

# 二元高斯核模型的相不稳定性研究<sup>\*</sup>

郭媛媛 陈晓松<sup>†</sup>

(华中师范大学粒子物理研究所, 武汉 430079)

(中国科学院理论物理研究所, 北京 100080)

(2005 年 2 月 6 日收到, 2005 年 7 月 25 日收到修改稿)

从考虑巨势  $\Omega$  在平衡点附近随密度的微小涨落  $\delta\rho_c(r)$  的变化出发, 由系统的关联函数可以研究描述高分子链二元系统的相不稳定性. 在超网链(HNC)近似下研究了二元高斯核模型的相不稳定性, 得到了它的相不稳定性线, 同时确定此相变是由浓度涨落为主的相不稳定性引起的退混相变. 将 HNC 近似下的结果与随机相近似下的结果进行了比较.

关键词: 高斯核模型, 关联函数, 相不稳定性, 高分子链

PACC: 6470J, 6475, 6460

## 1. 引 言

对液体的研究, 以往用到比较多的是原子或分子之间的相互作用包含短程排斥力或硬核之类的模型. 这类模型能够成功解释简单原子或分子液体的结构和相变(如硬球模型就能很好地解释简单液体的凝结现象), 对稍微复杂些的液体, 硬核模型也适用, 例如用硬椭圆或球柱面的硬核模型去研究液体金属从各向同性相到向列相的相变和其他的中间相. 但是对复杂的液体, 比如像高分子卷或膜这样软的或不规则碎片对象之间的相互作用就不能用硬核模型来描述. 现在我们已经知道, 一些线性高分子卷、星状高分子或者枝状物这样的复杂液体质量中心的有效相互作用是非常“软”的, 所以近年来液体的软核粒子模型得到了越来越多的研究, 其中一个非常典型的例子就是高斯核模型(GCM). 对于经典的 GCM 相同的没有结构的粒子之间的相互作用势为如下排斥的高斯对势:

$$u(r) = \epsilon \exp(-r^2/R^2), \quad (1)$$

式中  $\epsilon > 0$  是能量标度,  $R$  是长度标度, 决定了有效作用势的范围. 考虑这个模型很重要的一个原因是 GCM 能够很好地描述无热溶剂中两条高分子链质量中心的有效相互作用<sup>[1-6]</sup>. 对自避随机行走高分

子链溶液做蒙特卡罗(MC)模拟得到的高分子链质量中心的相互作用势与用 GCM 得到的相互作用势符合得很好<sup>[6]</sup>.

Stillinger<sup>[7]</sup>在 1976 年首先提出 GCM 并指出, 在低温低密度区域 GCM 约化成硬球系统并且随着温度趋于零硬球直径发散. 结合分子动力学模拟结果<sup>[8,9]</sup>和由解析计算与计算机模拟研究结果定性得到的该模型的相图<sup>[10]</sup>, 发现在低于某一上限凝结温度  $t_u$  时, 随着密度的增加, GCM 展示了液体-固体-液体的相变过程, 在高于  $t_u$  的任何密度下都只有液相的存在. Lang 等<sup>[11]</sup>进一步发展了这个工作, 定量地计算了 GCM 的相图并指出, 对于这个模型超网链(HNC)近似在高密度极限下是相当精确的. Louis 等<sup>[6]</sup>的研究表明, 在随机相近似(RPA)下 GCM 在很大的密度和温度范围内都表现为平均场液体. 在高密度下 GCM 能很好地由 RPA 或 HNC 近似得到的关联函数来进行研究.

二元或者多元混合物的退混相变是非常普遍的现象, 已经在广泛的分子液体、高分子溶液及其混合物或者胶体悬浮液中被观察到. 一般相分离是由混合物中不同种类粒子之间不同吸引相互作用引起, 但在多分量胶体系统(比如含有不同大小胶粒的二元悬浮液或者胶粒和不吸附的高分子混合物)相分离可以由单纯的排斥相互作用引起. 近年来研究表

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号 90103031)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: chenxs@itp.ac.cn

明,在正确选择混合物中不同种类的参量  $\epsilon$  和  $R$  的情况下,相互作用只有排斥力的二元 GCM 混合物也可能有相分离的现象出现,本文就是要研究这种相不稳定性.结合实际高分子溶液,这里研究  $\epsilon^* = \epsilon/k_B T = 2$  时的情况.对这种情况下的二元 GCM, Louis 等<sup>[6]</sup>在 RPA 下根据二元混合物热力学稳定性条件得到了它的相不稳定线,随后在相同的近似下它的二元共存线和界面特性也得到了计算<sup>[12]</sup>.此外,它的结构因子、总关联函数和热力学特性在 RPA 和 HNC 两种近似下分别得到了研究<sup>[13]</sup>.

本文首先介绍二元混合物相不稳定性分析方法,这种方法的优点在于它不仅能得到相不稳定线,还可以判定相变类型.以上提到 RPA 下的相不稳定线已经根据二元混合物热力学稳定性条件得到,但无法判定相变类型.我们将用另外的方法在更为精确的 HNC 近似下对二元 GCM 的相不稳定性进行研究,得到 HNC 近似下的相不稳定线,判定相变类型并与已经得到的 RPA 的结果进行比较.

