

GAOFENZI LIAN GOUXIANG TONGJI XUE

高分子链构象统计学

彭建邦 何平笙 编著

中国科学技术大学出版社

中国科学技术大学研究生教材

ZHONGGUO KEXUE JISHU DAXUE YANJIUSHENG JIAOCAI





中国科学技术大学研究生教材



高分子链构象统计学

GAOFENZI LIAN GOUXIANG TONGJI XUE

彭建邦 何平笙 编著

中国科学技术大学出版社

内 容 提 要

本书对聚合物链状分子的构象统计学的基本内容作了较深入的介绍,求得在物理上能给出清楚的图像和明确的解释,在数学上能对结果的由来给出详细的交代。全书共分 12 章。第 1 章主要介绍聚合物分子链构象的概念及构象的统计意义。第 2 章到第 4 章是几种简单的模型链及其处理方法。第 5 章到第 9 章介绍旋转异构态理论及其应用。第 10 章讨论实际链的远程相互作用——排除体积效应问题。第 11 章简单介绍 Monte Carlo 方法在链状分子构象统计中的应用。最后一章以光散射为主介绍聚合物分子形态的测定方法。各章都列出了参考文献,从第 2 章起也附上了一些习题,其中有的可看成是对正文的补充。

本书可作为高分子化学和物理专业的研究生教材,也可供相关科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

高分子链构象统计学/彭建邦,何平笙编著. —合肥:中国科学技术大学出版社, 2006. 12

ISBN 7-312-02021-6

I. 高… II. ①彭… ②何… III. 链结构(高聚物)—构象—统计学—研究生—教材 IV. O631.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 130947 号

高分子链构象统计学

彭建邦 何平笙 编著

出版 中国科学技术大学出版社

安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

网址:<http://press.ustc.edu.cn>

印刷 中国科学技术大学印刷厂

发行 中国科学技术大学出版社

经销 全国新华书店

开本 710 mm × 960 mm 1/16

印张 16.75 插页 1

字数 350 千

版次 2006 年 12 月第 1 版

印次 2006 年 12 月第 1 次印刷

印数 1 ~ 3000 册

定价 28.00 元

序 言

高分子与小分子的重要区别之一就是有数目巨大的构象。自上世纪 20 年代 Staudinger^[1] 提出高分子学说以来, 高分子链构象的研究一直颇受重视。因为聚合物分子的大小、形状决定于分子的构象, 包括光、电、磁以及机械力学性能也都与分子的构象相关。

早在 1930 年代初, Kuhn^[2,3] 就注意到足够长的线形柔性高分子链的构象与数学上的无规行走问题的对应关系。他采用自由连接链模型, 得到高分子链末端矢量服从高斯分布, 进而又提出了排除体积效应的概念, 研究了聚合物稀溶液的黏度、流动双折射。其后 Guth、Mark^[4] 分析了橡胶高弹性与构象熵的关系。1940 年代中期, Taylor^[5] 更进一步计算了高分子链有阻内旋转的分子参数, 使构象统计与分子链的化学结构——键长、键角以及单键的内旋转角相联系。1940 年代末, Flory 提出实际的聚合物分子链在 Θ 条件下其排除体积效应将会消失, 这时的分子链就是高斯链。^[6] Flory 的这一论述揭示了排除体积效应的物理本质, 并使对高斯链的实验研究成为可能。

1950 年代, Volkenstein^[7] 提出了高分子的旋转异构态理论, 使构象统计的研究进入了一个新阶段, 为后来的 G-矩阵(generator matrix) 方法在构象统计中的应用奠定了物理基础。这一模型使构象统计的计算大为简化和可行, 而且模型可以保留真实链的特征, 也可处理相邻键内旋转的相关性问题。特别是在采用 Kramers^[8] 的 G-矩阵技术后, 复杂的计算问题迎刃而解。Gotlib、Birshetein、Ptitsyn、Lifson、Nagai 以及 Hoeve,^[9] 首先把 G-矩阵应用到聚合物分子链的旋转异构态模型, 成功地处理了简单链的平均二次矩(链均方末端距)。其后 Flory 等人^[10] 基于聚合物分子链的旋转异构态模型把 G-矩阵应用到包括共聚物在内的各种真实的链状分子, 计算了链的二次和高次矩, 回转半径以及与构象相关的物理量。

