1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第六辑

德热纳

INTRODUCTION TO POLYMER DYNAMICS

高分子动力学导引

P. G. 德热纳 著 吴大诚 文婉元 译

高等教育出版社





1991年诺贝尔物理学奖获得者

P. G. DE GENNES 著作选译 第六辑

INTRODUCTION TO POLYMER DYNAMICS

GAOFENZI DONGLIXUE DAOYIN

高分子动力学导引

P. G. 德热纳 著 吴大诚 文婉元 译

高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图字：01-2013-2080 号

Introduction to Polymer Dynamics, ISBN: 978052138849X, by Pierre-Gilles de Gennes, first publish Cambridge University Press 1990.
All rights reserved.
This Chinese edition for the People's Republic of China is published by arrangement with the Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, United Kingdom.
© Cambridge University Press & Higher Education Press Limited Company, 2013

This book is in copyright. No reproduction of any part may take place without the written permissi Cambridge University Press or Higher Education Press.
This edition is for sale in the mainland of China only, excluding Hong Kong SAR, Macao SAR and Ta and may not be bought for export therefrom.
此版本仅限于在中华人民共和国境内 (但不允许在香港、澳门和中国台湾) 销售。不得出口。

图书在版编目（CIP）数据

高分子动力学导引 /（法）德热纳著；吴大诚、文婉元译. — 北京：高等教育出版社，2014.1
书名原文：Introduction to polymer dynamics
ISBN 978-7-04-038562-5

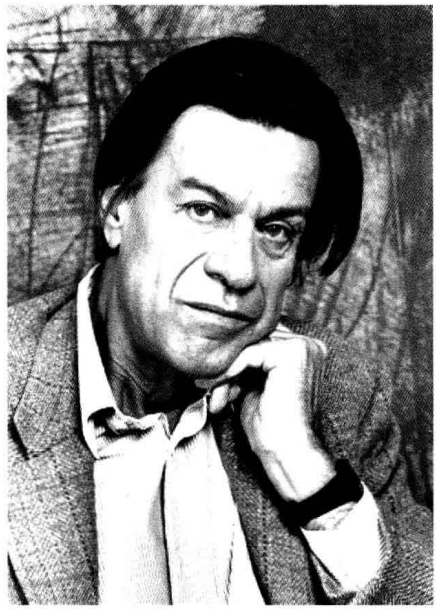
Ⅰ. ①高… Ⅱ. ①德… ②吴… ③文… Ⅲ. ①高聚物－动力学－研究 Ⅳ. ① O631.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2013）第 244552 号

策划编辑 王 超	责任编辑 王 超	封面设计 王 洋	版式设计 马敬茹
插图绘制 尹 莉	责任校对 陈 杨	责任印制 韩 刚	

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
开 本	787mm × 1092mm 1/16		http://www.landraco.com.cn
印 张	11		
字 数	68 千字	版 次	2014 年 1 月第 1 版
插 页	1	印 次	2014 年 1 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	39.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究



皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes），著名法国物理学家，1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎。十二岁前仅接受家庭教育，之后以第一名成绩考入巴黎高等师范学院，1955 年毕业后入法国原子能中心，任研究工程师，开始研究中子散射和磁学，1957 年获博士学位。1959 年赴美，在加州大学伯克利分校做博士后。在法国海军服务 27 个月后，1961 年任巴黎大学副教授并领导 Orsay 超导体研究组开展超导体研究，1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院物理学教授，参与并领导法国三大实验室的高分子物理学联合研究，1980 年起开始研究界面现象，尤其是润湿动力学和黏合的物理化学，大力倡导对“软物质”的深入探索。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”，这些讲话后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》于 1994 年出版。1976—2002 年他兼任巴黎工业物理和化学高等学校校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所任教授，研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日，德热纳在 Orsay 去世，享年 74 岁。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛的领域，涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向，以及软物质物理学和生物物理学的许多新课题。在这些研究方向上，德热纳均以其独具的风格作出了许多重大贡献，受到国际学术界的高度评价。诺贝尔基金会在对他的授奖理由中称：德热纳“把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地推广到更为复杂的物质形态，特别是液晶和高分子”，“证明了研究简单体系而发展的数学模型，同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的，过去还无人明白这些关联”。他们将德热纳誉为“当代的牛顿”。

德热纳生前是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士，以及英国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有：法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

本专辑包含了德热纳的主要学术著作，它们均为学术界公认的经典之作。除此之外，他生前还出版了自选的论文集《凝聚态物质的简单图像》（1980，1998，2003）；他去世后，他的亲密同事从他研究过的 15 个领域的 500 多篇原始论文中，精选评注编辑成了两集论文选《P. G. 德热纳对科学的影响，卷 I 和卷 II》（2009）。这些都是他宝贵的学术遗产。



德热纳于1991年12月9日所作的诺贝尔演讲题目叫作“软物质”（Soft Matter）。在演讲的最后，他引用了下面这首诗，它是有名的法国雕版画“肥皂泡”（上图）的附诗。这首诗从某种程度上表明了德热纳对人生和科学事业的态度。

Amusons-nous. Sur la terre et sur l'onde
Malheureux, qui se fait un nom!
Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,
Tout n'est que boules de savon.

德热纳的英译：	中文可会意如下：
Have fun on sea and land	游戏海洋，游戏陆上；
Unhappy it is to become famous	不幸啊，一举天下名扬。
Riches, honors, false glitters of this world	富贵世上，虚假闪亮；
All is but soap bubbles	到头啊，都是皂泡一场。



1991 年诺贝尔物理学奖获得者 P. G. 德热纳教授的自画像（1988 年于成都）

作者为中译本所写的序

本书并非为学生而作。它是若干讲演的杂集。第一讲是在瑞典科学院讲演(1991 年 12 月)的摘要,它是美国人所称“复杂流体”总的概念,复杂流体即高分子,同样还有表面活性剂、胶体和液晶。第二讲真正对应于本书的书名。第三讲是很早期的研究结果,并不涉及动力学,它代表蛋白质结构某些方面的一个缩影:处理方法是原始的,忽略了如憎水性那样的许多特点。然而对将来更复杂处理它可能仍有些用处。第四讲描述润湿动力学的某些方面——在

过去5年中这一领域已经大大扩展了。第五讲是关于减阻的讨论,带有极大的推测性。

总的说来,本书像由形形色色拼布组成的缝合物;但拼缝物的整体已经不再是可能有极大差别的单个布片的色彩。本书更着重于一定总的风格。这里,此风格的基础就是简单的概念和标度律。我十分希望,尽管有各种不足之处,这幅拼缝物可能对我的中国同事有所帮助。

P. G. 德热纳

1992 年 2 月于法国巴黎

译者序

已故著名法国物理学家、1991年诺贝尔物理学奖获得者——皮埃尔-吉耶·德热纳 (Pierre-Gilles de Gennes) 无疑是20世纪后半叶最伟大的科学家之一，他曾被诺贝尔基金会誉为“当代牛顿”。一些有识之士断言，德热纳的学术著作在科学史上将成为里程碑，他关于“软物质”的著作必将成为经典，一代又一代的学子会从中得益匪浅。我想，随着时间的推移，这一点将会愈来愈明显地被证明。现在，高等教育出版社向国外出版社引进德热纳全部学术专著中

译本的版权, 隆重推出德热纳著作专辑, 令人十分敬佩, 这不仅使年轻的中文读者受惠, 同时也是在中国向这位对中国文化抱有敬意的科学天才表示纪念的最好的方式。

德热纳 1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎, 从小在家由母亲指导自学, 好读书, 喜欢参观博物馆, 但从来没有进过正规的小学和中学。1951 年他以第一名成绩考入巴黎高等师范学院 (Ecole Normale Superrieure), 1955年毕业后入法国原子能中心 (Atomic Energy Center), 开始研究中子散射和磁学, 1957 年获博士学位 (师从 A. Herpin, A. Abragam 和 J. Friedel), 后任研究工程师。1959 年赴美, 在加州大学伯克利分校做博士后 (师从 C. Kittel)。在法国海军服务 27 个月后, 1961 年任巴黎大学 (奥尔赛) 副教授, 领导超导体小组开展超导体研究, 1968 年转入液晶研究。1971 年任法兰西公学院 (College de France) 物理学教授, 领导 STRASACOL (Strasbourg, Saclay 和 College de France) 联合小组的高分子物理学研究, 1980 年起更多研究界面现象, 尤其是润湿动力学和黏合的物

理化学, 全面倡导“软物质”这一新领域。1991 年获诺贝尔物理学奖。1992—1994 年在全法 200 多所高中宣传讲解“软物质”。1976—2002 年他还兼任巴黎工业物理和化学高等学校 (Ecole Superrieure de Physique et Chimie Industrielles, 简称 ESPCI) 校长。2002 年退休后在巴黎居里研究所 (Institut Curie) 任教授, 研究细胞的黏附及大脑的功能等生物物理学问题。2007 年 5 月 18 日, 德热纳在奥尔赛去世, 享年 74 岁。

诺贝尔基金会在授奖理由中曾称: “德热纳把在研究简单系统中有序现象而创造的方法, 成功地推广到更为复杂的物质形态, 特别是液晶和高分子 …… 证明了研究简单体系而发展的数学模型, 同样可以应用到如此复杂的体系。他发现物理学中仿佛完全不相关的不同领域是有联系的, 过去还无人明白这些关联。” 他们特别将德热纳誉为“当代的牛顿”, 这是从未有过先例的殊荣。

德热纳是法国科学院、德国科学院、美国国家艺术与科学院、美国国家科学院等的院士, 以及英

国皇家学会会员。他先后荣获的主要荣誉还有: 法国和英国物理学会联合霍尔维克奖、法国科学院安培奖、法国国家科研中心金质奖章、意大利科学院马特西奖章、以色列哈维奖和沃尔夫奖、德国艺术和科学院洛伦兹奖、美国化学会和美国物理学会的高分子奖等。

德热纳一生的研究横跨物理学、化学和生物学等广泛领域, 主要涉及从固体物理到液晶物理、高分子物理等重大研究方向, 以及从“软物质”到生物物理学的许多新选题。他的主要学术成果总结于本丛书, 按英文原版时间顺序为:《金属与合金的超导电性》(1966, 1999)、《液晶物理学》(1974, 1993)、《高分子物理学中的标度概念》(1979)、《高分子动力学导引》(1990)、《软界面——1994 年狄拉克纪念讲演录》(1997) 和《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面波》(2005)。除此之外, 还有他生前自选的论文集:《凝聚态物质的简单图像》(1980, 1998, 2003); 他去世后, 他的亲密同事从他研究过的 15 个领域中的 500 多篇原始论文中, 精选

评注编辑成了两集论文选:《P. G. 德热纳对科学的影响, 卷 I 和卷 II》(2009)。这些都是他宝贵的学术遗产。

在这套德热纳著作专辑中, 主要涉及高分子的有三本之多, 蒙出版社编辑委托, 由我任主译, 本人甚为感动。三本中有两本是早前已有的由我们翻译的中译本, 第一本是《高分子物理学中的标度概念》, 中文版在 2002 年由化学工业出版社出版; 第二本是《高分子动力学导引》, 中译本更早在 1992 年由贵州教育出版社刊行。这两本译著的原版都是德热纳友好赠送的, 也是在他的鼓励下译成中文的, 他还热情地为这些中译本认真写好了序言, 言简意赅, 对我们很有帮助。第三本就是《软界面——1994 年狄拉克纪念讲演录》, 这个中译本是第一次面世, 我个人的目的之一也想借此对这位良师益友表示怀念, 只可惜德热纳先生——这位“物理学绅士”(《德热纳传》法文版副标题的称谓), 再也不能为他的思想在中国更好地传播而为中译本写序了。为纪念这位学术领袖, 我把德热纳在高分子物理学中的最重要的

成就,集中加以介绍,以充作这三本高等教育出版社中文版共同的译序。

1971 年,作为当时最年轻的法国物理学界的领军人物,德热纳当选为声望崇高的法兰西公学院的物理学教授。法兰西公学院以自己一位教授——哲学家毛利斯 · 梅里奥-朋帝 (Maurice Merleau-Ponty)——的语录作为校训:“法兰西公学院自成立以来肩负的任务,不是给予听众已经获得的真理,而是赋予他们一种自由研究的精神。”因此,那里的教授公开讲授的不是已经成熟的知识,而是正在创造的知识。其实,这种自由研究的精神,正是创生新知识的武器。对于德热纳说来,这种自由研究的精神也许是与生俱来的品质,他小时候没有进过正式的学校,反而更发扬光大了这种品质。从他在法国原子能中心从事第一项科研、撰写博士论文时,就养成采用简单直观概念来研究物理本质的良好风格,在整个研究生涯中一如既往地强调简单性和直观性。后来,他在巴黎大学先后领导了著名的 Orsay 超导小组和 Orsay 液晶小组,由于继承发扬

了这种风格,很快连续出版了两部影响很大的专著,使他一举成名。在法兰西公学院上任后,德热纳在他的研究计划中设想了新的方向,主要包括二维体系和流体动力学这样的学科分支,进一步具体到单分子层和膜,如肥皂一样的各种表面活性剂的两亲分子,还有气泡、悬浮液、胶体粒子、液体在固体表面上的散布、胶黏现象,当然还有分子形状像面条一样的高分子。在传统上这些都是化学家和工程师的天地,德热纳为什么急于介入呢?他回忆起当时的心情:“在我刚起步研究工作时,整个都聚焦到原子和量子水平的描绘。然而,经过这些岁月,我才感觉到了更高尺度模型的重要性和普适性。”那时,德热纳已经做好了准备,要向介观尺度“新物理学”的方向航行;所以,在法兰西公学院他的研究室就自然成为“软物质”这门新兴交叉学科的“摇篮”。“软物质”真是包罗万象,应当如何下手?十分幸运,德热纳首先在高分子的研究中取得了决定性的突破。

什么是高分子?众所周知,高分子 (polymer),又称大分子 (macromolecule),指的是一个分子具有很

大的相对分子质量,例如 10^4 至 10^6 道尔顿,甚至更高。早在 20 世纪 70 年代,世界的高分子生产就形成了极其庞大的产业,按体积计算超过了金属。更进一步,对所有人而言,高分子都不仅仅是一种可用材料,其实人之所以为人,你之所以为你自己,都是因为你自己有某些特殊的生物高分子,它们是你与生俱来的。放眼看一下你的四周:此处、彼处、无论何处,都充满了天然和人工合成的高分子,它是人类日常生活中最不可缺少的物质,也是生命科学和材料科学中的主角。目前,据说化学家中有一半主要从事高分子的研究,生物学家就更不必说了。

然而,作为一门现代科学,高分子的正确概念从问世到现在,还不到一百年,比诺贝尔奖的诞生还晚 20 多年呢! 高分子并不是众多原子任意堆砌而成,它是由多价原子彼此呈线型排列,用共价键连成的一个巨大的分子。这一正确概念的建立,主要应归功于德国化学家斯陶丁格 (Staudinger),他在 20 世纪 20 年代几乎是孤军奋战,捍卫他的新观念,他在学术界所面对的反对派的势力之强大,只需看一下

他们的阵营: 其中诺贝尔化学奖得主就不下五六位呢! 当然, 真理是不会惧怕任何头衔的, 这就是真正的科学史! 斯陶丁格的观念终于在 20 世纪 30 年代中期被公认, 后来他也荣获了 1953 年的诺贝尔化学奖。另一位值得推崇的是美国高分子科学和工程的先驱卡罗泽士 (Carothers), 他用酯化和酰胺化这类机理确切的反应, 采用双官能单体, 证明这样必然会得到线型聚酯和聚酰胺的高分子, 最终导致杜邦公司生产出了尼龙丝袜, 引发了合成高分子的革命, 是"高分子时代"重要的标志之一, 科学史家经常把它列为影响人类历史的 100 大发明之一。可惜卡罗泽士因患忧郁症而自杀, 没有享受到应有的荣誉。

虽然斯陶丁格高分子化学结构的观念是正确的, 后来也受到了应有的巨大褒奖, 但是他对大分子在物理学上的认识却长期是错误的。直观说来, 斯陶丁格的大分子模型是一条刚棒, 就像一根根的木棍, 今天还陈列在位于慕尼黑的德意志博物馆。从 20 世纪 30 年代开始, 几位训练有素的物理化学家和物理学家, 很快接受了这种长链化学结构概念, 他

们开始紧张地配合高分子合成化学的各位先驱的研究工作,把高分子合成化学的单一研究扩充为多学科的协同研究。首先,瑞士物理学家库恩 (Kuhn) 根据化学键内旋转的概念,提出了高分子链的无规行走模型,他认为高分子链的整体是柔性的,就像一个线团,与斯陶丁格的刚棒大相径庭。稍后,物理学家迈耶 (Meyer)、古思 (Guth) 及马克 (Mark) 与库恩等分别将此柔性链的概念用于解释了橡胶的熵弹性,从而开创了高分子物理学。大约与此同时,美国物理化学家弗洛里 (Flory) 也更全面进行了高分子物理化学的理论和实验研究,展开了高分子研究的黄金岁月——高分子科学史家所称的“弗洛里纪元” (Flory Era)。多年之后,弗洛里最终荣获了 1974 年诺贝尔化学奖,因为单项成就太多,这也仿佛成为了他的终身成就奖。弗洛里的巨大贡献涉及很多方面,简单说来,最基本的是:他发现溶液中高分子的形状可以用温度或溶剂品质来调控,在良溶剂中高分子链可用自避无规行走模型表示,是一种溶胀的线团,这就是库恩所谓的“排除体积效应”;改变环境

与高分子的相互作用, 可使其收缩达到一种无扰状态, 即弗洛里状态, 其模型退化为普通无规行走。例如, 用温度变化达到这一点, 就称为弗洛里温度, 这一点正好对应于气体的玻意尔温度。弗洛里的研究大大推进了对高分子的基本认识。假如高分子的聚合度是 N, 单体单元长度是 a, 高分子线团的尺寸则为 $R \sim aN^{\alpha}$, 这里指数 α 十分重要, 普通无规行走和自避无规行走的 α 值分别为 1/2 和 3/5, 后者又称弗洛里指数, 以纪念他用极简单的方法求得了这一重要参数。除此之外, 弗洛里在高分子现代教育中也有不可磨灭的贡献, 1948 年他应德拜 (Debye) 邀请, 在康乃尔大学化学系作贝克 (Baker) 讲座, 在此基础上撰写出《高分子化学原理》(1953 年) 一书。在高分子文献中, 这是一部里程碑式的著作, 弗洛里本人认为这是他“对化学界最大的冲击”。这本书早已有俄、日文译本, 这些版本弗洛里都曾赠我, 以供中译参考, 可惜迄今尚未有中译本问世, 对此深感遗憾! 当然, 这只是弦外之音罢了。

正如牛顿的 1666 年, 爱因斯坦的 1905 年, 德

热纳也有自己的幸运之年 (Anno Mirabilis), 这就是 1971—1972 年。高分子这样广阔而绚丽的舞台, 正在召唤德热纳这样的天才。“机会总是降临于有准备的头脑”! 在他的幸运之年, 德热纳正式登上了高分子科学的舞台, 首先成就了如下两方面的基本贡献。

第一, 是自避无规行走与临界现象的关系。当时, 威尔逊 (Wilson) 正在研究重正化群的展开, 他散发预印本给同行, 这是一篇很高深难懂的论文。德热纳读后, 马上悟出, 当把序参数矢量分量的数目 n 设为 0 时, 描绘的状态正好就是自避无规行走。他使用完全不同的方法, 求出了弗洛里指数的精确数值应为 $\alpha = 1.195/2$; 后来, 他更进一步证明弗洛里的结果只是一种平均场近似, 用平均场近似处理临界现象通常会得出错误的结果, 但弗洛里推导中两项重大误差的符号相反而刚好抵消, 幸运得到了实验结果完全支持的正确数值。德热纳这篇仅两页 (更准确说来是 1.5 页) 的论文现在已成为经典, 被称为“$n = 0$ 之发现”, 开创了高分子物理学与临界现象对

应关系的确定。具有戏剧性的是, 德热纳的这篇论文甚至比威尔逊给他看的重正化群展开的论文公开发表更早, 由此可见他工作的节奏。威尔逊的新理论意义非凡, 按他的框架, $n=1$ 对应于气体, 而 $n=3$ 对应于铁磁体, 他把这些临界现象统一起来了, 解决了一个重要难题, 这是他荣获 1982 年诺贝尔物理学奖的重要依据。高分子不是相变, 也没有瞬时对称破缺 (spontaneous symmetry breaking), 但是重正化对称的本质可以解决高分子的排除体积问题, 把统计物理学中看来仿佛更完全不相关的两类重要的难题进一步统一起来了, 这就是德热纳的贡献, 对统计物理学和高分子科学二者都产生了巨大的冲击。理解重正化群的展开需要高深的数学物理知识, 对于理论小圈子外部的人是很难的。德热纳又一次表现出他作为教育者的才能, 他把重正化群翻译成了化学语言: 要了解一条长链的性质, 可以把它分解为若干段, 每段又有若干单体单元, 德热纳称这种段为链滴 (blob), 链滴内部有一定的组织, 从这种链滴可进一步用不同的规则再组织成高分子链, 可以正确表

现出它在不同环境下的行为。德热纳就这样把高分子画为一串的圆圈,在解决受限几何条件下高分子以及聚电解质的构象等问题,都起了相当大的作用,这在20世纪80—90年代成为高分子学术期刊上的风景线,受到高分子学术界的热烈响应。

第二,在英国物理学家爱德华兹(Edwards)高分子链管道模型基础之上,德热纳提出高分子链的蛇行(reptation)理论,这个英文单词也是他从希腊文创造的。德热纳的蛇行理论对高分子动力学产生了深远的影响,它主要有三个关键概念:(1)缠结线型高分子的蛇行;(2)由于近邻链的运动引起限制点的释放;(3)缠结支化高分子支臂(arm)的回缩。德热纳的概念引起与他合作的法国高分子化学家的极大兴趣,继而对整个世界的高分子学术界形成轰动的效应。德热纳也把他的解说才能发挥到了极致,如采用日常生活中常见的物品命名了“蘑菇链、刷状链、煎饼链”等,巧妙说明高分子与表面的相互作用的形象特征,给死板的学术论文带来一点轻松。

经过几年悉心研究,德热纳很快写出了最重要

的一部专著:《高分子物理学中的标度概念》, 在1979 年由美国康奈尔大学出版社发行。无独有偶, 高分子科学的另一部最重要专著——上面已经提到的弗洛里的《高分子化学原理》, 也是由康奈尔大学出版社在多年前发行的。现在已经十分清楚, 这两部专著都经得起时间的考验, 目前都已成为高分子科学家引证最多的经典著作。

也刚好在 1979 年, 蒙恩师钱人元先生的热情介绍, 我有幸加入弗洛里在美国加州斯坦福大学化学系的研究小组, 在他直接指导之下从事高分子液晶和构象的研究。与我同时进修的美国教授和博士们背后都亲切简称弗洛里为 “PJ”, 而把《原理》一书称为高分子科学的 “圣经” (the Bible), 当然没有想到 “年轻人” 德热纳 (他的朋友简称他“PGG”) 的《高分子物理学中的标度概念》这本新书, 在一二十年后就能与《高分子化学原理》并驾齐驱, 成为高分子学子书架上必不可少的参考著作。现在, 每当我看到德热纳赠我的这本书, 特别是在扉页上他亲绘的那线条流畅的舞者, 题寓 “生命中的缠结”, 就情

不自禁地想到: 对今天和将来若干代高分子学子而言,《原理》可视为“旧约”, 而《标度概念》真可比拟为“新约”。弗洛里 (PJ), 德热纳 (PGG) 和高分子 (Polymer) 都是字母P开头, 也是天意铸成吧!

