

中国科学技术大学

博士学位论文



高分子材料成核结晶行为的数值 模拟研究

作者姓名： 唐孝良
学科专业： 核科学与技术
导师姓名： 李良彬 研究员
完成时间： 二〇二〇年五月四日

University of Science and Technology of China
A dissertation for doctor's degree



Numerical Study of the Nucleation and Crystallization of Polymers

Author: Xiaoliang Tang

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 4th, 2020

中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: _____

签字日期: _____

中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(____年)

作者签名: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

摘要

现如今高分子制品的年产量超过 4 亿吨，相关产业的贸易量超过 5000 亿美元。由于高分子材料轻质，高强度，易加工等特性，其被广泛应用于生产，生活，研究等各个方面。在所有的高分子制品中，70%为半晶聚合物，即高分子材料为部分结晶的状态。半晶聚合物的微观结构如晶粒尺寸，晶体取向分布，结晶度等参数从根本上决定了产品的性能，影响产品在力学服役，电学器件，光学元件上的表现。因此，了解聚合物的结晶行为尤为重要，这有助于我们调控产品微观结构，进一步设计材料从而提高产品品质。最近半个世纪，聚合物结晶的研究经历了蓬勃发展并取得了诸多成果。基于经典成核理论，描述二次成核的 Hoffman-Lauritzen 理论在一定条件下被实验证实；而 20 世纪末发展出的多步结晶模型和旋节线相分离辅助结晶对高分子结晶提出了更多可能的解释。但对于聚合物结晶行为的描述至今没有完全达成共识；结晶过程中柔性链段到刚性链段转变的分子机理还没有定论，长链结构会对结晶产生怎样的影响？此外，以往对高分子结晶行为的讨论均着眼于晶区，而伴随晶区出现的无定形部分同样重要却很少被提及，无定形在聚合物结晶过程中发挥怎样的作用？以上都是亟需回答的问题。

球形粒子（如胶体粒子，金属粒子）和小分子体系的结晶模型为聚合物结晶研究提供了更多的思路。以胶体粒子为例，随着实验检测技术的时间和空间分辨率不断提高，成核结晶过程中瞬时的结构变化能够被捕捉到。同时得益于计算机模拟技术的发展，成核过程能通过分子动力学模拟和蒙特卡洛模拟很好再现。实验和模拟研究揭示球形粒子存在不同于经典成核理论的两步甚至多步成核过程，这其中既有以键取向有序的局部结构作为成核前驱体，亦有成核前发生密度波动等现象。聚合物的链结构比球形粒子更加复杂，其结晶更加困难，或许高分子结晶是一个两步甚至多步的有序过程。

基于以上背景，本论文主要利用分子动力学，蒙特卡洛等分子模拟技术研究高分子材料的成核结晶行为。蒙特卡洛方法能直接在相空间进行采样，从而可以直接研究体系的热力学性质，而分子动力学方法可以跟踪每一个粒子的空间轨迹，为结晶动力学的研究提供分子层面的信息。具体研究内容和研究成果如下：

(1) 利用分子动力学模拟研究全原子聚乙烯体系静态下的均相成核过程。考虑聚合物特有的链内构象有序和链间取向有序结构，提出局部序参量 O_{CB} 识别聚乙烯结晶过程中的类固体单体，包括类六方和正交晶粒结构。我们发现在过冷熔体结晶过程中首先出现类六方局部有序结构，在此之后，正交晶核在类六方结构内部产生，而正交晶核的出现通过相邻类六方结构的合并而不是标准的成核过程。由此，我们提出了聚合物熔体静态结晶的两步成核模型，即局部有序结构波动辅助结晶成核。

(2) 通过非平衡分子动力学模拟研究了剪切流动场下聚乙烯的成核过程。与静态情况类似, 聚乙烯熔体结晶同样表现出两步成核过程, 只是不同于静态条件下由局部有序结构波动诱导成核, 流动场下聚乙烯成核之前出现了密度波动, 而成核在高密度区发生。进一步的分析发现密度波动源于链内构象有序和链间取向有序的耦合效应。流动场迫使柔性分子链转变为构象有序链段, 克服了链内构象转变因熵减带来的势垒, 同时流动场使构象有序链段聚集成为高密度区, 促进了成核的发生。在流动场下成核速率呈几个数量级的增长可能主要归因于通过构象/取向有序-密度波动-成核这一独特的动力学路径。

(3) 我们通过增强采样技术研究了粗粒化的缠结高分子熔体结晶的成核自由能变化。混合蒙特卡洛模拟技术使我们能够研究缠结高分子熔体的成核自由能行为。我们利用中心对称参数作为局部序参量以识别模拟中的类固体单体, 并通过施加自适应偏势的伞状采样在相对较高的过冷度下计算成核自由能势垒。计算结果表明, 在模拟工作所考虑的链长范围内, 临界核的大小和临界自由能势垒高度并不明显取决于分子量; 而成核速率随分子量增加而降低。此外, 对临界核的组成分析表明, 在模拟所研究的链长范围内, 并没有发现明显的链内成核行为。

(4) 通过在高分子熔体中加入刚性棒, 我们研究了刚性棒的体积分数、长度对于高分子结晶的影响。结晶初始阶段静态结构因子的变化表明, 聚合物结晶初期可能并没有发生旋节线相分离, 而实验中观察到的小角 X 射线散射信号先于宽角信号出现可能源于结晶初期晶粒尺寸小, 体积分数低带来的信噪比不足。同时, 模拟发现当刚性棒长度比高分子持续长度更长时, 能明显促进成核结晶, 反之则会抑制。此外, 刚性棒的加入对于片晶的增厚过程也有明显影响。

本论文的主要创新点:

(1) 结合链内构象有序和链间取向有序提出了试用于全原子聚乙烯体系的局部序参量, 并据此观察到了聚乙烯静态结晶的两步成核过程。

(2) 利用非平衡分子动力学模拟比较了剪切场存在下的成核路径, 直观给出了流动场诱导密度波动的分子图像, 为实验现象的解释提供了模拟支撑。

(3) 首次使用混合蒙特卡洛方法计算了缠结高分子熔体的成核自由能曲线, 与实验结果进行了比较。分子量不影响聚合物初级成核的自由能势垒高度和临界核尺寸; 但可能由于分子链运动能力的变化, 分子量对成核速率有显著影响。

(4) 研究了在不发生两组分相分离情况下高分子初期结晶行为, 并没有发现旋节线相分离的现象。同时针对刚性棒对高分子结晶的影响进行了系统研究。

关键词: 高分子结晶 局部序参量 分子动力学 蒙特卡洛 成核自由能

ABSTRACT

The annual output of polymer products exceeds 400 million metric tons, and the trade volume of related industries exceeds 500 billion US dollars. Due to the characteristics of light weight, high strength, and easy processing of polymer materials, it has been widely utilized in production, life, research and other aspects. In all polymer products, 70% are semi-crystalline polymers, that is, the polymer material is partially crystalline. The microstructure of semi-crystalline polymers such as crystal size, crystal orientation, crystallinity and other parameters fundamentally determine the performance of the product and affect the performance of the product in mechanical service, electrical devices, and optical components. Therefore, it is particularly important to understand the crystallization behavior of polymers, which helps us to control the microstructure of products and further design materials to improve product quality. In the past half century, the research on polymer crystallization has experienced vigorous development and achieved many results. Based on the classic nucleation theory, the Hoffman-Lauritzen theory describing secondary nucleation was experimentally confirmed under certain conditions. The multi-step crystallization model and spinodal decomposition assisted crystallization developed at the end of the 20th century propose more possible explanation. However, there is no consensus on the crystallization behavior of polymers. The molecular mechanism of the transition from flexible coil to conformational ordered segments during crystallization has not yet been determined. What is the effect of long-chain connectivity on the crystallization? Moreover, previous discussions on the polymer crystallization have focused on the crystalline domains, and the amorphous part accompanying the crystal is equally important but rarely mentioned. What role does the amorphous play in the polymer crystallization process? These are all urgent questions.

The crystallization behavior of spherical particles (such as colloidal particles, metal particles) and small molecule systems provides more ideas for the crystallization research of polymers. Taking colloidal particles as an example, the temporal and spatial resolution of experimental equipment enable to direct observation of nucleation process, and the state of art computer simulation technologies, molecular dynamics simulation and Monte Carlo simulation are able to study the nucleation process. Experimental and simulation studies have revealed the two-step or even multi-step nucleation process which are different with the classical nucleation theory. Among them, bond-orientational order or density fluctuation occur before nucleation. Polymer chain are

more complex than spherical particles, and their crystallization is more difficult, which may be an orderly process of two or even more steps.

Based on the above background, this thesis mainly uses molecular dynamics, Monte Carlo and other molecular simulation techniques to study the nucleation and crystallization behavior of long-chain polymers. The Monte Carlo method can directly sample in the phase space, so that the thermodynamic properties of the system can be directly studied, and the molecular dynamics can track the spatial trajectory of each particle, providing molecular-scale data for the study of crystallization dynamics. The specific research content and research results are as follows:

(1) The homogeneous nucleation process of polyethylene under quiescent conditions is studied using all-atom molecular dynamics simulation. Considering the polymer's unique intra-chain conformation order and inter-chain orientation order structure, a local order parameter O_{CB} was proposed to identify solid-like monomers, hexagonal-like structure and orthogonal nucleus, in the crystallization. We found that during the crystallization of the supercooled melt, the hexagonal-like local ordered structures first appeared. After that, the orthorhombic nuclei emerged inside the hexagonal-like structures, and the appearance of the orthorhombic nuclei was caused by the coalescing of neighboring hexagonal-like structures rather than the standard nucleation process. Therefore, we propose a two-step nucleation model for quiescent crystallization of polymer melts, that is, a nucleation process assisted by local ordered structure fluctuations.

(2) The non-equilibrium molecular dynamics simulation is performed to study the nucleation process of polyethylene under shear flow. Similar to the quiescent case, the polyethylene crystallization also exhibits a two-step nucleation process under external flow. The density fluctuations occur before polyethylene nucleation, and nucleation takes happen within high-density regions. We also found that the density fluctuations originated from the coupling effect of intrachain conformational ordering and interchain orientational ordering. The flow field forces the molecular chain to change from flexible coil to conformational ordered segments, which overcomes the free energy barrier of conformational transformation. At the same time, the flow field causes the conformationally ordered segments to aggregate into high-density regions, which promotes nucleation occur. The order of magnitude increase in nucleation rate under the flow field may be mainly attributed to the unique dynamic path of conformation / orientation order-density fluctuation-nucleation.

(3) The crystallisation of long-chain polymers from their melt is investigated using computer simulation with a coarse-grained model. Using hybrid Monte Carlo simulations enables us to probe the behaviour of long polymer chains. We identify solidlike beads with a centrosymmetry local order parameter and compute the nucleation free-energy barrier at relatively high supercooling with adaptive-bias windowed umbrella sampling. Our results demonstrate that the critical nucleus sizes and the heights of free-energy barriers do not significantly depend on the molecular weight of the polymer; however, the nucleation rate decreases with increasing molecular weight. Moreover, an analysis of the composition of the critical nucleus suggests that intra-molecular growth of the nucleated cluster does not contribute significantly to crystallisation for this system.

(4) We investigate the nucleation and crystallization behavior of a coarse-grained polymer melt within a two-component system, rigid rods and polymers. The structure factor of the initial stage of polymer crystallization suggests that so-called spinodal decomposition assisted nucleation did not occur in our simulation. Meanwhile, we study the influence of length and volume fraction of rigid rod on polymer crystallization, the results indicate that the crystallization kinetics is promoted when the length of rigid rod (l_r) is longer than the persistence length of polymers (l_p), and is depressed otherwise. Besides, it is observed that the thickening of lamellae would be suppressed by the increase in both the volume fraction and length of rigid rods.

The main innovations are summarized as follows:

(1) Combining intra-chain conformational order and inter-chain orientation order, a local order parameter for polyethylene systems was proposed, and the two-step nucleation process of polyethylene under quiescent condition was observed accordingly.

(2) The non-equilibrium molecular dynamics simulations are used to study the nucleation pathway under the shear flow, and the molecular images of density fluctuations induced by the flow field are intuitively provided, which provides simulation support for the interpretation of experimental phenomena.

(3) For the first time, the nucleation free energy profiles of long-chain polymers was calculated using the Hybrid Monte Carlo method. The molecular weight of the polymer does not affect the height of the free energy barrier of the primary nucleation, but the molecular weight has a significant effect on the nucleation rate due to changes in the mobility of molecular chains.

(4) The initial stage of polymer crystallization was studied within a two-component

system without phase separation, and the nucleation growth mode rather than spinodal decomposition upon polymer crystallization was confirmed. Meanwhile, the effects of rigid rods on polymer crystallization were systematically studied.

Key words: Polymer Crystallization, Local Order Parameter, Molecular Dynamics Simulation, Monte Carlo Simulation, Free Energy Calculation.

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 现有成核理论.....	2
1.2.1 经典成核理论.....	2
1.2.2 扩散边界层理论.....	3
1.3 高分子结晶模型.....	4
1.3.1 Hoffman & Lauritzen 模型.....	5
1.3.2 Strobl 多步结晶模型.....	7
1.4 “两步”成核模型.....	8
1.4.1 局部预有序辅助成核.....	9
1.4.2 密度波动辅助成核.....	10
1.5 本论文的研究内容和意义.....	12
参考文献.....	14
第 2 章 数值模拟方法.....	23
2.1 蒙特卡洛模拟.....	23
2.2 等温等压系综.....	25
2.3 伞状采样.....	26
2.4 分子动力学模拟.....	28
2.5 混合蒙特卡洛模拟.....	29
2.6 小结.....	30
参考文献.....	31
第 3 章 全原子聚乙烯模型静态下两步成核行为研究.....	33
3.1 引言.....	33
3.2 计算结果.....	34
3.2.1 PE 静态下的成核过程.....	34
3.2.2 成核过程类六方结构波动与密度变化.....	35
3.2.3 两步成核过程.....	36
3.3 讨论.....	38
3.4 模拟方法及局部序参量.....	39
3.4.1 模拟方法.....	39
3.4.2 局部序参量定义.....	40
3.5 小结.....	42
参考文献.....	43
第 4 章 流动场诱导聚乙烯熔体密度波动辅助成核.....	47
4.1 引言.....	47

4.2 计算模型和局部序参量	48
4.2.1 计算模型	48
4.2.2 局部序参量	50
4.3 计算结果	51
4.3.1 静态条件下的成核结晶路径	51
4.3.2 剪切条件下的成核结晶路径	52
4.4 讨论	56
4.5 小结	57
参考文献	58
第 5 章 缠结聚合物成核自由能势垒的数值计算	63
5.1 引言	63
5.2 计算模型与理论方法	64
5.2.1 计算模型	64
5.2.2 混合蒙特卡洛模拟	65
5.2.3 局部序参量	66
5.2.4 自适应偏势函数的伞状采样	67
5.3 计算结果	69
5.3.1 缠结聚合物的自由能曲线	69
5.3.2 直接分子动力学模拟结果	70
5.3.3 反应坐标的选取	71
5.4 讨论	73
5.5 小结	75
参考文献	76
第 6 章 数值模拟研究刚性棒对高分子结晶的影响	83
6.1 引言	83
6.2 计算模型	84
6.3 计算结果与讨论	86
6.3.1 聚合物结晶的初期行为	87
6.3.2 刚性棒对高分子结晶的影响	90
6.4 计算结果讨论	91
6.5 小结	93
参考文献	94
第 7 章 总结与展望	97
致 谢	101
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	103

第1章 绪论

1.1 引言

全球高分子行业生产约 4 亿吨高分子材料，每年的总销售额约为 5000 亿美元，其中 70% 是半结晶聚合物^[1-2]。通过对分子结构的设计（如链长和支链分布）来调整结晶行为，使得聚合物材料的性能（例如力学、光学性能）在过去的几十年中得到了很大的提高。聚乙烯(PE)可能是最好的例子之一，它以超强的性能不断超越我们的期望，已经成功替代油箱，管道和防弹衣^[3-6]等各个领域的传统材料。高分子产品得宏观性能往往决定于微观的晶体结构，包括晶粒尺寸，晶体取向程度等；半晶高分子材料的结晶过程因此对材料性能有重大影响，而了解聚合物结晶的机理变得至关重要。最早的高分子结晶理论是 Hoffman-Lauritzen(HL)在 1960 年提出的^[7]，距 Keller 发现 PE 折叠链单晶仅三年。经过 60 年来的多次扩展和修正^[9]，HL 理论已成为使用最广泛的模型，其预测的片晶厚度和增长速率的理论表达式已经在某些条件下被实验证实。尽管如此，HL 理论一直受到各种新模型和新观点的挑战^[10-11]。

1979 年在剑桥举行的 Faraday 讨论是聚合物结晶领域的重要成果^[12]，那之后 HL 模型引起了人们的更多关注和讨论。1992 年 Armistead 和 Goldbeck-Wood 在综述中全面讨论了聚合物结晶的理论模型^[13]。从 1990 年代初期开始，基于散射实验技术的新结果表明，预有序或前驱体先于结晶出现^[14-18]。Olmsted 等研究者^[19]和 Strobl 教授等^[20-21]分别提出了旋节线分解辅助成核模型和多步结晶模型，以挑战 HL 模型在描述高分子结晶行为中的不全面。这些新的现象和模型在 21 世纪以来的 20 年间引发了激烈的讨论^[22-25]，但对高分子结晶行为的理解还未达成共识。由于高分子结晶理论基本上是基于经典成核理论(CNT)发展而来的^[39-41]，因此本章中在中，我们首先简要介绍经典成核理论和包括扩散边界层理论(DIT)^[42-45]的非经典成核理论(Non-CNT)。之后介绍高分子材料结晶模型，其中简要介绍 HL 模型^[9]和 Strobl 多步结晶模型的基本概念。HL 模型是描述聚合物晶体生长或二次成核的理论，具有与 CNT 相似的物理图像^[13,34]，而 Strobl 的多步结晶模型是近年来在高分子界广泛讨论的典型非经典成核模型。Strobl 的模型强调了中间体的存在，但没有像经典成核理论和 HL 模型那样对成核和生长进行详细描述。最后，我们介绍最近的“两步”成核模型，包含由密度涨落^[46-47]或键取向有序(BOO)^[48-49]作为预有序结构的情况。尽管两步成核模型主要在胶体粒子体系和生物大分子体系种被提及，但这些两步成核模型可能也适用于高分子结晶行为的描述。

1.2 现有成核理论

对成核的描述通常可以分为两类：热力学和动力学描述^[53]。成核的热力学描述可以追溯到 18 世纪 70 年代，当时吉布斯提出了热力学理论^[39-40]。成核的热力学驱动力是液体和固体之间的自由能差。后来，Volmer 和 Weber^[54]提出了成核的动力学模型，Farkas^[55]，Volmer^[56]，Becker 和 Döring^[57]，Frenkel^[58]，Turnbull 和 Fisher^[41]和其他研究者进一步发展了成核的动力学描述。CNT 提供了一个简单的框架来解释结晶现象。由于 CNT 具有合理的假设和灵活性，因此被广泛应用于多种体系的成核行为研究，并已成功预测了某些体系在一定条件下的成核速率；但是，正因其模型过于理想化，导致理论预测与实验结果之间出现差异^[59-60]。在这一部分中，我们将简要介绍 CNT 和其他 Non-CNT。

1.2.1 经典成核理论

CNT 的一个关键假设是小尺寸的晶核具有与宏观晶体相同的物理特性（如密度/组成/结构），并且晶核和液相之间存在清晰的密度边界（图 1.1(a)）。均相成核过程中形成半径为 r 的晶核，此时系统的吉布斯自由能变化 ΔG 由下式给出，

$$\Delta G = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta g_{sl} + 4\pi r^2 \sigma \quad (1.1)$$

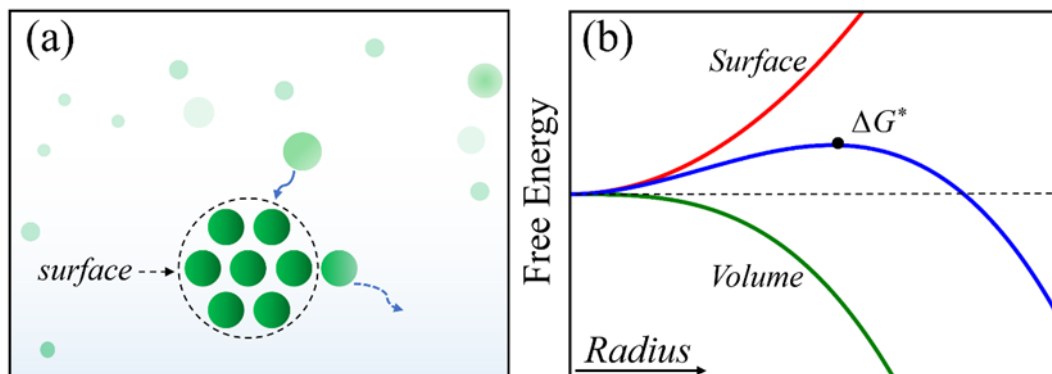


图 1.1 (a)CNT 的示意图，其中晶核具有与宏观晶体相同的性质，晶核与母相之间存在清晰的边界，粒子在晶核表面生长或脱落的变化是一步过程。(b)根据等式 1.1 中自由能表达式绘制的自由能变化曲线，其包含界面和体积的贡献。

其中 Δg_{sl} 和 σ 分别是晶核与周围母相之间的体积自由能密度差和界面自由能。这三项的演变在图 1.1(b)中进行了示意性说明，式(1.1)中的体积和界面项对自由能有相反的贡献，通过对自由能求偏导， $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ ，可以获得临界核的半径 r^* 以及

对应的临界自由能势垒 ΔG^* 。

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta g_{sl}} \quad (1.2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta g_{sl})^2} \quad (1.3)$$

利用势垒 ΔG^* 并假设成核过程是一个可逆过程^[61], CNT 给出了成核速率 I 的数学表达式, 成核速率也常常用于比较 CNT 的理论预测与实验测量值的吻合情况。成核速率首先由 Becker 和 Döring^[57] 的半定量方法得到, 后来 Turnbull 和 Fisher^[41] 根据绝对反应率得出,

$$I \cong \frac{NkT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_\eta}{kT}\right) \quad (1.4)$$

其中 ΔG_η 是粒子活化能, 其与粒子运动能力相关, 可以表征单位时间内出现在晶核单位表面积上的概率, N 是系统中粒子的总数。 k 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度, h 是普朗克常数。

借助于上述从 CNT 推导的方程式, 可以定性描述成核过程, 但是却难以定量与实验上多种体系的成核速率对应。与实验结果的差异主要是由于 CNT 如下不足造成的: i) 即使系统接近旋节线相分离的临界点, 也始终存在成核势垒; ii) 晶核即使很小也总是具有与宏观的“相”相同的性质, 并且晶核与母相之间存在清晰的界面; iii) CNT 用无限大平面的界面自由能去表示成核初期的弯曲晶核表面的界面自由能^[57,59]。为了解决实验与理论的分歧, 许多理论逐渐发展起来。其中扩散边界层理论和密度泛函理论被广泛接受。

1.2.2 扩散边界层理论

图 1.2(a) 显示了 CNT 中密度以及自由能密度分布图, 其中假定晶核与母相之间存在清晰的边界。CNT 理论模型中将两相界面处理为阶跃函数的形式导致理论预测和实验结果之间的成核速率差异高达几个数量级^[60-61]。为了解决这个问题, Gránásy^[42-44] 和 Spaepen^[45] 在上世界 90 年代初提出了扩散边界层理论 DIT, 该模型提出在晶核与母相之间存在一个厚度为 d 的界面层, 而不是 CNT 中厚度为 0 的尖锐边界。如图 1.2(b) 所示。与 CNT 相似, 在 DIT 中成核的自由能变化是由半径为 r_s 的晶核和厚度为 $d = r_l - r_s$ 的界面层贡献的, 可写为,

$$\Delta G = 4\pi \int_0^{r_s} r^2 (g_s - g_l) dr + 4\pi \int_{r_s}^{r_s+d} r^2 [g_i(r) - g_l] dr \quad (1.5)$$

其中 g_s , g_l 和 $g_i(r)$ 分别是晶体, 液体和界面层的自由能密度。如图 1.2(b) 所示,

$g_i(r)$ 不是常数，而随 r 的变化而变化。但实验中往往很难以去估计界面自由能密度的真实分布。作为一种替代方法，如图 1.2(c)所示引入了阶跃函数以简化数学处理。则成核的自由能可以表示为，

$$\Delta G = -\frac{4\pi r_s^3}{3} \Delta g_{sl} + \frac{4\pi}{3} \left[(r_s + d)^3 - r_s^3 \right] \Delta g_{il} \quad (1.6)$$

其中 Δg_{sl} 和 Δg_{il} 分别是固/液和界面层/液相的自由能密度差。使用与 CNT 类似的方法，可以获得临界核半径和成核势垒。DIT 已证明其能够很好地预测包括氧化物玻璃和金属玻璃在内的各种体系的成核速率^[62-63]。然而，DIT 是一种维像的热力学模型，扩散界面层是未经证明的特定假设，也缺乏详细的分子信息。

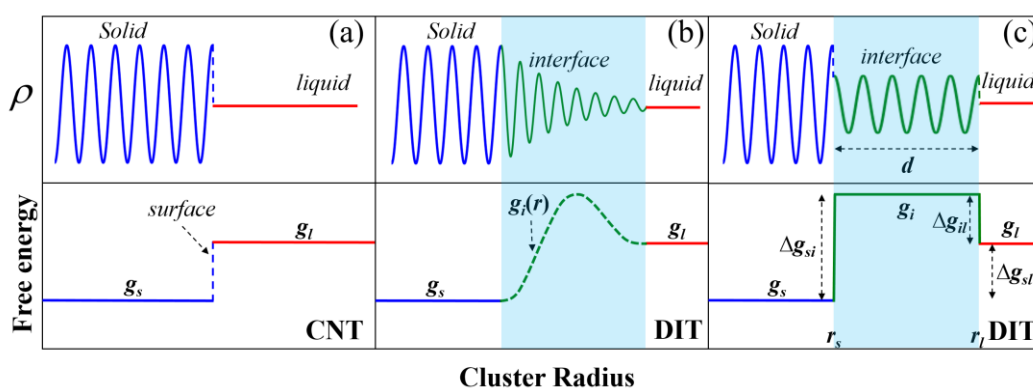


图 1.2.(a)在 CNT 的假设中晶核具有与晶体相同的密度，并且固/液相之间存在清晰的边界。密度 ρ 的周期性振荡表示晶体内的有序，而液相中密度为恒定值。下面对应图中曲线分别是固态 g_s 和液态 g_l 的自由能密度。(b)DIT 中可能的密度分布和相应的自由能密度分布，界面自由能密度是核半径的函数；(c)以阶跃函数形式近似 DIT 中的界面。 g_i 是界面的自由能密度， Δg_{si} 、 Δg_{il} 和 Δg_{sl} 分别是固相/界面层，界面层/液相和固相/液相的自由能密度差。界面层厚度记为 d 。

近几十年来，经典密度泛函理论(cDFT)被用于研究气-液和液-固转变中的成核现象。该方法在数学是严谨的，唯一需要知道的是分子间的相互作用势，通过 cDFT 方法已经计算了包括临界核尺寸，密度分布以及临界巨正则势等^[64-70]。使用 cDFT 进行聚合物结晶的研究正在进行，由于与本论文工作关联不大，所以在此不做详细介绍。

1.3 高分子结晶模型

CNT 和 Non-CNT 主要为了理解小分子的初级成核行为而发展出来的模型，它们也极大地影响了聚合物结晶理论的发展。本节将简要概述聚合物结晶模型，包括 Hoffman-Lauritzen 模型和 Strobl 的多步结晶模型。

1.3.1 Hoffman & Lauritzen 模型

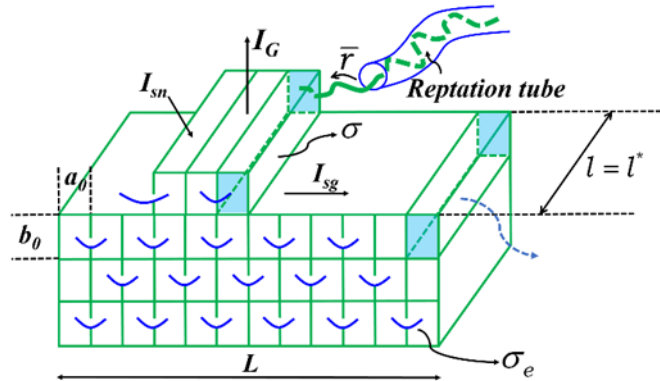


图 1.3. HL 理论中提出的二次成核和生长模型。这些参数包括生长界面宽度 L ，成核率 I_{sn} ，扩展速率 I_{sg} ，折叠表面 σ_e 和侧表面 σ 的自由能密度以及构象有序链段长 l 。 a_0 和 b_0 分别是构象有序链段截面的宽度和厚度。

受到 CNT 的启发，Hoffman 和 Lauritzen^[7,9]提出了次级成核理论来解释具有折叠链的高分子结晶过程^[8]。诚然，CNT 处理初级成核，而 HL 理论描述了具有生长表面的次级成核或晶体生长过程。但是与 CNT 类似，HL 理论将高分子结晶描述为一种动力学可逆的反应过程，构象有序链段附着在晶体生长前端使晶体生长亦或从晶体生长前端脱离而使晶体消融。

HL 理论用表面成核速率 I_{sn} 和界面拓展速率 I_{sg} 来描述晶体的生长(见图 1.3)。在表面成核过程中，长度 l 等于生长表面宽度的第一条构象有序链段附着在光滑的生长前端，其体自由能的增加为 $a_0 b_0 l \Delta g$ ，由于两个侧表面的出现而损失了 $2 b_0 l \sigma$ 的侧表面自由能，其中 a_0 和 b_0 分别是构象有序链段的宽度和厚度， Δg 是聚合物晶体和聚合物熔体之间的自由能密度差， σ 是侧表面的自由能密度。其他构象有序链段的进一步生长要求分子链来回折叠，每次折叠的自由能增量均为 $a_0 b_0 l \Delta g$ ，而由于折叠出现端表面，其带来自由能的增加为 $2 a_0 b_0 \sigma_e$ ， σ_e 是折叠链表面的自由能密度。该过程最终导致在生长表面上聚合物以 I_{sn} 的成核速率发生表面成核。之后，生长前端逐渐被其他的构象有序链段覆盖，而界面拓展速率 I_{sg} 表征生长前端被完全覆盖的速率。重复上述过程使得晶体以 I_G 的生长速率逐层生长。

与 CNT 动力学方法中 Turnbull 和 Fisher 的处理相似^[41]，HL 模型采用正向和反向反应（附着和脱离）来研究次级成核过程^[9]。根据 HL 模型，第一根构象有序链段的附着和分离速率($v=1$)由下式给出：

$$A_0 = K \exp(-2b_0 \sigma l / kT) \quad (1.7)$$

$$B = K \exp[-a_0 b_0 l (\Delta g) / kT] \quad (1.8)$$

其中因子 K 是与链段运动相关的尝试附着或分离的频率。堆积其他构象有序链段($v \geq 2$)会创造折叠表面, 其使得自由能增加 $2a_0b_0\sigma_e$, 因此, 向前的生长由下式给出

$$A = K \exp(-2a_0b_0\sigma_e / kT) \quad (1.9)$$

在这些向前和向后反应速率下, 与构象有序链段长度 l 相关的稳态通量为,

$$S(l) = N_0 A_0 (1 - B / A) \quad (1.10)$$

其中 N_0 是反应物, 即构象有序链段的数量。 $S(l)$ 也可以理解为厚度为 l 的晶体的概率密度分布^[13]。因此, 晶体的平均厚度可以表示为:

$$\langle l \rangle = l^* = \frac{\int_{2\sigma_e/\Delta g}^{\infty} l S(l) dl}{\int_{2\sigma_e/\Delta g}^{\infty} S(l) dl} = \frac{2\sigma_e}{\Delta g} + \delta l \quad (1.11)$$

其中 δl 解释了片晶厚度的波动, 而积分的下界是热力学方法得出的最短链段长度。实验观察到的片晶厚度在 HL 模型解释为动力学主导的过程, 在结晶时, 厚度为 l^* 的片晶具有最快的生长速率。如果构象有序链段长度短于或长于 l^* , 成核速率将非常慢。

关于生长速率 I_G , Hoffman-Lauritzen 模型预测了在不同过冷度下的三个生长区间, 其生长速率可以分别表示为 $b_0 I_{sn} L$, $b_0 (2I_{sn} I_{sg})^{1/2}$ 和 $b_0 I_{sn} (n_{III} a_0)^{[9]}$ 。 n_{III} 取值在 2.0-2.5 之间。在不同状态下 I_G 的详细形式可以在最好的 HL 模型中找到^[9], 这里不再讨论。经过数十年的研究, 获得了方程(1.8-1.12)中所提到的微观参数, 由 Armistead 和 Hoffman 对其进行了总结^[71]。

无疑, HL 模型构建了理解高分子结晶的良好框架, 该框架不仅描述了链折叠的发生方式, 而且还提供了片晶厚度 l^* 和生长速率 I_G 的表达式, 可以与实验观察结果进行比较。但是, HL 模型受到许多近期实验和模拟研究的挑战^[19,21]。不断有新的模型提出以理解高分子结晶行为, 例如 fine-grained model^[10], Point 的 multi-path model^[11,72], Sadler-Gilmer model^[73-75], Hikodaka 提出的 Sliding diffusion model^[76-77], Wunderlich 提出的分子成核模型^[78], Hu 的链内成核模型^[79] 和 Muthukumar 的连续模型^[27]等。这些理论方法为某些特定情况的结晶提出了解决方案, 例如伸直链晶体和单链成核, 或者着重于解释某些参数对结晶的影响, 如分子量和浓度的依赖性。诚然, 这些理论在某些特定情况下是自洽的, 并提供了对高分子结晶的理解, 但这些模型更多应该被视为 HL 模型的补充或扩展。

由于 HL 模型本质上是基于 CNT 的, 因此它自然延续了 CNT 的所有局限性, 例如上述中假设晶核与液体之间存在清晰界面。此外, 由于聚合物的长链性质, 在此必须强调以下几点: i)HL 模型假定长度 l 的构象有序链段附着在生长前

端或从生长前端分离，但是没有提到链段构象有序如何发生的。ii)与球形粒子或小分子不同，聚合物结晶需要考虑链的连结性。因此，现有描述成核过程的理论仍不完美。

1.3.2 Strobl 多步结晶模型

DIT 的提出克服了 CNT 中由于不恰当假设带来得不足，研究者们开始考虑到聚合物熔体/溶液和晶体之间可能也不存在清晰的边界。Strobl^[21]提出的多步结晶模型是最近二十年来高分子结晶领域讨论最广泛的模型之一（图 1.4）。

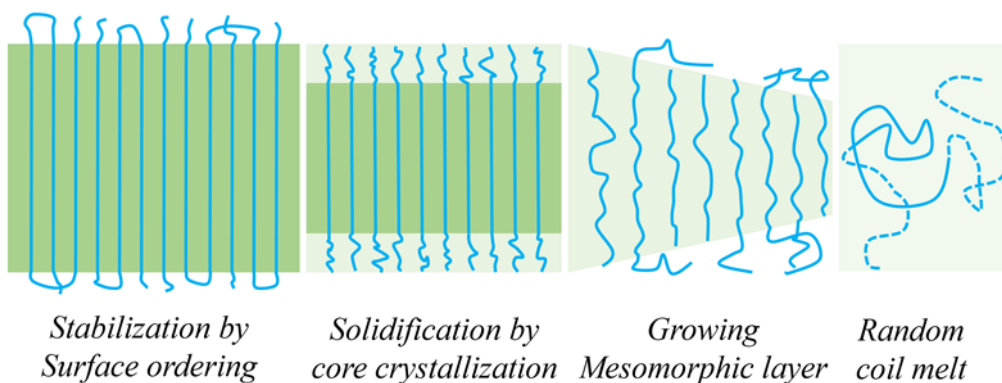


图 1.4. 多步结晶模型示意图，结晶过程经历了熔体，mesomorphic 相，粒状晶体直至最终的片晶。

在多步结晶模型中，提出了由取向有序分子链段组成的 mesomorphic 相 (介晶相)，其位于聚合物熔体与晶体生长前端之间，结晶是从熔体到 mesomorphic 结构再到晶体的多步过程，而不是一步直接从熔体或溶液变成晶体的过程，伴随这种液体-mesomorphic 结构-晶体转变，体系的密度不断增加，这会降低构象有序链段的扩散速率，从而形成厚度受限的亚稳晶体而不是伸直链晶体。多步结晶模型假设 mesomorphic 层是一个具有自由能密度为 g_m 的独立相。与熔体 g_a 和晶体 g_c 的自由能密度相比，该关系式为，

$$g_a > g_m > g_c \quad (1.12)$$

也就是说，介晶相相对熔体更加稳定。

片晶厚度即生长速率与温度的依赖关系是检验不同理论有效性的关键可测量参数。关于片晶厚度，HL 模型和多步结晶模型均可由 Gibbs-Thomson 方程去表示平衡熔点、结晶温度与片晶厚度之间的关系，

$$T(l) = T_f^\infty - \frac{2\sigma_e T_f^\infty}{\Delta h_f} \frac{1}{l} \quad (1.13)$$

