

蠕虫状链模型在 高分子物理研究中的应用

蒋滢 陈征宇

The applications of the wormlike chain model on polymer physics

Jiang Ying Chen Jeff Z. Y.

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 178201 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.178201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.178201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

分子串模型中空间弛豫模式的弛豫动力学的蒙特卡罗模拟

Monte Carlo simulations of the relaxation dynamics of the spatial relaxation modes in the molecule-string model

物理学报.2011, 60(12): 126401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.126401>

三元 Co-Cu-Pb 偏晶合金的快速凝固组织形成规律研究

Microstructure formation mechanism of rapidly solidified ternary Co-Cu-Pb monotectic alloys

物理学报.2011, 60(3): 036402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.036402>

专题: 软物质研究进展

## 蠕虫状链模型在高分子物理研究中的应用\*

蒋滢<sup>1)†</sup> 陈征宇<sup>2)‡</sup>

1) (北京航空航天大学软物质物理研究中心, 化学与环境学院, 北京 100191)

2) (Department of Physics and Astronomy, University of Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada)

(2016年6月3日收到; 2016年7月8日收到修改稿)

蠕虫状链模型可以更好地描述非柔性高分子的空间链构象统计, 因此被公认为是更加接近真实高分子的粗粒化高分子链模型. 本文从蠕虫状链模型的物理特点出发, 简单回顾了该模型在自洽场理论方法中的发展历程, 着重从三个研究方向总结了近年来蠕虫状链模型在分子物理研究中的应用: 高分子液晶相结构及其转变的研究; 几何表面对高分子体系的影响; 蠕虫状嵌段共聚物自组装. 最后, 针对现有理论的发展现状, 对未来基于该模型的场论模拟方法的发展方向提出了展望.

关键词: 蠕虫状链, 自洽场, 相分离, 嵌段共聚物

PACS: 82.35.Jk, 36.20.Ey, 64.70.km

DOI: 10.7498/aps.65.178201

## 1 引言

高分子是由许多小分子通过共价键链接而成的具有较高分子量的长链分子, 其相对小分子的最大区别在于它具有非常复杂的空间链构象分布, 而这一显著特性在所有高分子体系的研究中都起着至关重要的作用<sup>[1,2]</sup>, 因而正确理解高分子体系物理性质的首要任务是采用合理的模型描述高分子链构象统计行为. 这不仅是高分子理论研究本身的诉求, 同时也是实验研究发展的内在动力.

为简便起见, 以往的大多数理论研究将高分子链假想成可无限拉伸的柔性高斯链, 虽然在相应的理论研究中取得了可观的进展, 但是也面临着无法逾越的困境, 究其原因主要是由于高斯链模型自身存在着严重缺陷, 具体表现在以下几个方面: 1) 高斯链模型无法描述由链段取向效应导致的非柔性高分子链; 2) 高斯链模型中只含有一种“约化”尺寸——回转半径( $R_g$ ), 因此只适合研究尺度大致

为 $R_g$ 的体系, 而不能用于研究高分子链构象在“单体”(monomer)尺度上发生敏感变化的高分子体系; 3) 具有较高分子量的柔性聚合物链, 在强外场情况下, 高分子链的空间构象也将明显偏离高斯统计, 因此, 高斯链模型也不是适合的理论模型.

蠕虫状链模型是一种基于“粗粒化”方法的高分子链模型, 它忽略了真实高分子基元的复杂化学结构, 借而采用无结构的链段描述, 这样不但可以显著降低理论计算的复杂度, 同时也可以大大提高研究体系的空间尺度. 蠕虫状链模型将高分子假想为一条不可伸长的空间曲线, 明确考虑了由于近邻高分子链段之间的取向关联而导致的高分子链“弯曲”能, 已被证明能够完全描述高分子链从柔性到刚性所有区域内的链构象统计. 因此, 该模型特别适用于研究“非柔性”高分子, 例如, 共轭高分子、液晶高分子和生物DNA分子等<sup>[3,4]</sup>. 当今实验研究的热点体系, 如聚合物纳米复合材料、高分子液晶材料、光电功能材料以及生物大分子(如DNA)运输等高分子体系为蠕虫状链在相关高分子物理

\* 国家自然科学基金(批准号: 21204067, 21574006)、中央高校基础科研业务费和 Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jiangy.uwaterloo@gmail.com

‡ 通信作者. E-mail: jeffchen@uwaterloo.ca

研究中的应用提供了契机.

本文从蠕虫状链模型的特点以及模型产生的物理背景出发, 简要回顾该模型发展的历史, 着重从三个方面总结该模型主要的研究进展: 高分子液晶相结构及其转变的研究; 几何表面对高分子体系的影响; 蠕虫状嵌段共聚物自组装. 最后, 简要展望未来围绕该模型发展和应用的主要研究方向, 既要从蠕虫状链模型理论研究的本身出发, 更需要结合相关众多的实验研究, 发挥该理论模型方法的真正科学价值.

## 2 蠕虫状链模型

蠕虫状链模型的发展历史可以追溯到Kratky和Porod<sup>[5]</sup>在1949年的工作, 他们假设高分子链段的长度和链段键夹角都是固定不变的, 这一模型常被称作“离散”型的蠕虫状链模型. 这种模型非常适合于研究高分子链具有一定刚性的聚合物分子, 例如双螺旋DNA分子. 在此基础上, Saito, Takahashi 和 Yunoki<sup>[6]</sup>(STY)于1967年以泛函积分的形式提出了一种“连续”型蠕虫状链模型, 相较于其所对应的“离散型”版本的链模型, 它的最大特点在于对其理论处理的显著简化, 可以借助于统计物理、量子力学已经成熟的相关理论研究. 关于蠕虫状链模型的单链性质, 例如末端距、角度关联函数、单链结构因子等, 都被逐一地详细研究<sup>[7,8]</sup>.

“连续”型蠕虫状链模型认为高分子的“总链长”(L)是固定不变的, 高分子链段之间的角度关联由“持久长度”(persistence length)  $\lambda$  决定. “持久长度”具有长度单位, 它的物理意义是: 高分子链段间的角度关联程度随它们之间的“轮廓”长度(contour length)的增大呈现“指数”型衰减. 当高分子“总链长”远远大于“持久长度”时, 即  $L/\lambda \gg 1$ , 高分子链构象可完全回复到柔性高斯链模型描述; 而当  $L/\lambda \ll 1$  时, 高分子链则完全呈现“棒状”分子的构型. 因此, 通过简单地调节  $L/\lambda$  的比值, 人们可以非常方便地调控高分子链在空间的构象分布, 完成高分子链构象从“柔性”极限到“刚性”极限的任意过渡. 因此, 该模型特别适合于研究由高分子内禀结构或外场作用所导致的高分子链统计构象变化效应占主导地位的体系. “持久长度”不但取决于实验中具体的分子构型, 同时也会随着体系的温度变化而改变, 因此是实验中非常重要的可直

接测量的物理量<sup>[1]</sup>.

## 3 基于蠕虫状链模型的自洽场方法

基于蠕虫状链的自洽平均场理论方法, 可以追溯到早期高分子理论的发展. Freed在他1972发表的一篇经典论著中<sup>[9]</sup>, 采用费曼路径积分方法详细地推导了基于蠕虫状链模型的传播子所满足的扩散方程, 明确表明了链统计行为在空间和角度必须满足的耦合关系, 基本奠定了蠕虫状链自洽平均场理论方法的基础. 在此, 我们针对基于蠕虫状链模型的自洽场方法, 做简单的数学推导.