我们再来提一下《高分子动力学导引》一书, 它虽然篇幅很小, 可看成《高分子物理学中的标度概念》中动力学部分纲要的浓缩本, 而且包含有更广泛的其他几个论题, 彼此互不相干, 德热纳在专门为中译本撰写的序言中把它们称为“拼布”, 它们共同的特点是都可以从简单概念用标度律的框架加以研究。对于偏爱短篇书籍的读者, 它们的确都是很好的导引, 简明扼要, 但包括了德热纳处理问题方法的精华。

《高分子物理学中的标度概念》一书完成后, 德热纳并没有就此却步, 终结他对高分子的研究工作。这与超导和液晶专著完成后, 就立即扬帆去发现新大陆稍有不同。其原因可能是高分子领域内还有大量工作可做吧。例如, 德热纳特别关注高分子的黏合现象, 它有极大的实用价值, 对于高分子的黏

合理论他也提出了许多与众不同的见解。由于黏合与表面密切相关,石油危机更显对于微乳液等一系列相关研究的重要,因而他又转入研究传统上是表面和胶体化学的这些对象,当然它们也与高分子明确相关。这大概就是德热纳最后两本专著写作的初衷。在这两本著作之中,一本就是《软界面——1994年狄拉克纪念讲演录》。大家知道,德热纳的诺贝尔讲演题目叫“软物质”,但这之前,“软物质”这一名词还鲜为人知。软界面也一样,开始大家也不这样叫,是他应爱德华兹之邀作1994年狄拉克纪念讲演后,才流传开的。这本书就是在讲稿的基础上大幅扩充而成的,除去对该研究领域的现状作清楚描述外,还指出了将来应该研究的方向和问题,不仅令初学者掌握入门要领,甚至资深学者也会受益良多。他这本小书的影响也很大,其后即在物理学中出现了“软……”热,许多传统领域加上软字头,就加上了新的内容,例如软凝聚态、软纳米技术、软微粒、软机械、软装置、软复合材料……,真令人振奋。

德热纳1991年获诺贝尔奖后,优先做了两件事。

一件是立即在法国200多所高中访问,向中学生们宣传讲解软物质,取得了显著的社会影响,也表现出一位科学家强烈的社会责任感,讲演内容后来汇集成一本有名的科普书《软物质与硬科学》,于1994年出版。从这些和其他一些讲演中,德热纳传递出许多有深远意义的信息:“软物质是人类未来技术中的重要组成部分,也是生命不可或缺的基石。没有软物质可能就没有生命,每一个生命结构包含遗传密码、蛋白质和生物膜的分子都建立在这个基础之上。活物质的基础是软物质,但更微妙的是,软物质常常又超出物理学王国。事实上,让人感兴趣的是它的逆向联系,生物体系一经阐明,它就能提供给我们全新的思想,来引导我们的新发明,因而物理学往往受惠于生物学的研究。”另一件事就是紧张投入了润湿和反润湿动力学的研究工作,这些现象在日常生活中随时随处都可见,而且密切相关于纺织、印刷、汽车、宇航等工业,意义重大。根据这些研究,他与亲密的合作者共同完成了最后一部学术专著《毛细和润湿现象——液滴、气泡、液珠和表面

波》的法文版和英文版。

从上述记录不难清楚看到，德热纳一系列学术专著的出版，正好完全反映了他丰富学术生命的轨迹。作为物理学圈子外部的人，我自己猜想，主流的物理学也许更强调正规，更重视形式上的规范性和数学化，正规的理论家可能认为量纲分析这种“粗糙”的原始方法只可用于工程，对由此导出的标度律不以为然。但是，对于如此丰富而复杂的介观尺度的对象，德热纳的处理方法已经是再好不过了，如果还有更好的“物理学”，为什么还不肯现身呢？在专门为中译本写的序言中，德热纳本人这样来评论这种方法：“在描述物理现象中，要将全部细节融为一体，极为经常是既无望又无用的。我们需要的正是一种简单的标度公式，其中的系数可取用独立的实验点来加以调整。那样一种公式极其优美的价值是使我们能简单理解：何谓过程？何谓根本因素？我真心希望，这种精神将会扩散至以理解敏锐著称的中国公众。”由此可见，他对这种方法抱有极大的信心，可以说这种处理方法对复杂现象具有普适性。

尽管如此，也许在20世纪前半叶中，理论物理学家群星的光环确实太过于耀眼，德热纳多次自贬为“半理论家”，虽然他是一米九几的高个子，还戏称从事“软物质”研究的物理学家就像寓言中的“小矮人”，当然这些都只是笑谈而已。

德热纳堪称是20世纪后半叶物理学的全才之一，德热纳生前以不能与朗道和费曼有缘深交而倍感遗憾。也许，德热纳从感情和风格上与费曼更近，受的激励更多，他曾说：“就我而言，因为养育于一种法国方式，对于正规化总有盲目尊重，游戏的改变者就是费曼的《物理学讲义》；我们这一代，他那套书中的信息，它的批判性，它的爆发力量，都给人一种朝圣之旅的经历”。这些切身的经验对于今天的物理学子，仍有教益。德热纳在他的写作中，也实践了这种简单而直观的表现方式，这就跳出了“纯粹”理论家的小圈子。但是，德热纳有他自己的特点，这是完全不同于他人的。我个人认为最突出的有三点：其一，德热纳选择的是日常生活中常见尺寸中的物理对象，它们虽常见，但太复杂，传统正式的物理学

家认为是不“纯粹”的, 因而无法下手, 这反过来从而成就了他。德热纳之前的物理学大师, 关注的尺度不是太大就是太小, 完全忽视了极其重要的这种介观的领域。其二, 德热纳特别推崇科学的艺术性, 提倡灵活、实用、简洁的风格。德热纳告诫大家: 不要绝对相信只有依赖昂贵仪器才能进行科学研究的说法, 简朴的实验也可以产生伟大的科学思想, 他热忱地称之为“富兰克林 (Franklin) 精神”。富兰克林在湖面上散布油滴以形成一层单分子膜, 就可以计算出分子尺寸, 德热纳认为这才是真物理学。正因如此, 他对所谓“大科学”, 则始终持有异议, 认为它对真正的科学少有贡献。第三, 德热纳不是象牙塔中的书呆子, 他对产业和社会的实际问题有深刻的洞察力。他说: 要能做到可以解决一个重大意义的实际问题, “与能求解统计物理学中一道高雅正式的难题相比, 我会感到更自豪”。他担任了通用电器 (General Electric)、埃克森石油公司 (Exxon)、罗纳普朗克公司 (Rhone Poulenc) 和罗地亚公司 (Rhodia) 等一些全球著名公司的科学顾问或董事会成员, 对他

们的一些决策据说也有重要影响,只是目前仍不能公开而已。

德热纳是一位才华横溢的人,凡与他有过交往的人都有这种共同的感觉。德热纳多才多艺,善于素描,这是他从少年时期起就养成的爱好,最新出版的《P. G. 德热纳对科学的影响,卷 I》封面上的素描就出自其手笔,是他 1991 年在斯德哥尔摩领取诺贝尔奖期间从雕塑临摹创作的。1988 年在成都讲学期间,我专门请了一位著名画家陪他参观四川画院的中国画展,他表现出了极大的兴趣,后来他赠我一幅他的自画像,据我所知,这也是德热纳唯一的一幅自画像。在《高分子动力学导引》中译本中我曾怀着敬意加以转印。德热纳极善于与人口头和书面交流,充满了高尚的情趣,是一位真正的文化人,他能够把许多东西恰当地纳入不同文化的范畴。他说:“高分子同样涉及文化,巴赫就古钢琴所为,正是库恩和弗洛里对高分子所为”。对于高分子科学的基础理论而言,如果说弗洛里他们是巴赫,德热纳就是当之无愧的贝多芬,我们要了解高分子,不可不听他们的天

籁之音,这些旋律就是高分子科学的真谛,它将会伴随一代又一代高分子科学家和工程师的成长。

2007 年 5 月 18 日清晨,德热纳像往日一样坐到了他的书桌前,准备开始一天的工作,但他再也不能站起来了,从此永别了这个“软物质”的世界,他的家人把他与钟爱的双亲合葬于巴黎郊外蒙鲁日堡墓园中的石棺里。德热纳没有留下任何遗言,但他还想说点什么呢?回溯至 1991 年,还是这十二月的隆冬季节,在斯德哥尔摩,德热纳即将从国王手中接到金质奖章之前夕,极其豪华的讲演大厅里灯火辉煌,面对包括几十位诺贝尔奖获得者在内的几百名听众,他发表了著名的题为“软物质”的诺贝尔物理学讲演,最后他离开了讲稿,也离开了物理学,大声用英文朗诵出了与“软物质”密切相关的一首法国小诗:

游戏海洋,游戏陆上;

不幸啊,一举天下名扬。

富贵世上,虚假闪亮;

到头啊,都是皂泡一场。

三百多年前，牛顿曾发出感叹，自喻为海滩上玩耍的孩童，找到一颗颗美丽的卵石；今天，“当代牛顿”——德热纳——这位“顽童”，吹出了一个个美丽的皂泡，它们同样也是那样五光十色！这些卵石和皂泡，除了使人想到科学上牛顿的刚体和德热纳的“软物质”外，它们是否还向世人昭示些什么呢？

在写完这长篇译序后，译者如释重负，首先向读者的耐心阅读表示诚恳的谢意。同时，还想对两位好友表示感谢，他们是物理学家陆坤权教授（中国科学院物理研究所）和刘寄星教授（中国科学院理论物理研究所），二位学兄也是德热纳先生的物理学思想在中国最积极的宣传者，他们关于“软物质”的教材（《软物质物理学导论》，北京大学出版社，2006）已广为流传。

最后，借此机会向美国麻省大学阿默斯特分校的美国国家高分子研究中心前主任、高分子科学与工程系 Shaw Ling Hsu（徐晓林）教授多年的帮助表示感谢，正是他于 1987 年伴译者同赴美国华盛顿的

世界银行中国项目办公室,才促成了德热纳与中国内地的一面之缘。

吴大诚

2012 年 12 月 14 日

于美国麻省阿默斯特

原序

《林舍课程》丛书[①]中，关于高分子动力学论题

① “林舍课程” (Lezioni Lincee) 是一套丛书，系由 IBM 意大利公司提供赞助、通过意大利的林舍国家科学院 (Accademia Nazionale dei Lincei) 组织、覆盖整个自然科学和经济学的一系列名家讲演的讲稿基础上而产生的。受邀的讲演者均是各门学科在国际上公认的大师，宗旨是要求他们聚焦 (mise au point) 该学科的前沿、对于当代最有兴趣的科学论题进行有洞察力的探究，而听众主要是大学的研究生和教员。林舍科学院创建于 1603 年，这里的 “林舍” 既不是地名，也不是人名，而是由复合词 Lynx-Eyed 的意大利语发音而来，意思是 “山猫的敏锐眼光”，山猫 (即 Lynx，或译猞猁，是一种猫科动物) 也成为了这一科学院的徽记，故有人曾经将它译称 “山猫学会”。科学革命先行者伽利略于 1611 年当选为林舍科学院的院士，此后他在签名中就重新写为了 Galileo Galilei Linceo，这也是对 “林舍” 有重要意义的一点注释。——译者注

的这份讲稿是 P. G. 德热纳 (de Gennes) 教授于 1986 年 12 月在意大利米兰工学院对教员和研究生讲授的。

近几十年来, 高分子动力学的论题以非常快的节奏发展, 德热纳教授是该领域的活跃开拓者。尤其是, 已经出现一些新的理论概念, 其目的之一是把不同现象联系于统一框架。

德热纳教授并不想对整个论题进行完整的讨论, 他宁愿集中于某些特定的题目。

第一章 (原先在米兰讲授的第一讲和第二讲) 包含高分子链动力学某些总的方面。在对此论题给出一般简略介绍之后, 分析了稀溶液中孤立链的运动。对整体的和局部的形变模式进行了讨论, 涉及不带电荷的链和柔性的聚电解质。然后, 注意力集中到高分子熔体; 并借助于链的 "蛇行" 概念阐明了熔体的黏弹行为。继而再考虑缠结介质中的化学动力学, 并提出几个实例。同样也分析了高分子动力学某些另外的方面, 包括结晶和支化链的行为。

第二章 (原先的第四讲) 的论题是蛋白质链在

受体位置附近的构象,这是分子生物物理学中最重要的问题。德热纳教授使用统计方法推导出此问题某些相关的构象参数,最重要的是构成一个环的氨基酸之极小数目。蛋白质的这一研究已于 15 年前就完成了,但是仅在生物学讨论会上作为口头评述而发表。

在题为“液体在固体上的‘干’铺展”的第三章(原先的最后一讲)中,从最基本的方面考虑了不同铺展系数液体润湿表面的一般现象。同样也考虑高分子熔体的特殊实例,此处遇到许多新的可能性:或许熔体在壁表面上的反常滑移,或许在某些其他情况下链对于壁的反常黏附。

第四章(原先的第三讲)是溶剂中高分子链降低湍流损耗的问题。从湍流的流体动力学方面与强烈扰动构象高分子链的黏弹行为相结合的观点看来,这个题目似乎特别错综复杂。这一讲很接近德热纳教授在 1986 年的《物理学》[*Physica* **140A** (1986), 9–25] 期刊上发表的论文“论减阻的标度理论”,这里转载得到了出版者的允许。因为这一讲在各讲中

是最有尝试性 (和难度高) 的部分, 故将它刊于最后一章。

就这许多问题而言, 依赖于所选择的体系, 大自然对于我们的提问有多种答案。然而, 这些讨论有助于罗列出一些可能的答案, 并提出新的问题。

Giuseppe Allegra

米兰工学院化学系教授

1990 年于意大利米兰

目录

作者为中译本所写的序 i

译者序 i

原序 i

第一章　高分子链的一般特点 **1**

1.1　长链分子的物理状态 1

1.2　孤立链 5

1.2.1　孤立链的整体运动 5

1.2.2　链的整体弛豫时间 6

1.2.3 内部形变模式 9

1.2.4 柔性聚电解质的特殊情况 13

1.3 熔融线型高分子: 力学和物理性质 14

1.3.1 黏弹性 14

1.3.2 蛇行概念 14

1.3.3 自扩散和黏结 16

1.4 缠结介质的化学动力学 18

1.4.1 一些实例 18

1.4.2 小分子的情况 19

1.4.3 蛇行所致的输运 20

1.5 补充的研究方向 23

参考文献 24

第二章 组装折叠多肽链特定受体所需氨基酸的极小数目 25

2.1 引言 25

2.2 单环问题 27
2.2.1 问题的陈述和允许构象数目 27
2.2.2 端基位置和取向 29
2.2.3 “成功”构象的数目 31
2.3 讨论 34
2.3.1 对于多种序列可否得出同一构象? 34
2.3.2 蛋白质表面的效应 37
2.4 多环问题 37
参考文献 40
后记 41
第三章 液体在固体上的“干”铺展 43
3.1 总的目标 43
3.2 最终的“烙饼” 45
3.3 “干”铺展的动力学 48
3.4 特殊体系 51
参考文献 53

第四章 减阻的弹性理论 55

4.1 引言 55

4.2 瀑布流理论 58

4.2.1 时间判据 58

4.2.2 钝化区域 60

4.2.3 第一种方案: 半伸直链 66

4.2.4 第二种方案: 强烈伸直链 71

4.3 近壁处的流动 73

4.3.1 关于纯流体的回顾 (Tennekes 和 Lumley, 1972) 73

4.3.2 高分子溶液的 Lumley 模型 (Lumley, 1973) 76

4.3.3 第一种方案的修正 76

4.4 结论和展望 79

4.4.1 弹性和黏性 79

4.4.2 另外的弹性体系 80

4.4.3 第三种方案 82

4.4.4 待决的问题 82

参考文献 83

附录 1　软物质——1991 年诺贝尔物理
学奖讲演稿 . . . . . P. G. 德热纳　87

附录 2　迎接科学前沿的全方位挑战
——1991 年诺贝尔物理学奖
获得者、“当代牛顿” 德热纳
教授印象记 . . . . . 吴大诚 107

中英对照索引 121

英中对照索引 127

第一章

高分子链的一般特点

1.1 长链分子的物理状态

[1]

我们从一些特例开始:

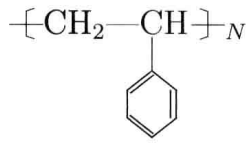
(a) 聚乙烯

$\cdots$—CH_2—CH_2—$CH_2\cdots$, 或$\{CH_2—CH_2\}_N$

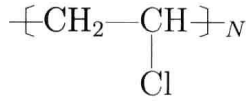
化学序列是线型的 (即没有支化), 由 N 个单体

单元构成.

(b) 聚苯乙烯



(c) 聚氯乙烯



这三种材料都存在于日常生活中. 其产量已经超过了金属, 与金属不同, 人们认识它们还只有半个世纪! 从一开始我们就应注意, 一个分子中单元的数目 N 可能十分大 (高至 10^5). 从化学观点看来, 要构成这种长度的链, 就意味着要**毫无错误**地将同一单元操作重复 (至 10^5 次): 真是一种**绝技**! 普通高分子要出错误, 沿着链将有很多缺陷. 但是, 采用十分讲究的化学技术 (例如参见 Champetier 和 Monnerie, 1969) 有可能在基础研究水平上避免缺陷的存在.

[2] 高分子的化学研究最初阶段是相当困难的. Staudinger 的耐心工作建立了大分子的合成. 然而, 他的工作在被接受之前遇到很大的阻力. Staudinger

本人也犯了一个错误: 他认为所有线型大分子都具有刚棒的形状. 稍后, Kuhn 的功绩在于发现溶液 (或熔体) 中大多数线型高分子实际上是相当柔性的, 这种柔性使其具有变化多端的性质.

线型柔性高分子具有什么物理状态?

(a) 在高温下, 它形成缠结链的**液体**.

(b) 冷却时, 在大多数时候, 可以得到**玻璃**: 例如某些塑料包装用的聚苯乙烯正是这种玻璃.

(c) 在适当条件下, 高分子冷却可以**结晶**. 结晶的机理是相当复杂的, 它仍然是讨论的热门主题 (Faraday Transactions, 1979). 通常, 假若从液相开始, 结晶只是部分的. 但是, 这导致一种有趣的力学性质: 在玻璃态基体中结晶部分形成 "自发复合材料".

现在, 高分子 "冶金学" 正在发展, 它将变得与金属冶金学一样丰富, 当然有一些重大差别. 一种差别涉及**合金**: 试图将两种高分子混合, 以改进其性

质. 然而, 要得到这些合金将是相当困难的.

在液相中可以混合的高分子对 (A, B) 之数目很少. 其原因是范德瓦尔斯力, 例如参见 de Gennes (1984). 十分幸运, 要使 A 和 B 的性质杂交还存在另外一些方法. 最普通的是产生某些 "统计共聚体":

$$\cdots\cdots ABBABAAA\cdots\cdots$$

[3] 例如, 在生产合成橡胶中这些共聚体是很重要的. 另一不同方法 (更昂贵一些, 然而将来会更有意义) 是使用 "嵌段共聚体":

$$[AA\cdots\cdots A]_N—[BB\cdots\cdots B]_M$$

$A—B$ 这一类二单元组本身自发排列在液相 A 和液相 B 之间的中间相中: 它可以使表面张力相当大地降低, 可以得到 A 在 B 中 (或相反 B 在 A 中) 的有趣的乳液.

高分子冶金学中另一个成果丰硕的方向是由硫化的效应而产生: 从线型链的液体出发, 借适当的化学操作, 可以把正巧彼此接近的一些链连接在一起.

能够得到相互连接链的随机点阵, 从局部看来仍然是液体, 但是在宏观水平上它可以承受压缩, 具有非零弹性模量: 即**橡胶**.

上述实例说明了柔性链可以实现的各种物理状态, 它们能导致许多应用, 同样也派生出一些统计力学的基本问题. 在下文中, 将首先面对溶剂中**稀释**链的问题, 为了**表征**高分子这是很重要的: 要测定相对分子质量 (即链的长度) 通常使用稀溶液. 然后进而讨论熔体, 理解它们对于许多实用目的至关重要.

1.2 孤立链

1.2.1 孤立链的整体运动

首先讨论浸没在溶剂中的单个线团.

在 1948 年, 依据具有均一密度的多孔海绵的类比, Debye 和 Bueche 从流体动力学观点描述了此问题. 他们发现, 涡旋不能穿透这种海绵 (除了因有一定的 "屏蔽长度" 可以忽略不计的长链). 他们得出结论, 就涉及整体性质 (如黏度和沉降) 来说, 线团具 [4]

有流体动力学半径 R_h, 它与其回转半径成正比.

这一结果对于三维是定性正确的, 已经被 Kirkwood 更加精细的分析所证实. 但是, 对于其他情况, 同样的海绵模型是不正确的. F. Brochard 考虑了单个线团受限于非常狭窄管道中的情况, 表明在这种情况下 Debye 方法定性上是错误的. 从海绵模型应当预示: 链的总迁移率与结构无关, 而且无相对分子质量依赖性, 但实际迁移率要高得多. 在物理上看来, 其发生原因是线团内部浓度涨落: 在任何瞬时, 在线团内总存在对于几个单体单元的某些 "通道", 允许溶剂更容易渗透.

