分类号	密级
UDC	编号

復旦大學

博士后研究工作报告

弱带电高分子自组装及片晶 单层膜相变动力学

刘一新

工作完成日期 <u>2009年11月-2012年2月</u>

报告提交日期 _____ 2012年2月

复旦大学(上海)

2012年2月

弱带电高分子自组装及片晶

单层膜相变动力学

Microphase Separation of Weakly Charged Polymers and Phase Transition Kinetics of Lamellar Crystal Monolayers

博	士 后	姓	名	刘一新
流动立	沾(一级学	≠科)名	称	化学
专业	(二级学	科)名	称	高分子化学与物理
指	导	教	师	张红东

研究工作起始时间	2009年11月
研究工作期满时间	2012 年 2 月

复旦大学(上海)

2012年2月

内容摘要

本报告分为相对独立的两部分。在第一部分,我们用自洽场理论方法研究了带 电两嵌段共聚物的微相分离行为。自洽场理论已成为高分子物理中研究中性聚合 物相行为的标准方法,然而在带电聚合物中的应用才刚刚兴起,发展还很不完善。 自洽场理论在处理带电聚合物体系时往往被限制在解决一维空间问题,我们通过 在自洽场理论计算中引入多重网格算法求解与静电作用相关的 Poisson-Boltzman 方程,成功开展了二维空间自洽场理论研究,此方法可拓展到三维空间问题。这 一部分的主要研究结果如下:

(1)通过二维实空间自治场理论计算,构造了负电-中性两嵌段共聚物相图。 研究发现:负电-中性两嵌段共聚物无序-有序相转变边界线(ODT)和有序-有序 相转变边界线(OOT)均高于相应的中性嵌段共聚物。同时,负电-中性两嵌段共 聚物的 ODT 和 OOT 边界线均为不对称曲线。这一特征导致在原本只能形成层状 相结构(LAM)的*f*=0.5 附近区域内柱状相(HEX)反而成为稳定结构,这与目前 的实验观察一致。

(2)通过二维实空间自治场理论计算系统研究了相互作用参数、电离度等物 理参数对负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相形态的影响,着重考察了这些控制参数 对体系相容性、有序结构周期、链段浓度分布、溶剂浓度分布、反离子浓度分布 和净剩电荷浓度分布的影响。研究发现:相互作用参数,电离度等控制参数对 LAM 和 HEX 这两种相形态的影响方式是相同的。

嵌段 A 和嵌段 B 之间的相互作用参数 $\chi_{AB}N$ 增大、嵌段 A 电离度 α_AN 减小、介 电常数 ε 增大,盐浓度 c_s 升高、溶剂与嵌段 A 的相互作用参数 $\chi_{AS}N$ 和溶剂与嵌段 B的相互作用参数 $\chi_{BS}N$ 之间差值 $|\chi_{AS}N - \chi_{BS}N|$ 增大以及高分子浓度 $\bar{\phi}_C$ 增大均使体系 相容性减弱,其中除介电常数和盐浓度之外有序结构周期也随之增大。介电常数 增大使有序结构周期先减小后增大,而盐浓度升高反而使有序结构周期减小。

控制参数如按能否改变富 A 区和富 B 区高分子链段浓度分布曲线的对称性可 分为两大类:一类以 $\chi_{AB}N$, $\alpha_{A}N$, ε 和 ϕ_{C} 为代表,它们不改变链段浓度分布曲线的 中心对称性质;而 *c_s*, *χ*_{AS}*N* 和*χ*_{BS}*N* 使链段浓度分布曲线失去对称性。在多数情况 下,溶剂分子不会在体系中均匀分布,而是倾向于聚集于富 *A* 区和富 *B* 区中的某 一个。当*χ*_{AS}*N*<*χ*_{BS}*N* 时,富 *A* 区溶剂浓度高于平均值而富 *B* 区低于平均值;反之 亦然。当*χ*_{AS}*N*=*χ*_{BS}*N* 时,虽然溶剂的在两个相区的分凝效应非常微弱,但还是更倾 向于在富 *A* 区(富聚电解质区)聚集。

控制参数 $\alpha_A N$, ε , $\bar{\phi}_c \cap f$ 对净剩电荷浓度分布的影响可用德拜屏蔽尺寸 λ_D 来衡量。增大 $\alpha_A N$, 减小 ε , 增大 $\bar{\phi}_c$ 或f, 均可使 λ_D 减小, 而减小 λ_D 则导致相界面处净剩电荷向两侧相区衰减加快, 从而使双电层变得更加明显。增大 $\chi_{AB}N$ 或扩大 $|\chi_{AS}N - \chi_{BS}N|$ 也可使净剩电荷衰减加快, 双电层变明显, 而这无法通过德拜-休克尔理论来解释。加盐可破坏双电层结构。

在本报告第二部分,我们采用蒙特卡洛模拟方法研究了片晶单层膜结晶动力学 过程。我们建立了用以描述三相体系相变动力学过程的理论模型,并实现了基于 该模型的蒙特卡洛模拟方法。通过系统研究 IF(1)晶体生长速率、IF(0)晶体成核速 率、IF(0)生长速率、IF(0)晶核半径和晶种半径分别对表观成核速率、结晶转化率 以及 IF(0)晶体粒径分布的影响,确定了与实际体系相对应的参数空间。并在此参 数空间中成功模拟得到了与实验一致的结果。研究表明,IF(0)晶体的对数正态分 布是以下三种特殊动力学过程相互竞争的结果: (i) IF(1)晶体逐渐增大并受到内 部 IF(0)晶体成核和生长的制约; (ii) IF(0)晶体在接触到 IF(1)晶体或另一个 IF(0) 晶体时立即停止生长; (iii) IF(0)晶体在 IF(1)晶体中成核存在一个最小可成核的 临界半径。

关键词: 自洽场理论; 带电嵌段共聚物; 结晶; 蒙特卡洛模拟; 对数正态分布

II

Abstract

This report is divided into two main parts. In the first part, we investigate the microphase separation of charged diblock copolymers by self-consistent field theory (SCFT). Although SCFT has become a standard technique for studying neutral block copolymers, its applications on charged polymers are rare. While earlier SCFT studies on charged systems are mostly restricted in one-dimensional (1D) space, we successfully extend SCFT technique to two-dimensional (2D) space or higher by introducing multigrid method to solve the Poisson-Boltzman equation arisen from electrostatic interactions. The main results are:

(1) The phase diagram of the charged-neutral (A-B) diblock copolymer solution in $\chi N \sim f$ space was constructed by SCFT calculations. The order-disorder transition (ODT) line and the order-order transition (OOT) line were both higher than those in the neutral diblock copolymer solution. Meanwhile, the ODT line and the OOT line are asymmetric. These features of the phase diagram lead to larger parameter space for the hexagonal phase (HEX) near *f*=0.5, which is consistent with the recent experiments.

(2) The detailed structures of the ordered phases of the charged-neutral diblock copolymer solution were examined. The effects of the control parameters, such as the interaction parameters $\chi_{AB}N$ and the degree of ionization $\alpha_A N$, on the compatibility, the period of the ordered phases *L*, the density distributions of the polymer segments, the solvent, the counterions and the net charge were systematically analyzed. It is found that the $\chi_{AB}N$ and $\alpha_A N$ have similar effects on the structures of lamellar phase (LAM) and HEX.

The increase of $\chi_{AB}N$, the dielectric constant ε , the salt concentration c_s , $|\chi_{AS}N - \chi_{BS}N|$, and the polymer density $\overline{\phi}_{C}$, and the decrease of α_AN all result in less compatibility of the charged block copolymers and larger L except ε and c_s . With increasing ε , L first decreases and then increases. For c_s , L decreases when c_s increases.

The control parameters can be roughly assigned to two categories: one category, including $\chi_{AB}N$, α_AN , ε , and $\overline{\phi}_C$, they do not destroy the central symmetric property of the segment density distributions, while the other category do. In most cases, the solvent molecules tend to gather in either A-rich domains or B-rich domains. When $\chi_{AS}N$ is less than $\chi_{BS}N$, the solvent density in A-rich domains is higher than the averaging value while it is lower than the averaging value in B-rich domain, and vice versa. When $\chi_{AS}N$

The effects of $\alpha_A N$, ε , $\overline{\phi}_C$, and f on the net charge density can be characterized by the Debye screening length λ_D . Increase of $\alpha_A N$, $\overline{\phi}_C$ and f, and decrease of ε all lead to smaller λ_D . Smaller λ_D corresponds to sharper decrease of the net charge density near the interfaces of A-rich and B-rich domains and clearer electrical double-layers. Although increase of $\chi_{AB}N$ and $|\chi_{AS}N - \chi_{BS}N|$ can also enhance the electrical double-layers, its effects cannot be explained by Debye-Hückel theory. Besides, adding salts into the block copolymer solution will destroy the electrical double-layers.

In the second part of this report, we adopt the Monte-Carlo simulation to study the crystallization kinetics of lamellar crystal monolayers. We proposed a kinetic model for three-phase systems and implemented the corresponding Monte-Carlo algorithm for it. Through a thorough study of the effects of the growth rate of IF(1) crystals, the nucleation rate and the growth rate of IF(0) crystals, the size of critical IF(0) nucleus, and the size of "seed" on the apparent nucleation rate, the fraction of transformed IF(1) crystals, and the particle size distribution of IF(0) domains, we have roughly determined a set of control parameters corresponding to the actual systems. In this parameter space, the Monte-Carlo simulation can reproduce the experimental results. The simulation results indicate that the log-normal particle size distribution of IF(0) domains is the consequence of following kinetic processes: (i) the growth of IF(1) crystals is constrained by the growth of the embedded IF(0) crystals. (ii) The growth of IF(0) crystals stops as long as they touch IF(1) crystals or the other IF(0) crystals. (iii) there exists a minimum critical nucleus size when IF(0) crystals nucleate in IF(1) crystals.

Keywords: self-consistent field theory; charged block copolymer; lamellar thickening; Monte-Carlo simulation; log-normal distribution

IV

目录

内容	『摘要…		I
Abs	tract		III
長日	L X		V
第-	一章	绪论	1
1.1	聚电解	2质理论	1
	1.1.1	聚电解质单链构象	1
	1.1.2	聚电解质多链体系	3
1.2 聚电解质体系的自洽场理论方法			
	1.2.1	自洽场理论	3
	1.2.2	静电相互作用的引入	8
1.3 高分子结晶理论与片晶单层膜			
	1.3.1	高分子结晶理论	12
	1.3.2	片晶单层膜	12
	1.3.3	片晶单层膜的增厚行为	14
1.4	课题的]提出	20
参考	令文献…		21
第二	二章	负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相图	33
2.1	引言		33
2.2	理论模	望型及方法	35
	2.2.1	自洽场理论框架	35
	2.2.2	自洽场方程组的数值解法	38
	2.2.3	多重网格算法	40
2.3 结果与讨论			42
	2.3.1	RPA 近似下的相图	42
	2.3.2	SCFT 计算所得相图	47

2.4	小结		
参考	今文献…		53
第三	三章	负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相形态研究	59
3.1	引言		59
3.2	理论模	望型及方法	60
	3.2.1	自洽场理论框架	60
	3.2.2	自洽场方程组的数值解法	
	3.2.3	多重网格算法	
3.3 结果与讨论		i讨论	64
	3.3.1	相互作用参数对相形态的影响	64
	3.3.2	电离度对相形态的影响	74
	3.3.3	介电常数对相形态的影响	
	3.3.4	盐浓度对相形态的影响	86
	3.3.5	溶剂性质对相形态的影响	
	3.3.6	高分子浓度对相形态的影响	
3.4	小结		103
参考	今文献…		104
第	四章	片晶单层膜相变动力学的蒙特卡洛模拟研究	
4.1	引言		109
4.1	理论模	望及方法	
	4.1.1	理论模型	111
	4.1.2	蒙特卡洛模拟方法	115
4.2	结果与	i讨论	116
	4.2.1	表观成核速率	118
	4.2.2	亚稳相与稳定相的体积转化	122
	4.2.3	粒径分布函数	127
4.3	小结…		

参考文献	130
博士后期间发表的学术论文	134
博士后期间申获基金资助情况	135
致 谢1	137
研究工作报告结题声明	139

第一章 绪论

聚电解质是一类带有可电离基团的高分子,当把它溶解于水或其它强极性溶剂 后可电离基团即发生解离从而使高分子链带有电荷,由于电荷相互作用的长程特 性导致聚电解质表现出比中性高分子复杂的多的行为,是目前人们了解最少的高 分子体系之一。^[1]尽管如此,因其在现代技术领域与生命科学领域的广泛应用,特 别是构成生命体最重要的物质,比如蛋白质、DNA等都是带电荷的大分子,聚电 解质一直是科学研究的热点。^[2-7]尤其是近年来,随着实验和理论、计算机模拟等 研究手段的大幅进步,对电解质体系的研究正引起人们的强烈兴趣。^[8-13]其中又以 聚电解质类嵌段共聚物的研究最为引人注目,这一类高分子在水溶液中能形成多 种特殊结构的聚集体,如胶束、复合凝聚体等,可被广泛的应用于药物控释、基 因治疗、蛋白质靶向输运等生物技术和水处理、涂料、纳米粒子制备、纳米反应 器等材料技术等众多领域。^[14-21]

1.1 聚电解质理论

与中性聚合物相比,人们对聚电解质的了解仍处于非常粗浅的层面。^[22]这是因为目前仍然缺乏一种能有效处理聚电解质体系中的电荷相互作用(库仑作用)的理论方法。库仑作用是一种长程相互作用,它与范德华力等短程相互作用一起共同决定了聚电解质在溶液中的构象和溶液性质。聚电解质体系的复杂性还来源于聚电解质带电的强弱,聚电解质链上的电荷分布,盐离子对库仑作用的屏蔽效应,离子之间的强关联效应等诸多特异于中性聚合物体系而与库仑作用相关的控制因素。^[1,10,23]

1.1.1 聚电解质单链构象

在稀溶液区,聚电解质单链在良溶剂中的构象理论经历了从早期的 Flory 理论 ^[24],到之后的标度理论^[25-27]以及最新的非均匀拉伸的串珠模型^[28, 29];而在不良溶 剂中,标度理论被用于研究聚电解质单链的珍珠项链构象,而研究更为复杂的珍 珠项链构象与塌缩球构象之间的转变以及含有不同珠子数目的珍珠项链构象之间 的转变则只能依赖于分子动力学模拟或蒙特卡洛模拟等计算机模拟手段。^[30-39]

以上研究仅考虑了柔性链并忽略反离子和盐离子效应的情形。在实际体系中, 聚电解质链与反离子(或与反离子同号的盐离子)之间的静电相互作用可导致反 离子在聚电解质链上凝聚。反离子凝聚降低了聚电解质链上的有效电荷浓度,进 而导致聚电解质链构象紧缩。Oosawa-Manning 两态模型是最早用于描述反离子凝 聚现象的理论^[40-42],属于同一类型的还有之后发展的离子绑定模型、离子定域模 型^[43, 44]以及三态模型^[45]等理论。更严格的理论包括基于求解 Poisson-Boltzmann 方 程(PB)的Katchalsky元胞模型^[46]和在其基础上发展的双元胞模型^[47]和可变元胞 模型^[48]。值得指出的是,以上基于 PB 的理论均处于平均场层次,它们忽略了反离 子之间的关联效应,因此并不适用于高价离子,高离子浓度,大 Bjerrum 长度等情 形。^[49, 50]为了研究反离子凝聚、电荷反转以及"类似电荷吸引"等类似现象,人 们也发展了超越 PB 的理论。这些理论大致可以分为两类,一类是在 PB 理论的基 础上进行修改和补充,比如积分方程理论、Debye-Hückel-Hole 理论以及 Debye-Hückel-Hole-Cavity 理论等^[3, 51, 52];另一类这是半定量半经验的强耦合理论 和 Wigner 格子理论,这些理论强调了离子关联效应在电荷反转和类似电荷吸引这 些现象中的关键作用^[11, 49, 53]。

在聚电解质溶液中加盐可以调节库仑作用的强度。盐离子可以有效屏蔽体系中的静电相互作用,屏蔽强度可以用德拜长度来衡量。德拜长度与盐离子浓度成反比。当德拜长度大于聚电解质链尺寸时,聚电解质链感受不到盐离子的存在,屏蔽效应可以忽略。当德拜长度介于聚电解质链尺寸和静电小球的尺寸之间时,同一链中超过德拜长度的静电排斥作用致使链刚性增加成为表观半刚性链。1977年,Odijk^[54],Skolnick和Fixman^[55](OSF)研究了半刚性聚电解质链(或强带电表观半刚性链),提出了静电持久长度的概念,并给出该长度由空白持久长度和一个与德拜长度平方成正比的长度两部分构成。此后,Khokhlov和Khachaturian(KK)将OSF 理论推广到弱带电柔性聚电解质链,并得到与OSF 理论类似的依赖关系。^[26]然而,变分理论却给出了与OSF 理论和KK 理论不同的依赖关系:静电持久长

度与德拜长度而非它的平方成正比。^[56]计算机模拟^[57]和实验^[58]也给出了类似的线 性依赖关系。但 Netz 和 Orland^[59]、Manghi 和 Netz^[60]应用高斯变分理论又发现弱 带电柔性聚电解质链的持久长度与德拜长度的依赖关系与 KK 理论相同。目前对 于静电持久长度与德拜长度的依赖关系仍处于争论中。^[61]鉴于持久长度是表征聚 电解质链刚性的最直观量,它在合成高分子和生物大分子中均有广泛应用,这一 问题将持续得到关注。

1.1.2 聚电解质多链体系

在亚浓溶液区,通过标度理论分析可以得到溶液关联长度、持久长度和链尺寸 等信息。^[1, 25, 62]对于良溶剂情形,应用 Katchalsky 元胞模型则可得到溶液的渗透压, 更为丰富的定量数据则主要来自与计算机模拟。^[51]与中性聚合物类似,取决于聚 电解质单体与溶剂相互作用以及聚电解质自身各链段中单体之间的相互作用,聚 电解质还可以发生宏观或微观相分离。目前,研究这一类相分离现象的方法包括 弱结晶理论^[63]、PRISM 理论^[64]、无规相近似(RPA)理论^[65-69]和自洽场理论(SCFT) ^[70-73]等。其中,SCFT 是平均场层次上最为精确的方法,因其在中性聚合物相分离 中取得的巨大成功,近年来在聚电解质研究领域也受到越来越多的关注^[74, 75],它 也是本报告所采用的研究方法。

1.2 聚电解质体系的自治场理论方法

1.2.1 自洽场理论

近些年来,自洽场理论(Self-consistent Field Theory, SCFT)在高分子体系的 研究中取得了巨大成功,已逐步成为研究高分子体系微相分离的标准方法。^[9,76-81] 自洽场理论的核心思想是将高分子链看作"粒子"在特定外场作用下的运动轨迹, 而外场则是由除被考察链之外的体系中其它所有组分对被考察链的作用产生。通 过这种处理,高分子体系中复杂的多体相互作用问题被转化为单粒子在外场中的 运动问题,将问题的"粒子描述"转化为相对易于处理的"场描述"。与弱分凝 理论和强分凝理论不同,自洽场理论可应用于处在弱分凝区间和强分凝区间之间 的中间分凝区间,原则上可应用于相互作用参数由0到∞的全区间。同时,由于理 论本身的特点,自洽场理论还可以方便地被扩展到各种复杂高分子链拓扑结构的 体系。

牛津大学的 Edwards 于上世纪 60 年代将量子场论及路径积分的概念引入到高 分子体系中用以研究单链高分子的体积相互排斥作用对高分子链尺寸的影响,率 先提出了高分子体系的自洽场理论^[82,83]。此后,Helfand 等人^[84-86],Noolandi 等人 ^[87,88],Shull 等人^[89,90]将此方法扩展到高分子多相体系。由于通过分析方法求解自 洽场方程的解析解存在极大地困难,自洽场理论方程的求解主要依靠数值计算, 因此在自治场理论发展的早期它的实际应用受到了很大的限制。自洽场理论的广 泛应用是从 Matsen 和 Schick^[91]在 1994 年提出谱方法这一求解自洽场理论方程组 的高效数值算法开始的。谱方法能快速精确地计算给定结构的自由能,得益于此, 人们可以严格构造出高分子共混体系或嵌段共聚物体系的相图。之后涌现出一大 批旨在提高 SCFT 计算速度和精度的数值解法和数值计算方案,极大地推动了 SCFT 的发展。其中,Drolet 和 Fredrickson^[92]于 1999 年提出了在实空间求解自洽 场方程组的组合筛选法(combinatorial screening method),可在不预设对称结构的 前提下搜索嵌段共聚物体系微相分离可能出现的新结构。Rasmussen 等人^[93,94]则开 发了准谱方法(pseudo-spectral method),该方法可以近似理想的算法复杂度快速 精确地求解扩散方程。

以平衡统计力学方法求解一个热力学问题的核心是计算体系的配分函数。基于 "粒子"描述的体系配分函数可写为

$$Z = \int d\mathbf{r}^n \exp[-\beta U(\mathbf{r}^n)]$$
(1.1)

其中 **r**ⁿ 表示体系中 *n* 个粒子的坐标, *U*(**r**ⁿ)是体系中各种相互作用产生的势能,也 被称为哈密顿量。上式中我们省去了积分符号前的系数,因为它仅影响体系自由 能的参考点,在以下介绍中我们均将此系数略去。自洽场理论是基于"场"描述 的理论,它的目标是用适当的方法将(1.1)式的"粒子"描述的配分函数转换为"场" 描述的配分函数。这些方法包括 Hubbard-Stratonovich 变换(在高分子物理领域又 常被称为 Edwards 变换)、delta 泛函和路径积分技术等。最终,基于"场"描述的体系配分函数可写为

$$Z = \int \mathcal{D}\rho \mathcal{D}w \ \exp \ -\beta H[\rho, w] \tag{1.2}$$

其中ρ是密度算符的系综平均值,w即为辅助场。上式中,H常被称为有效哈密顿量,注意它不应与体系的哈密度量U相混淆。

对于单原子体系,体系中每个粒子相互独立,因此密度算符可简单地写为

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i})$$
(1.3)

由此可将任意描述两体相互作用的哈密顿量

$$U(\mathbf{r}^{n}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1(\neq i)}^{n} u(|\mathbf{r}_{i} - \mathbf{r}_{j}|)$$
(1.4)

改写为更易于处理的积分形式

$$U(\mathbf{r}^{n}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r} \, \left[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) u(\left| \mathbf{r} - \mathbf{r}' \right|) \tilde{\rho}(\mathbf{r}') - \frac{1}{2} n \, u(0) \right]$$
(1.5)

其中第二项为一常数,在计算配分函数时可以并入到积分符号前的系数中。

而对于高分子链体系,由于同一条链上的链段(粗粒化为"粒子")相互连接, 并不是完全独立的,因此在处理上略比单原子体系复杂。高分子多链体系的哈密 顿量可拆分为链内相互作用和链间相互作用两部分。对于柔性高分子链,通常用 高斯模型描述链内相互作用,其哈密顿量形式为

$$U_{0}(\mathbf{r}^{nN}) = \sum_{i=1}^{n} \int_{0}^{N} ds \; \frac{3}{2b^{2}} \left| \frac{d\mathbf{R}_{i}(s)}{ds} \right|^{2}$$
(1.6)

其中 **R**_i(s)表示编号为 s 的链段在空间中的位置矢量,它是用以描述链构象的位置 矢量泛函。而任意一种基于两体相互作用的描述链间相互作用的哈密顿量具有如 下形式

$$U_{\rm int}(\mathbf{r}^{nN}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \int_{0}^{N} ds \int_{0}^{N} ds' \ u(\left|\mathbf{R}_{i}(s) - \mathbf{R}_{j}(s')\right|)$$
(1.7)

上式的物理意义是将体系中高分子链的任意两个链段相互作用相加进而得到哈密 段量。引入链段密度算符

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{n} \int_{0}^{N} ds \ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}(s))$$
(1.8)

同样可将(1.7)式改写为积分形式

$$U_{\rm int}(\mathbf{r}^{nN}) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r} \cdot \tilde{\rho}(\mathbf{r}) u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \tilde{\rho}(\mathbf{r}') - \frac{1}{2} nN \ u(0)$$
(1.9)

显然, u 的具体形式决定了相互作用的类型。如果 u 取如下形式

$$u(r) = k_{\rm B} T u_0 \delta(r) \tag{1.10}$$

即是著名的 Edwards 模型,它可描述线型均聚物在良溶剂中的行为。其中溶剂与高分子的作用已被集成到 *u* 中。如果 *u* 取如下形式

$$u(r) = \begin{cases} u_{AA}\delta(r), & \text{if A interacts with A} \\ u_{BB}\delta(r), & \text{if B interacts with B} \\ u_{AB}\delta(r), & \text{if A interacts with B} \end{cases}$$
(1.11)

便可引入 Flory-Huggins 参数χ,从而可描述嵌段共聚物或高分子共混物体系。如 果 *u* 是静电相互作用势,即可将静电相互作用引入到自洽场理论中,我们将在下 节具体介绍。

在得到哈密段量的积分形式后,利用 delta 泛函的恒等式,

$$f[\tilde{\rho}] = \int \mathcal{D}\rho \ f[\rho]\delta[\rho - \tilde{\rho}] \tag{1.12}$$

可去除哈密顿量中的密度算符并以我们更感兴趣的系综平均值代替,其中f可看成 配分函数中的被积部分。(1.12)式中的 delta 泛函可通过引入辅助场 w 进一步变换 为积分形式,

$$\delta[\rho - \tilde{\rho}] = \int \mathcal{D}w \exp i \int d\mathbf{r} \ w(\mathbf{r})[\rho(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}(\mathbf{r})] = \int \mathcal{D}w \exp i \int d\mathbf{r} \ w(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) - i \int d\mathbf{r} \ w(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r})$$
(1.13)

在进行完以上两步后,高分子多链体系的配分函数可写为(1.2)式,其中

$$H[\rho, w] = -i \int d\mathbf{r} w(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \frac{\beta}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r} \cdot \tilde{\rho}(\mathbf{r}) u(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \tilde{\rho}(\mathbf{r}') - n \ln Q[iw] \quad (1.14)$$

其中 Q[iw]是归一化的单链配分函数,具有如下形式

$$Q[iw] = Z_0 \int \mathcal{D}\mathbf{R}(s) \exp\left(-\frac{3}{2b^2} \int_0^N ds \left|\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds}\right|^2 - \int_0^N ds \ iw \ \mathbf{R}(s)\right)$$
(1.15)

在以上两式中,我们可以做一变换 *iw→w*,从而避免在表达式中出现虚数 *i*。为了 计算 *Q*,我们引入路径积分技术。这一技术最早由 Feynman 在处理量子力学问题 是提出。^[95]在高分子体系自洽场理论中,定义这样一个路径积分,

$$G(\mathbf{r},t;\mathbf{r}_{0}) = Z_{0} \int_{\mathbf{R}(0)=\mathbf{r}_{0}}^{\mathbf{R}(t)=\mathbf{r}} \mathcal{D}\mathbf{R}(s) \exp\left(-\frac{3}{2b^{2}} \int_{0}^{t} ds \left|\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds}\right|^{2} - \int_{0}^{t} ds \ w \ \mathbf{R}(s)\right)$$
(1.16)

上式也常被称为格林函数。 $G(\mathbf{r},t;\mathbf{r}_0)$ 的物理意义是满足高分子链端点在 \mathbf{r}_0 位置,并 且高分子链中第 t 链结在 r 位置的所有高分子链构象的概率总和。与 Feynman 的 路径积分理论对照,不难发现, G 必然满足如下形式的扩散方程,

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} - \frac{b^2}{6}\nabla^2 + w\right)G(\mathbf{r}, t; \mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$$
(1.17)

一个易于理解的形式推导过程可参见 Helfand 的文章^[86]。上式的初始条件为

$$G(\mathbf{r},0;\mathbf{r}_0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) \tag{1.18}$$

显然,有了G,我们便可方便地利用下式求出单链配分函数Q,

$$Q = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}_0 \ G(\mathbf{r}, N; \mathbf{r}_0)$$
(1.19)

近年来与自洽场理论相关的文献倾向于用更为直观的传播子 q (propagator)代替路径积分 G, 它们满足如下关系

$$q(\mathbf{r},t) = \int d\mathbf{r}_0 \ G(\mathbf{r},t;\mathbf{r}_0)$$
(1.20)

因此 q 与 G 的差别仅在于,后者将链末端位置限制在 \mathbf{r}_0 处,而前者的链末端是自由的。由(1.17)式及(1.20)式可知, q 也满足扩散方程,其形式如下

$$\frac{\partial q(\mathbf{r},t)}{\partial s} = \left[\frac{b^2}{6}\nabla^2 - w\right]q\tag{1.21}$$

初始条件可将(1.18)式代入(1.20)式得到, q(r,0)=1。

经过以上所有过程,我们已经成功将基于"粒子"描述的配分函数变换为基于 "场"描述的配分函数。然而,由于配分函数中积分因子的复杂性,其积分仍然 不易求得。为了求得配分函数,自治场理论引入了最重要也是最关键的一个近似: 用能量最低的链构象求配分函数,其它链构象的贡献都被忽略。这个近似通常被称为平均场近似。由于积分因子 *H* 的特殊性,能量最低的链构象正好对应于函数 *H* 的鞍点位置,因此该近似也被称为鞍点近似。具体地,假如能量最低的链构象 对应的积分因子为 *H*^{*},那么体系的配分函数可简化为

$$Z = \int \mathcal{D}\rho \mathcal{D}w \, \exp(-H[\rho, w]) \approx \exp(-\beta H^*) \tag{1.22}$$

那么体系的自由能是

$$F = -k_{\rm B}T\ln Z = H^* \tag{1.23}$$

也就是说,能量最低构象的链构象对应的有效哈密顿量即为平均场近似下体系的自由能。在数学上,可由变分的方法求得能量最低的链构象,即令 *H* 对各个辅助场和集约变量(密度算符的系综平均值)的变分为 0:

$$\frac{\delta H[\rho, w]}{\delta \rho} = 0 \tag{1.24}$$

$$\frac{\delta H[\rho, w]}{\delta w} = 0 \tag{1.25}$$

从而得到一系列自洽场方程组,在此不再一一列出。通过求解自洽场方程组即可 得到能量最低链构象下的 ρ^* 和 w^* ,从而进一步求得 $H^*=H[\rho^*,w^*]$ 。

1.2.2 静电相互作用的引入

本小节我们把静电相互作用引入到自洽场理论中。为了方便表述,我们仅以两 嵌段共聚物溶液为例。根据本节介绍的思路可以容易地推广到其它拓扑结构的高 分子链体系。两个点电荷在一定的介质中的相互作用势能可写为

$$u_{e}(r) = \frac{e^{2}z_{i}z_{j}}{\varepsilon r}$$
(1.26)

