

УДК 519.2+519.6:541.64:544.23.02:547.458.84

DOI: 10.37482/0536-1036-2021-2-194-212

ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В ЭНТРОПИЙНО-МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ СТРУКТУР РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ (ЛИГНИНОВ)

Н.А. Макаревич^{1,2}, д-р хим. наук, проф.; ResearcherID: [ABF-6367-2020](https://orcid.org/0000-0002-9595-0345),

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9595-0345>

¹Учреждение образования «Военная академия Республики Беларусь», просп. Независимости, д. 220, Минск, Республика Беларусь, 220000; e-mail: nikma@tut.by

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, наб. Северной Двины, д. 17, г. Архангельск, Россия, 163002

Аннотация. Предложено ввести обобщенный фактор неидеальности систем g в уравнения информационной энтропии, описывающие самоорганизованные структуры существенно неравновесных систем с приложением для изучения топологических свойств высокомолекулярных соединений в растворах на примере лигнинов древесины. Фактор g как относительная термодинамическая характеристика связывает идеальную и реальную модели систем, в которых можно выделить два конкурентных (противоположных по знаку и действию) процесса: порядок (–) ↔ хаос (+); притяжение (–) ↔ отталкивание (+); сжатие (–) ↔ расширение (+); кластеризация (–) ↔ распад (+) и т. д. Фактор $g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle$, 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 $0 \leq g \leq 1$ и зависит от того, какой из конкурентных процессов превалирует. При $\alpha_{nord} = 0$ $g \rightarrow 0$, при $\beta_{ord} = 0$ $g \rightarrow 2$, при $g = 1$ ведение элементов системы будет идеальным. Фактор g вводится в любые классические уравнения, пригодные для изучения идеальных систем, в целях использования их для описания реальных систем (например, в уравнения Генри, Рауля, Вант-Гоффа, состояния идеального газа и т. д.). Строго математически фактор g определен через величины M – мера, ε – масштаб, d – размерность в виде отношения логарифмов мер реального (M^*) и идеального (M_0) состояний объекта: $g = \ln M^* / \ln M_0 = d/D$, где M^* и M_0 может быть N_d – число элементов в структуре фрактального реального (например, кластера) или математического (например, салфетка Серпинского) объекта и N_D – число элементов в структуре объекта в идеальном состоянии, обладающих свойством многомасштабности и самоподобия (d и D – фрактальная и евклидова размерности). Как термодинамическая характеристика g_{th} определяется отношением термодинамических функций, функционалов, например, $\Delta G_i^* / \Delta G_i$, где $\Delta G_i^* = -RT \ln a_i$ – и $\Delta G_i = -RT \ln N_i$ – для реального и идеального состояний; количеством молей n^* – реального состояния вещества к n – идеального; относительными энтропиями системы $\Delta S_{real} / \Delta S_{id}$. Получены новые выражения информационных и термодинамических энтропий с дольным (0...1) моментом порядка – энтропийным g_S и термодинамическим g_{th} факторами неидеальности для анализа самоорганизованных квазиравновесных структур в формализме Реньи: $S_{g_S}^{M-Rn}(p) = \frac{R}{1-g_S} \ln \sum_i^N p_i^{g_S}$; $S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left(\sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1} \right)$. В формализме Тсаллиса $S_{g_S}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1-\sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{g_S})}{g_S-1}$; $S_{g_{th}}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1-\sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{1-g_{th}})}{g_{th}}$ с приложением для изучения топологических свойств высокомолекулярных соединений методами гидродинамики, а также термодинамики растворов полимеров.

Для цитирования: Макаревич Н.А. Фактор неидеальности в энтропийно-мультифрактальном анализе самоорганизованных структур растительных полимеров (лигнинов) // Изв. вузов. Лесн. журн. 2021. № 2. С. 194–212. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-2-194-212

Ключевые слова: фактор неидеальности систем, фрактальные структуры, фрактальная размерность, информационная и термодинамическая энтропия, растворы полимеров, термодинамика растворов полимеров, лигнины.

Введение

В современном мире поиск глобальных инноваций приобретает решающее значение для ресурсосберегающего использования возобновляемой растительной биомассы и создания новых методов комплексной утилизации ее основных компонентов: полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ. Лигнин – основной компонент древесины и травянистых растений – в настоящее время рассматривается в биоэкономике [35] как уникальный объект для создания разнообразных высокотехнологичных химических продуктов [4, 21]. Рефайнинг лигнина в производстве материалов и химических веществ для высокоэффективного применения требует развития фундаментальных научных исследований в различных направлениях [4, 9]:

структурная организация и свойства лигноуглеводной матрицы и ее компонентов;

процессы делигнификации древесины в органических и смешенных растворителях;

получение адсорбентов нового поколения и т. д.

Одним из наиболее перспективных научных направлений может стать энтропийно-мультифрактальный подход в изучении сложных самоорганизованных структур [3, 8, 12, 13, 31], к которым относятся растительные полимеры, включая лигнин. Лигнин рассматривается как типичный нанообъект для исследования фрактальной природы биомакромолекул и макромолекул с элементами дендритной структуры.

Новым в этом подходе явилось то, что в нем впервые использован предложенный нами фактор неидеальности систем (g), с помощью которого открываются принципиально новые возможности как для термодинамической теории реальных растворов полимеров, так и для теории и практики любых процессов, протекающих на межфазных границах.

Цель исследования – получение новых уравнений информационной и термодинамической энтропии с фактором неидеальности для термодинамического анализа реальных квазиравновесных и открытых систем, в том числе для анализа процессов самоорганизации при биосинтезе природных полимеров, включая лигнины.

Теоретическое обоснование методологии энтропийно-мультифрактального подхода в анализе самоорганизованных структур растительных полимеров

Энтропийно-фрактальный подход – один из универсальных инструментов анализа сложных открытых систем самой разной природы [5, 7, 18, 31], оперирующий взаимно дополняющими понятиями: энтропия (S) как мера хаотичности и как мера недостающей информации о состоянии системы; фрактал с

его ключевой характеристикой (d – фрактальная размерность) – предельно упорядоченная, самоподобная и масштабно инвариантная структура [5, 18].

В открытых (реальных) термодинамических системах, обменивающихся энергией и негэнтропией с внешней средой, протекают благодаря информационному управлению процессы спонтанного формирования сложных, как правило, фрактальных структур [13, 30].