1.2.2 链的整体弛豫时间

借助于力学、力学-光学或 (在一定有利的环境下) 介电测定, 我们可以确定出 (稀溶液中) 链的整体弛豫时间 τ_1. 假定 τ_1 的描述可以使用 Kuhn 和 Péterlin 的哑铃模型, 据此仅用其伸长 $\boldsymbol{r}$ 来描述链. 对于较小的 $\boldsymbol{r}$ 值, Péterlin 写出形如下式的力平衡:

$$f\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}}{\mathrm{d}t} + K\boldsymbol{r} = 0 \tag{1}$$

式中 f 是整体摩擦系数, K 是弹性常量. 这得到

$$\tau_1 = f/K \tag{2}$$

问题是确定 f 和 K 的函数形式, 而且特别要预示相对分子质量依赖性. (a) 第一种尝试 (Kuhn–Rouse) 假定, 摩擦力具有可加性, 即 $f = Nf_{\mathrm{m}}$ (式中 N 是每个链中单体的数目), 而弹性力符合于理想的高斯链: [5]

$$K \cong \frac{k_{\mathrm{B}}T}{R_0^2} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{Na^2} \quad \text{(理想链)} \tag{3}$$

于是得到了弛豫时间正比于相对分子质量的平方:

$$\tau_1 \cong N^2 \frac{a^2 f_{\mathrm{m}}}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{4}$$

(式中 T 是温度, k_{B} 是玻尔兹曼常量). (b) 实际上摩擦力不是可加性的, 使用 Debye 的语言, 假若我们讨论 Stokes 流动中的一个线团, "内部" 的单体单元对于流动是受屏蔽的, 只有 "外部" 的单体单元承受摩擦. 我们发现整体形变模式有同样的性质. 所以, 摩擦系数可取如下形式:

$$f \cong \eta R \tag{5}$$

式中 R 是线团尺寸, η 是溶剂黏度. 让我们考虑理想链 ($R = R_0$), 于是得到 Zimm 表达式:

$$\tau_1 \cong \frac{\eta R_0^3}{k_\mathrm{B}T} \cong \frac{\eta a^3}{k_\mathrm{B}T} N^{3/2} \quad \text{(理想链)} \tag{6}$$

(c) 我们怎样将这些结果推广到良溶剂中链的更普遍情况? 在这种情况下, 由于排除体积效应, 预期有

$$R \cong R_\mathrm{F} = N^{3/5} a \tag{7}$$

式中 R_F 称为 Flory 半径. 将这一 R 值代入摩擦系数 f 中. 但是, 当涉及良溶剂时, 有一点极其重要, 即我
[6] 们**必须同时校正弹性常量** K. 考虑到溶胀线团的标度定律 (见 de Gennes, 1977), 我们得到自由能 F 是伸长 r 的函数, 形式为

$$F = k_\mathrm{B}T g\left(\frac{r}{R_\mathrm{F}}\right) \tag{8}$$

式中 $g(x)$ 是无量纲的函数. 对于小 x 的情况, $g(x)$ 具有 $g_0 + g_2 x^2$ (胡克定律) 的形式, 由此得出弹性常量为

$$K \cong \frac{k_\mathrm{B}T}{R_\mathrm{F}^2} \cong \frac{k_\mathrm{B}T}{N^{6/5}a^2} \quad \text{(良溶剂)} \tag{9}$$

得出弛豫时间

$$\tau_1 \approx \frac{\eta R_{\mathrm{F}}^3}{k_{\mathrm{B}}T} \quad (\text{良溶剂}) \tag{10}$$

我们可以把线团体积 R_{F}^3 与稀溶液的黏度联系起来, 由于高分子微小浓度 c 使其黏度增量 $\delta\eta$ 具有如下形式

$$\delta\eta \approx \eta \frac{c}{M} R_{\mathrm{F}}^3 \tag{11}$$

然后引入 $\delta\eta/\eta C = [\eta]$, 我们预示出 τ_1 的形式

$$\tau_1 \sim [\eta] M/k_{\mathrm{B}}T \tag{12}$$

式 (12) 在文献中广泛被证实. 但是, 高分子科学界并不总是认识到, 良溶剂中该式的正确性依赖于标度律的式 (8), 而且还依赖于关于弹性能非平凡解的式 (9).

1.2.3 内部形变模式

我们再次来讨论良溶剂中孤立链, 集中注意频率远大于 $1/\tau_1$ 或空间尺度远小于线团半径 R_{F} 的区域.

[7] 对于每一单体单元, 写出归纳为式 (1) 的动力学方程, 可以定义出内部**模式**, 它包括下列主要特点:

(a) "取向致流": 每一单体因其位移在溶剂中将产生远程速度场, 它会影响其他单体单元; 此效应已经由 Zimm 计算出.

(b) 弹性力的归一化: 类似于式 (3)—式 (9) 对于哑铃力常量的推导, 这种效应已经包括在 de Gennes (1976—1977) 论著中.

然而, 这样定义出的模式并没有非常精确的意义. 按照经典力学, 对于模式的观念需要一条链 (有给定的 N) 的弛豫时间谱, 它由一连串离散峰所组成. 事实上, 由于上述 (a) 和 (b) 两种效应所致各模式之间非线性耦合, 变成了一种连续谱, 并不能期望有尖锐的峰, **这些模式的见解或许毫无意义**.

十分幸运, 动态标度定律仍然使我们有可能作出预示. 这一领域先驱的实验是由在 Strasbourg 和 Saclay 的两个研究小组之间协作进行的.

他们采用非常长的聚苯乙烯分子 ($M = 3\times10^7$), 其半径 R_{F} 可能大至相当于光波波长. 更精确说来,

在光散射实验中, 波矢量 q 的典型数值达到的值为 $qR_{\mathrm{F}} \sim 10$, 在这些条件下, 可以探察内部模式. 在非弹性散射实验中, 对于给定的 q, 散射光的光谱 $S(q,\omega)$ (式中 ω 是频率迁移) 变为非洛伦兹型. 这里有很易确定的半宽度 Γ_q (它随 q 很迅速增大). 实验结果与对于理想链进行的经典计算符合得相当好, 得出 $\Gamma_q \sim q^3$. 甚至 $S(q,\omega)$ 中 ω 的详细结构似乎都是正确的! 初看起来, 这一点相当令人感到惊奇, 因为涉及良溶剂, 链不是理想的. 标度理论帮助我们 [8]
理解这一结果的普适性, 它们是按下述方式得出的 (de Gennes, 1977).

(a) 当 qR_{F} 较小时, Γ_q 的特性是像一种扩散宽度: $\Gamma_q = Dq^2$. 我们假定, 扩散系数 D 具有 Stokes–Einstein 的形式:

$$D = \mathrm{const}\frac{k_{\mathrm{B}}T}{6\pi\eta R_{\mathrm{F}}} \tag{13}$$

(b) 对于任意 qR_{F}, 我们假定形式为

$$\Gamma_q = Dq^2\gamma(qR_{\mathrm{F}}) \tag{14}$$

式中当 $x \to 0$ 时, 有 $\gamma(x) \to 1$; 而当 $x \to \infty$, 则有

$\gamma(x) \to x^m$.

然后, 可按下列要求确定指数 m: 当 g 较大时, 可以探示球体内部小区域 (尺度为 g^{-1}) 的动力学. 这些动力学特性必然在整体上与链总长度 (即 N 或 $R_{\mathrm{F}} = aN^{3/5}$) 无关. 对于较大 q 值, 假若我们需要式 (14) 变得与 R_{F} 无关, 则必须选择指数 $m = 1$:

$$\Gamma_q \approx \frac{k_{\mathrm{B}}T}{\eta} q^3 \tag{15}$$

这种结构已经很好地被 Adam 和 Delsanti 的结果所证实.

在 Θ 点产生出附加的微妙状态. 对于链的静态性质, Θ 点定义成最简单的情况: 链几乎是理想的. 但是, 当 $T = \Theta$ 时链的动力学是相当复杂的. 在良溶剂中, 线团发生强烈溶胀, 可以证明, 线团上实际上并没有缠结点发生. 另一方面, 在 Θ 溶剂中, 线团紧密得多, 其缠结点数目的数量级达 $N^{1/2}$, 即非常之大. 在这些条件下, Θ 点的动力学可能受到缠结点效应的严重改变. Zimm 的描述在历史上被认为在 Θ 点是严格的, 或许是相当不正确的.

1.2.4 柔性聚电解质的特殊情况 [9]

聚电解质是带一定数量电荷的链. 在有盐存在条件下 (即当屏蔽半径小于链尺寸时), 聚电解质本身排列为几乎是经典的线团. 于是我们可以期待, 摩擦系数 f 总是由 Stokes 型表达式所给出的. 假若施加某一电场 E, 带电荷 Q 的聚电解质将以速度 V 移动, 且

$$V = QE/f \tag{16}$$

由此, 既然 $Q \sim N$, 根据式 (7), 迁移率 V/E 必然正比于 $N^{1-3/5} = N^{2/5}$. 但是, 这是不正确的. Stokes 公式 (5) 假定, 取向致流效应 (即一个单体单元对距离 r 的另一个单体单元的流体动力学作用) 具有较慢的 $(1/r)$ 空间衰减; 然而, 此处的抗衡离子 (它们被推斥至与 Q 相反的方向) 超出屏蔽长度的范围外仍能屏蔽取向致流, 于是可以**回复到 Rouse 区域**. 中性大分子的 Soret 效应中将发生类似的现象.

1.3 熔融线型高分子: 力学和物理性质

1.3.1 黏弹性

当受到十分缓慢扰动时, 熔融高分子像 (高黏度的) 普通流体一样流动. 但是, 在稍高频率 ω 之下, 它们的行为与橡胶相似. 频率的阈值 $\omega_l = 1/\tau$ 将分出两个频谱区域, 它强烈依赖于链长:

$$\tau = \tau_0 N^a \tag{17}$$

式中 τ_0 是微观时间 (在液相中为 $\sim 10^{-10}$s), 而 a 是
[10] 经验指数, 其范围是 $3 \sim 3.4$ 之间. 由于因子 N^a, τ 可能变得相当大 (ms 至数 s).

1.3.2 蛇行概念

上述黏弹行为的定性理解已经有很长历史了. 在较短时间 $t < \tau$, 链内缠结点没有足够时间发生破坏, 结果出现橡胶的行为. 在较长时间 $t > \tau$, 缠结点因布朗运动而打开, 链彼此可以发生滑移, 结果出现类似于液体的行为. 估算指数 a 的统一理论

已经费了很长时间. “蛇行” 模型 (de Gennes, 1971; 1984) 用非常简单的讨论得出 $a = 3$: 在给定的瞬时, 每一条链都受限于一根 “管道” 内, 因为它不能贯穿相邻的链. 于是, 链在该管道内像条蛇一样的运动. 管道中的运动由**迁移率** μ_{tube} 表征, 它反比于链长 $\mu_{\text{tube}} = \mu_0 N^{-1}$ (以给定速度拖动一条管道中的湿绳, 所需施加的力将正比于绳的长度). 我们可以把描写管道中布朗运动的扩散系数 D_{tube} 与迁移率 μ_{tube} 联系起来. 在时刻 t 的位移 s 服从于下列规律:

$$\langle s^2 \rangle = 2D_{\text{tube}} t \tag{18}$$

著名的爱因斯坦公式将扩散系数和迁移率联系起来:

$$D_{\text{tube}} = kT\mu_{\text{tube}} \tag{19}$$

式中 T 是温度. 建立起这些概念之后, 此处可以将 τ 定义为使链穿过原始管道长度 L 所需的时间:

$$D_{\text{tube}}\tau \cong L^2, \quad \tau \cong \frac{L^2}{D_{\text{tube}}} \tag{20}$$

既然 $L \sim N$, 且 $D_{\text{tube}} \sim N^{-1}$, 我们得出 $\tau \sim N^3$. 实

验上经常发现指数稍大于 3, 这种矛盾还没有充分理解.

[11] 由于 Doi 和 Edwards 的工作, 蛇行概念随后又导出了详细黏度理论的公式表述; 不仅仅对于小形变, 甚至对于非线性现象, 其中相当多一部分的实验数据似乎均可加以解释. 今天, 线型高分子液体已经变成流变学的模型体系.

1.3.3 自扩散和黏结

让我们假定, 采用同位素置换 (氘/氢), 或连接上一种特殊染料可以 "标记" 溶液中一条特定的链. 我们能够跟踪标记链在大尺度范围内的运动, 链因布朗运动而移动, 其位移 $\langle x^2 \rangle$ 随时间而线性增加:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt \quad (t \gg \tau) \tag{21}$$

系数 D 称为自扩散系数, 其值远小于普通分子的值, 因为链仅能相当慢地蛇行而穿过近邻. 我们强调式 (21) 和式 (18) 之间的差别. 在式 (18) 中, 所描述的是沿管道的**曲线**位移; 而在式 (21) 中, 所描述的是大尺度的沿直线的位移. 于是, 系数 D 将远

小于 D_{tube}. 事实上, 当 $t=\tau$ 时, 我们须有 $x \sim R_0$, 这里 R_0 是标记链的回转半径. 既然该链形成了理想线团, 我们有 $R_0 \sim N^{1/2}$ [例如见 Flory (1971), de Gennes (1984) 对于 R_0 的讨论]. 于是给出:

$$D=\frac{R_0^2}{\tau} \sim N^{-2} \tag{22}$$

通过同位素标记和红外光谱检测, Klein 首先测定了这些扩散系数; 后来, 通过光致变色标记和强制瑞利效应, Hernet, Léger 和 Rondelez 以更精细方式加以测定. 现在, 似乎许多实验都证实了这种 N^{-2} 的定律. [12]

Laurence 等使用相容性的一对高分子 A + B (A 是聚氯乙烯, B 是聚己内酯) 完成了不同类型的实验. 他们十分惊奇地发现, $D \sim N^{-1}$ 而不是 $D \sim N^{-2}$. 事实上, 他们的结果是相当正常的 (de Gennes, 1982): 混合物 A + B 不是理想的 (与上面讨论的实验正好相反). A 类型分子更喜欢与 B 类型分子接触. 于是, 在 A 富集的区域, 与理想混合物比较, B 型分子更容易趋及. 当我们包括这些热力学效应后, 所得到

的正是 $D \sim N^{-1}$. 当研究两种高分子 A 和 B 的黏接时, 可能也有类似变化 (de Gennes, 1982).

1.4 缠结介质的化学动力学

1.4.1 一些实例

让我们设想某一反应试剂 X 挂在一条链上, 而不同的反应试剂 Y 挂在另一条链上 (该链与上一条链在化学上是全同的). 我们希望研究下列类型反应的动力学:

$$\mathrm{X} + \mathrm{Y} \rightarrow \mathrm{XY} \qquad (\alpha)$$

或激发态样品 X^* 与样品 Y 的减活化作用:

$$\mathrm{X}^* + \mathrm{Y} \rightarrow \mathrm{W} + \mathrm{Y} \qquad (\beta)$$

实际上第一种情况是相当普遍的.

(a) 许多高分子合成均涉及自由基, 受到两个自由基 X 和 Y 复合反应的限制 (链 "终止" 反应);

(b) 受到辐射作用的高分子产生一些自由基, 然而它们彼此之间可以再发生反应, 在链间形成桥.

从基础水平上说来, 减活化作用 ($X^* + Y$) 是特别有意义的, 因为最终产物 ($X+Y$) 仍形成两种独立的链, 介质并不因反应而改变. [13]

为简便起见, 下文中我们仅局限于光学减活化作用: 反应试剂 X 和 Y 挂在两条柔性链上, 并浸没于同种链的液体之中. 我们还假定, 只要当 X 和 Y 两中心之间距离小于给定的**俘获半径** b, 反应就会发生.

1.4.2 小分子的情况

当 X 和 Y 不是挂在任何链上, 而只是在稀溶液中的小分子 (其浓度为 n_X 和 n_Y), 动力学是十分简单的:

$$\frac{dn_X}{dt} = \frac{dn_Y}{dt} = -kn_X n_Y \tag{23}$$

且

$$k = 4\pi b(D_X + D_Y) \tag{24}$$

式中 D_X 和 D_Y 是两种样品 X 和 Y 的扩散系数.

我们如何把这些结果转移到缠结分子的情况? 开始可以简单试探一下, 把式 (21) 和式 (22) 定义的

宏观扩散系数代入式 (24). 那么, 常数 k 必定要正比于 N^{-2}. 但是我们可以证明, 这种想法是错误的. 当反应试剂之间的空间距离为 b 的数量级小于链的统计尺寸 R_0 时, 将发生反应; 仅仅基于宏观概念的分析是不充分的.

[14]

1.4.3 蛇行所致的输运

反应试剂通过 "管道" 迁移的完整讨论是相当复杂的. 这里, 以依赖于空间坐标 r 的扩散系数 $D(r)$ 的符号为基础, 将要给出具有代表性的处理梗概. 我们选择变量 r 为两个反应试剂之间的距离. 在距离 r 处的流通量为

$$J = 4\pi r^2 \left(-D(r) \frac{\partial c}{\partial r} \right) \tag{25}$$

在稳态区域 (即时间较长, $t > \tau$), 该流通量为恒定值, 于是可以得到浓度分布的形状 $c(r)$. 发生反应的条件是

$$c(b) = 0 \tag{26.a}$$

另一方面, 有

$$c(\infty) = n_{\mathrm{X}} n_{\mathrm{Y}}. \tag{26.b}$$

从式 (25) 和式 (26), 可以得到式 (24) 的一般形式

$$\frac{4\pi n_X n_Y}{J}\frac{4\pi}{K} = \int_b^\infty \frac{\mathrm{d}r}{r^2 D(r)} \quad (t > \tau) \tag{27}$$

系数 $D(r)$ 是因带有两个反应试剂的链所产生两个系数的总和. 此处假定链是全同的, 而且采取代换 $D(r) \to 2D(r)$.

如何估算 $D(r)$ 的空间依赖性? 当 $r > R_0$ 时, 我们期望有宏观值 D 进到区域 $r < R_0$, 就相当于研究反应试剂在时间尺度 $t < \tau$ 的迁移. 令 s 为反应试剂在自身管道中的位移, 式 (18) 给出 s 的方均值. 对应于 s 的空间距离数量级为

$$r^2 \cong |s|\delta \tag{28}$$

式中 δ 是管道截面的直径. 式 (28) 表示的是: 每一根管道本身具有随机游动路径的形状. 于是我们导出了迁移定律 (de Gennes, 1971) [15]

$$r^4 \approx \delta^2 D_{\mathrm{tube}} t \tag{29}$$

然后得到

$$D(r) = \frac{r^2}{t} = D_{\text{tube}} \frac{\delta^2}{r^2} \quad (r < R_0) \tag{30}$$

应当注意, 当 $r = R_0$ 时, 式 (30) 回复到宏观扩散的正确形式

$$D = D_{\text{tube}} \frac{\delta^2}{R_0^2} \cong N^{-2} \tag{31}$$

假若在此处将式 (30) 代入式 (27), 所得到的表达式将与俘获半径 b 无关:

$$k \cong 8\pi D R_0 \quad (t > \tau) \tag{32}$$

将此式与式 (24) 加以比较, 可以看到式中 b 被 R_0 所代替. 关键的结论是, 在所讨论的区域 $(t > \tau)$, 最期望得到二级反应的动力学, 常数 k 正比于 $N^{-3/2}$.

这一类反应已有大量实验数据, 但是详尽理解它们还需要相当的时间: (a) 反应通常比上面讨论的那些要更复杂; (b) 相对分子质量依赖性还没有非常系统研究; (c) 甚至对于此处已经研究过的这种理想系统, 依赖于时间尺度, 都可望有区域的异常变化. 但是, 我们可以期望, 在今后几年内, 对于大分子熔体的化学动力学, 将会出现一种系统的方案.

1.5 补充的研究方向

除去此处已简略考察过的力学 (流变学和黏接) 或化学 (动力学) 研究之外, 蛇行概念在高分子物理学五花八门选题中还有应用. [16]

1. 当所讨论的链浸没于化学上全同但长度不同的链中时, 看看蛇行发生了什么? 这一方面正在系统地进行实验研究, 产生出相当微妙的理论问题.

2. 正如我们在 1.1 节中提到, 高分子在液相中的**结晶**机理仍然是矛盾的 (Faraday Transactions, 1979). 然而, 对于某些快速结晶动力学, 链有可能在非晶相中借 "吸吮" 过程而伸直, 它直接联系于蛇行 (Klein, 1979).

3. 当链**支化**时, 在柔性链液体中有何现象发生? 从理论观点看来, 蛇行似乎受到强烈的阻禁.

上述实例正好提供了链动力学的一部分 (有倾向性的!) 注释. 然而, 我们希望能有用地说明, 会聚在高分子科学中的兴趣是非常宽广的 "谱"; 从缠结点的拓扑学至黏结剂是如何工作的 ·····

参考文献

Champetier, G. and Monnerie, L. (1969) *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson, Paris.

Faraday Transactions (1979), Discussions, n. 68.

Flory, P. J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca.

de Gennes, P. G. (1971) *J. Chem. Phys.* **55**, 55.

de Gennes, P. G. (1977) *Macromolécules*, **9**, 587.

de Gennes, P. G. (1976–1977) Collège de France 的课程.

de Gennes, P. G. (1982) in J. M. Georges (ed.) *Microscopic aspects of adhesion*, Elsevier, p. 355.

de Gennes, P. G. (1984) Scaling *Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 2nd edition. 中译本: 德热纳 P. G. (2013) 高分子物理学中的标度概念. 吴大诚, 刘杰, 朱谱新, 等, 译. 北京: 高等教育出版社.

Klein, J. (1979) *Faraday Transactions*, Discussions, n. 68, J. D. Hoffman, E. Di Marzio and C. Guttman.

第二章

组装折叠多肽链特定受体所需氨基酸的极小数目

2.1 引言 [17]

从高分子物理学观点来看, 球状蛋白质使人联

想到聚皂, 其中链簇的疏水部分处于中心核体, 而亲水残基倾向于排布在外表面 (见 Stryer, 1968). 这种构象既提供**稳定性**, 又提供**溶解性**. 当然, 与聚皂相比有重大差别, 即在蛋白质上存在**特定的受体**. 那样一种受体的示意图见图 2.1. 活性位置直接涉及氨基酸数目 p. 这些受体由多肽链较长的环连接在一起. 正如 Monod (1969) 所强调, 当活性位置构象本身被规定后, 估算每个这类环所需的**极小尺寸**具有一定意义. 这种估算尤其可以得到带有一个活性位置的球状蛋白质分子质量的下限.

此问题的一种可能途径是采用计算机上实现的蒙特卡罗方法. 然而, 这样做: (a) 价格昂贵; (b) 所得见解不多. 基于粗略的统计讨论, 此处仅局限于更加适度而且直接的计算. 我们有意忽略与氨基酸亲水–憎水的亲和性有关的一切效应, 虽然这些效
[18] 应肯定非常重要. 在本章中, 首先讨论在稠密蛋白质介质中的单环. 将证明对于那样的环, 的确存在很好确定的 (而且相当大) 极小尺寸. 然后, 再扩展讨论会聚于同一活性位置的 $p-1$ 个环组成的集合, 而且

证明在这种情况下每个环的极小尺寸基本上不发生变化.

