

链状分子的统计力学

Statistical Mechanics of Chain Molecules

[美] P. J. 弗洛里 著

吴大诚 高玉书 合译
许元泽 赵得禄

吴大诚 校



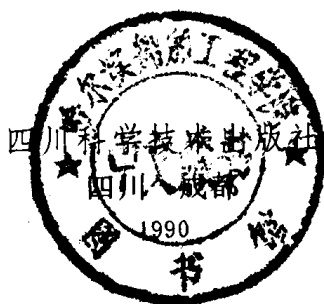
四川科学技术出版社

348612

链状分子的统计力学

[美]P·J·弗洛里 著

吴大诚 高玉书 合译
许元泽 赵得禄
吴大诚 校



PAUL J. FLORY

Statistical Mechanics of
Chain Molecules



责任编辑: 尧汝英

特邀编辑: 王玉忠

封面设计: 阴戈民

技术设计: 杨璐璐

链状分子的统计力学 [美] P·J·弗洛里著 吴大诚等合译

四川科学技术出版社出版发行

(成都盐道街三号)

新华书店重庆发行所经销

四川科技出版社电脑照排部排版

七二三四印刷厂印刷

开本850×1168 1/32 印张 15.75 插页4 字数388千

1991年3月第1版 1991年3月第1次印刷 印数1-1,000册

ISBN 7-5364-1657-1/O·39

定价: 13.50元

内 容 简 介

高分子链构象的统计力学处理是高分子科学研究的中心问题之一,因为大分子所特有的许多性质主要都是由链构象的统计特征所决定的。本书首先介绍了简化模型链和旋转异构态处理的基本概念,进而具体处理了属于对称链和不对称链的许多典型合成高分子,同时研究了多肽和蛋白质等生物大分子。按理论与实验相结合的原则,本书也系统介绍了无规线团的实验表征和最重要的依赖于构象的性质。总之,本书中作者以精确的数学形式发展了高分子的分子结构、链构象和性质之间的定量关系。

本书是高分子理论最重要的经典著作之一,其作者是美国著名化学家 P·J·弗洛里,他因对于大分子物理化学的重大贡献而荣获 1974 年诺贝尔奖。本书可供从事化学、物理学、生物学和医学的教师、学生和科学工作者参考。

译 序

本书的作者、已故的弗洛里教授(1910—1985)是美国著名的化学家,公认为高分子物理化学的奠基人,曾因对大分子物理化学的理论和实验作出的全面贡献而获得1974年诺贝尔化学奖。他给国际高分子科学界留下的宝贵知识遗产,主要包括汇集于三卷的论文选集*和两本经典著作,本书即为其中之一。

从开始研究工作起弗洛里就处于高分子科学的前沿,直至突然病故的几十年中,他一直是国际高分子界公认的学术领导。他研究工作的主要特点是理论与实验高度的结合。实验事实,尤其是他本人实验室所得的实验事实,是他丰富想像力的源泉,他善于由此得出清晰的物理图景或直观模型,并推导出完美简洁的数学表达式,最后还要用实验事实来验证这些理论的数值结果。通过他的工作,从理论到实验,形成了连续的完整的逻辑体系,彼此完全可以相通。可以毫不夸大地说,他的影响遍及高分子物理化学的整个领域,而且这种影响如此之强烈和深刻,使其不仅目前这两三代的研究者和学生从他的著作中受到教育,而且更重要的是将来若干代从事高分子研究和应用的读者都会把这些著作视为经典,而得

* Selected Works of Paul J. Flory, vol. I - ■, ed. by L. Mandelkern, J. E. Mark, V. W. Suter, D. Y. Yoon, Stanford Univ. Press, Stanford, California, 1985.

