

0.1 相似性与差异性

对于聚电解质系统的场论详细推导详细记录在论文中[?]，因此此处不再过多罗列详细的推导公式。我们的重点放在库伦作用的引入是如何作用到系统的自由能上并以此改变系统的统计性质的。

最直接地，库仑相互作用的存在使得系统的配分函数的单个聚合物的 e 指数项上的哈密顿量中增加了库仑势能作用。即与公式(??)相比，除原有的键连哈密顿量 \mathcal{H}_0 （文献(??)中对其进行了概率化，公式(2.11)）和非键连相互作用哈密顿量 \mathcal{H}_e （文献(??)中公式(2.13)）之外，还需要考虑系统的库仑势：

$$U_e(\{\hat{\rho}_e\}, \{\psi\}) = \int d\mathbf{r} \left[\hat{\rho}_e(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) - \frac{\epsilon}{8\pi} |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (1)$$

其中 ϵ 为介质的介电常数， $\hat{\rho}_e = \hat{\rho}_{A,e} + \hat{\rho}_{I,e}$ 表示电荷密度， $\psi(\mathbf{r})$ 为电荷密度场对应的共轭场。特别地，有聚合物上的电荷密度表示为：

$$\hat{\rho}_{A,e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_0} \int_0^{fZ_0} dt c_{i,A}(t) z_A e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^0(t)) \quad (2)$$

$$\hat{\rho}_{I,e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_I} z_I e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^I) \quad (3)$$

其中 f 为A组分体积分数， Z_0 为AB嵌段段数（带电）， Z_C 为中性聚合物段数，即 $N_A = fZ_0, N_B = (1-f)Z_0, N_C = Z_C$ 。 $c_{i,A}(t)$ 则表示第 i 条聚合物链上的电荷分布。 z_A 为聚合物电荷价数（ z_I 为离子电荷价数）以及 e 表示元电荷量。

因此，除去原有的密度场 ρ 和其共轭场 ω 之外，在利用不可压缩条件 $\sum_j \frac{\hat{\rho}_j(\mathbf{r})}{\rho_{j0}} = \sum_j \hat{\phi}_j(\mathbf{r}) = 1$ 进行 Hubbard-Stratonovich transformation 时会引入新的电荷密度场 ρ_e 的共轭场 ψ 。

类似地，由于单聚合物链/粒子体系的配分函数计算时也要考虑相同的相互作用能，即成键相互作用、非键连相互作用及库仑相互作用，因此自由能 $\mathcal{F}[\rho, \rho_e, \omega, \psi]$ 可以

写成与公式(??)相似的形式，即：

$$\begin{aligned}
\frac{F}{\rho_0 k_B T} = & \int d\mathbf{r} \{ \chi_{AB} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_C(\mathbf{r}) + \chi_{BC} \phi_B(\mathbf{r}) \phi_C(\mathbf{r}) \} \\
& + \int d\mathbf{r} \{ \chi_{AI} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_I(\mathbf{r}) + \chi_{BI} \phi_B(\mathbf{r}) \phi_I(\mathbf{r}) + \chi_{CI} \phi_C(\mathbf{r}) \phi_I(\mathbf{r}) \} \\
& + V \left(\frac{1}{f Z_0} \frac{\rho_{0A}}{\rho_0} \bar{\phi}_A \ln \bar{\phi}_A + \frac{1}{Z_c} \frac{\rho_{0C}}{\rho_0} \bar{\phi}_C \ln \bar{\phi}_C + \frac{\rho_{0I}}{\rho_0} \bar{\phi}_I \ln \bar{\phi}_I \right) \\
& - \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_j \frac{\rho_{0j}}{\rho_0} \omega_j(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \right. \\
& + \frac{1}{f Z_0} \frac{\rho_{0A}}{\rho_0} \phi_A(\mathbf{r}) \ln Q_0 + \frac{1}{Z_c} \frac{\rho_{0C}}{\rho_0} \phi_C(\mathbf{r}) \ln Q_C + \frac{\rho_{0I}}{\rho_0} \phi_I(\mathbf{r}) \ln Q_I \left. \right\} \\
& + \int d\mathbf{r} \left\{ \left[\frac{\rho_{0A}}{\rho_0} p_A z_A \phi_A(\mathbf{r}) + \frac{\rho_{0I}}{\rho_0} z_I \phi_I(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) - \frac{\kappa^2}{2} |\nabla \varphi(\mathbf{r})|^2 \right\}
\end{aligned} \tag{4}$$

其中第一行和第二行的相互作用项描述了系统个组分间的非电相互作用的能量。第三、四、五行则描述了系统中熵的贡献。最后一行描述了库仑相互作用产生的自由能，即由于考虑库伦作用所带来的额外自由能。

特别明确上述推导成立的近似条件如下：

- (a) 聚电解质带弱电，因此它们可以被描述为高斯链；
- (b) 介电常数 ϵ 不依赖于空间 \mathbf{r} ；
- (c) 分子相互作用是短程的，因此 Flory-Huggins 系数 χ 假设有效，并且hard core interactions 可以通过不可压缩条件引入；
- (d) 仅考虑平均场近似。

0.2 RPA

类似地，可以考虑在均相解附近对自由能展开，从而考察系统的相分离稳定性，即进行随机相近似（RPA）。可以得到⁷：

$$\frac{\Delta F^{(2)}}{\rho_0 k_B T} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \frac{\delta \tilde{\phi}_A(\mathbf{k}) \delta \tilde{\phi}_A(-\mathbf{k})}{S_{AA}(\mathbf{k})} \tag{5}$$

其中PRA散射函数 $S_{AA}(\mathbf{k})$ 由下式给出（具体细节见文献附录C⁷）：

$$\frac{1}{S_{AA}(\mathbf{k})} = \frac{1}{\bar{\phi}_A Z_A} \left[\frac{1}{g([R_g^A \mathbf{k}]^2)} + \frac{C_A}{[1 + (\lambda \mathbf{k})^2]} \right] + \frac{1}{(1 - \bar{\phi}_A) Z_C g([R_g^C \mathbf{k}]^2)} - 2\chi_{AC} \quad (6)$$