为了考虑远程相互作用, 即链的排除体积效应问题, 又是 Flory^[6,11] 提出了平均场理论。de Gennes 的标度理论^[12]、Edwards 的自洽场理论^[13], 对排除体积效应的解决也颇有贡献。然而, 对排除体积效应合理而成功的处理是重正化群(renormalization group) 理论^[14]。

1950 年代以来, 以 Wall 等人^[15] 为先导的研究者, 用 Monte Carlo 方法对有排除体积效应的分子链构象(即所谓自避无规行走问题)进行了计算机模拟, 也得到了与

重正化群理论一致的结果。

作为高分子化学和物理专业的研究生教材,本书对聚合物链状分子的构象统计学的基本内容作了较深入的介绍,求得在物理上能给出清楚的图像和明确的解释,在数学上能对结果的由来给出详细的交代,以盼能为高分子物理的专门课程奠定必要的基础。

全书共分12章。第1章是引言,主要介绍聚合物分子链构象的概念及构象的统计意义。第2章到第4章是几种简单的模型链及其处理方法。和一般的著述不同的是这里没有采用 Eyring^[16] 的方法来讨论自由内旋转链,而是像 Volkenstein^[7] 那样把它当作有阻内旋转链的极限情形处理。第5章到第9章介绍旋转异构态理论及其应用。主要是以 Mattice 等人的“大分子的构象理论”^[17] 为蓝本编写而成的,但所用的键坐标以及 d, l 构型则沿用 Flory^[10] 的规定。其中在第5章引入了单键的统计权重矩阵,用以计算分子链的构象配分函数。在第6章、第7章和第9章中介绍了 G-矩阵技术以及应用 G-矩阵计算分子尺寸、高次矩及有关的物理量。这里 G-矩阵的引入比较简单易懂。第8章中有选择地介绍了几种实际链中单键统计权重矩阵及链的构象配分函数,希望获得举一反三的效果,并为第9章有关内容的讨论作准备。应当指出,从第2章到第9章所讨论的都是无扰链,即分子链是处于既无排除体积效应又无外部干扰的状态。虽然这是一种理想的情形,但是对于聚合物分子而言却是实际上可以实现的状态,即所谓 Θ 状态。因此,这些讨论无论在理论上或应用上都是重要的。第10章讨论实际链的远程相互作用——排除体积效应问题。重点介绍 Flory 的热力学理论,包括 de Gennes^[12] 对 Flory 理论的评注。此外,在讨论第二维利系数时引入了链滴的概念。第11章简单介绍 Monte Carlo 方法在链状分子构象统计中的应用。最后一章以光散射为主介绍聚合物分子形态的测定方法。各章都列出了参考文献,从第2章起也附上了一些习题,其中有的可看成是对正文的补充。

《高分子链构象统计学》是继《高聚物的力学性能》(1997年中国科学技术大学出版社出版,2005年度全国研究生推荐教材)后又一本高分子学科的研究生教材。它本是中国科学技术大学原高分子物理专业开设的专业课之一,现在适当增加了内容,改为研究生的课程。中国科技大学“高聚物的结构与性能”被评为2005年度全国精品课程,它不但包括了本科生《高聚物的结构与性能》(第2版,科学出版社,1995)、《高分子物理实验》(中国科学技术大学出版社,2002)的教学,也包括后续的研究生课程。我们还将陆续编写出版《高分子溶液》和有关高聚物的结构以及其他性能的系列研究生教材。