其中*ε*为介质的介电常数。*u*_e又被称为库仑势,它与两个点电荷之间的距离成反比,因而是一个长程相互作用。在文献中,*u*_e也常被写为如下形式

$$u_{e}(r) = k_{B}T \frac{l_{B}z_{i}z_{j}}{r}$$
(1.27)

其中

$$l_B \equiv \frac{e^2}{\varepsilon k_B T} \tag{1.28}$$

就是所谓的 Bjerrum 长度,它是表征两个点电荷相互作用与热能(k_BT)相当时的特征尺度。

与库仑作用相关的哈密顿量具有与(1.4)式相同的普适形式。假设体系中有 n 条 链长为 N 的 A-B 线型高分子链, A 链节和 B 链节可在极性溶剂中解离释放反离子, 从而自身也成为离子, 并分别带有电荷 z_A和 z_B, 每个正离子数(包括反离子和盐离子等小离子)为 n₊, 价态均为 z₊, 负离子数为 n₋(包括反离子和盐离子等小离子), 价态均为 z₋。于是, 可将哈密顿量展开为如下形式

$$\beta U_{e}[\mathbf{r}^{nN+n_{+}+n_{-}}] = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} \int_{0}^{N} ds \int_{0}^{N} ds' \frac{l_{B} z_{A} z_{B}}{|\mathbf{r}_{j}(s) - \mathbf{r}_{k}(s')|} + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n_{+}} \int_{0}^{N} ds \frac{l_{B} z_{A} z_{A}}{|\mathbf{r}_{j}(s) - \mathbf{r}_{k}|} + \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n_{-}} \int_{0}^{N} ds \frac{l_{B} z_{B} z_{B}}{|\mathbf{r}_{j}(s) - \mathbf{r}_{k}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_{+}} \sum_{k=1}^{n_{+}} \frac{l_{B} z_{+} z_{+}}{|\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{k}|} + \sum_{j=1}^{n_{-}} \sum_{k=1}^{n_{-}} \frac{l_{B} z_{+} z_{-}}{|\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{k}|} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{n_{-}} \sum_{k=1}^{n_{-}} \frac{l_{B} z_{-} z_{-}}{|\mathbf{r}_{j} - \mathbf{r}_{k}|}$$
(1.29)

为了得到哈密顿量的积分形式,我们可以定义如下三个密度算符:

$$\tilde{\rho}_{+}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n_{+}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j})$$
(1.30)

$$\tilde{\rho}_{-}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{n_{-}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j})$$
(1.31)

$$\tilde{\rho}_{e}(\mathbf{r}) = z_{A}\alpha_{A}\sum_{j=1}^{n}\int_{0}^{fN} ds\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j}(s)) + z_{B}\alpha_{B}\sum_{j=1}^{n}\int_{fN}^{N} ds\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{j}(s)) + z_{+}\tilde{\rho}_{+}(\mathbf{r}) + z_{-}\tilde{\rho}_{-}(\mathbf{r})(1.32)$$

分别对应正离子浓度,负离子浓度以及静电荷浓度。根据以上三个密度算符,(1.29) 式可被写为如下形式

$$\beta U_e[\mathbf{r}^{nN+n_++n_-}] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \,\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}) \frac{l_B}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \,\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}') \tag{1.33}$$

$$\exp\left[-\beta U_{e}(\mathbf{r}^{nN+n_{+}+n_{-}})\right]\delta\left(\int d\mathbf{r}\tilde{\rho}_{e}(\mathbf{r})\right) \\
= \int \mathcal{D}\rho_{e}\exp\left[-\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}'\,\rho_{e}(\mathbf{r})\frac{l_{B}}{\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}'\right|}\rho_{e}(\mathbf{r}')\right]\delta\left[\rho_{e}(\mathbf{r})-\tilde{\rho}_{e}(\mathbf{r})\right]\delta\left(\int d\mathbf{r}\rho_{e}(\mathbf{r})\right) \tag{1.34}$$

其中第一行的 delta 泛函给定了电中性约束条件。将上式所涉及的 delta 泛函写为写为积分形式可得

$$\exp\left[-\beta U_{e}(\mathbf{r}^{nN+n_{+}+n_{-}})\right]\delta\left(\int d\mathbf{r}\tilde{\rho}_{e}(\mathbf{r})\right) \\
= \int \mathcal{D}\varphi \int d\lambda \exp\left[-i\int d\mathbf{r}\tilde{\rho}_{e}(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{r})\right] \times \\
\left\{\int \mathcal{D}\rho_{e}\exp\left[-\frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}\int d\mathbf{r}' \rho_{e}(\mathbf{r})\frac{l_{B}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\rho_{e}(\mathbf{r}') + i\int d\mathbf{r}(\varphi(\mathbf{r})+\lambda)\rho_{e}(\mathbf{r})\right]\right\}$$
(1.35)

其中 ϕ 和 λ 分别是与(1.34)式第二行中第一个和第二个 delta 泛函对应的辅助场。上 式中,大括号部分是典型的高斯泛函(Gaussian functional)积分。利用 $l_B/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ 的 逆泛函

$$-\frac{1}{4\pi l_B}\nabla^2 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r'}) \tag{1.36}$$

可将高斯泛函积分积出^[9],其结果如下

$$\int \mathcal{D}\rho_{e} \exp\left[-\frac{1}{2}\int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r} \cdot \rho_{e}(\mathbf{r}) \frac{l_{B}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \rho_{e}(\mathbf{r}') + i\int d\mathbf{r}(\varphi(\mathbf{r})+\lambda)\rho_{e}(\mathbf{r})\right]$$

$$= C_{0} \exp\left[-\frac{1}{8\pi l_{B}}\int d\mathbf{r} \left|\nabla\varphi(\mathbf{r})\right|^{2}\right]$$
(1.37)

将上式代入(1.35)式并对λ进行积分,最终可获得基于"场"描述的哈密顿量,其 中有效哈密顿量通常被写为

$$\beta H_e[\psi] = \int d\mathbf{r} \left(\tilde{\rho}_e(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) - \frac{1}{8\pi l_B} \left| \nabla \psi(\mathbf{r}) \right|^2 \right)$$
(1.38)

其中 $\psi \equiv i\varphi$ 。

注意到(1.38)式中含有密度算符项,这参照上节中的做法,将其并入到单链配 分函数中,因此带电聚合物的单链配分函数具有如下形式

$$Q[w_{A}, w_{B}, \psi] = Z_{0} \int \mathcal{D}\mathbf{R}(s) \exp\left(-\frac{3}{2b^{2}} \int_{0}^{N} ds \left|\frac{d\mathbf{R}(s)}{ds}\right|^{2}\right) \times \exp\left(-\int_{0}^{N_{A}} ds \left[w_{A} \ \mathbf{R}(s) + z_{A} \alpha_{A} \psi \ \mathbf{R}(s)\right]\right) \times (1.39)$$
$$\exp\left(-\int_{N_{A}}^{N} ds \left[w_{B} \ \mathbf{R}(s) + z_{B} \alpha_{B} \psi \ \mathbf{R}(s)\right]\right)$$

由上式出发同样可以定义一个适合该体系的格林函数,只是要注意此时的格林函数实际上是一个分段函数。对于不同范围的*s*值,所满足的扩散方程时不同的,具体形式可参考文献^[72],在此不再一一列出。

1.3 高分子结晶理论与片晶单层膜

高分子结晶在高分子概念建立伊始就是一个被广泛探讨的课题。^[96-101]高分子 结晶过程所涉及的分子机理、结晶热力学、相变动力学等是高分子物理这一学科 的重要组成部分。在实际应用中,高分子结晶现象在高分子材料中几乎随处可见, 例如聚乙烯(PE)作为工业用量最大的一类高分子即是一种结晶性高分子。认识 高分子结晶中的成核、生长和重组过程的机理为高分子晶态材料的成型和加工提 供依据,从而可改善高分子材料的相关物理性能,例如强度、韧性、弹性和透明 度等。在理论研究中,阐明高分子长链如何排入规整的晶体结构并进一步形成各 种宏观晶体形貌是一个极具挑战的课题。高分子结晶是一个将无规线团转变为具 有长程有序结构的晶体的过程。作为结晶基本单元的重复单元由于受到彼此之间 共价键联的牵制,其排入晶格的方式必然与小分子不同。因此高分子结晶行为及 其晶体形态远比小分子复杂,像片晶增厚这一类现象甚至是高分子所特有的。正 是高分子结晶的复杂性,人们对高分子结晶的认识一直处于争论之中^[96]。

高分子晶体形态具有多样性和多层次性的特点。根据高分子种类、结晶初始状态、结晶温度等,高分子可形成单层片晶(lamellae)、多层片晶(multilayer crystas)、树枝晶(dendrites)、串晶(shish-kebab crystals)、纤维晶(fibrous crystals)、等轴晶(isometric crystals)和球晶(spherulites)等不同形态的晶体。^[102]他们的尺寸可从纳米级到毫米级不等,并且在不同方向上的尺寸也可能有几个数量级的差距。 其中单层片晶是薄片状的晶体,厚度在 5-50nm 之间,而在侧向可以延展至几十微 米甚至几毫米。越来越多的实验事实表明,单层片晶是构筑其它晶体形态的基本 单元。^[103]因此,从研究单层片晶的结晶行为入手来研究高分子结晶,不但使得研 究对象更加明确,还可以避免其它高级晶体形态的形成过程对高分子结晶自身过 程的干扰。

1.3.1 高分子结晶理论

目前主流高分子结晶理论大多属于晶体生长理论,它们只关心高分子晶体的生长过程,侧重研究高分子片晶厚度选择和片晶生长速度等问题,而对高分子结晶中的成核过程通常不予考虑。^[104]在高分子结晶动力学理论中,高分子链均被简化为由若干段与片晶厚度相同的刚棒组成,这些刚棒与晶面间的作用能则通过宏观的结晶自由能来描述。Lauritzen-Hoffmann 表面成核理论^[105]是高分子结晶动力学理论典型代表,同时也是目前实际应用最广泛的高分子结晶理论。此外,高分子结晶理论还包括 Sadler-Gilmer 粗糙面生长理论^[106]、Wunderlich 分子成核理论^[107]和 Hikosaka 链滑移扩散理论^[108]等,这些理论从不同角度对 LH 理论进行了一定的修正和补充。

总的来说,高分子结晶动力学理论在解释高分子结晶速率等研究中是成功的。 但近年来越来越多实验现象不能用高分子结晶动力学理论来解释,人们发现这些 现象都与高分子结晶中初次成核过程高度相关。Muthukumar-Sommer-Crist 热力学 成核理论^[109]、Hu-Frenkel 分子内成核理论^[110]、Strobl 中间相理论^[111]以及 Olmsted 旋节线相分离结晶理论^[112]均探讨了高分子结晶初次成核的机理。这些理论均考虑 到晶核的热力学稳定性以及高分子链中未结晶部分对体系自由能的贡献。然而, 上述理论要么模型过于粗粒化、要么缺少定量结果,离实际应用还有相当差距。

1.3.2 片晶单层膜

如前所述,虽然人们对高分子结晶进行了长期长期而广泛的研究,但对其基本 过程的认识仍相当缺乏。究其原因,高分子结晶自身的复杂性固然重要,但研究 对象和实验条件的限制同样不可忽略。传统的用于高分子结晶研究的高分子体系

12

分子量分布宽,使结晶行为复杂化,导致实验数据重复性差,不利于定量研究。 SAXS,SANS 等实验手段很难获得高分子片晶的侧向信息,而 TEM、SEM 等实 验手段又只能进行离位观察,并且难以获得高分子晶体的全部尺寸信息(比如片 晶厚度),实验过程也较为复杂。

最近以附有热台的原子力显微镜(AFM)原位跟踪观察聚氧乙烯(PEO)和长链烷烃分子的结晶过程逐渐成为高分子结晶研究领域内的热点。^[113-117]低分子量 PEO 具有结晶性好、分子量分布窄等特点,一直是研究高分子结晶的模型体系。 AFM 作为一种新型的表面形貌表征工具,不仅可提供高分子结晶过程的动力学信息,还能通过进一步测量提供诸如片晶厚度、片晶生长速率等定量信息。为了便于观察,基底表面上的高分子单层片晶是 AFM 原位跟踪的首选对象。



图 1.1 基底表面上侧躺(edge-on)和平躺(flat-on)两种形式的单层片晶。侧躺片晶的厚度 方向与基底表面平行,而平躺片晶的厚度方向与基底表面垂直。片晶中与厚度方向垂直的两 个表面含有链折叠部分,被称为链折叠面;其余表面则称为侧表面。*l*表示片晶厚度,*x*和*y* 为片晶在侧向上的尺寸;σ_e和σ_i分别为链折叠面的表面自由能和侧表面的表面自由能。^[118]

在实验中,单层片晶在基底表面有两种最常见的放置方式: 侧躺(edge-on) 和平躺(flat-on),如图 1.1 所示。由于单层片晶中链折叠表面和侧表面的表面自 由能通常差别显著,而侧躺和平躺这两种方式直接决定了链折叠表面是否与基底 表面接触,因此片晶在基底表面的方向(即侧躺或平躺)对高分子晶体的生长过 程和随后的各种演化过程影响不容忽视。到目前为止,多数研究集中在平躺片晶 上。通过 AFM 原位跟踪平躺片晶可研究初次成核、晶体生长、片晶增厚以及熔融 等过程。^[116]

1.3.3 片晶单层膜的增厚行为

高分子结晶的另一大特点是绝大多数高分子晶体都处于亚稳定态。高分子片晶 的厚度往往远小于高分子链长度,高分子链只能通过折叠的方式重新回到片晶中, 从而在链折叠表面产生非晶缺陷。一般认为,高分子折叠链片晶(高分子链在折 叠链表面发生折叠)的自由能要高于伸展链片晶(高分子链在片晶中不发生折叠), 因此高分子折叠链片晶总是有往伸展链片晶演化的趋势,在一定热力学条件下, 这种趋势将成为现实,从而导致增厚等片晶重组现象发生。

早期人们主要通过小角 X 射线散射 (SAXS)研究高分子本体中的片晶增厚现 象。Fischer^[119]在研究 PE 结晶时发现,无论是熔融结晶样品还是溶液结晶样品, SAXS 测得的片晶厚度与退火时间的对数成正比。基于这一事实,Hirai 等人^[101] 提出了片晶增厚的成核机理,Sanchez 等人^[120, 121]提出了片晶增厚的不可逆动力学 机理。然而仅仅用片晶厚度这一个变量描述增厚过程显然是不够的,这也是 SAXS 等倒易空间测量方法的局限所在,它们不能或者很难给出片晶在厚度以外的另外 两个空间维度的信息。仅凭片晶厚度很难判断增厚具体是以什么形式在片晶中发 生的,比如片晶是否作为一个整体同时增厚一定的尺寸,或者是在片晶中形成局 部的增厚区域然后慢慢扩张,又或者同时形成增厚区域和空洞。

运用一些实空间的观察手段,比如偏光显微镜(PLM),透射电子显微镜(TEM), 扫描电子显微镜(SEM)和 AFM 等方法对研究增厚过程就显得尤为重要。特别是 AFM 技术的引入,使得人们能全方位的观察高分子单层片晶的增厚过程,得到片 晶折叠链表面平整度和侧向尺寸等一系列重要信息。早期的 AFM 研究仍然是定性 或半定量的。最近,我们以 AFM 为主要实验手段,辅以原位跟踪和图像分析等技 术,从实验和理论两方面定量分析了云母表面 PEO 片晶单层膜的增厚过程。^[122,123] 以下篇幅将简要介绍我们之前发表的若干研究结果。

14

在实验上,我们发现云母表面上的 PEO 片晶单层膜具有十分平整的上表面, 这些片晶单层膜在熔点附近进行退火时发生增厚,增厚是以在片晶内部分散产生 局部增厚区域(增厚粒子)的方式进行的。增厚粒子在片晶内部的产生和发育是 一个成核生长过程。成核速率随着退火温度升高而增大,并满足阿伦尼乌斯定律。 增厚粒子可在厚度和侧向尺寸两个维度同时生长。厚度方向的生长过程可用增厚 成核机理来描述,生长速率指数与退火温度的倒数成正比。侧向生长过程则是一 个典型的二维生长过程,生长速率随退火温度升高而增大,并且不受 IF(1)片晶熔 点的影响。

在理论上,我们首次将相场理论(phase field theory)应用到高分子片晶增厚过 程的研究中。通过将晶杆粗粒化为二维平面格子中的点,可建立片晶的粗粒化模 型,并能在此基础上用纯物理参数构造出适合于相场方程的自由能泛函。相场方 程被进一步用于描述增厚过程中片晶厚度分布的演化过程。基于该方程的计算机 模拟能够很好的重现实验中观察到的增厚现象。通过与实验结果的对比分析,计 算机模拟揭示出片晶上表面自由能与温度的线性负相关决定了增厚过程成核速率 的反常温度依赖性。

有趣的是, PEO 片晶单层膜的增厚不仅可在退火时发生,还可在片晶生长过程 中发生。^[123]低分子量 PEO 在结晶时有个特点,即 PEO 分子链在片晶中发生整数 次折叠,因此高分子链长是片晶厚度的整数倍。我们将分子链折叠 n 次的片晶称 为 IF(n)晶体,其中 n 为整数。显然, IF(0)晶体即为伸展链片晶, IF(1)晶体的厚度 为 PEO 分子链长的一半。图 1.2 给出了 PEO (*M*_n=3000 g/mol) 在 47.0 ℃ 结晶时 的形貌演化图 (此 PEO 样品的 IF(1)晶体的熔点在 48.0 ℃ 至 48.5 ℃ 之间)。由于 PEO 样品在 47.0 ℃ 下很难自发结晶,我们采用了类似于本体或溶液结晶中的自成 核技术 (self-seeding)。首先将 PEO 样品在高温下熔融后迅速冷却至室温或更低 温度,从而生成 IF(2)晶体或更薄的晶体,然后缓慢升温至 IF(0)晶体熔点附近,此 时薄晶体逐渐变成厚的小尺寸晶体,图 1.2a 就是一个厚的晶体的例子,它的尺寸 在 1 μm 左右,我们将这种厚的小晶体称为"晶种"。

15





(b) 11.8 min, (c) 17.6 min, (d) 29.2 min, (e) 58.0 min, (f) 69.7 min, (g) 87.0 min, (h) 121.2 min,
(i) 150.5 min。图像尺寸为(a-g) 7 μm × 7 μm, (h, i) 8 μm × 8 μm。

将图 1.2a 中的晶种降至 47.0 ℃ 进行结晶,结晶过程大致可分为三个阶段:第 一阶段只有 IF(1)片晶在晶种周围生长(图 1.2b),当 IF(1)片晶生长到一定尺寸后 (图 1.2c),增厚粒子随之出现,从而转入第二阶段。在第二阶段, IF(1)晶体生 长(S1)过程和 IF(1)增厚(S10)过程形成竞争,当增厚粒子出现的速率(单位时间生长单位粒子数所需的最小面积)超过 IF(1)晶体的生长速率(单位时间新增的面积)时,增厚粒子在 IF(1)片晶的生长前沿发育并与熔体直接接触,诱导生长 IF(0)片晶(图 1.2f)由此进入第三阶段。第三阶段时,S1速率因为 IF(0)直接从熔体生长(S0)的竞争而减慢直至最终停止,同时 S10 过程又不断消耗 IF(1)片晶使其消失,体系最终只存在稳定的 IF(0)片晶(图 1 未给出最终演化结果)。在其它结晶温度的等温结晶实验发现,该 PEO 样品在 47.5 ℃ 以下结晶时均有类似行为。

通过进一步分析 AFM 高度图可得到 IF(1)晶体、IF(0)晶体在各个时刻的尺寸、 形貌等信息,可据此定量考察 PEO 片晶生长、增厚过程的相变动力学特征。观察 图 1.2 可以看出 IF(1)晶体的增厚过程与经典相变成核过程极为类似,因此我们首 先采用经典成核理论研究其成核动力学。在经典成核体系中,母相的体积总是因 新相的生成而逐渐被消耗,而在我们的体系中,母相的体积在被 S10 过程消耗的 同时也从 S1 过程得到补充。在 S0 过程出现后 S1 的补充过程才会逐渐停止, 这时 的体系与经典成核体系一致,但此时由于成核位点几乎完全被消耗,只能观察到 S10 过程的生长阶段而无成核阶段。图 1.3a 给出了 47.0 ℃ 增厚粒子数 n 和粒子数 面密度 ρ_n 的变化趋势。可以看到 n 在诱导期之后几乎是线性变化的,后期增长趋 缓或下降是由于粒子之间发生融合,整个变化过程与经典成核体系类似。对照 AFM 图像数据,我们发现稳定增长区间结束所对应的时间(即出现转折点的时间)恰 好对应于 S0 刚开始出现的时间。此时 S0 出现抑制了 S1 过程, IF(1)晶体生长几乎 停止,成核位点被耗尽后体系进入了粒子融合期,粒子数也随之开始下降。但对 $\pm \rho_n$,情况就很不相同了。除了诱导期、稳定增长区间和下降区间外,还存在一个 平衡区间,在这个区间中, pn 几乎不变。平衡区间的时间范围在 37.2 min 到 69.7 min 之间,此区间的上限是 n 曲线的转折点,而下限则大致与增厚粒子平均直径变化 转折点相对应。

17



图 1.3 PEO (*M_n*=3000 g/mol) 在 47.0 ℃ 结晶时 (a) 增厚粒子数 *n* 及其面密度*ρ_n*的演化^[124], (b) IF(0)晶体体积 (*V*(0))、IF(1)晶体体积 (*V*(1))和总体积 *V* 的演化图^[123]。*n* 和*ρ_n*曲线的 斜率为分别为2.41±0.04 min⁻¹和0.46±0.04 μm⁻²min⁻¹,转折点位置分别是 69.7 min 和 37.2 min。



图 1.4 PEO (*M_n*=3000 g/mol) 在 47.0 ℃ 结晶时增厚粒子粒径分布的演化。^[124]直方图为实验 统计结果,实心曲线为实验数据的对数正态分布拟合结果。

为了进一步分析 S1 过程和 S10 过程的竞争行为,图 1.3b 统计了 IF(0)体积 V(0), IF(1)体积 V(1)以及总体积 V 随时间的变化趋势。在结晶初期 V(1)大于 V(0),但由 于 V(0)的增长速度远大于 V(1),因此当结晶时间到达 39 ± 2 min 后,V(0)赶上 V(1) 并最终超过 V(1)。在 V(1)被 V(0)超过后,其增长速率逐渐变小并最终趋于 0 甚至 是负值,这说明在 IF(1)晶体内部发生的 S10 过程强烈抑制了 S1 过程,因为大部分 高分子熔体材料均被 S10 过程所消耗。

考察体系的成核动力学另一个有意义而且有效的工具是统计体系中粒子数对 自身尺寸(直径、半径、面积、体积等)的分布^[125],即粒径分布(Particle Size Distribution, PSD)^[126-128]。PEO(*M_n*=3000 g/mol)在47.0℃结晶时S10过程产生 的粒子数在几十个到几百个之间,非常适于统计。对于经典成核体系,粒径分布 函数为一单调递减函数,粒径尺寸在临界尺寸以下时,函数值快速下降,到达临 界尺寸后出现一平台或缓慢下降区;平台宽度随着时间逐渐加大,然后又是一段 快速下降区间。经典成核理论预测在平台区,粒径分布函数具有一个普遍标度规 律^[129],

$$\frac{f(d,t)}{n(t)} \propto d^{-(D-\nu)} \tag{1.40}$$

其中 f(d, t)为 t 时刻粒径分布函数, n(t)为 t 时刻体系中粒子数, D 为体系的空间维度, 指标参数 v 可反映"单体"生长(结晶单元)到粒子上的具体分子机理, 对于"单体"以成核方式进入粒子则 v=1,以扩散方式进入粒子则 v=2。

然而在我们的体系中,如图 1.4,粒径分布函数为一峰形分布,函数值先是上升,到达峰值后又开始下降,这与经典成核理论预测不同。Shi 等人^[130-132]在薄膜中从无定形硅生长多晶硅粒子的实验里也发现了同样的现象。他们认为这样的粒径分布可用一个对数正态分布函数来描述^[132]:

$$f(d,t) = \frac{C}{\sqrt{2\pi\sigma d}} \exp\left[-\frac{\left(\ln d - \ln \bar{d}\right)^2}{2\sigma^2}\right]$$
(1.41)

其中*ā*为平均粒径, *o*为粒径分布宽度。以(1.41)式拟合图 1.4 中的实验数据, 拟合 曲线也绘制在图 1.4 中, 我们发现拟合结果与实验数据相当吻合。PEO IF(1)晶体 增厚过程中增厚粒子的粒径分布满足对数正态分布这一事实表明, 成核体系中出 现具有对数正态分布的粒径分布函数可以通过除粒子融合机理(发生在结晶后期) 和成核位点耗尽机理之外的方式产生。

1.4 课题的提出

本报告第一部分围绕带电嵌段共聚物的相分离行为展开,包括第二章和第三章 两部分内容。自治场理论在中性聚合物中取得了巨大成功,然而在带电聚合物中 的应用才刚刚起步,有着广阔的发展前景。注意到自治场理论在带电聚合物中的 应用由于受到具体算法的约束一直被限制在解决一维空间问题,我们拟通过引入 多重网格算法开展带电聚合物的二维空间自治场理论研究。具体开展的研究内容 包括:

(1)负电-中性嵌段共聚物浓溶液的相图研究。通过二维实空间自治场理论计算,构造负电-中性两嵌段共聚物相图,并确定无序-有序相边界线(ODT)和有序 -有序相边界线(OOT)。与中性嵌段共聚物对比,讨论带电嵌段聚合物微相分离 相图的特征。

(2)负电-中性嵌段共聚物浓溶液相分离的控制参数研究。前人发展的用于电 解质类嵌段共聚物体系的实空间自治场理论计算方法仅适用于进行一维计算,二 维或三维相形态的研究还未见报导。在第一部分内容基础上,采用二维实空间自 治场理论计算方法获得负电-中性两嵌段共聚物浓溶液微相分离后的相形态,并系 统研究相互作用参数、电离度等控制参数对体系相容性、有序结构周期、链段浓 度分布、溶剂浓度分布、反离子浓度分布和净剩电荷浓度分布的影响。

本报告第二部分(第四章)是关于高分子片晶增厚现象的理论研究。高分子片 晶增厚作为高分子结晶过程的最后一个环节,它发生的时间、空间分布方式和速 率直接影响高分子材料的性能。我们拟在实验观察的基础上,开展高分子片晶增 厚机理的研究。具体研究内容包括:建立用以描述高分子片晶增厚动力学过程的

20

理论模型; 根据理论模型发展相应的蒙特卡洛模拟方法; 通过蒙特卡洛模拟方法 研究结果与实验结果进行对比, 分析讨论高分子片晶增厚机理。

参考文献

- [1] Barrat, J.; Joanny, F. "Theory of Polyelectrolyte Solutions" Adv. Chem. Phys. **1996**, 94, 1.
- [2] Messina, R. "Electrostatics in Soft Matter" J. Phys. Chem. Matt. 2009, 21, 113102.
- [3] Holm, C.; Joanny, J. F.; Kremer, K.; Netz, R. R.; Reineker, P.; Seidel, C.;
 Vilgis, T. A.; Winkler, R. G. "Polyelectrolyte Theory" Adv. Polym. Sci. 2004, 166, 66.
- [4] Netz, R. R.; Andelman, D. "Neutral and Charged Polymers at Interfaces" *Phys. Rep.* 2003, 380, 1.
- [5] Radeva, T. *Physical Chemistry of Polyelectrolytes*; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2001.
- [6] Hara, M., *Polyelectrolytes: Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993.
- [7] Rice, S. A. "Polyelectrolytes" *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 69.
- [8] Dobrynin, A. V. "Theory and Simulations of Charged Polymers: From Solution Properties to Polymeric Nanomaterials" *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2008, 13, 376.
- [9] Fredrickson, G. H. *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers*; Oxford University Press: Oxford, 2006.
- [10] Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. "Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces" *Prog. Polym. Sci.* 2005, *30*, 1049.
- [11] Boroudjerdi, H.; Kim, Y. W.; Naji, A.; Netz, R. R.; Schlagberger, X.; Serr, A.
 "Statics and Dynamics of Strongly Charged Soft Matter" *Phys. Rep.* 2005, *416*, 129.

- [12] Muthukumar, M. "Polyelectrolyte Dynamics" Adv. Chem. Phys. 2005, 131, 1.
- [13] Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M. "Polyampholytes" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2004, 42, 3513.
- Balasubramanian, V.; Onaca, O.; Enea, R.; Hughes, D. W.; Palivan, C. G.
 "Protein Delivery: From Conventional Drug Delivery Carriers to Polymeric Nanoreactors" *Expert Opin. Drug Deliv.* 2010, 7, 63.
- [15] Wang, C.; Wang, W.; Hsiue, G. "Development of Polyion Complex Micelles for Encapsulating and Delivering Amphotericin B" *Biomaterials* 2009, *30*, 3352.
- [16] Voets, I. K.; de Keizer, A.; Cohen Stuart, M. A. "Complex Coacervate Core Micelles" Adv. Colloid Interface Sci. 2009, 147-148, 300.
- [17] Mahmud, A.; Xiong, X.; Aliabadi, H. M.; Lavasanifar, A. "Polymeric Micelles for Drug Targeting" *J. Drug Target.* 2007, 15, 553.
- [18] Koetz, J.; Kosmella, S. *Polyelectrolytes and Nanoparticles*; Springer: Berlin, 2007.
- [19] Croy, S. R.; Kwon, G. S. "Polymeric Micelles for Drug Delivery" *Curr. Pharm. Design* 2006, *12*, 4669.
- [20] de Vries, R.; Cohen Stuart, M. "Theory and Simulations of Macroion Complexation" *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006, 11, 295.
- [21] Ulrich, S.; Seijo, M.; Stoll, S. "The Many Facets of Polyelectrolytes and Oppositely Charged Macroions Complex Formation" *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2006, 11, 268.
- [22] French, R. H.; Parsegian, V. A.; Podgornik, R.; Rajter, R. F.; Jagota, A.; Luo, J.; Asthagiri, D.; Chaudhury, M. K.; Chiang, Y.; Granick, S.; Kalinin, S.; Kardar, M.; Kjellander, R.; Langreth, D. C.; Lewis, J.; Lustig, S.; Wesolowski, D.; Wettlaufer, J. S.; Ching, W.; Finnis, M.; Houlihan, F.; von Lilienfeld, O. A.; van Oss, C. J.; Zemb, T. "Long Range Interactions in Nanoscale Science" *Rev. Mod. Phys.* 2010, 82, 1887.

