

PACS: 05.70.Ln, 05.70.Np, 47.53.+n, 81.05.Tr

С.В. Терехов

## УНИВЕРСАЛЬНОСТЬ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ. IV. ЭНТРОПИЯ ЦАЛЛИСА И НЕЭКСТЕНСИВНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 25 февраля 2013 года

*Исследовано влияние вакансий на формирование состояния синергетической системы при ее удалении от положения термодинамического равновесия. Указано на фрактальную природу спектра флуктуаций, возникающих в системе, и отмечено изменение поведения частиц в зависимости от показателя степени частоты в спектральной плотности шумов. Проанализированы виды распределений частиц и показано, что подавление активности частиц порождает степенные распределения, характеризующиеся различными видами динамики. Отмечено, что энтропия Цаллиса описывает разбиение системы на локально-равновесные области, в которых частицы обладают энергией из очень узкого интервала. Получены выражения для свободных энергий и уравнения состояния в различных предельных случаях существования локально-равновесной области, в которой частицы подчиняются статистике Максвелла–Больцмана или статистике «деформированных» ячеек Цаллиса.*

**Ключевые слова:** флуктуация, функция распределения, энтропия Цаллиса, вакансии, дефект, свободная энергия, неравновесность, уравнение состояния

*Досліджено вплив вакансій на формування стану синергетичної системи при її видаленні від положення термодинамічної рівноваги. Вказано на фрактальну природу спектра флуктуацій, що виникають у системі, і відмічено зміну поведінки часток залежно від показника міри частоти в спектральній щільності шумів. Проаналізовано види розподілів часток і показано, що пригнічення активності часток породжує степеневі розподіли, що характеризуються різними видами динаміки. Відмічено, що ентропія Цалліса описує розбиття системи на локально-рівноважні області, в яких частки мають енергію з дуже вузького інтервалу. Отримано вирази вільної енергії для різних видів вакансій і рівняння стану нерівноважної системи, що складається з «деформованих» осередків.*

**Ключові слова:** флуктуація, функція розподілу, ентропія Цалліса, вакансія, дефект, вільна енергія, нерівноважність, рівняння стану

### 1. Введение

Существенные отклонения состояния открытой системы от положения термодинамического равновесия приводят к: возникновению протяженно- и

длительно-корреляционных взаимодействий между отдельными частями системы; разрушению свойств эргодичности, аддитивности и локальной равновесности; снижению производства энтропии; фрактализации внутреннего строения и протекающих процессов; поиску системой нового устойчивого энерго-вероятностного состояния; перебору возможных конфигураций структуры и агрегатных состояний [1,2]. Корреляции в расположении и движении частиц порождают большое число долгоживущих коллективных мод и приводят к появлению *универсальных* качеств. Например, все системы с «медленной» динамикой обладают повышенной чувствительностью своего макроскопического поведения по отношению к флуктуациям (шумам) вне зависимости от природы исследуемого объекта. Системами с «медленной» динамикой являются: пластически деформированный материал с дефектами [3]; электронная подсистема в металле, подверженном ионизирующему облучению [4,5]; турбулентный поток [6]; неупорядоченные среды типа стекла [7]; системы с растущими доменами [8] и др.

На микроскопическом уровне организации синергетическая система состоит из большого числа взаимодействующих, подвижных и неточечных частиц (атомов, молекул, ассоциатов и т.д.). Взаимодействие частиц в классической механике [9] определяется потенциальной функцией, зависящей от взаимного расположения частиц в пространстве. При этом зачастую не рассматривают потенциалы гироскопических сил [10, с. 16–20], порождаемых вращением, и векторные потенциалы соленоидальных полей (согласно теореме Гельмгольца (см., напр., [11, с. 209–220])), ответственные за возникновение вихревых движений. Потенциальная функция задает рельеф (силовое поле), который вынуждает частицы перераспределяться в пространстве. Подвижность частиц не дает им оседать в локальных минимумах («ямах») рельефа, а на макроуровне порождает флуктуации интенсивных и экстенсивных характеристик системы [12].

В начальный момент времени частицы расположены в заданных точках пространства и имеют определенные скорости. В пределе бесконечно больших времен перестройка системы приводит к потере информации о начальных условиях (термализация системы), изменению формы сохраняющегося по величине фазового объема системы и отысканию глобального минимума (динамического фокуса системы), соответствующего состоянию термодинамического равновесия. Равновесное состояние устойчиво по отношению к флуктуациям характеристик системы, и длительность его существования обеспечивается обратимостью процессов, протекающих в синергетической системе. Это, в свою очередь, приводит к сохранению энтропии, т.е. к стационарности хаотических и детерминистических движений [13].

Флуктуации являются инструментом самонастройки синергетической системы на заданные условия существования (совокупность аттракторов, репеллеров и слиперов [14, с. 87] в многомерном фазовом пространстве, определяемая видом потенциальной функции). Механизмы ухода из состояния

термодинамического равновесия и дальнейшая эволюция к новому стационарному состоянию связаны с протеканием случайных процессов, вынуждающих систему обмениваться частицами и информацией с окружающей средой, изменять внутреннюю структуру (принцип возрастания энтропии) и диссипировать энергию (вплоть до смены агрегатного состояния).

Временная составляющая флуктуаций является фрактальным шумом, спектральная плотность  $S(\nu)$  которого пропорциональна частоте  $\nu^{-\alpha}$  [13]. Показатель степени  $\alpha$  определяет «цвет» сигнала и является индикатором корреляционной связи между прошлым и настоящим состояниями системы [14]. Его изменение указывает на смену кинетических процессов, определяющих эволюционное состояние системы. Поэтому рассмотрим режимы функционирования синергетической системы при изменении показателя степени  $\alpha$ .

При значении  $\alpha = -1$  (*синий (голубой) шум*) происходит подавление растущих флуктуаций, термодинамическое равновесие системы определяется ее средними характеристиками и является устойчивым, а поведение системы – эргодическим. Напомним, что система называется эргодической, если среднее значение характеристики системы по ансамблю частиц совпадает с ее средним значением за определенный период времени при стремлении числа частиц и периода к бесконечности [15]. Увеличение параметра  $\alpha$  до 0 (*белый шум*) сопровождается отсутствием «памяти» о предыдущих состояниях, случайным блужданием атомов (молекул) по объему системы, оптимизацией расстояний между атомами (молекулами) межчастичными взаимодействиями.

Системы с «медленной» динамикой порождают шумы со спектральной плотностью  $S(\nu) \propto \nu^{-1}$  (*розовый шум, шум мерцания или фликкер-шум*) [16]. Розовый шум возникает в окрестности состояния самоорганизованной критичности, теоретическое описание которой предложено в работе [17]. Он представляет собой очередь из коррелированных по времени, низкочастотных и высокоэнергетичных флуктуаций, что указывает на персистентный (трендоустойчивый) характер протекающих процессов и возникающих структур в синергетической системе. В работах [18,19] было показано, что распределение флуктуаций по длительности и размерам имеет степенной вид. Шум мерцания индуцирует структурно-скейлинговые и кинетические переходы, обеспечивающие консенсус между процессами минимизации внутренней энергии и максимизации энтропии.

