



高分子链构象统计算法教学的探讨

刘国栋, 张庆新, 瞿雄伟

(河北工业大学化工学院, 天津 300130)

摘要: 高分子链的构象统计算法对于高斯链概念的理解至关重要, 同时也是高分子统计理论的基础。目前常用教材的推导过程各不相同, 通常采用 Kuhn 的计算方法, 但这个方法不仅过程复杂繁琐, 易使学生望而却步, 而且还存在瑕疵, 不利于学生对高斯链概念的理解。本文以学生所学数理统计知识为基础, 对经典的 Kuhn 统计算法进行修订, 介绍了一种柔性高分子链均方末端距的统计算法。这种方法过程简单明了, 易于接受, 有助于学生对高斯链概念的理解。针对不同数理基础的学生, 还提出了一种更为简单的均方末端距计算方法。

关键词: 高斯链; 均方末端距; 统计算法; 中心极限定理

均方末端距 ($\overline{h^2}$) 是描述高分子链尺寸的重要参数, 也是高分子最基础的结构参数。对于自由连接链及等效自由连接链, $\overline{h^2}$ 的求解通常采用几何算法和统计算法^[1], 其中几何算法相对比较简单, 统计算法数学过程比较繁琐, 但后者因为给出了高斯链和高斯分布的概念而不可或缺, 不仅是高分子溶液理论、橡胶弹性统计理论的基础, 也是整个高分子物理科学的基础理论之一。目前教材中采用最多的是高分子著名科学家 Kuhn 提出的方法^[2~7]。这种方法虽然数学过程较为复杂, 但对数理基础要求不高, 因此适合本科生学习。除此之外, 有的教材采用 Bueche 和 Doi 的方法^[8], 其过程严谨, 但对数理基础要求较高, 不太适合一般学生学习。一般学生对几何算法接受起来不存在困难, 但对统计算法则显得较为吃力, 很多学生知难而退, 对高斯链和高斯分布的概念只求知其然, 不求知其所以然。

Kuhn 的统计算法中首先求出高分子链末端在 x 轴投影的几率密度函数 (即所谓“无规行走”问题) 如下:

$$W(x)dx = \frac{\beta}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 x^2} dx \quad (1)$$

式中 $\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$, 然后再拓展到三维空间 (“无规飞行”), 最终求得自由连接链的 $\overline{h^2}$ 。式(1)是柔性链在三维空间几率密度函数及 $\overline{h^2}$ 求解的关键, 也是高斯链概念建立的基础, 有的教材中直接给出结果并没有具体的求解过程^[1], 甚至一些教材直接给出三维空间的几率密度函数^[9~11], 这不利于学生对高斯链概念的理解。也有不少教材中有详细的推导过程, 但是作者在教学过程中发现此计算方法存在一定的瑕疵, 使期望知其所以然的学生在学习过程中留有缺陷, 不能实现完完全全的“知其所以然”, 这不利于他们对高斯链概念的深入理解, 而且对后续高分子稀溶液理论、橡胶弹性统计理论的学习也会产生不利影响。本文就该方法的缺陷与读者进行探讨, 并给出一种合理而且相对简单的计算方法。另外, 本文还给出一种更为简单的 $\overline{h^2}$ 统计算法, 适合不同数理基础的学生学习。

1 Kuhn 的统计算法

假定化学键的长度为 l , 数量为 n , 固定高分子链的一端在坐标原点, 求取另一端在三维空间的几率

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.011

收稿: 2016-05-04; 修回: 2016-11-10;

基金项目: 河北工业大学高分子材料与工程专业省级“专业综合改革试点”项目资助;

作者简介: 刘国栋 (1973—), 男, 教授, 主要从事《高分子物理》教学及聚合物结构性能关系研究。E-mail: liugd@hebut.edu.cn.

密度函数,然后即可得到高分子链的相关参数。Kuhn 的统计算法是先通过“无规行走”的方法求取高分子链末端在 x 轴投影的几率密度函数,假定化学键的投影向前走 A 步,向后走 B 步,则投影最终距离原点 $m=A-B$ 步(参见图 1)。

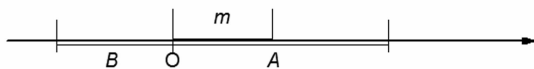


图 1

Figure 1 Illustration of one dimensional random walk

每步向前和向后的概率各为 0.5,因此:

$$W(m, n) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)! \left(\frac{n-m}{2}\right)!} \quad (2)$$

因为 n 很大并远大于 m ,利用 Stirling 公式和 Taylor 展开式,并忽略高次项,由上式可得(数学推导过程略):

$$W(m, n) dm = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\pi n}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m^2}{2n}} dm \quad (3)$$

