

端基附壁高分子链的构象统计理论

— I. NRW 尾形链*

吴大诚 康 健

(成都科技大学纺织工学院, 成都 610065)

摘要 高分子在固体表面上吸附最简单的情况是仅有一个链端被吸附, 即形成“尾形链”的构象。将此问题简化为半无限空间中的随机行走问题, 加以系统理论研究, 导出了不同维数下尾形链的构象分布函数的公式, 发现链长 $N \rightarrow \infty$ 时, 尾形链构象数与自由链构象数之比随 $N^{-1/2}$ 而变化。并证明在受限边界的法向上均方末端距的分量增大一倍, 而其余方向上的分量仍保持不变。

关键词 高分子 构象统计理论 尾形链 吸附 随机行走

高分子的吸附是高分子科学和胶体科学的基本问题之一。理解吸附高分子链的构象^[1,2], 既有理论意义, 又有实用价值, 在吸附、解吸、胶体稳定性、表面聚合等一系列实际问题中, 高分子构象的变化都是关键因素。构象熵的变化是这些过程中熵变的主导项。高分子构象的研究常用两类模型^[3,4]: 普通随机行走 (Normal Random Walk, 简称 NRW) 和自回避行走 (Self Avoiding Walk, 简称 SAW)。对于受限链的构象问题, NRW 和 SAW 也是很有用的模型^[5,6]。

对某一线型高分子链, 链的一端被吸附, 在理论上是吸附最简单的形式。从 50 年代开始已经有一些研究。在文献中已经有详细的综述^[1]。这种一个链端被吸附的链称为“尾形链”(tail chain)。从链构象统计理论观点来看, 尾形链的构象数是最基本的物理量, 应当系统加以研究。近年来, 用 SAW 模型研究一端吸附高分子链的构象数, 已有很好进展^[2]。然而令人遗憾的是, 就一端吸附的 NRW 链而言, 虽然简单, 但仍然缺乏系统认识, 相当多的文献中引证 Hesselink^[7,8] 等人的工作, 认为他们正确解决了这一问题。实际上, 文献[1,7,8]中通常只是引用了 Chandrasekhar 经典论文^[9] 中的一个的公式, 此式仅针对另外一个一维问题, 即求从原点开始的 NRW 在某一吸收壁限制下的允许路径数。

因此, 首先应当证明, 在一维时 Chandrasekhar 的问题与一端附壁 NRW 链是否等同, 然后再讨论二维和三维的情况。本文采用半空间中格点上的 NRW 来模拟端基附壁的高分子链, 对此问题作出了系统的解答。在以后的工作中, 我们将分别报道 SAW 尾形链和两端附壁所形成环形链构象的基本特征, 以期对端基附壁链的构象问题得到统一的理解。

1994-11-21 收稿, 1995-04-20 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

1 模型和基本方程

1.1 一维尾形链的允许构象数

1.1.1 近似公式的推导及与精确解的比较

由于高分子链构象与随机行走的对应关系, 构象数就是随机行走的路径数^[4]。因此, 一端吸附于固体壁高分子链的构象数, 可归结为起于原点且受限于半无限空间中的随机行走数。

首先讨论一维问题。借助于格点上的一维随机行走的位移 - 步数关系图(参见文献[9]的图2和文献[10]的图6和图2,3), 容易推导出基本方程。为了简便, 首先令格子的长度(即步长) $l_0=l$, NRW 起始于原点, 根据组合分析的原理, 不难导出, 总步数为 N , 在 $x=0$ 处有吸收壁的 NRW, 其终点到达 m 处(m 为某一正整数)的允许路径数 $C_1^{(0)}(N, m)$ 为(本文中带括号的上标代表维数, 下标1表示一端吸附, 下标0表示自由随机行走):

$$C_1^{(0)}(N, m) = \frac{(N-1)!}{\left[\frac{1}{2}(N-m)\right]! \left[\frac{1}{2}(N+m-2)\right]!} - \frac{(N-1)!}{\left[\frac{1}{2}(N-m-2)\right]! \left[\frac{1}{2}(N+m)\right]!} = \\ \frac{m}{N} \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N-m)\right]! \left[\frac{1}{2}(N+m)\right]!}. \quad (1)$$