В работе предпринята попытка ввести обобщенный фактор неидеальности систем $g \equiv \text{GNF}$ (generalized non-ideality factor of systems) в уравнения информационной энтропии [14, 32, 34], описывающие самоорганизованные структуры существенно неравновесных систем (т. е. фрактальные структуры) с приложением к изучению топологических свойств высокомолекулярных соединений, в частности лигнинов [4, 9–11, 26, 27]. Используя характеристики GNF в энтропийно-фрактальном анализе, можно значительно расширить практические и теоретические возможности этого стремительно развивающегося математического аппарата.

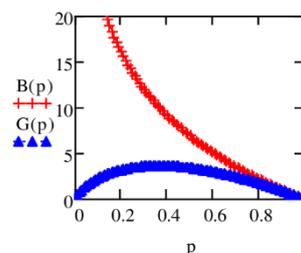
Для обоснования связи между S , d и g с получением новых моделей (уравнений) информационно-термодинамических энтропий потребуются проанализировать положения современной энтропийно-фрактальной теории.

1. *Энтропия и информация – основа традиционного подхода в изучении сложных систем.* Связь между энтропией и информацией была установлена в основополагающей работе Сциларда [33]. В дальнейшем в работах [3, 17, 24] сформулирован негэнтропийный принцип информации, обобщающий второе начало термодинамики, согласно которому как энтропия, так и информация должны рассматриваться и трактоваться совместно [13, 24].

В статистической теории открытых систем только энтропия обладает совокупностью свойств, которые позволяют использовать ее в качестве количественной меры статистической неопределенности в микросостояниях системы [3, 5, 7, 12]. Применение информационного подхода к статистической механике [8, 12, 13, 24] позволило по-новому обосновать равновесное распределение Гиббса [3] и построить неравновесную термодинамику систем [7, 8] на принципе условного максимума информационной энтропии Гиббса–Шеннона [3, 8]. Информационная энтропия Гиббса–Шеннона S^{G-H} , 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) (рис. 1): $p_i = p_w = 1/W$ (для всех $i = 1, 2, \dots, W$): $S_w^B = -\ln p_w$.

Рис. 1. Вид зависимостей энтропий $B(p) \equiv S^B$ и $G(p) \equiv S^{G-H}$ от вероятности p

Fig. 1. Dependencies of the Boltzmann entropy $B(p) \equiv S^B$ and the Shannon entropy $G(p) \equiv S^{G-H}$ on the probability p



Для различных вероятностей p_i вводится ансамбль микроканонических i -х 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: $S^{G-H} = \langle S_i^B \rangle p = -\sum_i^W p_i \ln p_i$.

Каноническое распределение Гиббса – распределение состояний макроскопической термодинамической системы частиц, находящихся в тепловом равновесии с окружающей средой. Через плотность распределения каноническое распределение Гиббса представляют [3, 13, 30] 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 $\sum p_i H_i = U$ для канонического ансамбля, U – внутренняя энергия);

форма равновесного распределения $p_i = \frac{e^{-\beta H_i}}{Z}$;

связь с термодинамическими потенциалами G или F : $F = -(1/\beta) \ln Z$ и $U = -(\partial/\partial\beta) \ln Z$.

Однако многие неравновесные системы и системы с «медленной динамикой» обнаруживают асимптотически степенные статистические распределения [16, 22, 24, 30, 34]. В неравновесной термодинамике при описании существенно неравновесных систем (компонентов древесины – целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина), связанных с процессами самоорганизации структур, предложены альтернативные формы информационных энтропий [22, 34]. 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 [34]:

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

в которой К. Тсаллис [34] энтропию в уравнении Гиббса–Шеннона без теоретического обоснования 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 ($R_n(p)$) [32]

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

в параметр $q'/(q'-1)$.

В уравнениях (1) и (2) q и q' – моменты меры ϵ -разбиения (покрытия).

Энтропия Реньи – семейство функционалов, определяющих разнообразие случайности в состоянии системы. Задавая q – действительное число, удовлетворяющее требованиям $q \geq 0$, $q \neq 1$, находят энтропию с q -статистикой по формуле $S_q = S_q(X)$, при этом $p_i = P(X = x_i)$ – 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 $S_q(X) = \ln n$ [3]. Кроме абсолютных энтропий Реньи определяется спектр мер дивергенций (3), обобщающих расхождение Кульбака–Лейблера (так называемая относительная энтропия, или мера того, насколько одно распределение вероятностей отличается от второго эталонного распределения вероятностей) [3, 28].

Отличительной особенностью термостатистики Реньи является то, что в соответствии со вторым началом термодинамики соблюдается условие максимальной 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 [3, 8] в случае степенного гамильтониана становится степенным, а энтропия $R_n(p)$, как и в термодинамике Гиббса, обладает свойством аддитивности, т. е. экстенсивна: $S(W_1W_2) = S(W_1) + S(W_2)$, тогда как энтропия Тсаллиса $Ts(p)$ – неэкстенсивна: $S(W_1W_2) \neq S(W_1) + S(W_2)$.

Последнее интерпретировано [22, 33] 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.) [7, 8, 22]. Аналогичные взаимодействия наблюдаются в природных системах растительного и животного происхождения, включая компоненты древесины [4, 10].

Важно, что энтропия Тсаллиса, как и энтропия Реньи, является обобщением энтропии Кульбака–Лейблера $D_{KL} \equiv S(p||q)$ (относительная энтропия, выступающая как дивергенция и служащая для оценки «информационного расстояния» – расстояния между двумя плотностями распределения $p(x)$ и $q(x)$ в массивах X и Y) [28]:

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

Как мера различия двух сравниваемых распределений $S(p||q)$ должна быть задана на одном и том же домене, например макромолекуле лигнина [7, 10, 16].

Изучение физической информации различия Кульбака, как и меры упорядоченности микросостояний при переходах, позволяет ответить на главные вопросы самоорганизации открытых систем [7]. Дивергенция D_{KL} как математическое ожидание применяется для изучения открытых неравновесных термодинамических систем [7, 28], к которым относятся исследуемые гидродинамические системы, сложные по структуре и поведению, образованные лигнинами [9, 10].