到启示。

本书论及的问题,即高分子链构象的统计力学处理,是高分子物理化学最中心的问题之一。最早开创性的工作源于 Meyer, Kuhn, Mark, Guth 等老一辈高分子科学家。在 40—50 年代,苏联著名学者伏肯斯坦(Volkenstein)及其学生引入旋转异构态模型,使这一问题的研究取得了突破性的成功,但他们总结性成果(见本书序言中提到的两本专著)在译成英文之前并未受到西方科学界的重视。弗洛里高度评价伏肯斯坦等人的成就,并亲自为他们著作的英译本作序,加以介绍。当然,早在 40 年代除最著名的弗洛里—哈金斯格子模型之外,根据 Kuhn 提出的排除体积概念,弗洛里对高分子链构象问题已经作出了更伟大的贡献,他的这些成就最集中反映于题为“真实高分子链的构象”之论文[见 J. Chem. Phys. 17, 303 (1949)]。在这篇文章中,首次定量地处理真实分子链的排除体积相互作用。论文中提出了三个主要论点:(1)真实高分子链的尺寸随聚合度 N 增大的幂指数 ν 将大于 0.5(无规行走链的“理想”数值),它随 $N \rightarrow \infty$ 渐近于 0.6(现在称为弗洛里指数);(2) Θ 条件(包括 Θ 温度,现在称为弗洛里温度)可以抵消排除体积效应,从而得到无扰链构象;(3)在熔体和无定形本体中,柔性高分子线团是无扰的(现在称为弗洛里定理)。这三个论点迄今仍是高分子物理学的基本框架,是许多理论和实验继续深入研究的题目。1961 年,弗洛里从梅隆学院转至斯坦福大学工作,他工作的重点也更集中转入高分子链构象的研究。在这些研究中,借鉴了列宁格勒学派的成就,弗洛里和他的助手娴熟地采用统计力学的方法,将长链分子作为一个小体系进行了完整的理论处理,提出了一种普适的系统化的方法——生成元矩阵法,采用矩阵连乘即可以具体计算各种构象平均性质;根据非键合原子之间相互作用半经验公式,他还计算了旋转异构体的势能面,从而为定量表述键相互依赖的受阻内旋

转提供了依据。在此基础上,弗洛里及其助手用大型电子计算机处理了许多典型的模型体系,对于各种高分子链构象及其与某些光学、电学和流体动力学性质的关系作了定量研究,同时与实验结果相互比较。这些成果总结于他在斯坦福大学吉克逊—伍德(Jackson—Wood)教席的讲义中;该讲义扩充后成为他第二本专著——《链状分子的统计力学》,这里奉献给读者的就是此书的中译本。可以认为本书是总结性地阐述高分子的化学结构、链构象和性质之间关系的一部经典著作,它也充分反映了弗洛里本人的研究风格。我们也希望以本书中译本的出版来表达对这位大师的怀念和崇敬。

1980年冬,笔者有幸参加弗洛里教授在加州大学伯克利分校举办的讲座课程“大分子的空间构象和性质”,本书是要求精读的参考文献。此时笔者萌发了将本书译为中文的愿望。当把这种想法告诉弗洛里时,他很善意地说:“你回到中国后工作一定很忙,不要去费时间译书”。我当时回答他:“在高分子学术界,你是最忙的,既然您有时间写出这本书,我也一定有时间译成中文。中国是一个发展中的国家,高分子科学的水平尚待提高,你的著作译为中文出版,不仅对我这一代的学者有用,像您第一本书(指《高分子化学原理》,1953年出版,现仍无中译本)一样,这本书也还要教导几代学生”。这一动机得到弗洛里热情的支持,他后来除赠送最新印刷的英文原书外,还提供了日文和俄文的译本供翻译时参考。这里应指出,关于本书第四章“链状分子的矩”,他曾要我重新改写,并提供了许多原始论文,但在翻译过程中,我考虑还是保持大师原作为好,关于进一步的发展,建议读者阅读以下几篇最重要的文献:

[1] P. J. Flory,《大分子链的空间构型》,Les Prix Nobel En 1974, The Nobel Foundation(1975)。

[2] P. J. Flory,“旋转异构态的基础及生成构型平均的普适方法”, *Macromolecules*, Vol. 7, P381(1974)。

- [3] P. J. Flory, “链状分子末端矢量的矩及其持久长度和分布”, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, Vol. 70, No. 6, P1819 (1973)。
- [4] P. J. Flory and D. Y. Yoon, “有限长度高分子链的矩和分布函数, I. 理论”, *J. Chem. Phys.* 81, No. 12, 5358 (1974)。
- [5] D. Y. Yoon and P. J. Flory, “有限长度高分子链的矩和分布函数, II. 聚亚甲基链”, *ibid*, 81, No. 12, 5366 (1974)。

在结束译序之前,笔者认为,有一点应特别提醒读者注意,这就是术语构象(conformation)和构型(configuration)的应用。在整个化学界,尤其是中国化学界,这两个术语是严格区分的,构型通常仅指立体化学构型。但是,在分子构象统计理论研究中,术语“构型”的意义与此不同,正如在本书第 17 页的正文和脚注中所强调的那样,它来源于统计力学,在这里可与术语“构象”互换使用。按照本书的规定,构型是一个更广泛的术语,泛指分子中各原子的空间排列;而构象则仅指较小分子的或大分子中较小链段的构型。按这个观点才能理解本书中为什么如此频繁使用构型这一术语(绝不要与立体化学的构型相混淆!),而且也有助于理解为什么弗洛里的诺贝尔奖讲演竟题为《高分子链的空间构型》,而伏肯斯坦的经典著作也题为《高分子链的构型统计学》,而其中讨论的主要都是因单键内旋转而引起分子空间形状变化的问题。这种术语的采用方式,读者应尽快习惯。

本书是由笔者与中科院化学所高玉书、许元泽、赵得禄三位教授共同翻译的:吴大诚译序言、第一章、第四章、第七章第 4 至 6 节、符号表、索引;高玉书译第二、三章、第七章第一至三节;许元泽译第五、六章;赵得禄译第八、九章、附录 A 至 H。全书由吴大诚统一校对最后定稿。本书翻译中的错误恳请读者批评指正。

吴大诚

1989 年 10 月

序 言

要合理地解释和理解链状分子的性质,必须掌握链状分子构型统计学。使用分子在稀溶液或无稀释剂非晶态中的平均尺寸,可以反映天然或合成线形大分子的立体构型。借助于化学反应从无环链可产生环状结构,其难易程度显然与链两端彼此相对的统计分布有关,所以也就依赖于无环链的构型特征。链状分子依赖其构型的结构性质包括:分子的均方偶极矩、光学各向异性和光谱二向色性。高分子(或称大分子)的力学性质同样也与分子链的构型特征密切相关,只是这类联系不易用数学公式表示。显然,要合理解释链状分子的性质,其中包括大分子特有的一些性质,牢固掌握构型与化学结构间的相互关系确实必不可少。

早就使用各种假想模型来处理高分子链的立体构型,这种实践延续至今而经久不衰。在这一领域,各种模型中最早提出的是自由连接链或称无规飞行链,它是由长度固定但彼此方向无关的一些键所组成。早在1934年,Warner Kuhn注意到足够长的真实高分子链与数学上容易处理的这种模拟之间的对应关系,这种模型的起源又可回溯至半个世纪之前 Rayleigh 勋爵关于无规相位辐射的开创性研究。在天然及合成高分子材料中,线形链状结构占优势才刚刚开始被了解的年代,Kuhn 就有这种洞察力,继后岁月里,