显然, N 和 m 应同时为奇数或偶数, 否则 $C_1^{(0)}(N, m)=0$ 。

引入关于阶乘 $N!$ 的 Stirling 近似, 可得:

$$C_1^{(0)}(N, m) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{m}{N} \exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right) 2^N. \quad (2)$$

上式所示允许路径数与自由 N 步行走总路径数 2^N 之比值定义为 $\alpha_1^{(0)}(N, m)$, 它代表了路径长度为 m 的尾形链占自由链构象数的分数:

$$\alpha_1^{(0)}(N, m) = \left(\frac{2}{\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{m}{N} \exp\left(-\frac{m^2}{2N}\right). \quad (3)$$

当 N 值足够大时, 采用行走两端点间的净位移 x 代替 m 作变量更为方便, 令 $x=ml_0$ (且前已取 $l_0=l$), 若 $x>>l_0$, 则从原点起的 N 步行走, 其终点出现在区间 $(x, x+\Delta x)$ 的概率 $\alpha_1^{(0)}(N, x)$ 应满足于

$$\alpha_1^{(0)}(N, x) = \frac{1}{2} \alpha_1^{(0)}(N, m) \frac{\Delta x}{l_0} \quad (4)$$

在右端引入系数 $\frac{1}{2}$, 原因是 m 与 N 的奇偶性必须一致, 所以在某区间求和时, m 必须以每隔一个的方式增加, 因 $l_0=l$, 故

$$\alpha_1^{(0)}(N, x) = \left(\frac{1}{2\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{N} \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right). \quad (5)$$

而起点在原点, 在 $x=0$ 处有一吸收壁, 步数为 N 的允许路径的总数定义为 $C_1^{(0)}(N)$, 可由上式乘 2^N 再积分求得:

$$C_1^{(0)}(N) = \int_1^{\infty} 2^N \alpha_1^{(0)}(N, x) dx = \frac{2^N}{\sqrt{2\pi N}} \exp\left(-\frac{1}{2N}\right) \approx \frac{2^N}{\sqrt{2\pi N}}. \quad (6)$$

上式最后简化的结果也可直接看成将积分下限由 1 变成 0 的结果,

$$C_1^{(0)}(N) = \int_0^{\infty} 2^N \alpha_1^{(0)}(N, x) dx = \frac{2^N}{\sqrt{2\pi N}}. \quad (7)$$

因此, 作为数学上的简化, 以下类似的积分处理中, 均将下限定为 0, 虽然按物理模型的下限应为 1; 同理, 将 NRW 当作柔性高分子链的物理模型, x 的上限应为 N , 但由于运算上简化的需要, 上限改为 ∞ 已成为惯例^[4]. 与(7)式形式相同的公式, 曾由 DiMarzio^[11] 给出, 只是系数相差 2 倍, 原因由(4)式可以解释.

其实, 在一维的情况下, 允许路径总数 $C_1^{(0)}(N)$ 的精确值可由组合分析求得, 这是数学家熟知的结果^[12], 即

$$C_1^{(0)}(N) = \frac{(N-1)!}{\left[\frac{1}{2}(N-1)!\right]\left[\frac{1}{2}(N-1)!\right]} \quad (N \text{ 为奇数}) \quad (8)$$

或

$$C_1^{(0)}(N) = \frac{(N-1)!}{\frac{N}{2}! \left(\frac{N}{2}-1\right)!} \quad (N \text{ 为偶数}) \quad (9)$$

引入 Stirling 公式, 并适当简化, 有

$$C_1^{(0)}(N) \approx \frac{2^N}{\sqrt{2\pi(N-1)}} \quad (N \text{ 为奇数}), \quad (10)$$

$$C_1^{(0)}(N) \approx \frac{2^N}{\sqrt{2\pi(N-2)}} \quad (N \text{ 为偶数}), \quad (11)$$

显然, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, (10) 和 (11) 式与 (6) 式结果趋向一致.

