

The Order Parameter of Glass Transition and Instantaneous Spin Systems with De Gennes $n = 0$

Jialin Wu

College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai
Email: jlwu@dhu.edu.cn

Received: Jan. 14th, 2013; revised: Feb. 16th, 2013; accepted: Feb. 27th, 2013

Copyright © 2013 Jialin Wu. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In macromolecular self-avoiding random walk, movement of each particle accompanies an instantaneous spin system with De Gennes $n = 0$ that provides extra energy, vacancy volume and relaxation time needed for particles co-movement. Using these additional spin systems not only directly yields the same Brownian motion mode in glass transition (GT) and reptation, but also proves that the entangled chain length corresponds to the Reynolds number in hydrodynamics and the diffusion mode of entangled chains, from frozen glass state to melt liquid state, is nanoscale size direction solitary wave with transverse ripplon-like softwave, that is the order parameter of GT. GT serves as an inspiration and continues to serve as the paradigm in the random delocalization transitions from disorder to more disorder until turbulence.

Keywords: Glass Transition Theory; De Gennes $n = 0$; Solitary Wave; Inverse Cascade/Cascade Mode

玻璃化转变的序参量和自旋分量数为零的瞬时自旋体系

吴嘉麟

东华大学材料科学与工程学院, 上海
Email: jlwu@dhu.edu.cn

收稿日期: 2013 年 1 月 14 日; 修回日期: 2013 年 2 月 16 日; 录用日期: 2013 年 2 月 27 日

摘要: 在大分子的自避无规行走中, 链粒子的每一步行走都伴有自旋分量数为零的瞬时自旋体系, 它提供粒子合作移动所需的额外能量、体积和松弛时间。利用这些附加的瞬时自旋体系, 不仅直接导出了玻璃化转变和大分子熔体蛇行模型中共同的布朗运动模式, 证明了缠结分子量的长度对应与流体力学中的雷诺数; 而且还证明了缠结链的本征扩散 - 离域模式, 从冻结的玻璃态到熔融液态, 都是横向似涟漪波的链尺度定向孤立波。它就是玻璃化转变的序参量。分量数为零的瞬时自旋体系的存在, 不仅可统一现有的各种玻璃化转变理论, 而且也为湍流的物理起源找到了新的理论。玻璃化转变作为一个范例, 它是分子集团从无序到更无序直到湍流的所有“无规离域转变”中的第一层转变。

关键词: 玻璃化转变理论; 自旋分量数为零; 孤立波; 反串级 - 串级模式

1. 引言

临界缠结的线性大分子链的熔体缠结运动, 可能会透露出玻璃化转变中分子集团的离域机理。对所有线性链, 缠结链熔体的粘度^[1,2] $\eta \sim N^{3.4}$ 。这就是著名的

3.4 次方标度律的实验定律, 已有 60 多年的历史, 但至今未有严格和完整的理论证明。缠结聚合物熔体粘度的理论突破是爱德华兹的管道模型^[3]和德热纳的蛇行模型^[4], 蛇行模型可直接得出 $\eta \sim N^3$ 。管道模型经几

十年的改进和发展,人们已经能理解为什么缠结链粘度指数是 3.4 而非 3,这主要是基于管道轮廓长度波动和链间的相互穿越被禁止的观点^[5-7]。然而,目前各种修正的管道理论过于数学化以至于不能具体反映出聚合物分子级别的动力学^[6],也很难直接导出粘度指数达到 3.4 ± 0.05 的精度,并预测非柔性链的一般粘度指数值。按现有统计力学的论据来划分管道轮廓长度的波动都缺乏说服力,正如德热纳对现有的玻璃化转变理论的评论那样,其更本原因是现有的统计力学没有计及几何受挫(frustration^[8])。相反,蛇行模型只含有三个主要解释:1) 围绕一个参考链的所有其它链的作用,可用一个管道来取代;2) 沿管道的纵向运动是蛇行,它是所有单体的同时运动;3) 链的端粒子不受拓扑限制的影响。蛇行模型有三个主要缺点:1) 链粒子的自由度被假定为与链长无关;2) 没有涉及临界缠结分子链的长度;3) 没有给出链的行走步尺度。在本文中,单链蛇行模型的这三个缺点将由计及几何受挫的“与多链等效的一条自由链的蛇行模型”(3.8.1 节)来克服。发人深省的是,该模型可直接由玻璃化转变的二维马赛克几何结构^[9,10]导出。换句话说,高分子物理学中二个最基本的难题都可被归为单一的分子/集团的离域机理:玻璃化转变和缠结链移动都归因于具有反串级/串级模式的 2 维马赛克几何结构(3.3 节),这个几何结构也就是本文要证明的具有德热纳 $n = 0$ 的一个瞬时伴随自旋体系(2.2 节)。

熔融液态下链构象重排的最低能量模式,与超冷液体中的结构重排应该有相同的布朗运动机理。适用于小分子和大分子的同一个玻璃化转变理论,意味着我们能描述玻璃化转变的(布朗运动)分子/集团移动机理来直接证明 3.4 次方的标度律。

尽管玻璃化转变理论仍存在争议^[11,12],但各种理论和观念已趋于明显的交迭或会聚,为我们展示出一个全新的途径去理解玻璃和玻璃化转变,如安德森所述^[13]:“玻璃和玻璃化转变需要一个全新版本的统计力学”。这个全新的途径最有可能的就是由范德瓦耳斯界面激发(IE)态构成的 2 维纳米尺度的马赛克几何结构,它很难从现有的统计力学和固体物理理论中获得。这里的界面激发态是指:在二个分子之间界面上的、瞬时同步的“范德瓦耳斯诱导电荷偶合对”的平行移动^[9]。由此,一个全新的玻璃化转变理论提了出

来,以描述从玻璃态到液态的整个温度范围内的分子/集团的离域机理。不同状态间的区分仅仅是由它所含有的 $n = 0$ 的瞬时自旋体系的数目所决定,或者说,也是本文要进一步证明的在该温度下体系所含有的自由度的数目决定(2.3 节)。为阐明这一论点,在本文 2.2 节中,对界面激发态的 5 个基本性质作了概括性论述。为阐明 2 维马赛克结构理论能统一现有的各种玻璃化转变理论,在本文 2.3 节中用图解法解释了静态副本理论(Static Replica Theory^[14]),而流行的纳米尺度的异质理论(Nanoscale Heterogeneity Theory^[15])也在本文的讨论中很自然地导出。副本理论原本是一种计及冻结无规(随机)的方法。通过比较(2.2.3 节),可以确认 2 维马赛克结构的反串级/串级模式包含了爱德华兹的副本技巧^[16]。这里,最重要的概念是无规体系中瞬时最大的第 8 级 2 维界面激发环流^[9]。在上一篇文章中^[10],作者证明了在一个解冻的固态畴中只存在瞬时定向的 8 级(8 代)自相似 2 维集团(8 级自相似链段)和 2 维界面激发环流。瞬时最大的第 8 代集团大小的理论证明可从以下 4 个方面证实。1) 这一尺度,不少一个分子也不多一个分子,正好满足用范德瓦耳斯方程描述分子集团离域转变的临界条件^[10];2) 这一尺度在理论上首次直接地导出了普适的林德曼常数: $0.1047\dots$, 林德曼常数是破坏固-液格子结构的判据^[17]。3) 这一尺度可直接导出分子集团重排结构的分子数目 200, 临界缠结链长度 200, 和自由体积分数 0.025, 与实验结果相符;4) 第 8 级集团结构正好揭示了存在于所有无规体系中的一个精美绝伦的携带马赛克极化正电荷的最大瞬时 2 维极化集团:快极化数密度 $3/8$ 偶合慢极化数密度 $5/8$, 二者之和为“1”个约化极化集团; $+z$ 方向最大的瞬时 2 维集团携带 16 个极化正电荷,诱导中心分子沿 $+z$ 方向离域。这个图像也将在本文 2.2 节中详细给出。临界集团(也是最大 2 维界面激发环流)尺度是讨论玻璃化转变序参量的出发点之一,于是,由最大的第 8 级 2 维界面激发环流定义的一个外部自由度^[10]是本文讨论的重点。

本文的主要目的是确定玻璃化转变的序参量。为此目的,德热纳 $n = 0$ 对应于大分子自避无规行走的原始理论证明^[18],以及按照(所有链粒子的每一步单跳都是)定向离域模式导出的 3.4 次方标度律的理论证明^[19]将在本文中仔细地评述。这里的“定向”和“无规”

的平衡，正是在固-液转变的整个温度范围内，无规分子集团在反串级中特有的“有序”势能(定向冻结无规能量 kT_2 和定向的最大 2 维界面激发环流的不可积能 ε_0 ，这里， $kT_2 + \varepsilon_0 = kT_g^{[9]}$ ，3.9 节)和在串级中的“无规离域”动能平衡。由此，序参量被找到。在本文的最后，作者给出了相转变和无规离域转变之间的联系和明显的区别，给出了玻璃化转变理论在凝聚态物理学中的地位，目的是希望有更多的学者关注和研究以德热纳 $n = 0$ 为理论基础的全新版本的流体力学，并在此基础上深刻理解玻璃化转变，大分子缠结和湍流。

2. 模型

2.1. 德热纳 $n = 0$ 的瞬时伴随自旋体系

在德热纳 $n = 0$ 矢量模型中，磁性原子， n 分量，单位长度和经典自旋都放在一个 2 维格子的格点上。每个磁性原子携带一个自旋 S ，这是一个有 n 个连续自旋分量的矢量。德热纳指出， $n = 0$ 的自旋体系的情况对应于大分子的自避无规行走。当 $n = 0$ 时，仅一类平均是非零的，即二次项 $\langle S_\alpha S_\beta \rangle_0 = \delta_{\alpha\beta}$ 。然而，这个体系缺少大分子行走所需的额外能量，空体积和行走所需的时间。一个附加的 $n = 0$ 的瞬时伴随自旋体系被发现，它就是玻璃化转变中的 2 维马赛克结构，解释如下。不论分子(链粒子)结构有多复杂，二个相邻分子的瞬时状态是一对相互诱导的瞬时偶极矩态。在无数个瞬时态中，只有一种特别的范德瓦耳斯瞬时诱导态能满足 $\langle S_\alpha S_\beta \rangle_0 = \delta_{\alpha\beta}$ 。如图 1，二个相邻分子 a_0 和 b_0 的二个瞬时极化偶极矩 S_α, S_β 的诱导负电荷(二个蓝点)可以同步配对及平行移动，从分子界面上的一端“1”同步移动到另一端“2”；在这期间， S_α 和 S_β 的相位差始终维持为 π 。 a_0 和 b_0 各自另外三个界面上的诱导负电荷的移动方式如图中的彩色虚箭头所示。尽管这二分子的所有原子的外层电子都处于最低的基态能级，但因同步该界面获得一个附加的静电排斥能 $\Delta\varepsilon$ ($\sim 5.5 \times 10^{-4}$ eV, 6.45 K)^[9,20]和额外空体积 Δv ，这也是称该状态为界面激发态的原因。为引入 $n = 0$ 的瞬时伴随自旋体系，在图 2 x - y 投影面上，4 个激发界面围绕一个分子围成的闭合环流，定义为“ z 方向界面平行移动态”；该分子或链粒子被定义为“ z 方向激发分子或激发链粒子”。 z 方向激发链粒子有一个