Относительно энтропии Реньи $R_n(p) \geq 0$, она, возрастая при $q = 1$, переходит в энтропию $S^{G-H}(p)$ и в распределение Гиббса в результате предельного перехода $\lim_{q \rightarrow 1} R_n = S^G$ и в энтропию S^B при любых q для равновероятных распределений p . Параметр порядка Реньи $\eta = 1 - q$ превращается в 0 и распределение Реньи [3, 12] $P_q^{Rn} = \sum_i^W (1 - (\beta(q - 1)/q)) \Delta H_i^{1/(q-1)}$, где $\Delta H_i = H_i - U$ переходит в распределение Гиббса, кроме того, R_n переходит и в энтропию T_s при условии $|1 - q| = 1$ [3].

Эскортное распределение $P_q^{Ts} = \sum_i^W p_i^q$ с дополнительным условием усреднения $U = \langle H \rangle_{es} \equiv \sum_i \Delta H_i P_{qi}$ в неэкстенсивной термостатистике Тсаллиса [34, 3] представлено в виде $P_q^{Ts} = Z_T^{-1} (1 - (\beta'(1 - q')) \Delta H)^{q'/(q'-1)}$, где $\beta' = 1/kU$ [3].

Для наглядности на рис. 2–4 показаны теоретические зависимости энтропий R_n (2) и T_s (1) от p и $q \equiv q'$ (для q и q' числовые значения заданы одинаково), отражающие характерные особенности сравниваемых моделей.

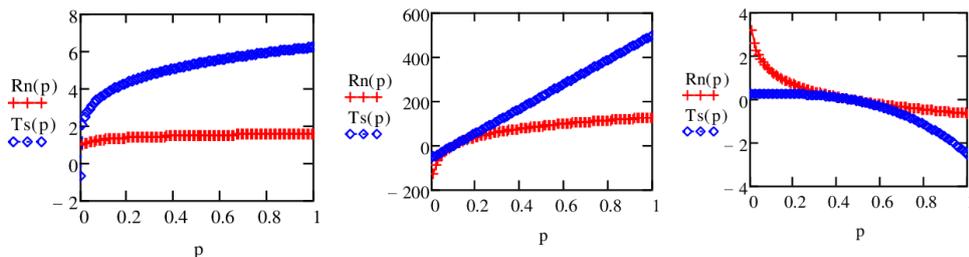


Рис. 2. Зависимости энтропий R_n (2) и T_s (1) от вероятности p (слева направо: фиксированные значения $q = 0,2; q = 0,99; q = 3$)

Fig. 2. Dependences of the Rényi entropy R_n (2) and the Tsallis entropy T_s (1) on p (from left to right: fixed values of dimensionless quantity $q = 0.2, q = 0.99, q = 3$)

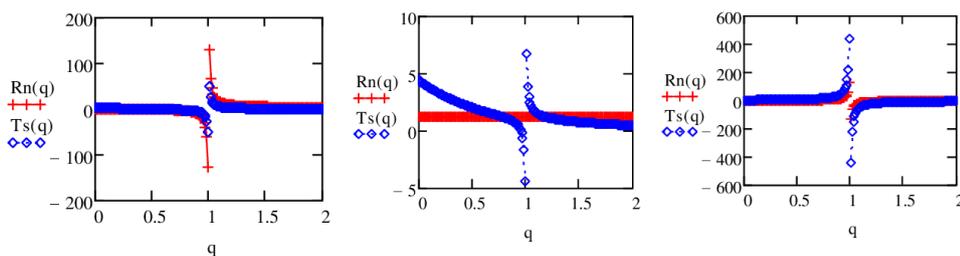


Рис. 3. Зависимости R_n (2) и T_s (1) от q (слева направо: $p = 0,01, p = 0,1$ (для R_n – особый случай), $p = 1$)

Fig. 3. Dependences of R_n (2) and T_s (1) on q (from left to right: $p = 0.01, p = 0.1$ (special case for R_n), $p = 1$)

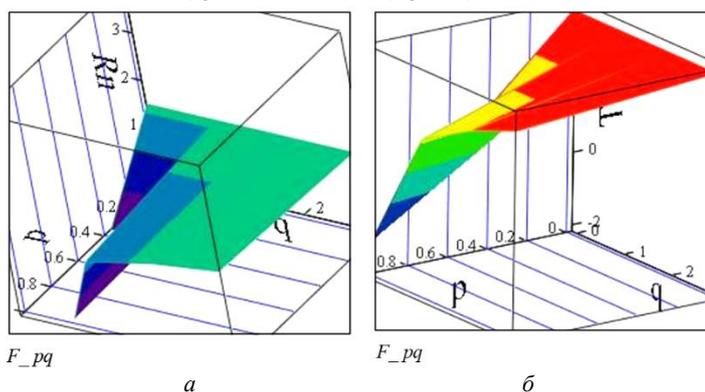


Рис. 4. Функциональная зависимость F_{pq} энтропии: a – Реньи S^{Rn} и b – Тсаллиса S^{Ts} от p и q

Fig. 4. Functional dependence F_{pq} of the a – Rényi S^{Rn} and b – Tsallis S^{Ts} entropies on p and q

Представленные на рис. 2–4 зависимости R_n и T_s от p и q наглядно показывают 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 и достигает 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 разрываются (причина тому форма выражения параметров $\frac{1}{1-q}$ и $\frac{q'}{q'-1}$), что обусловлено переходом от упорядочения элементов системы к разупорядочению, при этом энтропия Реньи при единственном вероятностном состоянии ($p = 0,1$) не зависит от q .

При переходе от информационной энтропии (1), (2) к термодинамической, для придания ей физического смысла в уравнения (1), (2) необходимо ввести множители в виде констант Больцмана k_B (для одной молекулы) или универсальной газовой постоянной R (для 1 моля).

2. *Связь фрактальной размерности и энтропии.* Если исследуемая система – реальный объект, обладающий свойством многомасштабности и самоподобия, т. е. фрактальными свойствами, то с изменением масштаба ε выполняется степенная зависимость

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

где N – число элементов в структуре объекта (например, кластера), базовые элементы покрытия; ε – размер ячейки разбиения фазового пространства (например, ε с радиусом инерции R_g элемента разбиения кластера); d – фрактальная размерность Хаусдорфа–Безиковича, строго больше топологической [18].