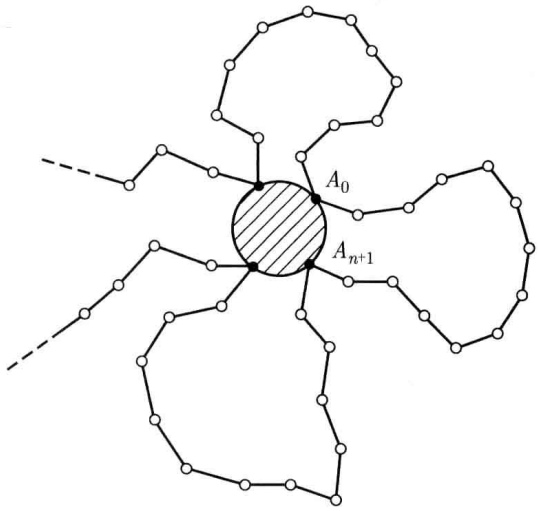


图 2.1 受体位置 (阴影线面积) 直接包含有四个氨基酸 (黑圈), 连接链 (白圈) 组成三个环和两个开端

2.2 单环问题

2.2.1 问题的陈述和允许构象数目

考虑氨基酸的某一序列 $A_0, A_1, \cdots, A_n, A_{n+1}$, 它们彼此相继出现在蛋白质的初级结构中. 可以假定, A_0 和 A_{n+1} 属于活性位置, 如图 2.1 所示. 它们的

相对位置和取向是固定的. 而假定另外一些氨基酸
[19] $(A_1 \cdots A_n)$ 对受体活性不起直接作用. 我们假设, 对于某一给定序列 $(A_1 \cdots A_n)$, 有一种 (而且只有一种), 可以达到的最低能量构象. 依赖于序列 $(A_1 \cdots A_n)$ 的选择, 于是对于我们的环可能有 20^n 种构象①. 但是, 并非所有这些构象都是可以实现的. 首先, 必须应保留的仅仅是那些构象, 即所研究的环在此构象中**不**与整个蛋白质链的其他部分交叠. 这些构象称之为允许构象. 从高分子浓体系理论中所熟知, 考虑允

① 组装一个蛋白质受体所需的多肽环最少氨基酸数目的问题, 从更基础的观点看来, 应包括两步: 第一步是从 20 种氨基酸选择出此多肽环的某一种或若干种 "正确的" 化学序列; 第二步是对给定序列的多肽链环找到某一种或多种 "正确的" 构象. 这是两个相关又不同的步骤, 但本章的叙述在有些地方似乎将二者混淆了. 因而, 此处及以下相关的论述可能有误. 20^n 这个数目是由 20 种不同氨基酸中任意挑选出 n 个, 组成一条长度为 n 的线型多肽链的排列组合方式的数目, 这与一般意义下的空间构象数是不同的概念. 按上述挑选方式确定了多肽的化学序列之后, 通常可令每个氨基酸的构象数为 5 (见后文 2.3.1 节), 则此多肽链的构象数应当为 5^n. 由此可知, 式 (1)–式 (3) 中的 $(20/e)^n$ 可能应由 5^n 代替. 然而, 无论如何, 迄今为止并没有完整的理论修正发表, 德热纳在本章首次完成的这个理论框架的原型仍然很有价值, 许多后继工作也可能进一步发展, 请参见 p.41 的后记. ——译者注

许构象对应于稠密均匀介质中的排除体积问题 (这一概念应用于蛋白质的讨论参见 Flory, 1961). 其结果是 (开始是由 Flory 借助于点阵模型推导得出的): 对于加在链上的每一个单元 A, 与链的其他任何部分均不发生交叠的概率是一常数, 粗略的数量级为 e^{-1} (此数 e 是自然对数的底). 采用这一估算, 允许构象的数目降至 $(20/e)^n$. 我们的问题在于, 要求出这些构象中有多少与组装活性位置所需几何要求是兼容的.

2.2.2 端基位置和取向

$(20/e)^n$ 种构象中的每一种, 其端基 A_{n+1} 对于 A_0 来说均对应有很好确定的位置和取向. 例如, 可以用 A_{n+1} 中 α 碳原子对 A_0 中的 α 碳原子的坐标 (x, y, z) 来标记位置. 类似地, 通过与 A_{n+1} 中酰胺基对于所选择参考态的实际取向相关联的旋转矢量 $(\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$, 可以确定出角度性质. 集合 $(x, y, z, \Omega_x, \Omega_y, \Omega_z)$ 定义为六维空间中的一点 M. 须考虑 $(20/e)^n$ 个那样的点. 而这些点是如何分布的?

既然 $n\tilde{>}4$, 角度变量或多或少随机散布 (每一变量的范围是 2π). 另一方面, 只要介质是稠密填充而且均匀的, 空间变量几乎是高斯分布, 甚至存在强烈排除体积效应时也如此. 大家知道, 同多肽链只有当 n 很大 (~ 30) 在溶液中才变为高斯型. 然而这里 [20] 所感兴趣的是具有统计序列分布的杂多肽链, 那样的体系甚至 n 相当小 ($\tilde{>}10$) 就倾向于高斯型, 这就使我们可以得出点 M 的分布函数 $\rho(M)$ 形式:

$$\rho(M)=\left(\frac{20}{\mathrm{e}}\right)^{n}(2\pi)^{-3}\left(\frac{2\pi}{3}nb^{2}\right)^{-3/2}\cdot \exp\left(-\frac{3x^{2}+y^{2}+z^{2}}{nb^{2}}\right) \tag{1}$$

式中 nb^2 是含有 n 个任意氨基酸的链之方均长度. 此分布的一般特点见图 2.2.

在全部下文中, 我们感兴趣的只是那一些**环**, 即其构象中终点十分接近起点, 或[①] $|x|,|y|,|z|\ll n^{1/2}b$. 在这种极限条件下, $\rho(M)$ 可取简单形式

$$\rho(M)\to\rho_0=C\left(\frac{20}{\mathrm{e}}\right)^{n}\cdot n^{-3/2}b^{3} \tag{2}$$

$$C=3^{3/2}(2\pi)^{-9/2}$$

① 原文为 $|x|,|y|,|z|<n^{1/2}b$, 似有误, 已改正. ——译者注

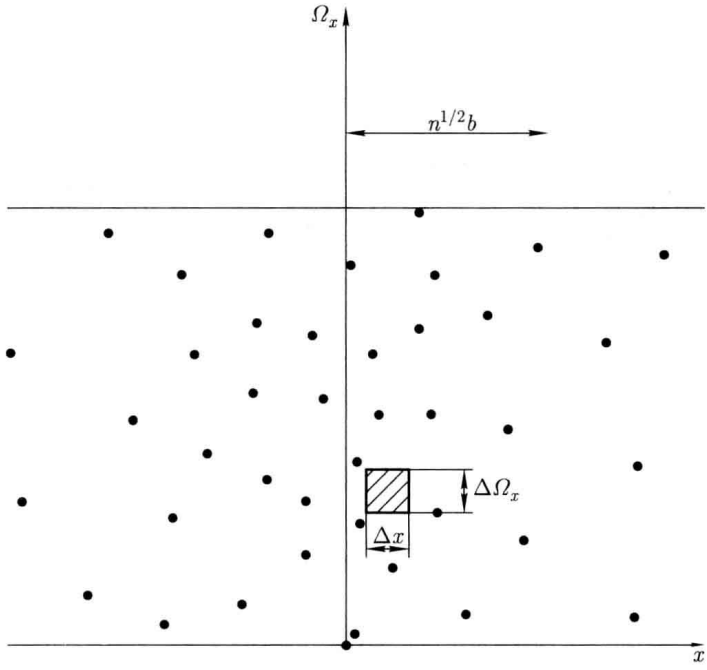


图 2.2 对于内接环各种初级序列 $(A_1 \cdots A_n)$ 最后一个氨基酸 A_{n+1} 对第一个氨基酸 A_0 的位置 (x) 和旋转角 (Ω_x) 分布. 满足于 A_{n+1} 上组装活性位置要求的区域标记为阴影线

2.2.3 “成功” 构象的数目

若该构象中 A_{n+1} 真正位于所希望组装的活性位置上, 则称为成功构象. 例如, 这就暗示 x 处于一定区间:

$$x_0 \leqslant x \leqslant x_0 + \Delta x$$

而且旋转角 Ω_x 同样也处于一定微小区间:

$$\Omega_{x0} \leqslant \Omega_x \leqslant \Omega_{x0} + \Delta\Omega_x$$

[21] (对于其他分量有类似的不等式). 而振幅 $\Delta x, \Delta\Omega_x$ 等是由于整体结构的热涨落所造成的, 本质上依赖于蛋白质的刚性. 在下文中, 所取的典型数值为

$$\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.2\text{Å}$$

$$\Delta\Omega_x = \Delta\Omega_y = \Delta\Omega_z = \frac{1}{10}\text{rad} \cong 6^\circ$$

于是, 涉及某一环的成功构象之各点 M, 将是下列微小六维体积 w 中所包含的全部点[①]:

$$w = (0.2)^3 \times 10^{-3}$$

失败概率 p_f 是任一点 M 都没有落在体积 w 中的概

[22] 率. 让我们假定, 点 M 随机分布, 平均密度为 ρ_c (下一节中将更详细讨论这一假定). 那么, p_f 由随机事件标准的泊松公式给出:

$$p_\text{f} = \exp(-\rho_\text{c} w) = \exp\left[-\left(\frac{20}{\text{e}}\right)^n \frac{Cw}{n^{3/2}b^3}\right] \qquad (3)$$

① 原文为 $w = (0.2)R^3 \times 10^{-3}$, 与正文和图 2.2 的解说不同, 似有误, 故改正. —— 译者注

成功概率为 $p_s = 1 - p_f$. 按此公式导出的 p_s 对 n 的依赖性示于图 2.3. 因为式 (3) 中 "双重指数" 特征, 对于小于某一给定的阈值 n_c 的所有 n 值, p_s 都基本上为零, 而对于 $n > n_c$, 有 $p_s \cong 1$. 取 $b = 4$Å, 而 w 为上述给定值, 可以得到 $n_c \cong 13$. 事实上, 原来应弄清楚, n_c 对于 b 和 w 选择某些精确的数值是很明显不敏感的 (只有对数依赖性).

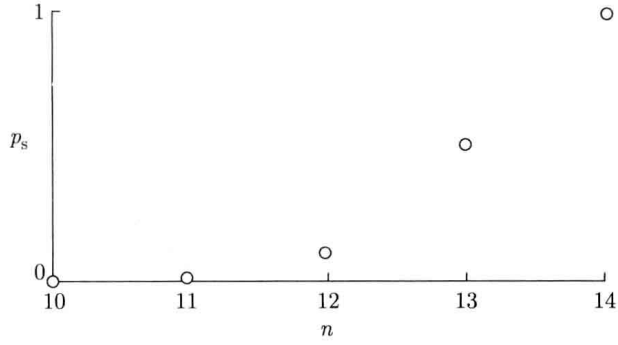


图 2.3 成功概率对环的长度作图, 注意 $n = 13$ 附近的突然变化

2.3 讨论

2.3.1 对于多种序列可否得出同一构象?

支持式 (3) 的一个基本假定是: 在 w 附近区域,
[23] 点 M 随机散布, 彼此之间无任何强相关性. 在某些情况下这可能并不正确.

例如, 考虑由 Liquori (1968) 对于氨基酸残基拟定的 "立体化学编码". 在这种模型中, 氨基酸可能只有 5 种不同构象 (即按习惯记号为角度 ϕ 和 ψ 的不同集合, 见 Edsall 等, 1966). 假若严格遵守这一规则, 可区别构象的数目必定将由 20^n 下降至 5^n; 同一点 M_0 将对应于很大数目的初级序列. 所计算得出 n_c 有更大得多的值 (~ 30)①.

但是, 我们相信, 上面对 n_c 的估算是正确的, 其原因如下: 就每一个氨基酸来说, 角度 ϕ 和 ψ 对于 Liquori 所选择的理想值均有某种微小偏差. 于是, 按照编码的严格说法有许多序列将会聚在同一点 M_0,

① 如 p.28 译者注, 在式 (1)–式 (3) 中应当采用 5^n 代替 $(20/e)^n$, 而不是代替 20^n, 因此不会导致 n_c 计算值会如此增大.——译者注

事实上它们导致出集中在 M_0 附近的点 M 之**簇** (图 2.4). 而这些点簇是彼此分离的, 还是交叠的? 只有当它们交叠时, 才可以应用上一节的计算, 既然点 M 的总密度变为均匀的.

要回答这一问题, 让我们首先估算一个点簇的尺寸. 每一个氨基酸角度的散布 ε 就意味着对最后一个基团 A_{n+1} 的取向产生某一不确定性:

$$\delta\Omega_x \sim \delta\Omega_y \sim \delta\Omega_z \sim \varepsilon n^{1/2}$$

至于说到 A_{n+1} 的位置, 因为环总尺寸的数量级是 $n^{1/2}b$, 故**一个**氨基酸角度改变 ε 将使 x、y 和 z 位移 $\sim \varepsilon n^{1/2}b$. n 个氨基酸累积的效应得到的结果大 $n^{1/2}$ 倍, 即

$$\delta x \sim \delta y \sim \delta z \sim n\varepsilon b$$

于是, 一个点簇体积近似为

$$\Delta = \varepsilon^6 n^{9/2} b^3$$

另一方面, 类似于式 (2), 可以给出六维空间中单位体积内点簇的数目:

[24]

$$\widetilde{\rho}_{\mathrm{c}} = Cb^{-3}n^{-3/2}$$

假若交叠很大, 则有

$$\widetilde{\rho}_{\mathrm{c}} \equiv C\varepsilon^{-6}n^{3}$$

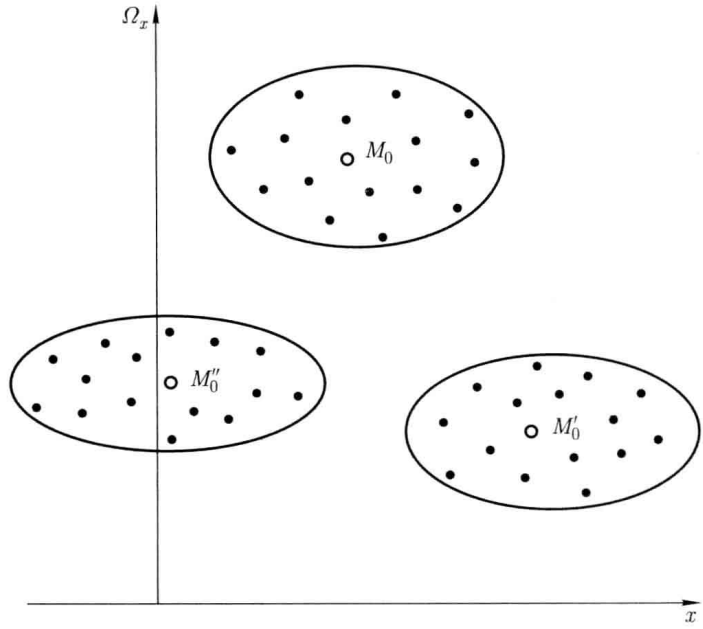


图 2.4 (x, Ω_x) 图中的成簇效应. 假若严格遵守 Liquori 的立体化学编码, 各种初级序列将给出同一点 M_0. 对编码的微小偏差将使这些点散布为 M_0 附近的点簇

根据已知结构蛋白质 $(\phi\psi)$ 平面中点的实验分布 (例如见 Ramachandran, 1968), 我们估算出 $\varepsilon \cong 0.2$rad

(或 12°). 于是, 只要当 $n > 15$, 则 $\widetilde{\rho}_{\mathrm{c}}\Delta$ 将变得大于 1. 因此 (假若我们对于 ε 的猜想是正确的), 这种 "成簇" 效应最多将使 n_{c} 增大 2 个单位, 而这并不太重要.

2.3.2 蛋白质表面的效应 [25]

受体位置不得不接近表面, 而且环有时必须达到表面. 作为一种模型体系, 可以取某一平面, 将环的路径限制在该平面划定的半空间内 (受体位置处理为平面上的点). 那样一种模型的结果仅仅是对式 (2) 中系数 C 稍加修正, 对于 n_{c} 的效应是微乎其微的.

当然, 表面同样还影响环状序列的亲水–憎水平衡, 在更精确的计算中应当包括这一点.

2.4 多环问题

当所讨论的受体位置直接涉及数目 $p > 2$ 个氨基酸时 (在绝大多数情况下这是可能的), 将有 $p - 1$ 个环. 对于所有这些环, 是否可取同样的 n_{c} 值?

初看起来, 答案似乎为 “否”. 因为第一个环限制了对于第二个环可利用的相空间大小, 如此等等. 但是, 我们相信, 答案应当为 “是”, 其原因如下.

(a) Flory 因子 $\exp(-n)$ 肯定包含所有存在的物质对一个环的效应, 尤其是其他一些环对这个环的效应.

(b) 当然, 真实情况是, 假定 p 相对较大, 许多环将会聚于由活性位置确定的同一微小区域, 这就意味着熵会减小, 因为如图 2.5 所示, 环受到径向拉伸. 熵减小是一种不利因素. 然而, 我们现在就来估算这种减小, 并证明它很微弱.

例如, 可以假定, $p-1$ 个环完全充满活性位置附近半径为 R 的球状区域. 不管系数数值, 该区域体积为

[26]
$$R^3 \sim (n+1)(p-1)v \sim npv$$

式中 v 是每个氨基酸的平均体积, 而 n 是平均链长. 每个环被拉伸至数量级为 R 的距离, 使其熵减小至 R^2/nb^2 (无量纲单位). 这对应于每个环允许构象数

目减少的因子, 其数量级为:

$$\exp(-R^2/nb^2) \sim \exp(-p^{2/3}n^{-1/3})$$

(假定 $v \sim b^3$). 对于这里所感兴趣的 p 和 n 值, 此因子将远小于 1, 完全可以忽略.

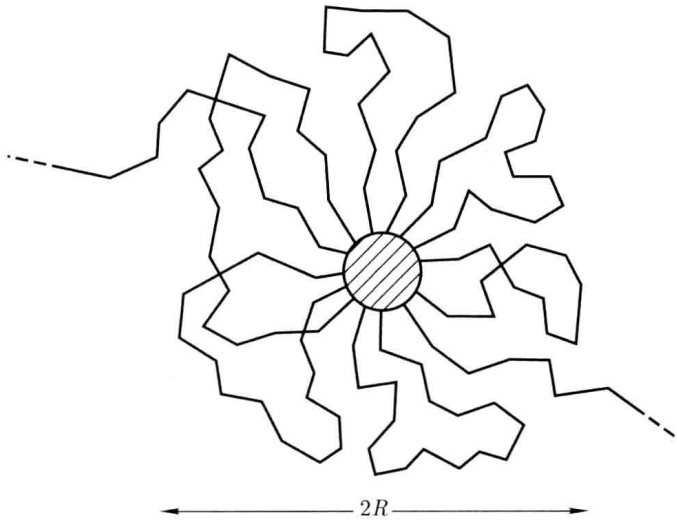


图 2.5 当环的数目较大时, 在活性位置附近的路径被拉伸, 这对应于熵减小

因此, 至少作为一级近似, 对 n_c 的估算可以应用于多环问题. 既然有 $p-1$ 个环, 各个环至少包含有 n_c+1 个氨基酸, 组装受体位置所需氨基酸的总数可能会小于 $(p-1)(n_c+1)$. 当然, 这只是下限, 尤

其是因为稳定性、刚性和溶解性的需要, 通常要求更长的链.

参考文献

Edsall, *et al.* (1966) *Biopolymers* **4**, (1966) 121.

Flory, P. J. (1961) *J. Polymer Sci.* **69**, 105, 特别参见第 4 节.

Liquori, A. M. (1968) in A. D. Ketley (ed.) *The stereochemistry of macromolecules*, Dekker, New York, vol. 3, p. 287.

Monod, J. (1969), Collège de France 的课程.

Ramachandran, G. N. (1968) 综述见 Rich and Davidson (eds.) *Structural chemistry and molecular biology*, Freeman, London, p. 77.

Stryer, L. (1968) *Ann. Biochem.* **37**, 25.

后记[①]

这种讨论是非常幼稚的. 它至少忽略了两个基本要求: (a) 假若球状蛋白质是紧密的 (内部没有空穴，具有尖锐的边界), 最终的球状蛋白质就更坚固; (b) 外表面上的氨基酸必须择优为亲水的 (而且内表面必须是憎水的). 但是, 我感觉这一计算是最佳化的. 假若在第一步上, 从 20 种氨基酸中选择, 我们并没有完全的自由度, 而只能在有憎水分子基团的氨基酸中选择, 我们将减小数量为 2 的因子 (这会粗略使魔法数从 14 移至 15). 另一方面，许多氨基酸的基态构象 (具有非常相似的能量) 不是只有 1 种，而是 2 种, 这又趋于使我们回到了原来的估算.

对于组建功能蛋白质, 这种更普适的方法同样也已经采用了, 如有更精细的论著见 K. A. Dill [Biochemistry, **29**, 7133(1990)].

---

① 德热纳的这篇后记是在其自选论文集中重印本章时撰写的, 见 de Gennes P. G. (1992) Simple Views on Condensed Matter, World Scientific, Singapore, p. 148. ——译者注

第三章

液体在固体上的“干”铺展

3.1 总的目标

[27]

就许多实用目的而言, 液体对固体表面的润湿性质都很重要. Zisman 等 (1964) 已经收集了十分广

泛的知识, 主要针对部分润湿的情况, 其中接触角可以测定, 并与界面能联系起来. 完全润湿的情况也是同等重要的, 但是尚缺一定的实验观察. 在本章中, 我们将集中于所谓完全 “干” 铺展的特殊情况, 其中液体的蒸气压可以忽略, 而固体–气体界面不带任何吸附层. 控制这一过程最重要的物理参数是铺展系数 S, 它是多年前由 Cooper 和 Nuttal (1915) 引入的:

$$S = \gamma_{\mathrm{SO}} - \gamma_{\mathrm{SL}} - \gamma \tag{1}$$

式中 γ_{SO} 和 γ_{SL} 分别是固体–气体和固体–液体之间的界面能, 而 γ 是液体的表面张力. 此处我们所感兴趣的是 S 为正的情况, 试图去理解铺展液滴的始态和终态. 作为普遍的情况来说, 终态是单分子膜, 然而将会看到: 当 S 较小时这种要求是不对的, 此处的终态必定是相对较厚的 “烙饼”. 在 3.3 节中, 将评述 “干” 铺展动力学的某些主要特点. 最后, 在 3.4 节中要陈述一定的特殊情况 (高分子和超流体).

3.2 最终的 “烙饼”

[28]

回顾俄国学派 (Derjagin, 1955) 早期的工作, 最重要的观察是: 液体薄膜对远程力是非常敏感的. 借助于 1 cm^2 上的远程能 $P(e)$ 可对此加以描述, 当 $e \to \infty$ 时有 $P(e) \to 0$. 能量 $P(e)$ 既依赖于液体, 又依赖于固体, 还依赖于薄膜厚度 e. 与此等效, 可以通过如下 “分离压” 来描写远程力:

$$\Pi(e) = -\frac{\mathrm{d}P(e)}{\mathrm{d}e} \tag{2}$$

对于一种简单的例子 (纯粹的范德瓦尔斯流体):

$$P(e) = \frac{A}{6\pi e^3} \tag{3}$$

式中 A 是 Hamaker 常数. 对于例如水那样的更复杂流体, $P(e)$ 的精确结构目前尚未充分理解, 但对一定的固体基质已经有某些可利用的数据 (Pashley, 1980).

现在考虑某一宏观液滴, 它铺展并覆盖在面积 $\mathscr{F}$ 上, 具有两个相互对抗的项:

$$\mathscr{F} = -S\mathscr{A} + \mathscr{A}P(e) \tag{4}$$

在恒定体积 $\Omega = e\mathscr{A}$ 之下, 我们对 $\mathscr{F}$ 取极小, 结果得到隐含 e 的公式 (Joanny 和 de Gennes, 1984):

$$S = e\Pi(e) + P(e) \tag{5}$$

所得的 $e(S)$ 是 S 的**降函数**. 例如, 在范德瓦尔斯情况下 [见式 (3)],

$$e = a\left(\frac{3\gamma}{2S}\right)^{1/2} \tag{6}$$

式中 a 是分子的尺寸, 定义为

$$a^2 = \frac{A}{6\pi\gamma} \tag{7}$$

[29] 假若 $S/\gamma \sim 1$, 式 (6) 给出其厚度大约可与 a 相比, 这符合普通的观念. 但是, 假若 $S/\gamma \ll 1$, 应当期望有相对较厚的 “烙饼” ($e \sim 100$Å). 这可得出许多推论.