Появление в системе шумов с показателем степени  $\alpha > 1$  отвечает процессам, которые формируют короткие и длинные корреляционные связи как в расположении частиц, так и в их движении. Это, в свою очередь, приводит к возникновению упорядоченных областей с новой структурой, энергетическим и геометрическим образами (ячейки Бенара, кольца Тейлора, лабиринтная структура в магнитных пленках (см. рис. 13 в работе [19]), субструктуры в пластически деформируемых металлах и т.д.). Приближение

параметра  $\alpha$  к значению 2 (*черный шум*) отвечает перестройке субструктур (например, в ЦМД-пленках происходит переход от лабиринтной структуры к доменной). Превышение параметром  $\alpha$  значения 2 отвечает развитию в системе катастрофических случайных процессов, приводящих к разрушению или глобальной перестройке системы (агрегатные фазовые переходы, развитие пересекающихся трещин в твердом теле, деление клеток и т.д.).

Таким образом, смена стохастических процессов, сопровождающих эволюцию синергетической системы, приводит к формированию новых геометрических, кинетических и энергетических образов системы [20–23]. Флуктуационное воздействие способствует появлению в системе пространственно-протяженных ансамблей взаимодействующих частиц и протеканию процессов их удержания в рамках ограниченного локального объема при фиксированной скорости диссипации энергии. Максимальный диаметр ансамбля частиц значительно превышает среднее значение межчастичного расстояния, но гораздо меньше характерного размера возникающих субструктур, который, в свою очередь, значительно уступает протяженности системы.

Самоподстройка системы к изменяющимся внешним условиям порождает ее самоорганизацию, которая отображает нестационарность стохастических процессов (возрастает внутренняя энтропия, и уменьшается ее производство), разрушающих свойства эргодичности, аддитивности и локального равновесия. Это приводит к появлению «длиннохвостых» распределений различных величин, например распределения частиц по энергиям.

## 2. Виды распределений частиц по энергиям. Энтропия Цаллиса

Широко известным распределением невзаимодействующих частиц  $p(\varepsilon)$  по энергии  $\varepsilon$  при заданной температуре  $T$  (по шкале Кельвина) является распределение Максвелла–Больцмана [24], которое имеет вид

$$p(\varepsilon) = A \exp(-\beta\varepsilon), \quad (1)$$

где коэффициент  $\beta = (k_B T)^{-1} = \theta^{-1}$ ,  $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23}$  Дж/К – постоянная Больцмана. Константу  $A$  находят из условия нормировки

$$\sum_{\varepsilon} p(\varepsilon) = 1, \quad (2)$$

она равна

$$A = \frac{1}{\sum_{\varepsilon} \exp(-\beta\varepsilon)} = \exp(\beta\mu_{st}), \quad (3)$$

здесь  $\mu_{st}$  – химический потенциал невзаимодействующих частиц (в теории полупроводников – энергия Ферми), который определяется выбором стандартного состояния системы и зависит от давления и температуры. При замене частиц их материальными волнами де Бройля [25] распределение по энергиям можно описать с помощью непрерывной функции

$$f(x) = \exp(-x), \quad (4)$$

где введено обозначение  $x = \beta(\varepsilon - \mu_{st})$ . Функция (4) является решением обыкновенного дифференциального уравнения, представляющего задачу Коши:

$$\frac{df(x)}{dx} = -f(x), \quad f(0) = 1. \quad (5)$$

В этой же энергетической системе отсчета квантовые статистики описываются формулами [24]: распределение Бозе–Эйнштейна (бозоны – частицы с целым спином)

$$f(x) = \frac{1}{\exp(x) - 1} \quad (6)$$

и распределение Ферми–Дирака (фермионы – частицы с полуцелым спином)

$$f(x) = \frac{1}{\exp(x) + 1}. \quad (7)$$

Если функция  $\exp(x)$  принимает значения, значительно превышающие единицу, то два последних распределения принимают вид распределения Максвелла–Больцмана. Распределения Бозе–Эйнштейна и Ферми–Дирака удовлетворяют задачам Коши соответственно:

$$\frac{df(x)}{dx} = -f(x)[1 + f(x)], \quad \lim_{x \rightarrow 0} f(x) = \infty; \quad (8)$$

$$\frac{df(x)}{dx} = -f(x)[1 - f(x)], \quad f(0) = 0.5. \quad (9)$$

Уравнения (5), (8) и (9) можно записать в общем виде как частное решение обыкновенного дифференциального уравнения

$$a \frac{df(x)}{dx} = -f(x)[a - bf(x)], \quad f(0) = \frac{a}{1+b}. \quad (10)$$

Решение уравнения (10) имеет вид

$$f(x) = \frac{a}{\exp(x) + b}, \quad (11)$$

где параметр  $a$  является масштабным коэффициентом распределения, связан с равновесностью ( $a = 1$ ) системы и определяет активность частиц, а параметр  $b$  связан со спином образующих систему частиц и задает вид статистики. При значении параметра  $a = 1$  параметру  $b = 0$  отвечает распределение (4), а параметрам  $b = \mp 1$  – распределения (6) и (7) соответственно.

Легко видеть, что при больших значениях параметра  $a$  ( $a \gg bf(x)$ ) функция распределения удовлетворяет уравнению (5), но с масштабным коэффициентом  $a$ . Этот параметр отвечает за перенормировку химического потенциала и определяет активность взаимодействующих компонентов системы

$$\mu = \mu_{st} + k_B T \ln a . \quad (12)$$

Из формулы (12) видно, что стандартное состояние  $\mu_{st}$  выбирается при условии равенства активности частиц  $a$  единице [26,27]. При малых значениях активности частиц  $a$  ( $a \ll bf(x)$ ) происходит смена распределения максвелловского типа распределением степенного вида, которое с ростом энергии  $\varepsilon$  убывает медленнее, чем распределение Максвелла–Больцмана. Малые значения активности определяются или небольшим числом частиц в ансамбле, или существенным преобладанием взаимодействия частиц над их тепловой энергией. Во втором случае возникают сильные корреляционные связи как в расположении частиц, так и в их мобильности.

