

· 专论 ·

关于高分子凝聚态物理学范式的思考^{*}

吴其晔^{**}

(青岛科技大学高分子科学与工程学院 青岛 266042)

摘 要 每门成熟科学必然都存在一个范式,体现该门学科特殊的内在结构、基本理论框架,界定研究范围。但迄今为止,发展迅猛的高分子凝聚态物理学的范式尚未形成。本文梳理、总结了近二、三十年来高分子凝聚态物理学的重要成果,阐述并强调了软凝聚态物质、自相似、分形、标度律、关联效应、溶致凝聚、熵致相变、布朗运动、多体效应和对称破缺等基本概念及其意义,指出探究和凝练高分子凝聚态物理学的范式是摆在当前高分子物理学家面前亟待解决的问题。

关键词 高分子, 凝聚态物理, 范式

1 范式的意义

所谓范式,英文为 paradigm。按照美国科学哲学家库恩(Kuhn, Thoms Samuel)的论述:每一科学发展阶段都有其特殊的内在结构,而体现这种结构的模型即“范式”。一般而言,范式通过一个具体的科学理论为范例,表示一个科学发展阶段的基本模式。例如古代科学以亚理士多德的物理学作为范式,中世纪科学以托勒密的天文学为范式,近代科学的初级阶段以伽利略的动力学作为范式,近代科学的发达时期以微粒光学(量子力学、波粒二象性)为范式,当代科学以爱因斯坦的相对论为范式等。

而后范式的概念扩大到具体的自然科学和社会科学,认为每一门成熟的科学必然都存在一个范式,该范式体现出这门学科特殊的内在结构、基本理论框架,并界定其研究范围。

举例而言,在凝聚态物理学发展过程中两位科学家 Landau 和 Anderson(1977 年诺贝尔奖得主)做出了重要贡献。这些贡献不仅在于其创造性的理论与实验工作,还包括提炼和澄清了若干基本概念,提出凝聚态物理学的范式,奠定了凝聚态物理学的基础。该范式强调“多体效应”(many-body effects)和“对称破缺”(symmetry breaking)。凝聚态物质首先是一个多粒子体系(粒子数在 10^{23} 数量级),粒子间存在复杂的关联和相互作用。

用。为描述和求解这种复杂作用发展了平均场近似(mean field approximation)方法。同时“对称破缺”概念在凝聚态物理学具有特殊的重要性。Landau^[1]在他的二级相变理论中表述了对称破缺的概念并将序参量普遍化,在⁴He 超流和 Fermi 液体理论中引入元激发的普遍概念。Landau 指出对于一个特定的物态,某一对称元素的存在与否是不容模棱两可的。系统对称性和序参量的变化是凝聚态物质发生相变的判据。Anderson 在《固体的概念》^[2]一书中强调了对称破缺与元激发的重要性;在《凝聚态物理的基本概念》^[3]一书中对许多基本概念如对称破缺、元激发、广义刚度、拓扑缺陷、绝热连续性和重正化群等给予了系统而富有洞见的论述,形成了凝聚态物理学新的理论框架,从而大大促进了凝聚态物理学的发展。

关于“多体效应”和“对称破缺”的意义本文不深入论述。这里强调的是,自从 Landau 和 Anderson 梳理澄清了基本概念,提出正确的范式后,凝聚态物理学取得了飞速发展,成长为一门成熟的科学。因此可以看到,一门学科范式的提出是建立在该门科学深刻而全面的研究、理解和掌控的基础上的,是从大量科学实验事实中高屋建瓴地归纳和抽象出一门科学最本质和最概括的规律和特征。反过来,一旦一门学科的范式被正确提出和确认,必然有力地反馈和促进该门学科的进一步发展和提高。

^{*} 2012-09-05 收稿,2012-10-30 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973050)资助项目。

^{**} 通讯联系人, E-mail:wuqiye@qust.edu.cn

2 探索高分子凝聚态物理学范式的重要性和迫切性

近二、三十年来高分子凝聚态物理学取得十分丰富的研究成果,成为当代高分子科学新的研究亮点和前沿. 高分子凝聚态物理学是当代高分子科学与经典凝聚态物理学交叉结合的产物,是经典凝聚态物理学的重要组成部分和最新发展.

