



具有初速度的针状粒子在障碍点阵中的动力学模拟

摘要

诸如微管、微丝，纳米碳管这类细针状分子在溶液中的动力学研究，由于粒子的各向异性以及对于计算机性能与算法的要求，一直是一个具有挑战性的领域。过去的研究在复杂的模型中提出了满足 Langevin 运动方程的针状粒子在浓溶液中旋转扩散系数的有效管理理论以及质心平移扩散系数的渐进形式。本文则是使用了障碍点阵代替了溶液中其他针状粒子对目标粒子的拓扑约束，得到了一个简化模型。该模型使用事件驱动的模拟算法，在细针分子的质心坐标系下得到了碰撞方程，从球形粒子碰撞模型导出了碰撞时间区间公式。在比较了 Moore 与 Hansen 提出的区间牛顿法后，选择 Hansen 的改进区间牛顿法对碰撞方程进行数值求解，采用能量守恒定律更新碰撞参数，同时附上了程序的主要代码以及在不同参数下的运行样例。在模拟实验方面，本文首先通过实验数据回归得到了平均碰撞系数的表达形式，进而得到体系平均碰撞率。之后，本文验证了在所用的简化模型中有效管理理论的有效性，从理论和实验两方面得到了旋转扩散系数的渐进形式。最后，通过实验本文得到了在不同浓度溶液中质心扩散系数的两个渐进形式，并将其与其他模型中得到的结果进行了比较与分析。

关键词：微管，微丝，分子动力学，模拟仿真，区间牛顿法，有效管理理论



DYNAMICS SIMULATION OF NEEDLE-LIKE PARTICLES WITH INITIAL VELOCITY IN AN ARRAY OF POINT-LIKE OBSTACLES

ABSTRACT

The study of the dynamics of such fine needle-like molecules as microtubules, microfilaments, and carbon nanotubes in solution has been a challenging area due to the anisotropy of the particles and the requirements for computer performance and algorithms. Past studies have presented the effective tube theory of rotational diffusion coefficients of needle-like particles in entangled solutions satisfying Langevin equations and asymptotic forms of center-of-mass translational diffusion coefficients in complex models. In this paper, a simplified model is obtained using an array of point-like obstacles instead of topological constraints on the target particles by other needle particles in solution. The model uses an event-driven simulation algorithm to obtain collision equations in the center-of-mass coordinate system of the fine needle molecules, and a collision time interval formulation is derived from the spherical particle collision model. After comparing the interval Newton method proposed by Moore and Hansen, Hansen's improved interval Newton method is chosen to solve the collision equation numerically, and the energy conservation law is used to update the collision parameters, along with the main code of the program and sample runs under different parameters. In terms of simulation experiments, this paper first obtains the expression form of the average collision coefficient and then the average collision rate of the system by regressing the experimental data. After that, the paper verifies the validity of the effective tube theory in the simplified model and obtains the asymptotic form of the rotational diffusion coefficient from both theoretical and experimental aspects. Finally, two asymptotic forms of the center-of-mass diffusion coefficient in diluted and entangled solutions are obtained experimentally in this paper, and the results are compared and analyzed with those obtained in other models.

Key words: microtubules, microfilament, molecular dynamics, simulation, interval Newton method, effective tube theory



目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究历史与现状	1
第二章 基本仿真模型	3
2.1 基本模型	3
2.2 碰撞模型	3
第三章 仿真算法与代码实现	4
3.1 分子动力学模拟算法	4
3.1.1 时间驱动算法	4
3.1.2 事件驱动算法	5
3.2 碰撞预测函数	5
3.2.1 碰撞方程	5
3.2.2 碰撞方程求解	6
3.2.2.1 Moore 区间牛顿法	6
3.2.2.2 Hansen 区间牛顿法	6
3.2.2.3 碰撞区间计算	7
3.2.2 碰撞预测代码	9
3.3 主程序	10
第四章 模拟实验结果分析	12
4.1 平均碰撞时间	12
4.2 有效管理论的检验	13
4.3 质心平移扩散系数	16
第五章 结论	18
参考文献	19
致谢	21

第一章 绪论

细胞骨架是广泛存在于所有生物细胞（真核生物，原核生物）细胞质内的蛋白质纤维网状结构，其组成成为主要包括微管、微丝、中间纤维等生物物质细丝。其中微管为中空管状结构，直径约为 22-25 纳米，长度均值能够达到 25 微米[1]，外围通常由 13 根微管蛋白原纤维构成。后者则是由更微小的微管蛋白组成的蛋白二聚体首尾相连接结合而成。微丝则是实心的直径较微管略小的纤维针状结构，由肌动蛋白链缠绕形成，其组装、解离由其上结合的微丝结合蛋白控制。

除了承担维持细胞形态以及胞内细胞器相对位置的机械支撑、固定作用之外，这些生物丝还能够组成细胞器，如微管构成了中心粒，纤毛与鞭毛等细胞器与细胞结构；而且还够作为马达蛋白的轨道参与胞质运输，参与细胞分裂、细胞变形、细胞器迁移等重要细胞活动。因此，研究这些在胞内具有复杂相互作用的生物细丝的运动模式就显得十分重要了。

值得注意的是，生物丝的动力学与一般热力学所研究的分子运动不同，其分子具有很强的各向异性，运动包含质心的平动以及生物丝以质心为轴心的转动，且生物丝之间以及生物丝与边界的碰撞情况以及拓扑约束也十分复杂。此外，研究这类问题除了解决生物细胞内的生物丝的运动特点，还有助于分析丝状噬菌体[2]以及纳米碳管[3]等针状分子在溶液中的运动。以上的因素增加了解决这个问题的复杂性以及科研价值，也激发了许多研究人员对这个问题的探索。

1.1 研究历史与现状

对细长粒子在浓溶液中运动的最早期的研究由 Edward[4]提出。在研究长链分子在浓溶液中的动力学时，Edward 发现了一种被其命名为装箱效应（boxing-in effect）的现象。在浓溶液中，长链分子的末端会受到周围分子的拓扑约束，而被局限在一定的范围内。一般来说对于橡胶这种长链分子聚合体，当分子密度高于交联密度，长链分子相互纠缠使得橡胶形成固体[5]。而利用体系的自由能表达式，他说明了长链分子的拓扑约束（即链与链不能穿过彼此）导致分子链越长，所需要的交联密度越小。这是因为装箱效应减小了链之间的滑动，将链的位置限制在一个较小的范围内，即使分子密度下降了，也能使大量分子显示出固体的特性。

在 1978 年，Edward 与 Mao Doi[6]则将先前的链状聚合物分子间的限制理论拓展到了刚性，直径相较与长度可以忽略的硬杆模型上。他们使用磁光克尔效应(Kerr effect)和动态光散射(dynamic light scattering)的实验，论证了他们提出的有效管理论——在浓溶液中，刚性细针分子在周围其他刚性细针所形成的有效管中滑动，垂直于杆方向的自由运动受到极大抑制，在离开所在有效管后，细针分子又会以一个较小的角度进入新的有效管，这导致分子旋转扩散的弛豫时间变得很长。此后荧光示踪的实验也证明了这个理论[7]。在此后的分子动力学计算机模拟中，Edward 的有效管理论依然得到了验证。Sebastian Leitmann 和



Felix Höfling[8]使用事件驱动的布朗动力学模拟算法研究了运动状态符合 Langevin 方程 (1-1) 的无穷细细针在溶液中的动力学。Langevin 方程 (1-1) 的无穷细细针在溶液中的动力学。其中 \mathbf{u} 为沿细针的方向向量, \mathbf{r} 为细针质心坐标。 D_{rot}^0 为针旋转扩散系数, D_{\parallel}^0 为针沿 \mathbf{u} 方向的扩散系数, D_{\perp}^0 为垂直于针的扩散系数。 ξ 和 η 为零均值的独立高斯白噪声。扩散系数各分量并非独立, 而是满足 $D_{\parallel}^0 = 2D_{\perp}^0$, $D_{\text{rot}}^0 = 12D_{\perp}^0/L^2$ 的限制条件。

$$\begin{aligned} d\mathbf{u} &= -2D_{\text{rot}}^0\mathbf{u}dt - \sqrt{2D_{\text{rot}}^0}\mathbf{u} \times \xi dt \\ d\mathbf{r} &= \left[\sqrt{2D_{\parallel}^0}\mathbf{u} + \sqrt{2D_{\perp}^0}(1 - \mathbf{u}\mathbf{u}) \right] \eta dt \end{aligned} \quad (1-1)$$

再之后 Suwendu Mandal 和 Christina Kurzthaler 等人[9]在此基础上为 Langevin 方程 (1-1) 加上了沿 \mathbf{u} 方向上的自推动项 $v\mathbf{u}$, 用以研究具有自推动特征的生物细丝在溶液中的分子动力学。在验证了有效管理论的同时, 还证明了自推动情况下的质心扩散同样受到有效管存在的加强, 质心的有效扩散系数 D_{eff} 满足与有效管理论下旋转弛豫时间 τ_{rot} 的相同渐进形式。

