

高分子 动力学 导引

[法] P·G·德热纳 著
吴大诚 文婉元 译



贵州教育出版社

高分子动力学 导引

〔法〕P·G·德热纳 著

吴大诚 文婉元 译

贵州教育出版社

江苏工业学院图书馆
藏书章

高分子动力学导引

贵州教育出版社出版发行

(贵阳市中华北路 289 号)

贵州新华印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 3 印张 65 千字

印数 1—1,000 册

1992 年 6 月第 1 版 1992 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 7—80583—280—3 / G · 279 定价: 1.90 元

内 容 提 要

本书是诺贝尔奖获得者，法国法兰西学院 P·G·德热纳教授系统讲演的讲稿。本书以纲要的形式讨论了高分子链动力学，蛋白质环的构象，液滴在固体上的干展布，高分子溶液湍流减阻等一系列重要问题，并试图概括于标度概念等的统一理论框架之中。作者目的是既向专家指明前沿课题，也为初学者入门引路。本书可供物理学、化学、生物学、材料科学、化学工程学等学科的科技人员和大专院校师生阅读参考。



1991 年度诺贝尔物理奖获得者 P · G ·
德热纳教授的自画像 (1988 年于成都)

作者为中译本所写的序

本书并非为学生而作。它是若干讲演的杂集。第一讲是在瑞典科学院讲演（1991年12月）的摘要，它是美国人所称“复杂流体”总的概念，复杂流体即高分子，同样还有表面活性剂、胶体和液晶。第二讲真正对应于本书的书名。第三讲是很早期的研究结果，并不涉及到动力学，它代表蛋白质结构某些方面的一个缩影：处理方法是原始的，忽略了如憎水性那样的许多特点。然而对将来更复杂处理它可能仍有些用处。第四讲描述润湿动力学的某些方面——在过去5年中这一领域已经大大扩展了。第五讲是关于减阻的讨论，带有极大的推测性。

总的说来，本书像由形形色色拼布组成的缝合物；但拼缝物的整体已经不再是可能有极大差别的单个布片的色彩。本书更着重于一定总的风格。这里，此风格的基础就是简单的概念和标度律。我十分希望，尽管有各种不足之处，这幅拼缝物可能对我的中国同事有所帮助。

P · G · 德热纳

1992年2月于法国巴黎

译 序

本书作者皮埃尔—吉勒·德热纳 (Pierre—Gilles de Gennes) 教授是法国法兰西学院教授, 今年夏初曾将原书寄来, 贵州教育出版社当即考虑出版中译本。正当完成译稿时, 传来德热纳教授荣获 1991 年度诺贝尔物理学奖的消息, 瑞典科学院在奖状中将德热纳教授誉为“当代牛顿”, 因此使本书译本的出版具有一种特殊的意义。

德热纳教授是一位才华横溢的学者, 不仅有高深的理论造诣, 而且对实际问题有透澈的了解, 他所研究的问题十分广泛, 学问非常渊博, 在许多领域都取得了突出的成就。将研究简单体系的有序现象而创造的方法, 推广到较复杂的物质形式, 尤其是液晶和高分子, 正是德热纳教授最有代表性的工作。

关于本书的由来和特点, 在原序中已经有相当清楚的说明, 不必重复, 由于本书是德热纳教授 1986 年在意大利米兰工学院的讲稿, 讲演仅限五次, 故十分简略。稍后, 于 1988 年 5 月, 应译者之一 (吴大诚) 邀请, 德热纳教授曾访问成都并作了十多次讲演和讨论, 并赠送了最主要的著作和论文, 其中涉及高分子理论的问题已经详尽编入《高分子的标度和蛇行理论》(吴大诚、S·L·Hsu 合著, 四川教育

出版社，成都，1989年）一书，可供有兴趣的读者进一步参考。

与德热纳教授交往中，发现他对中国学者和中国文化有深厚感情。在讲课之余参观成都画院后，他欣然绘出一张自画像相赠，我们特在本书扉页刊出，以表示对德热纳教授的热列祝贺。

