

第 11 章 高分子复杂流体相行为的介观理论

唐萍, 邱枫, 张红东, 杨玉良

(复旦大学高分子科学系)

11.1 引言

软物质 (soft matter) 或复杂流体 (complex fluid) 科学是在化学、物理学、材料学和生物学基础上发展起来的新兴交叉学科。广义而言, 软物质包括胶体分散体系, 聚合物, 液晶, 膜 (membrane), 表面活性剂, 胶束 (micelle), 囊泡 (vesicle), 生物大分子等。“软”是因为相对于纯粹的分子材料而言, 它们对外场的扰动有更敏感响应^[1]。1991 年 P. G. de Gennes 由于在软物质统计理论方面突出的成就被授予诺贝尔物理学奖^[2]。自此以来, 软物质领域的基础研究便日趋活跃。研究软物质体系除了具有重要的实际应用意义外, 还有助于理解一些物理问题的本质: 如对称破缺、守恒律、临界现象与相转移及波动效应等。与其他的复杂流体相比, 高分子复杂流体具有链结构易调可控、弛豫时间长、弛豫时间谱分布宽 (可跨越近 20 个数量级)、熔体黏度高和动力学过程相对较慢等特征。因此, 十分容易对高分子体系的图样生成动力学 (pattern dynamics) 或形态演化 (morphology evolution) 进行实时观察, 易于调控远离平衡态的相形态。这些特征也使得高分子体系表现出特有的复杂性: 例如高分子链存在复杂的拓扑结构和多种类型的共聚合方式, 如嵌段共聚物根据链拓扑结构的不同可分为线形 (linear)、星形 (star)、梳形 (comb) 及环形 (ring) 等, 这些不同构型的分子可自组装 (self-assemble) 形成十分复杂的不同的形态; 高分子熔体的黏弹性对图样及其生成动力学有着十分复杂的影响; 由于高分子的弛豫时间谱很宽, 使其在很小的应变条件下就会出现强烈的非线性行为, 从而表现出独特的形态选择特征。对于高分子材料科学家而言, 高分子体系中的图样生成及其动力学研究直接关系到高分子材料内部结构的形态生成与控制, 从而直接影响到高分子材料最终的性能。

将现有的两种或多种高分子材料共混以期获得优异综合性能的新材料是高分子科学领域研究的重点。然而由于高分子共混物的混合熵很小导致其大多为热力学不相容体系, 不能以分子水平相混合, 就像油-水体系。通常使用机械共混, 如双螺杆挤出机等制备高分子共混物, 共混材料最终的物理机械性能取决于共混体系的相容程度及成型过程中的热历史、应变史, 因此高分子共混物的热力学相容性及相分离动力学研究成为广泛关注的热点。高分子共混物经 spinodal 相分离 (spinodal

decomposition, SD) 可形成两相互相穿透的双连续相结构 (bicontinuous phase) 或经成核增长 (nucleation and growth, NG) 机理相分离形成一相以球状微粒的形式分散在另一相中的球状相结构 (droplet phase)。无论是双连续相还是球状相, 其相结构都是各向同性的。要获得各向异性的相结构, 一种有效的方法是在相分离过程中施加剪切流动。容易想象, 在流场作用下, 聚合物微粒将沿流动方向拉长, 导致高度各向异性的形态生成。剪切对聚合物共混物相行为的影响依赖于剪切速率、剪切应力、温度和共混组成, 可以有两种不同的效应: 一是剪切作用使相容区域扩大, 即剪切致相容 (shear induced mixing SIM); 二是剪切致分相 (shear induced demixing SID)。与聚合物溶液相比, 剪切致相容是聚合物共混物中常观察到的现象, 认为这是由于剪切引起的分散作用和液滴破碎所致^[3]。显然, 研究热历史、应变史等对高分子共混物的相分离动力学及其形态演化具有重要的理论和实际应用意义。

描述高分子复杂流体的热力学平衡态相行为最合适的是自洽平均场理论 (Self-Consistent Mean Field Theory, SCMFT)^[4]。SCMFT 是平均场层次上最完善、假设最少的能描述高分子链构型细节的理论, 也是最成功的用于描述嵌段共聚物平衡自组装形态的理论, 能准确区分高分子链的拓扑结构, 如线形、星形、梳形等, 并且能考虑高分子链的细节如不同单体单元间的相互作用参数、链长等分子参数对相行为的影响。

本章将从统计力学角度出发, 讨论高分子复杂流体的热力学平衡态及相分离动力学形态演化的介观理论模拟方法, 结合我们课题组近十年来在这方面所开展的工作并综述这一领域的最新进展。在热力学平衡态方面, 着重讨论场论方法特别是自洽平均场理论 (self-consistent mean-field theory, SCMFT) 在预测高分子复杂流体, 尤其是嵌段共聚物由于微相分离所致的平衡自组装微相结构中的应用; 相分离动力学方面, 介绍时间相关的 Ginzburg-Landau (time-dependent Ginzburg-Landau TDGL) 方程在预测多组分高分子体系相分离动力学及图样生成中的应用, 讨论相分离耦合化学反应、黏弹性反差及外场如剪切场等对体系相分离动力学的影响。另外, 还将介绍动态密度泛函理论 (dynamic density functional theory, DDFT) 用于预测嵌段共聚物自组装形态的相分离动力学, 由于 DDFT 结合了 SCMFT 和 TDGL 方法的优点, 既能考察相分离动力学, 又能考察高分子链的拓扑构型的影响。

11.2 平衡热力学理论

11.2.1 热力学相容性及相界

研究高分子共混物热力学相容性的传统方法是采用 40 年代 Flory-Huggins 建立的格子平均场理论 (lattice mean-field theory), 它最早用于研究高分子溶液, 后

来由 Scott 和 Tompa^[5]将 Flory-Huggins 关于高分子溶液的平均场理论推广到高分子共混体系。根据晶格模型,一个高分子占据晶格中许多相邻的格子,混合熵是由于各单体单元间相互交换位置引起,因此又称为位置熵或结合熵 ΔS_m (combination entropy),混合焓 ΔH_m 由交换能表示,与共混物中新的二元接触对的形成有关,正比于相互作用参数 χ 。二元共混物的 Flory-Huggins 自由能为:

$$f = \Delta H_m - T\Delta S_m = \frac{\varphi_A}{N_A} \ln \varphi_A + \frac{\varphi_B}{N_B} \ln \varphi_B + \chi \varphi_A \varphi_B \quad (11-1)$$

式中, N_A 和 N_B 分别为高分子 A 和 B 的链长, φ_A 和 φ_B 分别为高分子 A 和 B 的体积分数, χ 为 A 链和 B 链的相互作用参数。由于高分子的分子量很大导致其混合熵很小,而大多数高分子共混物具有不利于相容性的排斥相互作用,晶格平均场理论成功解释了为什么大多数高分子共混物是热力学不相容体系。 χ 与温度有关,高分子共混体系的相容性对温度的依赖关系有两种:一种是共混体系高温互溶低温分相,即具有 UCST (upper critical solution temperature) 型相图,如 PB/PI 共混物。另一类是低温互溶高温分相的体系,即具有 LCST (lower critical solution temperature) 型相图,体系存在一个最低临界共溶温度,如 PS/PVME 共混物。

根据 Flory-Huggins 混合自由能就可以得到共混高分子体系的临界点, binodal 和 spinodal 相界,详细可参考文献 6。Binodal 线由两相共存的条件决定,即各组分在共存两相中的化学势 (以及巨正则势) 分别相等。而在 spinodal 线上,混合自由能对组分密度的二阶偏导数为零。图 11-1 是典型的链长相等的二元均聚高分子的共混物 A/B 的相图。相空间分为两相区和单相区, binodal 线以内为两相区;以外为单相区;两相区又分为介稳区 (binodal 与 spinodal 之间的区域) 和不稳区 (spinodal 以内的区域),它们分别对应不同的相分离机理。在介稳区相分离是通过成核增长机理,反向扩散出现球状液滴相

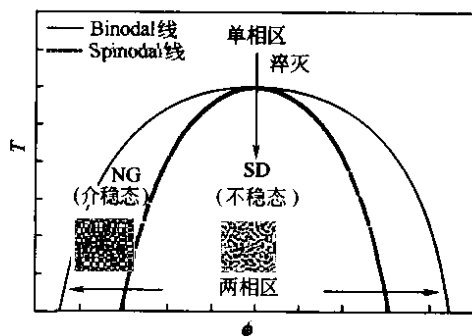


图 11-1 对称链长的 A/B 二元共混物的相图
(临界组成 $\phi_c = 0.5$)^[9]

成核增长机理,反向扩散出现球状液滴相 (droplet phase);而在不稳区相分离通过 spinodal 分相机理,组分互相扩散通常呈

双连续相 (bicontinuous phase),其初期行为可由 Cahn-Hilliard 的线性理论描述^[7],后期由标度理论描述^[8]。

然而对于由不同类型链节通过共价键相连接的嵌段高分子,其独特的分子结构使其只能发生微相 (microphase, mesophase, nanophase) 分离,表现出丰富而复杂的相形态。其相图的计算比较复杂。在弱分凝 (weak segregation) 区域可以采用 Leibler 从无规相近似 (Random Phase Approximation, RPA) 得到的自由能计

算相图^[10]，但是 RPA 是弱分凝近似的结果，不能预测更高分离程度的相结构。而 Kawasaki-Ohta 的密度泛函理论（KO 理论）则适用从弱分凝到强分凝（strong segregation）的区域。以 AB 二嵌段高分子为例，KO 理论中的自由能泛函可写为：

$$F[\Psi(r)] = \int dr \left\{ -\frac{\tau}{2} \Psi^2 + \frac{g}{2} \Psi^4 + \frac{D}{2} (\nabla \Psi)^2 \right\} + \frac{\alpha}{2} \int dr \int dr' G(r-r') [\Psi(r)\Psi(r') - \Psi^2] \quad (11-2)$$

式中，序参量 $\Psi = \phi_A - \phi_B$ ，系数 τ ， g ， D 和 α 均为正，而 $G(r-r')$ 是格林函数且满足 $\nabla^2 G(r-r') = -\delta(r-r')$ 。其中第一项为短程排斥项，表示为 Landau-de-Gennes 自由能；第二项是由于链节相关性所致的长程项。KO 理论适用参数范围宽，经常用于嵌段共聚物微相分离的动力学模拟^[11]。

近年来，关于高分子复杂流体的热力学平衡态研究的最主要的进展是自洽平均场理论（Self-Consistent Mean Field Theory, SCMFT）的出现和发展^[4,12,13]。60 年代 Edwards 将路径积分方法运用于描述高分子体系，从而将凝聚态物理中成熟的场论技巧运用到高分子体系的研究中，为高分子统计场论的发展奠定了基础^[14]。此后，70 年代 Helfand 等人开始发展自洽平均场理论的基本表述，并用于研究高分子共混相分离界面等问题的研究^[15]；到了 80 年代 Noolandi 等人把自洽平均场理论的数学表述发展更完美，并开始用自洽平均场理论研究各种问题^[16]。由于自洽平均场理论本身比较完善和全面，因此自建立以来，其理论表述上基本没有什么变化，而发展和变化的主要是各种计算方法。最突出的就是 Matsen-Schick 的谱方法^[17]和 Drolet-Fredrickson 的实空间计算方法^[18]。当然最近发展的 SCMFT 与密度泛函理论的联用可以把自洽场理论推广到更复杂的软物质体系^[19]。自洽平均场理论可谓是平均场层次上，最为系统、最为准确的理论。SCMFT 除了鞍点近似之外，没有附加任何理论假设，并能够方便地考虑聚合物链构型（architecture）信息，特别是复杂拓扑构型的高分子，如星形高分子，星形嵌段高分子，多嵌段高分子。所以原则上它可以处理任意复杂的多组分高分子体系的热力学问题，并适用于任意的相分离程度。

近年来 SCMFT 已广泛用于研究多组分高分子体系诸多方面的热力学问题，例如能方便地研究共混物相分离界面，吸附^[20]；高分子刷之间相互作用；胶束化和成核^[21]等各种现象；还可以结合 SCMFT 和囊泡（vesicle）的 Helfrich 模型^[22]来研究高分子链锚接囊泡膜复合体系^[23]。另外 SCMFT 最为成功的应用之一是能够预测和确定嵌段共聚物的相结构及相图，并准确考虑高分子链的拓扑构型特点^[17,24,25]。

11.2.2 自洽平均场理论

11.2.2.1 基本概念

根据统计力学，欲求高分子体系的热力学性质，必须知道体系的配分函数

(partition function)。通常, 配分函数可以写为构型积分形式。对于由数目为 n_α 的 α 个组分 (species) 构成的软物质体系, 正则系综 (canonical ensemble) 配分函数为:

$$Z = \left(\prod_{\alpha} \frac{1}{\Lambda_{\alpha}^{3n_{\alpha}} n_{\alpha}!} \right) \int \left[\prod_{\alpha} D^{n_{\alpha}} \mathbf{R}_{\alpha}(\cdot) \right] e^{-H_{\text{total}}[\{\mathbf{R}_{\alpha}(\cdot)\}]} \quad (11-3)$$

式中 Λ_{α} 是组分 n_{α} 的热 deBroglie 波长, 其具体值只影响化学势的绝对值; \mathbf{R}_{α} 是 α 组分的位置矢量; $\mathbf{R}(\cdot)$ 表示的是对整个位置空间的泛函, 为了区别一般的积分, 将这一类应用于统计力学中的泛函积分记为 $\int D\mathbf{R}(\cdot)$, 表示对整个路径的积分, 称为路径积分。体系总的 Hamiltonian 包括每个组分自身的 Hamiltonian 以及组分之间相互作用的 Hamiltonian:

$$H_{\text{total}}[\{\mathbf{R}_{\alpha}(\cdot)\}] = \sum_{\alpha} n_{\alpha} H_{\alpha}^0[\mathbf{R}_{\alpha}(\cdot)] + H_{\text{int}}[\{\mathbf{R}_{\alpha}(\cdot)\}] \quad (11-4)$$

该体系的巨正则系综 (grand canonical ensemble) 的配分函数可类推为:

$$\Xi = \sum_{\{n_{\alpha}=0\}}^{\infty} \left(\prod_{\alpha} \frac{e^{\beta \mu_{\alpha} n_{\alpha}}}{\Lambda_{\alpha}^{3n_{\alpha}} n_{\alpha}!} \right) \int \left[\prod_{\alpha} D^{n_{\alpha}} \mathbf{R}_{\alpha}(\cdot) \right] e^{-H_{\text{total}}[\{\mathbf{R}_{\alpha}(\cdot)\}]} \quad (11-5)$$

上述配分函数表达式具有一般性, 适用于任意的软物质体系。考虑软物质体系可能含有多链节 (monomer) 的组分, 如高分子, 甚至组分还可能由不同类型的链节组成, 如嵌段高分子。假设组分 α 为高分子, 其链长 (链节数) 用 N_{α} 表示, 且体系中共有 κ 种链节类型, 定义高分子链 α 的第 τ 链节的类型为 $\text{type}_{\alpha}(\tau)$, 则其链节序列可以用函数 $\gamma_{\alpha}^{\kappa}(\tau) = \delta[\text{type}_{\alpha}(\tau) - \kappa]$ 表示。显而易见, $\gamma_{\alpha}^{\kappa}(\tau)$ 满足 $\sum_{\kappa} \gamma_{\alpha}^{\kappa}(\tau) = 1$ 。

由此可定义第 κ 种链节的密度算符 $\hat{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r})$:

$$\hat{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{i=0}^{n_{\alpha}} \int_0^{N_{\alpha}} d\tau \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}^i(\tau)] \gamma_{\alpha}^{\kappa}(\tau) \quad (11-6)$$

这种密度算符的定义还可以扩展到含电荷的聚电解质体系^[26]。如果要考虑链节的取向如液晶体系, 还要定义其取向序参量算符^[27]:

$$\hat{S}^{ij}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \sum_{i=0}^{n_{\alpha}} \int_0^{N_{\alpha}} d\tau \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}^i(\tau)] \gamma_{\alpha}^{\kappa}(\tau) \left[u_{\alpha}^{i,i}(\tau) u_{\alpha}^{i,j}(\tau) - \frac{1}{3} \delta^{ij} \right] \quad (11-7)$$

式中, $u_{\alpha}^i(\tau)$ 为 α 组分第 i 个分子的第 τ 链节的取向。

根据这些算符, 可以把相互作用 Hamiltonian 用算符表示:

$$H_{\text{int}}[\{\mathbf{R}_{\alpha}(\cdot)\}] = H_{\text{int}}[\{\hat{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r})\}] \quad (11-8)$$

式中, $\hat{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r})$ 泛指各种算符。由此可见, 算符的定义依赖于 H_{int} 的具体形式。