1.1.2 近似公式的另一种推导方法

现在我们由另一方式导出一维情况下的基本公式 (5), 这种方法更容易推广到二、三维, 如后文 1.2 中所述. 在一维情况下, 当 $N \gg 1$ 时, 若直接采用 Gauss 分布函数(注意在高分子文献中所称的分布函数实际上只是概率论文献[12]中的密度函数, 请注意区别涵义), 描述自由随机行走的路径数:

$$C_0^{(0)}(N, x) = 2^N \left(\frac{1}{2\pi N}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2N}\right), \quad (12)$$

故(1)式可由下式代替:

$$C_1^{(0)}(N, x) = C_0^{(0)}(N-1, x-1) - C_0^{(0)}(N-1, x+1) = \\ 2^{N-1} \left[\frac{1}{2\pi(N-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{x^2+1}{2(N-1)} \right] \left\{ \exp \left[-\frac{-2x}{2(N-1)} \right] - \exp \left[-\frac{2x}{2(N-1)} \right] \right\}. \quad (13)$$

注意到 ε 较小时, 有

$$\exp(\pm \varepsilon) = 1 \pm \varepsilon.$$

代入上式, 适当简化直接得出

$$C_1^{(0)}(N, x) = 2^N \left[\frac{1}{2\pi(N-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2(N-1)} \right] \frac{x}{N-1} \exp \left[-\frac{x^2}{2(N-1)} \right]. \quad (14)$$

将上式两端除以自由行走的总路径数 2^N , 可得

$$\alpha_1^{(0)}(N, x) = \left[\frac{1}{2\pi(N-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2(N-1)} \right] \frac{x}{N-1} \exp \left[-\frac{x^2}{2(N-1)} \right]. \quad (15)$$

显然, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, 上式与 (5) 式是完全等效的.

为了求得允许路径的总数, 需对 (14) 式积分. 在一维情况下

$$C_1^{(0)}(N) = \int_0^\infty C_1^{(0)}(N, x) dx = 2^N \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2(N-1)} \right] (N-1)^{-\frac{1}{2}} \quad (16)$$

或定义出尾形链构象数与自由链构象数 2^N 的比值

$$\alpha_1^{(0)}(N) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{1}{2(N-1)} \right] (N-1)^{-\frac{1}{2}}. \quad (17)$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, 上式可展开为

$$\alpha_1^{(0)}(N) = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (N-1)^{-\frac{1}{2}} \approx \left(\frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{2}}. \quad (18)$$

显然, (17) 和 (18) 式与 (6) 式的结果是一致的. 当 $N \rightarrow \infty$ 时, (6) 式中采用的变量 N 可用 $N-1$ 代替.

1.2 二维和三维尾形链的构象数

原则上, 二维和三维尾形链的构象数也可由反射原理计算, 其允许构象数可由以下方式导出. 在二维情况下(参考图 1), 我们来计算坐标 0 点 $(0, 0)$ 至 $0'$ 点 (x_1, x_2) 的全部允许路径(图 1 中一条代表允许路径标记为 a). 显然, 所有允许的随机行走均需通过坐标 $(1, 0)$ 点, 但并非从 $(1, 0)$ 点至 (x_1, x_2) 点的每一条路径都是允许的. 按反射原理, 禁阻路径 b 正好与从 $(-1, 0)$ 点至 (x_1, x_2) 点的某一条路径 c 呈一一对应关系. 因此, 两者相减可得出要求的受限于 $x=0$ 边界线的允许路径数. 与此相似, 在三维立方格子的情况下, 所求的受限于 $x=0$ 边界面的允许路径

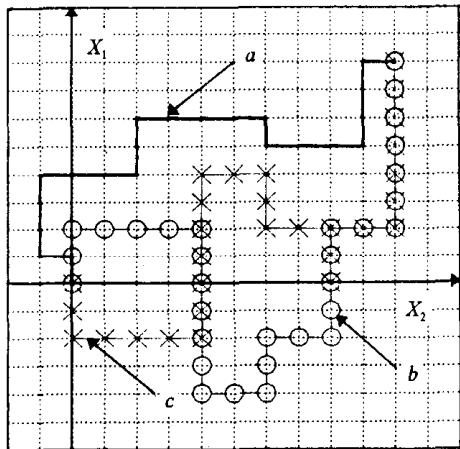


图 1 二维尾形链的允许构象 (a) 和“禁阻构象” $C_0^{(d)}(N, x_1, \dots, x_d) = (2d)^N \left(\frac{d}{2\pi N}\right)^{\frac{d}{2}} \exp\left[-d \sum_{i=1}^d \frac{x_i^2}{2N}\right]$. (19)

