

场论推导基础

赵胜达

目录

第一章 单原子流体	1
第二章 随机行走模型	3
2.1 自由连接链模型	3
2.1.1 末端距	3
2.1.2 均方回转半径	5
2.1.3 配分函数	6
2.1.4 约化分布函数	7
2.2 高斯链模型	8
2.2.1 配分函数与传播子	9
2.2.2 密度算符与矩	11
2.2.3 结构因子	13
第三章 二嵌段聚合物溶液	16
3.1 配分函数	16
3.2 自洽场求解	18
3.3 高斯涨落	20
第四章 聚电解质溶液	23
4.1 相似性与差异性	23
4.2 RPA	24

第一章 单原子流体

假设在确定体积 V 的三维空间内含有 n 个原子，有全体原子的空间分布情况可表示为 $\mathbf{r}^n = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_n)$ ，其中 \mathbf{r}_j 表示第 j 个原子在三维空间中的位置坐标。我们需要考虑系统的总势能能够分解为原子间的两两相互作用的势能，则可写出正则系综（ n ， V 和温度 T 保持不变）下的配分函数：

$$Z = \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}^n \exp[-\beta H_0 - \beta/2 \sum_{j \neq k}^n \mu(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|)] \quad (1.1)$$

其中 H_0 为粒子本身的动能哈密顿量， $\mu(r)$ 表示原子间的两两相互作用势能， $\beta = 1/kT$ 。方便计算，可以用 δ 函数重写原子间的二体作用势能，即引入粒子密度算符 $\hat{\rho} \rightarrow$

$\sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)$ ，从而将两体相互作用改写为密度场与密度场之间的相互作用（由于不同原子间的相互作用类型相同、性质相同，即可用同一函数表示）。由此可以对公式(1.1)进行重写：

$$Z = \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}^n \exp[-\beta H_0 - \beta U(\mathbf{r}^n)] \quad (1.2)$$

$$U(\mathbf{r}^n) = 1/2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \hat{\rho}(\mathbf{r}) \mu[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| + \varepsilon] \hat{\rho}(\mathbf{r}') = \mathcal{H}[\rho] \quad (1.3)$$

其中 $\varepsilon \rightarrow 0^+$ 。

下一步，易知密度场在全空间的积分和为1(定义)。表示为：

$$\int \mathcal{D}[\rho] \delta(\rho - \hat{\rho}) = 1 \quad (1.4)$$

其中 $\int \mathcal{D}[\rho]$ 表示在全空间中对密度的积分，附加的 δ 函数则是为了保证 ρ 和 $\hat{\rho}$ 的一致性。可以对 δ 函数进行傅里叶展开，从而引入共轭场 ω 。即：

$$\begin{aligned} 1 &= \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] \delta(\rho - \hat{\rho}) \\ &= \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] \frac{1}{(2\pi)^3} \int^{(3)} \mathcal{D}[\omega(\mathbf{r})] \exp[i\omega(\mathbf{r})(\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho})] \end{aligned} \quad (1.5)$$

将公式(1.5)代入公式(1.2)中，即可得到：

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}^n e^{-\beta H_0 - \beta \mathcal{H}[\rho]} \\ &= \frac{1}{n!} \int d\mathbf{r}^n \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] \frac{1}{(2\pi)^3} \int^{(3)} e^{i\omega(\mathbf{r})(\rho(\mathbf{r}) - \hat{\rho})} \mathcal{D}[\omega(\mathbf{r})] e^{-\beta H_0 - \beta \mathcal{H}[\rho]} \\ &= \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] e^{-\beta \mathcal{H}[\rho]} \int^{(3)} \frac{\mathcal{D}[\omega(\mathbf{r})]}{n!(2\pi)^3} e^{i\omega(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}^n e^{-i\omega\hat{\rho} - \beta \hat{H}_0} \\ &= \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] e^{-\beta \mathcal{H}[\rho]} \int^{(3)} \frac{\mathcal{D}[\omega(\mathbf{r})]}{n!(2\pi)^3} e^{i\omega(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} \left(\int d\mathbf{r} e^{-i\omega(\mathbf{r}) \sum_l \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) - \beta E_i} \right)^n \\ &= \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] e^{-\beta \mathcal{H}[\rho]} \int^{(3)} \frac{\mathcal{D}[\omega(\mathbf{r})]}{n!(2\pi)^3} e^{i\omega(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} \left(\int d\mathbf{r} e^{-i\omega(\mathbf{r}) - \beta E_i} \right)^n \\ &= \int \mathcal{D}[\rho(\mathbf{r})] e^{-\beta \mathcal{H}[\rho]} \int^{(3)} \frac{\mathcal{D}[\omega(\mathbf{r})]}{n!(2\pi)^3} e^{i\omega(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})} (V \mathcal{Q}[i\omega])^n \\ (\text{重写泛函形式}) &= e^{-\beta \mathcal{F}^{id}} \int \mathcal{D}[\rho] e^{-\beta \mathcal{H}[\rho]} \int \frac{\mathcal{D}[\omega]}{(2\pi)^3} e^{-\mathcal{F}^{en}[\rho, \omega]} \end{aligned} \quad (1.6)$$

其中 $\rho = \rho(\mathbf{r})$ 和 $\omega = \omega(\mathbf{r})$ 为泛函形式的简记， $\mathcal{Q}[i\omega] = V^{-1} \int d\mathbf{r} e^{-i\omega(\mathbf{r}) - \beta E_i}$ 为单个原子的配分函数，即 E_i 表示单个原子的动能。 $\mathcal{F}^{en}[\rho, \omega] \equiv -i\omega\rho - n \ln \mathcal{Q}[i\omega]$ 为关联自由能， $-\beta \mathcal{F}^{id} \equiv -\ln(V^n/n!)$ 为单原子自由能。

第二章 随机行走模型

假设研究的聚合物尺度远大于原子尺度，即可采用以下近似：溶液可看作连续介质，而对高分子链使用粗粒化模型，如“高斯链模型”等。下面介绍一些基本的简单高分子模型。

2.1 自由连接链模型

假设一条线性聚合物由 N 个单体顺序连接构成，单体与相邻单体之间的距离和取向用“键矢”来表示，键矢的长度为定值 b_0 ，键矢的空间取向是完全随机的。故高分子链的构象可以假设成通过 N 次方向无规、步长固定的步行结果。这一模型称为自由连接模型。