最后，应当感谢贵州教育出版社领导和编辑同志以高速度出版本书所付出的辛勤劳动。

吴大诚 文婉元

一九九一年十月二十五日

原 序

关于高分子动力学论题的这份讲稿是 P·G·德热纳 (de Gennes) 教授于 1986 年 12 月在意大利米兰工学院对教员和研究生讲授的。

近几十年来, 高分子动力学的论题以非常快的节奏发展, 德热纳教授是该领域的活跃开拓者。尤其是, 已经出现一些新的理论概念, 其目的之一是把不同现象联系于统一框架。

德热纳教授并不想对整个论题进行完整的讨论, 他宁愿集中于某些特定的题目。

第一章 (原先在米兰讲授的第一讲和第二讲) 包含高分子链动力学某些总的方面。在对此论题给出一般简略介绍之后, 分析了稀溶液中孤立链的运动。对整体的和局部的形变模式进行了讨论, 涉及到不带电荷的链和柔性的聚电解质。然后, 注意力集中到高分子熔体; 并借助于链的“蛇行”概念阐明了熔体的粘弹行为。继而再考虑缠结介质中的化学动力学, 并提出几个实例。同样也分析了高分子动力学某些另外的方面, 包括结晶和支化链的行为。

第二章 (原先第四讲) 的论题是蛋白质链在受体位置附近的构象, 这是分子生物物理学中最重要的问题。德热纳教

授使用统计方法推导出此问题某些相关的构象参数，最重要的是构成一个环的氨基酸之极小数目。蛋白质的这一研究已于 15 年前就完成了，但是仅在生物学讨论会上作为讲演发表。

在题为“液体在固体上的‘干’铺展”的第三章（原先的最后一讲）中，从最基本的方面考虑了不同铺展系数液体润湿表面的一般现象。

同样也考虑高分子熔体的特殊实例，此处遇到许多新的可能性：或许熔体在壁表面上的反常滑移，或许在某些其他情况下链对于壁的反常粘附。

第四章（原先的第三讲）是溶剂中高分子链降低湍流损耗的问题。从湍流的流体动力学方面与强烈扰动构象高分子链的粘弹行为相结合的观点看来，这个题目似乎特别错综复杂。这一讲很接近德热纳教授在 1986 年的《物理学》(Physica) 期刊上发表的论文“论减阻的标度理论”，这里转载得到了出版者的允许。因为这一讲在各讲中是最有尝试性（和难度高）的部分，故将它刊于最后一章。

就这许多问题而言，依赖于所选择的体系，大自然对于我们的提问有多种答案。然而，这些讨论有助于罗列出一些可能的答案，并提出新的问题。

Giuseppe Allegra

目 录

作者为中译本所写的序	(1)
译序	(1)
原序	(1)
软物质—1991 年诺贝尔物理奖讲演稿	(1)
第一章 高分子链的一般特点	(12)
1·1 长链分子的物理状态	(12)
1·2 孤立链	(14)
1·2·1 孤立链的整体运动	(14)
1·2·2 链的整体弛豫时间	(15)
1·2·3 内部形变模式	(17)
1·2·4 柔性聚电解质的特殊情况	(19)
1·3 熔融线形高分子：力学和物理性质	(20)
1·3·1 粘弹性	(20)
1·3·2 蛇行概念	(20)
1·3·3 自扩散和粘结	(21)
1·4 缠结介质的化学动力学	(22)
1·4·1 一点实例	(22)
1·4·2 小分子的情况	(23)
1·4·3 蛇行所致的输送	(24)
1·5 补充的研究方向	(25)
参考文献	(26)
第二章 组装折叠多肽链特定受体所需氨基酸 的极小数目	(28)

