

國立交通大學

應用化學研究所

碩士論文

高分子熔液內高度糾纏單獨鍊的動態結構因子之  
Rouse-Mooney 模式

The Rouse-Mooney Model for Dynamic Structure Factor of  
Single Chains Well Entangled in Polymer Melts

研究生：黃啟峰

指導教授：林銀潢 博士

中華民國九十七年十一月

高分子熔液內高度糾纏單獨鍊的動態結構因子之

Rouse-Mooney 模式

The Rouse-Mooney Model for Dynamic Structure Factor of  
Single Chains Well Entangled in Polymer Melts

研 究 生：黃啟峰

Student : C.-F. Huang

指 導 教 授：林銀潢博士

Advisor : Dr.Y.-H. Lin

國 立 交 通 大 學

應 用 化 學 研 究 所

碩 士 論 文

A Thesis

Submitted to Institute of Applied Chemistry

College of Science

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in

Applied Chemistry

November 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年十一月

# 高分子熔液內高度糾纏單獨鍊的動態結構因子之 Rouse-Mooney 模式

學生：黃啓峰

指導教授：林銀潢

國立交通大學應用化學研究所



我們以 Rouse-Mooney model 的 Langevin equation 推導得到高度糾纏高分子熔液之單獨鍊中子散射動態結構因子的連續與不連續函數表示式與 Monte Carlo 模擬和實驗結果相比較。模擬的結果與理論曲線相當一致，因此模擬的過程可以解說 Rouse-Mooney model 所內含的物理意義。就實用的目的來看，只要在可應用於以 Rouse segment 為基礎所得理論的“安全“  $q$  範圍( $q$  代表散射波向量( $\mathbf{q}$ )的大小)內，使用連續的理論式便能充分地分析實驗結果。此動態結構因子函數表示式與自由 Rouse 鍊的結果，在  $q^2 a^2$  或  $q^2 R^2 \rightarrow \infty$  時( $a$  與  $R$  分別代表 entanglement distance 與 end-to-end distance 平方的平均值)，可轉化為同一極限式，而這個轉化驗證了過去以物理概念所做的預測。此動態結構因子函數表示式可以很自然地轉化至極限

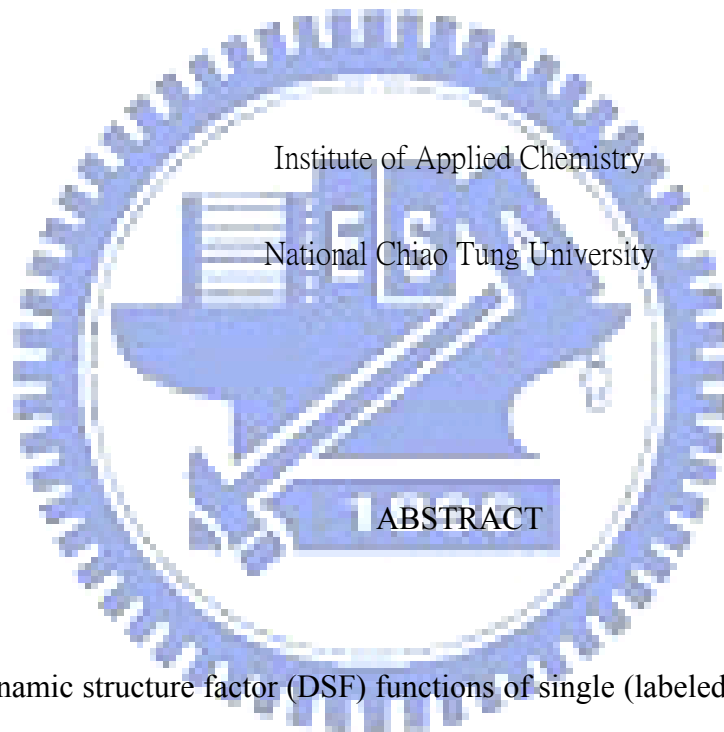
式，使得其全範圍的曲線皆能夠以 reduced Rouse variable ( $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$ )一致地表示出來。這樣所展現出的全範圍成了一個架構或圖像，使得不同  $q$  範圍之中子散射曲線所造成的效應可在一致性下尋找其方位並加以研究。其中一個明顯的效應就是，此動態結構因子函數表示式的曲線，在  $qa$  約為 1~5 範圍，當  $\sim 0.1 < \mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5} < \sim 4$  時(以時間來說在  $t < \tau_1^\circ$  範圍)，會比極限式的曲線偏向較快的一側。這個現象在糾纏 PVE 樣品的實驗結果與理論曲線的比較中得到支持。另外，此動態結構因子函數表示式預測到的隨波向量  $q$  變化之平台高度，也就是隨  $q$  而分開之平台，與實驗上  $qa$  在~1 到~7 之間，在時間大於 Rouse-Mooney model 中最低 mode 之鬆弛時間( $\tau_1^\circ$ )後，所觀察到的平台現象一致。隨  $q$  分開之平台分布對  $a$  值的高敏感性使得我們可以讓理論值與實驗結果配合以求出  $a$  值。高度糾纏高分子樣品 PEB-2 由此方式得到的  $a$  值與流變值很接近。此研究顯示出 Rouse-Mooney model 所描述的兩端固定的邊界條件是讓我們能夠正確預測隨  $q$  分開之平台的分布的主要原因。

# The Rouse-Mooney Model for Dynamic Structure Factor of

## Single Chains Well Entangled in Polymer Melts

Student : C.-F. Huang

Advisor : Dr.Y.-H. Lin



Dynamic structure factor (DSF) functions of single (labeled) chains well-entangled in polymer melts derived from the Langevin equation of the Rouse – Mooney model in both discrete and continuous forms have been compared with the results of Monte Carlo simulations and of experiments. The procedure involved in carrying out the simulations, whose results are in close agreement with the theoretical curves, illustrates the physical meaning of the Rouse – Mooney model. It is shown that for all practical purposes, it is sufficient to use the continuous form to analyze experimental results in the “safe”  $q$

region ( $q$  being the magnitude of the scattering wave vector  $\mathbf{q}$ ) where the Rouse-segment-based theories are applicable. The DSF function reduces to the same limiting form as that of the free Rouse chain as  $q^2 a^2$  or  $q^2 R^2 \rightarrow \infty$  ( $a$  and  $R$  being the entanglement distance and the root mean square end-to-end distance, respectively), confirming what has been expected physically. The natural reduction to the limiting form allows the full range of DSF curves to be displayed in terms of the reduced Rouse variable  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  in a unified way. The displayed full range represents a framework or “map”, with respect to which effects occurring in different regions of the DSF may be located and studied in a consistent manner. One effect is the significant or noticeable deviations of the theoretical DSF curves from the limiting curve in the region  $\sim 0.1 < \mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5} < \sim 4$  (a time region where  $t < \tau_1^e$ ) to the faster side as  $qa$  is in the range 1~5. This is supported by the comparison of the experimental results of an entangled PVE (poly(vinylethylene)) sample with the theoretical curves. The DSF functional forms predict plateaus with heights depending on the scattering wave vector  $q$ — $q$ -split plateaus—as can be experimentally observed in the time region greater than the relaxation time of the lowest Rouse-Mooney mode, ( $\tau_1^e$ ), when  $qa$  ( $a$  being the entanglement distance) falls between  $\sim 1$  and  $\sim 7$ . High sensitivity of the distribution of the  $q$ -split plateaus to  $a$  enables its value to be extracted from matching the calculated with experimental results. The thus obtained value for a well-entangled PEB-2

(poly(ethylene-co-butene)) polymer is close agreement with the rheological result. It is shown that the fixed-end boundary conditions in the Rouse-Mooney model are responsible for the correct prediction of the distribution of the  $q$ -split plateaus.



## 致謝

能夠完成這篇論文，首先我必須感謝我的父母與家人，沒有他們的支持與用心栽培就沒有現在的我。再來，我必須特別感謝林銀潢教授能夠不厭其煩地指導與鼓勵，使得資質平庸的我也能夠有機會了解到高分子物理化學的奧妙之處。同時林銀潢教授也以自身為典範，讓我看到了學者根據實證而小心仔細地去探討學問的研究態度，這點也正是粗心的我今後必須特別注意與改善的地方。在這裡我也要感謝同一實驗室的 A.K. Das 博士在撰寫程式時給了我很多建議與指導。最後，我要感謝台大化學系的黃良平教授與國家同步輻射中心的梁耕三主任在百忙之中抽空擔任本篇論文的口試委員並且給予我鼓勵與指教，使得本論文能夠更加完善。





# 目錄

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
致謝.....	VI
目錄.....	VII
表目錄.....	VIII
圖目錄.....	IX
一、緒論.....	1
二、高分子中子散射的動態結構因子理論.....	15
三、中子散射動態結構因子的模擬.....	31
四、中子散射動態結構因子理論與實驗的比較.....	42
五、討論.....	57
六、結論.....	65
參考文獻.....	67
附錄 A.....	69
附錄 B.....	74

## 表目錄

表(一) 中子散射實驗樣品的基本性質。 $a$ 為流變值[2]， $Z_d$ 為 incoherent 實驗的結果[33],[28]。 .....	42
---	----



## 圖目錄

<p>圖(一). PEB-2 <math>M = 36000</math> 樣品以 <math>q = 0.5</math> (●)、<math>q = 0.77</math> (■)、<math>q = 1.15</math> (▲)與 <math>M = 190000</math> 樣品以 <math>q = 0.5</math> (○)、<math>q = 0.77</math> (□)、<math>q = 1.15</math> (△)的中子散射實驗比較結 果。.....</p>	14
<p>圖(二). <math>S(q,t)/S(q,0)</math>理論式(45)利用 <math>N_e = 100</math> , <math>b = 0.5</math> nm , <math>a = 5</math> nm (表示為實線 —)與式(84)利用 <math>N_0 = 100</math> , <math>b = 0.5</math> nm , <math>a = 5</math> nm (表示為虛線---)比較。箭頭標示 <math>\tau_1</math>及<math>\tau_1^\epsilon</math>之處。.....</p>	28
<p>圖(三). 以<math>q^2(Z_d t)^{0.5}</math>座標表示式(45)。實線代表式(45)利用 <math>N_e = 100</math> , <math>b = 0.5</math> nm , <math>a = 5</math> nm 得到的結果 , <math>q</math> 由上到下為 0.5、1.0 與 <math>2.0 \text{ nm}^{-1}</math>。(○)代表式(45)利用 <math>N_e = 50</math> , <math>b = 0.707</math> nm , <math>a = 5</math> nm 得到的結果 , <math>q</math> 由上到下為 0.5、1.0 與 <math>2.0 \text{ nm}^{-1}</math>。 (●) 代表式(45)利用 <math>N_e = 100</math> , <math>b = 1.0</math> nm , <math>a = 10</math> nm 得到的結果 , <math>q</math> 由上到下為 <math>0.25</math>、<math>0.5</math> 與 <math>1.0 \text{ nm}^{-1}</math> , <math>qa</math> 與以上兩組相同。.....</p>	29
<p>圖(四). 圖(二)中 <math>q = 0.5</math>、<math>1</math> 與 <math>2 \text{ nm}^{-1}</math> (<math>qa = 2.5</math>、<math>5</math> 與 <math>10</math>) 理論線的 <math>t</math> 座標改以 <math>q^2(Z_d t)^{0.5}</math> 表示 , 實線為式(45) , 虛線為式(84) 。點線(⋯)為式(50) 。雙箭頭標示 <math>q^2(\tau_1^\epsilon t)^{0.5} = q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi</math> 的位置。朝上箭頭標示 <math>q^2(\tau_1 t)^{0.5} = 6</math> 的位置。.....</p>	30
<p>圖(五). End-to-end vector time correlation function 模擬(○)與理論式(68)(實線—)的 比較。在此採用 <math>N_0 = 10</math>、<math>b = 1.0</math>、<math>d = 0.05</math> 與進行計算。在模擬時使用</p>	

$I = 2000 \times 15000$  。 ..... 39

圖(六). 無糾纏的  $S(q,t)/S(q,0)$  模擬與理論的比較。實線(—)代表以  $N_0 = 15$ 、 $b = 1.255 \text{ nm}$  計算理論線式(33)。在模擬時  $I = 2000 \times 15000$ 。▲代表使用  $d = 0.3$  模擬的結果。○代表使用  $d = 0.05$  模擬的結果。由右到左分別代表  $q = 0.4$ 、 $0.6$ 、 $0.8$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ 、 $3.0$  與  $4.0 \text{ nm}^{-1}$ 。 ..... 40

圖(七). Rouse-Mooney model  $S(q,t)/S(q,0)$  模擬與理論的比較。實線(—)代表式(42)利用  $N_e = 15$ ， $b = 1.29 \text{ nm}$ ， $d = 0.3$  計算。○代表模擬的結果( $I \times I_R = 6000 \times 1500$ )。由上到下代表  $q = 0.3$ 、 $0.5$ 、 $0.8$ 、 $1.0$  與  $1.5 \text{ nm}^{-1}$ 。 ..... 41

圖(八). PIB 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論的比較。○、●、△、▲、□、■、◇與◆代表  $q = 0.4$ 、 $0.6$ 、 $0.8$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ 、 $3.0$  與  $4.0 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實線(—)代表不連續的理論線(33)利用  $N_0 = 15$ ， $b = 1.255 \text{ nm}$  (使得  $\langle R^2 \rangle = 22.06 \text{ nm}^2$ )。虛線(---)代表連續的理論線(37)利用  $N_0 = 200$ ， $b = 0.3323 \text{ nm}$  ( $\langle R^2 \rangle = 22.06 \text{ nm}^2$ )。  $Z_d = 0.808 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ 。  $\tau_1$  於箭頭所示位置。 ..... 51

圖(九). PVE 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論的比較。○、●、△、▲、□與■代表  $q = 0.69$ 、 $0.89$ 、 $1.06$ 、 $1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實線(—)代表理論線(45)使用  $N_0 = 100$ ， $b = 0.453 \text{ nm}$  (使得  $a = 4.53 \text{ nm}$ ) 以及  $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  得到。虛線(---)為式(50)使用  $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  得到。箭頭標示  $\tau_1^\circ$  的位置。 ..... 52

圖(十). PVE 樣品實驗結果以  $q^2 (Z_d t)^{0.5}$  為座標表示 ( $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。○、●、△、▲、□與■代表  $q = 0.69$ 、 $0.89$ 、 $1.06$ 、 $1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。

實線代表式(45) 使用  $N_0 = 100$  ,  $b = 0.453 \text{ nm}$  的結果。箭頭由上到下分別標示在  $q=0.69、0.89、1.06、1.38、1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  相對應的  $q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$  的位置。

..... 53

圖(十一). PVE 樣品實驗與理論值相除值的比較,  $[S(q,t)/S(q,0)]_{\text{exp}} / [S(q,t)/S(q,0)]_{\text{theory}}$ 。

左半部是基於式 (45)(  $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ns}^{-1}$  ); 右半部則是基於式 (50)(  $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ns}^{-1}$  )。箭頭標示為所對應  $q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$  的位置。..... 54

圖(十二). PVE 樣品與 PIB 樣品實驗與理論值相除比較  $[S(q,t)/S(q,0)]_{\text{exp}} / [S(q,t)/S(q,0)]_{\text{theory}}$ 。

左半部為 PVE 的結果與圖(十一)相同。右半部為 PIB 實驗值和以式(37)利用  $Z_d = 0.808 \text{ nm}^4 \text{ns}^{-1}$  計算之值比較。右半箭頭為 PIB 的  $q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 R^2 / \pi$  所在位置。..... 55

圖(十三). PEB-2 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論以  $q^2(Z_d t)^{0.5}$  為座標之比較 ( $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ns}^{-1}$ )。○、●、△、▲與□代表  $q=0.3、0.5、0.77、0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  的

實驗結果。實線(—)代表式(45)之理論線( $N_0 = 100$  ,  $b = 0.4 \text{ nm}$ 、 $a = 4 \text{ nm}$ )。虛線(---)為式(50)的結果。箭頭標示  $\tau_1$  的位置。箭頭由左到右分別標示在  $q=0.3、0.5、$

$0.77、0.95$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  的  $q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$ 。朝下箭頭標示  $q^2(\tau_q t)^{0.5} = 6$ 。.... 56

圖(十四). PEB-2 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論以  $q^2(Z_d t)^{0.5}$  為座標之比較 ( $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ns}^{-1}$ )。○、●、△、▲與□代表  $q=0.3、0.5、0.77、0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  的

實驗結果。實線(—)代表式(85) (利用  $a = 4 \text{ nm}$  和  $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ns}^{-1}$ )。虛線(---)為式(50)的結果。朝下箭頭標示  $q^2(\tau_q t)^{0.5} = 6$  之位置。..... 64

## 一、緒論

高分子是由許多小分子組成的巨大分子，例如 polyethylene 是由 ethylene 分子相連而成，ethylene 一般則稱為單體(monomer)。高分子若以不同的方式合成，則可以得到不同結構的高分子，如線狀，星狀、枝狀等…。在本文則限定以線狀而且接近於單一分子量的高分子作為研究對象。為了研究高分子的運動可以利用不同的方式測量關於高分子的物理性質，然後透過分析以得到有關高分子動力學的資訊。不同的實驗方法可以研究不同時間範圍下的運動情形，一般說來在時間短範圍(高頻)進行的實驗可以觀測高分子局部的運動情形，時間長範圍(低頻)的實驗則是反映高分子整體的運動情形。由 shear relaxation modulus( $G(t)$ )的實驗可以同時得到包含高頻和低頻的實驗結果，是研究高分子運動的重要方法。實驗結果可和理論的運動模型作比較，以了解高分子的運動。高分子熔液有很大的自由度是一個複雜的系統，無法從化學鍵的層次去詳細討論。為了研究此複雜的系統，我們可以利用 coarse-grained structural unit 與統計方法簡化這個複雜問題。高分子的單體在尚未合成前，不同的單體的性質差異不小。但是在合成為高分子後，透過實驗可以發現高分子的一些物理性質與單體的微結構並無太大的關係。例如線狀高分子的黏度( $\eta$ )正比於分子量( $M$ )，當分子量更大(遠大於糾纏分子量 entanglement molecular weight( $M_e$ ))後則 $\eta$ 正比於 $M^{3.4}$ ，不管由那種單體合成的高分子都有此一

特徵，表現出一種普遍性。所以可以將高分子粗略地讓數個單體作為一個粗略的單位，也就是以 coarse-grained model 的方式來分析討論。另外利用統計的方法可以將溶液中高分子的狀態，以均場(mean field)的假設將單一高分子的平均行為表達出來。例如，實驗上測得的  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  ( $\mathbf{R}$  為 end-to-end vector,  $\langle \rangle$  代表 ensemble average) 大約代表每條高分子在溶液中的大小。一般常以此類的方式來表示為單一條高分子的動態或靜態物理性質。透過以上所述統計方法與 coarse-grained model 發展出的單一鍊高分子的均場理論已經可以成功地解釋一些高分子的運動行為。以下將簡略地介紹由以上概念所發展出的單一鍊高分子模型 Rouse model[1],[2]與 extended reptation theory[2],[3],[4],[5]。

### 1.1 Rouse model

Rouse model 將數個單體形成的大單位視為球體，稱為 Rouse bead(Rouse segment)。所以高分子可當作球以彈性係數為 entropy force constant 的彈簧相連組合而成。假設高分子有  $N_0$  個球相連，球的位置向量以  $\{\mathbf{R}_n\}$  表示。在此不考慮 hydrodynamic interaction 和 excluded volume interaction 的作用時[6],[7],[8]，高斯鍊 (Gaussian chain)的型態分布表示為：

$$\Psi(\{\mathbf{b}_n\}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle b^2 \rangle} \right)^{3N_0/2} \exp \left[ -\frac{V}{k_B T} \right] \quad (1)$$

在上式中：

$$V = \frac{3k_B T}{2 \langle b^2 \rangle} \sum_{n=1}^{N_0-1} \mathbf{b}_n^2 \quad (2)$$

$$\mathbf{b}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n \quad (3)$$

$b$  為 Rouse segment 的長度(此後將以  $b$  代表  $\langle b^2 \rangle^{1/2}$ )， $\mathbf{b}_n$  為球與球之間的 bond vector。  $k_B$  為 Boltzmann constant。  $V$  代表著球與球之間相連彈簧的 potential energy，  $3k_B T/2b^2$  可視為連繫球與球間彈簧的彈性係數，也就是 entropy force constant。 這些球在熔液中進行布朗運動，可用 Langevin equation 表達熔液內球的力平衡關係式為：

$$\zeta \frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_n} + \mathbf{f}_n(t) \quad (4)$$

$$\langle f_{m\alpha}(t) f_{n\beta}(t') \rangle = 2\zeta k_B T \delta_{mn} \delta_{\alpha\beta} \delta(t-t') \quad \alpha, \beta = x, y, z \quad (5)$$

$$\langle \mathbf{f}_n(t) \rangle = 0 \quad (6)$$

$\zeta$  為摩擦係數。  $\mathbf{f}_n(t)$  為所受到的熱擾動力(fluctuation force)。化簡 Langevin equation



得到：

$$\frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + \mathbf{g}_n(t) \quad (7)$$

$$\mathbf{g}_n(t) = \frac{\mathbf{f}_n(t)}{\zeta} \quad (8)$$

在  $n=1$ 、 $N_0$  時：

$$\frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial t} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2) + \mathbf{g}_1(t) \quad (9)$$

$$\frac{\partial \mathbf{R}_{N_0}}{\partial t} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (\mathbf{R}_{N_0} - \mathbf{R}_{N_0-1}) + \mathbf{g}_{N_0}(t) \quad (10)$$

以上式子透過 normal mode transformation 計算[2]可以表示出與  $\{\mathbf{R}_n\}$  相關的物理量，所以 Rouse model 的  $G(t)$  之函數型態可藉此推導得到：

$$G(t) = nk_B T \sum_{p=1}^{N_0-1} \exp\left(-\frac{t}{s_p}\right) \quad (11)$$

$$s_p = \frac{\zeta b^2}{24k_B T \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N_0}\right)} = \frac{K\pi^2 M^2}{24N_0^2 \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N_0}\right)} \quad (12)$$

$$K = \frac{\zeta b^2}{k_B T \pi^2 M_R^2} \quad (13)$$

此處的  $n$  代表每單位體積所含分子數。 $M_R = M / N_0$  代表一個 Rouse segment 的分子量。 $K$  為 frictional factor。根據 Rouse model 所得到的式(11)可以定量地對較低分子量沒有糾纏的高分子之實驗結果作分析。分析時，在式(11)、式(12)與式(13)中的參數  $T$  與  $M$  等可以由實驗的狀態直接了解，而  $M_R$  須以其他的方式決定。以下我們將針對  $M_R$  稍作討論。 $M_R$  值可以透過同時分析動態黏彈性圖譜(dynamic viscoelastic spectrum)與雙折射圖譜(birefringence spectrum)實驗所得的高頻部分 storage modulus 值計算而得[9],[10],[11],[12]。透過以上實驗的結果顯示出  $M_R$  為一定值，但是會隨高分子種類而不同，而且  $M_R$  遠大於一個化學鍵的大小。例如 PS (polystyrene) 的  $M_R$  大約為 850，PIB (polyisobutylene) 約為 200~250[9]。高分子的 coarse-grained model 除了 Rouse model 以外，在探討有關靜態形態的問題時常會利用 freely jointed chain model[2],[12]表示。freely jointed chain model 將高分子以 Kuhn segment 作為基本單位連結而成。Kuhn segment 占有的分子量為  $M_K$ ，其長度  $b_K$  可用中子散射所得的  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  與將高分子完全展開所得到的 end-to-end distance ( $R_{\max}$ )，如下所示算得[2],[9],[12]：

$$b_k = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{R_{\max}} = \frac{N_0 b_k^2}{N_0 b_k} \quad (14)$$