Уравнение (10) в фазовой области с малыми значениями активности  $a$  заменяется задачей Коши вида

$$\frac{df(x)}{dx} = -f^q(x), \quad f(0) = 1, \quad (13)$$

которая при  $q \rightarrow 1$  определяет решение с асимптотикой в виде распределения Максвелла–Больцмана. Решение задачи (13) имеет вид

$$f(x) = [1 + (1 - q)(-x)]^{1/(1-q)} \quad (14)$$

и называется распределением Цаллиса (Tsallis) [28]. Функция (14) описывает масштабно-инвариантные системы с фрактальным строением фазового пространства [29,30], причем «деформация» вероятности (параметр  $q$ ) связан с фрактальной размерностью  $D$  соотношением  $q = 1 - D$  [31]. В случае мультифрактального [32] строения фазового пространства синергетической системы этот параметр определяется минимальным  $\alpha_{min}$  и максимальным  $\alpha_{max}$  индексами Гельдера–Липшица (показателями гладкости функции распределения) [33]:

$$\frac{1}{1-q} = \frac{1}{\alpha_{min}} - \frac{1}{\alpha_{max}} . \quad (15)$$

При  $q < 1$  распределение (14) обращается в нуль при значении аргумента

$$x_c = \frac{1}{1-q}, \quad (16)$$

т.е. тепловой шум имеет энергетическое ограничение: все флуктуации, для которых аргумент  $x$  превышает (16), подавляются. При  $q \rightarrow 1$  распределение (14) вырождается в распределение Максвелла–Больцмана (4). Превышение параметром  $q$  значения единица порождает степенное убывание функции распределения, связанное с возрастанием роли тепловых и квантовых флуктуаций, которые при перемешивании образуют шум системы [34].

Безразмерная энтропия Цаллиса из расчета на одну ячейку Больцмана имеет вид [28]:

$$\sigma_q = \frac{S_q}{k_B} = \frac{1 - \sum_{\varepsilon} p^q(\varepsilon)}{q-1}. \quad (17)$$

Она обладает свойством псевдоаддитивности, т.е. энтропия системы, состоящей из подсистем  $A$  и  $B$ , определяется формулой (см., напр., [35]):

$$\sigma_q(A, B) = \sigma_q(A) + \sigma_q(B) + (q-1)\sigma_q(A)\sigma_q(B). \quad (18)$$

При устремлении параметра  $q$  к единице выражение (17) (после применения правила Лопиталья (см., напр., [36, с. 235]) для раскрытия неопределенности  $[0/0]$ ) принимает стандартный вид для конфигурационной энтропии Больцмана

$$\sigma_{q=1} = -\sum_{\varepsilon} p(\varepsilon) \ln p(\varepsilon), \quad (19)$$

а формула (18) – для сложения энтропий частей аддитивной системы.

Зависимость энтропии Цаллиса от параметра  $q$  при заданном распределении вероятности  $p(\varepsilon)$  может привести к существованию нового термодинамического состояния с локальным максимумом энтропии (параметрический экстремум). Это состояние может быть лабильным или метастабильным, а время пребывания системы в нем может принимать довольно большие значения. Появление параметрического максимума разрушает свойство эргодичности: среднее по ансамблю не будет равно среднему по времени, так как ансамбли описываются разными функциями распределения с разными параметрами  $q$ . Кроме того, устремление времени и числа частиц к бесконечности может привести к различным пределам. Бесконечно большое время необходимо для того, чтобы система «забыла» о начальных условиях, а бесконечно большое число частиц – для стабильности средних характеристик ансамбля.

Если система содержит конечное число частиц и попадает в параметрический экстремум, то она может находиться в нем весьма длительное время, после чего переходить в термодинамически равновесное состояние. При увеличении числа частиц до бесконечности время пребывания в параметрическом экстремуме может стать конечным, и система быстро приходит к равновесному состоянию. Приготовленные разным способом равновесные состояния могут существенно отличаться друг от друга. Поэтому выясним, при каком условии реализуется параметрический экстремум энтропии Цаллиса

$$\frac{\partial \sigma_q}{\partial q} = 0 \Rightarrow \sum_{\varepsilon} C(p(\varepsilon); q) p^q(\varepsilon) = 1, \quad (20)$$

где коэффициент  $C(p(\varepsilon); q) = 1 + (1-q) \ln p(\varepsilon)$ . Для того чтобы состояние (20) было похоже на термодинамическое равновесие, оно должно иметь решение, которое отвечает выполнению нормировки (2), т.е.

$$C(p(\varepsilon); q) = 1 + (1-q) \ln p(\varepsilon) = p^{1-q}(\varepsilon). \quad (21)$$

Вводя замену  $u = p^{1-q}(\varepsilon)$ , перепишем (21) в виде

$$1 + \ln u = u. \quad (22)$$

Уравнение (22) имеет очевидное решение  $u = 1$ , т.е.  $p^{1-q}(\varepsilon) = 1$ , которое выполняется при  $q = 1$  (равновесное состояние) или при значении вероятности  $p(\varepsilon) = 1$ . Если вероятность попадания ансамбля частиц в заданный диапазон энергии  $[\varepsilon; \varepsilon + d\varepsilon]$  близка к единице, то такие ансамбли частиц могут находиться в состояниях, похожих на термодинамическое равновесие, хотя и имеют различные значения параметра  $q$ .

Близость к единице одной из вероятностей указывает на формирование дискретной энергетической структуры для каждой из локальных областей системы, переходы частиц между которыми формируют равновесное состояние области. Компьютерное моделирование показывает, что случаю  $p(\varepsilon) \cong 1$  отвечает локализация энергетических шумов в окрестности одного из экстремумов внутренней энергии. Таким образом, модель Цаллиса описывает возникновение локально-равновесных областей с разными конфигурационными распределениями частиц и почти достоверной реализацией их параметрически «равновесного» состояния.

### 3. Конфигурационные и активационные вакансии

**1. Конфигурационные вакансии.** При достаточно низких температурах ( $T \approx 0$  К) состояние вещества характеризуется малыми колебаниями частиц вблизи их равновесных положений и наличием свободного объема, который можно описать как совокупность конфигурационных вакансий. Их образование вызывается присутствием в системе квантовых флуктуаций (даже при температуре, близкой к абсолютному нулю по шкале Кельвина). Квантовый шум создает энергетически невыгодные состояния для частиц в ячейках, занятых конфигурационными вакансиями. Поэтому их распределение в окрестности температуры, близкой к абсолютному нулю по шкале Кельвина, должно подчиняться статистике, отличной от классической.

Пусть равновесная (аддитивная) система содержит  $N_1$  неточечных (объем  $\omega_1$ , который отображает короткодействующую часть потенциала межатомного взаимодействия) частиц и  $N_{0c}$  конфигурационных вакансий (объем  $\omega_{0c}$ ). Частицы и вакансии обладают парциальными энергиями  $\varepsilon_{1c} = \tilde{\varepsilon}_1 - \mu_1$  (химический потенциал частиц  $\mu_1$  вычисляется по формуле (12),  $\tilde{\varepsilon}_1$  – парциальная энергия невзаимодействующих частиц) и  $\varepsilon_{0c} = \tilde{\varepsilon}_0 - \mu_1$  ( $\tilde{\varepsilon}_0$  – парциальная энергия невзаимодействующих вакансий). Парциальные энергии частиц и вакансий связаны между собой соотношением вида (3):

$$\exp(-\beta\varepsilon_{1c}) + \exp(-\beta\varepsilon_{0c}) = 1. \quad (23)$$

Будем считать, что компоненты (частицы и вакансии) системы занимают только одну из  $N = N_1 + N_{0c}$  ячеек [37], на которые разбит объем системы  $V$ , определяемый по формуле



$$\omega_1 N_1 + \omega_{0c} N_{0c} = V. \quad (24)$$

Микросостояния (ансамбли частиц) отличаются друг от друга перестановками тождественных частиц между собой и с вакансиями, однако эти перестановки не нарушают термодинамического равновесия системы. Поэтому вероятность  $W_c$  реализации такой конфигурации определим распределением Бернулли [37]:

$$W_c = \frac{N!}{N_{0c}! N_1!} [\exp(-\beta \varepsilon_{1c})]^{N_1} [\exp(-\beta \varepsilon_{0c})]^{N_{0c}}. \quad (25)$$