高分子凝聚态物理学的研究成果深刻而新颖. 其中最具代表性的有:理论概念和研究方法的突破,以 de Gennes^[4]为代表的一批高分子科学家突破传统的统计理论和平均场方法,发现大分子链具有自相似结构、分形性,并由此发展出标度律理论;提出软物质概念和软物质理论,指出高分子材料是最具有软物质特征的材料类型,高分子浓厚体系具有强关联特性,并采用标度律讨论不同类型的关联函数;提出新分子链模型及讨论缠结分子链的运动规律等. 由于概念和研究方法的突破,高分子物理学的研究领域得以扩展,从稀溶液推广到亚浓溶液、浓溶液和极浓溶液,从线性理论推广到非线性理论. 开拓出一批新研究领域,如单分子链凝聚态,亚浓溶液理论,单分子链和缠结分子链运动学,熵致有序化过程,相变中的亚稳态现象和临界现象,分子组装与大分子自组装,液晶高分子, C₆₀、碳纳米管及石墨烯,受限大分子行为,生物膜和微泡,导电、发光和磁性高分子等. Rubinstein^[5]在论及当代高分子物理研究热点时提出四方面内容:大分子的侧基键接成链;大分子结晶的本质;液晶高分子和带电荷聚合物. 指出开展这些问题的原理性研究对人们了解重要的生物高分子如 DNA、RNA、蛋白质和多糖有十分密切的关系. 在如此蓬勃发展的态势下,一个重要的基础问题越来越迫切地摆在人们面前,即总结高分子凝聚态物理学最核心的理论体系和研究框架,概括提出高分子凝聚态物理学的范式.

我国自 20 世纪 80 年代以来开始关注高分子凝聚态物理的研究,国家自然科学基金委员会曾设立“高分子凝聚态物理”重大研究专项(1988

年)和“聚合物凝聚态的多尺度连贯研究”重大项目(2004 年),每年都有一批相关的重点项目和面上项目. 许多大学和研究所招收了数量不等的高分子凝聚态物理学方向的研究生. 然而迄今为止,由于高分子凝聚态物理学的范式尚未形成,使该学科的研究缺少系统性和理论指导,显得零打碎敲,也使得高等学校相关课程的开设带有一定的随机性. 作者自 2000 年以来涉足高分子凝聚态物理学的研究,为研究生开设相关课程,于 2006 年出版《高分子凝聚态物理及其进展》^[6]一书. 在该书中曾有意探讨高分子凝聚态物理的理论框架和范式,但限于认知水平和理解深度,这一重要的理论概念并未理清. 经历多年研究、整理和归纳,2012 年作者重新出版《高分子凝聚态物理学》^[7]一书. 书中进一步详细梳理现代高分子凝聚态物理学的研究成果,介绍所涉及的基本概念、基本理论和主要凝聚态行为规律,初步搭建起高分子凝聚态物理学的理论框架. 该框架主要围绕两个基本问题展开:一、链状大分子的凝聚过程和凝聚本质. 二、高分子材料相变的特点和规律.

关于第一个问题,提出了大分子链的“溶致凝聚”概念(lyotropic condensation)^[8]. 由于大分子无气态,因此高分子材料不存在从气态向液态、固态的冷致凝聚过程. 这使得研究大分子链凝聚从溶液考虑较为合适. 在稀溶液中分子链相互分离,为单链线团. 随浓度增大,逐步从稀溶液向亚浓溶液、浓溶液转变,微观上分子链从孤立单链状逐步向相互穿透、关联、缠结转变,凝聚成多链聚集集体. 该过程称“溶致凝聚过程”,见图 1. 它与溶致液晶的形成有些相似. 在溶致凝聚过程中,分子链聚集状态和溶液性质不断发生变化^[9]. 书中详细讨论了在溶致凝聚的各阶段(全过程)分子链构象、链间相互作用和关联作用的变化规律和特点,讨论了不同凝聚状态下高分子溶液的结构、性质差别和相互联系,讨论了自相似、分形、标度律、排除体积、高斯链段、热关联、布朗热运动、长程关联、屏蔽效应、长程缠结和管道模型等基本概念及其意义. 通过这些介绍,帮助读者了解大分子链凝