有了  $b_k$  則可以推算出  $M_k$ 。不同高分子的  $M_R$  與  $M_k$  由 Inoue 與 Osaki 實驗與整理的結果看來， $M_R$  與  $M_k$  的大小幾乎相同[9]。但是兩個 model 表現 segment 長度的分佈卻很不一樣。Rouse model 的  $b$  是統計的結果，在靜態上它的長度分佈是一個高斯分佈。freely jointed chain model 的  $b_k$  則是一個固定值。實際上將 segment 長度視為高斯分佈是不太適當的，因為在分佈兩端所表示的過長或是過短的 segment 不可能出現。所以  $M_R$  近似  $M_k$  的結果顯示出以 Rouse segment 作為基本單位所發展的現代高分子黏彈性分子理論其成功應用存在著矛盾之處。最近無糾纏 Fraenkel 鍊的 Monte Carlo 模擬結果清楚地解釋了此矛盾 [13],[14]。透過模擬與無糾纏系統之實驗結果詳細地分析比較顯示出， $G(t)$  含有 fast mode 與 slow mode 兩種 mode 的作用。根據分析的結果，fast mode(時間短處)的作用主要是由 energetic interaction 所驅動，slow mode(時間長的位置)則是由 entropy 所驅動。Fraenkel 鍊的 slow mode 與 Rouse model 的結果一致，因此 Fraenkel segment 可以取代 Rouse segment。模擬顯示出 entropy force constant 不是在無糾纏下  $G(t)$  內 Rouse mode 運動的必要成份。Fraenkel 鍊  $G(t)$  的 slow mode 起自 segment 方向的 fluctuation，或形變(step deformation) 造成 segment 方向的非等方向性 (anisotropy) 之隨機打散 (randomization)。Fraenkel segment 彈性係數很大，就高分子的形態來說可以視同

Kuhn segment，因此模擬的結果對於  $M_R$  近似  $M_K$  的矛盾得到解釋。高分子黏彈性的來源與 entropy force constant 並沒有直接的關連。儘管如此，基於 Rouse segment 的理論仍然對於分析實驗的結果很有幫助而被廣為運用。其廣泛應用主要可歸功於兩個原因：一是 Rouse model 的 Langevin equation 可以得到分析解[1],[2],[3],[12]；另一則是它可以成功的解釋 entropy 驅動區域的實驗結果。之後我們從類似實用的目的將採用以 Rouse segment 為基本單位的理論來探討中子散射實驗結果。

## 1.2 Extended reptation theory

雖然 Rouse model 對於低分子量高分子的  $G(t)$  實驗結果有良好的解釋。但是當分子量遠大於  $M_e$  時，因糾纏(entanglement)的產生使得 Rouse model 的  $G(t)$  明顯地不符合實驗的結果。對於這個問題在 de Gennes 提出了 reptation model 概念後[15] 有了新的探討方向。de Gennes 最早對 reptation model 的敘述是：當高分子的分子量大，有很多糾纏時，每一高分子鍊可當成運動於假想的細管中。高分子受到管壁限制，只有不受管壁阻礙的頭尾端部分可以自由的移動。所以，高分子只能在管內延著鍊本身曲線前後運動，而這樣的運動方式看起來就像是蛇爬行的動作(reptation)。之後，基於 de Gennes 的蛇行概念，Doi 和 Edwards 提出了 primitive chain 的模型：一條含有  $N_0$  個 Rouse segments 的糾纏高分子鍊所形成的 primitive chain 運動於管徑為  $a$  的假想管中。primitive chain 保持有一張力  $3k_B T/a$  會使得延著管中心線形成的 contour length 維持著  $L$  的大小。 $L$  與  $a$  及  $\langle R^2 \rangle$  的關係為

[12],[16] :

$$L = \frac{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}{a} = \frac{N_0 b^2}{a} \quad (15)$$

Doi 和 Edwards 進一步描述糾纏高分子運動為：primitive chain 穿滑過和其它高分子鍊糾纏所造成的 links，而這樣的運動效果等同於 reptation。Doi 和 Edwards 將 link 稱為 slip-link。兩個相鄰的 links 之間的鍊為一個 entanglement strand，其分子量為  $M_e$  可以藉由 plateau modulus ( $G_N$ ) 得到：

$$G_N = \frac{4\rho RT}{5M_e} \quad (16)$$

$\rho$  為密度， $R$  為理想氣體常數。一個 entanglement strand 包含  $N_e$  ( $N_e = M_e / M_R$ ) 個 Rouse segments。所以一條 Primitive chain 由  $N = N_0 / N_e$  個 entanglement strands 所組成。而 entanglement strand 的 end-to-end distance 則可稱之為 entanglement distance 或 entanglement length，可以  $a$  表示。 $a$  利用  $N_e$  與  $b$  可表示為：

$$a = N_e b^2 \quad (17)$$

當測量  $G(t)$  時，系統受到外力作用會造成非等方向性(anisotropy)。Doi 和

Edwards 所描述的 reptation 作用可使管的形狀逐漸改變，讓非等方向性被隨機打散，使 modulus 降低。經由以上描述的 reptation model，Doi 和 Edwards 推導  $G(t)$  為[2],[12]：

$$G(t) = G_N \mu_c(t) \quad (18)$$

$$\mu_c(t) = \sum_{p=\text{odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_c^0}\right) \quad (19)$$

$$\tau_c^0 = K \frac{M^3}{M_e} \quad (20)$$

Doi 和 Edwards 理論可以相當程度地解釋在長時間範圍的  $G(t)$ 。而且 Doi 和 Edwards 的 reptation model 所預測之非線性範圍  $G(t)$  的 damping function 與實驗所得到的結果相當一致[2],[12],[17],[18],[19]。不過，在短時間範圍的  $G(t)$  理論與實驗仍然含有偏差。另外以 Doi 和 Edwards 理論的  $G(t)$  計算得到的  $\eta$  正比於  $M$  的 3 次方，與實驗結果  $\eta$  正比於  $M$  的 3.4 次方(3.4 power law[20]) 仍然有些差異。這些與實驗不一致的地方可以在 Lin 的 extended reptation theory 得到解釋。Lin 以 Doi 和 Edwards 的 reptation model 為基礎，發展出影響糾纏高分子  $G(t)$  的四個運動過程： $\mu_A(t)$ 、 $\mu_X(t)$ 、 $\mu_B(t)$  與  $\mu_c(t)$ 。其理論對  $G(t)$  的實驗結果有著定量的描述 [3],[4],[5],[21],[22],[23]。Extended reptation theory 的  $G(t)$  函數型態為：

$$G(t) = G_N [1 + \mu_A(t)] \left[ 1 + \frac{1}{4} \mu_X(t) \right] \left[ \sqrt{\frac{M_e}{M}} \mu_B(t) + \left( 1 - \sqrt{\frac{M_e}{M}} \right) \mu_C(t) \right] \quad (21)$$

$$\mu_A(t) = \sum_{p=1}^{N_e-1} \exp\left(\frac{-t}{\tau_A^p}\right) \quad (22)$$

$$\tau_A^p = \frac{\zeta b^2}{24k_B T \sin^2(\pi p / 2N_e)} = \frac{K \pi^2 M_e^2}{24N_e^2 \sin^2(\pi p / 2N_e)} \quad (23)$$

$$\mu_B(t) = \sum_{p=\text{odd}} \frac{8}{\pi^2 p^2} \exp\left(\frac{-p^2 t}{\tau_B}\right) \quad (24)$$

$$\tau_B = \frac{\zeta b^2 N_0^2}{3\pi^2 k_B T} = \frac{K}{3} M^2 \quad (25)$$

$$\tau_C = \frac{\zeta b^2 N_0^3}{\pi^2 k_B T N_e} \left( 1 - \sqrt{\frac{N_e}{N_0}} \right)^2 = K \frac{M^3}{M_e} \left( 1 - \sqrt{\frac{M_e}{M}} \right)^2 \quad (26)$$

$\mu_A(t)$  是描述短時間範圍內之運動過程，表示於式(22)。由於時間短，所以在 Doi 與 Edwards 理論中，穿滑的運動來不及發生，使得 entanglement links 如同橡膠的 cross-linked points 般固定不動(之後我們將改稱固定不動的 entanglement links 為 entanglement points)。在  $\mu_A(t)$  中，除了 entanglement points 外，其它 segments 仍然

以 Rouse model 的方式運動。而兩個固定 entanglement points 之間高分子鍊的 Rouse 運動描述是由 Mooney 所提出[24]，所以  $\mu_A(t)$  的運動模式也被稱為 Rouse-Mooney model[2],[3],[4],[5]。

當  $\mu_A(t)$  的作用到末期時， $\mu_x(t)$  開始成為使 modulus 降低的主要作用。 $\mu_x(t)$  的鬆弛作用會使 modulus 從  $\rho RT / M_e$  ( $\mu_A(t)$  作用的終點) 逐漸降至  $4\rho RT / 5M_e$ 。而 segments 密度平衡的過程是造成此現象的主要原因。糾纏高分子受到外力而形變會使得 entanglement strands 上的 segments 密度不平衡。時間夠長時， $\mu_A(t)$  作用結束，entanglement points 不再固定。因此，segments 會開始由密度高的 strands 往相鄰密度較低的 strands 移動，直到平衡使 primitive chain 的張力為  $3k_B T / a$  為止。不過， $\mu_x(t)$  尚未發展出隨時間變化的理論解析式，只能以單一衰退函數(single exponential decay function)與實驗值配合得到。 $\mu_x(t)$  的鬆弛時間(relaxation time)與實驗配合的最佳結果可以表示為：

$$\tau_x = 0.55 K M_e M \quad (27)$$

此外，當 reptation 運動尚未開始之前，鍊兩端會先受到 fluctuations 影響，使 primitive chain 的 contour length 變動。Extended reptation theory 以  $\mu_B(t)$  來描述這個變化過程，並推導得到式(24)。 $\mu_c(t)$  為受 contour length 變化影響修正後的 reptation 運動，因此  $\mu_c(t)$  的表示式與 Doi 和 Edwards 理論的式(19)相似，不過  $\tau_c^0$



必須換成  $\tau_c$ ，當  $M$  越大  $\tau_c$  越近似於  $\tau_c^0$ 。Extended reptation theory 的  $G(t)$  與實驗比較有很好的的一致性。而且透過 Extended reptation theory 在省略  $\mu_A(t)$  與  $\mu_X(t)$  之後所計算出的  $\eta$  與 3.4 power law 非常接近 [2],[3],[4],[25](當  $M$  遠大於  $M_e$  時， $\mu_A(t)$  與  $\mu_X(t)$  的鬆弛時間相對於  $\mu_B(t)$  和  $\mu_C(t)$  來說很小，所以可忽略其作用)，進一步說明了 Extended reptation theory 所描述的高分子運動相當符合實際情況。Extended reptation theory 表達  $G(t)$  為  $M$ 、 $M_e$  與  $K$  的函數，我們可以發現在每一個運動過程都含有  $K$  的影響。以 Extended reptation theory 分析不同的實驗如  $G(t)$ 、擴散與黏度的實驗數據可以求得  $K$  值。分析結果可以發現  $K$  值很一致，不隨分子量改變 [2],[3],[6],[21],[23]。所以透過 Extended reptation theory 對高分子的  $G(t)$  的定量描述是成立的。而在無糾纏狀態下 Rouse model 的  $G(t)$  同樣也是  $K$  的函數，只要高分子種類相同，Rouse model 分析得到的  $K$  值就會與 extended reptation theory 分析得到相同，進一步顯示  $K$  值為討論高分子動力學的一項重要參數。不過必須注意到一點，透過對 polystyrene 的  $G(t)$  分析顯示， $\tau_X$ 、 $\tau_B$  與  $\tau_C$  中的  $K$  在 127.5°C 時的確與無關分子量的大小。但是對於  $\mu_A(t)$  的  $K$  必須修正為  $K'$  [2],[4],[5]：

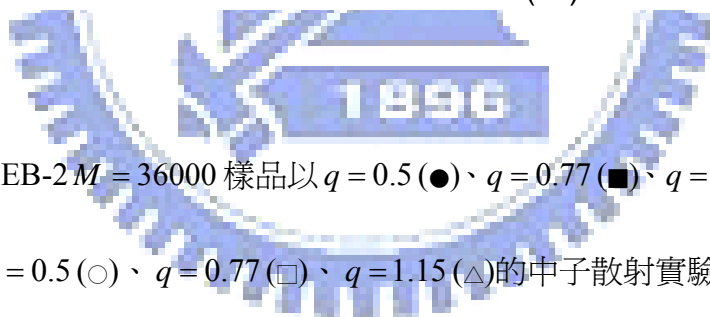
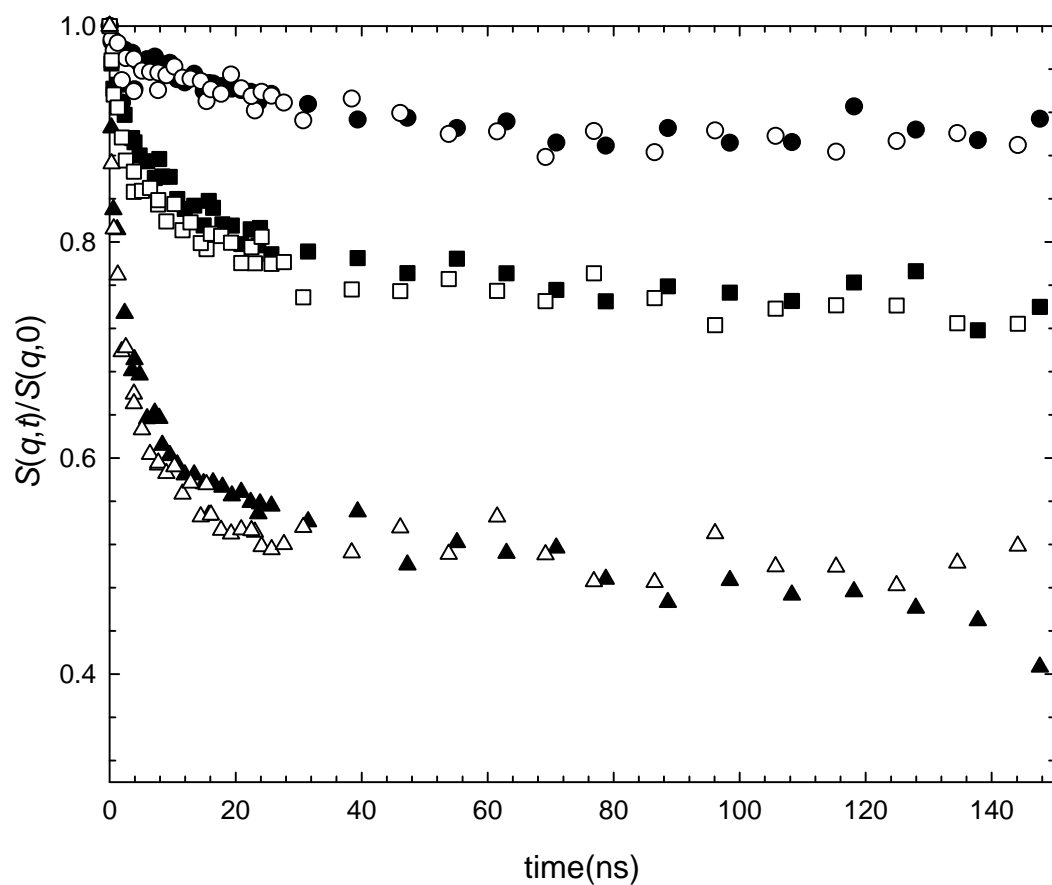
$$K' = KR_K(M/M_e) \quad (28)$$

$R_K(M/M_e)$  對 polystyrene 來說， $M/M_e > 10$  時， $R_K(M/M_e)$  趨近於固定值(plateau value)約 3.3。當  $M/M_e$  下降至 1 時， $R_K(M/M_e)$  也逐漸趨近於 1。而此現象根據

分析與隨分子量改變的玻璃轉變溫度( $T_g$ )的大小有著密切的關係。由於 $T_g$ 與高分子的結構有關，所以連帶 $R_k(M/M_e)$ 也應與高分子結構有關 [23]。雖然除了 polystyrene 外尚未有其他種高分子 $R_k(M/M_e)$ 的分析結果，不過只要 $M/M_e > 10$ 時 $R_k(M/M_e)$ 應該會和 3.3 有同樣的數量級大小(order of magnitude)。所以之後有關 $R_k(M/M_e)$ 的討論將以 3.3 來估計。

### 1.3 中子散射與流變實驗

由以上介紹，了解到成功的分子理論如何對 $G(t)$ 的實驗結果作定量的解釋。中子散射(neutron scattering)實驗所表示的運動時間範圍較窄，適當的選擇溫度可以偵測特定區域的運動情況。所以中子散射實驗結果也可由以上所敘述的高分子運動模型來分析討論。Rouse model 應用於無糾纏作用高分子的中子散射結果大約在 $|\mathbf{q}| < 1.5\text{nm}^{-1}$ 的範圍內與理論得到不錯的配合[12],[26],[27]。而糾纏高分子 PEB-2 的中子散射實驗結果如圖(一)所示[28]，在圖(一)可以看到當分子量足以形成糾纏時，在適當溫度範圍內的動態結構因子(dynamic structure factor)實驗結果幾乎無關於分子量大小。從分析 $G(t)$ 得到的 extended reptation theory 中代表 Rouse-Mooney model 的 $\mu_A(t)$ 看來，可以發現 $\tau_A^P$ 同樣也無關其分子量大小。因此在本篇文章中我們將著重於糾纏高分子在 Rouse-Mooney model 時間範圍的運動，以理論和模擬相比較，並以 Rouse-Mooney model 分析中子散射實驗的結果。



圖(一). PEB-2  $M = 36000$  樣品以  $q = 0.5$  (●)、 $q = 0.77$  (■)、 $q = 1.15$  (▲)與  $M = 190000$  樣品以  $q = 0.5$  (○)、 $q = 0.77$  (□)、 $q = 1.15$  (△)的中子散射實驗比較結果。

## 二、高分子中子散射的動態結構因子理論

### 2.1 中子散射實驗簡介

中子散射實驗得到的動態結構因子( $S(\mathbf{q}, t)$ )可利用於研究高分子的分子結構和運動型態。對一條含有  $N_0$  個球體的高分子鍊，其  $S(\mathbf{q}, t)$  可表示如下：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_0} \sum_{m=1}^{N_0} \sum_{n=1}^{N_0} \left\langle \exp \left[ i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0)) \right] \right\rangle \quad (29)$$

$\mathbf{q}$  為中子束的 scattering vector，可以由實驗所安排之入射與出射中子束的波向量 (wave vector,  $\mathbf{q}_{\text{in}}$ 、 $\mathbf{q}_{\text{out}}$ ) 決定。在此我們討論 quasi-elastic scattering，波向量之大小不會在經過散射後改變 ( $|\mathbf{q}_{\text{in}}| = |\mathbf{q}_{\text{out}}|$ ) 所以  $\mathbf{q}$  表示為：

$$|\mathbf{q}| = 2|\mathbf{q}_{\text{in}}| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (30)$$

$$|\mathbf{q}_{\text{in}}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (31)$$

$\theta$  為入射和出射中子束的波向量的夾角。 $\lambda$  為中子的波長。 $q$  值大小決定了所觀察之高分子的尺度(此後  $|\mathbf{q}|$  將以  $q$  表示)。例如  $\lambda$  小  $q$  大可以觀察到高分子鍊內部的運

動情形， $\lambda$  大  $q$  小則可以觀察到一整條鏈的運動狀態。透過理論得到  $\{\mathbf{R}_n\}$  與時間的關係，進一步推導可以得到  $S(\mathbf{q}, t)$  的表示式。以下將介紹根據 Rouse model 與 Rouse-Mooney model 所得到的  $S(\mathbf{q}, t)$  表示式。

## 2.2 無糾纏的系統：Rouse model

由於  $(\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))$  是高斯統計(Gaussian statistics)的函數  $\mathbf{f}_n(t)$  相加而成的，所以  $(\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))$  也是高斯統計的函數，式(29)可改寫為[12]：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_0} \sum_{m=1}^{N_0} \sum_{n=1}^{N_0} \exp\left(-\frac{\mathbf{q}^2}{6} \langle (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle\right) \quad (32)$$

利用 Rouse model 的 Langevin equation 並對之作 normal mode transformation 後可以推導得到[29],[30]：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_0} \exp(-\mathbf{q}^2 D_G t) \times \sum_{n=1}^{N_0} \sum_{m=1}^{N_0} \exp\left\{-\frac{\mathbf{q}^2}{6} |m-n| b^2 - \frac{2\mathbf{q}^2 b^2}{3N_0} \sum_{p=1}^{N_0-1} [f(m, p, N_0)][f(n, p, N_0)] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)\right]\right\} \quad (33)$$

$D_G$  為擴散係數：

$$D_G = \frac{k_B T}{N_0 \zeta} \quad (34)$$

$$f(m, p, N_0) = \sum_{s_1=1}^{N_0-1} \frac{s_1}{N_0} \sin\left(\frac{s_1 p \pi}{N_0}\right) - \sum_{s_1=m}^{N_0-1} \sin\left(\frac{s_1 p \pi}{N_0}\right) \quad (35)$$

$$\tau_p = \frac{\zeta b^2}{12k_B T \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N_0}\right)} = K \frac{\pi^2 M^2}{12N_0^2 \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N_0}\right)} \quad (36)$$

$M_R$  設為一個很小的數字使得  $N_0 \rightarrow \infty$ ，可以將式(33)不連續的 Rouse model 化為：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_0} \exp(-\mathbf{q}^2 D_G t) \times \sum_{n=1}^{N_0} \sum_{m=1}^{N_0} \exp\left\{-\frac{\mathbf{q}^2}{6} |m-n| b^2 - \frac{2\mathbf{q}^2 N_0 b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos\left(\frac{p\pi n}{N_0}\right) \cos\left(\frac{p\pi m}{N_0}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right)\right]\right\} \quad (37)$$

