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

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:

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

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：

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

由此我们可以定义结构因子$g(\boldsymbol{k})$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：

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

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：

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

而考虑两个密度场之间的相互作用，则有：

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

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

考虑到$\langle\hat{\rho}(\boldsymbol{r})\hat{\rho}\left(\boldsymbol{r}'\right)\rangle$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]：

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

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：

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

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

$$\langle\ldots\rangle_{\tilde{\psi}} = \int_0^\infty \mathrm{d}r 4\pi r^2\tilde{\psi}(r)\ldots \tag{2.3}$$

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

式进行展开，得到：

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

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

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：

$$
\begin{aligned}
R_g^2 &\equiv \frac{1}{2N^2}\sum_{n,m=1}^{N}\left\langle(\boldsymbol{R}_n-\boldsymbol{R}_m)^2\right\rangle \\
&= \frac{1}{2N^2}\sum_{n=1}^{N}\sum_{m=1}^{N}|n-m|b^2=\frac{1}{2N^2}\int_0^N\mathrm{d}n\int_0^N\mathrm{d}m|n-m|b^2 \\
&= \frac{1}{N^2}\int_0^N\mathrm{d}n\int_0^n\mathrm{d}m(n-m)b^2=\frac{1}{6}Nb^2
\end{aligned}
\tag{2.5}
$$

数学上还有[1] 2.I.20：

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

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

$$
g(k)=\frac{1}{N}\int_0^N\mathrm{d}n\int_0^N\mathrm{d}m\exp\left[-\frac{b^2k^2}{6}|n-m|\right]=Nf\left(k^2R_g^2\right) \tag{2.7}
$$

$$
f(x)=\frac{2}{x^2}\left(\mathrm{e}^{-x}-1+x\right) \tag{2.8}
$$

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：

$$\int \mathrm{d}m \mathrm{e}^{-xm} = -\frac{1}{x}\mathrm{e}^{-xm}$$
$$\int \mathrm{d}m \mathrm{e}^{xm} = \frac{1}{x}\mathrm{e}^{xm}$$

代入公式(2.7)有：

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

（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：

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

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

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

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$g_D(x) = 2(xf+\mathrm{e}^{-xf}-1)/x^2$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：

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

2.4　支链滑动高分子

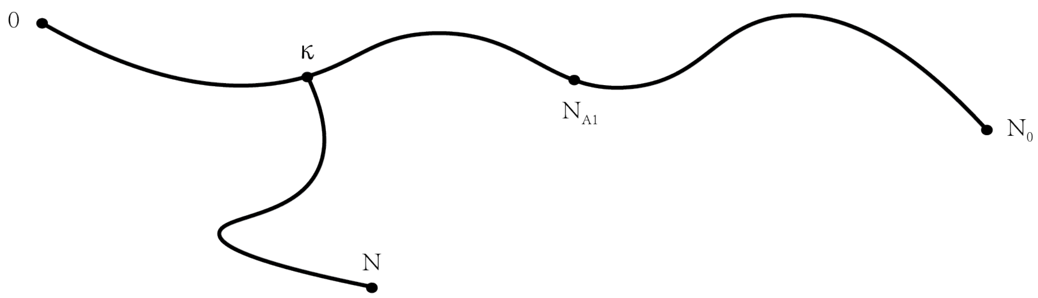

图 2.1 滑动聚合物示意图

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，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（$num_1 \neq num_2$）：

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

而另一侧B组分主链视为普通线性高斯链，有结构因子：

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

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：

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

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：

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

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

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

(主链A右侧-滑动支链)

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

(滑动支链)

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

(主链A左侧)

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

(主链A右侧)

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

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

考虑支链A可以滑动，既有：

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

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

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.