第 40 卷 第 1 期 高 分 子 通 报 Vol. 40, No. 1
2027 年 1 月 POLYMER BULLETIN January, 2027

教育与教学 / Education DOI: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26330

高分子单链统计力学中的最大熵原理:教学与理论的统一视角

宋义虎*

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310058)

摘 要 针对现行“高分子物理”教学中单链统计力学知识点碎片化、多系综对比缺失、最大熵原理体系缺位等问题，本研究以最大熵原理为核心系统梳理相关理论，构建系统且相对全面的单链统计力学教学体系，统一柔性链与半柔性链统计力学的推导逻辑，明晰柔性链与半柔性链力律之间的内在联系。在本博贯通学制本科阶段“高分子物理”高阶课程或研究生“高聚物结构与性能”等课程中设置相关章节，讲授单链统计力学的熵变分构建原理，分析柔性链与半柔性链在Helmholtz系综、Gibbs系综中的力律差异与联系，明晰不同系综中Gaussian长链力律收敛于有限伸展非线性弹性弹簧力律的根源，探讨链刚度对半柔性链力律的影响，有助于学生掌握系统化的知识框架，深刻理解高分子材料力学性质的微观根源，从而为相关课程教学提供严谨、统一的理论支撑。

关键词 高分子链；统计力学；最大熵原理；Gaussian链；半柔性链

The Principle of Maximum Entropy in Polymer Chain Statistical Mechanics: A Unified Framework for Teaching and Theory

Yi-hu Song*

(*MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058*)

Abstract To address the issues of fragmented knowledge points, the lack of multi-ensemble comparisons, and the absence of a systematic maximum entropy principle in the current course of “Polymer Physics” teaching, this study systematically reorganizes the relevant theories centered on the maximum entropy principle, constructs a comprehensive and systematic teaching framework for single-chain statistical mechanics, unifies the derivation logic for the statistical mechanics of both flexible and semi-flexible chains, and clarifies the intrinsic relationship between the force laws of flexible and semi-flexible chains. By incorporating relevant chapters into advanced undergraduate “Polymer Physics” courses within the integrated undergraduate-graduate program, or into graduate-level courses such as “Polymer Structure and Properties”, this approach teaches students the principles of constructing single-chain statistical mechanics via entropy variational methods. It analyzes the differences and connections in the force laws of flexible and semi-flexible chains within the Helmholtz and Gibbs ensembles, clarifies the root cause of why the force law of Gaussian long-chains converges to the finite extensible nonlinear elastic (FENE) spring force law in different ensembles, and explores the impact of chain stiffness on the force laws of semi-flexible chains. This will help students master a systematic knowledge framework, gain a profound understanding of the microscopic origins of the mechanical properties of polymeric materials, and provide rigorous and unified theoretical support for the teaching of related courses.

Keywords Polymer chain; Statistical mechanics; Maximum entropy principle; Gaussian chain; Semiflexible chain

2026-07-09 收稿, 2026-08-03 录用

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22533004)

* 通信联系人: 宋义虎, E-mail: s_yh0411@zju.edu.cn

引用:宋义虎. 高分子单链统计力学中的最大熵原理：教学与理论的统一视角. 高分子通报, doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26330

Citation: The principle of maximum entropy in polymer chain statistical mechanics: a unified framework for teaching and theory. *Polymer Bulletin* (in Chinese), doi: 10.11687/j.issn1003-3726.2026.26330

高分子材料独特的高弹性、柔韧性等宏观力学性质源于其长链结构丰富的微观构象及其演化行为。区别于传统小分子材料的能量主导型弹性，高分子弹性以熵弹性为核心，其力学响应本质上是外部约束调控链构象熵、实现系统热力学平衡的过程。作为连接微观分子行为与宏观材料性质的桥梁，高分子链统计力学的核心在于在既定链轮廓长度L_c、末端位移矢量$\boldsymbol{r}$、能量U等约束下，求解系统的最优构象分布与构象熵、自由能等热力学量，是高分子物理的核心教学内容与理论研究基础。

平衡态统计热力学指出，热力学系统的稳态对应给定条件下的最大熵状态[1]，最大熵原理(maximum entropy principle)[2]是阐释链构象分布的核心准则。在无扰平衡状态，柔性链可遍历全部构象空间，熵最大化并形成无规线团构象；施加末端拉伸、键角限制、弯曲刚度等约束可降低链微观构象数和熵，链为维持热力学平衡而自发产生回缩力。相较于柔性链，半柔性链的弹性响应存在熵—焓耦合效应，除构象熵变化外，克服链弯曲刚度的焓变对弹性力具有重要贡献，力学行为更为复杂。

国内外高分子物理[3~9]教材多侧重Gaussian链模型的简单推导，基于构象数目或概率分布函数

$$W_{n,0}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{3}{2\pi n\alpha^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\boldsymbol{r}^2}{2n\alpha^2}\right) \tag{1}$$

计算熵

$$S = -k\ln W_{n,0}(\boldsymbol{r}) = -\frac{3k\boldsymbol{r}^2}{2n\alpha^2} + \text{const.} \tag{2}$$

和收缩力

$$\boldsymbol{f} = -T\left(\frac{\partial S}{\partial \boldsymbol{r}}\right)_T = \frac{3kT}{n\alpha^2}\boldsymbol{r} \tag{3}$$

式(1~3)中，n为链单元数目，α为链单元尺寸，k为Boltzmann常数，T为温度，下标“0”表示无扰态。推导过程涉及变形仅改变Gaussian链构象而不影响内能U的基本假设，在固定链的末端位移矢量($\boldsymbol{r}$; 控制变量)情况(Helmholtz系综，也称恒长系综)下求得链收缩力$\boldsymbol{f}$(涨落的微观变量)。所述教材均没有提及Helmholtz系综的共轭系综—Gibbs系综(也称恒力系综)中单链$\boldsymbol{r}$(涨落的微观变量)与外力$\boldsymbol{f}$(控制变量)之间的函数关系，更没有提及最大熵原理。因Helmholtz系综中所确定的收缩力$\boldsymbol{f}$为系综均值，应记为$\langle\boldsymbol{f}\rangle$并将式(3)所示的Hooke定律改写为

$$\langle\boldsymbol{f}\rangle = \frac{3kT}{n\alpha^2}\boldsymbol{r} \tag{4}$$

或

$$\langle\boldsymbol{f}_r\rangle\alpha = 3\boldsymbol{t} \tag{5}$$

这里，$\boldsymbol{f}_r = \dfrac{\boldsymbol{f}}{kT}$为约化力，$\boldsymbol{t} = \dfrac{\boldsymbol{r}}{n\alpha}$为相对末端距矢量(本研究称为相对链长)，$\langle\cdot\rangle$表示系综平均值。对Gibbs系综，$\boldsymbol{t}$是涨落量，其系综均值$\langle\boldsymbol{t}\rangle$与$\boldsymbol{f}_r$关系可表示为

$$\langle\boldsymbol{t}\rangle = \frac{1}{3}\boldsymbol{f}_r\alpha \tag{6}$$

2个共轭系综在热力学极限($n\to\infty$)[10~14]下是等价的，且具有二次函数型平均力势(potential of mean force)的短链也呈现系综等价性行为[12]。然而，了解非热力学极限、非二次函数型力势等情况下单链统计力学，理解外部约束条件对单链力学行为的影响，对单链力学测试、生物大分子力学行为表征、高交联密度橡胶平衡态力学行为研究具有重要意义。

教科书[7]也提及自由连接链、蠕虫状链的Gibbs系综力律关系，分别为

$$\langle\boldsymbol{t}\rangle = \mathcal{L}(\boldsymbol{f}_r\alpha) \tag{7}$$

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = 2\langle\boldsymbol{t}\rangle + \frac{1}{2}\frac{1}{(1-\langle\boldsymbol{t}\rangle)^2} - \frac{1}{2} \tag{8}$$

式(7)中，$\mathcal{L}(x) = \coth x - \dfrac{1}{x}$为Langevin函数。在极大拉力下，式(7)、(8)分别退化为

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = \frac{1}{1-\langle\boldsymbol{t}\rangle} \tag{9}$$

