

# Logistic Map 三维耦合格子 模型模拟环带球晶

刘颖, 孙昭艳, 安立佳

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理和化学国家重点实验室, 长春 130022)

**摘要** 应用 Logistic map 三维耦合格子模型对环带球晶进行了模拟. 利用数值计算的方法预测了与实验中环带球晶形貌一致的图案. 对于本体体系, 环带球晶形貌的带宽随 Logistic map 中可调参量  $\mu$  的增大而变窄, 随耦合模型中的扩散项系数  $\varepsilon$  的增大而变宽; 对薄膜体系, 环带球晶形貌的带宽随格子厚度的增加而变宽, 模拟结果与实验结果一致. 同时, 还给出了螺旋状环带结构在三维空间中的形貌.

**关键词** Logistic map 三维耦合格子模型; 环带球晶; 带宽

**中图分类号** O631; O641

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2009)05-1035-05

球晶是结晶聚合物最常见的结晶形态, 而作为球晶的特殊形态, 环带球晶引起了广泛关注, 对于环带球晶的形成原因, 研究者提出了不同的理论模型, 但迄今为止, 并没有确定性的结论. 因此, 环带球晶的形貌、生长条件及过程研究备受关注.

人们对不同条件下形成的环带球晶形貌进行了实验研究<sup>[1~5]</sup>, 结果表明, 环带球晶存在靶状和螺旋状形貌<sup>[3]</sup>, 只有在一定的结晶温度范围内才能形成环带球晶, 并且环带的带宽随温度的升高而变宽<sup>[3]</sup>. 同时, 环带的带宽还受其它因素的影响: 如随分子量的增加而变窄<sup>[4]</sup>; 随薄膜样品厚度的增加而变宽<sup>[5]</sup>等. 对于多组分高分子体系, 带宽还受各组分所占比例及其相互作用的影响. Guenther 等<sup>[6]</sup>利用计算机模拟方法在二维空间得到了与环带球晶形貌一致的图案, 但由于模型形式复杂, 很难给出环带球晶形貌的带宽随各个模拟参量变化的规律. 目前, 在三维空间中对环带球晶进行的研究都是在理论上给出其生长模型, 而没有对其进行深入研究.

我们曾应用 Logistic map 耦合格子模型在二维空间中进行了计算, 得到了靶状和螺旋状环带球晶形貌的图案及其在参数空间中的分布, 发现图案的带宽随模拟参量的变化规律与实验中环带球晶的带宽随实验条件的变化规律一致<sup>[7]</sup>. 然而, 二维模型过于简单, 仅仅是三维空间中薄膜体系的理想近似, 因此, 二维空间的研究还存在一定的局限性. 高分子在三维空间中可以表现出比二维空间更丰富的信息, 形成更多样的形貌, 很多种形貌在任意二维截面中都无法得到准确、全面、详尽的描述. 因此, 在三维空间研究高分子本体及薄膜体系的形貌演化是十分必要的.

与本体相比, 薄膜中的高分子链处于一个完全不同的环境中, 在两个界面(高分子/基底界面和空气/高分子界面)的作用下, 高分子链强烈受限, 其构象熵损失显著, 会对其相行为产生巨大影响, 即使不考虑基底和空气界面的复杂作用, 其受限问题也是始终无法回避的.

本文应用 Logistic map 三维耦合格子模型对环带球晶形貌的形成进行了模拟, 得到三维立体图案, 并将其二维截面图案与二维模拟结果及实验得到的环带球晶图案进行对比, 分析图案随模拟参量的变化规律, 验证了用 Logistic map 三维耦合格子模型模拟环带球晶的可行性. 为进一步认识本体中环带球晶的形貌提供了有效的途径.

收稿日期: 2008-11-12.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20574070, 20490220, 20534020, 50621302)、国家“九七三”计划(批准号: 2005CB623800)和吉林省杰出青年发展计划(批准号: 20070113)资助.