## 2. 二元混合物相不稳定性分析方法

现在对于二元液体混合物的相不稳定性分析一般是基于对 Bhatia 和 Thornton (B + T) 提出的浓度-浓度结构因子  $S_{cc}(k)$  的分析<sup>[14]</sup>,

$$S_{cc}(k=0) = Nk_B T / \left. \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right|_{T,P,N}. \quad (2)$$

当  $S_{cc}(k=0)$  发散时  $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right|_{T,P,N}$  将趋于零,此时系统开始不稳定,由此确定相不稳定线.但是这种方法不能判定相不稳定性发生的原因是由浓度涨落引起的退混合相变还是由密度涨落引起的气液相变,下面所介绍的相不稳定性的分析方法就很好地解决了这个问题.已经用这种方法对二元 Yukawa 液体、偶极子-中性硬球混合物以及离子-偶极子混合物的相变进行过研究<sup>[15-17]</sup>.

考虑巨势作为密度泛函随微小密度涨落  $\delta\rho_i(\mathbf{r})$  在平衡密度  $\rho_i$  附近的涨落,

$$\begin{aligned} \delta\Omega &= \Omega[T, V, \mu_i, \rho_i + \delta\rho_i(\mathbf{r})] \\ &\quad - \Omega[T, V, \mu_i, \rho_i] \\ &\approx \frac{1}{2} \iint \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\delta^2 \Omega}{\delta\rho_\alpha(\mathbf{r}_1) \delta\rho_\beta(\mathbf{r}_2)} \right|_e \\ &\quad \times \delta\rho_\alpha(\mathbf{r}_1) \delta\rho_\beta(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3) \end{aligned}$$

式中  $i = \alpha, \beta = 1, 2$ , 表示二元混合物中 1, 2 两种不

同粒子.(3)式保留至泰勒展开中第一个不为零的项.巨势的二阶泛函求导与直接关联函数之间有如下关系<sup>[18, 19]</sup>:

$$\begin{aligned} &\left. \frac{\delta^2 \Omega}{\delta\rho_\alpha(\mathbf{r}_1) \delta\rho_\beta(\mathbf{r}_2)} \right|_e \\ &= k_B T \left[ \frac{\delta_{\alpha\beta} \tilde{\chi}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{\rho_\alpha} - c_{\alpha\beta}(1, 2) \right], \quad (4) \end{aligned}$$

式中  $c_{\alpha\beta}(1, 2)$  是  $\alpha, \beta$  两种粒子的直接关联函数.考虑均匀系统,对(3)式做傅里叶变换,对  $k$  的积分用求和代替  $\int d^3\mathbf{r} \rightarrow \frac{1}{V} \sum_k$ , 并且引入  $\delta\bar{\rho}_\alpha(k) = \delta\tilde{\rho}_\alpha(k) \rho_\alpha^{1/2}$  作为单粒子密度涨落变量,其中  $\rho_\alpha$  是均匀系统密度,  $\delta\tilde{\rho}(k)$  是密度涨落的傅里叶变换.此时,

$$\begin{aligned} \delta\Omega &= \frac{1}{V} \sum_k \delta\Omega(k) \\ &= \frac{k_B T}{2} \frac{1}{V} \sum_k \sum_{\alpha\beta} \delta\bar{\rho}_\alpha(k) \mathbf{I} \delta_{\alpha\beta} \\ &\quad - (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} \tilde{c}_{\alpha\beta}(k) \delta\bar{\rho}_\beta(k), \quad (5) \end{aligned}$$

式中  $\sum_{\alpha\beta}$  可以认为是涨落矢量与矩阵的乘积.

为了更加方便讨论这个表达式的物理意义,引入两个新涨落变量,即

$$\delta\bar{\rho}(k) = \rho^{-1/2} [\delta\tilde{\rho}_1(k) + \delta\tilde{\rho}_2(k)], \quad (6)$$

$$\delta\bar{c}(k) = \rho^{-3/2} (c_1 c_2)^{1/2} [\rho_2 \delta\tilde{\rho}_1(k) - \rho_1 \delta\tilde{\rho}_2(k)]. \quad (7)$$

这里  $\rho = \rho_1 + \rho_2$ ,  $c_1 = \rho_1/\rho = c$ ,  $c_2 = \rho_2/\rho = 1 - c$ , 下标 1, 2 表示混合物中第一种粒子和第二种粒子,  $\rho_1, \rho_2$  和  $c_1, c_2$  分别表示第一种粒子和第二种粒子的数密度和浓度.涨落变量  $\delta\bar{\rho}(k)$  表示总的单粒子密度涨落,而  $\delta\bar{c}(k)$  对应于浓度涨落.经过这个线性变换,  $\delta\Omega$  可以写为

$$\begin{aligned} \delta\Omega &= \frac{k_B T}{2} \frac{1}{V} \sum_k (\delta\bar{\rho}(k) \quad \delta\bar{c}(k)) \\ &\quad \times \begin{pmatrix} M_{\rho\rho}(k) & M_{\rho c}(k) \\ M_{c\rho}(k) & M_{cc}(k) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta\bar{\rho}(k) \\ \delta\bar{c}(k) \end{pmatrix}, \quad (8) \end{aligned}$$

式中矩阵  $M(k)$  的形式为

$$\begin{aligned} M_{\rho\rho}(k) &= 1 - \rho [c_1^2 \tilde{c}_{11}(k) + c_2^2 \tilde{c}_{22}(k) \\ &\quad + 2c_1 c_2 \tilde{c}_{12}(k)], \quad (9) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{cc}(k) &= 1 - \rho c_1 c_2 [\tilde{c}_{11}(k) + \tilde{c}_{22}(k) \\ &\quad - 2\tilde{c}_{12}(k)], \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_{\rho c}(k) &= M_{c\rho}(k) = (c_1 c_2)^{1/2} \rho [c_2 \tilde{c}_{22}(k) \\ &\quad - c_1 \tilde{c}_{11}(k) - (c_2 - c_1) \tilde{c}_{12}(k)], \quad (11) \end{aligned}$$