2.1.1 末端距

可以看出上述模型下高分子链的自由度为 $N + 1$ ，即需要确定 $N + 1$ 个片段的位置（ N 个连接）即可确定整条链的状态信息。可以写出分布函数为：

$$\Psi(\{\mathbf{r}_n\}) = \prod_{n=1}^N \psi(\mathbf{r}_n) \quad (2.1)$$

其中 $\psi(\mathbf{r}_n)$ 表示定长 b_0 的连接在全空间上的随机分布，既有： $\psi(r) = \delta(|r| - b_0) / 4\pi b_0^2$ 且 $\int d\mathbf{r} \psi(r) = 1$ 。

考虑末端距 (end-to-end distance) 以表征高分子的大小, 有:

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0 = \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \quad (2.2)$$

又因为 $\langle \mathbf{r}_n \rangle = 0$ 时有 $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$, 故考虑二阶矩 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ 以描述高分子的特征长度。定义有:

$$\bar{R} \equiv \langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} = \langle (\mathbf{R}_N - \mathbf{R}_0)^2 \rangle^{1/2} \quad (2.3)$$

对于自由连接链, 有 $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \langle \mathbf{r}_n \rangle \cdot \langle \mathbf{r}_m \rangle = 0 (n \neq m)$, 则有 $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{n,m=1}^N \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{r}_n^2 \rangle + 2 \sum_{n>m} \langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = Nb_0^2$ 。

还可以考虑该模型下末端距的概率分布函数 (利用公式(2.1)):

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{R}, N) &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \delta \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \right) \Psi(\{\mathbf{r}_n\}) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \dots \int d\mathbf{r}_N \times \exp \left(i\mathbf{k} \cdot \left(\mathbf{R} - \sum_{n=1}^N \mathbf{r}_n \right) \right) \Psi(\{\mathbf{r}_n\}) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \prod_{n=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) \psi(\mathbf{r}_n) \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \left[\int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) \right]^N \end{aligned} \quad (2.4)$$

而后通过引入极坐标系以及对小量进行近似, 可得 (细节见Doi书^[1]):

$$\begin{aligned} \Phi(\mathbf{R}, N) &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} \exp \left(-\frac{N\mathbf{k}^2 b^2}{6} \right) \\ &= (2\pi)^{-3} \prod_{\alpha=x,y,z} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dk_{\alpha} \exp(i k_{\alpha} R_{\alpha} - N k_{\alpha}^2 b^2 / 6) \right] \\ &= (2\pi)^{-3} \prod_{\alpha=x,y,z} \left(\frac{6\pi}{Nb^2} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{3}{2Nb^2} R_{\alpha}^2 \right) \\ &= \left(\frac{3}{2\pi Nb^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nb^2} \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

2.1.2 均方回转半径

我们还可以定义均方回转半径 \mathbf{R}_g 以衡量聚合物的聚集程度，其平方定义为高分子链上所有原子/片段的距离平方，即有：

$$\mathbf{R}_g^2 \equiv \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle \quad (2.6)$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_G)^2 \rangle \quad (2.7)$$

其中有 \mathbf{R}_G 表示高分子链的质心位置，即 $\mathbf{R}_G = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \mathbf{R}_n$ 。数学上可以简单证明 \mathbf{R}_g 的两种表达方式等价，有：

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_g^2 &= \frac{1}{N} \sum_n \langle \mathbf{R}_n^2 - 2\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_G + \mathbf{R}_G^2 \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_n \left\langle \mathbf{R}_n^2 - 2\frac{\mathbf{R}_n}{N} \cdot \sum_m \mathbf{R}_m + \frac{1}{N^2} \sum_{m,i} \mathbf{R}_m \cdot \mathbf{R}_i \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \sum_n \mathbf{R}_n^2 - \frac{1}{N^2} \sum_{n,m} \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_m \right\rangle \\ &= \left\langle \sum_{m,m} \frac{1}{2N^2} (\mathbf{R}_n^2 - 2\mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_m + \mathbf{R}_m^2) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2N^2} \sum_{n,m} \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)^2 \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

则对于自由连接链，有：

$$\mathbf{R}_g^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j>i}^{N-1} \langle (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \rangle \quad (2.9)$$

$$= \frac{1}{N^2} \sum_{i=0}^{N-1} \sum_{j>i}^{N-1} (b^2 |i - j|) \quad (2.10)$$

$$\approx \frac{b^2 N}{6} (N \rightarrow \infty) \quad (2.11)$$

2.1.3 配分函数

为方便，我们定义本小节中的 N 为高分子链上的链接数量，即高分子含 $N + 1$ 个原子。由此可以写出体系的配分函数为：

$$Z_0 = \int d\mathbf{r}^{N+1} \exp [-\beta U_0 (\mathbf{r}^{N+1})] \quad (2.12)$$

其中有 $\mathbf{r}^{N+1} = (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ， $U_0 (\mathbf{r}^{N+1})$ 则表示 $N + 1$ 个粒子的位置势能。并且上式在构型空间中进行观测，故积分维度为 $N + 1$ 。同时可以给出联合概率密度的表达式：

$$P_0 (\mathbf{r}^{N+1}) = Z_0^{-1} \exp [-\beta U_0 (\mathbf{r}^{N+1})] \quad (2.13)$$

可以看出其满足玻尔兹曼分布^[2]。并引入归一化系数： $\int d\mathbf{r}^{N+1} P_0 (\mathbf{r}^{N+1}) = 1$ 。

一般地，考虑自由连接链具有 $N + 1$ 的自由度，我们可以使用高分子链末端原子的位置 \mathbf{r}_0 和依次其余 N 个原子的成键位移增量 $\mathbf{b}^N = (\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \dots, \mathbf{b}_N)$ 以替代 $\mathbf{r}^{N+1} = (\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ， $U_0 (\mathbf{r}^{N+1})$ 对高分子链进行描述，其中有 $\mathbf{b}_i \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$ 。其优势在于位置势能函数 U_0 仅与 \mathbf{b}^N 有关，而与链末端原子的位置 \mathbf{r}_0 无关。因此可以重写体系的配分函数公式(2.12)以及联合概率(2.13)如下：

$$Z_0 = V \int d\mathbf{b}^N \exp [-\beta U_0 (\mathbf{b}^N)] \quad (2.14)$$

$$P_0 (\mathbf{r}_0, \mathbf{b}^N) = Z_0^{-1} \exp [-\beta U_0 (\mathbf{b}^N)] \quad (2.15)$$