(a) 式 (5) 或式 (6) 可以解释 Cooper-Nuttal 规则. 例如欲把一种杀虫剂散布在树叶上, 选择大的 S 值将得出薄的液膜, 于是有更好得多的覆盖性 (此问题最初由 Cooper 和 Nuttal 讨论过).

(b) 假若最终厚度 e 可以测定 (借椭圆偏光法或某些相当的技术), 式 (5) 和式 (6) 将给出关于铺展

系数的资料. 将来这些测定 (S 为正) 会变得与接触角测定 (S 为负) 一样有重大意义.

让我们以涉及 "烙饼" 边缘的技术性解说来结束这一节. 借助于包括毛细能、范德瓦尔斯力和 S 参数的方法, 可对边缘形状加以简单计算 (Joanny 和 de Gennes, 1984; de Gennes, 1985a). 其结果示于图 3.1. 所感兴趣的主要参数是恢复长度 ξ_{h}, 它描述

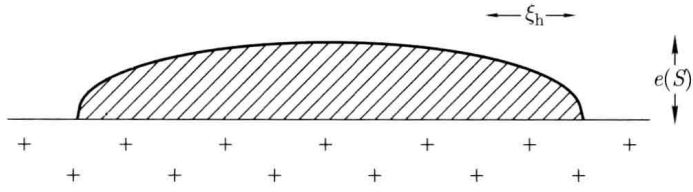


图 3.1 在 "干" 铺展中最终 "烙饼" 的剖面. 除去宽度为 ξ_{h} 的边缘区域外厚度 $e(S)$ 为恒定值

出边缘区域的水平尺寸, 其值对范德瓦尔斯力的情况为

$$\xi_{\mathrm{h}} \sim e^2/a \tag{8}$$

边缘的线性能 $\mathcal{T}$ 之数量级为 (忽略对数因子):

$$\mathcal{T} \sim S\xi \sim \gamma a \tag{9}$$

对于随机表面 (即从一点至另一点其 S 值稍有改变 [30]

的表面) 上的 “干” 铺展, 这些考虑十分重要, 更详尽可见 de Gennes (1985b) 和 Joanny(1985).

3.3 “干” 铺展的动力学

基本情况示意于图 3.2. 前锋流体显示出一定的动态接触角 θ, 它依赖于接触线速度 U. Hoffmann, Marmur 和 Tanner 分别用三种实验表明, 对于各种不同的液体和固体, U 和 θ 之间的关系是普适的:

$$U = \text{常数} \cdot \frac{\gamma}{\eta}\theta^3 \quad (l \ll 1) \tag{10}$$

式中 η 是液体黏度. 初看起来十分令人惊奇, (U, θ) 关系并不包含铺展系数 S. 例如, 假若我们按照不可逆热力学设想, 耗散 $T\dot{\Sigma}$ (每单位长度接触线上的)
[31] 是通量 (U) 和力 F 的乘积, 后者是 “未补偿的 Young 力”:

$$F = \gamma_{\mathrm{SO}} - \gamma_{\mathrm{SL}} - \gamma\cos\theta \tag{11}$$

$$\cong S + \frac{1}{2}\gamma\theta^2 \quad (\theta \ll 1) \tag{12}$$

在典型条件下 $(\theta = 10^{-2}, S/\gamma = 10^{-1})$, 角度校正 $\frac{1}{2}\gamma\theta^2$

的量只占主要力 S 的极小一个分数 (10^{-3}). 因此, S 不出现在式 (10) 中不致太令人惊奇.

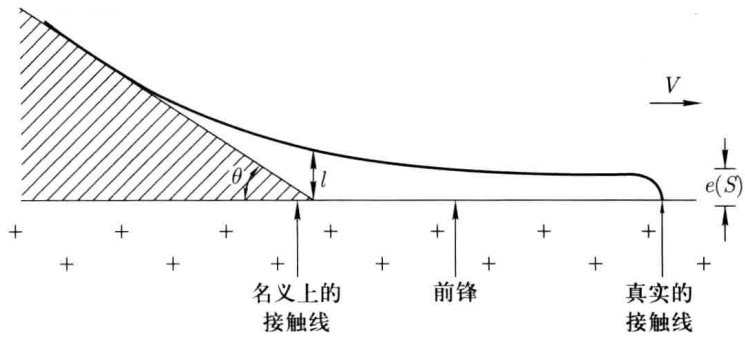


图 3.2 在完全润湿流体的 “干” 铺展中前锋剖面的详图. 跨越线宽度 l 的数量级为 a/θ

其解释应该是因为在宏观液滴前面有**前锋膜**存在, 此膜多年前已为 Hardy 所检测出, 其性质已由 Marmur(1983) 在最近的综述中加以分析. 从理论方面看来, 十分清楚, 这些膜依赖于远程力, 其详细分析有两个研究小组在进行: (a) Teletzke, Davis 和 Scriven 多半考虑湿铺展, 进行了大量的计算机计算; (b) Hervet 和本书作者 (de Gennes, 1985a; Hervet 和 de Gennes, 1984) 集中于简单范德瓦尔斯膜的干铺展.

主要的结论是, 式 (12) 所描述的自由能的大部分 S 完全消耗在前锋膜上, 而剩余的能量 $\left(\frac{1}{2}\gamma\theta^2\right)$ 则消耗在宏观黏性流动中. Huh 和 Scriven(1971) 早就讨论过前锋边缘上的这种流动, 对于 θ 较小的情况, 对应的耗散可以使用润滑近似十分简单加以推导, 即有

$$T\dot{\Sigma}_{\text{宏观}} = KU^2/\theta \tag{13}$$

式中 K 几乎是恒定的 (为 θ 的对数函数). 令 $T\dot{\Sigma}_{\text{宏观}}$ 等于 $\frac{1}{2}\gamma\theta^2$ 所做的功, 马上可以得到式 (10) 的实验规律.

这产生出一些有实用意义的推论:

(a) 可以看出, 动力学最后竟与 S 无关 (对于 $S > 0$). 因此, Cooper–Nuttal 定律不能够由动力学效应加以解释, 而完全依赖于最终平衡态的性质 [式 (5)]; [32]

(b) 有许多易犯的错误, 例如, 认为较大耗散项 SU 等于宏观损耗 $T\dot{\Sigma}_{\text{宏观}}$, 就完全不对. 这种类型的错误已在文献中出现.

上述讨论局限于水平铺展, 可忽略重力效应. 垂直铺展的情况同样也有一定意义 (de Gennes, 1984). 例如, 假若将一个垂直平板以**缓慢**速度 U 推入润湿液体容器内, 液体甚至会沿着平板逐渐形成稳态的润湿流体膜. 在该膜的下部分, 存在因分离压和流体静压之间的拟静态平衡, 对于范德瓦尔斯流体得出厚度 $e \sim h^{-\frac{1}{3}}$ (式中 h 是高度). 但是, 在膜的上部分, 其厚度 $e(h)$ 更快减小, 与水平情况 ($e \sim h^{-1}$) 相比要快得多. 这些讨论在土壤物理学中或许有一定意义.

3.4 特殊体系

(1) 正如 Ghiradella, Radigan 和 Fritsch(1978) 所特别指出 (同样也见 Sawicki, 1978; Arslamov 等, 1971), **高分子熔体**有非常特殊的铺展定律. 根据在 1979 年 (de Gennes, 1979) 所提出的注释, 可能理解一定的 (并非所有的!) 区域, 即接近平滑表面的高分子流动倾向于一种极其反常的滑移. 这种想法得到

B. Maxwell 使用透明挤出机的某些早期实验的支持 (Galt 和 Maxwell, 1964), 同样也得到 Burton 等 (1983) 使用更新的流变学研究的支持. 这种强烈滑移的后果已经明了 (Brochard 和 de Gennes, 1984): 所预示液滴的瞬时剖面必然显示出特征的“脚”.

(2) **超流体氦**[4] 是铺展实验有趣的待选对象, 但
[33] 从理论方面所知甚少. Joanny (1985) 考虑了 $S = 0$ 的非常特殊情况, 并得出液滴宏观铺展的一种精确自相似解. 在这种情况下, 当时间 t 较长时, 所有可利用的毛细能都变化为动能, 而接触线以恒定速度 U 前进. 但是, 对于大多数固体, 可以预望将有 $S > 0$, 而不是 $S = 0$. S 为正的这种情况非常神秘, 尚不知能量 S 走向何方! 下列三种选择都有可能:

(a) S 可能转化为宏观流动的动能. 于是这会导致 $U(t)$ 极快增长 (随时间呈指数增大). 然而, 这种假定尚存疑问: 正如 3.3 节所指出, 对于黏性液体, 设想 S 可以驱使宏观运动是完全错误的. 对于超流体氦可能保持类似的特点;

(b) S 可能用于形成毛细波;

(c) S 可能在氦前锋膜中产生涡线.

十分清楚, 我们还需要对实验作长期的规划, 以便了解当氦在固体上铺展时真正有何发生!

参考文献

Arslamov, V., Ivanova, T. and Ojar, V. (1971) *Kokl. Phys. Chem.* **198**, 502.

Brochard, F. and de Gennes, P. G. (1984) *J. Physique Lettres* **45**, L-597.

Burton, R., Folkes, M., Narb, K. and Keller, A. (1983) *J. Mater. Sci.* **18**, 315.

Cooper, W. and Nuttal, W. (1915) *J. Agr. Sci.* **7**, 219.

Derjagin, B. (1955) *J. Colloid* (USSR) **17**, 191.

Galt, J. and Maxwell, B. (1964) *Modern Plastics*, Dec. 1984.

de Gennes, P. G. (1979) *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*) **288B**, 219.

de Gennes, P. G. (1984) *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*) **298**

(2), 39.

de Gennes, P. G. (1985a) *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827.

de Gennes, P. G. (1985b) *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*) **300**(2), 129.

Ghiradella, H., Radigan, W. and Fritsch, H. (1978) *J. Colloid Interf. Sci.* **51**, 522; 本文列出了该研究小组较早期的可靠文献.

Hervet, H. and de Gennes, P. G. (1984) *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*) **299** (2), 499.

Huh, C. and Scriven, L. (1971). *Colloid Interf. Sci.* **35**, 85.

Joanny, J. F. (1985) 学位论文, Paris.

Joanny, J. F. and de Gennes, P. G. (1984) *C. R. Acad. Sci.* (*Paris*) **299** (2), 279.

Marmur, A. (1983) *Adv. Colloid Interf. Sci.* **19**, 75.

Pashley, R. (1980) *J. Colloid Interf. Sci.* **78**, 246.

Sawicki, C. (1978) in J. Padday (ed.) *Wetting, spreading and adhesion*, Academic Press, New York.

Zisman, W. *et al.* (1964) *Adv. Chem. Ser.* **43**, 1.

第四章

减阻的弹性理论

4.1 引言

[34]

稀溶液中柔性高分子可以非常显著地降低湍流损耗 (Lumley, 1969). 此效应主要 (试探性) 的解释归于 Lumley (1973). 他强调指出, 只要当一定的流体动力学频率高于线团的弛豫速率 $1/T_z$ ("时间判

据"), 就可能发生显著的黏弹效应. 然后他提出更苛刻的假定: 即在湍流区域, 溶液的行为与假想通过拉伸流动区域的**黏度强烈增大**的流体相似. 另一方面, Lumley 注意到, 对于壁附近的湍流, 层流附壁层的黏度仍然保持**较低**, 此种看法正符合于良溶剂中稀释线型高分子的黏度测定数据, 表现出剪切变稀 (Graessley, 1974). 从上述假定出发, 超出层流层后小心匹配速度和应力, Lumley 可以证明管道流动中总的损耗必定下降.

这种解释已被相当普遍接受. 然而, 现在又提出了一个问题: 在高分子注塑的最新实验中, 管道中心也发现了减阻作用, 此条件下并未涉及壁效应 (McComb 和 Rabie, 1979; Bewersdorff, 1982, 1984).

这一观察促使 Tabor 和本书作者 (Tabor 和 de Gennes, 1986) 尝试完全不同的方法: 即首先讨论均匀各向同性三维湍流的性质, **没有任何壁效应**, 但存
[35] 在有高分子添加剂. 这种 "瀑布流理论"在 4.2 节中叙述. 其中心思想是, 在小尺度 (高频) 内高分子的效应不能用黏度描述, 而应当用**弹性模量**描述. 高

频下弹性行为的一般观点对于熔融缠结链是经典的(Graessley, 1974). 它对于稀释高分子同样也重要. 在我们的方法中, 黏性效应几乎很平常, 甚至无须区别溶剂黏度与溶液黏度.

在 4.3 节中再回头讨论壁湍流, 并试图对 Lumley 方法给出改进, 其中在距壁的每一距离 y 上, 我们有一条瀑布流, 但它进行了弹性截尾. 这给出了极小旋涡尺寸 r^{**} 对距离 y 的定律, 它与 Lumley 的黏性效应定性上就不同. 然而, 净的结果仍然是使中间 "缓冲层" 增大. 由此可以期望减阻作用, 虽然我们并没有完成对 Lumley 匹配方法的详尽类比.

在 4.4 节中, 将罗列出某些更一般的体系, 它们在湍流中可以显示出减阻作用. 某些体系弹性占优势, 而另一些或许黏度占优势.

我们的整个讨论是极其定性的. 然而, 即使在这种朴实的水平上, 均能对可能的瀑布流和流动进行富有成果的分类. 例如, 在体积湍流中, 有三个控制参数: (a) 每一单位质量的耗散 ε; (b) 高分子的链长, 或相当于每个链上的单体数目 N; (c) 单体浓度

c (或每 cm^3 中的线团数目 $c_\mathrm{p} = c/N$).

这种三维参数的空间可以分解为几个区域, 其中对于瀑布流必定将有不同的情况发生. 鉴别这些情况自然是未来实验研究的目标.

[36]

4.2 瀑布流理论

4.2.1 时间判据

出发点是 Kolmogorov 对于均匀各向同性三维湍流的经典观点 (见 Tennekes 和 Lumley, 1972).

在每一空间标尺 (r) 上, 总有其特征的涨落速度 $U(r)$, 它与 (r) 相关所服从的条件为

$$\frac{U^3(r)}{r} = \varepsilon = 常数 \tag{1}$$

必须将特征频率 $U(r)/r$ 与一个线团的 Zimm 弛豫速率相比较 (Stockmayer, 1976; de Gennes, 1979):

$$\frac{1}{T_z} \cong \frac{kT}{\eta_0 R^3} \tag{2}$$

式中 k 是玻尔兹曼常量, T 是温度, η_0 是溶剂黏度, 而 R 是线团静止时的回转半径. 集中注意良溶剂

中柔性和中性的线型高分子, 这里遵守 Flory 定律 (Flory, 1953; de Gennes, 1984):

$$R \cong N^{3/5} a \tag{3}$$

a 是单体尺寸, 而 N 是每个线团中单体单元的数目.

在大尺度 r 下, 流体动力学频率 U/r 小于 $1/T_z$. 但是, 假若减小标尺, 可以达到某一数值 $r = r^*$, 使两个频率变成相等. 于是

$$U(r^*)T_z = r^* \tag{4}$$

求解耦合方程式 (1) 和式 (4), 我们得出

$$r^* = (\varepsilon T_z^3)^{1/2} \quad (\sim N^{2.7}\varepsilon^{1/2}) \tag{5}$$

$$U^* = (\varepsilon T_z)^{1/2} \quad (\sim N^{0.9}\varepsilon^{1/2}) \tag{6}$$

[37]

应当注意, r^* (和 U^*) 依赖于相对分子质量, 但不依赖于浓度.

讨论中所感兴趣的另一种参数是在**标尺** r^* 下的雷诺数, 即

$$\mathrm{Re}^* = \frac{U^* r^*}{\nu} = \frac{v T_z^2}{\nu} \quad (\sim N^{3.6}\varepsilon) \tag{7}$$

式中 $\nu = \eta_0/\rho$ 是运动黏度, ρ 是流体密度.

确定 r^* 的条件, 即式 (4), 是 Lumley 时间判据的自然表达式 (Lumley, 1973). 只有当频率高于 $1/T_z$, 或等效地当尺度 $r < r^*$, 才会发生最有趣的黏弹效应.

4.2.2 钝化区域

假若高分子溶质很稀, 它们对流谱的反应将极弱. 于是可以期望, 存在有一定的范围 $r^* > r > r^{**}$, 其中尺寸为 r 的旋涡仍可用 Kolmogorov 瀑布流加以描述, 但在这里高分子开始遭受到强烈的畸变.

关于层流的资料

首先集中注意拉伸流动. 已经较详细探索过两个区域.

(i) **恒定剪切速率** $\dot{\gamma}$ (图 4.1). 此处可以期望, 当 $\dot{\gamma} < 1/T_z$ 时线团基本上是无扰的, 而当 $\dot{\gamma} > 1/T_z$ 时它们要受到强烈拉伸 (Hinch, 1977; de Gennes, 1974; 1984). 在 Keller 及其同事 (Pope 和 Keller, 1978; Ddell 和 Keller, 1986) 的一系列重要实验中, 已经观察到线

团–伸直这种尖锐的转变. 初看起来, 可以设想, 这种转变必然显现在湍流之中, 而且会带来某些重要的非线性效应. 然而, 将会证明, 这是不正确的: 对于所感兴趣的情况, 其中 (由分子所见到的) $\dot{\gamma}$ 随时间迅速变化, 线团–伸直转变完全不会出现. [38]

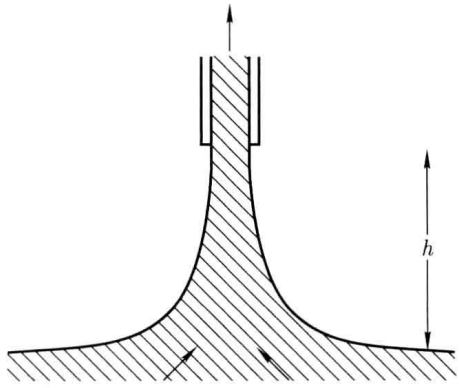


图 4.1 无管虹吸: 柔性长链高分子稀溶液可以越过很大的间隙 h ($\sim$ 20 cm) 而吸吮. 这表明在纵向剪切流动中高分子所致的应力有惊人的效应

(ii) **可变剪切速率**. 两个例子表示于图 4.2(a) 和 (b). 在图 4.2(a) 中, 有横截面被周期性调制的管道. 在图 4.2(b) 中, 考虑对非常细的毛细管 ($\sim$ 500Å) 的收敛流动. 对于周期性调制的线团, Daoudi 和 Brochard (1978) 经详细计算首先得到的主要结论如下: 只要

当调制频率高于 Zimm 弛豫速率, 线团跟随局部体积元形变相当迟钝. 在流动中线团的无量纲伸长 λ 是完全固定的.

当然, 线团形状仍有某些局部调制, 更准确地说, 假若称 ω 为调制频率, 可以如此定义出 p 个单体单元的子单元:

$$\frac{1}{T_z(p)} = \omega$$
$$T_z(p) = \frac{\eta_0 a^3 p^{1.8}}{kT} \tag{8}$$

[39] 式中 $T_z(p)$ 是子单元的 Zimm 弛豫时间. 在每个子单元内部, 仍然有某些弛豫, 但是在较大尺度下, 线团受到仿射形变.

很久之前 (Daoudi 和 Brochard, 1978) 就已经把这些考虑转用于图 4.2(b) 的收敛流动. 这里, 与入口点距离为 r 处, 剪切速率数量级为

$$\dot{\gamma}(r) = \text{常数} \cdot r^{-3} \tag{9}$$

当 $r < r^*$ 会发生黏弹效应, 此处

$$\dot{\gamma}(r^*) = 1/T_z \tag{10}$$

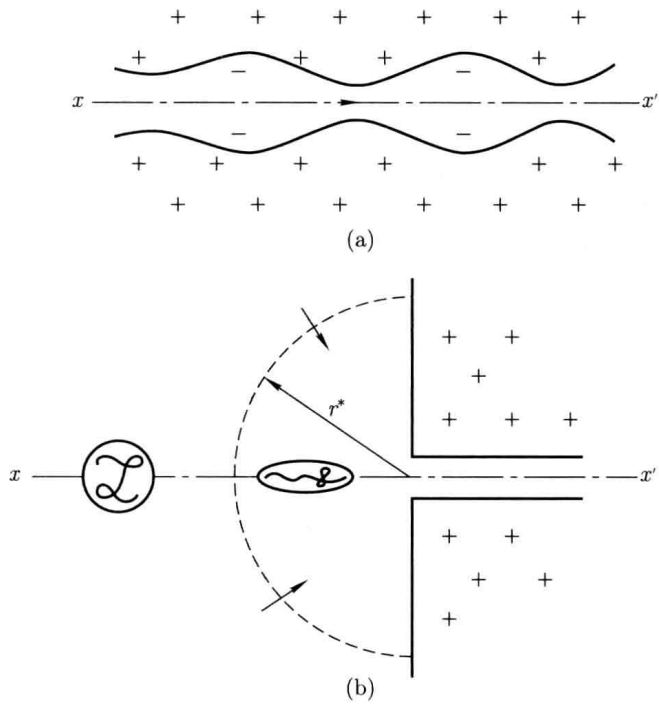


图 4.2 纵向剪切流动的两种 (近似) 例子. (a) 具有周期结构的管道; (b) 毛细管入口. 在这两种情况下, 正好位于对称轴 (xx') 上的分子将经历纯粹的纵向剪切

在距离 $r > r^*$ 处, 线团不会形变. 在距离 $r < r^*$ 处, [40]
它们发生仿射形变, 其伸长为

$$\lambda = \left(\frac{r^{*2}}{r}\right)^2 \quad (三维) \tag{11a}$$

对于流动收敛于狭缝的二维流动, 可以给出类似的

讨论. 其结果为

$$\lambda = \frac{r^*}{r} \quad (\text{二维}) \tag{11b}$$

于是, 对于简单纵向流动, 收缩参数 r^*/r 与高分子伸长相互关联总是有简单的幂律.

向 Kolmogorov 瀑布流的转变 (Tabor 和 de Gennes, 1986)

我们现在作一个大胆假设: 对于纵向剪切和简单剪切混合的湍流, 在高分子伸长和空间标尺之间仍然保持幂律:

$$\lambda(r) = \left(\frac{r^*}{r}\right)^n \tag{12}$$

式中 n 为未知指数. 式 (11) 引证的极端情况假定有 $n < 2$. 在实际讨论中, 我们将采用 $n = 1$ 和 $n = 2$ 作为可能的数值.