我们考虑, 在一个体积为  $V$  的体系中, 共有  $n$  根总链长为  $L$  的等同蠕虫状链. 我们可以采用一个连续的空间曲线  $\mathbf{r}(s)$  来描述链的空间构象,  $s \in [0, L]$  是一个沿着高分子链变化的弧长变量. 在此, 我们可以定义一个在  $s$  点位置的切线方向  $\mathbf{u}(s) \equiv d\mathbf{r}(s)/ds$ , 并限制其为单位矢量  $|\mathbf{u}(s)| = 1$ . 蠕虫状链的弯曲能量可写为如下形式:

$$H_1 = \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^n \int_0^L ds \left| \frac{d\mathbf{u}_i(s)}{ds} \right|^2. \quad (1)$$

由于蠕虫状链具有取向性, 链段间排除体积相互作用的形式则相对复杂, 除了各向同性的相互作用外, 还需考虑各向异性的取向相互作用. 通常有两种形式来描述上述的相互作用, 分别是: Maier-Saupe型和Onsager型<sup>[10]</sup>. 这里, 我们以Onsager型的相互作用形式为例展开讨论, 则其数学表达式为

$$H_2 = \frac{v}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \rho(\mathbf{r}, \mathbf{u}') |\mathbf{u} \times \mathbf{u}'| \rho(\mathbf{r}, \mathbf{u}), \quad (2)$$

其中,  $v$  是相互作用强度系数, 与链段的体积相关. 这里, 链段的密度可表示为

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^n \int_0^L ds \delta[\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(s)] \delta[\mathbf{u} - \mathbf{u}_i(s)], \quad (3)$$

其中,  $a$  为链段的长度.

采用标准的场论变换方法, Hubbard-Stratonovich变换<sup>[10]</sup>, 我们可以得到体系的平均场自由能

$$\frac{F}{k_B T} = -n \ln Q + \frac{v}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} d\mathbf{u}' \phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}') \times |\mathbf{u} \times \mathbf{u}'| \phi(\mathbf{r}, \mathbf{u})$$

$$- \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} w(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}), \quad (4)$$

其中, 密度函数  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{u})$  满足归一化条件

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{u} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = nL/a.$$

由自由能函数导致的鞍点近似方程(即  $\partial(F/k_B T)/\partial\phi = \partial(F/k_B T)/\partial w = 0$ )为

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = \frac{\rho_0}{4\pi Q} \int ds q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, s) q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, 1-s), \quad (5)$$

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{u}) = v \int d\mathbf{u}' |\mathbf{u} \times \mathbf{u}'| \phi(\mathbf{r}, \mathbf{u}'). \quad (6)$$

另外, 方程(4)中,  $Q$ 为单链配分函数, 其数学表达式为

$$Q = \int d\mathbf{r} d\mathbf{u} q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, L) / (4\pi V).$$

其中,  $q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, s)$ 为传播子函数, 用以描述找到尾端标记为  $s$  的链段在空间位置  $\mathbf{r}$  和角度方向  $\mathbf{u}$  的概率, 并满足如下的传播子方程<sup>[9,10]</sup>,

$$\frac{\partial}{\partial s} q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, s) = \left[ \frac{1}{2\lambda} \nabla_{\mathbf{u}}^2 - \mathbf{u} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} - w(\mathbf{r}, \mathbf{u}) \right] \times q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, s), \quad (7)$$

其中满足初始条件  $q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, 0) = 1$ .

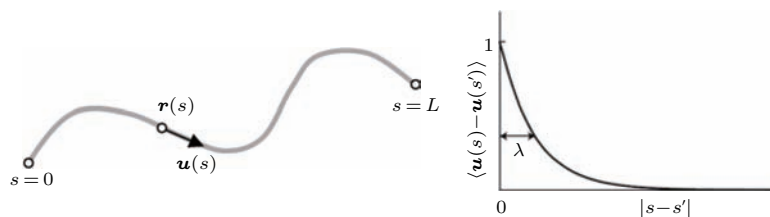


图1 “连续”型蠕虫状链模型示意图和取向角度关联

Fig. 1. Schematic plot for the continuous wormlike chain model and the angular correlation of orientational vector.

蠕虫状链自洽场理论方法的最关键任务是求解扩散方程(7), 求得高分子链段在空间的分布概率(即传播子函数  $q(\mathbf{r}, \mathbf{u}, s)$ ), 从而可以得出高分子的密度分布. 但是, 在数学上求解此方程的难度非常大. 首先, 这是一个描述6维变量的偏微分方程; 其次, 方程中还包含空间和角度的耦合算符. 受此因素影响, 绝大多数理论研究都通过利用体系的对称性降低方程的维度, 从而降低对方程的数值求解难度. 然而, 这样的处理策略只能适用于简单体系的研究. 回顾近30年的研究历程, 蠕虫状链自洽场理论方法的发展, 一直紧跟针对扩散方程数学求解方法的不断改进.

Vroege和Odijk<sup>[11]</sup>在1988年研究了无穷长蠕虫状高分子链的isotropic-nematic (I-N)液晶相转变, 由于该体系具有空间均匀性和角度旋转对称性, 以及采用基态近似的处理方法(可约化时间变量  $s$ ), 他们研究的体系实际只与极化角(polar angle)  $\theta$  相关, 因此, 该体系实际为一维变量体系. Chen<sup>[12]</sup>在1993年将上述研究扩展到对任意刚性的蠕虫状高分子链的情况, 从而把实际计算体系的变量拓展为  $\theta$  和  $s$ . 随后, Chen等<sup>[13]</sup>研究了长链高分子isotropic-nematic界面的空间分布, 由于体系旋转对称性的破缺, 体系变量中又引入了方

位角(azimuthal angle)  $\phi$ . Morse和Fredrickson<sup>[14]</sup>于1994年研究了两种无穷长均聚物共混体系的界面性质随高分子链刚性变化的影响, 该体系只含有变量  $\theta$ . 随后, Schmid和Müller<sup>[15]</sup>研究了体系对于高分子链长的依赖性, 系统地研究了蠕虫状聚合物共混体系的界面性质, 并与基于高斯链模型的计算结果做了细致的对比.

2002年, Düchs和Sullivan<sup>[16]</sup>研究了刚柔(rod-coil)两嵌段共聚物形成的nematic和smectic两种最简单液晶相的形成以及它们之间的相跃迁, 虽然他们建议了求解六维扩散方程的数值解法, 但是实际的求解过程只涉及4个变量  $z, \theta, \phi, s$ . Ganesan等<sup>[17]</sup>研究了蠕虫状高分子链吸附于球形粒子的情况, 他们利用了粒子的球形对称性, 将体系由原本的空间三维简化为只与球形粒子半径  $r$  相关的一维问题, 同时利用体系具有的旋转对称性消掉  $\phi$ , 因此, 体系只依赖于  $r, \theta, s$ . 2009年, 唐萍教授课题组研究刚柔两嵌段共聚物自组装形成smectic液晶相时发展了一套十分新颖的数值方法<sup>[18]</sup>, 使计算能够涉及四维变量  $z, \theta, \phi, s$ . 他们在之后的研究中<sup>[19,20]</sup>, 将体系扩展到五维变量  $x, y, \theta, \phi, s$ . 2013年, Jiang和Chen<sup>[21,22]</sup>发展了一套有效的杂化方法, 在研究蠕虫状两嵌段共聚物自组

装相结构中,首次实现在六维空间中全面求解扩散方程(1),明确揭示了链段刚性效应对自组装微相结构的影响.在表1中简单罗列了近20年相关数值方法的进展情况.

较柔性高斯链模型而言,蠕虫状链模型能更加

真实地反映高分子链的结构,因而能更好地描述不同高分子链在空间的构象行为.近年来,人们利用蠕虫状链模型的优势,围绕科学实验所关心的热点、难点问题展开了一系列很有价值的理论研究,以下将进行简单的回顾和总结.

