

36. Schirmacher W., Diesemann G., Ganter C.//Phys. Rev. Lett., 1998. V. 81. P.136.
37. Taraskin S. N., Loch Y. L., Natarajan G., Elliott S. R.//Ibid. 2001. V. 86. P. 1255.
38. Benassi P., Krisch M., Masciovecchio C., Mazzacurati V., Monaco G., Ruocco G., Sette F., Verbeni R.//Ibid. 1996. V.77. P. 3835.
39. Klinger M. I., Vatova L.//Phys. Rev. B. 2005. V. 72. N. 134206.
40. Gotze W., Mayr M. R.//Phys. Rev. E. 2000. V. 61. P. 587.
41. Ciliberti S., Grigera T. S., Martin-Mayor V., Parisi G., Verrocchio P.//J. Chem. Phys., 2003. V. 119. P. 8577.
42. Векленко Б. А.//ЖЭТФ. 2005. Т. 128. С. 662.
43. Векленко Б. А.//Шумовые и деграционные процессы в полупроводниковых приборах. — М.: МНТОРЭС. Моск. энерг. ин-т, 2006. С. 16.
44. Tao N. J., Li G., Chen X., Du W. M., Cummins H. Z.//Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 6665.
45. Russet J. L., Duval E., Boukenter A.//J. Chem. Phys., 1990. V. 92. P. 2150.
46. Walrafen G. E.//Ibid. 1964. V. 40. P. 3249.
47. Callen H. B., Welton T. A.//Phys. Rev., 1951. V. 83. P. 34.
48. Кубо Р.//В сб. Термодинамика необратимых процессов. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. С. 345.
49. Parisi G.//J. Phys.: Condens Matter. 2003. V. 15. P. 765.
50. Gurevich V. L., Parshin D. A., Schober H. R.//Phys. Rev. B. 2003. V. 67. N. 094203.

Статья поступила в редакцию 31 августа 2007 г.

Flicker noise and boson peak as a one and the same phenomenon

B. A. Veklenko

Moscow Power Engineering Institute
(Technical University), Moscow, Russia

The theory of boson peak is proposed. It is shown that in bose systems with space stochastic nonhomogeneous the flicker noise and boson peak possess one and the same nature. They are formed by nose feed-back under random perturbations of the acoustic waves and may coexist. These phenomena are described by the same equations of a common structure and consequently may be investigated by different physical models. Any theory deals by upper restricted acoustic spectrum forms the boson peak if such spectrum undergoing space noncorrelated perturbations. The appearance conditions of the flicker nose are weaker but they possess the intensity threshold of external perturbations.

УДК 519.92+95:536.758

Структурные свойства макромолекулы в термостате

А. С. Харитонов

Российский государственный социальный университет, Москва, Россия

На примере изменения структуры динамических элементов в макромолекуле, помещенной в термостат, рассматриваются ведение структурного пространства событий и физическая закономерность развития сложных систем.

В работе [1] рассмотрены фрактальные свойства "золотой пропорции" и представлены известные закономерности как усреднение структурных свойств сложных систем. Вместо принципа максимума энтропии как функции двух классов независимых переменных предложен принцип равенства мер хаоса и порядка в трех классах зависимых переменных.

В настоящей работе впервые доказана невыполнимость постулата Л. Больцмана о связи энтропии с вероятностью для описания стационарного состояния сложной системы, состоящей из элементов с переменной структурой и содержащей память о структуре динамических элементов. До-

казательство построено на анализе свойств цепной макромолекулы в термостате. Предложено использовать новый исходный постулат о статическом равновесии, основанный на уравнивании противоположных процессов, описываемых с помощью мер хаоса и порядка, построенных в трех классах взаимозависимых переменных. В этом случае конструкция системы является управляющим устройством, изменяющим пространство разрешенных и запрещенных состояний при постоянстве внешних условий. Установлен феноменологический закон развития, описываемый изменением мер хаоса в трех классах переменных на примере макромолекулы.

Цепную макромолекулу можно рассматривать как достаточно большую статистическую систему, находящуюся в термостате, с постоянными величинами массы, числа мономерных звеньев цепи и средней энергии при такой температуре (хороший растворитель), когда она не имеет основного термодинамического состояния, достоверной плотности в объеме своего клубка из-за постоянного изменения изгиба (конфигурации) цепи. В этом случае для ее описания термодинамического предела не существует, а равновесие по обмену энергией с окружающей средой существует.