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= v\mathbf{u} + \left[\sqrt{2D_{\parallel}^0}\mathbf{u} + \sqrt{2D_{\perp}^0}(1 - \mathbf{u}\mathbf{u}) \right] \eta \\ \frac{d\mathbf{u}}{dt} &= -2D_{\text{rot}}^0\mathbf{u} - \sqrt{2D_{\text{rot}}^0}\mathbf{u} \times \xi \end{aligned} \quad (1-2)$$

值得注意的是, 同时考虑到运动的随机项以及自驱动项会使得模拟程序的碰撞预测算法变得十分复杂, 对系统中的每个粒子进行独立模拟需要占用大量的内存。这些都使得上述模型对所使用计算机的运算速率以及代码本身的效率有很高的要求。比如使用 Sebastian Leitmann 和 Felix Höfling 的不考虑自驱动项的模型, 将模拟空间设置为 $1.5L$, 模拟时长设置为 1106 个布朗时间步, 溶液中生物丝分子密度设置为最高的情况下, 模拟一次单个细针的运动过程就需要大约 225 个 CPU 小时 (Intel R CoreTM i7-4770S, 3.10 GHz)。[10]这使得需要进行多次模拟来对运动方程进行参数估计的模拟实验耗时极长。

针对这一点, Pierre-Gilles de Gennes 教授在研究长链聚合物分子在溶液中的动力学时, 使用了障碍点阵模拟了其他聚合物分子对目标分子的拓扑约束 [11]¹。这一方法同样可以应用到刚性细针的系统中, 这样一来我们无需对每个细针粒子进行独立的模拟, 只需要关注其中一个分子并对其进行多次重复模拟即可得到粒子整体在统计学上的特征。同时粒子间碰撞的检测从两个或多个运动的细针模型的碰撞转化为一个运动细针与固定障碍点的碰撞。以上能够极大的简化模型与降低模拟程序的计算量。本文就将在在此基础上使用事件驱动算法, 模拟具有初速度以及初角速度的刚性细针的在不同密度介质中的运动, 进而得到平均碰撞率的表达形式、拓扑约束对于具有初速度的细针平动扩散系数

¹ P. G. de Gennes, J. Chem. Phys. 55, 572 (1971).



以及转动扩散系数的影响，得到细针均方角位移在不同密度下随时间的变化情况，验证有效管理论并且尝试使用这样一个简单模型推导出有效管理论中旋转扩散系数随分子密度的变化形式。

第二章 基本仿真模型

2.1 基本模型

首先设定进行模拟的生物丝为刚性，同时由于生物丝的长度往往远大于其直径，例如 F-肌动蛋白的直径为 5nm，而其长度可以达到 20 微米以上，这意味着我们可以忽略生物丝的直径，而将其视为一根无限细的刚性针。同时无限细的刚性针的运动不会受到所处溶液粘滞性的影响，也就无需对模拟的溶液环境的粘滞力等参数进行过多讨论。

在观察两根生物丝碰撞的过程时可以看到，实际上发生的是一根生物丝的端点与另一根生物丝的碰撞。同时实际的生物细胞内并不总是有着高密度的游离的生物丝分子，大多数的生物丝往往被蛋白质相互连接形成网状结构，而游离生物丝分子则是在这些固定障碍物的拓扑限制下运动的。因此，采用 Pierre-Gilles de Gennes 所提出的点状限制条件在简化模型的同时，也能使模型适用于研究更多样的问题。再加上实验已经证明维数的减少并不会导致浓溶液中生物细丝相互作用的特征[12][13]。于是，可以将溶液中生物细丝之间的拓扑限制条件，转化为二维平面的固定障碍点。相较于对每根生物丝进行独立模拟的模型，这种相对简化的模型极大的降低了生物丝碰撞时间序列的计算难度，在长时间的观测下有着更高的模拟稳定性和准确性[14]，有着极高的计算效率的同时，依然能够极好的模拟溶液中生物丝的复杂相互作用。

综上，模型设置为长宽为 a 的正方形溶液区域均匀分布密度为 $n = N/V$ 的障碍点。在其中放置长度为 L ，质量为 m 的均匀无穷细刚性生物丝，且具有沿着随机方向的初速度 \mathbf{v} （用以代表大量粒子的均方根速率）以及角速度 ω 。（由于研究的分子具有初速度，初速度项远大于粒子做布朗运动的速度项，再出于简化模型的考虑，我们忽略分子的布朗运动）。

2.2 碰撞模型

当生物丝与障碍点碰撞时（如图 2-1），假定碰撞满足能量守恒。定义 $\Delta \mathbf{r}$ 为生物丝质心向量 \mathbf{r} 与障碍物向量 \mathbf{r}' 之差， I 为细丝转动惯量。同时定义两个方向向量， \mathbf{e}_ϕ 和 \mathbf{e}_\perp ，其中 \mathbf{e}_ϕ 平行于生物丝， \mathbf{e}_\perp 垂直于生物丝，且两者满足 $\mathbf{e}_\phi \times \mathbf{e}_\perp = 1$ 的条件。由于碰撞时的动量交换一定沿 \mathbf{e}_\perp ，设 $\Delta \mathbf{p} = \Delta p \cdot \mathbf{e}_\perp$ ，角动量的变化为 $\Delta L = -\Delta \mathbf{r} \times \Delta \mathbf{p}$ 。由于 $\mathbf{a} \times \mathbf{e}_\perp = \mathbf{a} \cdot \mathbf{e}_\phi$ （ \mathbf{a} 为任意向量），则 $\Delta L = -\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_\phi \cdot \Delta p$ 。碰撞后的速度与角速度则为

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} + \frac{\Delta \mathbf{p}}{m} \quad (2-1)$$

$$\omega' = \omega - \frac{\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_\phi \cdot \Delta \mathbf{p}}{I} \quad (2-2)$$

在根据能量守恒，能够得到

$$\frac{(m\mathbf{v})^2}{2m} + \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{1}{2m}(m\mathbf{v} + \Delta \mathbf{p})^2 + \frac{1}{2I}(I\omega - \Delta \mathbf{p}(\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_\phi))^2$$

解出有

$$\Delta \mathbf{p} = 2mI \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{e}_\phi + \Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_\phi \cdot \omega}{I + m(\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{e}_\phi)^2}$$

通过解得的 $\Delta \mathbf{p}$ ，代入到（2-1）（2-2）式后，就能得到 \mathbf{v}' 和 ω' 了。

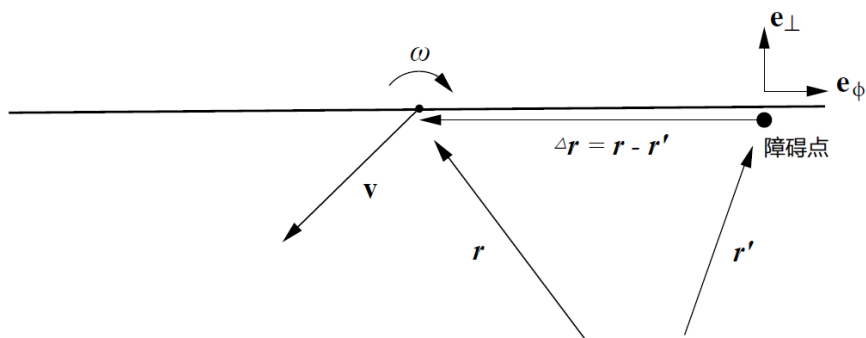


图 1 细针与障碍点的碰撞示意图

第三章 仿真算法与代码实现

3.1 分子动力学模拟算法

一般来说，涉及分子碰撞的动力学模拟算法主要有两种：时间驱动模拟与事件驱动模拟。

3.1.1 时间驱动模拟算法

时间驱动模拟算法是将模拟时间区间按时长为 dt 的单位时间进行分隔。每个单位时间后，程序按照粒子的运动方程更新每个粒子的位置，并检测更新后粒子是否重叠，如果存在重叠，则计算碰撞发生的时间，并回滚到碰撞发生的时刻，更新碰撞后粒子的速度，并继续模拟。

优点在于当粒子运动方程复杂或涉及随机项时，无需使用复杂的碰撞检测函数计算碰撞发生的时间就可以实现有效的模拟，算法更加简单。而其缺点则



在于每个时间段需要执行 $N^2/2$ 次重叠检查，计算量远超事件驱动型算法。同时， dt 设置的过小，计算效率会显著降低，而 dt 设置的过大，则很可能会错过粒子间的碰撞，因为如果在 $t+dt$ 时刻粒子已经错过了碰撞时间，而没有发生重叠，则期间的碰撞便会被程序忽略。故时间驱动算法不适用粒子体积小，拥挤，碰撞频繁的体系。