表1 数值求解蠕虫状链扩散方程的方法

Table 1. The numerical approaches to solve the modified diffusion equation based on the wormlike chain model.

研究体系	体系变量	数值方法描述	文献(年份)
无穷长蠕虫状链 I-N 液晶相转变	$\theta$	对含有变量 $\theta$ 的函数进行勒让德展开	[11] (1988)
链段刚性对 I-N 液晶相转变的影响	$s, \theta$	离散处理 $\theta$ ; Crank-Nicolson 方法处理 $s$	[12] (1993)
无穷长蠕虫状链 I-N 液晶相界面	$\theta, \phi, z$	球谐函数展开 $\theta, \phi$ ; 有限差分处理 $z$	[23] (1995)
对称的两嵌段共聚物自组装形成一维层状相	$s, \theta, z$	勒让德展开 $\theta$ ; 傅里叶函数处理 $z$ ; “准”离散方法处理 $s$	[24] (1996)
刚柔两嵌段共聚物形成 Smectic 液晶相	$s, \theta, \phi, z$	球谐函数展开 $\theta, \phi$ ; 有限差分处理 $z$ ; Euler 方法处理 $s$	[16] (2002)
数值方法建议	$s, \theta, \phi, x, y, z$	SPHEREPACK 程序包处理 $\theta, \phi$ ; 傅里叶函数处理 $x, y, z$ ; 算符分裂方法处理 $s$	[10] (2006)
无穷长高分子受限于平行板	$\theta, \phi, z$	球谐函数展开 $\theta, \phi$ ; 有限差分处理 $z$	[13] (2007)
高分子在球形粒子表面附近的耗散(depletion)效应	$s, \theta, r$	勒让德展开 $\theta$ ; 有限差分处理 $r$ ; Euler 方法处理 $s$	[17] (2008)
刚柔两嵌段共聚物形成 Smectic 液晶相	$s, \theta, \phi, z$	在单位球表面画三角形网格的方法处理 $\theta, \phi$ ; 有限差分处理 $z$ ; Euler 方法处理 $s$	[18] (2009)
高分子链段刚性对聚合物刷的影响	$s, \theta, z$	离散方法处理 $\theta, z$ ; Crank-Nicolson 方法处理 $s$	[25] (2010)
链段刚性对于 I-N 界面的影响	$s, \theta, \phi, z$	SPHEREPACK 程序包处理 $\theta, \phi$ ; 有限差分处理 $z$ ; Crank-Nicolson 方法处理 $s$	[26] (2010)
两嵌段共聚物形成的层状相	$s, \theta, z$	勒让德展开 $\theta$ ; 傅里叶函数处理 $z$ ; 算符分裂方法处理 $s$	[27] (2011)
蠕虫状链-高斯链两嵌段共聚物形成 Smectic 相	$s, \theta, \phi, z$	在单位球表面画三角形网格的方法处理 $\theta, \phi$ ; 傅里叶函数处理 $z$ ; Euler 方法处理 $s$	[28] (2011)
蠕虫状两嵌段共聚物形成的二维相结构	$s, \theta, \phi, x, y$	在单位球表面画三角形网格的方法处理 $\theta, \phi$ ; 有限差分处理 $z$ ; Euler 方法处理 $s$ . 采用 GPU 计算技术	[19] (2011)
蠕虫状链-高斯链两嵌段共聚物形成三维相结构	$s, \theta, \phi, x, y$	SPHEREPACK 程序包处理 $\theta, \phi$ ; 傅里叶函数处理 $x, y$ ; 算符分裂方法处理 $s$	[20] (2013)
蠕虫状两嵌段共聚物形成的三维相结构	$s, \theta, \phi, x, y, z$	球谐函数展开 $\theta, \phi$ ; 傅里叶函数处理 $x, y, z$ ; BDF 格式处理 $s$	[21,22] (2013)

#### 4 基于蠕虫状链模型研究高分子液晶相结构及其转变

众所周知,具有取向性的小分子在高浓度或者低温下能自发地形成集体性的方向性排列,继而形成小分子液晶相结构.类似地,某些高分子的链段结构单元具有一定的刚性,因而也具有一定的取向性.按照致晶单元与高分子链的链接方式,可分为主链型液晶和侧链型液晶,主链型液晶大多数为高强度、高模量的材料,侧链型液晶则大多数为功能

性材料.另外,按照形成液晶相机理的不同,又可分为溶致液晶和热致液晶.高分子液晶材料由于其在力学、热学和光电等方面具有卓越的性能,一直以来备受来自实验和理论科研工作者的广泛关注[4].蠕虫状链模型是可应用于此方面研究的非常理想的高分子链模型,近30年以来,它已被很多理论工作者用来研究高分子液晶相的形成.

Vroege 和 Odijk<sup>[11]</sup>在考虑高分子链段具有 Onsager 型取向相互作用下,研究了无穷长蠕虫状链体系的 I-N 液晶相转变,并且根据体系在液晶相时的高分子链段取向分布函数,计算了该体系

的各种模量。他们指出,以往人们对该体系的理论研究所依赖的各种假设和近似是非常不准确的。Chen<sup>[12]</sup>在随后的研究中,重点研究了链段的刚柔性对于I-N液晶相转变的影响,绘制了相转变点随高分子链段刚柔性变化的完整相图,并提出了十分简单但又相当精准的经验公式。Liu和Fredrickson<sup>[29]</sup>研究了高分子溶液和共混体系形成的液晶相的物理性质,根据Landau-Ginzburg唯象相变理论推导了各级展开项的系数,并由此计算了各种弹性模量。

I-N液晶相界面物理性质的研究,对于深刻理解液晶相形成的机理具有重要意义,同时,也为人为可控高分子液晶相的形成提供了有价值的理论指导。Chen等<sup>[23]</sup>研究了长链高分子形成的I-N液晶相界面的空间和取向分布,同时,研究了界面性质受倾斜角 $\theta_t$ (即界面法相方向与nematic主轴方向的夹角)变化的影响,通过对体系自由能的计算,他们发现:由于高分子链构象熵的主导影响,高分子在界面附近倾向于平行界面方向排列(虽然此时的界面宽度最窄)。Drovetsky等依据文献<sup>[30]</sup>提出的理论方法,研究了高分子共混体系中液晶相界面的性质,通过计算界面的表面张力,他们也发现高分子链在界面处会主动选择平行方向排列。Jiang和Chen<sup>[26]</sup>系统研究了高分子链段的刚性效应对液晶相界面的影响(见图2),研究发现:链段刚性对I-N相界面张力的影响并不是呈现单调变化的;聚合物在“短小硬棒”和“极长链”两种极端构象情况下分别显示出不同的标度行为;在I-N界面处,聚合物分子总是倾向平行于界面方向排列,而这一行为与链段刚性效应无关。通过对计算数据的拟合,得到了一条普适的经验公式,用来描述I-N相界面张力随链段刚性和倾斜角变化的函数关系,并且与同期的Puech等<sup>[31]</sup>的实验结果完全符合。

由于高分子链本身的复杂性,实际的高分子主链的刚柔性会有所差异,或者是主链上具有侧链接枝的结构更为复杂的高分子。Düchs和Sullivan<sup>[16]</sup>研究了刚柔两嵌段共聚物液晶相的形成和转变,他们的研究中发现了空间分布非均匀的Smectic液晶相,通过基于Onsager势的自洽场理论计算,明确证实该体系中的smectic-nematic相变属于二级连续相变。唐萍教授课题组研究了主链/侧链液晶高分子形成的多种复杂液晶相结构<sup>[32]</sup>,在考虑了局部与全局取向相互作用下,系统研究了主链、侧链