Этот случай описания стационарного состояния одиночной цепной макромолекулы интересен по следующим ее особенностям, раскрытым ниже.

Цепная макромолекула в термостате описывается каноническим распределением энергии [2], а исходные постулаты статистического равновесия не применимы к ее описанию [1]. Обычно уравнение состояния макромолекулы содержит избыточную энтропию, которая учитывает конфигурационное изменение ее цепи [1, 2]. Этот пример разрушает традиционное обоснование статистики за счет совпадения ее выводов с термодинамическими закономерностями. Он возвращает нас к старым проблемам обоснования статистического равновесия Больцмана–Гиббса [3] и к проблеме границ применимости законов статистической термодинамики.

Кроме того, макромолекула является сложноорганизованной системой по сравнению с низкомолекулярным веществом (растворителем), в равновесии с которым она находится и из которого она может быть образована. Это отличие уравнения ее стационарного макросостояния от известных термодинамических уравнений равновесия раскрывает физические закономерности развития сложных систем. Известно, что все живые организмы на Земле содержат макромолекулы начиная с вируса как некоторого переходного состояния организации сложных систем между живой и косной материей.

Указанные особенности макромолекулы в термостате заставили переосмыслить исходные принципы равновесия систем и предложить новый исходный постулат о статистическом равновесии на основе равновесия процессов, описываемых мерами хаоса и порядка, определенных в трех классах переменных [2, 4].

Особенность макромолекулы состоит в том, что из-за химической связи между звеньями цепи движение ее сегментов в пространстве неразрывно связано с изменением их химической структуры и зависит от конструкции цепи в целом. Движение частиц в пространстве и изменение их структуры (химического потенциала) нельзя, строго говоря,

рассматривать как два независимых процесса в адиабатическом приближении или их суперпозицию, как это принято в современной статистической физике консервативных и эргодических систем. Изменение структуры динамических элементов и конструкции цепи порождает новые элементы движения и наоборот: движение в пространстве порождает изменение структуры и конструкции цепи. Конструкция цепи задает границы доступности микросостояний для мономерных звеньев и делает неприемлемыми для их описания постулаты Больцмана о равновероятности допустимых микросостояний и Гиббса о микроканоническом распределении.

Сегмент как элемент движения макромолекулы является случайной величиной как по числу звеньев, в него входящих, по месту в цепи, так и по типу движения (поступательному, вращательному и колебательному).

Динамический сегмент макромолекулы является, по существу, кооперативным случайным образованием и может описываться статистически своим классом переменных — набором типов степеней свободы [2]. Набор последних неустойчив и постоянно перестраивается в макромолекуле. Напомним, Дж. Гиббс ограничил статистическую механику моделью консервативных систем, когда изменением набора типов степеней свободы можно пренебречь [5]. Обычно изменение набора типов степеней свободы связывают с физикой фазовых переходов. В стационарной макромолекуле такие локальные фазовые переходы происходят постоянно, и именно в связи с их существованием макромолекула в термостате не является термодинамической системой, а оказывается сложной системой, обладающей рядом новых свойств за счет постоянного изменения структуры своих динамических элементов и конструкции цепи в целом.

Ниже рассмотрим, к каким новым проблемам и закономерностям приводят эти структурные изменения макромолекулы как сложной системы в термостате.

Будем считать, что макромолекула, помещенная в растворитель — термостат, находится в энергетическом равновесии с ним, удовлетворяет условию термодинамического равновесия и описывается уравнением

$$\frac{dS_{sol}}{dU_{sol}} = \frac{dS_{macromol}}{dU_{macromol}} = \frac{1}{kT}, \quad (1)$$

где S_{sol} — энтропия растворителя;

$S_{macromol}$ — энтропия макромолекулы;

U_{sol} — внутренняя энергия растворителя;

$U_{macromol}$ — внутренняя энергия макромолекулы;

k — постоянная Больцмана–Планка;

T — температура системы.

Рассмотрим условия, при которых возможно выполнение равновесия (1), если свойства растворителя удовлетворяют исходным постулатам статистической механики Больцмана-Гиббса, а свойства макромолекулы не удовлетворяют ее исходным постулатам.