特别地，自由连接链只对键长进行限制，而并不限制键的空间指向分布。因此每个键 \mathbf{b}_i 在空间指向上都是均匀分布，且彼此独立（即是独立同分布的）。既有 $|\mathbf{b}_i| = b$ 。因此进行如下表示： $\mathbf{b}_i = b\mathbf{n}_i$ ，其中 $\mathbf{n}^N = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N)$ 是独立且均匀分布在球面上的 N 个单位向量。因此对于自由连接链模型，其满足以下联合概率分布：

$$P_0 (\mathbf{r}_0, \mathbf{n}^N) = \frac{1}{V} \left(\frac{1}{4\pi} \right)^N \quad (2.16)$$

其中有 $\int d\mathbf{r}_0 \int d\mathbf{n}^N P_0 (\mathbf{r}_0, \mathbf{n}^N) = 1$ ， $\int d\mathbf{n}^N$ 则表示在球面上的 N 个积分。

2.1.4 约化分布函数

与其他系统不同，探索理想链模型的统计性质的另一种有用的方法是直接计算端到端向量的概率分布函数。其提供了配分函数的一种新的书写形式，并为计算机计算提供了可行的算法。特别感兴趣的是约化分布函数（reduced distribution function） $p_0(\mathbf{r}, j)$ ，其表示具有 $j+1$ 片段的高分子的末端粒子（即第 j 号粒子）在位置 \mathbf{r} 处的概率。其满足 $\int d\mathbf{r} p_0(\mathbf{r}, j) = 1$ 。

我们可以假设链的构型为单独粒子在空间中的一系列随机行走轨迹，即可借用随机过程的相关理论，通过不断迭代转移概率（自由连接链中即为固定长度的全空间均匀分布）以生成整条链的构型。即有：

$$p_0(\mathbf{r}, j) = \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{n} p_0(\mathbf{r} - b\mathbf{n}, j-1) \quad (2.17)$$

上式中的因子 $1/(4\pi)$ 表示与添加键的方向相关的均匀转移概率在单位球面上的积分值。这样的方程在随机过程理论中被称为查普曼-柯尔莫哥罗夫方程（van Kampen, 1981）^[2]。该理论把自由连接链看作是一步马尔可夫过程的一个实例应用，因为转移概率仅与连接链上相邻粒子的位置有关。可以看到这种方式非常适合进行数值计算。

一般地，有傅里叶变换和其逆变换：

$$\hat{f}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \hat{f}(\mathbf{k}) \quad (2.19)$$

将其代入公式(2.17)中，即可得到：

$$\begin{aligned} \hat{p}_0(\mathbf{k}, j) &= \frac{1}{4\pi} \int d\mathbf{n} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{n}} \hat{p}_0(\mathbf{k}, j-1) \\ &= j_0(b|\mathbf{k}|) \hat{p}_0(\mathbf{k}, j-1) \end{aligned} \quad (2.20)$$

其中 $j_0(x) \equiv (\sin x)/x$ 为球面贝塞尔函数。因此可对上式进行递归计算（依次计算 $j = 1, 2, \dots, N$ ）得到：

$$\hat{p}_0(\mathbf{k}, N) = [j_0(b|\mathbf{k}|)]^N \hat{p}_0(\mathbf{k}, 0) \quad (2.21)$$

特别的情况对应于初始条件 $p_0(\mathbf{r}, 0) = \delta\Phi\mathbf{r}\Psi$ ，其中 $\delta(\mathbf{r})$ 是三维 Dirac delta 函数。这表明链的起始端（粒子 0）被限制为原点。可以由此计算公式(2.5)。

2.2 高斯链模型

2.1 章节的结论可以进行一般化推广。如当键长 b_0 并非常数值时，也能得到类似的结论。如果键长的取值满足高斯分布，且键能为一般形式的弹性势能，我们便得到了高斯链模型，即满足：

$$\psi(r) = \left[\frac{3}{2\pi b^2} \right]^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2b^2}\right) \quad (2.22)$$

明显满足 $\langle r^2 \rangle = b^2$ 。

由此可以写出系统的能量为：

$$U_0(\{\mathbf{R}_n\}) = \frac{3}{2b^2} k_B T \sum_{n=1}^N (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2 \quad (2.23)$$

且高斯链模型的概率分布函数为：

$$\begin{aligned} \Psi(\{\mathbf{r}_n\}) &= \prod_{n=1}^N \left[\frac{3}{2\pi b^2} \right]^{3/2} \exp\left[-\frac{3\mathbf{r}_n^2}{2b^2}\right] \\ &= \left[\frac{3}{2\pi b^2} \right]^{3N/2} \exp\left[-\sum_{n=1}^N \frac{3(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2}{2b^2}\right] \end{aligned} \quad (2.24)$$

更一般地，我们可以用连续函数来描述高斯链，即可以将 $\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1}$ 替换为 $\partial\mathbf{R}_n/\partial n$ ，故上式可以重写为：

$$\Psi[\mathbf{R}_n] = \left[\frac{3}{2\pi b^2} \right]^{3/2} \exp\left[-\frac{3}{2b^2} \int_0^N dn \left(\frac{\partial\mathbf{R}_n}{\partial n} \right)^2\right] \quad (2.25)$$

这一分布被称为Wiener分布。

且有约化分布函数^[2]：

$$p_0(\mathbf{r}, s + \Delta s) = \int d(\Delta\mathbf{r}) \Phi(\Delta\mathbf{r}; \mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}) p_0(\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}, s) \quad (2.26)$$

2.2.1 配分函数与传播子

特别的，在场论推导中，我们可以将粒子的非键连相互作用看作粒子和场的相互作用。由此可以重写势能函数为：

$$\begin{aligned} U(\mathbf{r}^{N+1}) &= U_0(\mathbf{r}^{N+1}) + U_1(\mathbf{r}^{N+1}) \\ &= \sum_{i=1}^N h(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}|) + k_B T \sum_{i=0}^N w(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (2.27)$$

其中第一项 $U_0(\mathbf{r}^{N+1})$ 表示键连相互作用，即相邻成键粒子间的相互作用能。而第二项 $U_1(\mathbf{r}^{N+1})$ 为非键连相互作用，即粒子与其他非成键粒子的相互作用，在场论中可以看作粒子与外场的相互作用。因此在离散高斯链模型中，有： $h(x) = 3k_B T x^2 / (2b^2)$ 和 $\beta U_1(\mathbf{r}^{N+1}) = \int d\mathbf{r} w(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r})$ 。其中密度算符定义为：

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=0}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (2.28)$$

由此，我们可以探究在外场作用下，高分子链的构型与理想链（只考虑键连相互作用的高分子链）直接的构型差异。故可以定义正规化配分函数为：

$$Q[w] \equiv \frac{Z[w]}{Z_0} = \frac{\int d\mathbf{r}^{N+1} \exp[-\beta U(\mathbf{r}^{N+1})]}{V \left(\int d\mathbf{b} \exp[-\beta h(|\mathbf{b}|)] \right)^N} \quad (2.29)$$