将  $M(k)$  对角化, 设本征值是  $\lambda_i(k)$  相应的本征矢为  $x_i(k)$ , 则 (8) 式可以写为平方和的形式,

$$\delta\Omega = \frac{k_B T}{2} \frac{1}{V} \sum_k [\lambda_1(k) |\delta\bar{\rho}'_1(k)|^2 + \lambda_2(k) |\delta\bar{\rho}'_2(k)|^2]. \quad (12)$$

这里

$$\delta\bar{\rho}'_i(k) = x_{i,1}(k) \delta\bar{\rho}(k) + x_{i,2}(k) \delta\bar{c}(k), \quad (13)$$

$$\lambda_{1,2}(k) = \frac{M_{\rho\rho}(k) + M_{cc}(k) \mp \sqrt{[M_{\rho\rho}(k) - M_{cc}(k)]^2 + 4M_{\rho c}^2(k)}}{2}. \quad (14)$$

系统稳定区域边界由较小本征值  $\lambda_1(k)$  等于零时决定 (从大于零一边趋于零), 即确定了相不稳定性线, 从其相应的本征矢  $x_1(k)$  和 (13) 式可得到密度涨落的一个线性组合  $\delta\bar{\rho}'_1(k)$ , 这是最不稳定的涨落方式, 所以  $x_1(k)$  可以用来判定相变的类型. 假如  $x_1(k)$  与  $x_c = (0, 1)$  相等, 不稳定性完全是由浓度涨落引起的, 相变为退混相变; 假如  $x_1(k)$  与  $x_\rho = (1, 0)$  相等, 不稳定性完全是由密度涨落引起的, 相变为气液相变. 一个实际的相变过程既有退混相变又有气液凝结相变, 不稳定性退混和凝结的组合由  $(\delta\bar{\rho}(k), \delta\bar{c}(k))$  平面中的  $x_1(k)$  决定.

下面用上述二元混合物相不稳定性分析方法在 HNC 近似和 RPA 两种近似下分别研究二元 GCM 的相不稳定性行为.

### 3. HNC 近似及其分析结果

对二元 GCM 相互作用的对势为

$$\beta v_{\alpha\beta}(r) = \epsilon_{\alpha\beta}^* \exp[-(r/R_{\alpha\beta})^\gamma], \quad (15)$$

式中  $\epsilon_{\alpha\beta}^* = \epsilon_{\alpha\beta}/k_B T$ , 其中  $\alpha, \beta = 1, 2$  标志着二元 GCM 混合物中不同粒子种类.  $N_1, N_2$  分别为 1, 2 两种粒子的数量, 整个数密度为  $\rho = (N_1 + N_2)/V$ , 浓度变量为  $x = c_2 = N_2/N$ , 则  $c_1 = 1 - x$ . 这里我们选取有物理意义的参量

$$\epsilon_{12}^* \leq \epsilon_{11}^* = \epsilon_{22}^*, \quad (16)$$

$$R_{12}^2 = \frac{1}{2} (R_{11}^2 + R_{22}^2). \quad (17)$$

模拟低浓度的二元自避行走聚合物链溶液的结果<sup>[2]</sup>表明, 这样选取的参量使 GCM 能很好地表示高分子链质量中心的有效对势. 这里计算选取的参量具体

为  $\epsilon_{11}^* = \epsilon_{22}^* = 2, \epsilon_{12}^* = 1.888, R_{22}/R_{11} = 0.665$ , 而  $R_{12}$  由 (17) 式给定. 这里用  $R_{11}$  (较长高分子链的回旋半径) 作为长度标度. 这样选取的参量模拟了长度比为 2:1 的两种高分子链的混合物<sup>[12]</sup>.

以上提到的研究相不稳定性方法, 必须首先得到系统的关联函数. 在 HNC 近似下, 关联函数由联系总关联函数  $h_{\alpha\beta}(1, 2)$  和直接关联函数  $c_{\alpha\beta}(1, 2)$  的 Ornstein-Zernike (O-Z) 方程

$$h_{\alpha\beta}(1, 2) = c_{\alpha\beta}(1, 2) + \sum_\gamma \rho_\gamma \int h_{\alpha\gamma}(1, 3) c_{\gamma\beta}(3, 2) dr_3 \quad (18)$$

和 HNC 近似方程

$$1 + h_{\alpha\beta}(1, 2) = \exp[-v_{\alpha\beta}(1, 2)/k_B T + h_{\alpha\beta}(1, 2) - c_{\alpha\beta}(1, 2)] \quad (19)$$

通过迭代方法进行数值计算得到<sup>[20]</sup>. (19) 式中  $v_{\alpha\beta}(1, 2)$  表示  $\alpha, \beta$  两种粒子之间的相互作用势. 在高密度下, HNC 得到的径向分布函数  $g(r)$  与 MC 模拟得到的结果几乎完全一致, 说明 HNC 近似是相当精确的<sup>[6]</sup>.