- [23] Andelman, D., Introduction to Electrostatics in Soft and Biological Matter. In Proceedings of the Nato ASI & SUSSP on "soft condensed matter physics in molecular and cell biology", Poon, W.; Andelman, D., Eds. Taylor & Francis: New York, 2006; pp 97.
- [24] Rubinstein, M.; Colby, R. Polymer Physics; Oxford University Press: New York, 2003.
- [25] Dobrynin, A. V.; Colby, R. H.; Rubinstein, M. "Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions" *Macromolecules* 1995, 28, 1859.
- [26] Khokhlov, A. R.; Khachaturian, K. A. "On the Theory of Weakly Charged Polyelectrolytes" *Polymer* 1982, 23, 1742.
- [27] De Gennes, P. G. Scaling Concepts in Polymer Physics; Cornell University Press

: London, 1979.

- [28] Liao, Q.; Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M. "Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Solutions: Nonuniform Stretching of Chains and Scaling Behavior" *Macromolecules* 2003, *36*, 3386.
- [29] Castelnovo, M.; Sens, P.; Joanny, J. F. "Charge Distribution On Annealed Polyelectrolytes" *Eur. Phys. J. E* 2000, *1*, 115.
- [30] Dobrynin, A. V.; Rubinstein, M.; Obukhov, S. P. "Cascade of Transitions of Polyelectrolytes in Poor Solvents" *Macromolecules* 1996, 29, 2974.
- [31] Hooper, H. H.; Beltran, S.; Sassi, A. P.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. "Monte Carlo Simulations of Hydrophobic Polyelectrolytes. Evidence for a Structural Transition in Response to Increasing Chain Ionization" *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 2715.
- [32] Higgs, P. G.; Orland, H. "Scaling Behavior of Polyelectrolytes and Polyampholytes: Simulation by an Ensemble Growth Method" *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 4506.
- [33] Chodanowski, P.; Stoll, S. "Monte Carlo Simulations of Hydrophobic 23

Polyelectrolytes: Evidence of Complex Configurational Transitions" *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 6069.

- [34] Lyulin, A. V.; Dünweg, B.; Borisov, O. V.; Darinskii, A. A. "Computer Simulation Studies of a Single Polyelectrolyte Chain in Poor Solvent" *Macromolecules* 1999, 32, 3264.
- [35] Solis, F. J.; Olvera De La Cruz, M. "Variational Approach to Necklace Formation in Polyelectrolytes" *Macromolecules* 1998, *31*, 5502.
- [36] Migliorini, G.; Lee, N.; Rostiashvili, V.; Vilgis, T. A. "Polyelectrolyte Chains in Poor Solvent. A Variational Description of Necklace Formation" *Eur. Phys. J. E* 2001, *6*, 259.
- [37] Tamashiro, M. N.; Schiessel, H. "Stepwise Unwinding of Polyelectrolytes Under Stretching" *Macromolecules* 2000, *33*, 5263.
- [38] Vilgis, T. A.; Johner, A.; Joanny, J. F. "Stretching Necklaces" *Eur. Phys. J. E* 2000, 2, 289.
- [39] Limbach, H. J.; Holm, C.; Kremer, K. "Structure of Polyelectrolytes in Poor Solvent" *Europhys. Lett.* 2002, 60, 566.
- [40] Manning, G. S. "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties" J. Chem. Phys. 1969, 51, 924.
- [41] Gerald S., M. "Counterion Condensation Theory Constructed From Different Models" *Physica A*. **1996**, *231*, 236.
- [42] Manning, G.; Ray, J. "Counterion Condensation Revisited" J. Biomol. Struct. Dyn. 1998, 16, 461.
- [43] Raphael, E.; Joanny, J. F. "Annealed and Quenched Polyelectrolytes" *Europhys. Lett.* 1990, 13, 623.
- [44] Muthukumar, M. "Theory of Counter-Ion Condensation On Flexible Polyelectrolytes: Adsorption Mechanism" J. Chem. Phys. 2004, 120, 9343.
- [45] Kramarenko, E. Y.; Khokhlov, A. R.; Yoshikawa, K. "A Three-State Model for 24

Counterions in a Dilute Solution of Weakly Charged Polyelectrolytes" *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 249.

- [46] Katchalsky, A. "Polyelectrolytes" *Pure Appl. Chem.* **1971**, *26*, 327.
- [47] Deshkovski, A.; Obukhov, S.; Rubinstein, M. "Counterion Phase Transitions in Dilute Polyelectrolyte Solutions" *Phys. Rev. Lett.* 2001, *86*, 2341.
- [48] Antypov, D.; Holm, C. "Optimal Cell Approach to Osmotic Properties of Finite Stiff-Chain Polyelectrolytes" *Phys. Rev. Lett.* 2006, *96*, 88302.
- [49] Grosberg, A. Y.; Nguyen, T. T.; Shklovskii, B. I. "Colloquium: The Physics of Charge Inversion in Chemical and Biological Systems" *Rev. Mod. Phys.* 2002, 74, 329.
- [50] Gonzalez-Mozuelos, P.; de la Cruz, M. O. "Ion Condensation in Salt-Free Dilute Polyelectrolyte Solutions" *J. Chem. Phys.* 1995, *103*, 3145.
- [51] Holm, C., Polyelectrolytes-Theory and Simulations. In Soft Matter Characterization, Borsali, R.; Pecora, R., Eds. Springer Netherlands: 2008; pp 287.
- [52] Holm, C.; Kekicheff, P.; Podgornik, R., *Electrostatic Effects in Soft Matter and Biophysics*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherlands, 2001; Vol. 46.
- [53] Gelbart, W. M.; Bruinsma, R. F.; Pincus, P. A.; Parsegian, V. A. "Dna-Inspired Electrostatics" *Phys. Today* 2000, *53*, 38.
- [54] Odijk, T. "Polyelectrolytes Near the Rod Limit" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1977, 15, 477.
- [55] Skolnick, J.; Fixman, M. "Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte" *Macromolecules* 1977, 10, 944.
- [56] Ha, B. Y.; Thirumalai, D. "Persistence Length of Flexible Polyelectrolyte Chains" J. Chem. Phys. 1999, 110, 7533.
- [57] Schäfer, H.; Seidel, C. "Structure of Polyelectrolytes in Solution: a Monte Carlo Study" *Macromolecules* 1997, *30*, 6658.

- [58] Beer, M.; Schmidt, M.; Muthukumar, M. "The Electrostatic Expansion of Linear Polyelectrolytes: Effects of Gegenions, Co-Ions, and Hydrophobicity" *Macromolecules* 1997, 30, 8375.
- [59] Netz, R. R.; Orland, H. "Variational Theory for a Single Polyelectrolyte Chain" *Eur. Phys. J. B* **1999**, *8*, 81.
- [60] Manghi, M.; Netz, R. R. "Variational Theory for a Single Polyelectrolyte Chain Revisited" *Eur. Phys. J. E* 2004, *14*, 67.
- [61] Fixman, M. "Electrostatic Persistence Length" J. Phys. Chem. B 2010, 114, 3185.
- [62] Rubinstein, M.; Colby, R. H.; Dobrynin, A. V. "Dynamics of Semidilute Polyelectrolyte Solutions" *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2776.
- [63] Dormidontova, E. E.; Erukhimovich, I. Y.; Khokhlov, A. R. "Microphase Separation in Poor-Solvent Polyelectrolyte Solutions - Phase-Diagram" *Macromol. Theory Simul.* 1994, 3, 661.
- [64] Schweizer, K.; Curro, J. "Prism Theory of the Structure, Thermodynamics, and Phase Transitions of Polymer Liquids and Alloysatomistic Modeling of Physical Properties" *Adv. Polym. Sci.* 1994, *116*, 319.
- [65] Boryu, V. Y.; Erukhimovich, I. Y. "A Statistical Theory of Weakly Charged Polyelectrolytes: Fluctuations, Equation of State and Microphase Separation" *Macromolecules* 1988, 21, 3240.
- [66] Vilgis, T. A.; Borsali, R. "Mean-Field Theory of Concentrated Polyelectrolyte Solutions: Statics and Dynamics" *Phys. Rev. A* 1991, *43*, 6857.
- [67] Khokhlov, A. R.; Nyrkova, I. A. "Compatibility Enhancement and Microdomain Structuring in Weakly Charged Polyelectrolyte Mixtures" *Macromolecules* 1992, 25, 1493.
- [68] Mahdi, K. A.; Olvera De La Cruz, M. "Phase Diagrams of Salt-Free Polyelectrolyte Semidilute Solutions" *Macromolecules* 2000, *33*, 7649.
- [69] Ermoshkin, A. V.; Olvera De La Cruz, M. "A Modified Random Phase 26
Approximation of Polyelectrolyte Solutions" Macromolecules 2003, 36, 7824.

- [70] Muthukumar, M. "Double Screening in Polyelectrolyte Solutions: Limiting Laws and Crossover Formulas" J. Chem. Phys. 1996, 105, 5183.
- [71] Kumar, R.; Muthukumar, M. "Microphase Separation in Polyelectrolytic Diblock Copolymer Melt: Weak Segregation Limit" J. Chem. Phys. 2007, 126, 214902.
- [72] Wang, Q.; Taniguchi, T.; Fredrickson, G. H. "Self-Consistent Field Theory of Polyelectrolyte Systems" *J. Phys. Chem. B* 2004, *108*, 6733.
- [73] Shi, A. C.; Noolandi, J. "Theory of Inhomogeneous Weakly Charged Polyelectrolytes" *Macromol. Theory Simul.* 1999, 8, 214.
- [74] Yang, S.; Vishnyakov, A.; Neimark, A. V. "Self-Assembly in Block Polyelectrolytes" J. Chem. Phys. 2011, 134, 54104.
- [75] Liu, Y.; Zhang, H.; Tong, C.; Yang, Y. "Microphase Separation and Phase Diagram of Concentrated Diblock Copolyelectrolyte Solutions Studied by Self-Consistent Field Theory Calculations in Two-Dimensional Space" *Macromolecules* 2011, 44, 8261.
- [76] Matsen, M. W. "The Standard Gaussian Model for Block Copolymer Melts" J. Phys. Chem. Matt. 2002, 14, R21.
- [77] Matsen, M. W., Self-Consistent Field Theory and its Applications. In Soft Matter, Gompper, G.; Schick, M., Eds. 2007; pp 87.
- [78] F, S. "Self-Consistent-Field Theories for Complex Fluids" J. Phys. Chem. Matt. 1998, 10, 8105.
- [79] Fredrickson, G. H. "Theoretical Profits" **2008**, *7*, 261.
- [80] Fredrickson, G. H.; Ganesan, V.; Drolet, F. "Field-Theoretic Computer Simulation Methods for Polymers and Complex Fluids" *Macromolecules* 2002, 35, 16.
- [81] Vilgis, T. A. "Polymer Theory: Path Integrals and Scaling" *Phys. Rep.* 2000, 336, 167.

- [82] S, F. E. "The Statistical Mechanics of Polymers with Excluded Volume" *Proceed. Phys. Soc.* 1965, 85, 613.
- [83] Papadopoulos, G. J.; Devreese, J. T., *Path Integrals and their Applications in Quantum, Statistical, and Solid State Physics*. Plenum Press: New York, 1978.
- [84] Helfand, E.; Tagami, Y. "Theory of the Interface Between Immiscible Polymers. Ii" J. Chem. Phys. 1972, 56, 3592.
- [85] Helfand, E.; Tagami, Y. "Theory of the Interface Between Immiscible Polymers" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1971, 9, 741.
- [86] Helfand, E. "Theory of Inhomogeneous Polymers: Fundamentals of the Gaussian Random-Walk Model" J. Chem. Phys. 1975, 62, 999.
- [87] Whitmore, M. D.; Noolandi, J. "Self-Consistent Theory of Block Copolymer Blends: Neutral Solvent" *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 2946.
- [88] Hong, K. M.; Noolandi, J. "Theory of Inhomogeneous Multicomponent Polymer Systems" *Macromolecules* 1981, 14, 727.
- [89] Shull, K. R.; Mayes, A. M.; Russell, T. P. "Segment Distributions in Lamellar Diblock Copolymers" *Macromolecules* 1993, 26, 3929.
- [90] Shull, K. R. "Mean-Field Theory of Block Copolymers: Bulk Melts, Surfaces, and Thin Films" *Macromolecules* **1992**, *25*, 2122.
- [91] Matsen, M. W.; Schick, M. "Stable and Unstable Phases of a Diblock Copolymer Melt" *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2660.
- [92] Drolet, F.; Fredrickson, G. H. "Combinatorial Screening of Complex Block Copolymer Assembly with Self-Consistent Field Theory" *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 4317.
- [93] Rasmussen, K.; Kalosakas, G. "Improved Numerical Algorithm for Exploring Block Copolymer Mesophases" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002, 40, 1777.
- [94] Tzeremes, G.; Rasmussen, K.; Lookman, T.; Saxena, A. "Efficient Computation of the Structural Phase Behavior of Block Copolymers" *Phys. Rev.*

E **2002,** *65*, 41806.

- [95] Feynman, R. P.; Hibbs, A. R. Quantum Mechanics and Path Integrals; McGraw-Hill: New York, 1965.
- [96] Cheng, S. Z. D. *Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States*; Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [97] Reiter, G.; Strobl, G. R. *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*; Springer: Berlin Heidelberg, 2007.
- [98] Mandelkern, L. Crystallization of Polymers Vol. 2; 2 ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2004.
- [99] Reiter, G.; Sommer, J. U. *Polymer Crystallization: Observations, Concepts and Interpretations*; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2003.
- [100] Mandelkern, L. Crystallization of Polymers Vol. 1; 2 ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
- [101] Wunderlich, B. Macromolecular Physics Vol. 2; Academic Press: New York, 1976.
- [102] Wunderlich, B. Macromolecular Physics Vol. 1; Academic Press: New York, 1973.
- [103] Keller, A.; Goldbeck-Wood, G., Polymer Crystallization: Fundamentals of Structure and Crystal Growth of Flexible Chains. In *Comprehensive polymer science: 2nd Supplement*, Aggarwal, S. L.; Russo, S., Eds. Elsevier: Oxford, 1996; pp 241.
- [104] Armitstead, K.; Goldbeck-Wood, G. "Polymer Crystallization Theories" Adv. Polym. Sci. 1992, 100, 219.
- [105] Hoffman, J. D.; Miller, R. L. "Kinetic of Crystallization From the Melt and Chain Folding in Polyethylene Fractions Revisited: Theory and Experiment" *Polymer* 1997, 38, 3151.
- [106] Sadler, D. M.; Gilmer, G. H. "Rate-Theory Model of Polymer Crystallization" *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 2708.

- [107] Wunderlich, B.; Mehta, A. "Macromolecular Nucleation" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1974, 12, 255.
- [108] Hikosaka, M.; Watanabe, K.; Okada, K.; Yamazaki, S. "Topological Mechanism of Polymer Nucleation and Growth - The Role of Chain Sliding Diffusion and Entanglement" *Adv. Polym. Sci.* 2005, 191, 137.
- [109] Muthukumar, M. "Molecular Modelling of Nucleation in Polymers" *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 2003, *361*, 539.
- [110] Hu, W.; Frenkel, D.; Mathot, V. B. F. "Intramolecular Nucleation Model for Polymer Crystallization" *Macromolecules* 2003, *36*, 8178.
- [111] Strobl, G. "Colloquium: Laws Controlling Crystallization and Melting in Bulk Polymers" *Rev. Mod. Phys.* 2009, *81*, 1287.
- [112] Olmsted, P. D.; Poon, W. C.; McLeish, T. C.; Terrill, N. J.; Ryan, A. J.
 "Spinodal-Assisted Crystallization in Polymer Melts" *Phys. Rev. Lett.* 1998, *81*, 373.
- [113] Magonov, S. N.; Reneker, D. H. "Characterization of Polymer Surfaces with Atomic Force Microscopy" Annu. Rev. Mater. Sci. 1997, 27, 175.
- [114] Sommer, J. U.; Reiter, G. "The Formation of Ordered Polymer Structures at Interfaces: A Few Intriguing Aspects" Adv. Polym. Sci. 2006, 200, 1.
- [115] Hobbs, J. K.; Mullin, N.; Weber, C. H. M.; Farrance, O. E.; Vasilev, C.
 "'Watching' Processes in Soft Matter with Spm" *Mater. Today* 2009, *12*, 26.
- [116] Liu, Y. X.; Chen, E. Q. "Polymer Crystallization of Ultrathin Films On Solid Substrates" *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 1011.
- [117] Chan, C.; Li, L. "Direct Observation of the Growth of Lamellae and Spherulites by Afm" Adv. Polym. Sci. 2005, 188, 1.
- [118] Wang, Y.; Rafailovich, M.; Sokolov, J.; Gersappe, D.; Araki, T.; Zou, Y.; Kilcoyne, A. D. L.; Ade, H.; Marom, G.; Lustiger, A. "Substrate Effect On the Melting Temperature of Thin Polyethylene Films" *Phys. Rev. Lett.* 2006, *96*, 28303.

- [119] Fischer, E. W. "Long Periods in Drawn Polyethylene" Angew. Chem. Int. Edit. 1962, 1, 488.
- [120] Sanchez, I. C.; Peterlin, A.; Eby, R. K.; McCrackin, F. L. "Theory of Polymer Crystal Thickening During Annealing." *J Appl. Phys.* **1974**, *45*, 4216.
- [121] Sanchez, I. C.; Colson, J. P.; Eby, R. K. "Theory and Observations of Polymer Crystal Thickening" *J Appl. Phys.* **1973**, *44*, 4332.
- [122] Liu, Y. X.; Li, J. F.; Zhu, D. S.; Chen, E. Q.; Zhang, H. D. "Direct Observation and Modeling of Transient Nucleation in Isothermal Thickening of Polymer Lamellar Crystal Monolayers" *Macromolecules* 2009, 42, 2886.
- [123] Liu, Y. X.; Zhong, L. W.; Su, S. Z.; Chen, E. Q. "Phase Selection Pathways in Ultrathin Film Crystallization of a Low Molecular Weight Poly(Ethylene Oxide) Fraction On Mica Surfaces" *Macromolecules* 2011, 44, 8819.
- [124] 刘一新. 高分子结晶中的路径选择与形态演化: 对低分子量聚氧乙烯的一些实验和理论研究. 北京大学博士学位论文, 北京大学, 北京, 2009.
- [125] Onuki, A. *Phase Transition Dynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
- [126] Kozisek, Z.; Demo, P.; Sveshnikov, A. M. "Size Distribution of Nuclei in a Closed System" J. Chem. Phys. 2006, 125, 114504.
- [127] Crespo, D.; Pradell, T. "Evaluation of Time-Dependent Grain-Size Populations for Nucleation and Growth Kinetics" *Phys. Rev. B* 1996, *54*, 3101.
- [128] Family, F.; Meakin, P. "Scaling of the Droplet-Size Distribution in Vapor-Deposited Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 428.
- [129] Shi, F. G.; Seinfeld, J. H. "Nucleation in the Pre-Coalescence Stages: Universal Kinetic Laws" *Mater. Chem. Phys.* **1994**, *37*, 1.
- [130] Kumomi, H.; Shi, F. G. "Alternative Origin of Log-Normal Size Distributions of Crystallites in Controlled Solid-Phase Crystallization of Amorphous Si Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 2717.
- [131] Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Krinke, J. "Noncoarsening Origin of

Logarithmic-Normal Size Distributions During Crystallization of Amorphous Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 1011.

[132] Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Queisser, H. J.; Krinke, J. "Formation of Polycrystalline Silicon with Log-Normal Grain Size Distribution" *Appl. Surf. Sci.* 1998, 123-124, 376.

第二章 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相图

2.1 引言

聚电解质类嵌段共聚物 (Polyelectrolyte Block Copolymers) 作为一类亲水性高 分子,因其优异的水溶性和丰富的相态结构,在纳米技术、生物技术、药物输运 及控释、食品及健康产品等诸多领域具有潜在的应用价值^[1,2]。带电-中性两嵌段共 聚物是这一类高分子的典型代表,它具有结构简单,易合成和原料便宜等优点, 因此也是实验中最常采用的研究对象^[3]。目前已被系统研究的体系包括聚苯乙烯 -*b*-聚丙烯酸 (PS-*b*-PAA)^[4,5],聚苯乙烯-*b*-聚 4-乙烯基吡啶 (PS-*b*-P4VP)^[6],聚 氧乙烯-*b*-聚甲基丙烯酸 (PEO-*b*-PMAA)^[7]和聚叔丁基苯乙烯-*b*-聚对苯磺酸钠苯 乙烯 (PtBS-*b*-PSSNa)^[8]等。

关于聚电解质类嵌段共聚物的研究大多集中在它们的稀溶液体系。实验表明带 电-中性两嵌段共聚物在稀水溶液中可以发生自组装,形成诸如球形胶束^[4,5,9,10]、 柱形胶束、片状胶束和囊泡等^[2,11]聚集体。这些聚集体大部分都由一个致密的疏水 核(中性嵌段)加上一个亲水的带电壳层(带电嵌段)组成。Borisov 和 Zhulina 发展了一套关于带电-中性两嵌段共聚物稀溶液的平衡态平均场理论,用以解释这 些聚集体的起源以及相互转化的途径^[12-14]。他们基于这一理论还构造了带电-中性 嵌段共聚物稀溶液在平衡状态下的相图^[12]。目前,人们对带电-中性两嵌段共聚物 稀溶液自组装现象大致有了一个共识:这种胶束自组装行为是由疏水核中链的拉 伸作用能、界面能和壳层中的排斥/吸引相互作用能三种能量竞争的结果。除了常 规的聚集体形貌,带电-中性两嵌段共聚物因其复杂的分子内、分子间和与溶液中 其它带电体的库仑相互作用,往往能够形成更为丰富甚至反常的聚集体形貌。例 如,人们在特定的实验参数下可以观察到 PS-*b*-PAA 组装成盘状胶束或由盘状胶束 堆砌而成的一维超级聚集体^[15,16]。

然而,到目前为止,关于聚电解质类嵌段共聚物浓溶液和熔体的研究仍然非常 少,尤其是实验研究更少。这可能是由于在高浓度或熔体状态条件下,高分子聚 集体之间的强关联作用一方面极大的增加了体系相行为的复杂度,另一方面也给

33

实验研究带来了更多的麻烦,致使很多实验难以开展或所得结果难以解释。一般地,稀溶液中的聚集体在高浓度或熔体条件下趋向于排列成一定的有序结构。直到最近,加州大学伯克利分校 Balsara 课题组在燃料电池的聚电解质膜材料 PSS-*b*-PMB 中首次观察到负电-中性两嵌段共聚物熔体中的微相分离形貌,这些形貌包括层状相、六方柱状相、双连续相和穿孔层状相等。他们还绘制了体系的温度~嵌段体积分数(带电量)的相图^[17-19]。

关于带电-中性嵌段共聚物浓溶液和熔体相分离行为的理论研究要远远早于实验研究。这些理论大致可以分为无规相近似理论(RPA)和自治平均场理论(SCFT)两大类。早在上世纪 90 年代初,Marko 和 Rabin 就研究了带电-中性两嵌段共聚物熔体的相稳定性^[20,21]。通过 RPA 理论计算出体系的自由能,他们得到两个重要结论: (1)在嵌段共聚物中引入电荷可以大大提高体系的相容性。(2)旋节相分离线不再对称而是偏向于中性嵌段一方。最近,Kumar 和 Muthukumar 利用 RPA理论通过计算得到了负电-中性两嵌段共聚物的有序-无序相转变(ODT)和有序-有序相转变(ODT),并讨论了聚合度和电离度对 ODT 和 OOT 的影响,对 Marko和 Rabin 的研究做了有益的补充。然而基于 RPA 理论的方法无法给出微相分离后的相形态、相区域尺寸、密度分布和电荷分布等重要信息,极大的限制了它的应用。

SCFT 方法在聚电解质体系研究中的应用最早可追溯到上世纪 90 年代 Muthukumar^[22], Varoqui 等人^[23]和 Borukhov 等人^[24-26]对聚电解质在表面吸附问题 的研究。而将 SCFT 方法真正引入到聚电解质类带电嵌段共聚物的研究中则应归功 于史安昌教授和 Noolandi^[27]于 1999 年发表的工作,他们对聚电解质体系的 SCFT 方法进行了系统的整理,使之可以方便的推广到各类聚电解质类嵌段共聚物体系 并以此研究了一个单组份聚电解质溶液体系的宏观相分离后相界面。之后,Wang 等人进一步完善了聚电解质体系 SCFT 方法的记号,并将之扩展到可以描述不均匀 介电常数的情形^[28]。同时,他们还详细介绍了求解 SCFT 方程组的数值方法,不 过限于他们采用的准牛顿方法自身的限制,只能开展一维计算,限制了其应用。 Kumar 和 Muthukumar 用同样的方法计算了负电-中性两嵌段共聚物体系分相后反 离子的浓度分布^[29,30]。最近,Yang 等人^[31]发展了谱方法在倒易空间求解聚电解质 类嵌段共聚物体系 SCFT 方程组,突破了 SCFT 只能开展一维计算的限制,可以通过 SCFT 计算得到三维下的相图。

其它用以研究聚电解质类嵌段共聚物浓溶液和熔体的方法还包括平均场方法 ^[32],动态密度泛函理论(DDFT)方法^[33, 34],布朗动力学模拟方法^[35],蒙特卡洛 模拟方法^[36]和分子动力学方法^[37]等,在此不赘述。

本章采用实空间自洽场理论方法对负电-中性嵌段共聚物浓溶液的微相分离行为进行了研究。通过引入多重网格算法(MG)极大提高了求解 SCFT 方程组的效率,使得在二维和三维空间开展实空间 SCFT 计算成为可能。本章的研究思路是,首先通过 RPA 理论计算得到对应体系的旋节相分离线,在此基础上开展二维实空间 SCFT 计算得到了负电-中性嵌段共聚物浓溶液的相图,并讨论了这一体系相图的基本特征。

2.2 理论模型及方法

本章的研究对象负电-中性两嵌段共聚物浓溶液,其中有 n_c 条高分子链和 n_s 个溶剂分子,高分子链段浓度为 $\bar{\phi}_c$,溶剂浓度为 $\bar{\phi}_s = 1 - \bar{\phi}_c$ 。每条高分子链由带 负电的 A 嵌段和中性的 B 嵌段构成,聚合度为 N, A 和 B 的体积分数分别为 f 和 1-f。我们假设 A 链段, B 链段和溶剂分子具有相同的密度 ρ_0 ,并忽略从 A 嵌段解 离下来的反离子(带正电)的体积。A 嵌段上的带电基团价态为-1,电离度为 α_A 。 反离子价态为+1,浓度为 $\bar{\phi}_c = \alpha_A f \bar{\phi}_c$ 。溶液的介电常数为 ε 。

2.2.1 自洽场理论框架

由第一章第二小节可知,在同样的假设前提下,即高分子链为高斯链,电荷分 布方式为 smeared 型,电荷相互作用模型为 primitive 模型,那么每根链的有效哈 密顿量可写为:

$$H = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [\chi_{AB} N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AS} N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) + \chi_{BS} N \phi_B(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - w_S(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) - \eta(\mathbf{r}) \ 1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}) - \phi_S(\mathbf{r}) \] - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \frac{\varepsilon}{2} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2 - \overline{\phi}_C \ln \frac{Q_C}{\overline{\phi}_C} - N \sum_M \overline{\phi}_M \ln \frac{Q_M}{\overline{\phi}_M}$$
(2.1)

上式中所有符号与第一章中的符号具有相同的意义。

采用鞍点近似,可以得到所谓的 SCFT 方程组。首先,将 H 对各组分浓度求变分,所得结果令之等于 0,可得到如下方程:

$$w_{\rm A}(\mathbf{r}) = \chi_{\rm AS} N \phi_{\rm S}(\mathbf{r}) + \chi_{\rm AB} N \phi_{\rm B}(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r})$$
(2.2)

$$w_{\rm B}(\mathbf{r}) = \chi_{\rm BS} N \phi_{\rm S}(\mathbf{r}) + \chi_{\rm AB} N \phi_{\rm A}(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r})$$
(2.3)

$$w_{\rm s}(\mathbf{r}) = \chi_{\rm AS} N \phi_{\rm A}(\mathbf{r}) + \chi_{\rm BS} N \phi_{\rm B}(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r})$$
(2.4)

$$w_{+}(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \tag{2.5}$$

注意以上诸式中因为体系中只存在带正电的反离子,所以没有关于 w_(**r**)方程。然后,将 H 对场变分,并令结果等于 0,可得如下方程:

$$\phi_{\rm A}(\mathbf{r}) = \frac{\overline{\phi}_{\rm C}}{Q_{\rm C}} \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^*(\mathbf{r}, 1 - s)$$
(2.6)

$$\phi_{\rm B}(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_{\rm C}}{Q_{\rm C}} \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^*(\mathbf{r}, 1-s)$$
(2.7)

$$\phi_s = \frac{\overline{\phi}_s}{Q_s} \exp\left[-\frac{w_s(\mathbf{r})}{N}\right]$$
(2.8)

$$\phi_{+} = \frac{\overline{\phi}_{+}}{Q_{+}} \exp\left[-w_{+}(\mathbf{r})\right]$$
(2.9)

注意以上诸式中因为体系中只存在带正电的反离子,所以没有关于¢方程。式(2.6) 和(2.7)中的 q(**r**,*s*)为正向传播子,它的物理意义是在空间 **r**(*x*,*y*,*z*)处找到从 *A* 链段的 自由端开始第 *sN* 个链段的几率,因此它本质上是一个链段几率分布函数。正向传 播子满足如下扩散方程:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r},s)}{\partial s} = \begin{cases} \nabla^2 q(\mathbf{r},s) - [w_{\rm A}(\mathbf{r}) - \alpha_{\rm A} N \psi(\mathbf{r})] q(\mathbf{r},s), & \text{if } s \le fN \\ \nabla^2 q(\mathbf{r},s) - w_{\rm B}(\mathbf{r}) q(\mathbf{r},s), & \text{if } s \ge fN \end{cases}$$
(2.10)

上式的初始条件是 $q(\mathbf{r},0)=1$ 。由于两嵌段共聚物的两端是不同的,因此还需要一个反向传播子 $q^*(\mathbf{r},s)$,它可从以下扩散方程解得:

$$\frac{\partial}{\partial s}q^{*}(\mathbf{r},s) = \begin{cases} \nabla^{2}q^{*}(\mathbf{r},s) - w_{\mathrm{B}}(\mathbf{r})q^{*}(\mathbf{r},s), & \text{if } s \leq (1 - fN) \\ \nabla^{2}q^{*}(\mathbf{r},s) - [w_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) - \alpha_{\mathrm{A}}N\psi(\mathbf{r})]q^{*}(\mathbf{r},s), & \text{if } s \geq (1 - fN) \end{cases}$$
(2.11)