借用这种假想模型链表达高分子理论普遍盛行,这一事实对他的洞察力真是一种褒奖。

真实链状分子与这种人造模型之间的对应关系是有一定限度的,对于长度较短的链(即不超过几百个键)或挠曲性低的“刚硬”链,尤其如此。出现了另一些假想模型,其中特别著称的有 Porod-Kratky 链,后者的特征是曲率的大小固定但方向无规。不论选择哪种特定的模型,都要丧失与实际化学结构的联系,对于选择假想模型来解释真实链的性质,这是一种不可避免的代价。例如,若选择自由连接链,则须将长度、体积、电矩、光学各向异性等性质赋予这种假想模型的键(或链段)。链段纯属一种模型虚构。为了使实验观察与模型推导出的关系之间一致,所应赋予的性质仍属人为虚构的范围,正如模型本身一样,并不能明确地与组成真实分子链的键和基团联系起来。因此,无论那样一种模型能够多么可靠描述实验观察,依据这种模型所进行的解释必然仍属虚构体系的范围。由假想链段推导的性质难以复写真实链。反过来说,在假想链段的限度内也不可能恰当表示真实链固有的特征。这些特征包括:链的几何结构、旋转受阻、基团的偶极矩、基团的极化度张量、等等。就经验方式再现更多品种真实链的构型依赖性的能力说来,可以选择一种假想模型比自由连接链更为灵活全面;但就合理联系链状分子的性质与其结构这一论题说来,此种模型不一定会取得更大的成功。满足这种需要的模型与真实链的实际特点必须十分相似,且达到可将二者视为同一的程度,这里真实链的实际特征即指几何结构和绕键旋转的势垒。

对于结构中的各化学键所有旋转角可发生连续变化,而且键

长和键角也可在为结构允许的范围内发生变化,由此将产生各种各样的构型,按照统计力学的基本原理,计算链状分子的性质必须对全部构型进行平均。这一任务对于长链实在太困难了。但是,若采用旋转异构态模型,对每个旋转角只须考虑一些离散的数值,可使此任务大为简化。对于一个给定的键,所适合的旋转状态的数目通常是 3。举例说来,正如计算统计力学的位形积分所需要的一样,在整个链状分子的构型的离散集上求和,可以代替各种构型变量的积分。为了解释小分子的构型及依赖于构型的性质,使用这种模型(或称图示)已有大量的先例。对于光谱学家、有机化学家和其他研究依赖于旋转异构现象的人,为此目的使用该模型是十分普遍的。

关于旋转异构态模型的基础和效力,Volkenstein 在十年前发表的专著*中曾加以批判性的考察。他及其一些同事是将此模型用于高分子链的先驱。用离散状态代替真实链旋转角的连续范围是一种近似,由此引入的误差肯定不大。另一方面,这个模型可以保留真实链的特征,尤其是包括确定键长和键角的几何参数。对于离散状态指定适当的统计权重,甚至可以用一种真实的方式引入旋转势垒的效应。

修改旋转异构态模型,使之适于处理高分子链,在概念和原理上直截了当。但是,由于链上相邻键旋转的相互依赖,这种模型的应用却相当复杂。有近邻依赖性的磁偶极子线形排列 Ising 模型

* M. V. Volkenstein, *Configurational Statistics of Polymeric Chains*, Interscience, New York, 1963(俄文原书系 1959 年莫斯科苏联科学院出版社出版)。

的数学处理对此提供了先例。苏联的 Yu. Ya. Gotlib、T. M. Birshtein、O. B. Ptitsyn 和 M. V. Volkenstein, 以色列的 S. Lifson 及日本的 K. Nagai 在 1959 年独立地对此进行了修改, 使之适于简单高分子链构型二次矩这种复杂得多的处理, 即链末端距均方值的处理。这些作者推导出的等价公式在数学上是严格的, 对于足够长的链是渐近精确的, 仅仅由于旋转异构态模型可能会带来一些物理限制。在过去五年中最新发展提供的一些方法, 可应用于实际上任何种类重复结构单元组成的任意长度的真实链状分子, 同样也可应用于不同结构单元以不规则序列组成的共聚高分子链。无须采用数学近似而以类似方式计算出的其他物理量, 包括: 回转半径、连接任一对结构单元的矢量的四次矩、光学极化性张量的不变量, 这些可与光学测量所能确定的实验量相联系。