3.1.2 事件驱动模拟算法

在事件驱动模拟算法中，模拟由碰撞事件驱动。该算法首先需要用一个用以预测碰撞事件的函数。这个函数以两个（或多个）粒子的位置，运动方程，运动参数为输入，返回输入粒子间按照给定运动方程与参数发生碰撞的时间。利用这个函数，我们能够得到一个碰撞时间发生的序列。按照发生时间倒序排列，再根据队首的碰撞时间以及参与碰撞的粒子，可以得知整个体系的下一次碰撞发生的时间与参与的粒子，在通过碰撞后运动参数的方程可以实现体系运动情况的更新。将所有粒子位置，运动参数更新后，将重新计算碰撞时间序列中所有涉及先前发生碰撞的两粒子（或多粒子）的碰撞事件发生时间。再同先前一样处理最先发生的碰撞，如此往复。

这种算法的缺点十分明显，即需要一个用以预测碰撞事件的函数。在粒子运动方程、粒子物理结构复杂的情况下（尤其是运动方程中包含随机项的情况），想要准确而快速的计算粒子碰撞的预计时间是很困难的，但是其优点在于程序只关注粒子碰撞的时间，每个可能发生的碰撞都会被捕捉而不会有碰撞被错过。同时，在一些碰撞率较低的体系中，无需按照固定的时间步长推进模拟，而是能够直接捕捉到下一次碰撞发生的时间，计算量小，程序效率高。

因为我们的模型在很大程度上简化了碰撞的过程——从两个运动的杆碰撞简化为运动杆与固定障碍点的碰撞，所以事件驱动算法的一大缺点就被避免了。故选择使用事件驱动算法实现模拟程序。

3.2 碰撞预测函数

3.2.1 碰撞方程

在预测碰撞时，可以使用细针的质心坐标系（如图 2）。这样看来，生物丝就是以原点为轴心旋转的线段，而障碍点则是在 $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ 处以速度 $-\mathbf{v}$ 运动（ \mathbf{r}' 为检测碰撞时障碍点的位置）。由于质心系原点到 \mathbf{v} 方向直线上的垂直距离一定，所以有障碍点运动方程 $\mathbf{x} \times \mathbf{v} = \Delta \mathbf{r} \times \mathbf{v}$ 。

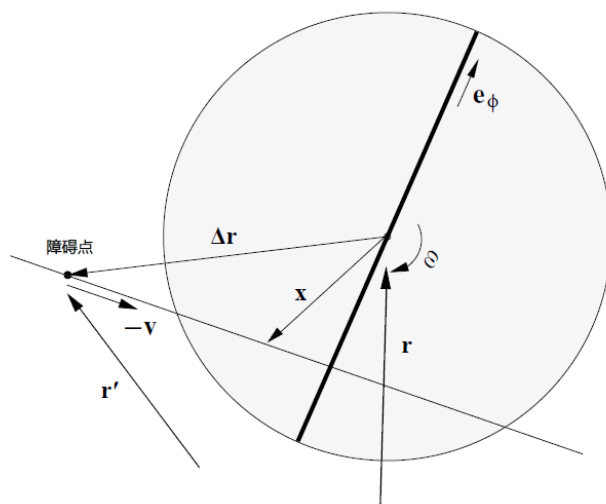




图 2 细针与障碍点的碰撞示意图

杆的运动方程则为 $\mathbf{x}' \times \mathbf{e}_\phi = 0$ (\mathbf{x}' 为杆上的任意点的位置)。由混合积的性质

$$\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b} \cdot (\mathbf{c} \times \mathbf{a})$$

有

$$\mathbf{e}_\phi \cdot (\Delta \mathbf{r} \times \mathbf{v}) = \mathbf{e}_\phi \cdot (\mathbf{x} \times \mathbf{v}) = \mathbf{x} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{e}_\phi)$$

得到障碍点与细针碰撞位置矢量

$$\mathbf{x} = \frac{\mathbf{v} \times \Delta \mathbf{r}}{\mathbf{v} \times \mathbf{e}_\phi} \mathbf{e}_\phi$$

再由

$$\mathbf{x} = \Delta \mathbf{r} - \mathbf{v}t$$

得到障碍点碰撞方程

$$\frac{1}{v^2} \left[\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{r} - \frac{\mathbf{v} \times \Delta \mathbf{r}}{\mathbf{v} \times \mathbf{e}_\phi} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_\phi) \right] - t = 0 \quad (3-1)$$

只需要求出 (3-1) 式的零点, 就能得到生物丝与某障碍点碰撞的时间, 进而算得碰撞的位置以及碰撞后生物丝的运动参数了。

3.2.2 碰撞方程的求解

对于超越方程 (3-1) 的解析求解是极为困难的, 而可以使用的数值求解方法也相对有限, 因为我们无法先验地得知方程是否有解, 有几个解, 我们也不清楚方程一阶导数的情况。经过测试由 Hansen 在 Moore 的区间牛顿法基础上提出的改进型区间牛顿法能够很好的求解 (3-1) 这个方程。

3.2.2.1 Moore 区间牛顿法

设 $X_i = [a, b]$ 为包含 $f(x)$ 的一个根 r 的区间, 设 x_i 为区间 X_i 的中点。如果对任意 $x \in X$ 都有 $f(x) \in f(X)$, 则称 $f(X)$ 为 $f(x)$ 在 X 区间的一个区间拓展。(X 为一个区间, $f(X)$ 为一个区间函数) 设 $f'(X_i)$ 为 $f'(x)$ 在 X_i 上的一个区间拓展, 并且假设 $0 \notin f'(X_i)$

定义

$$N(X_i) = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(X_i)} \quad (3-2)$$

设定迭代公式

$$X_{i+1} = X_i \cap N(X_i) \quad (3-3)$$

Moore 证明了, 如果 $r \in X_0$, 那么对于任意的 X_i , 都有 $r \in X_i$, 并且当 $0 \notin f'(X_i)$ 条件满足, 则 X_i 一定二次地收敛于 r 。

3.2.2.2 Hansen 改进区间牛顿法

Hansen 的主要贡献在于讨论了 $0 \notin f'(X_i)$ 条件不被满足情况下, 能够使 X_i 收敛的方法。

设 $f'(X_i) = [c_i, d_i]$, 由于 $0 \in f'(X_i)$, 有

$$\frac{1}{f'(X_i)} = \begin{cases} [1/d_i, \infty] & \text{if } c_i = 0 \\ [-\infty, 1/c_i] & \text{if } d_i = 0, \\ [-\infty, 1/c_i] \cup [1/d_i, \infty] & \text{otherwise} \end{cases}$$

排除掉 $f(x_i) = 0$ 的情况，并且利用(3-2)和(3-3)式，当 $f(x_i) > 0$ 时，有

$$N(X_i) = \begin{cases} [-\infty, q_i] & \text{if } c_i = 0 \\ [p_i, \infty] & \text{if } d_i = 0, \\ [-\infty, q_i] \cup [p_i, \infty] & \text{otherwise} \end{cases}$$

当 $f(x_i) > 0$ 时，有

$$N(X_i) = \begin{cases} [q_i, \infty] & \text{if } c_i = 0 \\ [-\infty, p_i] & \text{if } d_i = 0, \\ [-\infty, p_i] \cup [q_i, \infty] & \text{otherwise} \end{cases}$$

其中

$$p_i = x_i - f(x_i)/c_i$$

$$q_i = x_i - f(x_i)/d_i$$

Hansen 证明了使用如上的 $N(X_i)$ 并根据迭代公式(3-3)， X_i 具有全局收敛性。其优势在于，能够在给定区间求解零点的同时，允许 $f'(x_i) = 0$ ，能够求得给定区间内的多个零点。在使用这个方法的时候第一步需要确定碰撞发生的大致时间区间，同时我们也可以在此处直接排除一些明显不会发生的障碍点，提高计算效率。

3.2.2.3 碰撞区间计算

在确定了求解方法后，首先要做的是求出用于迭代的零点区间。易知碰撞一定发生在障碍点移动进入细针旋转形成的圆形范围内，那么可以通过求障碍点与以质心为原点， L 为直径的圆的边缘接触的两个时间 t_1 与 t_2 得到求解碰撞方程需要的时间区间 $T = [t_1, t_2]$ 。

