



中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

讲座3：从Maxwell速度分布函数

直接推导

高分子链末端距的径向分布函数

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

主讲：朱平平

1. 高分子链均方末端距的统计计算法

一维空间的无规行走问题

三维空间的无规行走问题

2. 相关性

3. 从Maxwell速度分布函数直接推导高分子链末端距的分布函数

4. 讨论

一维空间的无规行走

$Z \cdot b$

0

$m \cdot b$

$Z \cdot b$

沿x轴无规行走，每步长为b，总共走了Z步

$$Z_+ + Z_- = Z$$

$$Z_+ - Z_- = m$$

解得：

$$Z_+ = \frac{Z + m}{2}$$

$$Z_- = \frac{Z - m}{2}$$

实现这种无规行走的几率

走出 Z_+ 步和 Z_- 步，共有多少种走法：

$$W(Z_{\pm}) = \frac{Z!}{Z_+!Z_-!} = \frac{Z!}{\frac{Z+m}{2}! \frac{Z-m}{2}!}$$

实现这种无规行走的几率：

$$W(Z, m) = \frac{Z!}{\frac{Z+m}{2}! \frac{Z-m}{2}!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{Z_+} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{Z_-} = \frac{Z!}{\frac{Z+m}{2}! \frac{Z-m}{2}!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^Z$$

几率密度函数—高斯函数

在 $Z \gg 1$, $m \ll Z$ 的假设条件下, 作斯特林近似, 再将有关项作级数展开, 略去高次项得:

$$W(Z, m) = \sqrt{\frac{2}{\pi Z}} \cdot e^{-\frac{m^2}{2Z}}$$

走 Z 步后离原点的距离: $x = mb$

停在 $x \rightarrow x + \Delta x$ 的几率: $W(Z, x) \Delta x = \sqrt{\frac{2}{\pi Z}} \cdot e^{-\frac{x^2}{2Zb^2}} \cdot \frac{\Delta x}{2b}$

$$\text{令 } \beta'^2 = \frac{1}{2Zb^2} : \quad W(Z, x) = \frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta'^2 x^2}$$

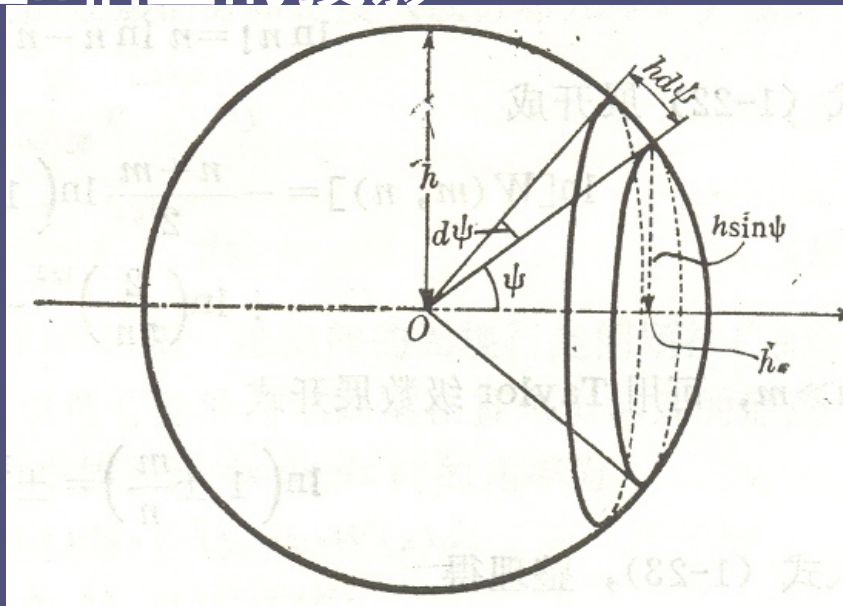
三维空间的无规行走

在三维空间无规行走过程中，每走一步 b 时，它在各坐标轴上投影 (b_x, b_y, b_z) 为多少？

令 b 与 x 轴的夹角用 ψ 表示，则 b 在 x 轴上的投影

$$b_x = b \cos \psi$$

$$\overline{b_x} = \overline{b \cos \psi}$$



$$\overline{\cos \psi} = \int_0^\pi \cos \psi \frac{2\pi b \sin \psi \cdot b d\psi}{4\pi b^2} = 0$$

