

# pair correlation function

赵胜达

2022 年 3 月

# 目录

第一章 对关联函数与结构因子	1
第二章 各类聚合物模型的结构因子	3
2.1 理想链的结构因子 . . . . .	3
2.2 高斯链的结构因子 . . . . .	4
2.3 二嵌段聚合物 . . . . .	5
2.4 支链滑动高分子 . . . . .	7

# 第一章 对关联函数与结构因子

聚合物的大小可以通过各种散射实验（光散射，小角度X射线散射和中子散射等）来测量。假设聚合物由在任意 $R$ 处的一系列散射单元组成，这些单元具有散射振幅 $a$ 。且散射向量 $k \equiv k_f - k_i$ （ $k_i$ 和 $k_f$ 是入射和散射光束的波矢量）处的散射强度写为：

$$\sum_{n,m=1}^{N_0} a_n a_m^* \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \quad (1.1)$$

其中 $N_0$ 表示系统的全部散射单元数。特别的，对于均质的聚合物，其各单元的散射强度相同，即上式可写为：

$$|a|^2 \sum_{n,m=1}^{N_0} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \quad (1.2)$$

由此我们可以定义结构因子 $g(\mathbf{k})$ 为与系统大小（即 $N_0$ ）无关的变量，即表示无限大系统中单个散射单元对散射的贡献。具体表示为：

$$g(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{n,m}^{N_0} \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle \quad (1.3)$$

类似的，我们可以讨论密度函数和结构因子的关系。对 $N$ 个粒子组成的系统，可以定义密度函数如下：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (1.4)$$

而考虑两个密度场之间的相互作用，则有：

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{N_0} \int d^3\mathbf{x} \rho(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x} + \mathbf{r}) &= \frac{1}{N_0} \sum_{m,n=1}^N \int d^3\mathbf{x} \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{r}_n) \delta^3(\mathbf{x} - \mathbf{r}_m + \mathbf{r}) \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{m,n=1}^N \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_n) \\
 &= g(\mathbf{r}) + \delta^3(\mathbf{r})
 \end{aligned} \tag{1.5}$$

其中 $\delta^3(\mathbf{r})$ 表示当 $m = n$ 时的附加影响，既有 $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle = g(\mathbf{r})$ 。

考虑到 $\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle$ 作为配分函数的二阶矩，其在计算自洽场附近的高斯涨落时需要使用，因此需要计算各类理想链的结构因子。

## 第二章 各类聚合物模型的结构因子

### 2.1 理想链的结构因子

在理想模型中，我们暂时不考虑聚合物之间的影响，即考虑无限稀溶液。并引入聚合物段数 $N$ 以替代 $N_0$ ，引入公式(1.3)即可得到<sup>[1]</sup>：

$$g(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N} \sum_{n,m}^N \langle \exp [\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left\langle \frac{\sin (|\mathbf{k}| |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|)}{|\mathbf{k}| |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right\rangle \quad (2.1)$$

上式中的恒等变换在数学上成立，方法为引入球坐标替换笛卡尔空间坐标系，既有以下等式关系：

$$\begin{aligned} A(\mathbf{k}) &= \int d\mathbf{r} \exp(-\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \tilde{\psi}(\mathbf{r}) \\ &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\phi \exp(-ikr \cos \theta) \tilde{\psi}(\mathbf{r}) \\ &= \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \frac{\sin kr}{kr} \tilde{\psi}(\mathbf{r}) \\ &= \left\langle \frac{\sin kr}{kr} \right\rangle_{\tilde{\psi}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

其中势能函数 $\tilde{\psi}(\mathbf{r})$ 只与 $\mathbf{r}$ 的大小 $r$ 有关，在公式(2.1)中有 $\tilde{\psi}(\mathbf{r}) = 1$ ，而还有：

$$\langle \dots \rangle_{\tilde{\psi}} = \int_0^\infty dr 4\pi r^2 \tilde{\psi}(r) \dots \quad (2.3)$$