С учетом формулы Стирлинга ( $N! \approx N^N \exp(-N)$ ) свободную энергию  $F_c$  системы запишем в виде

$$F_c = -\theta \ln W_c = F_{1c} + F_{0c}, \quad (26)$$

здесь свободные энергии корпускулярной  $F_{1c}$  и вакансионной  $F_{0c}$  подсистем равны

$$F_{1c} = \left\{ \varepsilon_{1c} + \theta \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) \right\} N_1, \quad (27)$$

$$F_{0c} = \left\{ \varepsilon_{0c} + \theta \ln \left( \frac{N_{0c}}{N} \right) \right\} N_{0c}. \quad (28)$$

Так как свободная энергия системы является экстенсивной величиной, т.е. пропорциональна числу частиц  $N_1$  в системе (принцип аддитивности; условие аддитивности свободной энергии эквивалентно обращению в нуль химического потенциала вакансий), то вклад вакансионной подсистемы должен быть равен нулю. Следовательно, равновесное распределение конфигурационных вакансий определяется формулой

$$c_{vc} = \frac{N_{0c}}{N_1} = \frac{1}{\exp(\beta \varepsilon_{0c}) - 1}. \quad (29)$$

Формула (29) показывает, что конфигурационные вакансии подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна (6) и образуются при положительных значениях энергии  $\varepsilon_{0c} = \tilde{\varepsilon}_0 - \mu_1$ , т.е. при выполнении неравенства  $\tilde{\varepsilon}_0 > \mu_1$ . Вблизи уровня  $\tilde{\varepsilon}_0 \cong \mu_1$  наблюдается конденсация Бозе–Эйнштейна. При достаточно больших значениях парциальной энергии конфигурационных вакансий или достаточно низких температурах ( $\exp(\beta \varepsilon_{0c}) \gg 1$ ) вакансии распределяются по закону Максвелла–Больцмана. При этом легко показать (см. равенство (23)), что парциальная энергия частиц  $\varepsilon_{1c}$  стремится к нулю. В окрестности равновесного состояния по Цаллису энергия  $\varepsilon_{0c}$  связана с относительной долей пустых ячеек  $c_{vc}$  соотношением, вытекающим из равенства (29):

$$\varepsilon_{0c} = \theta \frac{\left( (1 + c_{vc}) / c_{vc} \right)^{q-1} - 1}{q-1}. \quad (30)$$

Отметим, что наличие в кристаллической решетке конфигурационной вакансии вызывает локальное искажение решетки (деформация ячеек в малой окрестности вакансии) и способствует возникновению локального напряжения, препятствующего диффузионному перемещению вакансии [38].

**2. Активационные вакансии.** Повышение температуры до определенного уровня увеличивает амплитуду колебаний частиц вблизи их равновесных положений. Если атом обладает достаточной энергией, то происходит его активационный уход на ограничивающую поверхность (дефект Шоттки) или в межузлие кристаллической решетки (пара Френкеля) [38, с. 660–665]. Образование дефекта может индуцироваться квантовым или тепловым шумом. В зависимости от вида спектральной плотности шума дефектообразование может носить различный характер: от случайного до катастрофического. В частности, в твердых телах при катастрофическом режиме наблюдаются такие явления, как образование макропор (эффект Френкеля I рода), развитие фрактальной сетки микротрещин, разрушение зерен в кристаллических телах, необратимый процесс разрушения самого твердого тела и др. [39,40].

*Дефект Шоттки* образуется при уходе атома из узла кристаллической решетки на поверхность системы. Вероятность  $W_{Sch}$  образования  $N_{0Sch}$  активационных вакансий Шоттки с парциальной энергией  $\varepsilon_{0Sch}$  равна

$$W_{Sch} = \frac{N_1!}{N_{0Sch}! (N_1 - N_{0Sch})!} [\exp(-\beta\varepsilon_{1Sch})]^{N_1 - N_{0Sch}} [\exp(-\beta\varepsilon_{0Sch})]^{N_{0Sch}}, \quad (31)$$

здесь  $\varepsilon_{1Sch}$  – парциальная энергия частицы, участвующей в образовании дефекта Шоттки. Используя вышеизложенную методику для термодинамического анализа конфигурационных вакансий (формулы вида (26)–(28)), найдем, что вклад дефектов Шоттки в свободную энергию системы определяется формулами

$$F_{1Sch} = \left\{ \varepsilon_{1Sch} + \theta \ln \left( 1 - \frac{N_{0Sch}}{N_1} \right) \right\} N_1, \quad (32)$$

$$F_{0Sch} = \left\{ \varepsilon_{0Sch} - \varepsilon_{1Sch} + \theta \left[ \ln \left( \frac{N_{0Sch}}{N_1} \right) - \ln \left( 1 - \frac{N_{0Sch}}{N_1} \right) \right] \right\} N_{0Sch}. \quad (33)$$

Свойство аддитивности свободной энергии системы требует обращения в нуль выражения (33), т.е. распределение дефектов Шоттки имеет вид

$$\frac{N_{0Sch}}{N_1} = \frac{1}{\exp(\beta\varepsilon_{a(Sch)}) + 1}, \quad (34)$$

где  $\varepsilon_{a(Sch)} = \varepsilon_{0Sch} - \varepsilon_{1Sch}$  – активационная энергия образования вакансии. Формула (34) показывает, что дефекты Шоттки подчиняются статистике Ферми–Дирака (7). При значительном превышении экспонентой единицы ( $\exp(\beta\varepsilon_{a(Sch)}) \gg 1$ ) формула (34) совпадает с формулой (19.3) работы [38, с. 663].