$\tau_p$  由式(36)也可以化簡為：

$$\tau_p = \frac{\zeta N_0^2 b^2}{3k_B T \pi^2 p^2} = K \frac{M^2}{3p^2} \quad (38)$$

而式(37)及式(38)和直接由連續 Rouse model 得來的結果[12]一致。

### 2.3 糾纏系統：Rouse-Mooney model

當高分子  $M$  遠大於  $M_e$  時，糾纏現象使得高分子的運動受到阻礙，我們可以利用 Rouse-Mooney model 探討此問題[29]。如果 entanglement strands 上各有  $N_e$  個 Rouse segments，一條含有  $N_0$  個 Rouse segments 的高分子便含有  $N = N_0 / N_e$  個 entanglement strands。由於 Rouse-Mooney model 假設 entanglement points 為固定不動，所以不同 entanglement strands 內的運動彼此獨立。所以高分子的  $S(\mathbf{q}, t)$  可表示為[29]：

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{N_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \left\langle \exp \left[ i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m^k(t) - \mathbf{R}_n^l(0)) \right] \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N_0} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \left\langle \exp \left[ i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m^k(t) - \mathbf{R}_n^k(0)) \right] \right\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N_0} \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N \left\langle \sum_{m=1}^{N_e} \exp \left[ i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m^k(t)) \right] \right\rangle \left\langle \sum_{n=1}^{N_e} \exp \left[ -i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n^l(0)) \right] \right\rangle \\
 &= \frac{N}{N_0} \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \left\langle \exp \left[ i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0)) \right] \right\rangle \\
 &\quad + \frac{1}{N_0} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^{N_e} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m^k(t)) \right\rangle \left\langle \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n^l(0)) \right\rangle \\
 &\quad - \frac{1}{N_0} \sum_{k=1}^N \left\langle \sum_{m=1}^{N_e} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m^k(t)) \right\rangle \left\langle \sum_{n=1}^{N_e} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n^k(0)) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{39}$$

$\mathbf{R}_m^k$  與  $\mathbf{R}_n^l$  代表第  $k$  及第  $l$  個 entanglement strands 上，第  $m$  和第  $n$  個 Rouse segments 的位置。當  $qR \gg 1$  時(注意，以此方式表達時  $R = |\mathbf{R}|$ ，非理想氣體常數)，式(39)最後兩項比第一項小很多，所以可忽略。式(39)可以化簡為：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_e} \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \left\langle \exp \left[ i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0)) \right] \right\rangle \quad (40)$$

entanglement strands 中  $(\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))$  遵守高斯統計，式(40)可以改寫為：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_e} \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \exp \left[ -\frac{\mathbf{q}^2}{6} \langle (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle \right] \quad (41)$$

接下來描述 Rouse-Mooney model 之 boundary conditions，以此可以推得有關  $\{\mathbf{R}_n\}$  的關係式。首先將某個的 entanglement strand 上的第一個 Rouse segment  $\mathbf{R}_0(t)$  和最後一個 Rouse segment  $\mathbf{R}_{N_e}(t)$  當作是 entanglement points。 $\mathbf{R}_0$  與  $\mathbf{R}_{N_e}$  是不隨時間改變的位置向量。某個  $\mathbf{R}_{N_e}$  對兩個相鄰的 entanglement strands 來說，分別代表著最後一點及第一點的角色。也就是說某個 entanglement strand 的  $\mathbf{R}_{N_e}$ ，在與它相連之下一個 entanglement strand 上代表  $\mathbf{R}_0$ 。entanglement strand 的 end-to-end vector ( $\mathbf{R}_e$ ) 可表示為  $\mathbf{R}_{N_e} - \mathbf{R}_0$ 。 $\mathbf{R}_e$  方向以隨機的方式分布，其大小保持著  $\langle \mathbf{R}_e^2 \rangle = N_e b^2 = a^2$  的統計關係。根據以上所敘述的條件利用 normal mode transformation 可以得到  $S(\mathbf{q}, t)$  為 [29],[30](參考附錄 A)：



$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_e} \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \exp \left( -\frac{\mathbf{q}^2}{6} |m-n| b^2 - \frac{\mathbf{q}^2 b^2}{6 N_e} \sum_{p=1}^{N_e-1} h(m, p, N_e) h(m, p, N_e) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_p^e} \right) \right] \right) \quad (42)$$

$$h(m, p, N_e) = \frac{\sin \left( \frac{mp\pi}{N_e} \right)}{\sin \left( \frac{p\pi}{2N_e} \right)} \quad (43)$$

$$\tau_p^e = \frac{\zeta b^2}{12 k_B T \sin^2 \left( \frac{p\pi}{2N_e} \right)} = K \frac{\pi^2 M_e^2}{12 N_e^2 \sin^2 \left( \frac{p\pi}{2N_e} \right)} \quad (44)$$

和無糾纏時相同，如果  $N_e \rightarrow \infty$ ，可以化式(42)與(44)為：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_e} \sum_{m=1}^{N_e} \sum_{n=1}^{N_e} \exp \left( -\frac{\mathbf{q}^2}{6} |m-n| b^2 - \frac{2\mathbf{q}^2 N_e b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \sin \left( \frac{mp\pi}{N_e} \right) \sin \left( \frac{np\pi}{N_e} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_p^e} \right) \right] \right) \quad (45)$$

以及：

$$\tau_p^e = \frac{\zeta N_e^2 b^2}{3 k_B T \pi^2 p^2} = K \frac{M_e^2}{3 p^2} \quad (46)$$

式(45)與式(46)和直接由連續 Rouse-Mooney model 得到的結果一致[29],[30]。我們

可以很明顯看出由 Rouse-Mooney model 所得到的式(45)，因為 entanglement points 被固定，擴散作用項  $D_G$  不會發生，無糾纏的式(37)則含有  $D_G$  之作用。此外 Rouse-Mooney model 式子，由於 boundary conditions 的改變，式(37)中的  $\cos$  改以  $\sin$  在式(45)出現。

#### 2.4 動態結構因子理論式的極限形式

現在我們討論  $t \ll \tau_1^e$  或  $t \ll \tau_1$  而且  $\mathbf{q}^2 N_0 b^2 \gg 1$  或  $\mathbf{q}^2 N_e b^2 \gg 1$  範圍內的  $S(\mathbf{q}, t)$ 。這樣的狀態下，因為時間短，式(37)中  $D_G$  項的作用可以忽略。式(37)與(45)中所表示的  $\cos$  項與  $\sin$  項可轉換為式(47)與(48)所示。由於式(37)與(45)總合項的貢獻是主要是由  $p$  大的項提供，式(47)與(48)下方畫線項可正可負並且在大  $p$  項變化很快，所以它們對式(37)與(45)的貢獻可以忽略[12]。

$$2 \cos\left(\frac{p\pi n}{N_0}\right) \cos\left(\frac{p\pi m}{N_0}\right) = \cos\left(\frac{(n-m)p\pi}{N_0}\right) + \cos\left(\frac{(n+m)p\pi}{N_0}\right) \quad (47)$$

$$2 \sin\left(\frac{mp\pi}{N_e}\right) \sin\left(\frac{np\pi}{N_e}\right) = \cos\left(\frac{(n-m)p\pi}{N_e}\right) - \cos\left(\frac{(n+m)p\pi}{N_e}\right) \quad (48)$$

經過以上的簡化，接下來式(45)表示之  $S(\mathbf{q}, t)$  中，有關  $p$ 、 $m$  與  $n$  項的總合改用積分式表示[12]：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_e} \int_0^{N_e} dn \int_0^{N_e} dm \exp \left( -\frac{\mathbf{q}^2}{6} |m-n| b^2 - \frac{\mathbf{q}^2 N_e b^2}{3\pi^2} \int_0^\infty dp \frac{1}{p^2} \cos \left( \frac{p\pi(m-n)}{N_e} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_p^e} \right) \right] \right) \quad (49)$$

積分中只有  $n \cong m$  項重要，故上式可以進一步化爲：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{\mathbf{q}^2 b^2} \int_0^\infty du \exp \left\{ -u - \frac{\mathbf{q}^2}{6} (Z_d t)^{0.5} h \left( \frac{6u}{\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}} \right) \right\} \quad (50)$$

$$h(u) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty dx \frac{\cos(xu)}{x^2} (1 - \exp(-x^2)) \quad (51)$$

$$Z_d = \frac{3k_B T b^2}{\zeta} \quad (52)$$

我們可看到式(50)爲  $Z_d$ 、 $t$  和  $\mathbf{q}$  的函數，而且無關分子量的大小與糾纏的有無。以下稍微說明這個結果的物理意義。當  $t \ll \tau_1^e$  或  $t \ll \tau_1$  時 segments 的運動範圍很小，因此 segments 還不至於遇到糾纏所造成的阻礙。以  $\mathbf{q}^2 N_0 b^2 \gg 1$  或  $\mathbf{q}^2 N_e b^2 \gg 1$  的範圍看來，代表以極小的尺度觀察高分子。偵測的尺度小使得 entanglement points 對探測到的鍊運動沒有影響。所以在短時間與小距離(大  $q$ )之極限狀態下，無論糾纏是否發生高分子的運動皆可用式(50)來敘述。另外可看到式(50) 爲  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  的單

一變數函數，而且  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  沒有單位，可稱之為 reduced Rouse variable，以後諸多討論將會以此變數討論。

由式(50)可知需有  $Z_d$  值才能讓實驗與理論互相比較。通常  $Z_d$  可以利用 incoherent scattering ( $S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t)$ ) 實驗的方法測量。如果利用 Rouse-Mooney model 可表示  $S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t)$  為：

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_e} \sum_n \langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n(t) - \mathbf{R}_n(0))] \rangle \quad (53)$$

所以由式(45)中設  $m = n$  可以得到：

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t) = \exp \left\{ -\frac{2q^2 N_e b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \sin^2 \left( \frac{p\pi n}{N_e} \right) \left[ 1 - \exp \left( \frac{-tp^2}{\tau_1^e} \right) \right] \right\} \quad (54)$$

sin 的平方項以平均值 1/2 取代，並且將對  $p$  的總合以積分項表示：

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t) = \exp \left\{ -\frac{q^2 N_e b^2}{3\pi^2} \int_0^{\infty} dp \frac{1}{p^2} \left[ 1 - \exp \left( \frac{-tp^2}{\tau_1^e} \right) \right] \right\} \quad (55)$$

式(55)透過計算後再利用式(52)化簡， $S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t)$  可改寫為：

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t) = \exp \left[ -\frac{\mathbf{q}^2}{3} \left( \frac{Z_d t}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad (56)$$

由式(56)可以看到  $S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t)$  化簡為  $Z_d$ 、 $\mathbf{q}$  與  $t$  的函數，只要與短時間範圍 ( $t \ll \tau_1$ ) 的  $S_{\text{inc}}(\mathbf{q}, t)$  實驗值比較即可得到  $Z_d$  值。式(56)與由式(37)在  $t \ll \tau_1$  範圍以相同的方式得到的結果相同，只是由式(37)推導的過程則是以  $1/2$  取代  $\cos^2(p\pi n / N_0)$  項[12]。一般文獻上利用於短時間範圍糾纏系統的 incoherent scattering 數據分析之式子(式(56))是被認知為源自 Rouse model 得到的[31]。以 Rouse-Mooney model 的觀點看來，由這些分析所得到的有關於  $Z_d$  之結果仍可以被使用。

$Z_d$  常用於分析和討論中子散射實驗的結果。在用 Extended reptation theory 分析流變實驗的結果時則用  $K$ 。其實  $Z_d$  和  $K$  扮演著相對等的(equivalent)角色，以下說明其原因。關於高分子的  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  與  $M$  的關係可表示為：

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N_0 b^2 = K_\infty M \quad (57)$$

$K_\infty$  可由靜態中子散射實驗測得的  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  與  $M$  比較求出[2],[12],[31]。進一步由式(57)可得到  $b$  與  $K_\infty$  的關係：

$$b^2 = K_\infty \frac{M}{N_0} = K_\infty M_R \quad (58)$$

將式(58)代入式(13)，並且對照式(52)得到：

$$K = \frac{\zeta K_{\infty}^2}{k_B T \pi^2 b^2} = \frac{3K_{\infty}^2}{\pi^2 Z_d} \quad (59)$$

對於同一種高分子  $K_{\infty}$  相同，所以由式(59)可以看到  $K$  與  $Z_d$  為倒數關係。即使考慮到  $\mu_A(t)$  的  $K$  須要以式(28)修正，不過只須要多乘一個常數，仍然不影響此結論。

在定溫下， $K$  為一個定值所以  $Z_d$  也為定值。不過實際上  $Z_d$  應用於動態結構因子的實驗時， $Z_d$  為定值只能在約  $q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$  的範圍成立。有關這個現象之後會在 PIB 樣品實驗與理論比較中描述。另外，雖然一般中子散射的研究對於  $Z_d$  的分析是建立於連續的 Rouse model 上，不過由於  $\zeta \propto M_R$  且  $b^2 \propto M_R$ ，所以  $Z_d$  並不會隨  $b$  或  $N_0$  ( $N_e$ ) 的設定而改變。

## 2.5 糾纏系統動態結構因子理論式的函數圖形

現在回到 Rouse-Mooney model 的  $S(\mathbf{q}, t) / S(\mathbf{q}, 0)$  函數圖形上，由圖(二)可以看出由式(45)所得到的曲線隨時間逐漸下降然後趨於定值。在圖(三)裡，我們改變式(45)中  $q$ 、 $N_e$  與  $b$  值並以  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  座標觀察曲線的變化情況，圖中可以看出式(45)只要  $qa$  相同曲線形狀也相同。因此之後我們可以只考慮  $qa$  的大小來進行理論與實驗的分析。在圖(二)與圖(三)中我們可以看到  $S(\mathbf{q}, t) / S(\mathbf{q}, 0)$  隨不同的  $qa$  值在大約在時間超過  $\tau_1^e$  時  $S(\mathbf{q}, t) / S(\mathbf{q}, 0)$  逐漸趨近於一定值。例如在  $qa = 2.5$  時

$S(\mathbf{q}, t \gg \tau_1^e) / S(\mathbf{q}, 0)$  近似於 0.83，在  $qa = 10$  時  $S(\mathbf{q}, t \gg \tau_1^e) / S(\mathbf{q}, 0)$  則近似於 0.075。這樣的結果使得  $S(\mathbf{q}, t) / S(\mathbf{q}, 0)$  在時間長處的曲線形狀看起來像是一個平台 (plateau)。平台高度對於  $qa$  值很敏感。透過觀察可知平台高度隨  $qa$  增大而減小。在圖(一)中很清楚可以看到實驗同樣也存在著平台的現象。如果式(45)造成的平台高度可以同時符合不同  $q$  值之實驗結果，我們便能夠利用式(45)很明確的得到  $a$  值。關於平台的現象將在之後 PEB-2(poly(ethylene-co-butene)每 100 個 C 含有 2 個 ethyl 分枝)樣品實驗中再進一步說明。

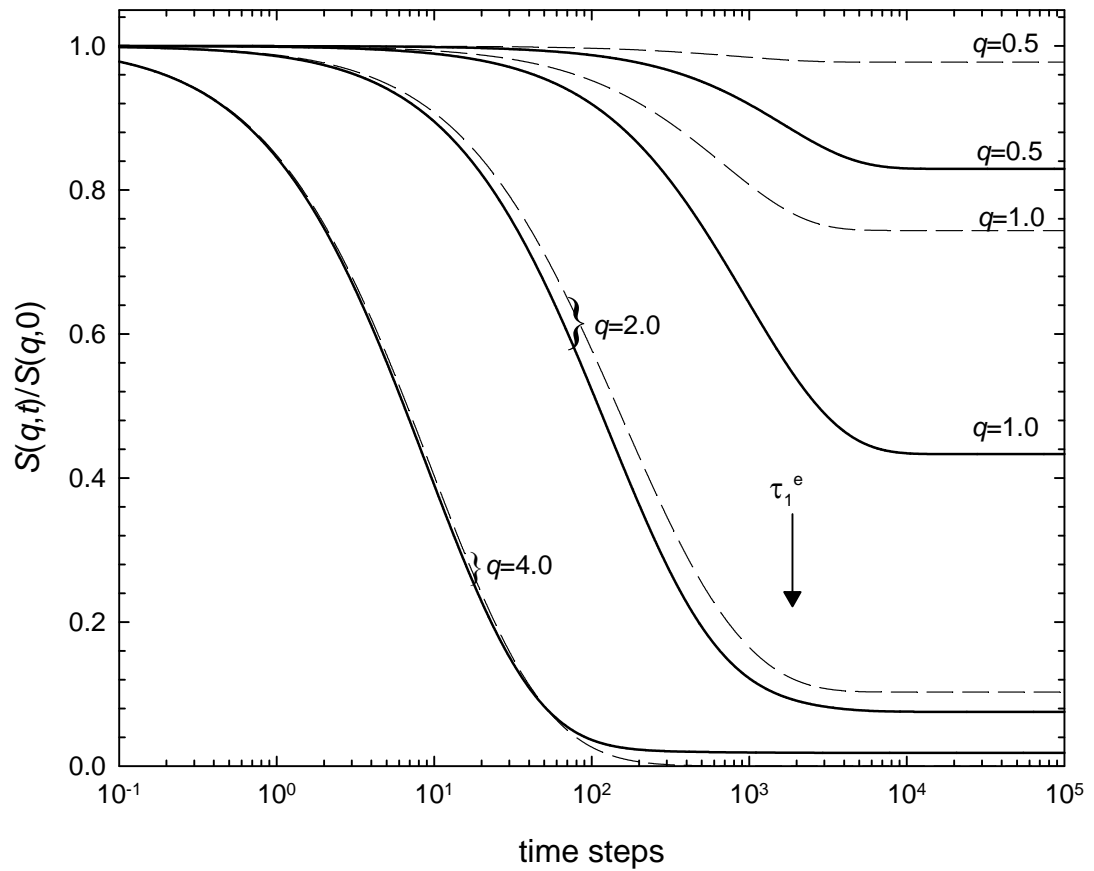
圖(四)是式(45)與式(50)以  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  為坐標的比較圖形。在圖中可以看出式(45)在  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  小的範圍，當  $qa$  越大時，越接近式(50)。在  $\sim 0.2 < \mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5} < \sim 3$  之間，式(45)與式(50)存有微妙且不容易察覺的差距，我們可以看到約  $qa = 1 \sim 5$  時的式(45)比起式(50)偏向較快的一側。以下將以在  $qa = 2.5$  的式(45)與式(50)比較，詳細說明這差距。

假想一個含有非常大分子量的高分子“實驗”系統，這個系統中糾纏的作用可以用“開關”自由控制。如果把糾纏的作用“開啓”，這個系統就會充分的受到糾纏的作用，也就是說所有 entanglement strands 的兩端可以視為固定不動。在這裡 entanglement length  $a$  的大小會使得  $qa = 2.5$ 。如果“關掉”糾纏的作用，這個系統的動態行為則可以表示為在  $qR \gg 1$  之下的 Rouse model 的運動。在無糾纏的情況下，因為  $qR \gg 1$ ，所以動態結構因子在短時間的區域可以用式(50)得到良好的敘述。當糾纏的作用“開啓”後，因  $qa = 2.5$ ，圖(四)中與式(50)的差別將會顯現

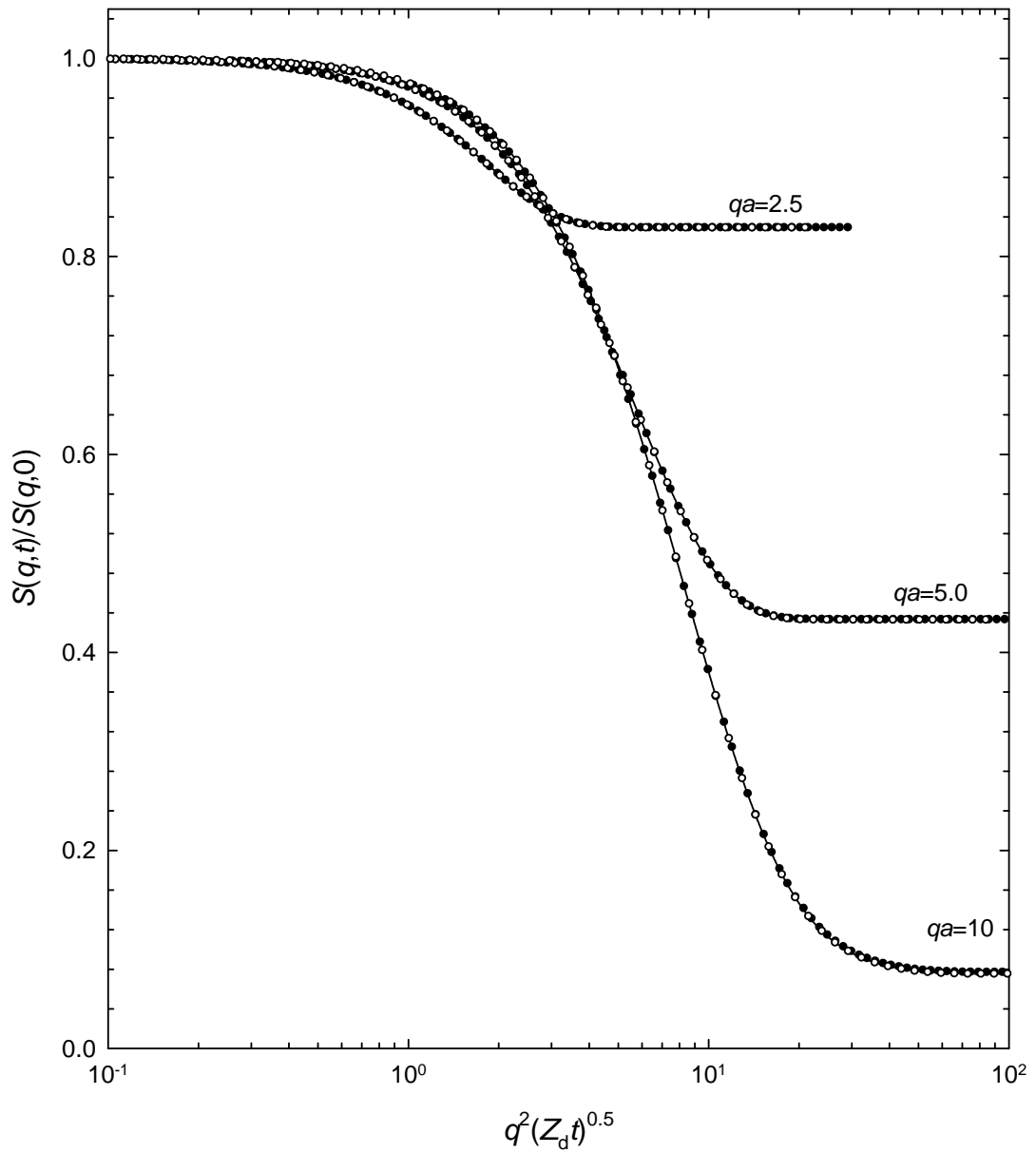
出來。這個差異可以由比較式(50)及在  $qa = 2.5$  “實驗” 的  $S(\mathbf{q}, t) / S(\mathbf{q}, 0)$  曲線相重疊所得之  $Z_d$  值觀察到。在無糾纏的情況下，因為  $qR \gg 1$ ，在不同  $q$  的“實驗”以式(50)比較所得到的  $Z_d$  值應該都是相同的。相較之下，在糾纏的情況所得到的  $Z_d$  應該比無糾纏的  $Z_d$  大，因為在圖(四)中顯示出在  $qa = 2.5$  時比式(50)鬆弛的快。在此我們假設在  $qa = 2.5$  式(45)的曲線形態在  $0.2 < \mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5} < 3$  的範圍下與式(50)相差很小。因為這個差異很容易被中子散射實驗的雜訊所掩蓋而不被發現，在實際去分析真實實驗的數據時，這個假設很容易被用了。基於這個理由，所得到的  $Z_d$  被歸為一表相值(apparent value)。以上所討論的式(45)與式(50)之偏差將會在之後糾纏的 PVE(poly(vinylethylene))樣品與理論的比較呈現出來。