至此, 上述配分函数仍然十分复杂, 为了便于处理, 引入与各个算符对应的集约变量, 也就是算符的系综平均, 如 $\hat{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r}) = \langle \hat{\rho}_{\kappa}(\mathbf{r}) \rangle$ 。根据 Delta 函数的积分表达形式及其傅里叶积分形式, 式 (11-8) 中的算符满足如下变换:

$$\int D\rho_\kappa \delta[\rho_\kappa - \hat{\rho}_\kappa] = 1$$

$$\delta[\rho_\kappa - \hat{\rho}_\kappa] = \int DW_\kappa e^{-iW_\kappa(\rho_\kappa - \hat{\rho}_\kappa)} \quad (11-9)$$

式中 W_κ 是傅里叶变换的倒易空间变量，后面的讨论将看到 W_κ 是与 ρ_κ 共轭的分子自洽场。式 (11-9) 通常又称为 Hubbard-Stratonovich 变换，在聚合物统计理论中也称作 Edwards 变换^[14]。这些集约变量的引入使得配分函数表达式 (11-4) 和 (11-5) 中的体积密度更容易表达为连续的泛函形式：

$$Z = \int \left[\prod_\kappa (D\rho_\kappa DW_\kappa) \right] e^{-\beta F[\{\rho_\kappa(r), W_\kappa(r)\}]} \quad (11-10)$$

式中自由能泛函 βF 为

$$\beta F = H_{\text{int}} - \int dr \sum_\kappa W_\kappa \rho_\kappa - \sum_\alpha n_\alpha \ln \frac{Q_\alpha[\{W_\kappa\}]}{n_\alpha} \quad (11-11)$$

其中组分 α 在分子自洽场 W_κ 的单链配分函数 Q_α 为：

$$Q_\alpha[\{W_\kappa\}] = \int D\mathbf{R}_\alpha(\cdot) e^{-H_\alpha^0[\mathbf{R}_\alpha(\cdot)]} e^{\int_0^{N_\alpha} d\tau \sum_\kappa W_\kappa[\mathbf{R}_\alpha(\tau)] \gamma_\alpha^\kappa(\tau)} \int d\mathbf{r} q_\alpha(\mathbf{r}, N_\alpha) \quad (11-12)$$

式中 $q_\alpha(\mathbf{r}, N_\alpha)$ 为包含末端链节的分布函数，即：

$$q_\alpha(\mathbf{r}, \tau) = \int D\mathbf{R}_\alpha(0 : \tau) e^{-H_\alpha^0[\mathbf{R}_\alpha(0 : \tau)]} e^{\sum_\kappa \int_0^\tau d\tau' W_\kappa[\mathbf{R}_\alpha(\tau')] \delta[\mathbf{R}_\alpha(\tau) - \mathbf{r}]} \quad (11-13)$$

对于巨正则系综，经过 Hubbard-Stratonovich 变换后，相应的巨配分函数和巨正则势分别如下：

$$\Xi = \int \left[\prod_\kappa (D\rho_\kappa DW_\kappa) \right] e^{-\beta G[\{\rho_\kappa(r), W_\kappa(r)\}]} \quad (11-14)$$

$$\beta G = H_{\text{int}} - \int dr \sum_\kappa W_\kappa \rho_\kappa + \sum_\alpha \frac{e^{\beta \mu} Q_\alpha[\{W_\kappa\}]}{\Lambda_\alpha}$$

其中，巨正则势中用到了关系式 $\sum_{n_\alpha=0}^{\infty} \frac{\Lambda_\alpha^{n_\alpha}}{n_\alpha!} = e^{\Lambda_\alpha}$ 。

现在我们来讨论组分自身的 Hamiltonian。对于刚性组分不具有内部构象，如溶剂、刚棒分子 (rod)、或是硬球等，其 $H_\alpha^0 = 0$ ，链节分布函数可以写成：

$$q_\alpha(\mathbf{r}) = e^{-\int_0^{N_\alpha} d\tau \sum_\kappa W_\kappa(r) \gamma_\alpha^\kappa(\tau)} \quad (11-15)$$

然而，对于具有内部构象的组分，如柔性和半刚性高分子等，则要考虑其内部构象带来的熵。对于柔性高分子可以模型化为 Gaussian 链，假设一个长链柔性高分子由化学统计键长为 b (Kuhn 长度) 的许多个重复的单体单元组成，连续单体间的键长符合 Gaussian 分布^[28]，任一键长矢量的几率满足 Wiener 分布^[14]，其构象由相邻链节间“弹簧”的弹性能决定，又称为 Gaussian 拉伸能 (stretching energy)。

因此柔性高分子自身的 Hamiltonian 为:

$$H_a^0 = \int_0^N d\tau \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa}^*(\tau) \frac{3}{2b_{\kappa}^2} \left[\frac{d\mathbf{R}_{\kappa}(\tau)}{d\tau} \right]^2 \quad (11-16)$$

其中 $3/2b_{\kappa}^2$ 代表链节之间的等效弹性系数。对于 Gaussian 链模型, 其链节的分布类似于粒子在空间的扩散, 其链节分布函数 $q_{\kappa}(\mathbf{r}, \tau)$ 服从如下扩散方程^[28]:

$$\frac{\partial q_{\kappa}(\mathbf{r}, \tau)}{\partial \tau} = \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa}^*(\tau) \left[\frac{b_{\kappa}^2}{6} \nabla^2 q_{\kappa}(\mathbf{r}, \tau) - W_{\kappa}(\mathbf{r}) q_{\kappa}(\mathbf{r}, \tau) \right] \quad (11-17)$$

由此可见 Gaussian 链模型提供了一种连续表征离散无规行走链的方法, 这种 Gaussian 链模型的统计性质不依赖于局部结构而只与有效的键长 b (统计 Kuhn 长度) 和链的总长度 N 有关。

对于半刚性链, 其构象还受到链的弯曲刚性的制约, 通常可以用蠕虫状链 (Worm-Like Chain, WLC) 模型处理, 其自身的 Hamiltonian 为^[29]:

$$H_a^0 = \int_0^N d\tau \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa}^*(\tau) \frac{\epsilon_{\kappa}}{2b_{\kappa}^2} \left[\frac{d^2 \mathbf{R}_{\kappa}(\tau)}{d\tau^2} \right]^2 + \int_0^N d\tau \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa}^*(\tau) \ln \delta \left\{ \left[\frac{d\mathbf{R}_{\kappa}(\tau)}{b_{\kappa} d\tau} \right]^2 - 1 \right\} \quad (11-18)$$

式中, ϵ_{κ} 是表征链刚性的参数, 当 $\epsilon_{\kappa} \rightarrow 0$ 时, WLC 链模型还原成 Gaussian 链模型。

链节分布函数 $q_{\kappa}(\mathbf{r}, \tau)$:

$$\frac{\partial q_{\kappa}(\mathbf{r}, u, \tau)}{\partial \tau} = \sum_{\kappa} \gamma_{\kappa}^*(\tau) \left[b_{\kappa} u \nabla_{\mathbf{r}} q_{\kappa}(\mathbf{r}, u, \tau) - \frac{1}{2\epsilon_{\kappa}} \nabla_u^2 q_{\kappa}(\mathbf{r}, u, \tau) - W_{\kappa}(\mathbf{r}, u) q_{\kappa}(\mathbf{r}, u, \tau) \right] \quad (11-19)$$

接下来讨论组分间相互作用 Hamiltonian, 一般形式为

$$H_{\text{int}} = \sum_{\kappa, \kappa'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' V_{\kappa\kappa'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho_{\kappa}(\mathbf{r}) \rho_{\kappa'}(\mathbf{r}') + \sum_{\kappa, \kappa', \kappa''} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' d\mathbf{r}'' W_{\kappa\kappa'\kappa''}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') \rho_{\kappa}(\mathbf{r}) \rho_{\kappa'}(\mathbf{r}') \rho_{\kappa''}(\mathbf{r}'') + \dots \quad (11-20)$$

对于柔性高分子体系, 可用各向同性的 Flory-Huggins 相互作用表示链节间相互作用。假设链节 κ 和 κ' 间的 Flory-Huggins 相互作用参数为 $\chi_{\kappa\kappa'}$, 其相互作用 Hamiltonian 为:

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \sum_{\kappa, \kappa'} \chi_{\kappa\kappa'} \int d\mathbf{r} \rho_{\kappa}(\mathbf{r}) \rho_{\kappa'}(\mathbf{r}) \quad (11-21)$$

对于聚电解质, 存在静电相互作用。假设电荷密度为 $\rho^e(\mathbf{r})$, 根据库仑定律, 体系的静电相互作用为:

$$H_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho^e(\mathbf{r}) \rho^e(\mathbf{r}')}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (11-22)$$

式中, ϵ 为介电常数。静电作用属于两体远程相互作用, 可以通过高斯积分转化成电场与电荷之间的相互作用。

而对于液晶, 应考虑张量形式的相互作用^[27]:

$$H_{\text{int}} = \nu \int d\mathbf{r} S^{\bar{y}}(\mathbf{r}) : S^{\bar{y}}(\mathbf{r}) \quad (11-23)$$

式中, ν 为 Maier-Saupe 相互作用参数, 表征取向相互作用的强度。

11.2.2.2 平均场近似

虽然泛函 bF (式 11-11) 和 bG (式 11-14) 可以写出, 但配分函数的积分却不易求得, 为此将体系的状态用出现几率最大的状态来代表, 用最可几构象的积分代替对所有构象的积分, 即平均场近似, 因此忽略了浓度涨落的影响, 当高分子的分子量足够大时这种近似是合理的。平均场近似数学上表现为用求被积函数极值 (鞍点近似) 来估计式 (11-10) 和式 (11-14) 中的积分。对方程式 (11-10) 求变分, 这时的泛函 $bF \gg F^{\text{SCFT}} = F[f_k, w_k] = -k_B T \ln Z$ 中的 f_k , w_k 是自由能极小时的鞍点值, 由此得到如下一组自洽场方程组:

$$\omega_k = \frac{\delta H_{\text{int}}}{\delta \rho_k} \quad (11-24)$$

$$\phi_k = - \sum_a \frac{n_a}{Q_a} \frac{\delta Q_a}{\delta W_k} \quad (11-25)$$

其中

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_a}{\delta W_k} &= \int D\mathbf{R}_a(\cdot) e^{-H_0^a[\mathbf{R}_a(\cdot)]} e^{\int_0^{N_a} dt i \sum_k \omega_k |\mathbf{R}_a(t)| \gamma_k^a(t)} \int_0^{N_a} d\tau \gamma_k^a(\tau) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_a(\tau)] \\ &= \int_0^{N_a} d\tau \gamma_k^a(\tau) \int D\mathbf{R}_a(\cdot) \left\{ e^{-H_0^a[\mathbf{R}_a(\cdot)]} e^{\int_{\tau}^{N_a} dt' i \sum_k \omega_k |\mathbf{R}_a(t')| \gamma_k^a(t')} \right. \\ &\quad \left. e^{\int_0^{\tau} dt' i \sum_k \omega_k |\mathbf{R}_a(t')| \gamma_k^a(t')} \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_a(\tau)] \right\} \\ &= \int_0^{N_a} d\tau \gamma_k^a(\tau) q_a(\mathbf{r}, \tau) q_a^*(\mathbf{r}, \tau) \end{aligned} \quad (11-26)$$

式中, $q_a(\mathbf{r}, \tau)$ 和 $q_a^*(\mathbf{r}, \tau)$ 分别是包含链的两个端点的分布函数, 满足扩散方程。为了区分经过变分处理 (平均场近似) 所得到的鞍点值, 原来的密度场和外场 ρ_k 和 W_k 分别用 f_k 和 w_k 代替。

另外, 对自由能泛函的变分还可能受各种限制条件的制约。最常见的是不可压缩性限制, 即 $\sum_k \rho_k = \rho_0$ (其中, ρ_0 是参考链节的密度)。对限制条件有两种处理方法: 一是在配分函数上乘以 $\prod_r \delta[\sum_k \rho_k(\mathbf{r}) - \rho_0]$, 并把 δ 函数用其傅里叶形式表示, 最终在自由能泛函中表现为 $\int d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) [\sum_k \rho_k(\mathbf{r}) - \rho_0]$; 二是采用 Lagrangian 乘因子法直接在自由能中加一项, 所以 $\xi(\mathbf{r})$ 可认为是满足不可压缩性条件的 Lagrangian 乘因子。经过变分后, 分子自洽场中含有 $\xi(\mathbf{r})$:

$$\omega_k = \frac{\delta H_{\text{int}}}{\delta \rho_k} + \xi(\mathbf{r}) \quad (11-27)$$

11.2.3 嵌段高分子的自洽平均场理论

对于嵌段高分子体系,除了满足 Gaussian 链的构型状态之外,还需考虑符合嵌段分子特征的构型,例如,线形嵌段高分子不同嵌段的一端必须存在化学键相连接等。这里以线形 ABC 三嵌段共聚物为例,考虑 n 个线形 ABC 三嵌段共聚物分子,每个分子的聚合度为 N ,占有的总体积为 V ,共聚物组成的体积分数为 f_A 和 f_B ($f_C = 1 - f_A - f_B$)。用一个变量 s 标记沿高分子链段的参数,在链的起点,即 A 链段的开始端 $s=0$,在 AB 和 BC 链段的连接处,分别为 $s=f_A$, $s=f_A+f_B$;在链的终点, $s=1$ 。高分子链段的端链几率分布函数 $q(\mathbf{r}, s)$ 表示在位置 \mathbf{r} 处找到链段 s 的几率,在 \mathbf{r} 处找到包含 A 链段的链段 s 的几率 $q^+(\mathbf{r}, s)$ 满足下面的扩散方程^[14,15]:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{Na^2}{6} \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - [\gamma_A(s)\omega_A(\mathbf{r}) + \gamma_B(s)\omega_B(\mathbf{r}) - \gamma_C(s)\omega_C(\mathbf{r})]q(\mathbf{r}, s) \quad (11-28)$$

式中, a 是聚合物链段的 Kuhn 统计链长; $\omega_K(\mathbf{r})$ ($K=A, B, C$) 是作用在组分 K 上的自洽场,如果 s 属于 K 链段, $\gamma_K(s)=1$, 否则 $\gamma_K(s)=0$ 。几率 $q(\mathbf{r}, s)$ 的初始条件为: $q(\mathbf{r}, 0)=1$ 。在 \mathbf{r} 处找到包含 B 链端的链段 s 的几率 $q^+(\mathbf{r}, s)$ 为:

$$\frac{\partial q^+(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = -\frac{Na^2}{6} \nabla^2 q^+(\mathbf{r}, s) + [\gamma_A(s)\omega_A(\mathbf{r}) + \gamma_B(s)\omega_B(\mathbf{r}) + \gamma_C(s)\omega_C(\mathbf{r})]q^+(\mathbf{r}, s) \quad (11-29)$$

几率 $q^+(\mathbf{r}, s)$ 的初始条件为: $q^+(\mathbf{r}, N)=0$ 。单链的配分函数 Q :

$$Q = \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (11-30)$$

注意 Q 与链段参数 s 无关。体系的自由能泛函为:

$$F/nk_B T = -\ln(Q/V) + (1/V) \int d\mathbf{r} [\chi_{AB} N \phi_A \phi_B + \chi_{BC} N \phi_B \phi_C + \chi_{AC} N \phi_A \phi_C - \omega_A \phi_A - \omega_B \phi_B - \omega_C \phi_C - \xi(1 - \phi_A - \phi_B - \phi_C)] \quad (11-31)$$

式中, ϕ_A , ϕ_B 和 ϕ_C 分别是由链段 A, B 和 C 的局部体积分数归一化的单体密度场, $\xi(\mathbf{r})$ 确保体系满足不可压缩性条件的 Lagrange 乘因子。由上式可知高分子链的构象熵由局部的拉伸能 (stretching energy) 表示; 嵌段高分子间的短程相互排斥作用由不可压缩性条件保证; 局域焓 $k_B T \chi_{AB} \int \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ 表示其余的相互作用。因此 SCMFT 能反映嵌段共聚物的 3 个重要信息, 即: 链的构型、不可压缩性 (短程相互排斥作用) 及不相似链段间的热力学不相容性^[30]。

根据自洽场理论, 采用鞍点 (saddle-point) 近似估计式 (11-31) 中的积分。式 (11-31) 对 ϕ_A , ϕ_B , ϕ_C , ω_A , ω_B , ω_C , ξ 变分求极小, 在鞍点满足如下自洽场

方程组：

$$\omega_A(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AC} N \phi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (11-32)$$

$$\omega_B(\mathbf{r}) = \chi_{AB} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \phi_C(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (11-33)$$

$$\omega_C(\mathbf{r}) = \chi_{AC} N \phi_A(\mathbf{r}) + \chi_{BC} N \phi_B(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (11-34)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) + \phi_C(\mathbf{r}) = 1 \quad (11-35)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_0^{f_A N} ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (11-36)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_{f_A N}^{(f_A + f_B) N} ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (11-37)$$

$$\phi_C(\mathbf{r}) = \frac{V}{NQ} \int_{(f_A + f_B) N}^N ds q(\mathbf{r}, s) q^+(\mathbf{r}, s) \quad (11-38)$$