上式的变量是 m ,要把步数 m 化成长度 x ,因此需要求出每步(即化学键)在 x 轴上投影 l_x 的平均值,

Kuhn 算法中把 l_x 的根均方值 $\frac{l}{\sqrt{3}}$ 作为其平均值^[2~7],因此:

$$m = \frac{\sqrt{3}x}{l}, dm = \frac{\sqrt{3}}{l} dx \quad (4)$$

$$W(x) dx = \left(\frac{3}{2\pi nl^2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3x^2}{2nl^2}} dx \quad (5)$$

令 $\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$, 上式变为式(1),即得高分子链在一维空间投影的几率密度函数。在此基础上,对于三维空间:

$$W(x, y, z) dx dy dz = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} dx dy dz \quad (6)$$

$$W(h) dh = \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh \quad (7)$$

然后可以得到:

$$\overline{h^2} = \int_0^\infty h^2 \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\beta^2 h^2} 4\pi h^2 dh = \frac{2}{\sqrt{\pi}\beta^2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = nl^2 \quad (8)$$

在变量从 m 变成 x 之前,尽管数学过程较为复杂,但逻辑严谨,可是在坐标变量转变过程中则存在两个问题:(1) 把 l_x 的根均方值作为其平均值,这在数学上显然是错误的,因为随机数平方的平均值并不等于平均值的平方;(2) 从数理统计角度,化学键在 x 轴的投影不是固定值, x 和 m 之间不存在一一对应关系,相同的 m 值可以有不同 x 值,而不同 m 值可以得到相同的 x 值,因此:

$$W(x) dx \neq W(m) \overline{l_x} dm \quad (9)$$

对于第一个问题,作者计算表明 l_x 的平均值为 $l/2$,但将此值代入则得到错误的 $\overline{h^2}$ 结果。第二个问题表明 Kuhn 的计算方法不严谨,存在断层。这两个问题也使得学生不可能做到真正的“知其所以然”,而只能是似懂非懂,不能真正理解高分子链段在空间的分布为什么符合高斯分布,毫无疑问这不利于其对高斯链和高斯分布概念的深入理解。Kuhn 的算法由于同时存在这两个问题,反而使得最终 $\overline{h^2}$ 结果是正确的。

2 一维空间投影几率密度函数的求取

中心极限定理是数理统计中的一个基本定理^[12],是《概率论与数理统计》课程的重要教学内容之一,

具体描述如下: 设 $X_1, X_2, \dots, X_n, \dots$ 是一列相互独立的随机变量, 它们服从相同的分布, $E(X_n) = \mu, D(X_n) = \sigma^2$, 令 $Y_n = X_1 + X_2 + \dots + X_n$, 则:

$$Y_n \sim N(n\mu, n\sigma^2) \quad (10)$$

事实上, 一个化学键 l 的末端在 x 轴的投影坐标 l_x 是一个随机数, 而 n 个自由连接的化学键的末端, 即 h 在 x 轴的投影, 是这 n 个随机数的加和, 其分布可以由中心极限定理求取。

化学键 l 末端在 x 轴投影的方差如下:

$$\sigma_{l_x}^2 = \int_{-l}^l (l_x - 0)^2 P(l_x) dl_x = \int_0^\pi \frac{1}{2} l^2 \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi = \frac{1}{3} l^2 \quad (11)$$

也就是 Kuhn 方法中所谓“步长投影平方的平均值”, 因此:

$$E(l_x) = 0, D(l_x) = \frac{1}{3} l^2 \quad (12)$$

代入中心极限定理, 有:

$$x \sim N(0, \frac{nl^2}{3}) \quad (13)$$

即:

$$W(x) dx = \left(\frac{3}{2\pi nl^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{3x^2}{2nl^2}} dx \quad (5)$$

代入 $\beta^2 = \frac{3}{2nl^2}$ 则变成式(1), 后面求取均方末端距的方法与 Kuhn 法相同。相对于 Kuhn 的统计算法, 这种方法步骤简单, 不需要 Stirling 公式及 Taylor 展开等数学公式, 而且逻辑严谨。

在教学实践中, 以往按照 Kuhn 的“无归行走”方法教学, 尽管数学推导过程从略, 仅对关键点进行讲解, 比如概率计算、离原点步长 m 最小变量是 2, 对 Stirling 公式及 Taylor 展开简单介绍, 讲授一维空间的几率密度函数所需时间就需要半节课左右的时间, 结果也只是少部分学生能够似乎“明白”, 原因即在于其数学过程的繁琐, 而且该方法存在的缺陷还导致学生不可能真正的完全理解。在最近教学过程中尝试采用了新的计算方法讲授, 由于数学过程简洁, 课堂用时减少 10min 左右, 而且数学过程不存在缺陷, 直接利用了学生所学《概率论与数理统计》知识, 这样使学生能够不仅知其然, 而且知其所以然。大多数学生反映能够明晰高分子链末端距分布符合高斯分布的由来, 对高斯链概念能够深入理解, 而不是知其然不知其所以然地死记硬背。

作者还尝试将中心极限定理用于 Kuhn 的计算方法, 链末端在 x 轴投影几率密度函数为:

$$W(x) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x, m) W(m) dm \quad (14)$$