其中 T_f^∞ 是平衡熔点， Δh_f 表示熔融焓。但是在多级模型中由 T_c 代替 T_f^∞ ，这里 $T_c > T_f^\infty$ 。对于生长速率，HL 模型预测的增长率与过冷度之间关系为 $\Delta T = T_f^\infty - T(l)$ 。Strobl 的多步结晶模型与此不同，其引入零生长温度 T_{zg} 进行修正。可以在其他地方找到这两种模型之间差异的详细说明^[20]。

多步结晶模型的实验证据主要来自间规聚丙烯和聚 ϵ -己内酯等多种聚合物的结晶和熔融线的斜率。最近，结合原位显微红外显微和微焦点 X 射线微衍射，课题组其他实验工作中观察到球晶的生长前沿存在构象有序层^[81]。对 *iPB-1* 中 form I 晶型生长的记忆效应也表明在生长前端存在预有序熔体^[82]。这些有序的熔体层是否为 mesomorphic 结构尚不确定，但至少与 DIT 相似。多步结晶模型引入了中间状态，这导致动力学路径与单步 HL 模型明显不同。即使“mesomorphic 相”的定义仍然存在疑问^[23]，但它仍为进一步理解高分子结晶提出了新的观点。

1.4 “两步”成核模型

在经典成核理论中，晶核形成和重组从而转变成新相被认为是同时发生。由此假设而来的结果是仅用一个序参量，如密度或结构，来描述相变过程。然而，越来越多的实验证据表明，非晶的团簇首先出现（密度与母体不同），然后重组以形成晶体（再发生结构有序）；同时也有报导先出现局部有序结构再发生密度的变化^[83-85]。这样的成核过程至少需要两个序参量，包括密度和结构，以区分晶区和非晶。研究者用“两步”成核模型来解释这样的成核过程。这里的“两步”不是必要的限制，真实的成核过程也可以是多步的，在此借用这个名称来强调中间状态的重要性。已有报道的聚合物结晶中出现具有液晶有序的前驱体结构，这样的成核结晶可以归纳为两步成核模型^[19,86]，在出现的前驱体中可能包含了构象有序，取向有序亦或是密度波动。此外，基于同位素标记和 ^{13}C 双量子固体核磁 (NMR) 结合的最新研究表明，聚合物链在进一步排列到生长前沿之前倾向于形成纳米级别的预有序团簇结构^[87-89]。

The Oswald's stage rule 指出相变可能通过能量最低的结构中间体发生，以使得相变过程在动力学上更加有利，而不是直接从初始状态转变到最终的稳定状态^[90-94]。近几十年来报道的“两步成核”现象表明，通过中间态结构的相变是一种广泛的成核路径^[46,48,93]。如图 1.5(a)所示，CNT 中假设所有序参量在结晶过程中同时转变。而在两步成核模型中，序参量，如密度和结构，会发生先后的变化。最近的研究讨论了两种不同的两步成核方案，其中高密度液相作为前驱体或 Bond-Orientational Order（键取向有序 BOO）作为成核前驱体辅助成核^[83,95-96]。

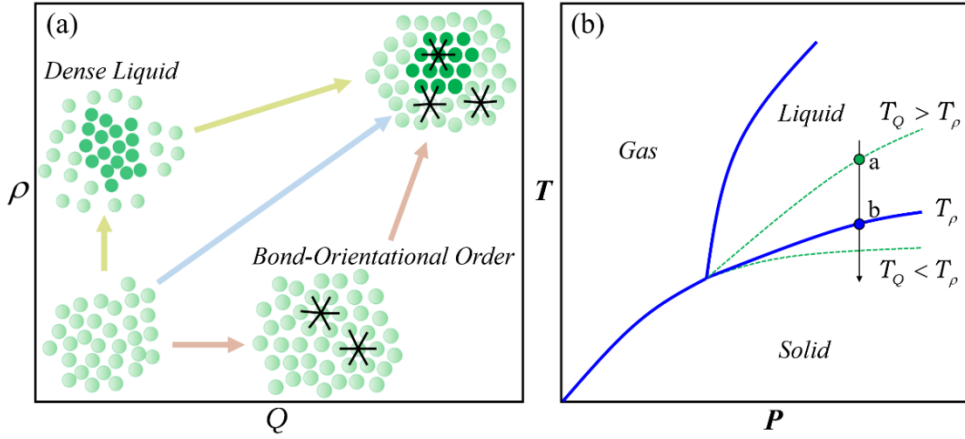


图 1.5. (a) “一步”和“两步”成核模型的示意图，其中 ρ 是密度， Q 是键取向有序或其他局部结构有序的序参量。蓝色箭头表明密度和结构同时转变的“一步”成核过程。黄色和红色箭头分别表示两种以高密度液体或键取向有序结构为前驱体的“两步”成核模型。(b) 在温度 (T) 和压力 (P) 相空间中固液气相图的示意图。绿色虚线表示液体和键取向有序的可能边界。

1.4.1 局部预有序辅助成核

键取向有序(BOO)由 Nelson 和同事提出^[97-98]，旨在识别没有长程有序的局部有序结构。后来被 Frenkel 和其同事将 Steinhardt 序参量推广^[97,99-100]，该局部序参量在模拟和实验工作中经常用于粒子的分类，能有效识别类固体或类液体粒子，

$$Q_n(i) = \left(\frac{4\pi}{2n+1} \sum_{m=-n}^{+n} |Q_{nm}(i)|^2 \right)^{1/2} \quad (1.14)$$

$$Q_{nm}(i) = \frac{1}{N_{(i)}} \sum_{j=1}^{N_{(i)}} Y_{nm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) \quad (1.15)$$

$Y_{nm}(\theta_{ij}, \phi_{ij})$ 是球谐函数， θ_{ij} 和 ϕ_{ij} 是中心粒子 i 与 $N_{(i)}$ 相邻粒子在一定截断半径内的极角。由于晶体同时具有平移对称性和旋转对称性，其分别可以用密度 ρ 和键取向有序参数 Q 作为序参量，因此一步模式的经典成核理论指出结晶过程中 ρ 和 Q 的变化同时发生且耦合在一起。在“两步”成核模型中，BOO 和 ρ 可以解耦并分别温度 T_Q 和 T_ρ 下发生，如图 1.5(b) 所示。根据 T_Q 和 T_ρ 的相对高低，可能观察到三种不同的结晶过程。(i) 如果 $T_Q > T_\rho$ ，则当系统冷却到区域 $T_\rho < T < T_Q$ 是发生键取向有序变化（图 1.5(b) 中的黑色箭头表示路径）。在这里，BOO 的出现并不一定与 ρ 同步进行。进一步降低温度至 $T < T_\rho$ ，可以观察到体系开始结晶，在此期间由于键取向有序结构与晶体之间对称性的匹配情况可以促进或抑制结晶。(ii) 如果 $T_Q < T_\rho$ ，将系统降温会直接出现结晶，在此期间密度有序和 BOO 能相互耦合。此过程属于一步的 CNT 范畴；(iii) 如果 $T_Q < T_\rho$ ，BOO 仍然可能与

密度解耦首先出现。由于结晶是很强的一级相变，因此成核势垒的存在可能会抑制成核直到一个很高的过冷度 $T_c < T_o$ [49]。相反，BOO 本质上是局部有序，没有较大的自由能势垒来阻止其发生。在这种情况下，BOO 可以在结晶开始之前出现，这可以帮助或阻止结晶。第(iii)情况在聚合物中可能是相当普遍的，因为聚合物的均相成核通常发生在大的过冷度下 $\Delta T = T_m^o - T_c$ ，其中 T_m^o 和 T_c 分别是平衡熔点和结晶温度。等规聚丙烯(iPP)[102]，等规聚苯乙烯(iPS)[103]和等规聚 1-丁烯(iPB-1)[104]的均相成核温度分别约为 107°C，102°C 和高于 140°C。即使是在聚合物中结晶速率最快的 PE，均相成核时过冷度仍然超过 55°C[105]。

BOO 对结晶的辅助作用可能源于两个因素，结构和界面匹配。首先是 BOO 和晶体之间的结构相似性。BOO 和晶体都具有旋转对称性，如果它们的对称性相同或接近，则从 BOO 发生结晶只需要粒子位置的局部调整，这种情形下 BOO 促进结晶。如果它们的对称性彼此之间严重不匹配，则 BOO 可能会抑制结晶[106-107]。第二个原因是界面润湿效应诱导结晶[48,108]。由于 BOO 是液相和晶体之间的结构中间物，如果成核在 BOO 区域内发生，则 BOO 作为液体和晶核之间的界面层存在，可以降低界面自由能带来的能量增加，因此促进成核。界面润湿诱导的结晶与 DIT 或 Strobl 的多步结晶模型非常相似。

在聚合物结晶中，很少提及 BOO 作为局部有序结构。相反，构象有序如 *gauche-trans* 和 *coil-helix* 转变是高分子科学中的一个基本概念[109-111]，这些也都是局部有序结构。*coil-helix* 转变是链内构象有序，可以得到一维晶体状结构，这可能无法视为 BOO。类似于 BOO 局部结构有序，链内构象有序和链间相互作用都可能都应出现在聚合物中。

1.4.2 密度波动辅助成核

另一种两步结晶图像是密度波动辅助成核。如该模型所描绘的，密度或浓度波动首先发生，导致均匀的体系中出现两种不同的液态，即高密度和低密度（浓度）液体，而晶体成核随后出现在高密度区域[46,112-115]。由于相分离和结晶在聚合物溶液中本来就存在，而在具有多种组分的共混物和共聚物中，此种图像也是被广泛接受的。在实验中已经观察到了相分离和结晶之间可能发生耦合和竞争[116-123]。在单组分体系内是否也存在相分离进而出现高密度和低密度液体区域目前还未达成共识。从 1990 年代初开始，Kaji 和同事[86,124]报道了一系列聚合物在温度略高于 T_g 的温度下会发生相分离，而 Ryan 和他的同事指出在低过冷条件下在 PE 和 iPP 体系结晶前存在密度波动和相分离[16,125-126]。Olmsted 等人[19]进一步提出了旋节线分解辅助结晶的理论。他们考虑了涉及结晶的两个有序参数，密度和构象，自由能密度为：

$$g = g_0(\bar{\rho}) + g_*(\bar{\rho}, \rho^*) + g_\eta(\eta, \bar{\rho}, \rho^*) \quad (1.16)$$

其中 $g_0(\bar{\rho})$ 是具有无规构象的熔体自由能密度, $\bar{\rho}$ 是平均质量密度, $g_*(\bar{\rho}, \rho^*)$ 是结晶的朗道自由能, ρ^* 是晶体密度的傅立叶展开的系数, $g_\eta(\eta, \bar{\rho}, \rho^*)$ 描述链构象的贡献, η 指构象状态从 0 (蜷曲) 到 1 (螺旋) 平滑变化。该理论预测, 构象有序与密度相互作用, 首先导致熔体中出现液-液相分离 (LLPS), 随后在高密度区域中发生结晶。LLPS 的物理图像在这里以构象有序为一个序参量, 类似于 BOO 加上密度波动引起的相分离。但是由于基于散射技术的实验结果受到其他研究的质疑^[127-128], 因此旋节线分解辅助结晶模型并未被广泛接受。

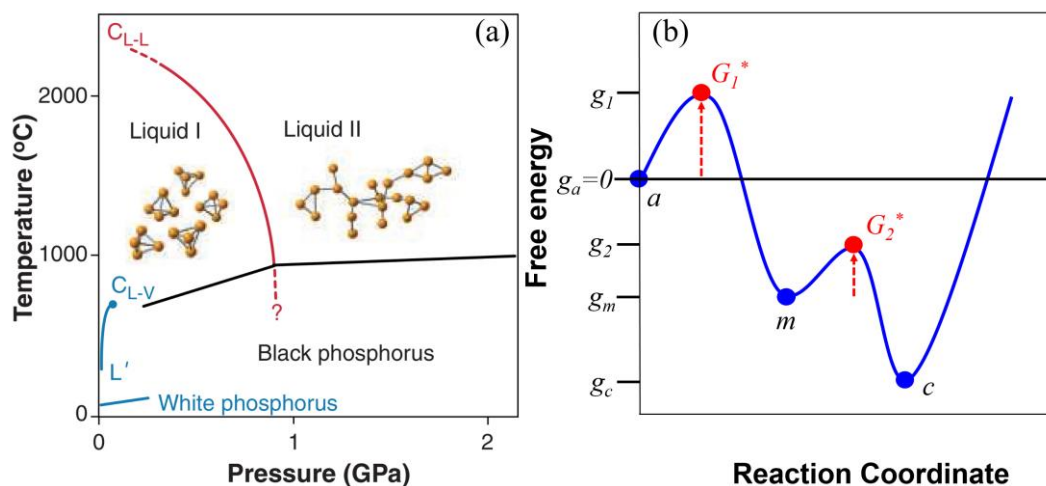


图 1.6. (a)磷的温度-压力相图。磷存在两种不同的液相, 且能够发生液液相转变, 其中红线表示两液相共存。(b)从均匀熔体状态 a 或非均匀熔体状态 m 开始的结晶过程其自由能示意图, c 是最终的晶态。 G_1^* 和 G_2^* 表示自由能势垒。

单组分体系是否可以相分离为两种结构或密度不同的熔体/液体? 单组分体系是否存在液体或玻璃态的多态性? 为了回答这些问题, 我们将目光转向球形粒子和小分子材料, 答案是这种现象确实可能存在。在压力-温度空间相图中^[129], 有很多材料在单组分表现出液体或玻璃态的多态性。众所周知的例子是水^[130], 它具有高和低密度的液相以及相应的玻璃态结构。即使对于磷这样的原子材料, 也已经报道了存在多种液体状态^[131]。图 1.6(a)显示了磷两种不同液态的相图。如果原子和小分子材料具有多种液态和玻璃态结构, 似乎预示着在单组分聚合物中也可能存在 LLPS。

Rastogi 等人在压制聚(4-甲基-1-戊烯)时^[132-133] 直接证明了两种非晶相的存在, 虽然两种液态之间的 LLPS 未被观察到。各种聚合物的记忆效应研究也支持存在不同的液体, 尽管其结构尚不清楚^[134-136]。例如, 加热反式 1,4-聚异戊二烯 (TPI) 的 β 和 α 晶到平衡熔点以上, β 晶的熔体在冷却后表现出更强的记忆效应, β 晶的熔体种会诱发 α 晶而非 β 晶的成核, 而熔融后的 α 晶则完全失去了记

忆效应^[136]。在熔融的 iPP mesophase 和 α 晶中也观察到了不同的记忆效应^[134-135]。不同的晶型熔融成为不同的熔体，类似于两种水和两种不同的冰之间的关系。关于记忆效应，Muthukumar^[137]提出在完全无规熔体和晶体之间存在非均匀的熔体，正如同中间有序结构；并提出了各个状态之间的自由能示意图如图 1.6(b)所示，其中 a 、 m 和 c 分别表示初始均匀非晶熔体，亚稳态非均匀熔体(MIM)和最终稳定晶体。Muthukumar 指出 MIM 可能源自 COS 的取向波动或局部聚集。这些努力强烈暗示了聚合物熔体可能存在多种结构，这些不同结构熔体的存在为 LLPS 提供了可能的图像。

1.5 本论文的研究内容和意义

聚合物体系由于高分子长链结构带来的柔性和连结性，使得其动力学行为与其他球形粒子，小分子体系存在巨大的区别且依赖于分子链的长度、刚性及分子量的分散度。与此同时，由于高分子体系种类繁多，涉及的分子内、分子间相互作用复杂，如链内氢键、链间氢键以及长程库伦相互作用等，单一聚合物体系研究中得出的结论似乎难以推广到所有的高分子体系中。针对于高分子材料的结晶行为，如本章的介绍所述，存在着诸多争论，如高分子的成核是否是两步成核过程？如果经典成核理论适用于聚合物的结晶，高分子熔体结晶时分子量如何影响结晶行为？临界核尺寸、成核速率等是否会受到分子量的影响？实验中观察到的“SAXS before WAXS”现象背后微观分子机理是什么？

尽管实验技术的发展已经可以原位检测微米空间尺度、毫秒时间尺度的信息，但对于成核过程的研究而言，实验手段仍有局限。除此之外，对于均相成核过程的实验研究本身困难重重，制备不含任何杂质的样品且保证没有界面影响并不容易。相较于实验手段，计算机模拟能够得到更加微观的分子结构，为实验现象提供更加详实的信息。同时，在模拟中实现均相成核过程是相对容易的，亦能方便控制聚合物的分子量、分子量分布、刚性等参数，可能得到比实验工作中更加纯粹的结果。当然，计算机模拟研究也存在很多局限，比如根据计算资源所能模拟研究的体系大小受到限制，模拟时长受到限制。此外，由于成核本身是一个低概率的随机事件，在模拟的空间尺度下很难发生，这也为模拟研究带来一定的挑战。尽管模拟研究也存在缺陷，但其能提供的微观信息促使我们开展了关于聚合物成核结晶过程的一系列研究，既有热力学性质的探究，亦包含动力学过程的探讨。本论文的主要研究内容如下：

(1)对全原子聚乙烯模型的静态结晶行为进行研究，着重关注其成核结晶的动力学过程。通过引入局部序参量识别模拟体系中的类六方和类正交单体，系统研究了聚乙烯体系静态下两步成核的动力学过程，其中类六方结构作为中间结构

辅助成核。成核过程中发生的局部有序结构聚集促进了晶核的侧向生长和沿分子链方向伸长，我们认为这样的成核方式可能是柔性长链体系相转变的普适过程。

(2)对比研究了在剪切外场下，全原子聚乙烯体系非平衡条件下的成核结晶过程。利用同样的局部序参量，我们发现随着剪切施加的温度不同，聚乙烯的两步成核过程经历了不同的路径，当剪切施加的温度在熔点以下时，成核结晶与静态相似，只是外场的存在促进链内构象转变加速了结晶过程。而当剪切施加在高于平衡熔点时，体系中会出现高密度区，随后成核在高密度区发生。即密度波动作为成核的中间过程。这也有可能是实验中观察到“SAXS before WAXS”的原因。

(3)基于粗粒化聚乙烯醇(CGPVA)模型，并引入伞状采样模拟技术研究缠结高分子熔体成核自由能曲线，确定了在我们研究的链长范围内成核势垒、临界核尺寸不随分子量的增加而发生变化，而成核速率随分子量的增加而降低。同时，对于实验中报导的链间成核和链内成核做了研究，发现粗粒化模型中均为链间成核，而实验上所观察到的一些现象，一方面可能由于模拟中链长不够没能重现，也可能依赖于特殊的高分子体系。

(4)基于 CGPVA 模型，在模拟体系中引入不同长度和不同浓度的刚性棒，研究了不发生两组分相分离情况下的高分子熔体成核结晶。通过对结晶初期静态结构因子的变化规律分析，我们发现聚合物成核结晶在初期更可能为成核-生长模式，而不是旋节线相分离模式，而实验中静态下观察到“SAXS before WAXS”可能源于成核结晶初期晶粒尺寸小，晶核数目少。同时我们还系统研究了刚性棒对高分子结晶的影响，包括生长速率和片晶厚度等。

参考文献

- [1] Neufeld L, Stassen F, Sheppard R, Gilman T. The new plastics economy: rethinking the future of plastics[C]. World Economic Forum, 2016.
- [2] Geyer R, Jambeck JR, Law KL. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science advances, 2017, 3: e1700782.
- [3] Chanda M, Roy SK. Industrial polymers, specialty polymers, and their applications[M]: CRC press, 2008.
- [4] AlMa'adeed MA-A, Krupa I. Polyolefin compounds and materials[M]: Springer, 2016.
- [5] Ugbolue SC. Polyolefin fibres: structure, properties and industrial applications[M]: Woodhead Publishing, 2017.
- [6] Park JH, Rutledge GC. 50th anniversary perspective: Advanced polymer fibers: High performance and ultrafine[J]. Macromolecules, 2017, 50: 5627-5642.
- [7] Lauritzen J, Hoffman JD. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A, 1960, 64A: 73-102.
- [8] Keller A. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration[J]. Philosophical Magazine, 1957, 2: 1171-1175.
- [9] Hoffman JD, Miller RL. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. Polymer, 1997, 38: 3151-3212.
- [10] Frank FC, Tosi M. On the theory of polymer crystallization[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1961, 263: 323-339.
- [11] Point JJ. Reconsideration of kinetic theories of polymer crystal growth with chain folding[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1979, 68: 167-176.
- [12] Point JJ, Rault J, Hoffman JD, Kovacs AJ, Mandelkern L, Wunderlich B, Dimarzio EA, De Gennes PG, Klein J, Ball RC. General discussion[J]. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1979, 68: 365-490.
- [13] Armitstead K, Goldbeck-Wood G, Keller A. Polymer crystallization theories. Macromolecules: synthesis, order and advanced properties[J]: Springer; 1992: 219-312.
- [14] Imai M, Mori K, Mizukami T, Kaji K, Kanaya T. Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization: 2. Kinetic analysis based on the theories of phase separation[J]. Polymer, 1992, 33: 4457-4462.
- [15] Okada T, Saito H, Inoue T. Time-resolved light scattering studies on the early stage of crystallization in isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 1992, 25: 1908-1911.
- [16] Heeley E, Maidens A, Olmsted P, Bras W, Dolbnya I, Fairclough J, Terrill N, Ryan A. Early

- stages of crystallization in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 3656-3665.
- [17] Heeley EL, Poh CK, Li W, Maidens A, Bras W, Dolbnya IP, Gleeson AJ, Terrill NJ, Fairclough JPA, Olmsted PD. Are metastable, precrystallisation, density-fluctuations a universal phenomena?[J]. *Faraday Discussions*, 2003, 122: 343-361.
- [18] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Matsuba G, Konishi T, Imai M. Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt. *Interphases and mesophases in polymer crystallization III*: Springer; 2005: 187-240.
- [19] Olmsted PD, Poon WC, McLeish T, Terrill N, Ryan A. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81: 373-376.
- [20] Strobl G. Crystallization and melting of bulk polymers: New observations, conclusions and a thermodynamic scheme[J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31: 398-442.
- [21] Strobl G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81: 1287-1300.
- [22] Strobl G. From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization?[J]. *The European Physical Journal E*, 2000, 3: 165-183.
- [23] Lotz B. What can polymer crystal structure tell about polymer crystallization processes?[J]. *The European Physical Journal E*, 2000, 3: 185-194.
- [24] Cheng SZD, Li CY, Zhu L. Commentary on polymer crystallization: Selection rules in different length scales of a nucleation process[J]. *The European Physical Journal E*, 2000, 3: 195-197.
- [25] Muthukumar M. Commentary on theories of polymer crystallization[J]. *The European Physical Journal E*, 2000, 3: 199-202.
- [26] Lodge TP. Celebrating 50 years of macromolecules[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 9525-9527.
- [27] Muthukumar M. Nucleation in polymer crystallization[J]. *Advances in Chemical Physics*, 2004, 128: 1-64.
- [28] Muthukumar M. Modeling polymer crystallization[M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization III*: Springer; 2005: 241-274.
- [29] Bassett D. On the role of the hexagonal phase in the crystallization of polyethylene[M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization I*: Springer; 2005: 1-16.
- [30] Lotz B. Analysis and observation of polymer crystal structures at the individual stem level[M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization I*: Springer; 2005: 17-44.
- [31] Hu W, Frenkel D. Polymer crystallization driven by anisotropic interactions[M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization III*: Springer; 2005: 1-35.
- [32] Li L, de Jeu WH. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[M]. *Interphases and*

- mesophases in polymer crystallization II: Springer; 2005: 75-120.
- [33] Sommer J-U. Theoretical aspects of the equilibrium state of chain crystals. Progress in understanding of polymer crystallization: Springer; 2007: 19-45.
- [34] Zhang M, Guo B, Xu J. A review on polymer crystallization theories[J]. Crystals, 2016, 7: 4.
- [35] Lotz B, Miyoshi T, Cheng SZD. 50th anniversary perspective: Polymer crystals and crystallization: personal journeys in a challenging research field[J]. Macromolecules, 2017, 50: 5995-6025.
- [36] Auriemma F, Alfonso GC, De Rosa C. Polymer crystallization I[M]. Springer, 2017.
- [37] Auriemma F, Alfonso GC, De Rosa C. Polymer crystallization II[M]. Springer, 2017.
- [38] Hu W. The physics of polymer chain-folding[J]. Physics Reports, 2018, 747: 1-50.
- [39] Gibbs JW. On the equilibrium of heterogeneous substances[J]. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 1878, III: 108-524.
- [40] Gibbs JW. A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces[J]. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 1873, II: 382-404.
- [41] Turnbull D, Fisher JC. Rate of nucleation in condensed systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 1949, 17: 71-73.
- [42] Gránásy L. Diffuse interface theory of nucleation[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1993, 162: 301-303.
- [43] Gránásy L. Diffuse interface theory for homogeneous vapor condensation[J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 104: 5188-5198.
- [44] Gránásy L. Fundamentals of the diffuse interface theory of nucleation[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100: 10768-10770.
- [45] Spaepen F. Homogeneous nucleation and the temperature dependence of the crystal-melt interfacial tension[J]. Solid State Physics, 1994, 47: 1-32.
- [46] ten Wolde PR, Frenkel D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations[J]. Science, 1997, 277: 1975-1978.
- [47] Erdemir D, Lee AY, Myerson AS. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models[J]. Accounts of Chemical Research, 2009, 42: 621-629.
- [48] Kawasaki T, Tanaka H. Formation of a crystal nucleus from liquid[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107: 14036-14041.
- [49] Tanaka H. Bond orientational ordering in a metastable supercooled liquid: a shadow of crystallization and liquid-liquid transition[J]. Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment, 2010, 12: P12001.

- [50] Kelton K, Greer A. Pergamon materials series[J]. Elsevier, 2010: 165.
- [51] Volmer M, Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden[J]. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 1926, 119: 277-301.
- [52] Ioffe AD. The classical theory. Variational analysis of regular mappings: Springer; 2017: 1-31.
- [53] Volmer M. Über Keimbildung und Keimwirkung als Spezialfälle der heterogenen Katalyse[J]. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, 1929, 35: 555-561.
- [54] Becker R, Döring W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen[J]. Annalen der Physik, 1935, 416: 719-752.
- [55] Frenkel J. Statistical theory of condensation phenomena[J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7: 200-201.
- [56] Laaksonen A, Talanquer V, Oxtoby DW. Nucleation: Measurements, theory, and atmospheric applications[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1995, 46: 489-524.
- [57] Karthika S, Radhakrishnan TK, Kalaichelvi P. A review of classical and nonclassical nucleation theories[J]. Crystal Growth & Design, 2016, 16: 6663-6681.
- [58] ten Wolde PR, Frenkel D. Computer simulation study of gas-liquid nucleation in a Lennard-Jones system[J]. The Journal of Chemical Physics, 1998, 109: 9901-9918.
- [59] Merikanto J, Zapadinsky E, Lauri A, Vehkamäki H. Origin of the failure of classical nucleation theory: Incorrect description of the smallest clusters[J]. Physical Review Letters, 2007, 98: 145702.
- [60] Palberg T. Crystallization kinetics of colloidal model suspensions: recent achievements and new perspectives[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26: 333101.
- [61] Auer S, Frenkel D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids[J]. Nature, 2001, 409: 1020-1023.
- [62] Gránásy L, James P. Nucleation in oxide glasses: comparison of theory and experiment[J]. Proceedings of the Royal Society A, 1998, 454: 1745-1766.
- [63] Gránásy L, Herlach DM. Diffuse interface approach to crystal nucleation in glasses[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1995, 192: 470-473.
- [64] Van der Waals JD. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density[J]. Journal of Statistical Physics, 1979, 20: 200-244.
- [65] Cahn JW, Hilliard JE. Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid[J]. The Journal of Chemical Physics, 1959, 31: 688-699.
- [66] Lee D, Telo da Gama M, Gubbins KE. Adsorption and surface tension reduction at the vapor-liquid interface[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1985, 89: 1514-1519.
- [67] Lee D, Telo da Gama M, Gubbins K. A microscopic theory for spherical interfaces: liquid drops

- in the canonical ensemble[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1986, 85: 490-499.
- [68] Oxtoby DW, Evans R. Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89: 7521-7530.
- [69] Oxtoby DW. Homogeneous nucleation: theory and experiment[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992, 4: 7627.
- [70] Wu J, Li Z. Density-functional theory for complex fluids[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007, 58: 85-112.
- [71] Armistead JP, Hoffman JD. Direct evidence of regimes I, II, and III in linear polyethylene fractions as revealed by spherulite growth rates[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 3895-3913.
- [72] Point JJ. A new theoretical approach of the secondary nucleation at high supercooling[J]. *Macromolecules*, 1979, 12: 770-775.
- [73] Sadler DM, Gilmer GH. Selection of lamellar thickness in polymer crystal growth: a rate-theory model[J]. *Physical Review B*, 1988, 38: 5684-5693.
- [74] Sadler DM, Gilmer GH. A model for chain folding in polymer crystals: rough growth faces are consistent with the observed growth rates[J]. *Polymer*, 1984, 25: 1446-1452.
- [75] Sadler DM, Gilmer GH. Rate-theory model of polymer crystallization[J]. *Physical Review Letters*, 1986, 56: 2708-2711.
- [76] Hikosaka M. Unified theory of nucleation of folded-chain crystals and extended-chain crystals of linear-chain polymers[J]. *Polymer*, 1987, 28: 1257-1264.
- [77] Hikosaka M, Watanabe K, Okada K, Yamazaki S. Topological mechanism of polymer nucleation and growth—the role of chain sliding diffusion and entanglement[M]. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III*: Springer; 2005: 137-186.
- [78] Wunderlich B. *Macromolecular physics, volume II*[M]. Crystal nucleation, growth, annealing. New York: Academic Press, 1976.
- [79] Hu W, Frenkel D, Mathot VB. Intramolecular nucleation model for polymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 8178-8183.
- [80] Hoffman JD. Role of reptation in the rate of crystallization of polyethylene fractions from the melt[J]. *Polymer*, 1982, 23: 656-670.
- [81] Cong Y, Hong Z, Qi Z, Zhou W, Li H, Liu H, Chen W, Wang X, Li L. Conformational ordering in growing spherulites of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 9859-9864.
- [82] Su F, Li X, Zhou W, Zhu S, Ji Y, Wang Z, Qi Z, Li L. Direct formation of isotactic poly (1-butene) form I crystal from memorized ordered melt[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 7399-7405.
- [83] Tan P, Xu N, Xu L. Visualizing kinetic pathways of homogeneous nucleation in colloidal crystallization[J]. *Nature Physics*, 2013, 10: 73-79.

- [84] Vorontsova MA, Maes D, Vekilov PG. Recent advances in the understanding of two-step nucleation of protein crystals[J]. *Faraday Discuss*, 2015, 179: 27-40.
- [85] De Yoreo JJ, Gilbert PU, Sommerdijk NA, Penn RL, Whitlam S, Joester D, Zhang H, Rimer JD, Navrotsky A, Banfield JF, Wallace AF, Michel FM, Meldrum FC, Colfen H, Dove PM. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*, 2015, 349: aaa6760.
- [86] Imai M, Kaji K, Kanaya T, Sakai Y. Ordering process in the induction period of crystallization of poly (ethylene terephthalate)[J]. *Physical Review B*, 1995, 52: 12696-12704.
- [87] Wang S, Yuan S, Chen W, He Q, Hong Y, Miyoshi T. Solid-state NMR study of the chain trajectory and crystallization mechanism of poly (l-lactic acid) in dilute solution[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 6404-6414.
- [88] Hong Y, Yuan S, Li Z, Ke Y, Nozaki K, Miyoshi T. Three-dimensional conformation of folded polymers in single crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 168301.
- [89] Wang S, Yuan S, Chen W, Zhou Y, Hong Y, Miyoshi T. Structural unit of polymer crystallization in dilute solution as studied by solid-state NMR and ^{13}C isotope labeling[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 8729-8737.
- [90] Oswald W. Studien uber die Bildung und Umwandlung fester Korper[J]. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1897, 22: 289-330.
- [91] Sirota E, Herhold A. Transient phase-induced nucleation[J]. *Science*, 1999, 283: 529-532.
- [92] Li L, Groenewold J, Picken SJ. Transient phase-induced nucleation in ionic liquid crystals and size-frustrated thickening[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17: 250-257.
- [93] Allegra G, Meille SV. Pre-crystalline, high-entropy aggregates: A role in polymer crystallization? [M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization III*: Springer; 2005: 87-135.
- [94] Cheng SZD. *Phase transitions in polymers: the role of metastable states*[M]. Elsevier, 2008.
- [95] Russo J, Tanaka H. The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids[J]. *Scientific Reports* 2012, 2: 505.
- [96] Savage JR, Dinsmore AD. Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization[J]. *Physics Review Letters*, 2009, 102: 198302.
- [97] Steinhardt PJ, Nelson DR, Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. *Physical Review B*, 1983, 28: 784-805.
- [98] Nelson DR, Toner J. Bond-orientational order, dislocation loops, and melting of solids and smectic-A liquid crystals[J]. *Physical Review B*, 1981, 24: 363-387.
- [99] Steinhardt PJ, Nelson DR, Ronchetti M. Icosahedral bond orientational order in supercooled

- liquids[J]. *Physical Review Letters*, 1981, 47: 1297-1300.
- [100] ten Wolde PR, Ruiz-Montero MJ, Frenkel D. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104: 9932-9947.
- [101] Jarić MV. Long-range icosahedral orientational order and quasicrystals[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55: 607-610.
- [102] Burns JR, Turnbull D. Kinetics of crystal nucleation in molten isotactic polypropylene[J]. *Journal of Applied Physics*, 1966, 37: 4021-4026.
- [103] Thomas D, Staveley L. A study of the supercooling of drops of some molecular liquids[J]. *Journal of the Chemical Society*, 1952: 4569-4577.
- [104] Burns JR, Turnbull D. Nucleation of crystallization in molten isotactic polybutene-1[J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1968, 6: 775-782.
- [105] Cormia RL, Price FP, Turnbull D. Kinetics of crystal nucleation in polyethylene[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1962, 37: 1333-1340.
- [106] Tanaka H, Kawasaki T, Shintani H, Watanabe K. Critical-like behaviour of glass-forming liquids[J]. *Nature Materials*, 2010, 9: 324-331.
- [107] Krekelberg WP, Ganesan V, Truskett TM. Structural signatures of mobility on intermediate time scales in a supercooled fluid[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132: 184503.
- [108] Kawasaki T, Tanaka H. Structural origin of dynamic heterogeneity in three-dimensional colloidal glass formers and its link to crystal nucleation[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22: 232102.
- [109] Zimm B, Bragg J. Theory of the one-dimensional phase transition in polypeptide chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, 28: 1246-1247.
- [110] Zimm BH, Bragg J. Theory of the phase transition between helix and random coil in polypeptide chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1959, 31: 526-535.
- [111] Poland D, Scheraga HA. *Theory of helix-coil transitions in biopolymers*[J]: Academic Press, 1970.
- [112] Chuang WT, Su WB, Jeng US, Hong PD, Su CJ, Su CH, Huang YC, Laio KF, Su AC. Formation of mesomorphic domains and subsequent structural evolution during cold crystallization of poly (trimethylene terephthalate)[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 1140-1148.
- [113] Abe A, Furuya H, Zhou Z, Hiejima T, Kobayashi Y. Stepwise phase transitions of chain molecules: crystallization/melting via a nematic liquid-crystalline phase[M]. *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization II*: Springer; 2005: 121-152.
- [114] Gee RH, Laceyvic N, Fried LE. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding

- polymer crystallization[J]. *Nature Materials*, 2006, 5: 39.
- [115] Häfele A, Heck B, Kawai T, Kohn P, Strobl G. Crystallization of a poly (ethylene-co-octene): IA precursor structure and two competing mechanisms[J]. *The European Physical Journal E*, 2005, 16: 207-216.
- [116] Helfand E, Lauritzen Jr JI. Theory of copolymer crystallization[J]. *Macromolecules*, 1973, 6: 631-638.
- [117] Whitmore MD, Noolandi J. Theory of crystallizable block copolymer blends[J]. *Macromolecules*, 1988, 21: 1482-1496.
- [118] Matsen MW. Phase behavior of block copolymer/homopolymer blends[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 5765-5773.
- [119] Xi H, Milner ST. Bicontinuous phase in diblock copolymer melts with added homopolymer[J]. *Macromolecules*, 1996, 29: 2404-2411.
- [120] Kambour RP, Bendler JT, Bopp R. Phase behavior of polystyrene, poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide), and their brominated derivatives[J]. *Macromolecules*, 1983, 16: 753-757.
- [121] Li L, Séréro Y, Koch MH, de Jeu WH. Microphase separation and crystallization in an asymmetric diblock copolymer: Coupling and competition[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 529-532.
- [122] Du J, Niu H, Dong JY, Dong X, Wang D, He A, Han CC. Nascent phase separation and crystallization kinetics of an iPP/PEOc polymer alloy prepared on a single multicatalyst reactor granule[J]. *Macromolecules*, 2008, 41: 1421-1429.
- [123] Shi W, Xie XM, Han CC. Frustrated crystallization in the coupled viscoelastic phase separation[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 8336-8346.
- [124] Matsuba G, Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Imai M. Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 8932-8937.
- [125] Terrill NJ, Fairclough PA, Towns-Andrews E, Komanshek BU, Young RJ, Ryan AJ. Density fluctuations: the nucleation event in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Polymer*, 1998, 39: 2381-2385.
- [126] Ryan A, Terrill N, Olmsted P, Poon WK. A scattering study of nucleation phenomena in polymer crystallisation[J]. *Faraday Discussions*, 1999, 112: 13-29.
- [127] Wang ZG, Hsiao BS, Sirota EB, Agarwal P, Srinivas S. Probing the early stages of melt crystallization in polypropylene by simultaneous small-and wide-angle X-ray scattering and laser light scattering[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 978-989.
- [128] Panine P, Di Cola E, Sztucki M, Narayanan T. Early stages of polymer melt crystallization[J].

