结构与动力学的标度律

2022年2月21日 星期一　　下午6:38

主要关注的是 $S(q,t)$ 和 $G^*(\omega)$ 的标度律。Martin 等人做的工作最全面.

1. 静态光散射 ← 静态结构的标度律应该通过 Fisher 指数 τ 联系到普适类。

原始指数应是 $g(r,\varepsilon)\propto r^{-(d-2+\eta)}F_G(r\xi^{-1})$ ← 这是来自动态结构因子；是分形的，才有 $g(r)\propto r^{d_f-d}$，进而有 $\eta=2-d_f$，与 K_T 的关系的。

△ 一个分形团簇在其内部满足

$$g(r)\propto r^{d_f-d},\quad a\ll r<R_{cluster}$$ 统计 $g(r)$ 时要选择远离团簇表面的部分。

其中 a 是粒径

若用团簇的均方回转半径 R_g 作为 $R_{cluster}$，按定义 $S\propto R_g^{d_f}$

由

$S(q)=1+4\pi\rho q^{-1}\int dr\, r\sin(qr)[g(r)-1]$ 这个可见 Wikipedia 的"radial distribution function"

$\Rightarrow S(q)\propto q^{d-3-d_f}$ （Mathematical 可以处理那个积分）

当 $d=3$ 时，$S(q)\propto q^{-d_f}$，$a\ll q^{-1}<R_{cluster}$.

单团簇散射 $I(q)\propto M^2S(q)$，故 $I(q)\propto q^{-d_f}$（相同 q 范围）.

PRL52:2371(1984)
SLS 和 SAXS 实验，稀团簇悬浮液，在 $q>a^{-1}$ (SAXS) 时 $I(q)$ 进入 porod 区 $\propto q^{-4}$（作者讨论认为 $I(q)$ 没受 $N(m)$ 分布影响（后详）.

△ 当 q 与团簇间间距相当（团簇较浓，多团簇散射），$I(q)$ 就不仅依赖单团簇结构因子，现记为 $S_M(q)$，还依赖团簇质量分布 $N(m)$（或 n_s），体系的结构因子：

$$S(q)=\int M^2N(M)S_M(q)\,dM\Big/\underbrace{\int M^2N(M)\,dM}_{\equiv\text{团簇的重均分子量 }M_w}$$

此处 $S_M(q)$ 就相当于平时说的"形状因子"（form factor 之称）

（参考：MRS Online Proc. Library 367:447(1994), Phys. Rev. A 31:1180(1985)）

其中，团簇都是有限大小的，故引入截断函数 $f(x)$，$g(r)=f(r/R_s)\,r^{d_f-d}$，其中 R_s 是某 s-团簇的半径，当 $x>1$ 时 $f(x)$ 比所有幂律都快地（即指数式）衰减到零，$f(x)\sim1$，$x\ll1$。

△ 按照渝渗理论的标度律假设，$N(M)=M^{-\tau}h(\varepsilon M^{\sigma})$，其中 h 也是个截断函数.若考虑 τ,σ 与 β 的关系，由于

$$P_\infty\propto\begin{cases}\varepsilon^\beta, & \varepsilon>0\\ 0, & \varepsilon<0\end{cases}$$

故 $h(x)$ 需满足约束 $\int z^{-\beta}h'(-z)\,dz=0$，$h'(x)$ 是 $h(x)$ 的导函数

△ 多团簇散射光强

$$I(q)\propto\int M^2N(M)S_M(q)\,dM,\ \text{其中 } S_M(\vec q)=M^{-1}\int d^d\vec r\, g(\vec r)e^{i\vec q\cdot\vec r}$$ 与之前定义形式略有不同但等价

代入 $N(M)$ 的形式，在 $\varepsilon\to0$ 时 $I(q)\propto q^{-\mu}$，$\mu=d_f(3-\tau)+3-d$，当 $d=3$ 时 $\mu=d_f(3-\tau)$

⇒ Fisher 指数联系了之后，各普适类下取值？是否有实验验证？

2. 扩散系数 Phys. Rev. A 43:858(1991) ← $n=3/4$ 那么这里的 n 与 z,y 模型取得一致吗？

△ 来自 de Gennes 的思想 J. Phys. Lett. 40:197(1979)，一个半径为 R 的团簇在其它团簇存在下的扩散，认为在扩散时间 t_D 内，比 R 大的团簇近似静止，比 R 小的团簇近乎平均化为均相液体，粘度 η 依赖讨论的 R，$\eta=\eta(R)$，故当该团簇尚未碰到比其大的团簇前可视为在 $\eta(R)$ 液体中自扩散，符合 Stokes-Einstein 扩散系数式
相当于考虑短时扩散

$$D\propto[\eta(R)R^{d-2}]^{-1},$$ 一般维数 Stokes-Einstein 关系的表达式参见例如 J. Chem. Phys. 139:164502 (2013)