$$\overline{b_x} = 0$$

三维空间的无规行走——每一步

在三维空间无规行走过程中，每走一步 b 时，它在各坐标轴上投影（ b_x, b_y, b_z ）为多少？

$$\overline{b_x^2} = b^2 \overline{\cos^2 \psi}$$

$$\overline{\cos^2 \psi} = \int_0^\pi \cos^2 \psi \frac{2\pi h \sin \psi \cdot h d\psi}{4\pi h^2} = \frac{1}{3}$$

$$\overline{b_x^2} = \frac{b^2}{3}$$

$$\sqrt{\overline{b_x^2}} = \frac{b}{\sqrt{3}}$$

三维空间的无规行走——Z步

在三维空间无规行走Z步后，在三个坐标轴上投影值为

$$h_x \rightarrow h_x + dh_x, h_y \rightarrow h_y + dh_y, h_z \rightarrow h_z + dh_z$$

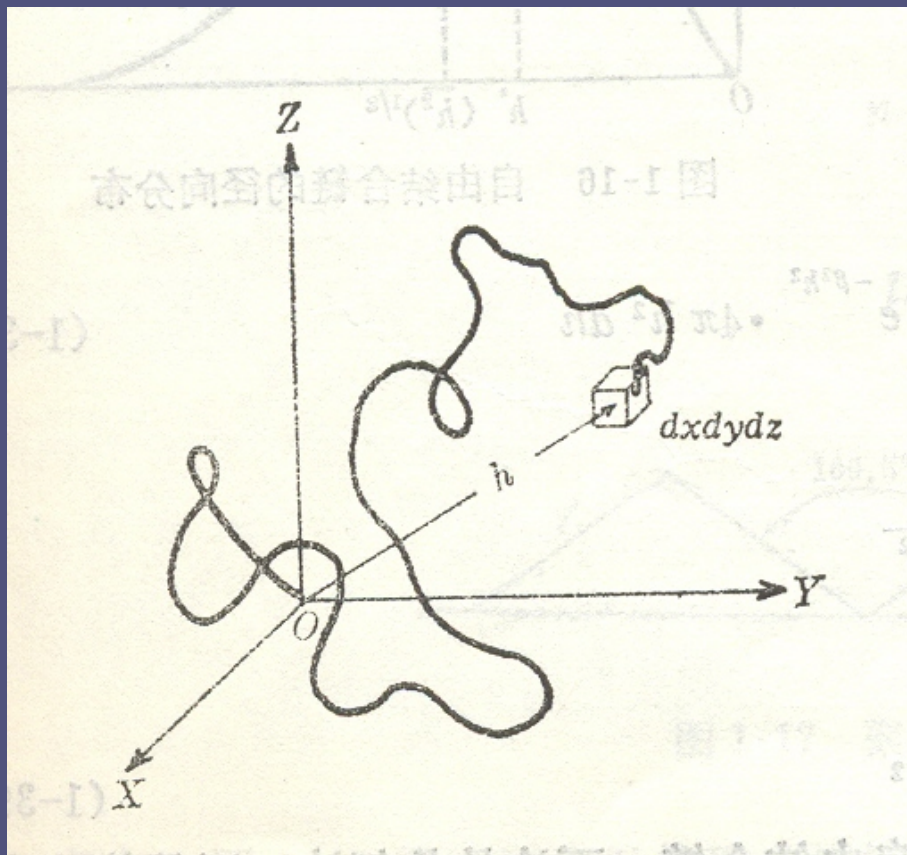
的几率分别是：

$$W(Z, h_x) dh_x = \frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta'^2 h_x^2} dh_x$$

