

卢宇源——未来三年的研究计划

1. 总体目标:

本项目拟在计算机模拟研究的基础上,从第一性原理出发,发展受限高分子输运动力学理论;提出快速大形变和受限条件下缠结高分子流体非线性流变行为的新概念与新模型,探索过冷液体动力学放缓的分子机理及其玻璃化转变机理,为高分子及其相关领域的发展奠定理论基础。

2. 研究背景与内容

高分子动力学是高分子科学的重要组成部分,是高分子材料加工与设计的学科基础。然而,我国高分子动力学研究远落后于欧美日等发达国家,主要表现为原创性基础理论研究缺乏。国际上高分子动力学的基本状况与本项目对应研究内容是:

(1) **高分子溶液方面:**特性粘度与扩散是反映高分子稀溶液中分子链内摩擦性质的重要物理量,也是通过高分子稀溶液性质表征高分子的分子量、分子尺寸和分子链拓扑结构的特征物理量。因此,一直受到高分子物理化学家和凝聚态物理学家的广泛关注,如: Einstein、Debye、Flory、Zimm、Rouse 和 Yamakawa 等。他们提出的许多理论增进了人们在分子水平上对聚合物的理解,同时也促进了高分子链结构研究的进展。但是,从动力学的角度理解高分子的特性粘度与扩散性质一直是高分子物理领域的重要难题之一。传统理论只能采用二体相互作用近似代替高分子链与溶剂间的相互作用,无法描述超支化等复杂拓扑结构高分子链的流体动力学性质,特别是受限条件下高分子链的动力学性质。本项目将基于部分穿透球模型,尝试发展拓扑结构普适的扩散系数理论,并将高分子链的部分穿透球模型拓展到 Blob 尺度,重点研究高分子链受限输运动力学问题。

(2) **高分子熔体方面:**针对缠结高分子流体, de Gennes、Doi 和 Edwards 把由于分子链不可相互穿越而导致的复杂多链相互作用简化为光滑、无势垒的管子对一条 Rouse 链的限制作用,建立了系统描述缠结高分子流体粘弹性质的“管子模型”。该模型可以很好地预测缠结高分子流体的平衡态和近平衡态性质,甚至有些学者认为可以描述非平衡态和远离平衡态性质;然而,近期实验研究发现,一些重要的非线性流变学现象却不能基于“管子模型”来解释。例如: Archer 等发现在阶跃形变后的静态松弛过程中,其约化松弛模量的重叠时间远大于 Rouse 松弛时间,而根据“管子模型”的物理图像,重叠时间应该为 Rouse 松弛时间; Hassager 等发现在高缠结聚异戊二烯的单轴拉伸形变过程中,在相同拉伸应变率下,拉伸应力随拉伸速率的增加而增大,其实验值远大于“管子模型”的预测值。基于以上实验事实,一些学者认为“管子模型”可能很难描述快速、大形变条件下缠结高分子流体的非线性流变行为。特别是,美国 Akron 大学王十庆教授研究组通过粒子示踪测速仪 (Particle Tracking Velocimetry, PTV) 发现的一系列缠结高分子流体非线性流变学现象(如:非静态松弛、壁滑滞后、宏观流动、剪切带、拉伸屈服等)很难基于“管子模型”来解释。因此,急需阐明这些非线性流变行为的分子机理,并在此基础上建立能够描述快速、大形变条件下缠结高分子流体非线性流变行为的新理论。本项目将在自由空间和受限空间中,针对缠结高分子流体体系,在系统的计算机模拟研究基础上,深入理解快速大形变条件下缠结高分子流体非线性流变行为的分子机理,明晰分子链的松弛规律,并尝试提出相应的物理模型;并设计分子水平上的流变学实验验证计算机模拟的结果,为建立相应的分子流变学新模型或新理论奠定基

础。

(3) **玻璃化转变方面**: 玻璃是人类最早使用的材料之一。几乎所有的物质在一定条件下都可以经历玻璃化转变而形成玻璃。作为固体的一种存在形态, 玻璃态既具有类似于晶体的力学性质, 又具有类似于液体的无序结构, 这种奇特的性质一直激发科学家探索玻璃态的本质, 使其成为凝聚态物理或软物质领域至今悬而未决的国际性难题。早在 2005 年, 国际著名杂志《Science》在其创刊 125 周年时, 将“玻璃态的本质是什么”列为二十一世纪亟待解决的重大科学问题之一。众所周知, 既不能用已有的液体理论来认识玻璃, 也不能用现有的晶体理论来理解玻璃, 因此, 阐明玻璃态和玻璃化转变的物理本质就成为了当今凝聚态或软物质物理基础研究领域的巨大挑战之一。本项目将针对过冷液体的松弛行为进行一系列的计算机模拟与理论研究, 从统计力学的基本原理出发, 严格推导玻璃前驱体的配分函数表达式; 进一步探讨玻璃前驱体松弛时间与物质微观结构之间的关系; 重点阐明描述强性玻璃前驱体松弛行为的 Arrhenius 公式与描述脆性玻璃化前驱体松弛行为的 VFT 方程的统计热力学根源。借助计算机模拟与理论分析, 尝试从分子水平上揭示过冷液体违背 Stokes-Einstein (SE) 关系的机理, 明晰单粒子和团簇运动的具体形式及其演化规律, 为进一步理解或重新理解 Kauzmann 佯谬和玻璃化转变提供理论依据。

3. 工作方式

(1) 本项目将在中国化学学会的支持下, 在院士、专家和青年委员会的前瞻性、战略性的指导与帮扶下, 搭建一个集高分子物理基础理论、计算机软(硬)件技术、应用数学、流变学实验验证的多功能“高分子动力学研究交流平台”, 并邀请相关领域的专家来指导, 或者前往这些专家的团队学习, 系统深入地开展合作研究。

(2) 本项目将以课题组的研究成果为基础, 充分利用长春应化所的科研条件, 开展高分子物理基础理论中挑战性的科研课题研究, 并通过学科交叉、团队合作、学术会议与交流等综合途径, 推动高分子稀溶液动力学、高分子流变学和玻璃化转变等相关学科的发展, 探索典型高分子加工技术中遇到的高分子动力学问题。

4. 预期成果

(1) 验证受限条件下, Blob 理论的分子机理, 揭示高分子受限运输的基本规律; 通过分子动力学模拟, 阐明高分子流体非线性流变行为的分子机理; 建立过冷液体动力学放缓的普适性理论。

(2) 将上述研究成果撰写成文, 发表高质量学术论文 5-6 篇, 其中 1 篇以综述或专论形式系统介绍这 3 年的研究成果, 并申请专利或计算机软件著作权一项。

(3) 培养研究生 3~4 名。