- *1-е условие.* В идеальном газе, жидкости и твердом теле все степени свободы (l) заданы достоверно с вероятностью, равной $f(l) = 1$. Все степени свободы в идеальном газе поступательные, в твердом теле – колебательные, в жидкости принимается, что набор поступательных, вращательных, колебательных степеней свободы не изменяется в равновесных термодинамических процессах. Основным постулатом статистической механики и термодинамики является постулат об одинаковости частиц. Поэтому всем одинаковым неразличимым частицам при заданной энергии равновероятно доступно конфигурационное пространство или зафиксированный объем системы. Энтропия конфигурационного пространства растворителя стремится к максимальному хаосу и в равновесии равна своему максимальному значению. Для макромолекулы это не так.

Все элементы цепи макромолекулы нетождественны из-за химической связи, закрепляющей их место в цепи. Разное место мономерных звеньев в цепи приводит к их разной доступности объема системы или к пространственной упорядоченности (линейной памяти) [6]. Эта линейная память уменьшает энтропию конфигурационного пространства. Следовательно, приведенное на единицу энергии системы значение конфигурационной энтропии $S^*(q)$ макромолекулы будет существенно меньше ее значения, чем для растворителя

$$S^*(q)_{macromol} < S^*(q)_{sol} \tag{2}$$

Другими словами, макромолекула является более упорядоченным объектом в конфигурационном пространстве на единицу энергии из-за наличия памяти — постоянной химической связи между элементами цепи.

- *2-е условие.* Макромолекула является также более упорядоченным объектом в импульсном пространстве микросостояний $S^*(p)$ на единицу энергии, чем растворитель:

$$S^*(p)_{macromol} < S^*(p)_{sol} \tag{3}$$

Это свойство макромолекулы можно видеть из того факта, что она существует в более узком интервале температур (импульсного пространства), чем растворитель, что можно подтвердить следующими соображениями. Например, энергия ковалентной химической связи для атомов углерода в цепи виниловых полимеров составляет порядка 80 ккал/моль, комнатная температура соответствует 0,6 ккал/моль для степени свободы. Отсюда при

равновероятности распределения энергии в цепной молекуле из 10^2 звеньев всегда должны происходить разрывы химической связи. Но они не происходят до 10^6 числа звеньев цепи. Действительно, более сложно организованные системы, как правило, функционируют в более узком интервале температур.

- *3-е условие.* Из этих упорядоченных свойств макромолекулы (2), (3) по сравнению с растворителем следует, что для выполнения уравнения (1) необходимо условие — насколько макромолекула на единицу энергии более упорядочена в классических переменных статистической механики (p, q), настолько она является более неупорядоченной системой по какой-то новой для статистической механики переменной. Действительно, изменение структуры динамических элементов может быть той новой переменной, за счет которой соблюдается условие энергетического равновесия (1). Поясним это более подробно.

Все степени свободы в термодинамических и механических системах заданы достоверно с вероятностью $f(l)=1$, откуда их энтропия структурных изменений равна нулю, $S\{f(l)=1\}=0$. Поэтому ее не учитывают в термодинамике и статистической механике. Другими словами, структурная организация термодинамических и механических систем задана достоверно, и ее изменениями обычно пренебрегают в физике консервативных и эргодических систем. Поэтому для описания термодинамических и механических систем достаточно двух классов переменных $\{p, q\}$.

Сложные системы из-за изменения структуры динамических элементов должны дополнительно характеризоваться структурной энтропией $S\{f(l)<1\}>0$. Наличие такой структурной энтропии и памяти у макромолекулы служит причиной отсутствия у нее основного термодинамического состояния [7].

Структурная энтропия макромолекулы намного больше структурной энтропии растворителя на единицу энергии

$$S^*(l)_{macromol} > S^*(l)_{sol} \tag{4}$$

Структурная энтропия термодинамических систем равна константе, и ее приращение равно нулю, вследствие чего не учитывают в термодинамике и статистической механике. Поэтому структурной энтропией (мерой хаоса структурного многообразия системы) в термодинамике и статистической механике пренебрегают, принимая ее равной нулю $S\{f(l) = 1\} = 0$. Флуктуации энергии в термодинамике пропорциональны корню квадратному из размеров системы и относительно малы. Пульсации энергии макромолекулы пропорциональны ее размерам и сопоставимы с энергией системы за счет наличия линейной памяти [6].