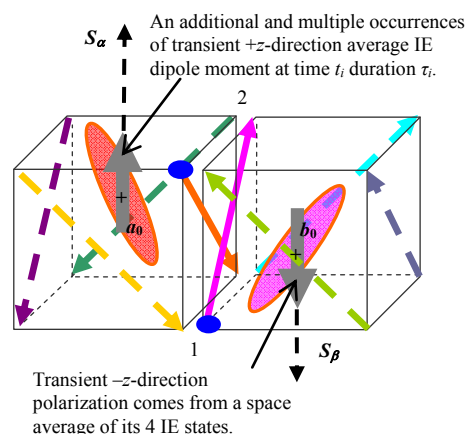


Figure 1. Scheme of interface parallel transport state approach
图 1. 无规的二个相邻链粒子的“定向界面平行移动态”示意图

重复出现 i 次， $i \in (0, 1, 2, \dots, 8)$ ，持续时间 τ_i 的极化能 $\Delta\varepsilon_i$ ，它概括了该粒子与它 4 个相邻粒子的全部有效相互作用。最突出的特征是 200 个无规取向粒子中的每一个附加了一个 $+z(a_0$ 粒子)或 $-z(b_0$ 粒子)方向携带正电荷的平均诱导偶极矩，但因极化负电荷是快运动，携带极化正电荷的粒子是慢运动，无规粒子的空间方位，位置都没有明显的变化。这个很不起眼的能重复出现不同次数的短暂自发极化偶极矩，是理解玻璃和玻璃化转变的最重要的概念。

图 2 中， a_0 粒子总是优于其他粒子先完成它自己的界面激发闭合环流，这一性质将直接导致第 8 级 2 维集团中出现 16 个 $+z$ 方向附加的极化正电荷，诱导 a_0 粒子沿 $+z$ 方向离域，图 3。在图 1, 2 中， a_0 粒子的自旋 S_α 只涉及一个瞬时诱导“点”电荷在“一个”界面上的移动。这里， $n = 0$ 的情况归结为三方面。1) 对应于该点电荷与其偶合电荷的平行移动；它的“自旋分量”仅仅表示为该点电荷在“同一个”界面上的“重复”移动；2) 该点荷在该界面上的第 i 次平行移动的出现，标志着 a_0 粒子的第 $i - 1$ 次闭合环流已经完成并消失；3) a_0 粒子的第 8 级 2 维界面激发环流的出现和消失，标志着有、且只有“一个”中心粒子 a_0 已沿 $+z$ 方向离域。这三个方面是一个整体，平等重要和不可分割。 a_0 粒子的 $n = 0$ 的瞬时伴随自旋体系的定义在 2.2.3 节中给出。

2.2. 范德瓦耳斯界面平行移动态的基本性质

2.2.1. 顺序性原则

一个瞬时 z 方向 2 维马赛克几何结构中的 200 个

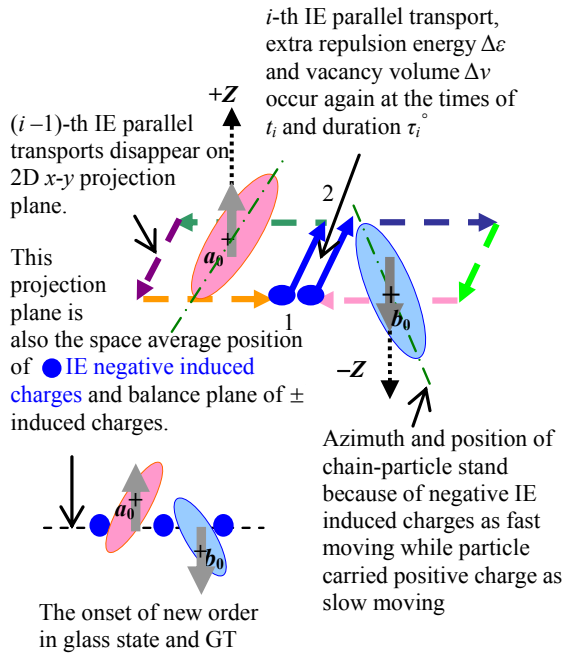


Figure 2. The onset of new order in glasses and glass transition
图 2. 玻璃和玻璃化转变中新的有序态的初现

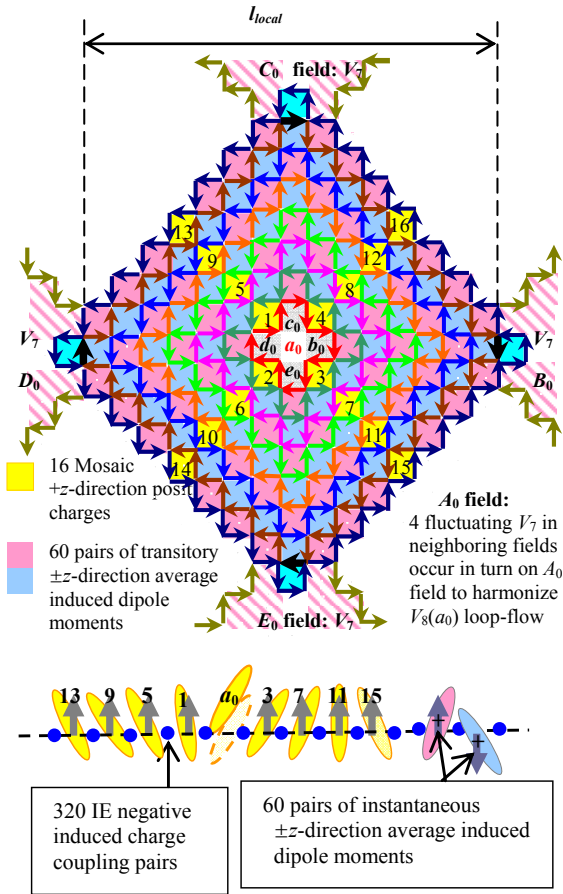


Figure 3. Frustration creates an exquisite maximum 2D cluster
图 3. 几何受挫创造了一个精美绝伦的瞬时最大自发极化集团

无规分子^[9], 有 z 方向附加的界面平行移动态, 是体系中出现的“新的有序的”统计分子。为方便, 图 3 及以后图中界面激发态用一个箭头表示。由于在无规体系中所有激发界面是一个个出现的, 没有二个界面激发态同时出现, 称为界面激发的顺序性原则。这一原则同固体物理学中的莫特无序理论一致^[21]。莫特认为无规体系中的所有原子分子的外层电子都是相互关联的, 它们形成格子避免相遇, 以最大限度降低总的支配势能。同样, 一个局域中的所有界面激发态必定是依时间次序一个个出现, 并(例如, 在 $x-y$ 投影面上)形成一个 2 维格子, 以最大限度降低 z 方向总的“不可积”支配势能, 诱导分子集团沿 z 方向离域。所有激发界面形成 2 维方格子, 每个分子位于一个小方格中, 由此, 一个“5 粒子合作激发场”能够建立并形成 8 级瞬时 2 维界面激发环流^[9], 图 3。在这 2 维格子中, 同色的箭头和箭尾一个接着另一个, 恰巧连接成一个围绕中心粒子 a_0 的对称的第 i 级闭环流 $V_i(a_0)$; 而该环流围成的众分子定义为 a_0 粒子场的第 i 级瞬时 2 维集团, 也记为 $V_i(a_0)$, 它有确定的方向, 松弛时间 τ_i , 和硬排斥界面。形成不同尺度的 2 维环流所需的时间就是松弛时间谱的微观物理起源。

2.2.2. 位于奇点的中心粒子离域原则

界面激发对分子集团离域的非零贡献, 意味着唯一容许的界面激发的图是从小到大反串级的 8 级 2 维界面激发环流, 和在串级中的构象重排^[9,10]。图 3 中, 几何受挫在协调最大集团的定域尺度 l_{local} 中起了不可替代的作用。 l_{local} 也是笼子尺度和玻色峰尺度。凝聚态物理学中几何受挫的原本含义是指密度的需求和电荷的需求之间的冲突。在引入界面激发概念后, 没有几何受挫修正 2 维格子, 就没有第 8 级 2 维环流内的 60 对 $\pm z$ 方向的正诱导电荷与该环流上的 60 对负诱导电荷的平衡, 以及 $+z$ 方向 16 个正极化荷, 按 1 到 16 的次序, 轮流提供中心 a_0 粒子 $1/16\epsilon_0(V_8)$ 的静电排斥的位垒能^[10](以维持每个界面激发位于 $-\epsilon_0$ 的等势面), 诱导 a_0 离域。而 $-z$ 方向 16 个马赛克正电荷必在 b_0 场的 $V_8(b_0)$ 环流中出现, 使 b_0 粒子获得 ϵ_0 的离域能, 图 4。界面激发概念的引入揭示了几何受挫效应是使图 3 中的 a_0 场精确地等价为一个具有单位自由度能量 [第 8 级集团势阱能 $\epsilon_0(V_8)$] 的无规体系中瞬时最大的 $+z$ 方向极化集团; 并使图 4 的 b_0 场等价为一个瞬时最大