此处再回来定义分子伸长, 可能会有一定价值. 对于某一特定的线团, 从畸变状态的回转半径 $\widetilde{R}$ 可以构成无量纲伸长 $\lambda_{(1)}$:

$$\lambda_{(1)}^2 = \frac{\widetilde{R}^2}{R^2} \tag{13}$$

式中 R 是静止的半径 [式 (3)]. 对于湍流中线团的系综, 我们必须选择在真实空间中属于尺寸为 r 的旋涡的那些线团 (它们不属于任何更小的旋涡). 然后, 按此布居数所得 $\lambda_{(1)}$ 的平均, 称之为 λ. 直接有个问题涉及此布居数内 $\lambda_{(1)}$ 值的分布. 在目前这种简单的方法之中, 假定这种分布相当**狭窄**, 例如平方值的平均为 [41]

$$\langle \lambda_{(1)}^2 \rangle = k_2 \lambda^2 \tag{14}$$

常数 k_2 与 r 无关, 其数量级为 1. 也许关于窄分布的这一假定并不令人满意, 要描述伸长的各级矩量需要独立的指数 $n_1, n_2, \cdots$. 然而, 因目前对此甚为无知, 故将避免这种复杂性.

总结起来, 可以期望: 位于尺寸 $r < r^*$ 旋涡中的任何线团都会被动追随周围体积元, 并将发生相应的形变. 我们可以假定标度律借单个指数 n 可描述此效应 [式 (12)].

发生仿射形变, 线团对流动没有显著的反应, 这种简单行为将保持在某一有限的空间标尺范围 $r^* >$

$r > r^{**}$, 该范围称为**钝化区域**.

4.2.3 第一种方案: 半伸直链

部分伸直状态中的应力

现在让我们来讨论高分子对流动的反应: 当线团伸长 λ 倍时, 一定的弹性能将储存于每个线团. 此刻可以假定, 线团受到显著拉伸 ($\lambda \gg 1$), 但是它们仍然还远离完全伸直——其形变尺寸 $\widetilde{R}$ 仍然远小于围线长度 Na, 或回到式 (3) 和式 (13) 来推导出:

[42]

$$1 \ll \lambda \ll N^{2/5} \tag{15}$$

既然在典型实验中 $N \sim 10^4 — 10^5$, 可以使 λ 高达 100.

在此区域中线团弹性能为何值? 按照谐波近似, 它可能正比于 $(\lambda - 1)^2$ (因为 $\lambda \gg 1$, 它也相当于 λ^2). 但是, 对于良溶剂中的线团, 谐波近似并不十分好: 因线团形状和单体单元的排斥都随 λ 而变化. Pincus(1976) 已对此加以分析.

最后的结果是一种非谐能:

$$F_1 \cong kT\lambda^{5/2} \quad (1 \ll \lambda \ll N^{2/5}) \tag{16a}$$

或单位体积中的自由能

$$F_{\mathrm{el}} = \frac{C}{N}kT\lambda^{5/2} = G\lambda^{5/2} \tag{16b}$$

式中 G 具有一种弹性模量的量纲, 对浓度是线性的. 与此相当, 一个弹簧上的回复力为

$$f_1 \cong \frac{kT}{R}\lambda^{3/2} \tag{17a}$$

因每 cm^3 有 c/N 个弹簧, 所产生的应力为

$$\tau \cong \frac{c}{N}f_1\lambda R \cong F_{\mathrm{el}} \tag{17b}$$

弹性极限 r_1^{**}

只有当 τ 远小于雷诺应力 ρU^2, 高分子对流动的反应可以忽略不计. 假若采用愈来愈小的标尺, λ 和 τ 将增大, 而局部雷诺应力 $\rho U^2(r)$ 将减小. 于是, [43]
在一定标尺 r_1^{**} 下, 上述两个应力变为相等:

$$G[\lambda(r_1^{**})]^{5/2} = \rho U^2(r_1^{**}) \tag{18}$$

使用 Kolmogorov 公式 (2.1) 可得出

$$\frac{r_1^{**}}{r^*} = X^v, \quad v = \left(\frac{5n}{2} + \frac{2}{3}\right)^{-1} \tag{19}$$

式中已经引入了无量纲参数

$$X \equiv \frac{G}{\rho U^{*2}} \quad (\sim cN^{-2.8}\varepsilon^{-1}) \tag{20}$$

X 是浓度效应的自然量度. 考虑一种典型情况, 有 U^*=1 m/s, ρ=1 g/cm^3, $ca^3 = 10^{-4}, a = 2$ Å, $T = 300$ K, $N = 10^4$. 于是, 有 $G = 60$ erg/cm^3 和 $X = 6 \times 10^{-3}$. 依赖于对 n 的选择, 指数 v 可能在 $1/3 \sim 1/6$ 的范围.

与 Kolmogorov 极限的比较

我们可否随时保留惯性瀑布流, 而有效降低至弹性极限 r_1^{**}? Kolmogorov 方案总是在标尺 r_z 处采用黏性耗散截尾, r_z 定义为 (Tennekes 和 Lumley, 1972):

$$\frac{r^*}{r_z} = (\mathrm{Re}^*)^{3/4} \tag{21}$$

只有当 $r_1^{**} > r_z$, 才可观察到弹性极限. 比较式 (19) 和式 (21), 发现此条件相当于

$$X > (\mathrm{Re}^*)^{-3/4v} \tag{22}$$

这一条件 [式(22)] 在 Lumley 方案中没有对应表示, 其中在任意低的高分子浓度下均可期望发生减阻作用. 这里, 我们却发现有 X 极小值, 或对应有浓度阈值 c_{m}, 低于此浓度高分子将不表现出可以察觉的效应. 使用 X 的式 (20) 和 Re^* 的式 (7), 可以求出 [44]
浓度阈值 c_{m} 如何依赖于 N 和 ε:

$$c_{\mathrm{m}} \sim N^{2.8-2.7/v}\varepsilon^{1-3/4v} \tag{23}$$

既然 $1/v$ 所预期范围是 $3 \sim 6, c_{\mathrm{m}}$ 必定是 N 强烈的减函数. 对于长链, 或许 c_{m} 非常小, 实际上不可察觉. 但是, 采用可变化的 N 进行系统实验可能检测出阈值 c_{m}.

湍流能的最终演变

在标尺 $r = r^{**}$ 处, 液体传送 (纵向和横向) 弹性波, 其动能和弹性能可相互比较, 它的行为必定像强烈畸变的橡胶.

在标度 $r < r^{**}$ 处, 惯性非线性本身并不能产生更小的结构. 然而, **弹性**同样也是非线性的, 可能是在 "橡胶" 中产生激波所需的要素. 此过程还暗示可

将标尺进一步变细, 降至激波前沿的自然宽度. 这种图景完全是猜想的, 可能涉及稀疏波和激波组成的"海", 它们之间有一种非常特殊的耦合. 因此, 我们的确不知道湍流能的最终演变.

整个说来, 若 $r < r^{**}$, 新旋涡形成受到强烈限制的这一假定是十分诱人的. 使用式 (18)—式 (23) 的描述, 这将导致 $r = r_1^{**}$ 处瀑布流的截尾 (下标 1 代表部分伸直链的第一种情况, 它是上述的唯一情况).

其结果是

$$r_1^{**} = r^* X^v \tag{24}$$

$$r_1^{**} \sim N^{2.7-2.8v} \varepsilon^{1/2-v} c^v \tag{25}$$

[45] 可以期望,在 $r = r_1^{**}$ 处瀑布流至少有定性的变化, 或许可能出现截尾. 应当注意 r_1^{**} 随 N 会很快增大.

管道湍流或平面混合层的最新实验 (Ambari 和 Guyon, 1982; Scharf, 1985), 使用频闪测速计或多普勒激光测速计, 得以假定: 高分子添加剂能够抑制一

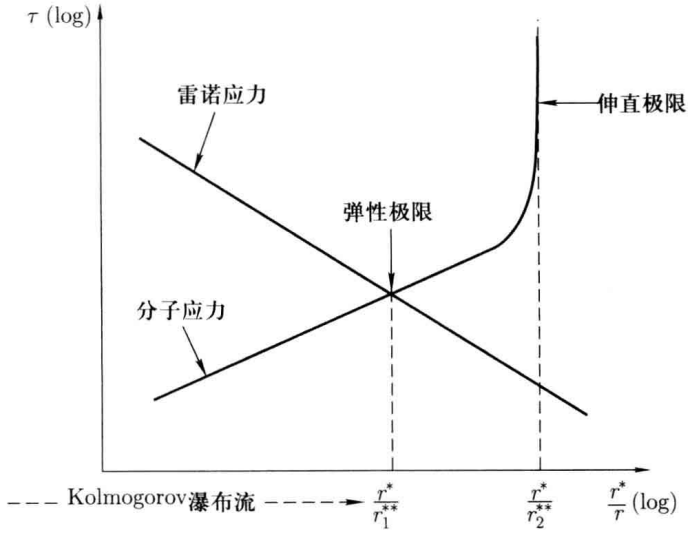
定微小标尺的旋涡. 然而, 如式 (25) 所示关于截尾的详细假定, 还有待验证.

4.2.4 第二种方案: 强烈伸直链

再回来讨论钝化区域, 假定能够达到非常小的尺度 r, 以便使流动中的高分子变得完全伸直. 回想式 (15), 可看出这对应于 $\lambda = \lambda_{\max} \cong N^{2/5}$. 将此值代入标度律式 (12), 求出某一特征尺度:

$$r_2^{**} = r^* N^{-2/(5n)} \tag{26}$$

我们称 r_2^{**} 为伸直极限. 将应力随拉伸比 r^*/r [46]



(a)

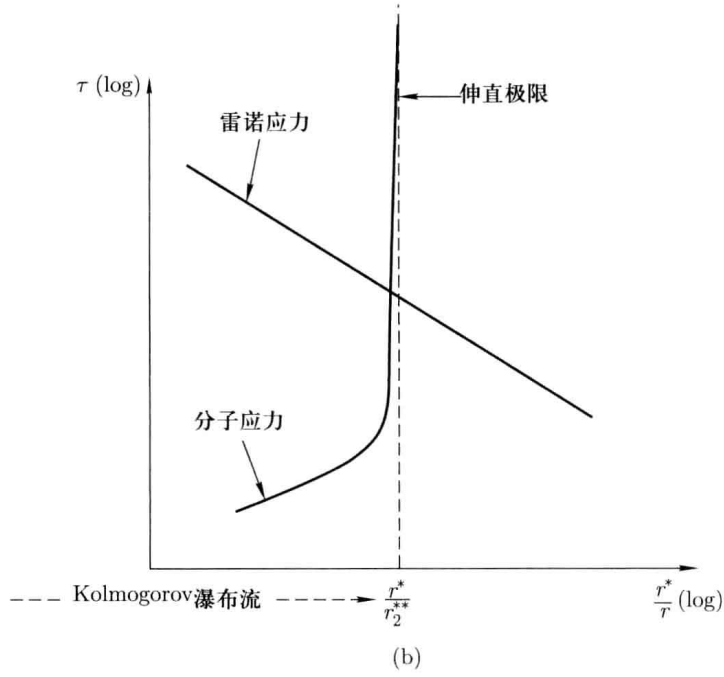


图 4.3 高分子稀溶液 Kolmogorov 瀑布流中的雷诺应力和分子应力. (a) 第一种方案, Kolmogorov 瀑布流在一定标尺 r_1^{**} 处截尾, 在此标尺处链仅部分伸直; (b) 第二种方案, 截尾发生在标尺 r_2^{**} 处, 这里链完全伸直

的变化进行双对数作图得到图 4.3, r_2^{**} 的意义就会更加明白. 当 λ 非常接近 $\lambda_{\max}$ 时, 应力趋于发散 (对此的详细定律已经由简单分子模型导得): 这就确定出 r_2^{**}.

在第二种方案中, 标尺 r 小于 r^{**} 处的行为或

许相当不同: 当我们在流体中有浸没棒状粒子时, 黏性力是非常重要的; 可能在 $r = r_2^{**}$ 处黏度将起主导作用.

4.3 近壁处的流动

4.3.1 关于纯流体的回顾 (Tennekes 和 Lumley, 1972)

壁湍流的表征是其速度 U_τ, 而壁应力等于 ρU_τ^2. 对于纯流体, 平均速度剖面可用图 4.4 代表: 在十分靠近壁处, 它是线性的, 其层流亚层尺寸为

$$\delta = \frac{\nu}{U_\tau} \tag{27}$$

然而, 在距壁较远距离处, 它是对数变化的. 在距壁任何距离 $y(\gg \delta)$, 可以发现旋涡的波矢量 k 介于两个极限之间: 最大尺寸 (或最小波矢量 $k_{\min}^{-1}$) 由距离 y 本身给出; 最小尺寸 (或最大波矢量 $k_{\max}^{-1}$) 由类似于式 (21) 的 Kolmogorov 极限 r_z 给出. 主要的差别现

在是: 耗散 ε 是距壁距离的函数.

$$\varepsilon \cong U_\tau^3/y \tag{28}$$

[47]

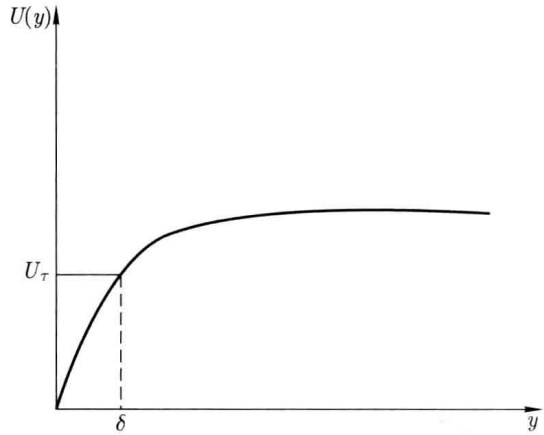


图 4.4 纯流体壁湍流的平均速度剖面 (定性的表示). y 是距壁的距离, 而 $\delta = \nu/U_\tau$ 是层流亚层的厚度. 在 $y \gg \delta$ 处, 剖面是对数变化的

与式 (21) 相当, 关于 $r_z(y)$ 的公式为

$$r_z = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} = \delta^{3/4} y^{1/4} \tag{29}$$

于是, 在观察点 y 附近期望的旋涡其波矢量的范围是

[48]

$$\frac{1}{y} < k < \frac{1}{\delta^{3/4} y^{1/4}} \tag{30}$$

我们将下限称为几何极限, 而上限称为黏性极限. 湍流旋涡范围如图 4.5 所示.

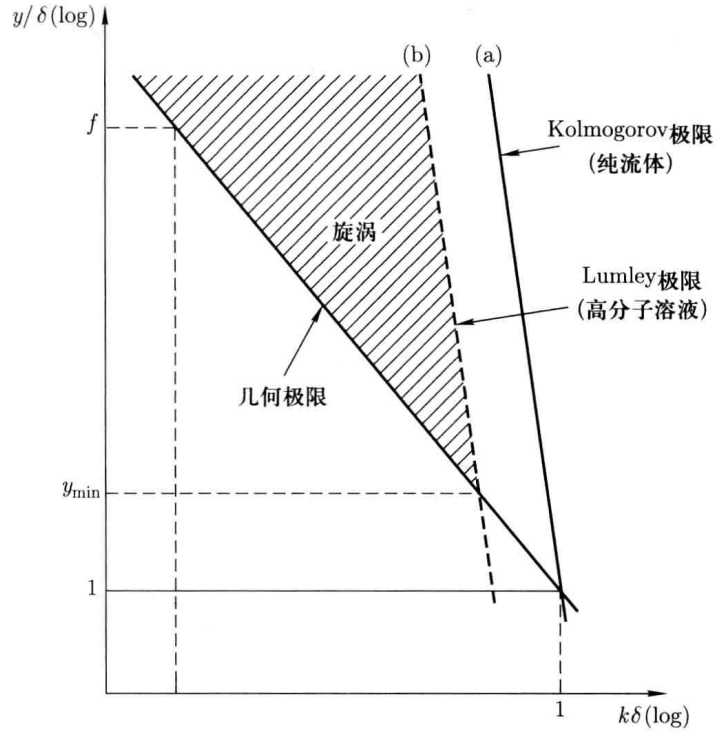


图 4.5 距壁不同距离 y 处旋涡波矢量 k 的分布. (a) 纯流体: 最小旋涡由 Kolmogorov 黏性极限所确定; (b) Lumley 图示中的高分子溶液: 极限向左移动, 但是极限直线的斜率保持相同 (为 -4)

4.3.2 高分子溶液的 Lumley 模型 (Lumley, 1973)

Lumley 在层流亚层中使黏度保留其牛顿值, 但
[49] 他假定在湍流区域黏度 η_1 增大. 这就暗示, 在距壁任何距离 y 处, Kolmogorov 极限 $r_z(y)$ 向上移动; 在图 4.5 的双对数作图中, 这一新的黏性极限用虚线代表, 与原始极限相平行 [按照式 (29) 斜率为 -4]. 浓度愈高, 黏性极限的移动就愈大.

净的结果是湍流区域缩小: 超出层流亚层之处, 可以发现有某一缓冲层, 其尺寸随高分子浓度而增加. 于是, 十分自然应当设想, 湍流损耗将**减小**; Lumley (1973) 为证明这一点作了详尽讨论. 应当注意, 在任意小的 c 值也会发生整个效应: 只要我们添加某些高分子, 黏性极限将会移动.

4.3.3 第一种方案的修正

若假定 4.2.3 节中的讨论是成立的: 链部分伸直, 但绝非完全伸直, 存在有一种弹性极限 r_1^{**}, 借助于局部耗散能 ε, 由式 (21), (24) 和 (25) 给出. 将式

(28) 的 $\varepsilon(y)$ 值代入, 得到

$$r_1^{**}(y) \sim U_r^{3(1/2-v)} y^{v-1/2-2.8v} c^v \tag{31}$$

若进一步假定, 在标尺小于弹性极限处没有异常的耗散发生. 于是导致得到修改的 Lumley 作图, 如图 4.6 所示. 弹性极限由虚线表示, 此线斜率的符号已经相反. 在极低浓度 c, 当厚度 y 小于层流亚层 δ 时, 新的极限线与几何极限相交: 在这一区域内, 可以预期没有宏观效应. 然而, 超出一定的阈值 c_o (下标 o 代表起点——onset), 湍流区域实际上被截尾. c_o 的标度结构可以由式 (5) 推导, 写为 $r_1^{**}(\delta) = \delta$. c_o 它是对均匀湍流讨论中引入的浓度阈值 c_m 的壁类比. 在许多实例中, c_o 将非常小. 然而, 从概念上说来, c_o 的存在表示与 Lumley 模型已有重大差异. [50]

假定使 c 增大超出 c_o. 在图 4.6 中弹性极限将向上移动, 将再次发现有一缓冲层: 在这一区域内, 可以认为耗散降低.

在一定的更高浓度 c 之下, 弹性极限与 Kolmogorov 极限相交于 A 点. 在此瞬时, 最大旋涡不 [51]

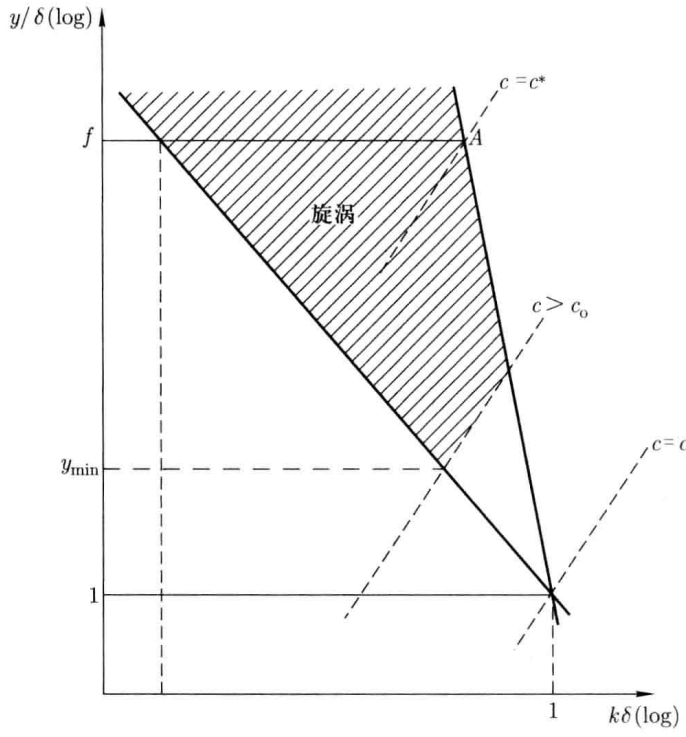


图 4.6 在第一种方案中将图 4.5 的作图转用于修改的 Lumley 模型. 湍流旋涡的极大波矢量可能依赖弹性极限: 应注意与图 4.5 在斜率上的差别. 在极低高分子浓度 $c < c_o$ 处, 此极限无关紧要; 在 $c = c_o$ 处, 它变得很重要. 当弹性极限达到 A 点, 高分子浓度正好对应于线团接触 $(c = c^*)$

再满足于时间判据. 可以预计, 超出此点后再添加高分子将不太有效.

再来看涉及点 A 的高分子浓度, 这是溶液理论中熟知的论题: 该浓度为

$$c^* = N/R^3 = a^{-3}N^{-3/4} \tag{32}$$

在此浓度下相邻线团开始相互交叠. 于是, 在 $c_o < c < c^*$ 的区间内, 可以期望随 c 的稳定增大将有显著的减阻. 在浓度超过 c^* 后, 其行为变得更加复杂, 因为有某些旋涡将出现在牛顿区域内, 而且由于高分子使牛顿黏度稍有增大可能变为主导因素.

4.4 结论和展望

4.4.1 弹性和黏性

本章的主要思想是, 柔性线团在高频下具有弹性行为, 甚至在稀释区域也如此: 借助于归一化 (实数) 黏度来描述小旋涡并非完全合适.

只要低于一定的极限 r^{**}, 此处高分子应力与雷诺应力平衡, Kolmogorov 瀑布流并不会因高分子添加剂而改变. 在第二种方案中, 当完全伸直时发生

这种改变. 在最后这种情况下, 化学降解或许是严重的.

低于极限标尺 r^{**} 时湍流能量的演变并不清楚: 在第一种方案中, 它可能产生弹性激波和稀疏波之间一种微妙的平衡. 在第二种方案中, 黏性效应可能立即占有优势.

[52]

4.4.2 另外的弹性体系

(a) 除线型高分子外, 许多另外的体系在高频下可能显示弹性行为. 一个明显的例子是**支化**高分子, 它可以显示出更加耐降解. 然而, 极端形变的区域 (与第二种方案类似) 在小得多的伸长 λ 处达到: 需要对支化体系作特殊的讨论, 而支化统计学的细节 (例如内部环节的数目) 将是重要的.

(b) 另一组有趣的体系由接近共溶点的**二元流体混合物**得到. Ruiz 和 Nelson (1981) 已经研究过一些情况, 开始时两种流体并非完全混合. 他们指出, 最终的浓度梯度在体系中产生弹性应力, 这些应力**对湍流场发生反应**.

(c) 同样可以讨论 Nelson–Ruiz 问题的一种修正情况, 其中二元混合物在宏观上是均匀的; 所剩下的是浓度涨落所致的效应, 其特征尺寸为 ξ (关联长度). 这些涨落很明显类似于高分子线团: ξ 类似于高分子的无扰尺寸 R. 存在有一种特征时间 (多年前首先由 Ferrell 和 Kawazaki 导出), 它精确地类似于 Zimm 时间 [式 (2)], 只需使 $R \to \xi$. 这里存在弹性拉伸 [虽然, 就我们所知, 与式 (16) Pincus 非线性公式类似的公式还未得出]. 涨落交织在整个空间: 这类似于首次交叠浓度 $c^* = N/R^3$ 的高分子体系. 实际上主要的限制在于, 要达到长时间 T_z (所需满足的时间判据), 我们需要大的 ξ, 即在接近临界点的单相区内, 有良好的温度稳定性.