为高分子长链所容许的构型不计其数, 由此带来的复杂困难似乎无法克服, 但采用上述较新的方法便可迎刃而解, 且无须求助于一些受限制的近似假定。既然同样的模型和数学公式可以包括任意长度的链, 所以从小分子到高分子同系物整个范围的分子样品都可用统一基础加以处理。长链分子的平衡性质于是与其结构和组成联系起来了, 除去旋转异构态模型所固有的一些近似之外, 无须其他任何近似。因此, 与解释类似小分子化合物相应性质的场合相比较, 这种联系的真实性不至于会有更大的损害。从长链高分子的研究中所得的知识可以直接应用于小分子同系物, 反之亦然。

这里论及的一些方法很新, 就潜力而言, 它们的应用还是凤毛麟角。撰写本书的主要目标是, 对这些方法提出一种逻辑性强且前后一致的有效方式, 以估算链矢量分布矩的统计力学平均, 并使有

关的不变量能够与链状小分子和大分子平衡性质的各种物理测定联系起来。还有一个次要目标是,根据采用分布矩所取得成就,在力所能及范围之内,对于分布本身的特征及与此有关的流行概念进行批判性的分析。对于更深入理解和评价链状分子的性质与其化学结构之间关系而进行的研究,希望本书提供的资料有所帮助和激励。

在第一章中处理一些较为熟知的模型链,它们对真实链的适用性当然有限;本章同样也包括为后文所用的基本定义、概念和一些数学工具。求得高分子链平均尺寸及其温度系数的主要实验方法总结在第二章,也包括列出有代表性结果的表格。进而在第三章和第四章叙述主要理论和方法。第五章提出对称链的应用,包括该范畴链状分子主要品种的实例。第六章处理主链上原子交替为不对称中心的乙烯基链,对此,立体规整性是明显的特征。多肽及同类物,包括蛋白质在内,是第七章的论题。各种链状分子末端矢量的偶次矩在第四章至第七章中处理,将给出这些链矢量统计分布方面的资料。表示这一分布的各种函数在第八章加以考察。最后的第九章涉及光学性质:Reyleigh 散射,散射光的退偏振作用,应变双折射(以及应变二向色性)和克尔效应。这些论题举例说明了前几章所发展一些方法和各种灵活运用。在八个附录中列了补充资料。最后是正文中使用的一些数学符号约定和较重要符号的一览表。

主要参考资料分别列于章末及附录末。但是,所列举的书目并非详尽无遗。许多有意义的贡献被有意略去了,以与本书的主旨一致,即并不打算把本书写成一部涉及每一论题“现状”的系统论述。

将竭尽全力使读者避免“可以证明……”这类老生常谈的习语。除少数例外,推导过程十分详尽;正文的一些补充论述将放于附录。我们努力将数学上的极其简洁与普适、严格和精确协调起来。假若作为这种偏好的后果,雅致和深奥的风格受到了损害,我们将仅表歉意但并不后悔。

本书广泛使用矩阵代数,并假定读者具有矩阵运算的一些知识。这门学科有一些极好的基础教程可以采用,看来无需摘要叙述矩阵代数方法。然而,在附录 B 中仍将矩阵的对角化作为举例。矩阵的直积运算在初等教程中是常被删去的一个论题,将在第三章第一节中加以定义,与此有关的规则将按继续发展的需要加以解释。在第八章和第九章中将使用傅里叶变换。不需要更高深的数学补充知识。

尽管本书的书名是如此,但只要求读者具备一点点统计力学的知识,即熟悉配分函数的概念、经典统计力学的位形积分、以及全同体系系综平均值推导的基本方法。将回避这门学科的抽象形式和严密细节。这样做并不会困难或实质性的损失。链状分子可以充当统计力学术语中体系的角色。按照 T. L. Hill* 的观念,这是一个小体系。相应的正则系综是无限多数目这样体系的集合,这些体系彼此相互孤立,但处于全同的外界条件:温度、外力、电场、等等。

长链分子所处的环境总不免与其他一些分子接触,这些分子

* T. L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*, W. A. Benjamin, New York, 1964.