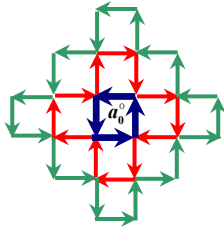


Figure 4. Central 13 “vacancy” particles in cascade
图 4. 串级中的中心场会依次出现 13 个空位粒子

的 $-z$ 方向极化集团。由前文知^[10]：瞬时最大极化集团只出现在自相似列纳特-琼斯势的第8级尖谷奇点上。由此得出：所有离域的粒子(分子)都只发生在奇点上。

图3中320个范德瓦耳斯界面激发态形成无规体系中的最大极化集团，这也是布朗运动中势能转化为动能时的图像。只要第320个界面激发态还没出现，中心的 a_0 粒子就不会单跳离域，这也直接解释了凝聚态物理学中动力学与热力学的汇合起因。

2.2.3. 复制对称性和冻结随机性

$n = 0$ 的更普遍情况是爱德华兹的副本方法^[22]。这是为说明矢量场的环境冻结随机性不同于场的涨落随机性而发明的方法。先想象与矢量场有相同无规环境状态的 n 个副本或复制品；再让代表环境的随机变量表示为场的涨落变量；删除冻结变量，使用普通统计物理方法计算出 n 个副本状态的属性。最后，取极限使副本数量 n 变为零，以表示矢量场的冻结随机性。显然，没有证据表明，德热纳的 $n = 0$ 和爱德华兹的 $n = 0$ 这两个发现存在因果关系^[22]。

在2维马赛克结构理论中，局域场的密度涨落和诱导势涨落都来源于布朗定向回归中的界面激发的产生和转移^[9,10]。如图5所示，如果参考的 a_0 粒子 $V_0(a_0)$ 在 t_0 时刻取 $+z$ 方向，则由布朗运动中 z 方向的随机回归知：必定存在一个 t_i 时刻， $V_i(a_0)$ 取 $+z$ (i 为偶数)或 $-z$ 方向(i 为奇数)。即，副本理论中的冻结随机性就是反串级中的2维界面激发环流的定向布朗回归。图5表示：在 a_0 场的 t_i 到 $t_i + \tau_i$ 期间， $A_0(a_0, t)$ 场依次在它的 b_0 、 c_0 、 d_0 和 e_0 场内上拷贝 $m(m = 4)$ z 方向 $V_i(a_0)$ 集团，冻结2维界面激发环流方向的随机性，以形成 z 方向2维集团 $V_{i+1}(a_0)$ 。而在 $(t_i + \tau_i, t_{i+1})$ 期间($i = 0, 1, 2, \dots, 8$)，所有分子都处于正常的无规环境中，这是因为定向瞬时集团的增大过程只出现在自相似列纳特-琼斯势的尖谷奇点上^[10]。在 $t_8 + \tau_8$ 时刻， $V_8(a_0)$

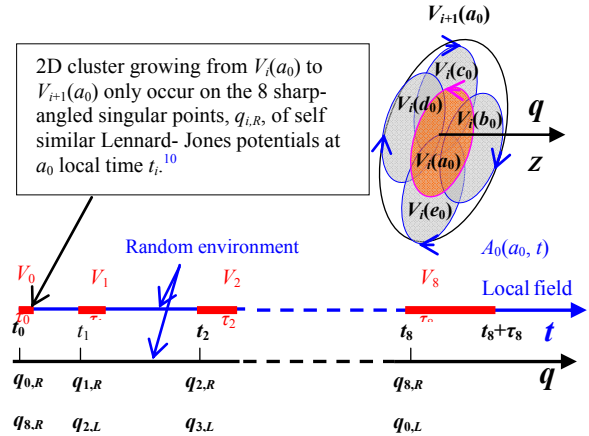


Figure 5. The direction growth of cluster $V_i(a_0)$ shows Brownian regression symmetry accompanying replica symmetry and frozen randomness
图 5. 集团 $V_i(a_0)$ 定向增大过程显示了布朗回归对称性伴有副本对称性和冻结随机性

串级，拷贝停止， $m = 0$ ，副本对称性破缺。

图6中的虚线为 $x-y$ 投影面上最近邻的二个位于2维环流奇点的中心粒子之间的距离，记为 l_{deloc} ，定义为破坏固体结构的分子集团的离域尺度。与图5中 $A_0(a_0, t)$ 场在它的内场 b_0 、 c_0 、 d_0 和 e_0 场上复制 a_0 场的 m 个“伴随场”类似， $A_0(a_0, t)$ 场也在它的 n 个($n = 4$)邻近的外局域场 B_0 、 C_0 、 D_0 和 E_0 中依次被复制并冻结随机性，图6。因每一个外局域场冻结的随机性矢量方向(图示的箭头方向)都不同，在 A_0 场的 $(t_8, t_8 + \tau_8)$ 时间内，只有一个集团 $V_8(a_0)$ 表现出了冻结随机性；在 $t_8 + \tau_8$ 时刻， $V_8(a_0)$ 串级，复制停止，副本对称性破缺，而此时刻涨落的 B_0 、 C_0 、 D_0 和 E_0 场都不处于冻结随机态，这等同于 $n = 0$ 。于是，图3和图6中，爱德华兹的 $m = 0$ 和 $n = 0$ 的情况等价于 $l_{local} \equiv l_{deloc} = 14$ 个等效粒子尺度[注意：每个等效粒子可等价于一个空穴体积。图6中， A_0 、 B_0 场中央的二个优先离域的 a_0 粒子的体积，要从坐标系中扣除，表示在拓扑学中离域后的坐标系部分失败，即离域后的坐标系只剩慢变化部分，不含快变化的二个已离域的例子]，等同于定义了一个瞬时最大的自发极化集团 $V_8(a_0)$ 。进而，可以定义以 a_0 粒子为中心的德热纳 $n = 0$ 的一个瞬时自旋体系，我们取 V_2 为例来说明，图7。

图7(a)中 $V_2(b_0)$ 是 $V_2(a_0)$ 在 b_0 场中的一个复制。因图2中的马赛克性质， $V_2(a_0)$ 和 $V_2(b_0)$ 中出现方向相反的5个剩余的未配对极化正电荷。在图7(b)中可以看到除了中心的一个界面激发态[图7(b)中的粗箭头]

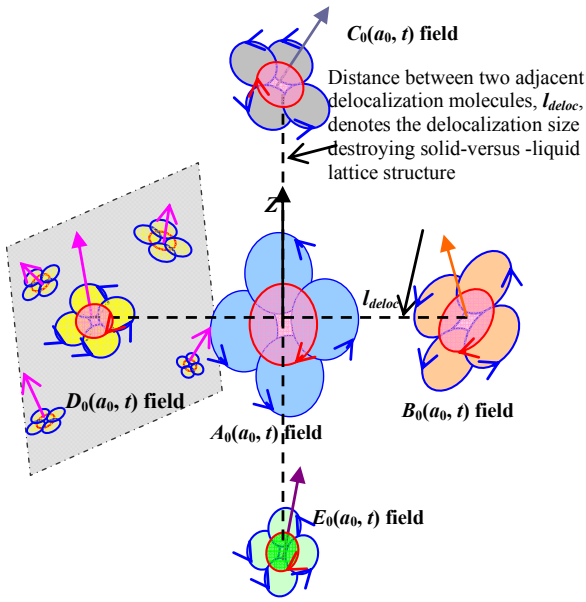


Figure 6. Scheme of replica symmetry and frozen randomness
图 6. 界面激发中的副本对称性和冻结随机性的图解

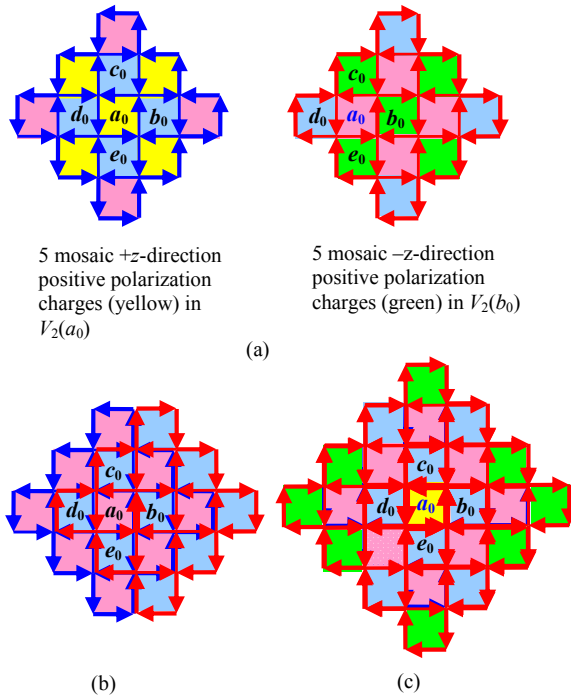


Figure 7. (a) Mosaic positive charges occur in $V_2(a_0)$ and $V_2(b_0)$; (b) Recurrences of central IE play a role of replica symmetry; (c) $V_3(a_0)$ corresponds to the fourth recurrence of loop- $V_0(a_0)$
图 7. (a) 5 个马赛克 $\pm z$ 方向的正极化电荷分别出现在 $V_2(a_0)$ 和 $V_2(b_0)$ 中; (b) 中心界面激发态(粗箭头)的重复出现起到了复制对称性和对称破缺的等价角色。(c) 集团 $V_3(a_0)$ 对应于环流 $V_0(a_0)$ (4 个粗箭头) 的第 4 次重复出现

外,其他所有的界面激发态平衡抵消;这意味着:1) 复制是抵消中心场 $V_2(a_0)$ 中的剩余极化正电荷在 $+z$ 方向

的影响; 2) a_0 场中心的这个界面激发态的第 4 次出现可以表示 $V_2(b_0)$ 复制。于是, b_0 、 c_0 、 d_0 和 e_0 场轮流地复制 $V_2(a_0)$ 并形成的 $V_3(a_0)$ 集团, 对应于 a_0 粒子的 4 个界面激发态形成的环流 $V_0(a_0)$ [图(c)中的 4 个粗箭头] 的第 4 次出现。由于图 7(c) 中的 $V_3(a_0)$ 集团有明显的对称性缺陷, 复制要继续直到出现一个结构优美的 $V_8(a_0)$ 集团为止。