*Дефект (или пара) Френкеля.* Появление в кристаллической решетке пары Френкеля (случайное событие  $A$ ) является более сложным активационным процессом, чем образование дефекта Шоттки. Для осуществления события  $A$  необходимо, чтобы атом в узле (общее число атомов в узлах равно  $N_1$ ) обладал достаточной парциальной энергией  $\varepsilon_{1Fr}$  для совершения прыжка в межузлие (случайное событие  $B$ ), и в окрестности узла должно находиться подходящее межузлие (общее число таких межузлий обозначим через  $N'$ ) с парциальной энергией  $\varepsilon'_{Fr}$  для приема атома (случайное событие  $C$ ), т.е.  $A = BC$ . Следовательно, вероятность  $W_{Fr}(A)$  образования  $N_{0Fr}$  дефектов Френкеля (при условии независимости случайных событий  $B$  и  $C$ ) с парциальной энергией  $\varepsilon_{0Fr}$  определяется формулой

$$W_{Fr}(A) = W_{Fr}(B)W_{Fr}(C), \quad (35)$$

где вероятности  $W_{Fr}(B)$  и  $W_{Fr}(C)$  задаются выражениями

$$W_{Fr}(B) = \frac{N_1!}{N_{0Fr}!(N_1 - N_{0Fr})!} [\exp(-\beta\varepsilon_{1Fr})]^{N_1 - N_{0Fr}} [\exp(-\beta\varepsilon_{0Fr})]^{N_{0Fr}}, \quad (36)$$

$$W_{Fr}(C) = \frac{N'!}{N_{0Fr}!(N' - N_{0Fr})!} [\exp(-\beta\varepsilon'_{Fr})]^{N' - N_{0Fr}} [\exp(-\beta\varepsilon_{0Fr})]^{N_{0Fr}}. \quad (37)$$

Используя формулу вида (26), находим выражения для свободных энергий:

– частиц

$$F_{1Fr} = \left\{ \varepsilon_{1Fr} + \theta \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N_1} \right) \right\} N_1, \quad (38)$$

– межузлий

$$F'_{Fr} = \left\{ \varepsilon'_{Fr} + \theta \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N'} \right) \right\} N', \quad (39)$$

– пар Френкеля

$$F_{0Fr} = \left\{ 2\varepsilon_{0Fr} - \varepsilon_{1Fr} - \varepsilon'_{Fr} + \theta \left[ \ln \left( \frac{N_{0Fr}}{N_1} \right) - \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N_1} \right) + \ln \left( \frac{N_{0Fr}}{N'} \right) - \ln \left( 1 - \frac{N_{0Fr}}{N'} \right) \right] \right\} N_{0Fr}. \quad (40)$$

Из требования аддитивности свободной энергии системы следует, что выражения (39) и (40) обращаются в нуль, т.е. выполняются равенства

$$N' = \frac{N_{0Fr} \exp(\beta\varepsilon'_{Fr})}{\exp(\beta\varepsilon'_{Fr}) - 1}, \quad (41)$$

$$\frac{N_{0Fr}^2}{(N_1 - N_{0Fr})(N' - N_{0Fr})} = \exp(-\beta\varepsilon_{a(Fr)}), \quad (42)$$

где  $\varepsilon_{a(Fr)} = 2\varepsilon_{0Fr} - \varepsilon_{1Fr} - \varepsilon'_{Fr}$  – энергия образования пары Френкеля. Формула (42) совпадает с формулой (19.5) работы [38, с. 663] в случае, когда число

образующихся вакансий существенно меньше числа частиц  $N_1$  и межузлий  $N'$ . Подстановка соотношения (41) в формулу (42) приводит к выражению

$$\frac{N_{0\text{Fr}}}{N_1} = \frac{1}{\exp(\beta(\varepsilon'_{\text{Fr}} + \varepsilon_{a(\text{Fr})})) - \exp(\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})}) + 1}. \quad (43)$$

Если при температуре  $T$  величина  $\beta\varepsilon'_{\text{Fr}}$  является бесконечно малой ( $\beta\varepsilon'_{\text{Fr}} \ll 1$  – число образующихся пар Френкеля существенно меньше числа активированных межузлий), а величина  $\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})}$  – бесконечно большой ( $\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})} \gg 1$  – энергия активации образования дефекта Френкеля значительно превышает тепловую энергию пары), то выражение (43) принимает вид

$$\frac{N_{0\text{Fr}}}{N_1} = \frac{\theta \exp(-\beta\varepsilon_{a(\text{Fr})})}{\varepsilon'_{\text{Fr}}}. \quad (44)$$

Формула (44) показывает, что процесс образования пар Френкеля характеризуется достаточно медленным увеличением числа дефектов.

Таким образом, появление в системе конфигурационных и активационных вакансий неразрывно связано с наличием в системе квантового и теплового шумов. Кроме того, шумы вынуждают флуктуировать термодинамические потенциалы [41], которые вызывают появление локальных изменений плотности и подвижности частиц.

Проведенный анализ показывает, что вакансии не только образуются по разным механизмам, но и подчиняются разным квантовым статистикам. Пренебрежение спиновыми эффектами и описание ансамбля вакансий статистикой Максвелла–Больцмана не обеспечивает неразличимости вакансий, которая может возникнуть только по истечении продолжительного времени приготовления термодинамической системы. Кроме того, взаимодействие частиц (без учета спина) масштабирует их распределение по энергиям путем изменения их активности.

Стремление системы к глобальному термодинамическому минимуму порождает универсальное свойство аддитивных систем: кинетические процессы протекают в локальных областях и приводят к вытеснению неравновесностей на границы областей. Возникающие при этом различного вида напряжения или изменения других интенсивных потенциалов системы препятствуют эволюции системы, т.е. реализуется принцип локального равновесия. После установления локальных равновесий система переходит к этапу выравнивания термодинамических потенциалов в локальных областях или установления фиксированных скачков этих величин на границах областей [42].

#### 4. Локально-равновесные области с аддитивной и неэкстенсивной термодинамикой

Отклонение системы от состояния термодинамического равновесия характеризуется:

- появлением шумов различных частот и сопутствующих им вакансий;
- возникновением различий между ансамблями частиц (ансамбли принимают дискретные значения энергии при различных значениях параметра «деформации» ячейки) и, как следствие, образованием локальных областей с различной статистикой взаимодействующих частиц;
- существованием параметрического «равновесия»;
- поиском нового термодинамически устойчивого состояния;
- нарушением эргодичности, равновесности распределения вакансионной и корпускулярной подсистем и свойства аддитивности системы в целом (например, энтропия системы, состоящей из двух частей, не равна сумме энтропий этих частей – формула (18));
- изменением термодинамических потенциалов системы от точки к точке пространственно-временного континуума, что сопровождается появлением термодинамических сил;
- протеканием кинетических и динамических процессов (появлением потоков и течений).

Разрушение принципа аддитивности порождает необходимость построения неэкстенсивной модели явлений, наблюдаемых в синергетических системах. Неэкстенсивность термодинамического описания подразумевает учет влияния на выражение для свободной энергии как неравновесности вакансионной подсистемы, так и деформирования ячеек, на которые разбивается весь объем системы.

Предположим, что число конфигурационных вакансий значительно превышает число других дефектов, тогда неравновесное состояние синергетической системы описывается формулами (24)–(26). Случай невзаимодействующих вакансий ( $\varepsilon_{0c} = 0$  – все вакансии расположены на уровне Ферми) был исследован в работе [37], где была продемонстрирована широкая область применения предложенной модели. Кроме того, эта модель в качестве предельных случаев содержит результаты, полученные другими исследователями. Поэтому она представляет несомненный интерес при описании неравновесного состояния синергетической системы.