同样,仿照 1.1.2 节中的步骤有:

$$C_1^{(d)}(N, x_1, \dots, x_d) = C_0^{(d)}(N-1, x_1-1, \dots, x_d) - C_0^{(d)}(N-1, x_1+1, \dots, x_d) \approx$$

$$(2d)^N \left[\frac{d}{2\pi(N-1)} \right]^{\frac{d}{2}} \frac{x_1}{N-1} \exp\left[-d \frac{\left(1 + \sum_{i=1}^d x_i^2\right)}{2(N-1)}\right], \quad (20)$$

$$C_1^{(d)}(N) = (2d)^N \left(\frac{1}{2d\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{d}{2(N-1)}\right] (N-1)^{-\frac{1}{2}} \quad (21)$$

$$\text{或} \quad \alpha_1^{(d)}(N) = \left(\frac{1}{2d\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\frac{d}{2(N-1)}\right] (N-1)^{-\frac{1}{2}}. \quad (22)$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, 有

$$\alpha_1^{(d)}(N) \approx \frac{1}{\sqrt{2d\pi}} \left[1 - \frac{d}{2(N-1)} \right] (N-1)^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{\sqrt{2d\pi}} (N-1)^{-\frac{1}{2}} \approx \frac{1}{\sqrt{2d\pi}} N^{-\frac{1}{2}}. \quad (23)$$

显然,若令 $d=1$, 上列 (19)~(23) 式分别还原为 1.1.2 节中的 (12)、(13), 和 (16)~(18) 式.

1.3 尾形链的均方末端距

至此,对于理想的高分子链,已经导出了端点附壁时所有允许链构象的数目. 实际上,由 (20) 式除以 (21) 式可以得出一端附壁高分子允许构象归一化分布函数的普适形式:

$$W_1^{(d)}(N, x_1, \dots, x_d) = \sqrt{2d\pi} \left[\frac{d}{2\pi(N-1)} \right]^{\frac{d}{2}} \exp\left[-\frac{d \sum_{i=1}^d x_i^2}{2(N-1)}\right] \frac{x_1}{(N-1)^{1/2}}. \quad (24)$$

数,正好等于从点 $(1, 0, 0)$ 至 (x_1, x_2, x_3) 的路径数与从点 $(-1, 0, 0)$ 至 (x_1, x_2, x_3) 路径相减而得到. 所有全部允许路径的总和可由遍及半平面或半空间各点加和而得,正如上一节中对一维情况的处理. 十分遗憾,对二、三维尚不知类似于 (1)、(8) 和 (9) 式那样的精确组合分析得到的公式. 但是,利用一维自由 Gauss 链的公式 (12) 导出的 (13)、(15)~(18) 式的思路,容易推广至二、三维.

按照普适方程的形式,在 d 维格子中,自由行走时的路径数的分布可表示为

不难证明, 上式满足归一化条件。尾形链的均方末端距很容易从分布函数求得, 其普适形式为:

$$[\bar{h}^2(N)]^{(d)} = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_0^{\infty} (x_1^2 + \cdots + x_d^2) W_1^{(d)}(n, x_1, \cdots, x_d) dx_1 \cdots dx_d = \left(\frac{1+d}{d} \right) N. \quad (25)$$

注意若按分量计算, 则与壁正交的分量有 $\bar{x}_i^2 = \frac{2}{d} N$, 而其余方向上 $\bar{x}_j^2 = \frac{1}{d} N$.

2 模拟与讨论

2.1 尾形链的构象数

在一维问题中, 存在可精确计数的(8)和(9)式。在二、三维问题中, 首先用计算机精确计数求出端点起始于原点的格点上 NRW 的允许路径数, 二维时计算至 $N=210$, 三维时计算至 $N=50$ 。由于篇幅所限, 不能罗列。此外, 还采用 Monte Carlo 方法^[4] 计算了各种维度尾形链的构象数, 样本数为 10^7 。

