

高分子链相关函数与液体小分子速度/应力-时间 相关函数的可类比性*

熊志敏^{1, 2} 廖琦^{1**} 金熹高¹ 韩志超¹

(¹中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100190)

(²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 通过标度关系,给出了良溶剂和熔体或 θ 溶剂中真实高分子链相关函数的幂率衰减关系.这一问题
的物理背景,与液体中小分子速度和应力的时间相关函数的长时间拖尾现象,具有可类比的物理图像,但是
由于高分子系统的复杂性,高分子的链相关函数表现出更复杂和丰富的可能形式.

关键词 高分子链相关函数,幂率衰减,指数衰减,长时间拖尾

以无规行走为基础的理想链模型是高分子物理中常用的经典模型,这个模型将真实的高分子链简化为在一定维数的空间中组成高分子键的连续连接,而键方向具有一定的随机性^[1, 2].高分子的许多分子参数是建立在这个模型基础上,例如 Kuhn 链段长度, Kuhn 链段数,持久长度和特征比等等.

在分子溶液和熔体中,高分子间的相互作用以及高分子与溶剂分子间的相互作用,决定了高分子的构象特征.如果在所谓的 θ 溶剂或者熔体中,一个高分子链中的吸引作用和排斥作用相互抵消,高分子的尺寸特征与上述理想链模型的结果相一致;而在良溶剂中,一条高分子链中的链段之间存在体积排斥作用,这种膨胀的构象,在传统高分子物理中,一般用自回避的无规行走模型来描述^[3-5].

尽管无规行走和自回避的无规行走所描述的理想链模型在传统的高分子物理理论中取得了与实验非常一致的预测结果,因此具有十分重要的地位,但是最近的研究结果^[6-11]表明,这一模型在更严格的意义上对真实高分子的构象描述存在很大不足,特别是和高分子链构象特征更直接的链相关函数的理解上存在根本的偏差.在上述理想链模型中,由于相互连接的键方向具有无规性,链相关函数 $h(s)$ 将以指数形式衰减:

$$h(s) \equiv \langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \rangle / a^2 = e^{-s/l_p} \quad (1)$$

其中 $\mathbf{a}_i, \mathbf{a}_j$ 是键向量; a 为键长; l_p 为持久长度;

$s = a|j-i|$ 为沿着链的轮廓长度.但是最近的研究^[6]表明,在真实的高分子熔体,亚浓溶液和 θ 溶液中,高分子的链相关函数并不是以方程(1)所描述的方式衰减,而是以幂率形式衰减:

$$h(s) = As^{-3/2} \quad (2)$$

其中 A 为归一化因子.这一发现是对经典的高分子物理模型重要扩展和改进,因为建立在无规行走基础的理想链模型上的许多概念都要做相应修改,在分子物理学上具有深远的意义.

在我们已发表的工作^[6]中,利用相互作用展开的方法,详细推导了方程(2)并利用模拟手段进行了系统验证.本文中,我们通过建立高分子链相关函数与液体小分子的速度/应力-时间相关函数的一致性,更清晰地说明其物理意义,让这个概念更容易为实验工作者所接受.

1 液体小分子应力的时间相关函数

材料性质的时间相关函数在理论和实践中具有非常重要的意义,因为一方面,该函数能够给出清晰的动力学图像;另一方面时间相关函数的积分通常对应着可以测量的宏观量,而其傅立叶变换则对应着实验中能测量的对应谱^[12, 13].我们在这一小节中讨论液体小分子和高分子溶液的速度和应力的时间相关函数,并通过计算机模拟验证相关的结论.

在统计物理中,三维空间中的扩散系数 D 可以通过单粒子速度的时间相关函数获得^[5]:

* 2012-01-12 收稿, 2012-02-29 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974115)资助; ** 通讯联系人, E-mail: qiliao@iccas.ac.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12008

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \quad (3)$$

而剪切黏度 η 则与应力 σ 的时间相关函数联系在一起:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty dt \langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \cdot \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (4)$$

早期计算机模拟阶段对统计物理的贡献之一,就是借助计算机模拟,发现了速度相关函数的长时间拖尾现象^[12].这一现象的物理图像可以用图1的速度场分布的流体力学图像来说明.由于粒子的流体力学相互作用,每个粒子的周围都存在着如图1所表示的流体力学相互作用带来的扰动,而这个扰动效应随时间在空间尺度上扩展.在空间尺度上,受扰动的尺寸 r 由于布朗运动而具有扩散性,也就是 $r \sim t^{1/2}$,那么扰动的体积 V 将正比于 $t^{d/2}$,其中 d 为空间维数.