由于第 i 级 2 维界面激发环流的附加不可积能量 $\Delta \epsilon_i$ 可以转移为(或等同为) a_0 粒子的 4 个界面激发态(重复出现的)环流 $V_0(a_0)$ 的第 $i+1$ 次环流能, 等价地说, a_0 粒子的 4 个界面激发态的第 $i+1$ 次环流将生成第 i 级 2 维集团。于是, 图 3 中的 8 级 2 维界面激发环流可以定义为 a_0 粒子的德热纳 $n=0$ 的一个瞬时自旋体系。同样, 德热纳 $n=0$ 的一个瞬时自旋体系对应动力学的一个反串级/串级, 表示中心粒子 a_0 的定向离域。集团的定向反串级揭示了副本理论中冻结随机性(冻结无规性)的本质。冻结随机性是无规体系中出现界面激发时的自发的瞬时有序态, 它表示了相邻 200 个定向界面激发分子的瞬时定向布朗回归, 更明确地说, 它就是指无规体系中一个定向波色峰, 或一个最大的分子极化集团, 或一个最大的 2 维界面激发环流。

图 3 中, 一个 z 方向 2 维环流 $V_8(a_0)$ 围住的 136 个界面激发分子有 z 方向诱导能 $136 \Delta \epsilon_i = 17 \epsilon_0(\tau_i)$ [$\epsilon_0(\tau_i)$ 为第 i 级集团的势阱能^[10]], 它可由无规体系中无数个不同方向的第 i 级集团的平均能量(对应于经典的第 i 级集团尺度粒子的无规动能, 度量的时间尺度为 τ_i) $kT_2(\tau_i) = 17/3 \epsilon_0(\tau_i)$ 平衡。这里的 kT_2 是早年由吉布斯提出的、存在于玻璃化转变 WLF 方程中的一个临界温度 T_2 的能量。每一种材料有它自己的依赖于松弛时间 τ_i 的临界温度 $T_2(\tau_i)$ 。奇异性是图 3 中各级 2 维环上的界面激发的重复出现的次数是递减的, 最外一层环流界面只出现一次, 而中心 a_0 粒子的 4 个界面出现 9 次 ($i=0, 1, 2 \dots 8$)。当含有第 8 级集团势阱能 $\epsilon_0(\tau_8)$ 的第 8 级 2 维环流出现时, 环流表示的离域能^[9] $E_c(\tau_i) = kT_2(\tau_i) + \epsilon_0(\tau_8) = kT_g(\tau_i)$, 这就是玻璃化转变时间-温度的依赖性。如上所述, 现在知道能量 $kT_2(\tau_i)$ 是无规体系中定向界面激发态在 τ_i 尺度上冻结无规(随机性)的临界能量。这是直接证明玻璃化转变 WLF 方程的关键概念。

2.2.4. 分子间相互作用能的重正化定向性

由性质 2.2.2, 累积的 8 级界面激发环流将诱导中心粒子离域。由于界面激发负诱导荷是一个链粒子中所有原子和原子集团中的所有外层电子的瞬时电子态之和, 可以看出, 中心粒子离域时的 4 个界面激发态的 9 次重复出现, 可以携带链单体化学结构中的全部信息, 这包括链单体在图 3 中的 200 种时 - 空组合方式所包含的信息。这是 2 维马赛克几何结构理论的成功之处。等价地, 在缠结聚合物熔体中, 在 z 空间中只存在 200 种不同类型的 z 方向界面平行移动态, 对链上的 a_0 粒子的 z 方向扩散作贡献, 这一原则称为链间相互作用的重正化定向性。这意味着一条参考链上含 a_0 粒子的每 200 个 z 方向界面激发粒子同周围链的全部有效相互作用, 等价于 a_0 粒子为中心的一个 z 方向的 $V_8(a_0)$ 环流的作用。即, 从冻结的玻璃态到熔融液态, 参考粒子 a_0 的 z 方向单跳离域, 都归因于不仅仅是 x - y 投影面上通过 8 级 2 维环流面的 200 个不同链上的 200 个 z 方向界面激发粒子的贡献, 而且还来自于含 a_0 粒子的参考链上的 200 个 z 方向界面激发粒子的贡献。很明显, 这是玻璃化转变和缠结链移动中共同的布朗运动模式。这个基本性质能够提供一个特别简单的方法计算缠结链熔体中的全部有效相互作用, 3.2 节。

2.2.5. 分量数为零的矢量律

一般来说, 3 维空间中的一个矢量有矢量律: $l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = l^2$; l_x 、 l_y 和 l_z 是它的 3 个分量。然而, 对于分量数为零的瞬时自旋体系来讲, 有新的矢量律来描述反串级/串级中的定向界面激发分子。这个矢量律的最重要一点是分量数为零的瞬时自旋体系的数目 (也即体系中的自由度数目, 2.3 节) 和分布依赖于温度, 时间和外应力功, 图 8。

玻璃态中 V_i 环流 ($i \leq 7$) 冻结在各孤立的固态畴中, 环流分布示意图 8(a) 可以理论证明如下。一般的物理松弛定律 $\phi(t) \sim \exp[-(t/\tau)]$ 在玻璃态的每个固态畴的时空尺度中依然成立; 由性质 2.2.1, 依次在每个固态畴中反复应用上述一般的物理松弛定律, 玻璃态中著名的反常 Kohlrausch-Williams-Watts 指数函数表达式 $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ 可以用最简单明了的方式直接导出^[19], 无需任何其它假设。

玻璃化转变的简单示意图如图 8(b), 每个笼子尺度区域中的所有分子自发地独立选择某一方向, 在观

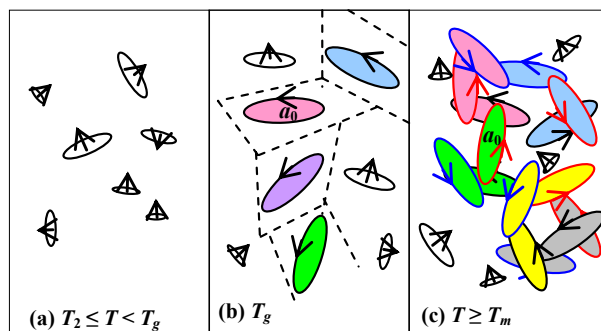


Figure 8. (a) V_i loop-flows ($i \leq 7$) in glass state; (b) All V_8 loops interconnected into infinity at T_g ; (c) Liquid state structure
图 8. (a) 玻璃态中的 V_i 环流 ($i \leq 7$); (b) T_g 时所有 V_8 环流连接成无穷大的一个子体系; (c) 熔融液体中分子的定向移动结构

测时间 Δt 内不多不少正好形成一个 V_8 环流, 并且, 所有的 V_8 环流一个接一个地、如多米诺骨牌那样无规连接成一个无穷大的子体系, 理论证明简述如下。在玻璃化转变温度 T_g , 大量的无穷大子体系可以随时间 t 一个个地出现; 在一个个无穷大子体系上重复应用 (积分) 控制一级相转变的著名的克劳贝龙方程, 玻璃化转变中著名 WLF 方程就可直接导出^[20]。这二个松弛理论有力地证明了松弛时间谱也起源于 2 维界面激发环流的普通物理定律, 证明玻璃化转变是子体系的层现现象。图 8(c) 中, 所有 V_8 环流随机出现相互重叠, 每个环流的中心是离域的粒子; 因每个粒子总是沿着它的 3 个相互正交的最大极化方向之一移动, 分别用 x (黑色环), y (红色环) 和 z (蓝色环) 轴向环流表示。图 8(c) 中显示了 5 个链的端粒子的 3 个局域轴向环流, 同个粒子的 x , y 和 z 轴向的 V_8 环流用同种底色表示, 每个粒子的 3 个轴向的 V_8 环流的中心并不重合, 表示该粒子已在 3 个不同时刻分别沿 x , y 和 z 轴向单跳离域。熔融液体中, 分量数为零的矢量律如下: 任一链上 N 个链粒子中每一个粒子的 3 个定向平行移动方向 (3 个 2 维环流方向) 同该链端粒子的 3 个坐标轴方向, 这个矢量规则与性质 2.2.4 一致。本文 3.2 节中的 3.4 次方标度律将自治地证明熔融液体这一结构。

2.3. 自由度的定义

德热纳强调在玻璃化转变中是集团移动而非分子^[8]。这个观点的重要性将要修正凝聚态物理中关于自由度的定义。必须引入粒子集团的一个自由度的严格定义, 以表征图 3 中 2 维环流的中心粒子“优先获得但还没完全占有”一个自由度。定义: x - y 投影面

上一个 V_8 环流有 200 个 z 方向界面激发粒子共享的一个 z 方向外部自由度，以沿 z 方向重排结构。这个定义意味着 1) 一个优先离域的 a_0 粒子将在反串级/串级中与其他粒子共享 $V_8(a_0)$ 环流的一个重排结构自由度；2) 自由度的数目就是 V_8 环流的数目，也是德热纳 $n=0$ 的瞬时自旋体系的数目；3) 消除一个 $+z$ 方向 V_8 2 维环流的过程，实际上就是在 $-z$ 方向上产生邻近 4 个重叠的 $V_8(b_0)$, $V_8(c_0)$, $V_8(d_0)$ 和 $V_8(e_0)$ 环的过程。4) 每个自由度有一个定向的、与中心粒子有相同尺度形状和空间方位的空穴体积，如图 3 所示，这是体系中的额外空体积^[9]。

然而，在 $200N$ 个链粒子的 z 尺度空间中，有向空穴体积在统计上变成沿 z 方向移动的粒子尺度的自由体积，于是，自由度的数目也等价于以 $\varepsilon_0(\tau_i)$ 为能量单位的空穴的数目。自由度的上述定义意味着：任何温度下的全部有效相互作用链的扩散，可由体系中的全部自由度数目来度量。同理，一条完全自由扩散链，同周围其它链的全部有效相互作用，能够用该链的自由度数目来表示，这也来自链粒子的“扩散无序”与链长的“拓扑有序”之间的平衡。

图 9 显示：在图 3 的 $V_8(a_0)$ 集团上移动 16 个激发界面(温度不变时借助时间移动激发界面，对应于玻璃化转变)就能在 b_0 场中得到 $-z$ 方向的 $V_8(b_0)$ 集团。一经