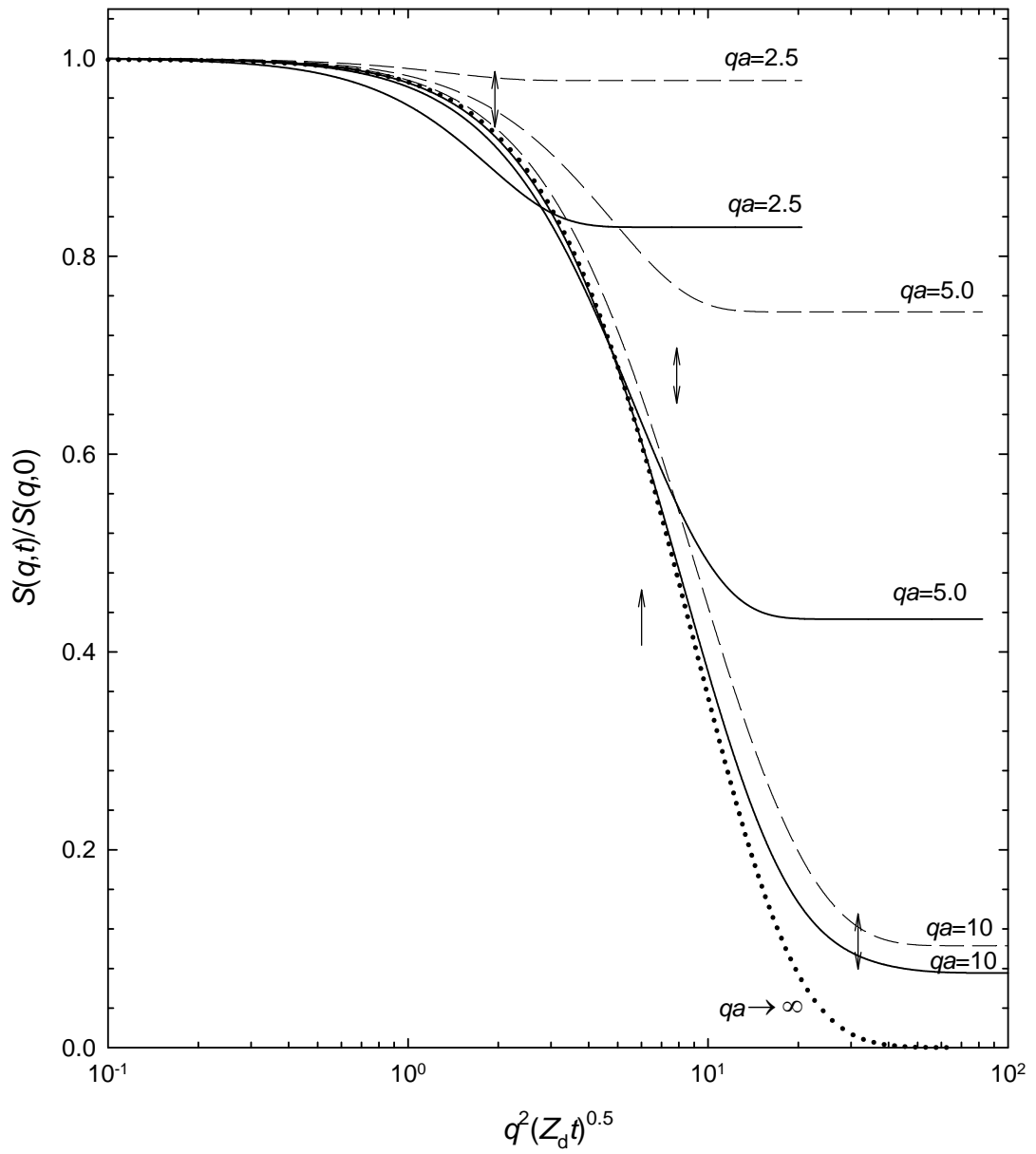




圖(二).  $S(q,t)/S(q,0)$  理論式(45)利用  $N_e = 100$ ,  $b = 0.5$  nm,  $a = 5$  nm (表示為實線—)與式(84)利用  $N_0 = 100$ ,  $b = 0.5$  nm,  $a = 5$  nm (表示為虛線---)比較。箭頭標示  $\tau_1$  及  $\tau_1^e$  之處。



圖(三). 以  $q^2(Z_d t)^{0.5}$  座標表示式(45)。實線代表式(45)利用  $N_e = 100$ ， $b = 0.5$  nm， $a = 5$  nm 得到的結果， $q$  由上到下為  $0.5$ 、 $1.0$  與  $2.0$  nm $^{-1}$ 。(○)代表式(45)利用  $N_e = 50$ ， $b = 0.707$  nm， $a = 5$  nm 得到的結果， $q$  由上到下為  $0.5$ 、 $1.0$  與  $2.0$  nm $^{-1}$ 。(●)代表式(45)利用  $N_e = 100$ ， $b = 1.0$  nm， $a = 10$  nm 得到的結果， $q$  由上到下為  $0.25$ 、 $0.5$  與  $1.0$  nm $^{-1}$ ， $qa$  與以上兩組相同。



圖(四). 圖(二)中  $q = 0.5$ 、 $1$  與  $2 \text{ nm}^{-1}$  ( $qa = 2.5$ 、 $5$  與  $10$ ) 理論線的  $t$  座標改以  $q^2(Z_d t)^{0.5}$  表示，實線為式(45)，虛線為式(84)。點線(⋯)為式(50)。雙箭頭標示  $q^2(\tau_1^e t)^{0.5} = q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$  的位置。朝上箭頭標示  $q^2(\tau_q t)^{0.5} = 6$  的位置。

### 三、中子散射動態結構因子的模擬

在 Rouse model 中，potential energy 所造成的力為線性形式，所以 Langevin equation 可以由線性代數的方法得到有關  $\{\mathbf{R}_n\}$  的分析解[2]。但為非線性時，例如 Fraenkel potential 的力，便無法以線性代數解得有關  $\{\mathbf{R}_n\}$  的分析解，此時可以改用 Monte Carlo 模擬來表示高分子的運動方式。另一方面，我們可以讓模擬與理論比較相互驗證其正確性。以下將介紹 Rouse model 與 Rouse-Mooney model Langevin equation 的 Monte Carlo 模擬方法。

#### 3.1 Langevin equation

利用擴散係數  $D$ ：

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} = \frac{d^2}{2\Delta t} \quad (60)$$

$$i = \frac{t_i}{\Delta t} \quad (61)$$

$d$  代表每隔  $\Delta t$  時間一維 random walk 所移動的距離。式(7)的 Langevin equation 可

以改寫爲：

$$\mathbf{R}_n(i+1) = \mathbf{R}_n(i) - \frac{3d^2}{2b^2} [2\mathbf{R}_n(i) - \mathbf{R}_{n-1}(i) - \mathbf{R}_{n+1}(i)] + \mathbf{d}_n(i) \quad (62)$$

其中；

$$\langle \mathbf{d}_n(i) \rangle = 0 \quad (63)$$

$$\langle \mathbf{d}_n(i) \mathbf{d}_m(j) \rangle = d^2 \mathbf{I}_{mn} \delta_{ij} \quad (64)$$

$\mathbf{I}$  代表  $3 \times 3$  單位張量。由式(62)可計算  $\{\mathbf{R}_n(i)\}$  的變遷，進一步得到以  $\{\mathbf{R}_n(i)\}$  爲函數的物理量。模擬的系統應視爲 ergodic，我們可以將某物理量對時間的平均等同於物理量的系集平均(time average=ensemble average)。以 end-to-end vector( $\mathbf{R}$ )的 time correlation function 爲例：

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle = \frac{1}{N_A} \sum_{k=1}^{N_A} \mathbf{R}_k(0) \cdot \mathbf{R}_k(t) \quad \text{ensemble average} \quad (65)$$

$$\overline{\mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0)} = \frac{1}{\text{time}} \int_0^{\text{time}} \mathbf{R}(t_0) \cdot \mathbf{R}(t_0 + t) dt_0 \quad \text{time average} \quad (66)$$

表示  $N_A$  (Avogadro's number) 條高分子的  $\mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0)$  的平均值會等於同一條高分子經過 time 時刻的平均值 (time 必須足夠大)。在模擬時式(60)可表達為：

$$\overline{\mathbf{R}(i) \cdot \mathbf{R}(0)} = \frac{1}{I} \sum_{i_0=1}^I \mathbf{R}(i_0) \cdot \mathbf{R}(i_0 + i) \quad (67)$$

$I$  為模擬所重覆的次數(iteration)。模擬的結果可以與理論做比較，Rouse model 透過 normal mode transformation 可以得到[2]：

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle = \frac{2b^2}{N_0} \sum_{p=1,3,5,\dots}^{N_0-1} \cot^2 \left( \frac{\pi p}{2N_0} \right) \exp \left( -\frac{t}{\tau_p} \right) \quad (68)$$

而  $\tau_p$  與式(36)相同，可以利用式(60)和(61)改寫為 time step 的表示式：

$$\frac{\tau_p}{\Delta t} = \frac{b^2}{6d^2 \sin^2 \left( \frac{p\pi}{2N_0} \right)} \quad (69)$$

藉由式(69)理論與模擬的結果可相互作比較。透過理論與模擬的比較可以檢查模擬的正確性[32]。結果如圖(五)所示，可以看到理論與模擬的結果相當一致。

### 3.2 無糾纏系統動態結構因子的模擬

我們可由上述方法模擬得到高分子鍊的  $\{\mathbf{R}_n(i)\}$ ，因此可以計算出  $S(\mathbf{q}, t)$ 。式(29)

利用 Euler's formula 可化爲：

$$\begin{aligned}
 S(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{N_0} \left\langle \sum_{m=1}^{N_0} [\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) + i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t))] \times \sum_{n=1}^{N_0} [\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)) - i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0))] \right\rangle \\
 &= \frac{1}{N_0} \left\langle \left[ \sum_{m=1}^{N_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) \right] \left[ \sum_{n=1}^{N_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)) \right] + \left[ \sum_{m=1}^{N_0} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) \right] \left[ \sum_{n=1}^{N_0} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)) \right] \right\rangle \\
 &+ \frac{1}{N_0} \left\langle \left[ \sum_{m=1}^{N_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) \right] \left[ \sum_{n=1}^{N_0} -i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)) \right] + \left[ \sum_{m=1}^{N_0} i \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) \right] \left[ \sum_{n=1}^{N_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(0)) \right] \right\rangle
 \end{aligned} \tag{70}$$

虛數項由於  $\langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(0)B(t) \rangle$  可以消去。式(70)變爲：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_0} \langle h_c(\mathbf{q}, t) h_c(\mathbf{q}, 0) \rangle + \frac{1}{N_0} \langle h_s(\mathbf{q}, t) h_s(\mathbf{q}, 0) \rangle \tag{71}$$

其中：

$$h_c(\mathbf{q}, t) = \sum_{n=1}^{N_0} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(t)) \tag{72}$$

$$h_s(\mathbf{q}, t) = \sum_{n=1}^{N_0} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n(t)) \tag{73}$$

在模擬時可將 scattering vector 設為：

$$\mathbf{q}_{\text{sim}} = (0, 0, q_z) \quad (74)$$

$\mathbf{q}_{\text{sim}}$  代表模擬時所用的 scattering vector， $q_z$  表示為 scattering vector 在 z 軸的分量。

在模擬時式(71)可以表示為：

$$S(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i) = \frac{1}{N_0 I} \sum_{i_0=1}^I \{h_c(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i+i_0)h_c(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i_0) + h_s(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i+i_0)h_s(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i_0)\} \quad (75)$$

模擬與式(33)比較的結果如圖(六)所示。一般說來，模擬與理論式的結果應該一致。但是可看到隨著  $d$  加大，在  $q$  大處會有偏差。這是因為  $d$  代表著 random walk 所移動的距離。如果  $d$  與  $q$  代表的尺度太接近，我們將不能精準地表現  $q$  所代表尺度的運動。所以我們在模擬時應該注意  $q$  的大小，調整適合的  $d$  進行模擬。

### 3.3 糾纏系統動態結構因子的模擬

對於糾纏高分子可用 Rouse-Mooney model 描述時間較短時的運動狀態。以下將介紹如何以模擬的方式表現 Rouse-Mooney model 的運動。我們將模擬對象由一整條高分子練縮小為一個 entanglement strand，其中包含 segments  $\{\mathbf{R}_0 \cdots \mathbf{R}_{N_e}\}$ ，而且長度符合  $a^2 = N_e b^2$ 。將  $\mathbf{R}_0$  與  $\mathbf{R}_{N_e}$  視為 entanglement points，為了表現 entanglement



points 固定，我們將  $\mathbf{R}_0$  與  $\mathbf{R}_{N_c}$  表示為：

$$\mathbf{R}_0(i+1) = \mathbf{R}_0(i) \quad (76)$$

$$\mathbf{R}_{N_c}(i+1) = \mathbf{R}_{N_c}(i) \quad (77)$$

其它的 segments 仍可適用式(62)。利用這些位置向量我們同樣可由上節所述的方式模擬  $S(\mathbf{q}, t)$ 。不過必須注意到  $\mathbf{R}_0$  在理論上屬於前一條 entanglement strand 的  $\mathbf{R}_{N_c}$ 。為避免重複加算，因此計算式(72)、(73)時不包括  $\mathbf{R}_0$  (也可以選擇  $\mathbf{R}_{N_c}$  當下一條 entanglement strand 的  $\mathbf{R}_0$ ，此時  $\mathbf{R}_{N_c}$  則不列入計算)。如下所示：

$$h_c^e(\mathbf{q}, t) = \sum_{m=1}^{N_c} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) \quad (78)$$

$$h_s^e(\mathbf{q}, t) = \sum_{m=1}^{N_c} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_m(t)) \quad (79)$$

不同 entanglement strands 所代表的  $\mathbf{R}_e$  方向為隨機分布，且互相獨立。所以我們可以将目前 entanglement strand 上的 segments 隨機旋轉，變換位置向量，當作其它的 entanglement strand。隨機變化位置向量可用以下方式操作：

$$\begin{pmatrix} R'_{nX} \\ R'_{nY} \\ R'_{nZ} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_{nX} \\ R_{nY} \\ R_{nZ} \end{pmatrix} \quad (80)$$

這個操作代表讓  $\mathbf{R}_n$  以原本的座標系為基礎，繞 x 軸旋轉  $\theta$  後，再繞 z 軸旋轉  $\phi$  轉換以得到的新位置向量  $\mathbf{R}'_n$ ， $\phi$  與  $\theta$  為  $0 \sim 2\pi$  間隨機決定的任意角度。將  $\{\mathbf{R}_0 \cdots \mathbf{R}_{N_e}\}$  對同一組  $\phi$ 、 $\theta$  下操作後可以得到一個新的 entanglement strand。所以模擬時  $S(\mathbf{q}, t)$  可以表示為：

$$S(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i) = \frac{1}{I_r} \sum_{r=1}^{I_r} S_r(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i) \quad (81)$$

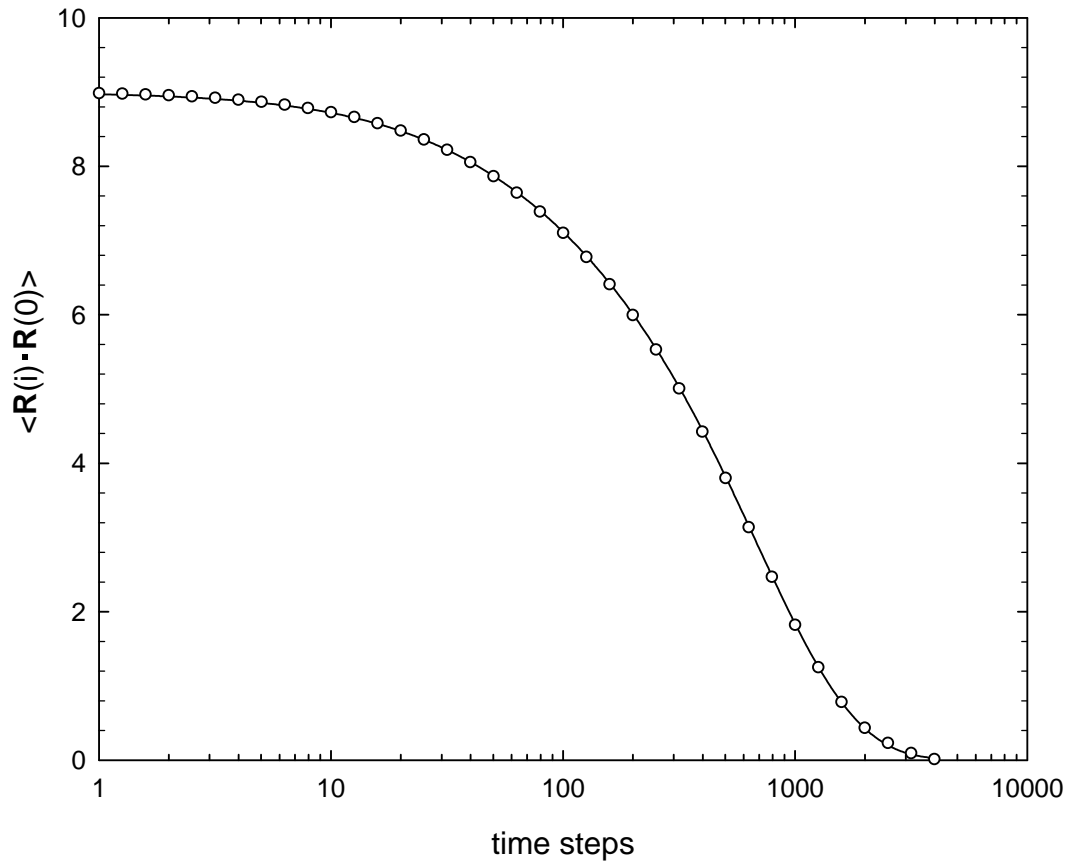
其中：

$$S_r(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i) = \frac{1}{N_e I} \sum_{i_0=1}^I \left\{ h_c^e(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i+i_0) h_c^e(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i_0) + h_s^e(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i+i_0) h_s^e(\mathbf{q}_{\text{sim}}, i_0) \right\} \quad (82)$$

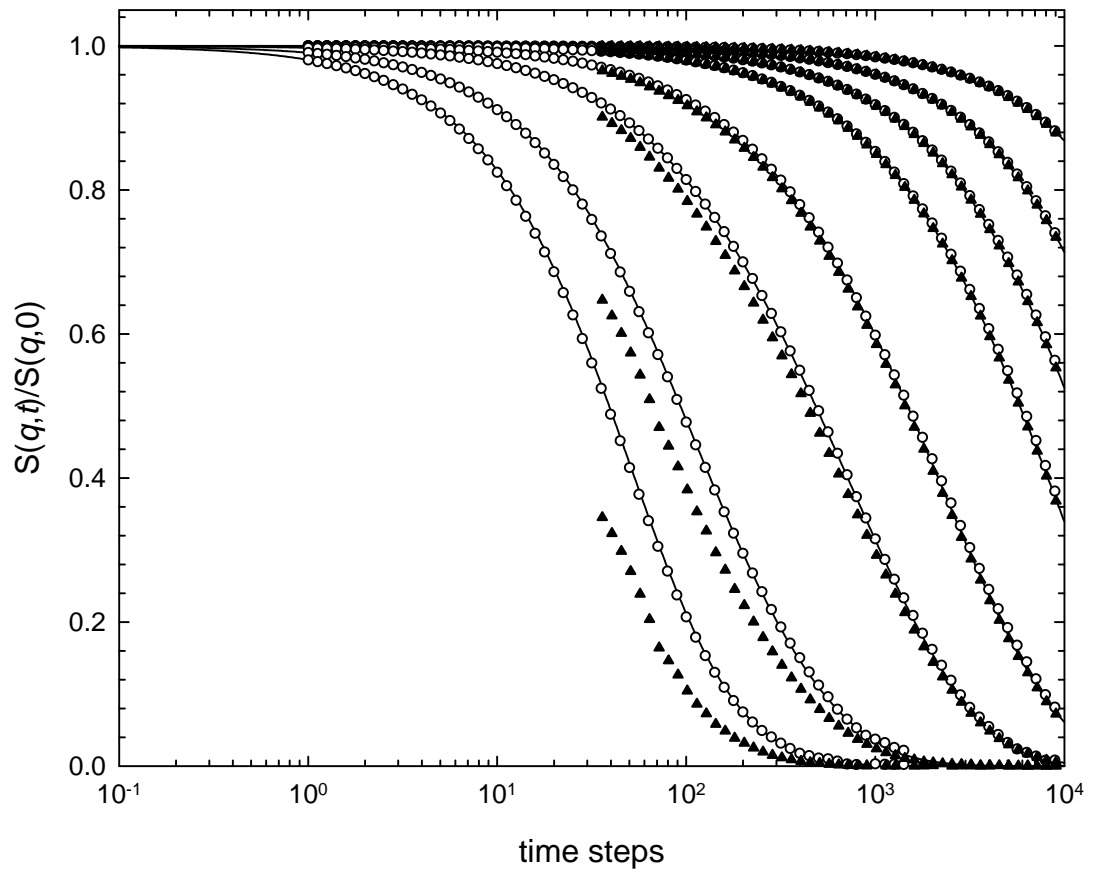
$I_r$  為旋轉新方向的次數。模擬與理論式(42)比較的結果如圖(七)所示，我們可以看到模擬表現出和理論同樣的特徵，但是稍微有些不同。比較理論與模擬最大的不同之處在於我們進行模擬時設定  $|\mathbf{R}_e| = \sqrt{N_e} b$  代表每段 entanglement length 相等，然而實際理論上  $\langle \mathbf{R}_e^2 \rangle = N_e b^2$  代表一個統計的結果，差異可能因此造成。雖然模擬與理論因上述理由無法完全一致，但是透過此模擬我們仍然可以表現出