另外, 由(23)式的近似形式可知, 若用 $\alpha_1^{(d)}(N)\sqrt{N-1}$ 对 $1/(N-1)$ 作图, 将得到一条直线, 当 $N \rightarrow \infty$ [即 $1/(N-1) \rightarrow 0$] 时, $\alpha_1^{(d)}(N)\sqrt{N-1}$ 应趋近于 $1/\sqrt{2d\pi}$, 即对一、二、三维分别为 0.398 94, 0.282 09 和 0.230 32。如图 2~4 所示。将精确计数和 MC 模拟所得 $\alpha_1^{(d)}(N)$ 的计算机“实验值”用上述方法进行拟合, 选取 $N > 10$ 时的数据进行外推至 $1/(N-1) \rightarrow 0$, 得到

精确计数

$$\alpha_1^{(1)}(N)\sqrt{N-1} = \begin{cases} 0.3986 & N \text{ 为偶数} \\ 0.3989 & N \text{ 为奇数} \end{cases}$$

$$\alpha_1^{(2)}(N)\sqrt{N-1} = 0.2820$$

$$\alpha_1^{(3)}(N)\sqrt{N-1} = 0.2298$$

MC 模拟

$$\alpha_1^{(1)}(N)\sqrt{N-1} = \begin{cases} 0.3987 & N \text{ 为偶数} \\ 0.3988 & N \text{ 为奇数} \end{cases}$$