由于时间和学识水平的限制,书中的错误在所难免,如读者惠予指正,则不胜感激。

彭建邦 何平笙

2006年春

参 考 文 献

- [1] STAUDINGER H. Ber, 1920, 53: 1073; STAUDINGER H, FRITSCHI J. Helv Chim Acta, 1922, 5: 185; STAUDINGER H. Ber, 1924, 57: 1203; KAUSCHUK, 1927, 63.
- [2] KUHN W. Ber, 1930, 63: 1503; Kolloid Z, 1934, 68: 2.
- [3] KUHN W. Kolloid Z, 1936, 76: 258.
- [4] GUTH E, MARK H. Monatsh, 1934, 65: 93.
- [5] TAYLOR W. J Chem Phys, 1947, 15: 412.
- [6] FLORY P, J. J Chem Phys, 1949, 17: 303; Principles of polymer chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953.
- [7] VOLKENSTEIN M V. Dokl Akad Nauk SSSR, 1951, 78: 879; Configurational statistics of polymeric chains. New York: Interscience, 1963.
- [8] KRAMERS H A, WANNIER G H. Phys Rev, 1941, 60: 252.
- [9] GOTLIB YU YA. Zh Tekhu Fiz, 1959, 29: 523; BIESHTEIN T M, PTITSYN O B. ibid, 1959, 29: 1048; BIESHTEIN T M. Vysokomolekul Soedin, 1959, 1: 798; LIFSON S. J Chem Phys, 1959, 30: 964; NAGAI K. J Chem Phys, 1959, 31: 1169; HOEVE CAJ. J Chem Phys, 1960, 32: 888.
- [10] FLORY P J. Statistical mechanics of chain molecules. New York: Wiley-Interscience, 1969; Macromolecules, 1974, 7: 381; Proc Nat Acad Sci USA, 1973, 70: 1819; FLORY P J, YOON D Y. J Chem Phys, 1974, 61: 5358; YOON D Y, FLORY P J. ibid, 1974, 61: 5366.
- [11] FLORY P J, FOX T G, Jr. J Polymer Sci, 1950, 5: 745; J Am Chem Soc, 1951, 73: 1904; OROFINO T A, FLORY P J. J Chem Phys, 1957, 26: 1067.
- [12] DE GENNES P G. Scaling concepts in polymer physics. Ithaca: Cornell University Press, 1979.
- [13] YAMAKAWA H. Modern theory of polymer solutions. New York: Harper & Row, 1971.
- [14] FREED K F. Renormalization group theory of macromolecules. New York: Wiley-Interscience, 1987.
- [15] WALL F T, HILTER L A, Jr, ATCHISON W F. J Chem Phys, 1955, 23: 913, 2314; ibid, 1957, 26: 1742; MACDONALD B, JAN N, HUNTER D L, STEINITZ M O. J Phys A: Math Gen, 1985, 18: 2627.
- [16] ERING H. Phys Rev, 1932, 39: 746.
- [17] MATTICE W L, SUTER U W. Conformational theory of large molecules. New York: John Wiley & Sons, 1994.

目 录

序 言	(I)
参考文献	(III)
第 1 章 引 言	(1)
1.1 分子的构型和构象	(1)
1.2 构象体相互转化的频率和平衡常数	(3)
参考文献	(6)
第 2 章 自由连接链	(7)
2.1 无规行走问题——高斯分布	(7)
2.2 高斯链的几何特征	(12)
2.2.1 链上任意两单元的距离	(12)
2.2.2 自由连接链的平均截面半径	(14)
2.2.3 自由连接链线团的“厚度”	(14)
2.3 正确分布——马尔可夫法	(17)
2.4 有限长度的自由连接链—— L^* 分布	(20)
2.5 结果的比较	(23)
2.6 矢量法求自由连接分子链的均方末端距	(23)
2.7 链的均方回转半径	(26)
2.7.1 线形高斯链的均方回转半径	(26)
2.7.2 支化高分子链的均方回转半径	(27)
2.7.3 利用克喇默规则计算分子的均方回转半径	(29)
习 题	(31)
参考文献	(32)
第 3 章 非自由连接的几何链	(33)
3.1 模型及键坐标	(33)
3.2 坐标变换矩阵及链均方末端距的初步计算	(34)
3.3 键坐标变换矩阵的对角化和分子链均方末端距的精确计算	(38)
3.4 特征比	(40)