- Polymer, 2008, 49: 676-680.
- [129] Grimsditch M. Polymorphism in Amorphous SiO₂[J]. Physical Review Letters, 1984, 52: 2379-2381.
- [130] Mishima O, Stanley HE. The relationship between liquid, supercooled and glassy water[J]. Nature, 1998, 396: 329-335.
- [131] Yarger JL, Wolf GH. Polymorphism in liquids[J]. Science, 2004, 306: 820-821.
- [132] Rastogi S, Newman M, Keller A. Pressure-induced amorphization and disordering on cooling in a crystalline polymer[J]. Nature, 1991, 353: 55.
- [133] Rastogi S, Höhne G, Keller A. Unusual pressure-induced phase behavior in crystalline Poly(4-methylpentene-1): calorimetric and spectroscopic results and further implications[J]. Macromolecules, 1999, 32: 8897-8909.
- [134] Li X, Su F, Ji Y, Tian N, Lu J, Wang Z, Qi Z, Li L. Influence of the memory effect of a mesomorphic isotactic polypropylene melt on crystallization behavior[J]. Soft Matter, 2013, 9: 8579-8588.
- [135] Li X, Ma Z, Su F, Tian N, Ji Y, Lu J, Wang Z, Li L. New understanding on the memory effect of crystallized iPP[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32: 1224-1233.
- [136] Lu J, Yang H, Ji Y, Li X, Lv Y, Su F, Li L. Strong memory effect of metastable β form trans-1, 4-polyisoprene above equilibrium melting temperature[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2017, 218: 1700235.

第 2 章 数值模拟方法

在本章中，我们将简要介绍所使用的数值模拟方法。包含本论文工作中用到的基本的蒙特卡洛模拟方法（第 2.1 节），以及计算成核结晶所需使用的等温等压系综（第 2.2 节）；然后讨论了伞形采样（第 2.3 节），分子动力学模拟（第 2.4 节）；最后是混合蒙特卡罗方法（第 2.5 节）。

2.1 蒙特卡洛模拟

在 Metropolis 蒙特卡洛模拟中(MC)^[1]，物理系统通过一系列随机移动（例如粒子的旋转或位移）在相空间中演化。在粒子体系模拟中，我们根据粒子移动前后系统势能的变化决定接受或拒绝这一步移动。根据系统随时间的演化，我们通过采样结果计算各种热力学量的时间平均值。如果进一步假设系统是各态历经的，MC 从时间平均中得到的值可以等效于系综平均结果。由于标准的 MC 模拟计算平衡状态下的平均热力学可观测量，该模拟方法可用于研究系统的热力学性质，例如在某一反应坐标下的自由能曲线，如本论文第五章中的工作。

在 MC 模拟中，物理系统的演化并不遵从标准的物理定律，取而代之的是在相空间中重要区域的随机行走，由此来采集相空间的热力学信息。虽然通过随机行走的办法相比遵从物理定律演化的移动能使体系更快达到平衡，取得更高的计算效率，但也因此从 MC 模拟中往往得不到物理系统的动力学信息^[1, 2]。然而，也有研究表明，在液体的 MC 模拟中，使用局部移动能得到与分子动力学模拟相吻合的动力学信息^[3]。

在正则热力学系综 (NVT ，即体系中粒子数 N ，模拟体积 V 和温度 T 保持恒定)，系统处于 i 构象并具有势能为 U_i 的概率为^[4]

$$P_i = \exp[-\beta U_i] / Z(N, V, T) \quad (2.1)$$

其中 $Z(N, V, T)$ 是配分函数。任意可观测量的期望值可以表示为，

$$\langle \chi \rangle = \sum_i P_i \chi_i = \sum_i \chi_i \exp(-\beta U_i) / Z(N, V, T) \quad (2.2)$$

但由于配分函数 Z 是未知的，我们在 MC 模拟中往往不能直接通过式(2.2)进行计算。Metropolis MC 算法提供了一种无需计算配分函数 Z 而得到观测值的办法。在 MC 模拟中，在相空间中进行随机行走，具有更低势能的区域被访问的次数也会更多。换言之，能量更低的构象在进行时间平均时具有更高的贡献。Metropolis MC 算法如下：

1. 选取新的构象(new)，从旧构象转移到新构象的概率为 $\alpha(\text{old} \rightarrow \text{new})$

2. 接受新构象的概率为 $\theta(\text{old} \rightarrow \text{new})$ 。如果新构象被拒绝，则回到旧构象并对旧构象进行采样
3. 计算观测量的平均值
4. 重复整个过程直到收敛

为了确保所有概率在平衡状态下都是平稳的，系统必须满足一定的平衡原则^[2]。

$$\begin{aligned} & P_{\text{old}} \sum_i \alpha(\text{old} \rightarrow \text{new}_i) \theta(\text{old} \rightarrow \text{new}_i) \\ &= \sum_i P_{\text{new}_i} \alpha(\text{new}_i \rightarrow \text{old}) \theta(\text{new}_i \rightarrow \text{old}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

也就是说，对于每个“旧”构象，转变为所有其他构象(new_i)的次数必须等于“新”构象向“旧”构象的转变次数。这是所谓动态平衡的一种简单说明。但如果遵守式(2.3)，则在模拟中需要跟踪许多构象，使得开展模拟不是特别方便。所以可以对系统施加更严格的条件，并要求它满足所谓的细致平衡原则(detailed balance)，

$$P_{\text{old}} \alpha(\text{old} \rightarrow \text{new}) \theta(\text{old} \rightarrow \text{new}) = P_{\text{new}} \alpha(\text{new} \rightarrow \text{old}) \theta(\text{new} \rightarrow \text{old}) \quad (2.4)$$

如果每对可能的构象转变都考虑细致平衡条件，则只需要考虑发生转变前后的两种构象，使得模拟实施更加方便。但值得强调的是，如果只是为了使得蒙特卡洛模拟形式上正确，而施加不必要的细致平衡原则是多余的^[4]。

在大多数模拟中，新旧构象之间相互转移的概率是对称的，即 $\alpha(\text{old} \rightarrow \text{new}) = \alpha(\text{new} \rightarrow \text{old})$ ，所以消掉式(2.4)中的转移概率，利用细致平衡原则可以得到接受概率的表达式，

$$\frac{\theta(\text{old} \rightarrow \text{new})}{\theta(\text{new} \rightarrow \text{old})} = \frac{P_{\text{new}}}{P_{\text{old}}} \quad (2.5)$$

假设构象的采样概率服从玻尔兹曼分布(Boltzmann distribution)，则可以得到接受概率的表达式为^[2]，

$$\frac{\theta(\text{old} \rightarrow \text{new})}{\theta(\text{new} \rightarrow \text{old})} = \exp[-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})] \quad (2.6)$$

在模拟中实现这个接受概率有很多种方式，在传统的 Metropolis MC 中^[1]，接受概率为，

$$\theta(\text{old} \rightarrow \text{new}) = \min\{1, \exp[-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})]\} \quad (2.7)$$

这意味着所有导致势能减小的移动或构象变化都会被接受，同时一些使得增加势能的移动或变化也有概率被接受，随着势能变化量的增加，新构象被接受的可能性会随之下降。

2.2 等温等压系综

在热力学极限条件下（如 $N \rightarrow \infty$ ），除了由波动产生的一些特性外，系综的选择并不会带来大的影响^[4]。然而，当模拟体系具有有限粒子数时，系综的选择变得尤为重要。特别是在研究成核结晶过程中，模拟往往会选用一个开系，如选取等温等压系综(NpT)或巨正则系综(μVT)进行模拟。如果成核结晶的模拟仍然在一个封闭体系，如正则系综(NVT)条件下进行，则会出现问题。假设晶体比熔体或液体密度高，当成核发生且晶粒不断生长，在等体积条件下，熔体或液体的密度将会由于粒子数的减少而不断降低^[2]。已有的研究表明采用正则系综研究成核结晶问题会使得结果明显错误^[5]。 NpT 模拟的另一个优势是可以直接得到吉布斯自由能(Gibbs free energy)，同时实验往往是在等压条件下进行，这使得 NpT 模拟的结果有可能直接与实验结果进行比较。

上节介绍的 Metropolis 蒙特卡洛方法在等温等压模拟中依然有效，只是接受概率因系综的不同改写成^[4]，

$$P_i = \frac{\exp[-\beta(U_i + pV_i)]}{\Delta(N, p, T)} \quad (2.8)$$

其中 $\Delta(N, p, T) = \sum_i \exp[-\beta(U_i + pV_i)]$ 为配分函数，吉布斯自由能可以表示为

$$G = -k_B T \ln \Delta(N, p, T)^{[4]}。$$

在蒙特卡洛模拟中，移动单个或一组粒子时系统的体积不会发生变化，所以当移动粒子时，其接受概率与正则系综下的接受概率相同。而当我们控制恒定压强时，需要额外控制体积的变化。在蒙特卡洛模拟中，尝试体积变化时采用改变 $\ln V$ 的方式，其接受概率为^[2, 6]，

$$\theta(V_{\text{old}} \rightarrow V_{\text{new}}) = \min \left\{ 1, \exp[-\beta(\Delta U + p\Delta V) + (N+1) \ln \left(\frac{V_{\text{new}}}{V_{\text{old}}} \right)] \right\} \quad (2.9)$$

当进行体积变化时，必须重新计算体系所有相互作用的变化，相较于移动单个粒子来说，这样的计算量变得非常大。因此在大多数蒙特卡洛模拟中，也包括我们的工作中（第五章），我们采用在一个蒙特卡洛周期内进行一步体积移动。对于等温等压的推导可能存在更多的形式，但最终应该得到一致的结论^[7-9]。

一个值得注意的问题是在施加体积变化时，我们需要保证细致平衡原则。通常我们采用如下的方式进行体积变化，即 $\ln V_{\text{new}} = \ln x V_{\text{old}}$ 。不能简单的选取 $1-X$ 和 $1+X$ ($X>0$, 体积变化量)直接缩小或放大原有体积，因为这会违背细致平衡原则。比如我们偶然的使得体积减小量达到最大，即 $V_{\text{new}} = (1-X)V_{\text{old}}$ ，在下一步时，

则无法使得体积变为原有大小, 因为 $(1-X)(1+X)=1-X^2 < 1$ 。当我们选取一个缩放参数 R 范围为 0 到 1, 使得 $\exp((2R-1)\ln(1+X))$, 由此一来体积不管缩小还是放大都能回到原始的大小, 即满足细致平衡原则。

2.3 伞状采样

如式(2.1)所示, 蒙特卡洛模拟中某观测量的平均值为,

$$\langle \chi \rangle = \sum_i P_i \chi_i = \frac{\sum_i \chi_i \exp(-\beta U_i)}{Z(N, V, T)} \quad (2.10)$$

但如果相空间中某一区域的采样概率很低, 则采样得到的统计结果可能会出现较大偏差, 这就是所谓的非各态历经问题。解决模拟非各态历经问题的一种办法是伞状采样^[10]。这种方法的基本思想是引入一个权重函数 w , 限制采样在低概率采样区域从而提高原本低采样率区域(高自由能空间)的采样概率。引入权重函数后, 一个可观测量的平均值表示为^[11],

$$\langle \chi \rangle = \frac{\sum_i \chi_i \exp(-\beta U_i)}{\sum_i \exp(-\beta U_i)} = \frac{\sum_i \chi_i \frac{w_i}{w_i} \exp(-\beta U_i)}{\sum_i \frac{w_i}{w_i} \exp(-\beta U_i)} = \frac{\sum_i w_i \frac{\chi_i}{w_i} \exp(-\beta U_i)}{\sum_i w_i \frac{1}{w_i} \exp(-\beta U_i)} \quad (2.11)$$

于是可以得到,

$$\langle \chi \rangle = \frac{\langle \chi / w \rangle_w}{\langle 1 / w \rangle_w} \quad (2.12)$$

此处平均是在一个偏势相空间的平均, 即相当于玻尔兹曼因子乘上了一个权重因子。只要我们的权重函数选取合理, 则模拟可以很好地被限制在一定的反应坐标内, 通常我们称之为模拟窗口。将相空间分为具有相互叠加区域的连续窗口, 可以使得模拟更快达到平衡^[2, 3, 11, 12]。

以正则系综为例, 在某一反应坐标 Q 下, 亥姆霍兹自由能(Helmholtz free energy)为,

$$A(Q) = -k_B T \ln \psi(Q) \quad (2.13)$$

其中 $\psi(Q)$ 是平衡分布, 即系统处于相空间中 Q 点的平均概率, 用狄拉克 delta 函数表示为,

$$\psi(Q) = \left\langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) \right\rangle \quad (2.14)$$

这里 $Q(\mathbf{r}^N)$ 则为模拟中真实的序参量的值, 上式可理解为一个计数器。如果选择

权重函数 $w = \exp[-\beta V(Q)]$ ，其中 $V(Q)$ 是与序参量相关的函数，则式(2.12)可以写为，

$$\langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) \rangle = \frac{\langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) / w \rangle_w}{\langle 1/w \rangle_w} \quad (2.15)$$

将权重函数带入展开可得，

$$\begin{aligned} \langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) \rangle &= \frac{\langle \exp[\beta V(Q(\mathbf{r}^N))] \langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) \rangle_w \rangle}{\langle \exp[\beta V(Q(\mathbf{r}^N))] \rangle_w} \\ &= \exp[\beta V(Q)] \times \frac{\langle \langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) \rangle_w \rangle}{\langle \exp[\beta V(Q(\mathbf{r}^N))] \rangle_w} \end{aligned} \quad (2.16)$$

上式的推导利用了狄拉克 δ 函数的性质，即 $\delta(x - x_0)V(x) = \begin{cases} V(x_0) \\ 0, x \neq x_0 \end{cases}$ 。由此

一来，我们求平均的操作等效于在有个偏势系综下的平均。

又因为我们只对相对的自由能变化感兴趣，所以分母的平均值并不重要。对上式取对数可得，

$$\ln \psi(Q) = \beta V(Q) + \ln \langle \delta(Q - Q(\mathbf{r}^N)) \rangle_w - \ln \langle \exp[\beta V(Q(\mathbf{r}^N))] \rangle_w \quad (2.17)$$

上式最后一项为所有 $Q(\mathbf{r}^N)$ 的平均值，则在相对自由能计算时可以简化为一个常数被消去。

为了估计式(2.17)剩余项的平均值，可以采用之前提出的 Metropolis MC 方案。在这种 MC 模拟中，每移动一步，就把所观察量的值加到平均值上。则在 k 步 MC 模拟中， χ 的平均值为，

$$\chi_k = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \chi(\mathbf{r}_i^N) \quad (2.18)$$

模拟中的每一步，其接受或拒绝根据玻尔兹曼概率决定。当我们引入权重函数之后，即为一个非玻尔兹曼采样模式。采取与 Metropolis MC 相同的方式，只是判断接收或拒绝时，其概率变化为，

$$\theta(\text{old} \rightarrow \text{new}) = \min\{\exp[-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}} + \Delta U^{\text{bias}})]\} \quad (2.19)$$

这里 ΔU^{bias} 表示引入的权重函数得到的偏势的改变。由以上的推导可知，在模拟中只需要记录在相空间中各个反应坐标点处被访问的次数，便可根据其分布， $f(Q)$ ，得到相对的自由能高低。

$$A(Q) = -V(Q) - k_B T \ln f(Q) + \text{constant} \quad (2.20)$$

我们在此指出，此过程在等压等温(NpT)系综模拟中同样有效。唯一改变的是 Metropolis MC 中的接受标准，以允许体积变化控制压强，从而得到相应的吉布斯自由能而不是亥姆霍兹自由能。此外，具有两个（或多个）序参量可以使该方法扩展到二维或多维自由能曲面，而这都可以用以上这套思想推导。

当我们将反应坐标分为不同窗口并在有限的相空间进行采样计算时，相邻窗口计算出的能量必须匹配。在多维伞形采样中，有许多相对复杂的方法进行窗口间自由能匹配，例如加权直方图分析方法^[13-15]，但在一维相空间中，目前有种相当简单的方法可以使用。在成核研究中，我们往往希望计算与过冷液体相关的成核自由能曲线。因此，由反应坐标 Q 确定的液相吉布斯能可以被认为是零。当完成了不同窗口中相对自由能计算，接下来便可以尝试匹配相邻窗口重叠区域的一个重叠点，然后检查在重叠区域的其余部分是否也匹配。如果其余重合区域不能很好重叠，则表明该系统尚未达到平衡。

在我们的模拟中，使用了自适应形式的权重函数^[16]。相比于传统的二次型的权重函数（偏势），自适应的权重函数考虑了当前循环采样得到的序参量分布情况，同时也考虑上一循环所施加的偏势的值。通过在各个循环中不断更新迭代偏势函数，使得最后所加的权重函数 U^{bias} 在达到平衡后为该窗口相对自由能的负值。同时，在每次更新偏势函数值时限制最大的变化量，所以每次更新势函数为，

$$U_{\text{new}}^{\text{bias}}(Q) = U_{\text{old}}^{\text{bias}}(Q) + xk_B T \ln f(Q) \quad (2.21)$$

上式 x 用以限制偏势值的最大更新范围。为了测试在采样迭代之后是否已达到平衡，我们需要确保在每个窗口中的每个序参量被访问的次数是基本相等的，并且模拟在整个相空间中频繁跳动，而不是受限在某些序参量上。同时，我们也可以进一步检查势能在相邻窗口是否已经充分达到平衡来判断模拟是否达到平衡。

2.4 分子动力学模拟

分子动力学（Molecular Dynamics, MD）模拟是除上述 MC 模拟之外的另一种数值模拟方法。其通过对牛顿运动方程进行数值积分，从而得到物理系统的及时动态演化信息，而不是像蒙特卡洛模拟在相空间中进行随机抽样^[2]。与 MC 模拟相比，这在观察系统“自然”动力学方面具有一定的优势。但是，MD 模拟需要计算作用在每个粒子的力，因此通常比相应的 MC 模拟花费更多的计算量^[2]。

在 MC 模拟中，我们通过调控 Metropolis MC 中的接受判据来调整不同系综条件下的模拟。而在分子动力学模拟中，已经开发出各种恒压器和恒温器^[17-21]以将模拟系统与热浴之间相互耦合从而控制模拟的温度和压强。

通常的 MD 模拟包含以下步骤，粒子空间位置的初始化，粒子速度分布的初

始化，根据力场参数计算每个原子受力，再根据受力情况按照牛顿第二定律得到下一时刻的新空间位置和速度分布。对于 MD 模拟的详细介绍能在诸多书籍中得到，我们将不在本章中作过多介绍。现有的商业化软件如 Material studio 则能进行包括建模，MD 计算，数据分析及结果可视化等所有操作。除此之外，诸多开源计算平台如 Lammmps, NAMD, Gromacs 等均能进行多种体系的 MD 模拟。本论文中涉及到 MD 方面的计算均采用了 Lammmps 和 NAMD 平台。具体的模拟参数、力场等信息详见下面各章。

2.5 混合蒙特卡洛模拟

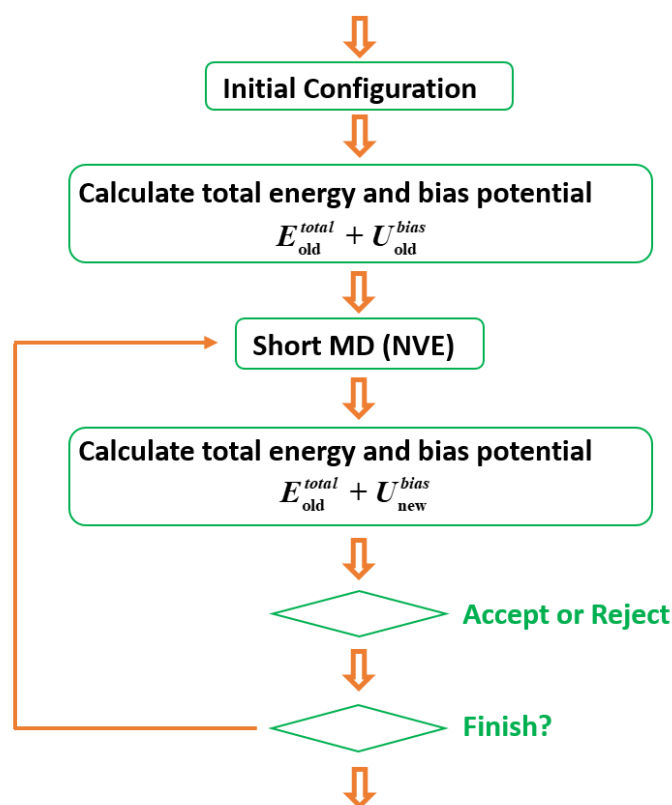


图 2.1. HMC 在 NpT 系统下流程示意图。其中正则系综的 MD 模拟用来取代传统的蒙特卡洛尝试移动。

混合蒙特卡洛模拟 (Hybrid Monte Carlo, HMC)^[22]是指结合 MC 与 MD 的模拟方法。当研究的体系中粒子间相关运动变得重要时，蒙特卡洛模拟的效率将会逐渐降低。在聚合物体系中，由于链内化学键的存在，使得单体间的运动总是相关的，分子链越长，则可能带来的相关性越强，而传统的 MC 模拟因此效率可能迅速降低使得系统长时间难以趋于平衡。这使得使用 MD 模拟似乎更加有优势，然而当我们希望计算成核自由能曲线时，使用 MC 模拟直接在相应的相空间

进行采样能直接得到相关的热力学信息，作为一种折中的方案，采取将 MC 与 MD 结合的模拟方式^[39,119-122]，及 HMC 去进行高分子体系成核自由能计算。在图 2.1 中，我们展示了 HMC 的流程图。

HMC 模拟和 Metropolis MC 模拟相似，不同之处在于将 MC 中移动单个或多个粒子的移动用一个较短的 MD 模拟替代，由此一来，每次 MC 采样时，新的构象相比于旧的构象每个粒子均发生了移动，这使得模拟可能更快的达到平衡。已有研究表明，只要 MD 模拟部分其路径积分时可逆过程，同时在判断构象是否接受时考虑了动量的分布情况，则 HMC 是满足细致平衡原则的^[22-26]。

2.6 小结

本章中，我们主要介绍了本论文工作中用到的计算方法，包括蒙特卡洛模拟和伞状抽样的详细推导，由于 MD 模拟方面的细节在各个章节的工作中均有介绍，在此不做赘述。值得注意的是，采用 MD 模拟研究高分子成核结晶行为，往往不能得到直接的热力学信息，能直接得到的往往仅限于在模拟时间范围内势能的变化，体积、温度、压强等的变化信息。如果想要研究模拟体系结构的变化，往往需要构建合适的局部序参量在模拟轨迹中去提取结构的信息。针对不同体系，序参量的构建往往不同，在接下来的各章工作中，根据不同的目的我们构建了适用于不同体系的局部序参量，这将在各章中作分别介绍。除此之外，值得注意的是高分子体系的动力学过程十分缓慢，且随着链长的增加，松弛时间越来越长，这时 MD 模拟往往受限于模拟时长，而陷入非各态历经问题，即在有限的模拟时长内往往观察不到希望研究的现象。比如高分子的成核结晶，直接的 MD 模拟研究往往将模拟体系置于较高的过冷度下从而加快动力学过程，但如此一来是否能反应“真实”、“自然”的动力学过程值得探究。

参考文献

- [1] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21: 1087-1092.
- [2] Frenkel D, Smit B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*[M]. Elsevier, 2002.
- [3] Huitema H, Van der Eerden J. Can Monte Carlo simulation describe dynamics? A test on Lennard-Jones systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1999, 110: 3267-3274.
- [4] McQuarrie D. *Statistical mechanics*[M]. Sausalito, CA, 2000.
- [5] Wedekind J, Reguera D, Strey R. Finite-size effects in simulations of nucleation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125: 214505.
- [6] Eppenga R, Frenkel D. Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets[J]. *Molecular Physics*, 1984, 52: 1303-1334.
- [7] Koper GJ, Reiss H. Length scale for the constant pressure ensemble: application to small systems and relation to Einstein fluctuation theory[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 100: 422-432.
- [8] Corti DS. Monte Carlo simulations in the isothermal-isobaric ensemble: the requirement of a ‘shell’ molecule and simulations of small systems[J]. *Molecular Physics*, 2002, 100: 1887-1904.
- [9] Almarza NG. A cluster algorithm for Monte Carlo simulation at constant pressure[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130: 184106.
- [10] Torrie GM, Valleau JP. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23: 187-199.
- [11] Chandler DJMOUP, Oxford, UK. *Introduction to modern statistical Mechanics*[M]. Oxford University Press, Oxford, UK, 1987.
- [12] Auer S, Frenkel D. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120: 3015-3029.
- [13] Kumar S, Rosenberg JM, Bouzida D, Swendsen RH, Kollman PA. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1992, 13: 1011-1021.
- [14] Kumar S, Rosenberg JM, Bouzida D, Swendsen RH, Kollman PA. Multidimensional free-energy calculations using the weighted histogram analysis method[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1995, 16: 1339-1350.
- [15] Chodera JD, Swope WC, Pitera JW, Seok C, Dill KA. Use of the weighted histogram analysis

- method for the analysis of simulated and parallel tempering simulations[J]. *Journal of Chemical Theory Computation*, 2007, 3: 26-41.
- [16] Mezei M. Adaptive umbrella sampling: Self-consistent determination of the non-Boltzmann bias[J]. *Journal of Computational Physics*, 1987, 68: 237-248.
- [17] Andersen HC. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72: 2384-2393.
- [18] Berendsen HJ, Postma Jv, van Gunsteren WF, DiNola A, Haak JR. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 3684-3690.
- [19] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 511-519.
- [20] Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31: 1695.
- [21] Martyna GJ, Tuckerman ME, Tobias DJ, Klein ML. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics[J]. *Molecular Physics*, 1996, 87: 1117-1157.
- [22] Duane S, Kennedy AD, Pendleton BJ, Roweth D. Hybrid monte carlo[J]. *Physics Letters B*, 1987, 195: 216-222.
- [23] Heermann DW, Nielaba P, Rovere M. Hybrid molecular dynamics[J]. *Computer Physics Communications*, 1990, 60: 311-318.
- [24] Mehlig B, Heermann D, Forrest B. Hybrid Monte Carlo method for condensed-matter systems[J]. *Physical Review B*, 1992, 45: 679.
- [25] Brass A, Pendleton B, Chen Y, Robson B. Hybrid Monte Carlo simulations theory and initial comparison with molecular dynamics[J]. *Biopolymers*, 1993, 33: 1307-1315.
- [26] Tuckerman M. *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*[M]. Oxford university press, 2010.

第3章 全原子聚乙烯模型静态下两步成核行为研究

3.1 引言

过冷液体中发生成核结晶是一种基本的相变现象^[1], 普遍存在于各种材料和生物体系中。以密度为单一序参量, 经典成核理论(CNT)^[2]和密度泛函理论(DFT)^[3]提供了单步过程的液-固转变框架, 能定性地描述成核结晶现象, 但对于不同条件下地成核速率却难以定量预测^[4-8], 而成核的分子细节仍然难以捉摸。近年来, 诸多领域中两步成核模型被提出以探讨成核的分子机理, 两步模型认为结晶前存在密度^[5,9,10]或局部有序结构的波动^[6,11-13]。尽管这些两步成核模型的分子路径不同, 但两种情况都强调了前驱体对于成核的重要性。计算机模拟和实验已广泛报导了成核过程中前驱体的存在, 例如胶体和金属所代表的球形粒子体系^[6,14-17], 以及复杂分子, 如蛋白质和聚合物^[5,18-21]。这些研究表明两步成核可能确实是自然界成核结晶过程的普适机制。然而, 目前关于键取向有序辅助成核的讨论主要局限于球形粒子体系(如胶体和具有高对称性的金属粒子), 而在诸如聚合物等复杂分子体系的成核中则很少提及^[19,22,23]。对于具有任意形状的粒子或具有复杂结构的聚合物, 局部序参量可以通过具有特定数学意义的形状描述符来定义。

在分子结晶领域, 以构象有序或密度波动为结晶前预有序的两步或多步成核模型已经被提出^[24-28], 这与当前描述聚合物结晶的 Hoffman-Lauritzen(HL)模型有明显区别^[29]。目前描述分子结晶的模型与小分子相似, 但聚合物某些独特的特征如分子链的柔性和连结性没有很好的考虑进去。分子结晶的研究关乎年产约2亿吨半结晶聚合物材料的工业产品, 以及像阿尔茨海默症和帕金森症这样的由蛋白质引起的疾病。由于长链的连结性和柔顺性, 分子结晶不仅涉及如链间位置或取向有序过程, 而且还涉及诸如链内构象有序如 *gauche-trans* (旁氏-反式) 或 *coil-helix* (蜷曲-螺旋) 转变, 这与球形粒子或小分子体系相比引入了新的结构有序维度。尽管构象有序是分子结晶过程中最特殊和关键的步骤, 但柔性链向构象有序的刚性链段的转化目前鲜有研究。如果两步成核模型适用于所有材料, 则聚合物结晶前也应发生局部结构有序或密度波动。考虑到分子晶体中独特的“之”字形构象或螺旋构象, 我们定义局部结构序参量时应结合链内构象有序和所有相邻链段的旋转对称性。

在本章工作中, 我们研究了全原子聚乙烯(PE)模型的成核过程。为了定义 PE 的局部结构有序, 我们引入了新的局部有序参数(以 O_{CB} 表示), 将链内构象有序和链间位置有序耦合在一起, O_{CB} 在识别有序结构上的可靠性由结构熵 S_2 验

证。密度信息以 Voronoi 体积 V 表示。以 PE 的六方晶体和正交晶体为参考结构，在只考虑碳原子位置的前提下，我们定义了对应的局部有序结构参数为 $H-O_{CB}$ 和 $O-O_{CB}$ 。本章方法部分中系统介绍了模拟的详细信息和参数的定义。通过使用局部序参量 O_{CB} 和 Voronoi 体积 V 分析数值计算结果，我们发现 PE 结晶过程中确实发生了两步成核。在等温-等压条件下，与局部序参量 $H-O_{CB}$ 相匹配的类六方局部有序结构首先出现，然后在类六方结构内部出现稳定的正交晶核，成核过程局部结构波动的辅助作用具有重要意义。

3.2 计算结果

3.2.1 PE 静态下的成核过程

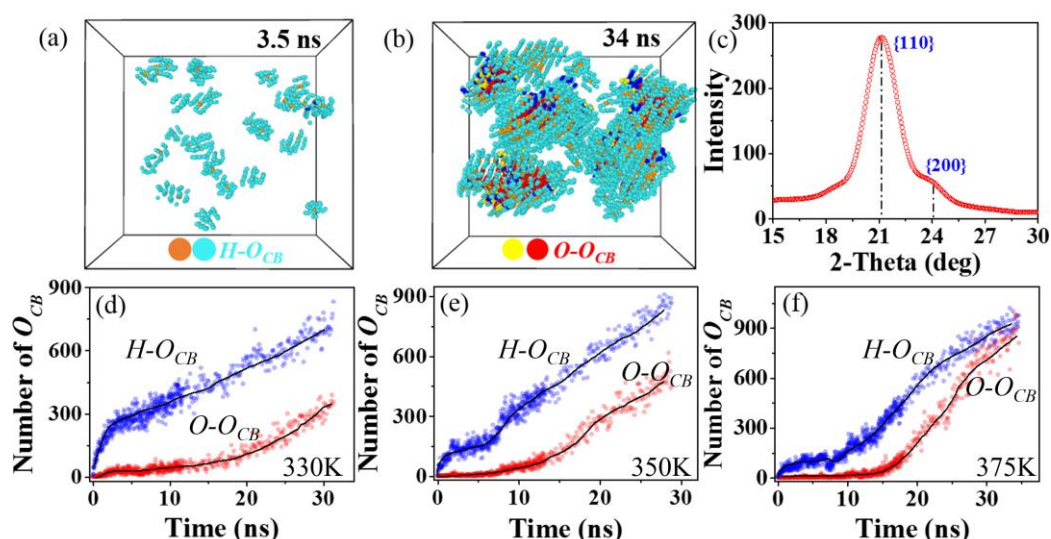


图 3.1. (a)和(b)是 PE 在 375K 成核过程不同时刻的构象，其中不同类型的原子以不同颜色表示橙色和青色（红色和黄色）分别对应于中心原子和 $H-O_{CB}$ ($O-O_{CB}$) 结构的相邻原子，而蓝色原子则属于两者。(c)正交晶体的 XRD。 O_{CB} 结构数目在 330 K(d), 350 K(e)和 375 K(f)处的数目变化。

如图 3.1(a)和 3.1(b)所示，我们展示了在 375K 温度下模拟轨迹中两个具有代表性的构象（仅显示 O_{CB} 结构）。在图 3.1(a)中， O_{CB} 值（青色）代表与六方对称 ($H-O_{CB}$) 匹配的局部有序结构，这些类六方局部有序结构会随机的出现和消失，但是随着模拟时间的延长它们会逐渐增大。当类六方结构达到某个临界尺寸时，正交结构出现在六方结构内部。在图 3.1(b)中，正交结构 $O-O_{CB}$ （红色）出现在类六方结构（青色）内。这些正交的结构是稳定的，并且随着模拟持续增长。图 3.1(c)展示了生成在 $H-O_{CB}$ 结构内正交晶核在 34 ns 时的 X 射线衍射(XRD)数据，在 $2\theta = 21.2^\circ$ 和 24.2° 处的峰分别对应 $\{110\}$ 和 $\{200\}$ 两个晶面。由于存在时间短，

尺寸小，因此在这项工作中发现的类六方结构并不是聚乙烯的六方相。实际上，这些 $H-O_{CB}$ 结构仅具有链内构象有序和链间旋转有序，而无需取向有序^[30]，并且我们发现类六方结构的密度与熔体密度相当（见后面小结数据）。因此，在链内构象和链间旋转有序的相互作用下，PE 的成核被证明为两步过程，330K 和 350K 的模拟条件得到了一致的结论，进一步证实了两步成核的结论。

O_{CB} 结构数目的演变能表征成核动力学。在图 3.1(d)-(f) 中分别显示了在 330、350 和 375K 温度下 O_{CB} 结构数目在成核过程中的变化。在三个温度下，类六方结构均在淬火后立即出现（蓝色），而正交晶核结构（红色）的成核总是需要一定的诱导时间，诱导期的长度分别为 3.6、7.5 和 14.0 ns。诱导时间的温度依赖性表明较高的过冷度有利于成核。相反，较高的过冷度对应于较慢的生长速率，如图 3.1(d)-(f) 所示。在模拟中观察到的成核和生长速率的温度依赖性与实验观察以及 CNT 的预测非常吻合。

3.2.2 成核过程类六方结构波动与密度变化

结构熵可以作为衡量模拟体系中结构有序状态的参数，由此证明局部序参量 O_{CB} 的可靠性， $H-O_{CB}$ 结构的出现降低了局部的结构熵(S_2)。对于完全无序的体系， S_2 等于 0（比如理想气体），而有序结构的结构熵值为负^[31]（对于理想晶体， $S_2 \rightarrow -\infty$ ）。为了跟踪 $H-O_{CB}$ 团簇形成和消失过程中 S_2 的演化，我们选取了在 7.5 ns 之前的特定时间的局部有序结构，并在 200ps 的时间范围（以 5ps 的步长）内计算这些原子的 S_2 变化情况。 S_2 的计算如公式 (3.1) 所示，其中 $g(r)$ 是碳原子的径向分布函数， ρ 是以某一原子为中心，在截断半径所包含的区域的原子数密度（本研究中为阶段半径 $r_c=20\text{\AA}$ ）。图 3.2(a) 给出了 375 K 下五个 $H-O_{CB}$ 结构在临近时间段内 S_2 的演化过程，其中黑色虚线标明了 $H-O_{CB}$ 结构的出现时间。在 $H-O_{CB}$ 结构出现之前，我们观察到 S_2 的下降，使得 S_2 的演化过程中有局部最小值（图 3.2(a) 中的蓝色区域）。在我们计算的 20 多个 $H-O_{CB}$ 结构中，其 S_2 的演化都存在相似的趋势，这证实了由局部序参量 O_{CB} 所确定有序结构确实代表具有低结构熵的有序结构。