(d) 类似的效应也可存在于两相区域, 其中微小液滴在湍流中总是破碎 (和融合) 的: 这里液滴的弹性可以通过界面张力表现出来, 如 Taylor 经典论文 [53] 所述. 但是, 当非常接近于临界点时, 必须回到微观描述, 其基本公式如 Aronovitz 和 Nelson (1984) 所述.

4.4.3 第三种方案

上述所有讨论中, 已经习惯将 Lumley "时间判据" 作为出发点: 因为线团尺寸 R 通常远小于最小旋涡尺寸, 故忽略不计空间效应. 但是, 在拉伸后, 情况可能有所不同. 长度为 λR 的形变后的线团, 当 $\lambda \gg 1$ 时, 可能与旋涡尺寸 r 相当: 这就导致出现第三种方案, 其概念首先是由 E. Siggia 介绍给大家的. 容易确定标尺 r_3^{**}, 此处将遇到这种效应. 要预示甚至更小标尺下有何发生将是更加困难的. 实际上, 只有我们在非常小标尺下达到湍流, 其雷诺数非常大时, 才会有第三种方案出现, 这可能涉及强烈的降解.

4.4.4 待决的问题

我们所有的讨论都纯属猜想. (a) 表征不同标尺下拉伸存在单一的指数 n [式 (12)] 还没有证明 (或许我们需要一组指数, 以便对于各种矩分别给出标度律 λ^m). (b) 在超过弹性阈值后瀑布流的行为还完全不清楚. (c) 瀑布流 Kolmogorov 描述中有意忽略了

间歇性的特点, 它可能对高分子溶液比对纯液体更要有意义得多.

但是, 我们认为, 所推荐的图示、各种方案的分类、甚至这些假定的标度律, 对于指导将来的试验都必定有某些作用.

除去这里所讨论的弹性体系, 对于刚性棒同样 [54]
也存在某些有趣的问题: 它们有取向熵, 这就导致在取向流动中弹性能的某种类比; 然而它们又不能像线团所为的那样做局部仿射形变. 于是, 黏性耗散要强得多. 或许 Lumley 的图示对于刚棒仍可适用.

参考文献

Ambari, A. and Guyon, E. (1982) *Ann. NY Acad. Sci.* **404**, 87.

Aronovitz, J. and Nelson, D. (1981) *Phys. Rev.* **A29**, 2012.

Bewersdorff, H. W. (1982) *Rheol. Acta* **21**, 587.

Bewersdorff, H. W. (1984) *Rheol. Acta* **23**, 183.

Daoudi, S. and Brochard, F. (1978) *Macromolecules* **11**, 751.

Flory, P. J. (1953) *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, Ithaca.

de Gennes, P. G. (1974) *J. Chem. Phys.* **60**, 5030.

de Gennes, P. G. (1979) *J. Chimie. Phys.* **76**, 763.

de Gennes, P. G. (1984) *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press, Ithaca, 2nd edition. 中译本: 德热纳 P. G. (2013) 高分子物理学中的标度概念. 吴大诚, 刘杰, 朱谱新, 等, 译. 北京: 高等教育出版社.

Graessley, W. (1974) *Adv. Polymer Sci.* **16**, 1.

Hinch, J. (1977) *Phys. Fluids* **20**, S22.

Lumley, J. (1969) *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 367.

Lumley, J. (1973) *J. Polymer Sci.* **7**, 263.

McComb, W. and Rabie, L. (1979) *Phys. Fluids* (USA) **22**, 183.

Odell, J. and Keller, A. (1986) in Y. Rabin (ed.) *Polymer-flow interactions*, AIP Press, New York, p. 33.

Pincus, P. (1976) *Macromolecules* **9**, 386.

Pope, D. and Keller, A. (1978) *Coll. Pol. Sci.* **256**, 751.

Ruiz, R. and Nelson, D. (1981) *Phys. Rev.* **A24**, 2727.

Scharf, R. (1985) *Rheol. Acta* **24**, 272.

Stockmayer, W. (1976) in R. Balian and G. Weill (eds.) *Fluides Moléculaires*, Grodon and Breach, New York.

Tabor, M. and de Gennes, P. G. (1986) *Europhys. Lett.* **2**, 519.

Tennekes, H. and Lumley, J. (1972) *A first course in turbulence*, MIT Press, Cambridge, Mass.

附录 1

软物质

——1991 年诺贝尔物理学奖

讲演稿

P. G. 德热纳

法兰西公学院, 法国, 巴黎

1991 年 12 月 9 日

何为我们所指的软物质? 美国人宁可称为 “复杂流体”, 但这是一个相当丑陋的名称, 它易于使青年学生望而生畏. 其实软物质有两个主要特征:

(1) **复杂性**. 从一定原始意义上, 我们可以说, 现代生物学已经由简单模型体系 (细菌) 的研究进入复杂的多细胞组织 (植物、无脊椎动物、有脊椎动物 ……). 类似地, 从 20 世纪上半叶原子物理学的爆炸, 一个自然的副产物就是软物质, 其基础是高分子、表面活性剂、液晶, 同样还有胶体粒子.

(2) **柔性**. 我喜欢通过一个早期的高分子实验对此加以解释, 它起源于亚马孙河流域的印第安人: 他们从三叶胶树上收集树汁, 然后涂到脚上, 令其在短时间内干燥. 您瞧, 他们就有了一双**靴子** (图 A.1)! 从微观的观点看来, 起点是一组独立的柔性高分子链. 空气中的氧在链间建立了一些 “桥”, 这就带来了惊人的变化:从液体变化为可以承受拉伸的网络结构——现在称之为**橡胶** (法文为 caoutchouc, 直接采用印第安语词的发音). 在此实验中令人吃惊的是这样的事实, 即非常轻微的化学作用都会导致力学性

能激烈的变化——这是软物质的典型特征.



图 A.1　印第安人的靴子①

当然, 利用另外某些高分子体系, 我们易于建造更刚性的结构. 酶是一个重要实例. 酶有氨基酸很长的序列, 它折叠为紧密的球体. 这些氨基酸中为数不多的几个起关键作用: 它们组成了 "活性位置", 其组建以完成一种特殊形式的催化 (或识别). 一个有趣问题 (多年前由 Jacques Monod 提出) 可叙述如下: 在序列中每一点上有二十种氨基酸可供选择, 希望组建一个受体位置, 这里活性单元应以某种严格方式在空间定位. 我们不能恰好放置这些活性单元, 其原因是: 假若有直接的连接, 各单元就不能实现正确的取向和定位. 因此, 在两个活性单元之间, 我们需

① 原讲稿不包含此图, 它是德热纳亲手绘制的, 摘自 P. G. de Gennes and J. Badoz, Fragile Objects, Copernicus, New York, 1996, p. 4. ——译者注

要 “间隔基团”, 它是一组氨基酸序列, 有足够的变化能力, 允许间隔基团两端活性位置可以很好相对定位. Monod 的问题是: 间隔基团的极小长度是多少?

已经证明 [1], 答案是相当明确定义的. 具有魔力的数值在 13 ~ 14 附近. 低于 14 个单元, 您通常不能成功得出所需的构象. 高于 14, 您将有许多可以如此的序列. 讨论是很原始的: 考虑到了排除体积效应, 但是没有清楚认识到稳定酶的另一种要求, 即在内部应选择疏水单元组建, 而外表面必须是亲水的. 然而, 我的猜想是: 这对于魔力数值的改变不会超过 1 个单位. 其实, 当我们观察像肌凝朊这样简单球状蛋白质中间隔单元尺寸时, 可以看到它们离魔力数值都不太远.

现在让我们转到溶液中的柔性高分子, 概述一下它们某些奇特的力学性质. 一个很妙的例子是由 Andrew Keller 和同事 [2] 完成的四辊实验. 此处, 线团稀溶液承受纯纵向剪切. 假若出口轨迹很好选择 (在出口通道的对轴平面上), 分子将长时间承受应力. 所发现的是: 假若剪切速率 $\dot{\gamma}$ 超过一定阈值 $\dot{\gamma}_{\mathrm{c}}$,

将发生一种突然转变, 介质变成有双折射的. 这就是我已经命名的 "线团–伸直转变"[3]. 当剪切开始使线团打开时, 对于流动的控制就愈强, 于是线团又打得更开 …… 这就导致了一种尖锐的转变. 这里, 我们见到了软物质迷人的另一个方面——在力学和构象之间一种令人惊奇的联系. 其实, Keller 已经证明: (当剪切速率 $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$ 时) 链会很快断裂, 发生在十分接近链中点处——这真是引人注意的结果.

稀线团另一个有趣特点是它们降低湍流损耗的能力. 现今称之为 Toms 效应. 但是, 实际上它是在 Toms 之前由 Karol Mysels[4] 发现的. 我十分高兴, 他今天也在场. 与 M. Tabor 合作, 我们试图提出瀑布状湍流中线团的标度模型 [5], 但我们在力学界的朋友们认为这是不现实的——将来时间会判断什么是正确答案.

对于高分子我已经讲过许多了. 符合逻辑的是同样来讲胶体, 或者按我所喜欢称呼为 "超分散物质". 然而, 我刚就此题目在哥德堡的诺贝尔讨论会上作了另一次讲演, 故将略去这一话题, 尽管在实践

上它有巨大的重要性.

让我再转到**表面活性剂**——其分子有两部分: 极性的头是亲水的, 脂肪烃的尾是憎水的. Benjamin Franklin 使用表面活性剂完成过一个美妙的实验: 在 Clapham Common 的一个池塘上, 他倾倒入少量的油酸——这是一种天然表面活性剂, 它趋向于在水-空气界面上形成一层紧密的薄膜. 他测量了覆盖整个池塘所需的油酸体积, 知道了面积, 于是就得出了薄膜的厚度——按我们现在的单位大约是 3 nm. 就我所知, 这是分子尺寸的首次测定. 在今天的时代, 我们溺爱一些极其复杂的玩具, 如核反应堆和同步加速器, 我就特别喜欢向我的学生讲述 Franklin 这种风格的实验.

表面活性剂允许我们保护水的表面, 并能产生美丽的肥皂泡, 会使我们的孩子们十分开心. 对于这些肥皂泡, 我们绝大部分的认知都出自于一个著名的研究集体: Mysels, Shinoda 和 Frankel, 他们就这一题目写过一本书 [6]. 不幸, 这本书目前已经很难再找到了——我非常渴望能重印此书.

很久之前, Françoise Brochard, Jean-François Lennon 和我 [7] 对某些**双层**体系产生了兴趣, 这里我们有两层表面活性剂, 每一层都指向近邻的水中. 与此有关 (虽然更复杂) 的这种类型的体系是红血球. 多年来已经知道, 当在相差下观察时, 这些细胞在**闪烁**——有时候大家相信, 这种闪烁反映出非平衡条件下生命体系的不稳定性. 最终看来, 事情很简单, 不溶性双层最根本的性质是: 在固定表面活性剂数目下它们可使其面积最优化. 于是, 能量对于面积是固定的, 而表面张力趋于零. 这就意味着, 这些发生收缩的细胞或 "小泡" 形状的涨落十分巨大: 这种闪烁正好是非常柔性物体布朗运动的一个实例. Jean-François 完成的工作是测定出闪烁的空间时间关联, 然后证明: 使用无表面张力、而仅有弯曲能量、再加上黏性力的一种模型, 就可以理解这些关联. 这是软物质又一个很好的例子.

实际上, 这是对表面活性剂双层 (由 W. Helfrich 开创), 以及更正式说来对随机表面 (尤其见 D. Nelson) 的许多研究的出发点之一. 这一领域中伟大成

就之一是发明了微乳液的 “海绵相”[8,9]. 然而, 总的说来, 更有趣的是向这些人学到了一点, 即在自炫博学的弦论与肥皂的描述之间有一定的交叠!

此刻让我们步入花园的另一个角落——液晶. 这里, 我必须赞颂头两位伟大的先驱: (1) Georges Friedel, 他是精确理解何谓液晶及液晶主要类型的第一个人; (2) Charles Frank, 他 (参考 Ossen 某些早期的工作) 建立了向列相的弹性理论, 同样还描述了它们为数甚多的拓扑缺陷 (“**位错**”). 此处我只谈论近晶相. Friedel 观察到近晶相一定的缺陷 (“聚焦圆锥”), 他能够证明, 这种结构必须是液态的、等距的、可形变的双层之集合 [10]. 按照 100 μm 标尺上的观察, 然后他能够推断出 1 nm 标尺上的正确结构——真是令人惊异的成就.

近晶相很自然带出复杂流体的另一个重要特点——即使在我们今天, 有时也可能**创造出物质的新形式**. 上述的海绵相是一个实例. 另一个引人瞩目的例子是由 R. B. Meyer (约 1975 年在 Orsay) 发明的铁电近晶相. 他设想对于手性分子有一定的分

子排列, 它们必定会自动产生带有非零电偶极矩的新相 (即 "C^* 相"). 不到几个月, 我们地区的化学家就合成出正确的分子, 于是第一个铁电液体就诞生了 [11]! 当前, 对于显示目的这些材料已经变得非常重要了——它们的转换比我们手表里向列相要快 10^3 倍.

另一个意义远小得多但十分有趣的例子, 是由 M. Veyssié 和 P. Fabre 制备的 "**铁近晶相**". 起点是一种水基铁流体——即非常细的磁体粒子的悬浮体 (铁流体多年前就已由 R. Rosensweig 所发明, 具有许多惊人的性质). 这里, 所完成的是制备一种 "多层三明治" 结构:

双层|铁流体|双层

一个与此类似的体系, 在磁场 $\boldsymbol{H}$ 作用下, 更欢喜让 $\boldsymbol{H}$ 平行于双层. 于是, (使用偏光显微镜) 去观察 $\boldsymbol{H}$ 垂直于各层的受扰状态的 "三明治" 结构是很有趣的. 当 $\boldsymbol{H}$ 非常小时, 什么也看不到. 但是, 超出很弱

的确定阈值 $\boldsymbol{H}_{\mathrm{c}}$ 后, 在视场中生长出像花一样的图形 [12]. 我们将此理解为一种两步的过程: (a) 刚超过阈值时, 出现化学波动的不稳定性; (b) 稍后, 出现了聚焦圆锥, 其基本尺寸受原始波动的影响, 但同样也还带有些较小的圆锥 (它们是要准确充满空间所需要的). 这种 "多层三明治" 最终用于检测相当弱的磁场 (约 30 Gs).

请让我继续引述另一种新的 "动物": 这就是 **Janus 微粒**①, 它首次是由 C. Casgrande 和 M. Veyssié 制得的. Janus 神有两副面孔, 而 Janus 微粒也有两面: 一面是非极性的, 而另一面是极性的. 于是, 它们与表面活性剂有一定的共同特点. 但是, 假若我们来讨论由它们制成的薄膜——例如在水–空气界面, 这里也有一点有趣的差别. 传统表面活性剂的紧密薄膜是完全不可穿透的. 另一方面, Janus 微粒的紧密薄膜在粒间总有某些间隙, 允许在两面之间进行化学交换: "皮肤可以呼吸". 这可能会有某种实用

① 音译为杰那斯, 是古罗马神话中看守门户的两面神.——译者注

意义.

用于制备 Janus 微粒的第一项技术基于球状粒子, 它有一半嵌入塑料之中, 而在可及的一半进行硅烷化 [13]. 这只能生产极微量的材料. 然而, 在 Goldschmidt[14] 的一个小组研究发明了聪明得多的解决方法: 起点是采集**中空**玻璃球粒 (有商品供应). 将其外表面疏水化, 最后把球粒压碎! 所得的小薄片有一面亲水, 一面憎水. 它们不规则, 但是可以成吨批量生产.

现在我喜欢花几分钟来思考一下软物质研究的风格. 第一个主要特点是有非常简单实验的可能性——符合于 Benjamin Franklin 的精神. 请让我列举两个例子. 头一个涉及**纤维的润湿**. 通常将一根纤维浸入液体然后快速取出, 会出现一串液珠, 于是在一段时间中人们都认为, 绝大多数普通纤维是非润湿性的. F. Brochard 从理论上分析了曲面上的平衡, 并假定对很多实例在纤维上各液滴之间我们应当有一润湿膜. J. M. di Meglio 和 D. Queré 以非常高明的办法 [15] 确定了薄膜的存在和厚度. 他们创造出

一对相邻的液滴 (一大一小), 并证明: 小滴缓慢淌空而进入大滴 (因为毛细现象要求它这样). 测定了这一过程的速度, 他们反过来求出纤维上连接两个液滴的薄膜之厚度: 薄膜上的泊肃叶流动速率对厚度是非常敏感的.

润湿的另一个精细的实验涉及**接触线**——即固体上液滴边缘的**集合模式**. 假若用某些外界作用使接触线畸变, 它将回复到平衡形状, 其弛豫速率依赖于我们所希望研究的畸变的波长. 但是, 我们怎样才能使接触线畸变呢? 我想出一种非常复杂的笨方法, 利用从梳形蒸发金属膜得到的电场, 或者还有另一些更差的办法. 但是, Thierry Ondarcuhu 想出了一种简单方法. (1) 他首先把一大滴液滴置放于固体上制备出无扰的接触线 L; (2) 然后把纤维浸入同样液体中, 再将它拉出来,(因 Rayleigh 不稳定性) 便得到非常有周期性的液滴串; (3) 把纤维放在固体上, 平行于 L, 在固体上产生了一条液滴线; (4) (将固体倾斜) 推动接触线 L, 直至 L 接触到液滴的那一瞬间, 然后发生并合, 得到了单独一条波动线, 由此可能测

定弛豫速度 [16].

我已经更强调实验而胜于理论. 当然, 在思考软物质时, 我们需要某种理论. 而且, 事实上软物质和其他领域之间有时出现某些有趣的理论类比. 一个主要的例子应归功于 S. F. Edwards[17]. 他证明在柔性链构象和非相对论粒子轨迹之间有很美妙的对应关系——链的统计权重对应于粒子的传播函数. 在有外势存在情况下, 这两个体系都由完全相同的薛定谔方程所控制! 此观点已经成为高分子统计学随后一切发展的关键.

另一个有趣的类比联系近晶相 A 和超导体, 它是已故的 W. McMillan (我们大家都怀念的伟大科学家) 和我们同时发现的. 后来, T. Lubensky 及其同事 [18] 对此进行了艺术家式的开发. 这里, 我们又一次见到物质的一种新形式正被发明! 大家知道, Ⅱ型超导体在磁场中有量子化涡漩. 这里的类比是我们在其中加入手性溶质的近晶相 A, 手性溶质起磁场的作用. 在某些有利的情况下, 正如 Lubensky 在 1988 年所预示, 这可能产生贯穿有螺旋位错的近晶

相, 即所谓 A* 相, 它只是一年之后才由 Pindak 及同事 [19] 在实验上发现——真是美妙的成就.

现在请让我结束关于软物质的这种思想感情之旅, 将简要提及我的旅伴. 某些人在半道上相遇, 如 Jean Jacques——液晶的一位伟大发明家, 又如 Karol Mysels——表面活性剂科学中无可争议的大师. 而另一些人伴随我至整个旅程, 如 Henri Benoit 和 Sam Edwards, 他们教导我高分子科学; 又如 Jacques des Cloizeaux 和 Gerard Jannink, 他们就这一题目写出了一本很深入的理论书籍. 最后在旅行伙伴中有一圈内核, 畅游于陆地和海洋的各处, 他们是 Phil Pincus, Shlomo Alexander, Etienne Guyon, Madeleine Veyssié; 最后, 要特别感谢 Françoise Brochard, 她对我的事业至关紧要①.

最后这几行诗不是我的, 而是出自图 A.2 所示的一项软物质实验绘画的作者 Boudin 之手②:

① 这句话德热纳在讲演中是用法语说的, 即 sans laquelle les choses ne seraient que ce qu'elles sont. ——译者注

② 按照刘寄星研究员的细心考证, 德热纳这里把这幅雕刻画的作者误认为是 19 世纪法国画家 Eugene Boudin (1826—1898) 了, 其实它



图 A.2　有关软物质的一幅画

“Amusons-nous. Sur la terre et sur l′onde

Malheureux, qui se fait un nom!

是 18 世纪法国画家 Daulle Jean 根据 17 世纪法国画家 François Boucher 的画刻制的, 这幅雕刻画现保存在大英博物馆, Boucher 的原画现已丢失.——译者注

Richesse, Honneurs, faux éclat de ce monde,

Tout n′est que boules de savon."

该诗可会意如下:

游戏海洋, 游戏陆上;

不幸啊, 一举天下名扬.

富贵世上, 虚假闪亮;

到头啊, 都是皂泡一场.

今天, 作为结语, 没有比这更加恰如其分了.

参考文献

[1] P. G. de Gennes, in Pvor. 2nd Conf. "Physique théorique et Biologie". Editions CNRS, 1969 (15 Quai A. France 75007 Paris, France).①

① 非法语读者索取及阅读此文献 [1] 是很困难的. 实际上, 当德热纳在准备此讲演的初稿时, 在此处所列参考文献 [1] 是另一篇, 他当时写到: "关于这一工作最新出版物可参见《Introduction to Polymer Dynamics》, Chap. II, Lezione Lincei, Cambridge U. Press, 1990". 此英文书的中译本即本丛书第六辑 —— 德热纳 P G 著. 高分子动力学导引. 吴大诚, 文婉元, 译. 北京: 高等教育出版社, 2013. 第 2 章为 "组装折叠多肽链特定受体所需氨基酸的极小数目", 有兴趣进一步了解的读者可参阅. —— 译者注

[2] J. Odell, A. Keller, in *Polymer-flow Interactions* (ed. I. Rabin), AIP, New York, 1985; Av. Keller, J. Odell, Coll. Polym. Sci., **263**, 181 (1985).

[3] P. G. de Gennes, J. Chem. Phys., **60**, 5030 (1974).

[4] 关于历史的评述可参见K. Mysels, Chem. Eng. Prog., Symposium series, 67, 45, (1971).

[5] M. Tabor, P. G. de Gennes, Europhys. Lett., **2**, 519 (1986). P. G. de Gennes, Physica, **140 A**, 9 (1986).

[6] K. Mysels, K. Shinoda, S. Frankel, *Soap Films*, Pergamon, London (1959).

[7] F. Brochard, J. F. Lennon, J. Physique (Paris), **36**, 1035 (1976).

[8] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau, R. May, J. Physique (Paris), **49**, 511 (1988).

[9] D. Roux, M. E. Cates, Proceedings of the 4th Nishinomya-Yukawa Symposium, Springer (1992).

[10] G. Friedel, Annales de Physique, **18**, 273 (1922).

[11] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, P. Keller, J. Physique L., **36**, 69 (1975).

[12] P. Fabre, C. Casagrande, M. Veyssié, V. Cabuil, R. Massart, "Ferrosmectics : A new Magnetic and Mesomorphic Phase", Phys. Rev. Lett., **64**, 539 (1990).