先考虑两个球体 i 和 j 碰撞的情况。（如图 3）

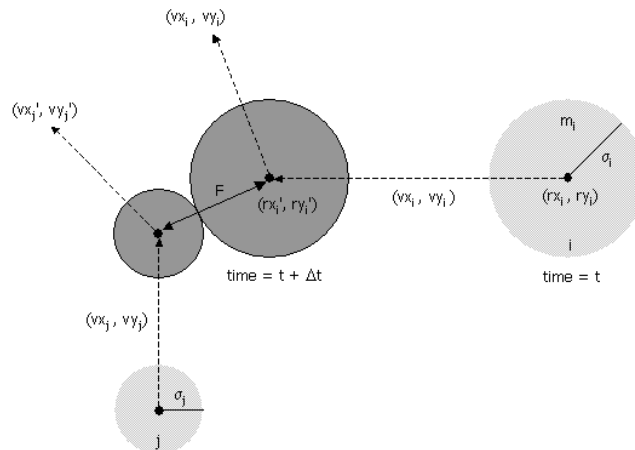


图 3 球形分子碰撞示意图

用 (rx_i, ry_i) 和 (rx_j, ry_j) 表示球 i 和球 j 初始的球心位置， (rx'_i, ry'_i) 和 (rx'_j, ry'_j) 表示球 i 和球 j 碰撞时的球心位置， σ_i, σ_j 表示两球半径。

经过 Δt 时间发生碰撞，满足方程



$$\begin{aligned} rx'_i &= rx_i + \Delta t vx_j, & ry'_i &= ry_i + \Delta t vy_i \\ rx'_j &= rx_j + \Delta t vx_j, & ry'_j &= ry_j + \Delta t vy_j \\ \sigma^2 &= (rx'_i - rx'_j)^2 + (ry'_i - ry'_j)^2 \end{aligned}$$

其中

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_j$$

进而可以解出

$$\Delta t = \begin{cases} \infty & \text{if } \Delta v \cdot \Delta r \geq 0 \\ \infty & \text{if } d < 0 \\ -\frac{\Delta v \cdot \Delta r \pm \sqrt{d}}{\Delta v \cdot \Delta v} & \text{otherwise} \end{cases}$$

其中

$$\begin{aligned} d &= (\Delta v \cdot \Delta r)^2 - (\Delta v \cdot \Delta v)(\Delta r \cdot \Delta r - \sigma^2) \\ \Delta r &= (\Delta rx, \Delta ry) = (rx_j - rx_i, ry_j - ry_i) \\ \Delta v &= (\Delta vx, \Delta vy) = (vx_j - vx_i, vy_j - vy_i) \\ \Delta r \cdot \Delta r &= (\Delta rx)^2 + (\Delta ry)^2 \\ \Delta v \cdot \Delta v &= (\Delta vx)^2 + (\Delta vy)^2 \\ \Delta v \cdot \Delta r &= (\Delta vx)(\Delta rx) + (\Delta vy)(\Delta ry) \end{aligned}$$

回到本文的模型，我们需要的这个时间区间的端点正是一个半径为 0，速度为 $-v$ ，圆心位置为 r_0 的圆与另一个半径为 $L/2$ ，速度为 0 的，圆心位置为原点的圆发生碰撞的时间，即上式中 Δt 的解。

$$T = \left(-\frac{\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{r}}{v^2} - \frac{\sqrt{d}}{v^2}, -\frac{\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{r}}{v^2} + \frac{\sqrt{d}}{v^2} \right)$$

其中判别式

$$d = (\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{r})^2 - v^2[\Delta r^2 - (L/2)^2]$$

同时我们可以利用判别式 $d < 0$ 以及 $\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{r} \geq 0$ 来提前判断无法发生碰撞的障碍点，这能够极大的提升计算效率。得到这个区间后，理论上我们就能够使用 Hansen 牛顿法求解碰撞时间了。但是在实际操作中，我们需要进行区间运算，而 python 现有的几个区间运算包都不支持含向量的区间运算。为此我们需要一个变换。

$$\frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{e}_\phi}{\mathbf{v} \times \mathbf{e}_\phi} = \frac{1}{\tan(\phi_0 + \omega t - \psi)} \quad (3-4)$$

其中 ψ 为速度 \mathbf{v} 的向量角， ω 为细针的角速度。

将(3-4)代入(3-1)，有碰撞方程

$$\frac{1}{v^2} \left[\mathbf{v} \cdot \Delta \mathbf{r} - \frac{1}{\tan(\phi_0 + \omega t - \psi)} (\mathbf{v} \times \Delta \mathbf{r}) \right] - t = 0 \quad (3-5)$$

值得注意的是，代换后的方程中含有正弦相，这使得在零点区间中可能存在极点，在其导数区间不包含 0 的情况下，可能有多个零点，而这种情况下，Hansen 法只能求出一个零点。为解决这个问题，我们还要对区间 T 进行处理，由于 $1/\tan(\phi_0 + \omega t - \psi)$ 的奇点在 $\phi_0 + \omega t - \psi = n\pi$ 处，据此可以算出区间 T 内是否有奇点以及奇点的位置。在奇点处将区间 T 分开，分别使用 Hansen 牛



顿法求解，就能够得到区间 T 内所有的零点了。最后，选择区间 T 内最小的大于零的零点 t 作为碰撞发生时间。

3.2.3 碰撞预测代码

```
1. def width(x_i): #注意需要安装 interval 库
2.     return sum([x.sup - x.inf for x in x_i])
3. def midpoint(x_i):
4.     return (x_i[0].sup + x_i[0].inf) / 2
5. def itos(x_i):
6.     return "{:9.7f} {:9.7f}".format(x_i[0].inf,x_i[0].sup)
7.
8. def ifunc(t,w,r,v,angle): #设定碰撞方程
9.     v1=float(np.dot(v,r))
10.    vv=float(np.dot(v,v))
11.    v2=float(np.cross(v,r))
12.    anglev=cmath.polar(complex(v[0],v[1]))[1]
13.    return (v1-v2/1math.tan(angle+w*t-anglev))/vv-t
14.
15. def difunc(t,w,r,v,angle): #设定碰撞方程一阶导数
16.    vv=float(np.dot(v,v))
17.    v2=float(np.cross(v,r))
18.    anglev=cmath.polar(complex(v[0],v[1]))[1]
19.    return (w*v2/(1math.sin(angle+w*t-anglev)**2)/vv-1)
20.
21. def hansen(f,df,start,end,w,r,v,angle,ANS,tol=1e-7,iteration=1): #Hansen 区间牛顿法实现
22.    X = interval([start, end])
23.    X_width = width(X)
24.    if 0 not in f(X,w,r,v,angle): # 如果 F(X)没有零点，则终止程序
25.        return
26.    if X_width < tol: # 如果满足精度要求，则输出结果
27.        ANS.append((X[0].sup+X[0].inf)/2)
28.        return
29.    x_mid = midpoint(X) # 第二步，如果 F'(X) 含有 0，则将区间分开分别求解
30.    f_mid = float((f(x_mid,w,r,v,angle)[0].sup+f(x_mid,w,r,v,angle)[0].inf)/2)
31.    f_mid = f(x_mid,w,r,v,angle)
32.    df_X = df(X,w,r,v,angle)
33.    if f_mid == 0.0:
34.        hansen(f, df, start, x_mid,w,r,v,angle,ANS, tol, iteration + 1)
35.        hansen(f, df, x_mid, end, w,r,v,angle,ANS, tol, iteration + 1)
36.        return
37.    U = x_mid - f_mid / df_X #第三步：如果 Xnext 为空，则终止程序
38.    X_next = U & X
```



```
39. if not X_next:
40.     return
41. #第四步：继续进行迭代，缩小 Xnext 区间范围
42. [hansen(f, df, x.inf, x.sup, w,r,v,angle,ANS,tol, iteration + 1) for x in X_next]
43.
44. def prehansen(f,df,start,end,w,r,v,angle,tol=1e-7,iteration=1): #对输入区间进行处理，
    并输出具有最小碰撞时间的点
45.     ANS=[]
46.     vv=float(np.dot(v,v))
47.     anglev=math.acos(v[0]/math.sqrt(vv))
48.     T = interval([start, end]) #求出 func 表达式中 1/tan ( ) 导致的奇点，从奇点处将区
    间分开求解
49.     T1 = angle+w*T-anglev #用于得到 tan 里面分子的范围
50.     n = float(T1[0][0])/math.pi
51.     solarpoint=[]
52.     while ((n+1)*math.pi < float(T1[0][1])): #如果在范围内有奇点，则将区间分开
53.         solarpoint.append(((n+1)*math.pi+anglev-angle)/w)
54.         n+=1
55.     itvset=[]
56.     st = start
57.     if solarpoint:
58.         for sp in solarpoint:
59.             itvset.append(interval([st,sp]))
60.             st = sp
61.         itvset.append(interval([st,end]))
62.     else:
63.         itvset.append(interval([start,end]))
64.     for itv in itvset:
65.         hansen(f, df,itv[0][0],itv[0][1], w,r,v,angle,ANS)
66.     ANS=list(filter(lambda x: 0<=x,ANS))
67.     if ANS:
68.         return min(ANS) #输出具有最小碰撞时间的点
69.     else:
70.         return None
```