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = \frac{1}{(1-\langle\boldsymbol{t}\rangle)^2} \tag{10}$$

$\langle\boldsymbol{t}\rangle\to 0$时，自由连接链、蠕虫状链的Gibbs系综力律也符合Hooke定律。然而，这些内容安排很难让学生理解Gaussian链、自由连接链、蠕虫状链在统计力学上的联系和区别，也难以让学生理解Gaussian链的非Hooke行为和诸多非Gaussian链力律之间的差异[15,16]，既产生割裂链构象、熵弹性认识的教学效果，也没有

达成教学理论、解决问题的授课目的。

针对现行教科书中最大熵原理、多约束耦合及多系综对比等核心内容缺失所导致的知识点碎片化、理论体系不完整等问题，本研究通过剖析不同约束条件与系综下的配分函数、构象分布及弹性力律，阐明微观构象演化与宏观弹性之间的内在机制，从而完善单链统计力学的教学理论体系。为此，建议在“本博贯通制”本科生的“高分子物理”或研究生的“高聚物结构与性能”课程中，增设“基于最大熵原理的高分子链统计力学”章节，旨在达成三大教学目标：掌握最大熵原理、统一单链模型认知、培养“原理—约束—模型”的系统思维。

1　最大熵原理的统计力学理论基础

1.1　最大熵原理核心思想

根据Boltzman统计力学，热力学平衡系统的宏观可观测构象分布，是满足既定宏观约束条件下的最可几构象分布，对应微观状态数最多、S取极大值的分布。对无扰链施加外部约束(如固定$\boldsymbol{r}$或施加恒定外力$\boldsymbol{f}$)，会降低构象数目，S随之降低并形成新的平衡概率分布。该分布是在$\boldsymbol{f}=\langle\boldsymbol{f}\rangle$或$\boldsymbol{r}=\langle\boldsymbol{r}\rangle$约束下熵最大化的唯一分布。

借助该原理推导链末端位移分布函数$W_n(\boldsymbol{r})$或配分函数Q_n的标准流程如下：首先构造熵泛函

$$S=-k\int \mathcal{D}\boldsymbol{r}W_n(\boldsymbol{r})\ln W_n(\boldsymbol{r}) \tag{11}$$

式中，路径积分$\mathcal{D}\boldsymbol{r}$代表对所有可能的链构象空间进行积分。其次，引入Lagrange乘子(宏观约束条件)表征各类宏观约束，对熵泛函实施变分极值求解(满足$\delta S=0$)，直接得到$W_n(\boldsymbol{r})$的解析解。该原理的核心优势是为各类链构象统计建立一套统一的变分求解范式，无需在模型推导过程中引入各类经验性假设，大幅提升单链弹性理论体系的严谨性与自洽性。该原理通过变分法搭建起宏观热力学量与微观状态数之间的理论桥梁，是本研究全部理论推导的核心基石。

1.2　多约束下的系综统计基本方程

当体系部分物理量(如能量U、粒子数n)的统计平均值已知时，最“客观”(熵最大)状态对应的平衡分布与正则系综分布形式完全一致[11,17~19]。设链由$n+1$个质量为m、位置为$\boldsymbol{r}_i$的质点连接而成，将其首端单元固定在原点($\boldsymbol{r}_0=0$)以消除整体平动自由度。该体系有$3n$个自由度，同时受到g_{mac}个宏观统计约束、h_{mic}个微观几何约束，可依托最大熵原理完成多约束耦合下质点体系的平衡态统计求解。

在平衡态，S表达式为

$$S=-k\int W_n\ln W_n\mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{r}\mathrm{d}^{3n}p \tag{12}$$

在归一化条件

$$\int W_n\mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{r}\mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{p}=1 \tag{13}$$

和某些动力学量$h_i(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{p}\})$期望值

$$\int h_iW_n\mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{r}\mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{p}=\langle h_i\rangle \tag{14}$$

约束下取极大值。式中，$\{\boldsymbol{r}\}=(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2\cdots\boldsymbol{r}_n)$为全部质点的广义坐标，$\{\boldsymbol{p}\}$为正则共轭动量。

根据S变分极值条件，可推导出平衡态构象分布

$$W_n=\frac{1}{Q_n}\exp\left(-\sum_{i=1}^{g_{\mathrm{mac}}}\lambda_ih_i\right) \tag{15}$$

式中，配分函数为

$$Q_n=\int\exp\left(-\sum_{i=1}^{g_{\mathrm{mac}}}\lambda_ih_i\right)\mathrm{d}^{3n}r\mathrm{d}^{3n}p \tag{16}$$

Lagrange乘子λ_i由宏观约束条件确定，满足热力学微分关系$\langle h_i\rangle=-\dfrac{\partial\ln Q_n}{\partial\lambda_i}$。代入熵表达式，得到最大熵平衡值

$$S=k\left(\ln Q_n+\sum_{i=1}^{g_{\mathrm{mac}}}\lambda_i\langle h_i\rangle\right) \tag{17}$$

和自由能

$$F=U-kT\left(\ln Q_n+\sum_{i=1}^{g_{\mathrm{mac}}}\lambda_i\langle h_i\rangle\right) \tag{18}$$

式中，$U=\langle H\rangle$为内能，H为Hamiltonian量。

上述关系构成非线性方程组，为各类链模型的构象统计与弹性力律推导提供了统一的理论框架。进一步假设Q_n依赖于h_{mic}个微观参数μ_j(微观约束，$j=1,2,\ldots h_{\mathrm{mic}}$)，则$S$的独立参数是各宏观均值$\langle h_i\rangle$和微观参数$\mu_j$，其变分形式为

$$\delta S=k\left(\sum_{j=1}^{h_{\mathrm{mic}}}\frac{\partial\ln Q_n}{\partial\mu_j}\delta\mu_j+\sum_{i=1}^{g_{\mathrm{mac}}}\lambda_i\delta\langle h_i\rangle\right) \tag{19}$$

该式可精准表征宏观约束与微观结构参数对链熵变的协同影响，为多约束耦合条件下的单链力律分析提供完备的理论依据。

在最大熵原理理论框架中，“约束”是连接外部实验条件、宏观热力学量与微观构象统计的核心媒介(表1)。其中外部约束直接决定体系所属统计系综；不同实验操作对应不同约束形式，进而确定描述

体系状态的特征热力学势。Helmholtz系综对应固定$\boldsymbol{r}$外部约束，在模拟(实验)中通过固定链两端距离来计算(测量)链收缩力，其热力学势是Helmholtz自由能 $F(\boldsymbol{r})$。Gibbs系综对应恒定外力$\boldsymbol{f}$外部约束，在实验上可通过光镊或原子力显微镜对链的末端施加恒拉力来实现，热力学势是Gibbs自由能 $F(\boldsymbol{r})-\boldsymbol{f}\cdot\boldsymbol{r}$。

宏观约束是统计意义上的，允许单个微观构象偏离均值，仅要求整体构象的系综平均满足约束条件。Lagrange乘子是宏观约束量的共轭热力学强度量(表2)，故宏观约束可通过有限Lagrange乘子实现。偏离均值越远的构象出现的概率越低，但不会被完全禁止。与之相对，微观约束为硬性几何边界条件。每个微观构象存在与否，无法通过有限Lagrange乘子描述，仅以积分截断条件来限定构象积分区间。

1.3 最大熵原理的内涵

最大熵原理以“平衡态熵最大化”为客观热力学判据在给定外部约束条件下通过变分法自然导出最概然分布函数，可规避人为预设模型带来的主观偏差。宏观约束为全局统计量(如 $\langle\boldsymbol{r}\rangle$、$\langle\boldsymbol{r}^2\rangle$)，通过Lagrange乘子嵌入泛函；而微观约束通过截断因子的形式决定积分边界(如Warner有限伸展非线性弹性(FENE)链应满足$\boldsymbol{r}\leqslant L_c$)。Lagrange乘子具备清晰的共轭热力学物理意义(等效力、温度倒数、约化持久长度等)，搭建起理论推导与实验定量测量之间的桥梁。变分框架具备极强通用性，理想链、FENE链、排除体积链等模型均可通过调节约束类型和Lagrange乘子来进行统一描述，而无需针对不同模型重复推导基础统计方程。无论是固定$\langle\boldsymbol{r}\rangle$(拉伸)、固定$\langle\boldsymbol{r}^2\rangle$(涨落测

