

# 分形——它的应用与进展讲座

## 第二讲 分形与高聚物<sup>1)</sup>

黄 鸣

(北京大学物理系,北京 100871)

分维与分形概念的问世,对许多领域都起着很大的影响。特别在材料学科方面影响尤其深远。在材料的表面性质、材料的形成机理、材料的结构性能等多方面的研究中,都使人有耳目一新的感觉。利用分形概念后,许多过去已了解的经验规律都可以从一种新的角度和新的观点去归纳,去综合。这大大地推动了材料学科研究的深化。这方面的文献数也正以指数规律在增长。法国科学家德热纳(P. G. de Gennes)将高聚物的形态结构变化与临界现象相联系,并利用标度理论计算了高聚物的各种临界指数,从而确认了高聚物是一个典型的分形。他的理论在物理学与化学学科之间架起了一座桥梁。正是这些成就使他获得了今年的诺贝尔物理奖。为此我们在这里介绍一些与高聚物性能有关的内容。

高聚物是由大量(约 $10^3$ — $10^4$ 个)简单分子结构通过化学聚合反应合成起来的大分子,所以有时也称为高分子。最简单的实例如线性高分子聚乙烯 $(CH_2)_N$ ,其中 $N$ 称为聚合度。高聚物作为一种新材料被广泛地应用在人们的衣、食、住、行各个方面。例如从孩子的玩具,装饰品,笔,无数的家用物品,仪表外壳等一直到建筑材料,合成纤维,汽车、飞机和人造卫星的零部件。由此可见,它是一种极其重要的材料。高聚物的研究经历了几个划时代的阶段。首先是1920年斯道丁格(H. Staudinger)确立了高分子的概念,把它与小分子区分开来,从而建立了高分子学科。为此他获得了1950年的诺贝尔化学奖。30—40年代弗洛里(P. J. Flory)

将统计力学应用到高分子物理中,他获得了1974年的诺贝尔化学奖。到了70—80年代德热纳把相变,标度律和分形概念与高分子联系起来,使他得到了1991年的诺贝尔物理奖。从上面的三个阶段可以看出,高聚物作为一个复杂的研究对象,人们对它的认识和了解还很少。因此每一次新概念的引入都在这个领域中产生巨大的反响,并获得一系列的成就。本文将简略地介绍弗洛里理论和德热纳理论。

### 一、弗洛里理论

通常单个的高聚物中总是包含着数以万计的分子,利用普通的力学来研究就显得非常复杂,因此我们只能用统计物理的方法来对它进行描述和研究。高分子可以分为两大类:一类是线型高分子,一类是支化高分子。由于文章的篇幅有限,本文只讨论线型高分子链的形态结构。最早科学家用无规行走模型来模拟柔软的线性高分子链。将高分子链上的一个链节看成为无规行走中的一个步长,并把它记为 $b$ 。根据无规行走理论,对于一个聚合度为 $N$ 的高分子链,它的均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 与 $N$ 的关系为

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2, \text{ 或 } N \sim \langle R^2 \rangle. \quad (1)$$

所谓末端距是指高分子链的第一个链节与最后一个链节之间的距离。上述公式是在三维空间中推导出来的,但结果中并没有牵涉到高分子链所处的空间维数,所以这个公式适用于一维、

1) 国家自然科学基金资助项目。

二维、三维或更高维中的无规行走(无规飞行),一般把 $\langle R^2 \rangle$ 看成是高分子线团的特征距离,而 $N$ 是高分子的总链节数且正比于高分子的总质量。将分形理论中 $M \sim R^D$ 的定义与无规行走中 $N \sim \langle R^2 \rangle$ 作一对比,立即可得到无规行走(布朗运动)的分形维数 $D = 2$ 。但是高分子链是一个占据着一定体积的可触摸的实体,链节与链节间是不可能自行相交的,因此必需考虑它们之间存在着体排斥作用。可以想象这种体排斥相互作用所带来的后果必然是使高分子链的体积膨胀。由于单个高分子只能存在于溶液中,所以这种膨胀称为溶胀。溶胀后的高分子线团需要用一种新的模型来描述,这种模型称为自避无规行走(Self-avoid walk)模型,简称为SAW模型。弗洛里<sup>[1]</sup>利用平均场理论来处理自避无规行走模型的问题,并得到了在三维空间中均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ (或回旋半径 $R_g$ 与 $N$ 的关系式)为