3.3 主程序

```
1. def mainfuc(N,L,w,v1,time,timelimit,timeset):
2.     #time:最大碰撞次数 timelimit:模拟时间 timeset:储存模拟数据
3.     for i in range(1,2): #在边长为 110 的正方形空间内生成障碍点
```



```
4.     prebarrierset = [[random.random()*10-
5 for j in range(1, 3)] for i in range(1,10*10*N*1)]
5.     barrierset=dict(zip(list(range(1,10*10*N+1)),prebarrierset))
6.     #设置初始参数
7.     ang=0                                     #杆角度
8.     ang1=random.random()*2*math.pi
9.     v=np.array([v1*math.cos(ang1),v1*math.sin(ang1)]) #杆速度
10.    rr=np.array([0,0])                        #杆位置
11.    m=1                                         #杆质量
12.    postionset={}
13.    colset={}
14.    timec = 0
15.    for times in range(1,time+1):
16.        if times == time:
17.            print('time max',N,L)
18.            postionset[times]=[rr,ang]
19.            timeseries={}
20.            for no,bposition in barrierset.items():
21.                rb=np.array(bposition)          #障碍点位置
22.                R=rb-rr
23.                B=float(np.matmul((R),-v))
24.                V2=float(np.matmul(v,v))
25.                R2=float(np.matmul(R,R))
26.                Q=B*B-V2*(R2-(L/2)*(L/2))
27.                if Q >=0:
28.                    T=np.array([-B/V2-math.sqrt(Q)/V2,-B/V2+math.sqrt(Q)/V2])
29.                    ans=prehansen(ifunc,difunc,T[0],T[1],w,R,v,ang)
30.                    #求解碰撞时间序列，选出碰撞时间 T 最小的碰撞
31.                    if ans:
32.                        timeseries[no]=ans
33.                if not timeseries:
34.                    #如果该次没有障碍点与细针发生碰撞，则细针会离开模拟区域，结束函数
35.                    print('error:no collision')
36.                    return 1
37.                if times == 1:
38.                    result_min = min(timeseries, key=lambda x:timeseries[x])
39.                else:
40.                    if result_min == min(timeseries, key=lambda x:timeseries[x]):
41.                        timeseries.pop(result_min)
42.                    result_min = min(timeseries, key=lambda x:timeseries[x])
43.                else:
44.                    result_min = min(timeseries, key=lambda x:timeseries[x])
```



```

45.     timec += timeseries[result_min]
46.     colset[times]=[result_min,timec]
47.     timeset.append([w,timec,v])    #储存模拟数据
48.     if timec >=timelimit:    #如果时间上限满足，则跳出循环
49.         return 0
50.     #碰撞参数计算
51.     r_collision = rr+v*timeseries[result_min]
52.     r_barrier = barrierset[result_min]
53.     ang_collision= ang+w*timeseries[result_min]
54.     deltr=r_collision-r_barrier
55.     ephi=np.array([math.cos(ang_collision),math.sin(ang_collision)])
56.     eperp=np.array([-math.sin(ang_collision),math.cos(ang_collision)])
57.     a=-np.dot(deltr,ephi)
58.     I=1/3*m*(L/2)**2
59.     deltp=2*m*I*(np.cross(v,ephi)-w*a)/(I+m*a**2)
60.     #更新碰撞后参数
61.     v=v+eperp*deltp/m
62.     w=float(w+a*deltp/I)
63.     rr=r_collision
64.     ang=ang+w*timeseries[result_min]
65.     return

```

第四章 模拟实验结果分析

4.1 平均碰撞时间

在完成了模拟程序后，首先应该探讨的问题就是平均碰撞时间 τ_{coll} 的表达形式，因为 τ_{coll} 不仅仅可以用于表示平均碰撞发生的时间，还可以在浓溶液的情况下，用于衡量具有初速度自由运动的细丝第一次与其他细丝产生交互，进入首个有效管的时间。

而影响 τ_{coll} 的变量包括细针长度 L ，障碍点密度 n ，初始均方根速率 v ，初角速度 ω 。我们首先讨论初角速度。在固定 L, n, v 的情况下，改变 ω ，绘制出 $\tau_{coll}-\omega$ 图象（图 4-1），可以发现， ω 对于平均碰撞时间是没有什么贡献的。然而当我们在 ω 不为零的情况下，绘制 $\tau_{coll}-v$ 图象（图 4-2）时，会发现当 v 趋近于 0 时， τ_{coll} 并没有遵循 $v \gg 0$ 时的回归曲线， τ_{coll} 曲线的斜率随着 v 趋近于 0 不断减小。根据直觉来说，当初速度趋近于 0，细针将无法与障碍点发生碰撞，进而得到趋近于 ∞ 的 τ_{coll} 值。这种现象的发生，只能是由于 ω 的影响，在 v 趋近于零时， ω 对 τ_{coll} 的贡献就显现出来了，而出现图 4-1 的原因则是在于 v 与 ω 在同量级的情况下， v 对 τ_{coll} 的变化的贡献掩盖了 ω 的作用。由于我



们暂时不探讨 v 趋近于 0 的情况。所以我们可以忽略 ω 在首次碰撞时间上的作用，将 ω 设定为 0。

之后在固定其他两个变量的情况下，改变 L, n, v 并绘制对应图像。

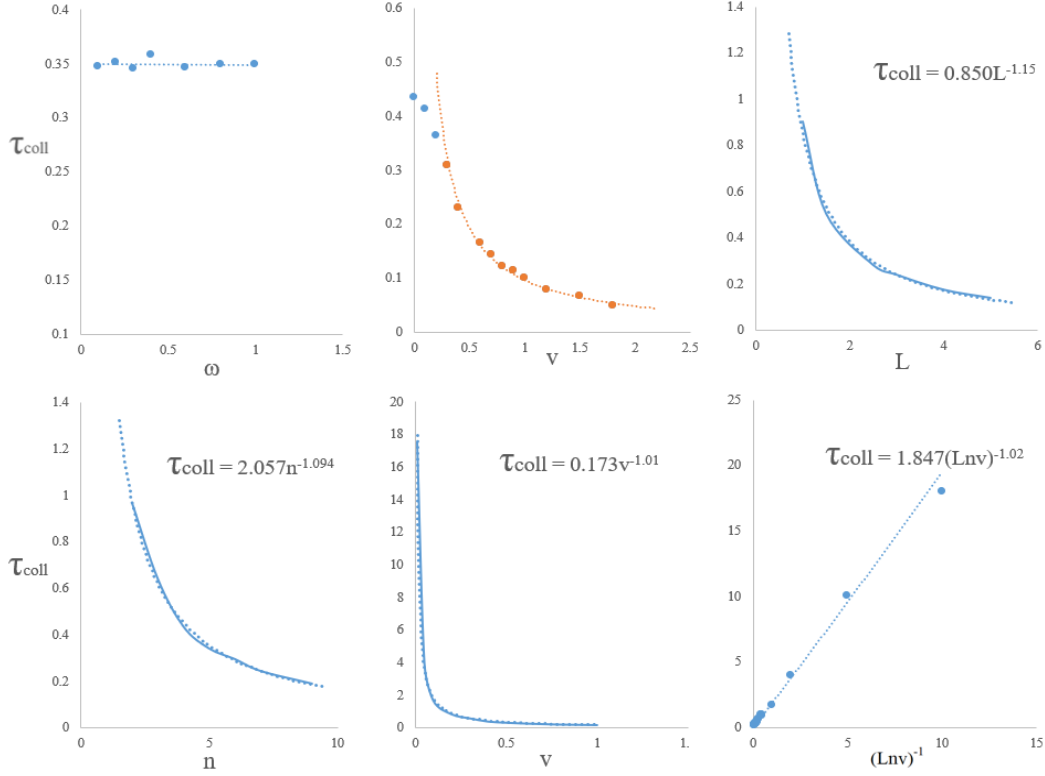


图 4 (1) τ_{coll} - ω 图像, $v = 0.5, L = 2, n = 5$ (2) τ_{coll} - v 图像, $\omega = 0.5, L = 2, n = 5$, 橙色线为 v^{-1} 形式的回归线。 (3-5) τ_{coll} - L 图像, $v = 0.5, \omega = 0, n = 5$; τ_{coll} - n 图像, $v = 0.5, \omega = 0, L = 2$; τ_{coll} - v 图像, $L = 2, \omega = 0, n = 5$ (6) $\omega = 0$ 时, τ_{coll} - $(Lnv)^{-1}$ 的线性回归图像