为了阐明 O_{CB} 表征的局部结构有序是否与密度耦合，我们计算了不同阶段局部有序结构的 Voronoi 体积。图 3.2(b) 展现了 375K 模拟过程中一个局部的模拟体系的 O_{CB} 结构（右列）及其碳原子的 Voronoi 体积（左列）。其中局部有序结构的着色与图 1 相同，Voronoi 体积的颜色标尺位于左下角。因为大部分原子的 Voronoi 体积基本不变（绿色表示 Voronoi 体积 ≈ 30 ），由此说明 $H-O_{CB}$ 局部结构的出现并不伴随着密度的变化。图中所示在正交晶核区域 Voronoi 体积移至较低值（蓝色表示 Voronoi 值 < 25 ），由此我们推测密度变化仅在正交晶核形成后才能

区分。值得注意的一点是即使在模拟的最后时刻, $H-O_{CB}$ 结构的密度也相对较低。我们在支撑材料的图 S_2 中^[30], 直接比较 $H-O_{CB}$ 结构和熔体之间的密度并没有发现区别, 也表明 $H-O_{CB}$ 和密度之间没有直接关系。显然, $H-O_{CB}$ 结构所代表的局部有序和密度是两个相互独立的有序过程, 彼此不耦合, 而正交结构的形成涉及密度和局部有序的耦合。结合图 3.2(a) 和 3.2(b) 的结果, S_2 的减少可以归因于 O_{CB} 代表的局部有序过程而不是密度, 因为 O_{CB} 结构的密度在此阶段几乎保持恒定。

$$S_2 = -\frac{\rho}{2} \int_0^r dr \{g(r) \times \ln g(r) - [g(r) - 1]\} \quad (3.1)$$

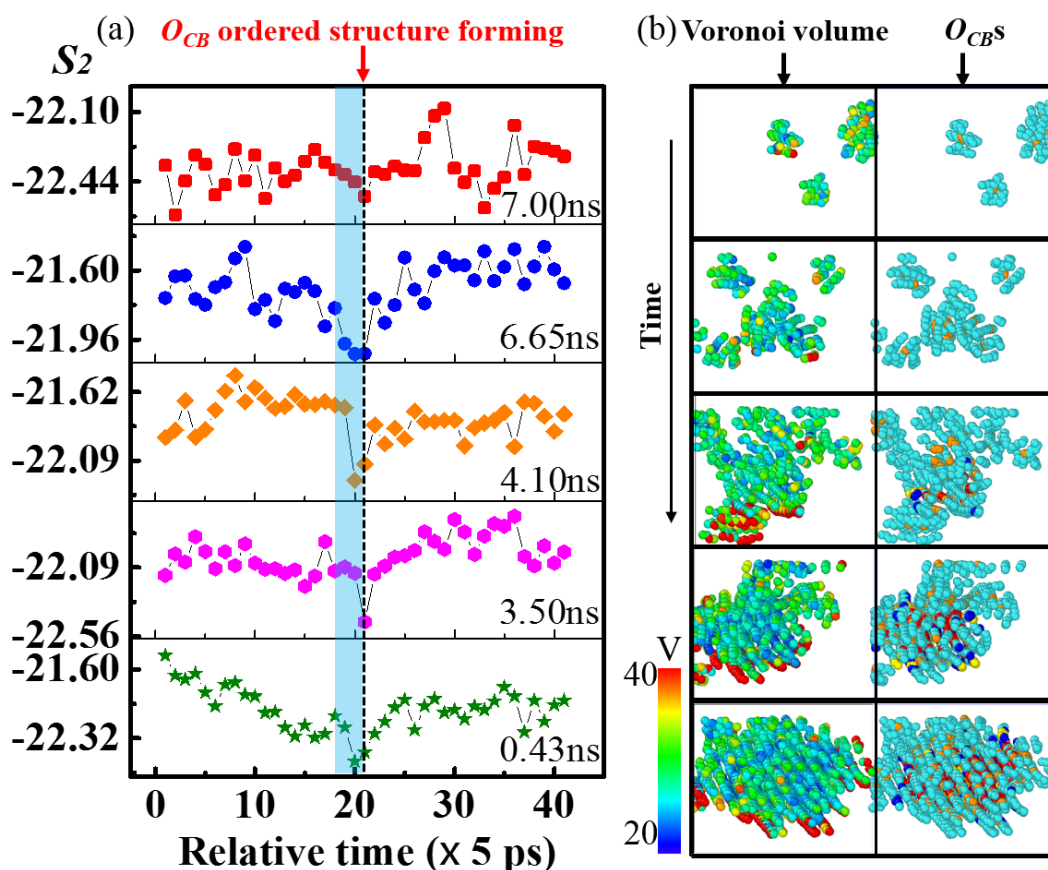


图 3.2. (a) 在 7.5 ns 之前的 5 个代表性 $H-O_{CB}$ 结构 (局部有序结构) 的 S_2 随时间演化结果。黑色虚线表示 $H-O_{CB}$ 结构的出现时间, 在该时间 S_2 位于局部最小值。(b) O_{CB} 结构 (右列) 及其碳原子的 Voronoi 体积 (左列) 随时间的演化图, 其中 Voronoi 体积高意味着密度低。 $H-O_{CB}$ 结构的出现与密度之间似乎没有直接关系。

3.2.3 两步成核过程

O_{CB} 代表的局部有序结构和密度如何相互耦合以形成稳定的正交晶核是仍未回答的问题。图 3.3(a) 中, 我们描绘了在 375 K 模拟的系统中一个局部体系的

有序结构数量和最大有序结构大小的变化，局部体系在选取时将 34 ns 时刻所观察到的晶粒包含在了其中。为了直观观察，我们将原始数据进行近邻平均后的结果放在了支撑材料的图 S3^[30]。统计有序结构大小的方法如下：如果两个有序结构的最近距离大于截断半径（在本工作中为 5.4 Å），则为两个单独的结构并计数为 2，否则，将它们视为单个有序结构并计数为 1。有序结构的大小由其中的碳原子数决定。有序结构数目和大小的演化可分为两步的成核阶段和额外的生长阶段。在成核的第 I 阶段(0.0-14.0ns)中，有序结构的数量首先增加并在 6 附近波动（带有黑线指示线的红色圆圈），同时有序结构的大小缓慢增长（带有黑色指示线的蓝色六边形）。我们将第 I 阶段定义为 $H-O_{CB}$ 波动期，因为这一阶段只有类六方局部有序结构出现。正交晶核出现在第 II 阶段(14.0-21.0ns)，我们定义该阶段为成核阶段，这一期间 $O-O_{CB}$ 结构与密度之间存在耦合关系。在步骤 II 中，有序结构尺寸快速生长伴随着有序结构数目的急剧减少，这表明正交晶核的形成是通过相邻 $H-O_{CB}$ 结构的合并。在支撑材料中，我们提供了模拟过程的影片，确认了临近类六方结构合并为正交晶核的两步成核机制^[30]。总的来说，合并相邻的 $H-O_{CB}$ 结构在动力学上比遵循 CNT 描述的逐步生长过程更加容易^[2]。在 20.0ns 形成稳定的正交晶核后，有序结构的数量保持在一个较小的值，与此同时有序结构的大小不断增加，这就是图 3.3(a)所示的生长阶段。

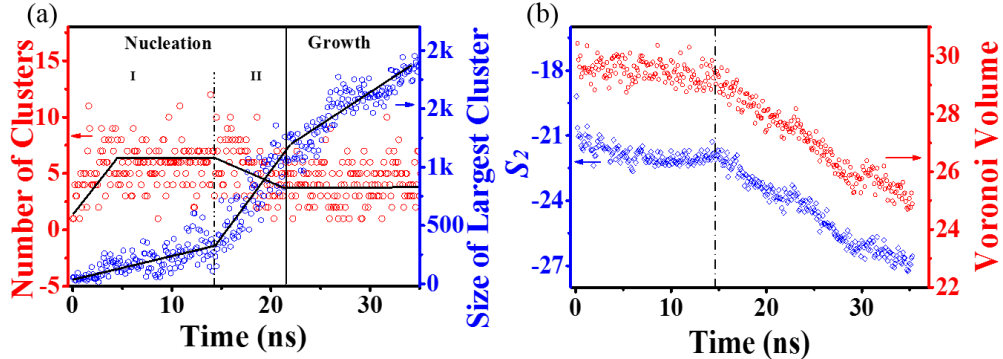


图 3.3. (a)在 375K 的系统中选取了代表性区域，该区域中有序结构数目（红色圆圈）和最大有序结构大小（蓝色六边形）的演化。据此将 PE 的成核分为两个步骤，即 O_{CB} 波动（第 I 阶段）和正交晶核出现（第 II 阶段）。(b)在 375K 下， $O-O_{CB}$ 结构的结构熵 S_2 和 Voronoi 体积的演化。

伴随正交晶核的形成，我们观察到了密度和 S_2 的急剧转变。我们计算出属于 $O-O_{CB}$ 结构原子的平均 S_2 和 Voronoi 体积，并观察他们的演化行为，因为 $O-O_{CB}$ 结构原子经历了两步成核和生长过程（熔体-类六方结构-正交结构），所以这些结构的密度和 S_2 的演化有助于对动力学过程的研究。在成核的第 I 阶段，Voronoi 体积保持相对恒定，而 S_2 则略有下降。在进入第 II 阶段后，这两个参数立即减小。Voronoi 体积的演变支持上一部分中 $H-O_{CB}$ 结构在第 I 阶段中与密度

无关的结论,而在第 II 阶段中正交晶核的形成确实涉及 O_{CB} 与密度之间的耦合。

我们在其他两个温度的模拟结果中也观察到两步成核过程。图 3.4(a)和 3.4(b)分别显示了在 330 K 和 350 K 时有序结构数目和最大有序结构大小的演化。在 330K 时,成核的第 I 阶段 ($H-O_{CB}$ 波动)时长大约为 3.6ns, 这比 350K 时的 7.5ns 和 375K 时的 14.0ns 短。在第 II 阶段中,有序结构的快速生长也伴随着有序结构数目的急剧下降,证实了稳定的正交晶核也同样由临近类六方聚合而成。第 II 阶段在 330、350 和 375K 分别耗时 7.7、9.4 和 7.3ns, 其开始时最大有序结构的大小分别为 180、250 和 300, 最后分别为 800、1350 和 1100。较低的温度对应于较短的第 I 阶段,而在第 II 阶段开始较小的有序结构,而第 II 阶段结束的时间和有序结构尺寸随温度变化并没有呈单调变化趋势,这表明第 I 阶段的 $H-O_{CB}$ 波动和第 II 阶段中 O_{CB} 与密度耦合形成正交晶核具有不同的温度依赖性。

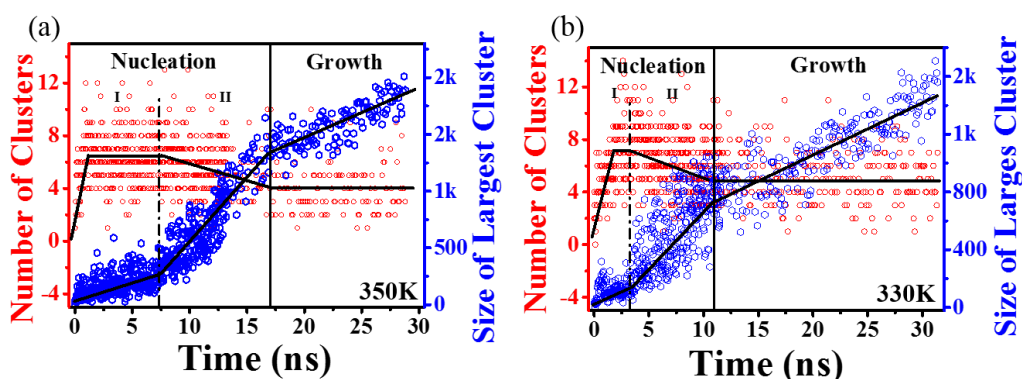


图 3.4. 分别在 350 K(a)和 330 K(b)的模拟结构中选取了代表性的区域, 该区域中有序结构数目(红色圆圈)和最大有序结构大小(蓝色六边形)的演化。

3.3 讨论

基于以上对 O_{CB} 和密度两个序参量的计算结果分析,证明 PE 的成核是由 O_{CB} 代表的局部有序结构波动辅助的两步过程,其中局部结构序参量 O_{CB} 将链内构象和链间旋转有序耦合在一起,而两步成核过程与在胶体粒子体系中观察到的多步成核过程类似。PE 晶体成核的动力学路径包括 (I) $H-O_{CB}$ 局部有序结构的波动和(II)正交结构的成核。不同于 CNT^[2]提出的一步成核过程,PE 成核时稳定正交晶核的形成是通过邻近的 $H-O_{CB}$ 结构聚集融合而成。此后,晶体生长包括了横向尺寸和厚度的增加。在支撑材料的影片中^[30](参见 SI 影片 2)显示,晶粒“吸收”相邻的 $H-O_{CB}$ 结构以实现侧向生长,并通过构象调整同时在链方向上伸长,这与 Strobl^[24]提出的多步结晶模型非常相似,也由 De Yoreo 等人在其他体系中的发现相似^[32]。

链内构象有序是聚合物结晶的固有前提,而构象有序过程在简单的球形粒子

体系中不存在。HL 理论描述了一种二次成核或表面成核过程^[29]，其中假设了与片晶厚度相等的构象有序链段附着在生长前端，同时将构象有序链段的构象熵损失等效在表面自由能项^[29]。基于这些假设，HL 模型将构象排序作为聚合物结晶的速率限制因素。Olmsted 等人提出^[25]，构象顺序和密度之间的耦合会在结晶前引起液液相分离。由于密度波动本质上是大大尺度的，因此在这些模型中都要求体系中构象有序链段本身具有一定的长度和浓度。着眼于晶体生长前端，Strobl 的多步结晶模型将聚合物的结晶描述为由具有一定长度的构象有序链段的取向有序过程^[24]。显然，所有这些模型都将浓度或构象有序链段的长度作为预排序现象或成核的先决条件，而高分子链如何从柔性链转变为具有所需长度和浓度的构象有序链段的问题尚未明确阐明。在此工作中，我们认为可以通过局部序参量 O_{CB} 解决此难题，因为这是以单一粒子为中心，仅考虑周围原子位置的局部参数。模拟结果表明，相邻的长度较短的反式 PE 链段能够排列成为 $H-O_{CB}$ 结构（类六方结构），而并不需要完全平行或引起密度变化。如果没有分子链间相互作用，热波动可能会抑制反式 PE 链段的伸长和增加。我们的模拟结果显示 $H-O_{CB}$ 局部有序结构的波动了具有低结构熵 (S_2) 的反式链段和 $H-O_{CB}$ 结构生长，尽管它们本质上仍是动态的。 $H-O_{CB}$ 结构达到一定大小后，可能会诱导其他有序过程（如位置和密度有序），并最终导致成核结晶的发生。另一个有趣的发现是相邻的 $H-O_{CB}$ 结构以融合的形式形成稳定的正交晶核。键伸缩，键角扭转和构象转变的存在增加了成核初始阶段自由能势垒。在聚合物体系中，由于链内的连结性存在可能分子量更偏向共同成核的模式，例如相邻 $H-O_{CB}$ 结构的合并。

PE 成核过程中 O_{CB} 结构波动辅助成核这一现象并不一定排除结晶之前出现大尺度密度波动的可能性，尤其是在非平衡条件下，例如非线性流动^[33-35]。小角 X 射线散射实现表明密度波动在结晶开始之前已经发生。如理论和实验所提出的关于拉伸诱导的卷曲-螺旋转变^[36,37]，流动场还可以促进柔性链到刚性棒状结构的转变，这可能直接诱导密度波动而不是局部有序。此外，链内构象有序使得高分子体系有更加复杂的相行为。类似链内构象顺序、局部结构有序和密度有序之类的多种有序过程的耦合作用可能诱导相分离或 isotropic-nematic 转变，这些耦合机制或许可以解释在聚合物复杂的相行为，自组装行为等。

3.4 模拟方法及局部序参量

3.4.1 模拟方法

为了保留 PE 的构象和空间位阻效应，我们使用 NAMD 进行了全原子分子

动力学模拟^[38]，模拟中使用了 Yin 和 MacKerell 等人提出的 CHARMM 力场^[39]。模拟体系包含 32 条 PE 链，每条链有 500 个单体，因此在体系中大约有 100000 个原子，模拟尺寸在 x, y 和 z 方向分别为 97Å、113Å 和 84Å。本章工作使用 Materials Studio 软件中通过随机游走生成了初始的无定形 PE 结构^[40]。模拟中采用了等温等压系综 (NpT)，设置压强 p 为 1 个大气压。在 600K 弛豫 2ns 后，PE 熔体的均方末端距和均方回转半径的比值 $\langle R^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle = 5.20 \pm 1.45$ 。此后，将模拟体系淬火到 330K, 350K 和 375K 运行等温等压模拟 28ns，模拟的时间步长设置为 1fs 且在三个方向均施加周期性边界条件。

3.4.2 局部序参量定义

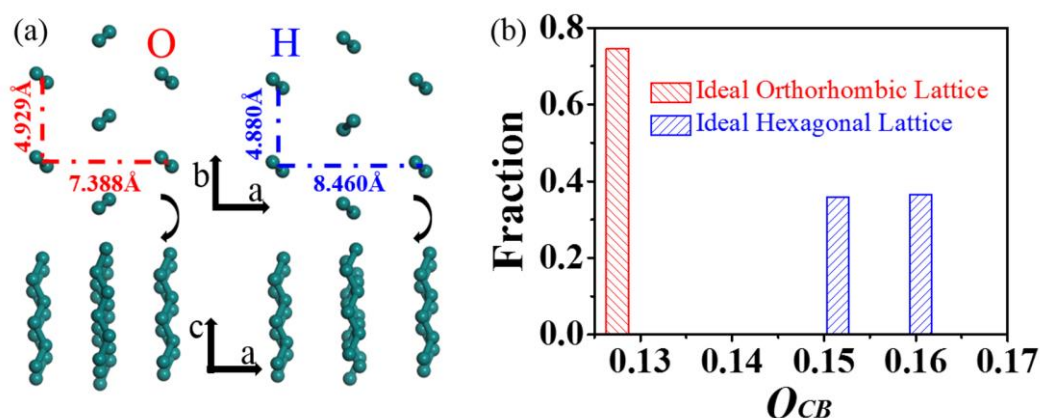


图 3.5. (a) PE 的理想正交晶体 (左) 和六方晶体 (右)。 (b) 正交晶体和六方晶体的 O_{CB} 值。正交结构的 O_{CB} 等于 0.130，而六方结构的 O_{CB} 等于 0.150 或 0.165，它们相互之间能很好地分离。

局部序参量是用来识别局部结构的参数，这一概念已广泛用于各种体系中 (如胶体, 蛋白质和纳米颗粒)^[41]。构建局部序参量第一步是选择参考结构，在此工作中，如图 3.5(a)所示，引入室温下 PE 理想正交和六方晶体结构作为参考结构。定义局部序参量的关键步骤是构造数学表达式，以便将多维结构转换为一个标量或相似的指标。此后，通过比较未知结构与参考结构之间局部序参量的值来实现结构匹配。等式(3.2)和(3.3)是此工作中构造的局部序参量，图 3.5(b)显示了不同标准结构的 O_{CB} 值， O_{CB} 值等于 0.130 和 0.150-0.165 对应于正交晶体结构 (O-CA) 和六方晶体结构 (H-CA) 的中心原子。我们在图 1(d)-(f)中计算 O_{CB} 结构的数目即计算中心原子 (CA) 数目。式(2)中的 Q_l 是球谐函数 Y_{lm} 的和，其中 $l = 4$ 且 $m \in [0, 1]$ ， θ_{ij} 和 φ_{ij} 分别对应于两个原子形成的方向向量在极坐标中的极角和方位角。等式(3.3)求平均，其中 $N_b(i)$ 是截断半径 5.4Å 内与中心原子 i 相邻的原子

j 的数目。我们进一步将 O_{CB} 和 H_{CB} 结构定义为中心原子即其周围 5.8\AA 范围内的碳原子。

$$Q_l = \sum_{m=0}^l \left| Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \right|^2 \quad (3.2)$$

$$O_{CB} = \frac{1}{N_b(i)} \sum_{j=1}^{N_b(i)} \left(\frac{2\pi}{l+1} Q_l \right)^{1/2} \quad (3.3)$$

此工作中，序参量的构建基于如下考量。

a) 坐标变换。我们的结构辨识面临的主要困难之一是模拟体系是各向同性的，这意味着成核或结晶之后内部分子链的取向方向是不可预测的。如果辨别结构时使用各个原子的原始坐标可能会得到错误的结果。然而，如图 3.6(b) 所示，我们可以计算出某个中心原子 i 以及与在 5.4\AA 之内相邻原子 j 相应的极角和方位角。即使这些角度的精确值会随方向而变化，但球谐函数的旋转对称性使得不同的取向方向都能得到不变的结果。在图 3.6(a) 中，我们给出了 5 个不同取向的理想正交晶体的 O_{CB} 值，不同取向结构得到的 O_{CB} 值都约为 0.13，证明了我们局部序参量的旋转不变性。因此，我们可以使用球坐标并选择适当的球谐函数作为“转换器”来排除取向的影响。

b) 降维近似。图 3.6(b) 中显示了在进行计算时 θ_{ij} 和 φ_{ij} 的分布情况，结果表明由于链内反式构象，一个确定的 φ 值必然对应着几个确定的 θ 。如果我们在构建局部序参量的时候同时限制了这两个变量，则基于理想结构去匹配未知结构将变得非常困难，尤其是在聚合物的成核初期，因为链的连结性和柔性会使得初始的有序结构具有多种缺陷。在此，基于效率和现实的考虑，仅计算式(3.2)中球谐函数的绝对值可能是更好的选择。

c) 特征方程。方程(3.2)和(3.3)被选为“转换器”，其变量为 φ 和 θ ，这使得球坐标值能直接带入。对 Y_{lm} 取绝对值得操作消除了方位角 φ 的影响，所以应选取适当的 m 值以充分考虑 θ 的分布特征。图 3.6(c) 表示 Q_l 的轮廓，其中 m 从 0 到 l 的总和（绿色点）以及在相同域 $(-\pi/2, \pi/2)$ 中标准结构 θ 的分布。 θ 值的分布的特征峰被 Q_l 很好地覆盖，表明 Q_l 可能是一个恰当的局部序参量。同时考虑到 PE 晶体总是要求连续的反式链段，我们将链段的构象有序作为结构识别的前提。反式构象保证 θ 分布的镜像对称性，可视为一种丢弃 φ 信息的补偿。

d) 平均。如果我们知道标准结构与未知结构中每个原子的对应关系，则残差平方和 $(\Delta = \sum_{j=1}^{N_b(i)} |Q_l^{j-reference} - Q_l^{j-query}|^2)$ 应该是基于 Q_l 值匹配寻找结构的最佳方法。然而，如式(3.3)所示我们取所有相邻原子的平均值作为局部序参量的判断指标（图 3.5(b)）。尽管此操作极大程度降低了匹配精度，但在 PE 体系中以足以找

出局部有序结构，这可能是由于我们以构象顺序为前提进行了筛选。基于上述预测，相邻构象有序链段的轻微倾斜不会显著改变 O_{CB} 值，因为该分布仅仅带来了很小的变化。如模拟结果所示（图 3.6(c)）。我们模拟中得到的 $H-O_{CB}$ （类六方）结构可以视为由一定倾斜排列的反式构象链段组成的局部有序结构。

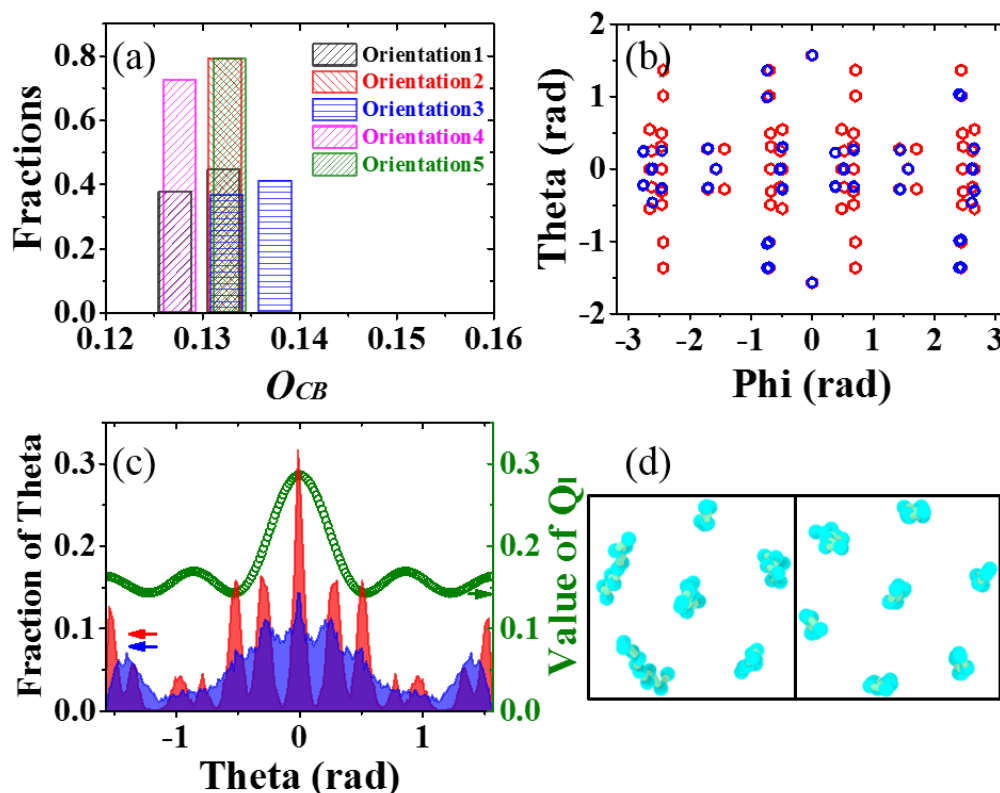


图 3.6.(a)5 个随机取向理想正交晶体的 O_{CB} 值，不同的取向有相近的值表明利用局部序参量选取的结构不会随取向方向变化。(b)PE 的正交和六方晶体结构中 φ 和 θ 的分布，其表明在晶体结构中这两个角度之间特定的关联。(c) Q_l 和分布在相同区间 $(-\pi/2, \pi/2)$ 中的 θ 值，这表明 Q_l 保留了 θ 分布的多数特征。红色和蓝色点分别对应于(b)和(c)中的正交和六方结构。(d)通过 O_{CB} 参数识别的局部有序结构。

3.5 小结

本章工作中，我们利用 MD 模拟研究了全原子聚乙烯体系在高过冷度下的均相成核过程。我们耦合构象顺序和链间旋转对称性引入了局部结构参数 O_{CB} ，能够区分熔体中的类六方和正交晶粒结构。链内构象有序和链间旋转有序之间的耦合首先诱导动态的类六方结构出现。类六方结构形成后，正交晶核在类六方结构内产生，这一过程通过相邻类六方结构的合并而不是标准的逐步生长。这表明 PE 晶体的成核是 O_{CB} 代表的局部结构有序辅助的两步过程，这与以前的聚合物结晶模型不同，而与在球形“原子”（如胶体和金属）体系中提出的模型相似。

参考文献

- [1] Cheng SZD. Phase transitions in polymers: the role of metastable states[M]. Elsevier, 2008.
- [2] Turnbull D, Fisher JC. Rate of nucleation in condensed systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 1949, 17: 71-73.
- [3] Honnell KG, Hall CK. Theory and simulation of hard-chain mixtures: Equations of state, mixing properties, and density profiles near hard walls[J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 95: 4481-4501.
- [4] Auer S, Frenkel D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids[J]. Nature, 2001, 409: 1020-1023.
- [5] ten Wolde PR, Frenkel D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations[J]. Science, 1997, 277: 1975-1978.
- [6] Kawasaki T, Tanaka H. Formation of a crystal nucleus from liquid[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2010, 107: 14036-14041.
- [7] Haji-Akbari A, Debenedetti PG. Direct calculation of ice homogeneous nucleation rate for a molecular model of water[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2015, 112: 10582-10588.
- [8] Zierenberg J, Schierz P, Janke WJNc. Canonical free-energy barrier of particle and polymer cluster formation[J]. Nature Communication, 2017, 8: 1-7.
- [9] Rein ten Wolde P, Ruiz-Montero MJ, Frenkel D. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling[J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 104: 9932-9947.
- [10] Palmer JC, Martelli F, Liu Y, Car R, Panagiotopoulos AZ, Debenedetti PG. Metastable liquid-liquid transition in a molecular model of water[J]. Nature, 2014, 510: 385-388.
- [11] Salvalaglio M, Perego C, Giberti F, Mazzotti M, Parrinello M. Molecular-dynamics simulations of urea nucleation from aqueous solution[J]. Proceedings of the national academy of sciences, 2015, 112: E6-E14.
- [12] Tan P, Xu N, Xu L. Visualizing kinetic pathways of homogeneous nucleation in colloidal crystallization[J]. Nature Physics, 2014, 10: 73-79.
- [13] Wu YL, Derks D, van Blaaderen A, Imhof A. Melting and crystallization of colloidal hard-sphere suspensions under shear[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106: 10564-10569.
- [14] Schöpe HJ, Bryant G, van Megen W. Two-step crystallization kinetics in colloidal hard-sphere systems[J]. Physical Review Letters, 2006, 96: 175701.

- [15] Qi W, Peng Y, Han Y, Bowles RK, Dijkstra M. Nonclassical nucleation in a solid-solid transition of confined hard spheres[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 185701.
- [16] Herlach DM, Palberg T, Klassen I, Klein S, Kobold R. Overview: Experimental studies of crystal nucleation: Metals and colloids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145: 211703.
- [17] Sleutel M, Van Driessche AE. Role of clusters in nonclassical nucleation and growth of protein crystals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111: E546-E553.
- [18] Welch P, Muthukumar MJ. Molecular mechanisms of polymer crystallization from solution[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87: 218302.
- [19] Anwar M, Berryman JT, Schilling T. Crystal nucleation mechanism in melts of short polymer chains under quiescent conditions and under shear flow[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 141: 124910.
- [20] Hyeon C, Morrison G, Pincus DL, Thirumalai D. Refolding dynamics of stretched biopolymers upon force quench[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106: 20288-20293.
- [21] Yamazaki T, Kimura Y, Vekilov PG, Furukawa E, Shirai M, Matsumoto H, Van Driessche AE, Tsukamoto KJ. Two types of amorphous protein particles facilitate crystal nucleation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2017, 114: 2154-2159.
- [22] Yang J, Tang X, Wang Z, Xu T, Tian F, Ji Y, Li LJ. Coupling between intra-and inter-chain orderings in flow-induced crystallization of polyethylene: A non-equilibrium molecular dynamics simulation study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 146: 014901.
- [23] Wallace ML, Joós B. Shear-induced overaging in a polymer glass[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96: 025501.
- [24] Strobl G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81: 1287.
- [25] Olmsted PD, Poon WC, McLeish T, Terrill N, Ryan A. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81: 373.
- [26] Xu J, Ma Y, Hu W, Rehahn M, Reiter GJ. Cloning polymer single crystals through self-seeding[J]. *Nature Materials*, 2009, 8: 348-353.
- [27] Luo C, Sommer J-U. Frozen topology: Entanglements control nucleation and crystallization in polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 195702.
- [28] Yamamoto T. Molecular dynamics of reversible and irreversible melting in chain-folded crystals of short polyethylene-like polymer[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 9384-9393.
- [29] Hoffman JD, Miller RL. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. *Polymer*, 1997, 38: 3151-3212.

- [30] See <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevMaterials.1.073401>.
- [31] Truskett TM, Torquato S, Debenedetti P. Towards a quantification of disorder in materials: Distinguishing equilibrium and glassy sphere packings[J]. *Physical Review E*, 2000, 62: 993.
- [32] De Yoreo JJ, Gilbert PU, Sommerdijk NA, Penn RL, Whitelam S, Joester D, Zhang H, Rimer JD, Navrotsky A, Banfield JF. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*, 2015, 349: aaa6760.
- [33] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, Avila-Orta CA, Zhu L. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 117802.
- [34] Wang Z, Ju J, Yang J, Ma Z, Liu D, Cui K, Yang H, Chang J, Huang N, Li L. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 32968.
- [35] Graham RS, Olmsted PD. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103: 115702.
- [36] Courty S, Gornall J, Terentjev E. Induced helicity in biopolymer networks under stress[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102: 13457-13460.
- [37] Buhot A, Halperin A. Extension of rod-coil multiblock copolymers and the effect of the helix-coil transition[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84: 2160.
- [38] Phillips JC, Braun R, Wang W, Gumbart J, Tajkhorshid E, Villa E, Chipot C, Skeel RD, Kale L, Schulten K. Scalable molecular dynamics with NAMD[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2005, 26: 1781-1802.
- [39] Yin D, MacKerell Jr AD. Combined ab initio/empirical approach for optimization of Lennard-Jones parameters[J]. *Journal of computational chemistry*, 1998, 19: 334-348.
- [40] Accelrys Software, Accelrys Software, Inc., San Diego, CA, 2012.
- [41] Keys AS, Iacovella CR, Glotzer SC. Characterizing structure through shape matching and applications to self-assembly[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2011, 2: 263-285.