和接枝点的刚柔性变化对液晶相形成的影响,并完整绘制了链段组分比率和取向相互作用强度组成的相图。Ganesan等<sup>[33]</sup>研究了两嵌段接枝液晶高分子形成的微相结构,仔细研究了高分子的分子量、接枝分子长度、各嵌段组分比以及不同组分之间的取向相互作用等条件对微相结构形成的影响。

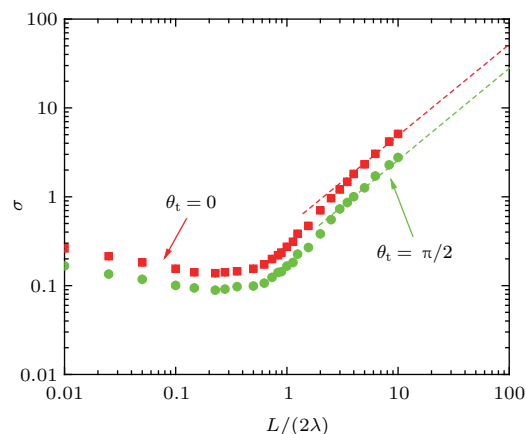


图2 界面张力( $\sigma$ )受链段刚性参数( $L/(2\lambda)$ )的影响( $\theta_t$ 表示界面法相方向与nematic主轴的夹角)(参见文献<sup>[26]</sup>)

Fig. 2. The influence of chain rigidity ( $L/(2\lambda)$ ) on the interfacial tension ( $\sigma$ ).  $\theta_t$  represents the tilting angle between the normal of interface and the director of the nematic phase. Details can be found in Ref. <sup>[26]</sup>.

在嵌段共聚物中引入液晶高分子嵌段,可以形成空间具有某种晶格对称性的取向有序的液晶相。唐萍教授课题组关注于rod-coil两嵌段共聚物形成的液晶相结构,通过调节rod嵌段的刚柔性,发现可以导致形成多种结构复杂的液晶相结构<sup>[18-20,28,32]</sup>。Li等<sup>[34]</sup>重点研究了rod-wormlike两嵌段形成的液晶相结构,理论预测了改变柔性链段的刚性对于两嵌段共聚物体系液晶相结构转变的影响,即“六角”柱状相-“椭圆形”柱状相-层状相(Smectic A, C)液晶相转变规律。

## 5 基于蠕虫状链模型研究几何表面对高分子体系的影响

聚合物纳米复合材料、薄膜材料、光电功能材料以及生物大分子(如DNA)输运等研究是高分子科学以及生物科学领域内的研究热点,这些体系都涉及一个重要物理问题——高分子与表面(或界面)间的相互作用。高分子链构象变化如何影响“高分子-表面”体系物理性质的系统理论研究,

既是高分子物理研究中的难点,也与近年来被广泛研究和应用的液晶高分子材料和共轭高分子材料直接相关,同时,这一微观物理机理已被实验证实可用来设计具有人为“定向”可控特性的纳微尺度高分子复合材料.近年来,有相当多的理论工作采用蠕虫状链模型就这一问题展开了一系列研究.

表面作用对高分子的影响,首先体现在高分子在接近表面附近区域的链构象行为的变化上.溶液中的高分子与表面间的相互作用将导致高分子“吸附”(adsorption)和“耗尽”(depletion)现象的发生.由于有很多与其相关的应用,如胶体的稳定性、高分子涂层、表面润湿以及相关生物系统中的DNA输运<sup>[35]</sup>,高分子“吸附”和“耗尽”效应是一个非常重要的研究课题.de Gennes<sup>[36]</sup>研究了单根柔性高分子链(可类比于高分子稀溶液体系)吸附于平面的情况,研究结果表明:该体系中存在的“吸附-耗尽”转变属于“二级”连续相变,并且在临界点上,吸附势的大小与势阱的宽度之间存在确定的标度关系.Semenov<sup>[37]</sup>和Deng等<sup>[38]</sup>采用“基态占据近似”的平均场方法研究了单根“无穷长”蠕虫状链高分子吸附于平面的问题(如图3),当高分子链的“持久长度”远大于吸附势范围时,他们的研究结果显示了完全不同于de Gennes的预测(即:“吸附-耗尽”为“一级”不连续相变,且临界点附近相应物理量的标度行为发生了明显的改变).由此可见,高分子的链构象对于“高分子吸附”问题的研究起着至关重要的作用.目前,对于单根蠕虫状高分子链的吸附-耗尽效应,研究者们已经采用计算机模拟<sup>[39]</sup>、微扰理论<sup>[40]</sup>、积分方程<sup>[41]</sup>以及密度泛函理论等<sup>[42]</sup>方法对其进行了广泛的研究.但是,对有限浓度高分子溶液中蠕虫状链如何作用于表面的研究则非常少,仅有的研究多数只涉及“平面形”表面<sup>[43]</sup>,对于具有一定曲率表面吸附-耗尽问题的研究几乎处于空白状态.Ganesan等<sup>[17]</sup>基于自洽平均场方法研究了具有各向同性相互作用的蠕虫状链高分子在球形粒子表面附近区域的密度分布,他指出高分子溶液的浓度、链的刚柔性以及粒子的尺寸大小共同决定着体系的性质.但是在研究中,Ganesan等完全忽略了球形表面对于高分子链段的取向诱导作用以及链段之间的取向相互作用,使得研究无法描述高分子在粒子附近区域所应该呈现的各向异性分布,而此分布特征已被实验

证实是实现人为可控的纳米粒子的定向移动和排列的重要物理机理<sup>[44]</sup>.

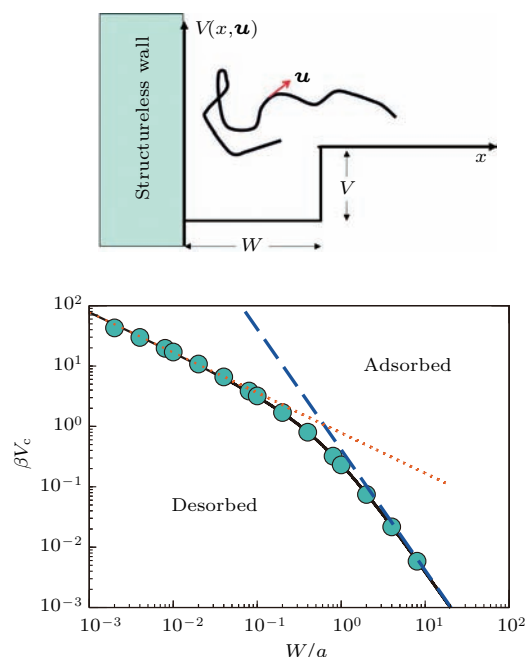


图3 高分子链吸附于平面的“吸附-耗尽”相变问题的研究  $W$  和  $V$  分别为吸附势井的宽度和深度;  $V_c$  为临界吸附势的大小(参见文献<sup>[39]</sup>)

Fig. 3. The adsorption-depletion transition for the polymers adsorbed on the planar substrate.  $W$  and  $V$  represent the width and depth of the potential well, respectively.  $V_c$  is the value of the critical adsorption potential. Details can be found in Ref. <sup>[39]</sup>.