一般考虑 (8) 式中  $k=0$  的项, 此时 (9)–(11) 式变为

$$M_{\rho\rho}(0) = 1 - \rho[(1-x)^2 \tilde{c}_{11}(0) + x^2 \tilde{c}_{22}(0) + 2x(1-x) \tilde{c}_{12}(0)], \quad (20)$$

$$M_{cc}(0) = 1 - \rho x [(1-x) \tilde{c}_{11}(0) + \tilde{c}_{22}(0) - 2\tilde{c}_{12}(0)], \quad (21)$$

$$M_{\rho c}(0) = M_{c\rho}(0) = [\rho x(1-x)]^2 [\rho \tilde{c}_{22}(0) - (1-x) \tilde{c}_{11}(0) - (2x-1) \tilde{c}_{12}(0)] \quad (22)$$

将 HNC 近似下得到的关联函数  $\tilde{c}_{\alpha\beta}$  代入 (20)–(22) 式, 再代入 (14) 式中较小本征值

$$\lambda_1(0) = \frac{M_{\rho\rho}(0) + M_{cc}(0) - \sqrt{[M_{\rho\rho}(0) - M_{cc}(0)]^2 + 4M_{\rho c}^2(0)}}{2}.$$

对于固定的浓度  $x$  随着密度  $\rho$  的增加,  $\lambda_1(0)$  从大于零一方逐渐趋于零, 图 1 显示了几个不同  $x$  时  $\lambda_1(0)$  逐渐趋于零的情况.  $\lambda_1(0)=0$  意味着相不稳定线上的一个点. 由于 HNC 积分方程描述的是稳定系统, 所以  $\lambda_1(0)$  不能严格为零, 只能逐渐趋近于零.

$\lambda_1(0)$  逐渐趋近于零, 结合  $\lambda_1(0)$  趋近于零的趋势, 可以近似确定相不稳定线上的一个点, 由此得到的相不稳定线如图 2 所示. 这是系统相稳定与不稳定的边界线, 由图 2 可知, 在约化密度比较小的时候没有相变发生.

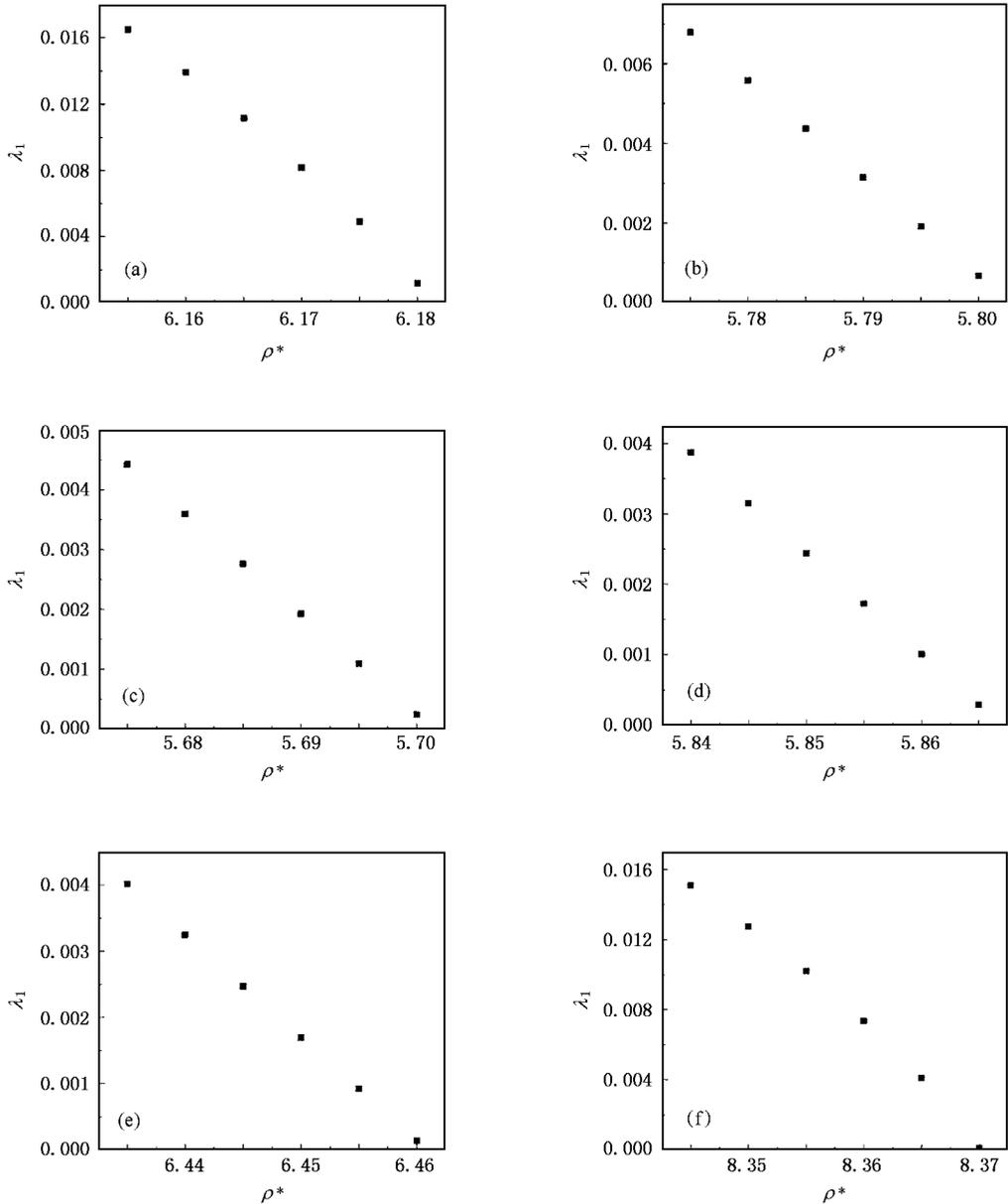


图 1 不同浓度下本征值  $\lambda_1$  随密度增加逐渐趋于零. 横坐标为约化密度  $\rho^* = \rho R_{11}^3$ . (a)  $c=0.4$  (b)  $c=0.5$ , (c)  $c=0.6$  (d)  $c=0.7$  (e)  $c=0.8$  (f)  $c=0.9$