Прежде чем переходить к построению термодинамической модели неравновесной системы, рассмотрим равенство (23) в рамках подхода Цаллиса. Для этого представим экспоненты при значении параметра  $q \approx 1$  в виде формулы, приведенной в правой части равенства (14), и воспользуемся разложением бинома Ньютона ( $(1 + x)^m \approx 1 + mx$  [43, с. 35]). В результате указанных действий получим

$$\varepsilon_{1c} + \varepsilon_{0c} = \theta \text{ или } \frac{\varepsilon_1}{\mu_1} + \frac{\varepsilon_0}{\mu_1} - \frac{\theta}{\mu_1} = 2. \quad (43)$$

Последнее равенство (43) указывает на существование в энергетическом пространстве правильного многогранника, топологически эквивалентного сфере. Выражение аналогичного вида впервые было получено Эйлером (см.,

напр., [44]). Следовательно, равновесному состоянию по Цаллису (параметр  $q \approx 1$ ) отвечает такая нормировка распределений, при которой в энергетическом пространстве образуется правильный многогранник.

Неравновесное состояние синергетической системы возникает при разбиении системы на локально-равновесные области с аддитивной ( $q = 1$ ), неэкстенсивной ( $q \neq 1$ ) и смешанной (перемешивание аддитивных и неэкстенсивных областей) термодинамикой. В силу того, что система содержит корпускулярную и вакансионную подсистемы, каждая из них может играть доминирующую роль в формировании того или иного неравновесного состояния (равновесная или неравновесная подсистема). Поэтому рассмотрим возможные варианты равновесий в выделенной локальной области синергетической системы при определенных ограничениях, накладываемых на подсистемы.

#### 4.1. Аддитивная локально-равновесная область

1. *Равновесные конфигурационные вакансии.* В этом случае распределение вакансий задается выражением (29), а свободная энергия (28) корпускулярной подсистемы определяет термодинамический потенциал локальной области. Получим и проанализируем уравнение состояния такой области (индекс «с» опустим):

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N_1, T} = N_1 \xi + \frac{\theta N_1}{\omega_0 N}, \quad (44)$$

где  $P$  – общее давление в области;  $\xi = -(\partial \varepsilon_1 / \partial V)_{N_1, T}$  – давление, производимое одной частицей за счет изменения парциальной энергии. Если это давление значительно меньше давления, осуществляемого за счет теплового движения ( $\xi \ll \theta / (\omega_0 N)$ ), то состояние системы с учетом определений числа ячеек  $N = N_1 + N_0$  и ее объема (24) описывается соотношением

$$P = \frac{\theta N_1}{V + (\omega_0 - \omega_1) N_1}. \quad (45)$$

При совпадении парциальных объемов частиц и вакансий ( $\omega_0 = \omega_1$ ) выражение (45) переходит в уравнение Менделеева–Клапейрона (см., напр., [37, с. 68]). Давление является интенсивной величиной, поэтому оно должно описываться однородной функцией нулевого порядка по числу частиц  $N_1$ , т.е.  $P \sim (N_1)^0$ . Следовательно, уравнение (45) (при учете определения объема системы (24)) противоречит определению интенсивности давления и не может описывать реальные системы, т.е. оно отображает поведение идеального газа.

Если конфигурационные вакансии обладают значительно меньшим парциальным объемом, чем частицы ( $\omega_0 \ll \omega_1$ ), или система содержит точечные вакансии ( $\omega_0 \rightarrow 0$ ), то уравнение (45) принимает вид первого члена уравнения Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{\theta N_1}{V - \omega_1 N_1}, \quad (46)$$

в котором учтено наличие «свободного» объема.

Для случая, когда парциальная энергия частиц обратно пропорциональна объему системы

$$\varepsilon_1 = -\frac{c}{VN_1} \quad (47)$$

(коэффициент  $c$  связан с парными дальнодействующими взаимодействиями частиц [45, с. 257]), уравнение (44) описывает газ Ван-дер-Ваальса.

2. *Неравновесные конфигурационные вакансии.* В этом случае свободная энергия системы задается формулой (26), которая отображает возникновение псевдораствора «частицы + вакансии», причем вакансии образуют подсистему «пустоты» [46]. Отличие от нуля свободной энергии вакансионной подсистемы указывает на ее неравновесное состояние и нарушение свойства аддитивности системы. Однако в данном случае на смену аддитивности по числу частиц возникает более общая «аддитивность» по числу ячеек в системе, т.е.

$$F = [\beta\varepsilon_1 p_1 + \beta\varepsilon_0 p_0 + p_1 \ln p_1 + p_0 \ln p_0] \theta N = f(p_i, \varepsilon_i, \theta) N, \quad (48)$$

где  $p_i = N_i/N$  – вероятность заполнения наудачу выбранной ячейки вакансией ( $i = 0$ ) или частицей ( $i = 1$ ), причем  $p_0 = 1 - p_1$ ;  $f(p_i, \varepsilon_i, \theta)$  – свободная энергия из расчета на одну ячейку.

Пусть выделенная локальная область синергетической системы находится в параметрически «равновесном» состоянии (см. заключительный абзац пункта 2), а его реализация не разрушает нормировку вероятностей (23). Неравновесность вакансионной подсистемы приводит к отличию от нуля химического потенциала вакансий, которые в этом случае становятся дополнительным и самостоятельным компонентом синергетической системы. В этой связи исследуем их влияние на вид свободной энергии и уравнение состояния системы.

Параметрически «равновесное» состояние реализуется в двух предельных случаях:

а) *вероятность обнаружения частицы в наудачу выбранной ячейке близка к нулю*, т.е.  $\beta\varepsilon_{0c} \ll 1$  ( $\exp(-\beta\varepsilon_{0c}) \cong 1 - \beta\varepsilon_{0c}$ ). Тогда из равенства (23) следует, что

$$\varepsilon_{0c} = \theta \exp(-\beta\varepsilon_{1c}). \quad (49)$$

Формула (49) показывает, что вакансии обладают малой парциальной энергией при фиксированной парциальной энергии частиц в области малых температур или при фиксированной температуре в области больших значений парциальной энергии частиц (конденсированная среда, содержащая сильно взаимодействующие между собой частицы). Таким образом, парци-

альной энергией вакансий можно пренебречь, как это было сделано в работе [37]. Однако для полноты исследования учтем равенство (49) в выражении (26) свободной энергии системы (индекс «с» опустим):

$$F = \varepsilon_1 N_1 + \theta N_0 \exp(-\beta\varepsilon_1) + \theta \left[ N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_0 \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right]. \quad (50)$$

Тогда уравнение состояния системы принимает вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N_1, T} = N_1 [1 - c_v \exp(-\beta\varepsilon_1)] \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \left[ \ln\left(\frac{N}{N_0}\right) - \exp(-\beta\varepsilon_1) \right], \quad (51)$$