表 1 最大熵原理框架下的约束类型与Lagrange乘子

Table 1 Constraints and Lagrange multipliers in the principle of maximum entropy

项目	符号	含义	物理定义	在变分中的角色
外部约束	—	人为设定的边界条件	由实验装置或理论假设引入，不属于分子内禀结构属性	将无扰态驱动至平衡约束态(如拉伸态)，是宏观、微观约束的来源
宏观约束	$\langle h_i\rangle$	全局统计均值约束	系统整体必须满足的平均统计条件，仅限制分布函数一、二阶矩，不单独限定单个构象状态	通过 Lagrange乘子引入泛函，修正平衡态构象分布函数
微观约束	μ_j	几何约束	所有构象须遵守的边界，源于链有限伸展、空间排斥等效应	以硬截断条件限定构象积分域，无对应 Lagrange乘子
Lagrange 乘子	λ_i	为求解变分极值所引入的待定系数	宏观约束的共轭热力学强度量，对应熵对约束量的响应	约束项权重系数，通过归一化和矩条件求解，最终导出分布函数的解析形式

表 2 典型宏观约束及其对应Lagrange乘子物理含义

Table 2 Typical macroscopic constraints and physical interpretation of corresponding Lagrange multipliers

宏观约束	乘子表达式	在变分中的角色
固定平均末端距 $\langle\boldsymbol{r}\rangle$	$-\frac{1}{kT}\boldsymbol{f}$	Helmholtz系综广义外力，与 $\langle\boldsymbol{r}\rangle$共轭
固定平均外力 $\langle\boldsymbol{f}\rangle$	$\frac{1}{kT}\boldsymbol{r}$	Gibbs系综广义末端位移，与外力$\boldsymbol{f}$共轭
固定均方末端距 $\langle\boldsymbol{r}^2\rangle$	$\frac{3}{2n\alpha^2}$ (Gaussian链)	全局弹性模量(等效弹簧常数)，约束整链空间伸展尺度
固定链单元尺寸 $\left\langle(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_{i-1})^2\right\rangle=\alpha_i^2$	$\frac{3}{2\alpha_i^2}$ (各向同性)	局域约束力(局部弹性模量)，确保链的连通性 非均匀链乘子为$\frac{3}{2\alpha_i^2}$，均匀链($\alpha_i=\alpha$)乘子为$\frac{3}{2\alpha^2}$
固定弯曲角 $\langle(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_{i-1})\cdot(\boldsymbol{r}_{i+1}-\boldsymbol{r}_i)\rangle=\langle\cos\theta_i\rangle$	$\frac{l_p}{\alpha}$	约化持久长度，约束相邻链单元取向 $\frac{l_p}{\alpha}\to 0$时，链完全柔性；$\frac{l_p}{\alpha}\to\infty$ 时，链趋向刚棒状
固定内能$\langle H\rangle=U$	$\frac{1}{kT}$	核心乘子，约束平均内能，在变分法中自然导出Boltzmann权重 $\exp\left(-\frac{H}{kT}\right)$
固定体积/空间限制	由边界条件确定	其中，硬壁排斥势直接修改配分函数的积分区域，表现为无穷大的排斥势

量), 还是固定外力$\langle \boldsymbol{f} \rangle$(力谱)实验或理论模拟, 均可在同一变分框架内通过增减Lagrange乘子项进行处理。在无外部约束、无排除体积的无扰链热力学极限下($L_c \to \infty$), 该理论推导得到的链末端分布函数退化为经典Gaussian分布(式1), 证明变分框架的自洽性及其与经典统计理论的兼容性。

2　柔性链的构象统计与弹性力律

2.1　无扰Gaussian链

为直观体现最大熵原理在链统计力学中的核心应用, 以三维Gaussian链为例开展验证分析[11]。将链首端固定在原点($\boldsymbol{r}_0 = 0$)并令末端$\boldsymbol{r}_n$自由运动。该体系的基础约束为链单元间距均方值恒定

$$\langle (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 \rangle = \alpha^2 \tag{20}$$

在系综平均框架下, S变分式须包含几何约束

$$h_i = (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 \ (i = 1,2,\ldots,n) \tag{21}$$

$$\langle h_i \rangle = \alpha^2 \ (i = 1,2,\ldots,n) \tag{22}$$

以及能量约束

$$h_{n+1} = H,\ \langle h_{n+1} \rangle = U \tag{23}$$

引入Lagrange乘子λ_i(几何约束)、λ_{n+1}(能量约束), 将分布函数写为

$$W_{n,0}(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{p}\}) = \frac{1}{Q_{n,0}} \exp\left[-\sum_{i=1}^{n} \lambda_i (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 - \lambda_{n+1} H \right] \tag{24}$$

其中

$$Q_{n,0} = \int \exp\left[-\sum_{i=1}^{n} \lambda_i (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 - \lambda_{n+1} H \right] \mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{r}\, \mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{p} = \pi^{3n} \left(\frac{2}{\lambda_{n+1}} \right)^{3n/2} \prod_{i=1}^{n} \left(\frac{m}{\lambda_i} \right)^{3/2} \tag{25}$$

$$\lambda_i = \frac{3}{2\alpha^2} \tag{26}$$

$$U = \frac{3n}{2\lambda_{n+1}} \tag{27}$$

根据$\dfrac{\partial U}{\partial S} = T$得:

$$\lambda_{n+1} = \frac{1}{kT} \tag{28}$$

$$U = \frac{3}{2} nkT \tag{29}$$

$$W_{n,0}(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{p}\}) = \frac{1}{Q_{n,0}} \left[-\frac{3}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^{n} (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 - \frac{H}{kT} \right] \tag{30}$$

$$Q_{n,0} \approx \left(\frac{4}{3} \pi m k T \alpha^2 \right)^{3n/2} \tag{31}$$

忽略位置无关的动量项时, 空间构象相关的分布函数

$$W_{n,0}(\{\boldsymbol{r}\}) = \left(\frac{3}{2\pi\alpha^2} \right)^{3n/2} \exp\left[-\frac{3}{2\alpha^2} \sum_{i=1}^{n} (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 \right] = \prod_{i=1}^{n} W_1(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}) \tag{32}$$

为各单元独立Gaussian函数

$$W_1(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}) \equiv \left(\frac{3}{2\pi\alpha^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2}{2\alpha^2} \right] \tag{33}$$

之积。式(32)给出三维Gaussian链构象联合分布函数, 该分布可分解为n个独立链单元Gaussian分布函数W_1 (式 33)的连乘积, 说明Gaussian链中各相邻单元的空间涨落相互独立。沿链各距离满足Gaussian分布, 故末链端矢量$\boldsymbol{r}_n = \boldsymbol{r}$必然服从三维Gaussian分布

$$W_{n,0}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{3}{2\pi\alpha L_c} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\boldsymbol{r}^2}{2\alpha L_c} \right) \tag{34}$$

在无扰链均方末端距$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle_0 = n\alpha^2 = \alpha L_c$假设下, 式(34)等同于式(1)。

2.2　约束Gaussian链

在高分子统计力学中, 不同热力学系综的约束条件差异, 影响构象分布与弹性力律。其中最具代表性的为Helmholtz系综(固定末端距)与Gibbs系综(施加恒定外力、末端距允许统计涨落)。

Helmholtz系综满足$\boldsymbol{r}_1 = 0$, $\boldsymbol{r}_n = \boldsymbol{r}$, 通过Dirac δ函数引入末端位置约束[11,18]。链Hamiltonian量包含各质点动能项

$$H = \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} \tag{35}$$

对应的配分函数为

$$Q_n(\boldsymbol{r}) = (2\pi m k T)^{3n/2} \int \mathrm{d}^{3n}\boldsymbol{r} \exp\left[-\sum_{i=1}^{n} \lambda_i (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1})^2 \right] \delta(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}) \tag{36}$$