易得 $\tau_{coll} \propto L^{-1}, n^{-1}, v^{-1}$ 。将横坐标变量代换为 $(Lnv)^{-1}$ 后进行回归，得到图 4-6。通过回归图像，可以证明 $\tau_{coll} \propto (Lnv)^{-1}$ 。值得注意的是，我们其实可以用一个无量纲的数 $n^* = nL^2$ 来表示体系的拓扑约束强度。同时引入弛豫时间 $\tau_0 = L/v'$ ，其中 $v' = 2v/\pi$ ，表示均方根速率 v 在 u 方向上投影的绝对均值。弛豫时间 τ_0 的物理意义表示以均方根速率 v 为初速度沿 u 方向运动一个 L 长度所需要的平均时间。这样 $\tau_{coll} \propto \tau_0/n^*$ 。由回归公式 $\tau_{coll} = 1.847(Lnv)^{-1}$ ，可以得到 $\tau_{coll} = (1.847 \times 2)\tau_0/\pi n^* = 1.175837\tau_0/n^*$ ，平均碰撞率 $\tau_{coll}^{-1} = 0.850n^*/\tau_0$ 。

4.2 有效管理理论的检验

根据 Edward 与 Doi 的有效管理理论，在三维稀溶液中，细针的位置使用 \mathbf{r} 和 \mathbf{u} 两个矢量来确定，其中 \mathbf{r} 为细针质心向量，而 \mathbf{u} 为细针的方位向量。使用满足归一化条件 $\int d^3\mathbf{r} \int d^2\mathbf{u} F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t) = 1$ 的分布函数 $F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ 来表征体系运动。 $F(\mathbf{r}, \mathbf{u}, t)$ 的导数可以用 $\mathcal{L}_r[F], \mathcal{L}_u[F]$ ，两项来表示，前者表示来源于质心向量 \mathbf{r} 的运动导致的分布变化，而后者表示来源于方位向量 \mathbf{u} 的运动导致的分布变化。在稀溶液中两者满足



$$\begin{aligned}\mathcal{L}_r[F] &= [D_{t0\parallel}(u \cdot \frac{\partial}{\partial r})^2 + D_{t0\perp}\{\frac{\partial^2}{\partial r^2} - (u \cdot \frac{\partial}{\partial r})^2\}]F \\ \mathcal{L}_u[F] &= D_{r0}[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial}{\partial \phi^2}]F \equiv D_{r0}\nabla_u^2 F\end{aligned}$$

其中 $D_{t0\parallel}$, $D_{t0\perp}$, D_{r0} 分别为沿 \mathbf{u} 方向的自由扩散系数, 垂直于 \mathbf{u} 方向的自由扩散系数, 以及自由旋转扩散系数。

在浓溶液中, 由于细针与最近的另一根针端点的垂直距离 a 非常小, 远小于细针的长度尺度 L , 所以 $D_{t0\perp}$ 为 0, 有

$$\mathcal{L}_r[F] = [D_{t0}(u \cdot \frac{\partial}{\partial r})^2]F$$

同时有效管理理论证明了, 在三维空间浓溶液中的细针由于拓扑限制, 其实际旋转扩散系数 D_r 满足

$$D_r \approx (D_{t0}/L^2)(cL^3)^{-2} \approx D_{r0}(cL^3)^{-2} \quad (4-1)$$

其中 c 为溶液浓度。在本文中的二维模型中对应的渐进形式则是

$$D_r \propto (nL^2)^{-2} \quad (4-2)$$

我们假定模拟程序中的细针的 \mathbf{u} 进行参数为 D_r 的扩散行为, 为通过模拟进行参数估计, 我们要引入均方位移MSAD, $MSAD \equiv \langle (U(t) - U(0))^2 \rangle$, 其中 $U(t)$ 表示细针在 t 时刻的角位移。Einstein 已经论证了做一维布朗运动的粒子的一维均方位移和扩散系数满足关系 $\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle \equiv \langle (x(t) - x(0))^2 \rangle = 2Dt$ 。[16] 很容易将一维粒子的位移过程视为细针的角位移过程, 则有

$$MSAD \equiv \langle (U(t) - U(0))^2 \rangle = 2D_r t$$

因此只需要记录下所模拟细针在多个时间点 t 的均方位移, 在对数据进行线性回归, 则可以求得 D_r 的估计值了。

在得到不同 n^* 条件下细针粒子的 D_r 估计值后将其关于 $(nL^2)^{-2}$ 作图, 如图 5。可以看到, 当 $n^* > 81$, 趋近于 $+\infty$ 的时候, D_r 与 $(nL^2)^{-2}$ 呈现出很强的线性关系。而在 $n^* < 81$, 且不断减小的时候, D_r 与 $(nL^2)^{-2}$ 的线性关系被破坏。理解这一现象的发生则是要回到有效管理理论的推出条件中。公式 (4-1) 成立的条件是, 细针与最近的另一根针端点的垂直距离 a 远小于细针的长度尺度 L , 进而有 $D_{t0\perp}$ 为 0。因为 n 为每单位面积障碍点个数, 那么 $n^{1/2}$ 则是单位长度上的障碍点数目, $n^{-1/2}$ 为距离 a 的一个很好估计。因此 D_r 与 $(nL^2)^{-2}$ 的线性关系所需要的 $(nL^2) > 81$ 的条件, 也就是 $L/n^{1/2} \approx L/a > 9 \approx 10$, 即 $D_r \propto (n^*)^{-2}$ 的条件是细针长度 L 比 a 大至少一个数量级。

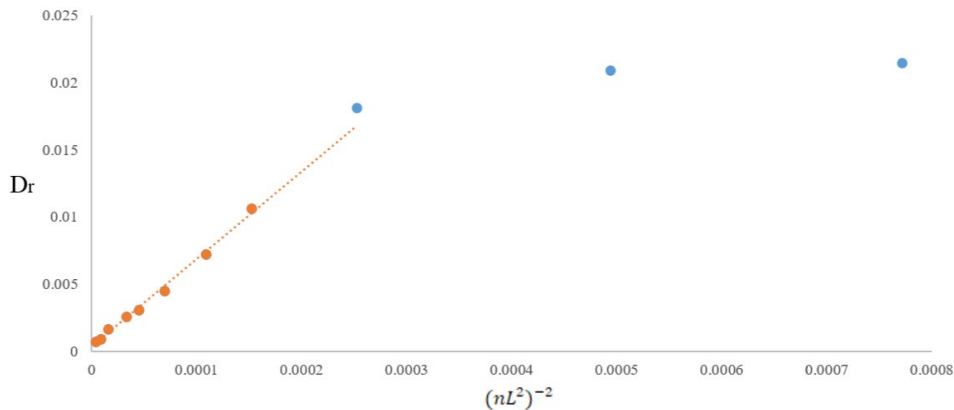




图 5 $D_r - (n^*)^{-2}$ 图像

横坐标越靠近零点则对应 n^* 越大，图中 n^* 最小的橙色点的 $n^*=81$ 。实际 x 轴右侧还有许多点，但是由于这些点的 n^* 较小，其 D_r 并没有明显遵循的规律，故没有呈现在图中。

以上，证明了有效管理论在本文简化模型中的有效性。而为了在本文中的简化模型中解释有效管理论，首先我们将模拟的细针路径绘制出来，如图 6。注意图中红色线段代表每次发生碰撞时的细针位置，细针具有相同的初速度与初始位置，模拟碰撞次数为 400 次。