下面具体讨论 HNC 近似下二元 GCM 的相变类型. 一般实际相变并不是单纯的退混相变或凝结相变, 而是两种相变的混合. 为了确定相变类型, 可以对相不稳定时, 即较小本征值  $\lambda_1 = 0$  时对应的本征矢  $x_1$  进行分析, 当  $\delta\Omega(k=0) = \delta\Omega(\delta\bar{\rho}, \delta\bar{c}) =$

$k_B T/2$  时 (12) 式变成一个椭圆, 如图 3 所示. 本征矢  $x_1$  实际上是椭圆的长轴, 相不稳定性的类型可以由  $\lambda_1 \rightarrow 0$  时的  $x_1$  与  $\delta\bar{c}$  之间的夹角  $\alpha$  来确定. 假如  $|\alpha|$  很小, 则不稳定性主要是由浓度涨落引起的退混相变; 假如  $\alpha$  接近  $\pm 90^\circ$ , 则不稳定性主要是由密

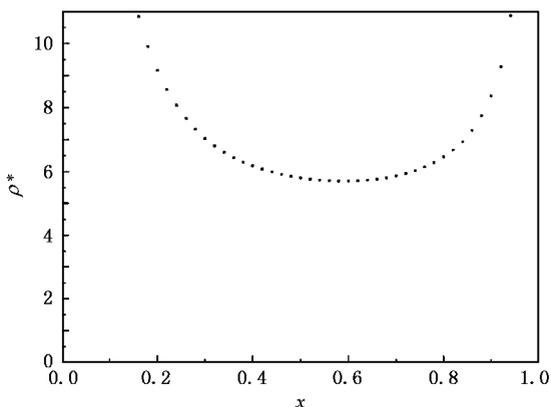


图2 HNC 近似下的相不稳定线

2 中相不稳定线的  $\alpha$  随浓度  $x$  变化的曲线. 由图 4 可知,  $\alpha$  值比较小, 则此相变是浓度涨落为主的相不稳定性引起的退混相变, 伴随有少量密度变化. 以前在研究此相变时只得到 RPA 下的相不稳定线, 指出为退混相变<sup>[6]</sup>, 并未具体判定相变类型. 这里通过定量分析判定了相变类型.  $\alpha$  为负值说明第二种粒子浓度增加伴随着总密度的减少, 这是合理的. 因为  $\epsilon_{11}^* = \epsilon_{22}^*$  而  $R_{11} > R_{22}$ , 所以对势  $v_{11} > v_{22}$ , 即第二种粒子之间的排斥力小于第一种粒子之间的排斥力, 故随着第二种粒子浓度增加, 第一种粒子浓度减小, 由第一种粒子的较大排斥力产生的对第二种粒子的挤压力减小, 总密度减小.

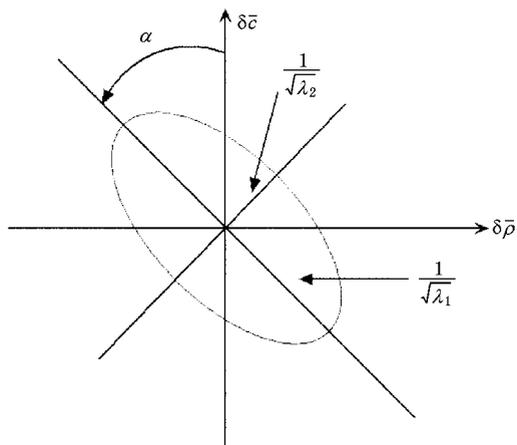


图3  $\delta\Omega(\delta\rho, \delta c) = k_B T/2$  时在相变附近的示意图 相变特征由椭圆长主轴决定

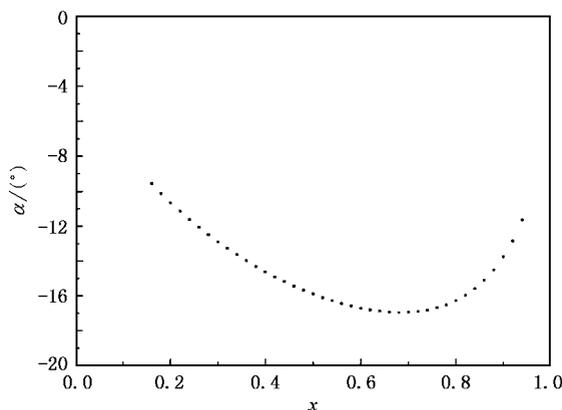


图4 HNC 近似下沿图2 相不稳定线的本征矢  $x_1$  与纯的浓度涨落方向之间的夹角  $\alpha$  随浓度  $x$  的变化

度涨落引起的凝结相变. 由于  $\lambda_1(0)$  和  $x_1$  是矩阵  $M(0)$  的本征值和对应的本征矢, 所以有

$$\begin{pmatrix} M_{\rho\rho}(0) & M_{\rho c}(0) \\ M_{c\rho}(0) & M_{cc}(0) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{11}(0) \\ x_{12}(0) \end{pmatrix} = \lambda_1(0) \begin{pmatrix} x_{11}(0) \\ x_{12}(0) \end{pmatrix}. \quad (23)$$