Rouse-Mooney model 内含的物理形象(physical picture)。

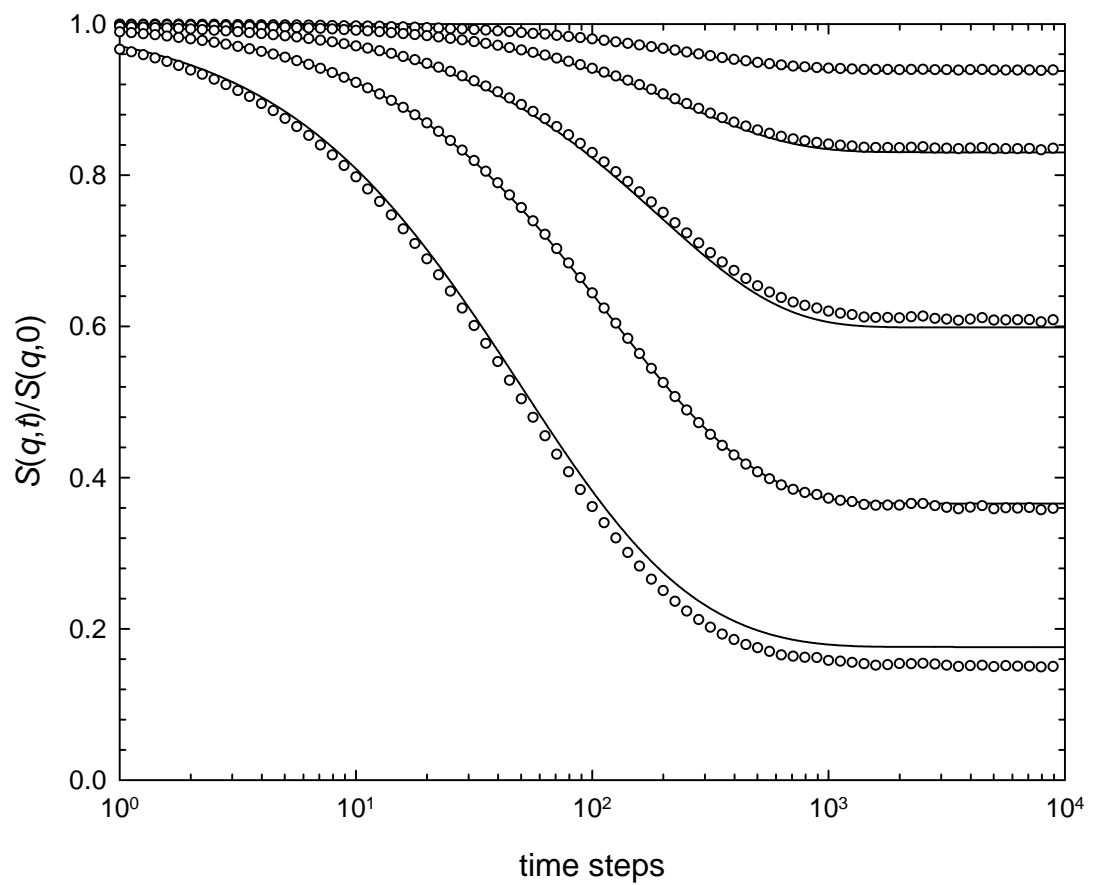




圖(五). End-to-end vector time correlation function 模擬(○)與理論式(68)(實線—)的比較。在此採用  $N_0=10$ 、 $b=1.0$ 、 $d=0.05$  與進行計算。在模擬時使用  $I = 2000 \times 15000$ 。



圖(六). 無糾纏的  $S(q,t)/S(q,0)$  模擬與理論的比較。實線(—)代表以  $N_0 = 15$ 、 $b = 1.255 \text{ nm}$  計算理論線式(33)。在模擬時  $I = 2000 \times 15000$ 。▲代表使用  $d = 0.3$  模擬的結果。○代表使用  $d = 0.05$  模擬的結果。由右到左分別代表  $q = 0.4$ 、 $0.6$ 、 $0.8$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ 、 $3.0$  與  $4.0 \text{ nm}^{-1}$ 。



圖(七). Rouse-Mooney model  $S(q,t)/S(q,0)$  模擬與理論的比較。實線(—)代表式(42) 利用  $N_e = 15$  ,  $b = 1.29 \text{ nm}$  ,  $d = 0.3$  計算。○代表模擬的結果( $I \times I_r = 6000 \times 1500$ )。 由上到下代表  $q = 0.3$  、  $0.5$  、  $0.8$  、  $1.0$  與  $1.5 \text{ nm}^{-1}$  。

#### 四、中子散射動態結構因子理論與實驗的比較

在前面的文章裡，我們探討了有關無糾纏與糾纏高分子的動態結構因子的理論表示式，並且已經先利用模擬的方式展示或驗證了其物理意義與正確性。這一章將進一步讓理論與實驗結果做比較。在做比較以前，我們必須先注意一些事項。當測量的  $q$  越大，代表所得到的高分子運動所代表的尺度越小運動越快。此時，有關於 glassy-relaxation( $\alpha$ -relaxation)的實驗現象開始被觀測到，高分子的運動不能夠再單純地以 Rouse model 敘述。因此，在大  $q$  時的中子散射實驗裡， $Z_d$  不再是定值，而會隨  $q$  變化。由於所探討的理論都是基於 Rouse segment 得到的。所以在比較前必須特別注意其適用  $q$  範圍。為了確認  $Z_d$  為定值的安全範圍，我們先以 PIB 樣品 [27]與 Rouse model 的比較了解有關於  $q$  範圍的問題。同時表示在此  $q$  範圍有關連續與不連續式子的通用性。之後再將這些基本的了解應用至含糾纏的 PVE[33]與 PEB-2[28]樣品實驗結果與 Rouse-Mooney model 的比較。我們將採用的中子散射實驗樣品之基本資料則可以參照表(一)。

Polymer	$T(K)$	$M$	$M_e[2]$	$M/M_e$	$K_\infty(\times 10^2)[2]$	$a$	$Z_d$
PIB	470	3870	5686	0.68	0.57	5.69	
PVE	418	$8 \times 10^4$	3091	25.88	0.66	4.53	0.238
PEB-2	509	$1.9 \times 10^5$	976	194.67	1.21	3.44	7

表(一) 中子散射實驗樣品的基本性質。 $a$  為流變值[2]， $Z_d$  為 incoherent 實驗的結

果[33],[28]。

#### 4.1 以 Rouse segment 為基礎所得理論之適用 $q$ 範圍

在圖(八)裡，PIB 樣品在不同  $q$  下的動態結構因子實驗結果，被用來與利用  $N_0 = 15$  及  $b = 1.255 \text{ nm}$  [9]計算不連續的式(33)得到的曲線比較。同時，連續的式(37)利用  $N_0 = 200$  及  $b = 0.3326 \text{ nm}$  計算得到的曲線也一併比較。在此  $N_0$  與  $b$  之值的選擇維持著式(57)與  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = 22.06 \text{ nm}^2$  的關係[2],[27]。我們已經提到過在大  $q$  時 Rouse model 將不符合實驗結果。因此，在這裡我們盡可能同時讓越多組小  $q$  的實驗與理論配合以得到  $Z_d$ 。結果在  $Z_d = 0.808 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  時，我們可以讓  $q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$  範圍的實驗結果同時得到緊密的配合，但在  $q = 1.5 \text{ nm}^{-1}$  處開始有些不合。這個配合的結果與 Richter 等人利用  $N_0 = 138$ 、 $b = 0.4 \text{ nm}$  與相同  $Z_d$  的計算的結果[27]一致。在  $q \leq 1.5 \text{ nm}^{-1}$  範圍，式(33)與式(37)的計算曲線非常一致，所以就實際的用途上可以採用連續的式子。即使連續與不連續的式子在  $q \approx 1.5 \text{ nm}^{-1}$  有少許不同，之後比較時，我們將只採用連續的式子。 $q \leq 1.5 \text{ nm}^{-1}$  可視為 Rouse theory 的安全範圍。在此範圍使用連續的式子比較並不是認為 Rouse segment 可以被表示為很小的 segment。我們只是表示在此範圍連續與不連續的效果相當。而有關連續式子裡  $N_0$  與  $b$  的選擇只是為了表示便利而選出的。我們發現只要保持  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N_0 b^2$  值不變而且以大於 50 的  $N_0$  值計算，除了在較大  $q$  值 ( $3.0 \text{ nm}^{-1}$  與  $4.0 \text{ nm}^{-1}$ ) 的結果外，曲線形狀幾乎無差別。



式(37)與式(45)皆為以 Rouse segment 為基本單位發展而來的式子。在本文中所出現的高分子之 Rouse segment 長度  $b$ ，根據我們的估算大約是跟 PIB 在同一尺度範圍(1.25~1.4 nm)。因此，在圖(八)中由式(37)與實驗結果成功配合所展現的範圍  $q < 1.5 \text{ nm}^{-1}$ ，對式(45)來說應該也是  $q$  的安全範圍。以下我們將對糾纏的實驗做分析。除了 PVE 樣品的  $q$  達到  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  外，所有的實驗都在  $q$  的安全範圍內，所以我們將以連續的式子與單一  $Z_d$  的方式討論。然而式(42)與式(45)計算得到的曲線其實有很小的差異(以下所要談的 PEB-2 系統來說，是在平台的範圍出現差異)，不過這個差異遠小於實驗數據的雜訊。

#### 4.2 糾纏樣品

在前面我們曾經提到過，由式(45)得到的中子散射理論曲線在  $qa = 1 \sim 5$  時，在  $0.1 < \mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5} < 4$  這段區域並沒有共處於式(50)上。然而，在文獻裡常只利用式(50)的曲線來處理這段區域中不同  $q$  值的實驗數據。

在圖(九)中，PVE 的中子散射實驗結果被用來與式(45)在不同  $q$  下的計算曲線做比較( $q$  的範圍從  $0.69 \sim 1.79 \text{ nm}^{-1}$ ，或是以流變實驗得到的  $a = 4.53 \text{ nm}$  [2] 表示時， $qa = 3.13 \sim 8.11$ )。在這裡我們使用連續的式子計算，使用  $N_e = 100$  與  $b = 0.453$  (可使得  $\sqrt{N_e} b = a = 4.53 \text{ nm}$ )。我們讓不同的  $q$  下的實驗與式(45)的理論曲線同時得到緊密的配合，以得到一個  $Z_d$  值 ( $0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。同時在圖(九)中，我們也表示出

了 Richter 等人利用式(50)與  $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  的比較結果[33]。實驗結果與式(50)的計算曲線在小  $q$  時 ( $q = 0.69$ 、 $0.89$  與  $1.06 \text{ nm}^{-1}$ ) 的配合還算一致，在大  $q$  時 ( $q = 1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$ ) 則可以觀察到有明顯的不同。因此，Richter 等人的比較必須針對不同的  $q$  變化  $Z_d$ ，使式(50)的曲線能夠與實驗配合。相對地，式(45)的曲線只須要利用同一個  $Z_d$  就能與不同  $q$  的實驗得到配合。在先前我們曾經描述過式(45)與式(50)間含有的微妙差異，因此我們將實驗結果與式(45)的曲線的比較改以  $q^2 (Z_d t)^{0.5}$  座標表示，如圖(十)。在  $0.2 < q^2 (Z_d t)^{0.5} < 3 \sim 4$  區域中，實驗點雖然有些雜訊，但仍然能夠看到實驗點當  $qa$  越小就越偏向快的一方，就如同式(45)理論線所表現出的趨勢一般。爲了說明此含統計雜訊(statistical noise)的結果，我們以下將對實驗結果採用更仔細的分析方式。

當我們在分析高分子的中子散射實驗結果時，必須特別注意到兩個重點：(1) 是否高分子的分子量已經超過了  $M_e$ ，使得糾纏的作用產生。(2) 是否有如圖(八)所顯示的基於 Rouse segment 的理論(包括式(37)與式(45))在大  $q$  處的不合用的情況出現。式(45)與式(50)之間的差別是一項有關糾纏的問題。爲了比較實驗點與理論線的一致性，我們可以用實驗值與理論值相除得到的比率值(ratios)來表現。比率值越接近 1 代表實驗與理論有著越好的相關性(correlation)。我們在圖(十一)表示出了，在不同  $q$  時，實驗點對式(45) ( $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )，以及對式(50) ( $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ ) 的相關性比較。一般說來，實驗在對式(45)的比較時，我們應該調整  $Z_d$ ，使得所有不同  $q$  的結果以此  $Z_d$  計算時，比率值的平均爲 1。不過，

以 Rouse segment 為基礎所得之理論會隨著  $q$  值變大而逐漸失準 (見圖(八))，而  $q = 1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  處於一個曖昧難以判斷的範圍內。因此，在圖(十一)中我們採取調整  $Z_d$  只讓比較小的四個  $q$  得到之比率值平均為 1 的方式，而得到了  $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ 。在圖(九)與圖(十)比較中所用的  $Z_d (= 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1})$  就是由此方式得來。以這樣的方式，式(45)在  $q = 1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  時，以 Rouse segment 為基礎之理論若存在一些可注意到的偏差，將得以展示出來。相對於式(50)在  $q = 1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  的比較中(圖(十一)的右側)所顯示出的相當偏差，很明顯利用式(45)做的比較相關性比較好，只在  $q = 1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  時有一些可注意到的小偏差出現。這些小偏差的程度與之前對無糾纏 PIB 樣品的比較中，在類似的  $q$  範圍內( $1.5 \sim 2 \text{ nm}^{-1}$ )所觀察到的偏差很類似。所以在圖(十二)中，我們以類似的方式將 PIB 實驗結果與式(37)比較之比率值與 PVE 的結果比對。圖(十二)裡可以看到 PIB 在前四個小  $q$  所得到的比率值同樣為 1，而且在  $q = 1.5$  與  $2 \text{ nm}^{-1}$  所展現的偏差趨勢很類似。此外，由式(45)與動態結構因子實驗配合得來的  $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  和用式(56)分析 incoherent 的中子散射實驗結果(將結果對式(56)做 least-squares fittings)所得的  $Z_d = 0.238 \pm 20\% \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ ，兩者非常接近。Richter 等人在小  $q$  時利用式(50)與實驗配合得到的  $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  明顯地比上述的兩個  $Z_d$  偏大。所以，經由以上的對 PVE 與 PIB 的分析可以說明，當在  $t < \tau_1^e$  時，式(45)應用於糾纏系統的效果等同於式(37)應用於無糾纏系統的效果。另外，PVE 樣品實驗與式(45)的比較為我們在章節 2.5 中所討論的在  $5 > qa > 1$  範圍式(45)與式(50)所存在的差異提供了實際

的證據。Richter 等人利用式(50)分析 PVE 樣品實驗得到  $Z_d$  對  $q$  變化關係，並認為這是因為高分子的運動由 Rouse dynamic 區域跨越(crossover)到  $\alpha$ -relaxation 區域所造成的結果，我們在上面的分析結果並不支持這種說法。

在有關 PVE 樣品的圖(九)~(十二)中，我們用流變實驗得到的  $a$  去計算式(45)的曲線。在  $t \ll \tau_1^\circ$  到  $t < \tau_1^\circ$  的範圍，曲線形態對於  $a$  的微小改變並不敏感。因此，如果以平台區域對式(45)曲線配合，得到  $a$  值有大約 20% 的可能偏差，並不會影響到此結論。

$a$  對  $t < \tau_1^\circ$  範圍曲線的影響，不像  $a$  對在  $t > \tau_1^\circ$  後產生的平台之影響那麼強力。因此，現在我們把焦點放到實驗產生的平台區域上，調整式(45)中的  $a$  值，使理論能夠與實驗配合。在圖(十三)，509K 的 PEB-2 樣品的中子散射結果被用來與式(45)以  $a = 4.0 \text{ nm}$  計算的曲線作比較。這個  $a$  值相較於在 413K 流變實驗所得到的  $a = 3.44 \text{ nm}$ ，大了約 16%。比較時，我們採用由 incoherent 實驗得到的  $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ 。在以上所敘述的狀況下，理論與實驗的比較顯示出有四個特徵：

- (1)在短時間範圍內，不同  $q$  的實驗點群聚在由式(45)理論線所形成的區域裡。因為在短時間範圍內的實驗點太少，所以在這裡無法像 PVE 一樣做分析，去說明關於式(45)與式(50)在此區域內的差異。然而，即使實驗點包含一些雜訊，實驗點並沒有與之前 PVE 的討論結果不一致。
- (2)在  $q$  值為  $0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  可以很清楚看到圖中有一段急遽下跌的曲線，而且在開始下降的位置，實驗與理論所預測的相符合。
- (3)在長時間  $t > \tau_1^\circ$  區域產生的平台，其高度與其對  $q$  的分佈可以由理論成功地預

測。平台高度只與無因次的  $qa$  值有關。觀察圖(十三)中，兩個最大  $q$  ( $0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$ ) 所形成的平台間形成一個間隔，此間隔的寬度變化與相對應的  $qa$  大小有關。也就是說，如果我們將  $q$  保持固定，只調整  $a$ ，只要  $a$  差了約 20% ( $q$  在  $0.96$  與  $1.15$  差 20%)，便能夠產生這樣大的間隔出現。所以，讓實驗與理論對於各個  $q$  所形成的平台配合，代表高解析度的  $a$  值決定。(4) 儘管實驗點有雜訊的影響，在不同  $q$  值下，實驗值陡降至平台所形成之轉彎點，其位置與式(45)所描述的大致相符。理論線曲線的彎角比實驗值的來得陡。實驗值在轉彎處的點比起理論線偏高，此偏差於不同  $q$  值看來顯得相當一致而且具有系統性。在長時間時，實驗值逐漸趨近於理論計算的平台。由以上所列出的特徵可以看到，Rouse-Mooney model 的確掌握到了動態結構因子曲線由鬆弛到趨於平台現象其中所表示的基本運動機制。而其中的系統性偏差可能是因為此 model 並不完美所造成的。由圖(十三)可以看到，實驗的彎曲位置在比  $t = \tau_1^\circ$  稍微長一點的時候產生，而且偏高的實驗值大概在  $t = \tau_1^\circ$  左右開始發現。由這樣的偏差看來，如果有方法能夠對這個 model 做改進，這個方法應該會讓 Rouse-Mooney model 中最慢的 mode 最先受到影響，並使得此 mode 的 relaxation time 增長。

由 extended reptation theory 分析  $G(t)$  的實驗結果，代表 Rouse-Mooney model 的  $\mu_A(t)$  作用到了尾聲時，entanglement links 不再固定，代表相鄰 strands 間 segments 平衡過程的  $\mu_X(t)$  緊接著開始作用，使得 modulus 繼續降低。 $\mu_X(t)$  的鬆弛作用會使得  $G(t)$  由  $\rho RT / M_e$  ( $\mu_A(t)$  的末端) 降至  $4\rho RT / 5M_e$ 。 $\mu_X(t)$  的 relaxation time  $\tau_X$ ，

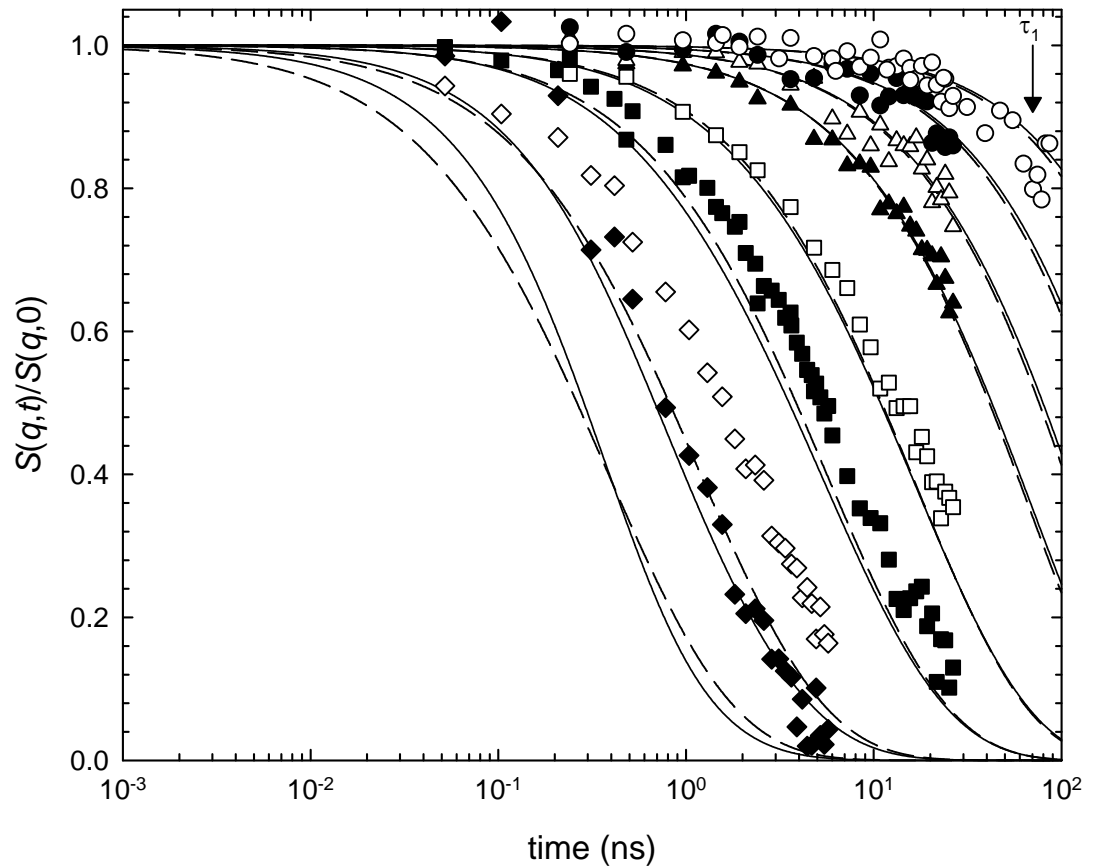
就如式(27)所示，隨分子量減少而線性地減少。爲了估計  $\mu_A(t)$  與  $\mu_X(t)$  作用的相對時間範圍，我們可以將  $\tau_1^e$  與  $\tau_x$  的比例表示爲：

$$\frac{\tau_x}{\tau_1^e} = \frac{0.55KMM_e}{K'M_e^2/3} = \frac{1.65M}{R_K M_e} \quad (83)$$