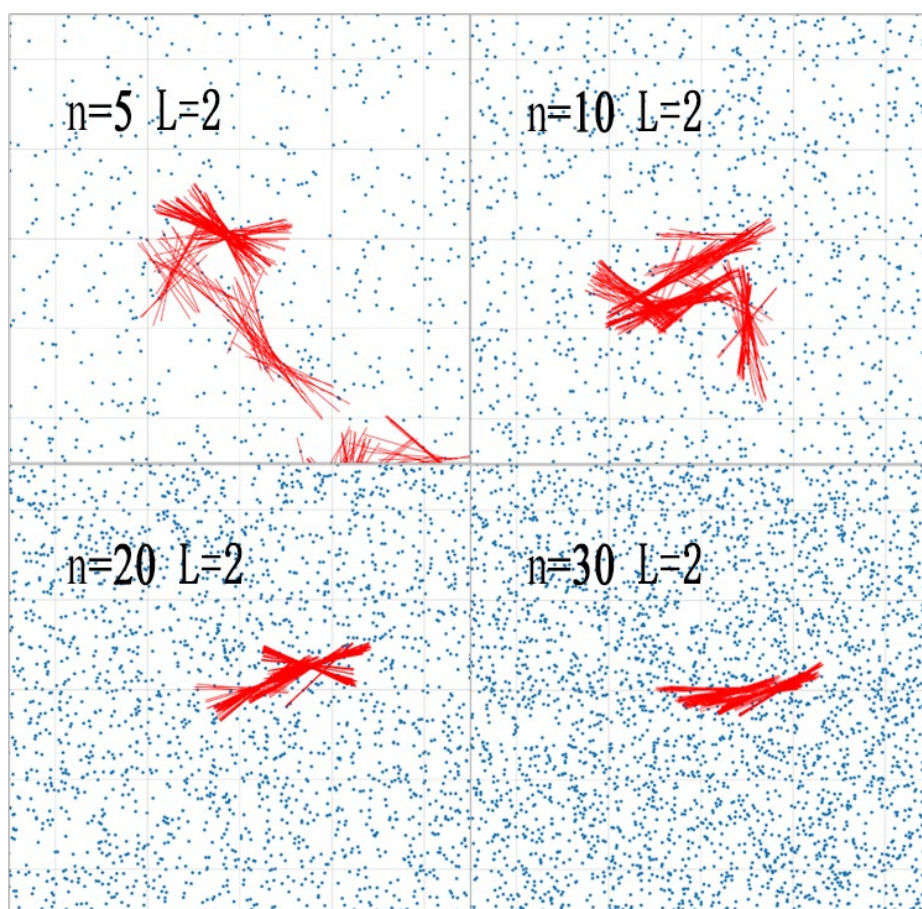


图 6 不同密度溶液中细针运动路径图

观察细针的碰撞快照可以发现，在 n^* 较小的时候（左上角图），细针的旋转扩散现象十分明显，方位向量 u 变化频繁。但是随着 n^* 的增大，细针越来越倾向于在一个方向上保持较长的时间。当 $n^*=120$ 时（右下角图），可以看到粒子的轨迹，几乎形成了数个连续的，方向略微改变的，有一定宽度的管状结构。细针的方向向量在管中几乎不发生改变，而在从上一个管到下一个管之间发生一个较小的角度变化。

为理解这一现象，我们可以使用一张细针运动示意图（图 7）。

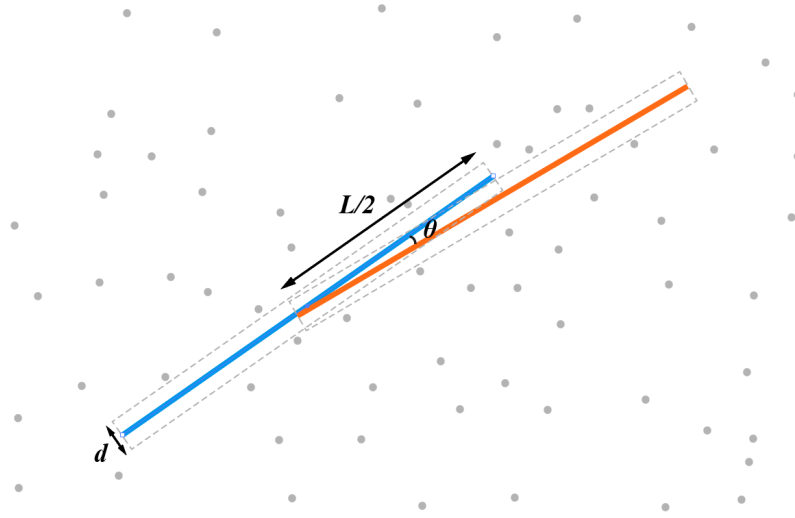


图 7 有效管理论中细针在管间转移示意图

蓝色线段代表细针，橙色线段代表脱离原有效管的下一刻的细针位置， θ 表示原有效管和新有效管轴线的夹角，灰点代表障碍点。

图中灰色虚线矩形代表二维平面上的有效管， d 表示有效管的短边长，有效管构成一个面积为 dL 的矩形。注意到有效管内部是没有任何障碍点的，因此有效管的面积由 $1/n$ （单个障碍点平均占据面积）给出，进而有 $d \approx 1/nL$ 。同时注意到蓝色细针端点到橙色细针的直线距离约为 $d/2$ ，则我们可以利用小角近似，有 $\theta = d/L$ 。而由于在管内的轴向上没有拓扑约束，在管内运动的时间 τ_t 则与障碍物密度 n 无关。因此，细针粒子的角位移可以看成在单位圆上，均方位移步长为 θ^2 ，移动频率为 $1/\tau_t$ 的随机行走，进而有

$$D_r \propto \frac{\theta^2}{\tau_t} \approx (n^*)^{-2} (\tau_t)^{-1} \quad (4-3)$$

(4-3) 式从理论上解释了本文所用的简化模型得到的实验结果，同时也进一步说明了有效管理论的在简化模型下的有效性。

4.3 质心平移扩散系数

Frenkel 和 Maguire[17] 曾经使用恩斯库格法[18] [19] 对刚性细针在三维流体中的质心平移扩散系数进行了理论推导。得到了在较稀溶液中， $D_t \propto (n^*)^{-1}$ 的规律，其中 $n^* = nL^3$ 。而在浓溶液中，随着 $n^* \rightarrow \infty$ ，有 $D_t \propto (n^*)^{1/2}$ ，这与 Suvendu Mandal 和 Christina Kurzthaler 等人通过模拟运动方程具有沿 \mathbf{u} 方向速度的自推动项的细丝得到的，在固定的 Pe 值下（ $Pe = vL/\bar{D}^0$ 表示自推动项相对于平均平动扩散系数的强度，其中 $\bar{D}^0 = (D_{\parallel}^0 + 2D_{\perp}^0)/3$ ）， $D_t/D_t^0 \sim (n^*)^2$ 的结论类似。后者回归曲线方程中的 n^* 有着更高次幂，这是因为自推动项始终沿着 \mathbf{u} 方向，在有效管中由于 D_r 极小，细针方向向量 \mathbf{u} 能够保持较长时间的稳定，进而使得自推动速率极大的加快了生物丝在有效管内轴向的运动速率，使得 n^* 对 D_t 的影响更加明显。

回到文中的模型， D_t 表达式的推导参考前文体到的一维形式。由于二维粒子位置矢量由 $\mathbf{x} = (x_1, x_2)$ 表示，笛卡尔坐标 x_1, x_2 在统计上是独立的。因此有概率分布函数 $P(\mathbf{x}, t) = P(x_1, t)P(x_2, t)$ 。均方根位移 MSD 为

$$MSD \equiv \langle |\mathbf{x} - \mathbf{x}_0|^2 \rangle$$



$$= \langle (x_1(t) - x_1(0))^2 + (x_2(t) - x_2(0))^2 \rangle$$

$$= \langle (x_1(t) - x_1(0))^2 \rangle + \langle (x_2(t) - x_2(0))^2 \rangle$$

再参考一维 MSD 的形式，就有二维情况下 $\text{MSD} = 4D_t t$ 。据此我们可以通过回归的方法对 D_t 进行参数估计。最终我们可以得到稀溶液和浓溶液中的 D_t - n^* 图像。(图 8)值得注意的是，我们使用的纵坐标为 D_t/vL 。这是因为在初始角速度设置为 0 的时候，初速度对实际的碰撞路径没有任何影响，只是加速了碰撞的进程进而有 $D_t \propto v$ ，同时平移扩散的尺度，也就是位移的尺度是由 L 确定的，直觉可以告诉我们 $D_t \propto L$ 。在使用因子 $(vL)^{-1}$ 后，则可以得到溶液浓度 n^* 对质心平移扩散系数的影响了。

在稀溶液中，随着 n^* 的扩大，我们得到 $D_t \propto (n^*)^{-1}$ ，与 Frenkel 和 Maguire 得到的结果相同。这个现象是十分容易理解的：在无其他粒子约束的情况下，粒子能够一直保持原本的扩散行为，有着最大的 D_t ，随着粒子数目的增多，粒子间发生碰撞，使粒子运动方向不再长时确定，使得 D_t 逐渐减少。

在浓溶液中，我们却得到了截然相反的回归线。随着 n^* 的增加， D_t 也逐渐增加，如图 8(b)。两种形式的回归线都能较好的拟合数据。这个结果与 Frenkel 和 Maguire 得到的 $n^* \rightarrow \infty, D_t \propto (n^*)^{1/2}$ ，以及 Suvendu Mandal 和 Christina Kurzthaler 得到的 $n^* \rightarrow \infty, D_t/D_t^0 \sim (n^*)^2$ 趋势基本相同，区别只在于 n^* 的幂次。这种幂次的差别有可能是因为，相较于 Frenkel 和 Maguire 所用的无初速度扩散模型，初速度能够有效提升细针在有效管轴向的运动速率，因为在有效管内垂直于细针指向的运动受到了限制，有初速度则意味着趋使细针在管内轴向运动的不是遵从布朗运动的扩散行为，而是有明确速度方向的运动。相较于 Suvendu Mandal 和 Christina Kurzthaler 的自推动模型， n^* 的幂次较小的原因，则是由于自推动项的速度，永远沿着细针的指向 u ，而不会由于能量守恒在碰撞中被转化为垂直于细针指向的速度分量，或是细针的角速度。