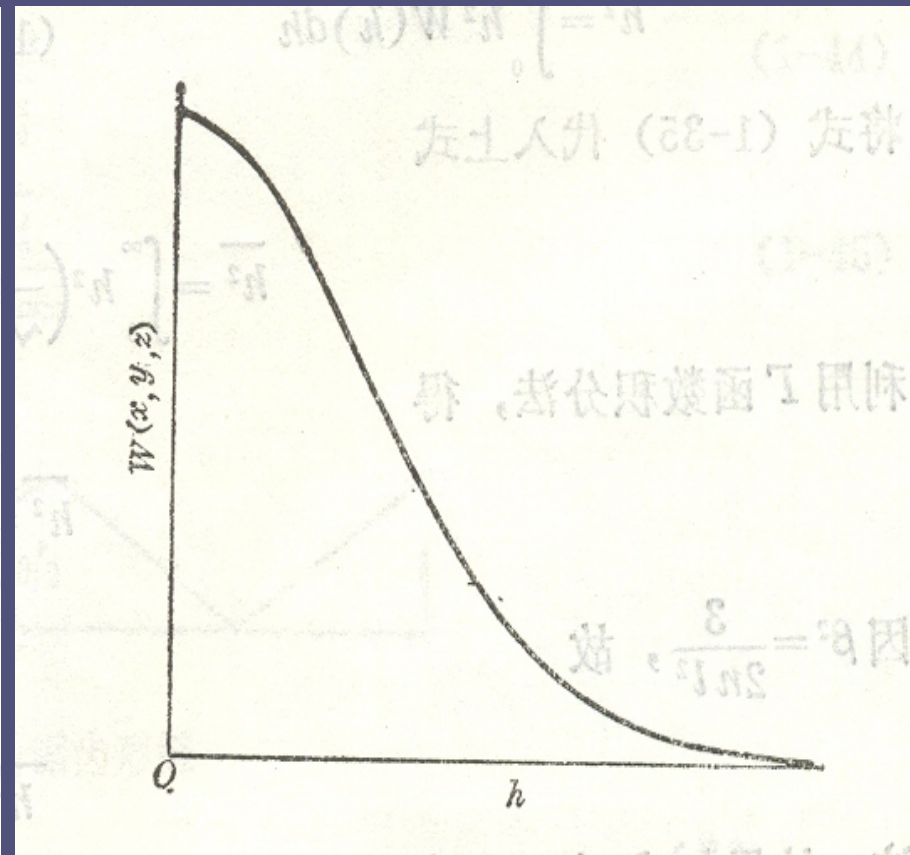
$$W(Z, h_y) dh_y = \frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta'^2 h_y^2} dh_y$$

$$W(Z, h_z) dh_z = \frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta'^2 h_z^2} dh_z$$

$$\beta'^2 = \frac{1}{2Zb_x^2} = \frac{1}{2Zb_y^2} = \frac{1}{2Zb_z^2} = \frac{3}{2Zb^2}$$



三维空间的无规行走



高斯分布函数

三维空间的无规行走——Z步

在三维空间无规行走Z步后，出现在 (dh_x, dh_y, dh_z)

的几率是：

$$W(Z, h) dh = W(Z, h_x) W(Z, h_y) W(Z, h_z) dh_x dh_y dh_z$$

$$W(Z, h) dh = \left(\frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta'^2 (h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)} dh_x dh_y dh_z$$

$$W(Z, h) dh = \left(\frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta'^2 h^2} dh_x dh_y dh_z$$