在這裡我們所討論的 PEB-2 樣品分子量爲  $1.9 \times 10^5$ ， $M/M_e$  值到了約 200(見表一。)所以可讓  $R_K$  以 3.3 估算。經由式(83)計算後，得到  $\tau_x$  約大於  $\tau_1^e$  100 倍。所以，來自於  $\mu_X(t)$  的影響在遠大於中子散射的實驗時間窗範圍外才會作用。換句話說，分子量爲  $1.9 \times 10^5$  的 PEB-2 樣品爲一充分糾纏的系統，其中子散射的實驗結果可以直接用式(45)比較。實際上，當觀察一系列分子量不同的 PEB-2 樣品中子散射實驗[34]時，可以發現如果分子量低到某一程度，實驗在不同  $q$  值形成的平台高度都會開始隨分子量減少而降低。這樣的特徵便是受  $\mu_X(t)$  的作用所造成。 $\mu_X(t)$  的作用會使得固定點的假設鬆動，而且隨分子量減少效用更明顯。下面就對  $\mu_X(t)$  如何影響中子散射實驗稍做說明。以測量  $G(t)$  的實驗看來，在  $t=0$  時所引發的形變(strain)會造成相鄰 entanglement strands 間張力與 segments 密度的不平衡。此時， $\mu_X(t)$  所表示的作用爲不平衡狀態趨於平衡的過程。而在中子散射實驗中，系統處於平衡的狀態， $\mu_X(t)$  表示的則是相鄰 entanglement strands 間張力與 segments 密度的動態 fluctuations。當  $\mu_X(t)$  開始作用時，將所有 entanglement strands 視爲獨立而且相互無關的假設將不再適用。在這樣的情況下，本來限制於在單一 entanglement strand

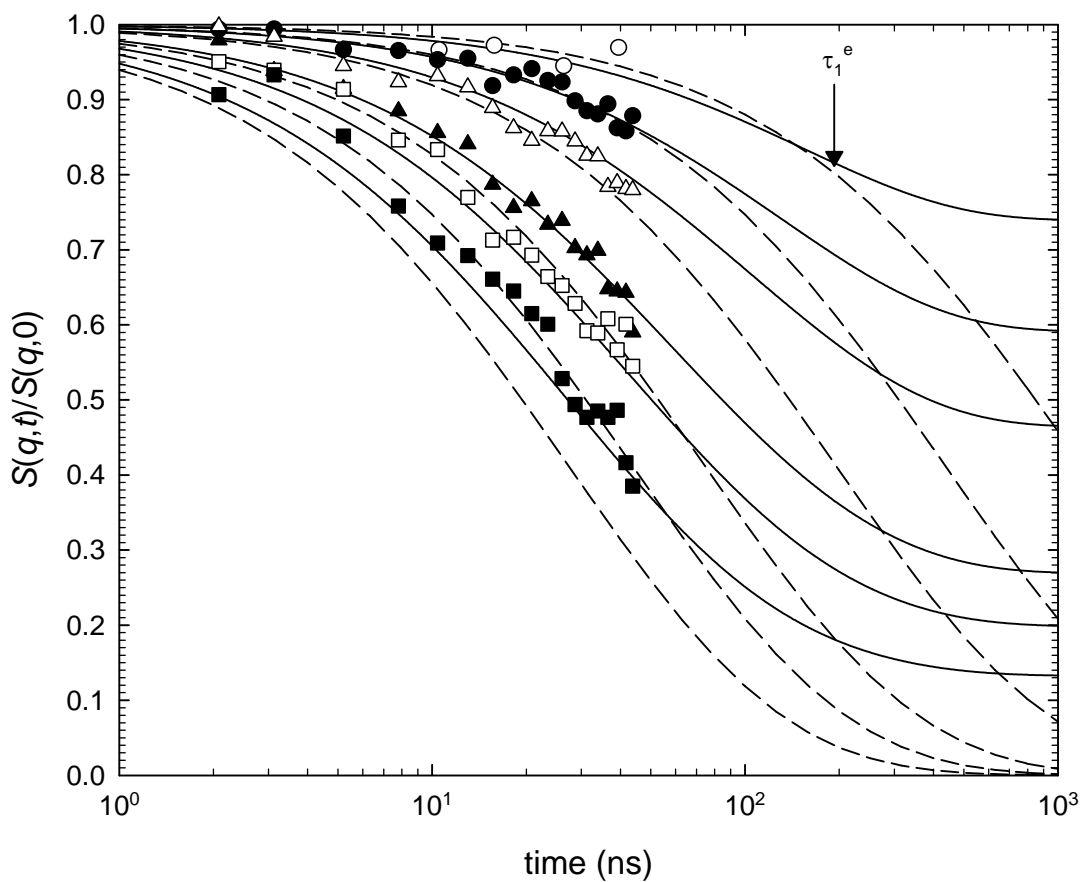
內的高分子運動之 normal modes，將會與相鄰的 entanglement strands 相互作用 (couple) 產生新的運動 modes。這些新的運動 modes 比起 entanglement strand 內的 modes 有較長的 characteristic time，而且其動態的長短尺度，超過 entanglement length( $a$ )。我們可以看到分子量為  $12.4 \times 10^3$  的 PEB-2 樣品([34]中分子量最小者)，由式(83)估算， $\tau_x$  大約只大了  $\tau_1^\circ$  六倍。 $\mu_x(t)$  應該已經可以在中子散射實驗的時間窗內造成影響。所以，就如我們所預期的，平台高度降低的現象在分子量為  $12.4 \times 10^3$  的樣品可以很清楚的被觀察到[34]。如果繼續考慮有關 contour length fluctuation 的過程  $\mu_B(t)$ 。 $\mu_B(t)$  的 characteristic time  $\tau_B$ ，會隨分子量平方增加。所以透過與式(83)相當的估計，在分子量為  $12.4 \times 10^3$  的樣品  $\tau_B$  比  $\tau_1^\circ$  大了五十倍。相較於  $\mu_x(t)$ ， $\mu_B(t)$  對於平台高度降低的現象僅是一個比較次要的影響



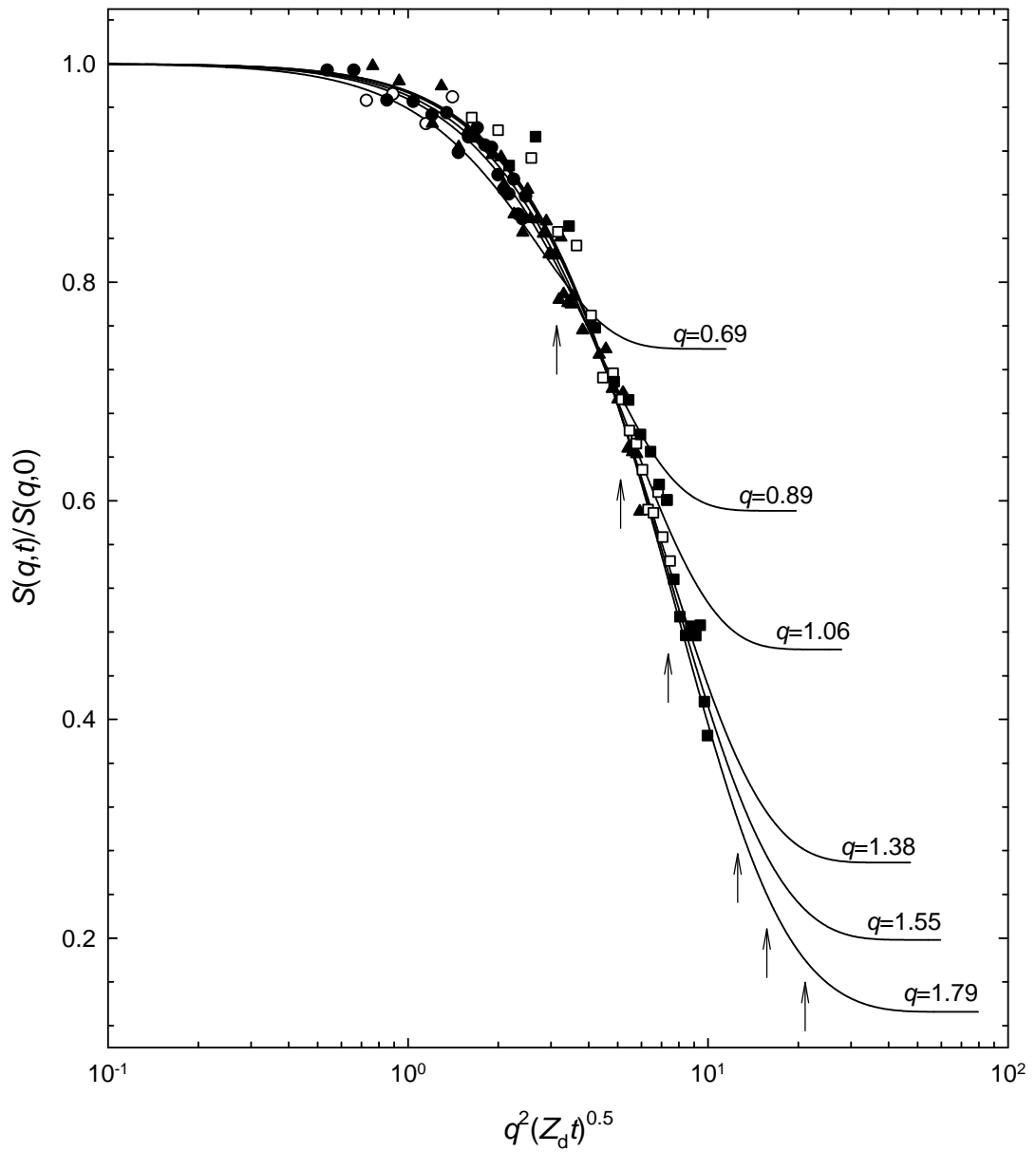


圖(八). PIB 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論的比較。○、●、△、▲、□、■、◇與◆代表  $q = 0.4$ 、 $0.6$ 、 $0.8$ 、 $1.0$ 、 $1.5$ 、 $2.0$ 、 $3.0$  與  $4.0 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實線(—)代表不連續的理論線(33)利用  $N_0 = 15$ ， $b = 1.255 \text{ nm}$  (使得  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = 22.06 \text{ nm}^2$ )。虛線(---)代表連續的理論線(37)利用  $N_0 = 200$ ， $b = 0.3323 \text{ nm}$  ( $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = 22.06 \text{ nm}^2$ )。  $Z_d = 0.808 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ 。  $\tau_1$  於箭頭所示位置。

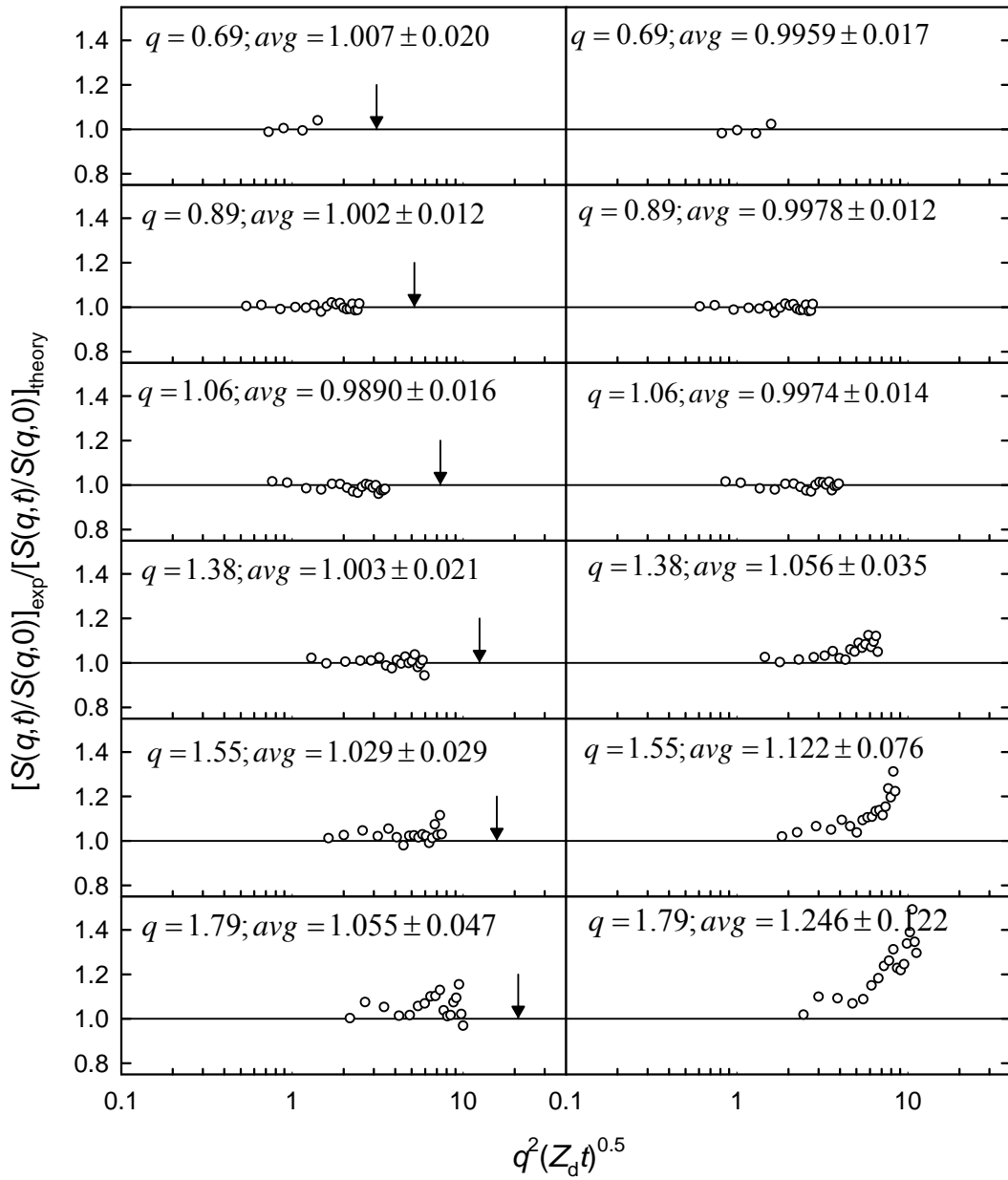




圖(九). PVE 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論的比較。○、●、△、▲、□與■代表  $q = 0.69$ 、 $0.89$ 、 $1.06$ 、 $1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實線(—)代表理論線(45) 使用  $N_0 = 100$ ， $b = 0.453 \text{ nm}$  (使得  $a = 4.53 \text{ nm}$ ) 以及  $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  得到。虛線(---)為式(50) 使用  $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  得到。箭頭標示  $\tau_1^e$  的位置。



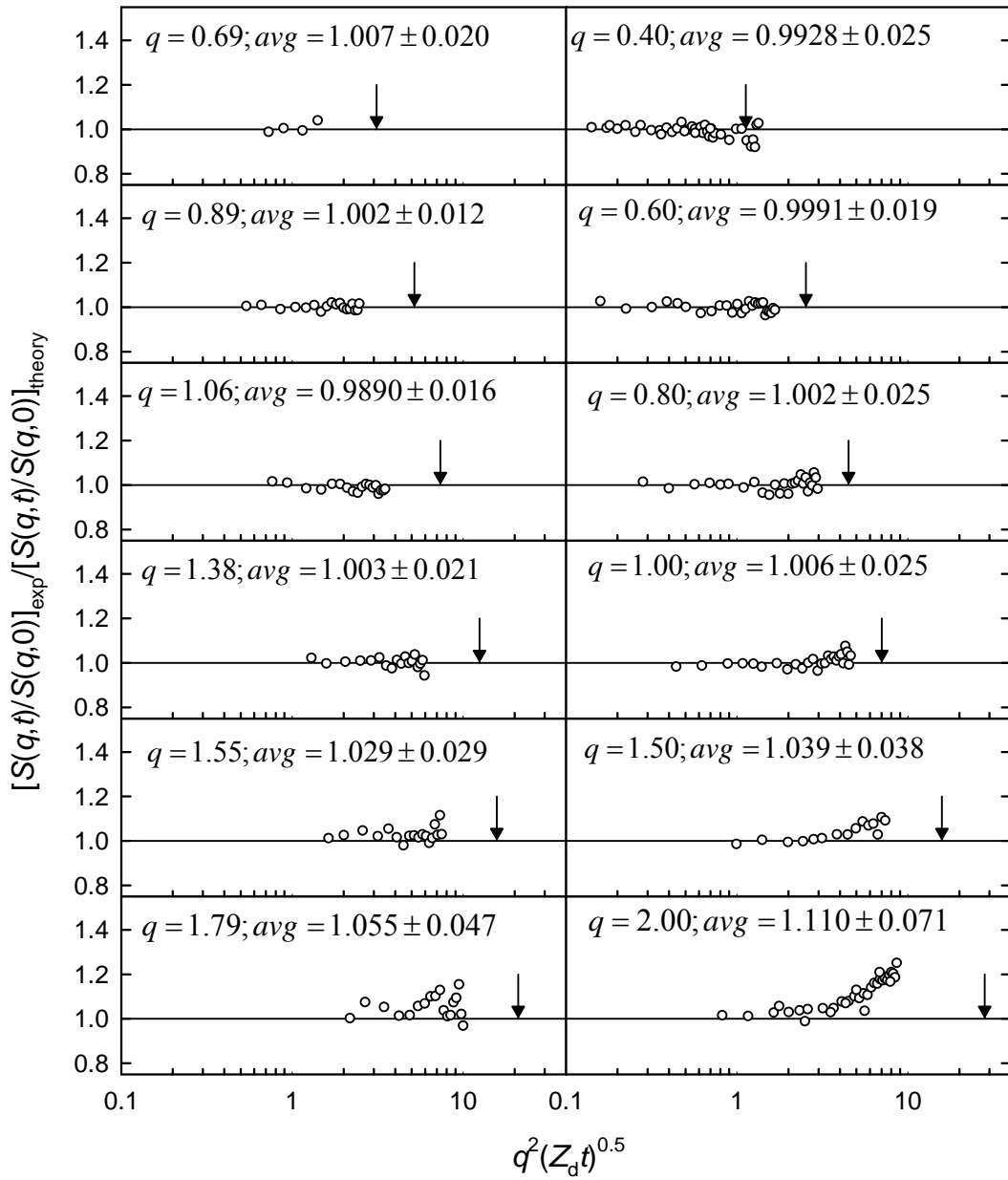
圖(十). PVE 樣品實驗結果以  $q^2 (Z_d t)^{0.5}$  為座標表示 ( $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。○、●、  
 $\triangle$ 、 $\blacktriangle$ 、 $\square$ 與 $\blacksquare$ 代表  $q = 0.69$ 、 $0.89$ 、 $1.06$ 、 $1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實  
 線代表式(45) 使用  $N_0 = 100$ ， $b = 0.453 \text{ nm}$  的結果。箭頭由上到下分別標示在  
 $q = 0.69$ 、 $0.89$ 、 $1.06$ 、 $1.38$ 、 $1.55$  與  $1.79 \text{ nm}^{-1}$  相對應的  $q^2 (\tau_1^e t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$  的位置。



圖(十一). PVE 樣品實驗與理論值相除值的比較， $[S(q,t)/S(q,0)]_{\text{exp}} / [S(q,t)/S(q,0)]_{\text{theory}}$ 。

左半部是基於式 (45) ( $Z_d = 0.2214 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ ); 右半部則是基於式

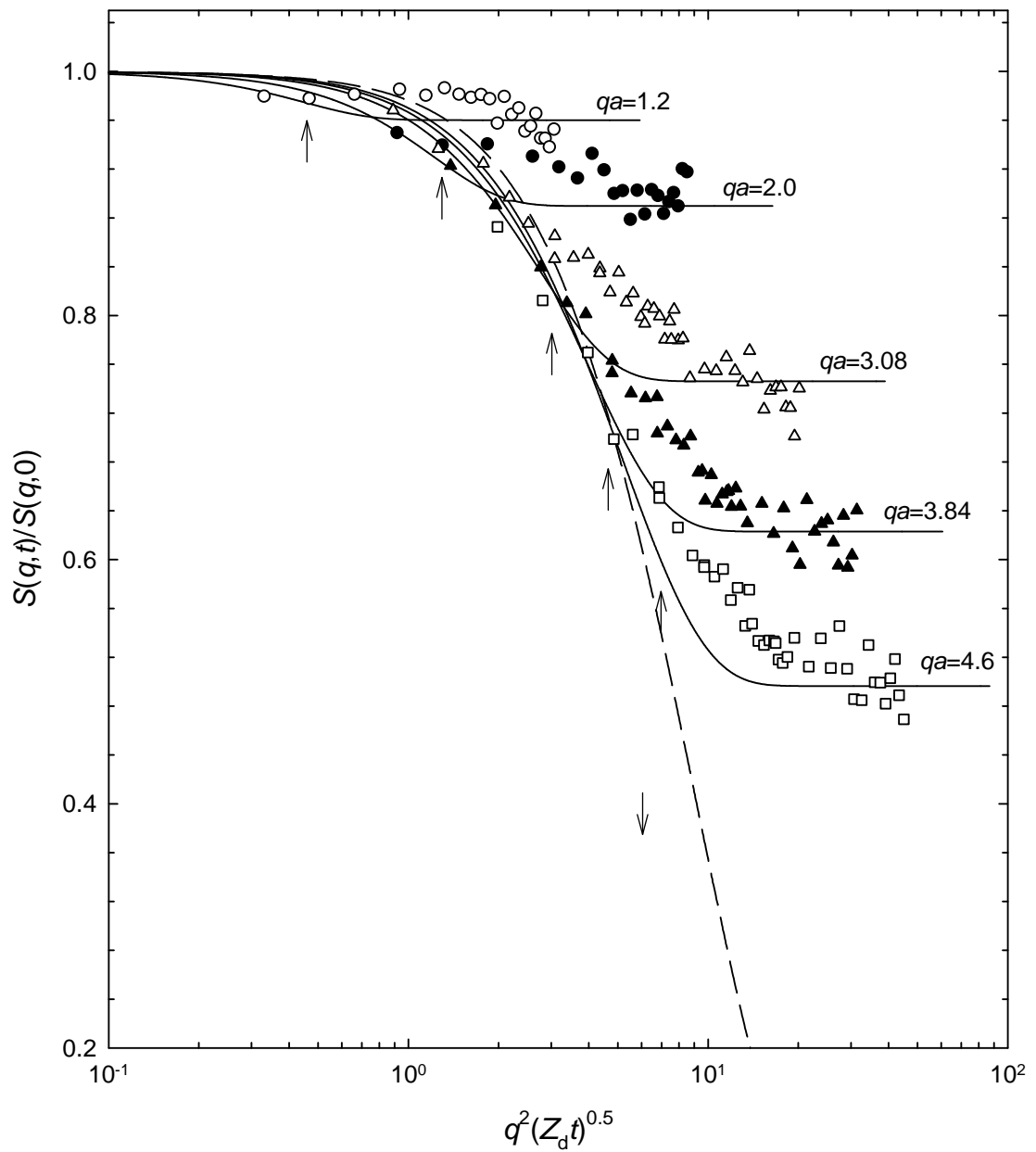
(50) ( $Z_d = 0.28 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。箭頭標示為所對應  $q^2 (\tau_1^c t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$  的位置。