方程式 (11-32) 至式 (11-38) 就是正则系综中线形 ABC 三嵌段共聚物的自洽场方程组。此方程组必须自洽求解，它的物理意义是引入辅助外场，通过鞍点近似，将原本复杂的多体相互作用问题简化成了一条高分子链处于其他高分子链所形成的场中，高分子链的密度分布决定了外场的大小，而外场的大小反过来又影响密度分布，这种互相依赖关系决定了外场在数学上必须自洽，此外场也因此称作自洽场。运用下面 (11.2.4 节) 的实空间方法，数值自洽求解此自洽场方程组便可得到嵌段共聚物的平衡自组装形态及其相图。

11.2.4 自洽场理论的数值求解方法

对于采用鞍点近似得到的 SCMFT 方程组只能采取数值方法自洽求解，因此数值实现自洽场方程的求解一直以来成为 SCMFT 应用的关键和难点。自然，各种近似求解自洽场方程组的方法先后应运而生，例如，由 Meier 和 Helfand 等提出的强分凝理论 (strong-segregation)^[15,31,32]，假设相分凝程度 $\chi N \rightarrow \infty$ ，随后被 Semenov^[33] 推广应用到描述层状相、柱状相及球状相，这也成为目前普遍采纳的强分凝形式。与之相反，Leibler^[10] 的弱分凝 (weak-segregation) 理论在弱分凝极限情况下，采用无规相近似 (random phase approximation RPA) 将 SCMFT 展开为 Landau 形式求解自洽场方程组。另外，密度泛函理论是基于 RPA 的近似密度展开求解 SCFT 方程^[34,35]，通常只能得到定性结果，不能定量表征嵌段共聚物体系的热力学行为。总之，以上方法均是除鞍点近似之外，还采用了其他假设近似求解自洽场方程组，因此与完整的 SCMFT 相比，要么定量分析的精确度降低，如密度泛函；要么只适合某些极限特例，如强分凝和弱分凝理论。直到 Matsen^[17] 的谱方法 (spectral method) 的提出，才使得除鞍点近似之外不另外附加任何其他假设的 SCMFT 的精确求解得以实现，并适合弱分凝和中等程度相分凝的情况。

11.2.4.1 谱方法

谱方法^[17]就是根据已知结构的对称性，把具有空间依赖性的函数变量用基函

数展开, 然后把自洽场方程的数值求解转化为确定各个基函数的贡献:

$$\begin{aligned}\rho_k(\mathbf{r}) &= \sum_{i=0}^{\infty} p_i f_i(\mathbf{r}) \\ \omega_k(\mathbf{r}) &= \sum_{i=0}^{\infty} w_i f_i(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (11-39)$$

式中, 基函数 $f_i(\mathbf{r})$ 为正交完备集。根据自洽场方程, 基函数必须满足两个前提: 一是它是 Laplacian 算符的本征函数集; 二是基函数具有与事先假设的有序结构相同的晶格对称性, 可以在晶体结构手册中查到相应对称性周期结构的基函数^[36]。将基函数展开的函数变量代入自洽场方程组, 处理得到的是关于 $\{p_i, w_i\}$ 的复杂的非线性代数方程组, 通常需要采用 Quasi-Newton 方法求解, 如 Broyden 法^[17], Shi 和 Noolandi 采用的 Picard 迭代法^[30]。

Matsen-Schick 的谱方法是计算嵌段共聚物微相分离相图的有效办法, 通过对称性的指定, 有效减少搜索的相空间, 从而提高计算的效率; 而且该方法可以准确确定微相结构的自由能, 从而能够准确确定相边界。它在弱相分离到中等程度相分离区域 ($\chi N < 50$) 的计算具有很高的准确性, 对于强分离极限增加基函数的数目还是可以得到理想的结果。图 11-2 给出 Matsen 和 Schick 用谱方法计算的 AB 二嵌段共聚物的相图和形态示意图, 同时也给出实验的形态加以对照^[38]。Matsen 和 Schick 的理论和后来的实验证明图中的 OBDD 相是热力学亚稳相, 应为稳定的 Gyroid 相所取代。

11.2.4.2 实空间方法

Matsen-Schick 的谱方法的效率是建立在已知结构的对称性的基础上。这种结构对称性是通过实验发现, 理论预测或事先猜测得到的, 不可能筛选复杂嵌段共聚物未知的新形态, 特别是随着嵌段组分数的增加及链拓扑结构的改变而带来的更加复杂的相结构具有很大的局限性。理论上任何结构都可以用基函数展开, 但是如果结构不具有对称性, 就难以用有限数目的基函数准确表示。具体的基函数数目取决于目标相结构的复杂性和计算结果的精确性。基函数数目的增加将直接增加计算量。针对这一问题, 近年来发展起来的伪谱方法 (pseudo-spectral)^[39,40]以及 Frickson 的实空间直接求解自洽场方程组的组合筛选法 (combinatory screening) 均不需要假设相结构的对称性, 从而大大促进了对更加复杂的嵌段共聚物相结构的预测^[13,18,41], 大大提高了计算效率及探索新形态的可能性。

实空间直接求解方法^[13,18,41~43]的步骤为: 首先给定一初始外场 $w_K(\mathbf{r})$, 通过解扩散方程求出分布函数 $q(\mathbf{r}, s)$ 和 $q^+(\mathbf{r}, s)$, 从而求出 A、B 链段的平均体积分数 $f_K(\mathbf{r})$, 由此链段密度又得到一个新的外场, 将此新外场抽出一小部分与旧外场混合, 作为下一步迭代用的新外场, 如此反复迭代直至得到稳定相 (自洽)。最好的算法应该是使迭代过程尽可能快地收敛, 并同时保证数值稳定, 因此实空间数值求

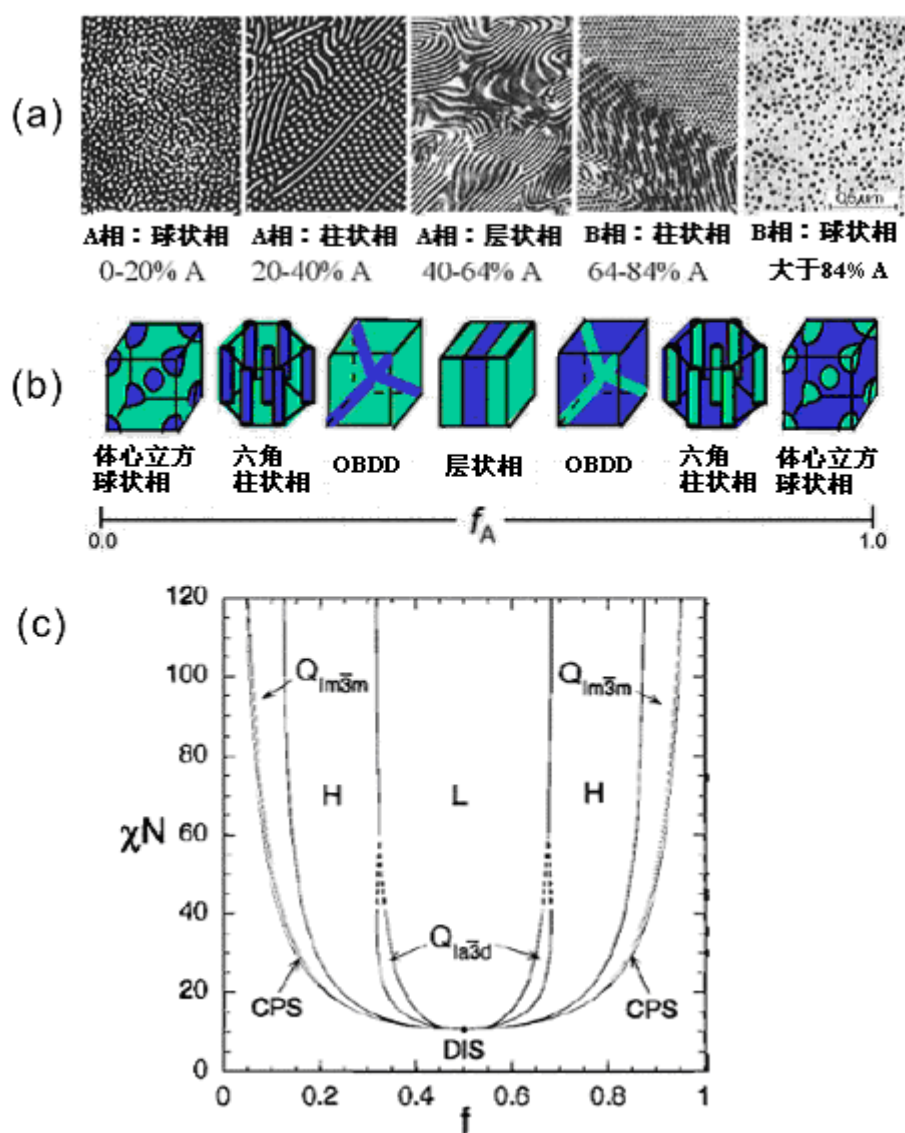


图 11-2 AB 两嵌段共聚物的形态及相图

(a) PD-PS 两嵌段共聚物的自组装形态^[37]; (b) AB 两嵌段共聚物自组装形态示意图^[37]; (c) 平均场理论计算的 AB 两嵌段共聚物的相图^[38]; L—层状相; H—六角柱状相; $Q_{1a\bar{3}d}$ —Gyroid 相; $Q_{1m\bar{3}m}$ —体心立方堆积球状相; CPS—密堆积球状相; DIS—无序相; 虚线—外推的相界

解方法的关键是如何求解混合新旧外场的迭代算法及求解分布函数 $q(r, s)$ 和 $q^+(r, s)$ 的扩散方程。常用的迭代算法有简单共混方法^[41]和 Anderson 共混方法^[44~46]。分布函数 $q(r, s)$ 和 $q^+(r, s)$ 的扩散方程可由伪谱方法^[39, 40]或 Crank-

Nicolson 方法和交替方向隐式方法 (Alternating direction implicit ADI)^[47,48] 解出。以 2D 空间中线形 ABC 三嵌段共聚物为例, 具体步骤为:

① 选取可变尺寸 $L_x \times L_y$ 的正方形网格, 首先为每个网格格点赋一个自由选取的无规初始场 $\omega_K(\mathbf{r})$;

② $\xi(\mathbf{r})$ 的初值赋为:

$$\xi(\mathbf{r}) = \frac{\omega_A + \omega_B + \omega_C}{3} \quad (11-40)$$

③ 运用 Crank-Nicolson 离散方法并结合交替隐式 alternating-direct implicit (ADI) 算法^[47], 求解扩散方程式 (11-28) 和 (11-29), 得到 $0 \leq s \leq 1$ 时的 q 和 q^+ 。

④ 根据方程式 (11-36) 至 (11-38) 求出链段 A, B 及 C 的浓度 (体积分数) 及对应的场 $\omega_K(\mathbf{r})$ [方程式 (11-32) 至 (11-34)];

⑤ 更新势场 $\omega_K(\mathbf{r})$:

$$\omega_A^{nw} = \omega_A^{old} + \lambda [\chi_{AB} N(\phi_B - f_B) + \chi_{AC} N(\phi_C - f_C) + \xi - \omega_A^{old}] \quad (11-41)$$

值得注意的是最终的相结构不依赖于 λ 参数的选取, 在我们的线形和星形 ABC 三嵌段的相结构的模拟中 λ 参数取为 0.1, λ 越大, 收敛速度越快, 但越易导致数值不稳定。

⑥ 选择 $\xi(\mathbf{r})$ 来满足体系的不可压缩性条件:

$$\xi(\mathbf{r}) = \gamma [1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}) - \phi_C(\mathbf{r})] \quad (11-42)$$

γ 取 1~2, 同样最终的相结构与 γ 参数的取值无关;

⑦ 再返回步骤③, 如此反复迭代, 直到每一步迭代的自由能收敛到 10^{-6} 。

由此可见, 这种实空间求解自洽场方程组的方法就是通过反复迭代最后达到自洽, 即得到最终这些势场及浓度场的鞍点值, 这种求解方法只关心最终的平衡态。因此迭代过程中的这些场的中间值并不代表真实的动力学过程, 而是一个将这些场的值快速松弛到鞍点值的过程。

这种实空间求解方法完全不需要事先假设相结构的对称性, 因此对一些未知新的嵌段共聚物形态的预测十分有效, 这也是实空间直接迭代求解的最大优点。但是这种解法容易停留在自由能为局部极小的亚稳态, 特别是对一些多嵌段且相互作用参数不对称的体系。通过我们的计算经验证明, 有效的方法是使用不同的随机初始场, 通过组合筛选得到最终的相形态; 再就是在迭代过程中对外场加以扰动, 从而破坏亚稳态重新进入稳定态, 相当于实验上的退火处理。另外, 研究表明网格的尺寸 $L_x \times L_y$ 同样影响形态^[42], 事实上如果网格的尺寸与相结构的周期不匹配, 这时的边界效应就会很突出, 相当于在受限情况下求解自洽场方程组, 显然这样得到的形态不是无约束嵌段共聚物本体的相结构。为避免这一缺陷, 需要在一个合理的网格尺寸范围内优化形态 (一般网格尺寸大约在 5~10 个相结构周期, 既可以克服格子边界的影响, 又不会使计算量增大许多, 同时还能保证相结构的规整度), 通

过改变网格的尺寸, 搜索自由能最小所对应的形态。当然, 为了更加准确判别所得到的形态是否是真正的稳定态, 可用 Matsen 的谱方法^[17]进一步比较、鉴别。

11.2.5 三嵌段共聚物自组装形态及相图

由于嵌段高分子自组装成的有序微相结构, 其尺度通常在 100nm 以下, 近年来利用嵌段高分子的有序自组装形成的结构作为模板 (template) 来制备尺寸更小, 点阵更稠密, 更加精细、规整的人工微结构^[49], 例如纳米点或纳米管的阵列、电子器件、无机介孔分子筛、光子晶体等^[4, 50]。嵌段高分子自组装而成的有序形态的最大优点是可以通过简单调节嵌段高分子的组成、分子量、分子链构型以及选择具有不同相互作用参数的单体等分子参数, 方便地得到种类繁多及不同尺寸的形态从而满足特定模板的需要。

最简单的嵌段高分子是 AB 两嵌段高分子, 有两个独立变化的分子参数决定体系的有序相形态。过去几十年对 AB 两嵌段高分子在实验和理论上已进行了广泛研究, 其中运用自洽平均场理论 (SCMFT) 计算出的 AB 两嵌段高分子的相图与实验结果十分吻合^[51], 发现共有 4 种热力学上稳定的有序微相形态: 层状相、Gyroid 相、柱状相和球状相^[4]。描述 AB 两嵌段高分子相形态的分子参数有两个, 即 χN 和一个独立变化的共聚物组成 f_A ($f_B = 1 - f_A$), χN 决定了微相分离程度, 在临界组成 $f_A = 0.5$ 时, $\chi N \geq 10.5$ 才能发生微相分离, 最终有序相形态是由链的拉伸和两相界面张力二者之间的竞争平衡来决定。随着组成嵌段高分子的不同单体种类数增加, 嵌段高分子链的拓扑结构和影响相形态的分子参数会急剧增加, 使得其形态变得更加丰富和复杂。

11.2.5.1 线形 ABC 三嵌段高分子

对于线形 ABC 三嵌段高分子, 除了 3 个相互独立的链段单元间的相互作用参数 χ_{AB} , χ_{BC} 和 χ_{AC} 外, 还有两个独立的共聚物组成变量 f_A 和 f_B ($f_C = 1 - f_A - f_B$)。另外, 不同的链段序列结构, ABC, BAC, ACB 都会影响三嵌段高分子的相形态^[43, 52~55]。为了减少数值计算的复杂程度及加快计算速度, 本文在 $L_x \times L_y$ 二维矩形网格空间采用周期性边界条件进行模拟计算, 高分子的聚合度设为 100, 网格的空间步长取为 $dx = dy = a$, a 是高分子链的统计 Kuhn 链长。由于高分子链的回转半径 (radius of gyration) $R_g^2 = Na^2/6$, 且嵌段共聚物的有序相结构的周期约为 $D \approx 2R_g$, 因此网格的空间步长约为 $0.1D$ 。网格尺寸 L_x 和 L_y 大致为 $\sim 10R_g$ 。显然, 2D 模拟不可能得到 3D 特征的形态, 如体心立方晶格 (bcc) 及复杂的 gyroid 相结构, 但是 2D 计算却能呈现 3D 中真实形态的主要特征, 特别是那些具有平移对称性的相结构, 如层状相 (lamellae)、柱状相 (cylinder) 等并且 2D 计算还能适用于那些薄膜厚度与嵌段链的 R_g 相比拟的薄膜。

由于模拟的网格尺寸对最终相形态结构有很大的影响, 模拟是对 L_x 和 L_y 均在 22, 24, 26, ..., 32 个单位尺度范围内任意组合, 对全部组合 (即共有 $6 \times 6 = 36$ 个模拟尺寸) 进行平行计算, 选取自由能最低的相结构为最终的热力学平衡态相结

