

从麦克斯韦速度分布函数直接推导高分子链末端距分布函数

朱平平, 杨海洋, 何平笙

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 利用高分子链末端距分布与小分子运动速度分布之间的相关性, 从熟知的麦克斯韦速度分布函数直接推导出高分子链末端距的径向分布函数, 并从量变到质变的观点对高分子和小分子运动的统计规律进行讨论。

关键词: 高分子链末端距分布; 麦克斯韦速度分布; 链段; 构象统计

从分子运动的观点来看, 高分子区别于小分子的特殊运动形式就是链段的运动, 即除了整个分子链的运动外, 高分子中的一部分还可以作相对于其它部分的运动^[1]。这是因为高分子是由成千上万个链单元以化学键连接而成, 像聚乙烯这样的高分子, 主链是由 C—C σ 键构成, 由于能量相差不多的几种基本构象之间可以通过单键内旋转来实现转换, 从而使分子链看起来千姿百态, 像一团无规线团。因此高分子链就有了这些链单元在空间的排布以及链的构象、形态、尺寸等问题, 正是高分子链的构象、形态, 形成了高分子科学中最为基本、最为重要的问题之一, 当然也应该是教学的重点之一。

在分子链构象统计教学中^[2~4], 通常利用数学中的“无规行走”问题来求解链两端之间的直线距离——末端距的分布, 即先从一维空间的“无规行走”着手, 然后再通过高分子链末端距三个分量 h_x 、 h_y 、 h_z 分布的独立性假定推广到三维空间, 很是繁琐。实际上, 在数学上求解末端距 h 与求解小分子运动速度 v 一样, 都采用向量运算, 同时对于大量小分子的集合体, 麦克斯韦认为速度三个分量的分布也是彼此独立的, 那么, 就可以从熟知的麦克斯韦速度分布函数直接推导出高分子链末端距的径向分布函数。

气体中, 每个分子的速率(用 v 表示)时刻在变, 完全受概率所支配, 麦克斯韦假定^[5]: 在热平衡态下, 速度三个分量 v_x 、 v_y 、 v_z 的分布是彼此独立的。此外, 对于宏观上静止的气体来说, 速度的分布应是各向同性的, 这就是说, 在速度空间中, v_x 、 v_y 、 v_z 的分布需要用同一形式的函数 $f(v_i)$ ($i = x, y, z$) 表示, 且仅取决于速度的量值, 与它在空间的方向无关, 即:

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) = f(v^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (1)$$

满足(1)式的唯一函数应具有如下形式:

$$f(v_i) = \alpha e^{-\beta^2 v_i^2} \quad (i = x, y, z) \quad (2)$$

由此得出

基金项目: 2004 年中国科学技术大学教学研究项目(YL5268);

作者简介: 朱平平, 女, 安徽无为, 中国科学技术大学高分子科学与工程系副教授, 主要从事高分子溶液、共混高聚物性能等方面的研究, 近年来同时开展了高分子物理的教学研究工作。

E-mail: zhupp@ustc.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

$$f(v) = f(v_x, v_y, v_z) = \alpha^3 e^{-\beta^2(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = \alpha^3 e^{-\beta^2 v^2} \quad (3)$$

上式中的参数 α 、 β 由如下的归一化条件决定:

$$\int_0^\infty 4\pi v^2 \cdot \alpha^3 e^{-\beta^2 v^2} dv = \alpha^3 \left(\frac{\pi}{\beta^2} \right)^{3/2} = 1$$

$$\frac{1}{2} m \int_0^\infty 4\pi v^4 \cdot \alpha^3 e^{-\beta^2 v^2} dv = \frac{1}{2} m \cdot 4\pi \alpha^3 \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{1}{\beta^2} \right)^{3/2} = \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT$$

这里 $\bar{\epsilon}$ 是分子的平均动能。将得出的 $\alpha = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2}$, $\beta^2 = \frac{m}{2kT}$ 代回(3)式得到麦克斯韦速度分布函数: $f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$, 如果考虑到速度分布的各向同性, 麦克斯韦速度分布函数又可表示为:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right] \cdot v^2 \quad (4)$$

式中 $4\pi v^2$ 为速度空间中半径为 v 的球壳面积。

显然, $f(v_x)$ 、 $f(v_y)$ 、 $f(v_z)$ 的独立性是麦克斯韦推导气体速度分布函数中最重要、最基础的一步, 这个假定对于含有大量分子(10^{20} 个或更多个)的体系是成立的。对于线形高分子链, 末端距 h 与分子速度 v 一样, 在数学上都常采用向量运算来处理, 同时对于这种由大量结构单元联结而成的长链分子, 类似的独立性假设(即: 高分子链末端距三个分量 h_x 、 h_y 、 h_z 分布独立^[6])也是合理的, 因此从数学来看, 高分子链末端距的径向分布与描述小分子运动的麦克斯韦速度分布就应是同一种函数形式, 从而可以根据麦克斯韦速度分布函数直接写出高分子链末端距的径向分布函数:

$$W(h) = 4\pi \alpha'^3 e^{-\beta'^2 h^2} \cdot h^2 \quad (5)$$

再根据下列的归一化条件:

$$\int_0^\infty W(h) dh = 1$$

$$\int_0^\infty h^2 W(h) dh = \overline{h^2} = n_e l_e^2$$

得到 $\alpha' = \left(\frac{3}{2\pi n_e l_e^2} \right)^{1/2}$, $\beta'^2 = \frac{3}{2n_e l_e^2}$, 这样(5)式可表示为:

$$W(h) = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n_e l_e^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3h^2}{2n_e l_e^2}\right] \cdot h^2 \quad (6)$$

