

# 规则球形高分子之间的相互作用势的自洽场研究

徐嘉靖, 邱 枫, 张红东, 杨玉良

(复旦大学高分子科学系, 教育部聚合物分子工程重点实验室, 上海 200433)

**摘要** 用自洽场理论方法计算了球形高分子之间的相互作用势, 并与标度理论的推测以及基于粒子的分子动力学模拟方法的结果进行了比较. 自洽场理论计算得到的球形高分子之间的二体相互作用势与标度理论推测的结果基本一致: 当两个球形高分子核心之间的距离小于其对应的等效软球的半径  $R$  时, 二体相互作用势  $U$  与球形高分子核心之间的距离  $d$  及官能度  $f$  之间的关系为  $U(d) \propto -f^{3/2} \ln(d/R)$ . 当球形高分子核心间距离较小, 相互作用势与球形高分子核心间距离的对数呈线性关系时, 三体相互作用为吸引作用, 但其强度约等于二体作用的 10%. 因此, 以二体作用为基础的基于粒子的模拟方法是基本合理的.

**关键词** 自洽场理论; 球形高分子; 相互作用势; 二体相互作用; 三体相互作用

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)01-0174-04

多个支链通过化学键连接到一个共同的中心构成球形高分子, 支链的数目为球形高分子的官能度, 每一根支链的聚合度都相同的球形高分子称为规则球形高分子. 球形高分子是一种常见的高分子体系, 例如, 胶束或高分子稳定化胶体, 当其核心的尺寸远小于束缚在上面的高分子链尺寸时, 这些粒子将表现出球形高分子的行为<sup>[1~3]</sup>.

Witten 等<sup>[4]</sup>最早用标度理论得出两个球形高分子靠得较近时, 等效相互作用势具有对数形式. 在此基础上, Likos 等<sup>[5]</sup>提出了一种完整的等效相互作用势, 即近距离时为对数形式, 远距离时为 Yukawa 形式, 该等效相互作用势已被实验<sup>[5,6]</sup>和分子动力学模拟<sup>[7]</sup>所证实. Watzlawek 等<sup>[8,9]</sup>用 Monte Carlo 模拟研究球形高分子溶液和球形高分子凝聚体的相行为时采用了这一等效相互作用势. Von Ferber<sup>[10]</sup>用分子动力学方法表明三体相互作用势是强度只有二体作用的 11% 的吸引作用, 因此研究球形高分子相行为时, 基本上可以忽略三体相互作用, 采用 Likos 等<sup>[5~7]</sup>提出的等效二体相互作用势是合理的.

自洽场理论作为在平均场层次上最为精确的理论<sup>[11]</sup>, 原则上能够用于研究球形高分子体系的相行为, 但目前很少有采用平均场的方法研究球形高分子体系相行为的文献报道. 为了用自洽场理论研究球形高分子体系的相行为, 我们先用自洽场的方法计算球形高分子之间的等效相互作用势, 以检验 Likos 等的标度理论的结果.

## 1 理论模型

考虑由化学组成相同的溶剂和球形高分子组成的无热体系. 体系中有  $m$  个由  $f$  根聚合度为  $N$  的支链构成的球形高分子, 第  $i$  个球形高分子的核心位置由  $r_{ci}$  表示. 体系中溶剂分子的个数为  $n_s$ . 假定体系是不可压缩的, 每个高分子链段的体积为  $\rho_0^{-1}$ , 与之对应的等效高分子链节的尺寸为  $a$ , 两者的关系为  $\rho_0 \propto a^{-3}$ , 每个溶剂分子的体积为  $v_s$ . 则整个体系的体积为  $V = mfN\rho_0^{-1} + n_s v_s$ , 球形高分子的体积分数为  $\phi_p = mfN/V\rho_0$ , 溶剂分子和球形高分子支链的体积之比为  $\gamma = v_s \rho_0 / N$ .

自洽场理论 (SCFT) 始于用等效平均场来代表分子之间的相互作用. 在上述体系中, 两个等效平均

收稿日期: 2005-01-10.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20104002, 20234010, 20374016, 20221402)、教育部全国优秀博士论文专项基金(批准号: 200225)和上海市青年科技启明星计划(批准号: 02QE14010)资助.