第 4 章 流动场诱导聚乙烯熔体密度波动辅助成核

4.1 引言

流动场诱导结晶(FIC)是一个非平衡相变过程,这一过程关乎到全球每年数百万吨的半结晶聚合物材料工业^[1-3]。外部流动场不仅提高了加工效率,而且增强了最终产品的性能,如力学,热学和光学性能等。因此,FIC的研究有助于制造高性能的聚合物材料。施加流动场可以使成核速率提高几个数量级,且能够使半晶聚合物的晶体形态从各向同性的球晶转变为具有取向的 shish-kebab (串晶)结构^[4-9]。因此,作为 FIC 的第一步,流动场诱导成核(FIN)可能会显著影响后续的结晶行为。研究者们已经采用了许多方法来解决 FIN 的起源。最广为人知的熵减模型(ERM)指出,流动场会迫使分子链取向或拉伸,从而降低成核势垒^[10]。根据 ERM,成核自由能可以表示为 $\Delta G_f^* = \Delta G_q^* + T\Delta S_f$, 其中 ΔG_q^* 是经典成核理论^[11]中静态结晶时的成核势垒, ΔS_f 是流动场诱导分子链取向导致的系统熵变。为了考虑到新的晶核结构和晶体形貌,最近有研究者提出了一种改进的 ERM,这一模型指出初始熔体和最终晶体的自由能在流动场中均有改变^[12]。所有这些 FIN 模型本质上都源自经典成核理论,并假设流动场条件下的成核动力学路径与静态条件下相同。同时,CNT 指出,从液相到晶体的转变是一个一步过程,这一过程所有的有序转变同时发生,虽然 CNT 能很好的定性描述成核过程,但不幸的是,这套理论难以精确地预测成核速率^[13,14]。因此,用 ERM 对 FIN 进行定量描述几乎是不可能的。

CNT 所描述的一步成核框架在最近几十年中受到两步成核模型的挑战^[15-19], 这些模型中,提出了密度波动^[20-23]或键取向有序波动^[24,25]来辅助晶体成核。两步成核模型强调了成核过程中间体(或前驱体)的存在和重要性。换句话说,局部结构的出现并重组成为晶核是两个分离的过程^[24,26]。通过分子动力学模拟,我们上一章的研究表明 PE 在静态条件下的成核是一个两步过程,由局部有序结构(LOS,表示为 O_{CB})作为成核中间体^[27],其中 O_{CB} 是用于从熔体中识别类固体结构的局部序参数,而 O_{CB} 的定义与计算与球形原子的键取向序参数极为相似^[22],但我们强调了聚合物的链结构。与球形粒子或小分子相比,从柔性链到构象有序链段(COS,连续的反式 PE 链段)的转变是聚合物结晶过程中最特殊的步骤^[28,29]。聚合物晶体的成核可能始于几个相邻的短链,这些构象有序链段的相互作用克服热波动和熵损失从而逐渐稳定下来^[30]。由于流动场可以诱导构象顺序,如 *gauche-tran* 或 *coil-helix* 转变^[31-33],并促使这些链段平行排列,因此可能会诱

导成核结晶过程中出现不同于静态条件下的结构中间体^[23,34],从而表现出不同的成核动力学路径。这本质上不同于静态条件下的成核。FIC 实验中已经观察到了结晶前出现高于熔体密度的非晶 shish 结构^[12,35,36],但在静态条件下成核前是否存在密度波动仍缺乏足够实验证据,是一个仍存有争议的问题。这表明在流动场和静态条件下的成核可能遵循不同的动力学路径。

在这项工作中,通过直接全原子分子动力学(MD)模拟比较研究了静态和剪切条件下 PE 的成核动力学。局部序参量 O_{CB} 的采用与上一章工作中相同的定义^[27],用以识别对称性类似于 PE 类六方结构(表示为 $H-O_{CB}$)和类正交结构(表示为 $O-O_{CB}$)的局部有序结构,而密度以 Voronoi 体积表示^[37]。根据 MD 模拟结果,我们观察到 PE 晶体在静态和流动场存在时的成核遵循不同的两步成核动力学路径。静态条件下成核由局部有序结构作为中间体,而剪切场下通过密度波动作为中间状态。流动场促使成核速率在数量级上的增加可能主要归因于密度波动带来的新成核途径。

4.2 计算模型和局部序参量

4.2.1 计算模型

全原子 MD 模拟在 LAMMPS 平台开展,全原子模型可以保存 PE 的链内构象和空间位阻等。本章工作中应用了 Jorgensen 提出的 OPLS_AA 力场^[38],该力场参数已在许多研究中使用^[39,40]。主链碳原子的键伸缩,键角旋转,二面角变化和链间相互作用根据式(4.1)-(4.4)计算。

$$E_{bond} = K_{bond} (b - b_0)^2 \quad (4.1)$$

$$E_{angle} = K_{angle} (\theta - \theta_0)^2 \quad (4.2)$$

$$E_{dihedral} = \frac{1}{2} K_1 [1 + \cos(\phi)] + \frac{1}{2} K_2 [1 + \cos(2\phi)] + \frac{1}{2} K_3 [1 + \cos(3\phi)] + \frac{1}{2} K_4 [1 + \cos(4\phi)] \quad (4.3)$$

$$E_{pair} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] \quad (4.4)$$

其中 b_0 和 θ_0 分别是平衡键长与平衡键角, ϕ 是扭转角, r 是两个非成键原子间的距离,在表 4.1 中给出了这些参数以及其他常数的值。

表 4.1: PE 力场参数

Parameter	Value	Unit	Parameter	Value	Unit
K_{bond}	268.0	kcal/mol	K_1	1.7400	kcal/mol
K_{angle}	58.35	kcal/mol	K_2	-0.1570	kcal/mol
b_0	1.529	Å	K_3	0.2790	kcal/mol
θ_0	112.7	°	K_4	0.0000	kcal/mol
σ_0	3.500	Å	ϵ	0.6600	kcal/mol

我们的研究体系由 32 条全原子聚乙烯链组成，每条链有 500 个单体即链长为 500，所以整个模拟体系中大约有 100000 个原子。非晶态 PE 的初始结构使用 Materials Studio 通过随机行走算法生成了^[41]，然后 600 K 松弛 2 ns 得到 PE 熔体，其均方末端距与均方回转半径的比值为 $\langle R^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle = 5.80 \pm 1.45$ 。此后将体系淬火至 390K，静态条件下进行 20ns 的等温等压动力学模拟。在剪切条件下（如图 4.1 所示），系统首先在不同的温度 $T_s = 400$ 、450 和 500 K 沿 xy 平面以 0.5ns^{-1} 的剪切速率至 5 个应变，然后再淬火至 390 K 进行 20ns 等温等压模拟。模拟压强设置为一个大气压。在剪切过程中沿 z 方向施加了压强以避免模拟体系被破坏。模拟中引入了 Nose-Hoover 算法^[42-44]来控制等温和恒压，在调控时去掉了剪切方向带来的额外速度^[45,46]。NpT 模拟时，在三个方向均施加一个大气压的压强且引入周期性边界条件，模拟的时间步长设置为 1fs。

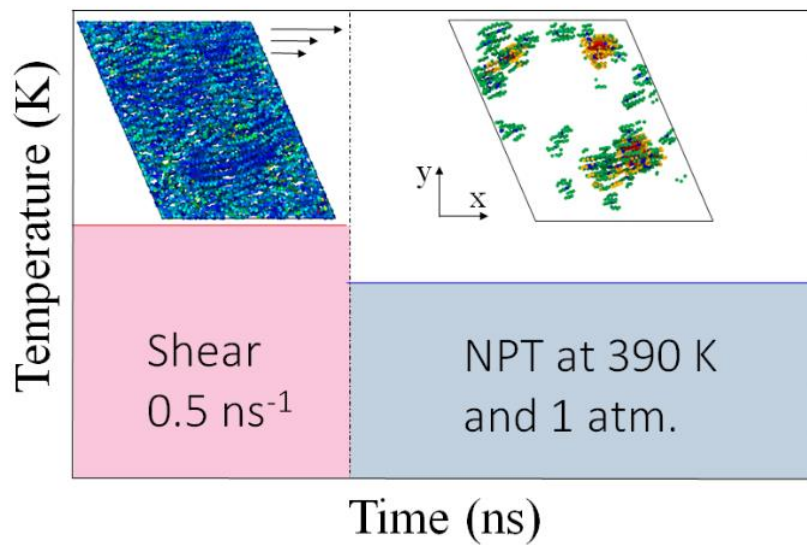


图 4.1. 剪切及等温结晶模拟方案示意图。黑色箭头表示剪切方向（xy 平面）。

4.2.2 局部序参量

为了区分我们模拟体系中的局部有序结构，基于形状匹配^[47]的概念定义了 O_{CB} 局部序参量，该序参量将多维结构转换为数学指标或相似性指标从而匹配与标准结构相似的局部有序结构。该序参量的形式受 Steinhardt 参数^[48]的启发，Steinhardt 参数用于区别胶体系统中的类固体和类液体粒子在截断半径 r_{cutoff} 内，中心粒子与相邻粒子之间的 $(2l+1)$ 维复矢量可以构造为：

$$q_{lm}(i) = \frac{1}{N_b(i)} \sum_j^{N_b(i)} Y_{lm}(\theta_{ij}, \varphi_{ij}) \quad (4.5)$$

其中 $N_b(i)$ 是 r_{cutoff} 内与中心粒子 i 相邻粒子 j 的数目， Y_{lm} 是球谐函数，其中 θ_{ij} 和 φ_{ij} 分别是粒子 i 和 j 之间的极角和方位角。然后通过计算 q_{lm} 各阶的平均值得到标量值 $q_l(i)$ ，这个标量值可以作为形状匹配时的标准值。

$$q_l(i) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |q_{lm}(i)|^2 \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

但是， $q_l(i)$ 的分布显示类液态单体的 $q_l(i)$ 和其他类固态单体之间存在重叠，不能很好的区分类液态和类固态结构。因此，考虑到在局部晶体结构中各键之间的高度相关性，Auer 和 Frenkel^[49] 计算了相邻粒子 j 和 k 的向量 $q_6(l=6)$ 的相关函数。

$$q_6(j) \cdot q_6(k) = \sum_{m=-6}^6 q_{6m}(j) \cdot q_{6m}^*(k) \quad (4.7)$$

这里*表示复共轭，这一局部序参数成功地辨别了模拟中的类液态和类固态粒子。

本章工作中的式(4.8)与式(4.7)相似，不同的是计算了 $r_{\text{cutoff}} = 5.4\text{\AA}$ （仅考虑构象有序链段）内中心原子 i 和相邻原子 j 之间的每个矢量的自相关函数 Q_l 。同时考虑到球谐函数在 $m = +l$ 和 $m = -l$ 的不变性，其在自相关函数计算中得到相同的值，所以仅计算 $m \in [0, l]$ 的阶数。此后我们基于式 (4.9) 对 Q_l 求平均。可以计算出 PE 的标准正交(0.130)和六方结构(0.150 或 0.165)的 O_{CB} 值，以此作为标准进行结构判定。 O_{CB} 参数的详细定义已在上一章中给出^[27]。最近，Zhang 和 Larson^[50] 通过计算键取向相关函数（类似 Auer 和 Frenkel 的工作）引入了类似的局部序参数，他们成功识别了 PE 系统中的晶体和熔体原子，但他们的判定值不同于我们的 O_{CB} 参数。因此，自相关函数和键相关函数之间的差异需要更多的研究，而我们前一章中给出的解释可能是一个合理的解释。

4.3 计算结果

4.3.1 静态条件下的成核结晶路径

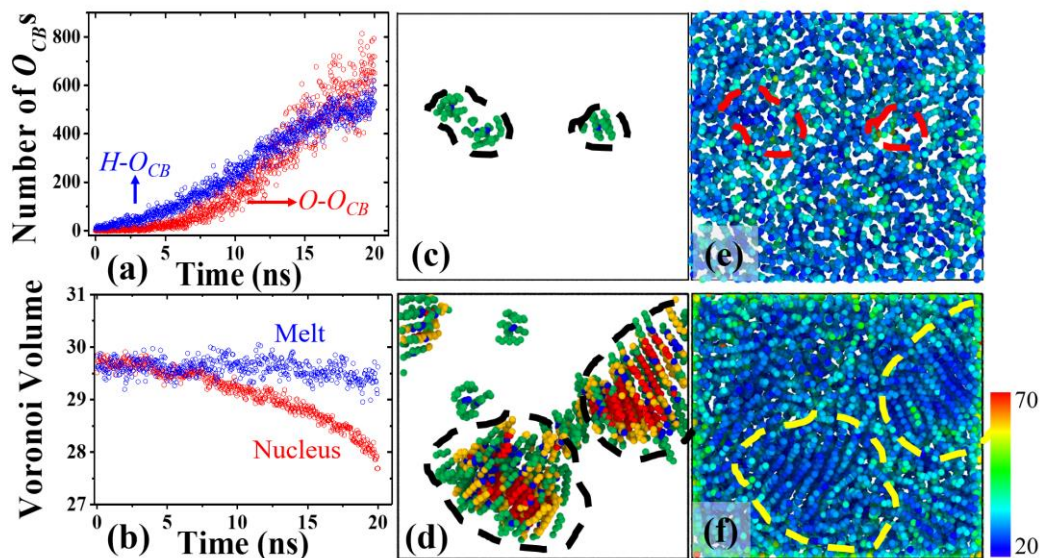


图 4.2. (a)统计了 $O-O_{CB}$ (红色圆圈) 和 $H-O_{CB}$ (蓝色六边形) 结构的数目演变。(b)熔体 (蓝色六边形) 和成核 (红色圆圈) 原子的 Voronoi 体积的变化。(c)和(d)显示了模拟体系在不同时刻的同一个截面图, 其中展示了 $H-O_{CB}$ (绿色和蓝色) 和 $O-O_{CB}$ (红色和黄色) 的局部有序结构。(e)和(f)分别是对应于(c)和(d)的 Voronoi 体积。

静态条件下体系在 390K 下开展了 20ns 的 NpT 模拟, 由于在此温度下可以自发成核, 这使得直接 MD 模拟成为研究成核过程的一种可能方法^[51]。我们利用之前定义的局部序参量提取模拟中的局部有序结构^[27], 其中 $H-O_{CB}$ 和 $O-O_{CB}$ 结构数目随时间演化如图 4.2(a)所示。即使在本章工作中我们使用了力场不同, 也会观察到了类似两步成核现象。具有类六方对称性($H-O_{CB}$)的局部有序结构在早期随机形成, 而正交晶核($O-O_{CB}$)的出现需要大约 7 ns 的诱导时间。图 4.2(b)分别显示了熔体和成核原子的平均 Voronoi 体积变化 (高的值对应于低密度)。请注意, 我们在 20ns 处的 $O-O_{CB}$ 结构中选取用于比较的成核原子, 然后计算其 Voronoi 体积在 0 到 20ns 的变化, 在此期间, 这些原子在形成 $O-O_{CB}$ 结构之前可以处于熔体或 $H-O_{CB}$ 结构。同时我们选择在 20ns 时仍为熔体的原子与之比较。我们发现在 7ns 时两类原子的 Voronoi 体积开始出现明显差异, 这一时刻对应于正交晶核($O-O_{CB}$)的形成。但是, 在 7ns 之前的局部 $H-O_{CB}$ 结构波动期间, 两类原子的 Voronoi 体积是相近的。这表明局部 $H-O_{CB}$ 结构与密度是不相关的。

图 4.2(c)和 4.2(d)分别显示了在早期 (7ns 之前) 和最终状态从模拟体系中选取的厚度为 50nm 的结构 (仅显示了 O_{CB} 结构)。用红色和黄色着色的碳原子对

应于 $O-O_{CB}$ 晶核，而蓝色和绿色对应于 $H-O_{CB}$ 局部有序结构。 $H-O_{CB}$ 结构是动态的，并且其大小会随着时间的增长而增长。诱导期之后， $O-O_{CB}$ 晶核出现在 $H-O_{CB}$ 区域内部。图 4.2(e)和(f)分别是图 4.2(c)和(d)相同切片的 Voronoi 体积，其中 O_{CB} 结构用虚线圆圈突出显示。 $H-O_{CB}$ 局部有序结构与周围熔体之间的密度差很难区分，而 $O-O_{CB}$ 区域的密度明显高于熔体。以上结果表明，在静态条件下，PE 的成核过程实际上是一个以 $H-O_{CB}$ 局部结构为前驱体的两步过程，这与密度波动无关。为了之后与流动场下的成核路径进行比较，我们将静止状态下的 PE 的两步成核定义为“LOS 波动辅助成核”。

4.3.2 剪切条件下的成核结晶路径

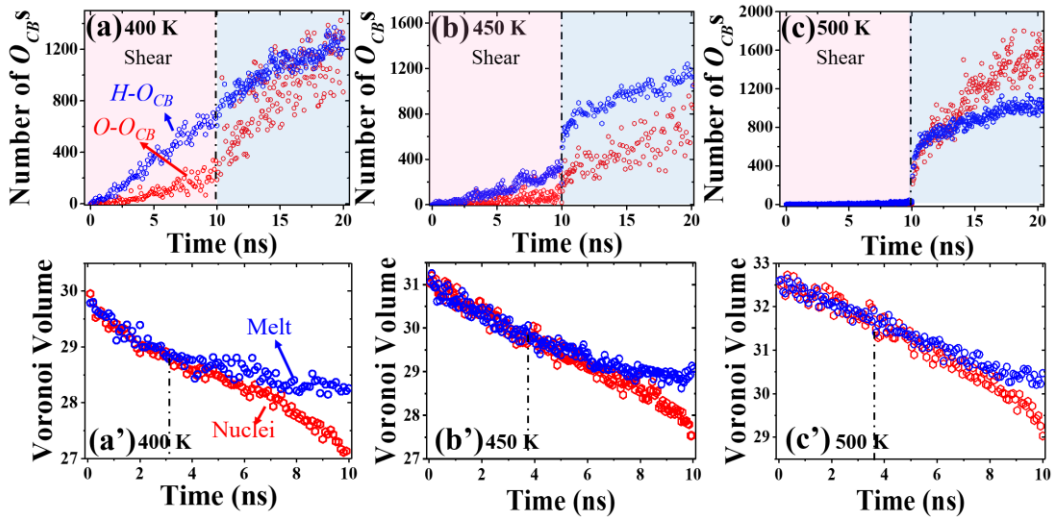


图 4.3. (a)-(c), $O-O_{CB}$ (红色) 和 $H-O_{CB}$ (蓝色) 结构数目的演化。粉色阴影表示剪切阶段，蓝色阴影对应于淬火至 390 K 后的 NpT 等温模拟过程。剪切温度 T_s 标记在左上角。(a')-(c') 是剪切期间熔体 (蓝色圆圈) 和成核 (红色六边形) 原子 Voronoi 体积的演变。

我们使用相同的体系研究由剪切流场引起的成核行为，该体系以 0.5ns^{-1} 的应变速率剪切 10ns (5 个应变)。为了区分剪切外场和温度对成核的分别影响，先将体系在高的剪切温度 T_s 下剪切，然后淬火至 390K 进行结晶。图 3(a)-(c)显示了在剪切和随后的等温过程中 O_{CB} 结构的演变，其中剪切温度分别为 400、450 和 500K。红色和蓝色阴影部分分别表示剪切阶段和淬火至 390K 后的等温结晶阶段。在图 3(a')-(c')中，分别绘制了熔体和成核原子 Voronoi 体积与剪切时间的关系图。注意这里的成核原子在当系统淬火至 390K 时，即 10.05ns 时选取。在 $T_s=400\text{K}$ 时 (图 3(a)和(a')), $H-O_{CB}$ 结构 (蓝色) 在剪切开始时出现，而 Voronoi 体积显示出成核原子的密度与熔体密度没有任何区别。 $O-O_{CB}$ 晶核 (红色) 在大约 3ns 的剪切后出现，此时 Voronoi 显示晶核原子的体积开始呈现出与熔体的区

别。这样的变化过程与静态下相似，这表明在此温度下 FIN 也是由 LOS 波动辅助的两步成核过程。相同的动力学路径可能源于剪切温度(400K)低于熔融温度($T_m \cong 415\text{K}$)^[52]。尽管如此，通过比较图 3(a)和图 2(a), 我们发现施加剪切确实会加速成核。

在剪切温度 $T_s = 450\text{K}$ 时, 我们仍然可以观察到剪切过程中形成 $H-O_{CB}$ 结构, 但是 $O-O_{CB}$ 晶核结构基本没有出现 (图 3(b)), 而在 T_s 为 500K 时, 在剪切过程中仅观察到少量 $H-O_{CB}$ 结构, 而没有观察到 $O-O_{CB}$ 结构。然而, 淬火至 390K 后, $H-O_{CB}$ 和 $O-O_{CB}$ 含量均急剧增加, 这一现象表明流动场确实在这两个温度下增强了成核作用。由于在 500K 剪切期间没有形成 $O-O_{CB}$ 结构, 因此平衡熔点 T_m 以上剪切可能经历不同的 FIN 动力学路径, 这与静态条件下的情况不同。熔体和成核原子在 450 和 500K 剪切过程中 Voronoi 体积演化过程的比较 (图 3(b')和(c')显示成核原子在剪切约 3.6ns 后显示出低于熔体的 Voronoi 体积。这表明密度波动是由剪切引起的, 并且是在成核之前发生的, 因此在高于 T_m 的流动条件下, 成核可能是由密度波动而不是 LOS 辅助的。

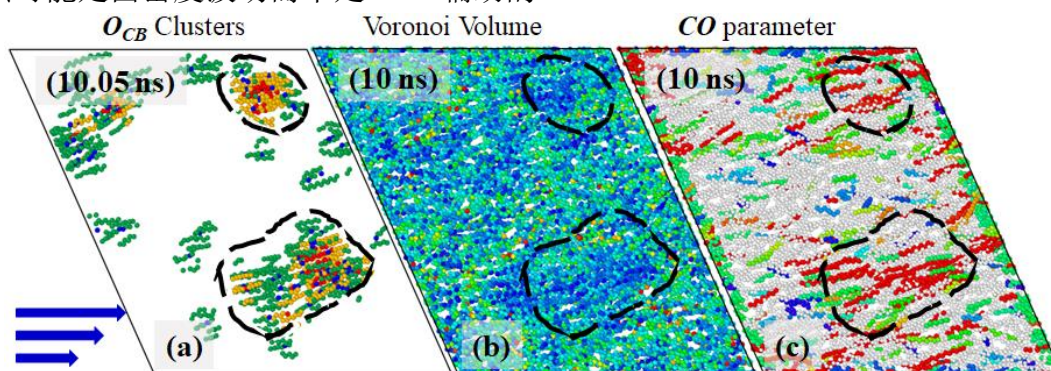


图 4.4. 以 $T_s = 500\text{K}$ 时厚度等于 30nm 的模拟体系切片结构图为例。 O_{CB} 结构, Voronoi 体积和 CO 参数分别显示在(a), (b)和(c)中。

为了验证密度波动是否有助于 FIN, 我们进一步研究了 $T_s = 500\text{K}$ 时的成核过程。图 4(a)是刚淬火至 390K ($t = 10.05\text{ns}$)之后系统的一个切面图, 此时出现了 $O-O_{CB}$ 晶粒。为了直观, 此图中删去了熔体原子, 仅显示了 $H-O_{CB}$ (蓝色和绿色) 和 $O-O_{CB}$ (红色和黄色) 结构中的碳原子。图 4.4(b)显示了在 500K 剪切后即淬火之前 ($t = 10\text{ns}$) 的相同位置切面的 Voronoi 体积, 我们从前面图 4.3 的结果可知此时仅存在少量的 $H-O_{CB}$ 结构。如 Voronoi 体积所示, 剪切后体系中出现了不均匀的密度分布。比较图 4(a)和(b), 可以发现在 390K 时成核恰好发生在以虚线圈出的在 500K 剪切后具有较高密度的区域中。这表明 FIN 确实是与密度波动相关的过程。

由于流动场可以诱导链内构象有序并促使有序链段的平行排列, 因此我们引入参数 CO 去表征在流场下分子链的构象和取向有序, 以进一步阐明剪切引起的

高密度区域结构。CO 参数由以下公式定义，

$$P(\theta) = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \quad (4.8)$$

$$CO = l^2 \times (2P(\theta) + 1) \quad (4.9)$$

其中 l 是全反式 PE 链段的长度（以碳原子数计算）。 $P(\theta)$ 是取向参数， θ 是构象有序链段 R 和剪切方向之间的夹角。CO 值越大表明构象有序链段(COS)更长且取向程度更高，而这些链段的空间分布表示构象有序链段浓度。在与图 4.4(b)中相同的截面中，图 4.4(c)中显示了 CO 值的分布，其中处于无规蜷曲构象（即熔体状态）的原子被显示为灰色，而处于构象有序链段的原子则根据其 CO 被着色，蓝色和红色分别表示 0 和 200。具有高 CO 值的 COS 区域用虚线圈出，该虚线正好对应于图 4.4(b)中的高密度区域。显然，这里的密度波动可归因于由流动场诱导的构象和取向有序之间的耦合。比较 $O-O_{CB}$ 晶核位置（图 4(a)），高密度区域（图 4(b)）和高 CO 值链段聚集区域（图 4(c)）得出这样的结论，即 FIN 确实受密度波动的辅助，并且这是流动场诱导构象和取向有序之间耦合的结果。

为了进一步探讨流动场引起的密度波动的物理机制，我们定性地计算了系统的热力学参数熵的变化。诚然，讨论非平衡态的熵变可能是不严谨的。同时，由于配分函数是未知的，且有限的模拟中得到的动力学轨迹可能不足以对熵的变化其进行计算。所以，以下的方法从定性的角度对成核过程进行讨论。据报道，有许多方法可以计算单分子在平衡状态下的熵^[53,54]，在这项工作中，我们引入了类似橡胶的熵弹性理论^[55]。PE 缠结分子量的末端距(l)定性地用来估计单链由于构象转变而对熵变产生的贡献。同时考虑到各链段之间的相互作用，我们利用管模型的取向熵来说构象有序链段间的取向对熵变的贡献^[56,57]。假设上述假设是合理的，则可以通过以下公式估计熵的变化量 ΔS ，

$$T\Delta S = T\Delta S_{conformation} + T\Delta S_{orientation} = -(\Delta F_{elastic} + \Delta F_{orientation}/c) \quad (4.10)$$

此处 c 是构象有序链段密度，弹性自由能 $\Delta F_{elastic}$ 和取向自由能 $\Delta F_{orientation}$ 的变化可通过以下方式估计，

$$\Delta F_{elastic} = \frac{3k_B T}{2N_e} \left\langle \frac{l_t}{l_0} \right\rangle^2 \quad (4.11)$$

$$\Delta F_{orientation} = -\frac{1}{2}(\mathbf{D} + \mathbf{D}^T) : \boldsymbol{\sigma} \quad (4.12)$$

其中 N_e 是 PE 缠结分子链的长度，据报道其平均值是 68。 l_0 和 l_t 分别是缠结分子链段在模拟中的剪切时间为 0 和 t 时刻的末端距。 k_B 是玻尔兹曼常数， T 是温度。

$\boldsymbol{\sigma}$ 是应力张量， $\frac{1}{2}(\mathbf{D} + \mathbf{D}^T)$ 是应变张量，在简单剪力场中其具有如下格式：

$$\frac{1}{2}(\mathbf{D} + \mathbf{D}^T) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \gamma & 0 \\ \gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.13)$$

这里 $\gamma = \dot{\gamma}t$ 表示施加的应变, $\dot{\gamma} = 0.5\text{ns}^{-1}$ 是模拟中的应变速率, t 是在剪切过程所历经的时间。结合式(4.14)和式(4.15), $\Delta F_{\text{orientation}}$ 可以表达为,

$$\Delta F_{\text{orientation}} = -\frac{1}{2}(\gamma\sigma_{yx} + \gamma\sigma_{xy}) = -\gamma\sigma_{xy} \quad (4.14)$$

其中应力张量的 xy 分量 σ_{xy} 可以表示为,

$$\sigma_{xy} = \frac{3ck_B T}{N \cdot l_0^2} \sum_{n=1}^{N-1} \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_x (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_y \rangle \quad (4.15)$$

这里 \mathbf{R}_n 表示第 n 个纠缠链的末端向量。由于链构象数据可以直接从模拟中提取, 因此, 将这些数据代入以上方程式可以定性估计系统在剪切过程中熵的变化。利用式(4.17)替换 (4.16) 式中的 σ_{xy} 。再将 (4.16) 式和(4.13)式带入式(4.12)。

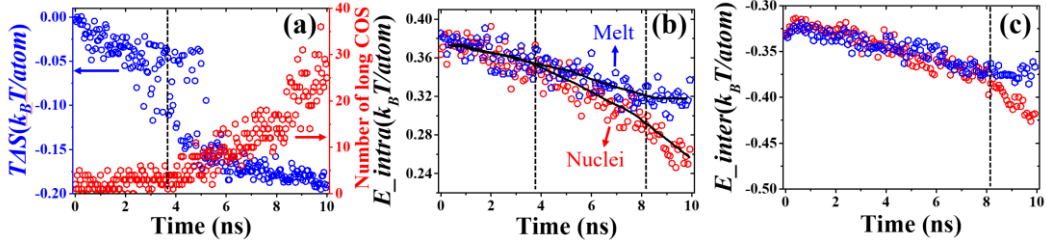


图 4.5. (a) ΔS 在剪切过程中的变化 (蓝色) 和长构象有序链段的数量 ($l \geq 30$, 红色)。 (b) 和 (c) 分别是成核原子 (红色) 和熔体原子 (蓝色) 的链内和链间能量的变化。所有计算均基于从 $T_s = 500\text{K}$ 的模拟轨迹中提取的坐标信息。

ΔS 的变化在图 4.5(a) 中用蓝点表示。在剪切的早期有 $0.06k_B T/\text{atom}$ 的减少, 此时熵减少主要是由于剪切诱导的分子链取向。在 $t = 3.6\text{ns}$ 时, 我们观察到 $T\Delta S$ 急剧下降至 $-0.18 k_B T/\text{atom}$, 随后略有下降。 ΔS 的突变表明在 3.6ns 发生了链内构象转变, 即拉伸诱导的 *gauche-trans* 转变。此后, 长 COS 的数量开始增长, 如图 4.5(a) (红点) 所示长度为 $l \geq 30$ 的 COS 数目变化。相比于熵的计算, 我们可以根据力场参数 (见表 1) 和 MD 模拟轨迹直接计算势能在剪切过程的变化。图 4.5(b) 和 4.5(c) 比较了熔体和成核区域中的原子的链内 E_{intra} 和链间 E_{inter} 能量 (分别由 E_{dihedral} 和 E_{pair} 表示), 这些能量反映了构象有序链段浓度的变化以及这些链段间的相互作用。成核原子的链内能量 E_{intra} 在约 3.6ns 处开始偏离熔体的 E_{intra} , 表明成核区域的反式构象含量变得高于熔体中的反式构象含量, 这与密度波动的发生是一致的 (见图 4.3(c))。成核区和熔体之间的链间能量 E_{inter} 明显偏离发生

在大约 8ns 以后，这对应于不同的高密度区域的出现。

4.4 讨论

以上结果表明，PE 结晶过程中确实发生了两步成核，但在静态和高温流动场条件下，成核经过的中间结构可能不同。在静止状态下，由于熵的原因难以形成孤立的长 COS，因此具有旋转对称性的相邻短构象有序链段的协同作用可能是降低自由能并促进构象有序的一种较好方法，这一想法由 $H-O_{CB}$ 局部有序结构辅助成核支持。 $H-O_{CB}$ 结构是动态的，体积小且使用寿命短，其密度与熔体相当。一旦 $H-O_{CB}$ 结构的浓度密度达到一定值， $O-O_{CB}$ 晶核就会在相邻的 $H-O_{CB}$ 结构的合并作用下出现在 $H-O_{CB}$ 区域内部中^[20,27]。因此，在静止状态下，LOS 波动有助于 PE 的两步成核，其中 $H-O_{CB}$ 结构充当前驱体。在流动场下，构象有序链段（长 COS）即使没有链间相互作用也可以在流动场的拉伸形成，这可能导致不同的动力学路径。流动场带来的构象和取向有序耦合最终诱导高密度区域形成，而后在高密度区出现晶核。因此，高于平衡熔点的 FIN 的动力学路径可能经历多阶段过程，即构象/取向有序-密度波动-成核，这与静态时的成核路径完全不同。

以上结果不仅与我们上一章在静态下的模拟结果一致，而且与实验观察结果一致。使用光谱学和其他技术，在实验上观察到 PE 结晶前会出现反式构象链段富集区域，等规聚丙烯(*i*-PP)结晶前存在 *coil-helix* 转变等^[1,58,59]。考虑到构象有序链段带来的熵损失可能使得单根构象有序链段难以存在，所以构象有序结构出现富集，由此实验现象可能一定程度上支持像 $H-O_{CB}$ 结构这样的 LOS 的发生，但这需要更多的实验证据。正如 Olmsted 等人提出的^[20]，密度波动需要高浓度的 COS，这在静态时（尤其是在过冷度较低时）可能无法实现，但却有可能出现在流动场下。FIC^[1,22,35,60]的研究充分证明了结晶前的密度波动。结合原位红外，SAXS 和 WAXS 技术，*i*-PP 的 FIC 表现为多步过程：包括构象/取向有序-密度波动-成核^[61]，这一过程与当前的模拟非常吻合。

静态和流动场条件下成核的不同动力学路径对现有的 FIN 模型提出了挑战，例如最公认的 ERM 和改进的 ERM。这些方法可以从现象学上描述 FIN 的总体趋势，但并没有提供分子层面的结构信息。模拟结果表明，随着分子链的拉伸，熵急剧降低，这些被拉伸的链段促进了长 COS 的出现和密度波动，并最终导致在高密度区域内的成核。与静态相比，流动场下的成核速率增加了几个数量级，可能主要归因于不同的动力学路径。从这个意义上说，新理论的建立对于定量描述具有“构象/取向有序-密度波动-成核”动力学路径的多步 FIN 是必要的。也就是说，各个有序过程，例如密度和局部结构，在新的 FIN 模型中应该分别考虑。

4.5 小结

本章工作中的全原子分子动力学模拟表明，PE 的成核在静态和高温流动场下可以采取不同的动力学途径，并且都可以遵循两步成核。静态下成核通过 LOS 诱导，而 FIN 经历“构象/取向有序-密度波动-成核”多阶段过程。与静止状态相比，这种不同的动力学路径可以解释成核速率在剪切场下增加数个量级。两步成核模型在静态时不同于 Hoffman-Lauritzen^[62]模型，在流动场下不同于 Flory 熵减少模型^[55]，但与光谱学研究和 X 射线散射技术的实验观察一致，这也与建立在球形粒子体系中的成核模型一致^[63]。

参考文献

- [1] Cui K, Ma Z, Tian N, Su F, Liu D, Li L. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers[J]. *Chemical Reviews*, 2018, 4: 1840-1886.
- [2] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 1505-1517.
- [3] Lotz B, Miyoshi T, Cheng SZ. 50th Anniversary Perspective: Polymer crystals and crystallization: personal journeys in a challenging research field[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 5995-6025.
- [4] Hsiao BS, Yang L, Somani RH, Avila-Orta CA, Zhu L. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 117802.
- [5] Dukovski I, Muthukumar M. Langevin dynamics simulations of early stage shish-kebab crystallization of polymers in extensional flow[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118: 6648-6655.
- [6] Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield JA. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*, 2007, 316: 1014.
- [7] Zhang B, Wang B, Chen J, Shen C, Reiter R, Chen J, Reiter G. Flow-induced dendritic β -form isotactic polypropylene crystals in thin films[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 5145-5151.
- [8] Nie Y, Zhao Y, Matsuba G, Hu W. Shish-kebab crystallites initiated by shear fracture in bulk polymers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 480-487.
- [9] Okura M, Mykhaylyk OO, Ryan AJ. Effect of matrix polymer on flow-induced nucleation in polymer blends[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 087801.
- [10] Flory PJ. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1947, 15: 397-408.
- [11] Turnbull D, Fisher JC. Rate of nucleation in condensed systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17: 71-73.
- [12] Liu D, Tian N, Huang N, Cui K, Wang Z, Hu T, Yang H, Li X, Li L. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 6813-6823.
- [13] Kalikmanov V, Wölk J, Kraska T. Argon nucleation: Bringing together theory, simulations, and experiment[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 128: 124506.
- [14] Iland K, Wedekind J, Wölk J, Strey R. Homogeneous nucleation of nitrogen[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130: 114508.

- [15] ten Wolde PR, Frenkel D. Enhancement of protein crystal nucleation by critical density fluctuations[J]. *Science*, 1997, 277: 1975.
- [16] Strobl G. Colloquium: Laws controlling crystallization and melting in bulk polymers[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81: 1287-1300.
- [17] Matsuura T, Murakami M, Inoue R, Nishida K, Ogawa H, Ohta N, Kanaya T. Microbeam wide-angle X-ray scattering study on precursor of shish kebab. effects of shear rate and annealing on inner structure[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 3337-3343.
- [18] Soccio M, Nogales A, Lotti N, Munari A, Ezquerra T. Evidence of early stage precursors of polymer crystals by dielectric spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98: 037801.
- [19] Savage J, Dinsmore A. Experimental evidence for two-step nucleation in colloidal crystallization[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 198302.
- [20] Olmsted PD, Poon WC, McLeish T, Terrill N, Ryan A. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81: 373.
- [21] Gee RH, Lacevic N, Fried LE. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization[J]. *Nature Materials*, 2006, 5: 39.
- [22] Cavallo D, Azzurri F, Balzano L, Funari SrS, Alfonso GC. Flow memory and stability of shear-induced nucleation precursors in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 9394-9400.
- [23] Milner ST. Dynamical theory of concentration fluctuations in polymer solutions under shear[J]. *Physical Review E*, 1993, 48: 3674.
- [24] Kawasaki T, Tanaka H. Formation of a crystal nucleus from liquid[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2010, 107: 14036-41.
- [25] Schilling T, Schope HJ, Oettel M, Opletal G, Snook I. Precursor-mediated crystallization process in suspensions of hard spheres[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105: 025701.
- [26] Karthika S, Radhakrishnan TK, Kalaichelvi P. A review of classical and nonclassical nucleation theories[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16: 6663-6681.
- [27] Tang X, Yang J, Xu T, Tian F, Xie C, Li L. Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1: 073401.
- [28] Hong Y-l, Yuan S, Li Z, Ke Y, Nozaki K, Miyoshi T. Three-dimensional conformation of folded polymers in single crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 168301.
- [29] Welch P, Muthukumar M. Molecular mechanisms of polymer crystallization from solution[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87: 218302.
- [30] Luo C, Sommer J-U. Growth pathway and precursor states in single lamellar crystallization: MD simulations[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 1523-1529.