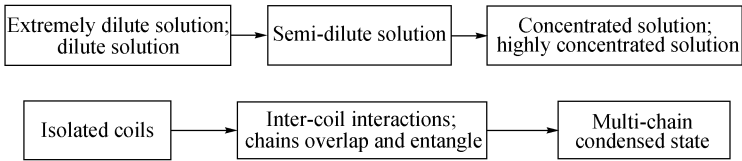


Fig. 1 The lyotropic condensation of macromolecular chains

聚过程的图像,深入理解大分子链凝聚的本质。

关于第二个问题,着重强调软物质特征,阐述高分子材料相变与小分子材料的差别。从热力学看,高分子材料相变同样遵循 Gibbs 自由能原理。但由于凝聚时链间相互作用属次价键力,键能低,因此内能变化对相变的贡献不大。另一方面,由于大分子独特结构特点:分子量巨大,分子链具有巨大长径比和不同柔顺性,构象熵高;大量分子链聚集时,既有单链构象熵变化,又有分子链混合熵变化,因此相变时熵变贡献十分突出,常超过内能的贡献,发生所谓“熵致相变”(entropy induced phase transition)^[10]。熵致相变是软凝聚态物质的重要特征之一。从动力学看,由于软物质结构复杂,弛豫时间长,凝聚过程慢,固-液两相经常难以区分,能致相变和熵致相变并存且相互竞争,因此使大分子材料的凝聚态结构和性质复杂,相变时常出现许多中介相和远离平衡态的亚稳定相,使动力学特征突出。软物质相变受外场的影响也十分显著,外场强度和速率(频率)的变化对软物质相变都有很大影响,表现出“弱刺激、强响应”特征。

在《高分子凝聚态物理学》^[8]一书中将上述内容梳理成章,初步形成一个条理清晰的理论框架。问题是,这样一个框架是否概括本学科最重要的内容,是否抓住了高分子凝聚态物理学的主要理论线索,是否揭示了高分子复杂多变凝聚态的本质规律。一言以蔽之,是否可从中凝练得到高分子凝聚态物理学的范式(paradigm),是需要认真回答的问题。

3 关于高分子凝聚态物理学理论范式的思考

作者认为,要总结高分子凝聚态物理学的范式,必须清晰地回答下述问题:(1)经典凝聚态物理学的范式“多体效应”、“对称破缺”是否仍适合高分子凝聚态物理学;(2)与经典凝聚态物理学相比较,高分子凝聚态物理学有哪些新现象、新规律、新知识是经典理论所不能涵盖的;(3)这些新现象、新规律、新知识中最重要的基本概念、基本理论和核心思想体系是什么;(4)这些基本概念、基本理论和核心思想体系能否用最简明的文字予以概括和表达^[11]。

关于第一个问题,由于科学的传承,高分子凝聚态物理学是经典凝聚态物理的组成部分和最新

发展,因此经典凝聚态物理学的范式“多体效应”、“对称破缺”在一定范围内应仍适合高分子凝聚态物理学。如“多体效应”和“关联效应”在分子凝聚态物理学中仍占据核心地位。“对称破缺”和“序参量”在分子材料若干一级相变,如结晶、熔融、固-固相变(晶型转变)和液晶转变等过程中仍然适用。但经典凝聚态物理学的范式已不能完全涵盖分子凝聚态的全部相态和相变,有其局限性。