上式的初始条件是 $q^*(\mathbf{r},0)=1$ 。正规化的单链配分函数可以容易的通过对正向传播 子或反向传播子的空间积分获得,如下:

$$Q_{c} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, 1) = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q^{*}(\mathbf{r}, 1)$$
(2.12)

溶剂和反离子的配分函数可以由相应的场表达为:

$$Q_{s} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp\left[-\frac{w_{s}(\mathbf{r})}{N}\right]$$
(2.13)

$$Q_{+} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \exp[-w_{+}(\mathbf{r})]$$
 (2.14)

接下来,将自由能F对电势场变分,令结果等于0可得:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{N}{\varepsilon} \Big[-\alpha_A \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_+(\mathbf{r}) \Big]$$
(2.15)

上式是典型的泊松-玻兹曼方程,它多出现与电荷达到平衡分布的带电体系中。我 们将在 2.2.3 节具体介绍如何数值求解这个方程。最后,将 H 对 η变分后令结果等 于 0 可得:

$$\phi_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) - \phi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}) - \phi_{\mathrm{S}}(\mathbf{r}) = 1$$
(2.16)

上式限定了空间中任意一点的密度均为1,即要求A链段,B链段和溶剂分子满足不可压缩条件。

在鞍点近似的条件下,体系在平均场近似下的自由能为:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [\chi_{AB} N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AS} N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) + \chi_{BS} N \phi_B(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - w_S(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) - \frac{\varepsilon}{2} \left| \nabla \psi(\mathbf{r}) \right|^2]$$
(2.17)
$$- \overline{\phi}_C \ln \frac{Q_C}{\overline{\phi}_C} - N \overline{\phi}_S \ln \frac{Q_S}{\overline{\phi}_S} - N \overline{\phi}_+ \ln \frac{Q_+}{\overline{\phi}_+}$$

式(2.2)-(2.16)构成了完整的自治场方程组。一般来说,很难从自洽场方程组中 解出分析解,只能通过数值计算的方法得到近似解。我们将在下节中详细介绍上 述方程组在二维实空间中的数值解法。

2.2.2 自洽场方程组的数值解法

正如本章引言所述,Wang 等人^[28]发展了准牛顿法求解一维实空间的自治场方 程组,而Yang 等人^[31]则用谱方法在倒易空间中求解了自治场方程组。我们希望在 实空间求解自治场方程组,而准牛顿法由于包含一个复杂度为O(M³)的求逆雅可比 矩阵过程,导致其只能求解一维自治场方程。为了克服这一困难,我们采用最速 下降法。这个方法看似简单并且需要经过反复多次迭代,但在中性嵌段共聚物的 研究中被证明是稳定和有效的^[38]。

具体的数值求解基本参照 Drolet 和 Fredrickson^[39]提出的方法。我们首先将所 研究的体系划分为离散的二维格子 $L_x \times L_y$,并在此格子中进行计算,同时选用周 期性边界条件。所有物理变量均被离散到二维格子的格点上,计算中每个格点可 以用(*i*,*j*)来表示,其中 *i*(*j*) = 0, 1, 2, ..., L_x -1(L_y -1),记号 X(i,j)表示在点(*i*,*j*)处物理 量 X 的值。空间尺寸由相邻两个格点的物理距离来量度,对于 x 方向的相邻两个 格点,其距离假设为 Δx ,在 y 方向相邻两个格点的距离假设为 Δy 。那么我们所研 究的体系大小实际为 $L_x\Delta x \times L_y\Delta y$ 。主要的计算是一个反复自洽迭代的过程:

(i)设定场包括电势场的初始值。初始值一般选随机初始场,层状相初始场和六角对称的初始场等;

(ii)将这些场代入方程(2.10)和(2.11)分别求出正向和反向传播子。这里我们 采用伪谱法^[40, 41]求解扩散方程。伪谱法具有稳定、快速、程序编写简单等优点, 其算法复杂度为 O(MlnM),特别适用于求解周期性边界条件的扩散方程,对于非 周期性边界条件经过适当处理也能使用。求解扩散方程时,我们沿着高分子链将 其轮廓离散为 N_s 段,即 $s = 0, 1/N_s, 2/N_s, ..., 1$ 。

(iii)利用式(2.6)-(2.9)求出体系中各组分的浓度;

(iv)将新求得的浓度重新代入式(2.2)-(2.5)从而得到新的场;

(v)将浓度代入式(2.15)后通过数值求解泊松-玻兹曼方程得到新的电势场。 在这一步我们引入多重网格算法对相关方程进行求解,极大的提高了计算效率, 将在 2.2.3 节详述。

(vi) 计算新场和旧场差值的二阶范数 P2:

$$P_{2} = \sqrt{\frac{\sum_{p} \sum_{i} \sum_{j} \left[w_{p}^{new}(i,j) - w_{p}^{old}(i,j) \right]^{2}}{4L_{x}L_{y}}}$$
(2.18)

其中 p=A, B, S, -。计算时也可将电势场和η一并加以考虑。

(vii)如果 *P*₂小于某一给定值,则认为我们已经求得所要的解,停止计算。 否则将新场与旧场进行线性混合并作为场的初始值,重复步骤 ii - vii。

上述计算过程中,我们也可以将第 vi 步中计算 P₂ 替换为计算体系的自由能 F, 并求出相邻两个迭代之间的体系自由能的差ΔF。当然,这是在第 vii 步中, ΔF 要 满足的条件也应作相应修改。有时,同时用这两个判据作为判断计算是否收敛的 依据更为有效。

在本章的实际计算中,我们取 N = 400, $\bar{\phi}_c = 0.8$,因此 $\bar{\phi}_s = 0.2$ 并且 $\bar{\phi}_+ = 0.8\alpha_A f$ 。假设溶剂对于嵌段 A 和嵌段 B 都是良溶剂,并有 $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0$ 。假定 $L_x = L_y = L$,并且 $L = 2^m$,其中 m 是正整数。将格点数取为 2 的整数次幂是为了使 伪谱法达到最优效率,并且也简化了多重网格算法的编写。假定 $\Delta x = \Delta y$,我们可 以通过改变 Δx 来改变格子在 x 和 y 两个方向的物理尺寸。在计算中, Δx 典型值为 0.03 R_g ,比文献报导的中性嵌段共聚物 SCFT 计算时采用的 0.2 R_g 要小的多。这是 因为(1)为了控制格子中只包含一到两个周期的有序结构,必须使格子的物理尺 寸足够小(2)多重网格方法要求格子数越多越好,即 L 越大越好。求解扩散方程 时,我们取 $N_s = 200$ 。 虽然混合新场和旧场时使用的混合参数不会对最终计算结果产生实质影响,但 是它们对计算的顺利开展起着非常重要的作用,过大的混合参数将导致计算不收 敛,而过小的混合参数有使得计算收敛速度过慢从而影响计算性能。我们通过摸 索,发现 w 场的混合参数取 0.05,电势场的混合参数取 0.1, η场的混合参数取 10 时,对于一般的计算参数能够达到比较理想的效果。对于相转变边界处情形,则 需要相应降低以上混合参数的值,通过牺牲计算效率换取计算的稳定性。

实际计算表明按照以上设定,我们发展的方法可以得到非常优异的收敛效果。 比如 *P*₂ 一般能小于 10⁻⁹, 而Δ*F* 一般小于 10⁻⁶。一般情况下,达到这些收敛条件需 要迭代大概 5000 次,在 2.5 GHz 的 CPU 上耗时约 30 分钟。对于相转变边界或临 界条件下的情形,则需要更多的迭代次数,具体的迭代次数依赖于混合参数的选 取。

2.2.3 多重网格算法

形如式(2.15)(等式右侧为已知量)的偏微分方程是一类典型的边值问题,其数值求解方法有 Fourier 法,循环消除法,谱方法,迭代法和多重网格法等,这些算法的复杂度从 *O*(*M*³)到 *O*(*M*)不等^[42]。虽然诸如 Fourier 法这些快速算法具有 *O*(*M*In*M*)的优异性能,但是它们的应用范围仅限于一类特殊的椭圆方程。而多重网格算法不仅具有 *O*(*M*In*M*)甚至 *O*(*M*)的算法复杂度,还能被用于求解更一般的椭圆方程,比如可变系数的椭圆方程^[43]。不仅如此,多重网格算法还是为数不多的能在 *O*(*M*In*M*)复杂度下求解非线性方程的方法。

一般的线性偏微分方程具有如下形式:

$$Lu = f \tag{2.19}$$

其中 *u* 为变量, *L* 为线性算子, *f* 为与 *u* 无关的函数。如果 *v* 是 *u* 的一个近似解, 那么定义误差 *e*:

$$e = u - v \tag{2.20}$$

将算子 L 作用于上式等式两边得:

$$Le = L(u - v) \tag{2.21}$$

由于 L 是线性算子, 所以有:

$$Le = Lu - Lv = f - Lv \tag{2.22}$$

定义残差r:

$$r = f - Lv \tag{2.23}$$

因此误差 e 满足与 u 形式一样的偏微分方程:

$$Le = r \tag{2.24}$$

上式是标准多重网格算法的基础。

多重网格算法采用多层粗细不同的网格,一般相邻网格间粗细相差一倍。利用 多层不同粗细的网格,可以对不同频率的误差进行平滑化。细网格可以消除高频 率的误差,但低频率误差则难以除去;细网格上收敛后,通过将误差限制到粗网 格上,即可以抹去低频误差。通过以上步骤即可极大加快迭代收敛的速度。利用 多重网格方法求解诸如式(2.15)这样的线性偏微分方程最有效的算法是完全多重网 格算法(Full Multigrid Algorithm, FMG)。FMG 算法复杂度为 *O*(*M*)。

FMG 的核心是两层网格算法,具体步骤如下:

(a)前滤波(Relaxation)。运用一定的平滑算子对目标方程 $L^h u^h = f^h$ 进行松弛, 消除高频率误差, 得到近似解 v^h 。

(b)限定(Restriction)。将方程通过限定算子 *R* 映射到粗一级网格 2*h* 上得 到 $L^{2h}e^{2h} = R(f^{h} - L^{h}v^{h})$,并在粗网格上求解得到这一层上的误差。

(c)延拓(Prolongation)。将粗一级网格上的修正通过延拓算子 *P* 映射回细 网格,得到新的近似解 v^h + *Pe*^{2h}。将此近似解作为初始值,继续运用高斯迭代方法 进行松弛,得到更为精确的解。

FMG 算法利用上述步骤进行反复递归,从最细的网格逐级映射到最粗的网格, 再由最粗的网格重新映射回最细的网格得到最终解。如果最粗的网格中网格数足 够少,比如2×2,则线性偏微分方程可直接求得精确解而不须进行任何迭代。但 经验告诉我们 FMG 算法对最粗一级网格解的精确性要求并不高,因此如果直接求 解方程较为繁琐则也可考虑对其进行迭代求近似解。具体的算法可参考 Press 等人 编著的《Numerical Recipes》一书。以上涉及的平滑算子,限定算子和延拓算子均 有多种形式可供选择。 本章处理正方网格或长宽比接近 1 的矩形网格时,我们选用 red-black Gauss-Seidel 松弛作为平滑算子,完全权重限定算子(full-weighting restriction operator)和双线性延拓算子(bilinear prolongation operator)。而处理长宽比较大的矩形网格时,我们选用 semicoarsening / line relaxation 平滑算子^[44-47],完全权重限定算子(full-weighting restriction operator)和双线性延拓算子。

2.3 结果与讨论

运用上一节介绍的自洽场理论及其数值解法,我们绘制了浓度为 0.8 的负电-中性两嵌段共聚物溶液的相图。同时,我们也给出了从 RPA 理论计算得到的相稳 定极限线,一方面作为 SCFT 计算相图时的参考,另一方面也可与 SCFT 计算得到 的相图进行对比。

2.3.1 RPA 近似下的相图

Benmouna 和 Bouayed 对弱带电两嵌段共聚物浓溶液的 RPA 理论做了详尽的推导^[48]。我们将其应用到负电-中性两嵌段共聚物浓溶液体系,并对其推导过程按现 在通用记号进行重新整理。根据线性响应理论,一个多体相互作用系统的结构矩 阵的逆 S⁻¹(q)由多体无相互作用系统的结构矩阵的逆 S₀⁻¹(q)和相互作用矩阵组成。 其中 q 是倒易空间中的坐标度量。对于中性高分子,相互作用矩阵即时普通的排 斥体积矩阵 V,而对于弱带电系统而言,相互作用矩阵是 V 与 E 的和,即

$$\mathbf{S}^{-1}(q) = \mathbf{S}_{0}^{-1}(q) + \mathbf{V} + \mathbf{E}$$
(2.25)

对于两嵌段共聚物而言, $S_0^{-1}(q)$ 具有如下形式:

$$\mathbf{S}_{0} = \begin{pmatrix} S_{AA}^{0}(q) & S_{AB}^{0}(q) \\ S_{BA}^{0}(q) & S_{BB}^{0}(q) \end{pmatrix}$$
(2.26)

上述矩阵中每个元素的表达式分别满足:

$$S^{0}_{AA}(q) = N\phi h(f, x)$$
(2.27)

$$S_{AB}^{0}(q) = S_{BA}^{0}(q) = \frac{1}{2} N\phi \Big[h(1,x) - h(f,x) - h(1-f,x) \Big]$$
(2.28)

$$S_{BB}^{0}(q) = N\phi h(1 - f, x)$$
(2.29)

其中f为嵌段A的体积分数, $x = q^2 R_g^2$ 。h 是德拜函数, 形式如下:

$$h(f,x) = \frac{2}{x^2} fx + e^{-x} - 1$$
(2.30)

对于两嵌段共聚物,并假设溶剂与两个嵌段的相互作用参数均为0,则排斥体积矩阵为:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1/\overline{\phi}_{S} & 1/\overline{\phi}_{S} + \chi_{AB} \\ 1/\overline{\phi}_{S} + \chi_{AB} & 1/\overline{\phi}_{S} \end{pmatrix}$$
(2.31)

对于负电-中性两嵌段共聚物,表征电荷相互作用的矩阵 E 具有如下形式:

$$\mathbf{E} = \gamma(q) \begin{pmatrix} \alpha_A^2 & 0\\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$
(2.32)

Debye-Hückel 近似给出的公共常数为:

$$\gamma(q) = \frac{4\pi l_B}{q^2 + 4\pi l_B f \alpha_A \phi}$$
(2.33)

其中 /B 是 Bjerrum 长度,由下式定义:

$$l_{B} = \frac{e^{2}}{\varepsilon k_{B}T}$$
(2.34)

将式(2.26)-(2.34)代入式(2.25)中可求得矩阵 S(q)。本章我们只关心矩阵第一个 元素 $S_{AA}(q)$,它表征了嵌段 A 链段浓度涨落的关联程度 $S_{AA}(q)=<\delta\phi_A(q)\delta\phi_A(-q)>$ 。 由式(2.25)给出它的解为:

$$NS_{\rm AA}^{-1}(q) = NS_{\rm neutral}^{-1}(q) + \frac{(\alpha_{\rm A}N)^2}{\varepsilon x + (\alpha_{\rm A}N)f\overline{\phi}_{\rm C}}$$
(2.35)

上式第一项包含了除电荷相互作用之外的所有相互作用的贡献,它与中性嵌段共 聚物的涨落关联函数相同,可以表达为:

$$S_{\rm neutral}^{-1}(q) = \frac{1 \,/\,\overline{\phi}_{\rm C} + \vartheta N h_{t} + (\chi_{\rm AB} N) h_{12} - (\chi_{\rm AB} N) [(\chi_{\rm AB} N) + 2\vartheta N] \overline{\phi}_{\rm C}(h_{\rm 1} h_{\rm 2} - h_{12}^{2} \,/\, 4)}{N[h_{\rm 1} + \vartheta N \overline{\phi}_{\rm C}(h_{\rm 1} h_{\rm 2} - h_{12}^{2} \,/\, 4)]}$$

(2.36)

其中 $h_1=h(f,x)$, $h_2=h(1-f,x)$, $h_r=h(1,x)$ 和 $h_{12}=h_r-h_1-h_2$ 。 $\vartheta = 1/\bar{\phi}_s$ 是一个表征溶剂分子与高分子链段体积排斥相互作用的参数。而式(2.35)第二项则包含了来自于电荷相互作用的贡献。



图 2.1 负电-中性嵌段共聚物浓溶液体系的结构因子。参数设定: f=0.05, $\alpha_A N=20$, $\varepsilon=1.8$ 。

结构因子 *S*_{AA}(*q*)不是单调函数,它在某个特定波长 *q*_s上达到最大值。虽然 *q*_s 与体系的分凝度(segregation effect)无关,然而 *S*_{AA}(*q*)的形状则强烈依赖于分凝度。 随着*χ*_{AB}*N* 的增大,*q*_s的值不变,而 *S*_{AA}(*q*_s)的值则不断增大,图 2.1 给出了一个典 型的例子。可以想象,当*χ*_{AB}*N* 增大到某一临界值(*χ*_{AB}*N*)_s时,*S*_{AA}(*q*_s)将在 *q*_s处发散, 此时极为体系的相稳定极限。通过改变嵌段 *A* 的体积分数 *f*,求出对应的临界(*χ*_{AB}*N*)_s 值,即可绘制相稳定极限线,如图 2.2。在相稳定极限线上方体系可自发通过热涨 落快速的发生相转变从无序相转变为有序相。



图 2.2 负电-中性两嵌段共聚物相稳定极限线。

对于中性嵌段共聚物而言,只有一个简并的控制参数 $\chi_{AB}N$ 。而对于带电嵌段共聚物,从式(2.35)和(2.36)可以清楚的看到,除了 $\chi_{AB}N$ 之外,还存在另一个简并的控制参数 α_AN ,也能影响体系的相稳定性。图 2.2 给出了不同值时的相稳定极限线。 而图 2.3 则给出了不同嵌段 *A* 的体积分数 *f* 对应的临界($\chi_{AB}N$)_s 与 α_AN 的依赖关系。 从图中可以看出,对于相同的 *f*, ($\chi_{AB}N$)_s总是随着 α_AN 的增大而增大,这表明 α_AN 的增大导致了体系相容性的增强,这与 Rabin 和 Marko 等人^[20, 21]得到的结论是一致的。

从图 2.3 中也可以看出,在f > 0.5时,对于不同的f,大的f总是对应于较高 ($\chi_{AB}N$) $_s$ 的值。而在f < 0.5时,大的f总是对应于较低($\chi_{AB}N$) $_s$ 的值(图中未给出)。 这说明相稳定极限线关于f的变化是一个开口向上的函数,体系表现出典型的 UCST特征,而这与中性嵌段共聚物的行为时一致的。更为重要的是,从图 2.3 还 能看出随着的增大,不同f对应的($\chi_{AB}N$) $_s$ 值得差距变得越来越小,这是由于负电-嵌段两嵌段共聚物相稳定极限线的不对称性造成的,图 2.2 也明显地反映了这一 点。

45



图 2.3 临界($\chi_{AB}N$)_s与 $\alpha_{A}N$ 的关系图。参数设定: ε =1.8。



图 2.4 临界($\chi_{AB}N$)_s与 ϵ 的关系图。参数设定: $\alpha_{A}N = 20$ 。

式(2.35)还表明,对于负电-中性嵌段共聚物还有另一个控制参数:体系的介电 常数 ε 。图 2.4 则给出了不同嵌段 *A* 的体积分数 *f* 对应的临界($\chi_{AB}N$)_s 与 ε 的依赖关系。 可以看到,($\chi_{AB}N$)_s 是关于 ε 的递减函数。随着体系介电参数的增大,电荷相互作用 被削弱,从而导致体系的相容性变差。值得注意的是,*f*=0.5 和*f*=0.7 的负电-嵌 段共聚物体系的相容性在 ε =0.31 左右发生反转,说明介电常数可以显著的改变相 稳定极限线的形状。

2.3.2 SCFT 计算所得相图

通过引入多重网格算法求解泊松-玻兹曼方程,大大提高了 SCFT 在带电体系 应用中的计算效率,使得求解带电体系自治场方程组与求解中性体系方程组的运 算量处于同一数量级上。因此我们可以像处理中性嵌段共聚物体系那样处理聚电 解质类嵌段共聚物体系。原则上可以通过本章描述的数值方法在实空间计算任意 带电嵌段共聚物体系的相图。在本章我们以负电-中性两嵌段共聚物的浓溶液为例, 计算了该体系在特定电离度(*α*₄*N*=20)和介电常数(*ε*=1.8)下的相图(图 2.5), 其它物理参数设定参看第 2.2.2 节。



图 2.5 二维实空间 SCFT 计算得到的负电-中性两嵌段共聚物相图。参数设定: $\alpha_A N = 20, \varepsilon = 1.8$ 。 图例:空心圆,无序相;实心圆,六方柱状相(HEX);方块,层状相(LAM);虚线,RPA 预测的相稳定极限线;实线,HEX-LAM 有序-有序相转变线。

在图 2.5 中只出现了无序相, 层状相(LAM)和六方柱状相(HEX) 三种相结构, 这是因为我们在二维空间中进行 SCFT 计算, 而具有其它对称性的相结构, 比如双连续相, 面心立方球状相(BCC), 六方密堆球状相(HCP)等结构需要通过三维 SCFT 计算才能得到。图 2.5 中通过 SCFT 计算确定的相边界关于 *f* 的精度

达 0.001,关于的*χ_{AB}N* 精度达 0.1。为了实现如此高的相边界精度,我们采用如下 两步法。

第一步,采用 Drolet 和 Fredrickson 发展的组合筛选技术粗略的获得每个相能存在的大致区域。在这一步中,场都用随机数进行初始化。通过给定 $\chi_{AB}N$ 的值而逐步增大f以步长 0.1 进行一个横向扫描。沿着这样一条扫描路径,我们期望能看到体系从无序相到 HEX,再由 HEX 到 LAM 接着再经过 HEX 最后回到无序相的过程。从中性聚合物的相图我们可以推测在结晶临界点附近,即在相稳定极限线最小值附近,由于相边界变得非常平坦,通过横向扫描很难提高精度。因此我们改用纵向扫描,即通过给定f的值 (f 一般取临界点附近的值)而以步长 1.0 逐步增大 $\chi_{AB}N$ 。沿着这种路径,在临界点处,体系经历从无序相到 LAM 相一个转变;而在其它位置,体系经历从无序相到 HEX 再到 LAM 两个转变。这里我们参考了上一节 RPA 理论计算得到的临界点的值,对于本节考虑的体系,临界点位置在f=0.53, $\chi_{AB}N$ =24.5 附近。经过以上步骤,我们就大致确定了各个相边界的位置,其精度大约为f和 $\chi_{AB}N$ 的步长。



图 2.6 几种格子的类型。

第二步,我们将扫描范围缩小到第一步确定的相边界附近。以随机场为初始条件计算得到的收敛解可能会被束缚在亚稳相上,这一点在相边界附近表现的尤为明显。因此为了更加准确的确定相图中每一点的稳定相,在这一步中我们使用人为给定的初始场。对于相图中的一点(*f*, χ_{AB}N),我们都给定三种初始场,即随机初

始场,具有 LAM 结构的场和具有 HEX 结构的场。为了匹配 HEX 结构的对称性, 我们采用长宽比为 2:√3 或√3:1 的格子。格子中一般会包含恰好一到两个周期的相 结构。我们将所用到的格子类型和初始场类型列于图 2.6 - 2.8。



图 2.7 LAM 初始场类型。



图 2.8 HEX 初始场的类型。

在第二步中,为了消除格子物理尺寸对最后相稳定性的影响,对于每一种初始场,我们均系统的改变格子尺寸再进行一系列的计算,最终找到自由能最低的那个尺寸。注意,对于同一组参数,使 LAM 和 HEX 自由能达到最低的格子尺寸是

不同的。最终,通过比较无序相、LAM 和 HEX 这三种相的最低自由能,找出其 中最低的那个相即为当前相图中这一点的稳定相。

如图 2.5,通过这种方法,我们确定了相图中一系列点的稳定相,其中每一个符号即代表一个完整搜索过程的结果。在两个相邻的并且代表不同相的符号中间位置我们即认为是相应相边界上的点。通过连接这些同类型边界的点,我们可以得到对应的相边界线,即无序相-HEX 相边界和 HEX-LAM 相边界。图 2.5 中给出了这样得到的 HEX-LAM 相边界,而无序相-HEX 相边界与相稳定极限线几乎重合。无序-有序相边界与相稳定极限线相当接近是中性嵌段共聚物相分离行为的典型特征^[49],之前也有人报导过在聚电解质类嵌段共聚物中也存在同样的现象^[29]。这可以作为判断 SCFT 计算可靠性的依据。因此,我们认为本章的 SCFT 计算是可靠的。



图 2.9 临界点附近的二维实空间 SCFT 计算得到的负电-中性两嵌段共聚物相图。参数设定及 图例同图 2.5。

在 SCFT 计算可靠性确定之后,让我们来仔细分析负电-中性嵌段共聚物的相图。首先,和中性嵌段共聚物相比,负电-中性嵌段共聚物的无序-有序相线处于前者的上方。比如,当*f*=0.5时,相同浓度的中性嵌段共聚物溶液的(χ_{AB}N)_s等于11.12, 而我们计算得到负电-中性嵌段共聚物溶液的(χ_{AB}N)_s值为 24.65 ± 0.05。临界相互作 用参数的提高意味着通过在体系中引入电荷,嵌段 *A* 和嵌段 *B* 的相容性获得了提高。Marko和 Rabin 把这种相容性提高归因于嵌段 *A* 释放的反离子增大了混合熵^[20]。 实际上,溶液中带电组分之间的电荷相互作用对体系相容性的影响非常有限。

负电-中性嵌段共聚物溶液与中性嵌段共聚物的另一个不同之处在于前者的相图是不对称的。为了方便查看,我们将图 2.5 中f = 0.5 附近的相图重新绘制在图 2.9 中。从图 2.9 可以看到,SCFT 计算得到的无序-有序相边界线最低点处于f= 0.53 左右(上一节 RPA 理论给出的值为 0.536)而非中性嵌段共聚物体系的f= 0.5。另外,无序-有序相边界线在f > 0.53 一侧较f < 0.53 一侧陡峭。这种不对称性使得 HEX 和 LAM 相区整体向较大的f位置偏移。例如,相图左侧的 HEX 相区由于相边界线的移动而扩大了,同时右侧的 HEX 相区相应收缩。这一行为与具有不同链段体积的中性两嵌段共聚物的相图相似^[50, 51]。与聚电解质类嵌段共聚物的相容性较对应的中性嵌段共聚物强的成因不同,相图的不对称性主要是由体系中带电组分之间的电荷相互作用引起的。

以上这些结果可以定性的解释一些实验现象。对于聚电解质类嵌段共聚物而 言,体系的临界点不再位于f=0.5,而是大于这个值。因此,f=0.5 附近的稳定相 结构也不再是层状相。这一事实可以解释为何 PSS-*b*-PMB 这一负电-中性嵌段共聚 物在f=0.5 附近发现大量的 HEX 和双连续相结构^[17,18]。在实验中,PSS 嵌段的电 离度一般在 10% - 50%,这要远远高于我们在 SCFT 计算中使用的 5%。根据图 2.2 可以大致推断电离度越大,相图的不对称性就表现的越明显,从而致使 HEX 和双 连续相成为在f=0.5 附近最稳定的相形态。此外,从以上关于相图的控制变量的 讨论中我们知道 $\chi_{AB}N$ 和 $\alpha_{A}N$ 是两个独立的控制变量,这就告诉我们像文献[17]那样 绘制的相图过于复杂,不能清晰的反映相形态关于各个物理变量的变化规律。由 于他们在绘制相图时,在同一相图中 $\alpha_{A}N$ 的值不恒定,导致出现许多形状非常奇 怪的相边界线。这些相边界线的形状与 α_{A} 和 N 的具体变化方式相关。

51

2.4 小结

综上所述,我们采用 RPA 理论和二维实空间自洽场理论研究了负电-中性两嵌 段共聚物的微相分离相图。RPA 理论研究表明:除了 Flory-Huggins 相互作用参数 $\chi_{AB}N$,嵌段 A 的电离度 α_AN 和溶液的介电常数 ϵ 也是影响负电-中性嵌段共聚物溶液 相图的重要物理量。随着 α_AN 的增大相稳定极限线往 $\chi_{AB}N$ 增大的方向移动,体系 相容性增强。而介电常数的作用与电离度正好相反。我们在此强调,和 $\chi_{AB}N$ 一样, α_AN 也是一个整体变量。也就是说,独立改变 α_A 和 N 的值而维持 α_AN 的值不变, 并不会影响体系的相行为。通过改变介电常数,f = 0.5和f = 0.7时的临界 $\chi_{AB}N$ 值 的关系将发生反转。

通过二维实空间自洽场理论计算,我们成功构造了负电-中性两嵌段共聚物相 图,确定了无序-有序相边界线(ODT)和 HEX-LAM 相边界线(OOT)。与相稳 定极限线一致,负电-中性两嵌段共聚物无序-有序相边界线和 HEX-LAM 相边界线 也高于对应的中性嵌段共聚物。另外,负电-中性两嵌段共聚物无序-有序相边界线 和 HEX-LAM 相边界线都是不对称的。这一特征导致本来只能产生 LAM 结构的 *f* = 0.5 附近区域内可获得大量的 HEX 和双连续相结构。这一结论成功解释了最近文 献所报导的实验结果。

然而,我们在本章所发展的自治场理论方法是基于高斯链模型的,一般只适用 于弱带电的高分子链。如果高分子链的电离度非常高,链上的高电荷密度因其电 荷排斥作用必然导致链的伸展,从而使得链统计偏离高斯链模型。基于同样的理 由,本章所发展的方法也无法用于研究带电的半刚性链。用蠕虫状链模型代替高 斯链模型发展一套适用于半刚性链的自洽场理论方法是今后的一个重要研究课 题。另外,当高分子链上电荷密度超过某一临界值后,Manning 沉积现象发生,此 时必须重新校正高分子链上的电荷密度。由于本章的自洽场理论方法本质上还是 平均场方法,因而无法处理包含多价离子的体系(多价离子之间的关联效应不能 忽略)。如何将电荷关联作用引入目前的自洽场理论框架将是一个极具挑战又颇 有价值的研究课题。