△ 考考虑渝渗模型，团簇的幂率分布体现一种自相似性，具体地，由

$N(M)=M^{-\tau}h(\varepsilon M^{\sigma})$，在 $M\sim M+dM$ 区间的团簇数是 $N(M)dM$，在 $\varepsilon\to0$ 时 $N(M)dM\propto M^{-\tau}dM$

由强标度率，$\frac{d}{d_f}+1=\tau$，$N(M)dM\propto M^{-1-d/d_f}dM\propto R^{-d_f-d}d(R^{d_f})\propto R^{-d_f-d+d_f-1}dR\propto R^{-d}d\ln R$

故该区间团簇数可记作 $N(R)\,d\ln R$ 其中 $N(R)\propto R^{-d}$，是尺寸在 $R\sim R+d\ln R$ 区间的团簇数。

考虑尺寸为 R 的团簇的间距也满足自相似性，即不同尺寸的团簇应感受到相似的拥挤程度，试想，上述强标度律结果便得.

- 些实验验证或更多论文：
Macromol. Symp. 281:160(2009)
Eur. Phys. J. B 17:281(2000)
J. Bioact. Compat. Polym. 19:491(2004)
J. Macromol. Sci. B 48:651(2009)

loewe (1)

一篇相关的学位论文

以下的动力学临界性质推论都默认了 hydrodynamic limit？正统相变书上是要基于 hydrodynamic theory 来推的。比如 Stanley 直接用结论，或介绍 MCT. Goldenfeld 用一个时空 Langevin 方程，解它也是在 hydrodynamic limit.

这一段由 D 到 η 的联系，在 Del Gado 的 Eur. Phys. J. B 2:359(2000) 中又讲了一遍，推导这么异。而且他们都默认了分形（用含 d_f 的）这可能是 percolation 特定，在 fluid，spin 的讨论中 $g(r)$ 用 η 的。

$$d_{\text{cluster}} \propto \frac{1}{N(R)^{1/d}} \propto R$$

数密度 由 $N(R) \propto R^{-d}$

即每个尺寸的团簇都感受到相似的环境。上述推导在相应条件下的等价性反过来说明了强标度律来自自相似的物理图象。

有了团簇间距 $d_{\text{cluster}} \propto R$ 的结果，尺寸为 R 的团簇在扩散时间 t_D 内是自由扩散的

△ 现考虑 $\eta(R)$，假设已知宏观（零切）粘度 η，$\boxed{\text{实验表明 } \eta \propto \varepsilon^{-k}}$（这是 k 的定义），$\varepsilon \to 0$，只是 k 的值与 $\alpha, \beta, \cdots$ 的标度关系尚未明确。我们假设，在某 ε 下某 R 对应的 $\eta(R)$ 近似于以 R 为团簇分布截断（$N(R)$ 是以 z 均尺寸 R_z 来截断的）的另一反应程度 ε' 下的宏观粘度，则由 $\eta \propto \varepsilon^{-k}$，$R_z \propto \varepsilon^{-\nu} \Rightarrow \eta(R) \propto R^{k/\nu}$，所以

与 k 相关。只是 k 本身依赖模型了

$$D(R) \propto [\eta(R) R^{d-2}]^{-1} \propto R^{-(d-2+k/\nu)}$$

△ 上述考虑反过来提供了讨论 k 的方式。假如团簇扩散的物理模型可给出 $\ln D/\ln R$，则 k 的标度关系可由 $\ln D/\ln R = -(d-2+k/\nu)$ 求出。☆

例如，Rouse 动力学（hydrodynamic interaction completely screened）预测 $D \propto R^{-d_f}$，故给出

$$k = \nu(d_f - d + 2) \quad \text{HI completely screened}$$

反之 Zimm 动力学预测 $D \propto R^{-(d-2)}$，故

$$k = 0 \quad \text{HI completely unscreened}$$

$$\Rightarrow 0 \leqslant k \leqslant \nu(d_f - d + 2), \quad \text{HI partially screened.}$$

进一步借用 Isaacson and Lubensky 关于聚合物分形的结果，例如无扰支化聚合物团簇满足

$d_f = \frac{d+2}{d}$（phantom cluster），$\Rightarrow 0 \leqslant k/\nu \leqslant (6-d)/2$ 这说明在平均场极限（$d=6$）$k=0$

且粘度仅指对数发散。而 $d=3$ 的情况 $0 \leqslant k \leqslant 1.35$。

3. 动态结构因子

△ Martin（PRA 43:858）的讨论：作为渗滲转变的临界凝胶转变是液-液相分离（进而不是热力学相变），在临界转变时不会有散射奇点（换句话说就是渗滲是二级/连续相变）。除非是稀释了的溶液且折射率未匹配。这里假设的是团簇的折射率的 dn/dc 都相同。