这里, n_e 和 l_e 分别代表主链上可划分出来的最小独立运动单元的数目和长度, n_e 略小于 n , n 表示主链上单键的数目。这是因为, 高分子链主链上的单键虽然能够发生不同程度的内旋转, 但是单键旋转时互相牵制, 一个键转动, 带动相邻键以及靠得较近的一段链节的一起运动, 这样每个键不可能成为一个独立运动单元, 但是只要主链足够长、且具有一定的柔性, 则总可以把若干个键组成的一段链看作一个独立运动单元, 称它为“链段”, 链段之间按“无规行走”方式运动。对于聚乙烯, $n_e = n/10$, n_e 仍是一个很大的数。由于每个链段的运动类似于单个小分子的运动, 因此又被称为微布朗运动。

根据(6)式, 当 $h > L_{\max}$ ($L_{\max} = n_e l_e$, 为链的最大伸直长度)时 $W(h)$ 并不趋于零^[7,8], 由此可知(6)式存在一些误差。一个正确的 $W(h)$ 在 $h > L_{\max}$ 时应为零, 因为末端距是不可能超过链完全伸

直时的长度的。但是注意到 $W(L_{\max})$ 要比 $W(\sqrt{h^2})$ 小一个数量级约为 $\exp(3n_e/2)$ 的因子, 对于聚乙烯, 当 $n=10^3$, $n_e=10^2$ 时, 这因子的数值就已达到约 10^{62} , 可见, $W(L_{\max})$ 极小, 对于实际的链长度, 这个不足之处完全可以忽略, 因此, (6) 式是描述柔性高分子链末端距分布的很好的近似公式。

然而, 用无规行走的轨迹来模拟高分子链的构象是过于简单了, 因为无规行走不受先前所经过位置的限制, 轨迹可相重叠, 而高分子链占据有限体积, 链段间存在着排斥力, 链段不可能自相重叠, 因此必须采用自回避行走模型。实验结果表明, 聚合物稀溶液中的高分子链符合自回避行走的结果, 而对于浓溶液、乃至非晶态固体、熔体, 反而又符合无规行走, 这是因为高分子线团相互穿透, 链段受到同一链上相隔较远的链段的排斥力被相邻链上链段对它的排斥力所屏蔽, 使每根链呈无规线团形态^[9]。

对于小分子, 个别分子的运动服从经典的动力学规律, 然而大量分子的运动则服从一定的统计规律(用高斯函数描述), 且分子整体的总动能或平均速度在定温下保持不变。对于高分子, 由于链段的微布朗运动, 我们并不知道任何一个实际高分子链在每一时刻的形状、尺寸, 但是其末端距的分布总也遵循着一定的统计规律(也用高斯函数描述), 并且均方末端距与分子量的一次方成正比, 与高分子具体的化学结构无关。在“高聚物的结构与性能”教学中, 阐明高分子链末端距分布与小分子运动速度分布之间的这种相关性, 对学生加深理解高分子链结构、分子运动的特点以及产生于这些特点的独特物理性能(如: 橡胶的高弹性)无疑是很有帮助的。

参考文献:

- [1] 何平笙, 朱平平, 杨海洋. 高分子通报, 2001, 5: 74~79.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Flory P J. Principle of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953.
- [5] 赵凯华, 罗薇茵. 热学. 北京: 高等教育出版社, 1998.
- [6] PJ 弗洛里著, 吴大诚, 高玉书, 许元泽, 等译. 链状分子的统计力学, 成都: 四川科学技术出版社, 1991.
- [7] 宗祥福, 翁渝民. 材料物理基础, 上海: 复旦大学出版社, 2001.
- [8] 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论, 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [9] 钱人元. 高分子通报, 2000, 2: 1~9.

Deducing the Chain Displacement Length Distribution Function for Macromolecules Directly from Maxwell Velocity Distribution Function

ZHU Ping-ping, YANG Hai-yang, HE Ping-sheng

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Based on the correlation between the chain displacement length distribution for macromolecules and the velocity distribution for small molecules, the radial distribution function of the chain displacement vectors could be directly deduced from the Maxwell velocity distribution function. The motion law for macromolecules and small molecules were discussed from the standpoint of quantitative change and qualitative change.

Key words: Chain displacement length distribution for macromolecules; Maxwell velocity distribution; Segment; Conformation statistics