52

参考文献

- [1] Gohy, J. "Block Copolymer Micelles" Adv. Polym. Sci. 2005, 190, 65.
- [2] Förster, S.; Abetz, V.; Müller, A. H. E. "Polyelectrolyte Block Copolymer Micelles" Adv. Polym. Sci. 2004, 166, 173.
- [3] Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A. "Micellization of Ionic Block Copolymers" Accounts Chem. Res. 1996, 29, 95.
- [4] Zhang, L. F.; Eisenberg, A. "Multiple Morphologies of "Crew-Cut" Aggregates of Polystyrene-B-Poly(Acrylic Acid) Block Copolymers" *Science* 1995, 268, 1728.
- [5] Zhang, L.; Barlow, R. J.; Eisenberg, A. "Scaling Relations and Coronal Dimensions in Aqueous Block Polyelectrolyte Micelles" *Macromolecules* 1995, 28, 6055.
- [6] Gao, Z.; Varshney, S. K.; Wong, S.; Eisenberg, A. "Block Copolymer "Crew-Cut" Micelles in Water" *Macromolecules* 1994, 27, 7923.
- [7] Gohy, J.; Varshney, S. K.; Jérôme, R. "Water-Soluble Complexes Formed by Poly(2-Vinylpyridinium)-Block-Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Sodium Methacrylate)-Block-Poly(Ethylene Oxide) Copolymers" *Macromolecules* 2001, 34, 3361.
- [8] Guenoun, P.; Davis, H. T.; Tirrell, M.; Mays, J. W. "Aqueous Micellar Solutions of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes" *Macromolecules* 1996, 29, 3965.
- [9] Cameron, N. S.; Eisenberg, A.; Brown, G. R. "Amphiphilic Block Copolymers as Bile Acid Sorbents: 2. Polystyrene-B-Poly(N,N,N-Trimethylammoniumethylene Acrylamide Chloride): Self-Assembly and Application to Serum Cholesterol Reduction[†]" *Biomacromolecules* 2001, *3*, 124.
- [10]Ravi, P.; Wang, C.; Tam, K. C.; Gan, L. H. "Association Behavior of Poly(Methacrylic Acid)-Block-Poly(Methyl Methacrylate) in Aqueous Medium: Potentiometric and Laser Light Scattering Studies" *Macromolecules* 2002, *36*, 173.
- [11]Förster, S.; Hermsdorf, N.; Leube, W.; Schnablegger, H.; Regenbrecht, M.; Akari,S.; Lindner, P.; Böttcher, C. "Fusion of Charged Block Copolymer Micelles Into

- [12]Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Leermakers, F. A. M.; Muller, H. E.
 "Self-Assembled Structures of Amphiphilic Ionic Block Copolymers: Theory, Self-Consistent Field Modeling and Experiment" *Adv. Polym. Sci.* 2011, 241, 57.
- [13]Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. "Reentrant Morphological Transitions in Copolymer Micelles with Ph-Sensitive Corona" *Langmuir* 2005, 21, 3229.
- [14]Borisov, O. V.; Zhulina, E. B. "Morphology of Micelles Formed by Diblock Copolymer with a Polyelectrolyte Block" *Macromolecules* 2003, *36*, 10029.
- [15]Li, Z.; Chen, Z.; Cui, H.; Hales, K.; Wooley, K. L.; Pochan, D. J. "Controlled Stacking of Charged Block Copolymer Micelles" *Langmuir* 2007, 23, 4689.
- [16]Cui, H.; Chen, Z.; Chong, S.; Wooley, K. L.; Pochan, D. J. "Block Copolymer Assembly Via Kinetic Control" *Science* 2007, *317*, 647.
- [17]Park, M. J.; Balsara, N. P. "Phase Behavior of Symmetric Sulfonated Block Copolymers" *Macromolecules* 2008, 41, 3678.
- [18] Wang, X.; Yakovlev, S.; Beers, K. M.; Park, M. J.; Mullin, S. A.; Downing, K. H.; Balsara, N. P. "On the Origin of Slow Changes in Ionic Conductivity of Model Block Copolymer Electrolyte Membranes in Contact with Humid Air" *Macromolecules* 2010, 43, 5306.
- [19]Kim, S. Y.; Park, M. J.; Balsara, N. P.; Jackson, A. "Confinement Effects On Watery Domains in Hydrated Block Copolymer Electrolyte Membranes" *Macromolecules* 2010, 43, 8128.
- [20] Marko, J. F.; Rabin, Y. "Microphase Separation of Charged Diblock Copolymers: Melts and Solutions" *Macromolecules* 1992, 25, 1503.
- [21] Rabin, Y.; Marko, J. F. "Microphase Separation in Charged Diblock Copolymers: The Weak Segregation Limit" *Macromolecules* 1991, 24, 2134.
- [22] Muthukumar, M. "Adsorption of a Polyelectrolyte Chain to a Charged Surface" J. Chem. Phys. 1987, 86, 7230.
- [23] Varoqui, R.; Johner, A.; Elaissari, A. "Conformation of Weakly Charged

Polyelectrolytes at a Solid--Liquid Interface" J. Chem. Phys. 1991, 94, 6873.

- [24]Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H. "Scaling Laws of Polyelectrolyte Adsorption" *Macromolecules* 1998, 31, 1665.
- [25]Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H. "Random Polyelectrolytes and Polyampholytes in Solution" *Eur. Phys. J. B* 1998, *5*, 869.
- [26]Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H. "Polyelectrolyte Solutions Between Charged Surfaces" *Europhys. Lett.* **1995**, *32*, 499.
- [27]Shi, A. C.; Noolandi, J. "Theory of Inhomogeneous Weakly Charged Polyelectrolytes" *Macromol. Theory Simul.* 1999, 8, 214.
- [28] Wang, Q.; Taniguchi, T.; Fredrickson, G. H. "Self-Consistent Field Theory of Polyelectrolyte Systems" J. Phys. Chem. B 2004, 108, 6733.
- [29]Kumar, R.; Muthukumar, M. "Microphase Separation in Polyelectrolytic Diblock Copolymer Melt: Weak Segregation Limit" J. Chem. Phys. 2007, 126, 214902.
- [30] Muthukumar, M. "Phase Diagram of Polyelectrolyte Solutions: Weak Polymer Effect" *Macromolecules* 2002, 35, 9142.
- [31] Yang, S.; Vishnyakov, A.; Neimark, A. V. "Self-Assembly in Block Polyelectrolytes" J. Chem. Phys. 2011, 134, 54104.
- [32]Bodrova, A. S.; Kramarenko, E. Y.; Potemkin, I. I. "Microphase Separation Induced by Complexation of Ionic–Non-Ionic Diblock Copolymers with Oppositely Charged Linear Chains" *Macromolecules* 2010, 43, 2622.
- [33]Kyrylyuk, A. V.; Fraaije, J. G. E. M. "Microphase Separation of Weakly Charged Block Polyelectrolyte Solutions: Donnan Theory for Dynamic Polymer Morphologies" J. Chem. Phys. 2004, 121, 2806.
- [34]Kyrylyuk, A. V.; Fraaije, J. G. E. M. "Structure Formation in Films of Weakly Charged Block Polyelectrolyte Solutions" J. Chem. Phys. 2004, 121, 9166.
- [35]Goswami, M.; Kumar, R.; Sumpter, B. G.; Mays, J. "Breakdown of Inverse Morphologies in Charged Diblock Copolymers" J. Phys. Chem. B 2011, 115, 3330.
- [36] Knychała, P.; Banaszak, M.; Park, M. J.; Balsara, N. P. "Microphase Separation in

Sulfonated Block Copolymers Studied by Monte Carlo Simulations" *Macromolecules* **2009**, *42*, 8925.

- [37]Banaszak, M.; Clarke, J. H. R. "Computer Simulation of Microphase Separation in Ionic Copolymers" *Phys. Rev. E* 1999, 60, 5753.
- [38] Fredrickson, G. H. The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymers; Oxford University Press: Oxford, 2006.
- [39]Drolet, F.; Fredrickson, G. H. "Combinatorial Screening of Complex Block Copolymer Assembly with Self-Consistent Field Theory" *Phys. Rev. Lett.* 1999, 83, 4317.
- [40] Rasmussen, K.; Kalosakas, G. "Improved Numerical Algorithm for Exploring Block Copolymer Mesophases" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002, 40, 1777.
- [41] Tzeremes, G.; Rasmussen, K.; Lookman, T.; Saxena, A. "Efficient Computation of the Structural Phase Behavior of Block Copolymers" *Phys. Rev. E* 2002, 65, 41806.
- [42] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. Numerical Recipes; 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
- [43] Yavneh, I. "Why Multigrid Methods are so Efficient" Comput. Sci. Eng. 2006, 8, 12.
- [44] Trottenberg, U.; Oosterlee, C. W.; Schüller, A. Multigrid; Academic Press: London, 2001.
- [45]Briggs, W. L.; Henson, V. E.; McCormick, S. A Multigrid Tutorial; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2000.
- [46] Adams, J. C. "Mudpack-2: Multigrid Software for Approximating Elliptic Partial Differential Equations On Uniform Grids with any Resolution" *Appl. Math. Comput.* 1993, *53*, 235.
- [47]Pieter, W. An Introduction to Multigrid Methods; John Wiley & Sons: New York, 1992.
- [48]Benmouna, M.; Bouayed, Y. "Microphase Separation Transition of Weakly Charged Copolymers in Solution" *Macromolecules* 1992, 25, 5318.

- [49]Leibler, L. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers" Macromolecules 1980, 13, 1602.
- [50] Vavasour, J. D.; Whitmore, M. D. "Self-Consistent Field Theory of Block Copolymers with Conformational Asymmetry" *Macromolecules* 1993, 26, 7070.
- [51] Matsen, M. W.; Bates, F. S. "Conformationally Asymmetric Block Copolymers" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1997, 35, 945.

第三章 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相形态研究

3.1 引言

上一章我们采用二维实空间自治场方法计算了负电-中性两嵌段共聚物浓溶液 相图,明确了均相、层状相 LAM 和六方柱状相 HEX 的存在区间。在中性嵌段共 聚物的研究中,除了体系的平衡相图外,各种有序相的相形态特别是层状相的相 形态也是人们研究的重点^[1-15]。

在实验方面,Matsushita 等人用中子散射和小角中子散射(SANS)技术研究 了 PS-*b*-P2VP,P2VP-*b*-PS-*b*-P2VP 等嵌段共聚物和 AB₂型接枝共聚物的层状相, 研究发现层状相周期 *L* 与聚合度 *M* 均满足 *L* ~ *M*^{2/3} 的标度关系^[5, 10, 13, 14]。通过中子 发射(NR)技术还可研究层状相的界面宽度,这也是表征微相分离结构的重要物 理量。

在理论方面,自治场方法在计算平衡相态能量的同时还可得到各组分的浓度分 布以及有序相周期的信息,是目前研究有序相介观结构最成熟和最有效的理论方 法。早在上世纪 90 年代初,Whitmore 和 Noolandi^[15],Shull^[12],Vavascour 和 Whitmore^[11],Shull 等人^[16]和 Sones 等人^[17]用自洽平均场方法计算了嵌段共聚物层 状相周期、各组分浓度分布以及界面宽度。以AB两嵌段共聚物为例,在不考虑 A 嵌段和 B 嵌段的构象不对称性(conformational asymmetry)前提下,层状相周期 *L* 与聚合度 *N*,相互作用参数_X相关,并且满足标度关系 $L \sim \chi^{o}N^{g}$ 。在强分凝极限区, 强分凝理论(SST)和自治场理论(SCFT)均给出 $L \sim (\chi N)^{1/6}R_{g}$,其中 R_{g} 是无扰 链均方回转半径 $R_{g} \sim N^{1/2}$,于是 p = 1/6, q = 2/3。而在弱分凝极限区,随着分凝强 度减弱,p越来越大,最终可达 0.45^[12]或 0.5^[11, 18]或 0.571^[17]。由实验测得的 p 值 为 0.3, p 值过小可能是由于在弱分凝极限区密度涨落变得重要从而加大了实验误 差。但是不管在强分凝极限区还是在弱分凝极限区,p和 q始终满足 q = p + 1/2。 此后,Matsen 和 Schick^[9],Matsen 和 Bates^[7]等人采用自治场方法系统研究了弱分 凝极限区和强分凝极限区的中间区域的相形态,研究内容包括链段浓度分布,自 由能,相区尺寸(domain size),界面面积和界面曲率等物理量。 在负电-中性嵌段共聚物溶液体系的有序相中,除了链段浓度分布和相界面、 相区尺寸等相形态信息外,还包括溶剂浓度分布、反离子浓度分布、净剩电荷浓 度分布等相形态信息。此外,除了相互作用参数,聚合度等因素可以影响相形态 外,还增加了诸如电离度、介电常数、盐浓度等与静电相互作用相关的因素以及 高分子浓度、溶剂性质等与溶液体系相关的因素。因此,研究负电-中性嵌段共聚 物溶液体系有序相的相形态是极为复杂的。

前人发展的用于电解质类嵌段共聚物体系的实空间自治场理论计算方法仅适 用于进行一维计算,二维或三维相形态的研究还未见报导。本章在上一章基础上, 采用二维实空间自治场理论计算方法获得了负电-中性两嵌段共聚物浓溶液微相分 离后的相形态,并系统研究了相互作用参数,电离度等物理参数对相形态的影响。

3.2 理论模型及方法

本章研究对象与上一章基本相同,但允许额外加入盐。假设盐由一价的正负离 子组成,并且在溶剂中完全解离为自由的正负离子,这些离子与反离子除价态符 号外物理性质完全相同。盐浓度为 c_s 。那么溶液中正离子的总浓度为 $\bar{\phi}_+ = \alpha_s f \bar{\phi}_{\rm C} + c_s$,负离子的总浓度(*A* 嵌段上的负离子除外)为 $\bar{\phi}_- = c_s$ 。

3.2.1 自洽场理论框架

本章除了考虑上一章中 smeared 型电荷分布方式,还将考虑 annealed 型电荷分 布方式;除考虑恒定介电常数外,还将考虑介电常数的空间依赖性。我们将具有 空间依赖性的介电常数成为可变介电常数。介电常数的空间依赖性主要来自于溶 液中各个组分的介电常数事实上是不同,在文献中有多种方法定义可变介电常数 与各组分浓度和介电常数直接的关系,在本章我们将采用 Wang 等人^[19]的定义, 即:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mathrm{A}}\phi_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\mathrm{B}}\phi_{\mathrm{B}}(\mathbf{r}) + \varepsilon_{\mathrm{S}}\phi_{\mathrm{S}}(\mathbf{r})$$
(3.1)

上式相当于是对各组分介电常数的一级近似。对于高分子而言,介电常数比较接近,我们取 $\epsilon_{A} = \epsilon_{B} = \epsilon_{C}$,于是:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\rm C} \left[\phi_{\rm A}(\mathbf{r}) + \phi_{\rm B}(\mathbf{r}) \right] + \varepsilon_{\rm S} \phi_{\rm S}(\mathbf{r})$$
(3.2)

由于盐的加入,需要重新对上一章的自洽场理论框架进行更新。改动最小的是 smeared 型电荷分布方式,恒定介电常数的情形,其自洽场方程组为:

$$w_{\rm A}(\mathbf{r}) = \chi_{\rm AS} N \phi_{\rm S}(\mathbf{r}) + \chi_{\rm AB} N \phi_{\rm B}(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r})$$
(3.3)

$$w_{\rm B}(\mathbf{r}) = \chi_{\rm BS} N \phi_{\rm S}(\mathbf{r}) + \chi_{\rm AB} N \phi_{\rm A}(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r})$$
(3.4)

$$w_{\rm s}(\mathbf{r}) = \chi_{\rm AS} N \phi_{\rm A}(\mathbf{r}) + \chi_{\rm BS} N \phi_{\rm B}(\mathbf{r}) + \eta(\mathbf{r})$$
(3.5)

$$w_{\pm}(\mathbf{r}) = \pm N\psi(\mathbf{r}) \tag{3.6}$$

$$\phi_{\rm A}(\mathbf{r}) = \frac{\overline{\phi}_{\rm C}}{Q_{\rm C}} \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^*(\mathbf{r}, 1-s)$$
(3.7)

$$\phi_{\rm B}(\mathbf{r}) = \frac{\bar{\phi}_{\rm C}}{Q_{\rm C}} \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^*(\mathbf{r}, 1 - s)$$
(3.8)

$$\phi_{s} = \frac{\overline{\phi}_{s}}{Q_{s}} \exp\left[-\frac{w_{s}(\mathbf{r})}{N}\right]$$
(3.9)

$$\phi_{\pm} = \frac{\overline{\phi}_{\pm}}{Q_{\pm}} \exp\left[-\frac{w_{\pm}(\mathbf{r})}{N}\right]$$
(3.10)

正向传播子满足如下扩散方程:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r},s)}{\partial s} = \begin{cases} \nabla^2 q(\mathbf{r},s) - [w_{\rm A}(\mathbf{r}) - \alpha_{\rm A} N \psi(\mathbf{r})] q(\mathbf{r},s), & \text{if } s \le fN \\ \nabla^2 q(\mathbf{r},s) - w_{\rm B}(\mathbf{r}) q(\mathbf{r},s), & \text{if } s \ge fN \end{cases}$$
(3.11)

初始条件为q(r,0)=1。反向传播子满足如下扩散方程:

$$\frac{\partial}{\partial s}q^{*}(\mathbf{r},s) = \begin{cases} \nabla^{2}q^{*}(\mathbf{r},s) - w_{\mathrm{B}}(\mathbf{r})q^{*}(\mathbf{r},s), & \text{if } s \leq (1 - fN) \\ \nabla^{2}q^{*}(\mathbf{r},s) - [w_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) - \alpha_{\mathrm{A}}N\psi(\mathbf{r})]q^{*}(\mathbf{r},s), & \text{if } s \geq (1 - fN) \end{cases}$$
(3.12)

初始条件为 $q^*(\mathbf{r},0) = 1$ 。而求解电势场的泊松-玻兹曼方程具有如下形式:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{N}{\varepsilon} \Big[-\alpha_A \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_+(\mathbf{r}) - \phi_-(\mathbf{r}) \Big]$$
(3.13)

不可压缩条件由下式给定:

$$\phi_{\rm A}(\mathbf{r}) - \phi_{\rm B}(\mathbf{r}) - \phi_{\rm S}(\mathbf{r}) = 1 \tag{3.14}$$

在鞍点近似条件下,体系的自由能可写成:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} [\chi_{AB} N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) + \chi_{AS} N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) + \chi_{BS} N \phi_B(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - w_S(\mathbf{r}) \phi_S(\mathbf{r}) - \frac{\varepsilon}{2} |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2]$$
(3.15)
$$- \overline{\phi}_C \ln \frac{Q_C}{\overline{\phi}_C} - N \overline{\phi}_S \ln \frac{Q_S}{\overline{\phi}_S} - N \overline{\phi}_+ \ln \frac{Q_+}{\overline{\phi}_+} - N \overline{\phi}_- \ln \frac{Q_-}{\overline{\phi}_-}$$

对于电荷分布方式为 annealed 类型的体系,其正向和逆向传播子满足的扩散方程变为:

$$\frac{\partial q(\mathbf{r},s)}{\partial s} = \begin{cases} \nabla^2 q(\mathbf{r},s) - w_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) - N \ln\left[1 - \alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{A}} e^{\psi(\mathbf{r})}\right] q(\mathbf{r},s), & \text{if } s \le fN \\ \nabla^2 q(\mathbf{r},s) - w_{\mathrm{B}}(\mathbf{r})q(\mathbf{r},s), & \text{if } s \ge fN \end{cases}$$

(3.16)

和

$$\frac{\partial}{\partial s}q^{*}(\mathbf{r},s) = \begin{cases} \nabla^{2}q^{*}(\mathbf{r},s) - w_{\mathrm{B}}(\mathbf{r})q^{*}(\mathbf{r},s), & \text{if } s \leq (1 - fN) \\ \nabla^{2}q^{*}(\mathbf{r},s) - w_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) - N\ln\left[1 - \alpha_{\mathrm{A}} + \alpha_{\mathrm{A}}e^{\psi(\mathbf{r})}\right] q^{*}(\mathbf{r},s), & \text{if } s \geq (1 - fN) \end{cases}$$

$$(3.17)$$

其泊松-玻兹曼方程变为:

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r}) = -\frac{N}{\varepsilon} \left[-\frac{\alpha_{\rm A}}{\alpha_{\rm A} + (1 - \alpha_{\rm A}) e^{-\psi(\mathbf{r})}} \phi_{\rm A}(\mathbf{r}) + \phi_+(\mathbf{r}) - \phi_-(\mathbf{r}) \right]$$
(3.18)

上式中等式右边也包含电势场,且在 *e* 指数中,因此上式是一个典型的非线性偏 微分方程。

对于可变介电常数的情形,只影响到泊松-玻兹曼方程的形式,对于 smeared 型电荷分布方式,其形式为:

$$\nabla \bullet \left[\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) \right] = - \left[-\alpha_{A} \phi_{A}(\mathbf{r}) + \phi_{+}(\mathbf{r}) - \phi_{-}(\mathbf{r}) \right]$$
(3.19)

而对于 annealed 型电荷分布方式,其形式最为复杂,是式(3.18)和式(3.19)的综合体, 如下:
$$\nabla \bullet \left[\varepsilon(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) \right] = - \left| -\frac{\alpha_{\mathrm{A}}}{\alpha_{\mathrm{A}} + (1 - \alpha_{\mathrm{A}}) \,\mathrm{e}^{-\psi(\mathbf{r})}} \,\phi_{\mathrm{A}}(\mathbf{r}) + \phi_{\mathrm{+}}(\mathbf{r}) - \phi_{\mathrm{-}}(\mathbf{r}) \right| \tag{3.20}$$

以上我们建立了完整的负电-中性两嵌段共聚物浓溶液的自治场理论框架,可适用于存在盐离子, smeared 型或 annealed 型电荷分布方式,恒定介电常数或可变介电常数的情形。

3.2.2 自洽场方程组的数值解法

虽然本章涉及的自治场方程组与上一章相比显得更为复杂,但除了与电势场相关的泊松-玻兹曼方程之外,仍可以使用上一章相同的数值解法。自治迭代方案采用最速下降法,数值解扩散方程采用伪谱法。具体数值解法请参考上一章,在此不再赘述。计算所需的物理参数的值若无特殊说明,均与上一章相同。

3.2.3 多重网格算法

对于式(3.13),虽然比上一章的泊松-玻兹曼方程多了盐离子浓度 $\phi_{-}(\mathbf{r})$ 项,但还 是一个典型的泊松方程,仍可采用与上一章相同的多重网格算法进行求解。

式(3.19)给出的泊松-玻兹曼方程是典型的变系数偏微分方程。Fourier 法,循环 消除法等快速算法在求解这类变系数偏微分方程时无效,多重网格算法是目前求 解这一类方法最高效的算法^[20]。若方程(3.19)中可变系数*e*(**r**)在整个空间足够平滑, 那么在使用多重网格算法时可以选用 red-black Gauss-Seidel 平滑算子^[21],这也与第 一章的处理方法相同。若可变系数*e*(**r**)在整个空间变化较为剧烈,则可采用交替线 松弛平滑算子或者 semicoarsening / line relaxation 平滑算子^[22]。若可变系数*e*(**r**)在整 个空间变化极为剧烈或存在间断点,几何多重网格算法很难得到收敛的解^[23, 24], 采用代数多重网格算法(Algebraic Multigrid, AMG)是一个比较自然的选择^[21, 25, 26]。

式(3.18)和式(3.20)是非线性偏微分方程,以上所述的多重网格算法不再适用,这时可采用完全储值近似算法(Full Approximation Scheme, FAS)^[21, 25, 26]。与上述多重网格算法不同,FAS 在各层网格上不再是对误差进行平滑,而是求解未知变

量的近似解。FAS可以和FMG结合组成高效的FMG-FAS算法,其效率与普通FMG 算法相当^[20]。

3.3 结果与讨论

在上一章绘制的负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相图的基础上,利用本章发展的自洽场理论及其数值计算方法,我们研究了相互作用参数 $\chi_{AB}N$,电离度 α_AN ,介 电常数 ε ,盐浓度 c_s ,溶剂性质 χ_{AS} 和 χ_{BS} 以及高分子浓度 $\bar{\phi}_c$ 对负电-中性两嵌段共聚 物浓溶液相形态的影响。所研究的相形态信息包括高分子链段的密度分布,溶剂 密度分布,电荷密度分布以及相周期等性质。这些结果及其相关讨论依次列于 3.3.1 至 3.3.6 小节。

3.3.1 相互作用参数对相形态的影响

根据上一章绘制的相图,二维实空间自治场理论计算能得到 LAM 和 HEX 两种相形态。本小节我们分别研究了相互作用参数对 LAM 和 HEX 相结构的影响,假设体系未加盐,并采用 smeared 型电荷分布模型和恒定介电常数。

3.3.1.1 LAM

图 3.1 列出了 *f* = 0.5 时负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相分离平衡后的形貌图。 和相图一致,计算得到了典型的层状结构,一个层状周期由富 *A* 层和富 *B* 层组成。 对比不同相互作用参数下的形貌图(图 3.1a 和图 3.1c),可以看到较大的_{XAB}N下 富 *A* 层和富 *B* 层之间的界面层明显变窄,表明体系相容性变差,这与中性体系的 情形是一致的。同时,溶剂分子更加倾向于聚集在这个界面层(对比图 3.1b 和图 3.1d)。



图 3.1 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布(a, c)和溶剂浓度分布(b, d)。其中红 色表示负电嵌段 *A*, 蓝色表示中性嵌段 *B*, 绿色表示溶剂。参数设定: f = 0.5, $\alpha_A N = 20$, $\varepsilon = 1.8$ 。 (a, b) $\chi_{AB}N = 35$, $l_x = l_y = 2.7 R_g$, (c, d) $\chi_{AB}N = 80$, $l_x = l_y = 3.7 R_g$ 。注意以上图中只包含一个周 期, 并已对格子尺寸进行优化。

图 3.2a 给出了图 3.1 沿层法向的链段浓度分布曲线和溶剂浓度分布曲线。对于 链段浓度,增大 $\chi_{AB}N$ 使浓度曲线在界面处更加陡峭,并且最大和最小值均趋向 0.8 这个饱和值趋近。图 3.2b 给出了更详细的链段浓度分布关于 $\chi_{AB}N$ 变化关系图。可 以发现,当 $\chi_{AB}N = 120$ 时,链段浓度分布曲线已趋近于阶梯函数,表明体系已从 弱分凝(weak segregation)进入强分凝(strong segregation)^[27,28]。在本章我们未 尝试计算更高 $\chi_{AB}N$ 值时的体系相行为,虽然文献报道这是完全可能的^[29]。值得注 意的是,链段浓度分布曲线是关于界面中心呈中心对称的,即链段 *A* 和链段 *B* 的 分布仍是对称的,它并未受到嵌段 *A* 和嵌段 *B* 在电荷携带上的不对称性的影响。

图 3.2a 中, $\chi_{AB}N = 35$ 时溶剂浓度分布曲线较为平滑,主要分布在平均浓度 $\bar{\phi}_s = 0.2$ 附近。具体地,在界面层处,溶剂浓度大大高于 0.2,而在富 *B* 区内部溶剂 浓度低于 0.2,在富 *A* 区则高于 0.2。但是富 *A* 区溶剂浓度高出的部分远小于富 *B* 区浓度损失的部分,这是因为从富 *B* 区排出的溶剂一部分聚集在界面层,另一部 分才被用于分布在富 A 区。对比_{χAB}N = 80 的情形,我们发现随着体系分凝强度加 大,溶剂分子被更多的从富 B 区排出,导致界面层和富 A 区内部的溶剂分子浓度 骤增。有趣的是,在富 A 区,溶剂分子的浓度从中心开始向两边界面有一个从最 高降到最低之后又急剧升到最高的过程。因此,与链段浓度的分布曲线不同,溶 剂浓度分布曲线表现出强烈的不对称性。显而易见,这种不对称性可以归因于嵌 段 A 和嵌段 B 在电荷携带上的不对称。



图 3.2 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相(a)链段浓度分布曲线和溶剂浓度分布曲线的对 比及(b)链段浓度分布随 $\chi_{AB}N$ 变化图。其中链段浓度分布以 $\phi_B-\phi_A$ 表示,曲线小于零部分表 明此位置 $\phi_A > \phi_B$,亦称为富A区;反之亦然。所有曲线均沿层的法向取值。参数设定同图 3.1。

接下来我们讨论相互作用参数对电荷密度分布的影响。我们主要关心两种电荷密度,第一种是自由反离子密度,由于体系不加盐,因此它即是 $\phi_{+}(\mathbf{r})$,平均密度为 $\alpha_{A}f\bar{\phi}_{c} = 0.02$;第二种是净剩电荷密度,它表征位置 **r** 处所有带电组分的电量总和,可通过下式计算:

$$\phi_e(\mathbf{r}) = -\alpha_A \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_+(\mathbf{r}) \tag{3.21}$$

平均密度为0。

图 3.3 给出了 LAM 中这两种密度的分布图。对于自由反离子(带正电)密度, 首先应注意到它不仅分布于富 A 区(链段 A 带负电),在富 B 区也有分布,见图 3.3a 和 3.3c。这表明反离子可以从负电区域逃离进入中性区域,其驱动力是反离子 脱离负电区域产生的平动熵。另外,不管_{XAB}N 的大小,富 B 区反离子浓度总是低 于富 A 区的反离子浓度。由于部分反离子从富 A 区逃离至富 B 区,富 A 区的净剩 电荷表现与嵌段 A 一样的符号,即表现为负电性,见图 3.3b 和 3.3d。对于不同的 _{XAB}N,大的_{XAB}N 有利于反离子从富 A 区逃离。



图 3.3 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相自由反离子密度分布(a, c)和净剩电荷密度分布(b, d)。参数设定同图 3.1。与图 3.1 相同,每张图的左侧为富 B 区,右侧为富 A 区。

以_{XAB}N = 35 为例,我们绘制了沿层法向的反离子电荷密度分布曲线和净剩电荷密度分布曲线(图 3.4)。反离子浓度分布曲线与链段浓度分布曲线相似,分别在富 B 区和富 A 区出现最大值和最小值。反离子浓度在界面中心 x = 0 处取得平均密度值 0.02,往富 A 区中心升高而往富 B 中心降低。所不同的是,反离子浓度分布曲线不再关于界面中心呈中心对称,这很好的反映了嵌段 A 和嵌段 B 在电性质方面的不对称性。更有趣的是净剩电荷密度分布曲线,在富 A 区净剩电荷密度在中心最高,并向两侧界面降低直至一个最小值,此后又重新增大并在界面中心处达到 0 值(中性)。净剩电荷在富 A 区和界面处的这种分布方式构成了典型的双电层结构。而图 3.2a 中溶剂分子浓度分布曲线与之极为相似,可以推测溶剂分子的分布受到双电层结构的显著影响。