或者是同类的(正如未稀释的非晶态高分子中)或者是溶剂(例如在稀溶液中)。但是我们将不涉及长链分子与其他分子的混合物。因此,由许多链状分子与溶剂分子混合物所构成的体系(即高分子溶液)超出了本书的范围。我们集中注意把链状分子视为一个统计力学体系,而组成环境的分子则当作是连续介质,它们与指定作为体系的分子之间的相互作用无需从分子水平详细考察。这种观点得到很好的支持,尤其当高聚物链状分子分散在形成“理想”环境的溶剂中,即 Θ 点(见第二章)的情况。甚至在未稀释的非晶态中,也有愈来愈多的证据表明,单个链状分子与相邻分子复杂繁多的相互作用对其平均构型不会有太大干扰。所以,尽管分子所存在的一切物理环境中要与其他分子发生缔合,将链状分子作为一个孤立整体加以处理仍被认为是正确的。

这里所讨论的小体系是键或单元的线性阵列,有进行精确处理的余地。这些小体系容易作为例证说明三维统计力学体系的许多特征,而三维体系只能近似加以处理。由于作为本书研究对象的一维体系(或称线性体系)的简单性,这些体系非常适于作为更广泛统计力学研究的例证解说材料。为此目的,本书中的一些资料必然十分有用。

作者十分感谢近年来的一些同事,他们对于本书作出了广泛的贡献,正如参考文献的例举和正文的援引所证明的那样。尤其应当提到下列的博士:A. Abe, D. A. Brant, C. A. J. Hoeve, R. L. Jernigan, J. E. Mark, W. G. Miller, P. R. Schimmel, J. A. Semlyen, A. E.

Tonelli, 和 A. D. Williams。任一科学领域的内容在其发展的给定阶段总是依靠许多研究者的贡献,既包括一些先驱者的贡献,也包括同时代人的贡献。我们的领域也并非例外。这篇序言中前面列举的 Volkenstein 较早期的工作,以及 Birshtein 和 Ptitsyn 较近期的著作*,都提供了非常有用的资料。在最近的研究成果中,日本大阪政府工业研究所的 K. Nagai 的贡献是重要的,因此理所当然应予以特别注意。对于链矢量的高次矩,他奠定了主要计算步骤的基础。他引入了傅里叶变换方法以发展将链矢量分布展开为偶次矩,并将同一方法应用于承受机械应力或电应力作用体系的光学各向异性的处理。本书正文中频繁引证 Nagai 的工作,可见他的贡献相当重要。

J. E. Mark 教授和 R. L. Jernigan 博士乐意批评性地校阅手稿,提出了许多有益的建议,都已纳入最后的定稿。对于他们的热情协助,作者谨表谢意。最后,十分高兴并深深地感谢 Heather Perry 夫人和 Ann M. Dudas 小姐,她们以高超的打字技巧分别准备了大部分手稿的初次草稿和最后的清稿。Dudas 小姐毫不畏惧数学也不畏惧专用术语,她自愿小心谨慎地仔细阅读校样。虽然难免看漏一些错误,但由于她不辞辛劳的努力,这些错误已经少得多了。

Paul J. Flory

1968 年 7 月

* T. M. Birshtein and O. B. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, Interscience, New York, 1966(俄文原书系 1964 年莫斯科世界出版社出版)。

目 录

译序
序言

第一章 链状分子空间构型分析和简化模型链处理

1 链状分子构型的说明	2
2 空间分布	5
3 分布矩	9
4 无扰状态	10
5 自由连接链	11
6 具有固定键长和键角的链之构型	14
7 自由旋转链	17
8 真实链中的近邻相关和键矢量的几何相互关联	21
9 具有可分离构型能的链	25
10 具有固定键角和独立键旋转势的链	28
参考文献	32

第二章 无规线团构型及其实验表征

1 优势构象和无规线团	34
-------------------	----