- [31] Tamashiro MN, Pincus P. Helix-coil transition in homopolypeptides under stretching[J]. *Physical Review E*, 2001, 63: 021909.
- [32] Stephanou PS, Tsimouri IC, Mavrantzas VG. Flow-induced orientation and stretching of entangled polymers in the framework of nonequilibrium thermodynamics[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 3161-3173.
- [33] Xie C, Tang X, Yang J, Xu T, Tian F, Li L. Stretch-induced coil-helix transition in isotactic polypropylene: a molecular dynamics simulation[J]. *Macromolecules*, 2018.
- [34] Koyama A, Yamamoto T, Fukao K, Miyamoto Y. Molecular dynamics simulation of polymer crystallization from an oriented amorphous state[J]. *Physical Review E*, 2002, 65: 050801.
- [35] Balzano L, Kukalyekar N, Rastogi S, Peters GW, Chadwick JC. Crystallization and dissolution of flow-induced precursors[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 048302.
- [36] Hashimoto T, Murase H, Ohta Y. A new scenario of flow-induced shish-kebab formation in entangled polymer solutions[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 6542-6548.
- [37] Voronoi G. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. Premier mémoire. Sur quelques propriétés des formes quadratiques positives parfaites[J]. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 1908, 133: 97-178.
- [38] Robertson MJ, Tirado-Rives J, Jorgensen WL. Improved peptide and protein torsional energetics with the OPLS-AA force field[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2015, 11: 3499-3509.
- [39] Yu TQ, Lu J, Abrams CF, Vanden-Eijnden E. Multiscale implementation of infinite-swap replica exchange molecular dynamics[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113: 11744-11749.
- [40] Debiec KT, Cerutti DS, Baker LR, Gronenborn AM, Case DA, Chong LT. Further along the road less traveled: AMBER ff15ipq, an original protein force field built on a self-consistent physical model[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016, 12: 3926-3947.
- [41] Materials Studio packages, Material Studio 6.0, Accelrys Inc., San Diego, CA (2012).
- [42] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 511-519.
- [43] Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31: 1695.
- [44] Hoover WG. Constant-pressure equations of motion[J]. *Physical Review A*, 1986, 34: 2499.
- [45] Mokshin AV, Barrat JL. Shear-induced crystallization of an amorphous system[J]. *Physical Review E*, 2008, 77: 021505.
- [46] Yeh I-C, Lenhart JL, Rutledge GC, Andzelm JW. Molecular dynamics simulation of the effects

- of layer thickness and chain tilt on tensile deformation mechanisms of semicrystalline polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 1700-1712.
- [47] Keys AS, Iacovella CR, Glotzer SC. Characterizing structure through shape matching and applications to self-assembly[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2011, 2: 263-285.
- [48] Steinhardt PJ, Nelson DR, Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. *Physical Review B*, 1983, 28: 784.
- [49] Auer S, Frenkel D. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120: 3015-3029.
- [50] Zhang W, Larson RG. Direct all-Atom molecular dynamics simulations of the effects of short chain branching on polyethylene oligomer crystal nucleation[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 4762-4769.
- [51] Yi P, Locker CR, Rutledge GC. Molecular dynamics simulation of homogeneous crystal nucleation in polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 4723-4733.
- [52] Armistead JP, Hoffman JD. Direct evidence of regimes I, II, and III in linear polyethylene fractions as revealed by spherulite growth rates[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 3895-3913.
- [53] Hikiri S, Yoshidome T, Ikeguchi M. Computational methods for configurational entropy using internal and cartesian coordinates[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2016, 12: 5990-6000.
- [54] Suarez D, Díaz N. Direct methods for computing single-molecule entropies from molecular simulations[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2015, 5: 1-26.
- [55] Flory P, Volkenstein M. *Statistical mechanics of chain molecules*. Wiley Online Library; 1969.
- [56] Doi M, Edwards S. Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 1[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1978, 74: 560-570.
- [57] Doi M, Edwards SF. *The theory of polymer dynamics*[M]. oxford university press, 1988.
- [58] Imai M, Kaji K, Kanaya T. Orientation fluctuations of poly(ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71: 4162-4165.
- [59] Zhang J, Duan Y, Shen D, Yan S, Noda I, Ozaki Y. Structure changes during the induction period of cold crystallization of isotactic polystyrene investigated by infrared and two-dimensional infrared correlation spectroscopy[J]. *Macromolecules*, 2004, 37: 3292-3298.
- [60] Helfand E, Fredrickson GH. Large fluctuations in polymer solutions under shear[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62: 2468-2471.

- [61] Su F, Ji Y, Meng L, Wang Z, Qi Z, Chang J, Ju J, Li L. Coupling of multiscale orderings during flow-induced crystallization of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*, 2017, 50: 1991-1997.
- [62] Lauritzen J, Hoffman JD. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution[J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*, 1960, 64: 73102.
- [63] De Yoreo JJ, Gilbert PU, Sommerdijk NA, Penn RL, Whitlam S, Joester D, Zhang H, Rimer JD, Navrotsky A, Banfield JF, Wallace AF, Michel FM, Meldrum FC, Colfen H, Dove PM. CRYSTAL GROWTH. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*, 2015, 349: aaa6760.

第 5 章 缠结聚合物成核自由能势垒的数值计算

5.1 引言

作为聚合物结晶过程的第一步,成核通常决定高分子材料的形貌并进一步影响材料的力学,电学和光学性能^[1-4]。对成核行为的理论和实验研究始于一个世纪以前^[5]。由于简单和灵活的特性,经典成核理论(CNT)仍然被广泛用于定性解释成核过程^[6,7],即使这套理论对成核速率的预测已经在许多系统中被证实了与实验结果的不一致^[6,8],特别是在成核自由能曲线存在多个局部极小值或成核过程具有中间结构的情况下^[9]。

成核是一个低概率的事件,因此在实验和数值模拟研究中可能很难开展。成核事件发生的可能性取决于成核自由能势垒高度,在计算机模拟中可以使用增强抽样方法,如伞状采样^[10,11]meta dynamics^[12]或 forward flux sampling^[13]对其进行研究,这样方法已经被应用在胶体,蛋白质,离子晶体和水等诸多系统中,模拟研究的结果为成核过程提供了有用的见解,尤其在极短时间和极小空间尺度上的研究,而往往在这些尺度开展实验存在巨大挑战^[14]。

在聚合物熔体结晶的研究中, Hu 等运用蒙特卡洛模拟法研究了单链成核,结果表明,尽管链长决定了熔融的自由能势垒,但成核的自由能势垒却对链长不敏感^[15]。Yi 等人研究了一系列聚合物熔体的成核自由能势垒与过冷度的关系^[16-18];他们表明,对于相对较短的聚合物,界面自由能密度在很大程度上与温度无关^[17],这说明自由能的变化主要源于结晶过程焓的变化,而对于较长的链,则是相反的关系,这可能表明长链结晶过程中由于链折叠和 loop 结构可能对自由能和熵的变化产生复杂的影响并进一步影响自由能^[18]。Muthukumar 和他的同事们研究了折叠链带来的熵变对成核自由能的影响,结果表明对于环状聚合物有着明显的二次成核势垒,而这一势垒在线性聚合物链中基本不存在。^[19-21]在这些研究中,使用不同的序参量来跟踪和研究成核过程。聚合物结晶的研究中很难确定统一的序参数,部分原因是聚合物的多级结构,高分子链通常非常柔顺,并且在结晶过程中可能存在众多中间结构。随着聚合物链长度的增加,这些问题变得越来越严重,这使得对聚合物系统的模拟变得相当困难。由于聚合物链内单体的相互连接,分子链的运动变得非常慢,极慢的动力学也成了模拟中的一个挑战。通常,使用非常规的移动方式可以提高模拟中的采样效率。^[22]长链聚合物的松弛时间随分子量的增加而呈指数增长^[23,24],为了达到平衡需要进行长时间的模拟。因此,计算机模拟中构建缠结聚合物的成核自由能曲线仍然是一项艰巨的任务。

高分子结晶生长过程的温度依赖性已经被深入研究^[25-29]，Hoffman-Lauritzen(HL)理论已经成功地预测了过冷度与片晶厚度以及与三各生长区间的关系，并在一定条件下进行了实验证实^[30-32]。对于聚乙烯熔体，成核速率 J 随着分子量(MW)的增加而降低，并遵循着 $J \propto M_n^{-H}$ ，其中 M_n 是数均分子量，指数 $H > 0$ 是一个与晶体形貌相关的参数^[33]。相比之下，在聚琥珀酸乙酯样品中，实验观察到 J 随MW的增加先降低，而当分子量超过某个临界值之后 J 又开始增加^[34]，这表明成核可能发生了从链间到链内成核的转变，而晶体的生长通过已经成核的分子链的其他部分排入生长前端完成。尽管初级成核，链内成核和缠结之间存在复杂的相互作用^[35]，初级成核的自由能势垒高度似乎并未随链长的变化而变化^[33,35]。

在本章工作中，我们在混合蒙特卡洛模拟的框架内使用伞状采样来计算缠结高分子熔体的初级成核自由能势垒，并研究分子量对成核过程和成核速率的影响。通过研究临界核的结构，我们发现在研究的分子量范围内并没有从链间到链内成核的转变。

5.2 计算模型与理论方法

5.2.1 计算模型

减少模拟计算量的一种可能方式是使用粗粒化模型。由于此工作并不研究高分子晶体的精细结构，而是对缠结高分子熔体的一般结晶行为感兴趣，因此我们使用了广泛使用的粗粒化聚乙烯醇模型(CG PVA)^[36-41]的变体进行研究成核自由能势垒。该PVA势函数通过将全原子PVA模型和实验结果进行粗粒化得到^[36,37]。我们在整个过程中都使用了约化单位，因此 $r^* = r/\sigma$ ， $U^* = U/\epsilon$ 和 $T^* = k_B T/\epsilon$ 。在原始参数设置中，可以使用 $\sigma = 0.52\text{nm}$ 将其转换为真实单位，大致对应于PVA的键长， $T^* = 1$ 对应于真实温度 $T = 550\text{K}$ ^[38]。非键相互作用以Lennard-Jones(LJ)96势函数近似^[37]。

$$U_{\text{non-bond}}^*(r) = 1.5114 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r^*} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_0}{r^*} \right)^6 \right] \quad (5.1)$$

其中 r^* 是粒子间距离， $\sigma_0 = 0.89$ 。高分子链内相邻单体的键伸缩以简谐势描述，

$$U_{\text{bond}}^*(r) = \frac{1}{2} k_{\text{bond}} (r^* - b_0)^2 \quad (5.2)$$

这其中 $k_{\text{bond}} = 2704$ ， $b_0 = 0.5$ ，这些参数也是通过与全原子模拟结果进行比较得出的^[38]。最后，聚合物的键角根据原始参数以表格的形式给出^[36-38]。

在 CGPVA 模型中, LJ 势函数在 $r_{\min}^* = 1.02$ 处截断并移至零。因此是一个完全排斥势^[37,38], 这样的操作提高了计算效率。相应的, 模拟中通过增加系统压力来定性地调整分子间等效的吸引力。势能的键角部分具有一个势阱, 因此, 随着温度降低, 聚合物链变得更加刚性^[37,42], 这可能导致在较低温度出现大量的平行链段, 类似于出现 Onsager 液晶有序的熵驱动的结晶现象。然而, 高分子的结晶可以并且通常是由单体之间的吸引相互作用驱动的。为了解决此问题, 我们通过修改 CGPVA 模型的势函数, 将截止值增加到 $r^* = 1.5$, 由此来保证最邻近的第一相邻壳层分子间的吸引相互作用。这里强调, 尽管使用一般性粗粒化模型获得的结果可以提供对高分子熔体结晶一般性的见解, 但我们的发现并不能重现任何特定高分子体系的行为, 甚至不能再现 PVA。我们已经证实, 在合理的温度和压力下, 对于熔融态和结晶态, 修改后的势函数得到的局部结构与原始 PVA 模型的局部结构相似。

5.2.2 混合蒙特卡洛模拟

我们一方面使用了直接分子动力学模拟(MD)让我们可以研究系统的自然动力学, 另一方面, 我们还使用混合蒙特卡洛模拟(HMC)^[43]来探究系统的热力学性质。蒙特卡罗模拟^[44]可以直接对所研究的系统进行采样, 因此非常便于研究热力学性质, 但当模拟体系中相关运动变得重要时, 蒙特卡洛模拟的效率会迅速降低^[45]。由于聚合物分子的松弛时间随分子量呈指数增长, 因此当我们想要研究的高分子模型越长, 则体系中的关联运动边得更为重要。因此, 我们使用 HMC 方案, 其中使用很短 MD 模拟代替了传统的 Monte Carlo 模拟中的常规单粒子移动方式。这些短的 MD 模拟必须是时间可逆的, 并且要遵守蒙特卡洛的细致平衡原则^[43]。因此, 我们进行 MD 模拟时选取了微正则系综模拟, 并使用速度 Verlet 时间积分器。模拟中我们将粒子的初始速度分配为具有均值为 0 和方差为 $k_B T/m$ 的正态分布以模拟目标温度下粒子速率的 Maxwell-Boltzmann (麦克斯韦-玻尔兹曼) 分布。除了使用 LAMMPS 执行分子动力学模拟^[46](直接 MD 和 HMC 中的 MD), 我们在其他模拟中使用了自己的代码。在 HMC 模拟中, LAMMPS 被编译为 Python 动态库。

在 HMC 和直接 MD 模拟中我们分别使用 $\delta t = 0.001\tau$ 和 $\delta t = 0.01\tau$ 作为时间步长, 其中 $\tau = (\sigma^2 m/\epsilon)^{1/2}$ 是约化的时间单位。质量 m 通常不对应于每个单体的分子质量, 因为粗粒化过程消除了一定程度的自由度, 这可以减慢系统动力学, 从而在映射回真实体系时会得到更大有效质量。对于原始的 PVA 模型, $\tau \approx 3\text{ps}$ ^[40], 这个值可以在估计真实时间和空间尺度时作为参考; 但是, 出于一般性考虑, 我们以 τ 表示计算的结果。

在每个模拟中，我们的模型均包含大约 10000 个聚合物单体。由于在模拟中高分子链的长度范围从 $l = 20$ 到 $l = 300$ ，因此系统具有不同数量的分子链，即 $\lceil 10000/l \rceil$ ，其中 $\lceil \cdot \rceil$ 表示向下取整。为了验证模拟中的尺寸大小的不会显著影响我们的结果，我们对链长为 $l = 100$ 的 5000 个聚合物单体进行模拟，得到了基本相同的结果，这表明模拟体系用来研究现有条件下的初级成核是足够大的。在 HMC 模拟中，我们通常在每次 MC 移动中运行 10 个 MD 时间步，并且为了使尺寸效应对成核的影响最小化^[47]，我们选取了 $P = 2\sigma^3/\varepsilon$ 的等效压强，并在模拟中通过使用 $\ln(V)$ 的缩放变化来实现等压控制^[48,49]。在直接 MD 模拟中，我们使用 Nosé-Hoover 恒温器^[50]和类似 Parrinello-Rahman 的恒压器来实现等温等压效果^[51]。

5.2.3 局部序参量

在成核研究中，一个重要的挑战是识别两种状态中的粒子。在之前章节的模拟以及文献报导的模拟研究中，使用了几个不同的序参量来跟踪和研究成核过程：无序单体的数目^[15]；具有相同取向的最大相邻构象有序链段数目^[16-18]；和片晶厚度等^[19,20]。为了与经典成核理论进行比较，使用最大晶粒的大小是一个方便的序参量。但只有在正确识别了类固体单体的情况下，才能计算这样的序参量。由于“相”是个宏观概念，因此在微观尺度上将单个颗粒识别为固体或液体是很困难的。Steinhardt-Ten Wolde 阶参数^[52,53]是实现球形颗粒识别的最常用方法之一，该参数已成功用于模拟和实验中^[54]。

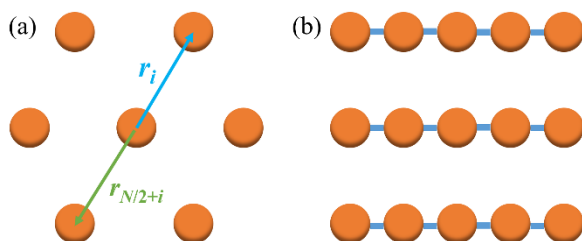


图 5.1. 粗粒化 PVA 模型聚合物的晶体结构(a)顶视图和(b)侧视图的示意图。橙色圆表示聚合物中的单体，粗蓝线表示连接单体间的键。(a)中标明了用于计算序参量的一对向量。

因为高分子链的柔性，且高分子晶体存在多种晶体形态或晶体结构，所以在高分子结晶的模拟研究中没有统一的局部序参量来实现单体识别并进行核的大小统计^[55-57]。在当前情况下，我们使用简单的聚合物粗粒化模型，其晶体结构简单。在垂直于分子链方向的平面上呈现六方对称性（图 5.1(a)）。因此，与更复杂的全原子模型相比，可以更轻松地实现粒子识别。我们使用汉密尔顿及其同事提出的中心对称参数 \mathcal{P} ^[58],

$$\mathcal{P} = \sum_{i=1}^{N/2} \left| \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_{N/2+i} \right| \quad (5.3)$$

其中 \mathbf{r}_i 是从中心粒子到第 i 个相邻粒子的键矢量， N 是相邻粒子的数量。此参数将所有键向量划分为 $N/2$ 对，在完美晶体中所有对的总和为零（图 1(a)）。 \mathcal{P} 的值越低，则表明该结构越有序。 \mathcal{P} 的分布如图 5.2(a) 所示。我们将其中心对称值小于 1 的单体定义为类固体单体，否则分类为熔体。在图 5.2 中，我们展示了这种粒子识别在实际中是如何实现的。图 5.2(b) 中孤立的粒子表明，在熔融状态下仅存在非常小的“类固体”团。另一方面，可以在结晶状态下观察到大的晶体结构。我们将彼此相距在 1.05σ 之内的类固体单体视为同一晶核，并且以晶核中的单体数量表示核的大小 n 。我们使用最大的核的大小 n_{\max} 作为我们的序参量。当然，这些选择可能会影响最终的成核自由能结果，我们将在“结果”部分中讨论这一点。

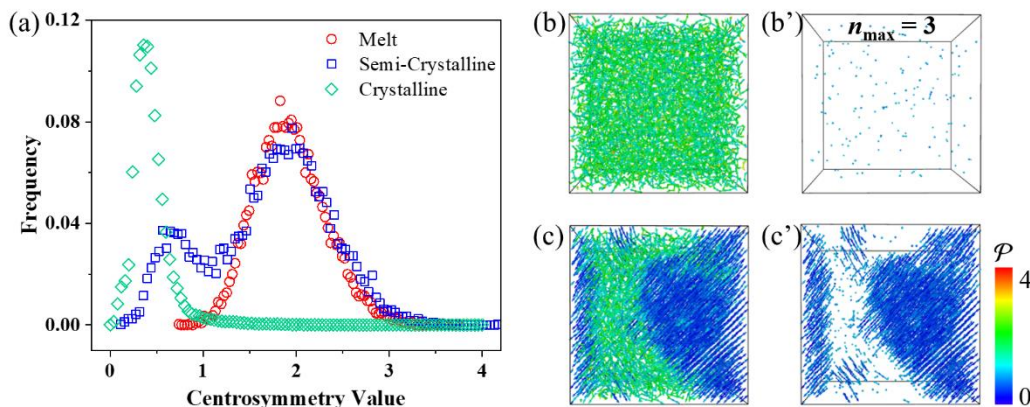


图 5.2. (a) 熔体（红色圆圈），半晶（蓝色方块）和完全结晶（绿色菱形）状态时的单体中心对称 \mathcal{P} 值的分布，统计占比时采用的间隔宽度为 0.04。从直接 MD 模拟的轨迹中得到构象 (b) 和 (c) 并由中心对称值 \mathcal{P} 着色。分别在 (b') 和 (c') 中仅示出了相应的类固体单体。

5.2.4 自适应偏势函数的伞状采样

成核的自由能势垒 $\Delta G(n)/k_B T = -\ln(N_n/N)$ ，其中 N_n 是大小为 n 的核的数目， N 是粒子总数。对于小的核结构，可以通过等温-等压的直接 MD 模拟来计算自由能。但是，对于更大尺寸的核， N_n/N 的值迅速减小并接近系统中最大核出现的概率^[59]。当核大到一定尺寸后，我们能计算自由能 $G(n_{\max})$ 。但是，这样的核在模拟中通常非常稀少，为了计算其对应的自由能，我们使用了伞形采样技术^[10]，该技术允许我们通过引入偏势对低采样率的相空间进行采样。我们将反应坐标（核的大小）划分为几个部分重叠的窗口，以加快平衡^[60-62]。实际上，我们沿着序参量 $1 \leq n_{\max} < 120$ 使用了八个窗口；每个窗口与其相邻窗口重叠数为 4。我们使用

直接 MD 计算第一个窗口($n_{\max} \in [1,15]$)内的自由能, 使用伞状采样计算剩余窗口的相对自由能大小。

我们使用自适应偏势函数代替传统伞式采样使用的二次简谐偏势函数^[63], 在模拟中逐渐调整偏势的高低使得相空间内整个窗口都可以完全采样。初始偏势 $U^b(n_{\max})$ 设置为零。当更新偏势函数值时, 我们结合之前模拟得到的偏势函数值 $U_{\text{old}}^b(n_{\max})$ 和当前模拟得到的序参量分布情况($f(n_{\max})$),

$$U_{\text{new}}^b(n_{\max}) = U_{\text{old}}^b(n_{\max}) + k_B T \ln f(n_{\max}) \quad (5.4)$$

事实上, 如果在模拟的初始阶段没有合理的采样整个区域, $k_B T \ln f(n_{\max})$ 的值会急剧波动, 为了最大程度地降低磁滞效应, 我们将相空间偏势在一次迭代中最大的更新幅度限制为 $1k_B T$ 。偏势的更新直到系统达到平衡为止, 此时 $f(n_{\max})$ 在整个窗口中应呈现均匀分布, 之后对偏势的任何更新只会为所有 n_{\max} 添加一个常数项。最终, 对于每个 n_{\max} , 偏势的值则为自由能的负值。在图 5.3 中, 我们展示了偏势函数的值在伞状采样中是如何更新的, 在模拟中, 每次更新偏势前都进行了 12000 步的 MC 模拟。

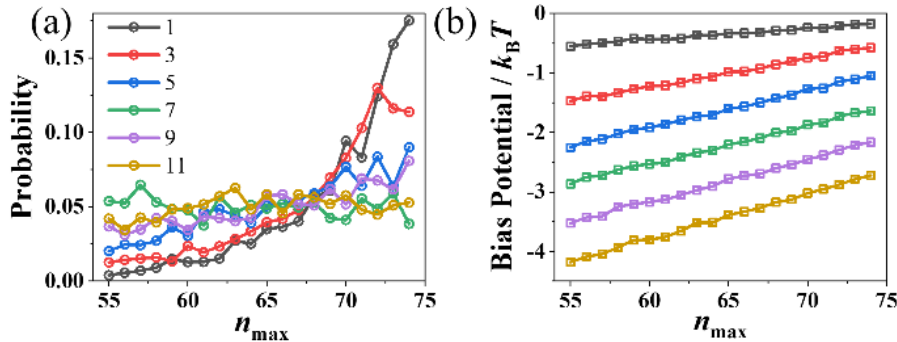


图 5.3. 伞状采样的平衡过程, 我们显示了在窗口 $n_{\max} \in [55,74]$ 中偏势和核出现的概率分布随模拟进行的变化情况, 注意该窗口在所覆盖的范围大于临界核尺寸。在(a)中, 我们显示了随着偏势变化在该窗口内伞状采样得到的 n_{\max} 的概率分布。在(b)中给出了每次迭代样迭代结束时的偏势的值。

最后, 因为吉布斯自由能不会为绝对 0, 因此从不同的伞形采样窗口中获得的自由能可以彼此偏移一个常数。由于模拟中设置的不同窗口间具有彼此重叠的范围, 因此重叠范围内的一个重叠点可以作为相邻窗口间进行自由能匹配的参考。如果其余点也很好匹配, 则表明该窗口中的模拟已经达到平衡。文献中也报导了可以替代的更复杂的自由能重构方式, 例如加权直方图^[64]或多贝尼特收敛方法^[65]。

5.3 计算结果

5.3.1 缠结聚合物的自由能曲线

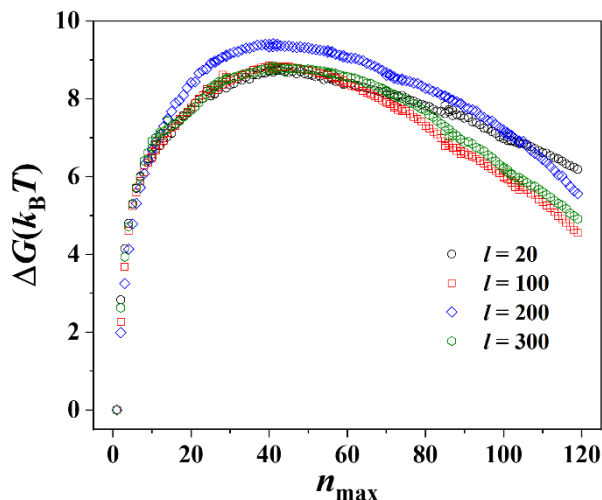


图 5.4. 不同链长高分子熔体的成核自由能曲线。

经典成核理论对均相成核过程进行了定性描述，而结晶温度与自由能势垒高度之间的关系已经开展了详细研究^[32]。在此，我们关注分子量或高分子链长 l 对其初级成核的影响。

因为高分子材料的平衡熔点通常取决于链长，而模拟中涉及的每个系统的平衡熔点是未知的，为了比较在相似过冷度条件下的成核行为，我们首先确定不同链长的高分子熔体在升降温过程中的相行为，将系统逐渐冷却直至形成半结晶状态，然后升温直至再次熔融。结晶发生和随后融化的温度决定了系统的热力学熔点。我们发现结晶的温度随链长的增加而增加，为了比较类似过冷度下的成核过程，我们研究中将不同链长的体系设置在略微不同的温度下进行研究，如表 5.1 所示。表中所列温度是基于各个系统在直接 MD 模拟下升降温行为估算的，而不是根据真实的热力学熔融温度（尚不清楚）。然而，尽管成核行为的细节可以根据过冷而变化，但是在我们研究的各种情况下，过冷都较大，因此结果可能不会因选模拟温度的细微差别而发生明显改变。

表 5.1: 不同链长体系的的模拟温度

Chain length l	20	50	100	150	200	250	300
Temperature T^*	0.80	0.81	0.82	0.83	0.84	0.84	0.84

在我们设置的温度下得到的自由能势垒如图 5.4 所示。自由能势垒的高度都在 $9k_B T$ 左右，相对低的势垒高度并不意外，因为模拟是在高过冷度下进行的。

有意思的是在所有研究的链长上, 临界核(n^*)的大小都在 40 左右。为了验证该结果, 我们还以每个系统的临界核($n_{\max} \approx 40$)作为起始点进行了直接 MD 模拟。每个体系进行了四十次独立的模拟, 大约一半的轨迹中发生了核的增长, 而另一半核熔融了, 这表明模拟中确实得到了临界核结构。

我们发现体系总的势能在我们关注的相空间内没有发生明显变化, 这表明成核自由能势垒是由熵的变化引起的。如果假设在以上的研究体系中经典成核理论适用并取一阶近似, 则可以通过对图 5.1 中的自由能曲线进行最小二乘法拟合来估计近似界面自由能密度。图 5.4 用多项式 $\beta\Delta G(n_{\max}) = a_0 n_{\max} + a_1 n_{\max}^{2/3} + a_2$ 拟合, 式中前两项分别表示体积和表面自由能密度对总自由能的贡献, 其中 a_2 表示在 0 点处自由能曲线的偏移。对于 $l = 100$ 的情况, 通过拟合得到参数为 $a_0 = -0.4$, $a_1 = 2.0$ 和 $a_2 = 0.5$ 。如果我们进一步假设临界核是球形的, 尽管在描述高分子晶核时球状晶核的假设可能并不合理 (见图 5.6) [17]。各向同性的界面自由能密度可以估算为 $\gamma = a_1 k_B T (36\pi/\rho^2)^{-1/3}$, 其中 $\rho (\approx 2.8\sigma^{-3})$ 是晶体中聚合物单体的数密度。由此, 我们估算界面自由能密度为 $\gamma \approx 0.7\epsilon\sigma^2$ 。

5.3.2 直接分子动力学模拟结果

将 HMC 与伞状采样一起使用, 我们能够计算聚合物的成核自由能曲线随分子量的变化情况。尽管模拟系统的动力学会因为粗粒化力场而被显著影响, 但我们也可以在不使用偏势函数的直接 MD 模拟情况下, 进一步了解成核过程。平均首次通过时间(MFPT)[66]是衡量活化过程动力学的有效方法, 这一方法已经被用来研究高分子初级成核。这种方法可以直接从 MD 模拟的轨迹中提取有关临界核大小和成核速率的信息, 但前提是这些小概率事件可以在 MD 模拟中发生。鉴于之前的模拟均在比较高的过冷度下, 确实可以在直接 MD 模拟中观察到成核事件, 并且可以直接比较通过两种方法获得的结果。

对于每个体系, 我们运行了 40 个独立的直接 MD 模拟, 整个模拟时长为 10^6 步, 在此过程中, 某些结构仍然保持在熔融状态, 而有的模拟结果发生了结晶。我们通过拟合 MFPT 来定量分析这些成核事件[66]。

$$\tau(n_{\max}) = \frac{\tau_j}{2} \{1 + \text{erf}[(n - n^*)c]\} \quad (5.5)$$

此处 $\tau(n_{\max})$ 是对应 n_{\max} 的 MFPT, $\tau_j = 1/JV$ 是系统体积与成核速率 J 相关, n^* 是临界核尺寸, c 是约化 Zeldovich 参数, $Z \equiv \sqrt{|G''(n^*)|/2\pi k_B T} = c/\sqrt{\pi}$ 。

在图 5.5 中, 我们显示了不同链长体系的 MFPT。MFPT 的结果存在相当大

的误差；如此之大的误差是由于模拟中采样点有限所致，因为每个系统仅执行了 40 个独立的直接 MD 模拟，而在 MFPT 计算中仅考虑那些发生成核时间的模拟结果^[16]。此外，因为自由能势垒不是很高 ($\sim 9k_B T$)，成核和生长过程或许不能很好分离^[66]。然而，如图 5.5 所示，所有直接 MD 模拟的结果是临界核尺寸 n^* 在 40 左右，这与使用伞状采样的混合 MC 模拟结果类似。有趣的是， τ_j 随着链长的增加而增加，这表明成核速率将随分子量增加而降低；我们将在下面对此进行更详细的讨论。

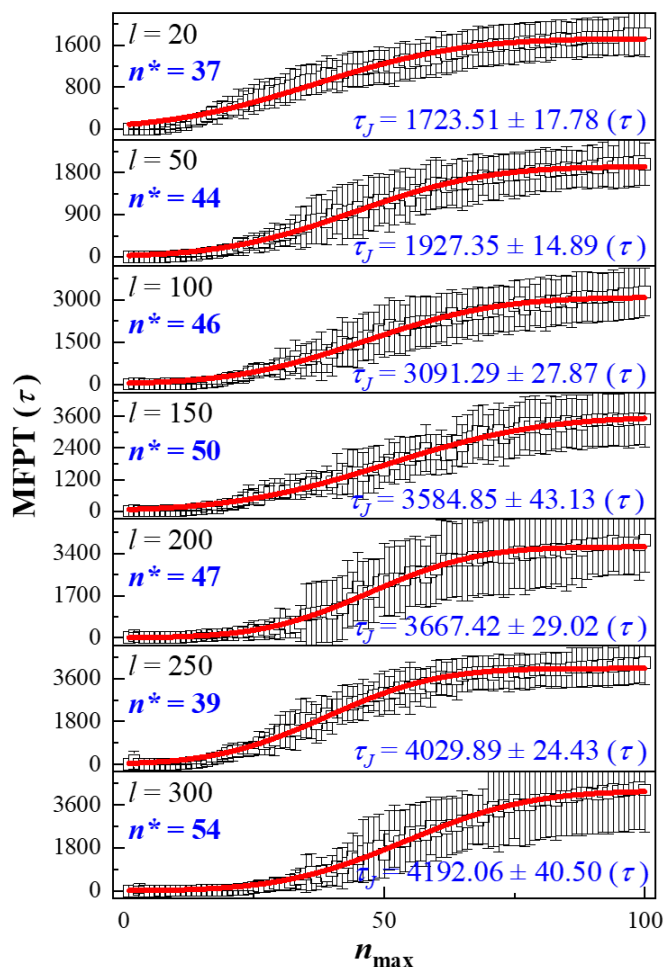


图 5.5. 不同链长模拟体系的 MFPT。临界核大小在 40 左右波动，与 HMC 伞状采样结果一致。对于每个体系，通过 40 条独立的直接 MD 模拟轨迹计算平均首次通过时间 MFPT（黑色）。以标准差作为误差棒。按式(5.5)拟合各条曲线来估计 n^* 。其中 τ_j 、 n^* 和 c 为拟合参数，图中红色曲线是拟合曲线。

5.3.3 反应坐标的选取

自由能曲线需根据特定序参量进行重构。模拟中计算得到的自由能实际上是势能分布在此相空间的投影；但是，不能保证我们所选的序参量实际上是真实的反应坐标。选择不同的反应坐标会极大影响自由能曲线^[69]，因此选择合适的序参

量尤为重要。

在这项工作中以 n_{\max} 作为反应坐标，我们在计算 n_{\max} 时使用了两个判定阈值。我们将 $\mathcal{P} < 1$ 的单体定义为类固体单体，并在核大小分析中使用 $r_{\text{cut}} = 1.05\sigma$ 作为截断半径。研究表明，尽管选择更保守的截断半径会得到较小的临界核尺寸，但在合理的情况下，该值的选择并不会显著影响成核速率的结果^[66]。但是，中心对称性参数 \mathcal{P} 的范围可能会对结果产生更大的影响。因为 \mathcal{P} 值越小，结构越有序；然而，在初级成核的初始阶段，特别是在高分子体系中，分子链的柔韧性使得位置有序不会太高^[29,55,70]。因此，如果阈值太小，则自由能垒的高度可能会被高估。

基于 \mathcal{P} 值的分布（图 5.2(a)），我们使用 $\mathcal{P} < 1$ 作为对单体进行分类的标准。在图 5.6 中我们给出了 $l = 20$ 的体系成核过程的几个构象图片。在整个成核过程中体系中都存在许多独立的类固体单体，而晶核则由几根短的构象有序链段组成。由于中心对称性标准在单体分类中并不太严格，因此如果在第一个窗口中进行伞形采样，则自由能势垒将被严重低估。因此，在第一个窗口中我们考虑了所有核，并根据核大小的分布计算出自由能差。

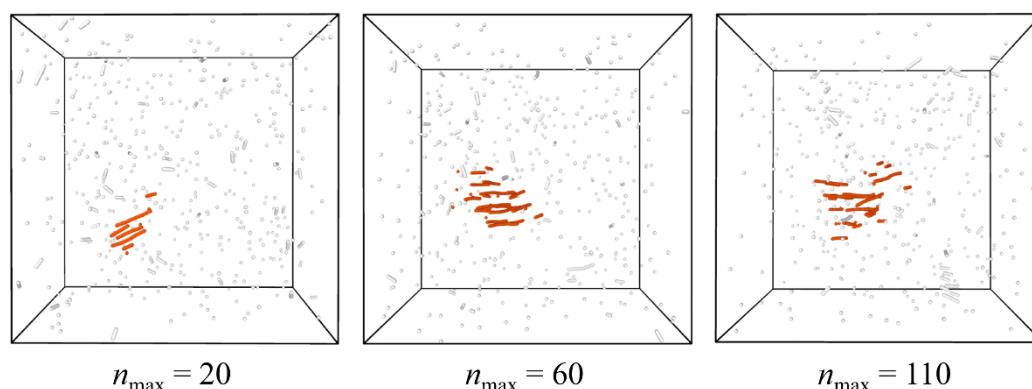


图 5.6. $l = 20$ 体系成核过程中的构象图，此时系统中最大的核分别为 20、60 和 110 个单体。灰色的粒子是中心对称性值 \mathcal{P} 小于 1 的类固体单体。如果它们是位于同一链中的相邻单体，则用键连接起来。红色的粒子和键显示出系统中最大的晶核。

通常，定义局部序参量在聚合物体系的研究中是一项挑战，特别是在全原子模拟中，高分子晶体存在多种晶体结构使得其更加困难。单一序参量可能掩盖了更高维度的信息。假设中间状态可能存在于高分子成核结晶过程中，则应谨慎考虑多个合理的序参量并绘制出高维的自由能平面。但是，这里使用粗粒化力场的情况下，直接 MD 模拟和 HMC 自由能计算之间的临界核大小很好地吻合，使我们对所使用的序参量的适用性有一定的信心。

5.4 讨论

HMC 和直接 MD 模拟结果均表明，成核自由能势垒的高度及临界核大小均不会随链长（或分子量）的变化而显著变化，这与之前实验中得到的结论一致^[34,71]，这些工作利用经典的成核理论来估算这些参数。对于这一现象，一种可能的解释是因为只有个别链的某些部分参与形成临界核，因此分子链的其余部分在临界核的成核中并没有发挥重要作用。为了证实这种解释是否合理，我们分析了临界核的组成。临界核包含大约 40 个单体，但是在图 5.7(a)中，我们观察到在各个体系中组成临界核的分子链数目很少并随着链长的增加，组成临界核的不同分子链数目有轻微减少。嵌入临界核中的平均链段长度约为 7，与大多数链的长度相比，这是非常短的。由于我们的模拟中保证了单体空间数密度的恒定，因此聚合物的链长的增加不会导致任何明显的密度增加，因此自由能势垒应在很大程度上独立于链长可能是合理的。此外，对于足够长的链，无论临界核的大小还是临界核中不同链的数目都没有显著变化，这一事实表明，随着分子链长度的增加，在我们模拟涉及到的范围内没有发生链间成核到链内成核的转变。