借助δ函数的Fourier近似求解变分极值, 可得Lagrange乘子

$$\lambda_i = \frac{3n(n-1)}{2(L_c^2 - \boldsymbol{r}^2)} \tag{37}$$

将λ_i代入$Q_n(\boldsymbol{r})$, 得解析式

$$Q_n(\boldsymbol{r}) = \frac{(2\pi mkT)^{3n/2}}{n^{3/2}}\left[\frac{2\pi(L_c^2-\boldsymbol{r}^2)}{3n(n-1)}\right]^{3(n-1)/2}\exp\left[-\frac{3(n-1)\boldsymbol{r}^2}{2(L_c^2-\boldsymbol{r}^2)}\right] \tag{38}$$

根据熵对末端距的变分关系

$$\delta S = k\nabla_r \ln Q_n(\boldsymbol{r})\delta\boldsymbol{r} = -\frac{3k(n-1)\boldsymbol{r}\delta\boldsymbol{r}}{L_c^2-\boldsymbol{r}^2} \tag{39}$$

结合热力学力与熵变的共轭关系，推导得到约化弹性收缩力的系综均值

$$\langle \boldsymbol{f}_r\rangle = -\frac{\nabla_r S}{k} = 3(n-1)\frac{\boldsymbol{r}}{L_c^2-\boldsymbol{r}^2} \tag{40}$$

无量纲力律关系为

$$\langle \boldsymbol{f}_r\rangle a = \left(1-\frac{1}{n}\right)\frac{3\boldsymbol{t}}{1-\boldsymbol{t}^2} \tag{41}$$

Gibbs系综不再固定末端坐标，而是对链末端施加恒定外力。在Gibbs系综中，链自由端在平均位置附近涨落($\boldsymbol{r}_1=0$，$\boldsymbol{r}_n=\langle\boldsymbol{r}\rangle$)，除能量约束($\lambda_{n+1}$)、链单元长度约束($\lambda_i$)外，还存在外力约束($\lambda_f=\boldsymbol{f}_r$)。体系相空间联合分布函数为

$$W_n(\{\boldsymbol{r}\},\{\boldsymbol{p}\}) = \frac{1}{Q_g}\exp\left[-\frac{3}{2\alpha^2}\sum_{i=1}^{n}(\boldsymbol{r}_i-\boldsymbol{r}_{i-1})^2-\frac{H}{kT}+\boldsymbol{f}_r\cdot\boldsymbol{r}\right] \tag{42}$$

其中

$$Q_n(\boldsymbol{f}) = (2\pi mkT)^{3n/2}\left[\frac{2\pi\left(L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2\right)}{3n^2}\right]^{3n/2}\exp\left(\frac{3n\langle\boldsymbol{r}\rangle^2}{2\left(L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2\right)}\right) \tag{43}$$

根据熵变

$$\delta S = -\frac{3kn\langle\boldsymbol{r}\rangle\delta\langle\boldsymbol{r}\rangle}{L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2} \tag{44}$$

得

$$W_n = \left[\frac{3n}{2\pi\left(L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2\right)}\right]^{3/2}\exp\left[-\frac{3n}{2}\frac{(\boldsymbol{r}-\langle\boldsymbol{r}\rangle)^2}{L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2}\right] \tag{45}$$

由分布函数直接得到末端距涨落方差

$$\langle\boldsymbol{r}^2\rangle_0-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2 = \frac{1}{n}\left(L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2\right) \tag{46}$$

恒外力约束下的弹性力律为

$$\boldsymbol{f}_r = \frac{3n\langle\boldsymbol{r}\rangle}{L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2} \tag{47}$$

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = \frac{3\langle t\rangle}{1-\langle t\rangle^2} \tag{48}$$

$\langle\boldsymbol{r}\rangle=0$ 时，无扰链尺寸为$\langle\boldsymbol{r}^2\rangle_0=\alpha L_c$；$\langle\boldsymbol{r}\rangle\to L_c$时，$\langle\boldsymbol{r}^2\rangle_0=\langle\boldsymbol{r}\rangle^2$，末端位置被严格锁定。

针对限定均方末端距($\langle\boldsymbol{r}^2\rangle$)的系综，基于最大熵原理推导配分函数

$$Q_{\langle r^2\rangle} = \left[\frac{2\pi(L_c^2-\langle\boldsymbol{r}^2\rangle)}{3n(n-1)}\right]^{3(n-1)/2}\left(\frac{2\pi\langle\boldsymbol{r}^2\rangle}{3n}\right)^{3/2} \tag{49}$$

进一步得到熵变关系

$$\delta S = -3k\left(\frac{n-1}{L_c^2-\langle\boldsymbol{r}\rangle^2}-\frac{1}{\langle\boldsymbol{r}\rangle^2}\right)\langle\boldsymbol{r}\rangle\delta\langle\boldsymbol{r}\rangle \tag{50}$$

分布函数

$$W_n(\boldsymbol{r}) = \left[\frac{3n}{2\pi(L_c^2-\langle r^2\rangle)}\right]^{3/2}\exp\left[-\frac{3n\left(r-\langle\boldsymbol{r}^2\rangle^{1/2}\right)^2}{2(L_c^2-\langle r^2\rangle)}\right] \tag{51}$$

约化弹性回缩力表达式

$$\boldsymbol{f}_r = 3\left(\frac{n-1}{L_c^2-\langle\boldsymbol{r}^2\rangle}-\frac{1}{\langle\boldsymbol{r}^2\rangle}\right)\langle\boldsymbol{r}^2\rangle^{1/2} \tag{52}$$

和无量纲力律关系

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = \left(1-\frac{1}{n}\right)\frac{3\langle\boldsymbol{t}^2\rangle^{1/2}}{1-\langle\boldsymbol{t}^2\rangle}-\frac{3}{n\langle\boldsymbol{t}^2\rangle^{1/2}} \tag{53}$$

式(53)中，右侧第一项(拉伸熵限制项)代表链拉伸、构象熵降低所产生的非线性收缩力($\langle t^2\rangle^{1/2}\to1$时$\boldsymbol{f}_r\to\infty$)，第二项(反弹项)代表链高度压缩时产生的排斥力。链处于极度压缩状态($\langle t^2\rangle^{1/2}\to0$)时，$\boldsymbol{f}_r\to-\infty$，物理本质为链段空间不可穿透、排除体积效应阻止分子无限塌缩。在$\langle t^2\rangle=\frac{1}{n}$处，$\boldsymbol{f}_r=0$，链处于无扰态，熵弹性收缩效应与排除体积效应相互抵消。

由式(41)、(48)和(53)可知，在热力学极限($n\to\infty$)下，3类系综的弹性力律彼此等价，均收敛于FENE弹簧力律关系[20]

$$\langle\boldsymbol{f}_r\rangle\alpha = \frac{3t}{1-t^2}\equiv\boldsymbol{f}_{\mathrm{FENE}}(t) \tag{54}$$

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = \frac{3\langle t\rangle}{1-\langle t\rangle^2}\equiv\boldsymbol{f}_{\mathrm{FENE}}(\langle t\rangle) \tag{55}$$

$$\boldsymbol{f}_r\alpha = \frac{3\langle\boldsymbol{t}^2\rangle^{1/2}}{1-\langle\boldsymbol{t}^2\rangle} = \boldsymbol{f}_{\mathrm{FENE}}\left(\langle\boldsymbol{t}^2\rangle^{1/2}\right) \tag{56}$$

FENE弹簧力律常用于近似描述自由连接链行为[21]。由力律形式可知，无限长Gaussian链在$t\to0$时呈现Hooke行为(式(5))，在$t\to1$时呈现自由连接链的强非线性力学响应(式(9))。

图1(a)显示了短Gaussian链力律的系综差异以及长Gaussian链力律在$t\to0$、$t\to1$时的近似情况。

3　半柔性链的构象统计与弹性力律

3.1　无扰半柔性链

半柔性链兼具构象无规涨落与弯曲刚性限制，存在显著的熵−焓耦合效应。对刚性棒状单元连接而成的刚棒连接链(chain of rigid rod segments)[17]，除单元长度约束(式20)、动能约束$\left\langle \sum_{i=1}^{n} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2}nkT$外，还存在相邻链单元夹角($\theta_i$)对应的取向统计约束

$$\langle (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}) \cdot (\boldsymbol{r}_{i+1} - \boldsymbol{r}_i) \rangle = \langle \cos\theta_i \rangle = t_\mathrm{r}\alpha^2 \ (i = 1,2,\ldots,n-1) \tag{57}$$