圖(十二). PVE 樣品與 PIB 樣品實驗與理論值相除比較  $[S(q,t)/S(q,0)]_{\text{exp}}/[S(q,t)/S(q,0)]_{\text{theory}}$ 。

左半部為 PVE 的結果與圖(十一)相同。右半部為 PIB 實驗值和以式(37)利用

$Z_d = 0.808 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$  計算之值比較。右半箭頭為 PIB 的  $q^2(\tau_1 t)^{0.5} = q^2 R^2 / \pi$  所在位置。



圖(十三). PEB-2 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論以  $q^2(Z_d t)^{0.5}$  為座標之比較 ( $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。○、●、△、▲與□代表  $q = 0.3$ 、 $0.5$ 、 $0.77$ 、 $0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實線(—)代表式(45)之理論線 ( $N_0 = 100$ ,  $b = 0.4 \text{ nm}$ ,  $a = 4 \text{ nm}$ )。虛線(---)為式(50)的結果。箭頭標示  $\tau_1^e$  的位置。箭頭由左到右分別標示在  $q = 0.3$ 、 $0.5$ 、 $0.77$ 、 $0.95$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  的  $q^2(\tau_1^e t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$ 。朝下箭頭標示  $q^2(\tau_q t)^{0.5} = 6$ 。

## 五、討論

### 5.1 隨 $q$ 所分佈的平台與 boundary conditions

假想一實驗系統，系統內的每條高分子含有  $N_0$  個 Rouse segments。如果能將每條高分子個別限制在直徑為  $a = \sqrt{N_0}b$  的範圍內，而且其運動維持著 Rouse model 的方式。由此狀態可以得到新的動態結構因子的理論表示式：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{N_0} \sum_{m=1}^{N_0} \sum_{n=1}^{N_0} \exp \left( -\frac{\mathbf{q}^2}{6} |m-n|b^2 - \frac{2\mathbf{q}^2 N_0 b^2}{3\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \cos \left( \frac{mp\pi}{N_0} \right) \cos \left( \frac{np\pi}{N_0} \right) \left[ 1 - \exp \left( -\frac{t}{\tau_p} \right) \right] \right) \quad (84)$$

因為此系統表示 Rouse 運動受到範圍限制，所以可讓式(37)中  $D_G = 0$  得到式(84) (無擴散作用)。式(84)與式(45)很相似，只要將式(45)的  $N_e$  以  $N_0$  取代，sin 項以 cos 項取代即可得到。就如章節 2.4 中所推導的結果，在  $t \ll \tau_1^e$  或  $\tau_1$  (當  $N_e$  與  $N_0$  相同，使  $a = \sqrt{N_e}b = \sqrt{N_0}b$  時， $\tau_1^e$  與  $\tau_1$  也相同)範圍，當  $q^2 a^2 \gg 1$  時，式(45)與式(84)都會趨近式(50)。我們在圖(二)與圖(四)中可以看到， $\sim 7 > qa > \sim 1$  的範圍，式(84)對  $q$  所表現的平台高度分佈明顯與式(45)不同。由圖(四)中可以看到式(45)與式(84)會從相反的方向趨近至式(50)。要探討造成此現象的原因可以先回到做近似處理前的式(48)與式(47)。在式(48)與式(47)中， $\cos((n+m)p\pi / N_e)$  與  $\cos((n+m)p\pi / N_0)$  差了一項

正負號，如果  $N_0 = N_e$  會使上述的兩項相等。所以在計算時，式(45)會因多減一項較小，式(84)則會因多加一項較大，因此造成式(45)與式(84)會由相反的方向趨近至式(50)(推導式(50)的近似時，直接省略此  $\cos$  項，因此位於中間)。在章節 4.2 裡我們已經介紹了式(45)可以成功地與實驗配合。所以很明顯地，式(84)與實驗結果相差甚遠。式(45)與式(84)在圖(二)與圖(四)中所展現的差異說明了，Rouse-Mooney model 所表現的末端固定之 boundary conditions，對於解釋實驗中平台現象的產生是一項關鍵要素。只有表現出高分子受到限制，對於隨  $q$  所分佈的平台現象來說，並不是一個充足的原因。由這個結論可以很合理地引導至 Doi 與 Edwards 所描述的高分子延著 entanglement links 滑動的運動機制。這是因為糾纏高分子受形變至完全鬆弛的過程中，高分子鍊是不會進行斷再接上的過程 (break-and-link process)。有關高分子黏彈性的廣泛研究[2]~[5],[12],[21],[22],[23]，其中包括對於與非線性黏彈性有關之 damping function 的成功預測[5],[17],[18],[19]，已經對 Doi 與 Edwards 所描述的 slip-link model 提供了充分的證據。在此我們對中子散射實驗的分析結果則可以進一步對此機制提供微觀上的說明。

### 5.1 與其他現有 model 的比較

除了式(45)代表的 Rouse-Mooney model 以外，de Gennes[35]、Ronca[36]與 des Cloizeaux[37]曾經發表過有關糾纏單獨鍊之動態結構因子的理論。由這些理論與實驗的比較，各有不同的成功度[28],[31],[39]。三個理論中對於 entanglement length  $a$  的

判斷，以 de Gennes 的理論得到的  $a$  最接近流變值，所以 de Gennes 的理論最常被應用於分析文獻中的實驗結果。因此，我們將著重於 de Gennes 的理論與式(45)的比較。

de Gennes 的理論與式(45)基於不同的出發點，以下指出兩個明顯的不同處。(1) 相對於式(45)中每個 entanglement strand 末端固定的 boundary conditions 的假設，de Gennes 理論則在分子鍊兩端維持著一張力。就如在章節 1.2 裡我們對 Doi 與 Edwards 理論所做的敘述，必須有大小為  $3k_B T/a$  的張力以維持 slip-link model 中 primitive chain 長度為  $L = \langle \mathbf{R}^2 \rangle / a$ 。de Gennes 的理論將 primitive chain 上 segments 密度的平均定為  $N_0 / L = N_e / a = N_e^{0.5} / b$ ，並且考慮延著 primitive chain 上 segments 密度的 fluctuations。這樣的作用 de Gennes 稱之為 local reptation。de Gennes 所考慮的這個過程，在物理意義上，與在 extended reptation theory 中引起  $\mu_x(t)$  與  $\mu_B(t)$  的運動過程很類似。如果鍊充分糾纏，local reptation 在 de Gennes 的理論裡被認為是引起可在 coherent scattering 中觀察到的單一糾纏鍊之主要運動。Rouse-Mooney model 與 de Gennes 的理論中，糾纏高分子在時間夠長時都會因為 reptation 的作用使得 primitive chain(或管 tube)的形態完全亂化(randomize)。兩者間最主要的差別在於，前者著重於 primitive chain 內一段 entanglement length 的運動，相對的，後者則討論超過一段 entanglement length 尺度的運動。在 de Gennes 的物理圖像中，slip-link 的結構與高分子開始滑動(slippage)前的 Rouse-Mooney model 運動過程(包括垂直於 primitive chain 的鍊運動)都被忽略。(2) de Gennes 的理論主要假設範圍



$q^2 a^2 \ll 1 \ll q^2 R^2$ ，這個範圍被利用於推導理論時幾個步驟的近似處理(見附錄 B)。

這個假設與忽略探測  $qa > 1$  範圍時垂直於 primitive path 的鍊運動(發生於一個 step length 內)一致。在 de Gennes model 裡，任何有關於 entanglement length ( $a$ ) 的資訊則必定會因為理論牽涉到 primitive-chain length ( $L$ )。

經由以上的概念，de Genne 推導得到動態結構因子之理論表示式為[35](詳見附錄 B)：

$$\frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q}, 0)} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{q}^2 a^2}{36}\right) \right] \exp\left(\frac{t}{\tau_q}\right) \left[ \operatorname{erfc}\left(\left(\frac{t}{\tau_q}\right)^{1/2}\right) \right] + \exp\left(-\frac{\mathbf{q}^2 a^2}{36}\right) \quad (85)$$

其中  $\operatorname{erfc}(x)$  代表 complementary error function。並且：

$$\tau_q = 36 / Z_d \mathbf{q}^4 \quad (86)$$

可以看到式(85)主要是由兩個部份構成。其中一部分與時間有關，在時間項含有一固定不隨  $a$  變化的特徵時間  $\tau_q$ ，式(85)由此部分敘述在短時間區域對時間的鬆弛現象。另一部分(creep term)則與時間無關，此部分反應了糾纏樣品在長時間處所表示的平台現象。

我們讓 PEB-2 樣品的實驗結果和式(85)的比較，同時也與式(50)做比較，並將比較結果於圖(十四)表示。在這個比較中，對於不同的  $q$  採用相同的  $Z_d$  值

( $= 7 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )[28],[38]與  $a$  值( $= 4.9 \text{ nm}$ )計算式(85)，這些數值是來自 Wischnewski 與 Richter 對實驗的最適配合的結果[28]。在這裡所用的  $Z_d$  與在圖(十三)中式(45)所用的相同，都是來自 incoherent 實驗的結果。對  $a = 4.9 \text{ nm}$  來說，在圖(十四)裡表示的  $qa$  範圍是 1.47 到 5.64;我們可以注意到此範圍並不在 de Gennes 理論的適用的範圍  $q^2 a^2 \ll 1 \ll q^2 R^2$  內。這代表一基本上的不一致性，使得以 de Gennes 理論分析實驗結果的可信度大為降低。

在圖(十四)中，de Gennes 式子的特徵時間處在固定的位置  $q^2 (\tau_q t)^{0.5} = 6$ 。相對地，在圖(十三)中，Rouse-Mooney model 最低 mode 之特徵時間的位置(表示為  $q^2 (\tau_1 t)^{0.5} = q^2 a^2 / \pi$ )，則會隨  $q$  增加向右移。這些特徵時間的位置我們在圖(十三)與圖(十四)裡以箭頭標示。在  $0.1 < Z_d < 1 \sim 4$  的範圍內，式(45)的曲線會隨  $q$  增加逐漸向式(50)靠近，而 de Gennes 式子則會隨  $q$  增加逐漸偏離式(50)。這樣的對比顯示出 de Gennes 理論在長時間與短時間範圍間有一個隔閡。Richter 等在數年前曾經提到此問題[38]，並認為 de Gennes 的式子不能用來決定  $Z_d$  值，因為它忽略了短時間區域不受糾纏限制的 Rouse 運動(short-time unrestricted Rouse motion)。因此，Richter 等以式(50)比較實驗結果以判斷 de Gennes 式子所須的  $Z_d$  [28],[39],[40]，並且將實驗和 de Gennes 式子比較的重點放在長時間範圍所發生的平台現象上。由式(50)與式(45)得到的  $Z_d$  之間的差別，我們已經在 PVE 樣品的分析裡說明過了。在這裡所討論的隔閡很可能就是造成圖(十四)中，實驗值在短時間區域內比 de Gennes 式偏高的原因。同時，de Gennes 的 relaxation 項的效應作用時間很久，會對平台區域產生

貢獻。所以，在  $q = 0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  就可以看到 de Gennes 式於長時間範圍計算得到的曲線，明顯比實驗值來得不平坦。此外，我們注意到 de Gennes 式對不同時間與不同  $q$  下實驗值所展現的偏差趨勢不一致。換言之，偏差趨勢不像式(45)對不同  $q$  實驗的比較所顯示出的系統性偏差。實驗與理論偏差趨勢不一致應和分析實驗結果所表現出的  $qa$  範圍與 de Gennes 理論本身限制的  $qa$  範圍，兩者明顯不一致有關。

就如圖(三)所表示，式(45)能夠自然地轉換至式(50)，使我們能夠將全範圍的動態結構因子曲線統合為 reduced Rouse variable  $\mathbf{q}^2 (Z_d t)^{0.5}$  的函數。這個特點是其它的理論所未見的。這樣所展現出的全範圍成了一個架構(圖像)，使得不同  $q$  範圍之中子散射曲線可在一致性下尋找其方位並加以研究。

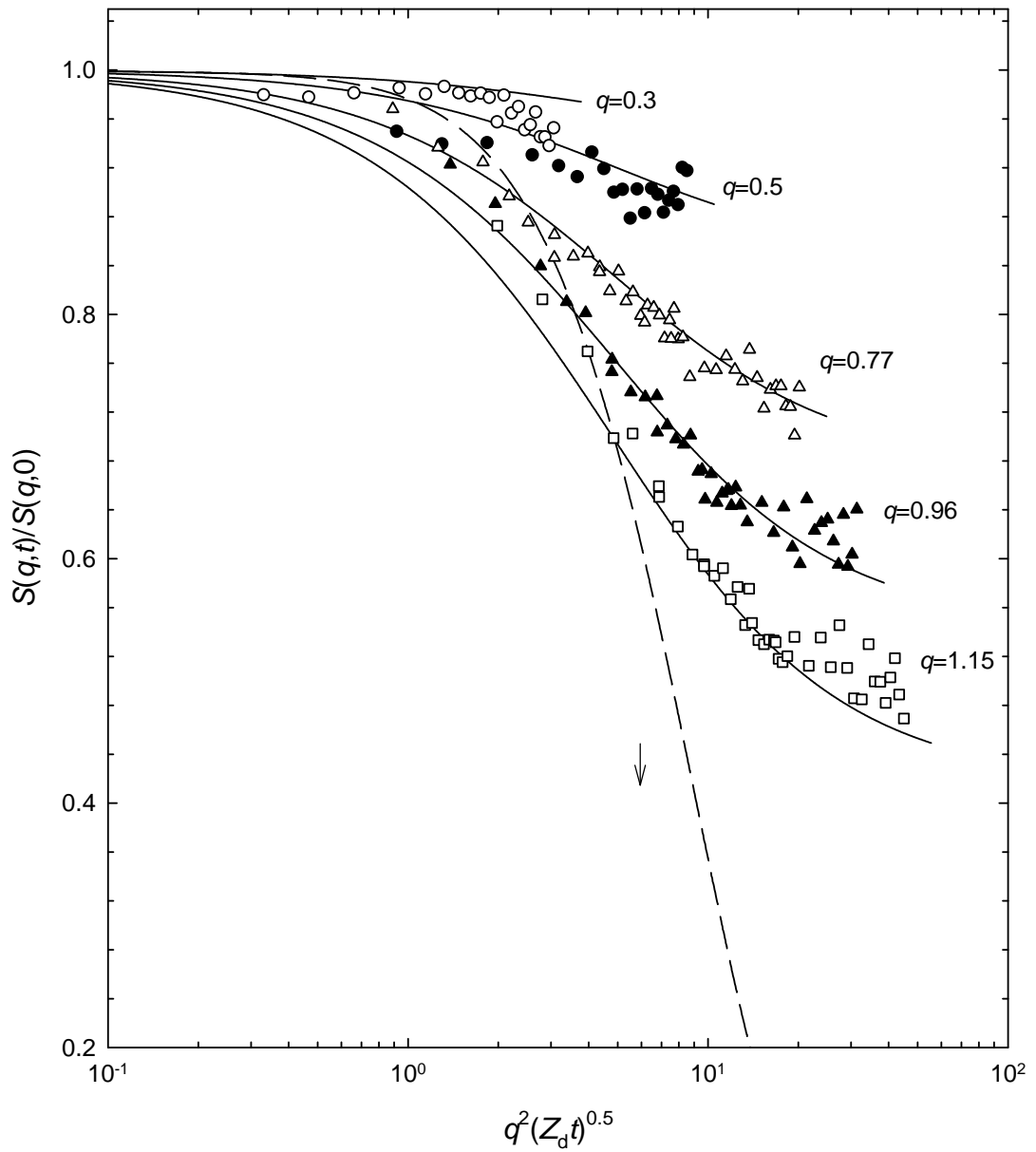
除此之外，用式(45)的分析可以直接由過去以 extended reptation theory 對高分子黏彈性的分析研究得益。我們可以注意到，推導式(45)的 Langevin equation 與推導過程和 extended reptation theory 中  $\mu_A(t)$  所用到的相同。這點使得我們能夠讓  $\tau_1^e (= 2\tau_A^1)$  的大小與 extended reptation theory 裡其它比較慢的過程  $\mu_X(t)$ 、 $\mu_B(t)$  與  $\mu_C(t)$  所代表的 relaxation time 做比較。這樣的比較，使得在式(45)為分析架構下，較慢的運動過程如何對動態結構因子曲線造成影響，能夠被估算出來。就如之前所表示，當分子量低到某一程度時， $\mu_X(t)$  為引起平台高度隨分子量減少而降低現象的主要原因。

由  $G_N$  計算得到的 entanglement length  $a$  已經被認為是糾纏現象的重要特徵量。這已經被確立於每  $a^3$  體積所含的 entanglement strands 數( $n_e$ )為一普遍性的常數

上[2],[41],[42]。由  $G_N$  所得到的  $a$  與散射實驗測量  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  所得到的  $K_\infty$  可計算  $n_t$  為[2]：

$$n_t = \frac{5G_N}{4k_B T} a^3 = \frac{\rho N_A}{M_e} \left( \sqrt{K_\infty M_e} \right)^3 \quad (87)$$

式(45)除了以上所表示理論的特點外，以式(45)分析 PEB-2 樣品中子散射實驗結果得到的  $a$  值，相較於其他理論，最接近於流變值。以 509K 下的 PEB-2 中為例，由各種理論分析得到的  $a$  值分別為 4 nm (式(45))、4.74 nm ( Ronca)、5.98 nm (des Cloiseaux)、與 4.6~4.9 nm (de Gennes)[31],[39]。PEB-2 在 413K 下所得的流變  $a$  值則是 3.44 nm [2]。在不受較慢的運動 mode  $\mu_x(t)$ 、 $\mu_B(t)$  與  $\mu_C(t)$  的影響之下，充分糾纏的系統以式(45)分析得到的  $a$  值仍比流變值稍高，其原因很可能是溫度不同所造成的。以 PEB-17.6 樣品(poly(ethylene-co-butene)每 100 個 C 含有 17.6 個 ethyl 分枝)為例，由  $G_N$  計算求得的  $a$  在 413K 下為 4.17 nm，在 298K 下為 3.53 nm [2],[42]。這個例子顯示出，約 100K 的溫差可使  $a$  值差了約 20%。這個結果或許能夠說明，為何 PEB-2 高分子以式(45)分析在 509K 的中子散射實驗所得的  $a$  值(=4 nm)會稍微大於在 413K 的流變值 (3.44 nm)。



圖(十四). PEB-2 樣品  $S(q,t)/S(q,0)$  實驗與理論以  $q^2(Z_d t)^{0.5}$  為座標之比較 ( $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。○、●、△、▲與□代表  $q = 0.3$ 、 $0.5$ 、 $0.77$ 、 $0.96$  與  $1.15 \text{ nm}^{-1}$  的實驗結果。實線(—)代表式(85) (利用  $a = 4 \text{ nm}$  和  $Z_d = 7 \text{ nm}^4 \text{ ns}^{-1}$ )。虛線(---)為式(50)的結果。朝下箭頭標示  $q^2(\tau_q t)^{0.5} = 6$  之位置。

## 六、結論

我們探討了 Rouse model 和 Rouse-Mooney model 得到了有關無糾纏與有糾纏高分子中子散射的理論式，讓模擬與理論比較表示了其中所內含的物理意義。這些理論式可以分爲連續的形式與不連續的形式。透過計算的結果可以發現在  $q < 1.5\text{nm}^{-1}$  時連續與不連續的式子很接近，只要我們以  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle = N_0 b^2$  或是  $a = \sqrt{N_e} b$  作適當的選擇即可得到相近的結果。所以即使不知道正確的  $M_R$  我們仍然可以使用以大  $N_e$  表示的連續式子進行分析。透過理論與實驗的比較我們可以得到有關  $a$  與  $Z_d$  的資料(無糾纏時則是以  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  取代  $a$ )。由 PIB 樣品的討論可以發現以 Rouse segments 爲基礎的理論受限於  $q < 1.5\text{nm}^{-1}$ ，所以同樣以 Rouse segments 爲基礎的 Rouse-Mooney model 應該也必須注意  $q$  適用範圍。由 Rouse-Mooney model 的式(45) 在  $qa$  小時與極限的式子式(50)的比較， $q^2 (Z_d t)^{0.5}$  小的範圍式(45)鬆弛較快，這個現象透過 PVE 樣品的分析可以明顯的判別出來。糾纏高分子中子散射實驗得到  $S(\mathbf{q}, t) / S(\mathbf{q}, 0)$  在時間大時會趨近平台的形狀，平台高度隨  $qa$  增大而減小，這個現象與式(45)對  $qa$  的變化趨勢很一致。因此我們在 PEB-2 樣品實驗與理論中比較得到  $a$  值。式(45)與實驗比較所得的  $a$  值比流變值大了約 16%，這個誤差很可能是實驗之溫度不同所造成。以上的結果顯示出，對中子散射的實驗來說，Rouse-Mooney model 的確能夠描述糾纏高分子的運動行爲，就如同 Rouse model 可以解釋對無糾纏高分子的運動一般。同時 Extended reptation model 也已經從流變的角度敘述了

Rouse-Mooney model 的結果。這些證據支持了 Doi 與 Edwards 的 reptation model

以 slip-link 為基本結構之運動方式。



## 參考文獻

- [1] Rouse, P. E., Jr., *J. Chem. Phys.* **21**, 1271 (1953).
- [2] Lin, Y.-H. *Polymer Viscoelasticity: Basics, Molecular Theories, and Experiments*, World Scientific, Singapore, (2003).
- [3] Lin, Y.-H., *Macromolecules* **17**, 2846 (1984)
- [4] Lin, Y.-H., *Macromolecules* **19**, 159 (1986)
- [5] Lin, Y.-H., *Macromolecules* **20**, 885 (1987)
- [6] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949)
- [7] Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca (1953).
- [8] de Gennes, P. G., *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca (1979).
- [9] Inoue, T., and Osaki, K., *Macromolecules* **29**, 1595 (1996)
- [10] Inoue, T., Okamoto, H. and Osaki, K., *Macromolecules* **24**, 5670 (1991)
- [11] Okamoto, H., Inoue, T., and Osaki, K., *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **33**, 417 (1995).
- [12] Doi, M., and Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, (1986).
- [13] Lin, Y.-H., and Das, A. K., *J. Chem. Phys.* **126**, 074902 (2007).
- [14] Lin, Y.-H., and Das, A. K., *J. Chem. Phys.* **126**, 074903 (2007).
- [15] de Gennes, P. G., *J. Chem. Phys.* **55**, 572 (1971).
- [16] Doi, M., and Edwards, S. F., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**, 1789 (1978) **74**, 1802 (1978); **74**, 1818 (1978); and **75**, 38 (1979).
- [17] Osaki, K., and Kurata, M., *Macromolecules* **13**, 671 (1980)
- [18] Osaki, K.; Nishizawa, K., and Kurata, M., *Macromolecules* **15**, 1068 (1982)
- [19] Lin, Y.-H., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **23**, 163 (1987).
- [20] Fox, T. G., and Flory, P. J., *J. Phys. Colloid Chem.* **55**, 221 (1951)
- [21] Lin, Y.-H., *J. Phys. Chem. B* **109**, 17654 (2005).
- [22] Lin, Y.-H., *J. Phys. Chem. B* **109**, 17670 (2005).
- [23] Lin, Y.-H., *J. Phys: Condens. Matter* **19**, 466101 (2007).
- [24] Mooney, M., *J. Polym. Sci.* **34**, 599 (1959)
- [25] Lin, Y.-H., *Macromolecules* **19**, 168 (1986)
- [26] de Gennes, P. G., *Physics*. **3**, 37 (1971); Dubois-Violette, E., and de Gennes, P. G., *Physics*. **3**, 181 (1971).
- [27] Richter, D.; Monkenbusch, M.; Allgeier, J.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Farago, B.; Cheol Bae, Y.; Faust, R., *J. Chem. Phys.* **111**(13), 6107 (1999).
- [28] Wischniewski, A. and Richter, D. *Europhys. Lett.*, **52** (6) 719-720 (2000)
- [29] Lin, Y.-H. and Huang, C.-F., *J. Chem. Phys.* **128**, 224903 (2008).
- [30] Lin, Y.-H. unpublished result.
- [31] Richter, D.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Arbe, A.; Colmenero, J., *Neutron Spin Echo in Polymer Systems, in advances in Polymer Sciences* **174**, 1 (2005)
- [32] Lin, Y.-H., and Luo, Z.-H., *J. Chem. Phys.* **112**, 7219 (2000).
- [33] Richter, D.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Arbe, A.; Colmenero, J.; Farago, B., *Europhys. Lett.*, **66** (2) 239-245 (2004).
- [34] Wischniewski, A.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Richter, D.; Likhtman, A. E.; McLeish, T. C. B.; Farago, B. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 058301-1 (2002).
- [35] de Gennes, P. G., *J. Phys*(France). **42**, 735 (1981).