图 3.4 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相自由反离子电荷密度分布曲线(实线)和净剩电荷密度分布曲线(虚线)。_{XAB}N=35,其它参数设定同图 3.1。小图是富 A 区净剩电荷密度分布曲线。

图 3.5 给出了 LAM 中净剩电荷密度曲线随 $\chi_{AB}N$ 变化趋势。首先注意到在非常低的 $\chi_{AB}N$ 时($\chi_{AB}N$ = 35,注意体系的临界 $\chi_{AB}N$ 为 24.5 左右),净剩电荷密度曲

线在富 A 区和富 B 区分别表现为单峰行为,此时不存在双电层结构。当_{XAB}N 提高时,富 A 区中的曲线向上凸起,而富 B 区的曲线向下凹,逐渐形成了典型的双电层结构。富 A 区曲线向上凸和富 B 区曲线向下凹表明反离子更倾向于聚集在界面处,这主要是界面的电荷有效平衡了电荷相互作用(与富 B 区的相互排斥以及与富 A 区的相互吸引)和自由反离子的平动熵效应。



图 3.5 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线随_{XAB}N 变化图。曲线小于 零部分表明此位置净剩电荷带负电,反之则带正电。所有曲线均沿层的法向取值。参数设定 同图 3.1。

最后,我们通过优化格子尺寸得到了不同χ_{AB}N 对应的 LAM 周期。随着分凝强度的提高,体系希望尽量减少富 *A* 区和富 *B* 区之间的界面作用能。界面作用能可以通过以下两种方式降低: (1)增加界面宽度,使界面变得平滑; (2)在体系所含物质的量一定时,减少总的界面面积。对于层状相,只要增大层状周期,即可有效减少界面的面积。因此我们可以推测,随着的增大,LAM 周期应该逐渐增大。图 3.6 给出了 *f* = 0.5 时负电-中性前段共聚物浓溶液层状相周期与χ_{AB}N 的关系图。可以看到我们的推测是正确的,这也和中性体系一致。

刘一新



图 3.6 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与_{XAB}N 的关系图。参数设定同图 3.1。

3.3.1.2 HEX

用与 3.3.1.1 节同样的思路,我们研究了相互作用参数_{XAB}N 对六方柱状相(HEX)形貌的影响。为了消除方形格子的对称性与 HEX 对称性不匹配的影响,我们改用长宽比为 2:√3 的矩形格子。总的来说,HEX 情形与 LAM 的情形是相似的。

图 3.7 是 *f* = 0.7 时负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相分离得到的平衡形貌图, 是 典型的六方柱状相结构,其中占少数的嵌段 *B*构成了柱子区(二维中为盘状), 而占多数的嵌段 *A*则填补了其余部分。与 LAM 的规律一致,随着_{XAB}N 增大,富 *A*区和富 *B*区之间界面从模糊变为清晰,体系不相容性逐渐增强。而不同的是, HEX 的界面呈圆弧形而 LAM 的界面是平直的。



(a)



(b)



图 3.7 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相链段浓度分布(a, c)和溶剂浓度分布(b, d)。其中红色表示负电嵌段 *A*,蓝色表示中性嵌段 *B*,绿色表示溶剂。参数设定:f=0.7, $\alpha_A N=20$, $\varepsilon=1.8$ 。(a, b) $\chi_{AB}N=35$, $l_x=6.35 R_g$, $l_y=5.50 R_g$, (c, d) $\chi_{AB}N=50$, $l_x=7.27 R_g$, $l_y=6.30 R_g$ 。以上各图均已对格子尺寸进行优化。

如果绘制沿 x 方向和沿 y 方向的浓度分布曲线,如图 3.8,可以清楚的看到, 无论是沿着 x 方向还是沿着 y 方向,低的 XABN,链段浓度分布曲线在界面处变化 比较平缓。提高 XABN,链段浓度分别在富 A 区和富 B 区达到饱和值±0.8。溶剂浓 度分布曲线也反映出溶剂分子趋向于聚集在界面和富 A 区,并且随着 XABN 增大有 加剧之势。





图 3.8 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相相链段浓度分布曲线和溶剂浓度分布曲线 图。(a)沿 x 方向并穿过富 B 区中心;(b)沿 y 方向并穿过富 B 区中心。其中链段浓度分 布以 $\phi_{A} - \phi_{B}$ 表示,曲线小于零部分表明此位置 $\phi_{A} < \phi_{B}$,反之亦然。参数设定同图 3.7。

图 3.9 是 f = 0.7 时负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相电荷密度分布图。 对比图 3.9 和图 3.3 可以发现 HEX 和 LAM 关于电荷密度分布与_{XAB}N 的依赖关系 是相当一致的,在此不再细述。图 3.10 给出了沿 x 方向的电荷密度分布曲线图, 在大_{XAB}N 的条件下, HEX 也可以形成相当典型的双电层结构。



(a)



(c)



(b)



(d)

图 3.9 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相自由反离子密度分布(a, c)和净剩电荷密度分 布(b, d)。参数设定同图 3.7。与图 3.7 相同,每张图的柱形区域为富 *B* 区,其余区域为富 *A* 区。



图 3.10 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相自由反离子密度和净剩电荷密度分布曲线 随_{XAB}N 变化图。净剩电荷密度曲线小于零部分表明此位置净剩电荷带负电,反之则带正电。 所有曲线均 x 方向并穿过富 B 区中心。参数设定同图 3.7。

最后,我们也通过优化格子尺寸得到了不同χ_{AB}N 对应的 HEX 周期。基于讨论 层状相时运用的同样推断,只要增大 HEX 周期,即可有效减少界面的面积(在给 定总体积的条件下,盘状半径越大,盘子数目变少导致总的周长变小),从而有 效地降低界面自由能。图 3.11 给出了 *f* = 0.7 时负电-中性前段共聚物浓溶液六方柱 状相周期与χ_{AB}N 的关系图。可以看到我们的推测是正确的,这同样和中性体系的 规律一致。此外,与图 3.6 对比我们发现,除了 *f* 以外所有参数均相同的情况下, HEX 周期要大于 LAM 周期。比如,在χ_{AB}N = 30 时,HEX 周期为 3.0 *R_g*,而 LAM 周期只有 2.6 *R_g*。这可能是由于 HEX 不同于 LAM,其界面是弯曲的,弯曲界面导 致额外的自由能升高,因此需要通过降低体系中的总界面体积来求得平衡。



图 3.11 负电-中性嵌段共聚物浓溶液六方柱状相周期与χABN 的关系图。参数设定同图 3.7。

3.3.2 电离度对相形态的影响

上一小节中,我们分别研究了相互作用参数对 LAM 和 HEX 相结构的影响,本节讨论了电离度的影响。本小节仍然假设体系未加盐,并采用 smeared 型电荷分 布模型和恒定介电常数。

3.3.2.1 LAM

图 3.12 列出了两种不同电离度条件下, *f* = 0.5 时负电-中性两嵌段共聚物浓溶 液相分离平衡后的形貌图。对比不同电离度下的形貌图(图 3.12a 和图 3.12c),可以看到较大的*α*_A*N* 下富 *A* 层和富 *B* 层之间的界面层明显变宽,这说明体系相容 性增强。与相互作用参数相比,很明显电离度对体系相容性上起到了相反的作用。 从图 3.13 的链段浓度分布曲线可以更加明显的看到这一点。这是因为,随着电离 度的提高,嵌段 *A* 上可以释放出更多的反离子,从而加强了反离子的平动熵效应,由上一章的讨论可知,这将导致体系的相容性提高。那么当提高电离度时溶剂分 子更加倾向于从界面层(对比图 3.12b 和图 3.12d)分散到富 *A* 区也就变得容易理 解了。



图 3.12 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布(a, c)和溶剂浓度分布(b, d)。其中 红色表示负电嵌段 *A*, 蓝色表示中性嵌段 *B*, 绿色表示溶剂。参数设定: f=0.5, $\chi_{AB}N=80$, $\varepsilon=1.8$ 。(a, b) $\alpha_AN=4$, $l_x=l_y=5.0 R_g$, (c, d) $\alpha_AN=40$, $l_x=l_y=2.5 R_g$ 。注意以上图中只包含 一个周期,并已对格子尺寸进行优化。



图 3.13 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布曲线随_{XAB}N 变化图。所有曲线均沿层的法向取值。参数设定同图 3.12。

接下来我们讨论电离度对电荷密度分布的影响。图 3.14 给出了 LAM 中反粒子 和净剩电荷密度的分布图。对于自由反离子(带正电)密度,首先应注意到它不 仅分布于富 A 区(链段 A 带负电),在富 B 区也有分布,见图 3.14a 和 3.14c。这 表明反离子可以从负电区域逃离进入中性嵌段富集的区域,其驱动力是反离子脱 离负电区域后所产生的平动熵。另外,不管αAN 的大小,富 B 区反离子浓度总是 低于富 A 区的反离子浓度。由于部分反离子从富 A 区逃离至富 B 区,富 A 区的净 剩电荷表现与嵌段 A 一样的符号,即表现为负电性,见图 3.14b 和 3.14d。



图 3.14 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相自由反离子密度分布(a, c)和净剩电荷密度分布 (b, d)。参数设定同图 3.12。与图 3.12 相同,每张图的左侧为富 *B* 区,右侧为富 *A* 区。

参照前述关于电离度对体系相容性的影响的分析,我们知道电离度的作用和相互作用参数正好相反。那么在对电荷密度分布方面,它们是不是还是起相反作用呢?图3.15给出了负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线随 *χ*ABN 变化图。令人惊讶的是,随着电离度的增大,电荷分离或者说双电层并没有像预想的那样变得不明显,反而越来越明显,反离子更倾向于逃离到中性嵌段富集的区域,并且在富 *A* 区曲线的凸起和富 *B* 区曲线的凹下程度均被放大。我们在

此首次报导了这种现象。目前还不清楚电离度和相互作用参数对体系相容性和反 离子的相容性作用相反的原因。我们推测这是由电离度的两种效应引起的。一方 面,从链上解离出反离子并分散到中性嵌段富集区,增大了体系的熵。增大电离 度可以解离出更多反离子,也就为体系提供了更多的熵,从而提高了相容性。另 一方面,反离子浓度增加导致离子之间排斥作用加强,从而使反离子更倾向于聚 集到界面和和中性嵌段富集区域,以降低相互作用能。



图 3.15 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线随α_AN变化图。曲线小于 零部分表明此位置净剩电荷带负电,反之则带正电。所有曲线均沿层的法向取值。参数设定 同图 3.12。

最后,我们通过优化格子尺寸考察了 α_AN 对 LAM 周期的影响。图 3.6 给出了 f = 0.5时负电-中性前段共聚物浓溶液层状相周期与 α_AN 的关系图。从图中可以看 到随着电离度增大,层状周期逐渐减小,暗示着体系的相容性增强,这与预期是 相符的。

 $L\left(R \atop {g}
ight)$



2.0 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 -8 -4 0 4 8 $\alpha_{\rm A}N$

图 3.16 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与α_AN 的关系图。参数设定同图 3.12。

3.3.2.2 HEX

用与 3.3.2.1 节同样的思路,我们研究了电离度*α*_A*N* 对六方柱状相(HEX)形 貌的影响。为了消除方形格子的对称性与 HEX 对称性不匹配的影响,我们改用长 宽比为 2:√3 的矩形格子。总的来说,HEX 情形与 LAM 的情形是相似的。

图 3.17 是*f* = 0.7 时负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相分离后得到的平衡形貌图, 它是典型的六方柱状相结构,其中占少数的嵌段 *B*构成了柱子区(二维中为盘状), 而占多数的嵌段 *A*则填补了其余部分。与 LAM 的规律一致,随着*α*_AN 增大,富 *A* 区和富 *B* 区之间界面由清晰变为模糊,体系相容性逐渐增强。





(b)



图 3.17 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相链段浓度分布(a, c)和溶剂浓度分布(b, d)。 其中红色表示负电嵌段 *A*, 蓝色表示中性嵌段 *B*, 绿色表示溶剂。参数设定: f = 0.7, $\chi_{AB}N = 35$, $\varepsilon = 1.8$ 。(a, b) $\alpha_A N = 4$, $l_x = 8.66 R_g$, $l_y = 7.50 R_g$, (c, d) $\alpha_A N = 24$, $l_x = 5.89 R_g$, $l_y = 5.10 R_g$ 。以 上各图均已对格子尺寸进行优化。

如果绘制沿 x 方向的链段浓度分布曲线和溶剂浓度分布曲线,如图 3.18,可以 清楚的看到,在高的α_AN 时,链段浓度分布曲线在界面处变化比较平缓。降低α_AN, 链段浓度分别在富 A 区和富 B 区达到饱和值±0.8。溶剂浓度分布曲线也反映出溶 剂分子趋向于聚集在界面和富 A 区,并且随着α_AN 减小,聚集程度逐渐加强。



图 3.18 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相链段浓度分布曲线和溶剂浓度分布曲线图 (沿 x 方向并穿过富 B 区中心)。其中链段浓度分布以 \u03c6_A - \u03c6_B表示,曲线小于零部分表明此 位置 \u03c6_A < \u03c6_B,反之亦然。参数设定同图 3.17。

图 3.19 是*f* = 0.7 时负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相电荷密度分布图。 对比图 3.9 和图 3.3 可以发现 HEX 和 LAM 关于电荷密度分布与*α*_AN 的依赖关系是 相当一致的,在此不再细述。



图 3.19 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相自由反离子密度分布(a, c)和净剩电荷密度分布(b, d)。参数设定同图 3.17。与图 3.17 相同,每张图的柱形区域为富 B 区,其余区域为富 A 区。

图 3.20 分别绘制了沿 x 方向的反离子浓度分布曲线和净剩电荷密度分布曲线 图。我们发现反离子浓度曲线在界面处的斜率关于α_AN 并不是一个单调函数,它 有一个先增大后减小的过程(图 3.20a),同时反映在净剩电荷密度分布曲线上则 是双电层有一个从变明显而后又消失的过程(图 3.20b)。前半段变化趋势与 3.3.2.1 小节中的观察到的反常变化规律一致。而后半段又与和χ_{AB}N 对比推测出的变化规 律一致。因此电荷密度分布与α_AN 并不是一个简单的依赖关系,它与电荷密度分 布与χ_{AB}N 的关系存在显著不同。







(b)

图 3.20 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液六方柱状相的(a)自由反离子密度分布曲线和(b)净剩电 荷密度分布曲线随α_AN 变化图。净剩电荷密度曲线小于零部分表明此位置净剩电荷带负电, 反之则带正电。所有曲线均沿 x 方向并穿过富 B 区中心。参数设定同图 3.17。

最后,我们也通过优化格子尺寸得到了不同*α*_A*N* 对应的 HEX 周期,图 3.21 给出了 *f*=0.7 时负电-中性前段共聚物浓溶液六方柱状相周期与*α*_A*N* 的关系图。随着

*α*_A*N* 的增大, HEX 周期逐渐减小,这与 LAM 周期的变化规律是一致的。因此我 们可以这样认为:体系相容性增强可能会导致有序相结构的周期变短。



图 3.21 负电-中性嵌段共聚物浓溶液六方柱状相周期与α_AN 的关系图。参数设定同图 3.17。

3.3.3 介电常数对相形态的影响

从上述两节我们发现,LAM和HEX虽然在界面形状等方面存在差异,但是他们的形貌和性质与各参数的依赖关系是非常相似的。因此,本小节我们着重研究了介电常数对LAM相结构的影响,得到的结论也同样适用于HEX。与上两节相同,我们同样假定体系未加盐,并采用smeared型电荷分布模型和恒定介电常数。

首先,我们通过优化格子尺寸得到了不同 ϵ 对应的 LAM 周期 L,图 3.22 给出 了 f = 0.5 时负电-中性前段共聚物浓溶液层状相周期与 ϵ 的关系图。与以上两节讨论 的物理参数 $\chi_{AB}N$ 和 α_AN 对 LAM 周期的影响不同,LAM 周期以 ϵ 为自变量的函数 呈现非单调性。在 ϵ 比较小的区域,LAM 周期随着 ϵ 的增大而逐渐减小;而在 ϵ 比较 大的区域,LAM 周期随着 ϵ 的增大而逐渐增大。Wang 等人从一维 SCFT 计算得到 LAM 周期随着 ϵ 单调递减^[19],这似乎与我们的计算结果矛盾。但如果注意到他们 用于计算的 ϵ 的最大值为 1.0,这要小于 $L \sim \epsilon$ 函数的最低点位置(约为 1.5)。因此 他们并未计算到函数的右半支。



图 3.22 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与 ϵ 的关系图。参数设定: f=0.5, $\chi_{AB}N=80$, $\alpha_AN=20$ 。注意以上图中只包含一个周期,并已对格子尺寸进行优化。

从前述两小节我们可能会得到这么一种结论:体系的相容性越好,有序结构的 周期就越小;反之亦然。将这个结论推广到图 3.22 所描绘的情形,是否就暗示着 在*ε* < 1.5 时,体系的相容性随着*ε*的增大而变好,而*ε*超过 1.5 以后,体系的相容性 随着*ε*的增大而变差?简言之,随着*ε*的增大,体系的相容性逐渐变好然后又转而变 差?判断体系相容性最直观的办法是观察链段浓度分布曲线在相界面处的斜率或 者相界面的宽度,这两者由下述方程联系在一块:

$$w = \left[\phi_{A}(\infty) - \phi_{A}(-\infty)\right] \left(\frac{d\phi_{A}(x)}{dx}\Big|_{\phi_{A} = \bar{\phi}_{A}}\right)^{-1}$$
(3.22)

其中 w 为界面宽度,等式右边第二项为链段 A 浓度分布曲线在相界面处的斜率的 倒数。相容性越好,w 越大。依据这个标准,从图 3.23 我们发现,随着 c 的增大, w 逐渐减小,也即体系的相容性逐渐变差,这有利于嵌段 A 和嵌段 B 的分凝。可 见,由有序结构的周期预测体系的相容性在带电体系中是不准确的。



图 3.23 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布曲线图(沿层法向)。(a)一个完整周期,(b)富 B 区。参数设定同图 3.22。

由于介电常数对电荷相互作用的强度起到至关重要的作用,净剩电荷密度分布 必然与其高度相关。图 3.24 绘制了不通介电常数下沿层法向的净剩电荷密度分布 曲线。与图 3.5 相比,虽然随着*e*的增大电荷趋向于从富*A*区逃离到富*B*区的趋势 (富*A*区平均净剩负电荷密度越来越高而富*B*区平均净剩正电荷密度越来越高) 相同,但是图 3.5 反映出电荷密度从界面向富*A*区和富*B*区的衰减是随着_{*XAB}N* 增</sub> 大而加快的,图 3.24 却反映出电荷密度从界面向富 A 区和富 B 区衰减随着 ε 增大反 而变慢。前者表现为富 A 区的净剩电荷密度分布曲线向上凸起的程度越来越强, 而后者正好相反。随着 ε 的增大电荷趋向于从富 A 区逃离到富 B 区可以用体系的分 凝程度加强从而要求释放反离子以求得更大的平动熵来解释。电荷密度衰减快慢 的变化趋势可以按照如下讨论来解释。



图 3.24 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线图(沿层法向)。参数设定 同图 3.22。

在德拜-休克尔近似条件下,可以定义一个与电荷相互作用相关的特征尺度

$$\lambda_{D} = \left[4\pi l_{B} f\alpha_{A}\overline{\phi}_{C} + 2c_{s}\right]^{-\frac{1}{2}}$$
(3.23)

其中 l_B 是 Bjerrum 长度,它由下式给出:

$$l_{B} = \frac{e^{2}}{\varepsilon k_{B}T}$$
(3.24)

λ_D 又被称为德拜屏蔽尺寸,它表征了两个点电荷相互作用被其它电荷所屏蔽的效应,在λ_D以内,由于电荷相互作用被屏蔽,电势场呈指数衰减,在λ_D以外逐渐恢复到正常的 r⁻¹衰减。结合(3.23)和(3.24)式可知,介电常数增大导致λ_D增大,从而使净剩电荷浓度的衰减变慢。这就成功解释了图 3.24 中电荷密度衰减快慢的变化

趋势。从(3.23)和(3.24)式还可以推测,电离度α_AN 和介电常数ε具有相反的作用。 增大ε可使λ_D变大,电荷密度衰减变慢,而α_AN增大却使λ_D变小,电荷密度衰减加 快。这就可解释图 3.15 中α_AN增大导致界面处电荷密度向两侧衰减加快,双电层 越来越明显,与图 3.24 看到的趋势正好相反。

3.3.4 盐浓度对相形态的影响

本小节研究盐浓度 *c*_s 对 LAM 相结构的影响,得到的结论也同样适用于 HEX。 与前几节相同我们仍采用 smeared 型电荷分布模型和恒定介电常数。



图 3.25 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与 c_s 的关系图。参数设定: f = 0.5, $\chi_{AB}N = 35$, $\alpha_A N = 20$, $\varepsilon = 1.8$ 。注意以上图中只包含一个周期,并已对格子尺寸进行优化。

图 3.25 给出了盐浓度 c_s 对层状相周期大小的影响。当盐浓度大于 0.04 时, SCFT 计算不收敛或者未得到层状相,在此不予考虑。体系不加盐时层状相周期最小, 加入盐后周期突然增大。但是随着盐浓度的升高层状相周期反而减小。已知在嵌 段共聚物中引入电荷后,体系相容性大大增强。而由德拜-休克尔理论可知,加入 盐离子可屏蔽体系原有的电荷相互作用,应导致体系相容性变差。并且随着盐浓 度增大,屏蔽作用应增强,导致体系相容性越来越差。如按常规推测,层状相周 期应随盐浓度增大而增大,但图 3.25 并非如此。这种反常规现象与介电常数对层 状相周期的影响是相似的。

图 3.26 是一个层状周期中高分子链段浓度和溶剂浓度的分布曲线。我们尝试 从链段浓度分布曲线在界面处的陡峭程度判断体系的相容性,但是由于不同盐浓 度对应的曲线在界面处过于接近而依然难以判断。不过从这些曲线中我们注意到 在体系中加入盐后高分子链段浓度曲线从中心对称变为不对称,并且随着盐浓度 增大,这种不对称程度逐渐加强,表现为富 *B* 区的链段浓度曲线趋于平缓而富 *A* 区的链段浓度曲线基本维持不变。



(a)



(b)

图 3.26 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相组分浓度分布曲线图(沿层法向)。(a)高分子链段浓度分布,(b)溶剂浓度分布。参数设定同图 3.25。

和不加盐时的情形一样,加入盐的溶剂浓度分布曲线在富 A 区和富 B 区发生 分凝。虽然加盐比不加盐时溶剂分子更倾向于聚集在富 A 区,但是随着盐浓度的 提高,这种倾向性在逐渐减弱。

在以上判断体系相容性随着盐浓度增加的变化趋势的尝试失败后,我们采用计算体系界面宽度的方法来判断。根据(3.22)式我们计算了不通盐浓度条件下体系的界面宽度,结果作于图 3.27 中。界面宽度在不加盐时最小,说明不加盐时体系的相容性最差。目前不清楚不加盐体系比加盐体系相容性差的原因:从德拜-休克尔理论出发只能得到相反的结论。而在加盐的情况下,随着盐浓度增大,界面宽度随之降低,体系相容性变差,这与从德拜-休克尔理论出发得到的推论是一致的。



图 3.27 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相界面宽度与 c_s的关系图。参数设定同图 3.25。



图 3.28 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线图(沿层法向)。参数设定 同图 3.25。

图 3.28 是负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相沿层法向的净剩电荷密度分布曲 线。在不加盐时,富 A 区的静电荷电性与电离后嵌段 A 的电性一致均为负电,富 B 区带正电;而加盐时,富 A 区和富 B 区的电性均出现反转。加盐后,体系的双 电层消失。富 A 区呈正电性表明大部分正离子聚集在富 A 区,这些正离子与富 A 区中嵌段 A 所带的负电荷之间的静电相互作用降低了体系的自由能。

3.3.5 溶剂性质对相形态的影响

本小节研究溶剂性质对 LAM 相结构的影响,得到的结论也同样适用于 HEX。 与前几节相同我们仍采用 smeared 型电荷分布模型和恒定介电常数,并只考虑不加 盐的情形。以下通过固定 χ_{BS} 改变 χ_{AS} ,分别研究了 *B* 嵌段的良溶剂($\chi_{BS} = 0$)、*B* 嵌段的无热溶剂($\chi_{BS} = 0.5$)和 *B* 嵌段的不良溶剂($\chi_{BS} = 1.0$)三种情形下, χ_{AS} 对 LAM 相结构的影响。

3.3.5.1 溶剂是 B 嵌段的良溶剂

图 3.29 给出了溶剂为 B 嵌段的良溶剂时_{XAS} 对层状相周期大小的影响。由图可 知,当溶剂对 A 嵌段从良溶剂逐渐变为不良溶剂时,层状周期不断增大,并且有 加速的趋势。这表明溶剂作为体系中一个组分同样能影响体系的相容性。根据一 般规律,体系组分之间相互作用参数_X变大,体系相容性减弱,可能导致有序结构 周期增大,这与图示结果一致。



图 3.29 $\chi_{BS} = 0$ 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与 χ_{AS} 的关系图。参数设定: f = 0.5, $\chi_{AB}N = 35$, $\alpha_A N = 20$ 。注意以上图中只包含一个周期,并已对格子尺寸进行优化。

图 3.30 是一个层状周期中高分子链段浓度和溶剂浓度的分布曲线。与加盐作 用一致,改变溶剂性质可使高分子链段浓度分布曲线不满足中心对称关系。对比 图 3.30a 和图 3.30b 容易看出,随着 *A* 嵌段和溶剂相容性变差,溶剂分子大量涌入 富 *B* 区,使 *B* 嵌段发生溶胀,进而导致富 *B* 区尺寸大于富 *A* 区的尺寸(大于层状 周期的一半)。与此同时,富 *A* 区和富 *B* 区之间界面明显变陡峭,说明体系相容 性程度显著变差,这与之前通过层状周期尺寸的判断是一致的。值得注意的是, 在富 *B* 区, *φ*_A-*φ*_B 的绝对值小于 0.8 而在富 *A* 区则大于 0.8,这是由溶剂浓度在富 *A* 区和富 *B* 区的分配不均和体系的不可压缩性两个因素共同导致的。



(a)



图 3.30 _{*X*BS} = 0 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布曲线图(沿层法向)。(a) 高分子链段浓度分布,(b)溶剂浓度分布。参数设定同图 3.29。

图 3.31 是负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相沿层法向的净剩电荷密度分布曲 线。随着 A 嵌段和溶剂相容性变差,富 A 区(也是负电荷富集区)和富 B 区(正 电荷富集区)界面处的双电层愈来愈明显。界面处的净剩电荷向富 A 区和富 B 区 的衰减也随着 A 嵌段和溶剂相容性变差而变得越来越快。由于(3.23)式并不包含与 溶剂性质相关的物理参数,因此对于溶剂性质对 A 嵌段和 B 嵌段,不能简单地通 过德拜-休克尔屏蔽尺寸 λ_D 来衡量净剩电荷衰减的快慢程度。在以下两个小节,我 们将继续讨论 χ_{AS} 和 χ_{BS} 对净剩电荷衰减的影响。

刘一新



图 3.31 _{*X*BS} = 0 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线图(沿层法向)。 参数设定同图 3.29。

3.3.5.2 溶剂是 B 嵌段的 θ溶剂



图 3.32 $\chi_{BS} = 0.5$ 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与 χ_{AS} 的关系图。参数设定: f = 0.5, $\chi_{AB}N = 35$, $\alpha_A N = 20$ 。注意以上图中只包含一个周期,并已对格子尺寸进行优化。

图 3.33 是一个层状周期中高分子链段浓度和溶剂浓度的分布曲线。与层状周 期和 χ_{AS} 的依赖关系相似,浓度分布曲线受 χ_{AS} 的影响也不是单调的。从溶剂分子 与链段的作用来看,由于溶剂是 B 嵌段的 θ 溶剂,溶剂分子与链段 B 的相互作用和 链段 B 之间的相互作用相同,溶剂分子与链段 B 既不吸引也不排斥。溶剂是嵌段 A 的良溶剂变化到不良溶剂的过程,相当于溶剂分子与链段 A 的相互作用从弱于 链段 A 之间的相互作用到强于链段 A 之间的相互作用的过程,也就相当于溶剂分 子与链段 A 从相互吸引到相互排斥的过程。当溶剂分子与链段 A 相互吸引时(χ_{AS} < 0.5),溶剂分子倾向于聚集到富 A 区(见图 3.33b),使嵌段 A 发生溶胀从而导 致富 A 区尺寸大于富 B 区尺寸。当溶剂分子与链段 A 既不吸引也不排斥时($\chi_{AS} =$ 0.5),由于此时溶剂分子与链段 B 也是既不吸引也不排斥,因此溶剂分子应均匀 分布在富 A 区和富 B 区。从图 3.33b 可以发现溶剂浓度确实分布在平均值附近, 但是仍有小幅波动,这可能与富 A 区和富 B 区的界面有关。此时链段 A 与链段 B 的浓度分布曲线也应是中心对称的,见图 3.33a。当溶剂分子与链段 A 相互排斥时 ($\chi_{AS} > 0.5$),溶剂分子倾向于聚集到富 B 区,使嵌段 B 发生溶胀从而导致富 B 区尺寸大于富 A 区。以上趋势均可从图 3.33a 观察到。



图 3.33 χ_{BS} = 0.5 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布曲线图(沿层法向)。(a) 高分子链段浓度分布,(b)溶剂浓度分布。参数设定同图 3.32。

图 3.34 是负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相沿层法向的净剩电荷密度分布曲线。随着 *A* 嵌段和溶剂相容性变差,富 *A* 区(也是负电荷富集区)和富 *B* 区(正电荷富集区)界面处的双电层经历了从明显变为不明显,再从不明显变为明显的过程。同样的,界面处的净剩电荷向富 *A* 区和富 *B* 区的衰减也随着 *A* 嵌段和溶剂

相容性变差经历了从减缓到加快的过程。注意到这个规律与链段浓度分布曲线的 变化规律是相似的,因此我们可以推测净剩电荷的衰减快慢不仅与德拜尺寸相关, 还与体系中相区界面的形状相关,也即与体系的相分离程度密切相关。



图 3.34 _{*X*BS} = 0.5 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线图(沿层法向)。 参数设定同图 3.32。