Фрактальным объектом может быть макромолекула с линейной, звездобразной, хаотически разветвленной структурой в глобулярной или клубкообразной конформации и с конформационным размером – R [10]. Для геометрического фрактала ε -разбиение для россыпи точек – a^0 , длины кривой $l - a^1$, площади $s - a^2$, объема $V - a^3$, где 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 следующему 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 [14, 15], следует различать массовую фрактальную размерность d_m и численную (точнее, количественную) – d_n . Массовую фрактальную размерность выразим через плотность:

$$\rho = \rho_0 (R_n/r_{n,0})^{D-d_m},$$

количественную – через молярную концентрацию:

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

$\varepsilon_m = R_m/r_{m,0}$, $\varepsilon_n = R_n/r_{n,0}$; 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 [18] – 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 лигнинов в растворах).

Например, определение «клеточной размерности» d_b связано с покрытием поверхности фрактала множеством квадратов a^2 равного размера. Число заполненных квадратов связано с размером ε по закону подобия, для строго самоподобных фракталов (например, линейные макромолекулы целлюлозы с высокой молярной массой) совпадает с хаусдорфовой d_0 .

При переходе к мультифрактальному анализу, т. е. к ансамблю, имеющему целый континуум фрактальных размерностей («нагруженный» фрактал – макромолекулы лигнина 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 ε на n -м 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 ε -разбиения и τ такими, при которых предел остается при равенстве всех ε_i конечным, т. е. $\sum_{i=1}^N p_i^q \varepsilon_i^\tau = 1$, следует

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

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 (Больцман); S^K (Колмогоров); S^R (Реньи); S^{Ts} (Тсаллис) и т. д.

Например, при $\tau(q) = d_q(q-1)$, где d_q – обобщенная фрактальная размерность Реньи [25], выражение (4) преобразуется в предел

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

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 a , необходимое для покрытия всех элементов структуры макромолекулы; $p_i(\varepsilon)$ – вероятность, что точка структуры будет принадлежать i -му элементу покрытия объема. Таким образом, устанавливается связь $S_q^{(R)} \approx \ln \varepsilon^{-d(q)}$

между энтропией и фрактальной размерностью – важнейшей характеристикой реальных объектов, включая природные, такие как лигины. В общем случае:

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

3. *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) как относительная термодинамическая характеристика [14, 15], связывающая идеальную и реальную модели систем, в которых можно выделить два конкурентных (противоположных по знаку и действию) процесса: порядок (–) ↔ хаос (+); притяжение (–) ↔ отталкивание (+); сжатие (–) ↔ расширение (+); кластеризация (–) ↔ 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 вводится в классические уравнения (пригодные для изучения идеальных систем, процессов) в целях использования их для описания реальных систем, например в уравнения, отвечающие законам Генри ($P_{\text{осм.эксп}} = gP_{\text{осм}}$); 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 σ – поверхностное натяжение раствора) и многие другие уравнения (математические модели), описывающие поведение реальных физических систем в естественнонаучных областях познания [14, 15]. При этом сам g также может быть константой или уравнением 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 $\alpha_{\text{nord}} \equiv 1/n \sum_i^n \alpha_i$ – доля разупорядоченных элементов системы. В общем случае g может быть определен через β_{ord} и α_{nord} [15]:

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

или через статистические вероятности независимых случайных величин A и B , 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 $p'_i(B, A) = \langle -p'_i(B) + p'_i(A) \rangle$ – математическое ожидание 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 α [29], в отличие от «математической» вероятности $p_i(B)$, $p_i(A)$ – доли случаев, благоприятствующих событиям B или A , в ее классическом определении. Статистическая вероятность может рассматриваться как дивергенция Кульбака–Лейблера [22].

В отсутствие диссоциации элементов системы, $g \rightarrow 1$, а $\alpha_{\text{nord}} = 0$, в случае ассоциации элементов системы, $g \rightarrow 2$, а $\beta_{\text{ord}} = 0$. GNF при сравнении экспериментальной и теоретической (полученной по классическому уравнению) зависимостей по заданным значениям переменных четко фиксирует любые отклонения от идеальности в исследуемой системе.

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

идеального газа

$$\Phi \Leftrightarrow PV = nRT;$$

реального газа

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

уравнений изохорно-изотермического процесса.

Здесь Φ и Φ^* – функции состояния; P и P^* – давление; n и n^* – количество молей соответственно 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 или относительной энергетической, или 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. мера – суммарное количество распавшихся и не подвергнувшихся распаду элементов системы – коллигативные характеристики системы [14, 15]).

При вириальном разложении через молярную концентрацию c_m (число частиц) фактора неидеальности в ряд Камерлинг–Оннеса, вытекающего из уравнения состояния [14], вновь приходим к (5):

$$g_{th} = 1 + (-B_2c_m) + B_3c_m^2 + \dots \quad (56)$$

Знак (-) указывает на межчастичное притяжение, (+) – на отталкивание.

Чередование знаков в четных и нечетных термах вириального разложения доказано многочисленными экспериментами и компьютерными расчетами со второго и выше коэффициентов [23, 25]. В зависимости от условий (температура, концентрация, природа растворителя), в которых находится система, возможна полная компенсация (точки Кюри, Бойля, θ -условия) или превалирование состояния, связанное с четными или нечетными термами. Например, сжатие и набухание отдельных макромолекул или кластеров лигнина [6, 20].

Строго математически фактор g может быть определен через величины M – мера; R – размер; ε – 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 (например, салфетка Серпинского) объекта и N_D – число элементов в структуре объекта в идеальном состоянии, обладающих свойством многомасштабности и самоподобия, с изменением R^* выполняется степенная зависимость

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

а для этого же объекта в идеальном состоянии

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

r_0 – размер элемента покрытия объекта; ε – 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 ε определяется как

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

Формулы (6) и (6a) принципиально устанавливают связь между размерностями d , D и фактором 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.