$$\langle R^2 \rangle \sim R_g^2 \sim N^{2\nu} \sim N^{6/5}. \quad (2)$$

式中的分数指数 $\nu = \frac{3}{5}$ 使人有点感到意外,再加上他的推导方法比较近似和唯象,因此弗洛里理论在开始时受到许多人的非难。但是,对高分子溶液进行的中子散射和激光散射实验却有力地支持了弗洛里的结果。到了1969年,费歇尔(M. E. Fisher)<sup>[2]</sup>把推导改成清楚的平均场形式,同时利用统计力学的分析得到指数 $\nu$ 与空间维数 $d$ 之间的一个关系式:

$$\left. \begin{aligned} \nu &= \frac{3}{d+2} & 1 \leq d \leq 4, \\ \nu &= \frac{1}{2} & d \geq 4. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3)式表明自避无规行走对空间维数具有很大的依赖性,而且随着维数的增加自避无规行走的限制作用会逐渐减少。当 $d$ 等于3时,正好是弗洛里所给出的结果。而当 $d$ 增加到4时, $\nu = \frac{1}{2}$ ,这与无规行走的结果相一致。由此可见四维空间是体排斥作用的上临界维数。在四维及四维以上的空间内,高分子链节在运动时有足够多的自由度可供选择,所以链节与链节

物理

间的相交概率很小。这就是(3)式的物理意义。在实际的三维空间内,弗洛里的 $\nu = \frac{3}{5}$ 分数指数反映了高聚物是一个典型的分形体,其分形维数 $D$ 为

$$D = \frac{1}{\nu} = \frac{(d+2)}{3} \sim 1.66. \quad (4)$$

这个结果告诉我们,有限制的自避无规行走要比无限制的无规行走驯服,它在形状上的不规则性要小一些。所以,高分子链在空间中的形状是介于线与平面之间。同时高分子线团在结构上具有很好的自相似性。

总之弗洛里-费歇尔理论给出了一类高聚物形态结构的普遍规律,它适用于描述柔性高分子链在稀溶液中的行为。这个理论对于高分子形态研究起了很大的推动作用。

## 二、德热纳理论<sup>[3]</sup>

临界现象的理论告诉我们,当物质处在相变点时,它的关联长度 $\xi$ 将趋于无穷大。这一点启发了德热纳,他认为高分子线团是一个具有长程关联作用的系统。表征这个性质的特征量是高分子线团的均方末端距 $\langle R^2 \rangle$ 或回旋半径 $R_g$ ;同时弗洛里理论已证明了它们满足自相似的标度律。所以,德热纳致力于建立具有体排斥作用的高分子链与处于临界状态的磁性物质之间的数学联系。众所周知,在讨论顺磁与铁磁相变模型时,若自旋矢量的分量数 $n = 1$ 时,即为大家熟悉的伊辛模型。当 $n = 2$ 或 $n = 3$ 时,对应的模型就是XY模型和海森伯模型,而 $n \rightarrow \infty$ 时,即为可求解析解的球模型。但在1972年德热纳将这个 $n$ 矢量模型推广到 $n \rightarrow 0$ 的极限,他证明 $n = 0$ 时在数学上正好对应着自避无规行走的情况,同时证明了相变中的关联长度 $\xi$ 恰好是与高分子线团的末端距 $R$ 相对应,而聚合度 $N$ 的倒数正是相变中的控制参量 $\varepsilon$ 。我们把这两个关系式写为

$$R \rightarrow \xi, \quad \frac{1}{N} \rightarrow \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| = \varepsilon.$$

建立了这种对应关系后,就可以进一步把临界现象中的标度关系应用到高聚物形态结构的研究上.对于高分子溶液,当溶液中的高分子浓度逐渐增大到某一阈值时,高分子的行为会发生变化.德热纳用  $C^*$  表示这个浓度.  $C^*$  的定义是

$$C^* \approx \frac{N}{R_g^3} = N^{1-3\nu} = N^{-1/5}, \quad (5)$$

$C^*$  是在溶液中的高分子线团刚能发生交叠(overlap)前的浓度,这就是  $C^*$  的物理意义.图1分别给出了  $C < C^*$ ,  $C = C^*$ ,  $C > C^*$  的三种情况.我国科学家钱人元教授<sup>[4,5]</sup>对于德热纳的  $C^*$  定义作了更深入的探讨.他提出应该用高分子线团间的相互作用距离来代替高分子线团几何接触的设计,从而修正了  $C^*$  的大小,并与实验作了比较.