联系人简介: 邱 枫(1970年出生), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子凝聚态物理研究. E-mail: fengqiu@fudan.edu.cn

场  $\omega_p(\mathbf{r})$  和  $\omega_s(\mathbf{r})$ , 都等于确保体系不可压缩性的拉格朗日乘子场  $\xi(\mathbf{r})$  (Lagrange multiplier field), 即

$$\phi_p(\mathbf{r}) + \phi_s(\mathbf{r}) = 1 \quad (1)$$

$$\omega_p(\mathbf{r}) = \omega_s(\mathbf{r}) = \xi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

对于星形高分子而言, 必须首先用变量  $s$  参数化, 在星形高分子的核心  $s=0$ , 而在支链的末端,  $s=1$ . 为星形高分子支链的  $(0, s)$  部分引入一个部分配分函数  $q(\mathbf{r}, s)$ , 该配分函数代表第  $s$  链节位于空间位置  $\mathbf{r}$  的微观状态数的总和, 可以通过求解以下修正的扩散方程而获得:

$$\frac{\partial}{\partial s} q(\mathbf{r}, s) = \frac{Na^2}{6} \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - \omega_p(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s) \quad (3)$$

初始条件  $q(\mathbf{r}, 0) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ci})$ . 类似地, 对星形高分子支链的  $(s, 1)$  部分可以引入另一部分配分函数  $q^\dagger(\mathbf{r}, s)$ , 它满足右边乘以  $-1$  的方程 (3), 并遵守初始条件  $q^\dagger(\mathbf{r}, 1) = 1$ . 根据这两个函数, 星形高分子的配分函数可由下式得到:

$$Q_p = Q_f = \left[ \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \right]^f \quad (4)$$

其中,  $Q_f$  为星形高分子一个支链的配分函数. 由于溶剂分子被当成点状粒子处理, 其配分函数由下式给出:

$$Q_s = \int d\mathbf{r} \exp[-\gamma \omega_s(\mathbf{r})] \quad (5)$$

对于特定的作用场, 高分子链节和溶剂的体积分数可表示为

$$\phi_p(\mathbf{r}) = \bar{\phi}_p V / Q_f \int_0^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (6a)$$

$$\phi_s(\mathbf{r}) = (1 - \bar{\phi}_p) V / Q_s \exp[-\gamma \omega_s(\mathbf{r})] \quad (6b)$$

式 (1)~(6) 构成一套完整的自洽场方程, 可以通过迭代求解<sup>[12]</sup>. 系统的正则系综自由能为

$$F/k_B T = -mf \ln(Q_f/V) - n_s \ln(Q_s/V) - \rho_0 \int d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

若体系中星形高分子的构象可以用特征量  $d$  表示(若体系中只有 2 个星形高分子时,  $d$  为其核心之间的距离; 当体系中包含多个星形高分子时,  $d$  为星形高分子核心之间最近的距离), 由体系自由能可得到相互作用能:

$$U(d) = F(d) - F(d = \infty) \quad (8)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 二体相互作用能

图 1(A) 为两个星形高分子之间的二体相互作用势与其核心之间距离的关系. 由图 1(A) 可以看出, 在一定的区域内, 二体相互作用势和核心之间距离的对数呈明显的线性关系. 该区域的大小对应于星形高分子等效的软球尺寸  $R$ , 因而随着官能度的不同而变化. 当官能度增加时, 等效粒子的尺寸越大, 二体相互作用势与星形高分子核心之间距离的对数呈线性的区域越大. 根据图 1(A), 先作  $U(d) \sim \ln(d)$  曲线, 求出线性区的斜率  $k$ , 然后作  $\ln(-k) \sim \ln(f)$  曲线, 得图 1(B). 从图 1(B) 可见, 曲线呈现明显的线性, 且直线的斜率接近标度理论的预测值 (1.5). 由图 1 可以得到如下的结果: 当星形高分子之间的距离较小时, 二体相互作用势与其官能度以及核心之间的距离的关系为  $U(d) \propto -f^{3/2} \ln(d/R)$ , 这与标度理论的讨论<sup>[4,5]</sup> 及分子动力学模拟<sup>[7,10]</sup> 得到的结果完全一致. 由此可见, 自洽场理论的结果和标度理论的推测完全一致, 因此, 采用场论的方法可以有效地确定星形高分子之间的相互作用势.

标度理论只适合于标度理论适用的范围, 该范围并不是一个定义明确的量, 只是较为含糊的等效软球尺寸  $R$ , 当星形高分子核心之间的距离较大时, 标度理论不能给出星形高分子之间相互作用势的信息. Likos 等<sup>[5]</sup> 假设当星形高分子核心之间的距离远到一定程度时, 相互作用势具有指数衰减的 Yukawa 形式, 直接要求相互作用势及一阶导数在两种形式的连接点处都连续, 然后通过拟合来确定等