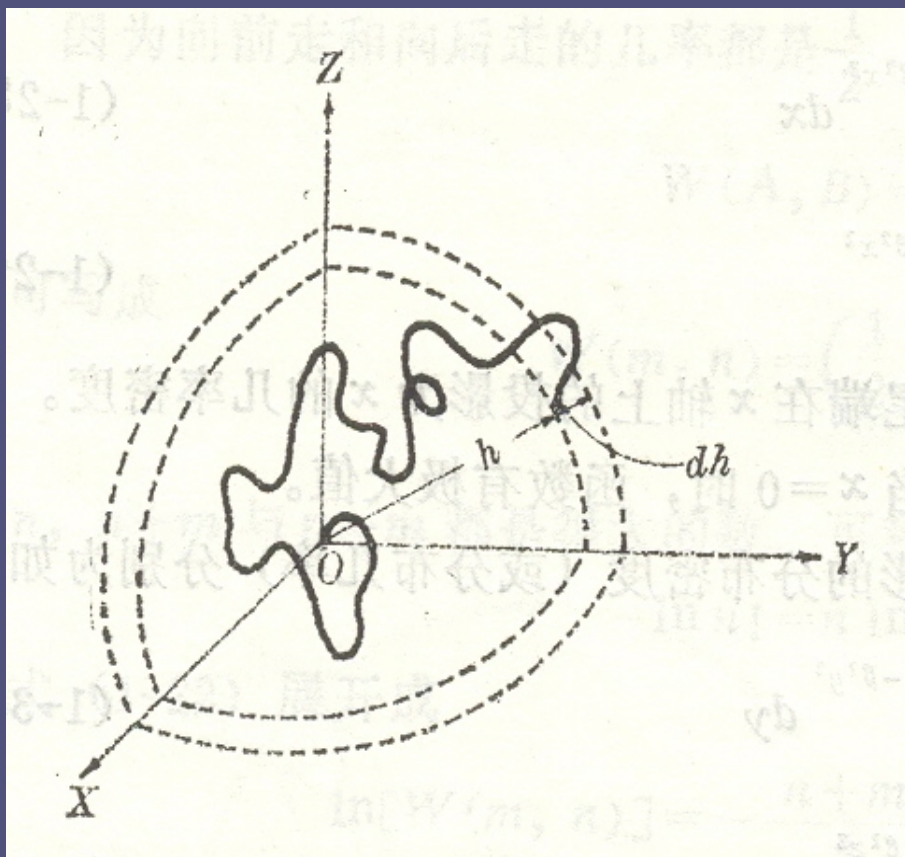
三维空间的无规行走——Z步

如果不考虑方向，空间无规行走Z步后，出现在离原点距离为 $h \rightarrow h + dh$ 的几率是：

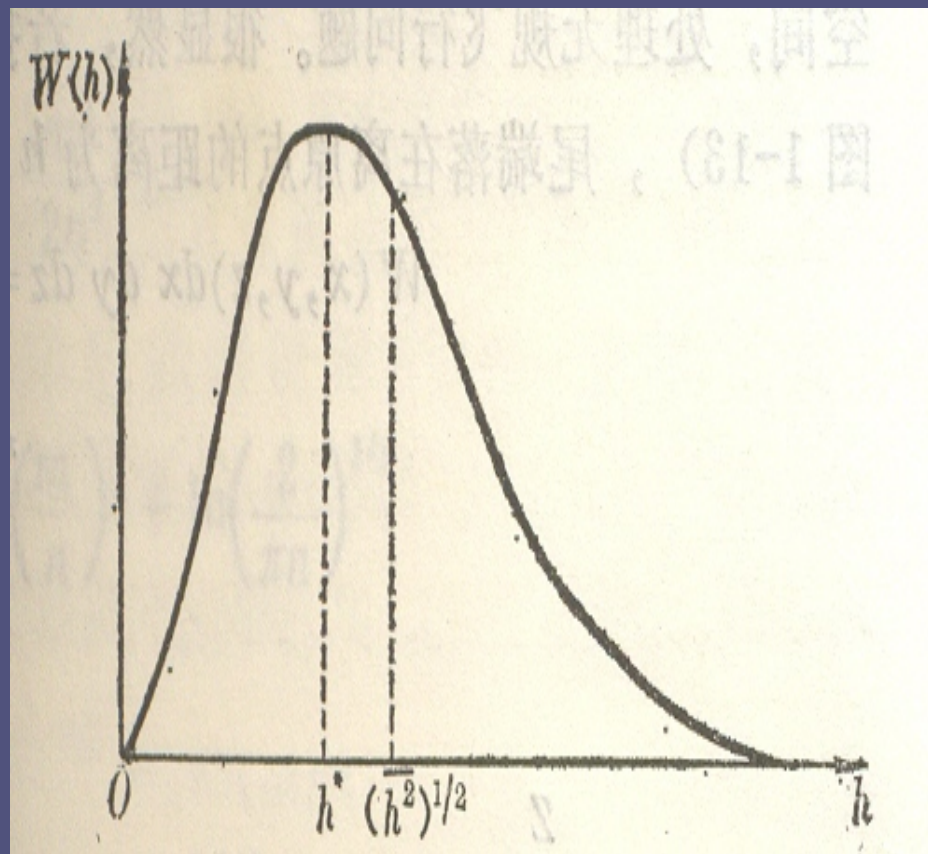
$$W(Z, h) dh = \left(\frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta'^2 h^2} \cdot 4\pi h^2 dh$$

末端距的几率密度函数（径向分布函数）：

$$W(Z, h) = \left(\frac{\beta'}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta'^2 h^2} \cdot 4\pi h^2$$



球面坐标中的无规行走链



径向分布函数

三维空间的无规行走——Z步

最可几末端距:

$$h^* = \frac{1}{\beta'} = \sqrt{\frac{2}{3}} \sqrt{Z} b$$

$$h^{*2} = \frac{1}{\beta'^2} = \frac{2}{3} Z b^2$$

根均方末端距:

$$\sqrt{\overline{h^2}} = \sqrt{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\beta'} = \sqrt{Z} b$$

$$\overline{h^2} = \frac{3}{2\beta'^2} = Z b^2$$

平均末端距:

$$\bar{h} = \frac{2}{\sqrt{\pi} \beta'} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3\pi}} \sqrt{Z} b$$

$$(\bar{h})^2 = \frac{2}{\sqrt{\pi} \beta'} = \frac{8}{3\pi} Z b^2$$

高分子链末端距分布函数的统计算法

- 一维空间的“无规行走”