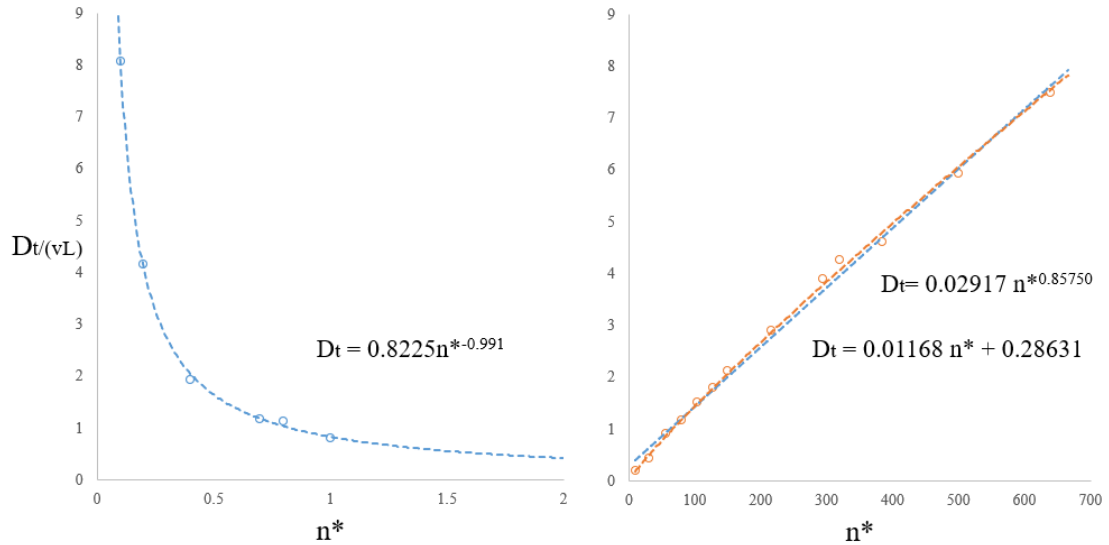


图 8 (1)稀溶液情况($n^* < 1$)下 D_t/vL 关于 n^* 的回归曲线
(2)浓溶液情况下 D_t/vL 关于 n^* 的回归曲线，分别使用线性回归（蓝色）和幂指数回归（橙色）得到回归曲线。



第五章 结论

为了研究具有初均方根速率的生物丝（微管、微丝等）以及某些细针状刚性分子如纳米碳管等分子在溶液中的运动特征，本文在 Pierre-Gilles de Gennes 的长链聚合物分子的障碍点模型以及 Sebastian Leitmann 和 Felix Höfling 的细针布朗运动模型的基础上，使用了一个类似且简化的模型——将需要研究的粒子系统的运动转化为研究单个粒子的运动；将粒子间的拓扑约束简化为单个粒子与固定的障碍点的作用。模型基于事件驱动的模拟算法采用 Hansen 改进区间牛顿法求解碰撞时间，并按照能量守恒来更新运动参数。

最终根据模拟实验数据，我们成功的验证了有效管理论在简化模型中的有效性，得到了在 $n^* > 81$ 的浓溶液中， $D_r \propto (nL^2)^{-2}$ 的渐进形式，并且使用 Edward 的有效管转移模型从理论上推导出了关系式（4-2）。此外，模拟实验还证明了本文使用的具有初速度的模型粒子的平均质心扩散系数在稀溶液中满足 $D_t \propto (n^*)^{-1}$ ，这与 Frenkel 和 Maguire 在纯扩散模型中导出的规律一致。而在浓溶液中，本文模型得到了 $D_t \propto n^*$ 的结果，与纯扩散模型和自推动模型相比，具有初速度的模型 D_t 渐进行为中 n^* 的幂次介于前两者之间，这可能是由于自推动项相比于初速度项在有效管理论中能够更有效地促进有效管强度对于 D_t 的提升作用。此外，根据统计回归，本文还得到了细针模型的粒子间的平均碰撞率 $\tau_{coll}^{-1} = 0.850n^*/\tau_0$ 。

接下来的研究重点主要分为两个部分。首先，在对粒子的旋转扩散系数和质心扩散系数的参数估计中，我发现由于有效管的存在，在 n^* 较大的浓溶液中， D_r 与 D_t 并不满足关于 t 的纯线性关系，而存在平台期的现象（ D_r 的平台期意味着粒子正在有效管中运动， D_t 的线性段则意味着粒子正在有效管中运动）。接下来，我会进一步研究这些平台期的特征，同时尝试验证粒子在单个有效管中的平均运动时间是否与 Edward 提出的结论相同。

之后，我会尝试使用更复杂的模型，比如在粒子的运动中添加布朗运动项，自推动项。进而将先前研究基于的复杂模型与使用障碍点阵的简化模型进行更为直观的对比，比较两者的有效性，为研究类似问题的模型简化提供指导思路。



参考文献

- [1] Li, J. , Aabid, S. , Mikaela, W. , Emma, L. , Rohde, G. K. , & Murphy, R. F. , et al. (2012). Estimating microtubule distributions from 2d immunofluorescence microscopy images reveals differences among human cultured cell lines. PLoS ONE, 7(11), e50292.
- [2] Lettinga, M. P. , & Grelet, E. . (2007). Self-diffusion of rod-like viruses through smectic layer. Physical Review Letters, 99(19), 197802.
- [3] Cassagnau, P., Zhang, W., & Charleux, B. (2013). Viscosity and dynamics of nanorod (carbon nanotubes, cellulose whiskers, stiff polymers and polymer fibers) suspensions. Rheologica Acta, 52(10-12), 815-822.
- [4] S, F , & Edwards. (2002). The statistical mechanics of polymerized material. Proceedings of the Physical Society.
- [5] Flory, P. J. (1953). Principles of polymer chemistry. Cornell University Press.
- [6] Doi, M., & Edwards, S. F. (1978). Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 1. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 74, 560-570.
- [7] Käs, J., Strey, H., & Sackmann, E. (1994). Direct imaging of reptation for semiflexible actin filaments. Nature, 368(6468), 226-229.
- [8] Leitmann, S., Höfling, F., & Franosch, T. (2017). Dynamically crowded solutions of infinitely thin Brownian needles. Physical Review E, 96(1), 012118.
- [9] Mandal, S., Kurzthaler, C., Franosch, T., & Löwen, H. (2020). Crowding-Enhanced Diffusion: An Exact Theory for Highly Entangled Self-Propelled Stiff Filaments. Physical Review Letters, 125(13), 138002.
- [10] Leitmann, S., Höfling, F., & Franosch, T. (2017). Dynamically crowded solutions of infinitely thin Brownian needles. Physical Review E, 96(1), 012118.
- [11] de Gennes, P. G. (1971). Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. The journal of chemical physics, 55(2), 572-579.
- [12] Edwards, S. F. (1967). The statistical mechanics of polymerized material. Proceedings of the Physical Society (1958-1967), 92(1), 9.
- [13] de Gennes, P. G. (1971). Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. The journal of chemical physics, 55(2), 572-579.
- [14] Höfling, Felix & Munk, Tobias & Frey, Erwin & Franosch, Thomas. (2008). Entangled Dynamics of a Stiff Polymer. Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics. 77. 060904. 10.1103/PhysRevE.77.060904.
- [15] Hansen, E. (1978). A globally convergent interval method for computing and bounding real roots. BIT Numerical Mathematics, 18(4), 415-424.
- [16] Einstein, A. The motion of elements suspended in static liquids as claimed in the molecular kinetic theory of heat. Ann. Phys.-Berlin 1905, 17, 549-560



- [17] Frenkel, D., & Maguire, J. F. (1983). Molecular dynamics study of the dynamical properties of an assembly of infinitely thin hard rods. *Molecular physics*, 49(3), 503-541.
- [18] Chandler, D. (1974). Translational and rotational diffusion in liquids. I. Translational single-particle correlation functions. *The Journal of Chemical Physics*, 60(9), 3500-3507.
- [19] O'Dell, J., & Berne, B. J. (1975). Molecular dynamics of the rough sphere fluid. I. Rotational relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, 63(6), 2376-2394.



致谢

四年大学生活即将结束，作为一名以生命科学专业入学，大二转入物理专业，辅修金融学，即将远赴美国完成数据科学硕士学位的学生来说，首先需要感谢的是在我选择专业跳跃路径中，给予我生涯发展帮助以及为我授业解惑的生命学院，物质学院，创管学院以及信息学院的老师。

同时，我也要感谢毕业设计的指导老师孙兆茹教授，她给出的选题以及指导建议使得这篇毕业论文能够实现较高的完成度。

然后，我要感谢一直以来支持我的生活和学习的父母，是他们在背后给予我的支持，让我能心无旁骛的追求自己的学业目标。

最后，我还想对百忙之中评审这篇文章的各位教授表示诚挚的感谢！