由此可得

$$\begin{aligned} \tan\alpha &= \frac{x_{11}(0)}{x_{12}(0)} = \frac{M_{\rho c}(0)}{\lambda_1(0) - M_{\rho\rho}(0)} \\ &= \frac{\lambda_1(0) - M_{cc}(0)}{M_{c\rho}(0)}. \end{aligned} \quad (24)$$

将 (20)–(22) 式代入 (24) 式, 同时根据相不稳定线上不同浓度下的密度值和关联函数值以及相应的趋于零的  $\lambda_1(0)$  值即可确定相应浓度下的  $\alpha$  值. 根据以上选取的参数, 在图 4 中画出了 HNC 近似下沿图

### 4. RPA 及其分析结果

显然, HNC 近似 (19) 式可以写成

$$c_{\alpha\beta}(1, 2) = -\beta v_{\alpha\beta}(1, 2) + h_{\alpha\beta}(1, 2) - \ln[1 + h_{\alpha\beta}(1, 2)]. \quad (25)$$

如果将  $\ln[1 + h_{\alpha\beta}(1, 2)]$  作泰勒展开保留至一次项, (25) 式变为

$$c_{\alpha\beta}(1, 2) = -\beta v_{\alpha\beta}(1, 2). \quad (26)$$

这就是 RPA, 由此可见 HNC 近似要比 RPA 更为精确. 已有研究表明 HNC 近似和 RPA 均能比较好地描述单分量的 GCM, 而且随着密度增加近似程度越来越好<sup>[6]</sup>. 图 5 显示了单分量 GCM 在 HNC 和 RPA 两种近似下得到的压缩因子  $Z = \beta P/\rho$  的比较. 由于 HNC 是比较精确的近似, 以它作为标准, RPA 的结果与它相当接近, 说明 RPA 能比较好地描述单分量的 GCM.

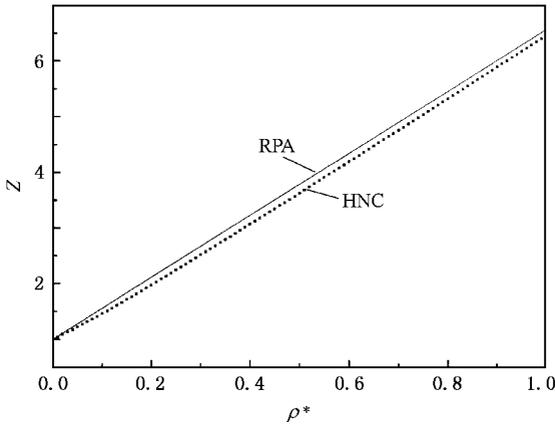


图 5 对  $\epsilon^* = 2$  的高斯势 HNC 和 RPA 两种近似下的压缩因子  $Z = \beta P / \rho$

对于两分量的 GCM,画出了  $x = 0.5$  时 RPA 和 HNC 近似下不同密度的直接关联函数的比较图,如图 6 所示.同样以 HNC 作为标准,由图 6 可以看出两者直接关联函数还是存在区别.因为简单的 RPA 对二元 GCM 毕竟是比较粗糙的近似,不过随着密度的增加 RPA 的结果与 HNC 结果越来越接近,RPA 越来越精确.

由于 RPA 下直接关联函数可由对势直接表示,所以在这种近似下可以进行解析求解.将(20)–(22)式代入较小本征值  $\lambda_1(0)$ ,当  $\lambda_1(0) = 0$  时,系统开始不稳定,由此确定相不稳定线如下:

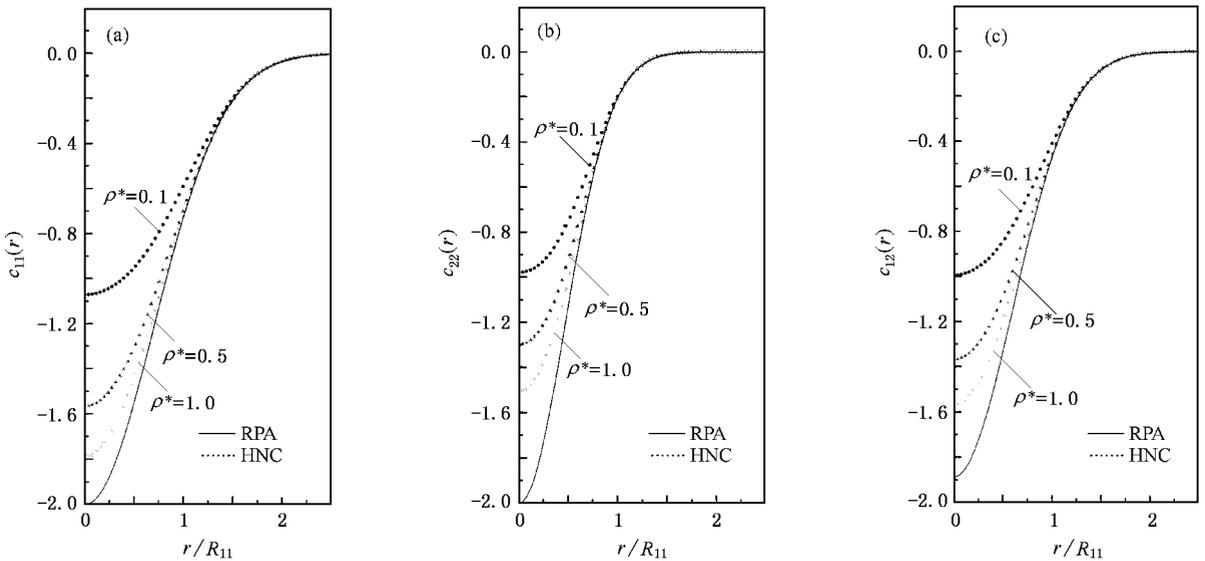


图 6 对两分量的 GCM, RPA 和 HNC 近似下不同密度的直接关联函数比较. 对于 RPA,  $c_{\alpha\beta}(1/2) = -\beta v_{\alpha\beta}(1/2) = -\epsilon_{\alpha\beta}^* \times \exp[-(r/R_{\alpha\beta})^2]$  与密度无关,在  $\rho^* = 0.1, 0.5, 1.0$  时均为同一条曲线. (a)  $c_{11}(r)$  随  $r/R_{11}$  变化曲线 (b)  $c_{22}(r)$  随  $r/R_{11}$  变化曲线 (c)  $c_{12}(r)$  随  $r/R_{11}$  变化曲线