而通常我们关心的有效散射都集中在小波区间内，即 $k \rightarrow 0$ 。因此可以继续对上

式进行展开, 得到:

$$\begin{aligned} g(k) &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left\langle 1 - \frac{1}{6} k^2 (R_n - R_m)^2 + \dots \right\rangle \\ &= N \left( 1 - \frac{1}{3} k^2 R_g^2 + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.4)$$

其中  $R_g$  为均方回转半径, 且有  $R_g^2 \equiv \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle$ 。

## 2.2 高斯链的结构因子

而对于线性高斯链, 我们可求其回转半径:

$$\begin{aligned} R_g^2 &\equiv \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N |n - m| b^2 = \frac{1}{2N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm |n - m| b^2 \\ &= \frac{1}{N^2} \int_0^N dn \int_0^n dm (n - m) b^2 = \frac{1}{6} N b^2 \end{aligned} \quad (2.5)$$

数学上还有<sup>[1] 2.1.20</sup>:

$$\begin{aligned} \langle \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle &= \left\langle \exp \left[ \sum_{\alpha=x,y,z} i k_{\alpha} (R_{n\alpha} - R_{m\alpha}) \right] \right\rangle \\ &= \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} k_{\alpha}^2 \langle (R_{m\alpha} - R_{n\alpha})^2 \rangle \right] \\ &= \exp \left[ -\frac{b^2 \mathbf{k}^2}{6} |n - m| \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

其中有  $\langle (R_{m\alpha} - R_{n\alpha})^2 \rangle = |m - n| b^2 / 3$ , 将公式(2.6)代入定义式(1.3)进而得到:

$$g(k) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \exp \left[ -\frac{b^2 k^2}{6} |n - m| \right] = N f(k^2 R_g^2) \quad (2.7)$$

$$f(x) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) \quad (2.8)$$

附：上式的详细推导如下。首先定义有：

$$\frac{b^2}{6}k^2 = \frac{R_g^2}{N}k^2 \equiv \frac{x}{N}$$

一般地，数学上可计算积分：

$$\begin{aligned}\int dm e^{-xm} &= -\frac{1}{x}e^{-xm} \\ \int dm e^{xm} &= \frac{1}{x}e^{xm}\end{aligned}$$

代入公式(2.7)有：

$$\begin{aligned}g(k) &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \exp \left[ -\frac{b^2 k^2}{6} |n - m| \right] \\ &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \exp \left[ -\frac{x}{N} |n - m| \right] \\ (\text{积分上限变换}) &= \frac{N}{x^2} \left[ \int_0^n dm \int_0^x dn \exp(-n + m) \text{ if } (n > m) \right. \\ &\quad \left. + \int_0^m dn \int_0^x dm \exp(-m + n) \text{ if } (n \leq m) \right] \\ (\text{重新定义哑指标统一两积分}) &= \frac{2N}{x^2} \int_0^x dn e^{-n} \int_0^n dm e^m \\ &= \frac{2N}{x^2} \int_0^x dn e^{-n} [e^n - 1] \\ &= \frac{2N}{x^2} \int_0^x dn (1 - e^{-n}) \\ &= \frac{2N}{x^2} (x + e^{-x} - 1)\end{aligned}$$

（将求和表达式按照爱因斯坦求和约定写出来之后，用来求和的指标，叫做哑指标。）

## 2.3 二嵌段聚合物

假设聚合物仍然符合线性高斯链模型，区别在于聚合物整体由A、B两种不同结构的片段单元依次连接而成。设聚合物总片段数为 $N$ ，其中A组分有连续的 $n_A$ 段，B组分有连续的 $n_B$ 段，显然有 $N = n_A + n_B$ 。并定义组分比 $f = n_A/N$ 。