以及确保拓扑连通性的谐振子势约束

$$u = \frac{\kappa kT}{2} \sum_{i=1}^{n} (|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}| - a)^2 \tag{58}$$

这里，κ为拉伸力常数，表征棒状单元发生伸缩形变的难易程度；t_r为弯曲刚度参数，表征相邻单元发生弯折的难易程度。式(57) 为针对相邻单元夹角余弦平均值的全局统计约束，决定链整体弯曲刚度。其对应的持久长度为

$$l_\mathrm{p} = \frac{1}{\lim\limits_{\substack{\alpha \to 0 \\ t_\mathrm{r} \to 1}} \frac{\alpha}{1 - t_\mathrm{r}}} \tag{59}$$

基于最大熵原理，该离散刚棒链的配分函数为

$$Q_{n,0} = \int \exp\left[-\frac{H}{kT} + \sum_{i=1}^{n-1} \mu_i (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}) \cdot (\boldsymbol{r}_{i+1} - \boldsymbol{r}_i) \right] d\{\boldsymbol{r}\} d\{\boldsymbol{p}\} \tag{60}$$

Hamiltonian量

$$H = \sum_{i=1}^{n} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m} + \frac{\kappa kT}{2} \sum_{i=1}^{n} (|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}| - \alpha)^2 \tag{61}$$

同时包含动能与谐振子势贡献。刻画夹角约束的Lagrange乘子为

$$\mu_i = \frac{1}{\alpha} \mathcal{L}^{-1}(t_\mathrm{r}) \ (i = 1, \ldots, n-1) \tag{62}$$

这里，$\mathcal{L}^{-1}(x)$为反Langevin函数。力常数κ控制单元

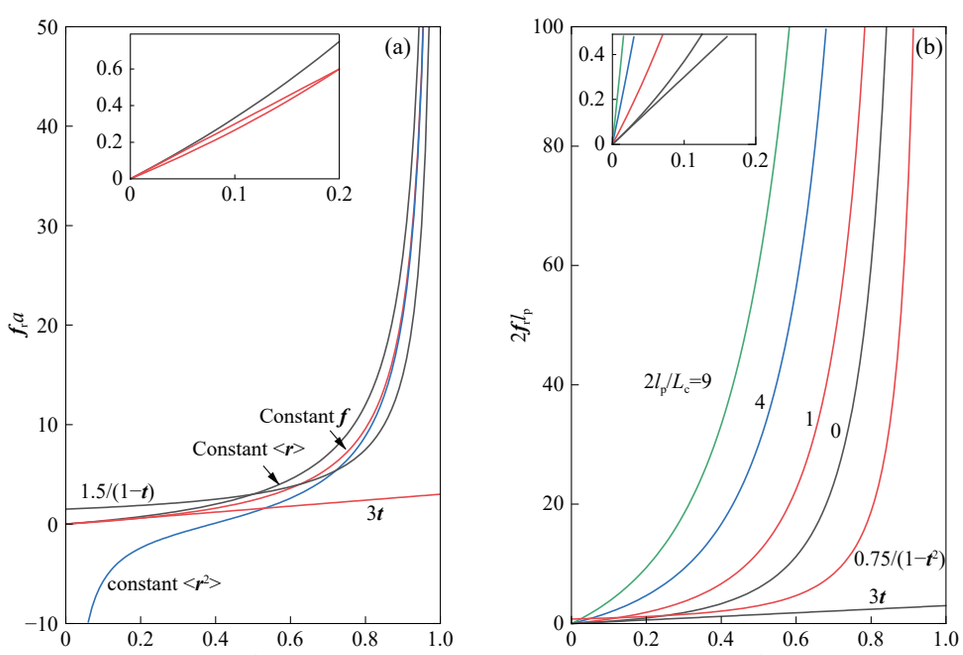

图 1　Gaussian链(a)和持续链Gibbs系综力律关系曲线(b)。(a)显示$n = 5$的短链在恒力、恒$\langle \boldsymbol{r} \rangle$、恒$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle$约束条件下的力律关系及长链近似结果(式(5)、(9))，不同系综下的长链力律与“constant $\langle \boldsymbol{r} \rangle$”相同；(b)显示不同$\frac{2l_\mathrm{p}}{L_\mathrm{c}}$时的力律关系及柔性长链近似结果(式(5)、(78))。图中$\boldsymbol{t}$指代相对链长或其均值，$\boldsymbol{f}_\mathrm{r}$指代约化力或其均值。$\boldsymbol{t} \to 0$时，长Gaussian链和持续链均符合Hooke定律，如插图所示。

Fig. 1　Force-extension relationship curvess of Gaussian chains under varying ensembles (a) and persistent chains under the Gibbs ensemble (b). In (a) illustrated are the force-extension curves of short chains with $n = 5$ under constant force, constant $\langle \boldsymbol{r} \rangle$, and constant $\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle$ constraints, along with the long-chain asymptotic results (eqs. (5) and (9)). The long-chain force–extension behavior from different ensembles coincides with that under the constant $\langle \boldsymbol{r} \rangle$ constraint. In (b), presented are the force–extension relations at given $\frac{2l_\mathrm{p}}{L_\mathrm{c}}$ values, as well as the asymptotic predictions for flexible long chains (eqs. (5) and (78)). In the plots, $\boldsymbol{t}$ denotes the relative chain length or its ensemble average, and $\boldsymbol{f}_\mathrm{r}$ represents the reduced force or its ensemble average. As $\boldsymbol{t} \to 0$, both long Gaussian chains and persistent chains obey Hookain law as shown in the insets.

间谐振子势的强弱，反映链对外部拉伸扰动的敏感程度。$\kappa \to \infty$时，链单元长度被严格固定，链行为完全由弯曲刚性约束主导。此时，$t_r \to \langle \cos\theta_i \rangle$，配分函数简化为

$$Q_{n,0} = (4\pi\alpha^2)^n \tag{63}$$

$\langle r^2 \rangle_0$解析表达式为

$$\langle r^2 \rangle_0 = n\alpha^2 \frac{1+t_r}{1-t_r} - \frac{2\alpha^2 t_r (1-t_r^n)}{(1-t_r)^2} \tag{64}$$

$t_r = 0$时，相邻链段取向完全无关联，刚棒连接链退化为柔性链，$\langle r^2 \rangle_0 = n\alpha^2$; $t_r = 1$时，相邻单元几乎不发生弯折，刚棒连接链退化为刚棒状链，$\langle r^2 \rangle_0 = n^2\alpha^2$。

若将刚棒状单元置换为Gaussian单元，即可构建Gaussian链节连接链 (chain of Gaussian segments)[17]。

根据长度、夹角约束，配分函数为

$$Q_{n,0} = \left(\frac{2}{3}\pi\alpha^2\right)^{3n/2} (1-t_r^2)^{3(n-1)/2} \tag{65}$$

分布函数为

$$W_{n,0}(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{2}{3\pi\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\boldsymbol{r}^2}{2\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle_0}\right) \tag{66}$$

其中$\langle r^2 \rangle_0$满足式(64)。$t_r = 0$时，式(66)退化为Gaussian链分布函数(式(34)、(1))。

离散铰链夹角约束仅限定2个相邻单元的相对取向。在连续介质极限$n \to \infty, \alpha \to 0, t_r \to 1$下，夹角约束转化为沿链轮廓曲率积分约束$\int_0^{L_c} \mathrm{d}s \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{r}}{\partial s^2}\right)^2$[17,19]；此时，链抗弯曲能力由链空间曲线上每一点的局部曲率所决定。配分函数写作路径积分形式

$$Q_{n,0} = \int \mathcal{D}[\boldsymbol{r}(s)] \exp\left[-\frac{l_p}{2}\int_0^{L_c} \mathrm{d}s \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{r}}{\partial s^2}\right)^2\right] \sum_{i=1}^{n} (|\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_{i-1}| - \alpha)^2 \tag{67}$$