Например, для вычисления g можно получить три результата (порядок, идеал, беспорядок) через выражение (6):

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

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

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

GNF [15] может быть также определен отношением термодинамических функций, функционалов, параметров, количеством молей реального состояния вещества к идеальному. Фактор g можно получить и через энергетические характеристики [15], если представить полную энергию системы в виде суммы кинетической kT и потенциальной $U(r)$ энергий:

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

Нормируя по kT (эквивалент средней тепловой энергии – $\langle E \rangle$), имеем

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

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

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

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

Для энтропийно-мультифрактального анализа логично ввести энергетический (термодинамический, химический) фактор неидеальности g_{th} через свободную энергию, например как отношение изобарно-изотермических потенциалов $\Delta G_i^* / \Delta G_i$ реального и идеального состояний. $\Delta G_i^* = \mu_{i0}(p, T) - \mu_i(p, T, N_i)$ – 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 [14, 15], 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; γ_i – коэффициент активности i -го компонента системы,

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

Соотношения устанавливают функциональную связь между GNF, активностью и коэффициентом активности, при этом коэффициент активности может иметь значения как меньше 1 (упорядочение, ассоциация, кластеризация), так и больше 1 (диссоциация). Сравнивая выражения (7) и (5), принимаем допущение, что выражения математических ожиданий $\langle \frac{\ln \gamma_i}{\ln N_i} \rangle$ и $\langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle$ как дольные 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 поведение, следовательно,

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

Отсюда вытекает различие термодинамического g_{th} и энтропийного $g_{(S)}$ фактора:

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

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 $\langle p_i \ln p_i \rangle - S_{id} \equiv S^{B-G} = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$ либо информационная S^{G-H} . 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 новые параметры), $g_{th} = 1 + \langle \pm g_S \rangle$ 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 дольный (0...1) момент порядка g_S – энтропийный фактор неидеальности систем – и g_{th} – термодинамический (теоретически изменяющийся в интервале 0...2, а практически от 0 до 3) 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 ε для покрытия всех элементов структуры.

Для евклидовой структуры с размерностью D (отсутствие ограничений на q_τ 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 структуры древесных культур.

В формализме Реньи:

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

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

При $g_S = 1$ и $g_{th} = 0$ энтропии в (8) и (8а) переходят в энтропию Гиббса–Шеннона (S^{G-H}). Корреляционная энтропия (энтропия столкновений с p^2) в модели (8) согласно (7а) станет: при $q_\tau = g_S \cdot q_{N(\epsilon)} = 2$, а в модели (8а) – при $q_\tau = (g_{th} - 1) \cdot q_{N(\epsilon)} = 2$.

В формализме Тсаллиса:

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

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

Как ранее отмечено [3], энтропия Тсаллиса, и следовательно $S_{g_S}^{M-Ts}$ переходят в энтропию Реньи при $|1 - q| \ll 1$ и в энтропию $S_{g_S}^{M-Rn}$ при $|1 - g_S| \ll 1$.

Результаты исследования и их обсуждение

Новые модели энтропий (8а), (9а) с термодинамическим g_{th} и энтропийным g_S факторами неидеальности систем (рис. 3, 5) логически верно предсказывают изменение энтропии как функции вероятности p состояния системы, а именно: с упорядочением ($0 < g_{th} < 1$) энтропия уменьшается, а с ростом беспорядка ($1 < g_{th} \leq 2 \div 3$) – возрастает. Это выполнимо при условии (7а): $g_{th} = 1 + g_S$, которое легко проверяется соотношениями (6), (6а): $g_{th} = d/D$. При $d < D$ – упорядочение (например, для лигнина – сжатие макромолекулярного клубка в растворе), при $d > D$ – его набухание.

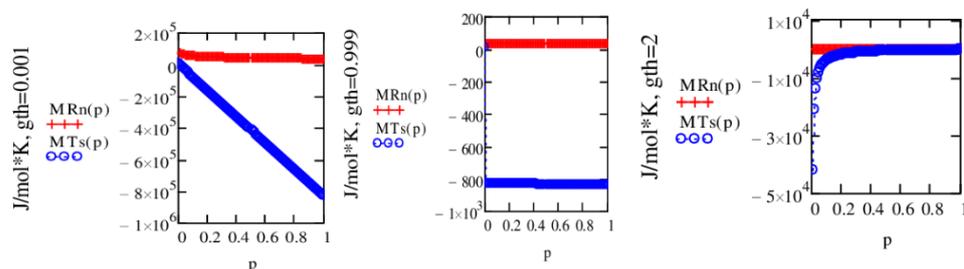


Рис. 5. Зависимость энтропий S^{M-Rn} и S^{M-Ts} от вероятности p (слева направо) при $g_S = 0$, $g_S \approx 1$ и $g_{th} = 2$

Fig. 5. Dependences of the entropies S^{M-Rn} and S^{M-Ts} on p (from left to right) for the entropic $g_S = 0$, $g_S \approx 1$ and thermodynamic $g_{th} = 2$ non-ideality factors of systems

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)–(8а)–(9)–(9а) с новым параметром GNF (g_{th} и g_S) сохраняют принципиальные особенности оригиналов (1) и (2) с их достоинствами и недостатками. Рассматриваемые модели энтропий (S^{Rn} , S^{Ts} и вновь полученные S^{M-Rn} и S^{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: в термодинамике экстенсивных систем «работает» – S^{M-Rn} , а неэкстенсивных – S^{M-Ts} . При этом в процессе обработки экспериментальных данных необходимо обращать внимание на то, 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 звеньев в пространстве, следовательно, энтропией.

В заключение для наглядности выборочно обратимся к некоторым обобщенным результатам исследований гидродинамических свойств растворов и топологической структуры лигнина [4], ограничившись экспериментальными фрактальными размерностями макромолекул лигнина, полученными А.П. Кармановым с сотрудниками [9], и дополним расчетами энтропии по моделям S^{M-Rn} и S^{M-Ts} .

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 [20]. При этом учитывается, что критический показатель Флори ν_F зависит от размерности пространства D : при $D < 4$ $\nu_F = 3/(d+2)$; при $D = 2$ $\nu_F = 0,749$; при $D = 3$ $\nu_F = 0,592$; при $D > 4$ $\nu_F = 1/2$. Топологическая размерность $d_t = 1$ [19, 20, 26, 27].

Выполнение принципа масштабной инвариантности, скейлингового вида зависимости плотности частиц в кластере от его размера и величины d на рассматриваемом топологическом уровне структурной организации лигнина [1, 2, 14, 15] в сочетании с теорией о фракталах и компьютерным моделированием [10, 11] позволили на современном уровне классифицировать лигнины разного ботанического вида не только по фрактальной размерности, но и по известным конформациям (линейные, гибко- и жесткоцепные, хаотически разветвленные, сшитые) [1, 2, 4, 9, 11, 26, 27]. 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 трехмерная кинетическая модель необратимого роста фрактальных кластеров Виттера–Сандера DLA P-CL (диффузионно-лимитированная агрегация частица–кластер) при броунском движении частиц [9]. Для описания реальных кластеров приемлема 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, 26, 27].