其反映的是外场的引入对系统构型的影响。其中分母为公式(2.14)，即理想链的配分函数。

将公式(2.27)代入公式(2.28)，可以发现 $Q[w]$ 可以分为成键相互作用项和非成键相互作用项两部分，而其中成键相互作用可用归一化成键转移概率（Normalized bond transition probability）表示：

$$\Phi(\mathbf{r}) = \frac{\exp[-\beta h(|\mathbf{r}|)]}{\int d\mathbf{r} \exp[-\beta h(|\mathbf{r}|)]} = \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3|\mathbf{r}|^2}{2b^2}\right) \quad (2.30)$$

因此公式(2.28)可重写为:

$$Q[w] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}^{N+1} [e^{-w(\mathbf{r}_N)} \Phi(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{N-1}) e^{-w(\mathbf{r}_{N-1})} \Phi(\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_{N-2}) \dots e^{-w(\mathbf{r}_2)} \Phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) e^{-w(\mathbf{r}_1)} \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0) e^{-w(\mathbf{r}_0)}] \quad (2.31)$$

不难发现公式(2.31)中存在一定的递归关系, 我们定义传播子 $q(\mathbf{r}, j; [w])$ 以进一步描述:

$$q(\mathbf{r}, 0; [w]) = \exp[-w(\mathbf{r})] \quad (2.32)$$

$$q(\mathbf{r}, j+1; [w]) = \exp[-w(\mathbf{r})] \int d\mathbf{r}' \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') q(\mathbf{r}', j; [w]) \quad (2.33)$$

同时有:

$$Q[w] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N; [w]) \quad (2.34)$$

其中 $q(\mathbf{r}, j; [w])$ 表示第 $j+1$ 位原子处在 \mathbf{r} 处的统计权重。

传播子更重要的应用在于其可以对正规化配分函数 $Q[w]$ 进行分解, 即考虑链中某个节点编号为 j , 有:

$$Q[w] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N-j; [w]) \exp[w(\mathbf{r})] q(\mathbf{r}, j; [w]) \quad (2.35)$$

其表示分别从链的两段到达 j 节点的概率累计 (本质是对配分函数(2.31)在节点 j 处进行拆分)。

类似的, 在连续高斯链模型中, 上述推导思路同样适用。既有定义密度算符为:

$$\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \int_0^N ds \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}(s)) \quad (2.36)$$

且有正规化配分函数为:

$$\begin{aligned}
Q[w] &\equiv \frac{Z[w]}{Z_0} = \frac{\int \mathcal{D}[\mathbf{r}] \exp(-\beta U_0[\mathbf{r}] - \beta U_1[\mathbf{r}, w])}{\int \mathcal{D}[\mathbf{r}] \exp(-\beta U_0[\mathbf{r}])} \\
&= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}^{N_s+1} [e^{-\Delta s w(\mathbf{r}_{N_s})} \Phi(\mathbf{r}_{N_s} - \mathbf{r}_{N_s-1}) e^{-\Delta s w(\mathbf{r}_{N_s-1})} \\
&\quad \times \Phi(\mathbf{r}_{N_s-1} - \mathbf{r}_{N_s-2}) \dots e^{-\Delta s w(\mathbf{r}_2)} \\
&\quad \times \Phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) e^{-\Delta s w(\mathbf{r}_1)} \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0) e^{-\Delta s w(\mathbf{r}_0)}]
\end{aligned} \tag{2.37}$$

代入公式(2.24)并令 $\Delta s \equiv N/N_s$ 即可得到:

$$Q[w] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N; [w]) \tag{2.38}$$

$$q(\mathbf{r}, 0; [w]) = \exp[-\Delta s w(\mathbf{r})] \tag{2.39}$$

$$q(\mathbf{r}, s + \Delta s; [w]) = \exp[-\Delta s w(\mathbf{r})] \int d\mathbf{r}' \Phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}') q(\mathbf{r}', s; [w]) \tag{2.40}$$

其中, 当 $\Delta s \rightarrow 0$ 时, 可以对公式(2.40)进行积分拓展^[2], 从而得到扩散方程:

$$\frac{\partial}{\partial s} q(\mathbf{r}, s; [w]) = \frac{b^2}{6} \nabla^2 q(\mathbf{r}, s; [w]) - w(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s; [w]) \tag{2.41}$$

2.2.2 密度算符与矩

首先, 我们考虑计算受化学势 $\omega(\mathbf{r})$ 影响的单个柔性聚合物的平均粒子数 (段数, segment) 密度的问题。此密度可定义为:

$$\rho(\mathbf{r}; [w]) \equiv \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{[w]} \tag{2.42}$$

可以注意到 $\omega[\mathbf{r}]$ 和 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 是共轭变量, 因此 $-\ln Q[\omega]$ 对 $\omega[\mathbf{r}]$ 的泛函导数即为 $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ 平均值。如在离散高斯链的模型中, 可以得到如下等式:

$$-\frac{\delta \ln Q[w]}{\delta w(\mathbf{r})} = -\frac{1}{Q[w]} \frac{\delta Q[w]}{\delta w(\mathbf{r})} = \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{[w]} \tag{2.43}$$

先以泛函的形式重新表示单链的配分函数，即有：

$$Q[w] \equiv \frac{Z[w]}{Z_0} = \frac{\int \mathcal{D}[\mathbf{r}] \exp(-\beta U_0[\mathbf{r}] - \beta U_1[\mathbf{r}, w])}{\int \mathcal{D}[\mathbf{r}] \exp(-\beta U_0[\mathbf{r}])} \quad (2.44)$$

既有：

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q[w]}{\delta w(\mathbf{r})} &= \frac{1}{V} \sum_{j=0}^N \int d\mathbf{r}^{N+1} [e^{-w(\mathbf{r}_N)} \Phi(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{N-1}) e^{-w(\mathbf{r}_{N-1})} \Phi(\mathbf{r}_{N-1} - \mathbf{r}_{N-2}) \\ &\quad \times \dots e^{-w(\mathbf{r}_j)} (-1) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \Phi(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j-1}) e^{-w(\mathbf{r}_{j-1})} \\ &\quad \times \dots e^{-w(\mathbf{r}_2)} \Phi(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) e^{-w(\mathbf{r}_1)} \Phi(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0) e^{-w(\mathbf{r}_0)}] \\ &= -\frac{e^{w(\mathbf{r})}}{V} \sum_{j=0}^N q(\mathbf{r}, N-j; [w]) q(\mathbf{r}, j; [w]) \\ &= -\frac{e^{w(\mathbf{r})}}{V} \int ds q(\mathbf{r}, N-s; [w]) q(\mathbf{r}, s; [w]) \quad (\text{连续形式}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