其中，$s(0 \leqslant s \leqslant L_c)$是原点$r(0)$到点$r(s)$的轮廓长度。

$$\left\langle \int_0^{L_c} \boldsymbol{u}^2(s) ds \right\rangle = L_c \tag{68}$$

为轮廓长度，$\frac{\partial \boldsymbol{r}}{\partial s} = \boldsymbol{u}$为链轮廓线切向矢量。在式(66)中，路径积分$\int \mathcal{D}[\boldsymbol{r}(s)]$意味着对连接起点与终点的所有可能的连续空间曲线进行遍历求和，指数项对应蠕虫状链弯曲能，求和项用于确保链的连通性。根据约束条件

$$\langle \boldsymbol{u}^2(s) \rangle = 1 \tag{69}$$

$$\lim_{\alpha \to 0} \alpha \left\langle \int_0^{L_c} \left(\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial s}\right)^2 \mathrm{d}s \right\rangle = \frac{2L_c}{l_p} \tag{70}$$

可推导出连续持久链(continuous persistent chain)分布函数为

$$W(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{2}{3\pi\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle_0}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3\boldsymbol{r}^2}{2\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle_0}\right) \tag{71}$$

其中

$$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle_0 = 2l_p^2 \left[\frac{L_c}{l_p} + \exp\left(-\frac{L_c}{l_p}\right) - 1\right] \tag{72}$$

为无扰蠕虫状链均方末端距。

3.2 约束半柔性链

除连接性约束和键角约束外，连续持久链在Gibbs系综中还需满足$\langle \boldsymbol{r} \rangle = \left\langle \int_0^{L_c} \boldsymbol{u} \mathrm{d}s \right\rangle$约束[19]。将切向矢量归一约束式(式(69))替换为链轮廓全局约束(式(68))，可推导出配分函数

$$Q_n(\boldsymbol{f}) = \int \mathcal{D}\boldsymbol{u} \exp\left\{-v\int_0^{L_c} \boldsymbol{u}^2 \mathrm{d}s - \frac{3l_p}{4}\int_0^{L_c} \left(\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial s}\right)^2 \mathrm{d}s - \frac{3}{4}[\boldsymbol{u}^2(0) + \boldsymbol{u}^2(L_c)] + \boldsymbol{f}_r \cdot \int_0^{L_c} \boldsymbol{u} \mathrm{d}s\right\} \tag{73}$$

根据Lagrange乘子解析解$v = \frac{3}{4l_p \boldsymbol{f}^2(t)}$，得

$$W_n(\boldsymbol{r}) = \left(\frac{3}{2\pi\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3(\boldsymbol{r} - \langle \boldsymbol{r} \rangle)^2}{2\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle}\right] \tag{74}$$

其中

$$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle = 2l_p^2 \boldsymbol{f}^2(t) \left[\frac{L_c}{l_p} - \frac{2\boldsymbol{f}^2(t)}{1 + \boldsymbol{f}(t)\coth\left(\frac{L_c}{2l_p \boldsymbol{f}(t)}\right)}\right] \tag{75}$$

这里，函数

$$\boldsymbol{f}(t) = \begin{cases} 1 - \langle t \rangle^2 & (L_c >> 2l_p) \\ \left(\frac{1}{1-\langle t \rangle^2} + \frac{2l_p}{L_c}\frac{\langle t \rangle^2}{1-\langle t \rangle^2}\right)^{-1/2} & (L_c << 2l_p) \end{cases} \tag{76}$$

用于修正链横向热涨落对纵向拉伸尺寸带来的影响。由上述关系可得Gibbs系综力律

$$2\boldsymbol{f}_r l_p = \begin{cases} \frac{3\langle t \rangle}{\left(1-\langle t \rangle^2\right)^2} & (L_c >> 2l_p) \\ \left(\frac{2l_p}{L_c} + 1\right)\frac{3\langle t \rangle}{\left(1-\langle t \rangle^2\right)^2} & (L_c << 2l_p) \end{cases} \tag{77}$$

链趋于极限拉伸($\langle t \rangle \to 1$)时，长链力律可展开为

$$\langle t \rangle = 1 - \left(\frac{3}{8}\right)^{1/2} \frac{1}{(\boldsymbol{f}_r l_p)^{1/2}} \tag{78}$$

与平均场近似结果[22]

$$\langle t\rangle = 1 - \frac{3}{4}\frac{1}{(f_{\mathrm{r}}l_{\mathrm{p}})^{1/2}} \tag{79}$$

蠕虫状链Marko-Siggia近似[23]

$$\langle t\rangle = 1 - \frac{1}{2}\frac{1}{(f_{\mathrm{r}}l_{\mathrm{p}})^{1/2}} \tag{80}$$

以及式(10) (取自由连接链近似$\alpha = 2l_{\mathrm{p}}$时，$\langle t\rangle = 1-\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\frac{1}{(f_{\mathrm{r}}l_{\mathrm{p}})^{1/2}}$)基本一致。图1(b)显示了有限长连续链力律的系综差异，以及长链力律在$t\to 0$、$t\to 1$时的近似情况。由图可见，同等拉伸程度下$f_{\mathrm{r}}l_{\mathrm{p}}$随链刚性增加而显著增大。强拉伸极限下的力律关系是解析单链力谱的核心工具，可用于拟合DNA、蛋白质等生物大分子[24,25]以及聚乙烯、聚苯乙烯等合成高分子[26,27]单链拉伸曲线，定量提取持久长度l_{p}等关键分子参数。

针对Helmholtz系综，基于$Q_n(\boldsymbol{f})$的Fourier变换可推导出固定$\boldsymbol{r}$条件下配分函数$Q_n(\boldsymbol{r})$，进而得到末端距分布

$$W_n(\boldsymbol{r}) \sim \frac{1}{\langle \boldsymbol{r}^2\rangle^{3/2}}\exp\left(-\frac{3\boldsymbol{r}^2}{2\langle \boldsymbol{r}^2\rangle}\right) \tag{81}$$

对应的平均弹性回缩力为

$$\langle \boldsymbol{f}_{\mathrm{r}}\rangle = \frac{3\boldsymbol{r}}{\langle \boldsymbol{r}^2\rangle} \tag{82}$$

在柔性长链极限($L_{\mathrm{c}} >> 2l_{\mathrm{p}}$)，$Q_n(\boldsymbol{r})$近似为

$$Q_n(\boldsymbol{r}) \sim (1-t^2)^{3/2}\exp\left[-\frac{3L_{\mathrm{c}}}{4l_{\mathrm{p}}(1-t^2)}\right] \tag{83}$$

末端分布简化为

$$W(\boldsymbol{r}) \sim \frac{1}{(1-t^2)^{3/2}(2-t^2)^3}\exp\left[-\frac{3L_{\mathrm{c}}}{4l_{\mathrm{p}}(1-t^2)}\right] \tag{84}$$

无量纲力律写作

$$2\langle \boldsymbol{f}\rangle_{\mathrm{r}}l_{\mathrm{p}} = \frac{3t}{(1-t^2)^2}\left[1+\frac{2l_{\mathrm{p}}}{L_{\mathrm{c}}}\frac{4-3t^2}{2-t^2}(1-t^2)\right] \tag{85}$$

若忽略含$\frac{2l_{\mathrm{p}}}{L_{\mathrm{c}}}$的短链修正项，式(85)与式(77)相同，说明柔性长链极限下系综等价性成立。对$L_{\mathrm{c}} < 5l_{\mathrm{p}}$的短刚性链，Helmholtz系综存在负力，与Gibbs系综不等价。

$\kappa\to\infty$时，有限长刚性单元自由连接链无扰态$Q_{n,0}$满足式(62) [18]。根据Helmholtz系综配分函数

$$Q_n(\boldsymbol{r}) = \frac{Q_{n,0}}{2\pi^2\alpha}\int\left(\frac{\sin k\alpha}{k\alpha}\right)^n \sin(k\alpha)\,\mathrm{d}k \tag{86}$$