$$\rho = \frac{1}{2x(1-x) \left[ \tilde{c}_{12}^2(0) - \tilde{c}_{11}(0)\tilde{c}_{22}(0) \right]} \left[ (x-1)\tilde{c}_{11}(0) - x\tilde{c}_{22}(0) + \sqrt{\left[ (x-1)\tilde{c}_{11}(0) - x\tilde{c}_{22}(0) \right]^2 + 4x(1-x) \left[ \tilde{c}_{12}^2(0) - \tilde{c}_{11}(0)\tilde{c}_{22}(0) \right]} \right]. \quad (27)$$

将(15)式代入(26)式,然后作傅里叶变换,

$$\begin{aligned} \tilde{c}_{\alpha\beta}(k) &= -\beta \hat{v}_{\alpha\beta}(k) \\ &= -\pi^{3/2} R_{\alpha\beta}^3 \epsilon_{\alpha\beta}^* \exp\left(-\frac{k^2 R_{\alpha\beta}^2}{4}\right). \end{aligned} \quad (28)$$

设

$$(x-1)\tilde{c}_{11}(0) - x\tilde{c}_{22}(0)$$

$$\begin{aligned} &= (1-x)\beta \hat{v}_{11}(0) + x\beta \hat{v}_{22}(0) \\ &\equiv \hat{V}_1(x), \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} &\tilde{c}_{12}^2(0) - \tilde{c}_{11}(0)\tilde{c}_{22}(0) \\ &= [\beta \hat{v}_{12}(0)]^2 - \beta \hat{v}_{11}(0)\beta \hat{v}_{22}(0) \\ &\equiv \Delta. \end{aligned} \quad (30)$$

将(29) (30)式代入(27)式可得

$$\rho = \frac{\hat{V}_1(x) + \sqrt{(\hat{V}_1(x))^2 + 4x(1-x)\Delta}}{2x(1-x)\Delta} \quad (31)$$

这与直接由热动力学稳定性条件得到的相不稳定线<sup>[6]</sup>完全一致. 为比较, 将两种近似下的相不稳定线画在同一个图中, 如图7所示. 从图7可以看到, 由于两种近似下关联函数存在差异, 它们得到的相不稳定线也存在差异. 根据以上选取的参数, 用同样的方法, 此时(24)式中  $\lambda_1(0) = 0$ . 在图8中, 我们画出了沿 RPA 相不稳定线(31)式的  $\alpha$  随浓度  $x = c_2$  变化的曲线. 由图8可见, 角度为负值, 在分析 HNC 近似结果时已经给出了解释. 沿 RPA 相不稳定线(31)式的本征矢  $x_1$  和纯的浓度涨落方向之间的夹角也比较小, 同样说明相变是由浓度涨落为主的不稳定性引起的退混合相变.

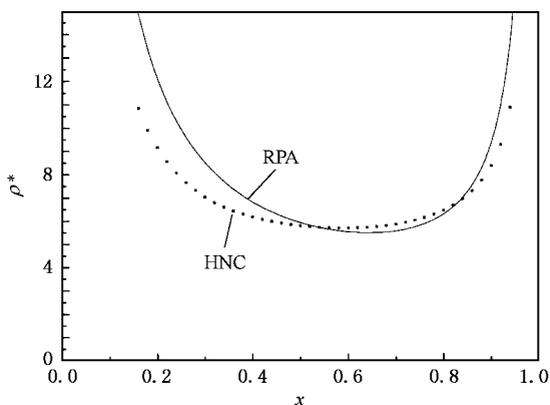


图7 HNC和RPA两种近似下的相不稳定线比较

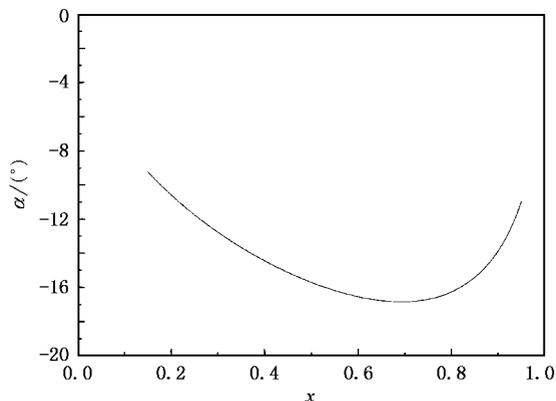


图8 RPA下沿相不稳定线的  $\alpha$  值

## 5. 结 论

本文主要在 HNC 近似下研究了二元 GCM 的相不稳定性, 得到了它的相不稳定线及判定了它的相变类型. 通过比较 HNC 与 RPA 两种近似下得到的相不稳定线, 可以看到两者的直接关联函数存在一定的差异, 它们得到的相不稳定线也存在一定的差异.