因此可以得到：

$$\rho(\mathbf{r}; [w]) = \frac{e^{w(\mathbf{r})}}{VQ[w]} \sum_{j=0}^N q(\mathbf{r}, N-j; [w]) q(\mathbf{r}, j; [w]) \quad (2.46)$$

取连续条件 $N_s \rightarrow \infty, \Delta s = N/N_s \rightarrow 0$ 有：

$$\rho(\mathbf{r}; [w]) = \int_0^N ds \rho(\mathbf{r}, s; [w]) \quad (2.47)$$

$$\rho(\mathbf{r}, s; [w]) = \frac{1}{VQ[w]} q(\mathbf{r}, N-s; [w]) q(\mathbf{r}, s; [w]) \quad (2.48)$$

更一般地，在数学上可将配分函数视为系统的矩母函数，因此可求得其各阶矩的大小。以高斯链模型为例，我们可以发现其一阶矩即为密度算符：

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{[w]} = -\frac{\delta \ln Q[w]}{\delta w(\mathbf{r})} = -\frac{1}{Q[w]} \frac{\delta Q[w]}{\delta w(\mathbf{r})} \quad (2.49)$$

类似地，可以写出二阶矩的表达式为：

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_{[w]} = \frac{1}{Q[w]} \frac{\delta^2 Q[w]}{\delta w(\mathbf{r}) \delta w(\mathbf{r}')} \quad (2.50)$$

根据求导法则，不难得到：

$$\langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_{[w]} - \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \rangle_{[w]} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_{[w]} = \frac{\delta^2 \ln Q[w]}{\delta w(\mathbf{r}) \delta w(\mathbf{r}')} \quad (2.51)$$

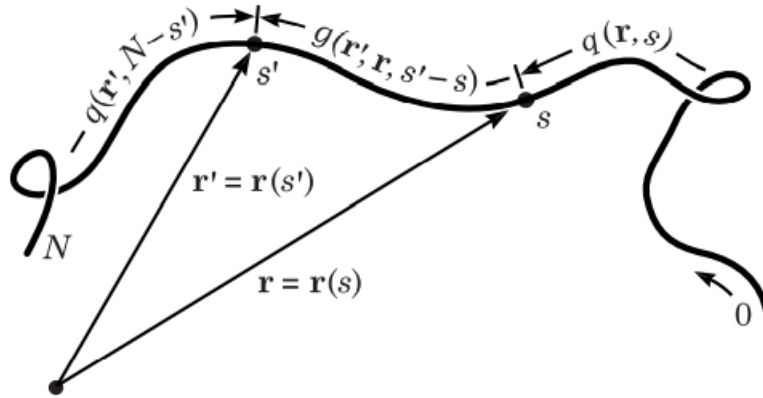
代入公式(2.40)即可对上式进行求解，有：

$$\begin{aligned} \langle \hat{\rho}(\mathbf{r}) \hat{\rho}(\mathbf{r}') \rangle_{[w]} &= \frac{1}{VQ[w]} \int_0^N ds \int_0^s ds' q(\mathbf{r}, N-s; [w]) \\ &\quad \times g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s-s'; [w]) q(\mathbf{r}', s'; [w]) \\ &\quad + \frac{1}{VQ[w]} \int_0^N ds' \int_0^{s'} ds q(\mathbf{r}', N-s'; [w]) \\ &\quad \times g(\mathbf{r}', \mathbf{r}, s'-s; [w]) q(\mathbf{r}, s; [w]) \end{aligned} \quad (2.52)$$

其中 $g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s; [w])$ 满足公式(2.41)，即表示边界受到限制的传播子^[2]：

$$\frac{\partial}{\partial s} g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s; [w]) = \frac{b^2}{6} \nabla^2 g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s; [w]) - w(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', s; [w]) \quad (2.53)$$

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}', 0; [w]) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.54)$$



2.2.3 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:

$$\sum_{n,m=1}^{N_0} a_n a_m^* \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \quad (2.55)$$

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:

$$|a|^2 \sum_{n,m=1}^{N_0} \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \quad (2.56)$$

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:

$$g(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N_0} \sum_{n,m}^{N_0} \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle \quad (2.57)$$

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 , 即可得到:

$$g(\mathbf{k}) \equiv \frac{1}{N} \sum_{n,m}^N \langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left\langle \frac{\sin (|\mathbf{k}| |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|)}{|\mathbf{k}| |\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m|} \right\rangle \quad (2.58)$$

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:

$$\begin{aligned} g(k) &= \frac{1}{N} \sum_{n,m} \left\langle 1 - \frac{1}{6} k^2 (R_n - R_m)^2 + \dots \right\rangle \\ &= N \left(1 - \frac{1}{3} k^2 R_g^2 + \dots \right) \end{aligned} \quad (2.59)$$

而对于高斯链, 我们有 $\langle \exp [i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)] \rangle = \exp \left[-\frac{b^2 k^2}{6} |n - m| \right]$, 进而得

到^[3]：

$$g(k) = \frac{1}{N} \int_0^N dn \int_0^N dm \exp \left[-\frac{b^2 k^2}{6} |n - m| \right] = N f(k^2 R_g^2) \quad (2.60)$$

$$f(x) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x) \quad (2.61)$$

第三章 二嵌段聚合物溶液

3.1 配分函数

考虑三维自由空间中的 n 条由 N 段聚合物片段组成的聚合物系统。假定 n 条聚合物链都有相似的结构，即由连续的 n_A 段A型聚合物和 n_B 段B型聚合物组成。有体系不可压缩，既有体积 $V = nN/\rho$ ，且有 $f = n_A/N = f_A$ ， $f_B = n_B/N$ 。尝试写出系统正则系综下的配分函数：

$$Z = \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(s)] \exp [-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_e)] \times \delta [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1] \quad (3.1)$$

其中 \mathcal{H}_0 表示聚合物的键连哈密顿量， \mathcal{H}_e 则表示非键连相互作用引起的哈密顿量变化， $\delta [\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1]$ 为系统不可压缩条件， $\beta = 1/kT$ 。特别地，体系配分函数在形式上与单类型片段聚合物链并无差别，具体差异在于如何求解 \mathcal{H}_0 和 \mathcal{H}_e 。按照高斯链的一般形式，可得：

$$\frac{\mathcal{H}_0}{k_B T} = \frac{3}{2b^2} \sum_{i=1}^n \int_0^N ds \left[\frac{d\mathbf{R}_i(s)}{ds} \right]^2 \quad (3.2)$$

$$\frac{\mathcal{H}_E}{k_B T} = \chi \rho_0 \int d\mathbf{r} \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