构, 这样的处理方法避免了选取的格子大小对相结构的影响。

我们对相互作用参数对称和不对称的情况在整个共聚物组成空间系统搜索, 得到如下 7 种 ABC 线形三嵌段高分子的相结构, 如图 11-3 所示。包括三层层状相 (LAM_3); 六角晶格相 (HEX); 核-壳型六角晶格相 (CSH); 两组分相互交替的四角堆积晶格相 (TET_2); 小珠球均匀嵌入一相层状相中的层状相 ($LAM+BD-I$); 小珠粒均匀分布在两相层状相界面的层状相 ($LAM+BD-II$) 以及 4 个小珠粒均匀分布在界面的六角相 ($HEX+BD$)。为了更清楚地看清相结构周期, 图中显示的是对所计算的单元在 x 和 y 方向分别复制 2 倍放大得到的形态。

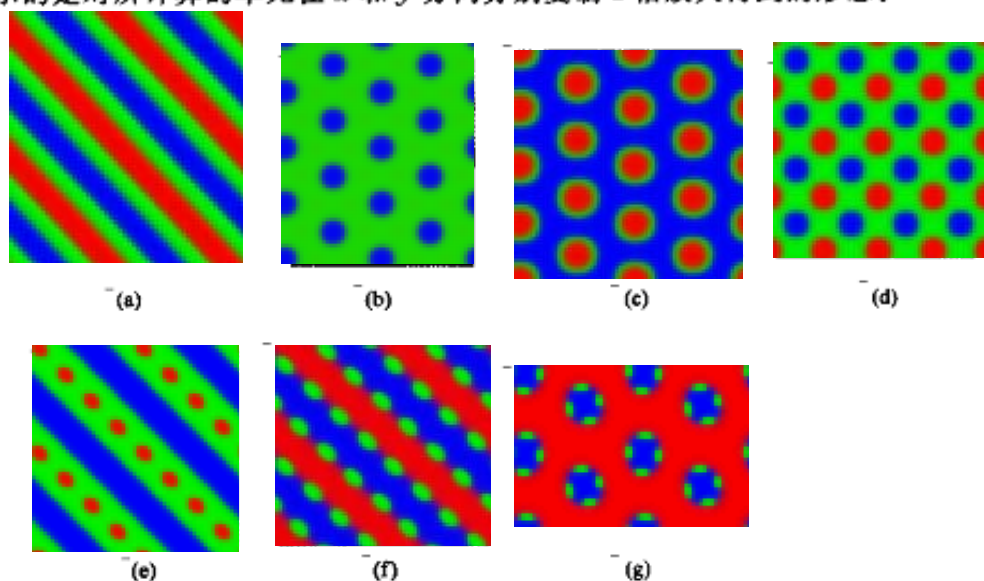


图 11-3 ABC 线形三嵌段共聚物的有序相结构^[25]

- (a) 三层层状相 (LAM_3); (b) 六角晶格相 (HEX); (c) 核-壳型六角晶格相 (CSH); (d) 两组分相互交替的四角堆积晶格相 (TET_2); (e) 球状相嵌入层状相中的层状相; (f) 球状相分布在层状相界面的层状相; (g) 球状相分布在界面的六角相

关于相互作用参数的大小 (相分离程度) 及相互作用参数的不对称性、不同的嵌段序列及组成对相行为的影响详见文献 [25]。

11.2.5.2 星形 ABC 三嵌段高分子

与线形 ABC 三嵌段高分子相比, 星形 ABC 三嵌段高分子的 A, B 和 C 的一端必须汇聚于一核心点 (center core), 显然由于这种链拓扑结构的约束引起的熵效应必然会导致其明显不同于线形嵌段高分子的相结构。但由于星形嵌段高分子合成及准确表征其结构方面的困难, 目前的实验研究结果十分有限^[56~61], 因此理论模拟在这方面显示出其独特的魅力。目前仅有少数理论工作涉及预测星形三嵌段高分子形态, 如 Monte Carlo 模拟^[62] 和采用近似求解完整自洽场的密度泛函理论^[42,63], 但由于决定相结构的分子参数空间的复杂性、多样性及数值实现方法的

困难, 仅限于讨论十分有限的共聚物组成参数以及相互作用参数完全对称的情况。

星形 ABC 三嵌段共聚物的自洽场方程组及其实空间数字求解方法与上述的线形 ABC 三嵌段共聚物完全相同, 用一个变量 s 标记每根星形嵌段共聚物链, 3 个臂的汇集点设为 $s=0$, 沿着 A 臂, s 从 0 变化到 A 的末端 $f_A N$, 按照同样的方法标记 B 和 C 臂。根据这些标记方法, 共有 6 个链段几率分布函数 $q_K(\mathbf{r}, s)$ 和 $q_K^+(\mathbf{r}, s)$, $K=A, B, C$ 。与线形 ABC 三嵌段共聚物一样, 这些链段几率分布函数同样满足扩散方程 (方程式 11-28 和 11-29), 不同之处在于根据星形链的拓扑结构特征, 链段几率分布函数满足必须初始条件:

$$\begin{aligned} q_K(\mathbf{r}, 0) &= q_L^+(\mathbf{r}, 0) q_M^+(\mathbf{r}, 0) \\ q_K^+(\mathbf{r}, f_K N) &= 1 \end{aligned} \quad (11-43)$$

式中, $(K L M) \in \{(A B C), (B C A), (C A B)\}$ 。因此解此扩散方程求解 $q_K(\mathbf{r}, s)$ 之前应事先求出 $q_K^+(\mathbf{r}, s)$ 。式中的初始条件反映了星形链的拓扑结构特点, 明显与线形 ABC 三嵌段高分子的不同。

与线形 ABC 三嵌段高分子一样, 我们在 $L_x \times L_y$ 二维矩形网格空间对一系列不同的格子尺寸进行平行筛选, 选取自由能最低的相结构为最终的热力学平衡态相结构, 采用周期性边界条件及 Fredrickson 实空间数值求解方法, 系统模拟了星形 ABC 三嵌段高分子的自组装有序相形态及组成的三角形相图。我们通过系统搜寻各种组成及相互作用参数空间, 得到 9 种不同的微相自组装结构, 如图 11-4 所示。详细研究结果参见文献 [24]。

11.2.6 其他场论方法

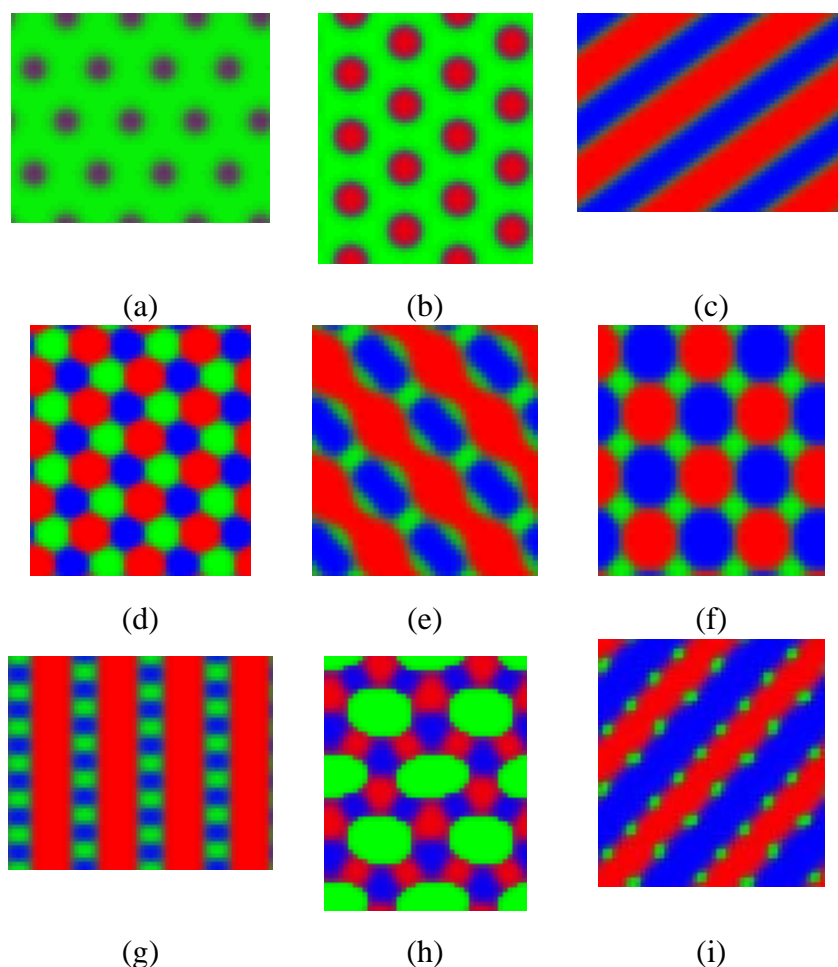
11.2.6.1 强分凝理论 (strong-segregation)

强分凝极限下, $N\chi \rightarrow \infty$, 除了很窄的分相界面区域, A, B 链段完全分离, 在相界面附近, 链的拉伸完全垂直于界面。链节密度涨落的相关尺度小于链的回转半径, 此时可以采用本征矢量法解扩散方程。与弱分凝极限类似, 自由能最终可写成 Landau 形式。这里主要介绍广泛用于预测嵌段高分子自组装形态及相图的 Semenov^[33] 的强分凝理论。

以 AB 两嵌段高分子为例, 体系的自由能由相互作用能和拉伸能两项组成。界面的自由能为:

$$\frac{F_{\text{int}}}{k_B T} = \rho_0 A \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\chi \phi_A(z) \phi_B(z) + \frac{[a \phi_A'(z)]^2}{24 \phi_A(z)} + \frac{[a \phi_B'(z)]^2}{24 \phi_B(z)} \right] dz \quad (11-44)$$

式中, $\rho_0 = a^{-3}$, ρ_0 为单位体积中的链段数; a 是链段的 Kuhn 链长; A 是界面的面积; z 是垂直于界面的坐标。由于很窄的分相界面, 被积函数在 z 不等于零时会很快接近零, 这便使积分范围可以延伸到无穷。式中第一项代表相互作用能, 第二、三项代表 A, B 链段各自构象熵的变化。在不可压缩性条件下对 F_{int} 变分求极小, 得到最稳定形态下的单体浓度分布:

图 11-4 ABC 星形三嵌段共聚物的有序相结构^[24]

六角晶格相 (HEX); (b) 核-壳型六角晶格 (CSH); (c) 三层层状相 (LAM₃);
 (d) 六角形蜂窝状晶格 (HEX₃); (e) 编织图案 (KP); (f) 8,8,4 多边形
 (OOT); (g) 球状相交替分散的层状相; (h) 12,6,4 多边形 (DEHT);
 (i) 球状相分散在层状相界面的层状相

$$\phi_A(z) = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh\left(\frac{z}{\omega}\right) \right]$$

式中, $\omega \equiv 2a/(6\chi)^{1/2}$ 表示界面的宽度。将式 (11-45) 代入式 (11-44) 中便得到强分凝理论中界面能的最终表达形式:

$$\frac{F_{\text{int}}}{k_B T} = \rho_o A a \left(\frac{\chi}{6} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11-46)$$

采用 Milner 的简化方法, 考虑单链 α 中 A 链段的拉伸能 $F_{\alpha, \alpha}^A$ 。根据 Sem-^[33] 的强分凝理论, 既然高分子链是沿着近似直线的路线拉伸, 那么它的空间

弯曲程度 $r_a(s)$ 可近似简化为用标量函数 $z_a(s)$ 表达。 $z_a(s)$ 代表 s 链段到最近的界面的最短距离。此时, 单链中 A 链段在平均场中的自由能为:

$$\frac{\hat{E}_{mf}[z_a(s); 0, f]}{k_B T} = \int_0^f \left[\frac{3}{2Na^2} [z'_a(s)]^2 + \omega_A(z_a(s)) \right] ds \quad (11-47)$$

由于平衡态时自由能最低, 因此对自由能 $\hat{E}_{mf}[z_a(s); 0, f]$ 变分求极小便得到 $z_a(s)$ 。此时, A 嵌段的总拉伸能是:

$$\frac{F_{s,a}^A}{k_B T} = \frac{3\pi^2}{8f^2 Na^2 V} \int_{V_A} z^2 dz \quad (11-48)$$

式中, V 代表体系的体积; V_A 是积分区域, 表示 A 嵌段的体积。类似可得到 B 嵌段的总拉伸能:

$$\frac{F_{s,a}^B}{k_B T} = \frac{3\pi^2}{8(1-f)^2 Na^2 V} \int_{V_B} z^2 dz \quad (11-49)$$

强分凝理论推导得到两嵌段共聚物总自由能为:

$$F = F_{int} + F_s^A + F_s^B \quad (11-50)$$

强分凝理论计算简便, 结果在定性上有相当的可信度。例如, 强分凝理论预测层状相的周期正比于高分子链长的 $\frac{2}{3}$ 次方, 这个标度规律与 Hashimoto 等人的实验结果吻合。由于强分凝理论的计算模型是在两嵌段高分子体系中推导得到的, 将其推广到 ABC 三嵌段高分子时, 计算中间嵌段 B 的拉伸能时, 由于 B 嵌段两端都是固定的, 粒子 (高分子链) 的运动方程将会被改写。Gemma^[62] 等还将强分凝理论推广到计算星形 ABC 三嵌段高分子的能量, 计算结果与 Monte Carlo 模拟^[62] 和精确的 SCMFT^[24] 预测结果定性吻合。

11.2.6.2 弱分凝理论 (weak-segregation)

弱分凝 (weak-segregation) 理论在弱分凝极限情况下, 采用无规相近似 (random phase approximation RPA) 将 SCMFT 展开为 Landau 形式。下面给出在傅里叶空间的 RPA 近似的公式推导。 α 组分上 κ 链节密度的傅里叶变化:

$$\hat{\rho}_\kappa^\alpha(k) = \sum_{i=0}^{n_s} \int_0^{N_s} d\tau \exp[-kR_\alpha^i(\tau)] \gamma_\kappa^\alpha(\tau) \quad (11-51)$$

单链配分函数表示为:

$$\{Q_\alpha[\{\omega_\kappa\}]\}^{n_s} =$$

$$D^{n_s} \mathbf{R}_\alpha(\cdot) \exp \left\{ -n_s H_0^\alpha + \sum_\kappa \sum_\kappa i \omega_\kappa(-k) \sum_{i=0}^{n_s} \int_0^{N_s} d\tau \exp[-ik\mathbf{R}_\alpha(\tau)] \gamma_\kappa^\alpha(\tau) \right\} \quad (11-52)$$

这个积分只能在某些情况下近似解析。RPA 近似就是当 ρ_α 和 ω_α 仅存在小涨落时, 将单链配分函数用级数展开为:

$$\{Q_a[\{\omega_k\}]\}^n \simeq \exp \left\{ \frac{1}{2!} \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'} i \omega_{\kappa, \kappa} \Gamma_{a, \kappa}^{\kappa', (2)} \omega_{\kappa', \kappa'} - \frac{1}{3!} \right. \\ \left. \sum_{\kappa, \kappa', \kappa''} \sum_{\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3} \omega_{\kappa}(\kappa_1) \omega_{\kappa'}(\kappa_2) \Gamma_{a, \kappa_1 \kappa_2 \kappa_3}^{\kappa', \kappa'', (4)} \omega_{\kappa''}(\kappa_3) \omega_{\kappa''}(-\kappa_1 - \kappa_2 - \kappa_3) + \dots \right\} \quad (11-53)$$

小涨落假设与很多实际高分子体系吻合，并且体系高分子密度越大，涨落越小，小涨落的假设就越合理。其中，最低阶顶点函数为：

$$\Gamma_{a, \kappa}^{\kappa', (2)} = \langle \hat{\rho}_a^\kappa(\kappa) \hat{\rho}_a^{\kappa'}(\kappa') \rangle_0 \quad (11-54)$$

$$\text{式中, } \langle \dots \rangle_0 = \int D^n \mathbf{R}_a(\cdot) \dots \exp(-n_a H_0^a).$$

可见通过级数展开，可以将外场作用下的高分子的单链配分函数表示为理想链的系综平均，而这种系综平均很容易计算。例如对于理想链，最低阶贡献对应理想链的结构因子：

$$\Gamma_{a, \kappa}^{\kappa', (2)} = S_a^{\kappa', (0)}(\kappa) \delta(\kappa - \kappa') \quad (11-55)$$

因此自由能泛函表示为：

$$\beta F[\{\rho_k(\mathbf{r}), \omega_k(\mathbf{r})\}] = \sum_{\kappa} \sum_{\kappa'} \left\{ \omega_{\kappa, \kappa} \rho_{\kappa', -\kappa'} + \sum_a \frac{1}{2} S_a^{\kappa', (0)}(k) \omega_{\kappa, \kappa} \omega_{\kappa', -\kappa'} \right\} \\ + \sum_{\kappa} \left\{ \sum_{\kappa'} \frac{V_{\kappa \kappa'}}{2} \rho_{\kappa, \kappa} \rho_{\kappa', -\kappa} + O(\omega^3, \omega^4, \dots) \right\} \quad (11-56)$$