Следовательно, в классике термодинамики пренебрегают структурной энергией системы и памятью системы о предыдущих состояниях, которые можно вывести на основании равновесия противоположных процессов, описываемых мерами хаоса и порядка [8].

Следовательно, условие (1) для макромолекулы как сложной системы надо переопределить на трехпараметрическое описание (p, q, l) так:

$$\frac{dS(p, q)}{dU(p, q)} = \frac{dS(p, q, l)}{dU(p, q, l)} = \frac{1}{kT}. \quad (5)$$

В этом случае температура уже не является интегрирующим делителем для всей сложной системы, а остается только модулем канонического распределения энергии для каждой отдельной формы движения.

Таким образом, макромолекула как сложная система имеет большую структурную энтропию, чем растворитель, в котором она находится. При этом в состоянии равновесия цепная макромолекула не стремится к полному хаосу ни в одном пространстве микросостояний [2], и исходный постулат Больцмана о равновероятности доступных микросостояний или постулат Гиббса о микроканоническом распределении энергии для описания сложной системы принципиально неприменимы. Неприменимым оказывается и образ материальной точки для описания стационарного состояния сложных систем с переменной структурой. Вместо исходных постулатов о равновесии материальной точки для описания сложной системы на примере макромолекулы целесообразно перейти на модель равновесия противоположных процессов, определяющих энтропию по-новому как сумму мер хаоса и порядка [2, 4]. Эта модель равновесия процессов не зависит от размеров системы и также приводит к каноническому распределению энергии [8].

Выводы

1. Описание сложных систем с переменной структурой требует разработки нового математического инструментария трехпараметрических функций состояния систем.

2. Из различий в условиях равновесия макромолекулы (2)—(4) и условия равновесия (5) следу-

ет уравнение развития сложных систем

$$\Delta S^*(l) - \Delta S^*(p) - \Delta S^*(q) = 0. \quad (6)$$

Насколько при развитии возрастает структурная энтропия, приведенная к единице энергии, настолько происходит уменьшение приведенной традиционной энтропии.

3. Сложные системы, кроме распределения Больцмана по координате и Максвелла по скоростям, характеризуются дополнительно распределением по структурному многообразию динамических элементов, и эти распределения взаимосвязаны между собой. Взаимосвязь трех распределений между собой учитывается симметрией мер хаоса и порядка на примере уравнения (6). Эта симметрия является новой закономерностью, проявляющей себя за рамками адиабатического приближения, принятого в физике консервативных и эргодических систем.

4. Вычисление структурной энтропии сложной макромолекулы $S^*(l)$, так же как и традиционной энтропии $S^*(p)$, $S^*(q)$ — это задача конкретной молекулярной системы, которая выходит за рамки настоящей статьи и требует отдельного рассмотрения.

Автор выражает особую благодарность
А. А. Рухадзе за помощь и настояние на
разработке этой темы работы.

Литература

1. Харитонов А. С. Структурное описание сложных систем//Прикладная физика. 2007. № 1. С. 5—10.
2. Волькенштейн М. В. Конформационная статистика полимерных цепей. — М.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 466.
3. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1978. Т. 2. С. 384.
4. Харитонов А. С. Система уравнений для описания процессов в круговороте природы//Инженерная физика. 2001. № 1. С. 4—5.
5. Гиббс Дж. Основные принципы статистической механики. — М.—Л.: ОГИЗ ГОСТЕМИЗДАТ, 1946. С. 166—169.
6. Лифшиц И. М. Некоторые вопросы статистической теории биополимеров//ЖЭТФ, 1968. Т. 55. С. 2408.
7. Азроянц Э. А., Харитонов А. С., Шелепин Л. А. Немарковские процессы как новая парадигма//Вопросы философии. 1999. № 7. С. 94—104.
8. Харитонов А. С. Симметрия мер хаоса и порядка в системах с постоянно изменяющейся структурой динамических элементов//Физика. Известия вузов. 2004. № 1. С. 46—51.

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2007 г.

Structural properties of a macromolecule in the thermostat

A. S. Kharitonov

Russian State Social University, Moscow, Russia

A vision of the events structural space and a physical law of development of complex systems are considered on an example of the structure change for dynamic elements in a macromolecule placed in the thermostat.