где  $c_v$  – относительная доля пустых ячеек (см. первое равенство формулы (29)). В силу того, что  $\exp(-\beta\varepsilon_1)$  является бесконечно малой величиной, ее вклад в выражения (50) и (51) незначителен, т.е. уравнение (51) принимает вид, найденный при исследовании обобщенной решеточной модели (generalized lattice model – GLM) [47, с. 173–181]:

$$P_{\text{GLM}} = N_1 \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \ln\left(\frac{N}{N_0}\right). \quad (52)$$

Если первое слагаемое в формуле (52) существенно меньше второго, то (52) переходит в уравнение состояния идеального решеточного газа [48];

б) *вероятность нахождения частицы в наудачу выбранной ячейке близка к единице*, т.е.  $\beta\varepsilon_{1c} \ll 1$  ( $\exp(-\beta\varepsilon_{1c}) \cong 1 - \beta\varepsilon_{1c}$ ). Указанное неравенство выполняется для систем с фиксированной парциальной энергией вакансий в области достаточно высоких температур или систем, в которых вакансии обладают достаточно большой парциальной энергией при фиксированной температуре (разреженный газ, содержащий слабо взаимодействующие между собой частицы). Тогда из соотношения (23) следует, что

$$\varepsilon_{1c} = \theta \exp(-\beta\varepsilon_{0c}) \quad \text{или} \quad \varepsilon_{0c} = -\theta \ln(\beta\varepsilon_{1c}), \quad (53)$$

а свободная энергия системы (26) принимает вид (индекс «с» опустим)

$$F = \varepsilon_1 N_1 - \theta N_0 \ln(\beta\varepsilon_1) + \theta \left[ N_1 \ln\left(\frac{N_1}{N}\right) + N_0 \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \right]. \quad (54)$$

В этом случае частицы с малой парциальной энергией могут дать существенный вклад в выражение (54) даже тогда, когда число вакансий значительно меньше числа частиц. Уравнение состояния локальной области имеет вид

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N_1, T} = P_{\text{GLM}} - \frac{N_0}{\beta\varepsilon_1} \xi + \frac{\theta}{\omega_0} \ln(\beta\varepsilon_1), \quad (55)$$

где давление  $P_{\text{GLM}}$  определяется равенством (52).

Проведенное исследование показывает, что свободная энергия (48) не только описывает различные состояния корпускулярно-вакансионной систе-



мы, но и содержит в качестве предельных случаев ранее полученные результаты. Поэтому воспользуемся формулами (23) и (48) для описания состояния локально-равновесной области с неэкстенсивной термодинамикой.

#### 4.2. Локально-равновесная область с неэкстенсивной термодинамикой

Стремлению вакансий к устойчивому распределению при отклонении синергетической системы от положения термодинамического равновесия препятствует перераспределение частиц. В результате этих процессов происходит «деформация» ячеек Больцмана при сохранении нормировки вероятностей обнаружения вакансии или частицы в наудачу выбранной ячейке (равенство (23)). Перепишем равенство (23) в рамках подхода Цаллиса (см. формулу (14)):

$$[1 + (1 - q)(-\beta\varepsilon_1)]^{1/(1-q)} + [1 + (1 - q)(-\beta\varepsilon_0)]^{1/(1-q)} = 1, \quad (56)$$

откуда найдем выражение для безразмерной парциальной энергии вакансий

$$\beta\varepsilon_0 = \frac{\left\{1 - [1 + (1 - q)(-\beta\varepsilon_1)]^{1/(1-q)}\right\}^{1-q} - 1}{q - 1}. \quad (57)$$

Выражение для свободной энергии (формула (48)) по Цаллису принимает вид

$$F = \left[ \beta\varepsilon_1 p_1 + \beta\varepsilon_0 (1 - p_1) + \frac{p_1^q + (1 - p_1)^q - 1}{q - 1} \right] \theta N = f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q) N. \quad (58)$$

Равенство (58) отображает тот факт, что свободная энергия  $f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q)$  наудачу выбранной ячейки определяется вероятностью  $p_1$  ее занятия частицей, взаимодействием и мобильностью частиц (параметр  $\varepsilon_1$ ), энергетической температурой системы  $\theta$  и параметром «деформации» ячеек  $q$ .

При известной зависимости парциальной энергии частиц  $\varepsilon_1$  от температуры  $\theta$  и вероятности  $P_1$  формулы (57), (58) позволяют исследовать тепловые свойства вещества. В частности, уравнение состояния локально-равновесной области имеет вид

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N_1, T} = - \frac{1}{\omega_0} \left[ f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q) - p_1 \frac{\partial f(p_1, \varepsilon_1, \theta, q)}{\partial p_1} \right]. \quad (59)$$

Выражение в квадратных скобках формулы (59) представляет собой преобразование Лежандра (см., напр., [14, п. 7.3]), которое используется в механике, термодинамике, теории фракталов, при исследовании дифференциальных уравнений гидродинамики и т.п. Например, в классической механике его применение к функции Лагранжа осуществляет переход к формализму Гамильтона. В данной модели преобразование Лежандра отображает явление (мульти-)фрактализации системы, связанное с выбором оптимального состояния, при удалении системы от положения термодинамического равновесия.

## 5. Заключение

Построение термодинамических и кинетических моделей систем, удаленных от положения механического, теплового и химического равновесий, является одной из актуальных проблем современной термодинамики. Физика и геометрия процессов в открытых системах существенным образом отличается от их аналогов в равновесных системах. Поиск системой нового устойчивого состояния приводит к замене евклидовой геометрии на фрактальную, когда из множества состояний локальных областей выбирается то состояние, которое более всего подходит для компенсации внешнего воздействия. Затем происходит подстройка всей системы к состоянию этой локальной области, т.е. осуществляется переход в новое стационарное и устойчивое состояние. Его описание на традиционном языке термодинамических потенциалов представляет несомненный научный интерес для развития как неэкстенсивной термодинамики, так и кинетики неравновесных процессов.

1. *А.И. Олемской, А.В. Хоменко*, Синергетика конденсированной среды, СумДУ, Сумы (2002).
2. *Ю.В. Баяндин, В.А. Леонтьев, О.Б. Наймарк, С.Л. Пермяков*, Математическое моделирование систем и процессов № 13, 4 (2005).
3. *О.Б. Наймарк, Ю.В. Баяндин, В.А. Леонтьев, С.Л. Пермяков*, Физическая мезомеханика **8**, № 5, 23 (2005).
4. *В.Е. Новиков, С.С. Моисеев, В.П. Семиноженко*, Физика и техника полупроводников **14**, 402 (1980).
5. *В.Е. Новиков, С.С. Моисеев и др.*, Радиофизика и радиоастрономия **4**, 160 (1999).
6. *А.Н. Колмогоров*, ДАН СССР **30**, 299 (1941).
7. *И.Ю. Еремчев, Ю.Г. Вайнер, А.В. Наумов, L. Kador*, ФТТ **55**, 652 (2013).
8. *Г.С. Кандаурова*, УФН **172**, 1165 (2002).
9. *Л.А. Парс*, Аналитическая динамика, Наука, Москва (1971).
10. *Г. Циглер*, Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов и механика сплошной среды, Мир, Москва (1966).
11. *Н.Е. Кочин*, Векторное исчисление и начала тензорного анализа, Наука, Москва (1965).
12. *Ю.Г. Рудой, А.Д. Суханов*, УФН **170**, 1265 (2000).
13. *Ш.М. Коган*, УФН **145**, 285 (1985).
14. *С.В. Терехов*, Фракталы и физика подобия, Цифровая типография, Донецк (2011).
15. *А.И. Ахиезер, С.В. Пелетминский*, Методы статистической физики, Наука, Москва (1977).
16. *Ю.Л. Климонтович*, Статистическая теория открытых систем, Янус, Москва (1995).
17. *P. Vak, C. Tang, K. Wiesenfeld*, Phys. Rev. **A38**, 364 (1988).
18. *В.П. Коверда, В.Н. Скоков*, ДАН **420**, 610 (2008).
19. *В.П. Коверда, В.Н. Скоков*, ЖТФ **80**, № 3, 9 (2010).
20. *С.В. Терехов*, ФТВД **22**, № 1, 33 (2012).
21. *А. Лихтенберг*, Регулярная и стохастическая динамика, Мир, Москва (1984).
22. *Г. Хакен*, Синергетика: иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах, Мир, Москва (1985).