其中 $\alpha = A, B$ 表示A、B两种聚合物片段类型，且有密度算符定义为：

$$\rho_0 \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{r}) \equiv \sum_{i=1}^n \int_0^{Nf_\alpha} ds \delta [\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(s)] \quad (3.4)$$

一般地，由 δ 函数的傅里叶变换，有恒等式：

$$\begin{aligned}\delta[\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1] &= \delta[1 - (\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}))] \\ &= \frac{1}{(2\pi)^V} \int^{(V)} \mathcal{D}[\xi] e^{i\xi[1 - (\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}))]} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned}1 &= c_\alpha^{-1} \int \mathcal{D}[\phi_\alpha] \delta(\phi_\alpha - \hat{\phi}_\alpha) \\ &= c_\alpha^{-1} \int \mathcal{D}[\phi_\alpha] \frac{1}{(2\pi)^V} \int^{(V)} \mathcal{D}[\omega_\alpha] e^{i\omega_\alpha(\phi_\alpha - \hat{\phi}_\alpha)} \end{aligned} \quad (3.6)$$

其中 c_α 表示对应 α 组分在系统中的占比，已经由公式(3.5)引入了限制条件，作为常系数在以下推导中省略。下面在配分函数(3.1)中继续引入恒等式(3.5)进行场论推导，既有：

$$\begin{aligned}Z &= \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(\mathbf{s})] \exp[-\beta(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_e)] \times \delta[\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1] \\ &= \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(\mathbf{s})] \iint \frac{\mathcal{D}[\phi_A] \mathcal{D}[\phi_B]}{(2\pi)^{2V}} \\ &\quad \int \mathcal{D}[\omega_A] \exp[i\omega_A((\phi_A - \hat{\phi}_A))] \int \mathcal{D}[\omega_B] \exp[i\omega_B((\phi_B - \hat{\phi}_B))] \\ &\quad \times \frac{1}{(2\pi)^V} \int^{(V)} \mathcal{D}[\xi] e^{i\xi[1 - (\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}))]} \\ &= \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(\mathbf{s})] \iint \frac{\mathcal{D}[\phi_A] \mathcal{D}[\phi_B]}{(2\pi)^{2V}} \\ &\quad \int \mathcal{D}[\omega_A] \exp[i\omega_A((\phi_A - \hat{\phi}_A))] \int \mathcal{D}[\omega_B] \exp[i\omega_B((\phi_B - \hat{\phi}_B))] \\ &\quad \times \frac{1}{(2\pi)^{NV}} \int^{(V)} \mathcal{D}[\xi] \exp\left\{\int d\mathbf{r} i\xi[1 - (\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}))]\right\} \end{aligned} \quad (3.7)$$

一般地，有 $\exp\{\int d\mathbf{r} i\xi[1 - (\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}))]\}$ 作为附加密度场的限制条件， ξ 场在计算时用来控制系统的精准程度，因此为推导方便，关于 ξ 场的部分可以作为常数项，即可单位化为1。从而进一步推导配分函数为（交换积分次序， Z_0 和分母系数等不受泛函

积分影响的项重写入泛函中)：

$$\begin{aligned}
 Z &= \int \mathcal{D}[\phi_A, \phi_B] e^{-\beta \mathcal{H}^E} \int \frac{\mathcal{D}[\omega_A, \omega_B]}{(2\pi)^{(N+2)V}} e^{\{i(\omega_A \phi_A + \omega_B \phi_B)\}} \int \mathcal{D}[\mathbf{R}(s)] e^{-\beta \mathcal{H}^0} e^{-i(\omega_A \hat{\phi}_A + \omega_B \hat{\phi}_B)} \\
 &= \int \mathcal{D}[\phi_A, \phi_B] e^{-\beta \mathcal{H}^E} \int \frac{\mathcal{D}[\omega_A, \omega_B]}{(2\pi)^{(N+2)V}} e^{\{i(\omega_A \phi_A + \omega_B \phi_B)\}} Q Z_0 \\
 &= \frac{Z_0}{(2\pi)^{(N+2)V}} \int \mathcal{D}[\phi_A, \omega_A, \phi_B, \omega_B] e^{-\mathcal{F}[\phi_A, \omega_A, \phi_B, \omega_B]} \\
 &= \int \mathcal{D}[\phi_A, \omega_A, \phi_B, \omega_B] e^{-\mathcal{F}[\phi_A, \omega_A, \phi_B, \omega_B]}
 \end{aligned} \tag{3.8}$$

其中有单链组成系统的的配分函数定义为 ($\alpha = A, B$)：

$$Q \equiv Z_0^{-1} \int \mathcal{D}\{\mathbf{R}(s)\} \exp \left\{ \int ds \left[\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds} \right]^2 - \sum_{\alpha} \int ds \omega_{\alpha} [\mathbf{R}(s)] \right\} \tag{3.9}$$

$$Z_0 = \int \mathcal{D}\{\mathbf{R}(s)\} \exp \left\{ \int ds \left[\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds} \right]^2 \right\} \tag{3.10}$$

而自由能：

$$\begin{aligned}
 \mathcal{F}[\phi_A, \omega_A, \phi_B, \omega_B] &= \beta \mathcal{H}^E - i(\omega_A \phi_A + \omega_B \phi_B) - \ln Q \\
 &= \chi \rho_0 \int d\mathbf{r} \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - i \int d\mathbf{r} [\omega_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + \omega_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})] - \ln Q \\
 &= \chi \rho_0 \int d\mathbf{r} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - i \int d\mathbf{r} [\omega_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) + \omega_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})] - \ln Q
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

其中由于 δ 函数的限制作用可认为 $\hat{\phi}_{\alpha} = \phi_{\alpha}$ 。

3.2 自洽场求解

根据定义有单链的配分函数为：

$$\begin{aligned}
 Q^0 &= Z_0^{-1} \exp \left\{ \int ds \left[\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds} \right]^2 - \sum_{\alpha} \int ds \omega_{\alpha} [\mathbf{R}(s)] \right\} \\
 &\equiv \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N-s; [w]) \exp[w_A(\mathbf{r})] \exp[w_B(\mathbf{r})] q(\mathbf{r}, s; [w])
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