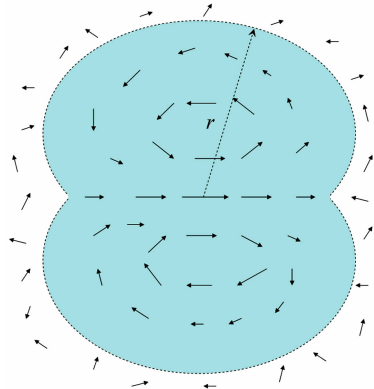


Fig. 1 Velocity field of the molecules in liquid and hydrodynamic volume $V = r^d$

动量守恒要求中心分子的速度 v 与图1中所示的扰动体积 V 所波及的质量成反比,所以我们可以马上就可以得到分子速度的时间相关函数应该具有如下形式:

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle \sim \frac{1}{V} \sim t^{-d/2} \quad (5)$$

对于应力的时间相关函数,我们可以有类似的物理图像,因为应力可以表示为

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \left[\sum_i v_\alpha^i v_\beta^i + \sum_{i>j} f_{\alpha}^{ij} (r_\alpha^i - r_\beta^j) \right] \quad (6)$$

所以我们预测相应的应力相关函数也具有和速度相关函数一样的幂率衰减关系:

$$\langle \sigma_{\alpha\beta}(t) \cdot \sigma_{\alpha\beta}(0) \rangle \sim t^{-3/2} \quad (7)$$

也就是说,在三维空间中,应力的时间相关函数随时间的 $-3/2$ 次方降低.为了验证这一结论,我们系统地进行了小分子流体和高分子熔体的计

算机模拟,采用的分子模拟模型参考文献[6, 14]在此不再进行详述.

图2给出了小分子流体中应力的时间相关函数.我们的模拟结果很好地验证了公式(7)给出的理论预测.

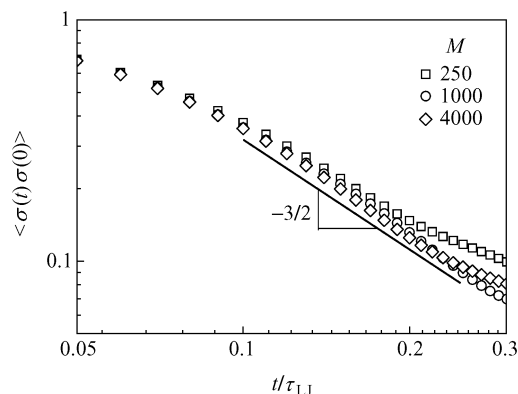


Fig. 2 Stress correlation function for lenard-Jones (LJ) liquid
 M is the number of LJ particles in a periodic box.

2 高分子链相关函数

我们知道,高分子链尺寸与键相关函数密切联系.在分子物理中,公式(3)和(4)转换成高分子物理的相关概念就是

$$\frac{\langle R^2 - R_0^2 \rangle}{n - n_0} = \int_{n_0}^n dk \langle \mathbf{a}(k) \cdot \mathbf{a}(0) \rangle \quad (8)$$

其中 R, R_0 为从端点到 n, n_0 链段的高分子均方末端距离.如果键相关函数 $\langle \mathbf{a}(k) \cdot \mathbf{a}(0) \rangle$ 具有标度关系 $\langle \mathbf{a}(k) \cdot \mathbf{a}(0) \rangle \sim k^{-\alpha}$,那么我们可以得到

$$\frac{\langle R^2 - R_0^2 \rangle}{n - n_0} = \int_{n_0}^n k^{-\alpha} dk = \begin{cases} \frac{1}{1-\alpha} (n^{1-\alpha} - n_0^{1-\alpha}), & \alpha < 1 \\ \ln \frac{n}{n_0}, & \alpha = 1 \\ \frac{1}{\alpha-1} (n_0^{1-\alpha} - n^{1-\alpha}), & \alpha > 1 \end{cases} \quad (9)$$

键相关函数随键数衰减的快慢,决定于几个因素的竞争的结果.首先考虑高分子单链在良溶剂中的情况.这种情况对应于公式(9)中的 $\alpha < 1$ 的情况,而我们知道 $\langle R^2 - R_0^2 \rangle = b^2 (n - n_0)^{2\nu}$, b 为键长, ν 为高分子尺寸的标度指数,在良溶剂中约为 0.588,那么根据公式(9),有

$$b^2 (n - n_0)^{2\nu-1} = \frac{1}{1-\alpha} (n^{1-\alpha} - n_0^{1-\alpha}) \quad (10)$$

以上关系对所有 n 都成立, 所以可以得到在良溶剂中

$$\alpha = 2 - 2\nu \quad (11)$$

这一结果和文献[15]的结果是一致的. 但是这一方法不适用于 θ 溶剂和劣溶剂的情况, 因为这种推导方法, 要求保证 $\alpha < 1$, 也就是强相关的情况, 公式(11)给出的最终结果能够保证在良溶剂中满足 $\alpha < 1$ 这一先验条件; 但是对于 θ 溶剂和劣溶剂的情况, 指数 ν 分别取 $1/2$ 和 $1/3$, 公式(11)却不能满足这一条件.