- [36] Ronca , G. J., *J. Chem. Phys.* **79** , 1031 (1983).  
[37] des Cloizeaux , J., *J. Phys(France)*. **3**, 1523 (1993).  
[38] Richter, D.; Farago, B.; Butera, R.; Richter, D.; Fetters, L. J.; Huang, J. S.; Ewen, B. *Macromolecules*, **26**, 795(1993).  
[39] Schleger, P.; Farago, B.; Lartigue, C.; Kollmar, A.; Richter, D. *Phys. Rev. Lett*, **81**, 124(1998).  
[40] Wischnewski, A.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Richter, D.; Kali, G. *Phys. Rev. Lett*, **90**, 058302(2003)  
[41] Lin, Y.-H., *Macromolecules* **20**, 3080(1987)  
[42] Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Richter, D.; Witten, T. A.; Zirkel, A. *Macromolecules*, **27**, 4639(1994).



## 附錄 A

由 Rouse-Mooney model 可以得到以下 Langevin equation :

$$\frac{\partial \mathbf{R}_0}{\partial t} = 0 \tag{A1}$$

$$\frac{\partial \mathbf{R}_n}{\partial t} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} (2\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_{n-1}) + \mathbf{g}_n(t) \tag{A2}$$

$$\frac{\partial \mathbf{R}_{N_e}}{\partial t} = 0 \tag{A3}$$

$$\langle \mathbf{g}_n(t) \rangle = \mathbf{0} \tag{A4}$$

$$\langle \mathbf{g}_n(t) \mathbf{g}_m(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\zeta} \delta_{nm} \delta(t-t') \mathbf{I} \tag{A5}$$

讓  $\mathbf{b}_n = \mathbf{R}_{n+1} - \mathbf{R}_n$  可以將以上的 Langevin equation 表示為 :

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{b}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{b}_{N_e-2} \\ \mathbf{b}_{N_e-1} \end{pmatrix} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & -1 & 2 & -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & -1 & 2 & -1 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{b}_0 \\ \mathbf{b}_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{b}_{N_e-2} \\ \mathbf{b}_{N_e-1} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \mathbf{g}_1(t) \\ \mathbf{g}_2(t) - \mathbf{g}_1(t) \\ \mathbf{g}_3(t) - \mathbf{g}_2(t) \\ \cdot \\ \cdot \\ \mathbf{g}_{N_e-1}(t) - \mathbf{g}_{N_e-2}(t) \\ -\mathbf{g}_{N_e-1}(t) \end{pmatrix} \quad (\text{A6})$$

簡寫為：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{B} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{G} \quad (\text{A7})$$

$\mathbf{B}$ 、 $\mathbf{M}$ 與 $\mathbf{G}$ 分別代表式(A6)中所表示的矩陣， $\mathbf{M}$ 可稱為 Rouse-Mooney 矩陣。為了解式(A6)的連立微分方程式必須先解得 $\mathbf{M}$ 的特徵值為：

$$a_p = 4 \sin^2 \left( \frac{p\pi}{2N_e} \right) \quad p = 0, 1, 2 \sim N_e - 1 \quad (\text{A8})$$

$\mathbf{M}$ 的特徵向量所組成的矩陣為：

$$\mathbf{U} = \sqrt{\frac{2}{N_e}} \begin{pmatrix} 1 & \cos\left(\frac{\left(\frac{1}{2}\right)\pi}{N_e}\right) & \cos\left(\frac{\left(\frac{1}{2}\right)2\pi}{N_e}\right) & \cdots & \cos\left(\frac{\left(\frac{1}{2}\right)(N_e-1)\pi}{N_e}\right) \\ 1 & \cos\left(\frac{\left(1+\frac{1}{2}\right)\pi}{N_e}\right) & \cos\left(\frac{\left(1+\frac{1}{2}\right)2\pi}{N_e}\right) & \cdots & \cos\left(\frac{\left(1+\frac{1}{2}\right)(N_e-1)\pi}{N_e}\right) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & \cos\left(\frac{\left(N_e-1+\frac{1}{2}\right)\pi}{N_e}\right) & \cdots & \cdots & \cos\left(\frac{\left(N_e-1+\frac{1}{2}\right)(N_e-1)\pi}{N_e}\right) \end{pmatrix} \quad (\text{A9})$$

所以：

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{U} \quad (\text{A10})$$

$\mathbf{A}$  代表特徵值所形成的矩陣。所以  $\mathbf{U}^T$  對式(A7)操作可以寫為：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{B} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{G} \quad (\text{A11})$$

令：

$$\mathbf{B} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{X} \quad (\text{A12})$$

可將式(A11)改寫爲：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{X} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{U} \cdot \mathbf{X} + \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{G} \quad (\text{A13})$$

化簡式(A13)爲：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{X} = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} \mathbf{A} + \mathbf{H} \quad (\text{A14})$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{U}^T \cdot \mathbf{G} \quad (\text{A15})$$

所以 Langevin equation 可以轉換爲 normal mode 的形式。  $\mathbf{X}_p$  代表第  $p$  個 mode：

$$\frac{d}{dt} \mathbf{X}_p = -\frac{3k_B T}{\zeta b^2} a_p \mathbf{X}_p + \mathbf{h}_p \quad p = 0, 1, 2 \sim N_e - 1 \quad (\text{A16})$$

$$\langle \mathbf{h}_p(t) \rangle = 0 \quad (\text{A17})$$

$$\langle \mathbf{h}_p(t) \mathbf{h}_q(t') \rangle = \frac{4k_B T}{\zeta} \left[ 1 - \cos\left(\frac{p\pi}{N_e}\right) \right] \delta_{pq}(t-t') \mathbf{I} \quad (\text{A18})$$

由式(A16)可以解得  $\mathbf{X}_p$  的 time correlation function：

$$\langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_q(0) \rangle = \delta_{pq} b^2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_p^e}\right) \quad (\text{A19})$$

$$\tau_p^e = \frac{\zeta b^2}{12k_B T \sin^2\left(\frac{p\pi}{2N_e}\right)} \quad (\text{A20})$$

所以可得到：

$$\begin{aligned} \langle (\mathbf{R}_m(t) - \mathbf{R}_n(0))^2 \rangle &= (m+n)b^2 - 2 \sum_{s=0}^{m-1} \sum_{r=0}^{n-1} \langle \mathbf{b}_s(t) \cdot \mathbf{b}_r(0) \rangle \\ &= (m+n)b^2 - \frac{4}{N_e} \sum_{s=0}^{m-1} \sum_{r=0}^{n-1} \sum_p \sum_q \cos\left(\frac{\left(s+\frac{1}{2}\right)p\pi}{N_e}\right) \cos\left(\frac{\left(r+\frac{1}{2}\right)q\pi}{N_e}\right) \langle \mathbf{X}_p(t) \cdot \mathbf{X}_q(0) \rangle \\ &= |m-n|b^2 + \frac{b^2}{N_e} \sum_{p=1}^{N_e-1} \frac{\sin\left(\frac{mp\pi}{N_e}\right) \sin\left(\frac{np\pi}{N_e}\right)}{\sin\left(\frac{p\pi}{2N_e}\right) \sin\left(\frac{p\pi}{2N_e}\right)} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_p^e}\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A21})$$

## 附錄 B

de Gennes 糾纏高分子中子散射理論[35]詳細推導過程。

$$a^2 = N_e b^2 \quad \text{tube diameter} \quad (\text{B1})$$

$$R = N^{1/2} b \quad \text{end-to-end distance} \quad (\text{B2})$$

平均”單位長度上 Rouse segments 的密度”：

$$\bar{\nu} = \frac{N_e}{a} = N_e^{1/2} b^{-1} \quad (\text{B3})$$

$$l = \frac{L}{N} = \bar{\nu}^{-1} = b N_e^{-1/2} \quad (\text{B4})$$

$\nu(s, t)$  為”單位長度上 Rouse segments 的密度”隨 contour length 上的座標  $s$  和時間  $t$  的變化。 $\Sigma(s, t)$  為”單位長度上 Rouse segments 密度”對  $s$  和  $t$  的 correlation function。

$$\Sigma(s, t) = \langle \nu(s, t) \nu(0, 0) \rangle \quad (\text{B5})$$

$$\nu(0,0) = \frac{N}{L} = \frac{N_e}{a} \quad (\text{B6})$$

由 stretching polymer 的  $S(\mathbf{q}, t)$  的傅立葉轉換(Fourier transfer)得到  $\nu(s, t)$  :

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{b^2}{3l^2} \exp(-\Delta t \mathbf{q}^2) \quad (\text{B7})$$

$$\nu(s, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} \exp(-i\mathbf{q}s) S(\mathbf{q}, t) \quad (\text{B8})$$

$$\Delta = Wl^2 = Wb^2 / N_e \quad (\text{B9})$$

$$W = \frac{3k_B T}{\zeta b^2} \quad (\text{B10})$$

利用(B5)、(B6)、(B7)、(B8)得到 :

$$\begin{aligned} \Sigma(s, t) &= \frac{N}{L} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} \exp(-i\mathbf{q}s) \frac{b^2}{3l^2} \exp(-\Delta t \mathbf{q}^2) \\ &= \frac{N}{L} \frac{1}{2\pi} \frac{b^2}{3l^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} \exp(-\Delta t \mathbf{q}^2 - i\mathbf{q}s) \\ &= \frac{N}{L} \frac{1}{2\pi} \frac{b^2}{3b^2 N_e^{-1}} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} \exp \left[ -\Delta t \left( \mathbf{q} + \frac{is}{2\Delta t} \right)^2 \right] \exp \left( -\frac{s^2}{4\Delta t} \right) \\ &= \frac{\bar{\nu} N_e}{3} \frac{1}{2\pi} \exp \left( -\frac{s^2}{4\Delta t} \right) \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} \exp \left[ -\Delta t \left( \mathbf{q} + \frac{is}{2\Delta t} \right)^2 \right] \end{aligned}$$



$$\text{令 } x = \mathbf{q} + \frac{is}{2\Delta t}$$

$$\begin{aligned} \Sigma(s, t) &= \frac{\bar{\nu} N_e}{3} \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{s^2}{4\Delta t}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left[-\Delta t(x)^2\right] \\ &= \frac{\bar{\nu} N_e}{3} \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi}{\Delta t}} \exp\left(-\frac{s^2}{4\Delta t}\right) \end{aligned} \quad (\text{B11})$$

$t$  大時(B11)趨近 0，但是因為高分子運動限制於管內，”單位長度上 Rouse segments 密度”最後還是可以保持為  $N_e/a$ ，所以加以修正：

$$\Sigma(s, t) = \bar{\nu}^2 + \frac{\bar{\nu} N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{s^2}{4\Delta t}\right) \quad (\text{B12})$$

將  $s$  以  $s_1 - s_2$  間的位置表示：

$$s = s_1 - s_2 \quad (\text{B13})$$

$$\Sigma(s_1 - s_2, t) = \bar{\nu}^2 + \frac{\bar{\nu} N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \exp\left[-\frac{(s_1 - s_2)^2}{4\Delta t}\right] \quad (\text{B14})$$

在  $s_1 - s_2$  間有  $(s_1 - s_2)/l$  個 segments，segment 長度為  $b$ ，利用 Gaussian approximation (參考[12]式(2-79))：

$$\langle \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2)] \rangle = \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle [\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2))]^2 \rangle \right\} = \exp \left\{ -\frac{q^2 b^2}{6l} |s_1 - s_2| \right\} \quad (\text{B15})$$

整條鍊的  $S(\mathbf{q}, t)$  可寫成：

$$S(\mathbf{q}, t) = \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \Sigma(s_1 - s_2, t) \times \langle \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}(s_1) - \mathbf{r}(s_2)] \rangle \quad (\text{B16})$$

(B16)以(B14)、(B15)代入：

$$S(\mathbf{q}, t) = \int_0^L \int_0^L ds_1 ds_2 \bar{v}^2 \exp \left( -\frac{q^2 b^2}{6l} |s_1 - s_2| \right) + \frac{\bar{v} N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{q^2 b^2}{6l} |s_1 - s_2| - \frac{(s_1 - s_2)^2}{4\Delta t} \right]$$

$$S(\mathbf{q}, t) = 2 \int_0^L ds (L - s) \bar{v}^2 \exp \left( -\frac{q^2 b^2}{6l} s \right) + (L - s) \frac{\bar{v} N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t} \right]$$

$$S(\mathbf{q}, t) = \int_0^\infty ds 2L \bar{v}^2 \exp \left( -\frac{q^2 b^2}{6l} s \right) + 2L \frac{\bar{v} N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \exp \left[ -\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t} \right] \quad (\text{B17})$$

$$L = \frac{N}{N_e} a \quad (\text{B18})$$

利用  $\bar{v} = \frac{N_e}{a}$  (B3)、(B18)

$$2L \bar{v}^2 \int_0^\infty ds \exp \left( -\frac{q^2 b^2}{6l} s \right) = \bar{v}^2 L l \frac{12}{q^2 b^2} \quad (\text{B17-1})$$

$$\begin{aligned}
2L \frac{\bar{v} N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp\left[-\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t}\right] &= 2 \frac{N}{N_e} a \frac{N_e}{a} \frac{N_e}{3} \frac{1}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp\left[-\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t}\right] \\
&= \frac{N N_e}{3} \frac{2}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp\left[-\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t}\right]
\end{aligned} \tag{B17-2)}$$

結合(B17-1)、(B17-2)：

$$S(\mathbf{q}, t) = \bar{v}^2 L l \frac{12}{q^2 b^2} + \frac{N N_e}{3} \frac{2}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp\left[-\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t}\right] \tag{B19}$$

利用  $\frac{L}{N} = \bar{v}^{-1}$  (B3)  $\frac{N^2}{L^2} = \bar{v}^2$   $l = \frac{L}{N}$  (B4)：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{12N}{q^2 b^2} + \frac{N N_e}{3} \frac{2}{(4\pi\Delta t)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp\left[-\frac{q^2 b^2}{6l} s - \frac{s^2}{4\Delta t}\right] \tag{B20}$$

利用  $\Delta = W l^2 = W b^2 / N_e$  (B9)：

$$l^{-1} = \left(\frac{W}{\Delta}\right)^{1/2} \tag{B21}$$

利用(B21)代入(B20)：

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{12N}{q^2 b^2} + NN_e \frac{1}{3(\pi \Delta t)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp \left[ -q^2 b^2 \left( \frac{W}{\Delta} \right)^{1/2} \frac{s}{6} - \frac{s^2}{4\Delta t} \right] \quad (\text{B22})$$

利用  $s' = \frac{s}{(\Delta t)^{1/2}}$ 、 $ds' = \frac{ds}{(\Delta t)^{1/2}}$ 、 $s^2 = (\Delta t) s'^2$  可以再化簡成：

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}, t) &= \frac{12N}{q^2 b^2} + NN_e \frac{1}{3(\pi)^{1/2}} \int_0^\infty ds' \exp \left[ -q^2 b^2 (Wt)^{1/2} \frac{s'}{6} - \frac{s'^2}{4} \right] \\ &= \frac{12N}{q^2 b^2} + NN_e \frac{1}{3(\pi)^{1/2}} \int_0^\infty ds \exp \left[ -q^2 b^2 (Wt)^{1/2} \frac{s}{6} - \frac{s^2}{4} \right] \end{aligned} \quad (\text{B23})$$

在  $t = 0$ ，必須符合 Debye function[12]。

$$S(\mathbf{q}, 0) = \frac{12N}{q^2 b^2} \quad (\text{B24})$$

所以要加以修正為(在此把  $s$  換成  $x$ )：

$$S(\mathbf{q}, t) = N \left( \frac{12}{q^2 b^2} - \frac{N_e}{3} \right) + NN_e \frac{1}{3(\pi)^{1/2}} \int_0^\infty dx \exp \left[ -q^2 b^2 (Wt)^{1/2} \frac{x}{6} - \frac{x^2}{4} \right] \quad (\text{B25})$$

de Gennes 認為考慮 smearing 時[35]， $S(\mathbf{q}, t)$ 可寫為：

$$\bar{S}(\mathbf{q}) = S(\mathbf{q}, 0)(1 - \alpha^2 q^2 b^2) \quad (\text{B26})$$

由(B24)、(B25)和(B26)對照得到：

$$\bar{S}(\mathbf{q}) = N \left( \frac{12}{q^2 b^2} - \frac{N_e}{3} \right) = \frac{N12}{q^2 b^2} \left( 1 - \frac{q^2 a^2}{36} \right) \quad (\text{B27})$$

$$S(\mathbf{q}, t) = \frac{N12}{q^2 b^2} \left( 1 - \frac{q^2 b^2}{36} \right) + NN_e \frac{1}{3(\pi)^{1/2}} \int_0^\infty dx \exp \left[ -q^2 b^2 (Wt)^{1/2} \frac{x}{6} - \frac{x^2}{4} \right] \quad (\text{B28})$$

$$S(\mathbf{q}, t) = \bar{S}(\mathbf{q}) + NN_e f \left[ q^2 b^2 (Wt)^{1/2} \right] \quad (\text{B29})$$

$$u = q^2 b^2 (Wt)^{1/2} \quad (\text{B30})$$

$$f(u) = \frac{1}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \exp(-xu/6 - x^2/4) \quad (\text{B31})$$

由(B24)、(B29)得到：

$$\frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q}, 0)} = \left(1 - \frac{q^2 a^2}{36}\right) + \frac{N_e q^2 b^2}{12} f(u) = \left(1 - \frac{q^2 a^2}{36}\right) + \frac{q^2 a^2}{12} f(u) \quad (\text{B32})$$

$q^2 a^2 \ll 1 \ll q^2 R^2$  再取近似：

$$F(q) = \exp\left(-\frac{q^2 a^2}{36}\right) \approx \left(1 - \frac{q^2 a^2}{36}\right) \quad (\text{B33})$$

$$\frac{q^2 a^2}{12} = 3[1 - F(q)] \quad (\text{B34})$$

$$\frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q}, 0)} = \left(1 - \frac{q^2 a^2}{36}\right) + \frac{N_e q^2 b^2}{12} f(u) = F(q) + 3[1 - F(q)] f(u) \quad (\text{B35})$$

化簡(B31)：

$$\begin{aligned} f(u) &= \frac{1}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \exp(-xu/6 - x^2/4) \\ &= \frac{1}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \exp\left[-\left(\frac{x}{2}\right)^2 - \frac{xu}{6} - \left(\frac{u}{6}\right)^2\right] \exp\left(\frac{u^2}{36}\right) \\ &= \frac{1}{3\pi^{1/2}} \int_0^\infty dx \exp\left[-\left(\frac{x}{2} + \frac{u}{6}\right)^2\right] \exp\left(\frac{u^2}{36}\right) \end{aligned}$$

令  $y = \frac{x}{2} + \frac{u}{6}$      $dy = \frac{dx}{2}$      $x=0 \Rightarrow y = \frac{u}{6}$      $x=\infty \Rightarrow y=\infty$

$$= \frac{2}{3\pi^{1/2}} \int_{u/6}^\infty dy \exp(-y^2) \exp\left(\frac{u^2}{36}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{3} \left[ \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty dy \exp(-y^2) - \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{u/6} dy \exp(-y^2) \right] \exp\left(\frac{u^2}{36}\right) \\
&\left( \int_0^\infty dy \exp(-y^2) = \frac{\pi^{1/2}}{2} \quad \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{u/6} dy \exp(-y^2) = \text{erf}(u/6) \right) \\
f(u) &= \frac{1}{3} [1 - \text{erf}(u/6)] \exp\left(\frac{u^2}{36}\right)
\end{aligned} \tag{B36}$$

$$\begin{aligned}
\frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q}, 0)} &= F(q) + 3[1 - F(q)] \frac{1}{3} [1 - \text{erf}(u/6)] \exp\left(\frac{u^2}{36}\right) \\
&= F(q) + [1 - F(q)] [1 - \text{erf}(u/6)] \exp\left(\frac{u^2}{36}\right)
\end{aligned} \tag{B37}$$

$$Z_d = \frac{3k_B T b^2}{\zeta} \tag{B38}$$

由式(B37)、(B33)與(B30)得到：

$$\frac{S(\mathbf{q}, t)}{S(\mathbf{q}, 0)} = \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\mathbf{q}^2 a^2}{36}\right) \right] \exp\left(\frac{t}{\tau_q}\right) \left[ \text{erfc}\left(\left(\frac{t}{\tau_q}\right)^{1/2}\right) \right] + \exp\left(-\frac{\mathbf{q}^2 a^2}{36}\right) \tag{B39}$$

$$\tau_q = 36 / Z_d \mathbf{q}^4 \tag{B40}$$

爲主文中的表示法。