联系人简介: 孙昭艳, 女, 博士, 副研究员, 主要从事高分子物理方面的研究. E-mail: zysun@ciac.jl.cn

## 1 模 型

May Robert<sup>[8]</sup>提出了描述昆虫世代变化的洛吉斯蒂映像(Logistic map):

$$x_{n+1} = \mu x_n (1 - x_n) \quad (1)$$

式中,  $n$  代表离散化的时间步. 由于昆虫子代数量  $x_{n+1}$  与亲代数量  $x_n$  和可供生长繁殖的环境资源  $x_n$  成正比, 而环境资源受亲代数量的影响, 随亲代增多而减少, 因此昆虫繁衍的过程可以用方程(1)表示,  $\mu$  为可调参量. 可见, 虽然亲代越多, 繁殖出的子代也应该越多, 但由亲代增多而造成环境资源的减少又抑制了子代的生存. 这一动力学关系与结晶过程非常相似. 当单一组分的结晶聚合物从熔融温度以上降至任意结晶温度时, 由于自由能的驱使发生结晶, 形成的晶核越多, 结晶也就越快. 但结晶时会释放大量的热, 由于聚合物是热的不良导体, 结晶所放出的热在一定时间内会使局部温度升高甚至高于结晶温度, 从而抑制结晶的进行<sup>[9]</sup>. 对于结晶/非晶聚合物混合体系, 其结晶过程也与Logistic map所描述的竞争过程类似. 熔融状态下相容的两种组分在结晶过程中, 首先形成了小的结晶组分的相区, 随后在该相区生成了小尺寸高度有序相, 并成为环带球晶的晶核. 在高度有序的晶相增长的同时, 非晶组分被排斥在晶核的外围, 围绕晶核形成了非晶组分富集的相区, 使结晶组分密度降低, 即可供晶体继续生长的资源减少, 从而抑制晶核继续向外生长. 重复这种间歇式的生长过程, 共混体系中就生成了环带球晶<sup>[10]</sup>. 如果用 Logistic map 对聚合物的结晶行为进行模拟, 变量  $x_n$  应该是一个与局部结晶程度和取向度相关的量. 显然, 结晶聚合物在温度高于熔点时, 整个体系只存在熔融态; 当温度低于熔点而高于玻璃化转变温度时, 聚合物可能存在不同的状态及不同的结晶程度, 这与初始状态密切相关. 对于 Logistic map 模型, 当  $\mu < 3$  时, 系统稳定后变量  $x_n$  只有一个取值; 随着参量  $\mu$  的增大, 变量  $x_n$  可能的取值也越来越多, 并且变量  $x_n$  的演化对初值的敏感性也越来越强. 因此参量  $\mu$  应该是一个与温度相关的量, 随温度的升高而减小.

杨维明<sup>[11]</sup>提出了二维耦合映像格子模型:

当  $i+j$  为偶数时,

$$x_{n+1}(i,j) = \mu x_n(i,j) \left\{ (1 - \varepsilon) [1 - x_n(i,j)] + \frac{\varepsilon}{6} \sum_{i',j'} [1 - x_n(i',j')] + \frac{\varepsilon}{12} \sum_{i'',j''} [1 - x_n(i'',j'')] \right\} \quad (2)$$

当  $i+j$  为奇数时,

$$x_{n+1}(i,j) = \mu x_n(i,j) \left\{ (1 - \varepsilon) [1 - x_n(i,j)] + \frac{\varepsilon}{6} \sum_{i',j'} [1 - x_{n+1}(i',j')] + \frac{\varepsilon}{12} \sum_{i'',j''} [1 - x_n(i'',j'')] \right\} \quad (3)$$

并在格子尺寸为  $100 \times 100$  条件下得到了螺旋图案. 其中  $(i,j)$  为格点坐标,  $(i',j')$  和  $(i'',j'')$  分别表示最近邻和次近邻格点. 方程中新引入的参量  $\varepsilon$  作为扩散项系数表征了相邻格点间耦合作用的强弱, 参量  $\varepsilon$  越大, 耦合越强, 对应聚合物体系中, 扩散也就越强. 因此参量  $\varepsilon$  应该是一个与扩散行为相关的物理量. 结晶温度越高, 扩散越强, 参量  $\varepsilon$  也就越大; 分子量越大, 扩散越弱, 参量  $\varepsilon$  越小. 我们在二维格子中得到了与环带球晶形貌一致的靶状和螺旋状两种图案, 并且发现图案中环带的带宽随参量  $\mu$  的增大而变窄, 随参量  $\varepsilon$  的增大而变宽<sup>[7]</sup>. 这与实验中得到的环带球晶的带宽随温度升高而变宽<sup>[3]</sup>, 随分子量增大而变窄<sup>[4]</sup>的结论是一致的.