在实际应用与研究中,高分子或生物大分子通常处在不同的受限环境中,例如:平行板受限<sup>[45]</sup>、管道受限<sup>[46]</sup>、球体内受限<sup>[47]</sup>等.由于介观尺度上特定方向的受限破坏了体系在该方向原有的平移不变性,从而导致高分子空间分布的某种对称性破缺,而对这一现象的研究已成为高分子物理和生物物理共同关注的最基本问题<sup>[48]</sup>.当体系处于“弱受限”时,即体系满足条件  $W$  (体系的受限尺寸)  $\gg \lambda$  (高分子链持久长度),de Gennes利用“blob”模型成功预测了高分子链的行为<sup>[49]</sup>,他认为:由于排除体积相互作用,高分子在受限空间中将形成一串相互连接的“blob”;而在“blob”内,高分子链则符合“自闭无规行走”统计.而当体系处于“强受限”情况下(即  $W \ll \lambda$ ),“blob”模型则不再适用,取而代之的是Odijk的“deflection”理论:在所受限的平行板或管道内,高分子链构象类似于一系列彼此相连并且偏离受限方向的“小硬棒”的集体行为<sup>[50]</sup>.Burkhardt等<sup>[51]</sup>和Chen等<sup>[52]</sup>采用平均场方法,研究了无穷长“理想”蠕虫状链在两端

受限下自由能与受限尺寸之间的标度关系,从而证明了 de Gennes<sup>[49]</sup> 和 Odijk<sup>[50]</sup> 的理论预测. 然而, 实验中的绝大多数受限情况处于上述两种极限之间的过渡区域(即“中度受限”)<sup>[52]</sup>, 因而无法采用 de Gennes 或 Odijk 的理论进行描述, 因此近年来有很多分子模拟与理论工作针对“中度受限”情况展开研究, 但至今还有不少争论. Odijk<sup>[53]</sup> 采用标度理论分析了平行和管道“中度受限”下, 在过渡区域还存在“haipin”和“extended de Gennes”(被压瘪的 blob) 两个过渡相区. 这一理论预测分别得到了来自 Dai 等<sup>[54]</sup> 和 Wang 等<sup>[55]</sup> 基于真实蠕虫状链模型的分子模拟研究的证实. 但是, 通过大尺度 Monte Carlo 模拟研究, Tree 等<sup>[56]</sup> 发现: 在受限管道中, 仅存在所谓“Gauss-de Gennes”(类似于自由蠕虫状链的“rod-to-coil”相转变) 区域连接“de Gennes”<sup>[49]</sup> 和“Odijk”<sup>[50]</sup> 两个极限. 随后, Dai 等<sup>[57]</sup> 采用标度理论和 Monte Carlo 模拟确认了“extended de Gennes”区域的存在, 并指出 Tree 等<sup>[56]</sup> 在进行标度分析时采用了错误的受限自由能表达式. 在大量研究中, 人们也发现: 表面的曲率效应在受限体系中有着至关重要的影响. Forrey 和 Muthukumar<sup>[58]</sup> 通过研究蠕虫状链受限球壳内的缠绕方式, 观察到了“单轴线管”相, 并研究了“各向同性-单轴线管”之间的相转变. 进一步, LaMarque 等<sup>[59]</sup> 发现了“多轴线管”和“折叠线管”相. Fathizadeh 等<sup>[60]</sup> 研究了球壳尺寸对高分子链缠绕方式的影响, 发现“螺旋状”和“网球状”结构是高分子链较易形成的缠绕方式, 而更加紧密的受限将有利于“网球状”结构的形成. Petrov 等<sup>[61]</sup> 研究了沿某一方向“拉伸”(elongated) 的球壳受限对双螺旋 DNA 分子的影响, 发现: 当“拉伸”程度不强时, DNA 倾向于以折叠方式排列; 而较强的“拉伸”程度则导致扭曲 (twisted) 缠绕. 如果高分子溶液的浓度增加, 链段之间的取向相互作用将与受限曲面效应耦合, 从而导致更加复杂的相变发生. Chen 等<sup>[13]</sup> 研究了由平行板受限导致蠕虫状链形成的“单轴”和“双轴”液晶相, 并讨论了“各向同性”相分别到“单轴”和“双轴”相的相变机理. Ivanov 等<sup>[62]</sup> 研究表明: 在受限作用下, 即使体系整体呈现“各向同性”的性质, 但是高分子在受限表面附近却表现出与表面取向相关的有序排列; 表面受限将更有利于蠕虫状链发生“isotropic-nematic”液晶相转变.

自洽场理论的最核心部分为如何求解传播子满足的扩散方程, 而在处理蠕虫状链高分子与曲率表面相互作用时需格外谨慎. 经过严格的数学推导, Liang 等<sup>[63]</sup> 证明: 如果在处理蠕虫状链与表面作用时, 采用“曲线坐标”(curvilinear coordinates), 扩散方程中则必须加入新项用来描述局域坐标架的旋转作用, 而此额外项会在“笛卡尔坐标”下自动消失. Liang 等<sup>[63]</sup> 的数学处理方法已在研究无穷长“理想”蠕虫状链受限在管道内<sup>[64]</sup> 和球体内<sup>[65]</sup> 的问题中得到成功的应用. 但是, 链段之间的取向相互作用的引入将打破体系原有的平移对称性, 导致增加了求解扩散方程的数学复杂度, 因此, 必须发展一套依赖于体系对称性的谱方法应对这一数值求解的挑战. Khanna 等<sup>[66]</sup> 在研究柔性两嵌段共聚物受限问题时发展了一套“遮板”(masking) 技术, 其核心思想是将边界也看成是体系的一个组分, 认为边界也有相应的密度分布, 从而用较为光滑的函数取代原来陡然变化的边界, 使得数值计算更加稳定. 该方法已被唐萍教授课题组成功应用于二维刚柔两嵌段共聚物受限自组装研究中<sup>[67]</sup>.

## 6 蠕虫状链嵌段共聚物自组装

通过在共聚物中引入低分子量或刚性嵌段可以有效地改变聚合物链的构象分布, 这样不仅可以丰富嵌段共聚物自组装形成的相结构, 而且在提高纳米功能材料的性能方面有着重要意义, 例如: 低分子量共聚物可用于纳米刻蚀技术中提高相结构的分辨率; 含有共轭高分子的共聚物可用来制备光电功能材料等.

最简单的蠕虫状链嵌段共聚物是刚柔两嵌段共聚物, 对该体系的研究已经有相当多的理论工作. Semenov 和 Vasilenko<sup>[68]</sup> 发展了简单的平均场理论, 研究了 nematic 和 smectic-A 液晶相的形成, 并指出它们之间可能存在二级连续相转变(如果柔性链段体积分数较小), 也可能存在一级连续相转变(如果刚性链段体积分数较小). 随后, Semenov<sup>[69]</sup> 在研究中特别考虑了刚性链段的倾斜角, 从而预测了 smectic-C 相的存在. Williams 和 Fredrickson<sup>[70]</sup> 基于上述理论模型, 采用标度分析方法, 理论预测了二维“冰球”状液晶胶束(较短的刚性嵌段组成核心, 而较长的柔性嵌段分布在外)的存在. Matsen 和 Barrett<sup>[71]</sup> 采用精确的自洽场



数值计算, 基于Semenov-Vasilenko发展的理论模型, 研究了 smectic-A/C 相, 并且和 nematic 相的热力学稳定性做了仔细的对比.