习 题	(41)
参考文献	(42)
第 4 章 蠕虫状链	(43)
4.1 持久长度和链的均方末端距	(44)
4.2 特征比	(45)
4.3 Porod-Kratky 链的均方回转半径	(46)
4.4 持久长度的估计	(47)
习 题	(49)
参考文献	(49)
第 5 章 旋转异构态理论和构象配分函数	(50)
5.1 旋转异构态理论	(50)
5.1.1 乙 烷	(50)
5.1.2 正丁烷	(51)
5.1.3 旋转异构态理论	(52)
5.1.4 正戊烷	(54)
5.1.5 内旋转势能的计算	(56)
5.2 单个高分子链的构象配分函数	(57)
5.2.1 配分函数的积分和求和表达式	(57)
5.2.2 内旋转相关仅限于两键范围时的配分函数	(58)
5.2.3 内旋转势能函数为对称函数时的简化	(63)
5.2.4 配分函数的特征值表达式	(65)
习 题	(66)
参考文献	(67)
第 6 章 平均键构象	(69)
6.1 两种情况下链的平均键构象	(69)
6.1.1 各键(内旋转)互不相关的平均键构象	(69)
6.1.2 各键(内旋转)相关时的平均键构象	(70)
6.2 键和键对占有某种状态平均几率的估算	(75)
6.2.1 从能量入手	(75)
6.2.2 应用实例	(77)
6.2.3 从键状态几率到统计权重矩阵	(78)
6.3 条件几率	(80)
习 题	(81)
参考文献	(81)

第 7 章 G-矩阵法求单个链的无扰尺寸	(82)
7.1 链的末端距、其平方以及回转半径平方的 G-矩阵表述	(82)
7.1.1 链末端距的 G-矩阵表述	(82)
7.1.2 链末端距平方的 G-矩阵表述	(84)
7.1.3 链回转半径的平方	(85)
7.2 链的平均末端距、均方末端距、特征比和均方回转半径	(87)
7.2.1 平均末端距	(87)
7.2.2 均方末端距和特征比	(89)
7.2.3 无扰链的均方回转半径	(92)
7.3 有对称内旋转势情形下的特殊形式	(93)
7.3.1 平均链末端矢量	(94)
7.3.2 用于求 $\langle h^2 \rangle_0$ 和 $\langle s^2 \rangle_0$ 的矩阵 G 和 H 的简化形式	(95)
7.4 链末端距和回转半径的高次矩	(96)
7.4.1 h 、 s 和 h 的高次矩	(96)
7.4.2 h 和 s 的混合矩	(102)
习 题	(102)
参考文献	(103)
第 8 章 实际链的几个例子	(104)
8.1 具有对称内旋转势能函数的简单链	(104)
8.1.1 同一种原子组成的主链(—A—A—型)且无侧基的分子	(105)
8.1.2 —A—B—式结构的分子链	(106)
8.2 内旋转势函数不对称的简单链	(111)
8.2.1 聚卤乙-烯链的空间结构	(111)
8.2.2 内消旋二单元组构成的链	(112)
8.2.3 外消旋二单元组构成的链	(116)
8.2.4 有混合空间立构的链	(118)
8.2.5 应用到聚卤乙-烯	(119)
8.2.6 应用到具有多原子侧链的聚合物	(120)
8.3 星形、支化和具有较接侧基的聚合物	(123)
8.3.1 三官能支化点附近键的统计权重矩阵 U	(124)
8.3.2 四官能支化点	(130)
8.3.3 三官能星和四官能星的构象配分函数	(131)
8.3.4 无扰尺寸	(132)
8.3.5 交联与支化	(135)