由于依旧采用高斯链的基本模型，因此上一节中关于均方根半径的推导依然成立。即公式(2.7)依然适用，通过调整积分区间即可计算A、B两不同组分结构间的结

构因子为:

$$\begin{aligned}
g(k) &= \frac{1}{N} \int_0^{Nf} dn \int_{Nf}^N dm \exp \left[ -\frac{b^2 k^2}{6} |n - m| \right] \\
&= \frac{1}{N} \int_0^{Nf} dn \int_{Nf}^N dm \exp \left[ \frac{x}{N} (n - m) \right] \quad (n < m) \\
&= \frac{N}{x^2} \int_0^{xf} dn \int_{xf}^x dm \exp [n - m] \\
&= \frac{N}{x^2} \int_0^{xf} dn e^n \int_{xf}^x dm e^{-m} \\
&= \frac{N}{x^2} (e^{xf} - 1) \times (e^{-xf} - e^{-x}) \\
&= \frac{N}{x^2} (e^{-x} - e^{-xf} - e^{-x(1-f)} + 1) \\
&= \frac{N}{x^2} (e^{-x} - 2e^{-x/2} + 1) \quad (\text{when } f = 1/2) \\
&= NF(x)
\end{aligned} \tag{2.9}$$

$$F(x) = \frac{1}{x^2} (e^{-x} - 2e^{-x/2} + 1) \tag{2.10}$$

$$F^f(x) = \frac{1}{x^2} (e^{-x} - e^{-xf} - e^{-x(1-f)} + 1) \tag{2.11}$$

而考虑二嵌段聚合物整体的结构因子时, 应有:

$$C(x) = C_{AA}(x) + C_{BB}(x) + C_{AB}(x) + C_{BA}(x) \tag{2.12}$$

$$C_{AA}(x) = g_D(x) \tag{2.13}$$

$$C_{BB}(x) = g_D(x) \tag{2.14}$$

$$C_{AB}(x) = C_{BA}(x) = F(x) \tag{2.15}$$

其中有  $g_D(x) = 2(xf + e^{-xf} - 1)/x^2$  为一般高斯链的结构因子。

附注: 结构因子的推导与均方回转半径  $R_g$  的定义严格相关, 一般地, 均选取整条高分子链的均方回转半径代入公式中进行推导计算。如理想单高斯链便有  $\frac{b^2}{6} k^2 = \frac{R_g^2}{N} k^2 \equiv \frac{x}{N}$ 。特别地, 在文献中<sup>[2]</sup>, 为统一星型聚合物和游离在溶液中的离散的短聚合物支链, 我们定义每段相同组分的聚合物的片段长度为  $N$ , 因此均方回转半径的计算也与此关联。在此条件下需要对公式(2.9)中积分的上下限做出对应变

换。既有：

$$\begin{aligned}
 g(k) &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_N^{2N} dm \exp \left[ -\frac{b^2 k^2}{6} |n - m| \right] \\
 &= \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_N^{2N} dm \exp \left[ \frac{x}{N} (n - m) \right] \quad (n < m) \\
 &= \frac{N}{x^2} \int_0^x dn \int_x^{2x} dm \exp [n - m] \\
 &= \frac{N}{x^2} \int_0^x dn e^n \int_x^{2x} dm e^{-m} \\
 &= \frac{N}{x^2} (e^x - 1) \times (e^{-x} - e^{-2x}) \\
 &= \frac{N}{x^2} (e^{-2x} - 2e^{-x} + 1) \\
 &= NF(x)
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

