моделирование биосинтеза лигнина как процесса ферментативной дегидрополимеризации монолигнолов / А. П. Карманов, С. М. Полещиков // *Химия растительного сырья*. – 2019. – № 1. – С. 63–72.

## References

1. Brillouin L. *Scientific Uncertainty and Information*. New York–London, Academic Press, 1964. 164 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-12512-3>
2. Zaripov R. G. *Difference information and disorder-order transitions*. Kazan, Kazan State Technical University Publishing House, 1999. 155 p. (in Russian).
3. Feder J. *Fractals*. New York: Plenum Press, 1988. 312 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2124-6>
4. Kolesnichenko A. V., Marov M. Ya. *Turbulence and self-organization. Problems of modeling space and natural environments*. Moscow, BINOM. Knowledge laboratory, 2014. 632 p. (in Russian).
5. Naimark O. B. Defect Induced Transitions as Mechanisms of Plasticity and Failure in Multifold Continua. Capriz G., Mariano P. (eds.). *Advances in Multifold Theories of Continua with Substructure*. Birkhauser, Boston, 2004, pp. 75–114. [https://doi.org/10.1007/978-0-8176-8158-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-0-8176-8158-6_4)
6. Renyi A. *Probability Theory*. North-Holland, University Amsterdam, 1970. 672 p.

7. Makarevich N. A. Non-ideality factor in the classical equations for real gases and condensed systems: universal associative-ionized multiplier in the classical equations for solutions of nonelectrolytes and electrolytes. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2016, vol. 60, no. 1, pp. 94–101.
8. Tsallis C. Possible generalization of Boltzmann – Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics*, 1988, vol. 52, no. 1-2, pp. 479–487. <https://doi.org/10.1007/bf01016429>
9. Karmanov A. P. *Self-organization and structural organization of lignin*. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2004. 270 p. (in Russian).
10. Karmanov A. P., Kuzmin D. V., Shamshina I. N., Belyaev V. Yu., Kocheva L. S., Matveev D. V., Monakov Yu. B. Hydrodynamic and conformational properties of lignins from *Sorbus aucuparia* and *Robinia pseudoacacia* woody plants. *Polymer Science. Ser. A*, 2004, vol. 46, no. 6, pp. 613–619.
11. Karmanov A. P., Poleshchikov S. M., Kocheva L. S. Theoretical and experimental modeling of lignin biosynthesis. *Butlerov Communications*, 2015, vol. 41, no. 3, pp. 147–151.
12. Szilard L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen [On the reduction of entropy in a thermodynamic system by the intervention of intelligent beings]. *Zeitschrift für Physik*, 1929, vol. 53, pp. 840–856 (in German). <https://doi.org/10.1007/bf01341281>
13. Prigozhin I., Kondepudi D. *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*. Moscow, Mir Publ., 2002. 461 p. (in Russian).
14. Jaynes E. T. Information theory and statistical mechanics. *Physical Review*, 1957, vol. 16, no. 4, 620–630. <https://doi.org/10.1103/physrev.106.620>
15. Bashkirov A. G. Renyi entropy as statistical entropy for complex systems. *Theoretical and Mathematical Physics*, 2006, vol. 149, no. 2, pp. 1559–1573. <https://doi.org/10.1007/s11232-006-0138-x>
16. Klimontovich Yu. L. *Statistical theory of open systems. Vol. 1*. Moscow, Yanus Publ., 1995. 624 p. (in Russian).
17. Zubarev D. N., Morozov V. G., Repke G. *Statistical mechanics of nonequilibrium processes*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 432 p. (in Russian).
18. Polak L. S., Mikhailov A. S. *Self-organization in nonequilibrium physicochemical processes*. Moscow, Nauka Publ., 1975. 351 p. (in Russian).
19. Cohen E. G. D. Superstatistics. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 2004, vol. 193, no. 1-4, pp. 35–52. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2004.01.007>
20. Kullback S., Leibler R. A. On information and sufficiency. *Annals of Mathematical Statistics*, 1951, vol. 22, no. 1, pp. 79–86. <https://doi.org/10.1214/aoms/1177729694>
21. Makarevich N. A. Interfaces “Gas–Liquid–Solid”. Arkhangelsk, Northern (Arctic) Federal University, 2018. 411 p. (in Russian).
22. Maher P. Explication of Inductive Probability. *Journal of Philosophical Logic*, 2010, vol. 39, no. 6, pp. 593–616. <https://doi.org/10.1007/s10992-010-9144-4>
23. Joslin C., Goldman S. The third dielectric and pressure virial coefficients of dipolar hard sphere fluids II. Numerical results. *Molecular Physics*, 1993, vol. 79, no. 3, pp. 499–514. <https://doi.org/10.1080/00268979300101401>
24. Efimova E. A., Ivanov A. O., Camp P. J. Thermodynamic properties of ferrofluids in applied magnetic fields. *Physical Review E – Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2013, vol. 88, no. 4, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1103/physreve.88.042310>
25. Tsvetkov V. N., Eskin V. E., Frenkel S. Ya. *The structure of macromolecules in solutions*. Moscow, Nauka Publ., 1964. 720 p. (in Russian).
26. Budtov V. P. *Physical chemistry of polymer solutions*. St. Petersburg, Khimiya Publ., 1992. 384 p. (in Russian).
27. Flory P. J. Thermodynamics of polymer solution. *Discussions of the Faraday Society*, 1970, vol. 49, no. 7, pp. 7–29.
28. Makarevich N. A., Afanas'ev N. I., Monakov Yu. B. Diffusion kinetics for the adsorption of lignosulfonates at Solution – air interface. *Polymer Science. Ser. A*, 1998, vol. 40, no. 10, pp. 1040–1045.
29. Afanas'ev N. I., Teltevskaia S. E., Makarevich N. A., Parfenova L. N. *Structure and physicochemical properties of lignosulfonates*. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2005. 164 p. (in Russian).
30. Makarevich N. A., Afanas'ev N. I., Brovko O. S., Palamarchuk I. A., Boytsova T. A. Conformational and complexing properties of lignosulfonates and chitosan. *Vesti Natsyonal'noi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Science of Belarus. Chemical series*, 2010, no. 4, pp. 25–30 (in Russian).
31. Gerasimov V. K. Free energy of mixing of a binary polymer solution. *Polymer Science. Ser. A*, 1998, vol. 40, no. 38, pp. 865–869.
32. Karmanov A. P., Poleshchikov S. M. Modeling of the biosynthesis of lignin as a process of enzymatic dehydropolymerization of monolignols. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of plant raw materials], 2019, no. 1, pp. 63–72 (in Russian).

### Информация об авторе

Макаревич Николай Анатольевич – д-р хим. наук, профессор кафедры физики. Военная академия Республики Беларусь (просп. Независимости, 220, 220000, Минск, Республика Беларусь); профессор Высшей школы естественных наук и технологий. Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова (набережная Северной Двины, 17, 163002, Архангельск, Российская Федерация). E-mail: nikma@tut.by

### Information about the author

Nikolay A. Makarevich – D. Sc. (Chemistry), Professor of the Department of Physics. Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezalezhnosti Ave., 220000, Minsk, Republic of Belarus); Professor of the Higher School of Natural Sciences and Technologies, Northern (Arctic) Federal University named after M. V. Lomonosov (17, Severnaya Dvina Emb., 163002, Arkhangelsk, Russia). E-mail: nikma@tut.by