将模型扩展到三维耦合格子中, 形式如下:

当  $i+j+k$  为偶数时,

$$x_{n+1}(i,j,k) = \mu x_n(i,j,k) \left\{ (1 - \varepsilon) [1 - x_n(i,j,k)] + \frac{6\varepsilon}{80} \sum_{(i',j',k')} [1 - x_n(i',j',k')] + \frac{3\varepsilon}{80} \sum_{(i'',j'',k'')} [1 - x_n(i'',j'',k'')] + \frac{\varepsilon}{80} \sum_{(i''',j''',k''')} [1 - x_n(i''',j''',k''')] \right\} \quad (4)$$

当  $i+j+k$  为奇数时,

$$x_{n+1}(i,j,k) = \mu x_n(i,j,k) \left\{ (1-\varepsilon)[1-x_n(i,j,k)] + \frac{6\varepsilon}{80} \sum_{(i',j',k')} [1-x_{n+1}(i',j',k')] + \frac{3\varepsilon}{80} \sum_{(i'',j'',k'')} [1-x_n(i'',j'',k'')] + \frac{\varepsilon}{80} \sum_{(i''',j''',k''')} [1-x_{n+1}(i''',j''',k''')] \right\} \quad (5)$$

式中,  $(i''',j''',k''')$  表示第三近邻格点.

## 2 结果与讨论

### 2.1 本体体系

采用  $64 \times 64 \times 64$  的三维立方格子, 周期性边界条件及随机初始条件对本体中环带球晶形貌进行模拟. 图 1 和图 2 为取不同参数时对应的环带图案及其剖面图. 图案中展示出的三维球壳结构的截面图与二维薄膜体系中靶状的环带球晶形貌完全一致, 我们将截面为靶状的三维球壳图案仍称为靶状图案.

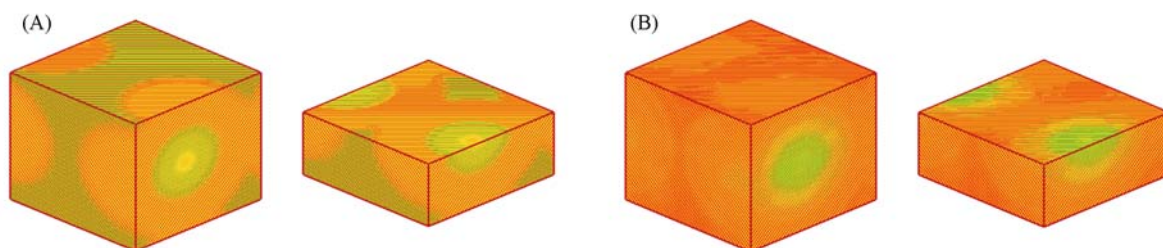


Fig. 1 Relationship between band spacing and the parameter  $\varepsilon$  as  $\mu = 3.7$

(A)  $\varepsilon = 0.248$ ; (B)  $\varepsilon = 0.25$ .

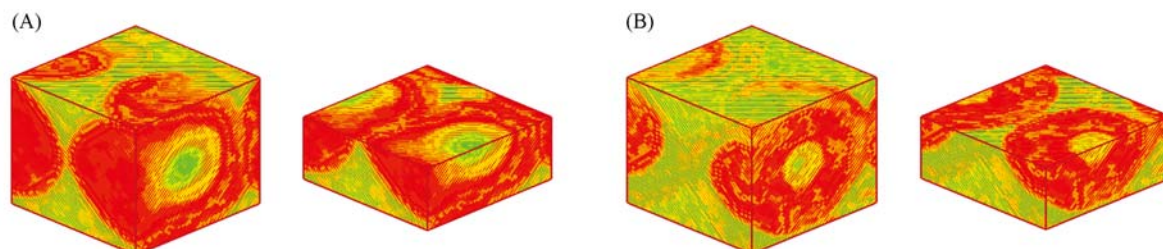


Fig. 2 Relationship between band spacing and the parameter  $\mu$  as  $\varepsilon = 0.17$

(A)  $\mu = 3.67$ ; (B)  $\mu = 3.69$ .

由图 1 可见, 虽然格子尺寸很小, 在整个立方空间中并没有形成超过一个周期的完整环带, 但图案的带宽随着参量  $\varepsilon$  的增大而变宽. 由图 2 可以看出, 图案的带宽随着参量  $\mu$  的增大而变窄. 从前面的分析可知,  $\mu$  随温度的升高而减小,  $\varepsilon$  随温度的升高而增大, 随样品分子量的增大而减小, 因此, 图 1 和图 2 给出的环带带宽随模拟参量  $\mu$  和  $\varepsilon$  变化的结果与实验中环带带宽随温度升高而变宽, 随分子量增大而变窄的结论是完全符合的.