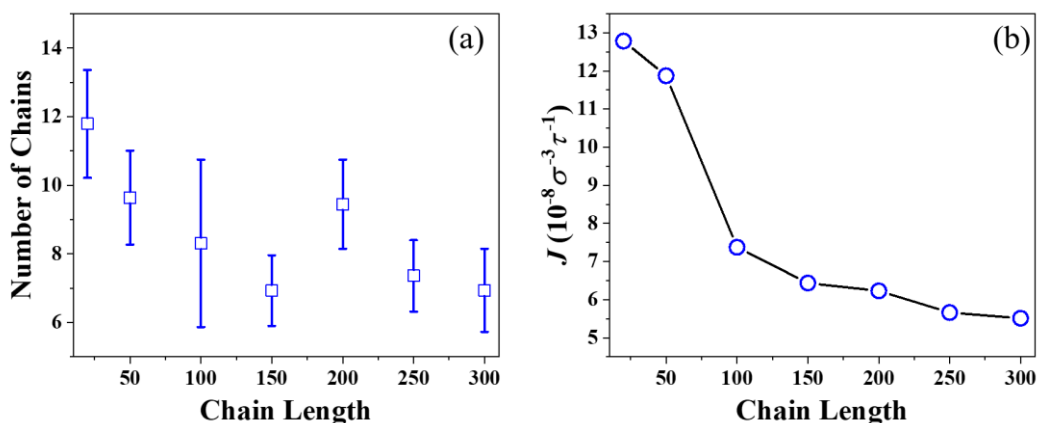


图 5.7. (a)组成临界核的不同分子链数目随链长的变化，在各个体系中均取 20 个独立的临界核构象统计平均。误差棒给出了统计的标准差。(b)成核速率与链长的关系。这些数据由图 5.5 的拟合结果计算得出。

MW 如何影响成核速率 J 是实验中存在争议的点^[33,34]，在图 5.7(b)中，我们显示了成核速率 $J = 1/V\tau_J$ 与链长的关系，该成核率根据拟合 MFPT 曲线中得到的拟合参数 τ_J 计算得出，在分析时考虑了每个系统的体积。随着链长的增加，成核速率似乎普遍下降，并且在研究的链长范围内，这种下降的趋势似乎没有发生任何转折。根据经验，成核速率通常可以用关系式 $J = J_0 \exp(-\Delta G^*/k_B T)$ 来描述，其中 J_0 是与扩散有关的参数。在聚合物熔体中，一条链的运动受到相邻链的限制，随着“分子量”的增加，这种“缠结”限制逐渐增强。因此，对于缠结高分子

熔体，链的扩散更加困难，这在流变实验中已经被证实，而链运动能力的降低可能使得成核速率降低^[72,73]。为证实这一推测，我们绘制了在熔体状态时高分子链质心的平均均方位移 $\langle(R_{\text{cm}}^*)^2\rangle$ 。在图 5.8 的插图中， $l = 20$ 和 $l = 50$ 的 $\langle(R_{\text{cm}}^*)^2\rangle$ 与时间呈线性关系，这与爱因斯坦关系 $\langle R^2 \rangle = 6Dt$ 一致。由此估算这两个体系的扩散系数分别约为 $0.0100\sigma^2/\tau$ 和 $0.0017\sigma^2/\tau$ 。另一方面，较长分子链的 $\langle(R_{\text{cm}}^*)^2\rangle$ 与时间在我们计算的范围之内没有表现出线性关系，这表明这些体系的运动在模拟的时间范围内是次扩散。但我们仍然可以利用不同链长运动的长期行为来预测其运动能力。当链长从 100 增加到 300 时，最终时间步的均方位移单调减少，这表明当分子链更长时，扩散变得越来越困难。

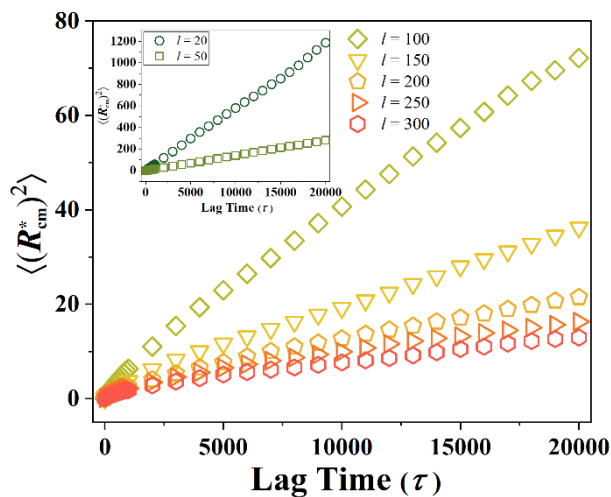


图 5.8. 不同链长体系的质心的平均均方位移 $\langle(R_{\text{cm}}^*)^2\rangle$ 。插图显示 $l = 20$ 和 $l = 50$ 的数据。

因此即使成核自由能势垒的高度在相等过冷度时在不同链长 l 体系中约为常数，分子链扩散速率的降低仍可导致有效成核速率的显著降低，这反映在成核速率表达式中前因子 J_0 的差异上。然而，尽管我们已经证明聚合物链的质心的扩散行为随 l 的变化而变化，但扩散变慢对微观性质的影响并不是显而易见的，因此很难量化其对成核行为的影响。除了质心以外，扩散行为在分子链的不同位置也还可能存在差异。例如，靠近聚合物末端的单体的运动行为可能与位于中心的单体非常不同，对于聚合物分子而言，随着时间的增加^[74]，会表现出多种模式的运动行为，这进一步使问题变得复杂。在今后的工作中，研究聚合物链的哪些部分首先结晶，以及比较位于临界核中单体和相同链内位于熔体的单体的局部扩散或许很有意义。

此外，虽然可以从我们的模型中通过模拟得出成核速率随链长的增加而降低的结论，但我们注意到，在聚琥珀酸乙烯酯的实验中^[34]，对于足够长的高分子体

系能观察到成核速率随分子量的增加而增加。一个简单的解释是我们的计算中考虑的链长不够长所以没能成功重现这一过程，此外，这一现象亦可能源自分子结构，聚琥珀酸乙烯酯主链中的氧原子可能引入氢键，这可能会严重影响聚合物链的扩散行为。但是，这种情况发生的确切机制以及对成核和随后生长的真正影响尚不清楚，值得进一步研究。

5.5 小结

本章工作进行了一组混合 MC 模拟，以研究链长对高分子熔体初级成核的影响，并使用伞状采样以最大晶核大小作为局部序参量来计算成核自由能曲线。我们的模拟结果表明，在所研究的链长范围内成核速率随分子量增加而降低，而临界核的大小不受影响，这与先前的理论和实验工作一致。进一步对临界核的组成分析表明，在我们的模拟中未发生链内成核。我们已经证明，相对简单的蒙特卡洛模拟可以与聚合物的粗粒化模型一起使用，以深入研究其成核行为。当然，我们使用的高分子链模型特别简单，使用更实际的模型研究实际系统会很有意义。高分子链段的初始成核，链内和链间生长与扩散之间的相互作用使得系统表现出特别丰富的行为。在自由能计算框架内的混合蒙特卡洛模拟使我们能够深入了解此类系统，而不必依赖复杂的分子蒙特卡洛移动。我们希望本章工作的初步研究会使得将来在更现实的系统上进行进一步的工作。

参考文献

- [1] Bin Y, Mine M, Koganemaru A, Jiang X, and Matsuo M. Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites[J]. *Polymer*, 2006, 47:1308.
- [2] Luo F, Geng C, Wang K, Deng H, Chen F, Fu Q, and Bing N. New understanding in tuning toughness of β -polypropylene: The role of β -nucleated crystalline morphology[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 9325.
- [3] Pei A, Zhou Q, and Berglund LA. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA)-Crystallization and mechanical property effects[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70: 815.
- [4] Wang J and Dou Q. Crystallization behavior and optical and mechanical properties of isotactic polypropylene nucleated with rosin-based nucleating agents[J]. *Polymer International*, 2018, 57: 23.
- [5] Gibbs JW. A method of geometrical representation of thermodynamic properties of substances by means of surfaces[J]. *Trans. Connect. Acad. Arts Sci.* 1873, 2: 382; Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper[J]. *Z. Phys. Chem.* 1897, 22: 289; Volmer M and Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *ibid*[J]. 1926, 119: 277; Becker R and Döring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen[J]. *Ann. Phys.–Berlin*, 1935, 416: 719.
- [6] Oxtoby DW. Nucleation of first-order phase transitions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1988, 31: 91.
- [7] Karthika S, Radhakrishnan TK, and Kalaichelvi P. A review of classical and nonclassical nucleation theories[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16: 6663; Ford IJ. Statistical mechanics of nucleation: A review[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers*, 2004, 218: 883.
- [8] Merikanto J, Zapadinsky E, Lauri A, and Vehkamäki H. Origin of the failure of classical nucleation theory: Incorrect description of the smallest clusters[J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98: 145702.
- [9] Jacobs WM, Reinhardt A, and Frenkel D. Communication: Theoretical prediction of free-energy landscapes for complex self-assembly[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 021101.
- [10] Torrie GM and Valleau JP. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling[J]. *Journal of Computational Physics*, 1977, 23: 187.
- [11] Kästner J. Umbrella sampling[J]. *Wiley interdisciplinary reviews: Computational molecular*

- science, 2011, 1: 932.
- [12] Laio A and Gervasio FL. Metadynamics: A method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science[J]. Reports on Progress in Physics, 2008, 71: 126601.
- [13] Allen RJ, Frenkel D, and ten Wolde PR. Forward flux sampling-type schemes for simulating rare events: Efficiency analysis[J]. The Journal of Chemical Physics, 2006, 124:194111.
- [14] Smallenburg F, Filion L, and Sciortino F. Erasing no-man's land by thermodynamically stabilizing the liquid-liquid transition in tetrahedral particles[J]. Nature Physics, 2014, 10: 653.
- [15] Hu W, Frenkel D, and Mathot VBF. Intramolecular nucleation model for polymer crystallization[J]. Macromolecules, 2003, 36: 8178.
- [16] Yi P and Rutledge GC. Molecular simulation of crystal nucleation in n-octane melts[J]. The Journal of Chemical Physics, 2009, 131: 134902.
- [17] Yi P and Rutledge GC. Molecular simulation of bundle-like crystal nucleation from n-eicosane melts[J]. The Journal of Chemical Physics, 2011, 135: 024903.
- [18] Yi P, Locker CR, and Rutledge GC. Molecular dynamics simulation of homogeneous crystal nucleation in polyethylene[J]. Macromolecules, 2013, 46: 4723.
- [19] Welch P and Muthukumar M. Molecular mechanisms of polymer crystallization from solution[J]. Physical Review Letters, 2001, 87: 218302.
- [20] Iyer K and Muthukumar M. Langevin dynamics simulation of crystallization of ring polymers[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 148: 244904
- [21] Iyer K, Margossian M, and Muthukumar M. Interlude of metastability in the melting of polymer crystals[J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 151: 124903.
- [22] Siepmann JI and Frenkel D. Configurational bias Monte Carlo: A new sampling scheme for flexible chains[J]. Molecular Physics, 1992, 75: 59.
- [23] Farrell CJ, Keller A, Miles MJ, and Pope DP. Conformational relaxation time in polymer solutions by elongational flow experiments: 1. Determination of extensional relaxation time and its molecular weight dependence[J]. Polymer, 1980, 21: 1292.
- [24] Jackson JK, De Rosa ME, and Winter HH. Molecular weight dependence of relaxation time spectra for the entanglement and flow behavior of monodisperse linear flexible polymers[J]. Macromolecules, 1994, 27: 2426.
- [25] Suzuki T and Kovacs AJ. Temperature dependence of spherulitic growth rate of isotactic polystyrene. A critical comparison with the kinetic theory of surface nucleation[J]. Polymer Journal, 1970, 1: 82.
- [26] Cormia RL, Price FP, and Turnbull D. Kinetics of crystal nucleation in polyethylene[J]. The

- Journal of Chemical Physics, 1962, 37: 1333.
- [27] Ungar G and Keller A. Inversion of the temperature dependence of crystallization rates due to onset of chain folding[J]. Polymer, 1987, 28: 1899.
- [28] Zhang MC, Guo BH, and Xu J. A review on polymer crystallization theories[J]. Crystals, 2017, 7: 4.
- [29] Tang X, Chen W, and Li L. The tough journey of polymer crystallization: Battling with chain flexibility and connectivity[J]. Macromolecules, 2019, 52: 3575.
- [30] Lauritzen JI. and Hoffman JD. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution[J]. Journal of Research of The National Bureau of Standards, 1960, 64: 73.
- [31] Hoffman JD and Miller RL. Kinetics of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment[J]. Polymer, 1997 38: 3151.
- [32] Armistead JP and Hoffman JD. Direct evidence of regimes I, II, and III in linear polyethylene fractions as revealed by spherulite growth rates[J]. Macromolecules, 2002, 35: 3895.
- [33] Ghosh SK, Hikosaka M, and Toda A. Power law of nucleation rate of folded-chain single crystals of polyethylene[J]. Colloid and Polymer Science, 2001, 279: 382.
- [34] Umemoto S, Hayashi R, Kawano R, Kikutani T, and Okui N. Molecular weight dependence of primary nucleation rate of poly(ethylene succinate)[J]. Journal of Macromolecular Science, 2003, 42: 421.
- [35] Nishi M, Hikosaka M, Ghosh SK, Toda A and Yamada K. Molecular weight dependence of primary nucleation rate of polyethylene I. An extended chain single crystal[J]. Polymer Journal, 1999, 31: 749.
- [36] Reith D, Meyer H, and Müller-Plathe F. Mapping atomistic to coarsegrained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties[J]. Macromolecules, 2001, 34: 2335.
- [37] Meyer H and Müller-Plathe F. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts[J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 115: 7807.
- [38] Luo C and Sommer J-U. Coding coarse grained polymer model for LAMMPS and its application to polymer crystallization[J]. Computer Physics Communication, 2009, 180: 1382.
- [39] Luo C and Sommer J-U. Coexistence of melting and growth during heating of a semicrystalline polymer[J]. Physical Review Letters, 2009, 102: 147801.
- [40] Sommer J-U and Luo C. Molecular dynamics simulations of semicrystalline polymers: Crystallization, melting, and reorganization[J]. Journal of Polymer Science, 2010, 48: 2222.
- [41] Luo C and Sommer J-U. Frozen topology: Entanglements control nucleation and crystallization in polymers[J]. Physical Review Letters, 2014, 112: 195702.

- [42] Triandafilidi V, Rottler J, and Hatzikiriakos SG. Molecular dynamics simulations of monodisperse/bidisperse polymer melt crystallization[J]. *Journal of Polymer Science*, 2016, 54: 2318.
- [43] Duane S, Kennedy AD, Pendleton BJ, and Roweth D. Hybrid Monte Carlo[J]. *Physics Letters B*, 1987, 195: 216.
- [44] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH, and Teller E. Equation of state calculations by fast computing machines[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21: 1087.
- [45] Reinhardt A, Doye JPK, Noya EG, and Vega C. Local order parameters for use in driving homogeneous ice nucleation with all-atom models of water[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137: 194504.
- [46] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117: 1.
- [47] Wedekind J, Reguera, D and Strey R. Finite-size effects in simulations of nucleation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125: 214505.
- [48] Eppenga R and Frenkel D. Monte Carlo study of the isotropic and nematic phases of infinitely thin hard platelets[J]. *Molecular Physics*, 1984, 52: 1303.
- [49] Frenkel D and Smit B. *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*[M]. Elsevier, 2002.
- [50] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 511.
- [51] Parrinello M and Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52: 7182.
- [52] Steinhardt PJ, Nelson DR, and Ronchetti M. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. *Physical Review B*, 1983, 28: 784.
- [53] ten Wolde PR, Ruiz-Montero MJ, and Frenkel D. Numerical calculation of the rate of crystal nucleation in a Lennard-Jones system at moderate undercooling[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104: 9932.
- [54] Tan P, Xu N, and Xu L. Visualizing kinetic pathways of homogeneous nucleation in colloidal crystallization[J]. *Nature Physics*, 2014, 10: 73.
- [55] Tang X, Yang J, Xu T, Tian F, Xie C, and Li L. Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene[J]. *Physical Review Materials*, 2017, 1: 073401.
- [56] Nicholson DA and Rutledge GC. Molecular simulation of flow-enhanced nucleation in n-eicosane melts under steady shear and uniaxial extension[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2016, 145: 244903.

- [57] Luo C and Sommer J-U. Growth pathway and precursor states in single lamellar crystallization: MD simulations[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 1523.
- [58] Kelchner CL, Plimpton SJ, and Hamilton JC. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation[J]. *Physical Review B*, 1998, 58: 11085.
- [59] Reinhardt A and Frenkel D. Numerical evidence for nucleated self-assembly of DNA brick structures[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 238103.
- [60] Chandler D. Introduction to modern statistical mechanics[J]. Oxford University Press, New York, 1987.
- [61] van Duijneveldt JS and Frenkel D. Computer simulation study of free energy barriers in crystal nucleation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96: 4655.
- [62] Auer S and Frenkel D. Numerical prediction of absolute crystallization rates in hard-sphere colloids[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120: 3015.
- [63] Mezei M. Adaptive umbrella sampling: Self-consistent determination of the non-Boltzmann bias[J]. *Journal of Computational Physics*, 1987, 68: 237.
- [64] Kumar S, Rosenberg JM, Bouzida D, Swendsen RH, and Kollman PA. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1992, 13: 1011.
- [65] Shirts MR and Chodera JD. Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2008, 129: 124105
- [66] Wedekind J, Strey R and Reguera D. New method to analyze simulations of activated processes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 126: 134103.
- [67] Zeldovich JB. On the theory of new phase formation; cavitation[J]. *Acta Physicochim. URSS*, 1943, 18: 1.
- [68] Auer S and Frenkel D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids[J]. *Nature*, 2001, 409: 1020.
- [69] Frenkel D. Simulations: The dark side[J]. *The European Physical Journal Plus*, 2013, 128, 10: 70.
- [71] Ghosh SK, Hikosaka M, Toda A, Yamazaki S, and Yamada K. Power law of molecular weight of the nucleation rate of folded chain crystals of polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6985.
- [72] Auhl D, Ramirez J, Likhtman AE, Chambon P, and Fernyhough C. Linear and nonlinear shear flow behavior of monodisperse polyisoprene melts with a large range of molecular weights[J]. *Journal of Rheology*, 2008, 52: 801.
- [73] Abdel-Goad M, Pyckhout-Hintzen W, Kahle S, Allgaier J, Richter D, and Fetters LJ.

- Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range[J].
Macromolecules, 2004, 37: 8135.
- [74] Kresse B, Hofmann M, Privalov AF, Fatkullin N, Fujara F, and Rössler EA. All polymer diffusion regimes covered by combining field-cycling and field-gradient ^1H NMR[J].
Macromolecules, 2015, 48: 4491.

第 6 章 数值模拟研究刚性棒对高分子结晶的影响

6.1 引言

高分子结晶一直是工业界和学术界的重点，因为此过程影响产品的机械、电学和光学性能^[1-3]。根据 Cahn-Hilliard 模型，如果结晶发生在亚稳态的过冷熔体中可以观察到成核生长模式的结晶行为。而如果结晶过程发生在不稳定区域，无势垒的旋节线分解(SD)可能在结晶之前发生^[4,5]。已有的实验研究表明多种聚合物的结晶过程中，小角 X 射线散射(SAXS)信号的出现早于宽角 X 射线散射(WAXS)信号，并且散射信号强度随时间的演化特征表明聚合物结晶可能遵循 SD 模式^[6-8]。对于 SD 辅助结晶现象的理论解释在 20 年前被提出^[9]，这项工作指出构象有序链段(COS)的取向波动会导致类似 SD 的现象在成核前发生。但是，许多实验、模拟和理论研究都认为，高分子结晶的初始阶段只能是成核-生长模式，并且 WAXS 之前的 SAXS 现象可能是由于探测器的灵敏度较差所致^[10-13]。因此，高分子结晶初始阶段的成核机理仍然是一个悬而未决的问题。

从松弛时间的角度质疑 SD 是众多反对观点中的一种^[11]。COS 的寿命在纳秒级别，而聚合物结晶的诱导期往往在秒及甚至花费数小时。两个时间尺度的不匹配表明 SD 辅助的高分子结晶或许难以实现。而且，由于高分子熔体中链运动受限，使得 COS 难以扩散，因此可以肯定地预期到这些链段无法大规模运动^[14,15]。然而，当液相中存在两个组分时，体系的相图和相行为变得非常丰富。两组分体系位于不稳定区域时，通过旋节线分解出现液液相分离已被广泛接受^[4,16-17]。以前的理论和模拟工作研究了由液晶分子(LC)和柔性高分子组成的共混体系的相行为，这样的体系可以发生多种一级相变，包括聚合物的 *coil-helix* 转变和 LC 的 *isotropic-nematic* (各向同性-向列相) 转变，并且还可以观察到通过旋节线分解进行的液液相分离^[16,18]。

将 LC 简化为刚性棒(rigid rod, RR)，并进一步控制 RR 的体积分数和温度，我们可以研究不发生两组分相分离前提下的聚合物的结晶过程。RR 具有无限长的寿命，与高分子熔体中的 COS 相比，由于长度短而不受运动的限制，因此 RR 的取向波动比 COS 容易得多，在某些特定情况下，RR 起着成核剂的作用。在这种情况下，RR 与高分子之间的相互作用可能促进了高分子的链内构象有序转变，并且这种机理可能导致与纯高分子熔体不同的结晶情形。也就是说，如果存在类似 SD 的现象，则在 RR 和柔性高分子熔体混合物中更有可能观察到。此外，RR 和高分子的共混物广泛用于工业领域，尤其是面板技术。偏光片的材料是聚乙烯醇(PVA)和碘化物的混合物，了解 PVA 结晶以及碘化物对其结晶的影响使我们

可以更好地了解此类产品的原料选择，配方选择和加工条件。

在本章工作中，我们进行了一系列分子动力学模拟，以研究含 RR 和粗粒化 PVA 模型的共混物中的高分子结晶行为。静态结构因子随时间的演化行为表明在结晶之前没有类似 SD 现象，“SAXS before WAXS”可能归因于 WAXS 信号在初始阶段的信噪比差。同时，我们系统地研究了 RR 的长度和体积分数对聚合物结晶的影响。当 RR 的长度(l_r)等于或长于聚合物的持续长度(l_p)时，将加快聚合物的结晶动力学，否则，RR 会抑制该过程。此外，我们的结果还表明，通过增加 RR 的体积分数和长度，可以抑制片晶的增厚。

6.2 计算模型

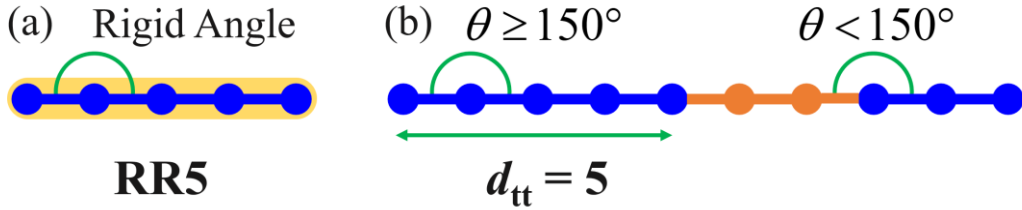


图 6.1. (a)是 RR5 的示意图，为了保证 RR 的刚性，施加了很强的键角势。(b) d_{tt} 定义示意图，其表示构象有序链段的长度。

粗粒化的 PVA 模型用以模拟柔性聚合物链^[19-21]。该 PVA 模型的势函数是根据全原子 PVA 模型和实验结果进行参数化的。非键相互作用以 Lennard-Jones(LJ)9-6 势近似

$$U_{\text{non-bond}}^* = 1.5144 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r^*} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_0}{r^*} \right)^6 \right] \quad (6.1)$$

在模拟中我们统一使用约化单位，因此此处的势能为 $U_{\text{non-bond}}^* = U / \varepsilon$ ， $r^* = r / \sigma$ 是粒子间距离。键-键相互作用以简谐势表示，

$$U_{\text{bond}}^* = \frac{1}{2} k_{\text{bond}} (r^* - b_0) \quad (6.2)$$

其中 $k_{\text{bond}} = 2704$ ， $b_0 = 0.5$ ，这些参数的值同样是通过比较 PVA 全原子模拟结果得出。最后，聚合物的链内的柔性用键角势函数来控制，并在模拟中由列表给出。我们的模拟中高分子熔体含有 400 条分子链，且每根链上包含 500 个单体。RR 也通过一系列相同的单体表示（见图 6.1），但我们引入了很强的键角相互作用来控制其刚性，保证在模拟中是一种刚性棒的存在，

$$U_{\text{RR-angle}} = 300(\theta - \pi)^2 \quad (6.3)$$

此处 θ 是三个相邻单体组成的键角，我们选取强度系数为 $300\varepsilon/\text{rad}^2$ 是为了控制 RR 的刚性。同样的，RR 之间的相互作用以及 RR 与高分子熔体之间的相互作用均使用式 6.1 描述，并且 RR 的键-键相互作用也由式 6.2 表示。

柔性高分子的持续长度 l_p 使用 Bond-Correlation Function (键相关函数) 进行估算，

$$P(s) = \frac{\langle l_n \cdot l_{s+n} \rangle_n}{\langle l_n^2 \rangle_n} \quad (6.4)$$

其中 l_n 是第 n 个键的单位向量，尖括号表示系综平均。

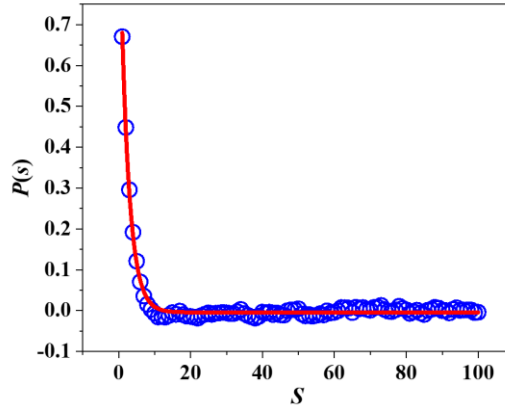


图 6.2. 粗粒化 PVA 模型的持续长度，图中红色实线为 $P(s) = a \times \exp(-s/b) + c$ 拟合结果，其中 a, b, c 为拟合参数。

如图 6.2 所示，我们计算了粗粒化 PVA 模型的 $P(s)$ ，从而估计模型的持续长度 l_p 约为 10 个单体。模拟体系设计考虑到 RR 的长度 l_r 可以小于，等于或长于 l_p ，构建的计算模型如表 6.1 所示，其中 RR10 表示 RR 的长度为 10 个单体，因此其 $l_r = 10$ ，RR10-100 表示在模拟体系中有 100 个 $l_r = 10$ 的 RR 分子。所有系统的模拟温度和压力分别为 $T^* = 0.83k_B T / \varepsilon$ 和 $P^* = 8\sigma^3 / \varepsilon$ ，此处的星号同样表示约化单位。

我们根据高分子熔体的升降温曲线选择了此温度，压力等效于 1 个大气压^[21]。所有的 MD 模拟都是在 Lammmps 中以周期性边界条件进行的^[22]并施加等温-等压系综。Nose-Hoover 恒温器^[22,23]和类似 Parrinello-Rahman 的恒压器^[24,25]用以分别控制温度和压强。

为了定量分析模拟结果，特别是结晶过程，区分模拟中的构象有序链段非常重要。在这项工作中，我们使用高分子链内的连续反式-反式构象单体的长度(d_u)作为局部序参量 (见图 6.1(b))。反式-反式单体的定义借用了文献的方法，即它们的键角满足 $\theta \geq 150^\circ$ ，该标准根据从键角的分布情况选取了最优的方案^[26]。此外，我们将 $d_u \geq 8$ 的单体定义为构象有序链段，否则为类熔体链段。此后，将薄

片的厚度定义为同一薄片内的构想有序链段长度的平均值 $\langle d_{tt} \rangle$ ，此外，模拟中将结晶度定义为 COS 中的单体数占单体总数的百分比。

表 6.1: 模拟系统的组成和编号

	RR0	RR5	RR10-100	RR10-200	RR10-1000	RR10-2000	RR20
# of RR	0	1000	100	200	1000	2000	1000
l_t	0	5	10	10	10	10	20

6.3 计算结果与讨论

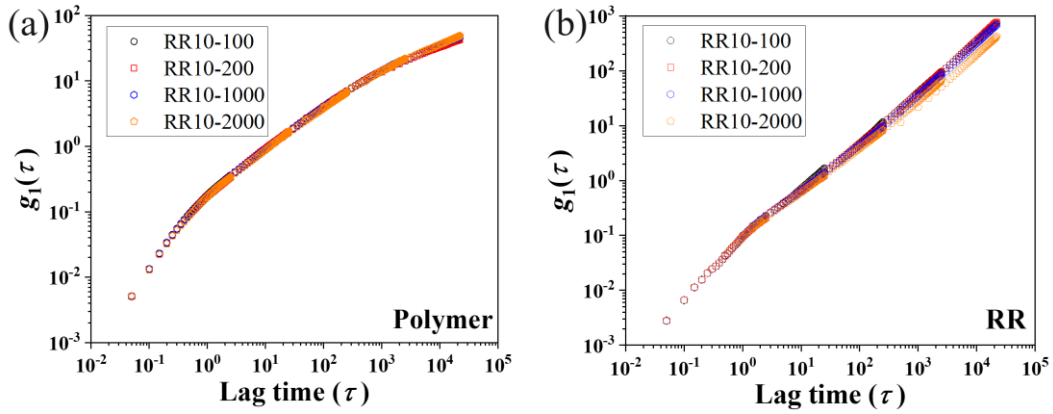


图 6.3. (a) 聚合物中间单体的均方位移(MSD)和(b)RR 的均方位移。

在探讨 RR 对高分子结晶的影响之前，我们首先研究了 RR10 系统中高分子链和 RR 的运动行为。图 6.3 中显示了高分子链和 RR10 的均方位移(MSD), $g_1(t)$ 。在均方位移的计算中我们使用了中间单体的轨迹进行计算，且进行了时间平均和系综平均。图 6.3(a)显示了高分子链的 MSD，在模拟时间范围内，所有系统的 $g_1(\tau)$ 都重叠在一起，这表明 RR 的体积分数变化不会影响我们所考虑时间范围内的分子链运动。Tube model（管道模型）预测了缠结高分子熔体在不同时间尺度下的几种动力学行为，式(6.5)给出了中心单体 MSD 的在不同时间尺度下的标度行为^[27-29]。

$$g_1(t) \approx \begin{cases} k_1 (t/\tau_0)^{1/2}, & \tau_0 < t < \tau_e \\ k_2 (t/\tau_0)^{1/4}, & \tau_e < t < \tau_R \\ k_3 (t/\tau_0)^{1/2}, & \tau_R < t < \tau_d \\ k_4 (t/\tau_0), & t > \tau_d \end{cases} \quad (6.5)$$

其中 k_1 , k_2 , k_3 和 k_4 是与聚合物刚性相关的数值系数。比较式(6.5)和图 6.3(a)中 $g_1(t)$ 的行为，可以得出结论在我们模拟的时间范围 $t \leq 10^5 \tau$ 内，分子链的运动处于

“constrained rouse” 区间, τ 是约化时间单位。另一方面, RR10 的运动很容易理解, 尽管 RR 浓度逐渐增加, 但所有体系的 $g_1(t)$ 都与时间呈线性关系 (见图 6.3(b)), 这与爱因斯坦关系一致 $g_1(t) = 6Dt$ 。由此可以估计 RR10 的扩散系数约为 $0.0052\sigma^2/\tau$ 。由此我们认为高分子链和 RR 的运动互不影响。

6.3.1 聚合物结晶的初期行为

为了研究存在 RR 条件下高分子结晶的初始阶段行为, 在 $T^* = 0.83k_B T / \varepsilon$ 温度进行了 RR10 系统的一组模拟, 其中 RR 的体积分数是唯一变量。所有模拟均为 10^7 步, 时间步长设置为 $\delta t = 0.005\tau$ 。所以总共的模拟时间为 50000τ , 根据图 6.3(a), 在此模拟时间范围内, 高分子链处于 “constrained regime”。在图 6.4 中, 给出了结晶度和 $\langle d_{tt} \rangle$ 的变化。对于 RR10-100 和 RR10-200 的系统, 结晶发生一段诱导时间之后, 并且 RR10-200 的结晶度增长更快。相反地, RR10-1000 和 RR10-2000 系统在此温度下立即发生结晶。粗略的结论是, 通过增加 RR 的体积分数可以加快高分子结晶。 $\langle d_{tt} \rangle$ 的结果显示了一个有趣的现象, 不同于结晶动力学的增强, 片晶的增厚过程随 RR 体积分数的增加被逐步抑制。在模拟的最终, RR10-100 和 RR10-200 的结晶度低于 RR10-1000 和 RR10-2000, 但 $\langle d_{tt} \rangle$ 较大。此外, RR10-1000 和 RR10-2000 的明显区别也暗示了 RR 浓度对片晶增厚的抑制机制。

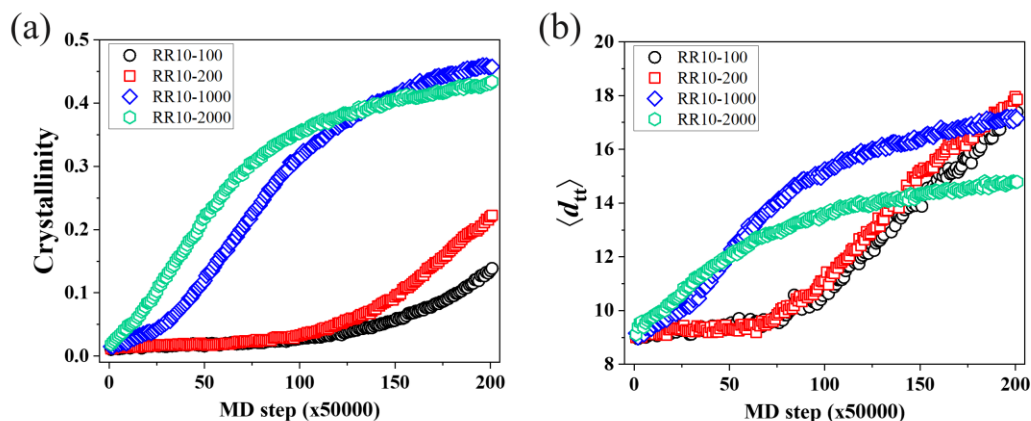


图 6.4. RR10 体系的结晶度(a)和 $\langle d_{tt} \rangle$ (b) 随模拟的演化。

时间分辨的散射图是量化结晶过程的有效方法^[30,31], 在模拟中我们通过计算静态结构因子随时间的演化来表征实验中观察的散射强度的变化,

$$s(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (6.6)$$

其中 ρ 是体系平均密度, q 是波矢; $g(r)$ 是径向分布函数, 其可通过下式得到,

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (6.7)$$

这里 V 和 N 分别是模拟体系的体积和单体的数量, 而 δ 是 delta 函数。在计算 $g(r)$ 和 $s(q)$ 时排除了了 RR 的贡献, 仅考虑了聚合物的 COS 来提高信噪比。如此一来, 式(6.7)中的 N 则是 COS 中包含的单体数目, 而式(6.6)中的密度 ρ 也作相应的变化。

如图 6.5 所示, 我们计算了从 $t=0\tau$ 到 $t=22500\tau$ 且间隔为 2500τ 的各个时刻的结构因子 $s(q,t)$ 。小 q 范围从 0.1 到 1.0, 在插图内呈现了较大的 q 值范围的信号。这里值得注意的是, 小 q 范围内 $s(q,t)$ 的强度远大于大 q 范围的强度, 这是因为在计算 $s(q,t)$ 时仅考虑 COS。以图 6.5(d) 为例, 在 $q \approx 0.36\sigma^{-1}$ 的散射信号与 COS 的平均长度相对应, 第一个布拉格峰位于 $q \approx 7.00\sigma^{-1}$, 其散射强度在成核初期不断增强且缓慢偏移到 $q \approx 7.50\sigma^{-1}$, 出现这样的结果是由于相邻 COS 之间的堆积引起的, 其峰位值对应着最邻近壳层的散射。同时, 我们的数据中也能观察到第二和第三布拉格峰。所有模拟中, 小 q 和大 q 值范围的散射信号同时出现。也就是说, 如果仅考虑 COS, 则 SAXS 信号可能不会先于 WAXS 信号之前出现。根据 Cahn-Hilliard 理论对 $s(q,t)$ 进行旋节线分解的相关分析将有助于确定结晶机理。在小 q 区域的散射强度增长率 $R(q)$ 遵循如下关系^[10],

$$s(q,t) = s(q,0) \exp[2R(q)t] \quad (6.8)$$

我们通过非线性拟合 $\frac{s(q,t)}{s(q,0)}$ 来估算特定 q 值的散射强度增长率 $R(q)$ 。Cahn-

Hilliard 理论认为以 $\frac{R(q)}{q^2}$ 相对于 q^2 作图将在整个小 q 范围内存在一个负斜率。

在图 6.5(e) 中, 所有模拟体系表现出来的 $\frac{R(q)}{q^2}$ 与 q^2 都非线性关系, 这表明似乎没有证据证明旋节线分解机制发生在了成核初期^[31]。