В таблице представлены экспериментальные и расчетные фрактальные характеристики диоксанлигнинов (DL) хвойных и лиственных пород древесины, дополненные расчетными значениями факторов g_{th} , g_S с диапазонами энтропии по моделям S^{M-Rn} и S^{M-Ts} . Согласно (6), (6a), расчет g_{th} фактора проведен по выражению $g_{th} = d/D$, размерность – по $D = 3$, а g_S по (7a): $g_{th} = 1 + g_S$.

Расчетные фрактальные размерности d кластеров диоксанлигнина с трехмерной хаотически разветвленной структурой цепей по экспериментальным (вязкость, седиментация, диффузия) и компьютерным данным [9], а также факторы неидеальности g_{th} , g_S и энтропия в моделях S^{M-Rn} и S^{M-Ts}

Препарат лигнина	Древесная порода	Расчетные фрактальные размерности d кластеров DL по данным			d_{cp}	g_{th}	g_S	Энтропия*, Дж/моль·К (J/mol·K)	
		вискозиметрии $d = 3/(1+a)$	седиментации $d = 1/(1-c)$	диффузии $d = 1/ b $				S^{M-Rn}	S^{M-Ts}
ДЛ[9]	Сосна	2,42	2,86	2,86	2,50	0,83	-0,17	54,1...46,3	10,0...981,7
ДЛ [2]	Ель	2,68	–	2,54	2,61	0,87	-0,13	49,8...44,1	9,6...936,5
ДЛ[9]	Береза	1,91	2,20	1,75	1,68	0,56	-0,44	98,6...68,1	14,8...1455
Фрактальный кластер [9]	Компьют. 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

*Диапазон расчетных значений энтропии в интервале статистической вероятности $w \equiv p$ 0...1, совпадающей с диапазоном дольного (молярного) состава 0...1 в системе полимер–растворитель.

Расчетные значения энтропий S^{M-Rn} и S^{M-Ts} полимеров в растворах могут быть использованы совместно с экспериментальными или расчетными значениями энтальпий ΔH этих же полимеров в растворах для дальнейших расчетов свободных энергий Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Заметим, что по экспериментальным данным [4] для конкретных, представленных в таблице образцов ДЛ в системе лигнин–растворитель (диоксан), в стандартных условиях ($T = 298$ К) знак расчетных величин свободной энергии смешения $\Delta G_m < 0$ будет определяться преимущественно именно энтропийной составляющей $T\Delta S$, что явно указывает на самопроизвольность растворения лигнина в диоксане.

Предлагаемый в настоящей работе алгоритм расчетов энтропийного и термодинамического факторов неидеальности и энтропии сложных систем может быть дополнен рассмотрением термодинамической теории реальных растворов лигнинов как природных объектов высокомолекулярных соединений с применением энтропийно-мультифрактального подхода с фактором неидеальности систем к изучению топологических свойств лигнинов и лигносульфонатов в растворах гидродинамическими методами, а также к изучению термодинамики растворов полимеров как природных, так и синтетических полимеров.

Выводы

1. Получены 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 относятся и растворы высокомолекулярных соединений, включая лигнины как основные компоненты растительного мира.

2. Предложен новый алгоритм расчетов энтропийного и термодинамического факторов неидеальности сложных систем, рассмотрены некоторые аспекты термодинамической теории реальных растворов лигнинов как природных объектов.

3. Продемонстрированы возможности использования энтропийно-мультифрактального подхода к изучению термодинамических свойств растворов лигнинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. *Афанасьев Н.И.* Структура макромолекул в растворах, на границах раздела фаз и поверхностно-активные свойства лигносульфонатов: дис. ... д-ра. хим. наук. СПб.: ЛТА, 1996. 302 с. [Afanas'yev N.I. *Structure of Macromolecules in Solutions and at the Phase Boundaries, the Surface-Active Properties of Lignosulfonates*: Dr. Chem. Sci. Diss. Saint Petersburg, LTA Publ., 1996. 302 p.]

2. *Афанасьев Н.И., Коробова Е.Н., Феровонтова С.Д.* Межмолекулярные взаимодействия в растворах лигносульфонатов // Изв. вузов. Лесн. журн. 1996, № 1-2. С. 110–117. [Afanas'yev N.I., Korobova E.N., Ferofontova S.D. Intermolecular Interactions in Solutions of Lignosulfonates. *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 1996, no. 1-2, pp. 110–117]. URL: http://lesnoizhurnal.ru/upload/iblock/c80/142_148.pdf

3. *Башикиров А.Г.* Энтропия Реньи как статистическая энтропия для сложных систем // ТМФ. 2006. Т. 149, № 2. С. 299–317. [Bashkirov A.G. Renyi Entropy as a Statistical Entropy for Complex Systems. *Teoreticheskaya i Matematicheskaya Fizika* [Theoretical and Mathematical Physics], 2006, vol. 149, no. 2, pp. 299–317]. DOI: [10.4213/tmf4235](https://doi.org/10.4213/tmf4235)

4. *Боголицын К.Г., Лунин В.В., Косяков Д.С., Карманов А.П., Скребец Т.Э.* и др. Физическая химия лигнина. М.: Академкнига, 2010. 492 с. [Bogolitsyn K.G., Lunin V.V., Kosyakov D.S., Karmanov A.P., Skrebets T.E. et al. *Physical Chemistry of Lignin*. Moscow, Akademkniga Publ., 2010. 492 p.]

5. *Бриллюэн Л.* Научная неопределенность и информация. М.: Мир, 1966. 272 с. [Brillouin L. *Scientific Uncertainty and Information*. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1966. 272 p.]. DOI: [10.1016/C2013-0-12512-3](https://doi.org/10.1016/C2013-0-12512-3)

6. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с. [Budtov V.P. *Physical Chemistry of Polymer Solutions*. Saint Petersburg, Khimiya Publ., 1992. 384 p.]

7. *Зарипов Р.Г.* Информация различия и переходы беспорядок–порядок. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 1999. 155 с. [Zaripov R.G. *Discrimination Information and Disorder – Order Transitions*. Kazan, KSTU Publ., 1999. 155 p.]

8. *Зубарев Д.Н., Морозов В.Г., Пенке Г.* Статистическая механика неравновесных процессов. М.: Физматлит, 2002. 432 с. [Zubarev D.N., Morozov V.G., Repke G. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes*. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002. 432 p.]