$$\alpha_1^{(2)}(N)\sqrt{N-1} = 0.2821$$

$$\alpha_1^{(3)}(N)\sqrt{N-1} = 0.2300$$

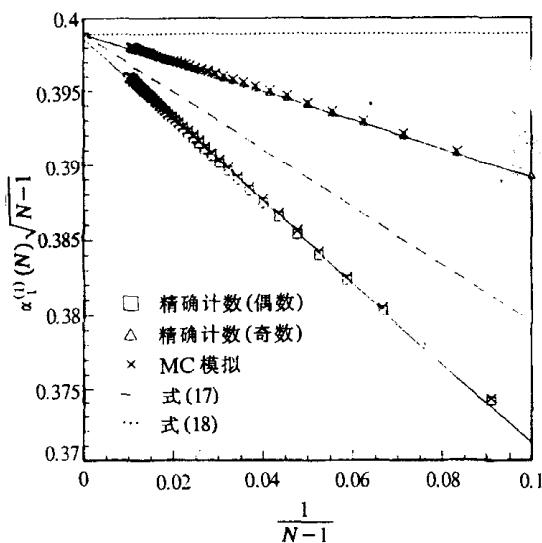


图 2 一维 NRW 尾形链构象分数 $\alpha_1^{(1)}(N)$
与链长 N 的关系

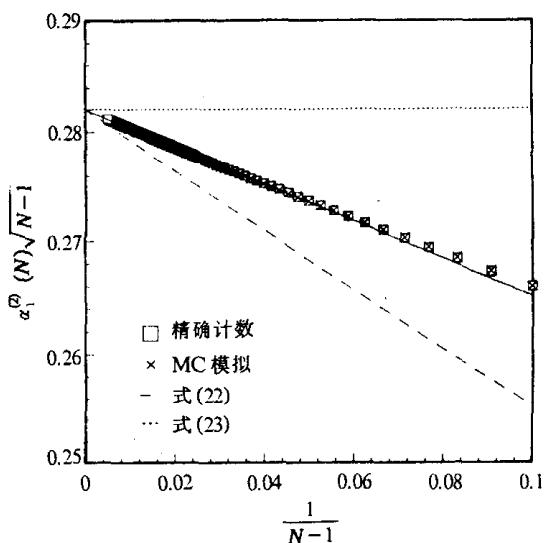


图 3 二维 NRW 尾形链构象分数 $\alpha_1^{(2)}(N)$
与链长 N 的关系

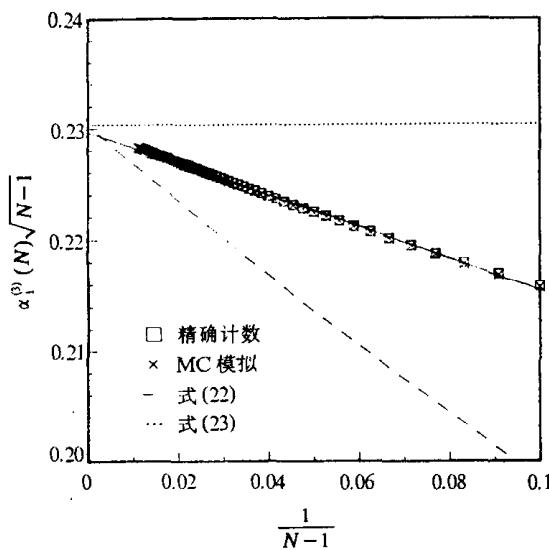


图 4 三维 NRW 尾形链构象分数 $\alpha_1^{(3)}(N)$
与链长 N 的关系

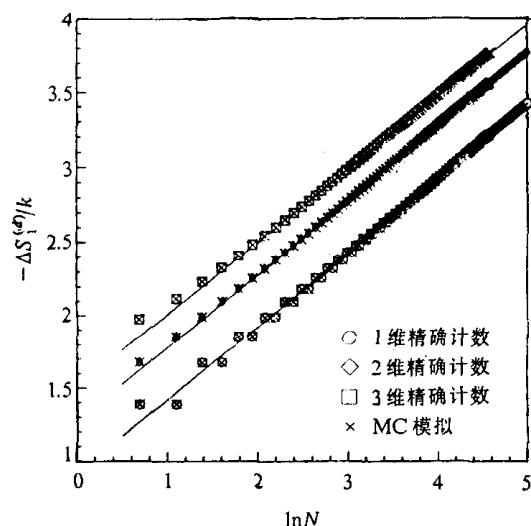


图 5 d 维 NRW 尾形链构象熵变化 $\Delta S_1^{(d)}(N)$
与链长 N 的关系

由(23)式还可知,对于聚合度为 N 的长链,当一个端基被吸附后,形成尾形链的构象数将按 $1/\sqrt{N}$ 的规律减少。按照 Boltzmann 定律,一个端基被吸附单链的构象熵的减少 $\Delta S_1^{(d)}(N)$ 为

$$-\frac{\Delta S_1^{(d)}(N)}{k} = -\ln \alpha_1^{(d)}(N) = \ln \sqrt{2d\pi} + \frac{1}{2} \ln N, \quad (26)$$

式中 k 为 Boltzmann 常数。对于精确计数和 MC 模拟得到的 $\alpha_1^{(d)}(N)$ 值,均很好符合上列普适关系,有下列拟合值(图 5):

精确计数	MC 模拟
$-\frac{\Delta S_1^{(1)}(N)}{k} = 0.9196 + 0.4999 \ln N$	$-\frac{\Delta S_1^{(1)}(N)}{k} = 0.9182 + 0.5001 \ln N$
$-\frac{\Delta S_1^{(2)}(N)}{k} = 1.2782 + 0.4976 \ln N$	$-\frac{\Delta S_1^{(2)}(N)}{k} = 1.2787 + 0.4975 \ln N$
$-\frac{\Delta S_1^{(3)}(N)}{k} = 1.5178 + 0.4880 \ln N$	$-\frac{\Delta S_1^{(3)}(N)}{k} = 1.5037 + 0.4926 \ln N$

2.2 尾形链的均方末端距

对于 NRW 尾形链,均方末端距的精确计数值 $[\bar{h}^2(N)]^{(d)}$ 对 N 的关系见图 6, MC 模拟的数据也同时标出,它们均很好地证实了(25)式所表示的关系,其拟合值为

精确计数	MC 模拟
$[\bar{h}^2(N)]^{(1)} = -0.4839 + 2.0000 N$	$[\bar{h}^2(N)]^{(1)} = -0.5100 + 2.0130 N$
$[\bar{h}^2(N)]^{(2)} = -0.2652 + 1.5004 N$	$[\bar{h}^2(N)]^{(2)} = -0.1187 + 1.4645 N$
$[\bar{h}^2(N)]^{(3)} = -0.2111 + 1.3351 N$	$[\bar{h}^2(N)]^{(3)} = -0.1090 + 1.3300 N$

这些计算机实验还表明,在边界壁的法向上,均方末端距的分量增大一倍,而其余方向的分量仍保持不变,完全符合理论预期的结果。DiMarzio^[11]曾得到一维的公式,而 Reo 曾用不太严