由于 Semenov-Vasilenko 理论中采用格子模型处理取向相互作用, 这样可以将体系简化为只有一个序参量 (即组分分布函数), 但同时势必会造成过高估计刚性链段的平行排列, 从而为理论预测具有

空间高维结构液晶相的存在带来困难. 所以, 人们试图采用具有两个序参量 (即组分分布函数和取向序函数) 的模型分别描述高分子链段的空间和取向分布, 虽然在体系中增加了一个序参量, 但是通过调节取向相互作用的大小, 可以明确研究液晶相形成时各种相互作用竞争的内在物理机理. Holyst 和

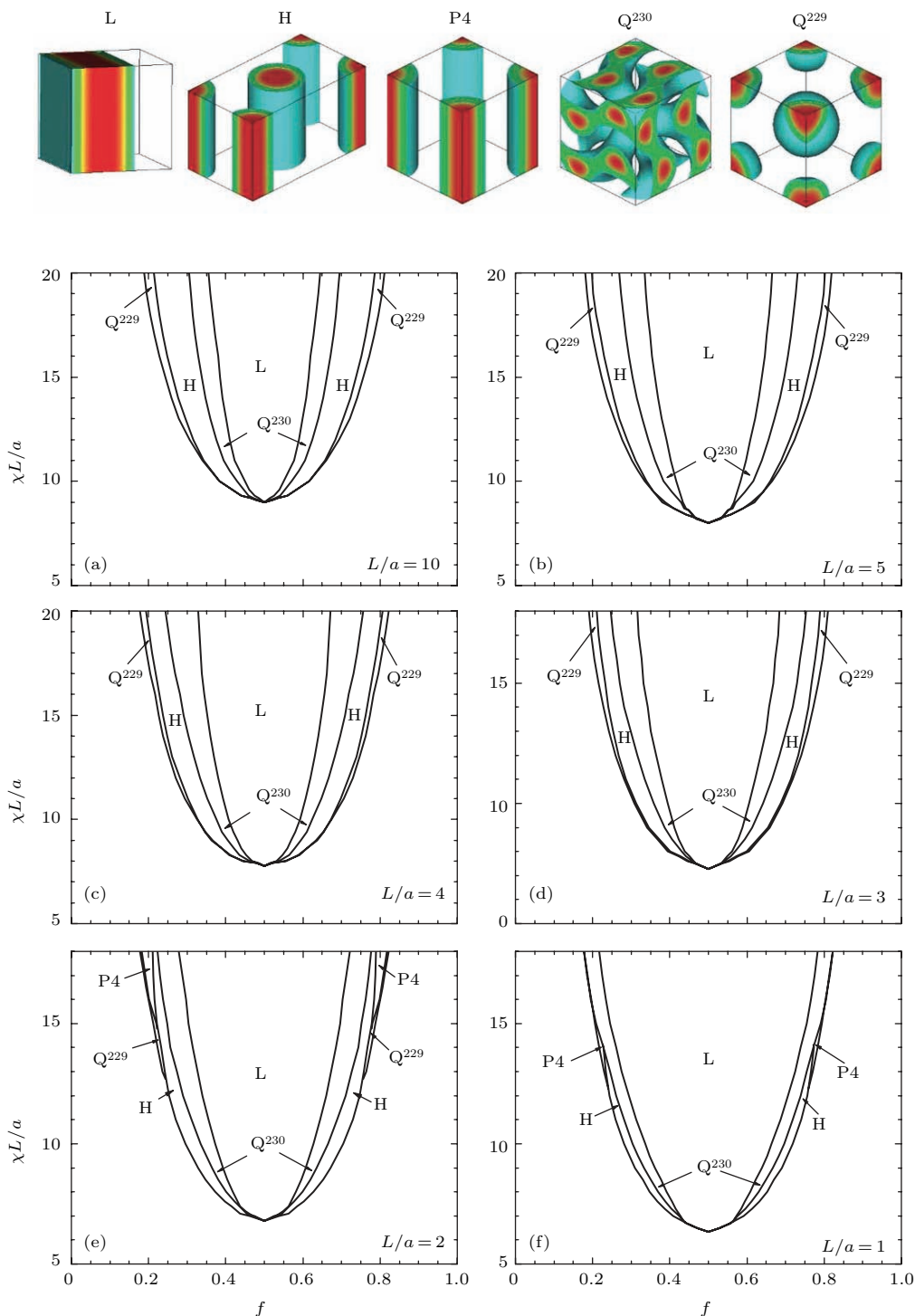


图4 蠕虫状两嵌段共聚物自组装相图 (参见文献 [21,22])

Fig. 4. The phase diagrams on the self-assembly of wormlike diblock copolymers. Details can be found in Refs. [21, 22].

Schick<sup>[72]</sup>采用Flory-Huggins各向同性相互作用和Maier-Saupe取向相互作用描述体系的势能,运用Landau展开的分析方法,并将自由能展开至二级,分析了层状相和nematic液晶相各自的热力学稳定性. Singh等<sup>[73]</sup>则将Holyst和Schick的方法应用到蠕虫状链两嵌段共聚物形成的nematic和smectic相的研究中. Reenders和ten Brinke<sup>[74]</sup>则将自由能展开至四级,从而成功预测了包括六角柱状相和体心立方球状相在内的多种微相结构.

Pryamitsyn和Ganesan<sup>[75]</sup>采用两序参量模型,运用自洽场理论计算描绘了二维刚柔两嵌段共聚物相图,并预测了包括“broken lamella”, “puck”, “arrow-head”和“zig-zag”在内的复杂二维微相结构的存在. 安立佳研究员课题组采用“硬棒”简化处理刚性嵌段,建立和发展了一套基于格子自洽场方法研究了刚柔性嵌段共聚物,首次实现对于该体系自组装三维结构的理论预测<sup>[76]</sup>. 唐萍教授课题组采用蠕虫状链模型描述刚性嵌段的链构象,并且在体系的哈密顿量中明确考虑刚性链段的取向相互作用,首次将刚柔性两嵌段共聚物自组装结构的液晶相研究拓展到空间二维体系<sup>[20]</sup>. Kriksin和Khalatur<sup>[77]</sup>采用并行计算技术将Pryamitsyn-Ganesan模型推广到三维计算中,得到了许多有趣的三维微相结构,然而他们的模型并未考虑链段刚柔性变化的影响.

Jiang和Chen<sup>[21,22]</sup>字发展了高效、精确、可并行计算的“杂化”数值方法,在研究两嵌段共聚物自组装问题中,明确揭示了链段刚性效应对复杂微相结构形成的微观物理机理,通过对各种结构进行热力学稳定性分析,首次绘制了包含空间三维结构在内的蠕虫状两嵌段共聚物自组装的完整相图,彻底改变了以往该理论方法只能用于空间低维相结构研究的状况(见图4). 研究表明,链段的刚性效应将显著影响各种微相结构稳定相区的位置,较强的链段刚性将导致高维复杂结构的相区尺寸缩小乃至消亡,最终整个相区完全被层状相占据. 同时,他们发现:微相结构的单胞尺寸大小和其界面宽度与链段刚性参数 $L/\lambda$ 之间的标度关系,计算发现此标度关系并不依赖于具体的微相结构,而仅仅与高分子链的构象统计行为相关. 该研究从根本上打破了长期以来阻碍基于蠕虫状链模型自洽平均场理论方法发展的最主要技术瓶颈——数值求解全空间六维扩散方程,这一工作不仅推动了蠕虫状

链嵌段共聚物自组装体系的研究,更重要的是为今后该理论能直接应用于其他众多高分子体系的研究提供了十分有效的解决方案.

Zhang等<sup>[78]</sup>采用random phase approximation(无规相近似)理论研究了蠕虫状两嵌段共聚物自组装微相分离order-disorder transition(有序-无序转变)随高分子链构象变化的影响. 他们的预测不仅在柔性和刚性极限下分别与Leibler教授<sup>[79]</sup>和Matsen教授<sup>[24]</sup>的理论计算结果完全一致,更重要的是他们清晰地展示了连续变化的链段刚性参数 $L/\lambda$ 对ODT的显著影响以及有序相的相区尺寸与 $L/\lambda$ 明确的函数变化关系. Jiang等<sup>[80]</sup>还特别研究了链段间有效相互作用的距离(即“力程”)大小对于嵌段共聚物自组装微相结构形成的影响. 研究表明:力程对于由较短嵌段共聚物链组成的自组装体系影响更为明显,不仅可以显著提高微相分离的ODT点,同时,改变各个微相结构的稳定区域,也将显著改变微相结构的单胞尺寸及其界面宽度与Flory相互作用参数之间的标度关系.