8.3.6 具有铰接侧链的分子链	(136)
习 题	(140)
参考文献	(141)
第 9 章 与链构象有关的其他性质的 G-矩阵表述	(143)
9.1 偶极矩矢量和均方偶极矩	(143)
9.1.1 键的偶极矩矢量	(143)
9.1.2 G-矩阵	(145)
9.1.3 平均和均方偶极矩	(146)
9.2 核磁共振的化学位移和耦合常数	(152)
9.3 旋光本领	(153)
9.3.1 不带铰接侧链的聚合物	(154)
9.3.2 带有铰接侧链的聚合物	(154)
9.4 分子的光学各向异性	(156)
9.4.1 物理涵义	(156)
9.4.2 二阶张量的变换	(157)
9.4.3 G-矩阵	(159)
9.5 双折射	(160)
9.5.1 应变双折射 应力光学系数	(161)
9.5.2 电场引发的双折射 摩尔克尔常数	(164)
9.5.3 磁双折射 科顿-穆顿常数	(166)
习 题	(167)
参考文献	(168)
第 10 章 实际链的大小和排除体积效应	(170)
10.1 排除体积效应对链尺寸的影响	(171)
10.2 Flory 的热力学(或平均场)理论	(173)
10.3 溶剂的影响	(179)
10.4 实验结果的举例	(183)
10.5 Flory 平均场理论的注释	(184)
10.6 第二维利系数与排除体积的关系	(186)
10.6.1 链滴与实际链的标度模型	(186)
10.6.2 第二维利系数与排除体积	(188)
习 题	(192)
参考文献	(193)

第 11 章 链构象的 Monte Carlo 方法简介	(195)
11.1 什么是 Monte Carlo 方法	(195)
11.2 随机数的获取	(198)
11.3 高分子链构象的 Monte Carlo 模拟	(202)
11.3.1 非即回无规行走(NRRW)链	(202)
11.3.2 自避行走(RAW)链	(203)
11.3.3 利用条件几率的 Monte Carlo 方法	(210)
习 题	(212)
参考文献	(213)
第 12 章 测定聚合物分子形态的光散射方法	(214)
12.1 光的波长比分子大得多的光散射	(214)
12.1.1 气体分子的光散射	(214)
12.1.2 聚合物稀溶液的光散射	(216)
12.2 利用相干散射测量聚合物分子的形态	(217)
12.3 Debye 函数和有简单形状分子的散射函数	(222)
12.4 小角 X 射线散射	(225)
12.5 小角中子散射	(227)
习 题	(229)
参考文献	(230)
附 录	(232)
附录 1 δ 函数	(232)
附录 2 坐标变换	(233)
附录 3 矩阵代数简介	(235)
基本符号规定	(251)
人名索引	(254)
名词索引	(255)

第 1 章 引 言

高分子链构象统计学是高分子物理的中心课题之一。当然,只有柔性链才有构象统计的问题。好在绝大多数有机聚合物分子,无论是人工合成的还是天然的都是柔性链分子。高分子的大小一般是 10^3 nm 的量级,因此,高分子材料本身就是理想的纳米材料。高分子的大小和形状取决于分子链的构象,聚合物的很多物理性质与其分子链的构象有关,例如它们所特有的高弹性就是来源于外力作用下分子链构象熵的变化。聚合物的本体和溶液的流动性质、分子的电偶极矩、旋光性、光学各向异性,以及在应力场、电场和磁场中出现的双折射现象,也都与其分子链的构象密切相关。因此,研究高分子链的构象无论在理论上和应用上均有重要意义。高分子通常是指聚合物分子,因此,本书将这两者视为具有相同意义、可互通的术语。