3.3.5.3 溶剂是 B 嵌段的不两溶剂

图 3.35 给出了溶剂为 B 嵌段的不良溶剂时_{XAS} 对层状相周期大小的影响。溶剂 为 B 嵌段的不良溶剂下_{XAS} 对层状相周期大小的影响与溶剂为 B 嵌段的良溶剂时的 情形正好相反: 当溶剂对 A 嵌段从良溶剂逐渐变为不良溶剂时, 层状周期逐渐减 小。当_{XAS} = _{XBS} = 1.0 时层状周期均为 2.7 R_g, 这进一步证实了 3.3.5.2 节的推测。 总结 3.3.5.1 到 3.3.5.3 节的层状周期大小随_{XAS} 的变化规律, 溶剂同时为嵌段 A 和 嵌段 B 的良溶剂或同时为嵌段 A 和嵌段 B 的不良溶剂下的层状周期要小于溶剂分 别为嵌段 A 的良溶剂和嵌段 B 的不良溶剂或分别为嵌段 A 的不良溶剂和嵌段 B 的 良溶剂下的层状周期。而当溶剂同时为嵌段 A 和嵌段 B 的*θ*溶剂时, 层状周期取最 小值。



图 3.35 $\chi_{BS} = 1.0$ 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与 χ_{AS} 的关系图。参数设定: f = 0.5, $\chi_{AB}N = 35$, $\alpha_A N = 20$ 。注意以上图中只包含一个周期,并已对格子尺寸进行优化。

图 3.36 是一个层状周期中高分子链段浓度和溶剂浓度的分布曲线。对比图 3.30a 和图 3.30b 容易看出,与 $\chi_{BS} = 0$ 时的情形正好相反,随着 *A* 嵌段和溶剂相容 性变差,溶剂分子逐渐从富 *A* 区转移至富 *B* 区,但由于 χ_{AS} 始终小于或等于 χ_{BS} ,富 *A* 区的尺寸一直大于或等于富 *B* 区。与此同时,富 *A* 区和富 *B* 区之间界面趋于 平缓,说明体系相容性逐渐好转,这与基于层状周期的推断是一致的。

综合对层状周期的讨论结果,可以推测在嵌段 *A* 和嵌段 *B* 之间的相互作用 $\chi_{AB}N$ 不变的前提下,体系的相容性主要依赖于 χ_{AS} 和 χ_{BS} 的相对大小。他们的值相差越大,则体系的相容性就越差;反之亦然。我们也应注意到,对于相同的 χ_{AS} 和 χ_{BS} 差距 $|\chi_{AS}-\chi_{BS}|$, χ_{AS} 大于 χ_{BS} 还是 χ_{AS} 小于 χ_{BS} 对体系的层状周期和相容性的影响也是不同的。例如, $\chi_{AS} = 0.5$, $\chi_{BS} = 0$ 和 $\chi_{AS} = 1.0$, $\chi_{BS} = 0.5$ 时,层状周期均为 2.9 R_g , 而 $\chi_{AS} = 0.5$ 或 $\chi_{AS} = 0.5$, $\chi_{BS} = 1.0$ 时层状周期分别为 3.2 R_g 和 3.3 R_g 。



图 3.36 _{*X*BS} = 1.0 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布曲线图(沿层法向)。(a) 高分子链段浓度分布,(b)溶剂浓度分布。参数设定同图 3.35。

图 3.37 是负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相沿层法向的净剩电荷密度分布曲线。随着 A 嵌段和溶剂相容性变差,富 A 区(也是负电荷富集区)和富 B 区(正 电荷富集区)界面处的双电层逐渐变得不明显。界面处的净剩电荷向富 A 区和富 B 区的衰减也随着 A 嵌段和溶剂相容性变差而变得越来越慢。综合 3.3.5.1 到 3.3.5.3 节关于净剩电荷密度分布曲线的讨论,净剩电荷的衰减快慢取决于_{XAS} 和_{XBS} 的差
值,差值越小则双电层越不明显,净剩电荷衰减的越慢。这也就是说,当溶剂对 嵌段 *A* 和嵌段 *B* 的作用越接近,净剩电荷的衰减就越慢。



图 3.37 _{*X*BS} = 1.0 时负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线图(沿层法向)。 参数设定同图 3.35。

讨论在固定 χ_{AS} 条件下 χ_{BS} 对层状相结构的影响可将以上内容重组后得到。比如固定 $\chi_{AS} = 0$,为0,0.5,1.0时对应的层状周期分别为2.7 R_g ,3.2 R_g ,4.0 R_g ,表明随着溶剂和嵌段B的相容性变差,层状周期呈增大趋势,这与固定 χ_{BS} 的情形一致。其它情形不再赘述。

3.3.6 高分子浓度对相形态的影响

本小节我们着重研究了高分子浓度 $\overline{\phi}_{c}$ 对 LAM 相结构的影响,得到的结论也适用于 HEX。与前几节相同,我们采用 smeared 型电荷分布模型和恒定介电常数,并且体系不加盐。

图 3.38 给出了高分子浓度对层状相周期大小的影响。当高分子浓度小于 0.65 时 SCFT 计算不收敛或者未得到层状相,在此不予考虑。由图 3.38 可知,当高分 子浓度从 0.65 增大到 0.95 时,层状周期基本呈线性增长。据层状周期的变化趋势 可以推测体系相容性将随着高分子浓度增大而减弱。可以这么理解,溶剂对嵌段 *A* 和嵌段 *B* 均为良溶剂,增大高分子浓度使嵌段 *A* 和嵌段 *B* 之间作用几率升高,而 溶剂与嵌段 *A* 和嵌段 *B* 的作用几率降低,这就减少了体系中总的吸引作用而增多 了排斥作用,从而导致体系相容性变差。Whitmore 和 Noolandi 用自洽场方法计算 了中性两嵌段共聚物溶液的层状相结构^[15]。他们发现层状相周期随着高分子浓度 增大而增大,这与我们计算带电嵌段共聚物溶液得到的结果是一致的。他们还提 出层状周期和高分子浓度、相互作用参数和聚合度满足以下标度关系:

$$L \propto \left[\chi_{\rm AB}\right]^p N^q \left[\overline{\phi}_{\rm C}\right]^r \tag{3.25}$$

其中 p, q, r 的值与体系与所处的分凝强度区间有关。由此,并根据上一章 RPA 理论((2.36)式分子分母同乘以 $\bar{\phi}_{c}$ 后, $\chi_{AB}N\bar{\phi}_{c}$ 可组合成一个单独的变量),影 响体系微相分离行为的参数是 $\chi_{AB}N\bar{\phi}_{c}$,而不仅仅是 $\chi_{AB}N$ 。



图 3.38 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相周期与高分子浓度 $\overline{\phi}_{C}$ 的关系图。参数设定:f=0.5, $\chi_{AB}N=35$, $\alpha_{A}N=20$, $\chi_{AS}N=\chi_{BS}N=0$, 。注意以上图中只包含一个周期,并已对格子尺寸进行优化。

图 3.39 是一个层状周期中高分子链段浓度和溶剂浓度的分布曲线。首先应注 意到改变高分子浓度不会改变链段浓度分布曲线的中心对称关系。与前面的推测 一致,随着高分子浓度增大,富A区和富B区间的界面变得愈来愈陡峭,表明体 系相容性逐渐变差。不过此时富A区和富B区中心区域ØA-ØB的绝对值增大部分是 由高分子浓度增大引起的。对于溶剂浓度分布曲线,虽然不通高分子浓度下溶剂 分子均倾向于聚集在包含大分子带电体的富A区,但是溶剂浓度的空间涨落幅度 是不同的。高分子浓度越大,溶剂的平均浓度就越小,溶剂溶度的空间涨落幅度 也就越小,见图 3.39b。



(a)



图 3.39 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相链段浓度分布曲线图(沿层法向)。(a)高分子链段浓度分布,(b)溶剂浓度分布。为了各个曲线比较方便,溶剂浓度经过各自平均值的校准。参数设定同图 3.38。

图 3.40 是负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相沿层法向的净剩电荷密度分布曲 线。随着高分子浓度的增大,富 A 区(也是负电荷富集区)和富 B 区(正电荷富 集区)界面处的双电层愈来愈明显。这一现象可以通过(3.23)式计算德拜蔽尺寸 λ_D 来解释。从(3.23)式可知, λ_D 随着高分子浓度 $\overline{\phi}_{c}$ 增大而减小,而 λ_D 减小则意味着 净剩电荷浓度的衰减区间缩小,从而导致界面处净剩电荷浓度向富 A 区衰减加快。 界面处净剩电荷浓度向富 B 区衰减不明显是因为体系的 $\chi_{AB}N$ 比较小,参见 3.3.1 节的相关讨论。



图 3.40 负电-中性嵌段共聚物浓溶液层状相净剩电荷密度分布曲线图(沿层法向)。参数设定 同图 3.38。

3.4 小结

我们采用二维实空间自治场理论系统研究了相互作用参数、电离度等物理量对 负电-中性两嵌段共聚物浓溶液相形态的影响,着重考察了这些物理量对体系相容 性、有序结构周期、链段浓度分布、溶剂浓度分布、反离子浓度分布和净剩电荷 浓度分布的影响。研究发现相互作用参数,电离度等物理量对 LAM 和 HEX 这两 种相形态的影响方式是相同的。只要研究其中任一种相形态与各种物理量的依赖 关系,即可同样推广到另一种相形态。需要注意的是,只有影响的趋势可以推广, 而具体的数值或浓度分布并不能照搬。

与中性嵌段共聚物不同,体系相容性与有序结构周期并无必然的联系,用相界 面宽度是判断体系相容性更恰当的依据。嵌段*A*和嵌段*B*之间的相互作用参数χ_{AB}*N* 增大、嵌段 *A* 电离度α_A减小、介电常数ε增大,盐浓度 *c*_s升高、溶剂与嵌段 *A* 的 相互作用参数χ_{AS}*N*和溶剂与嵌段*B*的相互作用参数χ_{BS}*N*之间差值增大以及高分子 浓度 φ_c增大均使相界面变窄,体系相容性减弱,其中除介电常数和盐浓度之外有 序结构周期也随之增大。介电常数增大使有序结构周期先减小后增大,而盐浓度 升高反而使有序结构周期减小。 如果按能否改变富 A 区和富 B 区高分子链段浓度分布曲线的对称性来分类, 以上物理量可分为两大类。一类以 $\chi_{AB}N$, α_A , $\epsilon \pi \phi_C$ 为代表,它们不改变链段浓 度分布曲线的中心对称性质。另一类包括 c_s , $\chi_{AS}N$ 和 $\chi_{BS}N$,它们使链段浓度分布 曲线失去对称性,其中 c_s 使富 B 区 ϕ_B - ϕ_A 小于富 A 区 ϕ_A - ϕ_B ,而 $\chi_{AS}N$ 和 $\chi_{BS}N$ 不仅使 富 A 区和富 B 区中对称位置处 ϕ_A - ϕ_B 的绝对值不相等,还使某一区的尺寸大于另一 区(判断是富 A 区还是富 B 区的尺寸大须参考 $\chi_{AS}N$ 和 $\chi_{BS}N$ 的大小关系)。

在多数情况下,溶剂分子不会在体系中均匀分布,而是倾向于聚集于富 A 区和 富 B 区中的某一个。当χ_{AS}N < χ_{BS}N 时,富 A 区溶剂浓度高于平均值而富 B 区低于 平均值;反之亦然。当χ_{AS}N = χ_{BS}N 时,虽然溶剂的在两个相区的分凝效应非常微 弱,但还是更倾向于在富 A 区(富聚电解质区)聚集。

物理量α_A, ε和φ_c或f对净剩电荷浓度分布的影响可用德拜屏蔽尺寸λ_D来衡量。 增大α_A,减小ε,增大φ_c或f,均可使λ_D减小,而减小λ_D则导致相界面处净剩电荷 向两侧相区衰减加快,从而使双电层变得更加明显。通过 SCFT 计算表明增大_{XAB}N 或扩大_{XAS}N - _{XBS}N 的绝对值也可使净剩电荷衰减加快,双电层变明显,这无法通 过德拜-休克尔理论来解释。加盐可破坏双电层结构。研究还表明反离子从富 A 区 的逃离程度与上述物理量的关系并不总是与净剩电荷的衰减快慢一致,比如随着 介电常数的增大,净剩电荷衰减变慢,但是反离子从富 A 区的逃离程度反而加强。

以上结论均是在假设电荷分布方式为 smeared 型时得到的,今后可考虑其它电荷分布方式对体系相形态的影响。在"理论模型及方法"这一节我们已经描述了 annealed 型电荷分布方式的 SCFT 方法及其计算思路,应能很快开展具体的计算工作。将以上这些计算拓展至三维空间或者受限空间也没有理论上的困难,因为引入了多重网格算法,在计算上的可行性也已具备。

参考文献

- Castelletto, V.; Hamley, I. W. "Morphologies of Block Copolymer Melts" *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004, 8, 426.
- [2] Matsushita, Y.; Noro, A.; Iinuma, M.; Suzuki, J.; Ohtani, H.; Takano, A. "Effect of

Composition Distribution On Microphase-Separated Structure From Diblock Copolymers" *Macromolecules* **2003**, *36*, 8074.

- [3] Vavasour, J. D.; Whitmore, M. D. "Effects of Solubilized Homopolymer On Lamellar Diblock Copolymer Structures" *Macromolecules* 2001, 34, 3471.
- [4] Mai, S.; Mingvanish, W.; Turner, S. C.; Chaibundit, C.; Fairclough, J. P. A.; Heatley, F.; Matsen, M. W.; Ryan, A. J.; Booth, C. "Microphase-Separation Behavior of Triblock Copolymer Melts. Comparison with Diblock Copolymer Melts" *Macromolecules* 2000, *33*, 5124.
- [5] Matsushita, Y. "Studies On Equilibrium Structures of Complex Polymers in Condensed Systems" J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2000, 38, 1645.
- [6] Torikai, N.; Takabayashi, N.; Noda, I.; Koizumi, S.; Morii, Y.; Matsushita, Y. "Lamellar Domain Spacings of Diblock Copolymer/Homopolymer Blends and Conformations of Block Chains in their Microdomains" *Macromolecules* 1997, 30, 5698.
- [7] Matsen, M. W.; Bates, F. S. "Block Copolymer Microstructures in the Intermediate-Segregation Regime" J. Chem. Phys. 1997, 106, 2436.
- [8] Ni, S.; Sakamoto, N.; Hashimoto, T.; Winnik, M. A. "Distribution of the Chain Ends in Diblock Copolymers" *Macromolecules* 1995, 28, 8686.
- [9] Matsen, M. W.; Schick, M. "Lamellar Phase of a Symmetric Triblock Copolymer" *Macromolecules* 1994, 27, 187.
- [10]Mogi, Y.; Mori, K.; Kotsuji, H.; Matsushita, Y.; Noda, I.; Han, C. C. "Molecular Weight Dependence of the Lamellar Domain Spacing of Abc Triblock Copolymers and their Chain Conformations in Lamellar Domains" *Macromolecules* 1993, 26, 5169.
- [11] Vavasour, J. D.; Whitmore, M. D. "Self-Consistent Mean Field Theory of the Microphases of Diblock Copolymers" *Macromolecules* 1992, 25, 5477.
- [12]Shull, K. R. "Mean-Field Theory of Block Copolymers: Bulk Melts, Surfaces, and Thin Films" *Macromolecules* 1992, 25, 2122.

- [13] Matsushita, Y.; Mori, K.; Saguchi, R.; Nakao, Y.; Noda, I.; Nagasawa, M.
 "Molecular Weight Dependence of Lamellar Domain Spacing of Diblock Copolymers in Bulk" *Macromolecules* 1990, 23, 4313.
- [14] Matsushita, Y.; Mori, K.; Mogi, Y.; Saguchi, R.; Noda, I.; Nagasawa, M.; Chang, T.; Glinka, C. J.; Han, C. C. "Chain Conformation of a Block Polymer in a Microphase-Separated Structure" *Macromolecules* 1990, 23, 4317.
- [15] Whitmore, M. D.; Noolandi, J. "Self-Consistent Theory of Block Copolymer Blends: Neutral Solvent" J. Chem. Phys. 1990, 93, 2946.
- [16]Shull, K. R.; Mayes, A. M.; Russell, T. P. "Segment Distributions in Lamellar Diblock Copolymers" *Macromolecules* 1993, 26, 3929.
- [17]Sones, R. A.; Terentjev, E. M.; Petschek, R. G. "Lamellar Ordering in Symmetric Diblock Copolymers" *Macromolecules* 1993, 26, 3344.
- [18]Olvera De La Cruz, M. "Transitions to Periodic Structures in Block Copolymer Melts" Phys. Rev. Lett. 1991, 67, 85.
- [19] Wang, Q.; Taniguchi, T.; Fredrickson, G. H. "Self-Consistent Field Theory of Polyelectrolyte Systems" J. Phys. Chem. B 2004, 108, 6733.
- [20] Press, W. H.; Teukolsky, S. A.; Vetterling, W. T.; Flannery, B. P. Numerical Recipes; 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 2007.
- [21]Briggs, W. L.; Henson, V. E.; McCormick, S. A Multigrid Tutorial; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2000.
- [22]Fulton, S. R.; Ciesielski, P. E.; Schubert, W. H. "Multigrid Methods for Elliptic Problems: A Review" *Mon. Weather Rev.* 1986, 114, 943.
- [23]Schaffer, S. "A Semicoarsening Multigrid Method for Elliptic Partial Differential Equations with Highly Discontinuous and Anisotropic Coefficients" SIAM J. Sci. Comput. 1998, 20, 228.
- [24] Alcouffe, R. E.; Brandt, A.; Dendy, J. J. E.; Painter, J. W. "The Multi-Grid Method for the Diffusion Equation with Strongly Discontinuous Coefficients" *SIAM J. Sci. Stat. Comp.* **1981**, *2*, 430.

- [25] Trottenberg, U.; Oosterlee, C. W.; Schüller, A. Multigrid; Academic Press: London, 2001.
- [26]Pieter, W. An Introduction to Multigrid Methods; John Wiley & Sons: New York, 1992.
- [27] Matsen, M. W., Self-Consistent Field Theory and its Applications. In Soft Matter, Gompper, G.; Schick, M., Eds. 2007; pp 87.
- [28] Matsen, M. W. "The Standard Gaussian Model for Block Copolymer Melts" J. Phys. Chem. Matt. 2002, 14, R21.

[29] Matsen, M. "Strong-Segregation Limit of the Self-Consistent Field Theory for Diblock Copolymer Melts." *Eur. Phys. J. E* **2010**, *33*, 297.

第四章 片晶单层膜相变动力学的蒙特卡洛模拟研究

4.1 引言

高分子在基底表面结晶生成片晶单层膜是一个复杂的一级相变过程。高分子片 晶的平衡态结构是伸展链晶体,而在实际结晶过程中高分子熔体结晶往往形成折 叠链片晶。Keller和Cheng^[1,2]认为折叠链片晶是一种"环境"亚稳态结构。Ostwald 规则指出"如果过饱和度被自发移除,那么在给定条件下将形成某个较不稳定的 态(亚稳态)而非热力学最稳定的态"。显然,按照Keller和Cheng的观点,高 分子结晶过程也符合Ostwald规则。然而,Ostwald规则只是指出亚稳态可先于热 力学稳定态出现,至于它何时出现、如何出现以及出现以后会不会进一步演化到 热力学稳定态均未做表述。

第一章详细介绍了 PEO 在云母表面结晶生成片晶单层膜的动力学过程。PEO 熔体首先在晶核周围生成处于亚稳态的 IF(1)晶体, IF(1)晶体发生增厚生成 IF(0) 晶体,这是一个典型的 two-stage 结晶过程。Kashchiev 和 Sato^[3, 4]首先提出了 two-stage 过程的普适物理模型,并以体现结晶度的演化研究了结晶动力学。在 Kashchiev-Sato 模型中,在一定的过饱和度(或过冷度)下,母相发生结晶,亚稳 态晶体以一定的成核速率在母相中的随机位置成核并以一定的径向速率生长。从 母相直接生成稳定态晶体是不允许的;稳定态晶体只能通过在亚稳态晶体中成核 生长形成。当亚稳态晶体长大到一定体积后,亚稳态晶体向稳定态晶体的转化才 能进行。稳定态晶体不能生长到亚稳态晶体的外部(即不能与母相直接接触), 因此稳定态晶体的体积总是小于或等于亚稳态的体积。基于 Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 理论, Kashchiev-Sato 理论给出的 two-stage 结晶过程的结晶度演化方程与 KJMA 方程类似。Kashchiev-Sato 理论得 到体系的半结晶₁₁₂时间等于母相到亚稳态的半结晶时间₁₁₂m与亚稳态到稳定态的 半结晶时间 t1/2s之和。当 t1/2s>t1/2m时, 亚稳态能存在的时间足够长, 因此可被实 验观察到;反之,由于亚稳态向稳定态的转化太迅速,一般实验仪器难以捕捉到 亚稳态的出现。

除了结晶度,粒径分布函数也是描述成核与生长方式相变过程的一个重要工 具。^[5-7]粒径分布函数的重要性在于一方面它可以直接由实验观测,另一方面通过 它也可以反推相变过程所遵循的动力学规律。对于经典成核体系,粒径分布函数 为一单调递减函数,粒径尺寸在临界尺寸以下时,函数值快速下降,到达临界尺 寸后出现一平台或缓慢下降区;平台宽度随着时间逐渐加大,然后又是一段快速 下降区间。经典成核理论预测在平台区,粒径分布函数具有一个普遍标度规律^[8],

$$\frac{f(d,t)}{n(t)} \propto d^{-(D-\nu)} \tag{4.1}$$

其中 f(d, t)为 t 时刻粒径分布函数, n(t)为 t 时刻体系中粒子数, D 为体系的空间维 度,指标参数 v 可反映"单体"生长(结晶单元)到粒子上的具体分子机理,对 于"单体"以成核方式进入粒子则 v=1,以扩散方式进入粒子则 v=2。然而在一些 特殊情形和特殊体系中,也可以出现有别于(4.1)式的粒径分布方式。对数正态粒径 分布即是其中一个典型代表。比如,当结晶发展到后期,各个结晶粒子之间相互 接触并且彼此融合形成更大的粒子,此时粒径分布往往符合对数正态分布。此外, Bergmann 和 Shi 等人^[9-11]通过在非晶硅薄膜中运用可控成核技术得到了硅晶体粒 径的对数正态分布。可控成核技术是指在结晶实验前,通过实验手段在非晶硅薄 膜中随机放置人工成核位点,除了这些人工成核位点,非晶硅薄膜其它区域不能 发生结晶成核。人工成核位点并不是人为引入的非均相核,它们并不会在结晶一 开始就全部引发硅晶体的生长, 而是像均相核那样通过连续随机成核模式 (continuous random nucleation)发生成核。实验中人工成核位点的数目是一定的, 随着成核和生长过程的进行,人工成核位点将逐渐被耗尽。Bergmann 和 Shi 等人 通过理论分析证明,连续随机成核与生长模式辅以人工成核位点耗尽机理即可在 粒子融合前阶段实现硅晶体粒径的对数正态分布。Teran 等人^[12]和 Söderlund 等人 [13]分别从理论分析和计算机模拟上提出不经粒子融合而出现对数正态分布的机

理。

一直以来,关于结晶过程动力学的理论研究集中在验证 KJMA 理论^[14, 15]或对 其进行各种拓展^[16-21],重点考察的是结晶转化率(结晶度),而关于结晶过程中 或结晶完成后晶粒的粒径分布的研究则相对较少。最近,计算机模拟方法被大量 引入到结晶动力学研究中来,其中蒙特卡洛模拟是最常用的模拟方法。^[22-26]用蒙 特卡洛模拟方法模拟结晶过程,大致思路为:首先给定体系的成核方式(成核速 率-时间方程)和粒子生长方式(生长速率-时间方程),然后将时间离散化为独立 的小区间,接着按照时间顺序依次在每个时间区间内计算出体系中新成核数目和 每个粒子的半径。蒙特卡洛模拟方法的一大优点是,能把它很容易地扩展到包含 特殊粒子形状、有限母相体积等限制条件的结晶过程。

本章采用蒙特卡洛模拟方法研究高分子片晶单层膜结晶动力学过程。我们首先 建立了描述片晶单层膜结晶动力学的理论模型,然后在此基础上实现蒙特卡洛模 拟方法,进而系统研究了 IF(1)晶体生长速率、IF(0)晶体成核速率、IF(0)生长速率、 IF(0)晶核半径和晶种半径分别对表观成核速率、结晶转化率以及 IF(0)晶体粒径分 布的影响,并探讨 IF(0)晶体粒径对数正态分布的形成机理。

4.1 理论模型及方法

本章研究的物理过程是从片晶单层膜相变过程抽象而来的相变动力学过程,关于片晶单层膜的相关介绍可参考本报告第一章和文献^[27-32]。该相变涉及母相*A*(不稳定相或均匀相,片晶体系中的熔体相),亚稳相*M*(片晶体系中的IF1相)和稳定性*S*(片晶体系中的IF0相),是一个三相体系。本节我们首先建立进行蒙特卡洛模拟所基于的理论模型,再介绍具体的数值模拟算法。

4.1.1 理论模型

在介绍理论模型之前,我们先给定几个基本的假设:

- (1) S相不可直接在母相成核;
- (2) M相无法通过均相成核的方式在母相成核;
- (3) M相在给定的晶种(seed)表面生长;
- (4) S相可在 M相中成核生长。



图 4.1 片晶单层膜相变动力学过程示意图。深色大圆区域为亚稳相 *M*,其中的浅色小圆为稳 定相 *S*,中间最亮的大圆为晶种,在 *M* 以外的区域为母相 *A*。*M* 相以速度 *k*_{MA}在母相中生长, *S* 相在 *M* 相中的成核速率和生长速率分别为 *I* 和 *k*_{SM}。

4.1.1.1 S 相在 M 相的成核过程

假设 *S* 相在 *M* 相中的成核过程是连续成核过程,忽略瞬态成核效应,体系中 单位(*M* 相)面积晶核数目与时间满足线性关系:

$$n = It \tag{4.2}$$

其中 n 为单位面积晶核数, I 为单位面积成核速率。

与经典的均相成核理论允许 *S* 相可在 *M* 相中的任意位置成核不同,我们在本章假定 *S* 相在 *M* 相中的成核受到其周围已经存在的 *S* 相的影响。给定 *M* 相中任一位置 *P*,以此位置为圆心画圆,逐步增大该圆的半径直到与 *S* 相或 *M* 相的边界正好接触,此时对应的半径记为 *r_n*。*r_n* 对应的圆即为可供 *P* 点成核的最大 *M* 相区域。

我们将 r_n 作为判断 P 点能否成核的一个必要条件,如果 r_n 大于某个临界尺寸 r_{min} , P 点可以成核,如果 r_n 小于临界尺寸 r_{min} ,那么 P 点将不能成核。图 4.2 给出了如何确定 r_n 的示意图,其中 A 点对应的 r_n 大于 r_{min} ,有成核的可能;而 B 点 r_n 小于 r_{min} ,在任何情况都不能成核。



图 4.2 *S* 相在 *M* 相中成核所需满足的条件示意图。图中, *A* 点周围 *S* 相比较远,可成核。而 *B* 点由于被限制在其它 *S* 相包围的很小一个区域中,不可成核。

4.1.1.2 S 相在 M 相的生长过程

*S*相在*M*相成核后,晶核开始生长,每个*S*相区域均为圆形,并且生长过程可分为两个阶段。在第一阶段,晶核以线性方式生长,即*S*相粒子半径与时间满足如下关系:

$$r_{s} = r_{0} + k_{sM}(t - t_{0})$$
(4.3)

其中 r₀为初始晶核尺寸, t₀为发生成核的时刻, k_{SM}是 S 相在 M 相中的生长速率。 处于第一阶段的 S 相粒子我们称之为"活" S 相粒子。 第二阶段从该*S*相粒子生长到与*M*相边界(包括*M*相和*A*相界面以及*M*相和 晶种界面)接触时开始,在这个阶段,该*S*相粒子不再生长,我们称这种粒子为 "死"*S*相粒子。

4.1.1.3 *M* 相在 *A* 相的生长过程

本章所研究的动力学过程, *M* 相在 *A* 相中的生长不是单纯的线性方式(在高 分子片晶生长理论中称为成核控制生长模式), 而是受到内部 *S* 相生长的影响。 以下我们用物料守恒方法推导 *M* 相生长应满足的规律。假设 *A* 相以流量 *v* 流向 *M* 相并转化为 *M* 相,因此时间段Δ*t* 内,流入的材料的量为:

$$V_{in} = v\Delta t \tag{4.4}$$

在时间段Δ*t* 内,*M* 相在的半径从原来的 r_M 增大到 $r_M+\Delta r$,因此需要消耗的材料的量为:

$$V_1 = 2\pi r_M \Delta r \rho_M \tag{4.5}$$

其中 ρ_M 为M相的面密度。假设M相内有m个"活"S相粒子,每个"活"S相粒 子在时间 Δt 内消耗的材料的量为 $2\pi rk_{SM}\Delta t\rho_S$,其中 ρ_S 为S相的面密度,那么所有 "活"S相粒子消耗的量为:

$$V_{2} = \sum_{i=1}^{m} 2\pi r_{i} k_{SM} \Delta t (\rho_{S} - \rho_{M})$$
(4.6)

另外,在时间段 Δt 内, *M*相中可产生 Δn 个新的*S*相初始核,这些初始核需要消耗的材料的量为:

$$V_3 = \Delta n\pi r_0^2 (\rho_s - \rho_M) \tag{4.7}$$

按照 4.2.1.1 节, Δn 可由下式计算:

$$\Delta n = I \Delta t A_{M} = I \Delta t (\pi r_{M}^{2} - \pi r_{seed}^{2} - \sum_{i=1}^{m} \pi r_{i}^{2})$$

$$(4.8)$$

根据物料守恒原则,我们有:

$$V_{in} = V_1 + V_2 + V_3 \tag{4.9}$$

结合(4.4)-(4.9)式, 解出Δr:

$$\Delta r = \frac{v}{2\pi r_{M}\rho_{M}}\Delta t - \frac{k_{SM}(\rho_{S} - \rho_{M})\sum_{i=1}^{m} r_{i}}{r_{M}\rho_{M}}\Delta t - \frac{\Delta n r_{0}^{2}(\rho_{S} - \rho_{M})}{2r_{M}\rho_{M}}$$
(4.10)

上式等式两边同除以Δt, 可得:

$$\frac{dr_{M}}{dt} = k_{MA} - \frac{\sum_{i=1}^{m} r_{i}(t)}{r_{M}(t)} \frac{\rho_{S} - \rho_{M}}{\rho_{M}} k_{SM} - \frac{\pi r_{0}^{2}}{2} \left(r_{M}(t) - \frac{r_{seed}^{2} + \sum_{i=1}^{m} r_{i}^{2}}{r_{M}(t)} \right) \frac{\rho_{S} - \rho_{M}}{\rho_{M}} I (4.11)$$