的Laplace变换，可得Gibbs系综配分函数

$$Q_n(\boldsymbol{f}) = Q_{n,0}\left[\frac{\sinh(f_{\mathrm{r}}\alpha)}{f_{\mathrm{r}}\alpha}\right]^n \tag{87}$$

对应的力律关系为前文式(7)。根据$Q_n(\boldsymbol{r})$鞍点近似

$$Q_n(\boldsymbol{r}) = \frac{Q_{n,0}}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}k\exp\left[n\ln\left(\frac{\sin k\alpha}{k\alpha}\right) - ik\cdot\boldsymbol{r}\right] \tag{88}$$

将指数项在鞍点Taylor展开至二阶，得

$$Q_n(\boldsymbol{r}) = \frac{Q_{n,0}}{(2\pi n)^{3/2}|D|^{1/2}}\left[\frac{\sinh(f_{\mathrm{r}}\alpha)}{f_{\mathrm{r}}\alpha}\right]^n \exp(\boldsymbol{f}_{\mathrm{r}}\cdot\boldsymbol{r}) \tag{89}$$

对应力律[28]为

$$f_{\mathrm{r}}\alpha = \mathcal{L}^{-1}(\langle t\rangle) + \frac{\alpha}{2}\frac{d}{dr}\ln D = \mathcal{L}^{-1}(\langle t\rangle) + \frac{2}{n\langle t\rangle} \tag{90}$$

这里，$D = D_{xx}^2 D_{zz}$表示三维有限长链几何修正项，$D_{xx} = D_{yy} = \frac{\mathcal{L}(f_r\alpha)\alpha}{f_r}$和$D_{zz} = \alpha^2\left[\frac{1}{(f_r\alpha)^2} - \frac{1}{\sin h^2(f_r\alpha)}\right]$为单向拉伸下表征链侧向涨落曲率约束的Hessian矩阵对角元。数值计算表明，$n\geqslant 10$时，2个系综的结果高度吻合[18]。$n\to\infty$时，式(90)退化为长链力律式(7)。

4　教学大纲建议

4.1　教学目的

面向高分子物理与化学、高分子材料专业研究生，高分子材料专业高年级本科生，设置选修课的独立教学章节，授课时长 90 min。以“基于最大熵原理的高分子链统计力学”为核心主题，围绕知识、能力、科学素养3个维度设定分层教学目标，打通各类高分子链统计模型的内在理论关联。

知识目标：明晰最大熵原理在高分子单链统计力学中的核心支撑作用，深刻领会其作为最客观推断工具的物理内涵；区分Helmholtz系综与Gibbs系综的约束条件和物理图像，掌握两类系综的共轭关系。

能力目标：破除Gaussian链、蠕虫状链等传统模型相互割裂的碎片化认知，建立各经典链模型均为最大熵原理在不同约束下的特解的统一认知；熟练掌握Lagrange乘子变分求解范式，能够自主完成多约束下配分函数、构象概率分布、力律关系的完整推导。

素养目标：构建统一核心原理→差异化约束→不同链模型的层级化逻辑思维范式，形成自洽、体系化的单链构象统计与弹性力学分析思维，为单分子

力谱、半柔性生物大分子、非线性弹性材料等方向的理论研究奠定底层分析逻辑。

4.2 教学内容安排

教学内容及时长安排建议见表3。

4.3 教学方法建议

采用以PPT演示为核心的教学模式，结合可视化辅助与对比式教学法，旨在帮助学生深入理解基于最大熵原理的链统计力学。

表 3 教学内容安排

Table 3 Scheduled course content

模块	内容
引言 (15 min)	(1)回顾教材中单链弹性的传统处理方式；(2)提出3个递进问题：①为何Gaussian链模型在大变形下偏离Hooke定律？②单分子力谱实测力−拉伸曲线为何呈现非线性？③柔性链与半柔性链的力学行为是否存在统一的理论根源？(3)分析现有教学中模型碎片化的痛点，引入最大熵原理：给定约束条件下，平衡态分布对应熵最大化的分布
最大熵原理基础 (25 min)	(1)熵泛函的定义与物理意义；(2) 3类约束条件：归一化约束、能量均值约束、几何约束；(3)变分法与Lagrange乘子法：将约束优化问题转化为无约束极值问题；(4)平衡分布函数的一般形式；(5)共轭系综：Helmholtz系综(恒长系综)与 Gibbs系综(恒力系综)
在柔性链中的应用 (25 min)	(1)无扰 Gaussian 链：仅含几何约束，推导末端距平衡分布函数(式 (34))；(2)约束Gaussian 链：基于配分函数推导不同系综中的单链力律；(3)系综等价性：系综等价性的条件，系综不等价性的根源
在半柔性链中的应用 (15 min)	(1)刚棒状单元连接链模型：引入键角约束，推导无扰链分布函数，阐明其与Gaussian链、持续链模型的谱系关系；(2)刚度对力律的贡献：推导半柔性链力律，对比其与 Gaussian链、蠕虫状链在大变形发散行为方面的差异
总结与展望 (10 min)	(1)思维导图梳理：以约束条件为线索，从最大熵原理出发串联各链模型的统一逻辑；(2)教学价值升华：从“公式”转向“原理”，拓展至橡胶弹性、单分子力谱、生物大分子力学等应用方向

PPT演示为主：演示最大熵原理框架与关键力律公式推导过程，建立统一的理论认知。柔性链部分重点详细推导，使学生掌握核心数学方法。半柔性链部分侧重结论与物理图像，弱化复杂的数学推导，强化学生对弯曲刚性、持久长度等概念的直观理解。

可视化辅助：展示不同拉伸程度下(从无扰卷曲态到极限拉伸态)的链构象变化，帮助学生直观理解拉伸过程中链的形态演变。通过动画或对比图表，直观展示Helmholtz系综、Gibbs系综的涨落特征差异，增强学生对系综概念直观理解。

对比式教学：设计图表，清晰对比Gaussian链、自由连接链、蠕虫状链的约束条件、力律关系、大变形行为，强化“约束决定响应”的认知。

课堂互动设问：在讲解半柔性链部分时，适时抛出问题引导学生思考：“链单元刚度增大时，链的熵弹性是增强还是减弱？为什么？”(参考答案：减弱。链单元刚度增大(如弯曲刚性增加)会限制链的可及构象空间，导致构象熵降低。拉伸过程中熵的变化范围减小，熵弹性贡献减弱)。

4.4 思考题建议(分三层难度)

基础理解题：简述最大熵原理在推导无扰Gaussian链末端距分布中的作用，并说明Lagrange乘子的物理意义。

推导应用题：推导Gaussian链在Helmholtz系综中的力律公式，解释为何末端距趋于轮廓长度时力趋于无穷大。

对比分析题：对比Gibbs系综下自由连接链(Langevin形式)和Gaussian链的力律(FENE形式)差异，分析其大变形发散行为不同的物理根源。

4.5 教学内涵

单链弹性本质上是熵驱动的热力学平衡行为，而外部约束压缩构象空间、降低熵值，导致链自发产生回缩力以图恢复最大熵状态。

最大熵原理统一了柔性、半柔性链的统计力学推导逻辑，可避免传统授课中各类链模型孤立、碎片化讲解的固有缺陷。微观尺度下不同统计系综、不同约束条件会导致构象分布与力律的细微差异，但在热力学宏观极限下，不同模型的链弹性本构关系趋于统一。Gaussian柔性链、半柔性连续链、刚棒状链模型分别对应无刚度、有限刚性、完全刚度链，依托最大熵原理开展教学，能够完整且自洽地阐释线形链熵弹性的差异化特征，以及不同模型在热力学极限下的趋同规律。

以Gaussian柔性链、半柔性连续链为例，以 最大熵原理为理论基础，按“约束条件组合→引入Lagrange乘子→构建链模型→推导力律关系” 的逻辑脉络绘制思维导图(图2)，可帮助师生建立完整自洽的单链