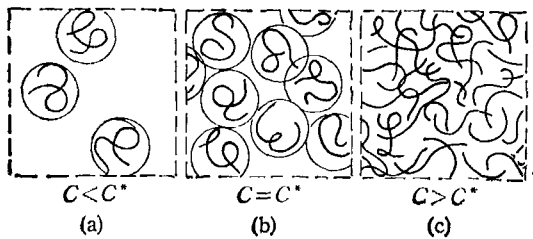


图1 高分子线团在不同浓度时的形态结构

当  $C < C^*$ , 和  $C \sim C^*$  时,高分子溶液的物理行为是与它的浓度有关.按标度规律一般可写为

$$F(N, C) = F(N, 0) f\left(\frac{C}{C^*}\right), \quad (6)$$

$f(x)$  函数称为标度函数,它的渐近行为是

$$f(x) \sim 1 \quad \text{当 } x \ll 1, \\ \sim x^{-3/4} \quad \text{当 } x \leq 1.$$

根据(6)式可以得到高分子渗透压  $\Pi$  的表达式为

$$\Pi = \frac{C}{N} kT f(CN^{4/5}). \quad (7)$$

当  $C \ll C^*$  时,上式就退化为理想溶液公式  $\Pi = \frac{C}{N} kT$ .从(7)式看出,对于一个复杂的高分子溶液系统,在利用了高分子形态的少量分

形知识后就可以推导出在不同浓度下高分子溶液的状态方程.这一点是非常有价值的.

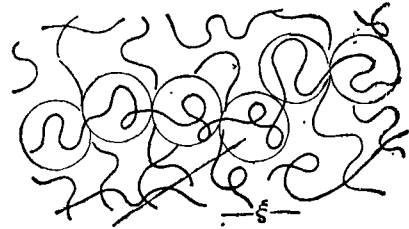


图2 高聚物的串滴模型

当  $C \gg C^*$  时高分子线团间可发生交叠现象.这时除了体排斥作用外,还要考虑高分子链节在交叠区的屏蔽作用.这种溶液称为亚浓溶液.德热纳引进了串滴(blob)模型来描述亚浓溶液区高分子的形态结构.他把聚合度为  $N$  的高分子链看成为一串以半径为  $\xi$  的液滴所组成,液滴内的链节数为  $g$ .在液滴内的高分子链节间有体排斥作用,而在液滴与液滴间由于存在屏蔽,彼此间无相互作用.这样液滴串可按无规行走的规则处理,这里的液滴半径  $\xi$  起了关联长度的作用.根据上述假定很易求出与浓度有关的回旋半径  $R_g$  的表达式为

$$R_g \approx N^{1/2} C^{-1/8}. \quad (8)$$

如果继续增加浓度,串滴半径  $\xi$  会连续下降到只有一个链节的大小,这时屏蔽将不再起作用.德热纳将此时的浓度定义为  $C^{**}$ .当  $C > C^{**}$  时,高聚物在溶液中又回复成高斯线团的形态.综上所述,高聚物的形态结构在溶液中的分形维数是浓度的函数.当浓度逐渐增加时,分形维数  $D$  也相应地增大.上面的讨论基本上是以高分子链节间的排斥作用为主.如果再把温度的影响也考虑进去,就要在链节间既考虑排斥作用,又考虑吸引作用.如果在一定浓度下将高分子溶液的温度下降到某个数值(这个数值与高分子的种类、溶剂的性质等有关),则高聚物会发生塌缩而成为一个实体,这时的高聚物结构就不再保持为一个分形体.由此可见,高聚物的许多物理性质(扩散、流变、相分离、……)都与高聚物的分形结构有一定的关联.但是, (下转第410页)