△ 由此设定，单体级别的密度涨落在整个凝胶化过程中是恒定背景。质量为 M 的团簇造成的结构因子 $S(q) \propto M$ 而不是 $S(q) \propto M^2 f(qR)$，其中 $f(qR)$ 是相干团簇形状因子。故

$$S_{self}(q,t) = \int_1^\infty M N(M) e^{-q^2 D t} dM$$

在 $\varepsilon \to 0$ 时，$N(M) = M^{-1-d/d_f} \underbrace{e^{-M/M_z}}_{\text{截断}}$，利用 $D \propto R^{-1-k/\nu}$ 和强标度 $d_f = d - \beta/\nu$

$$S_{self}(q,t) \propto t^{-\beta/(\nu+k)}, \quad \Gamma^{-1} < t < t_z,$$

S_{self} 是外差（heterodyne）相关函数（即它是 $g^{(1)}(t)$）。它与零差（homodyne）相关函数的关系可假定 Siegert 关系成立，$g^{(2)}(t) = B(1+f|g^{(1)}(t)|^2)$，故 $g^{(2)}(t) \propto t^{-2\beta/(\nu+k)}$

$\sim \omega^{-\nu/\varphi}$

△ 截断时间尺度 $t_z = \frac{1}{q^2 D_z}$，D_z 是 z 均扩散系数，$D_z \propto \xi^{-1-k/\nu} \Rightarrow \underline{t_z \propto \varepsilon^{-\nu-k}}$

t_z 跟 η 不一样吗??

$\xi \propto \varepsilon^{\nu}$

$\omega_0 \propto \xi^{-z} \propto \varepsilon^{-\bar{z}}$

$\bar{z} = s + t$

$\xi^{-1-k/\nu} = \varepsilon^{\nu(-1-k/\nu)} = \varepsilon^{-\nu-k}$

4. 线性粘弹性

PRL 61:2620(1991) Phys. Rev. A 39:1325(1989)

△ 实验表明，在 $\varepsilon \to 0$ 时 $G(t) \propto t^{-n}$，$G' \sim G'' \sim \omega^n$，$H(\tau) d\ln\tau \propto \tau^{-n} d\ln\tau$

$\eta_0 \propto \varepsilon^{-s}$ $\quad \omega_0 = \eta_0/G_0$?

$G_0 \propto \varepsilon^t$ $\quad n = t/\omega_0 \text{ vs } \varepsilon$ ✓

△ 考虑一个分形团簇的松弛时间分布，类似线形链的 Rouse 模型考虑方法，第 j 个简正模的松弛时间

$$\tau_j \propto j^{-\alpha} \tau_R \quad (1 \leqslant j \leqslant M)$$

记团簇扩散系数是 $D \propto R^{-b}$，之前已经给过 b 的具体表达式

$$\tau_R \propto R^2/D \propto R^{2+b}, \quad \tau_j \propto j^{-\alpha} R^{2+b} \quad (1 \leqslant j \leqslant M)$$

$$t_z = \frac{1}{q^2 D_z} \propto \frac{1}{q^2 \xi^{-1-k/\nu}}$$

$$t_z \propto \xi^{1+k/\nu} \qquad z = 1 + k/\nu$$

$$t_z \propto \xi^z$$

又考虑最大的简振模 τ_m 应该不依赖团簇大小，即 α 应使当 $j = M$ 时

$$\tau_m \propto M^{-\alpha} R^{2+b} \propto M^{-\alpha} M^{(2+b)/d_f} \propto M^0 \Rightarrow \alpha = -\frac{2+b}{d_f}$$

$$\therefore \tau_j \propto (j/M)^{(2+b)/d_f}$$

对于线形聚合物的 Rouse 模型（HI screened），$b = d_f$，对于无扰链 $d_f = 2$，这也回退到 Rouse 模型中简振模时间

$$\tau_j \propto (j/M)^2$$

$$\tau_j \propto \left(j/M\right)^2$$

的结果。

△ 根据Boltzmann叠加原理，在线性响应中每个简正模的松弛线性叠加成总松弛，即

$$G_M(t)=\int_1^m e^{-t/\tau_j}dj \propto M/t^{d_f/(2+b)},\quad \tau_0\leqslant t\leqslant \tau_R$$ 线形无扰Rouse是 $G(t)\propto M/t^{-0.5}$

△ 当 b 取之前得到的一般式 $b=d-2+k/\nu$ 时，$G_M(t)\propto M/t^{d_f/(d+k/\nu)}$。单团簇松弛时间谱

$$H(\lambda)\,d\ln\lambda \propto M\lambda^{-d_f\nu/(d\nu+k)}\,d\ln\lambda,\quad \tau_0\leqslant\lambda\leqslant\tau_R$$