9. *Карманов А.П.* Самоорганизация и структурная организация лигнина. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. 270 с. [Karmanov A.P. *Self-Organization and Structural Organization of Lignin*. Yekaterinburg, UB RAS Publ., 2004. 270 p.]

10. Карманов А.П., Матвеев Д.В., Монаков Ю.Б. Динамика полимерных мономерных предшественников гваяцильных лигнинов // Докл. АН. 2001. Т. 380, № 5. С. 635–638. [Karmanov A.P., Matveyev D.V., Monakov Yu.B. The Dynamic of the Polymerization of Monomeric Precursors of Guaiacyl Lignins. *Doklady Akademii Nauk*, 2001, vol. 380, no. 5, pp. 635–638].
11. Карманов А.П., Кузьмин Д.В., Шамина И.Н., Беляев В.Ю., Кочева Л.С., Матвеев Д.В., Монаков Ю.Б. Исследование гидродинамических и конформационных свойств лигнинов из древесных растений *Sorbus aucuparia* и *Robinia pseudoacacia* // Высокмолекулярные соединения. Сер. А: Физика полимеров. 2004. Т. 46, № 6. С. 997–1004. [Karmanov A.P., Kuz'min D.V., Shamshina I.N., Belyaev V.Yu., Kocheva L.S., Matveyev D.V., Monakov Yu.B. Hydrodynamic and Conformational Properties of Lignins from *Sorbus aucuparia* and *Robinia pseudoacacia* Woody Plants. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Seriya A: Fizika polimerov* [Polymer Science. Series A - Polymer Physics], 2004, vol. 46, no. 6, pp. 997–1004].
12. Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. Т. 1. М.: Янус, 1995. 624 с. [Klimontovich Yu.L. *Statistical Theory of Open Systems*. Vol. 1. Moscow, Yanus Publ., 1995. 624 p.].
13. Колесниченко А.В., Маров М.Я. Турбулентность и самоорганизация. Проблемы моделирования космических и природных сред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 632 с. [Kolesnichenko A.V., Marov M.Ya. *Turbulence and Self-Organization. Problems of Modeling Space and Natural Environments*. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2014. 632 p.].
14. Макаревич Н.А. Фактор неидеальности в классических уравнениях для реальных газов и конденсированных систем: универсальный ассоциативно-ионизационный множитель в классических уравнениях для растворов неэлектролитов и электролитов // Докл. АН Беларуси. 2016. Т. 60, № 1. С. 94–101. [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 Nacional'noj akademii nauk Belarusi* [The Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2016, vol. 60, no. 1, pp. 94–101].
15. Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ–жидкость–твердое тело»: моногр. Архангельск: САФУ, 2018. 411 с. [Makarevich N.A. *Interface "Gas–Liquid–Solid"*: Monograph. Arkhangelsk, NArFU Publ., 2018. 411 p.].
16. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических процессах. М.: Наука, 1975. 351 с. [Polak L.S., Mikhaylov A.S. *Self-Organization in Nonequilibrium Physical and Chemical Processes*. Moscow, Nauka Publ., 1975. 351 p.].
17. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002. 461 с. [Prigogine I., Kondepudi D. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 2002. 461 p.].
18. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 254 с. [Feder J. *Fractals*. Translated from English. Moscow, Mir Publ., 1991. 254 p.]. DOI: [10.1007/978-1-4899-2124-6](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2124-6)
19. Цветков В.Н., Лавренко П.Н., Бушин С.В. Гидродинамический инвариант полимерных молекул // Успехи химии. 1982. Т. 51, № 10. С. 1698–1732. [Tsvetkov V.N., Lavrenko P.N., Bushin S.V. A Hydrodynamic Invariant of Polymer Molecules. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 1982, vol. 51, no. 10, pp. 1698–1732]. DOI: [10.1070/RC1982v051n10ABEH002935](https://doi.org/10.1070/RC1982v051n10ABEH002935)
20. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с. [Tsvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel' S.Ya. *Structure of Macromolecules in Solutions*. Moscow, Nauka Publ., 1964. 720 p.].
21. BBI JU Strengthens Collaboration on Sustainable Bioeconomy with the European Forest Institute. *Materials of the Bio-Based Industries Joint Undertaking Website*. 2020.

Available at: <https://www.bbi.europa.eu/news/bbi-ju-strengthens-collaboration-sustainable-bioeconomy-european-forest-institute> (accessed 23.12.19).

22. Cohen E.G.D. Superstatistics. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 2004, vol. 193, iss. 1-4, pp. 35–52. DOI: [10.1016/j.physd.2004.01.007](https://doi.org/10.1016/j.physd.2004.01.007)

23. Efimova E.A., Ivanov A.O., Camp P.J. Thermodynamic Properties of Ferrofluids in Applied Magnetic Fields. *Physical Review E*, 2013, vol. 88, iss. 4, art. 042310. DOI: [10.1103/PhysRevE.88.042310](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.042310)

24. Jaynes E.T. Information Theory and Statistical Mechanics. *Brandeis University Summer Institute Lectures in Theoretical Physics*. Vol. 3 – Statistical Physics. New York, W.A. Benjamin Inc., 1963, pp. 181–218.

25. Joslin C., Goldman S. The Third Dielectric and Pressure Virial Coefficients of Dipolar Hard Sphere Fluids: II. Numerical Results. *Molecular Physics*, 1993, vol. 79, iss. 3, pp. 499–514. DOI: [10.1080/00268979300101401](https://doi.org/10.1080/00268979300101401)

26. Karmanov A.P., Monakov Yu.B. Hydrodynamic Properties and Structure of Lignin. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2000, vol. 48, iss. 2, pp. 151–175. DOI: [10.1080/00914030008050614](https://doi.org/10.1080/00914030008050614)

27. Karmanov A.P., Poleschikov S.M., Kocheva L.S. Theoretical and Experimental Simulation of Lignin Biosynthesis. *Butlerovskiye soobshcheniya [Butlerov Communications]*, 2015, vol. 41, no. 3, pp. 147–151. DOI: [10.37952/ROI-jbc-01/15-41-3-147](https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/15-41-3-147)

28. Kullback S., Leibler R.A. On Information and Sufficiency. *The Annals of Mathematical Statistics*, 1951, vol. 22, iss. 1, pp. 79–86. DOI: [10.1214/aoms/1177729694](https://doi.org/10.1214/aoms/1177729694)