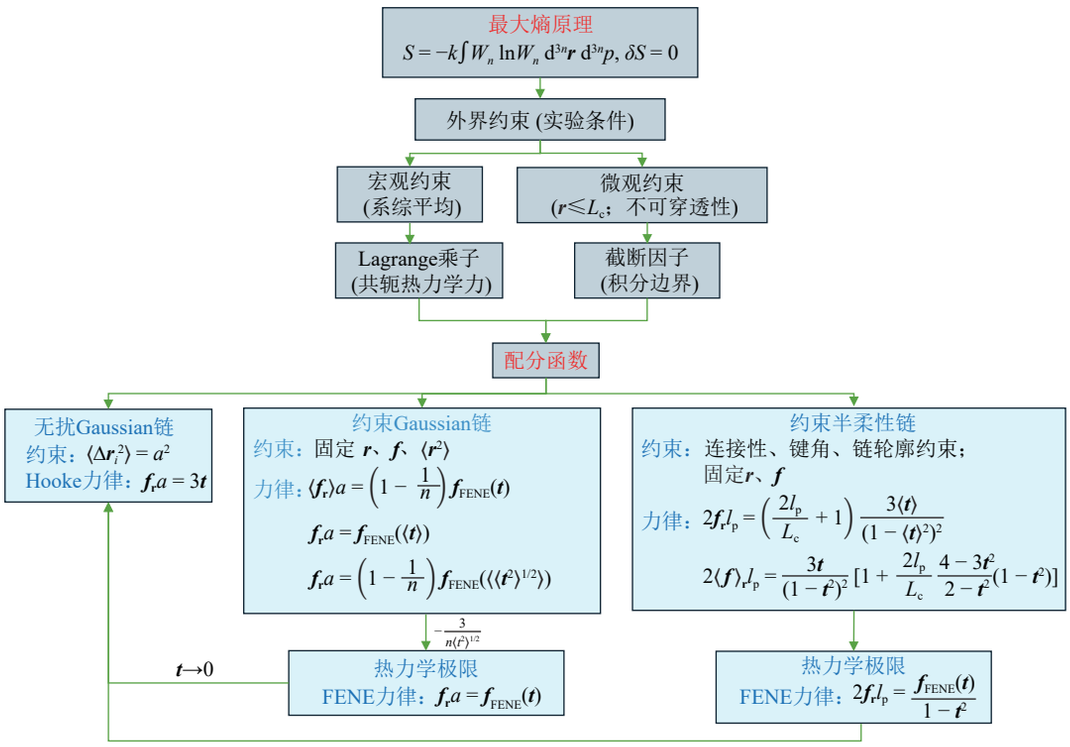

图 2　最大熵原理及其在Gaussian链、半柔性链中应用的思维导图

Fig. 2　Conceptual map of the maximum entropy principle and its applications to Gaussian and semiflexible chains

构象统计与弹性力律认知框架。

5　结语

针对“高分子物理”教学实践中存在的知识碎片化、系综概念缺失、统计力学逻辑不连贯等问题，本研究以最大熵原理为统一理论基础，在同一变分框架下推导柔性链与半柔性链的统计力学，展现Helmholtz与Gibbs系综下单链力律的差异及其热力学极限下的等价性。最大熵原理明确了平衡态链构象分布本质上是约束条件下的最大熵最概然分布，为理解单链统计规律提供了统一的理论框架。采用该原理处理柔性链弹性问题，发现链拉伸过程通过降低构象熵而产生回缩力，验证了熵弹性理论的普适性。采用该原理处理半柔性链弹性问题，发现链刚度参数显著增强短链弹性响应，揭示了半柔性链力学行为的独特性。依托最大熵原理串联起柔性、半柔性系列链模型，能够完整、自洽地阐释不同刚性链的弹性力学特征，既为“高分子物理”课堂理论教学提供一套体系化、逻辑连贯的授课知识框架，也为高分子弹性材料的机理研究与工程应用夯实统计理论支撑。

参　考　文　献

1　庆秉承, 刘萍, 陈晓珂, 胡祎, 王致远, 胡云婷, 韩英卓, 田篷勃, 方爱平. 最大熵原理在推导分子数分布中的应用. *物理与工程*, **2019**, 29(5), 82−84.

2　Jaynes, E. T. Information theory and statistical mechanics. *Phys. Rev.*, **1957**, 106(4), 620−630.

3　方征平, 宋义虎, 沈烈. *高分子物理*. 杭州: 浙江大学出版社, **2005**.

4　马德柱, 何平笙, 徐种德, 周漪琴. *高聚物的结构与性能*. 2版. 北京: 科学出版社, **1995**.

5　华幼卿, 金日光. *高分子物理*. 5版. 北京: 化学工业出版社, **2019**.

6　金日光, 华幼卿. *高分子物理*. 2版. 北京: 化学工业出版社, **2000**.

7　迈克尔·鲁宾斯坦, 拉尔夫·H·科尔比. *高分子物理*. 励杭泉,译. 北京: 化学工业出版社, **2007**.

8　G.斯特罗伯. *高分子物理学: 理解其结构和性质的基本概念*. 胡文兵, 蒋世春, 门永锋, 王笃金, 译. 北京: 科学出版社, **2009**.

9　Sun, S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules: Basic Principles and Issues*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., **2004**.

10　Keller, D.; Swigon, D.; Bustamante, C. Relating single-molecule measurements to thermodynamics. *Biophys. J.*, **2003**, 84(2), 733−738.

11　Winkler, R. G.; Reineker, P. Finite size distribution and partition functions of Gaussian chains: maximum entropy approach.

Macromolecules, **1992**, 25(25), 6891−6896.

12 Titantah, J. T.; Pierleoni, C.; Ryckaert, J. P. Different statistical mechanical ensembles for a stretched polymer. *Phys. Rev. E*, **1999**, 60(6), 7010−7021.

13 Sinha, S.; Samuel, J. Inequivalence of statistical ensembles in single molecule measurements. *Phys. Rev. E*, **2005**, 71(2), 021104.

14 Van der Straeten, E.; Naudts, J. A one-dimensional model for theoretical analysis of single molecule experiments. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **2006**, 39(20), 5715−5726.

15 宋义虎. 高斯链网络模型与橡胶交联网络的差异. 高分子通报, **2023**, 36(10), 1366−1380.

16 宋义虎. 橡胶交联网络非Gaussian链统计力学. 高分子通报, **2025**, 38(7), 1161−1172.

17 Winkler, R. G.; Reineker, P.; Harnau, L. Models and equilibrium properties of stiff molecular chains. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 101(9), 8119−8129.

18 Winkler, R. G. Equivalence of statistical ensembles in stretching single flexible polymers. *Soft Matter*, **2010**, 6(24), 6183.

19 Winkler, R. G. Deformation of semiflexible chains. *J. Chem. Phys.*, **2003**, 118(6), 2919−2928.

20 Warner, H. R. Jr. Kinetic theory and rheology of dilute suspensions of finitely extendible dumbbells. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1972**, 11(3), 379−387.

21 Underhill, P. T.; Doyle, P. S. On the coarse-graining of polymers into bead-spring chains. *J. Non Newton. Fluid Mech.*, **2004**, 122(1-3), 3−31.

22 Ha, B. Y.; Thirumalai, D. Semiflexible chains under tension. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106(10), 4243−4247.

23 Marko, J. F.; Siggia, E. D. Stretching DNA. *Macromolecules*, **1995**, 28(26), 8759−8770.

24 Bouchiat, C.; Wang, M. D.; Allemand, J. F.; Strick, T.; Block, S. M.; Croquette, V. Estimating the persistence length of a worm-like chain molecule from force-extension measurements. *Biophys. J.*, **1999**, 76(1), 409−413.

25 Marantan, A.; Mahadevan, L. Mechanics and statistics of the worm-like chain. *Am. J. Phys.*, **2018**, 86(2), 86−94.

26 Nakajima, K.; Watabe, H.; Nishi, T. Single polymer chain rubber elasticity investigated by atomic force microscopy. *Polymer*, **2006**, 47(7), 2505−2510.

27 Titantah, J. T.; Pierleoni, C.; Ryckaert, J. P. Single chain elasticity and thermoelasticity of polyethylene. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117(19), 9028−9036.

28 Glatting, G.; Winkler, R. G.; Reineker, P. Partition function and force extension relation for a generalized freely jointed chain. *Macromolecules*, **1993**, 26(22), 6085−6091.