

高分子链通过机械化学反应的信息、能量协同激发实现 化学能直接转换为机械能研究的新进展

何应森

(四川教育学院信息科学系, 成都 610041)

摘要:机械化学反应是指将化学能与机械能直接相互转换的过程。由于机械化学反应可将化学能和机械能直接相互转换, 并且有无污染、无噪音、无废物排放和能量转换高等特点, 因而正日趋受到世界各国, 尤其是发达国家的关注。信息文明的时代一定会有与之相应的物质和能量与信息状态的转换相伴, 掌握信息和使用信息是这个时代发展的必然要求。为此, 作者通过对高分子物质激发态的分析, 从物质、能量和信息三者协同的角度对机械化学反应的原理进行了探讨, 并试图用孤子激发来阐明化学能和机械能相互直接转换的原因。随着高分子合成技术的不断发展, 我们有可能通过用机械化学反应的手段来为信息文明的时代找到并提供一种新的能源和能量转换方式, 并且有可能导致新的产业革命。

关键词:机械化学反应; 信息; 能量; 转换; 孤子

很久以来, 人们已注意到了高分子材料具有粘弹性的特征, 并且通过对高分子材料的一系列研究建立了高分子粘弹性的唯象理论^[1]、粘弹性行为的分子运动理论^[2,3]、大分子链的统计理论^[4]粘弹性的力学模型^[5]、橡胶的弹性理论^[6,7]、线性高分子粘弹性的分子理论^[8~10]和本体高分子粘弹性的分子理论等^[11,12]从多个方面对高分子材料的粘弹性现象进行了系统的研究。按照 Flory 的橡皮弹性理论^[13], 弹性自由能的变化, 一种是由组成整个高分子网络的几条链的熵变所致; 另一种是与在形变前后体积的变化有关, 其中对高分子构象统计理论对高分子构象熵等方面也进行了详尽的研究^[14]。由于高分子物质的粘弹性特征, 其形变功能和伸缩性是具有机械性能的一种表象。也就是说, 高分子物质是一种良好的能通过形变实现机械功输出的物质。在对高分子物质粘弹性的研究中, 目前主要是针对在外力作用下高分子物质粘弹性行为方面, 即在外力(机械力)作用下高分子物质粘弹性的行为。而在非机械力作用下对高分子物质的粘弹性的研究, 目前尚未对此进行深入的展开。

生物体内表现的肌肉伸缩、血液流动等现象, 都是由生物化学所产生的化学势能转化为力学动力来实现的。生命活动所揭示的一个现象是, 组成生命的一些高分子物质如(蛋白质), 这些高分子物质有一个功能, 其形变的发生是由于生化反应释放的能量驱动的结果。换句话说, 它们可以实现由化学能直接转换为机械能。因此, 机械化学反应与热化学反应、电化学反应、光化学反应等相比有很大的差别。机械化学反应是指将化学反应的能量直接转换成为力学能的过程; 或者是将机械能直接转换为化学能的可逆过程。形变功能的高分子物质或形变记忆高分子物质具有将化学能直接转换成为力学能的功能, 由这些物质作为机械化学物质, 通过机械化学反应改变自身的形态, 引起局部高分子链的形变产生形变应力, 使其伸缩, 实现化学反应的能量直接转换成为力学能。随着对机械化学反应研究的逐渐深入, 人们发现了机械化学反应的二个重要特征^[15]: (1) 机械化学反应能将化学反应的能量直接转换为机械能, 或者是机械能可以通过机械化学反应直接转换为化学能, 即机械化学反应是可逆的; (2) 机械化学反应只能在机械化学物质(Mechanochemicals)上进行, 机械化学物质就是将化学反应的能量直接转换成为力学能而进行机械性工作的物质。其中形变功能的高分子材料就是一种能进行机械化学反应的物质, 动物的运动和肌肉的伸缩是其中的一个典型代表。