1.1 分子的构型和构象

讨论高分子链的构象统计前,先要弄清什么是分子的构象。分子的构象(conformation)和构型(configuration)都是表示分子立体化学结构的术语,但是它们的定义不同^[1]。为了说明这两者的区别,我们不妨先给出分子化学结构的定义。分子的化学结构是指组成分子的原子种类、数量以及它们间的键合(化学键)形式。在给定的化学结构下,分子中原子在键合时所形成的不同的空间排列,称为分子的构型。化学结构相同,而构型不同的分子称为立体异构体。这样的异构体是稳定的,并且如果它们混合在一起,是可以一一分离出来的。例如作为旋光异构体参照标准的 D 型和 L 型甘油醛(图 1.1),它们是镜像对称的异构体。又如乙烯衍生物的顺反异构体(图 1.2)等,都是属于构型的不同。这种异构体是通过化学反应得到的,只有经过分子内化学键的断裂和重新键合才能实现相互转化。

在化学结构和构型相同的分子中,其原子由于单键的内旋转(internal rotation,文献上也有称 torsion 者)而在空间形成的不同排列称为分子的构象^[2]。构象不同的分子称为内旋转异构体(rotational isomer)或构象体(conformer),通过内旋转不同的构象体可相互转化。内旋转角、键长和键角是表征构象的参数。但是一般地可认为在内旋转时单键的键长保持不变而键角的变化也不过几度的范围。因此,在描写内

旋转异构体的能量时,往往视其为只是内旋转角的函数。例如二氯乙烷、正丁烷等有反式和左右式三种稳定的构象体,其内旋转势能随旋转角的变化可用图 1.3 表示。内旋转角为 0° 、 120° 、 240° (或 0° 、 $\pm 120^\circ$) 时能量有极小值,它们分别对应于反式(trans,简写成 t) 和左右式(*gauche*, g^+ 、 g^-) 构象体。反式的能量最低(图中取其值为零),左右式次之且能量相等。这些构象体可相互转化并在一定温度下达到动态平衡,却无法通过分离来得到纯净的成分。1,2-二氯乙烷的电子衍射结果表明,左右式所对应的旋转角实测为 $109 \pm 5^\circ$; [3] 在 14°C 时,反式构象体占优势,左右式仅占 20%。 [4] 构象体所对应的旋转角的平衡值也可由振动光谱数据得到。 [5,6]



图 1.1 D-和 L-甘油醛

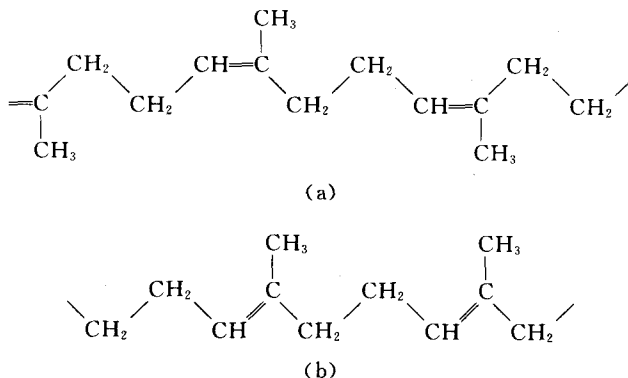


图 1.2 聚异戊二烯:(a) 顺式 1,4 加成;(b) 反式 1,4 加成

由于分子的构象源于单键的内旋转,因此如果分子中不存在单键的内旋转,也就无分子的构象可言。这一点决定了构象统计学所讨论的范围。

一个分子可能有多少构象体或者说有多少种构象,决定于其内部单键的数目。以饱和的正烷烃为例。丁烷,其内部单键数为 1,构象体数(或构象数,下同)是 3。戊烷的内部单键数为 2,可能的构象体数为 3^2 。一个有 n 个单键的线形聚乙烯分子,可能的构象体数就是 3^{n-2} 。对于乙烯类分子而言,聚合度一般都在 10^3 的量级以上,可见一个这样的分子其构象数的量级为天文数字 3^{1000} 。由于对称性等原因,实际的构象数会小于 3^{n-2} ,然而在量级上并无大的区别。这些构象出现的几率并不相等,而是遵从一定的统计分布,