末端距三个分量分布
的**独立性假定**

- 三维空间的“无规行走”

求解小分子运动速度

麦克斯韦的假定：

气体中，每个分子的速度 (v) 时刻在变，完全受概率所支配。在热平衡态下，速度三个分量 (v_x, v_y, v_z) 是彼此独立的，对于宏观上静止的气体来说，速度的分布应是各向同性的。

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。

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

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

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

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

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

- 求得:

$$\alpha = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \quad \beta^2 = \frac{m}{2kT}$$

- 麦克斯韦速度分布函数:

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

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

讨论

1. $f(v_x)$ 、 $f(v_y)$ 、 $f(v_z)$ 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

2. 对于含有大量分子（ 10^{20} 个或更多）的体系是成立的

1. 线形高分子链——有大量链结构单元联结而成

2. 作类似的独立性假定也是合理的——

$W(h_x)$ 、 $W(h_y)$ 、 $W(h_z)$ 独立

数学上，对线形高分子链末端距 h 的处理与对分子速度 v 的处理一样——都是采用向量运算

$W(h)$ 与 $f(v)$ 应是同一种函数形式

- 直接写出

高分子链末端距的径向分布函数:

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

- 归一化条件:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} W(h) dh = 1 \\ \int_0^{\infty} h^2 W(h) dh = \overline{h^2} = n_e l_e^2 \end{array} \right.$$

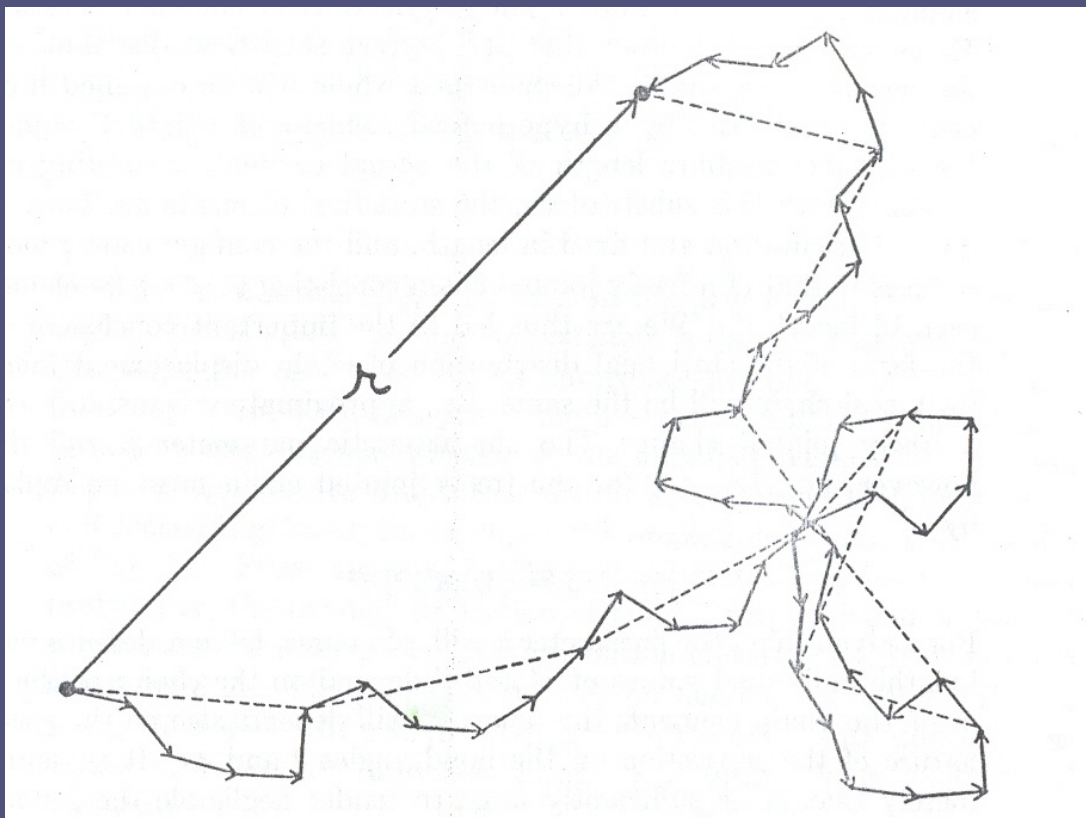
- 求得：

$$\alpha' = \left(\frac{3}{2\pi n_e l_e^2} \right)^{1/2} \quad \beta'^2 = \frac{3}{2n_e l_e^2}$$