GCM 能够很好地描述无热溶剂中两条高分子链质量中心的有效相互作用, 这里用到的参量就是根据模拟长度比为 2:1 的两种高分子链混合物选取的. 本文采用的相不稳定性的分析方法是考虑巨势  $\Omega$  在平衡点附近随微小密度涨落  $\delta\rho_a(\mathbf{r})$  的变化, 由系统的直接关联函数来进行研究. 为了得到关联函数, 本文主要采用了 HNC 近似, 通过 O-Z 方程和 HNC 近似方程, 用迭代的方法进行数值计算可以得到关联函数, 从而得到 HNC 近似下的相不稳定线. 已经有人在 RPA 下得到它的相不稳定线, 相比 RPA, HNC 近似更为精确, 我们比较了两种近似下得到的相不稳定线, 结果存在一定差异.

一般通过浓度-浓度结构因子  $S_{cc}(k)$  的发散可以确定相不稳定线, 但得不到相不稳定性的其他信息, 比如什么是引起相变的原因. 本文采用的分析方法不仅能得到相不稳定线, 还可以判定相不稳定性发生的原因, 是由浓度涨落引起的退混合相变还是由密度涨落引起的气液相变. 通常这两种因素都有, 通过研究沿相不稳定线的本征矢和纯的浓度涨落方向之间的夹角可以定量地了解这两种因素对发生相变的贡献. 此前并没有对二元 GCM 的相变类型进行过研究, 而本文用这种分析方法在 HNC 近似下, 在得到了二元 GCM 的相不稳定线之后, 判断出此相变是由浓度涨落为主的相不稳定性引起的退混合相变, 并伴随有少量的密度变化.

此外, 已经有研究表明对于单分量的 GCM, 虽然不如 HNC 近似精确, RPA 也是一个比较好的近似. 对于双分量的情况, 因为 HNC 近似对 GCM 是相当精确的, 用 HNC 作为标准, 比较了 RPA 和 HNC 近似下的二元 GCM 的直接关联函数, 两者存在一定差异, 由此得到的相不稳定线也存在差异. 沿 RPA 下的相不稳定线的本征矢  $x_1$  和纯的浓度涨落方向之间的夹角比较小, 说明 RPA 预言的相变也是由浓度涨落为主的不稳定性引起的退混合相变. 虽然 RPA

不如 HNC 近似精确,但由于 RPA 形式简单,关联函数直接由对势表示,可以进行解析计算,所以它对于 GCM 的研究也很有意义.

感谢詹璇及本研究小组熊爱民、张后银和李丽的讨论,特别感谢李晋斌在绘图方面提供的帮助.

- [ 1 ] Flory P J , Krigbaum W R 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 1086
- [ 2 ] Dautenhahn J , Hall C K 1994 *Macromolecules* **27** 5399
- [ 3 ] Louis A A , Bolhuis P G , Hansen J P *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2522
- [ 4 ] Bolhuis P G , Louis A A , Hansen J P *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 4296
- [ 5 ] Likos C N 2001 *Phys. Rep.* **348** 267
- [ 6 ] Louis A A , Bolhuis P G , Hansen J P 2000 *Phys. Rev. E* **62** 7961
- [ 7 ] Stillinger F H 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 3968
- [ 8 ] Stillinger F H , Weber T A. 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3837
- [ 9 ] Stillinger F H , Weber T A 1978 *Phys. Rev. B* **22** 3790
- [ 10 ] Stillinger F H , Stillinger D K 1997 *Physica A* **244** 358
- [ 11 ] Lang A , Likos C N , Watzlawek M *et al* 2000 *J. Phys. :Condens. Matter* **12** 5087
- [ 12 ] Archer A J , Evans R 2001 *Phys. Rev. E* **64** 041501
- [ 13 ] Finken R , Hansen J P , Louis A A 2003 *J. Stat. Phys.* **110** 1015
- [ 14 ] Bhatia A B , Thornton D E 1970 *Phys. Rev. B* **2** 3004
- [ 15 ] Chen X S , Forstmann F 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3696
- [ 16 ] Chen X S , Forstmann F 1992 *Mol. Phys.* **76** 1203
- [ 17 ] Chen X S , Forstmann F 2001 *Condens. Matter Phys.* **4** 679
- [ 18 ] Lebowitz J L , Percus J K J 1963 *Math. Phys.* **4** 116
- [ 19 ] Saam W F , Ebner C 1977 *Phys. Rev. A* **15** 2566
- [ 20 ] Hansen J P , McDonald I R 1986 *Theory of Simple Liquids* ( London : Academic Press )

## Investigation of phase instability in the binary Gaussian core model<sup>\*</sup>

Guo Yuan-Yuan    Chen Xiao-Song<sup>†</sup>

( *Institute of Particle Physics , Huazhong Normal University , Wuhan 430079 , China* )

( *Institute of Theoretical Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China* )

( Received 6 February 2005 ; revised manuscript received 25 July 2005 )

### Abstract

By considering the fluctuation of grand potential  $\Omega$  around equilibrium with respect to small density fluctuations  $\delta\rho_a(\mathbf{r})$ , the phase instability of binary Gaussian core model has been investigated and characterized. The spinodal of this model is obtained by using its direct correlation functions calculated in the hypernetted chain (HNC) approximation. Our analysis shows that this phase transition is predominately demixing. The results in HNC approximation have been compared with that in the random phase approximation.

**Keywords** : Gaussian core model , correlation function , phase instability , polymer chain

**PACC** : 6470J , 6475 , 6460

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 90103031 ).

<sup>†</sup> E-mail : chenxs@itp.ac.cn