[13] C. Casagrande, M. Veyssié, C. R. Acad. Sci. (Paris), **306** II, 1423 (1988). C. Casagrande, P. Fabre, M. Veyssié, E. Raphael, Europhys. Lett., **9**, 251 (1989).

[14] B. Grüining, U. Goldschmidt, G. Koerner, G. Rössmy, US Patent No 4, 715, 986 (Dec 1987).

[15] J. M. di Meglio, C. R. Acad. Sci. (Paris), **303** II, 437 (1986).

[16] T. Ondarcuhu, M. Veyssié, Nature, **352**, 418 (1991).

[17] S. F. Edwards, Proc. Phys. Sot. (London), **85**, 613 (1965).

[18] S. R. Renn, T. Lubensky, Phys. Rev., **A 38**,

2132 (1988).

[19] J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, J. Am. Chem. Soc., **111**, 8119 (1989).

附录 2

迎接科学前沿的全方位挑战

——1991 年诺贝尔物理学奖获得者、“当代牛顿” 德热纳教授印象记

四川大学　吴大诚

1991 年 10 月 16 日夜, 收音机里传出了一条简短的消息, 法国著名科学家皮埃尔-吉耶 · 德热纳 (P. G. de Gennes) 教授荣获了该年度的诺贝尔物理学奖. 当时, 我十分高兴, 这正好言中了 1988 年 5 月邀请他来华讲学时的预言. 次日上午, 我们向这位热爱中国文化的当代杰出科学家发出贺信, 表示了中国同行对他的祝贺和敬意. 当天中午, 我一位在法兰西公学院的学生特地从巴黎打来电话, 报告了法国各界、尤其是教授实验室的同伴对此的热烈反应.

事实上, 自 1970 年法国物理学家费利克斯 · 内尔因发现反铁磁性和亚铁磁性而获奖后, 法国人一直无缘再度问津这项殊荣, 因此德热纳教授一跃而成为法兰西科学界的英雄人物. 加之, 今年的诺贝尔奖桂冠完全落在欧洲, 因此欧洲公众就更加欢欣雀跃.

回想 1988 年 5 月, 他应邀来成都向来自全国各地的科学家和学生作了十多次系统讲演和讨论, 介绍他自己的最新成果. 在紧张繁忙讲学活动之余, 我陪同他和夫人玛丽 · 安娜 (她是巴黎一家颇有特色

的法国餐馆的女老板) 游览了著名的峨眉山. 在蜀西秀丽的名山大川中, 面对青山绿水, 教授感慨万千, 回忆了他的经历. 德热纳于 1932 年 10 月 24 日出生于法国巴黎, 他的祖辈属于法国贵族, 系奥斯莱一带的望族, 其家徽是一支精美的金鸭, 祖上遗留下建立于 15 世纪的房宅, 现在仍留此乡间. 1940 年德国纳粹占领巴黎, 他们举家迁至阿尔卑斯山山区逃避, 因此他对山区的宁静十分亲切. 十分令人惊奇的是, 少年德热纳没有上过小学, 除去他母亲向他大声朗读书本, 完全依赖于他的自学, 后来他直接进入中学二年级. 这种学习方式使他勤于思考, 善于探索. 自学的过程是自我独立发现的过程, 这使他变得异常聪敏. 我至今还记得, 当谈到他的这些与众不同的学习经历时, 他的夫人在一旁对我说: “他的确十分聪明.” 我们三人都会心地笑了.

德热纳是一位物理学家, 但除去物理学问题外, 他还深入研究了许多从传统上看来属于化学的问题, 甚至还有一些生物科学和工程学的基本问题, 领域十分宽广. 德热纳教授具有高度的文化修养, 尤

其热爱素描, 在一些著作中有的示意图就出自于他自己的手笔, 例如, 根据他的研究成果和在成都讲学内容, 笔者曾出版一本中文新书——《高分子的标度和蛇行理论》, 其封面的图案就是他为表示 “标度” 的精髓而独具匠心设计的. 这张草图生动地表现出: 按不同的尺度来看, 从人到蜗牛一系列尺寸极不相同的动物都具有的某种相似性. 这样, 理论物理学中 “自相似性” 和 “标度” 这些高深的概念就得到了直观形象的解说. 在与教授见面之前, 研读他的著作时, 早就体会到他有很强的科学直觉, 善于将极其抽象的深奥理论用清晰明了的直观图景加以描述, 了解他这种绘画才能之后, 我突然悟出也许这正是他有高度概括复杂事物能力的源泉. 从这里, 不禁联想到 15 世纪欧洲文艺复兴时期出现过的巨匠达 · 芬奇, 德热纳的确也表现出这种大家风范.

关于他这次访华的安排, 还有一段小插曲. 1986 年冬, 我向他发出邀请, 想从世界银行贷款中国计划中安排, 德热纳马上回信表示同意, 但他因工作繁忙只能来华 18 天, 其中实际工作日为 12 天. 但按此项

计划惯例, 专家工作日一般不少于四周才能批准. 为此, 1987 年春赴美讲学期间, 我专程去华盛顿, 与设于美国科学院的该项办公室负责官员协商. 此官员系 80 年代初斯坦福大学研究东亚文学的毕业生, 他要我全面说明聘请德热纳的必要性. 经人介绍, 他得知我于 1979—1981 年曾在该校著名教授、诺贝尔奖获得者弗洛里指导下合作研究, 我们谈话立即变得十分融洽, 最后我说: "自弗洛里教授 1985 年不幸去世后, 德热纳教授目前已经是世界上公认的高分子理论的头号人物." 于是, 我们的申请就破例被接受了.

1961 年, 时年 29 岁的德热纳成为巴黎大学 (奥尔赛) 固体物理学助理教授, 开始主要从事金属和合金的超导现象的研究, 对于磁相变现象也进行了深入的探讨. 在 1967 年他出版了第一本专著《金属与合金的超导电性》[①]. 德热纳教授十分敏锐, 从 60 年

① 本书已有中译本, 为高等教育出版社德热纳著作专辑第一辑: 德热纳 P G. 金属与合金的超导电性. 邵惠民, 译. 北京: 高等教育出版社, 2013.

代后期, 他立即注意到当时刚刚成熟的重正化群等先进理论, 并凭借他在固体物理学中坚实的基础, 向液晶和高分子这些新兴的研究前沿开拓. 在 1971 年他成为著名的法兰西公学院的教授, 五年后他又兼任了巴黎工业物理和化学高等学校 (这就是居里夫人发现镭的地方) 的校长, 在这些岗位上他一直把注意力集中在液晶和高分子这两个意义极其重大的研究对象上.

液晶, 顾名思义, 是液态的晶体, 它既有液体的流动性, 又具有晶体的光学特征. 早在一百多年以前, 奥地利植物学家林尼泽尔就发现了这类特殊的化学物质. 20 世纪 60 年代, 化学家们已经发现了几千种液晶, 但科学界对其本质还没有深入了解, 公众对此更没有认识. 德热纳从近程有序和远程有序的基本讨论出发, 借助于关联长度的概念, 深入研究了液晶的物理本质, 把关于液晶的马易尔-梭柏理论和朗道理论向前推进了一大步. 他全面地评述了向列型、近晶型和胆甾型液晶的结构和性质, 将它们纳入了前后一致的框架. 他从简单的计算解答出许

多问题的正确数量级, 给该领域的专家以深刻的印象. 尽管德热纳谦称自己为 “半理论家”, 但就液晶这样的复杂体系, 需要对化学、光学、力学等多学科深入理解的人才能有所作为. 在研究液晶之中, 德热纳写到 “液晶既美丽又神秘”, 他在这一领域作出了重大贡献, 将这些研究成果总结, 写成了第二本专著——《液晶物理学》, 于 1974 年出版. 此书已经被学术界公认为权威著作. 今天与 60 年代比较, 液晶对公众已经不再陌生, 许多孩子手腕上都带着液晶手表, 液晶彩色电视已经问世, 由液晶态制成的超高强度纤维编织的防弹衣早已进入实用阶段, 诸如种种神话般的成就都包含了德热纳在理论上的推动.

德热纳教授研究的另一焦点是高分子. 目前作为材料的高分子包括塑料、纤维、橡胶、涂料、黏结剂等, 其世界产量已经超过了一亿吨, 早已成为超大型工业, 是现代社会的重要支柱之一. 此外, 作为构成动、植物和人类本身最重要的化学物质——蛋白质、核酸、纤维素、淀粉等都是高分子, 其意义是不言而喻的. 高分子科学的基础是在 20 世纪 20 年

代由德国化学家斯陶丁格奠定的, 经过几十年的发展, 其研究规模已经很大, 譬如, 统计数据表明半数以上的化学家都主要涉及高分子. 从 1954 年斯陶丁格获得诺贝尔化学奖后, 在 60 和 70 年代中相继有另外三位科学大师获奖, 都是化学家. 德热纳是从另外一个崭新的角度进入高分子领域的. 德热纳把高分子与临界现象进行了类比. 大家知道, 自然界中有一类十分广泛的现象, 在某些特定条件下, 物质的相态发生突然的变化, 称为相变. 有一些相变, 与水沸腾变为水蒸气或冷凝为冰这些相变不同, 其体积变化和潜热都不明显, 它们称之为二级相变, 又称为临界点. 所谓临界现象是指与临界点有关的现象. 例如铁磁–顺磁、超流体–正常流体、超导体–正常导体、合金的有序–无序、液晶–各向同性液体等相变, 都属于这种二级相变, 其特征是体积变化和潜热极不明显. 德热纳首先发现序参数数目为零的那种临界现象正好对应于高分子. 我曾当面请教过德热纳教授, 为什么他会在科学界首先将这两个似乎风马牛不相及的对象联系在一起, 他说, 从直观的物理

图景上看来, 高分子问题与临界现象的类比有两个原因: (1) 关联长度在这两类问题中均起关键作用; (2) 自相似是它们的共同特征. 因此, 高分子属于序参数数目为零的普适类绝非偶然. 一旦确立了高分子与临界现象的联系, 便可借助几十年来凝聚态物理学的成就, 重新审查高分子理论的现状, 他发现广泛采用的弗洛里–哈金斯理论只是一种零级近似的平均场理论, 必须用重正化群理论加以改造. 于是高分子理论找到了全新的途径, 并进入了现代物理学发展的主流. 由于他的这些成果, 科学界明了了一个真理: 研究简单系统中有序现象的方法, 同样也适用于较为复杂的物质形态, 尤其是液晶和高分子. 他采用相同的数学形式, 描述了磁性偶极子、棒状液晶分子和高分子在一定条件下的组织, 以及它们的有序–无序转变. 由于这些工作, 开辟了物理学的新领域, 使科学界对液晶和高分子的认识大大向前深化了一步. 德热纳不仅有高深的理论造诣, 而且对实际问题也有透彻的了解, 他善于创造直观形象的物理模型. 例如, 高分子由于有特殊的长链结构, 因而

在浓体系中出现了一种各向异性布朗运动, 德热纳将这样的体系比拟为一大池子蛇, 让我们来观察受到其他蛇限制的一条蛇的运动, 在严格数学处理的基础之上, 他创造出 Reptation (蛇行) 这个新字, 并且他还用蛇行概念, 推导出高分子链之间缠结运动的基本规律, 表现形式极为简洁; 又如, 根据高分子的自相似和标度讨论, 他把一条长链想象为串联的一系列液滴构成, 这就是所谓串滴模型, 进而研究了高分子亚浓溶液的基本规律, 这是近二十年来高分子物理化学许多实验和理论的一个重点. 德热纳的这些成果总结于他在 1979 年出版的《高分子物理学中的标度概念》[①]一书中, 在科学界广为流传. 由于这些杰出的成就, 他早已成为法国、美国、德国等科学院的院士, 并先后荣获法国国家科研中心金质奖章和沃尔夫奖等荣誉.

除了上述的各种广泛研究题目外, 德热纳还不

① 本书已有中译本, 为高等教育出版社德热纳著作专辑第三辑: 德热纳 P G. 高分子物理学中的标度概念. 吴大诚, 刘杰, 朱谱新, 等, 译. 北京: 高等教育出版社, 2013.

断向新的领域探索, 在科学期刊中, 我们不难发现, 他在化学动力学, 表面展布, 黏结和热熔接, 凝胶和输运、扩散等领域都有出色的工作; 在生物科学方面, 他对于蛋白质受体构象的计算也是开创的工作. 在诺贝尔奖获得者这样的科学大师中, 除爱因斯坦像牛顿一样, 是在科学前沿全方位进行创造之外, 绝大多数人只是在某一两个特定的狭窄专业领域内工作, 这是现代科学越来越专门化的特征所决定的. 像德热纳这样在广泛众多重要领域进行深入探索的人, 实属罕见. 因此, 诺贝尔评委会在奖状中将他誉为 "当代牛顿", 这的确是很不寻常的.

话说回来, 德热纳按期结束了在成都的学术活动, 他和夫人取道经羊城回国. 广州的繁华似乎超出了德热纳夫妇来华前的想象, 他们说这是中国改革政策了不起的成就. 我专程赴粤送行, 为了他著名的蛇行理论, 特地在有名的蛇餐馆设便宴. 此时教授激动地对我说, 他在成都的教学时数, 超过了他在法兰西公学院一年的教学量. 通过这次访华, 他了解到中国有一支素质很好的研究力量, 对于我们结合

国家经济建设的需要, 尤其是利用简单手段取得的成果给予了很高的评价. 次日在去香港的列车前我们握手话别, 临行前他送给我两件珍贵的礼物: 一件是他的自画像, 深邃的目光给人很深的印象, 表现出了学者本人高度的洞察力; 另一件是他的新版大作, 扉页上除表示朋友友谊的真诚题词外, 尚有一幅铅笔素描①, 渺渺几笔勾画出一位生动的舞者, 风度翩翩, 使人仿佛看到生活的多姿多彩和优美的复杂性, 图画旁另有文字小注 "生命中的缠结", 其间的含义只好智者见智, 愚者见愚, 这里记述的只是笔者的印象罢了.

1991 年 12 月初, 德热纳赴哥本哈根接受瑞典国王古斯塔夫颁奖前, 曾给我来信, 附上他的一张大幅近照: 教授一手持盛有液晶的烧杯, 另一手握着液晶的分子模型. 望着这张照片, 耳边似乎回荡出他的声音: "液晶既美丽又神秘 ……." 从他安详的面孔和敏锐目光中, 看不出丝毫的自满, 这位 "当代牛

① 已收录在高等教育出版社德热纳著作专辑第三辑——《高分子物理学中的标度概念》中.

顿” 正在思考些什么呢? 也许, 他仍然还是想去迎接科学前沿的全方位挑战, 向新的高峰前进.

中英对照索引

索引页码为本书页边方括号中的页码, 对应英文原版书的页码

Cooper-Nuttall 定律　Cooper-Nuttall law　27 – 32

Flory 半径　Flory radius　5, 25, 36

Tanner 定律　Tanner law　30

Θ 点　Θ point　8

A

氨基酸　aminoacids　17 – 26

　单环问题　one-loop problem　18 – 25

多环问题 many-loop problem 25–26

立体化学编码 stereochemical code 23–24

熵减小 entropy reduction 25–26

B

标度律 scaling laws 6, 7–8, 41, 49, 53

玻璃态高分子 glassy polymers 2

布朗运动 Brownian motion 10–11

D

单个线团的海绵模型 sponge model, for single coil 3–4

蛋白质 proteins 17–26

多肽 polypeptides 17–26

E

二元流体混合物 binary fluid mixtures 52–53

F

范德瓦尔斯力 van der Waals forces 28–32

G

干铺展 dry spreading 27–33

“烙饼”剖面 ‘pancake’ profile 28–30

黏性流动 viscous flow 31-32
前锋膜 precursor films 31, 33
高分子弹性 polymer elasticity 4-6, 34-54
高分子合成 synthesis, of polymers 12-16
高分子链 polymer chains 1-16
弛豫速率 relaxation rate 34, 36, 38-39
多肽 polypeptides 17-26
孤立链 isolated 3-9
化学动力学 chemical kinetics 12-16
拉伸链 stretched 40-46, 49-51
内部形变模式 internal deformation modes 6-8
柔性 flexibility 2-3, 9, 34-54
受体位置上的构象 coformation, at a receptor site 17-26
整体弛豫时间 global relaxation times 4-6, 7
支化链 branched 16, 52
高分子溶液 polymer solutions 3-9, 13
减阻 drag reduction 34-54
黏弹性 viscoelasticity 34-54
高分子熔体 polymer melts 2, 9-12
干铺展 dry spreading 32
黏弹性 viscoelasticity 9-10

黏附 adhesion 11–12

蛇行模型 reptation model 10–11, 14–16

自扩散 self-diffusion 11–12

共聚物 copolymers 2–3

管道流动 pipe flow 34, 45

H

氦^{4}超流体 superfluid helium 32

干铺展 dry spreading 32–33

J

激波 shock waves 41–45, 51

减阻, 弹性理论 drag reduction, elastic theory 34–54

Lumley 模型 Lumley model 34, 37, 43, 48–50

壁效应 wall effects 34–35, 45, 47–51

刚性棒 rigid rods 45, 54

空间效应 spatial effects 53

黏性效应 viscous effects 35, 45, 48–49, 51, 54

浓度效应 concentration effects 43–44, 51

瀑布流理论 Kolmogorov cascade theory 34–54

剪切速率 shear rates 37–41

结晶 crystallization 2, 16

聚苯乙烯 polystyrene 1, 7

聚电解质 polyelectrolytes 9

聚氯乙烯 polyvinylchloride 1, 12

聚乙烯 polyethylene 1

聚己内酯 polycaprolactone 12

K

扩散系数 diffusion coefficients 8, 10–11, 13–15

L

拉伸流动 elongational flow 34, 37–41, 45–46

雷诺数 Reynolds number 37–53

雷诺应力 Reynolds stresses 42–43, 46, 51

硫化 vulcanization 3

M

摩擦系数 friction coefficient 4–6

P

铺展系数 spreading coefficients 27–33

Q

取向致流 back flow 7, 9

R

润湿 wetting 27–33

S

受体位置, 蛋白质上的 receptor sites, on protein 17–26

T

弹性常量 elastic constants 4–6

弹性极限 elastic limit 42–44, 46, 49–51

弹性模量 elastic modulus 35, 41–42

统计方法 statistical methods 16–26

湍流 turbulent flow 34–54

W

涡旋 eddies 35–41, 44–51, 53

X

稀疏波 rarefaction waves 41–45, 51

Z

自由基 free radicals 12–16

英中对照索引

索引页码为本书页边方括号中的页码，对应英文原版书的页码

aminoacids　氨基酸　17–26

　entropy reduction　熵减小　25–26

　many-loop problem　多环问题　25–26

　one-loop problem　单环问题　18–25

　stereochemical code　立体化学编码　23–24

back flow　取向致流　7, 9

binary fluid mixtures　二元流体混合物　52–53

Brownian motion　布朗运动　10–11

Cooper-Nuttall law Cooper-Nuttall 定律 27–32

copolymers 共聚物 2–3

crystallization 结晶 2, 16

diffusion coefficients 扩散系数 8, 10–11, 13–15

drag reduction, elastic theory 减阻, 弹性理论 34–54

concentration effects 浓度效应 43–44, 51

Kolmogorov cascade theory 瀑布流理论 34–54

Lumley model Lumley 模型 34, 37, 43, 48–50

rigid rods 刚性棒 45, 54

spatial effects 空间效应 53

viscous effects 黏性效应 35, 45, 48–49, 51, 54

wall effects 壁效应 34–35, 45, 47–51

dry spreading 干铺展 27–33

'pancake' profile "烙饼" 剖面 28–30

precursor films 前锋膜 31, 33

viscous flow 黏性流动 31–32

eddies 涡旋 35–41, 44–51, 53

elastic constants 弹性常量 4–6

elastic limit 弹性极限 42–44, 46, 49–51

elastic modulus 弹性模量 35, 41–42

elongational flow 拉伸流动 34, 37–41, 45–46

Flory radius Flory 半径 5, 25, 36

free radicals 自由基 12–16

friction coefficient 摩擦系数 4–6

glassy polymers 玻璃态高分子 2

pipe flow 管道流动 34, 45

polycaprolactone 聚己内酯 12

polyelectrolytes 聚电解质 9

polyethylene 聚乙烯 1

polymer chains 高分子链 1–16

branched 支化链 16, 52

chemical kinetics 化学动力学 12–16

coformation, at a receptor site 受体位置上的构象 17–26

flexibility 柔性 2–3, 9, 34–54

global relaxation times 整体弛豫时间 4–6, 7

internal deformation modes 内部形变模式 6–8

isolated 孤立链 3–9

polypeptides 多肽 17–26

relaxation rate 弛豫速率 34, 36, 38–39

stretched 拉伸链 40–46, 49–51

polymer elasticity 高分子弹性 4–6, 34–54

polymer melts 高分子熔体 2, 9–12

adhesion 黏附 11–12

dry spreading 干铺展 32
reptation model 蛇行模型 10–11, 14–16
self-diffusion 自扩散 11–12
viscoelasticity 黏弹性 9–10
polymer solutions 高分子溶液 3–9, 13
drag reduction 减阻 34–54
viscoelasticity 黏弹性 34–54
polypeptides 多肽 17–26
polystyrene 聚苯乙烯 1, 7
polyvinylchloride 聚氯乙烯 1, 12
proteins 蛋白质 17–26
rarefaction waves 稀疏波 41–45, 51
receptor sites, on protein 受体位置, 蛋白质上的 17–26
Reynolds number 雷诺数 37–53
Reynolds stresses 雷诺应力 42–43, 46, 51
scaling laws 标度律 6, 7–8, 41, 49, 53
shear rates 剪切速率 37–41
shock waves 激波 41–45, 51
sponge model, for single coil 单个线团的海绵模型 3–4
spreading coefficients 铺展系数 27–33
statistical methods 统计方法 16–26
superfluid helium 氦^{4}超流体 32

dry spreading 干铺展 32–33

synthesis, of polymers 高分子合成 12–16

Tanner law Tanner 定律 30

Θ point Θ 点 8

turbulent flow 湍流 34–54

van der Waals forces 范德瓦尔斯力 28–32

vulcanization 硫化 3

wetting 润湿 27–33

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010)58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010)82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

皮埃尔－吉耶·德热纳（Pierre-Gilles de Gennes，1932—2007），著名法国物理学家。他把在研究简单系统中有序现象而创造的方法，成功地应用到更为复杂的物质形态，特别是液晶和聚合物的研究中，创立了软物质物理学这门交叉学科，并为推动这一学科的发展作出了重大贡献，从而荣获 1991 年诺贝尔物理学奖。

本书是德热纳的讲演集。本书以纲要的形式讨论了高分子链动力学，蛋白质环的构象，液滴在固体上的干展布，高分子溶液湍流减阻等一系列重要问题，并试图概括于标度概念的统一理论框架之中。作者目的是既向专家指明前沿课题，也为初学者入门引路。书后还附有德热纳在获得诺贝尔物理学奖时的颁奖演讲词。本书可供物理学、化学、生物学、材料科学、化学工程等学科的科研人员和高校师生参考。

ISBN 978-7-04-038562-5
9 787040 385625 >
定价 39.00元
学科类别：物理
本书微博：weibo.com/wangchaohep
本书微信：ldjjhwx
academic.hep.com.cn