- 高分子链末端距的径向分布函数：

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

- n_e — 链段数， n_e 略小于 n 。PE: $n_e = n/10$
- l_e — 链段长度



链段之间按无规行走方式运动

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

- 当 $h > L_{\max}$ ($L_{\max} = n_e l_e$) 时, $W(h) \neq 0$

- 上式存在误差

- 比较 $W(L_{\max}) / W(\sqrt{h^2}) = n_e / \exp\left(\frac{3}{2}(n_e - 1)\right)$

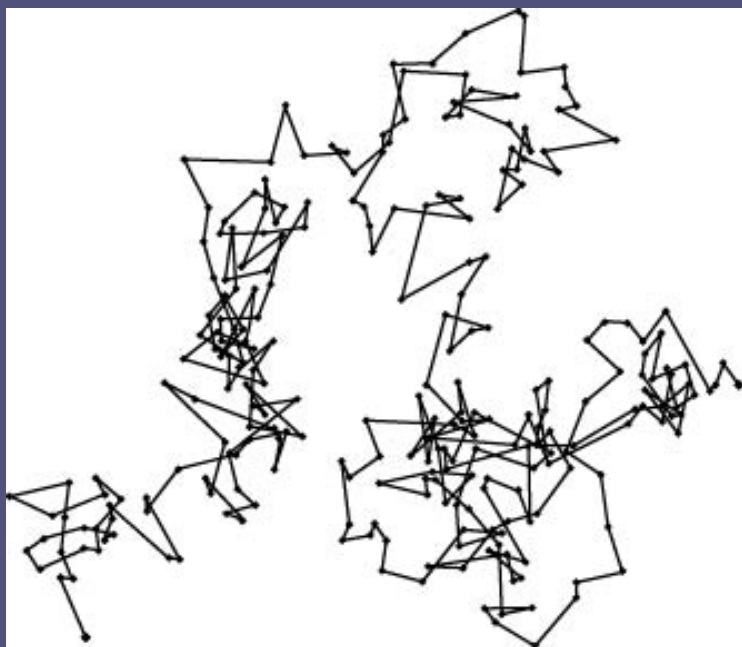
- PE: $n_e = n/10$ $n = 10^3$ $n_e = 10^2$

$$W(L_{\max}) / W(\sqrt{h^2}) \approx 10^{-60}$$

- 上式的不足之处完全可以忽略

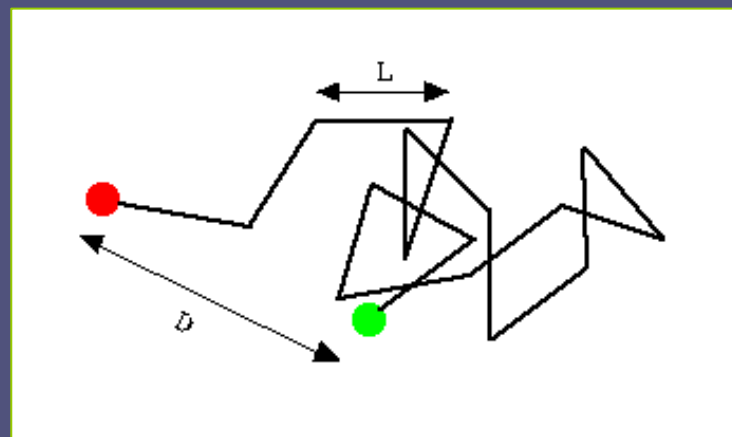
讨论:

- 用“无规行走”的轨迹来模拟高分子链的构象过于简单
- 轨迹可相重叠
- 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
- 高分子的尺寸不是计算得到的，而是通过实验测定的
- 利用稀溶液的性质研究高分子链的形态，测定高分子的尺寸
- 溶剂的影响不能不考虑



Brown粒子的运动轨迹

无规行走



$$D = \sqrt{NL}$$

无规行走与无规线团

- 把柔性高分子链分为等长的若干段，每一段即为一个统计单元，共记 N 个统计单元；
- 每个统计单元可以看成长度为 l 的刚性棒，对应于一个Brown粒子的运动轨迹；
- 统计单元间自由联结，即每个统计单元的空间位置不依赖于其他任何单元，完全自由取向；
- 高分子链单元不占有体积。