根据小涨落近似，忽略高阶项，只保留了最低阶项，便可利用高斯积分实现下列变换：

$$Z \sim \int \left[\prod_{\kappa} (D\rho_{\kappa} D\omega_{\kappa}) \right] e^{-\beta F[\{\rho_{\kappa}(\mathbf{r}), \omega_{\kappa}(\mathbf{r})\}]} \rightarrow \int \left[\prod_{\kappa} (D\rho_{\kappa}) \right] e^{-\beta F'[\{\rho_{\kappa}(\mathbf{r})\}]} \quad (11-57)$$

$$\beta F'[\{\rho_{\kappa}(\mathbf{r})\}] = \ln \left[\int \left(\prod_{\kappa} D\omega_{\kappa} \right) e^{-\beta F[\{\rho_{\kappa}(\mathbf{r}), \omega_{\kappa}(\mathbf{r})\}]} \right] \\ = \sum_{\kappa} \left\{ \sum_a \sum_{\kappa \kappa'} \frac{1}{S_a^{\kappa \kappa', (0)}(k)} \rho_{\kappa, \kappa} \rho_{\kappa', -\kappa} \right. \\ \left. + \sum_{\kappa \kappa'} \frac{V_{\kappa \kappa'}}{2} \rho_{\kappa, \kappa} \rho_{\kappa', -\kappa} + O(\rho^3, \rho^4, \dots) \right\} \quad (11-58)$$

式(11-58)是适合任意高分子体系弱分凝理论的普遍形式，对于具体体系还可作进一步简化。如对于AB嵌段共聚物：

$$\beta F'[\rho_A, \rho_B] \simeq \frac{1}{2} \sum_k \frac{1}{S(k)} \rho_{A, k} \rho_{A, -k} \\ \frac{1}{S(k)} = \frac{S^{AA, 0} + S^{BB, 0} + 2S^{AB, 0}}{\det S} - 2\chi_{AB} \quad (11-59)$$

上式就是 Leibler 用于研究嵌段共聚物相行为的弱分凝理论^[10]。对于AB共混物还可得到著名的 de Gennes 的相界面自由能密度^[64]。

11.2.6.3 格子自治场理论 (lattice SCMFT)

格子自治场理论由 Fler 等在研究高分子吸附问题时提出^[20], 格子自治场理论可以认为是 Flory-Huggins 格子理论在非均匀体系的推广。在格子自治场理论中, 非均匀体系的自由能可以写成:

$$\beta F = \sum_r \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\kappa\kappa'} \chi_{\kappa\kappa'} \rho_{\kappa\kappa'} - \sum_{\kappa} u_{\kappa} \rho_{\kappa} - \sum_a \frac{\bar{\rho}_a}{N_a} \ln \sum_r G(r, N_a | 1) \right\} \quad (11-60)$$

在格子自治场理论中, 高分子链被模型化为无规飞行链 (通常链节数 N_a 较短)。定义单个链节 κ 在外场 u_{κ} 中的分布的权重因子 $G_{\kappa}(r)$ 为: $G_{\kappa}(r) = \exp[-u_{\kappa}(r)]$ 。与连续自治场理论类似, 外场 u_{κ} 与链节密度 ρ_{κ} 存在自治关系。格子自治场理论特别适合高分子吸附, 接枝, 聚电解质, 界面现象以及接枝高分子之间相互作用的研究。而且在格子自治场理论模型中也容易加入对链构型的限制, 如引入旋转异构态模型 (Rotational Isomeric State, RIS) 可以考虑键角的限制和链节的取向。

11.2.7 自治平均场理论的其他应用

11.2.7.1 高分子/纳米粒子复合体系

嵌段高分子/纳米粒子复合体系中的自组装形态非常丰富。由于 DFT 对于描述胶体体系的粒子有序化和相行为已经非常成熟, Matsen 和 Balazs 等^[65]提出了聚合物体系的 SCMFT 与纳米粒子的 DFT 结合的方法, 用于计算这类体系的形态和分析其热力学状态。研究结果发现, 在某些条件下, 纳米颗粒可以组装成“纳米线”和“纳米板”。嵌段高分子/纳米粒子复合体系的自由能由焓贡献, 嵌段高分子的熵贡献和纳米粒子的熵贡献 3 部分组成:

$$F = F_e + F_b + F_p \quad (11-61)$$

焓贡献为

$$F_e = \frac{1}{2} \int dr \sum_{\kappa\kappa'} \chi_{\kappa\kappa'} \phi_{\kappa}(r) \phi_{\kappa'}(r) + \int dr \sum_{\kappa} \chi_{\kappa p} \phi_{\kappa}(r) \phi_p(r) \quad (11-62)$$

式中, κ 与 κ' 包括嵌段高分子的各种链节类型; p 代表纳米粒子。

嵌段高分子的熵贡献为:

$$F_b = \int dr \left[- \sum_{\kappa} W_{\kappa}(r) \phi_{\kappa}(r) - \bar{\phi}_b \ln \frac{Q_b}{V} + \bar{\phi}_b \ln \bar{\phi}_b \right] \quad (11-63)$$

式中, Q_b 是嵌段高分子的单链配分函数; $\bar{\phi}_b$ 是整个体系的嵌段高分子的平均浓度

纳米粒子的熵贡献为:

$$F_p = \int dr \left\{ - W_p(r) \rho_p(r) + \rho_p(r) \Psi_{hs}[\bar{\phi}_p(r)] - \frac{\bar{\phi}_p}{\alpha} \ln \frac{Q_p}{V} + \frac{\bar{\phi}_p}{\alpha} \ln \frac{\bar{\phi}_p}{\alpha} \right\} \quad (11-64)$$

式中, Q_p 是纳米粒子的配分函数; $\bar{\phi}_p$ 为粒子的平均密度; 参数 α 为纳米粒子相对于嵌段高分子的聚合度 $\alpha = \frac{4\pi R^3 \rho_0}{3N}$; $\phi_p(r)$ 是纳米粒子的局部体积分数; 而

$\rho_p(\mathbf{r})$ 是纳米粒子的质心分布, 它们之间满足:

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \frac{4\alpha}{3\pi R^3} \int_{|\mathbf{r}'| < R} d\mathbf{r}' \rho_p(\mathbf{r} + \mathbf{r}') \quad (11-65)$$

纳米粒子之间的相互作用由 DFT 方法导出。方程式 (11-64) 中 $F_p = \int d\mathbf{r} \rho_p(\mathbf{r}) \Psi_h[\bar{\phi}_p(\mathbf{r})]$ 代表 DFT 中纳米粒子的硬球相互作用^[72] Ψ_h 为 Carnahan-Starling 函数, 与纳米粒子的形状有关^[73]; 而 $\bar{\phi}_p(\mathbf{r})$ 为局部平均化的纳米粒子密度。这种 DFT 方法很容易推广应用到不同形状的粒子。

11.2.7.2 高分子/囊泡复合体系

囊泡可以作为生物细胞的模型。由于生物体中的生物膜上通常接枝有生物大分子, 如蛋白质, 胆固醇, 多糖分子等, 而生物膜不能被这些生物大分子所穿透, 所以生物大分子的构象熵受到囊泡的限制, 从而对囊泡产生一定的压力, 最终影响囊泡的形状。囊泡的形状通常由 Helfrich 弯曲弹性自由能决定^[22], 所以囊泡的形状和生物大分子的分布由囊泡的曲率弹性和生物大分子的构象熵之间的平衡决定。解决这类问题的思路是运用 Helfrich 模型考察囊泡的形状及其变化, 而用 SCMFT 能够准确考虑聚合物链的构型和分布, 并在场论的推导中引入囊泡不能被穿透的限制条件, 最终得到 SCMFT 与 Helfrich 模型之间耦合的新自治场方程。数值求解新的自治场方程可以同时得到聚合物链的分布和囊泡的形状, 从而研究聚合物链对囊泡形状的影响^[23]。这类研究对研究生物体等生命体系具有重要意义。

11.3 相分离动力学理论

上一节讨论了高分子体系热力学平衡态, 然而事实上, 由于高分子体系分子量大, 黏度高, 链松弛时间很长, 相分离往往不能达到最终的平衡态, 而常常停留在一些非平衡的中间结构, 因此研究高分子相分离, 了解相变的具体的动力学路径十分必要。特别是研究相分离动力学对于理解诸如扩散系数, 松弛时间, 时间相关函数和扰动的线性响应等这些动力学特性意义重大。

本节主要介绍 Cahn-Hilliard 耗散动力学模型用于研究高分子共混物 spinodal 相分离动力学, 着重介绍模型的数值算法及其扩展应用, 如研究黏弹性反差、相分离耦合化学反应及剪切等对相分离动力学的影响。

11.3.1 Cahn-Hilliard 模型

Cahn-Hilliard(CH) 模型最早用于描述发生相分离的小分子共混物 (金属合金)^[7], 根据质量守恒定律, 组分 i 的具有时间和空间相关的浓度 $\varphi_i(\mathbf{r}, t)$ 与其质量通量 $\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t)$ 之间满足如下连续性方程:

$$\frac{\partial \varphi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) \quad (11-66)$$

其中 $\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t)$ 由热力学化学势 μ_i 决定:

$$\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) = - \sum_j^{n-1} M_{ij} \tilde{N} m_j + j_T(\mathbf{r}, t) \quad (11-67)$$

式中, n 是总物种数; M_{ij} 是组分 i 的与扩散系数有关的活动系数; $j_T(\mathbf{r}, t)$ 是热噪声引起的质量通量。化学势 μ_j 与自由能泛函 $F\{\varphi_i(\mathbf{r}, t), \varphi_j(\mathbf{r}, t), \dots, \varphi_{n-1}(\mathbf{r}, t)\}$ 有关: $\mu_j = \frac{\delta F}{\delta \varphi_j}$ 。对于具有不可压缩性的 AB 二元共混物, 由于 $\varphi_A + \varphi_B = 1$, 而只有一个运动方程。最初用于小分子共混体系的粗粒化自由能泛函为:

$$\frac{F\{\varphi(\mathbf{r})\}}{k_B T} = \int d\mathbf{r} \left[\frac{f(\varphi(\mathbf{r}))}{k_B T} + \kappa |\nabla \varphi(\mathbf{r})|^2 \right] \quad (11-68)$$

式中, 平方梯度项表示发生相分离形成界面需要能量; 平方梯度项中的 κ 是与组分间相互作用参数有关的焓项。 $f(\varphi)$ 的局域、均相的粗粒化共混自由能, 通常在两相区是一双势阱结构。 $f(\varphi)$ 在小分子体系或不考虑动力学相互作用时可采用 Landau 形式, 而对于高分子共混物, 多采用 Flory-Huggins-de Gennes 形式。

11.3.2 Ginzburg-Landau 自由能泛函

二元不可压缩小分子共混物的平均场自由能为:

$$\frac{f(\varphi)}{k_B T} = \varphi \ln \varphi + (1-\varphi) \ln (1-\varphi) + \chi \varphi (1-\varphi) \quad (11-69)$$

此式可通过 Taylor 级数展开为 Landau 形式:

$$\frac{f(\phi)}{k_B T} \simeq r \phi^2 + g \phi^4 \quad (11-70)$$

式中 $\phi = 2\varphi - 1$; r 和 g 是与相分离程度有关的常数 (发生相分离时, r 为负数, g 为正数)。

将 Landau 形式的自由能代入 Cahn-Hilliard 方程中, 并考虑热噪声就得到 Cahn-Hilliard-Cook 非线性扩散方程, 又称之为 Langevin 方程:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F\{\phi(\mathbf{r}, t)\}}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} + \xi(\mathbf{r}, t) \quad (11-71)$$

式中, $\frac{\delta F\{\phi(\mathbf{r}, t)\}}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)}$ 为自由能对序参量 $\phi(\mathbf{r}, t)$ 的泛函变分, 表示体系的相分离将沿着自由能最陡下降的路径进行; $\xi(\mathbf{r}, t)$ 为热噪声, 满足涨落耗散定理:

$$\langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t') \rangle = -2kTM \nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') \quad (11-72)$$

由于热噪声仅在相分离初期有重要作用, 而对后期动力学和相形态没有重要作用, 在很多情况下均可忽略。在实际的数值模拟过程中常常通过加入一项随机初始波动来代替热噪声。

自由能采用 Landau 形式的 Cahn-Hilliard 相分离动力学方程式 11-71 就是守恒序参量的时间相关 Ginzburg-Landau (time-dependent Ginzburg-Landau TDGL) 方程, 在 Hohenberg-Halperin 动力学模型分类中称为模型 B^[66]。此模型忽略了流体

力学效应。

11.3.3 Flory-Huggins-de Gennes 自由能泛函

为了将 Cahn-Hilliard 方程推广应用到高分子复杂流体, de Gennes^[67] 首先将高分子不同于小分子的长链性质所引起的熵效应考虑进平方梯度系数 κ 中修正相界面自由能密度, 根据无规相近似 (random phase approximation, RPA)^[64], 得到一个与 Cahn-Hilliard 相似的自由能泛函, 其中 $f(\varphi)$ 为 Flory-Huggins 自由能 $f_{FH}(\varphi)$ (方程式 11-1); 平方梯度项系数为熵和焓项之和:

$$\kappa(\varphi) = \frac{1}{36} \left[\frac{l_A^2}{\varphi(\mathbf{r})} + \frac{l_B^2}{1-\varphi(\mathbf{r})} \right] + \chi \lambda^2 \quad (11-73)$$

式中, l_i 为组分 i 的 Kuhn 链长; λ 为单体单元间有效的相互作用距离。由于聚合物的相互作用参数 χ 通常很小, 因此熵效应对 κ 起主导作用, 即可忽略 $\chi \lambda^2$ 项。这时体系的 Flory-Huggins-de Gennes 自由能泛函为:

$$F[\varphi(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \left\{ f_{FH}[\varphi(\mathbf{r})] + \frac{1}{36} \left[\frac{l_A^2}{\varphi(\mathbf{r})} + \frac{l_B^2}{1-\varphi(\mathbf{r})} \right] |\nabla \varphi(\mathbf{r})|^2 \right\} \quad (11-74)$$

将 Flory-Huggins-de Gennes 自由能泛函 (方程式 11-74) 代入 Cahn-Hilliard 方程中得 CH-FHdG 动力学方程:

$$\frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = M \nabla^2 \left\{ \frac{\delta f_{FH}[\varphi(\mathbf{r})]}{\delta \varphi} + \frac{1-2\varphi}{36\varphi^2(1-\varphi)^2} (\nabla \varphi)^2 - \frac{1}{18\varphi(1-\varphi)} \nabla^2 \varphi \right\} + \xi(\mathbf{r}, t) \quad (11-75)$$

为了理论处理和实验比较方便, 采用无量纲参量约化方式^[9]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, \tau)}{\partial \tau} = M \nabla^2 \left\{ \frac{\chi_s}{2(\chi - \chi_s)} \ln \left(\frac{\varphi}{1-\varphi} \right) - \frac{2\chi\varphi}{\chi - \chi_s} \right. \\ \left. + \frac{1-2\varphi}{36\varphi^2(1-\varphi)^2} (\nabla \varphi)^2 - \frac{1}{18\varphi(1-\varphi)} \nabla^2 \varphi \right\} + \xi(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (11-76)$$

式中, $\chi_s = \chi(T = T_{critical}) = 2/N$ 。由于 Flory-Huggins-de Gennes 自由能泛函采用了无规相近似, 因此不适用于强分凝 (深度淬冷, deep quench) 的情况。下面将讨论如何数值求解 CH-FHdG 动力学方程 (方程式 11-76)。

11.3.4 数值求解动力学方程

CH 动力学方程是高度非线性方程, 围绕 CH 方程有多种不同的处理方法: 若对其采用 Fourier 变换, 并进行略去高阶项的线性化近似, 就可得到描述相分离初期的 Cahn-Hilliard 的经典解析理论^[7]。若对其采取保留高阶的解析近似, 则是 Langer, Bar-on 和 Miller (LBM) 的统计理论范畴^[68]。LBM 理论虽然改进了 CH 理论不能预言相区域随时间演化而改变的缺陷, 但相区域的时间增长指数仍不符合相分离后期的实验结果和 Lifshitz 和 Slyozov 的后期增长指数^[69], 因而仍然是一个初期的理论。显然, 对于相分离后期阶段, 解析理论是无能为力的, 必须发展合适的数值模拟方法。CH-FHdG 动力学方程式 (11-76) 是一个偏微分方程, 实空间

数值求解此方程需要选取合适的差分算法以及合适的时间和空间步长。下面将给出常用的用于计算机模拟的有限差分 and 元胞动力学方法两种算法。

11.3.4.1 有限差分法

有限差分法是将对时间和空间的微分进行离散。对空间的离散可以用简单的尺寸为 $L \times L$ 的平方格子 (2D) 或 $L \times L \times L$ 的立方网格 (3D) 代替连续空间的位置矢量 \mathbf{r} , 格点间距离 (mesh size) 或空间步长为 Δx 。为了表述方便, 这里仅以 2D 网格为例, 给出 CH-FHdG 方程式 (11-76) 的离散差分表达式。第 m 个时间步的某一个网格点 (i, j) 的浓度场 $\varphi(\mathbf{r}, t)$ 可表示为 φ_{ij}^m , 对连续时间的离散可以采用 m 个离散的时间步表示, 时间步长为 $\Delta \tau$ 。此偏微分方程可用一阶 Euler 有限差分数值积分求解:

$$\varphi_{ij}^{m+1} = \varphi_{ij}^m + \Delta \tau \frac{\partial \varphi_{ij}^m}{\partial \tau} \quad (11-77)$$