作者简介:何应森(1963—), 副教授, 主要从事生物化学和生物信息控制系统的教学和研究工作。

实现化学能和机械能的直接转换是必须以形变功能的高分子材料为基础原因是,机械能是以形变分子材料在形变时所产生的弹性能在来表达的。由于高分子材料弹性与其熵的变化有关,当在对形变性高分子材料施加外力时,在外力的拉伸作用下,从统计学上讲就是使其熵发生了改变,从而产生弹性力——应变关系。很明显,这是机械能(外力)与机械能(弹性)在分子材料上通过其熵的改变而进行的一种转换。从信息的角度上看,熵和熵的改变成为了这两种能量在分子材料上能相互转化的载体。基于信息转换的角度,在机械化学反应中,一个首先需要进行分析的问题是:化学能与机械能直接相互转换的方式是什么?其次是在高分子材料中,传递化学变化(反应)的信息载体与高分子材料形变产生之间的关系又是什么?对这两个基础性的问题回答,是进行对机械化学反应原理探索的关键,也可能是研究化学能是如何直接转换成机械能的基础。

1 高分子链在受激状态下形变的发生

我们知道:从广义的角度上讲,化学变化应包括物质、能量和信息变化这三个方面。在机械化学反应中,这三个方面变化所产生的效应将以高分子材料的弹性能的力学行为表达出来,并最终形成了化学能与机械能的直接转换。由于高分子材料弹性的产生是高分子的一种集体行为,为此,我们首先来分析一下当高分子链集体在受激状态下的一些特征^[16,17]。

设 D 为形变相互作用,则分子链集体激发态在内激发能量为 ϵ 时能量算符 H_{ex} 为:

$$H_{ex} = \sum_n [(\epsilon - D) B_n^+ B_n - J(B_{n+1}^+ B_n + B_{n-1}^+ B_n)]$$

式中算符 B_n^+ 表示分子 n 受激发,算符 B_n^- 相当于分子退激发。算符 $(\epsilon - D) B_n^+ B_n$ 为不考虑共振相互作用时分子 n 的激发态能量,算符 $B_{n+1}^+ B_n$ 和 $B_{n-1}^+ B_n$ 表示激发由分子 n 转移到分子 $n \pm 1$ 。 J 的取值为未受激分子链中分子间距为平衡间距的值。根据量子力学^[18],对分子链集体激发态的能量的确定,应将上式对角化,这可以由下列新符的么正变换来完成。

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k A_k \exp(iknR)$$
$$A_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n B_n \exp(-iknR);$$

式中 A_k 为 B_n 的么正变换算符; R 为偏离平衡位置的位移; n 为第 n 个分子。

K 为取 N 个分立的等间距的数值,其取值区间为 $-\frac{\pi}{R} < k \leq \pi/R$ 。

所以, $H_{ex} = \sum_k E(k) A_k^+ A_k$

式中 $E(k) = \epsilon - D - 2J \cos kR$,

则与分子链集体激发态的能量相应的波函数为:

$$\Psi_k(z,t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i(knR - \omega_k t)} \Phi(z - nR)$$
$$\hbar \omega(k) = E(k)$$

$\Phi(Z - nR)$ 为分子 n 的受激态波函数。由于在形变时有 D 的形变相互作用的,这有可能使分子偏离其平衡位置的移动 μ_n ,因此,分子内激发分子位移之间的这种关系可以用哈密顿算符 H_{int} 来描述:

$$H_{int} = x \sum (\mu_{n+1} - \mu_{n-1}) B_n^+ B_n$$

式中 x 为耦合参数,如 ω 为分子链的纵向弹性常数, M 为单个分子的质量,则纵向声波 V_a 的表达式为:

$$V_a = R \sqrt{\omega/M} \tag{1}$$

如果激发沿分子系统传播的速度小于声速,则由此运动将会引起系统在受激分子区域的局部形变。所以在计算集体激发的能量时,还必须考虑到分子偏离其平衡位置运动时的能量 E_{ph} ,在调谐近似的下分子的位移能量算符可近似的地表述为^[19]:

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum [\frac{1}{M} P_n^2 + \omega(u_n - u_{n-1})^2]$$

式中 M 为分子的质量; ω 为分子链的弹性系数, P_n 是为与位移算符 u_n 相共轭的动量算符。

所以集体激发的哈密顿算符可表达为^[20];

$$H_{\text{sol}} = H_{\text{ex}} + H_{\text{ph}} + H_{\text{int}}$$

如果把激发态用 $|\Psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) e^{i\sigma(t)} B_n^+ |0\rangle$ 来求解

$$\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n [B_n(t) P_n - \pi_n(t) \mu_n]$$

由 $-\frac{\pi}{R} < K \leq \frac{\pi}{R}$ 的归一化得出

$$\sum_n |a_n(t)|^2 = 1$$

复函数 $a_n(t)$ 的实函数 $\beta_n(t)$ 和 $\pi_n(t)$ 可用变分法由泛函

$$\Phi(\{a_n, \beta_n, \pi_n\}) = \langle \Psi(t) | H | \Psi(t) \rangle$$

的极小的条件求出。这时, $|a_n(t)|^2$ 决定了分子内部激发沿分子链的分布。

由上述关系可推得:

$$\beta_n(t) = \langle \Psi(t) | \mu_n | \Psi(t) \rangle$$

$$\pi_n(t) = \langle \Psi(t) | P_n | \Psi(t) \rangle$$

用泛函来求极小可以归结为求解下列方程组:

$$i\hbar \frac{\partial a_n}{\partial t} = \{\epsilon_0 + W + X(\beta_{n+1} - \beta_{n-1}) a_n - J(a_{n+1} + a_{n-1})$$

$$\frac{\partial^2 \beta_n}{\partial t^2} + \frac{\omega}{M}(2\beta_n - \beta_{n+1} - \beta_{n-1}) = \frac{x}{M}(|a_{n+1}|^2 - |a_{n-1}|^2)$$

式中 $\epsilon_0 = \epsilon - D$, $\pi_n = M \frac{\partial \beta_n}{\partial t}$

$$W = \frac{1}{2} \sum_n [M(\frac{\partial \beta_n}{\partial t})^2 + \omega(\beta_n - \beta_{n-1})^2]$$

如果激发中函数 $a_n(t)$, $\beta_n(t)$ 平滑地随 n 改变, 则可用一无量纲量 $\xi = Z/R$ 作为自变量的函数 $a(\xi, t)$ 和 $\beta(\xi, t)$ 来代替这两组函数, 即

$$a(n, t) = a_n(t), \beta(n, t) = \beta_n(t)$$

在这种连续近似下, 上述方程组可用下面的偏微分与方程来代替。

$$[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \Lambda + J \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - 2x \frac{\partial \beta(\xi, t)}{\partial \xi}] a(\xi, t) = 0$$

$$[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v_a^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}] \beta(\xi, t) - \frac{2x}{M} \frac{\partial}{\partial \xi} |a(\xi, t)|^2 = 0$$

式中 $\Lambda = \epsilon_0 + W - 2J$, $v_a^2 = \frac{\omega}{M}$, 函数 $\beta(\xi, t)$ 表征了单个分子偏离其平衡位置的位移。如用函数 $\rho(\xi, t)$

来表达相邻两分子间距 R 的相对减少, 将 $\rho(\xi, t) = -\frac{\partial \beta(\xi, t)}{\partial \xi}$ 代入上式得:

$$[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \Lambda + J \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + 2x\rho(\xi, t)] a(\xi, t) = 0 \quad (1)$$

$$[\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v_a^2 \frac{\partial^2}{\partial \xi^2}] \rho(\xi, t) + \frac{2x}{M} \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} |a(\xi, t)|^2 = 0 \quad (2)$$

(1)、(2) 的解代表了激发以 $V = vR$ 沿链的传播。

令 $\rho(\xi, t) = \rho(\xi - vt)$, $a(\xi, t) = \Phi(\xi - vt) e^{i\alpha(\xi, t)}$