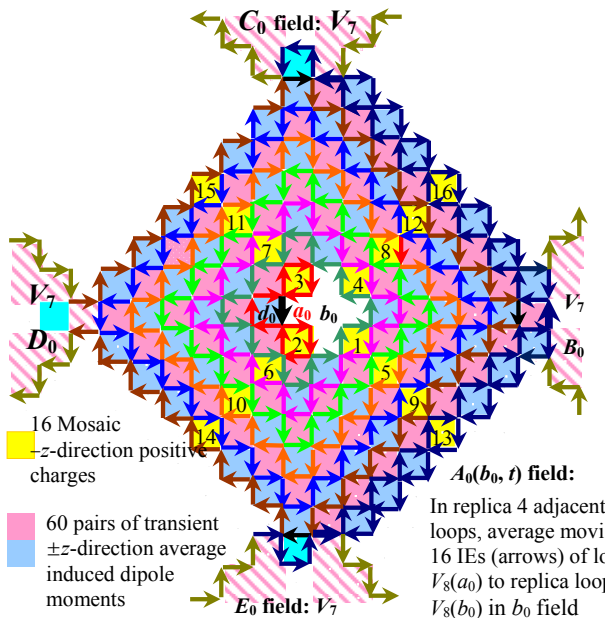


Figure 9. The replica $V_8(b_0)$ of $V_8(a_0)$ in b_0 field
图 9. $V_8(a_0)$ 在 b_0 场中的复制品 $V_8(b_0)$

4 个复制品 $V_8(b_0)$ 、 $V_8(c_0)$ 、 $V_8(d_0)$ 和 $V_8(e_0)$ 完成，环流 $V_8(a_0)$ 串级消失。图 9 中的 $V_8(b_0)$ 新增了 3 个空位粒子。图 4 表示了在 $V_8(a_0)$ 串级中共产生 13 个空位粒子，中心的空位来自 4 个邻近场中的 4 个粗箭头的贡献。因约化了时间因素的 2 维马赛克几何图只突出闭合环路的拓扑性质^[9]，图中的空位仅暗示有离域的概率，没有表明何时离域。加上反串级中优先离域的一个 a_0 粒子，反串级/串级模式暗示沿一个方向共有 14 个可离域的粒子。由于粒子的离域，只能出现在 V_8 环的中心，并作为具有一个自由度的等效粒子才能被观测，14 个可观测的离域粒子按出现的时间次序可一个个地排列。又因为在时间上相继出现的二个离域粒子的间距总是由图 6 中 l_{deloc} 和图 3 中 l_{local} 共同的作用确定；并且图 3 反串级中的 4 个粗箭头在图 4 串级中形成一个空位粒子，表明每个离域粒子，都与通过体系中几何受挫所联络的一个共同的空位粒子相距 l_{deloc} ；或者说，反串级/串级模式能给出在一个方向上 13 个离域粒子围绕中心粒子的可观测的图，这也解释了玻璃态的实验结果^[23]。

2.4. 无规体系中二个内在的微观能量值

2 维马赛克几何结构理论给出每种无定形材料在 $T > T_2$ 的任一温度下，有分子集团自身固有的二个微观能量值：定向反串级中由最大的 2 维环流导出的微观离域能 $E_c = kT_g^o \approx kT_g$ ；和串级中的微观集团结构重排能 $kT_m^o \approx kT_m$ 。

2.4.1. 与无序温度平衡的量是定向的自由度数目

当串级中的 4×16 个界面激发来自时间因素时，一个微观熔融能量 kT_m^o 存在于玻璃化转变中， $kT_m^o = kT_g^o + 4\varepsilon_0$ ；当串级所需的 4×16 个界面激发来自温度激发时， $kT_m = kT_g + 4\varepsilon_0$ 。另一方面，微观玻璃化转变能量 kT_g^o 存在于熔融转变中。而在 $T > T_2$ 的任一温度下，这二个微观能量仍然存在于体系中；随无序热运动的温度增加，在微观尺度上更多有序的 2 维环流的数目(即定向的、集中全部微观有序因素的自由度的数目)被激发，以平衡由温度表示的无序性并加速集团离域(粘度降低和液体流动)。这一结果是理解玻璃化转变本质的关键之一。

2.4.2. 玻璃化转变是二维环流连通的层现现象

玻璃化转变是当宏观无规热运动能量 kT 正好达

到微观定向集团的离域能 kT_g^0 时的层现现象。也就是说，在玻璃化转变时的每一个解冻的固态畴中，反串级/串级仅存在于某个局域方向，它破缺了集团 $V_g(a_0)$ 各向同性的增大和中心分子离域的方向对称性，这就是玻璃化转变中的对称破缺。而各向同性离域(对称恢复)的出现，发生在熔融转变中，3 个独立的反串级/串级分别出现在局域 x 、 y 和 z 方向。

3. 结果和讨论

3.1. 等效的自由扩散链和整体定向的滑梯链

因链长 N 是一个大数，3.4 标度律对任何蛇行理论的修正都非常敏感。2 维马赛克理论值和实验值都给出临界缠结链长度^[1,18,24]， $N_c = 200$ 。链长 N 的实验值一般是 10^3 数量级(文献[1]中的图 9.5)。如果取 N 的范围为 200~2000，指数的理论值取作 3.3，则， $N^{3.4}/N^{3.3} \approx 1.7 (N=200) \sim 2.14 (N=2000)$ ，这说明理论预测值与实验值的误差将达 70%~114%。要使理论值与实验值的期望误差小于 30%，那么，对柔性链，一个好理论就应该给出粘度的指数值范围为 3.4 ± 0.05 ，并能导出非柔性链粘度指数的通用表达式，与实验结果一致。这是检验玻璃化转变理论和各种修正的管道理论的非常精细的方法。这个指数是明显大于(基于链长 N 是自由扩散链的)蛇行模型给出的 3。偏差的原因是每个链粒子沿 z 方向行走一步所需的自由度数目依赖于链长 N 。由界面激发性质 2.2.5，可引入描述链长为 N 的 N 个链粒子一个接一个整体沿 z 方向“滑-连”移动的概念，定义为 z 方向整体滑梯链，记为 N_z 。3.4 标度律的理论证明的关键是求出链长 N 的自由度数目 N^* ，只要用链长为 N^* 的“一条等效的自由粒子链”替换单链蛇行模型中的链长 N ，长度为 N 的链在管道中的扩散才完全自由。于是，在“与多链等效的一条自由链的蛇行模型”中，我们有(3.8.1 节)

$$h \sim (N^*)^3 \quad (1)$$

3.2. 共享离域能关联

只有当 $V_g(a_0)$ 出现和消失，沿 z 方向的一个粒子空穴才会出现，并诱导粒子 a_0 沿 z 方向移动一步。统计上，当 $N_z \geq N_c = 200$ 时(N_c 也是串级中集团的结构重排数^[25,26])， a_0 场中 x - y 投影面上不同链上的 200 个

合作的 z 方向界面激发链粒子将要与参考粒子 a_0 共享离域能 E_c 。由于共享能量效应，即使 a_0 获得一个粒子空穴能够行走一步， a_0 的这一步行走，仍将要受到这 200 个合作粒子在共享能量 E_c 条件下的关联。即，合作粒子仍然拖拉 a_0 的这一步行走。这里“拖拉”的含义，就是所有的合作粒子控制了优先离域粒子 a_0 占据粒子空穴中的一个自由度的概率。 $V_g(a_0)$ 环流的外部自由度为 1，取 $V_g(a_0)$ 集团的势能能，也是反串级中的演化能 $\varepsilon_0(\tau_g)$ 为自由度的单位能量^[10]。为消除“拖拉”效应使 a_0 沿 z 方向能自由行走一步，令 $E_c/\varepsilon_0(\tau_g) = L_g$ ，这里 L_g 是等效粒子数目。每个等效粒子有单位自由度能量。于是， E_c 就成为 x - y 投影面上围绕 a_0 的由 L_g 个等效粒子 a_1, a_2, \dots, a_{L_g} 构成的环流能，见图 10。当 L_g 个等效粒子同时沿 z 方向行走一步时，粒子 a_0 沿 z 轴向行走一步被“拖拉”的效应全部消除。

另一方面，从粒子 a_0 位于一条参考链 N_z 上的角度看，每个等效粒子位于它们各自的链长为 N_z 的链上，每个等效粒子占据它自己长链 N_z 上的一个单位自由度的概率也是 $1/N_z$ 。由 $E_c = kT_g^0 \approx kT_g$ ， $L_g \approx kT_g/\varepsilon_0(\tau_g)$ 。

图 10 中，当 $V_g(a_0)$ 环流被 L_g 个等效粒子构成的环流取代后，参考链 N_z 上的粒子 a_0 获得一个单位自由度并自由地沿 z 方向行走一步的概率记为 $p_z(a_0)$ ， $p_z(a_0)$ 也就是 L_g 个等效粒子同时沿 z 方向行走一步的概率。这是在链尺度的 z 空间中， $200N_z$ 个链粒子的合作布朗运动。由此得

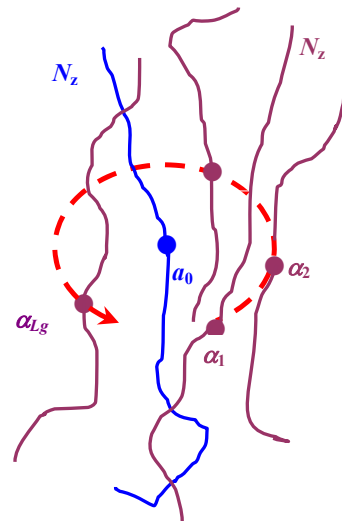


Figure 10. Share energy correlation in Brownian motion
图 10. 布朗运动中的共享离域能关联示意图

$$p_+(a_0) = (1/N)^{L_g} \quad (2)$$

3.3. 共享结构重排能关联

统计上, 在链尺度的 z 空间中, 每个粒子自由地沿 z 轴行走一步的概率应该都为 $p_+(a_0)$ 。为在 z 空间中维持反串级和串级运动的平衡, 在 $200N_z$ 个链粒子的合作运动中, 一个参考的 $V_8(a_0)$ 2 维环流在串级中消失的概率记为 $p_-(a_0)$, 可由下方法得到。设在串级中粒子 a_0 有 n_z 个以 $\varepsilon_0(\tau_8)$ 为能量单位的自由度。 n_z 实际上也就是参考链 N_z 上的以参考粒子 a_0 为中心的环流, 在串级时在 z 空间中重排构象的自由度数目的, 它也可表示为一个参考的 $V_8(a_0)$ 环流在 a_0 场中消失并转移到该参考链上的其它粒子场中的概率。类似于式(2), 我们有