在  $64 \times 64 \times 64$  的立方格子中未能得到剖面图案, 这与二维计算中得到的螺旋状图案一致. 实验中所观察到的“完美”的螺旋状形貌都是在“薄膜”体系中产生的. 事实上, 三维空间中无法形成没有任何缺陷的螺旋状三维环带球晶. 如果三维空间中夹杂着很多缺陷, 许多较小的螺旋状结构互相包裹, 有可能形成类似螺旋状的图案. 此时, 格子的演化会受到周期性边界条件带来的对称性的强烈限制, 在体系中很难形成空间不对称的缺陷, 因此, 仅得到了在三维空间中完全对称的靶状图案, 而未能得到不对称的螺旋状图案. 为了避免格子过小而导致的周期性边界条件对对称性限制过强, 进一步确认三维空间中是否可以形成螺旋状图案, 我们增大了格子尺寸, 对周期性边界条件下  $128 \times 128 \times 128$  立方格子进行了计算.

图 3 给出了周期性边界条件下  $128 \times 128 \times 128$  立方格子中,  $\mu = 3.7$ ,  $\varepsilon = 0.2$  时得到的图案. 可见,

由于格子尺寸增大数倍,空间中形成了多层螺旋状环带结构.这些螺旋状环带结构不像在二维空间那样在整个空间持续向四周生长,而是以三维空间中某点为核团聚在其周围,彼此之间靠缺陷进行衔接.在此,仍将这种形貌称之为螺旋状图案.在图3中,螺旋状条带之间的间距非常均匀,空间周期长度或环带的带宽显而易见.由此可见,格子尺寸过小确实是导致 Logistic map 三维耦合格子模型不能得到螺旋状图案的原因,而格子尺寸越大,由周期性边界条件带来的对称性限制也就越弱,越有利于体系中形成缺陷,因此也越容易出现螺旋状结构.在周期性边界条件下  $128 \times 128 \times 128$  立方格子中,也可以得到靶状图案.

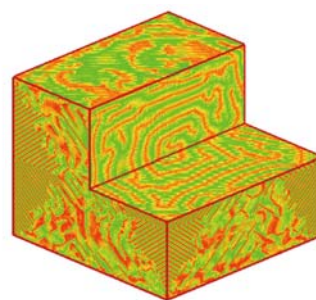


Fig. 3 Spiral pattern obtained in  $128 \times 128 \times 128$  grids when  $\mu = 3.7$  and  $\varepsilon = 0.2$

从实验得到的环带球晶照片<sup>[12]</sup>可以发现,环带球晶的环带并不是规整地形成一个个闭合同心圆环的靶状形貌或者一个条带从晶核一直向外绕行的螺旋状形貌,在很多环带球晶中存在若干缺陷.这些夹杂着众多缺陷的环带球晶形貌与在三维空间中得到的螺旋状图案的剖面图非常相似.因此,可以认为,将二维的 Logistic map 耦合格子模型[方程(2)]扩展到三维[方程(3)],并应用该模型模拟本体中形成的环带球晶形貌是可行的,得到的靶状和不那么“完美”的螺旋状图案都是与实验相符的.

## 2.2 薄膜体系

对薄膜体系中形成的环带球晶进行模拟时,在水平面( $i, j$ )上选择了  $300 \times 300$  的格点数,水平两个方向的四个边界采用周期性边界条件,而竖直方向  $k$  上的两个边界为受限边界,对空间所有格点取随机初始条件.本文引入  $H$  表征竖直方向格点数,即格子的厚度.为了探讨三维格子的厚度对模型所形成图案的影响,我们对比了模拟参量取值同为  $\mu = 3.7$  及  $\varepsilon = 0.2465$  时,  $H$  分别取 2, 3 和 4 的计算结果.由于薄膜的水平格点数与竖直格点数的比值过大,三维立体图不易按比例显示,并且因为  $k$  方向上格点数非常少,不同  $k$  值位置上的剖面图案几乎没有差异,因此只给出  $k = 1$  位置上的俯视图而不是三维立体图案(图4).对比这组图可以看出, Logistic map 三维耦合格子模型在受限格子中可以产生靶状和螺旋状两种环带球晶形貌,并且环带的带宽随着格子垂直方向上厚度的增加而变宽,与实验中带宽随样品厚度的增加而变宽的结果完全一致.