由(2)可得 $\rho(\xi, t) = \frac{2x |a(\xi, t)|^2}{\omega(1-s^2)}$

式中 s 为激发传播的速度与纵速波之比。

$$s = \frac{V}{V_a} = \frac{v}{v_a} < 1$$

将(3)代入(1)就可得到决定函数 $\alpha(\xi, t)$ 的非线性薛定谔方程:

$$\{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \Lambda + J \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + G |\alpha(\xi, t)|^2\} \alpha(\xi, t) = 0 \tag{4}$$

式中非线性参数, $G = \frac{\Delta x^2}{\omega(1-s^2)}$

在满足 $\alpha(\xi, t)$ 的归一化条件的连续模型为:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\alpha(\xi, t)|^2 d\xi = 1$$

则(4)的精确解为^[23, 24]:

$$\alpha(\xi, t) = \frac{\sqrt{\pi} \exp\{i[\frac{\hbar v(\xi - \xi_0) - E_v t/h}{2J}]\}}{\sqrt{2}ch[u(\xi - \xi_0 - vt)]} \tag{5}$$

再把(5)代入(3)就可求得表达分子间距相对缩小的函数 $\rho(\xi, t)$

$$\rho(\xi, t) = \frac{x_u}{\omega(1-s^2)ch^2[u(\xi - \xi_0 - vt)]} \tag{6}$$

其模的平方 $|\alpha(\xi, t)|^2$ 决定了分子激发几率沿分子链的分布。

$$|\alpha(\xi, t)|^2 = \frac{u}{2ch^2[u(\xi - \xi_0 - vt)]} \tag{7}$$

ξ_0 的值表明最大形变的位置, 也决定了 $t=0$ 时最大激发几率的位置。如形变和激发的速度 $V=vR$ 沿链传播的话, 则(5)、(6)、(7)式中的参数 u 决定了键中激发分布的区域 Δz ,

$$u = \frac{x^2}{\omega J(1-s)^2}, \Delta z = \pi R/u$$

(5)、(6)、(7)、(8)式所描述的激发正是孤子^[24, 25]。当孤子以速度 $V=vR$ 沿链运动时, 其携带的能量为 E_v 。 E_0 为孤子的内能

$$E_v = E_0 + \frac{1}{2} m_{s01} v^2$$
$$E_0 = \epsilon - D - 2J - \frac{x^4}{3\omega^2 J}$$

孤子的有效质量为 m_{s01} , 且

$$m_{s01} = \frac{\hbar^2}{2JR^2} + \frac{4x^4(1+\frac{3}{2}s^2-\frac{1}{2}s^4)}{3\omega^2 J^2 a(1-s^2)^3}$$

上述的分析表明, 当有了孤子激发存在时, 分子链布局部形变, 孤子的速度远远小于分子链中纵声波的速度时, 即 $s \leq 1$, 在分子链较软 (ω 值较小) 以及内激发与分子位移连系较强 (x 值大) 时, 孤子的有效质量很大, 因而使在运动速度很小的情况下, 动能也可能很大。

2 讨论和分析

通过上述对高分子链集体激发态的分析, 如果高分子链有孤子激发存在时, 分子链局部会发生形变。由于这种激发方式是集体激发, 在当孤子沿分子链传播的速度小于纵波速时, 就会导致由孤子运动而伴随着分子链的形变发生。因而可以把这种激发表述为分子内激发和形变激发的结合, 孤子可能是分子内激发和形变激发的束缚态。另外, 当内激发与分子位移连系的较软分子链中, 孤子的有效质量可能较大。也许正是由于有较大的有效质量的原因, 孤子的运动速度才会小于声速, 以致于不会将自己的能量消耗在发射光子上, 从而表现出极大的稳定性。也就是说, 高分子的形变可能是由于孤子沿分子链传播的结果, 随着形变的产生从而导致了高分子链弹性能的变化, 由于孤子只能在局域作用下才能被激发出来, 如果当化学变化能在局域条件下在分子链端部发生的化学反应所释放的能量能导致孤子产生的话。随着孤子沿分子链的传播, 分子链会发生形变, 从而为弹性的产生提供了可能, 使化学能与机械能的直接转换能得以实现。从信息转换的角度上看, 化学能与机械能直接相互转化的载体可能是孤子。这样, 我们回