## 2.4 支链滑动高分子

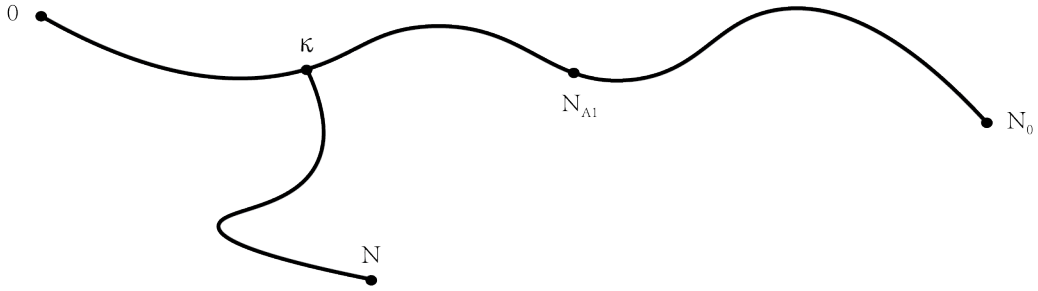


图 2.1 滑动聚合物示意图

一般地，对于含且只含有A、B两种组分的高分子体系，公式(2.12)恒成立。如图2.1，现在考虑高分子系统由A、B两种组分构成，且有一A组分支链可在A链条上任意滑动。其中A组分主链和支链的片段长度相等且等于B组分主链长度，既有 $N_{A1} = N_{A2} = N_B = N/3$ 。现在需要考虑该高分子链的结构因子。可知分别求解 $C_{AA}(x)$ ， $C_{BB}(x)$ ， $C_{AB}(x)$ 三个函数即可。

不妨定义 $f \equiv \kappa/N_{A1}$ ，且 $f$ 先取固定值，最后对其做在 $[0, 1]$ 区间上的积分。特别地，将滑动支链部分和A组分主链视为同组分的星形高分子，取编号 $num = i, ii, iii$ 分别表征三段不同的支链， $i$ 表示滑动支链， $ii$ 表示主链左侧， $iii$ 表示主链右侧，可得其

结构因子在形式上写为 ( $num_1 \neq num_2$ ):

$$C'_{AA}(x) = 3 \times 2F'_{num_1-num_2}(x) + 3g'_{D-num}(x) \quad (2.17)$$

而另一侧B组分主链视为普通线性高斯链，有结构因子：

$$C_{BB}(x) = g'_D(x) = \frac{2}{x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x}{3}\right) - 1 + \frac{x}{3} \right] \quad (2.18)$$

再考虑A组分与B组分间的相互作用，依次考虑为两段长A组分与B组分构成二嵌段聚合物的结构因子，再减去两者重叠部分的结构因子即可。即有形式上写为：

$$C'_{AB}(x) = 2F^f(x) - F^f(x) \quad (2.19)$$

其中 $F_b(x)$ 表示A组分分支链与主链间相互作用产生的结构因子附加项。

即可得到以下表达式：

$$\begin{aligned} F'_{ii-iii} &= \frac{1}{N^2} \int_0^\kappa dn \int_\kappa^{N_{A1}} dm \exp \left[ \frac{x}{N} (n - m) \right] \quad (n < m) \\ &= \frac{1}{x^2} \int_0^{\frac{fx}{3}} dn \int_{\frac{fx}{3}}^{\frac{x}{3}} dm \exp [(n - m)] \\ &= \frac{1}{x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x}{3}\right) - \exp\left(-\frac{fx}{3}\right) - \exp\left(-\frac{(1-f)x}{3}\right) + 1 \right] \\ &\quad (\text{主链A左侧-主链A右侧}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} F'_{i-ii} &= \frac{1}{N^2} \int_0^\kappa dn \int_\kappa^{\kappa+N_{A2}} dm \exp \left[ \frac{x}{N} (n - m) \right] \quad (n < m) \\ &= \frac{1}{x^2} \int_0^{\frac{fx}{3}} dn \int_{\frac{fx}{3}}^{\frac{x(1+f)}{3}} dm \exp [(n - m)] \\ &= \frac{1}{x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x(1+f)}{3}\right) - \exp\left(-\frac{fx}{3}\right) - \exp\left(-\frac{x}{3}\right) + 1 \right] \\ &\quad (\text{主链A左侧-滑动支链}) \end{aligned} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned}
F_{i-iii}^f &= \frac{1}{N^2} \int_0^{N_{A1}-\kappa} dn \int_{N_{A1}-\kappa}^{N_{A2}+N_{A1}-\kappa} dm \exp \left[ \frac{x}{N} (n-m) \right] \quad (n < m) \\
&= \frac{1}{x^2} \int_0^{\frac{x(1-f)}{3}} dn \int_{\frac{x(1-f)}{3}}^{\frac{x(2-f)}{3}} dm \exp [(n-m)] \\
&= \frac{1}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x(2-f)}{3} \right) - \exp \left( -\frac{x(1-f)}{3} \right) - \exp \left( -\frac{x}{3} \right) + 1 \right] \\
&\quad (\text{主链A右侧-滑动支链})
\end{aligned} \tag{2.22}$$