$$p_-(a_0) = (n_z)^{L_m} \quad (3)$$

这里, $L_m = kT_m^\circ / \varepsilon_0(\tau_8) \approx kT_m / \varepsilon_0(\tau_8)$, L_m 是在串级中合作消除 a_0 场中的第 8 级 2 维环流 $V_8(a_0)$ 的等效粒子数目。 kT_m° 是共享重排结构(构象)的关联能。在复杂的反串级和串级中, 平衡条件是

$$p_+(a_0) = p_-(a_0) = p \quad (4)$$

p 是链粒子在 z 空间中的迁移率, 蛇形理论中的一个常数值。于是

$$n_z = (1/N)^{\frac{T_g}{T_m}} \quad (5)$$

链 N_z 上的 N_z 个链粒子在 z 空间中的重排构象的自由度数目记为 N_z^* , $N_z^* = n_z N_z$

$$N_z^* = N^{\left(1 - \frac{T_g}{T_m}\right)} \quad (6)$$

在实验温度 $T \geq T_m$ 时, 式(5)和(6)中, 微观离域能 kT_g° 和微观更新集团能量 kT_m° 已近地用 kT_g 和 kT_m 替代。于是, 在 3 维空间中, 链长 N 在蛇行期间, x 方向整体滑移链 N_x 在 x 空间中的自由度数目 N_x^* , y 方向整体滑移链 N_y 在 y 空间中的自由度数目 N_y^* , 有 $N_z^* = N_x^* = N_y^*$ 。注意: $N^* = N_x^* \times N_y^* \times N_z^*$, 而不是 $N^* = N_x^* + N_y^* + N_z^*$, 本质来源于 3 维空间中 2 维界面激发环流中的瞬时属性。由此

$$N^* = N^{3\left(1 - \frac{T_g}{T_m}\right)} \quad (7)$$

由式(1)和(7), 我们得到普适的缠结大分子熔体中

粘度依赖于分子量的标度律公式

$$\eta \propto N^{9\left(1 - \frac{T_g}{T_m}\right)} \quad (8)$$

对柔性高分子, $kT_m = kT_g + 4e_0(\tau_8)$ 和 $kT_g = 20/3e_0(\tau_8)$ [9]。我们有

$$N^* = N^{\frac{9}{8}} \quad (9)$$

由式(1) $\eta \propto N^{27/8} = N^{3.375} \approx N^{3.4}$ 。

理论结果与实验值符合得很好。对非柔性高分子, 式(8)也能被验证。作为例子, 对聚丙烯(PP), $T_g(\text{PP}) = -10^\circ\text{C} = 263\text{ K}$; $T_m(\text{PP}) = 176^\circ\text{C} = 449\text{ K}$; 式(8)给出理论值: $\eta_{\text{pp}}(\text{理论值}) \sim N^{3.73}$, 与实验数据 [27]: $\eta_{\text{pp}}(\text{实验值}) \sim N^{3.72}$ 符合得很好。另一个例子是反式 1,4-聚异戊二烯(PI) [28] 的 3.5 次方的标度律。 $T_g(\text{PI})$ [29] = -65.8°C , 和 $T_m(\text{PI})$ [30] = 66°C ; 式(8): $\eta_{\text{PI}}(\text{理论值}) \sim N^{3.50}$ 。

3.4. 链长对应于流体力学中的雷诺数

由于串级也是湍流的模式, 类似于湍流中的研究方法 [31], 我们讨论缠结聚合物熔体中, 边长为 L 的立方体 L^3 中总的自由度数目, L 的长度单位是 V_8 环流的尺度 l_{local} 。统计上, 熔体 L^3 中的全部自由度是一个一个地出现的。因每一个移动粒子都处于它的 V_8 环流的中心, 按环流出现的时间次序, 所有环流在 3 维空间中能连接成“链长” N_L 的“无规行走链”, 图 11。如果“无规行走链”的端(A)-端(B)末端距总是等于 L , L 就是“链长” N_L 的均方根, 即, 可得 N_L 的统计平

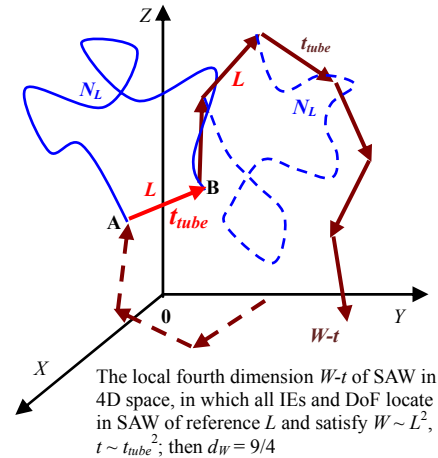


Figure 11. Total number of DoF in entangled polymer melts, N_L ; and the physical meaning of fourth dimension in 4D space
图 11. 缠结聚合物熔体中的总的自由度数目 N_L 以及 4 维空间中第 4 维的物理意义: 第 4 维只存在并镶嵌于 3D 局域空间中

均值: $N_L \sim L^2$ 。

当 $L \geq N^*$, $N_L \sim (N^*)^2$, 由式(9), 得

$$N_L \sim N^{9/4} \quad (10)$$

同均匀格子湍流中雷诺数与自由度之间著名的柯尔莫哥洛夫关系比较

$$N_R \sim R_e^{9/4} \quad (11)$$

可以看出在二个看似完全不同的学科中, 大分子缠结和湍流这二个术语描述了相同的反串级/串级的复杂运动, 而且服从相同的 9/4 的标度律, 表明二者有同一个分子集团离域的统计机理。这二个不同体系的共同点是: 离域完全由该体系中的全部自由度数目确定。雷诺数实际上是惯性力对拖拽力之比; 而缠结链长度是全部定向合作滑-连移动的粒子数, 对正在移动并与所有粒子纠缠的一个粒子之比。

3.5. 定向链尺度孤立波

如果一条参考链的端粒子沿 z 方向跳一步, 式(5)和(6)揭示了一条 z 方向的孤立波(具有宽度为 V_8 环尺度和长度为链尺度的能量包裹)沿无规长链 N_z , 从一端移动 N 步到另一端。定向链尺度孤立波的明显特征是每一步行走的“粒子”能量是量子化(归一化)的: 对所有松弛时间 τ_i , $n_z \varepsilon_0(\tau_i) = n_z \varepsilon_0(\tau_8) = n_z \varepsilon_0$, 而步尺度仅仅是 n_z (链粒子的单位)尺度, 它的行波的步数为 $N_z = N$ 。约化的步距 n_z 只是个很小的数值。对柔性链, 由式(5), $n_z = (1/N)^{5/8}$; 当 $N \approx 10^3 \sim 10^5$ 时, $n_z \approx 0.01 \sim 0.001$; 如取 $N = N_c = 200$, 可得最大步长: $n_z \approx 0.036$ 。孤立波的步尺度值远小于普通热振动振幅的典型值 0.1047, 林德曼常数^[10]。这一结果非常重要, 它表明蛇行模型中的步尺度只是在共价键的弹性范围内, 这将为支化链、星形链、甚至生物大分子链的更复杂的孤立波的定向移动模式提供理论基础。尽管 n_z 很小。但是 n_z 联络了孤立波在每一步行走中的孤立波的长度边界, 将大分子及溶液中的全部化学物理结构信息从一端自发地传递到另一端。孤立波的行波速度将由其它(动力学)因素(如温度, 时间, 外应力功等)引起的界面激发的产生速率决定。链尺度孤立波的这一独特性质提示我们: 孤立波的生成方式不同于传统的量子力学波, 后者总是由波动方程和边界条件的联合才能决定。

3.6. 孤立波的物理图像

链尺度(纳米尺度)孤立波的物理图像是: 它在 $x-y$ 投影面上的移动平面波是 8 级 2 维界面激发环流(图 3), 类似于低温物理中的涟漪波(界面波), 而在 z 空间中的纵波仅是整体“滑-连”移动 n_z 个粒子的微小尺度。当能量包裹沿一条参考链从一端移动到另一端时, z 空间孤立波的产生将伴随着 $200N$ 个 z 方向界面平行移动态的出现。这些定向界面激发瞬时极化集团中的偶极矩阵, 就是德热纳^[18]首先设想到的、但一直没找到的存在于所有大分子溶液中的“磁化强度”, 以及德热纳在他的简单结构玻璃图像中设想的“软矩阵”^[8]。定义: 能量包裹沿一条参考链从一端移动到另一端所需的时间为孤立波的行走时间, 它也是链在管道中的蛇行时间, 记为 t_{tube} 。孤立波的特征是: 平面波和纵波二者的波峰能量, 空穴体积和移动尺度都集中在该链上的正在跳动中的一个粒子中, 很像管道模型中的一颗“滑-连珠”。

3.7. 链不能相互穿越的限制是笼子效应

在 t_{tube} 时间内, 如果参考链的端粒子无规地沿另一方向(记为 j 方向)跳一步, 则 j 方向孤立波将在这链上从一端独立地移动 $N_j(N_j = N)$ 步到另一端, 并且将伴有 $200N$ 个链粒子选择 j 方向进行构象重排。由性质 2.2.1, 这二个方向的孤立波可通过时间的相嵌方式出现在这条参考链上, 并伴随 200 条链在该二个方向上的构象重排。如此, 如果端粒子在 t_{tube} 时间内无规地完成 m 次单跳, m 个独立的孤立波将出现在该链上, 并伴有每个链粒子以很小的步尺度 n_z 作 m 次的定向“扩散”。于是, 除非有外应力, 端粒子的无数次扩散, 不会使它并带动整链离开端粒子及链的无规行走的空间中心位置(笼子效应), 这就是管道理论中链不能相互穿越的限制。

3.8. 缠结链的本征图像和 $n = 0$ 的无规行走

3.8.1. 等效多链的蛇行模型

缠结链熔体粘度受控于 $200N$ 个链尺度空间中的自由度数目 N^* , 而 N^* 个自由度是按时间次序一个个出现的。每个自由度有一个作用时间为 τ_8 的定向 2 维 V_8 环流, N^* 也就是在 $200N$ 个链尺度空间中维持 2 维 V_8 环流的数目。于是, 聚合物熔体粘度就起源于移动