采用中心差分求解一阶和二阶空间的偏微分:

$$[\nabla \varphi(\mathbf{r}, \tau)]^2 \rightarrow \left(\frac{\varphi_{i+1,j}^m - \varphi_{i-1,j}^m}{2\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{\varphi_{i,j+1}^m - \varphi_{i,j-1}^m}{2\Delta x} \right)^2 \quad (11-78)$$

$$\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}, t) \rightarrow \frac{\varphi_{i+1,j}^m - 2\varphi_{i,j}^m + \varphi_{i-1,j}^m}{(\Delta x)^2} + \frac{\varphi_{i,j+1}^m - 2\varphi_{i,j}^m + \varphi_{i,j-1}^m}{(\Delta x)^2} \quad (11-79)$$

将方程式 (11-76)、(11-78) 和 (11-79) 代入方程式 (11-77) 可得到 CH-FHdG 动力学方程式 11-76 的有限差分表达式。

根据迭代表达式 (11-77), 可由上一时刻的浓度得到下一时刻的浓度值, 即得到在给定格点空间的浓度分布, 从而直观地获得相分离过程中随时间演化的形态, 对形态数据进行离散 Fourier 变换, 就给出可与散射实验定量比较的结构函数。

原则上讲, 选取较大的时间和空间步长可以加快计算速度, 但是空间尺度必须小心选择, 使其与所计算的相分离尺度匹配, 否则会出现形态被冻结在某一状态。时间步长太大可能造成数值不稳定, 线性稳定化分析 (linear stability analysis) 可帮助我们选择一个合理的时间和空间步长。一旦选择了合理的时间和空间步长, 计算结果将不依赖于具体的时间和空间步长值。

值得一提的是, 此动力学方程如果不加入热噪声项不可能从均相状态演化到相分离状态, 但是热噪声项的加入十分复杂且相当耗时。由于热噪声只对相分离初期有影响, 通常的做法是为了有一个初始波动, 仅在迭代开始前, 将每个网格点的初始局域浓度加上一个很小的无规波动数, 例如 ± 0.0005 , 实践表明, 这样的处理能很好地模拟聚合物共混物的 spinodal 相分离动力学形态演化过程。

11.3.4.2 元胞动力学方法

元胞动力学方法 (Cell Dynamical Scheme, CDS) 是 Oono 和 Puri 受重整化群理论的启发提出的^[70], 计算效率可比通常的简单差分法提高数十倍。与简单差分方法一样, 在元胞动力学算法中, 可以将空间划分成 $L \times L \times L$ 的尺寸为 a_0 的单位

元胞（三维情况）；与简单差分方法不同的是，元胞动力学算法将 ∇^2 算子作如下离散化：

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{n}) = \frac{1}{a_0^2} (\ll \Psi(\mathbf{n}) \gg - \Psi(\mathbf{n})) \quad (11-80)$$

$\ll \Psi(\mathbf{n}) \gg$ 定义为 (\mathbf{n}) 的近邻 (n) 、次近邻 (nn) 和再次近邻 (nnn) 的和：

$$\ll \Psi(\mathbf{n}) \gg = B_1 \sum_{\mathbf{n}=\mathbf{n}} \Psi(\mathbf{n}) + B_2 \sum_{\mathbf{n}=\mathbf{nn}} \Psi(\mathbf{n}) + B_3 \sum_{\mathbf{n}=\mathbf{nnn}} \Psi(\mathbf{n}) \quad (11-81)$$

其中，对三维体系，系数 B_1 、 B_2 、 B_3 分别为 $6/80$ 、 $3/80$ 和 $1/80$ ^[66]；而对二维体系，分别为 $1/6$ 、 $1/12$ 和 0 。最终的空间离散化的动力学方程为：

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{n}, t+1) &= \Psi(\mathbf{n}, t) + \{F[\Psi(\mathbf{n}, t)] - \Psi(\mathbf{n}, t)\} - \ll F[\Psi(\mathbf{n}, t)] - \Psi(\mathbf{n}, t) \gg \\ F[\Psi(\mathbf{n}, t)] &= f[\Psi(\mathbf{n}, t)] + D[\ll \Psi(\mathbf{n}, t) \gg - \Psi(\mathbf{n}, t)] \end{aligned} \quad (11-82)$$

式中， D 是与界面能有关的唯象参数， $f[\Psi(\mathbf{n}, t)]$ 是自由能对 $\Psi(\mathbf{n}, t)$ 的微分，可取 Landau 自由能的微分形式或 Oono 等提出的 $f = -A \tanh \Psi$ 形式，后者亦可经展开还原到 Landau 形式，因而两者是等效的。

模拟实践证明，CDS 方法不拘泥于自由能函数的具体形式，只要任意选取有两个类似于标准自由能函数的两个稳定点的势阱函数，得到的模拟结果没有实质性的差别。除了 Laplace 算子 ∇^2 的离散处理不同外，其他与有限差分方法相似。采用 CDS 可大大改善数值稳定性，因而时间步长可按 M (Mobility) 约化并取为 1 ，而简单差分算法通常只能取 0.01 。但 CDS 中的自由能泛函若采取 FH 自由能形式仍然会带来数值不稳定性，此时必须降低时间步长，将会回复到几乎与简单差分算法同等的计算效率。CDS 方法能准确地预示相分离后期的增长指数。在与实验的比较方面，CDS 几乎能达到定量化的效果。例如，Koga 和 Kawasaki 等将流体力学引入 CDS 算法，模拟得到的结构函数和相区域增长曲线几乎与相应的 PB/PI 共混物的实验结果重合^[71]。引入 Kawasaki 和 Ohta 的嵌段共聚物理论，CDS 方法还能方便地推广到研究嵌段共聚物的微相分离^[72]，进一步可研究外场下嵌段共聚物的流变响应^[73]。

11.3.5 Cahn-Hilliard 方程的推广

11.3.5.1 相分离耦合化学反应

由于发生 spinodal 相分离时，相区随时间粗化直至发生宏观相分离，最后相分离过程中所形成的中间微相结构消失，为了调控和稳定相分离过程中形成的对材料最终性能有利的微相分离结构，设计一种抑制相分离的机理十分必要。事实上反应-扩散体系普遍存在，如典型的 Belousov-Zhabotinsky 反应，生物体系的自催化反应等。近年来的实验和理论结果均表明^[74,75]，化学反应和相分离之间存在竞争作用，化学反应能抑制相分离。这两种竞争作用之间的平衡最终导致在相分离过程中形成复杂、奇特的稳定周期性图案，如螺旋波等，因此可通过独立调节化学反应和相分离这两种不同因素的影响，从而得到所需要的微相分离形态。

Cahn-Hilliard 相分离动力学模型可扩展用于研究相分离耦合化学反应这类问题。以最简单两元共混物 A/B 中存在的一个简单可逆互变化学反应为例：



可见这个化学反应趋向于使 A 和 B 两组分相容，存在一个长程相互吸引作用。这时描述相分离动力学的 Cahn-Hilliard 方程为：

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = M \nabla^2 \frac{\delta F\{\varphi\}}{\delta \varphi} - \Gamma_1 \varphi + \Gamma_2 (1 - \varphi) \quad (11-84)$$

式中，自由能泛函 $F\{\varphi\}$ 采用 Flory-Huggins-de Gennes 形式。根据 11.3.4 节，数值求解此偏微分方程，可得到相分离耦合化学反应的图样生成演化。图 11-5 是根据相分离耦合化学反应的动力学方程式 (11-84)，运用简单差分方法在 2D 空间得到的临界组成时的 A/B 二元共混物随时间演化的形态。

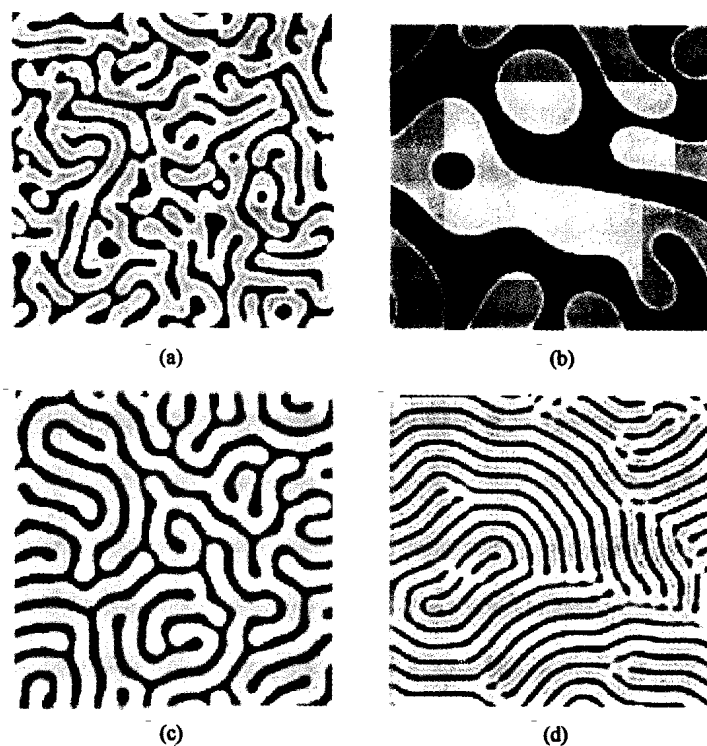


图 11-5 在 spinodal 相分离过程中形态随时间的演化^[76]

黑色区—组分 A；灰色区—组分 B；(a) $\tau=512$, $\Gamma=0$ ；(b) $\tau=2048$, $\Gamma=0$ ；(c) $\tau=2048$, $\Gamma=0.05$ ；(d) $\tau=2048$, $\Gamma=0.20$

由图 11-5 可见，当 $\Gamma=0$ 时，与通常的 spinodal 相分离一样，临界组成时随时间演化生成两相共连续结构，然后相区粗化直至发生宏观相分离。当存在化学反应时，由于化学反应抑制相分离，因而随着反应速率常数增大，相分离变慢，最后观

察到稳态的层状相结构，与 AB 两嵌段共聚物的微相分离形态类似。事实上，由 Cahn-Hilliard 相分离动力学模型耦合简单的 AB 可逆互变化学反应得到的方程式 (11-84) 与描述 AB 两嵌段高分子相分离动力学 CH 方程^[77] 在唯象模型的数学形式上完全一样。在嵌段共聚物中，由于不同嵌段由化学键连接所产生的长程相互吸引作用对相分离所产生的作用与化学反应非常相似。不过，对嵌段共聚物而言，初始时给定的各组分的平均体积分数，在相分离过程中乃至到达平衡态都不发生变化；而对于耦合可逆化学反应体系，随着化学反应速率常数的改变，可改变体系初始的平均体积分数使之与体系最终的平衡值不同。

对于一初始定态 φ_0 的涨落 $\delta\varphi$ 的时间演化在傅里叶空间线性化得到：

$$\frac{\partial}{\partial t}\delta\varphi(k,t) = \left\{ -MDk^4 + M\left[2\chi - \frac{1}{\varphi_0(1-\varphi_0)}\right]k^2 - (\Gamma_1 + \Gamma_2) \right\} \delta\varphi(k,t) \quad (11-85)$$

式中， M 为扩散系数； D 为界面能系数； χ 为 Flory-Huggins 相互作用系数。增长指数的形式为：

$$\tilde{\Gamma}(k) = -MDk^4 + M\left[2\chi - \frac{1}{\varphi_0(1-\varphi_0)}\right]k^2 - (\Gamma_1 + \Gamma_2) \quad (11-86)$$

显然，对于 $k=0$ ，增长指数小于零。所以长波长涨落将被衰减掉，宏观相分离被抑制，与没有化学反应时的指数增长规律不同（短波长涨落被衰减）。计算机模拟结果表明，偶合该可逆互变化学反应的相分离只能发生微相分离。在较小反应速率常数下，定态相区尺寸 R 与化学反应速率常数 Γ 满足标度关系： $R \sim \Gamma^{-\frac{1}{3}}$ 。

耦合化学反应的相分离动力学还可推广应用到更多具有复杂化学反应的情况。例如 Tong 等研究了聚合物三元共混体系 A/B/C 中存在可逆反应 $A+B \xrightleftharpoons[\Gamma_2]{\Gamma_1} C$ 的相分离动力学^[78]。

11.3.5.2 流体力学模型（模型 H）

考虑到高分子是一种流体，并含有流体力学相互作用，相分离动力学模型应用包含流体流动项的偏微分方程组描述：

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= -\nabla \cdot (\phi \mathbf{v}) + M \nabla^2 \frac{\delta F}{\delta \phi} + \xi \\ \rho \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} &= -\nabla \cdot \Pi - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \xi \end{aligned} \quad (11-87)$$

此方程是扩散方程（CH 模型）和流体力学中的运动方程的耦合。式中， \mathbf{v} 和 p 分别为流体的流动速度和压力， Π 是由化学势决定的渗透压： $\nabla \cdot \Pi = \phi \nabla \mu = \phi \nabla \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r})]}{\delta \phi}$ ，其中 $F[\phi(\mathbf{r})]$ 是 CH-FHdG 自由能泛函（方程式 11-76）。在

Hohenberg-Halperin 动力学模型分类中又称之为模型 H^[66]。

与求解模型 B 不同的是 Model H 需根据 Navier-Stokes 方程求解速度 \mathbf{v} 。通过傅里叶变换把 Navier-Stokes 方程变成 $\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)$ 的线性方程，再结合不可压缩性条件

$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$, 消去压力:

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}, t) = \mathbf{T}(\mathbf{k}) \cdot \left[-\phi(\mathbf{r}, t) \nabla \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r}, t)]}{\delta \phi(\mathbf{r}, t)} \right]_{\mathbf{k}} \quad (11-88)$$

式中, $[*]_{\mathbf{k}}$ 是物理量 $*$ 在傅里叶空间的表达式。 $\mathbf{T}(\mathbf{k})$ 是 \mathbf{k} 空间的 Oseen 张量:

$$\mathbf{T}(\mathbf{k}) = \frac{1}{M\eta_0 k^2} (\mathbf{I} - \hat{\mathbf{k}}\hat{\mathbf{k}}) \quad (11-89)$$

这里, \mathbf{I} 是单位矩阵, $\hat{\mathbf{k}}$ 是 \mathbf{k} 方向上的单位矢量。在实空间中, Oseen 张量为:

$$\mathbf{T}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi M\eta_0 r} (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}) \quad (11-90)$$

式中, $\hat{\mathbf{r}}$ 是 \mathbf{r} 方向上的单位矢量。在模拟中, 首先计算实空间的 Oseen 张量, 然后, 通过傅里叶变换得到 \mathbf{k} 空间的 Oseen 张量。为避免数值溢出, Oseen 张量在 $\mathbf{r}=0$ 处设为 $\mathbf{I}/8\pi M\eta_0$ 。也可采用 Koga 等人在 \mathbf{k} 空间直接计算 Oseen 张量的方法^[28]。我们的模拟结果发现这两种方法没有什么大的区别。具体的迭代步骤: 首先, 在实空间按照方程式 (11-76) 计算参量 $\phi(\mathbf{r}, t)$; 然后计算实空间的驱动力 $-\phi \nabla \frac{\delta F[\phi(\mathbf{r})]}{\delta \phi}$, 再作傅里叶变换得到 \mathbf{k} 空间的驱动力; 最后由方程式 (11-88) 计算 \mathbf{k} 空间的速度 $\mathbf{v}(\mathbf{k}, t)$, 再经过傅里叶逆变换得到实空间的速度 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 。

这些方程都是凝聚态物理学中基本的普适方程, 从严格意义上来说, 模型 B 更适合于描述固体, 而模型 H 更适合于描述流体, 因此能推广到考虑黏弹性和剪切等情况下的相分离动力学。但是对于高分子体系, 不考虑流体力学相互作用, 除了相分离后期的增长指数将会有差别外, 相分离动力学的其他特征基本没有实质性的改变, 亦即简单的 CH 方程已基本上抓住了相分离动力学的本质特征, 而且理论处理又方便得多, 因此除了某些特殊的确实需要知道严格的相分离后期的增长指数情况外, CH 方程仍然被广泛应用。

11.3.5.3 剪切场下的相分离动力学

考虑流体力学效应的相分离动力学模型很容易推广到剪切场中的相分离动力学。当考虑外加流场时, 模型 H 中实际的流场 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 应是内部微观流场和外加宏观流场的叠加 L:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t) + \mathbf{v}^{\text{int}}(\mathbf{r}, t) \quad (11-91)$$

设 x 为流动方向, y 是速度梯度方向, z 为涡度方向。一些简单的外加流场为:

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t) = (\dot{\gamma}y, 0, 0) \quad \text{稳态剪切} \quad (11-92)$$

$$\mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t) = (\gamma_0 y \omega \cos \omega t, 0, 0) \quad \text{振荡剪切} \quad (11-93)$$

式中, $\dot{\gamma}$ 是剪切速率; γ_0 和 ω 分别是振荡剪切的振幅和频率。

定义特征时间 $\tau = Mt$ 和无量纲速度 $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)/M$, 则动力学方程变为:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, \tau)}{\partial \tau} = -[\mathbf{u}_0(\mathbf{r}, \tau) + \mathbf{u}^{\text{int}}(\mathbf{r}, \tau)] \cdot \nabla \phi(\mathbf{r}, \tau) + \nabla^2 \left[\frac{df[\phi(\mathbf{r}, \tau)]}{d\phi} - D \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \tau) \right] \quad (11-94)$$

$$M\eta_0 \nabla^2 \mathbf{u}^{\text{int}}(\mathbf{r}, \tau) = -\phi(\mathbf{r}, \tau) \nabla \left[\frac{df}{d\phi} - D \nabla^2 \phi(\mathbf{r}, \tau) \right] + \nabla P \quad (11-95)$$

其中:

$$\mathbf{u}_0(\mathbf{r}, \tau) = \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)/M = (\dot{\Gamma}y, 0, 0) \quad \text{稳态剪切} \quad (11-96)$$

$$\mathbf{u}_0(\mathbf{r}, \tau) = \mathbf{v}_0(\mathbf{r}, t)/M = (\gamma_0 y \Omega \cos \Omega \tau, 0, 0) \quad \text{振荡剪切} \quad (11-97)$$

式中, $\dot{\Gamma} = \dot{\gamma}/M$ 是约化剪切速率, 剪切应变定义为 $\dot{\Gamma} = \dot{\Gamma}\tau$ 。对于振荡剪切, $\Omega = \omega/M$ 是约化剪切频率。速度的求解方法与模型 H 一样, 即先在傅里叶 \mathbf{k} 空间求解再变换到实空间。张振利等^[79]用元胞动力学方法, 采用剪切周期性边界条件模拟了高分子共混物在剪切场中的相分离动力学形态生成, 对于方程式 (11-94) 中的自由能 f , 采用 $f = A \tanh \phi$, A 是唯象系数, 表示淬冷深度, 反比于温度, 具有临界值 $A_c = 1.0$ 。图 11-6 是用上述动力学方程, 模拟深冷 ($A = 1.3$) 和临界组成 $\phi = 0.5$, 剪切速率 $\dot{\Gamma} = 0.008$ 时, 聚合物共混物在稳态剪切场下的形态演化和相应的散射函数^[79]。

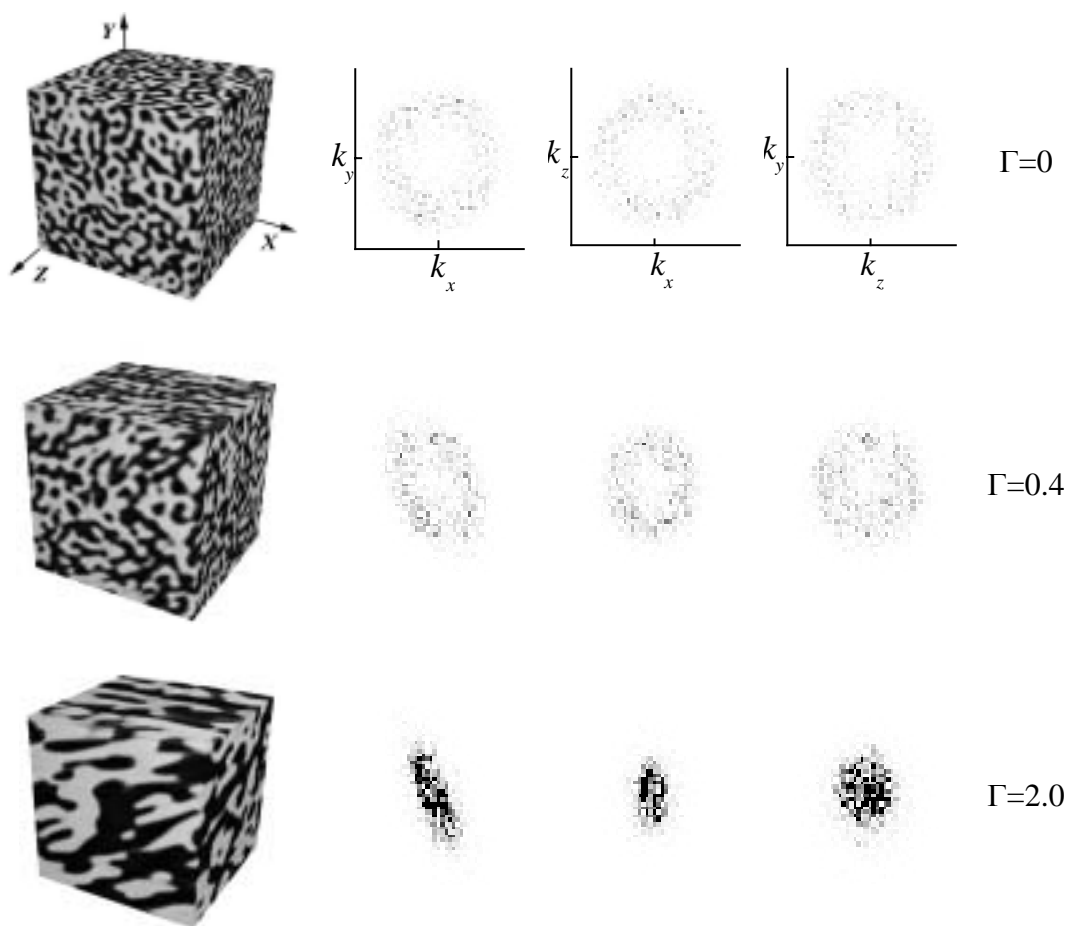


图 11-6 稳态剪切场下二元复杂流体的形态演化与相应的散射函数^[79]

根据图中的散射函数可以更明显地看出形态演化的特征：在剪切流场施加前，散射函数为典型的 spinodal 环，剪切流场施加后，spinodal 环在 k_x 方向上收缩，表明相区在剪切流动方向上被拉长；而在 k_x-k_y 和 k_x-k_z 的平面上的 spinodal 环明显地变成椭圆形。特别是在 k_x-k_y 平面上 spinodal 环长轴以 θ 角度偏离 k_y 方向，并且随应变发展角度愈来愈大；在 k_y-k_z 平面上，散射环在 k_y 方向上更宽，强度也更大。总之由于剪切作用，相区被拉长，促进了相区的碰撞与融合。

11.3.5.4 黏弹性模型

与普通流体相比，高分子体系具有独特的黏弹性。最初人们认为黏弹性只在相分离的初期起作用，因为此时相分离的时间尺度远远小于黏弹性的特征时间，即链的解缠结时间，当发生相分离时链还没有完全解缠结，显然此时相分离过程由链的缠结动力学决定。因此人们普遍认为，只要在时间尺度上大于黏弹性特征时间，空间尺度上大于链段特征尺度 R_g （均方回转半径）的情况下，高分子体系只呈现普通液体的黏性特征，可以用模型 B 和模型 H 描述其相分离动力学。实验结果和理论的符合程度也似乎令人满意^[80]。但是模型 B 和模型 H 都是基于共混物组分间具有相同的力学特性的假定。如果某一种组分的黏弹性松弛较快，而另一种组分则较慢，如高分子溶液，则模型 B 和模型 H 将不再合理。近年来的理论和实验结果表明^[81]，如果高分子共混物组分间存在着动力学上的不对称性，将导致一些异常的形态演化：如在深度淬冷时，极稀的聚合物溶液中出现了一种运动液滴相（moving droplet phase）^[82]，中等浓度的聚合物溶液以及一组分远离 T_g 另一组分接近 T_g 的聚合物共混物中均观察到了相反转（phase inversion）^[83]。

PS/PVME 是典型的具有黏弹性反差的体系，其相分离动力学形态演化如图 11-7 所示。

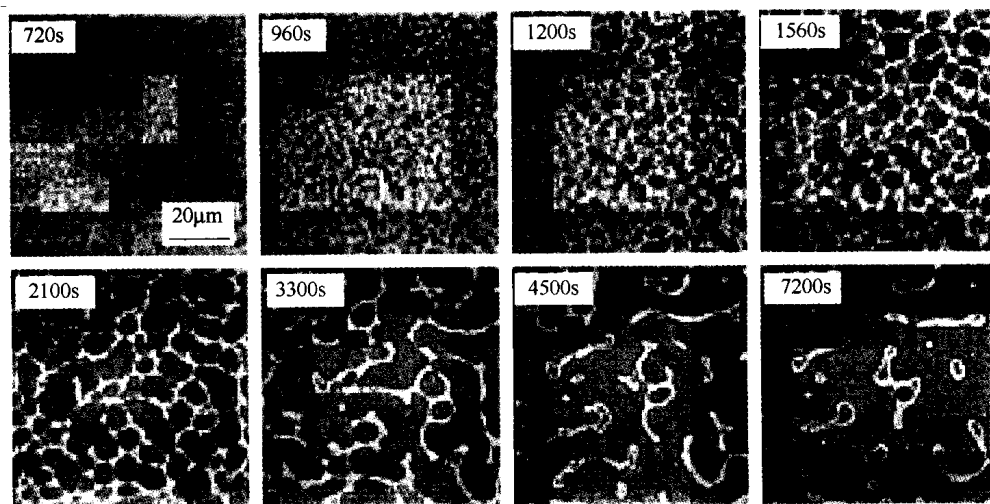


图 11-7 具有黏弹性反差的 PS/PVME 二元共混物随时间的形态演化^[81]

由图可见,这类体系在相分离过程中首先经过诱导期,然后某一相被另一相包围,形成类似“空洞”的结构,“空洞”较快地增大,包围“空洞”的相却逐渐收缩挤扁演变成类似海绵的网状结构;最终网状结构逐步松弛,缓慢退化成与“标准”体系类似的分散在基质中的球状相。

Tanaka^[84]从 Doi 和 Onuki 的双流体模型 (two fluids model) 出发,将描述体系黏弹性的参数合理地引入到 CH (TDGL) 方程中,提出了黏弹性高分子相分离模型,能合理解释上述现象。双流模型的核心思想是将两组分流体分开来处理,即引入两个速度:聚合物速度 \mathbf{v}_p 和溶液速度 \mathbf{v}_s ,因而可以更好地描述黏性的牵制效应和高分子链的黏弹性本质。Tanaka 在双流模型基础上提出的黏弹性模型可以描述从溶液到本体的所有情况,具有普适性和全面性,该模型可表述为^[81]:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r})}{\partial t} = -\nabla \cdot [\phi(\mathbf{r})\mathbf{v}(\mathbf{r})] - \nabla \cdot [\phi(\mathbf{r})(1-\phi(\mathbf{r}))(\mathbf{v}_1(\mathbf{r})-\mathbf{v}_2(\mathbf{r}))] \quad (11-98)$$

$$\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) - \mathbf{v}_2(\mathbf{r}) = -\frac{1-\phi(\mathbf{r})}{\zeta} \left[\nabla \cdot \Pi - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(1)} + \frac{\phi(\mathbf{r})}{1-\phi(\mathbf{r})} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(2)} \right]$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r})}{\partial t} \cong -\nabla \cdot \Pi + \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(1)} + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}^{(2)}$$

式中, Π 是与化学势有关的渗透压张量; $\zeta = 6\pi\eta_0 b^{-2}\phi^2$ 是单位体积的摩擦系数; b 是高分子链段的尺寸; η_0 是链段在共混物中的微观黏度; $\mathbf{v}_1(\mathbf{r})$ 和 $\mathbf{v}_2(\mathbf{r})$ 是组分 1 和 2 分别在位置 \mathbf{r} 的平均流速:

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})\mathbf{v}_1(\mathbf{r}) + [1-\phi(\mathbf{r})]\mathbf{v}_2(\mathbf{r}) \quad (11-99)$$

压力项 p 的引入是为了满足不可压缩条件: $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ 。应力张量 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}$ 通常由材料的本构方程给出,在线性响应范围,某一组分 k 受到的应力 $\boldsymbol{\sigma}_{ij}^{(k)}$ 可由剪切松弛模量 $G^{(k)}$ 和本体松弛模量 $K^{(k)}$ 两部分组成的积分方程形式的本构方程表示:

$$\sigma_{ij}^{(k)} = \int_{-\infty}^t dt' \{ G^{(k)}(t-t') \kappa_{ij}^{(k)}(t') + K^{(k)}(t-t') [\nabla \cdot \mathbf{v}_k(t')] \delta_{ij} \} \quad (11-100)$$

剪切位移张量:

$$\kappa_{ij}^{(k)} = \frac{\partial v_k^j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_k^i}{\partial x_j} - \frac{2}{d} (\nabla \cdot \mathbf{v}_k) \delta_{ij} \quad (11-101)$$

这里, \mathbf{v}_k 是与流变学形变有关的速度, d 是空间维数。 $G(t)$ 和 $K(t)$ 分别是材料的剪切和本体松弛模量。此处的 $K(t)$ 不包含本体渗透压模量 $K_\infty = \phi^2 (\partial^2 f / \partial \phi^2)$ 。材料的黏度 $\eta = \int_0^\infty G(t) dt$ 。采用最简单的 Maxwell 松弛模型求模量:

$$G_j(\phi, t) = G_j(\phi) \exp[-t/\tau_j(\phi)] \quad (11-102)$$

式中, τ_j 是应力松弛时间,用 $j=s$ 代表剪切, $j=b$ 代表本体。这里 $G_j(\phi, t)$

是局部的弹性平台模量, 模拟计算中的取值具体参见文献 [85]。为了模拟方便, 采用下面两个完全等价的流变学本构方程的微分形式的代替积分形式的方程式 (11-100):

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_s}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla \sigma_s &= \nabla \mathbf{v}_k \cdot \sigma_s + \sigma_s \cdot (\nabla \mathbf{v}_k)^T - \frac{1}{\tau_s} \sigma_s + M_s [\nabla \mathbf{v}_k + (\nabla \mathbf{v}_k)^T] \\ \frac{\partial \sigma_b}{\partial t} + \mathbf{v}_k \cdot \nabla \sigma_b &= -\frac{1}{\tau_b} \sigma_b + M_b \nabla \cdot \mathbf{v}_k\end{aligned}\quad (11-103)$$

总应力张量 σ 由剪切应力张量 σ_s 和本体应力张量 σ_b 组成: $\sigma = \sigma_s + \sigma_b$ 。由于本体应力是各向同性的, 所以可表示为 $\sigma_b^f = \frac{1}{d} \text{Tr}(\sigma_b) \mathbf{I}$, \mathbf{I} 是单位张量; 而剪切应力张量是无迹张量, 所以可表示为 $\sigma_s^f = \sigma_s - \frac{1}{d} \text{Tr}(\sigma_s) \mathbf{I}$, 最终的总应力张量为 $\sigma^f = \sigma_b^f + \sigma_s^f$ 。对于上述的拉格朗日方程, 我们在两维周期性边界条件下采用简单欧拉体系的差分方法进行模拟, 同时, 由于采用了不可压缩性条件假设 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ 和准静态假设 $\partial \mathbf{v} / \partial t \cong 0$, 同求解模型 H 一样, 利用 Fourier 空间的 Oseen 张量算法求出体系局域的速度 $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$, 详细算法及参数设置详见文献 [85]。

由此黏弹性相分离动力学模型可以看出, 此模型实际上是相分离 TDGL (模型 H) 与高分子黏流体本身的性质如黏弹性等流变性质的耦合, 反映在速度和流体的流变本构方程中。此模型具有普适性, 与材料的具体类型无关, 只需要相关的唯象或微观理论进一步给出 $G(t)$ 与 $K(t)$ 的具体形式。黏弹性模型可用于描述黏度反差、弹性反差、动力学不对称黏弹体系的相分离动力学, 因为这些非牛顿流体的性质可合理地引入到材料的本构方程中。黏弹性模型还可合理还原到模型 B 和模型 H。

图 11-8 是用 Tanaka 的黏弹性模型模拟的二元高分子共混体系的黏弹性相分离。由图可见: 随着 M_b^0 的进一步增大, 即两组分间的动力学不对称程度增大, 出现相反转。该相反转过程与经典相分离不同, 最初有一个冻结期, 此时浓度波动受黏弹性抑制; 随后, 黏弹性小 (溶剂) 的富集相先形成分散相, 黏弹性大动力学过程慢 (高分子) 的富集相反而成连续相; 随着溶剂黏弹性小的富集相不断长大, 压迫周围黏弹性大的高分子富集相, 使其进一步浓缩, 且承受一定的黏弹性应力, 此时形成了高分子富集相的网络。高分子富集相由最初的连续相变成最终的分散相, 实现了相反转 (如图 11-8b)。这与 Tanaka 的深度淬冷情况下的高分子溶液、高分子共混物的相反转实验吻合^[86]。