这一点以后将讨论到。因此,高分子链的构象问题是统计物理的一个重要课题。

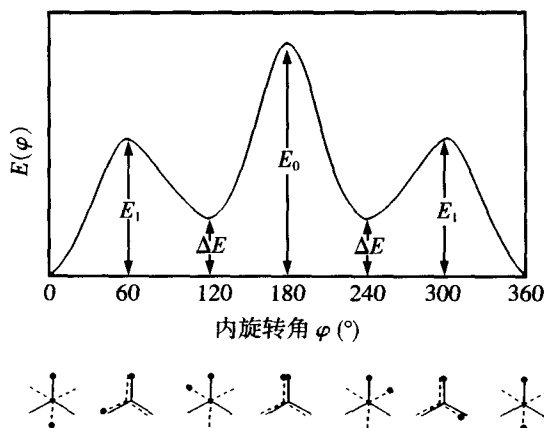


图 1.3 1,2-二氯乙烷绕 C—C 键内旋转势能随旋转角的变化, 反式时旋转角为 0°。图中的黑点代表氯原子^[2]

1.2 构象体相互转化的频率和平衡常数

内旋转势能是旋转角的周期函数。势能曲线上出现的几个极小值对应于稳定的构象体。在极小值之间有极大值,极大值与极小值的能量差是内旋转的势垒(也就是活化能)。例如图 1.3 中 E_1 就是由反式到左右式构象体的势垒,它与构象体转变的弛豫时间 τ 有如下关系:

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (1.1)$$

τ 的倒数可视为转变的频率

$$k_1 = A e^{-E/RT} \quad (1.2)$$

从化学反应动力学理论可知,反应的速率常数为

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (1.3)$$

式中 ΔS 和 ΔH 分别是反应的活化熵和活化焓, k 是波尔兹曼常数, h 是普朗克常数,而 $\frac{kT}{h}$ 有频率的量纲,称为频率因子。如果构象体相互转化的动力学可用式(1.3)来描写,那么可认为式中的活化焓就是内旋转势垒,因为构象体转变所引起的熵变很小(即 $\Delta S \approx 0$)。这样一来,式(1.3)就变成了式(1.2)。后者的系数 A 就是频率因子。为了说明构象转变频率的大小以及势垒和温度对它的影响,表 1.1 列出了一些单键内旋转势垒的具体数值,表 1.2 则是参照表 1.1 中的势垒范围,按照式(1.3)计算出的三组构象的转变频率。

表 1.1 单键的内旋转势垒 $E^{[7]}$

化合物的单键	$E \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{SiH}_3-\text{SiH}_3$	4.18
CH_3-CH_3	12.1
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	27.2
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	52.7
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	2.1
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	12.6
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_3$	14.2
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{NH}_2$	14.6
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	16.7
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	11.7
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{F}$	13.8
CH_3-CHF_2	13.4
CH_3-CF_3	14.6
$\text{CF}_3-\text{CH}_2\text{F}$	19.2
CF_3-CHF_2	14.6
CF_3-CF_3	16.3

由表 1.2 可知,对于一般的 C—C 单键而言,在常温下其构象转变的频率高达每秒 10^{10} 次的数量级,非常之快。构象的可变使分子链表现出柔软的性质,即所谓的柔性(flexibility)。可见分子链的柔性是来源于单键的内旋转,而柔性的大小则决定于单键内旋转的难易程度。当内旋转势垒达 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上时,常温下其构象转变的频率已低于 10^{-2} s^{-1} ,这时可认为分子的构象保持不变。

表 1.2 构象转变频率的计算值(s^{-1})

$E \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \backslash T \text{ (K)}$	100	300	500
4	1.7×10^{10}	4.2×10^{11}	3.8×10^{11}
16	9.0×10^3	1.0×10^{10}	2.2×10^{11}
56	1.1×10^{-17}	1.1×10^3	1.5×10^7