2·1	引言	(28)
2·2	单环问题	(29)
2·2·1	问题的陈述和允许构象数目	(29)
2·2·2	端基位置和取向	(30)
2·2·3	“成功”构象的数目	(32)
2·3	讨论	(33)
2·3·1	对于多种序列可否得出同一构象?	(33)
2·3·2	蛋白质表面的效应	(36)
2·4	多环问题	(36)
	参考文献	(38)
第三章	液体在固体上的“干”铺展	(39)
3·1	总的目标	(39)
3·2	最终的“烙饼”	(39)
3·3	“干”铺展的动力学	(42)
3·4	特殊体系	(45)
	参考文献	(46)
第四章	减阻的弹性理论	(48)
4·1	引言	(48)
4·2	瀑布流理论	(50)
4·2·1	时间标准	(50)
4·2·2	钝化区域	(50)
4·2·3	第一种情况: 半伸直链	(51)
4·2·4	第二种情况: 强烈伸直链	(55)
4·3	近壁处的流动	(59)
4·3·1	关于纯流体的回顾 (Tennekes 和 Lumley, 1972)	(59)

4·3·2	高分子溶液的 Lumley 模型 (Lumley, 1973)	(61)
4·3·3	第一种情况的修正	(63)
4·4	结论和展望	(65)
4·4·1	弹性和粘性	(65)
4·4·2	另外的弹性体系	(65)
4·4·3	第三种情况	(66)
4·4·4	公开的问题	(67)
参考文献		(67)
名词索引		(69)
附录	迎接科学前沿的全方位挑战	(74)

软 物 质

1991 年诺贝尔物理奖讲演稿

法国法兰西学院教授

P · G · 德热纳

1991年诺贝尔物理奖获得者

何为我们所指的软物质？美国人宁可称为“复杂流体”，其实它有两个主要特征：

(1) 复杂性。从一定原始意义上，我们可以说，现代生物学已经由简单模型体系（细菌）进入复杂的多细胞组织（植物、无脊椎动物、有脊椎动物……）。类似地，从本世纪上半叶原子物理学的爆炸，一个自然的结果就是软物质，其基础是高分子、表面活性物质、液晶、同样还有胶体粒子。

(2) 柔性。我喜欢通过一个早期的高分子实验对此加以解释，它起源于亚马逊河流域的印第安人：他们从三叶胶树上收集树汁，然后涂到脚上，令其在短时间内干燥。您瞧，他们就有了一双靴子！从微观的观点看来，起点是一组独立的柔性高分子链。空气中的氧在链间建立了一些“桥”，这就带来了惊人的变化：从液体变化为可以承受拉伸的网络结构——现在称之为橡胶（法文为 caoutchouc，直接采用印第安语词的发音）。在此实验中令人吃惊的是这样的事实，即非

常轻微的化学作用都会导致力学性能激烈的变化——这是软物质的典型特征。

当然，利用另外某些高分子体系，我们可以建造更刚性的结构。酶是一个重要实例。酶有氨基酸很长的序列，它折叠为紧密的球体。这些氨基酸中为数不多的几个起关键作用：它们组成了“活性位置”，是按一种特殊形式催化剂（或识别）行为组建的。一个有趣问题（多年前由 Jacques Monod 提出）可叙述如下：在序列中每一点上有二十种氨基酸可供选择，希望组建一个受体位置，这里活性单元应以某种严格方式在空间定位。我们不能恰好放置这些活性单元，其原因是：假若有直接的连接，各单元就不能实现正确的取向和定位。因此，在两个活性单元之间，我们需要“间隔基团”，它是一组氨基酸序列，有足够的变化能力，允许间隔基团两端活性位置可以很好相对定位。Monod 公式提出：间隔基团的极小长度是多少？

已经证明⁽¹⁾，答案是相当明确定义的。具有魔力的数值约在 13—14 附近。低于 14 个单元，您通常不能成功得出所需的构象。高于 14，您将有许多可以如此的序列。讨论是很原始的：考虑到了排除体积效应，但是没有清楚认识到稳定酶的另一种要求，即在内部应选择疏水单元组建，而外表面必须是亲水的。然而，我的猜想是：这对于魔力数值的改变不会超过 1 个单位。其实，当我们观察像肌凝蛋白这样简单球状蛋白质中间隔单元尺寸时，可以看到它们离魔力数值都不太远。