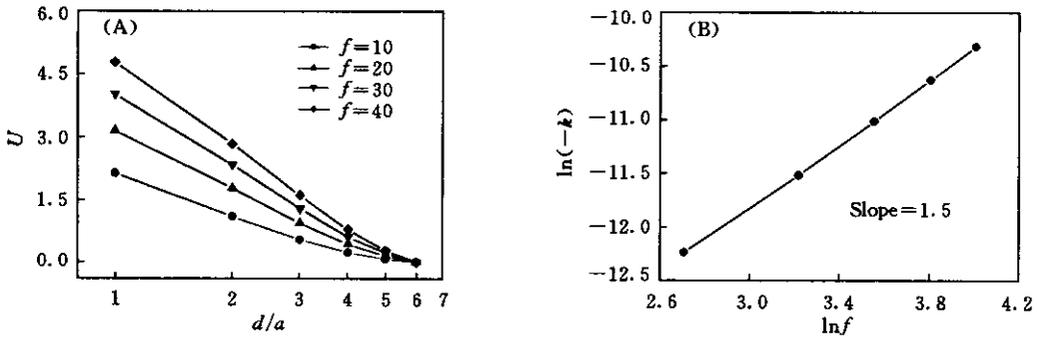


Fig. 1 The pair potential between two regular star polymers with different functionality in an athermal solvent ( $\rho_0 = 0, N = 50$ )

(A) Interaction energy as a function of the distance between star polymers for different functionality  $f$ ;

(B) the dependence of the slope of  $U(d) - \ln(d)$  plot on functionality  $f$ .

效软球的尺寸  $R$ 。分子动力学模拟则将球形高分子的核心看成硬球,将其外围的壳看成软球,两者的尺寸都作为参数,通过拟合确定,没有明确的物理定义<sup>[7,10]</sup>。通过自洽场理论计算可以得到准确而完整的星形高分子之间的相互作用势,提供了一种通过考察星形高分子二体相互作用势与其核心之间的距离呈现对数依赖关系的区域的大小,来确定星形高分子等效软球尺寸  $R$  (标度理论适用的范围)的方法。

## 2.2 三体相互作用

虽然应用自洽场理论可以方便地讨论多个粒子之间的相互作用,但基于粒子的模拟方法大多只考虑二体作用势,这只有在二体作用占优势的情况下才适用。为了考察星形高分子体系中多体作用是否可以被忽略,本文计算了处于同一条直线上的三个星形高分子之间的相互作用势,并与由二体相互作用势叠加得到的体系总的相互作用势进行了比较。共线的三个星形高分子的相互作用能由参数  $(r_1, r_2)$  表征,结果见图 2。

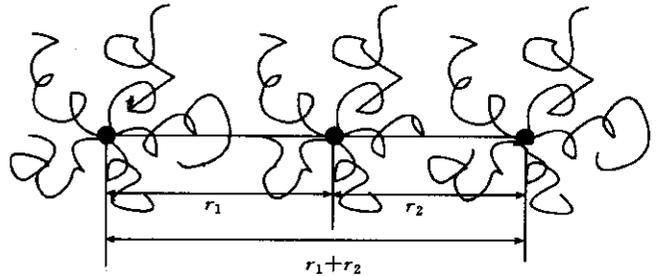


Fig. 2 The sketch of three interacting collinear star polymers

直接由自洽场理论计算得到的总相互作用能为  $U(r_1, r_2)$ 。体系中有三对相互之间的距离分别为  $r_1$ ,  $r_2$  和  $r_1 + r_2$  的二体相互作用,二体相互作用对总相互作用能的贡献为

$$U^2\chi(r_1, r_2) = U(r_1) + U(r_2) + U(r_1 + r_2) \quad (9)$$

三体相互作用势为体系总的相互作用能与二体相互作用能的差,即

$$U^3\chi(r_1, r_2) = U(r_1, r_2) - U^2\chi(r_1, r_2) \quad (10)$$

为简便计,只考虑  $r_1 = r_2 (= d)$  的情形。计算结果见图 3。

从图 3(A)可以看出,(1)三个星形高分子之间的相互作用势在一定范围内,仍然和星形高分子核心间距离的对数成线性关系;(2)当核心间的距离很近时,体系总的相互作用能总是小于由体系中的三个二体相互作用对总相互作用能的贡献,表明三体作用是吸引作用,这与 von Ferber 等<sup>[10]</sup>用标度讨论和分子动力学模拟得到的结果一致;(3)当核心间的距离较远时,二体作用对总的相互作用能的贡献(省略)低于总的相互作用能,表明此时三体作用和二体作用都是排斥作用。由于此时总的相互作用本身已经十分微弱,三体相互作用更可以忽略。

图 3(B)是  $U^3\chi(d)/U^2\chi(d)$  对  $d$  变化的曲线,反映了三体相互作用能和二体相互作用能之间的相对大小随星形高分子核心之间的距离的变化。可以看到,三体相互作用只占二体相互作用的 10% 左右,因而二体相互作用占绝对优势,这也表明 Watzlawek 等<sup>[8,9]</sup>以二体作用势为基础的研究是合理的。与 von Ferber 的结果不同<sup>[10]</sup>,本文结果表明,三体作用和二体作用的强度之比并不是普适的,星形高