29. Maher P. Explication of Inductive Probability. *Journal of Philosophical Logic*, 2010, vol. 39, iss. 6, pp. 593–616. DOI: [10.1007/s10992-010-9144-4](https://doi.org/10.1007/s10992-010-9144-4)

30. Naimark O.B. Defect-Induced Transitions as Mechanisms of Plasticity and Failure in Multifield Continua. *Advances in Multifield Theories of Continua with Substructure*. Ed. by G. Capriz, P. Mariano. Boston, MA, Birkhäuser, 2004, pp. 75–114. DOI: [10.1007/978-0-8176-8158-6_4](https://doi.org/10.1007/978-0-8176-8158-6_4)

31. Pavlos G.P. Complexity Theory, Time Series Analysis and Tsallis q -Entropy Principle Part One: Theoretical Aspects. *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 2017, vol. 26, no. 5-6, pp. 139–180. DOI: [10.1515/jmbm-2017-0023](https://doi.org/10.1515/jmbm-2017-0023)

32. Rényi A. *Probability Theory*. North-Holland, Amsterdam, 1970. 670 p.

33. Szilard L. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen. *Zeitschrift für Physik*, 1929, vol. 53, iss. 11-12, pp. 840–856. DOI: [10.1007/BF01341281](https://doi.org/10.1007/BF01341281)

34. Tsallis C. Possible Generalization of Boltzmann-Gibbs Statistics. *Journal of Statistical Physics*, 1988, vol. 52, pp. 479–487. DOI: [10.1007/BF01016429](https://doi.org/10.1007/BF01016429)

35. Wohlgenuth R., Twardowski T., Aguilar A. Bioeconomy Moving forward Step by Step – A Global Journey. *New Biotechnology*, 2021, vol. 61, pp. 22–28. DOI: [10.1016/j.nbt.2020.11.006](https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.11.006)

NON-IDEALITY FACTOR IN MULTIFRACTAL AND ENTROPY-BASED ANALYSIS OF SELF-ORGANIZED STRUCTURES OF PLANT POLYMERS (LIGNINS)

Nikolay A. Makarevich^{1,2}, Doctor of Chemistry, Prof.; ResearcherID: [ABF-6367-2020](https://orcid.org/0000-0002-9595-0345), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9595-0345>

¹Military Academy of the Republic of Belarus, prosp. Nezavisimosti, 220, Minsk, 220000, Republic of Belarus; e-mail: nikma@tut.by

²Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Naberezhnaya Severnoy Dviny, 17, Arkhangelsk, 163002, Russian Federation

Abstract. An attempt has been made to introduce the generalized non-ideality factor of systems g (GNF) into information entropy equations that describe self-organized structures

of essentially nonequilibrium systems with the use of studying the topological properties of high molecular weight compounds in solutions using wood lignins as an example. The factor g as a relative thermodynamic characteristic connects the ideal and real models of systems in which two competitive (opposite in sign and action) processes can be distinguished: order (–) ↔ chaos (+); attraction (–) ↔ repulsion (+); compression (–) ↔ extension (+); clustering (–) ↔ decay (+), etc. $g = 1 + \langle -\beta_{ord} + \alpha_{nord} \rangle = 1 + \langle -p_i(\beta) + p_i(\alpha) \rangle$, 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 – probabilities) of oppositely occurring processes. The factor g varies in the interval $0 \leq g \leq 1$ and depends on which of the competitive processes prevails. For $\alpha_{nord} = 0$ $g \rightarrow 0$, for $\beta_{ord} = 0$ $g \rightarrow 2$, for $g = 1$ the behavior of the elements of the system will be ideal. The factor g is introduced into any classical equations suitable for studying ideal systems with the aim of using them to describe real systems (for example, the equations of Henry, Raoult, Van't Hoff, general gas, etc.). Strictly mathematically, the factor g is defined through the values M – measure, ε – size (scale), and d – dimension as a ratio of logarithms of measures of real (M^*) and ideal (M_0) states of the object: $g_{th} = \ln M^* / \ln M_0 = d/D$, where M^* and M_0 can be the number of elements in the structure of the fractal real (for example, cluster) or mathematical object (for example, Sierpiński triangle) N_d and the number of elements in the structure of the object in the perfect condition, having the property of multi-scale and self-similarity, N_D , where d and D are the fractal and Euclidean dimensions. As a thermodynamic characteristic g_{th} is defined by the ratio of thermodynamic functions, functionals, for example, $\Delta G_i^* / \Delta G_i$, where $\Delta G_i^* = -RT \ln a_i$ is real and, $\Delta G_i = -RT \ln a_i$ is ideal state; the number of moles of n^* – real state of matter to n – ideal state of matter; relative entropies of the system $\Delta S_{real} / \Delta S_{id}$ (ΔS_{id} – Boltzmann entropy). New expressions of the information and thermodynamic entropies with a fractional ($0 \div 1$) moment of order and with the entropic g_S and g_{th} non-ideality factors are obtained for the analysis of self-organized quasi-equilibrium structures in the Renyi formalism $S_{g_S}^{M-Rn}(p) = \frac{R}{1-g_S} \ln \sum_i^N p_i^{g_S}$, $S_{g_{th}}^{M-Rn} = \frac{R}{g_{th}} \ln \left(\sum_{i=1}^N p_i^{g_{th}-1} \right)$; in the Tsallis formalism $S_{g_S}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1-\sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{g_S})}{g_S-1}$, $S_{g_{th}}^{M-Ts}(p) = \frac{R(1-\sum_i^{N(\varepsilon)} p_i^{1-g_{th}})}{g_{th}}$ with an application for studying the topological properties of high-molecular compounds by hydrodynamic methods, as well as the thermodynamics of polymer solutions.

For citation: Makarevich N.A. Non-Ideality Factor in Multifractal and Entropy-Based Analysis of Self-Organized Structures of Plant Polymers (Lignins). *Lesnoy Zhurnal* [Russian Forestry Journal], 2021, no. 2, pp. 194–212. DOI: 10.37482/0536-1036-2021-2-194-212

Keywords: non-ideality factor of systems, fractal structures, fractal dimensionality, information and thermodynamic entropy, polymer solutions, thermodynamics of polymer solutions, lignins.

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов
The author declare that there is no conflict of interest*

Поступила 23.12.19 / Received on December 23, 2019