高分子链在空间任意地、不断地改变方向，按照无规行走的方式进行无规行走

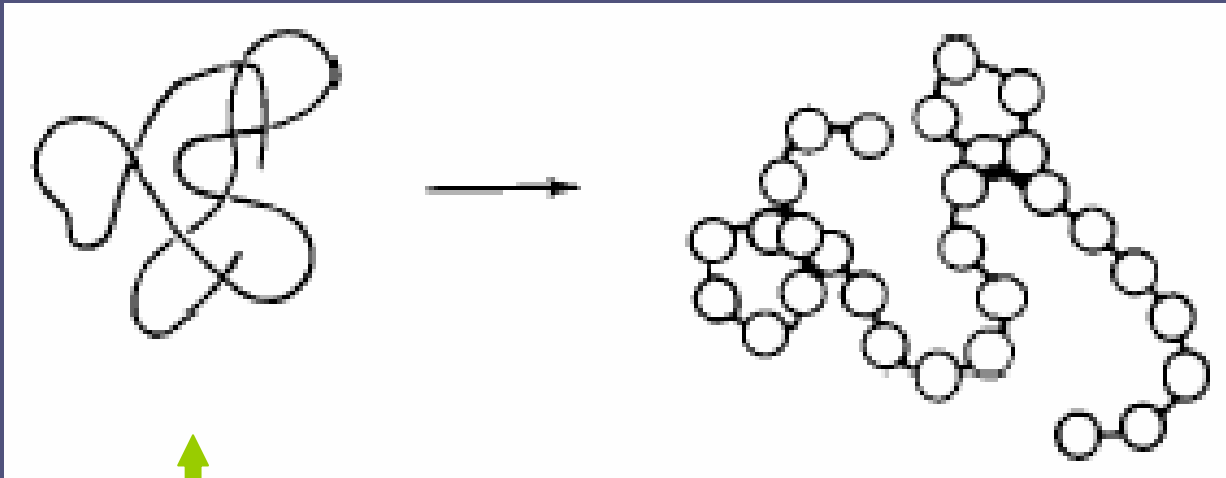
$$\overline{h_0^2} = Nl^2$$

$\overline{h^2}$: 无规线团的均方末端距

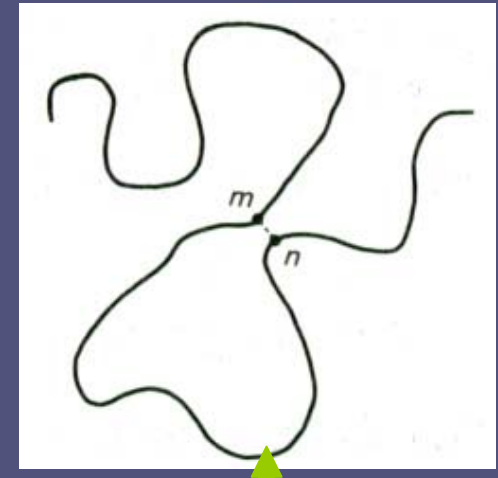
$$\sqrt{\overline{h_0^2}} = N^{1/2}l$$

上述结果与维数无关，对于一维、二维、三维甚至更高的维数都能成立

Flory: The effect of excluded volume



The configuration on the left represents the random coil in absence of volume exclusion, the chain being equivalent to a line in space.



远程相互作用

In the sketch on the right, the units of the chain occupy finite domains from which other units are excluded, with the result that the average size of the configuration is increased.

真实高分子链 \neq 无规行走链:

无规行走的轨迹可交叠，而不同的链单元不可能占据相同的空间。

$\overline{h^2}$: 均方末端距 χ : 扩张因子

$$\overline{h^2} = \chi^2 \overline{h_0^2} \quad (\chi > 1)$$

- 高分子的尺寸不是计算得到的，而是通过实验测定的
- 利用稀溶液的性质研究高分子链的形态，测定高分子的尺寸
- 稀溶液中高分子链符合“自回避行走”的结果
- 必须采用“自回避行走”

在走完前一步后，下一步走向任何方向虽然都是等几率的，但是要回避在此之前已经走过的地方，所以自回避行走链的平均尺寸就比无规行走链的尺寸扩张了。

一些特殊状态下 ($T = \theta$) :