11.3.6 动态密度泛函理论

上述 TDGL 方法本质上是处于介观水平 (mesoscopic level) 的一种模拟方法, 属于 field-based 方法, 不仅可以考虑流体力学相互作用, 还可以通过适当改造考虑组分的黏弹性。最大优点是效率高, 对研究相分离后期动力学行为十分有效; 缺点是不能考虑高分子链结构细节的影响。另一种 field-based 模拟方法是动态密度

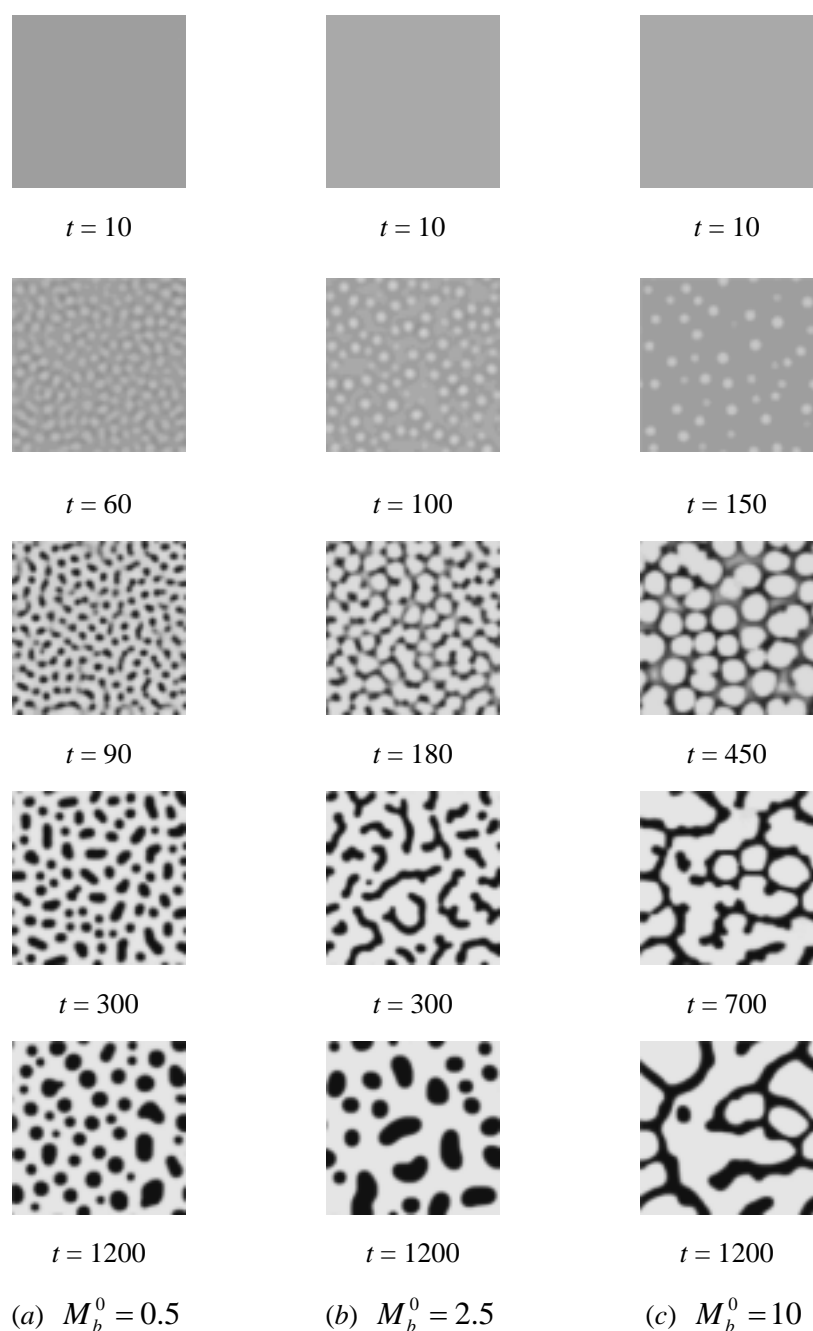


图 11-8 不同程度黏弹性反差的聚合物溶液（聚合物浓度 $\phi=0.35$ ）随时间的形态演化^[85]

泛函理论 (dynamic density functional DDF)^[87]，相对于 TDGL Solver，其优点是可以考高分子链的一些信息，如链的刚柔性；但计算效率相对降低。

Fraaije^[87]，Doi，Shi 和 Reister^[88]等人提出动态密度泛函理论，其动力学遵循上面提出的各种动力学模型，但是采用与 SCFT 相同的自由能形式，即 TDGL

与 SCMFT 的结合。SCMFT 采用鞍点近似, 即 $\delta F[\{\omega, \rho\}]/\delta\omega=0$ 和 $\delta F[\{\omega, \rho\}]/\delta\rho=0$, 研究的是平衡态; 而 DDFT 假设动力学过程只满足一个平均场假设, 即 $\delta F[\{\omega, \rho\}]/\delta\omega=0$, 从而使 ω 表示为 $\omega(\rho)$, 而体系的密度由 TDGL 方程决定。与 SCMFT 相比, 在 DDFT 中仅满足:

$$\rho_k = \sum_a \frac{n_a}{Q_a} \frac{\delta Q_a}{\delta \omega_k} \quad (11-104)$$

而 TDGL 中的化学势采用

$$\mu_k = \frac{\delta F[\{\omega, \rho\}]}{\delta \rho_k(\mathbf{r})} = \sum_{k'} \chi_{kk'} \rho_{k'}(\mathbf{r}) - \omega_k(\mathbf{r}) \quad (11-105)$$

因此, 由式 (11-24), 式 (11-25), TDGL 方程式 (11-71) 以及扩散方程式 (11-17) 组成了 DDFT 理论中控制序参量演化的方程组。当达到平衡态, 体系将不随时间演化, 此时化学势不依赖于时间和空间。方程式 (11-105) 可以还原成自洽场方程式 (11-24), 此时体系的状态与 SCFT 的计算结果是一致的。可见 DDFT 不仅可以研究动力学问题, 而且也可以用来确定平衡态结构。

与 CDS 的动力学相比, 由于 DDFT 采用 SCMFT 的自由能, 所以 DDFT 能够在模型中考虑具体的高分子链的信息, 如链长, 链构型等。这在相分离耦合化学反应的动力学研究中特别重要, DDFT 可以指定反应发生在哪个链节, 而这在采用密度泛函的 TDGL 动力学中很难实现。此外, DDFT 中自由能未采用任何近似, 因此也更准确、适用的参数范围更宽, 包括从弱分离到强分离的整个相空间。

但与 TDGL 动力学采用的 CDS 相比, DDFT 的计算要复杂得多, 计算量也比较大。尽管 DDFT 的理论前提是 $\omega \leftrightarrow \rho$ 之间存在互相映射关系 (bijective), 但是根据方程式 (11-104) 可知, 可以方便由 ω 经扩散方程式 (11-17) 求出 ρ , 然而逆过程则是解非线性方程组问题, 实现比较困难。Doi, Shi 和 Reister^[88] 等人采用各种非线性方程组数值解法来解决这个问题。在他们的计算中, 得到 ω 后 TDGL 方程的演化可以用各种积分方法来求解。

相对而言, Fraaije^[87] 的方法更为方便。他们把求 ω 这个问题与 TDGL 方程直接耦合构成一个求 ω, ρ 的非线性问题, 比如他们采用 Crank-Nicholson 半隐式的方法积分 TDGL 方程式 (11-71), 则该方程含有未知的 ω, ρ 。 ω, ρ 的求解方法如下: 构筑 ω , 并根据扩散方程式 (11-17) 求解链节分布函数 q 和 q^+ , 并用密度方程式 (11-104) 算出 ρ ; 如果得到的 ω, ρ 满足 TDGL 方程式 (11-71), 则找到下一时刻的 ω, ρ ; 如不满足, 则采用共轭梯度法或是最速下降法更新 ω , 并重复这个过程直到得到该时刻的密度分布。由于动力学演化过程中, 相邻两步浓度变化不大, 采用上一时刻的变量为解非线性方程组的初态, 可以很快求解出非线性方程组。

事实上, Fraaije 的 DDFT 与 Lattice SCFT 对应; 而 Doi, Shi 和 Reister 的

DDFT 则与连续场 SCFT 对应。所以在 Fraaije 版本的 DDFT 中采用简单的递推关系来获得链节分布函数, 避免求解扩散方程; 而后者则需解扩散方程。目前, Fraaije 的 DDFT 已经用于多种多组分高分子体系的研究, 包括耦合振荡剪切效应, 电场效应, 化学反应, 黏弹效应和流体力学效应的相分离现象以及含半刚性链体系相分离的研究^[89]。目前已有商品化的软件 MesoDyn^[90] 应用 DDFT。

参 考 文 献

- 1 Lowen H, Heinz K. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2001, 13: R415
- 2 Kantor Y, Nelson D R. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 2774
- 3 Kammer H W. *Macromol Symp*, 1994, 78: 41~51
- 4 Matsen M W. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2002, 14: R21~R47
- 5 Tompa H. *Trans Faraday Soc*, 1949, 45: 1142
- 6 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T. *Polymer-Polymer Miscibility*. London: Academic Press, 1978
- 7 Cahn J W, J *Chem Phys*, 1965, 42: 93
- 8 Binder K, Stauffer D. *Phys Rev Lett*, 1974, 33: 1006
- 9 Brown G, Chakrabarti A. *J Chem Phys*, 1993, 98: 2451
- 10 Leibler L. *Macromolecules*. 1980, 13: 1602~1617
- 11 罗开富. 复旦大学博士学位论文. 2001
- 12 Schmid F. *J Phys: Condens Matter*, 1998, 10: 8105
- 13 Fredrickson G H, Ganesan V, Drolet F. *Macromolecules*. 2002, 35: 16
- 14 Edwards S F. *Proc Phys Soc*, 1965, 85: 613~624
- 15 Helfand E. *J Chem Phys*, 1975, 62: 999~1005
- 16 Noolandi J, Hong K M. *Macromolecules*, 1983, 16: 1443
- 17 Matsen M W, Schick M. *Physical Review Letters*, 1994, 72: 2660~2663
- 18 Drolet F, Fredrickson G H. *Physical Review Letters*, 1999, 83: 4317~4320
- 19 Lee J Y, Thompson R B, Jasnow D et al. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 155503
- 20 Fleer G J, Cohen M A, Scheutjens J M H M et al. *Polymers at interfaces*. London: Chapman hall, 1993
- 21 Wood S M, Wang Z G. *J Chem Phys*, 2002, 116: 2289
- 22 Helfrich W. *Naturforsch*. 1973, 28c: 693
- 23 王家芳. 复旦大学博士学位论文. 2004
- 24 Tang P, Qiu F, Zhang H D et al. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 8434
- 25 Tang P, Qiu F, Zhang H D et al. *Phys Rev E*, 2004, 69: 031803
- 26 Shi A C, Noolandi J. *Macromol Theory Simul*, 1999, 8: 214
- 27 deGennes P G, Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Clarendon press, 1993
- 28 Doi M, Edwards S F. *The theory of polymer dynamics*. Oxford: Clarendon Press, 1986
- 29 Morse D C, Fredrickson G H. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 3235
- 30 Shi A C, Noolandi J, Desai R C. *Macromolecules*, 1996, 29: 6487~6504
- 31 Meier D J. *J Polym Sci*, 1969, C26: 81
- 32 Helfand E, Wasserman Z R. *Macromolecules*, 1976, 9: 879
- 33 Semenov A N. *Sov Phys JETP*, 1985, 61: 733~742
- 34 Kawasaki K, Kawakatsu T. *Macromolecules*, 1990, 23: 4006
- 35 Ohta T, Kawasaki K. *Macromolecules*, 1986, 19: 2621~2632
- 36 Hahn T. *International Tables for Crystallography*. 4th ed. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers,

- 1996, Vol. A
- 37 <http://www.psrc.usm.edu/mauritz/block.html>
 - 38 Matsen M W, Bates F S. *Macromolecules*, 1996, 29: 1091
 - 39 Rasmussen K O, Kalosakas G. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2002, 40: 1777~1783
 - 40 Sides S W, Fredrickson G H. *Polymer*, 2003, 44: 5859~5866
 - 41 Drolet F, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 2001, 34: 5317~5324
 - 42 Bohbot-Raviv Y, Wang Z G. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 3428~3431
 - 43 Bailey T S, Pham H D, Bates F S. *Macromolecules*, 2001, 34: 6994~7008
 - 44 Thompson R B, Rasmussen K O, Lookman T. *J of Chem Phys*, 2004, 120: 31~34
 - 45 Anderson D G. *J Assoc Comput Mach*, 1965, 12: 547
 - 46 Eyert V. *Journal of Computational Physics*, 1996, 124: 271~285
 - 47 Press W H F, Flannery B P, Teukolsky S A et al. *Numerical Recipes*, Cambridge, England: Cambridge University Press, 1989
 - 48 Ames W F. *Numerical method for differential equation*. 3rd. Boston: Academic, 1992
 - 49 Park M, Harrison C, Chaikin P M et al. *Science*, 1997, 276: 1401
 - 50 Archibald D D, Mann S. *Nature*, 1993, 364: 430
 - 51 Bates F S, Fredrickson G H. *Physics Today*, 1999, 52: 32~38
 - 52 Bailey T S, Hardy C M, Epps I T H et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 7007~7017
 - 53 Mogi Y, Mori K, Matsushita Y et al. *Macromolecules*, 1992, 25: 5412~5415
 - 54 Mogi Y, Kotsuji H, Kaneko Y et al. *Macromolecules*, 1992, 25: 5408~5411
 - 55 Gido S P, Schwark D W, Thomas E L et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 2636~2640
 - 56 Iatrou H, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1992, 25: 4649~4651
 - 57 Fujimoto T, Zhang H M, Kazama T et al. *Polymer*, 1992, 33: 2208~2213
 - 58 Huckstadt H, Abetz V, Stadler R. *Macromol Rap Commun*, 1996, 17: 599~606
 - 59 Sioula S, Tselikas Y, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 1997, 30: 1518~1520
 - 60 Lambert O, Reutenauer S, Hurtrez G et al. *Polymer Bulletin*, 1998, 40: 143~149
 - 61 Huckstadt H, Gopfert A, Abetz V. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2000, 201: 296~307
 - 62 Gemma T, Hatano A, Dotera T. *Macromolecules*, 2002, 35: 3225~3237
 - 63 He X H, Huang L, Liang H J et al. *J of Chem Phys*, 2003, 118: 9861~9863
 - 64 deGennes P G. *Scaling Concept in Polymer Physics*. Ithaca and London: Cornell Univ Press, 1979
 - 65 Thompson R B, Ginzberg V V, Matsen M W et al. *Science*, 2001, 292: 2469
 - 66 Hoenberg P C, Halperin B I. *Rev Mod Phys*, 1977, 49: 435
 - 67 deGennes P G. *J Chem Phys*, 1980, 72: 4756
 - 68 Langer J S, Baron M, Miller H D. *Phys Rev A*, 1975, 11: 1417
 - 69 Lifshitz I M, Slyozov V V. *J Chem Phys Solids*, 1961, 19: 35
 - 70 Oono Y, Puri S. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 836
 - 71 Koga T, Kawasaki M, Takenaka T, et al. *Physica A*, 1993, 198: 473
 - 72 Oono Y, Bahiana M. *Phys Rev A*, 1990, 42: 6763
 - 73 Ohta T, Enomoto Y, Harden J L et al. *Macromolecules*, 1993, 26: 4928
 - 74 Glotzer S C, Stauffer D, Jan N. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 4109
 - 75 Liu B, Tong C H, Yang Y L. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 10091~10100
 - 76 Glotzer S C, Marzio E A, Muthukumar M. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 2034
 - 77 Chakrabarti A, Gunton J D. *Phys Rev E*, 1993, 47: R792
 - 78 Tong C H, Zhang H D, Yang Y L. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 7869
 - 79 Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L. *J Chem Phys*, 2000, 113: 8348~8361
 - 80 Hashimoto T, Itakura M, Hasegawa H. *J Chem Phys*, 1986, 85: 6118~6128
 - 81 Tanaka H. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 787~790

- 82 Tanaka H. Phys Rev Lett, 1993, 71: 3158~3161
- 83 Tanaka H. Phys Rev Lett, 1996, 76: 787~790
- 84 Tanaka H. Phys Rev E, 1997, 56: 4451~4462
- 85 Zhang J N. Zhang Z L. Zhang H D et al. Phys Rev E, 2001, 64: 051510
- 86 Tanaka H. Phys Rev Lett, 1996, 76: 787
- 87 Zvelindovsky A V, Sevink G J A, Fraaije J. Phys Rev E, 2000, 62: 3063
- 88 Register R A, Mueller M, Binder K. Phys Rev E, 2001, 64: 041804
- 89 Maurits N M, Sevink G J A, Zvelindovsky A V, et al. Macromolecules, 1999, 32: 7674
- 90 Fraaije J, Zvelindovsky A V, Sevink G J A. Mol Simulat, 2004, 30: 225