$$\begin{aligned}
g_{D-i} &= \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x}{3} \right) - 1 + \frac{x}{3} \right] \\
&\quad (\text{滑动支链})
\end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\begin{aligned}
g_{D-ii} &= \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{xf}{3} \right) - 1 + \frac{xf}{3} \right] \\
&\quad (\text{主链A左侧})
\end{aligned} \tag{2.24}$$

$$\begin{aligned}
g_{D-iii} &= \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x(1-f)}{3} \right) - 1 + \frac{x(1-f)}{3} \right] \\
&\quad (\text{主链A右侧})
\end{aligned} \tag{2.25}$$

$$\begin{aligned}
C'_{AA}(x, f) &= 2F_{ii-iii}^f + 2F_{i-ii}^f + 2F_{i-iii}^f + g_{D-i} + g_{D-ii} + g_{D-iii} \\
&= \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x}{3} \right) - \exp \left( -\frac{fx}{3} \right) - \exp \left( -\frac{(1-f)x}{3} \right) + 1 \right] \\
&\quad + \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x(1+f)}{3} \right) - \exp \left( -\frac{fx}{3} \right) - \exp \left( -\frac{x}{3} \right) + 1 \right] \\
&\quad + \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x(2-f)}{3} \right) - \exp \left( -\frac{x(1-f)}{3} \right) - \exp \left( -\frac{x}{3} \right) + 1 \right] \\
&\quad + \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x}{3} \right) - 1 + \frac{x}{3} \right] \\
&\quad + \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{xf}{3} \right) - 1 + \frac{xf}{3} \right] \\
&\quad + \frac{2}{x^2} \left[ \exp \left( -\frac{x(1-f)}{3} \right) - 1 + \frac{x(1-f)}{3} \right]
\end{aligned} \tag{2.26}$$

$$\begin{aligned}
C'_{AB}(x, f) = & \frac{1}{x^2} \left[ \exp\left(-\frac{2x}{3}\right) - 2 \exp\left(-\frac{x}{3}\right) + 1 \right] \\
& \text{(主链A-主链B)} \\
& + \frac{1}{x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x(3-f)}{3}\right) - \exp\left(-\frac{x(2-f)}{3}\right) - \exp\left(-\frac{x}{3}\right) + 1 \right] \\
& \text{(滑动支链A-部分主链A-主链B)} \\
& - \frac{1}{x^2} \left[ \exp\left(-\frac{x(2-f)}{3}\right) - \exp\left(-\frac{x}{3}\right) - \exp\left(-\frac{x(1-f)}{3}\right) + 1 \right] \\
& \text{(部分主链A-主链B)}
\end{aligned} \tag{2.27}$$

考虑支链A可以滑动，既有：

$$C_{AA}(x) = \int_0^1 df C'_{AA}(x, f) \tag{2.28}$$

$$C_{AB}(x) = \int_0^1 df C'_{AB}(x, f) \tag{2.29}$$

## 参考文献

- [1] DOI M, EDWARDS S F. The theory of polymer dynamics[M]. 1986.
- [2] ZHANG X, CHEN Y, QU L, et al. Effects of attractive colloids on the phase separation behaviors of binary polymer blends[J/OL]. The Journal of Chemical Physics, 2013, 139(7): 074902. DOI: [10.1063/1.4817851](https://doi.org/10.1063/1.4817851).