## 7 结论及展望

蠕虫状链模型是更加接近实际高分子链的理论模型,由于它能通过简单改变高分子链的持久长度来调节高分子链段的刚柔性,因此能根据实际体系展开相应的理论研究,近年来越来越受到高分子理论工作者的关注. 将来,一方面我们仍需要对该模型的理论研究方法进一步发展,同时应该更加紧密地与相关实验体系结合,利用蠕虫状链模型固有的模型优势,为揭示复杂实验现象的本质发挥应有的作用.

目前,基于蠕虫状链模型在自由空间中传播子方程的求解能力已经有了显著提升,然而距离满足实现大体系物理性质的计算仍有相当的差距. 我们需要借助当今高性能计算的相关技术,不断提升对扩散方程的求解效率. 同时,设计和完善求解自洽场方程的迭代方法,特别是当体系具有取向相互作用时,如何有效提高自洽方程迭代收敛的效率. 如果体系中涉及高分子与表面曲率的相互作用,此时扩散方程的数学表达形式可能发生改变,链段之间的取向相互作用的引入将打破体系原有的平移对称性,导致产生新的一项算符来描述蠕虫状链和表面曲率的耦合作用,因此,必须发展一套依赖于体

系对称性的谱方法应对这一数值求解的挑战。或者,将表面曲率作用的影响看作是一个外场,由此可以利用Fredrickson等在研究柔性两嵌段共聚物受限问题时发展的一套“遮板”(masking)技术,其核心思想是将边界也看成是体系的一个组分,认为边界也有相应的密度分布,从而用较为光滑的函数取代原来陡然变化的边界,使得数值计算更加稳定。因此,设计合理并且高效的处理表面曲率和蠕虫状链相互作用的数学方法将十分迫切而且重要。

刚柔嵌段共聚物的微结构不但在聚合物太阳能电池等光电子器件方面有诱人的应用前景,而且其自组装机理也是聚合物理论中的一个重要问题。而多嵌段共聚物更加丰富了多种多样对称性结构的纳米尺度的微相结构的寻找。尤其是,当嵌段共聚物和均聚物共混时,形成的复杂界面可以有效提高激子在光伏材料中的输运效率,从而提高太阳能聚合物材料的能储性能。另外,提高液晶高分子的力学性能也是当今高分子材料领域研究的热点。通过对高分子链结构的不断改变,可以形成各种丰富的微相结构,同时各种材料的物理性能也能发生相应的改变和提升。

基于理想高斯链模型的理论只能研究“高分子-表面”体系中形成的非液晶相,即“空间”有序、“角度”无序的相结构。将来应考虑高分子链的刚性效应,从而引入分子间各向异性的取向相互作用,使得所研究的微相结构不但呈现出“空间”有序而且“角度”也有序的液晶相特质,尤其是表面的取向作用对于高分子在表面附近的方向有序排列的诱导作用。相关研究应与高分子纳米复合材料的实验研究相结合。另外,液晶相高分子体系在曲率表面作用下形成的拓扑缺陷也应该是将来研究的主要方向。

目前,理论研究中所考虑的链段之间的相互作用,多采用的是非常简单的短程相互作用势,如:Flory-Huggins, Maier-Saupe, Onsager。而这些常被采用的局域相互作用有时无法描述高分子链的整体取向效应,如高分子的手性特征。这就需要我们在原有的蠕虫状链模型的场论基础上,引入非局域的取向相互作用,从理论模型中引进高分子固有的空间螺旋排列。

生物大分子大多可被看作是非柔性高分子,因此非常适合采用蠕虫状链模型处理。应利用蠕虫状链模型的优势,开展与生物体系中相关问题的研

究,重点研究多种生物大分子聚集效应,揭示其物理机理的本质。利用场论研究的特点,预测热力学稳态和亚稳态的特征结构的形成。发展蠕虫状链模型场论方法在体系物理性能方面的研究,结合实际生物体系,为实验研究提供可以依赖的理论基础。

高分子的涨落效应一直是高分子体系物理性质研究的重要课题。尤其是多种相结构共存的体系,涨落效应的物理影响就更加不能被忽略,许多实际体系的物理性质研究中,涨落效应占着举足轻重的作用。高分子材料的聚合度决定着高分子链的构象统计分布,伴随聚合度的降低,体系中高分子链将存在多种截然不同的构象均占主导的分布,即高分子体系的涨落效应显著增强,因此,由高分子链构象转变导致的涨落效应对于低聚合度高分子的实验研究以及相关应用都具有至关重要的意义。以往绝大多数关于涨落效应的理论研究仅关注于具有高斯链构象统计分布(即极高聚合度)的高分子链体系,而对于链构象转变导致的高分子链涨落效应的认识非常缺乏。此外,如何在考虑涨落效应下,求算液晶相的Frank弹性系数,从而获得液晶材料的力学性质?如何考虑聚电解质体系中由于引入分子的永久和诱导偶极关联研究离子的溶剂化效应?这些对高分子体系基本问题的研究,也是未来几年里主要的发展方向。

## 参考文献

- [1] Rubinstein M, Colby R H 2003 *Polymer Physics* (New York: Oxford University Press)
- [2] Doi M, Edwards S F 1986 *The Theory of Polymer Dynamics* (Oxford: Clarendon Press)
- [3] Yamakawa H 1997 *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* (New York: Springer-Verlag)
- [4] de Gennes P G, Prost J 1993 *The Physics of Liquid Crystals* (New York: Oxford University Press)
- [5] Kratky O, Porod G 1949 *Recl. Trav. Chim.* **68** 1106
- [6] Saito N, Takahashi K, Yunoki Y 1967 *J. Phys. Soc. Jpn.* **22** 219
- [7] Tagamil Y 1969 *Macromolecules* **2** 8
- [8] Harris R A, Hearst J E 1966 *J. Chem. Phys.* **44** 2595
- [9] Freed K F 1972 *Adv. Chem. Phys.* **22** 1
- [10] Fredrickson G H, 2006 *The Equilibrium Theory of Inhomogeneous Polymer* (Oxford: Clarendon Press)
- [11] Vroege G J, Odijk T 1988 *Macromolecules* **21** 2848
- [12] Chen Z Y 1993 *Macromolecules* **26** 3419
- [13] Chen J Z Y, Sullivan D E, Yuan X Q 2007 *Macromolecules* **40** 1187
- [14] Morse D C, Fredrickson G H 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 3235
- [15] Schmid F, Müller M 1995 *Macromolecules* **28** 863