关于高分子凝聚态物理中究竟有哪些新现象、新规律是经典理论所不能涵盖的,根据作者的理解列举如下:大分子链具有特殊的自相似结构和分形性,因而具有其他凝聚态物质所没有的特殊的标度性,可以采用简明而深刻的标度律来研究;大分子链具有特殊的聚集方式——溶致凝聚,在不同浓度溶液中的分子链构象分布和聚集状态不同;大分子聚集时发生复杂的关联效应,其中分子布朗热运动扮演重要角色;高分子材料属于典型软凝聚态物质,熵致有序化过程在分子相变中占据重要地位;高分子有特殊的液-固相变——溶胶-凝胶转变(缩聚)和生胶-硫化胶转变(硫化),在这些相变的临界区体系有特殊的行为,许多行为是平均场方法无法描述的;大分子链具有特殊的运动学规律——孤立分子链的运动不同于质点的运动,缠结分子链的运动可以采用管模型和蠕虫模型简化处理;高分子激发态中有特殊的载流子——孤子和极化子等。此外高分子还有复杂的力学状态转变——如玻璃化转变和黏流转变;大分子晶体属于分子晶体,很多情况下晶态与非晶态并存等。对于这些特殊的凝聚态特征和相转变规律,需要我们认真地梳理、定义和归纳,以便在纷繁复杂的知识和现象中,理清哪些概念和理论是分子凝聚态物理中最本质,最核心和最具概括性的。

我们初步认为,最能代表分子凝聚态特色,从而与范式关系最密切的概念和理论有:软凝聚态物质及其特殊相变规律——熵致相变;大分子链的自相似结构及所揭示的普适律;在不同尺度的复杂关联效应及关联效应对分子链构象和大分子凝聚的影响;以及描述分子凝聚态行为的最重要的方法和工具——标度理论和标度律。

“关于软物质”是 de Gennes 在诺贝尔颁奖典礼上的演讲题目。理解软物质必须分析对比软物质与硬物质相态与相变的差别。软物质特性是高

分子材料最典型、最基本的性质。按照软物质概念我们对高分子材料复杂的结构-相态-性能间的关系有了更深刻的理解。对于高分子材料特殊的相变——熵致相变,溶胶-凝胶转变,临界现象,对于高分子相变过程中出现的大量中介相和远离平衡态的亚稳定相,对于相变的动力学特征,对于力学状态的松弛特性,对于涨落现象有了更深的认识。这其中很多现象不能用“对称破缺”和平均场理论来描述,为此发展出新的理论工具——标度律方法和临界指数理论。

多体问题和复杂关联效应。高分子材料是凝聚态物质的一种,因此多体问题和关联效应必然存在。而高分子材料又是一类特殊的凝聚态物质,其关联有自身特殊的性质和规律。在从单链(稀溶液)向多链聚集体(浓溶液)转变的溶致凝聚过程中,结构单元之间、链段之间以及分子整链之间发生复杂的关联效应,影响分子链构象和聚集形态的变化。这些关联包括因分子热运动和排除体积效应竞争而产生的“热关联”,也包括因远程屏蔽效应而产生的“长程关联”。de Gennes 将高分子浓厚体系视为具有长程关联的无序系统。同样地在描述这些关联,描述凝聚过程中分子链构象的演变时,我们也看到出现大量简明而深刻的标度方程及标度指数(临界指数),揭示了过去用平均场理论无法得到的规律性。

关于标度理论和标度律的重要性。标度律作为一种经典方程虽然早已用于描述相似关系和临界现象,但是发现分子链具有自相似性,发现大分子链统计规律与相变临界现象密切相关,从而将标度律作为一个基本概念和基本方法引入高分子科学却是 de Gennes 的天才贡献。由于自相似性等新概念的引入和标度律等新方法的建立,使人们开始追求在分子物理学中的一系列与化学结构无关的“普适”物理规律。必须指出,“普适性”的概念很重要,由于存在普适规律,使分子物理学超出了经验总结和现象归纳的范畴,而融入现代物理学的理性科学框架之中。de Gennes 将其经

典著作命名为《高分子物理中的标度概念》,意味深远。说明标度律除了是一种数学表达方式外,具有更深层次的意义。它应该是更基础的,具有概念性、理论性、本质性的特征。还具有方法论、认识论等深刻的科学哲学意义。