现在让我们转到溶液中的柔性高分子，概述一下它们某些奇特的力学性质。一个很妙的例子是由 Andrew Keller 和

同事⁽²⁾完成的四辊实验。此处，线团稀溶液承受纯纵向剪切。假若出口轨迹很好选择（在出口通道的对轴平面上），分子将长时间承受应力。所发现的是：假若剪切速率 $\dot{\gamma}$ 超过一定阈值 $\dot{\gamma}_c$ ，将发生一种突然转变，介质变成有双折射的。这就是我曾指出的“线团——伸直转变”⁽³⁾。当剪切开始使线团打开时，对于流动的结合就愈强，于是又打得更开……这就导致了尖锐的转变。这里，我们见到了软物质迷人的另一个方面——在力学和构象之间一种令人惊奇的联系。其实，Keller 已经证明：（当剪切速率 $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ 时）很快链会断裂，发生在十分接近于链中点处——这真是引人注意的结果。

稀线团另一个有趣特点是它降低湍流损耗的能力。现今称之为 Toms 效应。但是，实际上它是在 Toms 之前由 Karol Mysels⁽⁴⁾发现的。我十分高兴，他今天也在场。与 M·Tabor 合作，我们试图提出瀑布状湍流中线团的标度模型⁽⁵⁾，但我们在力学界的朋友们认为这是不现实的——时间会判断什么是正确答案。

对于高分子我已经讲过许多了。符合逻辑的是同样来讲胶体，或者按我所喜欢称呼为“超分散物质”。然而，我刚就此题目在哥德堡的诺贝尔讨论会上作了另一次讲演，故将略去这一题目，尽管在实践上它有巨大的重要性。

让我再转到表面活性剂——其分子有两部分：极性的头是亲水的，脂肪烃的尾是憎水的。Benjamin Franklin 使用表面活性剂完成过一个美妙的实验：在 Clapham Common 的一个池塘上，他倾倒入少量的油酸——这是一种天然表面活性剂，它倾向于在水——空气界面上形成一层紧密的薄

膜。他测量了覆盖整个池塘所需的油酸体积，知道了面积，于是就得出薄膜的厚度——按我们现在的单位大约是 3 纳米 (nm)。就我所知，这是头一次测量分子的尺寸。在今天的时代，我们溺爱一些极其复杂的玩具，如核反应堆和同步加速器，我就特别喜欢向我的学生讲述 Franklin 这种风格的实验。

表面活性剂允许我们可以保护水的表面，并产生这些美丽的肥皂泡，使我们的孩子们十分开心。对于这些肥皂泡我们绝大部分认识出自于一个著名的研究集体：Mysels, shinoda 和 Frankel，他们就这一题目写过一本书⁽⁶⁾。不幸，这本书目前已经很难再找到了——我非常渴望能重印此书。

很久之前，Francoise Brochard, Jean-Francois Lennon 和我⁽⁷⁾对某些双层体系产生了兴趣，这里我们有两层表面活性剂，每一层都指向近邻的水中。与此有关（虽然更复杂）的这种类型的体系是红血球细胞。多年来已经知道，当在相差下观察时，这些细胞在闪烁——有时候大家相信，这种闪烁反映出非平衡条件下活性物质体系的不稳定性。最终看来，事情很简单，不溶性双层最根本的性质是：在固定表面活性剂数目下它们可使其面积最优化。于是，能量对于面积是稳定的，而表面张力趋于零。这就意味着，这些发生收缩的细胞或“小泡”形状的涨落十分巨大：这种闪烁正好是非常柔性体布朗运动的一个实例。Jean-Francois 完成的工作是测定出闪烁的空间时间关联，然后证明：使用无表面张力、而仅有弯曲能量，再加上粘性力的一种模型，就可以理解这些关联：这是软物质又一个很好的例子。