链对周围链的全部界面激发转移和化费的时间。从链尺度孤立波的物理图像看，参考链的端粒子沿 z 方向移动一步需要 $200N_z$ 个定向界面激发粒子的合作，即，如果链长 $N \geq 200$ ，在 200 条统计链中只存在一条链在作整体滑-连移动。这就直接得出了凝聚态物理学中集团移动的“异质性”和“非遍历性”。这个图像是 z 空间中一条缠结链的本征图像，也是不计及粒子在 3 维空间中自由扩散时在局域 z 空间中的玻璃化转变图像(玻璃化转变只涉及局域一个方向的一条孤立波)，也是 z 空间的管道模型。对一条参考链上的 N_z 个 z 方向界面激发粒子本征移动的另一种解释是：整链滑-连移动需要 N_z^* 个 z 方向自由度的合作，以完成 N_z^* 个等效粒子(或 N_z^* 个粒子空穴)沿 z 方向一个接一个的跳动。换句话说，每个 z 方向等效粒子的出现，必定已经联合了 N_z^* 个等效粒子或空穴。这意味着在这链上，如果一个更新的等效粒子的跳动方向取为 j 方向， $N_j^*(=N_z^*)$ 个 j 方向的等效粒子或空穴也必出现在该链上；如果这条链上所有链粒子在 x - y 投影面上作各向同性的扩散，在 200 个链尺度空间中，统计上必定需要 $N_x^*N_y^*$ 空穴或等效粒子。于是，在 3 维空间中一条缠结链的完全自由扩散需要式(7)中的 N^* 个自由度。按 N^* 个 V_8 环流出现的时间次序， N^* 个等效粒子可连成一条等效粒子链，这就是等效多链的蛇行模型，而所有 V_8 环流的一个个出现，可被想象为一条链的不断更新的管道，于是，式(1)严格成立。

3.8.2. 德热纳 $n = 0$ 的无规行走图像

大分子的理想无规行走图像来自二个理论结果：一是排除体积问题中聚合物自排斥尺度 R 的增大与链长 N 的关系满足 $R \sim N^\nu = N^{1/2}$ ；另一个是德热纳 $n = 0$ 的情况可对应于“在一个 2 维格子上联系(i)和(j)二个格点的 N 步自避无规行走”的理论证明，见德热纳的原始理论证明：文献[18]中的图 10.4，该图包含了当链的二端都取 l 方向时，在这个 2 维格子上联系一条链长 N 二端的 N 步自避无规行走的全部空间构象。可以看出，德热纳 $n = 0$ 的理论证明仅仅是对 l 空间的大分子的构象成立。换句话说，存在德热纳 $n = 0$ 的自旋体系，和德热纳 $n = 0$ 的瞬时自旋体系之间的一一对应关系。这也为定向链尺度孤立波的存在性提供了理论基础，因为 N_z 和 n_z 是一对共轭变量，表 1。

3.9. 玻璃态和玻璃化转变中的自发对称破缺

在无规小分子体系中，每个固态畴中的所有界面激发分子自发地选择同一方向形成集团。设在一个参考的固态畴中在 t_{tube} 时间内所有分子形成集团的方向为 z 方向；如第一个 V_8 环流的中心分子的离域取为 $+z$ 方向，则它留下一个空穴供第二个紧邻它的界面激发分子的离域也沿 $+z$ 方向，由此可以一个接一个连接成由 $N_c (= 200)$ 个 $+z$ 方向界面激发分子组成的无规移动“链”，每个移动分子位于它自己 x - y 投影面上的 V_8 环流中心。于是，链截面是以离域分子为中心具有 V_8

Table 1. Delocalization transition and phase transition
表 1. 三维空间中离域转变和相转变的对照

临界点	铁磁相变	固-液离域转变
自旋分量数 n	$n = 3$	$n = 0$
元胞	磁矩 S	界面激发闭环流附加于分子的定向极化能量 $\Delta \epsilon$
居里点	T_c	T_2
约化能量增量 ϵ	$\epsilon = k(T - T_c)/kT_c$, $\epsilon > 0$, $M = 0$ 体系中 $\epsilon \leq 0$, $M = \langle S \rangle \neq 0$ 体系中	$\epsilon = k(T - T_2)/\epsilon_0$, $\epsilon = 1$, 玻璃化转变: 子体系中 $\psi \neq 0$, $\epsilon < 1$, 玻璃态: 固态畴中 $\psi \approx 0$ $\epsilon = 5$, 熔融转变: 体系中蛇行 $1 < \epsilon < 5$, 粘弹性(间歇性)
对称破缺	破缺 M 的各向同性	破缺极化集团增大和分子离域的各向同性
自相似集团尺度 ξ_s	$\xi_s \rightarrow \infty$	有限的第 8 级集团
序参量	M	孤立波 Ψ (中的反串级)
恢复对称	自旋波	孤立波 Ψ (中的串级)
共轭变量广延量强度量	MH	N_z (or N_c), 孤立波步数 $n_z \epsilon_0$, 孤立波行走能量
缺陷	畴界	第 8 级 2 维环流

环流尺度的涟漪波, 能量为 $n_z(\sim 0.036\varepsilon_0)$ 的能量包裹在共享 z 空间离域能 E_c 的关联下, 在 z 空间中行走 200 步, 步距为 $n_z(\sim 0.036)$ 分子尺度。在玻璃态和玻璃化转变中, 这也是纳米尺度的分子集团整体滑 - 连移动的图像。即, 在第一个有限的 t_{tube} 观察时间内, 200×200 无规分子自发地选择 $+z$ 方向为该区域 V_g 环流和中心分子的离域方向(玻璃态和玻璃化转变中的对称破缺), 在第二、第三……个 t_{tube} 观察时间内, 这些分子随机选择 j, k, \dots 等方向; 每一段 t_{tube} 时间内, 仅 200 个中心分子可以一个接一个地滑 - 连移动约 3.6% 分子尺度(异质性和非遍历性), 而在无限观察时间中, 所有分子都没离开它们各自无规行走的中心平衡位置(玻璃态结构的稳定性)。这意味着玻璃态可理解为: 当 $T_2 < T < T_g$ 时, 一些固态畴在 kT_2 的背景上偶然地由热能获得一个定向自由度 ε_0 , 奇异性是当 ε_0 用温度来表征时, 不论是在一个微观区域还是一大片区域, 在这些不同大小的“范德瓦耳斯界面激发区域”都有不依赖区域大小的约化表达式: $kT_2 + \varepsilon_0 = kT_g^0 \approx kT_g$ 。它表明集团离域能 $E_c \approx kT_g$ 是固 - 液转变中不依赖温度的、由“定域/离域”尺度确定的内在能量。很明显, 在 T_2 温度, 微小的温度增量, 将只在(“范德瓦耳斯界面激发区域变量”接近零的)一个固态畴中出现一个德热纳 $n = 0$ 的瞬时自旋体系, 它是序参量中“有序”的初现。即表 1 中, T_2 对应于铁磁相变中的居里温度 T_c 。玻璃化转变就是一个连通性的临界现象: 在观察时间内, 如果宏观体系中总的自由度数目达到一个温度(时间或外应力功等)所能给出的临界值, $n = 0$ 的瞬时自旋体系一个接一个地连接起来的区域, 将突然变得无穷大。由于自由度只能一个个地出现, 于是序参量的可观察性伴随着(自由度出现区域)最强的拓扑一维的连通性发散。

3.10. 大分子和玻璃化转变的序参量

相变理论的范例是铁磁相变。德热纳强调包含大分子和小分子的溶液应该与磁铁相比较^[18], 他形式上地提出大分子溶液的序参量是自旋分量数 $n = 0$ 的自旋体系的“磁化强度”, 虽无济于事^[18], 但提示了我们理论探索的方向。爱德华兹更形象地提出大分子溶液的序参量 Ψ 是类似于量子力学的产生(或湮灭)算符^[18]。3.4 次方标度律的理论证明进一步澄清了不论是

大分子还是小分子体系, 在从冻结的玻璃态到熔融液态的整个温度范围内, 序参量 Ψ 是每步行走都伴有德热纳 $n = 0$ 的瞬时自旋体系的孤立波。缠结大分子熔体中, 序参量 Ψ 是链尺度孤立波, 而在小分子体系中序参量 Ψ 是 200 步纳米尺度的孤立波。

3.11. 三维空间中的离域转变和相转变对照

因异质性和非遍历性, 玻璃化转变不属于经典意义上的相变, 但与相变有密切联系, 见表 1。

表 1 中, 玻璃化转变是固 - 液转变中分子集团从无序到更无序的一系列“无规离域转变”中的第一层转变。表中。作者已经隐含了对无规体系的“无序度”的度量法则: 对有相同化学分子结构的体系, 其无序度依赖于无规体系中每单位体积单位时间中的“最大 2 维界面激发环流”的尺度和数目。在固 - 液转变的整个温度范围内, 无序度仅仅由体系中第 8 级 2 维范德瓦耳斯“基态”界面激发环流的数目(自由度数目)决定。依据德热纳的理论结果^[18]可以导出: 相变中最重要共轭变量中的广延量 M 和强度量 H , 在玻璃化转变中演变为孤立波的“波 - 粒”二像性中的无规步数 $N_z(\text{or } N_c)$ (波动性)和一步行走能量 $n_z\varepsilon_0$ (粒子性), 见表 1。如果取 ε_0 值为玻璃化转变 WLF 方程中的常数 $51.6 k_B$, 可得柔性链体系中孤立波的“粒子”强度量的一个典型值的数量级: $n_z\varepsilon_0 \approx 1.86 k_B$ 。与共轭变量类似, 序参量和恢复对称在玻璃化转变中合并为孤立波, 这是因为孤立波由有序的反串级和无序的串级构成。

3.12. 通往无序和湍流的道路

玻璃化转变理论紧密联系着湍流的物理起源。玻璃化转变中的界面激发和 8 级 2 维马赛克结构可被认作为“范德瓦耳斯基态界面激发”和第一层次的 2 维马赛克结构。固 - 液转变不涉及瞬时平均诱导偶极矩中的分子界面激发的能级, 然而对每一个能级, 例如第一能级, 二个相邻的反平行离域分子, 可在它们的分子界面上处于第一能级态; 这样的界面激发定义为“范德瓦耳斯第一能级界面激发”。一个新的 8 级 2 维马赛克结构能够形成, 定义为“第二层次的 2 维相干(马赛克)结构”。于是, 与图 3 类似, 可出现第二层次的“几何受挫 - 离域转变”。对小分子熔融转