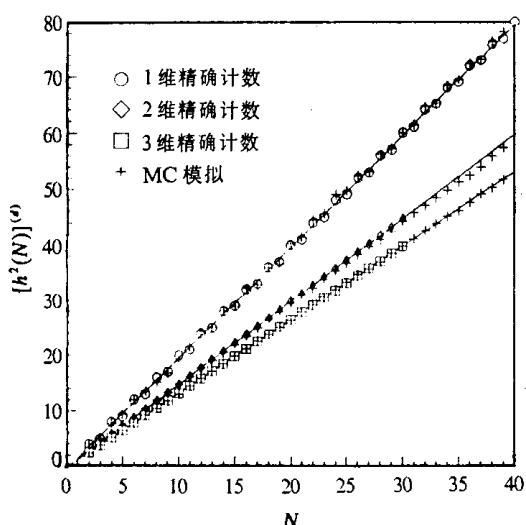


图 6 d 维 NRW 尾形链均方末端距 $[\bar{h}^2(N)]^{(d)}$ 与链长 N 的关系

入的理论分析和更精确的实验工作。

致谢 中国科学院化学研究所钱人元教授建议进行受限链构象的研究，并经常指点，谨此致谢。

参 考 文 献

- 1 Takahashi A, Kawagushi M. The structure of macromolecules absorbed on interfaces. *Adv Polym Sci*, 1982, 46: 1~65
- 2 Whittington S G. Statistical mechanics of polymer solutions and polymer adsorption. *Adv Chem Phys*, 1982, 51: 1~48
- 3 钱人元. 高分子凝聚态的几个基本问题. 见: 冯新德, 唐敖庆, 钱人元等著. 高分子化学与物理学专论. 广州: 中山大学出版社, 1984. 139~179
- 4 吴大诚. 高分子构象统计理论导引. 成都: 四川教育出版社, 1985. 343~412
- 5 吴大诚, 赵得禄, 钱人元. 高分子单链构象的蒙特卡洛模拟. 大自然探索, 1985, 4: 77~83
- 6 Wu D, Zhao D, Qian R. Monte Carlo simulation of a confined random-walk chain. *Polymer*, 1986, 27: 1087~1090
- 7 Hesselink F T. On the density distribution of segments of a terminally adsorbed macromolecule. *J Phys Chem*, 1969, 73: 3488~3490
- 8 Hesselink F T. On the theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. *J Phys Chem*, 1971, 75: 65~71
- 9 Chandrasekhar S. Stochastic problems in physics and astronomy. *Rev Mod Phys*, 1943, 15: 1~89
- 10 柯尔莫戈洛夫 И Г, 茹尔边科 И Г, 普罗霍罗夫 А В. 概率论导引. 周概容, 肖慧敏译. 北京: 教育科学出版社, 1992. 88~89
- 11 DiMarzio E A. Proper accounting of conformations of a polymer near a surface. *J Phys Chem*, 1965, 69: 2101~2106
- 12 Feller W. An Introduction to Probability Theory and Its Applications. N Y: Wiley, 1957. 164~168
- 13 Reo R J. Conformation of an isolated polymer molecules at an interface. *J Chem Phys*, 1965, 43: 1591~1598
- 14 黄天滋, 莫秀梅, 杨锦川等. QELLS 法研究硅球表面接枝聚合物在良溶剂中的层厚, 见: 高分子物理学术论文报告会预印集, 1994. 171~172

格的方式导出三维尾形链 $[\bar{h}^2(N)]^{(3)}$ 的公式, 数值上都与式(25)的结果一致. 本文中首次给出了对不同维数普适的较严格的结果.

最近由于实验技术的进步, 黄天滋等^[14]报道, 可以用 QELLS (准弹性激光光散射) 方法, 测定硅球表面接枝甲基丙烯酸丁酯的层厚, 他们认为这个层厚是无扰均方末端距的 1.5 倍, 符合于实验数据. 实际上, 若表面上接枝点浓度较低, 在良溶剂中服从 SAW 尾形链统计学, 在 Θ 溶剂中服从 NRW 尾形链统计学; 而当接点浓度很高时, 相当于在熔体中的高分子链一样, 由于屏蔽效应, NRW 尾形链的公式有效. 本文给出了处理这类问题的理论框架. 当然, 实验测定的层厚是否反映了其它物理量, 如更可能是距表面最远链段平均距离, 还有待深