其中考虑 q 的计算时需要区分A、B链，同时有：

$$\frac{\mathcal{F}[\phi_A, \omega_A, \phi_B, \omega_B]}{N\rho_0} = \chi N \int d\mathbf{r} \phi_A(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r}) - i \int d\mathbf{r} [\omega_A(\mathbf{r})\phi_A(\mathbf{r}) + \omega_B(\mathbf{r})\phi_B(\mathbf{r})] - \ln Q^0 \quad (3.13)$$

根据自由能公式(3.11)即可求解自洽场方程,从而得到平均场 $\{\omega_\alpha^*, \phi_\alpha^*\}$, 即满足以下条件:

$$\left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \omega_\alpha} \right|_{\omega_\alpha = \omega_\alpha^*, \phi_\alpha = \phi_\alpha^*} = \left. \frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_\alpha} \right|_{\omega_\alpha = \omega_\alpha^*, \phi_\alpha = \phi_\alpha^*} = 0 \quad (3.14)$$

则有对其在平均场 $\{\omega_\alpha^*, \phi_\alpha^*\}$ 附近展开有:

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta i\omega_A} = \phi_A^* - \frac{N}{Q^0[i\omega_A^*]} \frac{\delta Q^0}{\delta i\omega_A} = \phi_A^* - \frac{N}{Q^0[i\omega_A^*]} \exp[i\omega_A^*(\mathbf{r})] \int ds \exp[i\omega_B^*(\mathbf{r})] q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, N-s) \quad (3.15)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta i\omega_B} = \phi_B^* - \frac{N}{Q^0[i\omega_B^*]} \frac{\delta Q^0}{\delta i\omega_B} = \phi_B^* - \frac{N}{Q^0[i\omega_B^*]} \exp[i\omega_B^*(\mathbf{r})] \int ds \exp[i\omega_A^*(\mathbf{r})] q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, N-s) \quad (3.16)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_A} = i\omega_A^* + \chi\rho_0\phi_B^* \quad (3.17)$$

$$\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \phi_B} = i\omega_B^* + \chi\rho_0\phi_A^* \quad (3.18)$$

即可得到以下解:

$$\phi_A^* = \frac{N}{Q^0[i\omega_A^*]} \exp[i\omega_A^*(\mathbf{r})] \int ds \exp[i\omega_B^*(\mathbf{r})] q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, N-s) \quad (3.19)$$

$$\phi_B^* = \frac{N}{Q^0[i\omega_B^*]} \exp[i\omega_B^*(\mathbf{r})] \int ds \exp[i\omega_A^*(\mathbf{r})] q(\mathbf{r}, s) q(\mathbf{r}, N-s) \quad (3.20)$$

$$i\omega_A^* = -\chi\rho_0\phi_B^* \quad (3.21)$$

$$i\omega_B^* = -\chi\rho_0\phi_A^* \quad (3.22)$$

3.3 高斯涨落

为研究系统的相分离性质，还需要考虑系统在平均场附近的涨落，即引入：

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \phi_\alpha^* + \delta\phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

$$\omega_\alpha(\mathbf{r}) = \omega_\alpha^* + \delta\omega_\alpha(\mathbf{r}) \quad (3.24)$$

则有自由能 \mathcal{F} 可在平均场附近展开为： $\mathcal{F} \approx \mathcal{F}^* + \mathcal{F}^{(1)} + \mathcal{F}^{(2)}$ 。而由于平均场的稳定性要求，需要满足 $\mathcal{F}^{(1)} = 0$ 。而剩余项中有 \mathcal{F}^* 表示平均场自由能， $\mathcal{F}^{(2)}$ 则表示由高斯涨落引起的自由能变化。其形式上可写为（可令 $i\omega = \omega$ ）：

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}^{(2)}}{N\rho_0} = & \int d\mathbf{r} \left[\chi N \delta\phi_A(\mathbf{r}) \delta\phi_B(\mathbf{r}) - \sum_\alpha \delta\omega_\alpha(\mathbf{r}) \delta\phi_\alpha(\mathbf{r}) \right] \\ & - \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' C_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\omega_\alpha(\mathbf{r}) \delta\omega_\beta(\mathbf{r}') \end{aligned} \quad (3.25)$$

其中最后一项来自于公式(3.23)和(3.24)对单链配分函数 Q^0 的影响。

可定义链内关联函数为：

$$C_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \frac{\delta^2 \ln Q^0}{\delta\omega_\alpha \delta\omega_\beta} \quad (3.26)$$

并定义 $\delta\phi(\mathbf{r}) \equiv \delta\phi_A(\mathbf{r}) - \delta\phi_B(\mathbf{r})$ 和 $\delta\mu_\pm(\mathbf{r}) \equiv [\delta\omega_A(\mathbf{r}) \pm \delta\omega_B(\mathbf{r})]/2$ 以使关联函数正交化。即可得到：

$$\begin{aligned} \frac{\mathcal{F}^{(2)}}{N\rho_0} = & \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \left\{ \frac{\chi N}{2} \delta\phi(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \right. \\ & - 2\delta\mu_-(\mathbf{r}) \delta\phi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ & - C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\mu_-(\mathbf{r}) \delta\mu_-(\mathbf{r}') - \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\mu_+(\mathbf{r}) \delta\mu_+(\mathbf{r}') \\ & \left. - \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\delta\mu_-(\mathbf{r}) \delta\mu_+(\mathbf{r}') + \delta\mu_+(\mathbf{r}) \delta\mu_-(\mathbf{r}')] \right\} \end{aligned} \quad (3.27)$$

其中使用的符号有：

$$\begin{aligned}
 C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv C_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 2C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + C_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\
 \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv C_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - C_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \\
 \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &\equiv C_{AA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + 2C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + C_{BB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