变, 仅一部分界面被激发。当无序增加时, 更多的基态界面激发(更多的自由度)出现以加速液体流动, 这对应于正常的流动发展。当无序进一步发展, 流体继续加速时, 第 8 级 2 维环上的每个基态界面激发能够更新为第一能级界面激发, 它具有新的 8 级松弛时间, 新的 8 级界面激发能, 和新的附加空穴; x - y 投影面上的所有其它激发界面仍处于范德瓦耳斯基基态界面激发。所有这样的 z 方向界面激发分子能够形成一条 z 空间新的“长链”, 其链截面为由 60 个[图 3 中的 $v_8(a_0)$ 界面数目]第一能级激发界面围住的 136 个分子。即, 在以 a_0 为中心的场中, 60 个第一能级激发界面能够在 z 空间的第二层次的 8 级 2 维环流中形成一个“第 0 级集团粒子”, 记为 $v_0^{(1)}(a_0)$ 。第 0 级集团粒子同玻璃化转变中的 z 方向界面激发分子 a_0 [记为 $v_0(a_0)$] 自相似, 它的尺度是 $v_8(a_0)$ 集团。 $v_0^{(1)}(a_0)$ 也有 4 个“界面”, 由 15 个第一能级界面激发组成。于是, 第二层 8 级 2 维环流与(第一层)玻璃化转变中的 8 级 2 维环流自相似; 第二层 8 级 2 维环流达到 $200v_0^{(1)}(a_0)$ 尺度, 为驱动中心 136 个分子沿 z 方向移动一步, 只需要能量 $n_2^{(1)}\varepsilon_0^{(1)}$, $n_2^{(1)}$ 和 $\varepsilon_0^{(1)}$ 分别是第二层 8 级 2 维相干结构中第 0 级集团粒子 $v_0^{(1)}(a_0)$ 的一步行走尺度和能量。反串级是环流中冻结无规的定向势能的累积, 而串级是将势能转换为动能以驱动液体集团流动。反串级形成的环流越大, 串级中驱动液体的集团就越大, 激发液体流动的效率就越高, 液体流动速度就越快。同理, 当流动继续加速时, 第三、第四……第 l 层 8 级 2 维相干结构可被一个个构造出来, 以增大环尺度和环势, 使最大的 2 维环流中的势能到达外界迫使流体流动所需的势, 这就是湍流。间歇性湍流^[32]就是每一层次的约化能量增量 ε^0 都只略大于 1, 类似于表 1 中的粘弹性。湍流中的异宿轨道^[33]就是第 l 层 2 维相干结构的环流 - 格子的边。复杂的湍流可被归因为 z 空间中的第 l 层(2 维相干结构)孤立波伴随着所有 $l-1$ 层蛇行(自相似子体系)同时出现在 3 维空间中。在临界相转变中, 自相似集团尺度 $\xi_c \rightarrow \infty$, 而在玻璃化转变中, 自相似集团尺度只有 N_c , 这也是普适的“无规离域转变”中第一层次的离域尺度。换句话说, 在从无序到更无序的道路上, 临界相转变中 $\xi_c \rightarrow \infty$ 的自相似集团被划分为 l 层次, 即安德森无序诱导的定域尺度 $N_c^{(l)}$, 对应第 l 层无规离域转变的集团尺度。这就

是通往湍流的道路。很明显, 第二、第三……第 l 层 8 级 2 维相干结构都属于德热纳 $n = 0$ 的瞬时自旋体系。

4. 结论

玻璃和玻璃化转变中一个新提出的和最重要的概念是: 任何固 - 液无规体系中都存在瞬时同步的“范德瓦耳斯诱导电荷偶合对”的平行移动闭环所附加于分子的瞬时平均诱导偶极矩, 由此构成最大的定向极化集团, 这就是德热纳在聚合物溶液中设想的要与磁铁类比的“磁化强度”, 以及在结构玻璃态中要寻找的软矩阵; 它是统一现有各种玻璃和玻璃化转变理论的基础。1) 德热纳 $n = 0$ 的瞬时自旋体系的发现, 澄清了德热纳 $n = 0$ 和爱德华兹 $n = 0$ 二者之间的关系。界面激发的 5 个基本性质将能构造出包括玻璃化转变在内的普适的无规离域转变理论; 2) 玻璃化转变理论中的各种术语: 笼子尺度, 定域/离域尺度, 最大集团尺度, 玻色峰尺度, 几何受挫的有限尺度, 重排分子结构数和临界缠结链长度, 最大 2 维界面激发环流尺度, 以及冻结随机性, 副本对称和对称破缺, 分子集团的移动机理和动力学的反串级/串级模式都归因于德热纳 $n = 0$ 的瞬时自旋体系的尺度和性质; 3) 无规体系中每个 $n = 0$ 的瞬时自旋体系有一个定向的外部自由度, 它等效了该尺度中的全部有序因素, 以诱导分子集团离域; 4) 线性缠结链熔体粘度的 3.4 标度律, 透露了玻璃化转变的序参量是纳米尺度的孤立波; 5) 相变中的共轭变量: 广延量和强度量, 在玻璃化转变中演变为孤立波的“波 - 粒”二像性。

5. 致谢

感谢台湾中央研究院李远哲院士, 林圣贤院士; 北京大学物理系黄昀教授; 四川大学吴大成教授对作者研究的支持和有益的讨论。

参考文献 (References)

- [1] M. Rubinstein, R. H. Colby. Polymer physics. Oxford: Oxford University Press, 2003.
- [2] M. Doi, S. F. Edwards. The theory of polymer dynamics. Oxford: Oxford University Press, 1988.
- [3] S. F. Edwards. The statistical mechanics of polymerized material. Proceedings of the Physical Society (London), 1967, 92(1): 9-16.
- [4] P. G. de Gennes. Reptation of a polymer chain in a presence of fixed obstacles. Journal of Chemical Physics, 1971, 55: 572-579.

- [5] S. T. Milner, T. C. B. McLeish. Reptation and contour-length fluctuations in melts of linear polymers. *Physical Review Letters*, 1998, 81(3): 725-728.
- [6] A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish. Quantitative theory for linear dynamics of linear entangled polymers. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6332-6343.
- [7] I. Teraoka. *Polymer solutions: An introduction to physical properties*. New York: Wiley-Interscience, 2002.
- [8] P. G. de Gennes. A simple picture for structural glasses. *Comptes Rendus Physique*, 2003, 3(9): 1263-1268.
- [9] J. L. Wu. Universal 2D soft nano-scale mosaic structure theory for polymers and colloids. *Soft Nanoscience Letters*, 2011, 1(3): 86-95.
- [10] J. L. Wu. Soft matrix and fixed point of Lennard-Jones potentials for different hard clusters in size at glass transition. *AIP Advances*, 2012, 2: 1-14.
- [11] P. Charbonneau, A. Ikeda, G. Parisi and F. Zamponi. Dimensional study of the caging order parameter at the glass transition. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109: 13939-13943.
- [12] R. A. Baños, et al. Thermodynamic glass transition in a spin glass without time-reversal symmetry. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(17): 6452-6454.
- [13] P. W. Anderson. Is complexity physics? Is it science? What is it? *Physics Today*, 1991, 44(1): 9.
- [14] G. Parisi, F. Zamponi. Mean-field theory of hard sphere glasses and jamming. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82: 789-845.
- [15] D. Wang, Y. H. Liu, T. Nishi and K. Nakajima. New insights on strain energies in hexagonal systems. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(25): Article ID: 251902.
- [16] V. Dotsenko. *Introduction to the replica theory of disordered statistical systems (Collection Alea-Saclay)*. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- [17] Y. Zhou, M. Karplus, K. D. Ball and R. S. Berry. The distance fluctuation criterion for melting: Comparison of square-well and Morse potential models for clusters and homopolymers. *Journal of Chemical Physics*, 2002, 116(5): 2323-2329.
- [18] P. G. 德热纳, 吴大成译. *高分子物理学中的标度概念*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [19] J. L. Wu. The common physical origin of the glass transition, macromolecular entanglement and turbulence. *Natural Science*, 2011, 3(7): 580-593.
- [20] J. L. Wu. Unified model theory of the glass transition: (Part 4) Theoretical proof of the standard WLF equation in the glass transition. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2009, 3: 76-82.
- [21] R. 泽仑著, 黄昀等译. *非晶态固体物理学*[M]. 北京: 北京大学出版社, 1998.
- [22] A. Thomas. P. G. de Gennes' impact on science-Volume II. *Soft matter and biophysics*, 2009. <http://www.worldscibooks.com/physics/7395.html>
- [23] P. G. de Gennes. Viewpoint on polymer glasses. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(23): 3365-3366.
- [24] S. Pahl, G. Fleischer, F. Fujara and B. Geil. Anomalous segment diffusion in polydimethylsiloxane melts. *Macromolecules*, 1997, 30(5): 1414-1418.
- [25] S. M. Bhattacharyya, B. Bagchi and P. G. Wolynes. Subquadratic wavenumber dependence of the structural relaxation of supercooled liquid in the crossover regime. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132: Article ID: 104503.
- [26] V. Lubchenko, P. G. Wolynes, Intrinsic quantum excitations of low temperature glasses. *Physical Review Letters*, 2001, 87: Article ID: 195901.
- [27] 赵得禄, 范庆荣, 钱人元, 徐端夫. 聚丙烯熔体的零切粘度与粘均分子量的关系[J]. *高分子通讯*, 1981, 5: 385-388.
- [28] M. J. Schroeder, C. M. Roland. Normal mode relaxation of polyisoprene in blends with vinyl polybutadienes. *Macromolecules*, 1999, 32: 2000-2003.
- [29] C. A. Bero, C. M. Roland. Terminal relaxations in linear and three-arm star polyisoprenes. *Macromolecules*, 1996, 29(5): 1562-1568.
- [30] G. L. Edward, C. W. David. Transitions in *trans*-1,4-polyisoprene. *Journal of Polymer Science Part B*, 1969, 7(10): 1639-1649.
- [31] U. Frisch. *Turbulence*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- [32] W. B. Wright, R. Budakian, D. J. Pine and S. J. Putterman. Imaging of intermittency in ripple-wave turbulence. *Science*, 1997, 278(5343): 1609-1216.
- [33] J. C. Assilicos. *Intermittency in turbulence flows*. Cambridge: Cambridge University, 2001.