23. Дж. Николис, Динамика иерархических систем: эволюционное представление, Мир, Москва (1989).
24. И.А. Квасников, Термодинамика и статистическая физика, Едиториал УРСС, Москва (2002), т. 2.
25. Л. де Бройль, Революция в физике (Новая физика и кванты), Атомиздат, Москва (1965).
26. М.И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехтеоретиздат, Москва (1956).
27. Н.А. Смирнова, Молекулярные теории растворов, Химия, Ленинград (1987).
28. С. Tsallis, J. Stat. Phys. **52**, 479 (1988).
29. Р.А. Алеману, Phys. Lett. **A235**, 452 (1997).
30. А.И. Олемской, Письма в ЖЭТФ **69**, 391 (1999).
31. А.И. Olemskoi, A.D. Kiselev, Phys. Lett. **A247**, 221 (1998).
32. С.В. Божокин, Д.А. Паршин, Фракталы и мультифракталы, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», Ижевск (2001).
33. M.L. Lyra, C. Tsallis, Phys. Rev. Lett. **A235**, 452 (1997).
34. В.Ф. Гантмахер, В.Т. Долгополов, УФН **178**, 3 (2008).
35. P. Caruso, C. Tsallis, Phys. Rev. **E78**, 021102 (2008).
36. В.А. Ильин, В.А. Садовничий, Бл.Х. Сендов, Математический анализ, МГУ, Москва (1985).
37. С.В. Терехов, Моделирование тепловых и кинетических свойств реальных систем, Вебер, Донецк (2007).
38. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Наука, Москва (1978).
39. Ю.П. Райзер, УФН **100**, 329 (1970).
40. А. Рузбехани, М.П. Внук, Физическая мезомеханика **8**, № 5, 91 (2005).
41. С.В. Терехов, ФТВД **23**, № 1, 33 (2013).
42. С.В. Терехов, ФТВД **22**, № 2, 22 (2012).
43. И.С. Градштейн, И.М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, Физматгиз, Москва (1963).
44. И. Лакатос, Доказательства и опровержения, Наука, Москва (1967).
45. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теоретическая физика, Т. 5. Статистическая физика, Наука, Москва (1976), ч. 1.
46. В.И. Фистуль, В.И. Петровский, Н.С. Рытова, П.М. Гринштейн, Физика и техника полупроводников **13**, 1402 (1979).
47. А.Ю. Захаров, С.В. Терехов, в кн.: Математические задачи химической термодинамики, Наука, Новосибирск (1985).
48. Ю.В. Шулепов, Е.В. Аксененко, Решеточный газ. Введение в теорию и избранные приложения, Наукова думка, Киев (1981).

S.V. Terekhov

## UNIVERSALITY OF SYNERGETICS LAWS.

### IV. TSALLIS ENTROPY AND UNEXTENSIVE THERMODYNAMICS

Substantial deviation of the state of a synergetics system from the position of thermodynamics equilibrium is accompanied by development of stochastic transients, destroying

properties of ergodicity, additiveness and local equilibrium. Adaptation of the system in the changing external terms generates the spectrum of different fluctuations (noises), increase in the number of defects, appearance of «long-tailed» energy distributions of particles and self-organization, resulting in modification of the structure or the aggregate state.

Succession of kinetic processes determining the evolutionary state of the system depends on the temporal constituent of fluctuations, which is fractal noise. The spectral density of nascent noise is proportional to the frequency to some extent. This index determines the color of noise and the character of the processes ranging from suppression of nascent fluctuations to catastrophic destruction of the system.

At fractalization of the system, the law of energy distribution of particles is changed, being associated with violation of additiveness of entropy in obedience to Tsallis. Such approach leaves unanswered question about destruction of additiveness of other extensive parameters, for example, internal energy and volume. The known laws of energy distribution of particles were analysed and their generalized kind was offered regardless of the statistics of particles. This fact allowed to find out that Tsallis entropy does not take into account the spin parameters of particles, and power cells are characterized by the coefficient of «deformation», different from unit. The tendency of this coefficient to unit on the left is accompanied by suppression of noises with the energy, exceeding the threshold level. The right-side approach to unit is characteristic for the systems with nonadditive entropy. The presence of coefficient of «deformation» of power cells allows Tsallis entropy to reach a self-reactance extremum, so existence of local areas is possible, with the state similar to thermodynamics equilibrium. These states are realized by the ensembles of particles with different values of the coefficient of «deformation». In-process approach developed by the author is also shown: the additiveness of all extensive thermodynamics functions of the number of particles is replaced by additiveness of the number of cells in the system.

Quantum and thermal noises are the reasons why the part of volume of the synergetics system remains free of particles, i.e. occupied by vacancies. Vacancies are not only generated by different mechanisms but also they obey to different quantum statistics. Ignoring spin effects and description of ensemble of vacancies by Maxwell–Boltzmann statistics does not provide the indistinguishability of vacancies, which can arise up only after expiration of long time of preparation of the thermodynamics system. In addition, cooperation of particles scales their energy distribution by the change of their activity.

By virtue of that the system contains corpuscular subsystem and subsystem of vacancies, each of them can play the dominant role in forming of one or another non-equilibrium state of local area with additive or unextensive thermodynamics. In the local areas of the system with additive thermodynamics, the non-equilibrium state of the subsystem of vacancies results in a difference from zero of the chemical potential of vacancies which become an additional and independent component of the synergetics system. In local areas with unextensive thermodynamics, the pressure in the system is related free energy of a single particle by probability transformation of Legendre. This transformation represents the phenomenon of (multi-) fractalization of the system, related to the choice of the optimal state, when the system is far from the position of thermodynamics equilibrium.

**Keywords:** fluctuation, function of distribution, Tsallis entropy, vacancy, defect, free energy, nonequilibrium, equalization of the state