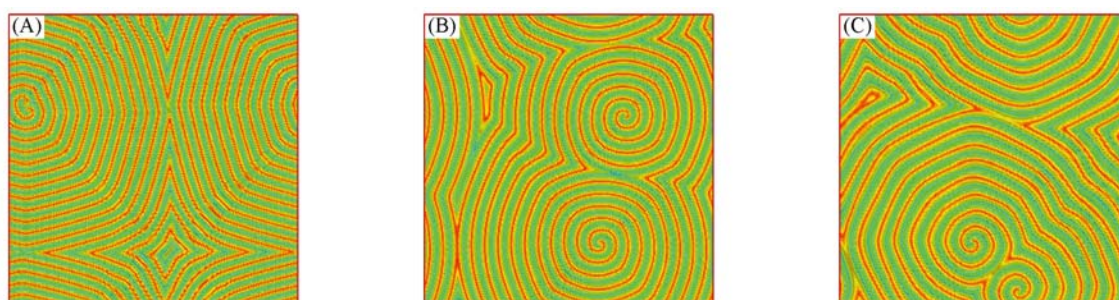


Fig. 4 Relationship between band spacing and the thickness of the lattice with the same values of parameters  $\mu = 3.7$  and  $\varepsilon = 0.2465$

(A)  $H = 2$ ; (B)  $H = 3$ ; (C)  $H = 4$ .

综上所述,将 Logistic map 二维耦合格子模型推广到三维来模拟环带球晶,得到了与二维模拟和实验一致的结果,即可以形成靶状与螺旋状两种形貌的图案,环带带宽随参量  $\mu$  的增大而变窄,随参量  $\varepsilon$  的增大而变宽;对薄膜体系,带宽还随格子厚度的增加而变宽,这些与实验中环带球晶的带宽随温度的升高而增大,随分子量的减小而增大,随薄膜样品的厚度增加而增大是一致的,进一步确认了用耦合映像格子模拟环带球晶的可行性.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] WANG Zhi-Gang(王志刚), LUO Jun(罗军), JING Jiao-Kai(景蛟凯), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1998, **19**(4): 664—666
- [ 2 ] LIU Xin-Cai(刘新才), WANG Dong(王冬), ZHANG Wan-Jin(张万金), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2006, **27**(7): 1392—1394
- [ 3 ] Wang Bo-Jie, Li Christopher Y., Hanzlicek Jennifer, *et al.*. Polymer[J], 2001, **42**: 7171—7180
- [ 4 ] Janimak J. J., Markey L., Stevens G. C.. Polymer[J], 2001, **42**: 4675—4685
- [ 5 ] Xue Mei-Ling, Sheng Jing, Yu Yong-Liang, *et al.*. Eur. Polym. J. [J], 2004, **40**: 811—818
- [ 6 ] Kyu T., Chiu H. W., Guenther A. J., *et al.*. Phys. Rev. Lett. [J], 1999, **83**(14): 2749—2752
- [ 7 ] Liu Y., Sun Z. Y., An L. J.. Eur. Phys. J. B [J], 2008, **62**: 481—484
- [ 8 ] May Robert M.. Nature[J], 1976, **261**: 459—467
- [ 9 ] Ewa Piorowska. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2002, **86**: 1351—1362
- [ 10 ] Chen Jian, Yang De-Cai. Macromolecules [J], 2005, **38**: 3371—3379
- [ 11 ] YANG Wei-Ming(杨维明), Advanced Series in Nonlinear Science Spatiotemporal Chaos and Coupled Map Lattices(非线性科学系列丛书时空混沌和耦合映像格子) [M], Shanghai: Shanghai Scientific and Technological Education Publishing House, 1994: 79—82
- [ 12 ] Jiang S. C., He C. L., An L. J., *et al.*. Macromol. Chem. Phys. [J], 2004, **205**: 2229—2234

## Simulation of Banded Spherulite Patterns by Coupled Logistic Map Lattice Model in Three Dimensions

LIU Ying, SUN Zhao-Yan<sup>\*</sup>, AN Li-Jia

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

**Abstract** Banded spherulite patterns are simulated in three dimensions by means of a coupled Logistic map lattice model. The patterns obtained by numerical calculation are consistent with those in experiments. The simulation results also indicate that the band spacing is decreased with the increase of parameter  $\mu$  in the Logistic map and increased with the increase of the coupling parameter  $\varepsilon$  for cube lattices, and increased with the increase of the thickness of the lattice for polymer film, which is quite similar to the results in some experiments. Spiral pattern in three dimensions is also shown in this paper, which helps us understand the form of banded spherulite in polymers.

**Keywords** Coupled logistic map model in three dimension; Banded spherulite; Band spacing

(Ed.: W, Z)