同时 $\tau_R\propto R^{2+b}\propto R^{d+k/\nu}\propto M^{(d\nu+k)/(d_f\nu)}$

△ 假设多团簇松弛时间谱是按分布 $N(M)$ 的加权 $H(\lambda)=\sum_M N(M)H_M(\lambda)$

由 $N(M)\propto M^{-\tau}\propto M^{-1-d/d_f}$，把求和改为积分，

$$H(\lambda)\propto\int N(M)H_M(\lambda)\,dM\propto\int M^{-1-d/d_f}M\lambda^{-d_f\nu/(d\nu+k)}\underbrace{\exp\left(-\frac{\lambda}{\tau_R}\right)}_{\text{截断函数}}$$

情况1：Rouse，$k=\nu(d_f-d+2)$，$\tau_R\propto M^{(d\nu+k)/(d_f\nu)}$

$n=\tfrac{s}{4}$是固定关系吗(看书)？若是，
这里的 n 式子来自怎样的z或s式子？

$$\propto\lambda^{-d_f\nu/(d\nu+k)}\int M^{-d/d_f}\exp\left(-\lambda/M^{(d\nu+k)/(d_f\nu)}\right)$$

$$\propto\lambda^{-d_f\nu/(d\nu+k)+\nu(d_f-d)/(d\nu+k)}$$

$$\propto\lambda^{-d\nu/(d\nu+k)}\propto\lambda^{-d/(d_f+2)}$$

值得注意的是，截断τ_R是尺度依赖的，但λ的指数不依赖尺度。

情况2：Zimm，$k=0$，$\tau_R\propto M^{d/d_f}$，同样推导得

$$H(\lambda)\propto\lambda^{-d_f'/d}$$

这里补上cutoff，即 $H(\lambda)\propto\lambda^{-d\nu/(d\nu+k)}F(\lambda/\lambda_z)$
其中 $\lambda_z\propto \xi^2/D(\xi)$ 是典型团簇自扩散松弛，其中D是尺寸依赖扩散系数，对dilute情况 $\propto\lambda^{-d_f/d}$。$\tau_z\propto\begin{cases}|p-p_c|^{-d\nu-k} & \text{conc.}\\ |p-p_c|^{-d\nu(d/d_f)} & \text{dilute.}\end{cases}$

常默认 Rouse 时用 non swollen 的 d_f，Zimm 时则用swollen 的 d_f'。d_f' 与 d_f 的关系已在上一笔记给出：

$$d_f=\frac{2d_f'}{2+d-2d_f'}\Leftrightarrow d_f'=\frac{d_f(d+2)}{2d_f+2}$$ 故 Rouse 情况下 $n=\dfrac{d}{d_f+2}=\dfrac{d(2+d-2d_f')}{2(2+d-d_f')}$

这个式子之所以有用是因为聚合物团簇分形维数常在稀释条件下测量，故测量得到的是 d_f。此时如果凝胶化体系却属于浓稠的 n 就要用 Rouse情况式。如果先知道 n，该用哪个情况需额外决定，计算的 d_f 和 d_f' 在两个情况之间是不同的。具体如下：

$$\begin{cases}\text{Rouse}: & n=\dfrac{d}{d_f+2}=\dfrac{d(2+d-2d_f')}{2(2+d-d_f')}\\[2ex] \text{Zimm}: & n=\dfrac{d_f(d+2)}{d(2d_f+2)}=d_f'/d\end{cases}$$

J. Non-Cryst. Solids 172-174: 1151 (1994)

△ Doi & Onuki, J. Phys. II Fr. 2:1631 (1992) 用 two-fluid model 考虑了高分子溶液动力学，并认为对于渝渗点前的分形团簇，动态结构因子的指数 $g^{(2)}(t)\propto t^{-\Phi}$，$\Phi=2n$ 但按 Martin 的结果，$\Phi=2\beta/(\nu+k)$

Rouse：$\Phi=2\beta/(\nu+\nu(d_f-d+2))=\dfrac{2\beta}{\nu(3-d+d_f)}$ 把β转成含 d, d_f 和 ν 的式，$\beta=\nu(d-d_f)$

得 $\Phi=\dfrac{2\nu(d-d_f)}{\nu(3-d+d_f)}=\dfrac{2(d-d_f)}{3-d+d_f}$

Zimm：$\Phi=d-d_f$ 都不等于 $2n$，且强行令等式成立将给出不合理的 d_f。对于Doi&Onuki

结论对凝胶化的不适用性也被S. Richter确认（见其综述 Macromol. Chem. Phys. 208: 1495 (2007)）

△ Adam and Lairez (1996)（原文难看到）说 $\Phi=n$。

△ 独立实验测量 n 与 Φ 发现 n 与 Φ 没有固定关系