为了理解高分子在 θ 溶剂或熔体中的键相关函数, 我们采用与第一节类似的类比方法, 认为键向量具有与图 1 类似流体力学扰动性质. 那么在物理图象上, 沿着链的轮廓, 这种扰动将扩展到 $V \sim n^{d_v}$ 的空间体积中, 所以键相关函数将随这一体积的增加而衰减, 从而我们得到:

$$\langle \mathbf{a}(k) \cdot \mathbf{a}(0) \rangle \sim \frac{1}{V} \sim n^{-d_v} \quad (12)$$

这一结论与文献[6]中给出的结果是一致的, 但是具有更清晰的物理图象, 并且与统计物理中速度/应力的时间相关函数有一致的联系. 在

高分子良溶剂等具有远程排斥体积相互作用的情形下, 键相关函数将不由公式(12)中提出类流体力学作用决定, 而是由体积排斥作用控制, 所以公式(11)不是一个通用结果, 而仅仅是针对良溶剂情形下的结果.

3 结论

本文从另一个角度提出了如何理解最近发现的高分子键相关函数幂率衰减的物理图象. 通过标度关系, 给出了良溶剂和熔体或 θ 溶剂中真实高分子链相关函数的幂率衰减关系. 这一问题的物理背景, 与液体中小分子速度和应力的时间相关函数的长时间拖尾现象, 具有可类比的物理图像, 但是由于高分子系统的复杂性, 高分子的链相关函数表现出更复杂和丰富的可能形式.

但是对于劣溶剂中高分子的键相关函数的理论预测^[6], 目前尚缺乏足够的物理图像清晰的解释, 在实验和模拟工作中也缺乏进一步的验证. 我们将在下一步工作中利用计算机模拟方法对这一问题进行更深入的研究.

REFERENCES

- 1 Rubinstein M, Colby R. Polymer Physics. New York: Oxford University Press, 2003. 49 ~ 60
- 2 Grosberg A Y, Khokhlov A R. Statistical Physics of Macromolecules. New York: American Institute of Physics, 1994. 1 ~ 40
- 3 Teraoka I. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. 39 ~ 41
- 4 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca, NY: Cornell University, 1979. 39 ~ 42
- 5 Doi M. Introduction to Polymer Physics. Oxford: Clarendon Press, 1996. 9 ~ 12
- 6 Shirvanyants D, Panyukov S, Liao Q, Rubinstein M. Macromolecules, 2008, 41: 1475 ~ 1485
- 7 Wittmer J P, Meyer H, Baschnagel J, Johner A, Obukhov S, Mattioni L, Muller M, Semenov A N. Phys Rev Lett, 2004, 93: 147801
- 8 Wittmer J P, Beckrich P, Crevel F, Huang C C, Cavallo A, Kreer T, Meyer H. Comp Phys Comm, 2007, 177: 146 ~ 149
- 9 Wittmer J P, Beckrich P, Johner J, Semenov A N, Obukhov S P, Meyer H, Baschnagel J. J Europhys Lett, 2007, 77: 56003
- 10 Wittmer J P, Meyer H, Beckrich P, Cavallo A, Johner A, Baschnagel J. J Phys Rev E, 2007, 76: 011803
- 11 Beckrich P, Johner A, Semenov A N, Obukhov S P, Benoit H, Wittmer J P. Macromolecules, 2007, 40: 3805 ~ 3814
- 12 Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 240 ~ 256; 310 ~ 312
- 13 Frenkel D, Smit B. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. San Diego: Academic Press, 2001. 509 ~ 523
- 14 Viscardi S, Servantie J, Garspady P. J Chem Phys, 2007, 126: 184512 ~ 184518
- 15 Schafer L, Ostendorf A, Hager J. J Phys A, 1999, 32: 7875 ~ 7899

LONG-RANGE CORRELATIONS IN A POLYMER CHAIN AND LONG-TAIL IN VELOCITY/STRESS CORRELATION FUNCTION IN MOLECULAR LIQUID

Zhi-min Xiong^{1, 2}, Qi Liao¹, Xi-gao Jin¹, Charles C. Han¹

(¹ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Starting from the long-tail in molecular liquid velocity correlation function, the same long-tail in the stress correlation function of molecular liquid is obtained by computer simulation. By using the scaling picture, it is shown that the long-range correlations in a polymer chain and the long-tail in velocity/stress correlation function in the molecular liquid share the same physical mechanism. Both of the velocity/stress correlation function and the bond vector correlation function have analogous characteristics. Instead of the exponential decay predicted by the classic model of the random walk, the new power-law decay of bond-vector correlation function in polymer chains is clearly explained. The bond vector correlation functions for chains in good and theta solvents are decayed as a power law with exponent $2\nu - 2$ and $-3/2$, respectively.

Keywords Correlation function, Power-law decay, Exponential decay, Long-tail