在此我们还要强调一下大分子热运动和大分子间相互作用的重要性。大分子热运动包括分子链的布朗运动和结构单元的微布朗运动,其能量在 kT 数量级。由于形成大分子聚集的主要作用力为分子间次价键力,键能较低,因此在大分子聚集时,次价键能与布朗热运动能量的竞争十分突出,这表现为分子内能的变化与熵变之间的竞争非常突出。很多情形下相变不是因体系内能变化引起,而是由熵变引起的,包括大分子结晶和液晶的生成都受熵变的影响。分子链构象的变化也受布朗热运动影响,外力作用能必须累加到大于 kT 才能影响分子链微构象,这是标度理论引入的主要根据之一。由此可以认为深入研究布朗运动的作用对于更好地理解高分子凝聚态的形成及软物质特性具有重要意义。在软物质理论中更基础的物理量应该是 kT 而不是普朗克常数 h 。

简单总结一下:高分子最主要的凝聚态特征——软物质态、自相似特性、复杂关联作用、溶致凝聚过程。最典型的相变特征——熵致相变、连接性转变、临界区标度行为。研究高分子凝聚态行为的主要方法——标度律方法。如果我们从中总结一下高分子凝聚态物理中具有普适意义的特点和规律,那么(1)高分子具有最典型的软物质特性;(2)分子链具有自相似特性;(3)研究复杂体系关联作用的有效工具——标度律。

问题又回到最初提出的第 3、4 个问题。我们概括的这些概念、理论和思想确实是高分子凝聚态物理学中最重要、最基本、最核心的概念、理论和思想体系吗?如何将它们用最简明的文字予以表达,归纳总结出高分子凝聚态物理学的范式?仍然是摆在高分子物理学家面前亟待解决的问题。

REFERENCES

- 1 Landau L D, Lifshitz E M. Statistical Physics I. Oxford: Pergamon Press, 1980
- 2 Anderson P W. Concepts in Solids. New York: Benjamin, 1963
- 3 Anderson P W. Basic Notions of Condensed Matter Physics. Menlo Park: Benjamin, 1984
- 4 de Gennes P E. Scaling Concepts in Polymer Physics(高分子物理学中的标度概念). Translated by Wu Dacheng(吴大诚), Liu Jie(刘杰), Zhu Puxin(朱谱新). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002

5 Rubinstein M,Colby R H. Polymer Physics(高分子物理). Translated by Li Hangquan(励杭泉). Beijing(北京):Chemical Industry Press
(化学工业出版社),2007. 1

6 Wu Qiye(吴其晔). Condensed Matter Physics of Polymers and Its Development(高分子凝聚态物理及其进展). Shanghai(上海):East
China University of Science and Technology Press(华东理工大学出版社),2006

7 Wu Qiye(吴其晔). Condensed Matter Physics of Polymers(高分子凝聚态物理学). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2012

8 Wu Qiye(吴其晔). Polymer Bulletin(高分子通报),2012,(7):9 ~ 14

9 Wu Qiye(吴其晔). Polymer Bulletin(高分子通报),2012,(8):1 ~ 5

10 Wu Qiye(吴其晔). Polymer Bulletin(高分子通报),2013,(2):1 ~ 5

11 Wu Qiye(吴其晔). Condensed Matter Physics of Polymers(高分子凝聚态物理学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社),
2012. 308 ~ 311

EXPLORATION OF THE PARADIGM OF CONDENSED
MATTER PHYSICS OF POLYMERS

Qi-ye Wu

(School of Polymer Science and Engineering , Qingdao University of Science and Technology , Qingdao 266042)

Abstract Each mature science contains inevitably a paradigm,it gives expression to the special structure,the basic theoretical frame and the study range of this science. But a paradigm for the condensed matter physics of polymers is so far not formed. In this paper the important successes of condensed matter physics of polymers in recent 20 ~ 30 years were summarized; a series of notions *e. g.* soft matter,self similarity,fractal,scaling laws,correlative effect,lyotropic condensation,entropy induced phase transition,Brownian movement,multi-body effects,symmetry breaking and their importance were interpreted and emphasized. And it is indicated,that the summarizing of paradigm of condensed matter physics of polymers becomes already an urgent work for polymer physicists.

Keywords Macromolecule , Condensed matter physics , Paradigm