

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：

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

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^[1]：

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

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：

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

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^[1] 2.I.20：

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

其中有 $\langle (R_{m\alpha} - R_{n\alpha})^2 \rangle = |n - m| b^2 / 3$ ，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：

$$\int dm e^{-xm} = -\frac{1}{x}e^{-xm}$$

$$\int dm e^{xm} = \frac{1}{x}e^{xm}$$

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^[2]，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：

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

2.4 支链滑动高分子

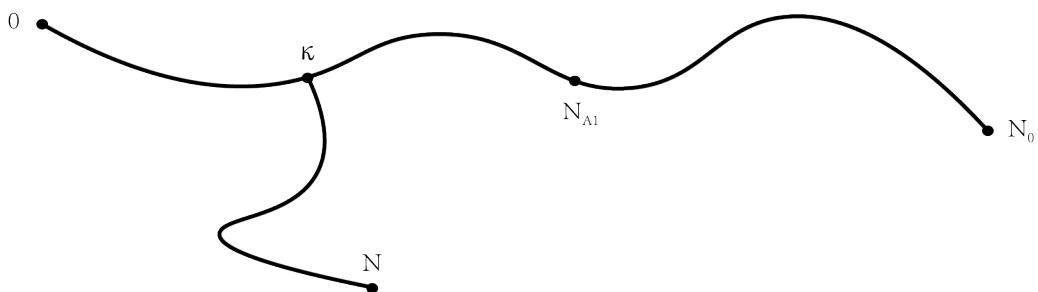


图 2.1 滑动聚合物示意图

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， i 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 ($num_1 \neq num_2$):

$$C'_{AA}(x) = 3 \times 2F_{num_1-num_2}^f(x) + 3g_{D-num}^f(x) \quad (2.17)$$

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：

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

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：

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

(主链A左侧-主链A右侧)

$$\begin{aligned} F_{i-ii}^f &= \frac{1}{N^2} \int_0^\kappa dn \int_\kappa^{\kappa+N_{A2}} dm \exp\left[\frac{x}{N}(n-m)\right] \quad (n < m) \\ &= \frac{1}{x^2} \int_0^{\frac{fx}{3}} dn \int_{\frac{fx}{3}}^{\frac{x(1+f)}{3}} dm \exp[(n-m)] \\ &= \frac{1}{x^2} \left[\exp\left(-\frac{x(1+f)}{3}\right) - \exp\left(-\frac{fx}{3}\right) - \exp\left(-\frac{x}{3}\right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

(主链A左侧-滑动支链)

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

(主链A右侧-滑动支链)

$$g_{D-i} = \frac{2}{x^2} \left[\exp \left(-\frac{x}{3} \right) - 1 + \frac{x}{3} \right] \tag{2.23}$$

(滑动支链)

$$g_{D-ii} = \frac{2}{x^2} \left[\exp \left(-\frac{xf}{3} \right) - 1 + \frac{xf}{3} \right] \tag{2.24}$$

(主链A左侧)

$$g_{D-iii} = \frac{2}{x^2} \left[\exp \left(-\frac{x(1-f)}{3} \right) - 1 + \frac{x(1-f)}{3} \right] \tag{2.25}$$

(主链A右侧)

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

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

考虑支链A可以滑动，既有：

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

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

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).