分子之间的距离越近，三体作用的影响越大。

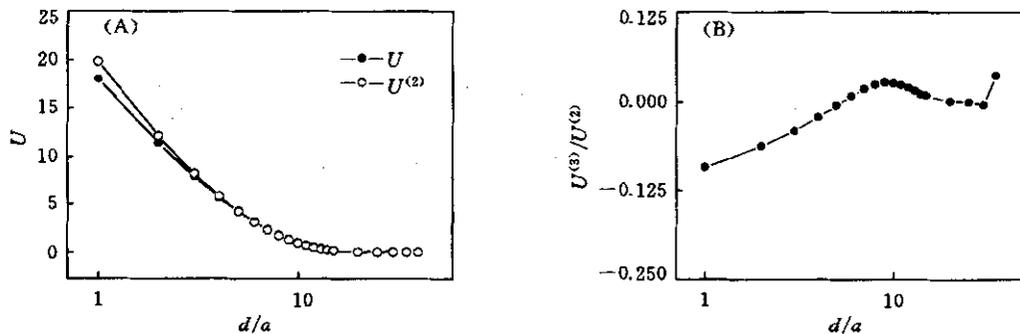


Fig. 3 The interaction potentials among three collinear star polymers

(A) The interaction potentials among three collinear star polymers as a function of the characteristic distance between the stars, with  $\rho_0 = 10$ ,  $f = 30$  and  $N = 50$ ; (B) the ratio of triplet interaction to pair interaction as a function of the characteristic distance between the star polymers.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Gast A. P., Russel W. B. . Phys. Today[ J ], 1998, **51**( 12 ):24—30
- [ 2 ] Gast A. P. . Langmuir[ J ], 1996, **12**( 17 ):4060—4067
- [ 3 ] Gast A. P. . Curr. Opin. Colloid Interface Sci.[ J ], 1997, **2**( 3 ):258—263
- [ 4 ] Witten T. A. , Pincus P. A. . Macromolecules[ J ], 1986, **19**( 10 ):2509—2513
- [ 5 ] Likos C. N. , Löwen H. , Watzlawek M. *et al.* . Phys. Rev. Lett.[ J ], 1998, **80**( 20 ):4450—4453
- [ 6 ] Steillbrink J. , Allgaier J. , Monkenbusch M. *et al.* . Prog. Colloid Polym. Sci.[ J ], 2000, **115** :88—92
- [ 7 ] Jusufi A. , Watzlawek M. , Löwen H. . Macromolecules[ J ], 1999, **32**( 13 ):4470—4473
- [ 8 ] Watzlawek M. , Löwen H. , Likos C. N. . J. Phys. : Condens. Matter[ J ], 1998, **10**( 37 ):8189—8205
- [ 9 ] Watzlawek M. , Likos C. N. , Löwen H. . Phys. Rev. Lett.[ J ], 1999, **82**( 26 ):5289—5292
- [ 10 ] Von Ferber C. , Jusufi A. , Likos C. N. *et al.* . Eur. Phys. J. E.[ J ], 2000, **2**( 4 ):311—318
- [ 11 ] Schmid F. . J. Phys. : Condens. Matter[ J ], 1998, **10**( 37 ):8105—8138
- [ 12 ] Drolet F. , Fredrickson G. H. . Phys. Rev. Lett.[ J ], 1999, **83**( 22 ):4317—4320

## Effective Interaction Potentials Between Regular Star Polymers by Self-consistent Field Theory

XU Jia-Jing , QIU Feng\* , ZHANG Hong-Dong , YANG Yu-Liang

( Department of Macromolecular Science , Key Lab of Molecular Engineering of Polymers ,  
Ministry of Education , Fudan University , Shanghai 200433 , China )

**Abstract** The effective pair potential and triplet potential of regular star polymers in athermal solvent were calculated by using self-consistent field theory( SCFT ) , and were compared to the results of scaling arguments and other particle based simulations. The pair potential is a function of the distance between cores of the two star polymers and their functionality , which has the scaling form :  $U( d ) \propto -f^{3/2} \ln( d/R )$ . The triplet potential is attractive when the closest distance among the cores of the three star polymers is less than the effective dimension of the star polymers and its magnitude is only 10% of the pair potential. Therefore , the pair potential contributes largely to the total interaction potential , which validates the particle based on the simulations where only the pair potential was considered.

**Keywords** Self-consistent field theory( SCFT ) ; Regular star polymers ; Interaction potential ; Pair interaction ; Triplet interaction