上面所讨论的构象转变速率是动力学问题,决定转变速率的能量是内旋转的势垒。这种转变在一定温度下达到热平衡,而热平衡是一个热力学问题。决定平衡的能量是构象体间的能量差,例如图 1.3 中的 ΔE ,它是左右式与反式构象体的能差(由图 1.3 可知,1,2-二氯乙烷的左右式构象体的能量相等(二重简并),因此只有一个能量差)。下面来计算这两种构象体的平衡常数。设分子总数为 n ,达平衡时

构象是反式的分子数为 n_t , 左右式的分子数为 n_g 。显然, $n = n_t + n_g$ 。根据波尔兹曼定律, 我们有

$$n_t = \frac{n}{Z} e^{-E_t/RT} \quad n_g = \frac{n}{Z} e^{-E_g/RT} \quad (1.4)$$

式中 E_t 和 E_g 分别是反式构象体和左右式构象体的内旋转势能, Z 是该体系的配分函数, 有

$$Z = e^{-E_t/RT} + 2e^{-E_g/RT} \quad (1.5)$$

根据定义我们得到平衡常数

$$K = \frac{n_g}{n_t} = e^{-(E_g - E_t)/RT} = e^{-\Delta E/RT} \quad (1.6)$$

可见在一定温度下构象体的平衡常数决定于构象体间的能量差。如果在构象转变中要考虑熵变, 则要用吉布斯自由能的差值 ΔG 代替式(1.6)中的能量差值 ΔE , 即有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S \quad (1.7)$$

在构象变化时如果不改变分子的对称性, 则其熵变 $\Delta S \approx 0$, 可以忽略。为了得到构象体的平衡含量与其自由能差间的定量概念, 表 1.3 给出了一些计算结果。

从前面的讨论中我们知道, 虽然在一定温度下分子的各种构象体达到其平衡含量, 但是这些构象体间转变的频率却非常高。柔性链高分子中有成千上万个单键, 在构象统计中往往把一个高分子作为一个系综来进行讨论。这就意味着在一定条件下, 我们对这个分子已进行了足够长的观察时间, 得到了它全部的瞬时构象信息。这等效于在相同条件下我们同时对大量相同分子的构象进行了观察, 获得了所有可能构象的信息。一切与构象有关的宏观性质都能从相应的构象统计平均中求得。

表 1.3 构象体间的平衡常数与自由能差的关系^[7]

平衡常数 K	两种构象体中能量 较高者的含量(%)	自由能差 ΔG (kJ · mol ⁻¹)		
		150 K	300 K	450 K
1	50	0	0	0
2	33	0.9	1.7	2.6
4	20	1.7	3.4	5.2
8	11	2.6	5.2	7.7
16	6	3.4	6.9	10
32	3	4.3	8.6	13
64	1.5	5.2	10	16
128	0.8	6.0	12	18
256	0.4	6.9	14	21

参 考 文 献

- [1] 见国际纯粹化学和应用化学委员会(International Union of Pure and Applied Chemistry's Commission)对高分子和有机化学术语的规定:Pure Appl Chem, 1981, 53: 733; ibid, 1975, 45: 11.
- [2] VOLKENSTEIN M V. Configurational statistics of polymeric chains. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [3] AINSWORTH J, KARLE J. J Chem Phys, 1952, 20: 425.
- [4] MIZUSHIMA S, MORINO Y, WATANABE I, SHIMANOUCI T, YAMAGUCHI S. J Chem Phys, 1949, 17: 591.
- [5] MIZUSHIMA S. Structure of molecules and internal rotation. New York: Academic Press, 1954.
- [6] MIZUSHIMA S, SHIMANOUCI T, NAKAGAWA I, MIYAKE A. J Chem Phys, 1953, 21: 215.
- [7] 吴大诚. 高分子构象统计理论导引. 成都: 四川教育出版社, 1985.