排除体积 $u = 0$

扩张因子 $\chi = 1$

$$u = 2 \left(\bar{v}^2 / N v_1 \right) \psi_1 (1 - \theta/T) M^2 F(J \xi^3)$$

$$\chi^5 - \chi^3 = 2 C_M \psi_1 (1 - \theta/T) M^{1/2}$$

完全可能通过选择合适的实验条件来消除排除体积效应

- 浓溶液、非晶态固体、熔体，符合“无规行走”的结果

- 高分子链相互穿透

设：一根链的空间有 ν_{ip} 根链相互穿透：

$$\nu_{ip} \propto M^{1/2}$$

- 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
——每根链呈无规线团形态

无规行走链

$$\overline{h^2} \propto N$$

自回避行走链

$$\overline{h^2} \propto N^{2\nu} \quad (\nu > 0.5) \quad \nu = \frac{3}{d+2}$$

$$d = 1, \nu = 1, \overline{h^2} \propto N^2$$

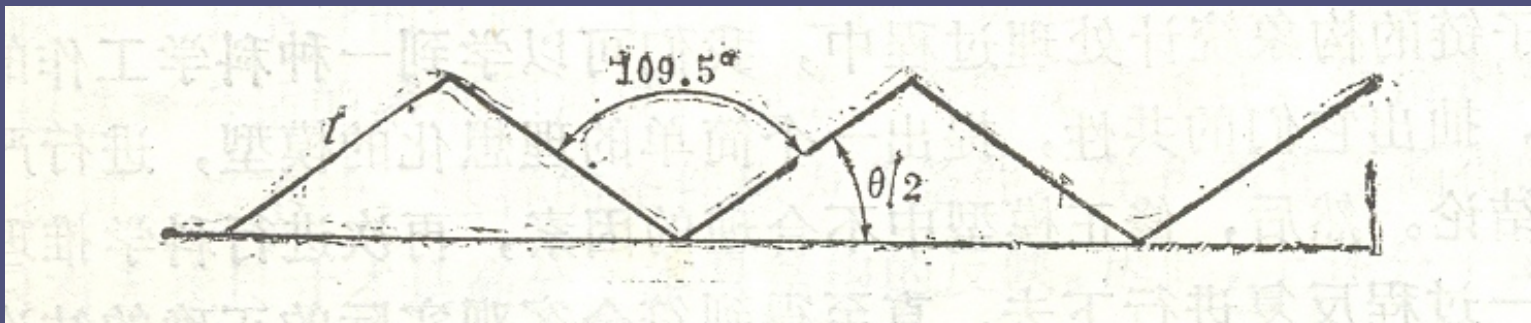
$$d = 2, \nu = 0.75, \overline{h^2} \propto N^{1.5}$$

$$d = 3, \nu = 0.6, \overline{h^2} \propto N^{1.2}$$

$$d = 4, \nu = 0.5, \overline{h^2} \propto N$$

n_e 、 l_e 的求法

1. 实验测定出高分子的均方末端距 $\overline{h_0^2}$ 和平均分子量
2. 计算主链上的总键数 n 、链的伸直长度 L_{\max}



$$L_{\max} = nl \cos(\theta/2)$$

n_e 、 l_e 的求法

$$\cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{1 + \cos\theta}{2}$$

$$\cos\theta \approx \frac{1}{3} \quad \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad L_{\max} = \sqrt{\frac{2}{3}}nl$$

3. $L_{\max} = n_e l_e$

$$\overline{h_0^2} = n_e l_e^2 \quad \longrightarrow \quad n_e = \frac{L_{\max}^2}{\overline{h_0^2}}$$
$$l_e = \frac{\overline{h_0^2}}{L_{\max}}$$

n_e 、 l_e 的求法

4. 假定PE是自由旋转链, $\overline{h_0^2} = 2nl^2$

$$n_e = \frac{n}{3} \quad l_e = 2.45l$$

5. 实测 $\overline{h_0^2} = 6.76nl^2$

$$n_e = \frac{n}{10} \quad l_e = 8.28l$$

参考文献

1. 赵凯华, 罗薇茵. 热学. 北京: 高等教育出版社, 1998.
2. 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.
3. 宗祥福, 翁渝民. 材料物理基础, 上海: 复旦大学出版社, 2001.
4. 冯端, 师昌绪, 刘治国. 材料科学导论, 北京: 化学工业出版社, 2002.
5. 钱人元. 高分子单链凝聚态与线团相互穿透的多链凝聚态. 高分子通报, 2000, (2): 1~9.