对于某一 m 值, 随机变量 l_x 分为正负两种情况, 方差 σ^2 相同, 均为 $\frac{l^2}{12}$, 但期望值互为正负 ($\frac{l}{2}$ 和 $-\frac{l}{2}$), 此时其规范和 x 不能利用中心极限定理求取, 所以高分子链末端在一维空间投影的几率密度函数(1)不能由此种方法求取。

3 均方末端距概率统计的简单算法

如前所述, 末端距 h^2 是个随机数, 其平均值为:

$$\overline{h^2} = \overline{h_x^2} + \overline{h_y^2} + \overline{h_z^2} = \overline{h_x^2} + \overline{h_y^2} + \overline{h_z^2} \quad (15)$$

因为 $E(h_x) = 0$:

$$\overline{h_x^2} = \overline{[h_x - E(h_x)]^2} = D(h_x) \quad (16)$$

不同化学键 l 在 x 轴的投影 l_x 是独立的, 而对于独立的随机数 X 和 Y , 其方差具有如下的基本性质: $D(X+Y) = D(X) + D(Y)$ [12], 因此:

$$D(h_x) = nD(l_x) = n \overline{[l_x - E(l_x)]^2} = n \overline{l_x^2} \quad (17)$$

有:

$$\overline{h^2} = n \overline{l_x^2} + n \overline{l_y^2} + n \overline{l_z^2} = n \cdot \overline{l_x^2 + l_y^2 + l_z^2} = n \overline{l^2} \quad (18)$$

因为在计算过程中假设不同化学键在坐标轴的投影是独立的,因此式(18)只能用于自由连接链均方末端距的计算。

这种方法数学上极其简单,既用不到方法一中所需的中心极限定理(Kuhn方法中需要 Stirling 公式和 Taylor 展开式),也用不到后面求取平均值时所需的 Γ 函数性质知识,适合数理基础较为薄弱的学生学习,但是其缺点在于没有得到链段分布的几率密度函数,不利于对高斯链概念的深入理解。

4 结 论

柔性链 $\overline{h^2}$ 的计算过程中,采用 Kuhn 的统计算法不仅数学过程复杂,而且不够严谨,是一个不可实现的方法。将中心极限定理应用到高分子链末端几率密度函数的求取中,数学过程极大简化,在教学过程中不仅可以节约讲述时间,而且学生可以明晰高分子链链段分布符合高斯分布的原因,实现真正的“知其所以然”,从而加强对高斯链和高斯分布概念的理解。利用方差的基本性质可以极简单地计算高分子链的 $\overline{h^2}$, 特别适于数理基础薄弱的学生学习。相比 Kuhn 的方法,这两种方法不仅对数理基础要求较低,而且过程严谨,适于不同数理基础的学生学习。

参考文献:

- [1] 华幼卿,金日光. 高分子物理. 第四版. 北京: 化学工业出版社, 2013, 26~27.
- [2] Kuhn V W. Kolloid Zeitschrift, 1934, 68(1): 2~15.
- [3] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953, 402~408.
- [4] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 23~26.
- [5] 马德柱,何平笙,徐种德,等. 高聚物的结构与性能. 第二版. 北京: 科学出版社, 1995, 51~56.
- [6] 柯扬船,何平笙. 高分子物理教程. 北京: 化学工业出版社, 2006, 24~27.
- [7] 彭建邦,何平笙. 高分子链构象统计学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006, 7~10.
- [8] 何曼君,张红东,陈维孝,等. 高分子物理. 第三版. 上海: 复旦大学出版社, 2007, 45~48.
- [9] Bower D I. An Introduction to Polymer Physics. Cambridge: Cambridge University Press, 2002, 72~75.
- [10] Strobl G R. The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior. Berlin: Springer, 1996, 26~27.
- [11] 王槐三,张会旗,侯彦辉,等. 高分子物理教程. 第二版. 北京: 科学出版社, 2013, 23~25.
- [12] 杨永发,金大永,苏国忠,等. 概率论与数理统计教程. 第二版. 天津: 南开大学出版社, 2005, 131, 113.

Discussion on Teaching in Conformational Statistical Algorithm of Polymeric Chains

LIU Guo-dong, ZHANG Qing-xin, Qu Xiong-wei

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Conformation statistical theory of polymeric chains is essential to the understanding of the concept of Gaussian chain. It is the base of the statistical theory in polymer science. Kuhn's method is the mostly described one in textbooks of polymer physics. But the mathematical steps are complex, which is hard to be comprehended by the students. Meanwhile, some flaws exist in it which hinders the understanding of the concept of Gaussian chain and has a negative impact on the study of statistical theory of polymer dilute solution and rubber elasticity. The Kuhn's method is modified based on central limit theorem. Two methods for calculating the mean square end-to-end distance are introduced. These methods are concise and explicit, which are easy to understand and be beneficial for the students to catch on the concept of Gaussian chain.

Key words: Gaussian chain; Mean square end-to-end distance; Statistical algorithm; Central limit theorem