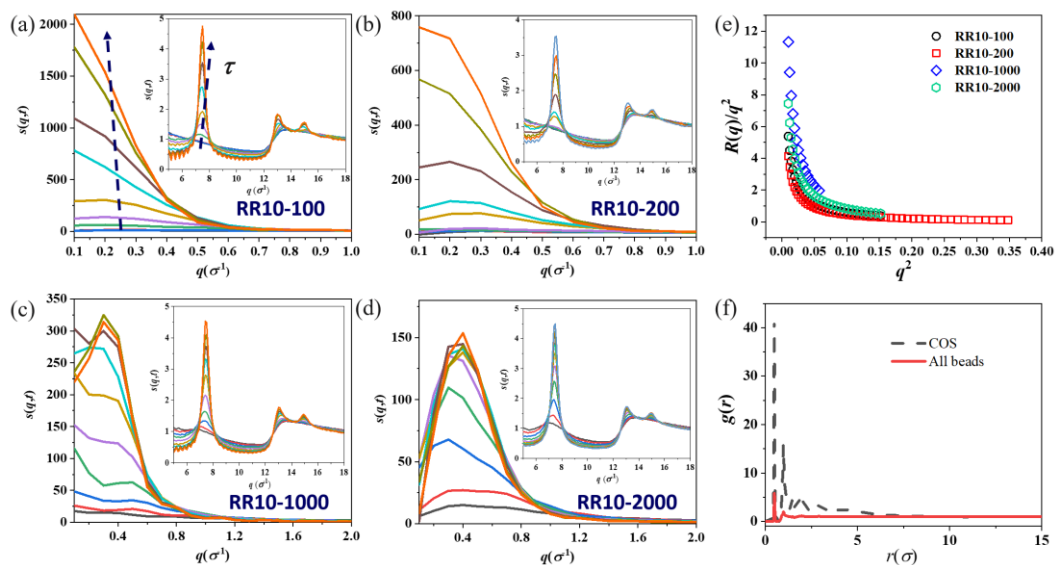


图 6.5. 不同 q 值区域中静态结构因子随时间的演化。(a)RR10-100, (b)RR10-200, (c)RR10-1000 和(d)RR10-2000。(e)根据 Cahn-Hilliard 理论绘制 $R(q)/q^2$ 的图。在(f)中, 给出了不同处理方式得到的 $g(r)$ 结果, 如果仅考虑 COS, 则来自相邻构象有序链段的信号将被放大。

以上结果是忽略结晶过程中无定形区对结构因子的贡献计算得来, 这会增强来自相邻构象有序链段堆积产生的布拉格散射信号。如果我们将非晶部分考虑在内, 则布拉格峰可能会被掩盖, 因为在初始阶段核的尺寸非常小^[13]。在图 6.6 中, 我们给出了 RR10-1000 在考虑所有单体情况下的结果。比较图 6.5(c)和图 6.6(a), 我们发现在小 q 范围内 $s(q,t)$ 的总体趋势除强度以外均相似。靠近 $q = 0.40\sigma^{-1}$ 处 $s(q)$ 的峰值在 $t = 7500\tau$ 时开始出现并且稳定增长, 而在较高 q 处没有变化, 当靠近 $q = 7.00\sigma^{-1}$ 的布拉格峰值的位置向大 q 方向偏移时($t = 12500\tau$), 小 q 值处的峰已经变得非常明显。这种现象表明 SAXS 信号的出现先于 WAXS 信号, 这可能是实验观察和其他模拟工作的结果。使用与上述相同的方法计算结构因子的增长率 $R(q)$, 即使考虑了所有单体, 图 6.6(c)中 $\frac{R(q)}{q^2}$ 也没有表现出与 q^2 的线性关系。

当考虑所有单体时, 我们观察到了所谓的“SAXS before WAXS”现象, 但是如果仅考虑 COS, 则该现象会被掩盖掉。这两种方法得到的 $\frac{R(q)}{q^2}$ vs q^2 图未遵循理论预测的线性关系, 这证实了可能在聚合物结晶初期并没有旋节线分解。我们将在下面讨论此问题。

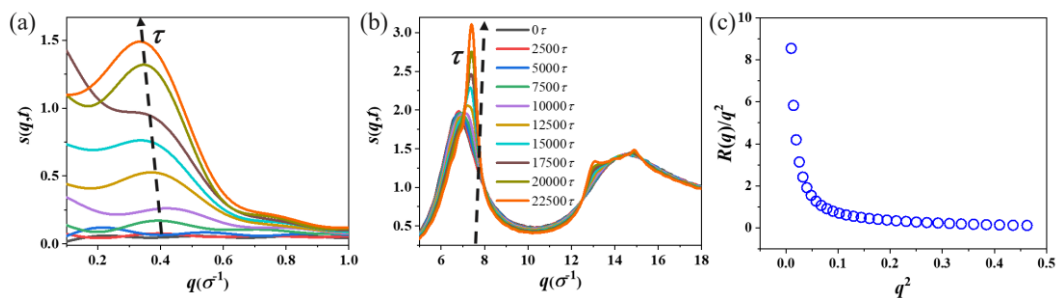


图 6.6. 用严格的方法计算得到 RR10-1000 的静态结构因子随时间演化图。小 q 范围(a)和大 q 范围(b)分开显示。(c) $R(q)/q^2$ 对 q^2 作图呈非线性关系，表明可能没有旋节线分解。

6.3.2 刚性棒对高分子结晶的影响

本章工作的第二个目的是研究 RR 对高分子结晶的影响，这个基本问题在学术界和工业界都受到关注，因为液晶和聚合物混合物是许多产品的配方。如表 6.1 所示，RR 的长度 l_r 在 5 到 20 之间变化，同时将这些体系与聚合物熔体(RR0)进行了比较。在图 6.7 中，显示了不同体系结晶度及 $\langle d_{tt} \rangle$ 的变化情况。在刚性棒长度短于聚合物持续长度的 RR5($l_r = 5$)体系中，结晶的诱导时间约为 30000τ (红色正方形)，而在聚合物熔体中相应的诱导时间约为 12500τ (黑圈)，这样的结果表明成核或结晶在 RR5 体系中变得相对更加困难。同时，如果将结晶度曲线中间范围的斜率作为生长速率，则还可以看出 RR5 具有较慢的生长速率。对于 RR10 和 RR20 体系，结晶动力学和片晶厚度变化显示相反的结果。当 l_r 增加时，生长速度变快，但片晶厚度变薄。将这两个系统与 RR0 进行比较，我们发现结晶过程中片晶的增厚受到强烈抑制。但是，RR5 似乎对片晶的增厚没有影响，而仅影响结晶动力学。

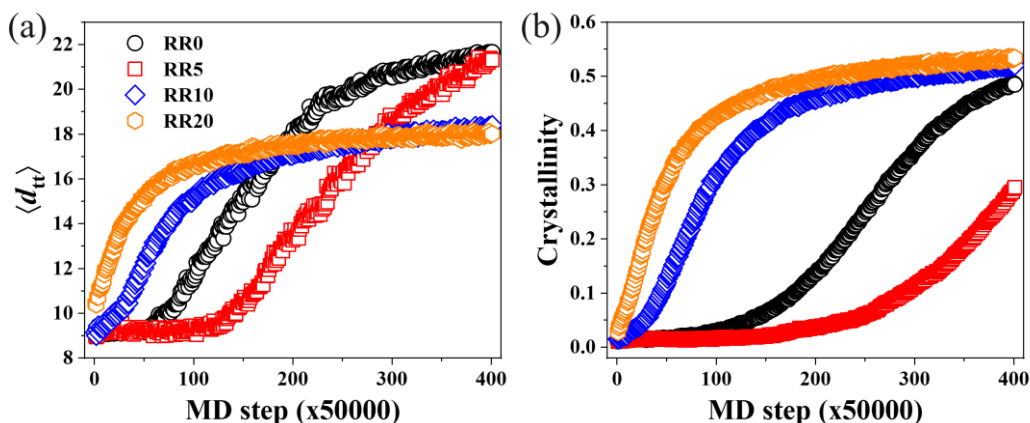


图 6.7.(a) $\langle d_{tt} \rangle$ 在各个体系中的演化，其代表了片晶厚度的变化。(b)结晶度的演化，不同体系于(a)中用了相同的颜色和符号。

为了详细观察结晶过程，图 6.8 收集了不同系统最终构象的图片。注意在图中我们仅显示系统中的 RR (蓝色) 和 COS (红色)。RR 在所有系统中均匀分布，这表明在聚合物结晶之前，两种组分没有相分离。我们观察到 RR5 几乎不参与结晶，这可能归因于 RR5 在聚合物熔体中的快速移动以及较短的长度，因为如果 RR5 与 COS 平行堆积，较短的长度会带来很多阻碍。只有一种情况下 RR5 可以嵌入晶体中，即 RR5 从头到尾排列成一个类似 COS 状结构并占据了晶体中的位置。在成核和进一步生长之前，聚合物可能必须排除邻近的 RR5，这与聚合物熔体体系相比，这会导致结晶动力学变慢。另一方面，RR10 和 RR20 可以嵌入晶体中，因此这些 RR 可以被视为成核剂。假设熔体中聚合物初级成核的临界尺寸为 n^* ，则两个模拟体系中相距临界核尺寸的大小分别变为 n^*-10 和 n^*-20 。换句话说，通过向聚合物熔体中添加 RR10 或 RR20，可有效降低成核自由能势垒高度。回想一下，聚合物的运动不受 RR 的影响 (图 6.3(a))，因此可以认为 RR10 和 RR20 使得体系的结晶动力学加快。

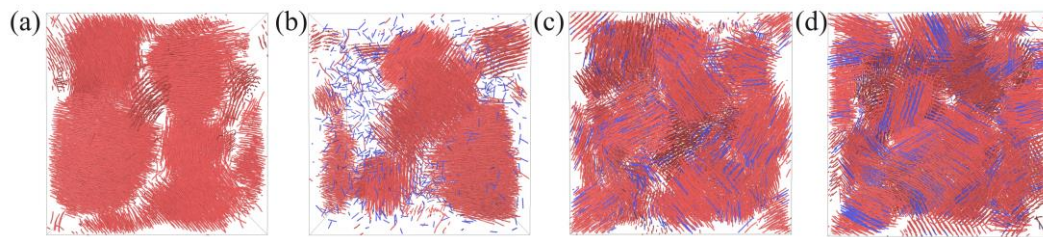


图 6.8. RR0(a), RR5(b), RR10(c)和 RR20(d)在模拟结束时刻的构象。图中仅显示了 RR (蓝色) 和聚合物的 COS (红色)。

6.4 计算结果讨论

根据以上结果，在 RR 和柔性高分子共混物中未发生通过旋节线分解模式的高分子结晶。但是，也有研究人员报告可以在 MD 模拟中观察到这种结晶机制^[30]。在 Gee 的工作中，对聚偏二氟乙烯(pVDF)和聚乙烯(PE)的体系进行了大规模的联合原子模拟。其模拟体系中包含了超过两百万个联合原子。该工作中观察到 $R(q)/q^2$ 与 q^2 的关系在中间一段范围内呈现负斜率，因此作者得出在聚合物结晶之前存在旋节线相分离的结论，并且进一步强调只有在模拟体系足够大时才能在模拟研究中观察到此现象。但是，由于我们不能忽略更大和更小 q 区域中实验结果与理论预测之间的差异，因此在模拟研究中也不能忽略这些区域中的非线性关系。并非在全空间的非线性关系表明旋节线分解可能不是令人信服的解释^[10]。在本章工作中，当考虑系统中的所有单体时，我们通过计算静态结构因子的演变观察到“SAXS before WAXS”现象，而当仅考虑 COS 时，该现象消失了。这可能由于晶体 (或晶胚) 的初始浓度太低尺寸太小，在大 q 区域的结构因子太弱可

能可能会被无定形的信号所掩盖。因此, 实验中 SAXS 信号先于 WAXS 信号出现可能是由于信噪比不足, 而不是所谓的旋节线分解。本章工作中 $R(q)/q^2$ 与 q^2 之间的关系不是线性的, 这表明即使添加 RR 也不会发生旋节线分解。尽管尺寸效应可能存在因为我们模拟中只存在 200000 个单体, 但是与其他模拟研究相比, 一致的结果给了我们一定的信心。

液晶和聚合物的混合物是许多产品的原料, 尤其是对于面板技术而言, 具有聚合物基体的 RR 的动力学和空间分布决定了最终设备的性能。在这项工作中, 实现了 RR 模仿液晶分子, 研究了 RR 的长度和体积分数对聚合物基质结晶的影响。当 $l_r \geq l_p$ 时结晶动力学明显加速, 而当 $l_r < l_p$ 时则明显抑制。相反, 结晶时的片晶增厚受到 RR10 和 RR20 的约束。同样的, 当增加 RR10 的体积分数时, 可获得相似的结果。该研究解决了这样的问题, 即在不发生相分离的情况下如何进行高分子结晶, 这可能为高分子材料的加工提供一些启示。

RR10 和 RR20 作为“成核剂”有效地降低了成核自由能势垒, 从而加快结晶动力学。关于片晶的增厚, 在此我们提出两个可能的原因导致 RR10 和 RR20 会抑制该过程。首先, 当 RR10 或 RR20 嵌入晶体中时, 如果最接近的聚合物 COS 长于 l_r , 则在 RR 的端部将存在两个缺陷, 由于缺陷带来的额外能量对于晶体来说将是不利的。所以当 COS 的长度超过 l_r 时, 聚合物可能发生折叠从而抑制了片晶的增厚。其次, RR10 和 RR20 的存在使得体系中有许多成核事件同时发生, 并在短时间内达到最大结晶度。如果我们假设结晶度 $Crystallinity = N_{nucleus} \times \langle S_{nucleus} \rangle$, 这里 $N_{nucleus}$ 和 $\langle S_{nucleus} \rangle$ 分别是核的数量和平均大小, 那么当添加更多的成核剂时, 会形成较小的晶体 (这意味着较薄的薄片)。在 RR10-1000 和 RR10-2000 系统的模拟结束时, 结晶度几乎相同。对体系中核的大小进行分析得出的晶核数目分别为 76 和 119。我们同样在 RR0, RR5, RR20 体系中计算了在结晶度达到 20% 时体系中核的大小和数目。其晶核的数目分别为 98、97 和 228, 这表明上述解释可能是合理的。

半结晶聚合物可分为两类, 即“Crystal-fixed”和“Crystal-mobile”聚合物^[32]。其中“Crystal-fixed”体系的片晶厚度在升温熔融过程中基本保持不变, 而“Crystal-mobile”体系中的片晶厚度遵循 Gibbs-Thomas 方程, 即温度升高时片晶变得更厚。据我们所知, “Crystal-fixed”型高分子的结晶还未通过 MD 模拟研究过。由于当 RR 的长度比聚合物的持续长度长时将有效地限制片晶厚度, 因此, 在之后的研究中, RR 和柔性高分子的共混物可能具有模仿“Crystal-fixed”半结晶聚合物的潜力。

在实际系统中, 液晶和聚合物之间的相互作用要比本章工作中使用的纯排斥

力复杂得多。我们认为，当使用更真实的力场在不发生两组分相分离的情况下，RR 的长度和体积分数对高分子结晶行为的影响不会明显改变。然而，研究引入吸引势后的结晶机理将是一个有趣的问题。MD 模拟的一个缺点是瞬时的事件无法直接与实验匹配。据报道，在许多情况下，结晶时间(τ_c)比末端松弛时间(τ_d)要长^[33]。也就是说，分子链在结晶过程中能摆脱周围缠结约束。然而，由于过冷度高，在我们的模拟和许多其他模拟研究中，结晶发生在“constrained rouse”或“reptation”时间尺度内，这意味着缠结在结晶过程中不会发生显著变化。在此很难预测这种不匹配会带来多大的影响，当 $\tau_c > \tau_d$ 时 RR 将如何影响高分子结晶需要进一步研究。

6.5 小结

我们研究了刚性棒和柔性高分子共混体系在不发生两组分相分离下的高分子熔体成核结晶行为。高分子结晶初期的静态结构因子随时间的变化规律表明，在初始阶段并未发生所谓的旋节线分解，实验中观察到的小角 X 射线散射在广角 X 射线散射之前发生可能因为信噪比不足，而不是源于旋节线分解或探测器灵敏度不足。同时，就刚性棒长度和体积分数影响的研究结果表明，当刚性棒的长度大于高分子的持续性长度时，加快结晶过程，并且则抑制结晶。此外，我们观察到增加刚性棒的体积分数和长度，片晶的增厚将被显著抑制。

参考文献

- [1] Bin Y, Mine M, Koganemaru A, Jiang X, Matsuo M. Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA–VGCF and PVA–MWNT composites[J]. *Polymer*, 2006, 47: 1308-1317.
- [2] Pei A, Zhou Q, Berglund LA. Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly (l-lactide)(PLLA)–crystallization and mechanical property effects[J]. *Composites Science Technology*, 2010, 70: 815-821.
- [3] Wang J, Dou Q. Crystallization behavior and optical and mechanical properties of isotactic polypropylene nucleated with rosin-based nucleating agents[J]. *Polymer International*, 2008, 57: 233-239.
- [4] Elliott CM. The Cahn-Hilliard model for the kinetics of phase separation[J]. *Mathematical Models for Phase Change Problems*: Springer; 1989: 35-73.
- [5] Bray AJ. Theory of phase-ordering kinetics[J]. *Advances in Physics*, 2002, 51: 481-587.
- [6] Terrill NJ, Fairclough PA, Towns-Andrews E, Komanschek BU, Young RJ, Ryan AJ. Density fluctuations: the nucleation event in isotactic polypropylene crystallization[J]. *Polymer*, 1998, 39: 2381-2385.
- [7] Zhang Q, Li L, Su F, Ji Y, Ali S, Zhao H, Meng L, Li L. From molecular entanglement network to crystal-cross-linked network and crystal scaffold during film blowing of polyethylene: An in situ synchrotron radiation small-and wide-angle x-ray scattering study[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 4350-4362.
- [8] Kaji K, Nishida K, Kanaya T, Matsuba G, Konishi T, Imai M. Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt[M]. *Interphases and mesophases in polymer crystallization III*: Springer; 2005: 187-240.
- [9] Olmsted PD, Poon WC, McLeish T, Terrill N, Ryan AJ. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Physical review letters*, 1998, 81: 373.
- [10] Muthukumar M. Nucleation in polymer crystallization[J]. *Advances in chemical physics*, 2004, 128: 1-64.
- [11] Cheng SZD. *Phase transitions in polymers: the role of metastable states*[M]. Elsevier, 2008.
- [12] Hsiao BS, Sauer BB, Verma RK, Zachmann HG, Seifert S, Chu B, Harney P. New insight of isothermal melt crystallization in poly (aryl ether ether ketone) via time-resolved simultaneous small-angle x-ray scattering/wide-angle x-ray diffraction measurements[J]. *Macromolecules*, 1995, 28: 6931-6936.
- [13] Wang W, Schultz JM, Hsiao BS. Dynamic study of crystallization-and melting-induced phase

- separation in PEEK/PEKK blends[J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 4544-4550.
- [14] de Gennes PG. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1971, 55: 572-579.
- [15] Klein J. Evidence for reptation in an entangled polymer melt[J]. *Nature*, 1978, 271: 143-145.
- [16] Matsuyama A, Sumikawa Y, Kato TJ. Phase separations induced by partial stiffening of semiflexible polymers[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 107: 4711-4718.
- [17] Robeson LM. *Polymer blends*. 2007.
- [18] Matsuyama A, Kato TJ. Early stages of spinodal decomposition in binary liquid crystal mixtures[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113: 9300-9309.
- [19] Reith D, Meyer H, Müller-Plathe F. Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties[J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2335-2345.
- [20] Meyer H, Müller-Plathe F. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by MD simulations[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 1241-1252.
- [21] Luo C, Sommer J-U. Coding coarse grained polymer model for LAMMPS and its application to polymer crystallization[J]. *Computer Physics Communication*, 2009, 180: 1382-1391.
- [22] Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[Z]. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States); 1993.
- [23] Hoover WG. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions[J]. *Physical Review A*, 1985, 31: 1695.
- [24] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52: 7182-7190.
- [25] Martyna GJ, Tobias DJ, Klein ML. Constant pressure molecular dynamics algorithms[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1994, 101: 4177-4189.
- [26] Luo C, Sommer J-U. Growth pathway and precursor states in single lamellar crystallization: MD simulations[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 1523-1529.
- [27] Doi M, Edwards SF. *The theory of polymer dynamics*[M]. oxford university press, 1988.
- [28] Pütz M, Kremer K, Grest GS. What is the entanglement length in a polymer melt?[J]. *Europhysics Letters*, 2000, 49: 735.
- [29] Likhtman AE, McLeish TC. Quantitative theory for linear dynamics of linear entangled polymers[J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 6332-6343.
- [30] Gee RH, Lacevic N, Fried LE. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization[J]. *Nature Materials*, 2006, 5: 39-43.
- [31] Iyer K, Muthukumar M. Langevin dynamics simulation of crystallization of ring polymers[J].

The Journal of Chemical Physics, 2018, 148: 244904.

- [32] Schulz M, Seidlitz A, Kurz R, Bärenwald R, Petzold A, Saalwächter K, Thurn-Albrecht T. The underestimated effect of intracrystalline chain dynamics on the morphology and stability of semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 8377-8385.
- [33] Kurz R, Schulz M, Scheliga F, Men Y, Seidlitz A, Thurn-Albrecht T, Saalwächter K. Interplay between crystallization and entanglements in the amorphous phase of the crystal-fixed polymer poly(ϵ -caprolactone)[J]. *Macromolecules*, 2018, 51: 5831-5841.

第 7 章 总结与展望

高分子材料因长链特性，在空间尺度上往往表现为多级有序结构，从纳米尺度的蜷曲-螺旋转变，到形成数 10nm 厚，数 10 μ m 宽的片晶，再到更大尺度的片晶簇或 shishi-kebab 结构。与此同时，长链特性也使得聚合物的松弛行为在不同时间尺度遵循不同的标度关系，包括“Constrained rouse”、“Rouse”、“Reputation”、“Diffusion”等诸多阶段。高分子体系在空间和时间尺度的复杂性使其成为一种独特而困难的研究对象。着重于解释折叠链片晶，片晶厚度和侧向尺寸差异明显这一现象，Hoffman-Lauritzen 模型及其相关的一些理论研究取得了巨大成就；关注片晶的增厚过程，Strobl 的多步结晶模型也为理解高分子材料的结晶提供了一个简洁合理的物理图像；为解释实验中观察到的 X 射线散射结果，Olmsted 等人提出的旋节线相分离辅助结晶模型，尽管此模型仍然极具争议，在不断的争论之中仍然推动了对高分子结晶过程的理解。在本论文工作当中，利用计算机模拟技术，从分子层面上研究了高分子材料的成核和结晶的热力学和动力学行为。

(1)我们假设经典成核理论在聚合物体系仍然适用，通过在粗粒化体系中引入合理的局部序参量识别类固体单体，利用混合蒙特卡洛模拟成功构建了随分子链长度增加的高分子熔体成核自由能曲线。与实验结果比较，得到的一致结论，即缠结高分子熔体初级成核的自由能势垒高度不随分子链长度的增加而增加。因为临界核的尺寸往往比较小，而参与成核的分子链段与整链长度相比往往非常短，所以剩余部分的分子链或许不会对初级成核产生影响。我们的结果也表明，成核速率随着分子量的增加而减小，这可能是因为在分子链越长其扩散变得更加困难导致的。尽管粗粒化的模型一定程度上掩盖了动力学信息，但热力学得到的成核自由能结果依然成立。

(2)我们利用分子动力学模拟，研究了全原子体系成核动力学过程是否仍如经典成核理论所描述的一步过程。采用全原子模型的原因是其可能保留高分子材料的多种晶体结构，多种有序结构等，而这些特征往往是粗粒化模型所不能反映的。通过构建适用于聚乙烯全原子模型的局部序参量，我们可以识别模拟过程中出现的类六方和类正交单体，从而观察其成核动力学过程中的结构变化。对有序结构的追踪发现聚乙烯成核是一个两步过程，第一步是形成类六方的局部有序结构，第二步是在类六方结构区域内部出现正交晶核。这一成核过程不同于经典成核理论所描述的一步行为，我们认为这样的成核过程可能不仅仅适用于聚乙烯体系，也可能存在于其他半晶高分子的结晶过程中。因为局部有序结构融合，在局部有结构内部成核有利于降低成核时的界面自由能。同时，分子链从柔性变为刚

性似乎也更有可能是通过这种“由短组合成长”的模式。

(3)考虑到实际应用,高分子材料的加工成型过程大多存在外部流动场。分子链会在外场作用下受迫取向,这一过程能够极大程度加速成核结晶,也能改变高分子晶体的形貌,促进从球晶到串晶的转变。我们同样利用分子动力学模拟和相同的局部序参量,研究了存在剪切外场的全原子聚乙烯模型的成核结晶过程。一个有趣的现象是剪切场存在下也表现出与静态结晶相似的两步过程,但其结晶过程经历了不同的中间结构。在外场存在下,由于分子链的受迫取向以及链内构象转变,模拟体系中会出现取向链段的聚集区域,所以形成高密度区域,进一步在高密度区域出现成核结晶现象。这样的结果或许可以解释在流动场诱导结晶实验中的“SAXS before WAXS”现象。

(4)针对 Spinodal-Decomposition 模型,我们设计了刚性棒和柔性聚合物的共混体系进行研究,希望在不发生两组分相分离的情况下研究高分子熔体部分成核结晶是否存在 spinodal-decomposition 现象。与此同时,也研究刚性棒对高分子熔体结晶的影响,因为这一体系在光学显示方面具有重要应用。通过对静态结构因子的分析,其结果与理论预测并不一致,说明可能高分子熔体结晶过程并不是旋节线相分离模式;而实验上观察到的结果,有可能是成核初期晶核尺寸小,数目少使得信噪比低。此外,我们发现刚性棒的引入对高分子熔体的结晶有几点影响。首先是只有刚性棒长度长于高分子持续长度时会加速成核结晶,反之则会出现类似 self-poison 的效果抑制生长速率;同时刚性棒的引入会抑制片晶的增厚过程。

根据本论文中的模拟结果,对后续在分子结晶行为研究可能的方向有几点体会。

(1)计算机模拟尤其是分子动力学模拟受限于计算成本,往往需要在模拟体系大小与模拟时长之间平衡。在现有的 MD 模拟研究高分子材料结晶的工作中,往往会把模拟体系置于较高过冷度,或在模拟中添加晶核以加速模拟。这样的模拟条件下,成核发生往往比较迅速,诱导时间往往在分子整链自由扩散的时间尺度以内,使得成核和结晶往往对初始构象的依赖程度较大。而实验结果往往是成核诱导期长于整链的松弛时间,意味着在结晶过程中熔体部分的缠结结构可以重新构建。模拟方法和实验研究在时间尺度上的不匹配可能会带来一定的差异,但还需要更多的研究。如何去消除时间尺度上的差异可能是未来的一个问题所在,而高分子体系的模拟研究或许需要引入新的模拟技术和理论方法。

(2)总的来说,半晶聚合物可分为 Crystal-Fixed (晶区固定型,如 PCL) 和 Crystal-Mobile (晶区可变化型,如 PE、PEO),前者的片晶厚度在结晶完成之后即便升温也基本不发生变化,而后者的厚度在平衡熔点以下随温度的增加而增厚,遵从 Gibbs-Thomas 方程。将半晶高分子材料按上述分类出现在固态核磁研究高

分子结晶的工作当中,而这一概念还没有大范围的研究。已有的研究表明 Crystal-Fixed 体系在片晶两侧无定形中存在缠结密度增加的现象,而新生成片晶的位置可能受到无定形区缠结密度的调控。本论文的研究发现刚性棒加柔性高分子的体系能够限制片晶的增厚过程,或许这样人为构建的模型能够用来模仿 Crystal-Fixed 体系,进而从分子层面研究 Crystal-Mobile 和 Crystal-Fixed 存在的区别。

(3)既然片晶两侧的无定形区域可能会对片晶本身存在影响,对于无定形区域的研究可能是后续需要涉足的领域。无定形伴随着片晶的出现而出现,往往分布着大量的“Tie Chain”、“Loop”、“Chain Ends”这些结构,这些结构在影响聚合物力学性能、光学性能等方面扮演着重要作用,所以对于基础和应用研究而言都很有意义。已有的高分子结晶模型往往着眼于单个片晶,而并没有考虑无定形的影响,而无定形确实是高分子体系与其他体系最显著的区别之一,所以没有考虑无定形区域也是高分子结晶模型的局限之一。

(4)计算机模拟研究成核结晶问题的一大挑战是构建局部序参量对模拟中出现的有序结构进行识别。之前的研究中,不同的研究者根据自己的研究体系和研究问题构建了不同的局部序参量。这不同于球形粒子体系具有统一而普适的局部序参量。我们的研究中针对粗粒化模型和全原子模型也分别构建了不同的局部序参量。在今后的研究中,或许可以利用人工智能,机器学习等技术,对模拟中的有序结构进行识别。除此以外,高分子材料的多晶体结构还鲜有在模拟工作中提及。如何从模拟上再现多晶型结构从而观察其动力学、热力学特征,或许是接下来研究的挑战之一。

致 谢

2020 注定是终生难忘的一年，不仅是因为博士阶段的结束，更多的是因为新型冠状病毒的全球传播。时刻关注着国内国际疫情的发展，在简单的数字背后是人类在大自然面前的无力与坚强。感到无力是因为体会到生命的脆弱，而感受到人类的坚强是国家在关键时刻的组织领导能力，逆行的医护人员勇敢的担当与付出。这段时间在家完成博士学位论文，除了对近五年工作的总结，也多了一分对生活、对生命、对大自然的感激与敬仰。

回想 2015 年刚踏入科大校园，那是一个懵懂无知但踌躇满志的小青年，心中所想的是好好做科研，快乐做科研，对于一切“新”事物都感到好奇，从未想过科学研究会这么难。过去几年时间发表了几篇论文，参加过几次国际会议，在课题组内部和老师、同学们进行了无数次的讨论。我至今清晰的记得每一个工作中与李老师讨论的场景。感谢李老师的悉心指导，以“不抛弃、不放弃”的态度逼着我不断前进，让我能够顺利达到毕业要求。印象最深的有几句话：“不能退！不能打折扣！”，“对自己狠一点，做点让自己感动的事情！”，“Focus!”，“想的太多，干的太少！”……不能说自己在这几年中完成了蜕变，克服了缺点，但在李老师的言传身教下至少是暴露了缺点，更加深刻的认识了自我。我深知自己离达到李老师的要求还有很长的路要走，所以在未来的工作生活中，我想李老师这些教导会指引我成为更好的自己。在此，我向李老师致以最崇高的敬意，感谢您这些年来的谆谆教诲。我也希望自己能够变得更好。

都说人类是社会性的动物，往往会受到周围环境的巨大影响。Softmatter Group 紧凑、团结、开放的学习研究氛围使我受益良多，当抬头发现周围的同学都在努力学习，都能在组会上潇洒自信地介绍工作时，无形中给自己带来了压力，也不断鞭策自己向更优秀的同学学习。虽说中国有句古话是说“宁做鸡头不做凤尾”，但我并不认同，在一个优秀的集体里面，不断提高自己，才会是取得成功的更好道路，才能够看到更多不一样的美好风景。在此，我也感谢 Softmatter Group 的全体成员，感谢大家创造了这么好的学习、研究氛围。感谢每一次讨论、每一次组会中的耐心、细心，让我能够不断进步。

在博士工作期间，很荣幸能够出去参加国际会议，还能够有机会去剑桥大学 Daan Frenkel 教授课题组开展短期交流，这些都是我博士研究阶段的宝贵回忆。本论文的第五章工作即为在剑桥大学交流期间的延申。因此感谢 Daan Frenkel 教授以及 Aleks Reinhardt 博士对我的指导，向你们致以最崇高的敬意。感谢南京大学胡文兵老师，长春应化所罗传富老师，哈萨克斯坦纳扎尔巴耶夫大学的王衍伟老师在我博士工作期间就模拟问题给我指导与帮助，在此向你们表达真挚的谢意。

感谢 SMG 模拟组同学们（杨俊升，许廷雨，田富成，解春，聂翠，彭帆，曾鋈，杨二杰，张孟楠）对我工作的支持，尤其感谢你们在每次组会和讨论中给我建议和意见，不断提出问题帮助我进步。能够和你们一起学习，共同探讨问题，我感到非常荣幸，希望你们在今后的阶段能够取得更多的成功。

博士课题的顺利开展离不开国家同步辐射实验室和安徽省先进功能高分子薄膜工程实验室，感谢实验室可课题组为我提供的优秀学习条件和平台。感谢课题组陈亮老师，黄宁东老师，张文华老师，陈威老师，王道亮老师，周银贵老师，孟令蒲老师，曹田老师，詹玉华老师，教学秘书邱友凤老师在学习和生活上给与的帮助。同时在此，我想要向课题组博士后成员，林元菲博士，张前磊博士，赵景云博士表达我的谢意，感谢你们在课题组公共事务上的付出与支持，为我们的学习研究创造了更好的条件。

感谢课题组毕业的师兄师姐：田楠、刘栋、纪又新、苏凤梅、卢杰、杨皓然、宋丽贤、王震、魏升慧、周韦明、李薛宇、李静、鞠见竹、张瑞、崔鲲鹏、陈晓伟、Sarmad、吕艳坤、常家瑞、杨俊升、吕飞、李立夫、解春、孙蕾、黄伟恒、曹田、鞠见竹、胡婷婷等以及在读的学生：陈品章、万彩霞、安敏芳、陈鑫、Obaid、Claud、赵浩远、叶克、张文文、严琦、冯盛尧、余瑞、赵敬楠、李亚慧、吴同、夏智杰、陈军根、储朝阳等，很荣幸能和你们一起学习生活，在此向你们对我的帮助和支持表示感谢。

在求学之路上，最需要感谢的是我的父亲和母亲，感谢你们一直以来最大努力的支持和理解，作为我最坚强的后盾，支撑我不断前行，作为大后方为我提供充足的保障。因为疫情有了更多的时间去思考，去回顾过去的事情，是父母亲的教育使我建立了最初的价值观，我从他们身上学会了担当、坚强与责任。是父母亲的不断鼓励使我能够彷徨却也坚定的走完博士阶段的道路。在此也要感谢我的女朋友陈仙女对我的理解与支持，让我能够有一段精彩、丰富的博士时光。

唐孝良
2020 年 5 月
于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文:

- [1] **Xiaoliang Tang**, Jun sheng Yang, Tingyu Xu, et al. *Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene*. **Physical Review Materials**, 2017, 1(7): 073401.
- [2] **Xiaoliang Tang**, Junsheng Yang, Fucheng Tian, et al. *Flow-induced density fluctuation assisted nucleation in polyethylene*. **The Journal of Chemical Physics**, 2018, 149(22): 224901.
- [3] **Xiaoliang Tang**, Wei Chen, Liangbin Li. *The tough journey of polymer crystallization: battling with chain flexibility and connectivity*. **Macromolecules**, 2019, 52(10): 3575-3591.
- [4] **Xiaoliang Tang**, Fucheng Tian, Tingyu Xu, et al. *Numerical calculation of free-energy barriers for long-chain polymer nucleation*. **The Journal of Chemical Physics**, 2020, Accepted.
- [4] Junsheng Yang, **Xiaoliang Tang**, Zhen Wang, et al. *Coupling between intra-and inter-chain orderings in flow-induced crystallization of polyethylene: A non-equilibrium molecular dynamics simulation study*. **The Journal of Chemical Physics**, 2017, 146(1): 014901.
- [5] Chun Xie, **Xiaoliang Tang**, Junsheng Yang, et al. *Stretch-Induced Coil-Helix Transition in Isotactic Polypropylene: A Molecular Dynamics Simulation*. **Macromolecules**, 2018, 51(11): 3994-4002.
- [6] Fucheng Tian, **Xiaoliang Tang**, Tingyu Xu, et al. *Nonlinear stability and dynamics of nonisothermal film casting*. **Journal of Rheology**, 2018, 62, 49-61.
- [7] Junsheng Yang, **Xiaoliang Tang**, Fucheng Tian, et al. *Stretching and orientation dynamics of linear and comb polymers at shear stress overshoot*. **Journal of Rheology**, 2019, 63(6): 939-946.
- [8] Fucheng Tian, **Xiaoliang Tang**, Tingyu Xu, et al. *A hybrid adaptive finite element phase-field method for quasi-static and dynamic brittle fracture*. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, 2019, 120(9): 1108-1125.

待发表论文:

- [2] **Xiaoliang Tang**, Nie Cui, Tingyu Xu, et al. *Numerical study the effect of rigid rods on the polymer crystallization*. Preparing.