答了在本文中所指出的机械化学反应的两个基本问题。苏武沛和 Schrieffer 等对聚乙炔的孤子元激发的理论中,已经证实了在聚乙炔中的孤子的激发^[26]。如再进一步推测,这种元激发所形成的孤子在机械化学物质上还能否演变成极化子和呼吸子呢?在具有分形特征的机械化学反应物质上是否还有其它的激发方式等问题的研究。还有待于进一步深入地展开。

3 结论和展望

机械化学反应已不仅仅只是物质和能量的相互交换过程,其中信息的转换可能是使机械化学反应中实现化学能和机械能进行直接转换的基础。在伴随着化学变化(包括化学反应)的同时,如果能在局域的条件下使高分子链集体激发形成孤子的话,在孤子沿分子链传播时会引起分子链的形变,从而可导致高分子的弹性能发生变化。所以,机械化学反应可能是物质(高分子机械的化学物质),能量(激发孤子的形成)和信息(孤子作为信息传播的载体)三者所集成的。在信息文明的时代如何能更好地利用信息作为推动这个时代不断进步的引擎和驱动呢?通过对机械化学反应的分析,在物质、能量和信息三者的协同作用下可以实现化学能直接转化为机械能。也许,这无疑会有助于信息文明时代对能源和能量转换方式的寻找提供一个新的路径。

由于机械化学反应的最大特点是无污染、无噪音、没有废气排放,也无废物生成等,所以这类化学反应最干净的化学反应,再加上机械化学反应的能量转换效率很高。因而在我们正步入信息时代的同时,利用物质、能量和信息转换并通过高技术来推动文明的进程无疑是非常值得关注的。任何一个时代的文明都是与物质、能量和信息的状态和转换有关。如果把人类的文明进程进行简单划分的话,不难发现,在以农业文明为特征的时代中,虽然可以划分为石器、铜器和铁器三个阶段。在这段历史进程中,尽管人类学会了利用不同材料来制造工具,但是以自然资源的利用是这个时代特征的主要表象。这个时代可以称之为资源驱动时代。随着人类学会了使用能源并伴随着蒸气机、火车、电力等出现的同时,人类通过利用能量的转换建立了机器体系,开创了工业文明的时代。这个时代的特征主要是以能源驱动。

由于物质、能量、信息三者是密切相关的,随着信息时代的来临,人们自然地会意识到,在信息时代中,仅由物质和能源来驱动这个时代的进步是不够的,人们还必须掌握信息和使用信息。也许只有把物质、能源、信息三者加以集成,才有可能寻找到并建立起驱动信息时代的文明能不断进步的动力。信息通常认为是事物的运动状态和方式,它本身是源自于事物,又不是事物本身,并且具有相对独立的可能性。但与此同时,信息往往需要负载于其载体之上,没有任何载体的信息是不存在的。这些载体可以由载体本身的某种参量的改变来表达其所载荷的信息。也就是说,在信息的转化环节,如果信息本身不发生变化,则有可能改变载体的物质和能量形式,即在当信息是一个不变量时,负载信息的载体的物质和能量形式可以基于具体的需要来改变。

从上世纪 50 年代以来,以信息技术为基础的高技术一直是一些发达国家非常关注的一个重要领域,而在以信息技术为背景的高技术的突破又往往源自于材料科学的革命。另一个也值得关注的方面是,由于机械化学反应的可逆性,这也许与中医学的一些治疗方法(如推拿、按摩和针灸等)有一定的关联。因为,这些治疗方法表象上来看都是对人体施加一些机械能。这些机械能可能通过机械化学反应的可逆过程带来某种化学变化。所以,对机械化学反应的深入研究也可能为推动中医学的研究提供一个新的研究平台。

参考文献:

[1] Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers, New York, 1980.