附：有上式拆分的逆过程：

$$\phi(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \phi(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \tag{3.29}$$

$$4\delta\mu_-(\mathbf{r})\delta\mu_-(\mathbf{r}') = \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') - \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') \tag{3.30}$$

$$4\delta\mu_+(\mathbf{r})\delta\mu_+(\mathbf{r}') = \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') \tag{3.31}$$

$$\begin{aligned}
 &4\delta\mu_-(\mathbf{r})\delta\mu_+(\mathbf{r}') + 4\delta\mu_+(\mathbf{r})\delta\mu_-(\mathbf{r}') \\
 &= \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') - \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') \\
 &\quad + \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') \\
 &= 2\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - 2\delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}')
 \end{aligned} \tag{3.32}$$

$$\begin{aligned}
 &C(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\mu_-(\mathbf{r})\delta\mu_-(\mathbf{r}') + \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\mu_+(\mathbf{r})\delta\mu_+(\mathbf{r}') + \Delta(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\delta\mu_-(\mathbf{r})\delta\mu_+(\mathbf{r}') + \delta\mu_+(\mathbf{r})\delta\mu_-(\mathbf{r}')] \\
 &= \frac{1}{4}(C_{AA} - 2C_{AB} + C_{BB}) \times [\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') - \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}')] \\
 &\quad + \frac{1}{4}(C_{AA} + 2C_{AB} + C_{BB}) \times [\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}')] \\
 &\quad + \frac{1}{4}(C_{AA} - C_{BB}) \times [2\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') - 2\delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}')] \\
 &= C_{AA}\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + C_{BB}\delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + C_{AB}[\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + \delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}')] \\
 &= C_{AA}\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}') + C_{BB}\delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + C_{AB}\delta\omega_A(\mathbf{r})\delta\omega_B(\mathbf{r}') + C_{BA}\delta\omega_B(\mathbf{r})\delta\omega_A(\mathbf{r}')
 \end{aligned} \tag{3.33}$$

对于二嵌段聚合物，有对关联函数为：

$$C_{AA}(x) = g_D(x) \tag{3.34}$$

$$C_{BB}(x) = g_D(x) \tag{3.35}$$

$$C_{AB}(x) = C_{BA}(x) = F(x) \tag{3.36}$$

其中有：

$$g_D(x) = \frac{2}{x^2} [e^{-x} - 1 + x] \quad (3.37)$$

$$F(x) = \frac{1}{x^2} [e^{-2x} - 2e^{-x} + 1] \quad (3.38)$$

即可以重写配分函数为：

$$\mathcal{Z} \approx \exp(-\mathcal{F}^*) \int \mathcal{D} \{ \delta\mu_{\pm}, \delta\phi \} \exp \{ -\mathcal{F}^{(2)} [\delta\phi, \delta\mu_{\pm}] \} \quad (3.39)$$

其中高斯涨落自由能可用RPA关联函数表示为（定义有 $\tilde{C} \equiv C - \Delta \cdot \Sigma^{-1} \cdot \Delta$ ）：

$$\frac{\mathcal{F}^{(2)}}{N\rho_0} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \delta\phi(\mathbf{r}) C_{RPA}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta\phi(\mathbf{r}') \quad (3.40)$$

$$C_{RPA}^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \equiv \left[\tilde{C}^{-1} - \frac{\chi N}{2} I \right](\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left[\frac{C_{AA} + 2C_{AB} + C_{BB}}{4C_{AA}C_{BB} - 4C_{AB}^2} - \frac{\chi N}{2} \right](\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.41)$$

第四章 聚电解质溶液

4.1 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^[4]，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(3.1)相比，除原有的键连哈密顿量 \mathcal{H}_0 （文献(3.1)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(3.1)中公式(2.13)）之外，还需要考虑系统的库仑势：

$$U_e(\{\hat{\rho}_e\}, \{\psi\}) = \int d\mathbf{r} \left[\hat{\rho}_e(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) - \frac{\epsilon}{8\pi} |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (4.1)$$

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：

$$\hat{\rho}_{A,e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_0} \int_0^{fZ_0} dt c_{i,A}(t) z_A e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^0(t)) \quad (4.2)$$

$$\hat{\rho}_{I,e}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n_I} z_I e \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i^I) \quad (4.3)$$

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(3.11)相似的形式，即：

$$\begin{aligned}
\frac{F}{\rho_0 k_B T} = & \int d\mathbf{r} \{ \chi_{AB} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_C(\mathbf{r}) + \chi_{BC} \phi_B(\mathbf{r}) \phi_C(\mathbf{r}) \} \\
& + \int d\mathbf{r} \{ \chi_{AI} \phi_A(\mathbf{r}) \phi_I(\mathbf{r}) + \chi_{BI} \phi_B(\mathbf{r}) \phi_I(\mathbf{r}) + \chi_{CI} \phi_C(\mathbf{r}) \phi_I(\mathbf{r}) \} \\
& + V \left(\frac{1}{f Z_0} \frac{\rho_{0A}}{\rho_0} \bar{\phi}_A \ln \bar{\phi}_A + \frac{1}{Z_c} \frac{\rho_{0C}}{\rho_0} \bar{\phi}_C \ln \bar{\phi}_C + \frac{\rho_{0I}}{\rho_0} \bar{\phi}_I \ln \bar{\phi}_I \right) \\
& - \int d\mathbf{r} \left\{ \sum_j \frac{\rho_{0j}}{\rho_0} \omega_j(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) \right. \\
& \left. + \frac{1}{f Z_0} \frac{\rho_{0A}}{\rho_0} \phi_A(\mathbf{r}) \ln Q_0 + \frac{1}{Z_c} \frac{\rho_{0C}}{\rho_0} \phi_C(\mathbf{r}) \ln Q_C + \frac{\rho_{0I}}{\rho_0} \phi_I(\mathbf{r}) \ln Q_I \right\} \\
& + \int d\mathbf{r} \left\{ \left[\frac{\rho_{0A}}{\rho_0} p_A z_A \phi_A(\mathbf{r}) + \frac{\rho_{0I}}{\rho_0} z_I \phi_I(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) - \frac{\kappa^2}{2} |\nabla \varphi(\mathbf{r})|^2 \right\}
\end{aligned} \tag{4.4}$$

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。

4.2 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^[4]：

$$\frac{\Delta F^{(2)}}{\rho_0 k_B T} = \frac{1}{2} \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^2} \frac{\delta\tilde{\phi}_A(\mathbf{k})\delta\tilde{\phi}_A(-\mathbf{k})}{S_{AA}(\mathbf{k})} \quad (4.5)$$

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C^[4]）：

$$\frac{1}{S_{AA}(\mathbf{k})} = \frac{1}{\bar{\phi}_A Z_A} \left[\frac{1}{g([R_g^A \mathbf{k}]^2)} + \frac{C_A}{[1 + (\lambda \mathbf{k})^2]} \right] + \frac{1}{(1 - \bar{\phi}_A) Z_C g([R_g^C \mathbf{k}]^2)} - 2\chi_{AC} \quad (4.6)$$

参考文献

- [1] DOI M, EDWARDS S F. The theory of polymer dynamics[M]. 1986.
- [2] GLENN, H.FREDRICKSON. The equilibrium theory of inhomogeneous polymers [M]. 2006.
- [3] 赵胜达. Pair Correlation Function[Z]. 2022.
- [4] SUN Y. Theory of phase behavior of weakly charged polyelectrolytes[D]. McMaster University, 2013.