其中 k_{MA} = ν/(2πr_Mρ_M)为一常数,上式表明如果不受 S 相的影响,即忽略上式后两 项, M 在 A 相中的生长为成核控制生长模式。(4.11)即为所求的 M 相在 A 相中生 长所应满足的规律。

4.1.2 蒙特卡洛模拟方法

本章的蒙特卡洛模拟方法是在 Laine 等人^[24,33], Kooi^[22,23], Castro 等人^[16,25], Pusztai 和 Gr án ásy^[26]等的基础上发展而来的。与他们不同的是,我们并没有采用离散的格子模型,而是允许粒子采取连续生长的模式。具体的算法如下:

(1)设定体系的初始状态。在初始时刻 t = 0,模拟空间大小为 $l_x \times l_y$,在其中放置一个半径为 r_{seed} 的圆形晶种,圆形在($l_x/2, l_y/2$)。圆形晶种在整个模拟过程中既不长大也不缩小,它只为 M 相生长提供成核表面。将其余部分填充 A 相。

(2) 设定时间为 $t = \Delta t$ 。

(3) 计算在时间段Δ*t* 内的成核数Δ*n*。为了避免所谓的"假性核"(phantom nuclei)^[15]现象,我们只用 *M* 相面积计算成核数,即(4.8)式。进一步的,为了提高 计算精度,我们采用 Kooi 提出的递推公式:

$$\Delta n_{i} = \left[I \Delta t \sum_{j=1}^{i} A_{M_{j}} \right] - \sum_{j=1}^{i-1} \Delta n_{j}$$

$$(4.12)$$

其中(Δn)_i表示在第 *i* 步产生的成核数, (*A_M*)_j表示在第 *j* 步 *M* 相的面积。第一项的 括号指取其中表达式的最小正整数。 (4) 在 M 相中生成Δn 个核。在 M 相中随机选择一个位置 P, 如果 P 点满足 r_n > r_{min}, 那么在 P 点生成一个半径 r₀的核。重复这个步骤知道生成Δn 个这样的核。

(5) *M*相生长。*M*相半径增大Δr, Δr 由(4.10)式给出。

(6) S 相生长。每个"活"S 相粒子半径增大 k_{SM}Δt; "死"S 相粒子尺寸不
 变。

(7) 更新时间为 *t* = *t* + Δ*t*。

(8) 重复第3~7步直到 *t* = *t_{max}*。

为了方便与实验数据进行直接对比,我们使用的时间单位为 min,空间单位为 nm。本章涉及的所有计算格子大小均为 7000 × 7000 nm²,时间步长为 0.01 min。 其它物理参数,比如 *I*, k_{SM} , k_{MA} 等,均按照这两个基本单位给定。本章所有计算 给定初始核尺寸均为 6.8 nm, $\rho_S = 2 \rho_M$ 。

4.2 结果与讨论

根据上一节描述的理论模型和建立的蒙特卡洛模拟方法,我们模拟了三相体系的相变动力学过程。图 4.3 给出了一个典型的模拟结果。与第一章 1.3.2 节给出的实验结果一致,体系的动力学演化可以分为三个阶段。第一阶段只有 *M* 相在晶种周围生长,当*M* 相的体积(面积)达到足够量时,*S* 相粒子通过在 *M* 相中成核出现并开始生长,从而转入第二阶段。在第二阶段,*S* 相粒子的成核与生长过程与 *M* 相的生长过程形成竞争。由(4.10)式可知,*M* 相的生长强烈依赖于其中*S* 相粒子的生长模式,*S* 相粒子数越多,粒子的生长速度越快,则*M* 相实际生长速率将偏离 *k_{SM}* 越多。当*S* 相粒子多到一定程度以后,*M* 相将明显偏离线性生长而转入第三阶段。在实验中,第三阶段将导致 *S* 相在 *M* 相的生长前沿成核,*S* 相核直接与 *A* 相接触,从而直接诱导 *S* 相在 *A* 相生长。由于 *S* 相在 *A* 相的生长模式与在 *M* 相中的 生长模式非常不同,导致其粒子形状发生很大改变。本章的模拟将不考虑第三阶段的 *S* 相粒子在 *A* 相中生长动力学和形状的改变。



图 4.3 蒙特卡洛模拟得到的相变动力学过程。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $k_{SM} = 7.0$ nm min⁻¹, $I = 7.0 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm, $r_{seed} = 1000$ nm。

本小节通过统计成核数密度, *M*相体积, *S*相体积和 *S*相粒子粒径分布, 探讨了 *S*相在 *M*相中成核速率 *I*, *S*相在 *M*相中的生长速率 *k*_{*SM*}, *M*相在 *A*相中的生长速率 *k*_{*MA*}, 临界成核尺寸 *r*_{min}和晶种半径 *r*_{seed}三相体系相变动力学规律的影响。

4.2.1 表观成核速率

成核速率是表征一个相变动力学过程的重要物理量。可以通过统计*S* 相粒子数 密度与时间曲线并测量曲线斜率得到成核速率。在本章讨论的三相体系中,*M* 相 体积这一物理量是相当复杂的。它既不像成核经典理论描述的那样只被新相的产 生所消耗,也不是按照某一速率恒定生长,而是在生长的同时又被其中 *S* 相粒子 的生长所消耗。由此可以推测 *S* 相粒子数面密度随时间演化将与经典成核理论预 测不一致。图 4.4 给出了从一系列模拟过程统计得到的 *S* 相粒子数密度与时间的关 系。从图中可以看到相变三个阶段说对应的 *S* 相粒子数密度变化区间。在第一阶 段,*S* 相粒子数密度为 0,此时体系中仅 *M* 相在生长。在第二阶段,*S* 相粒子数密 度随时间线性增长。在第三阶段,*S* 相粒子数密度的增长速率变慢,此时 *M* 相体 积受到其中 *S* 相粒子的极大影响。



图 4.4 *S* 相粒子数密度随时间演化以及本征成核速率 *I* 的影响。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $k_{SM} = 7.0$ nm min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm, $r_{seed} = 1000$ nm。

我们可以在第二阶段测量 *S* 相粒子数密度对时间的变化斜率得到所谓的表观 成核速率 *I*_a。在意料之中,表观成核速率 *I*_a和本征成核速率 *I* 是不同的。将同一组 参数下,不同 *I* 对应的 *I*_a 作于图 4.5 中,发现他们满足线性正相关:

$$I_a = bI \tag{4.13}$$



图 4.5 由图 4.4 中测得的表观成核速率 Ia 与本征成核速率 I的关系。

通过改变 M 相在 A 相中的生长速率 k_{MA}, S 相粒子在 M 相中的生长速率 k_{SM}, 成核临界尺寸 r_{min} 和晶种半径 r_{seed},同样可考察它们对表观成核速率的影响。

图 4.6 统计了不同 k_{MA} 条件下 S 相粒子数面密度的演化图。可以看到改变 k_{MA} 只改变了第一阶段的长短,并不会改变表观成核速率,甚至对第三阶段 S 相粒子数面密度的演化影响也微乎其微。在第一阶段, $dr_M/dt = k_{MA}$,即 $r_M=r_{seed} + k_{MA}t$,那么出现第一个核所需要的 M 相半径应满足 $r_M - r_{seed} > 2r_{min}$,所以第一阶段的长短 由下式决定:

$$t_i = \frac{r_{min}}{k_{SM}} \tag{4.14}$$

图 4.7 统计了不同 k_{SM}条件下 S 相粒子数面密度的演化图。与 k_{MA} 的影响不同, 改变 k_{SM} 可改变进入第三阶段时间,但不会改变第一阶段的长短。随着 k_{MA} 的增大, 体系的相变就越快进入第三阶段。而与 k_{MA} 相同的是,改变 k_{SM}并不会影响表观成 核速率。

图 4.8 统计了不同 r_{min}条件下 S 相粒子数面密度的演化图。由(4.14)式可知 r_{min} 将影响第一阶段的长短,图 4.8 也反映了这一点: r_{min}越大则第一阶段时间越长。

图 4.8 还表明增大 r_{min}也将提早第三阶段出现的时间。但是 r_{min}仍然不会影响表观成核速率。



图 4.6 *M* 相在 *A* 相中生长速率对表观成核速率的影响。参数设定: k_{SM} = 7.0 nm min⁻¹, I = 6.0 × 10⁻⁷ nm⁻² min⁻¹, r_{min} = 136.7 nm, r_{seed} = 1000 nm。



图 4.7 *S* 相在 *M* 相中生长速率对表观成核速率的影响。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $I = 6.0 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm, $r_{seed} = 1000$ nm。



图 4.8 最小可成核半径 r_{min} 对表观成核速率的影响。参数设定: $k_{MA} = 13 \text{ nm min}^{-1}$, $k_{SM} = 7.0 \text{ nm}$ min⁻¹, $I = 9.85 \times 10^{-7} \text{ nm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, $r_{seed} = 1000 \text{ nm}$ 。



图 4.9 晶种半径 r_{seed} 对表观成核速率的影响。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $k_{SM} = 6.0$ nm min⁻¹, $I = 6.0 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm。

图 4.9 统计了不同 *r_{seed}* 条件下 *S* 相粒子数面密度的演化图。可以看到,不同 *r_{seed}* 对应的演化曲线并不完全重合,但是第二阶段的斜率是相同的,也即 *r_{seed}* 不会影响表观成核速率。

综合以上, S 相在 M 相的表观成核速率只与本征成核速率有关, 而与 M 相在 A 相中的生长速率 k_{MA}, S 相粒子在 M 相中的生长速率 k_{SM}, 成核临界尺寸 r_{min} 和晶 种半径 r_{seed} 均无关。

4.2.2 亚稳相与稳定相的体积转化

表征相变动力学过程的另一种重要物理量是每种相的体积。图 4.10 给出了不同相体积随时间的演化。由于我们已经预先设定 $\rho_S = 2 \rho_M$,因此以 *M* 相的面积代表体积 V_M ,而以两倍的 *S* 相面积代表体积 V_S 。两相体系中的经典成核理论预测体系新相的体积演化是一 *S* 形曲线,即最终新相体积将到达一个饱和值。



图 4.10 *M* 相体积 V_M , *S* 相体积 V_S 和总体积 $V_t = V_M + V_S$ 随时间演化图。*A* 点是 V_M 和 V_S 的交 点, 对应的时间为 41 min。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $k_{SM} = 7.0$ nm min⁻¹, $I = 5.0 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm, $r_{seed} = 1000$ nm。

而本章模拟的三相体系中与之对应的 *S* 相体积却没有饱和值。*M* 相的体积则先是 以接近线性方式生长而后进入平台阶段并有些许下降,而后再缓慢增大。因此,*M* 相体积和 *S* 相体积将在 A 点交叉,显然 A 点位置可以用以表征 *M* 相和 *S* 相的竞争 关系。交叉点时间越小表明 *S* 相越快的超过 *M* 相。图 4.10 与第一章 1.3.2 节给出 的实验结果极为接近。







(b)



图 4.11 本征成核速率 I 对 M 相体积 V_M, S 相体积 V_S和总体积 V_t = V_M + V_S 与时间关系的影响。 参数设定同图 4.10。

以下将考察本征成核速率 *I*, *M* 相在 *A* 相中的生长速率 *k_{MA}*, *S* 相粒子在 *M* 相中的生长速率 *k_{SM}*,成核临界尺寸 *r_{min}*和晶种半径 *r_{seed}*对体系中各相体积演化影响,尤其是它们对交叉点时间的影响。

图 4.11 分别统计了在不同成核速率条件下, *M* 相体积, *S* 相体积, 以及它们的 总和随时间的演化曲线。随着 *I* 的增大, *M* 相体积将更快的进入平台阶段, 同时 *S* 相体积增大趋势加快, 因此交叉点 *A* 的时间应该提前。将交叉点时间与成核速率 *I* 的关系作于图 4.12, 它确实表明 *I* 越大, 则交叉点时间越小。这是由于 *I* 越大, *M* 相中 *S* 相粒子越多, *S* 相更容易竞争得过 *M* 相, 从而使交叉点时间提前。

图 4.13, 4.15 和 4.16 分别是 k_{MA}, r_{min} 和 r_{seed} 与交叉点时间的关系,容易看出 它们均不会对交叉点时间产生显著影响,因此它们不是影响交叉点时间的主导因素。

图 4.14 给出了 k_{SM} 与交叉点时间的关系图。k_{SM} 能对交叉点时间产生显著影响: 交叉点时间随着 k_{SM} 几乎以指数方式衰减。

刘一新



图 4.12 本征成核速率对交叉点时间 tc 的影响。参数设定同图 4.10。



图 4.13 *M* 相在 *A* 中的生长速率 k_{MA} 对交叉点时间 t_c 的影响。参数设定: $k_{SM} = 7.0$ nm min⁻¹, I = 6.0 × 10⁻⁷ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm, $r_{seed} = 1000$ nm。



图 4.14 *S* 相在 *M* 相中的 k_{SM} 对交叉点时间 t_c 的影响。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $I = 6.0 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm, $r_{seed} = 1000$ nm。

 k_{SM} (nm min⁻¹)



图 4.15 最小可成核半径 r_{min} 对交叉点时间 t_c 的影响。参数设定: $k_{MA} = 13$ nm min⁻¹, $k_{SM} = 7.0$ nm min⁻¹, $I = 9.85 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{seed} = 1000$ nm。



图 4.16 最小可成核半径 r_{seed} 对交叉点时间 t_c 的影响。参数设定: $k_{MA} = 16.4$ nm min⁻¹, $k_{SM} = 6.0$ nm min⁻¹, $I = 6.0 \times 10^{-7}$ nm⁻² min⁻¹, $r_{min} = 136.7$ nm。

4.2.3 粒径分布函数

在前面两小节,我们摸索了各种不同物理参数对相变动力学过程的影响规律。 在本小节我们希望能使模拟结果与实验相同的一组物理参数,并着重考察在此组 物理参数下 *S* 相粒子的粒径分布函数是否为对数正态分布,这也是本章的重点。 对数正态分布的表达式为:

$$f(d,t) = \frac{C}{\sqrt{2\pi\sigma d}} \exp\left[-\frac{\ln d - \ln \overline{d}^{2}}{2\sigma^{2}}\right]$$
(4.15)

f(d,t)为归一化的粒径分布函数, \overline{d} 为平均粒径, σ 为粒径分布宽度。

在第一章 1.3 节介绍的 47.0 ℃ 下 PEO 单层膜相变动力学过程,我们测量到表 观成核速率为 0.46 ± 0.04 µm⁻²min⁻¹,交叉点时间 39 ± 2 min。从 4.3.1 节我们知道 表观成核速率只和本征成核速率相关,从图 4.5 可推测出表观速率为 0.46 ± 0.04

 μ m⁻²min⁻¹时对应的 *I* 应该等于 0.98 μ m⁻²min⁻¹。而 4.3.2 节告诉我们对交叉点时间影响最大的两个因素分别是本征成核速率 *I* 和 *S* 相在 *M* 相中的生长速率 k_{SM} 。而 *I* 已 经在上一步确定,因此此处只需通过图 4.14 确定 k_{SM} 的值。 r_{seed} 的值由实验中的值 直接确定。

通过模拟,我们发现不论各种物理参数如何取值,只要按照 4.2 节的理论模型, 体系中 *S* 相粒子的粒径分布函数均是对数正态分布的。那么确定 *k_{MA}* 和 *r_{min}* 的值只 能通过进一步考察这两个因素对 *S* 相粒子的平均粒径的影响。容易推测,*r_{min}* 越大 则 *S* 相粒子的平均粒径就越大。而 *k_{MA}* 的影响则会复杂些,*k_{MA}* 越大,每个 *S* 相粒 子会有更多空间进行生长,因此粒子的平均粒径也会增大,同时粒径分布也会变 宽。



图 4.17 98min 后粒径分布函数。直方图为模拟数据,实线为对数正态分布函数拟合曲线。参数设定: *k_{MA}* = 16.4 nm min⁻¹, *k_{SM}* = 7.0 nm min⁻¹, *I* = 6.0 × 10⁻⁷ nm⁻² min⁻¹, *r_{min}* = 136.7 nm, *r_{seed}* = 1000 nm。

目前,我们初步确定的一组符合条件的物理参数以及在 98 min 后的粒径分布 函数由图 4.17 给出。图中的拟合曲线(实线)是按照(4.15)式拟合得到的。拟合结 果给出 *S* 相粒子的平均粒径为 199 nm,粒径分布为 0.30。而按照统计模拟结果中

的粒径及粒子数,得到的平均粒径为196 nm,与拟合曲线给出的结果相当接近, 这表明按照对数正态分布函数对粒径分布进行拟合是相当合理的。

为了初步阐明以上对数正态分布的来源,不妨先分析引言中提到的 Bergmann 和 Shi 等人的理论。他们指出经典的连续随机成核模式只要加上成核位点耗尽机理 即可实现对数正态粒径分布^[9,10]。在他们的理论中,母相的体积是一定的(相变被 消耗的除外,即没有新的母相材料流入被考察的体系),同时初始成核位点数也 一定,这也就是说,在二维体系中存在这么一个特征尺度:

$$\lambda \propto \sqrt{\frac{A_0}{n_0}} \tag{4.16}$$

其中 A₀为母相的初始面积, n₀为初始成核位点数。显然地, λ表征了成核位点数之间的平均距离,它也确定了完全结晶后晶粒的平均粒径。因此,引入成核位点耗 尽机理相当于在成核位点之间引入了一个关联尺寸λ。

本章提出的理论模型中,关于 *S* 相在 *M* 相中的成核存在一个最小可成核的临 界半径这一假设与上述成核位点耗尽机理在本质上是相同的。引入可成核临界半 径 *r_{min}* 即限定了每个成核位点之间的距离必然大于 *r_{min}*,也就相当于为每个成核位 点之间引入了一个关联尺寸。由此可认为可成核临界尺寸是实现对数正态粒径分 布的关键。值得指出的是,可成核临界尺寸不仅仅是一个假设,在某些一级相变 体系体系中它是有实际物理意义的。比如在 PEO 薄膜结晶体系中,IF1 晶体薄膜 发生一级相变在其内部产生 IF0 晶体,由于由 IF1 晶体转变为 IF0 晶体其密度增大 一倍,涉及到材料的输运,同时这个转变又是一个固-固相转变,材料的输运非常 困难,这就导致只有周围 IF1 晶体极大丰富的时候,IF0 晶体的成核才可能发生, 这也就是可成核临界尺寸存在的原因。

4.3 小结

本章建立了用以描述三相体系相变动力学过程的理论模型以及蒙特卡洛模拟 方法。以此模型可成功重现实验中揭示的 *S* 相粒子粒径呈对数正态分布的现象。 本章研究表明,*S* 相粒子的对数正态分布是以下三种特殊动力学过程相互竞争的结 果: (1) *M* 相体积逐渐增大并受到内部 *S* 相成核和生长的制约; (2) *S* 相粒子在接触到 *M* 相边界或另一个 *S* 相粒子时即停止生长; (3) *S* 相在 *M* 相中的成核存在一个最小可成核的临界半径。

参考文献

- [1] Keller, A.; Cheng, S. Z. "The Role of Metastability in Polymer Phase Transitions" *Polymer* 1998, *39*, 4461.
- [2] Cheng, S. Z. D.; Keller, A. "The Role of Metastable States in Polymer Phase Transitions: Concepts, Principles, and Experimental Observations" *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1998, 28, 533.
- [3] Kashchiev, D.; Sato, K. "Kinetics of Crystallization Preceded by Metastable-Phase Formation" *J. Chem. Phys.* 1998, *109*, 8530.
- [4] Kashchiev, D.; Vekilov, P. G.; Kolomeisky, A. B. "Kinetics of Two-Step Nucleation of Crystals" J. Chem. Phys. 2005, 122, 244706.
- [5] Kozisek, Z.; Demo, P.; Sveshnikov, A. M. "Size Distribution of Nuclei in a Closed System" J. Chem. Phys. 2006, 125, 114504.
- [6] Crespo, D.; Pradell, T. "Evaluation of Time-Dependent Grain-Size Populations for Nucleation and Growth Kinetics" *Phys. Rev. B* 1996, 54, 3101.
- [7] Family, F.; Meakin, P. "Scaling of the Droplet-Size Distribution in Vapor-Deposited Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 428.
- [8] Shi, F. G.; Seinfeld, J. H. "Nucleation in the Pre-Coalescence Stages: Universal Kinetic Laws" *Mater. Chem. Phys.* 1994, 37, 1.
- [9] Kumomi, H.; Shi, F. G. "Alternative Origin of Log-Normal Size Distributions of Crystallites in Controlled Solid-Phase Crystallization of Amorphous Si Thin Films" *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 2717.
- [10]Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Krinke, J. "Noncoarsening Origin of Logarithmic-Normal Size Distributions During Crystallization of Amorphous Thin

Films" Phys. Rev. Lett. 1998, 80, 1011.

- [11]Bergmann, R. B.; Shi, F. G.; Queisser, H. J.; Krinke, J. "Formation of Polycrystalline Silicon with Log-Normal Grain Size Distribution" *Appl. Surf. Sci.* 1998, 123-124, 376.
- [12] Teran, A. V.; Bill, A.; Bergmann, R. B. "Time-Evolution of Grain Size Distributions in Random Nucleation and Growth Crystallization Processes" *Phys. Rev. B* 2010, *81*, 75319.
- [13]S, O.; Derlund, J.; Kiss, L. B.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. "Lognormal Size Distributions in Particle Growth Processes without Coagulation" *Phys. Rev. Lett.* 1998, 80, 2386.
- [14]Bruna, P.; Crespo, D.; Gonzalez-Cinca, R.; Pineda, E. "On the Validity of Avrami Formalism in Primary Crystallization" *J Appl. Phys.* 2006, 100, 54907.
- [15] Tomellini, M.; Fanfoni, M. "Why Phantom Nuclei Must be Considered in the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogoroff Kinetics" *Phys. Rev. B* 1997, 55, 14071.
- [16]Castro, M.; Domiguez-Adame, F.; Sachez, A.; Rodriuez, T. "Model for Crystallization Kinetics: Deviations From Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami Kinetics" *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 2205.
- [17]Berg, B. A.; Dubey, S. "Finite Volume Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami Theory" Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 165702.
- [18] Alekseechkin, N. V. "On the Kinetics of Phase Transformation of Small Particles in Kolmogorov's Model" Cond. Mater. Phys. 2008, 11, 597.
- [19]Trofimov, V. I.; Trofimov, I. V.; Kim, J. "Finite Size Effects in Phase Transformation Kinetics in Thin Films and Surface Layers" *Nuclear Instruments* and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 2004, 216, 334.
- [20] Shur, V.; Rumyantsev, E.; Makarov, S. "Kinetics of Phase Transformations in Real Finite Systems: Application to Switching in Ferroelectrics" *J Appl. Phys.* 1998, 84, 445.

- [21] Weinberg, M. C.; Birnie, D. P.; Shneidman, V. A. "Crystallization Kinetics and the Jmak Equation" J. Non-Cryst. Solids 1997, 219, 89.
- [22]Kooi, B. J. "Extension of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Theory Incorporating Anisotropic Growth Studied by Monte Carlo Simulations" *Phys. Rev. B* 2006, 73, 54103.
- [23]Kooi, B. J. "Monte Carlo Simulations of Phase Transformations Caused by Nucleation and Subsequent Anisotropic Growth: Extension of the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov Theory" *Phys. Rev. B* 2004, 70, 224108.
- [24] Laine, B.; Trapaga, G.; Prokhorov, E.; Morales-Sanchez, E.; Gonzalez-Hernandez,
 J. "Model for Isothermal Crystallization Kinetics with Metastable Phase Formation"
 Appl. Phys. Lett. 2003, 83, 4969.
- [25]Castro, M.; S, A.; Nchez, A.; Dom, I.; Nguez-Adame, F. "Lattice Model for Kinetics and Grain-Size Distribution in Crystallization" *Phys. Rev. B* 2000, 61, 6579.
- [26] Pusztai, T.; Gránásy, L. "Monte Carlo Simulation of First-Order Phase Transformations with Mutual Blocking of Anisotropically Growing Particles Up to All Relevant Orders" *Phys. Rev. B* 1998, *57*, 14110.
- [27]Cheng, S. Z. D. Phase Transitions in Polymers: The Role of Metastable States; Elsevier: Amsterdam, 2008.
- [28]Liu, Y. X.; Zhong, L. W.; Su, S. Z.; Chen, E. Q. "Phase Selection Pathways in Ultrathin Film Crystallization of a Low Molecular Weight Poly(Ethylene Oxide) Fraction On Mica Surfaces" *Macromolecules* 2011, 44, 8819.
- [29]Liu, Y. X.; Chen, E. Q. "Polymer Crystallization of Ultrathin Films On Solid Substrates" Coord. Chem. Rev. 2010, 254, 1011.
- [30]Liu, Y. X.; Li, J. F.; Zhu, D. S.; Chen, E. Q.; Zhang, H. D. "Direct Observation and Modeling of Transient Nucleation in Isothermal Thickening of Polymer Lamellar Crystal Monolayers" *Macromolecules* 2009, 42, 2886.
- [31]Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Chen, E. Q.; Li, M.; Chen, C.; Sun, Y. H.; Shi, A. C.; 132

VanHorn, R. M.; Cheng, S. Z. D. "Crystal Growth Mechanism Changes in Pseudo-Dewetted Poly(Ethylene Oxide) Thin Layers" *Macromolecules* 2007, *40*, 1570.

- [32]Zhu, D. S.; Liu, Y. X.; Shi, A. C.; Chen, E. Q. "Morphology Evolution in Superheated Crystal Monolayer of Low Molecular Weight Poly(Ethylene Oxide) On Mica Surface" *Polymer* 2006, 47, 5239.
- [33] Claudio, D.; Gonzalez-Hernandez, J.; Licea, O.; Laine, B.; Prokhorov, E.; Trapaga,
 G. "An Analytical Model to Represent Crystallization Kinetics in Materials with Metastable Phase Formation" J. Non-Cryst. Solids 2006, 352, 51.

博士后期间发表的学术论文

- Liu, Y. X.; Zhong, L. W.; Su, S. Z.; Chen, E. Q.* "Phase Selection Pathways in Ultrathin Film Crystallization of a Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fraction on the Mica Surface" *Macromolecules* 2011, 44, 8819-8828.
- Liu, Y. X.*; Zhang, H. D.*; Tong, C. H.; Yang, Y. L. "Microphase Separation and Phase Diagram of Concentrated Diblock Copolyelectrolyte Solutions Studied by Self-Consistent Field Theory Calculations in Two-Dimensional Space" *Macromolecules* 2011, 44, 8261-8269.
- Xie, H. L.; Wang, S. J.; Zhong, G. Q.; Liu, Y. X.; Zhang, H. L.*; Chen, E. Q.* "Combined Main-Chain/Side-Chain Liquid Crystalline Polymer with Main-Chain On the Basis of "Jacketing" Effect and Side-Chain Containing Azobenzene Groups" *Macromolecules* 2011, 44, 7600-7609.
- Liu, Y. X.; Chen, E. Q.^{*} "Polymer Crystallization of Ultrathin Films On Solid Substrates" *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 1011-1037.
博士后期间申获基金资助情况

- 国家自然科学基金青年科学基金项目(21004033), "高分子超薄 膜结晶中图样生成的计算机模拟研究", 18 万元。
- 上海市博士后科研资助计划(11R21411400), "弱带电嵌段共聚 物浓溶液自组装形成有序结构的计算机模拟研究", 4 万元。

致 谢

不羨黄金罍, 不羨白玉杯

不羨朝入省,不羨暮登台

千羡万羡西江水,曾向竟陵城下来

本文是在合作导师**张红东教授**的悉心指导下完成的。在博士后期间,张老师不 仅为我创造了宽松、愉悦的工作环境,还带领我参加各种学术交流活动,指点基 金申报,安排我跟进大型仪器管理,凡此种种不一而足。张老师学识渊博,学术 触角敏锐,素有高分子系"活字典"之名,与他一起学习、工作,必将受益终身。 在此瑾向张老师表达我最真挚的谢意。

感谢宁波大学的**童朝晖教授**,由于您我不仅在宁波度过了一段美好时光,还从 慷慨的您那偷师了数不清的知识和技巧,这些最终成了本文的基础之一。

感谢课题组组长**杨玉良先生**,在和您不多的几次接触中,我又一次感受到了作 为一个学者的魅力。感谢课题组内**邱枫教授、何军坡教授、唐萍副教授、李卫华** 副教授、彭娟副教授、卢红斌副教授和李剑锋博士,和你们不管是学术还是其它 方面的探讨,总能获得不少启发。感谢施晓晖老师对我的照顾和关心,每次和您 沟通都能解除不少困惑。

感谢复旦大学博士后流动站**顾美娟主任、王益新老师、朱嫣敏老师**以及化学流 动站的**裴燕老师**对我生活、工作上的关心和帮助。

感谢复旦大学化学博士后流动站的评审专家组的**江明院士、赵东元院士、邵正** 中教授、武培怡教授、范康年教授、贺鹤勇教授、王全瑞教授、黄仲贤教授以及 **唐颐教授**等在博士后工作期间对我的指导和建议。

感谢课题组内全体同学给予的帮助和支持。

感谢高分子系**张炜书记、詹永森老师、吕文琦老师**和**王莉老师**在工作上的大力 支持。 感谢我的导师**陈尔强教授**,以及远在美国 Akron 大学的**程正迪先生**,加拿大 McMaster 大学的**史安昌教授**、基金委的**董建华教授**和南京大学的**胡文兵教授**等前 辈们一直以来的关怀和爱护。

感谢我的朋友们,**计文希、谢鹤楼、李勋峰、刘开旭、袁震、白瑜、余振强、** 张纬、孔伟炜和梁栋,多年来我的索取多过付出,谢谢你们的包容和支持。

最后我还要感谢我的家人,在这个温暖的家里我总是能义无反顾的追逐自己的 梦想,唯有你们我才能走到今天。我尤其要感谢我的妻子汝绪颖,谢谢你理解我 的工作、支持我的工作并一度试图爱上我的工作,认识你我的人生从此变得完满!

刘一新

2012年2月29日子复旦大学

研究工作报告结题声明

本人在复旦大学从事博士后研究工作期间所提交的博士后研究 工作报告<u>弱带电高分子自组装及片晶单层膜相变动力学</u>,除己明确标 注和致谢的地方外,所有的观点、文字、图表及数据等均为本人自己 的研究成果。他人研究对本研究工作报告的启发和贡献均己作了明确 的说明和致谢。因此,本人提出结题申请,并承担一切相应的后果。

作者签名

年 月 日