[2] Tobolsky A V. Properties and Structure of Polymers, New York, 1960.

[3] Tobolsky A V, Andrews R D. J Chem Phys, 1954, 13, 03.

[4] 钱人元. 高分子通讯, 1959, 3, 255.

[5] 钱保功. 高分子通讯, 1957, 1, 65, 123.

[6] Mooney M. J Appl Phys, 1940, 11, 582.

- [7] Rivlin R S· Philos Trans, 1948, A241, 379.
- [8] Rouse P E· J Chem Phys, 1953, 21(7); 271.
- [9] Bueche F J· Chem Phys, 1954, 22(4); 603.
- [10] Zimm B H· J Chem Phys, 1956, 24(2); 296~297.
- [11] Ferry J D· Landem R F· Williams M L· J Appl Phys, 1955, 26(4); 359.
- [12] Shem M· Hall W F· Dewames R E· J Macromolecular Sci, 1968, C2, 1831.
- [13] Flory P J· Principles of Polymer Chemistry, Cornell University, Ithaea, New York, 1953.
- [14] 吴大诚· 高分子构象统计理论导引, 成部, 四川教育出版社, 1985
- [15] Osada Y· Hasebe M· Chem Lett, 1985, 8, 1285.
- [16] Su W P· Schrieffer J· Heeger· A Phys Rev Lett, 1979, 42, 1698; Phys Rev, 1980, B22, 2009.
- [17] Petrov E G· Ukrainskii I I· Kharkyanen V N· J Thero Biol, 1978, 73.
- [18] Даеыаое А. С. Квантовая механика. м, начка, 1973
- [19] Davidov A S· Kisluka N· Phys Status Solid, (b) 1973, 59, P465.
- [20] Sewell· Grl Phil Nag, 1975, 3(31-36), 1361.
- [21] Scoet A· Chaand F· McLaughlin· D Proc IEEE, 1973, 61, 1443.
- [22] Даеыаое А. С. Еремко А. А. Радиационное время жизни солигнонов молекулярных цепях. Укр. Физ. журн., 1977, 22, С. 881.
- [24] Даеыаое А. С. Кцс уха Н. й. Сольгоны одномерных молекулярных цепях. Журдаксдерпм. И теорет. Физики, 1976, 71, с, 1090.
- [24] 艾仑伯格·С·《孤立子—物理学家用的数学法》, 刘之景译, 北京, 科学出版社, 1989.
- [25] Lamb Ger· GL· Elements of Soliton Theory· Wiley· 1980.
- [26] 同[16].

New Progress of Studying on Chemical Energy Exchanging to Mechanical Energy Directly in Polymer Chain through Cooperative Excitation between Information and Energy of Mechanical Chemical Reaction

HE Ying-sen

(*Department of information Science, Sichuan College of Education, Chengdu 610041*)

Abstract: Mechanical chemical reaction refers to the course of exchangement between chemical energy and mechanical energy. Because mechanical chemical reaction can exchange chemical energy and mechanical energy with each other directly without pollution, noise and waste, it gains concern of the countries all over the world, especially the developed countries. Information civilization needs the corresponding material and the conversion of energy and information state. It is an inevitable demand for development of this era to grasp and use information. For this reason, through an analysis of material exited state of polymer, discussion was carried on principle of mechanical chemical reaction from the angle of the cooperation among material, energy and information to explain the reason of exchangement between chemical energy and mechanical energy by soliton excitation. With the development of the synthetic technology of polymer, a new energy source and a mode of energy conversion can be found and provided by the means of mechanical chemical reaction for the era of information of civilization and lead to a new industrial revolution.

Key words: Mechanochemical reaction; Information; Energy; Exchange; Soliton