- [16] Dücks D, Sullivan D E 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 12189
- [17] Ganesan V, Khounlavong L, Pryamitsyn V 2008 *Phys. Rev. E* **78** 051804
- [18] Song W D, Tang P, Zhang H D, Yang Y L, Shi A C 2009 *Macromolecules* **42** 6300
- [19] Gao J, Song W D, Tang P, Yang Y L 2011 *Soft Matter* **7** 5208
- [20] Gao J, Tang P, Yang Y L 2013 *Soft Matter* **9** 69
- [21] Jiang Y, Chen J Z Y 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 138305
- [22] Jiang Y, Chen J Z Y 2013 *Phys. Rev. E* **88** 042603
- [23] Cui S M, Akcakir O, Chen Z Y 1995 *Phys. Rev. E* **51** 4548
- [24] Matsen M W 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7758
- [25] Deng M G, Jiang Y, Liang H J, Chen J Z Y 2010 *Macromolecules* **43** 3455
- [26] Jiang Y, Chen J Z Y 2010 *Macromolecules* **43** 10668
- [27] Jiang Y, Zhang W Y, Chen J Z Y 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041803
- [28] Song W D, Tang P, Qiu F, Yang Y L, Shi A C 2011 *Soft Matter* **7** 929
- [29] Liu A J, Fredrickson G H 1993 *Macromolecules* **26** 2817
- [30] Drovetsky B Y, Liu A J, Mak C H 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 4334
- [31] Puech N, Grelet E, Poulin P, Blanc C, van der Schoot P 2010 *Phys. Rev. E* **82** 020702
- [32] Yang G, Tang P, Yang Y 2012 *Macromolecules* **45** 3590
- [33] Shah M, Pryamitsyn V, Ganesan V 2008 *Macromolecules* **41** 218
- [34] Li S, Jiang Y, Chen J Z Y 2014 *Soft Matter* **10** 8932
- [35] Netz R R, Andelman D 2003 *Phys. Rep.* **380** 1
- [36] de Gennes P G 1969 *Rep. Prog. Phys.* **32** 187
- [37] Semenov A N 2002 *Eur. Phys. J. E* **9** 353
- [38] Deng M G, Jiang Y, Liang H J, Chen J Z Y 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 034902
- [39] Ivanov V A, Martemyanoova J A, Müller M, Paul W, Binder K 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 3653
- [40] Netz R R, Joanny J F 1999 *Macromolecules* **32** 9026
- [41] Chen Y L, Schweizer K S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 1351
- [42] Cao D. P, Jiang T, Wu J. Z. 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 164904
- [43] Daoulas K, Therodorou D N, Harmandaris V A, Karayiannis N, Mavrantzas V G 2005 *Macromolecules* **38** 7134
- [44] Lavrentovich O D 2014 *Soft Matter* **10** 1264
- [45] Bonthuis D J, Meyer C, Stein D, Dekker C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 108303
- [46] Kyubong J, Dhingra D M, Odijk T, de Pablo J J, Graham M D, Runnheim R, Forrest D, Schwartz D C 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104** 2673
- [47] Marenduzzo D, Orlandini E, Stasiak A, Sumner D W, Tubiana L, Micheletti C 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **106** 22269
- [48] Reisner W, Pedersen J N, Austin R H 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 106601
- [49] de Gennes P G 1979 *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Ithaca, NY: Cornell University Press)
- [50] Odijk T 1983 *Macromolecules* **16** 1340
- [51] Burkhardt T W, Yang Y, Gompper G 2010 *Phys. Rev. E* **82** 041801
- [52] Chen J Z Y, Sullivan D E 2006 *Macromolecules* **39** 7769
- [53] Odijk T 2008 *Phys. Rev. E* **77** 060901
- [54] Dai L, Ng S Y, Doyle P S, van der Maarel J 2012 *ACS Macro. Lett.* **1** 1046
- [55] Wang Y, Tree D R, Dorfman K D 2011 *Macromolecules* **44** 6594
- [56] Tree D R, Wang Y, Dorfman K D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 208103
- [57] Dai L, van der Maarel J, Doyle P S 2014 *Macromolecules* **47** 2445
- [58] Forrey C, Muthukumar M 2006 *Biophys. J.* **91** 25
- [59] LaMarque J C, Le T L, Harvey S C 2004 *Biopolymers* **73** 348
- [60] Fathizadeh A, Heidari M, Mossallam B E, Ejtehadi M R 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 044912
- [61] Petrov A S, Boz M B, Harvey S C 2007 *J. Struct. Biol.* **160** 241
- [62] Ivanov V A, Rodionova A S, Martemyanova J A, Stukan M R, Müller M, Paul W, Binder K 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 234903
- [63] Liang Q, Li J F, Zhang P W, Chen J Z Y 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 244910
- [64] Chen J Z Y 2013 *Macromolecules* **46** 9837
- [65] Gao J, Tang P, Yang Y L, Chen J Z Y 2014 *Soft Matter* **10** 4674
- [66] Khanna V, Cochran E W, Hexemer A, Stein G E, Fredrickson G H, Kramer E J, Li X, Wang J, Hahn S F 2006 *Macromolecules* **39** 9346
- [67] Yang G, Tang P, Yang Y L, Wang Q 2010 *J. Phys. Chem. B* **114** 14897
- [68] Semenov A N, Vasilenko S V 1986 *Sov. Phys. JETP* **63** 70
- [69] Semenov A N 1991 *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **209** 191
- [70] Williams D R M, Fredrickson G H 1992 *Macromolecules* **25** 3561
- [71] Matsen M W, Barrett C 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 4108
- [72] Holyst R, Schick M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 730
- [73] Singh C, Goulian M, Liu A J, Fredrickson G H 1994 *Macromolecules* **27** 2974
- [74] Reenders M, ten Brinke G 2002 *Macromolecules* **35** 3266
- [75] Pryamitsyn V, Ganesan V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5824
- [76] Chen J Z, Zhang C X, Sun Z Y, Zheng Y S, An L J 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 104907
- [77] Kriksin Y A, Khalatur P G 2012 *Macromolecular Theory and Simulations* **21** 382
- [78] Zhang X H, Jiang Y, Miao B, Chen Y L, Yan D D, Chen J Z Y 2014 *Soft Matter* **10** 5405
- [79] Leibler L 1980 *Macromolecules* **13** 1602
- [80] Jiang Y, Zhang X H, Miao B, Yan D D, Chen J Z Y 2016 *Soft Matter* **12** 2481

SPECIAL TOPIC — Progress in Soft Matter Research

# The applications of the wormlike chain model on polymer physics\*

Jiang Ying<sup>1)†</sup> Chen Jeff Z. Y.<sup>2)‡</sup>

1) (School of Chemistry and Environment, Center of Soft Matter Physics and its Applications, Beihang University, Beijing 100191, China)

2) (Department of Physics and Astronomy, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, N2L 3G1, Canada)

( Received 3 June 2016; revised manuscript received 8 July 2016 )

## Abstract

The continuum version of the wormlike chain model (WLC), which was initially developed by Saito, Takahashi and Yunoki in 1967, is particularly suitable for description of polymer conformational properties affected by the chain rigidity. The WLC model is capable of covering an extensive range of chain rigidity, from the flexible chains to the rigid chains, by tuning the persistence length directly. It is widely accepted as a coarse-grained model that can be used to capture the physical properties, such as conformation and structures, of a larger class of real polymers than the Gaussian chain (GSC). Recently, the WLC model attracts increasing interests because of its advantages in studying a variety of polymeric systems, including liquid crystalline polymers and conjugated polymers. This review article focuses on applications of the WLC model, incorporated in the framework of self-consistent field theory, which is an effective method in theoretical exploration of phase separation in polymer systems. The article also pays particular attention to the developments of the numerical schemes to solve the modified diffusion equation governing the probability distribution of polymers. In addition, we summarize recent applications of the self-consistent field theories based on WLC model in the following three areas: phase transitions in liquid-crystalline polymers; the influence of surface curvature on polymeric systems involving the chain orientation effects; self-assembly of wormlike block copolymers. These studies are beyond the scope of self-consistent field theories based on a GSC model, which have been utilized in a large number of theoretical studies in recent years. Finally, we propose the perspectives of theoretical developments in field-theory simulations based on the WLC model for future work. In the polymer literature, it is generally appreciated that chain-rigidity is an important factor that influences the properties of structural stabilities on the meso-scale. The theoretical studies identify the key physical mechanisms that play crucial roles in many experimental systems with attractively promising applications in practice, for systems such as liquid crystalline polymers and organic solar cell based on the conjugated polymers.

**Keywords:** wormlike chain, self-consistent field theory, phase separation, block copolymer

**PACS:** 82.35.Jk, 36.20.Ey, 64.70.km

**DOI:** 10.7498/aps.65.178201

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21204067, 21574006), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China and Natural Sciences and Engineering Research Council (Canada).

† Corresponding author. E-mail: [jiangy.uwaterloo@gmail.com](mailto:jiangy.uwaterloo@gmail.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [jeffchen@uwaterloo.ca](mailto:jeffchen@uwaterloo.ca)