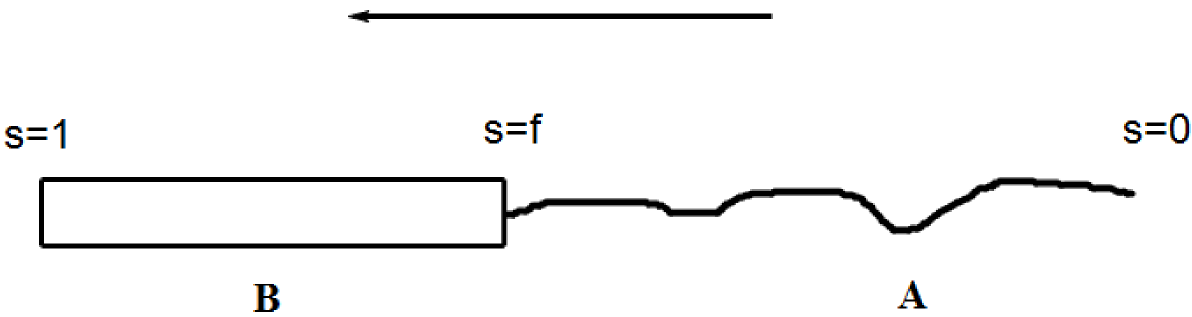
Rod-coil自洽场模型及算法

1.方程介绍

在Rod-coil体系中，对Rod段使用蠕虫状链模型，对coil段使用Gauss链模型处理之后，可以用正向传播子$q_A(r,s), q_B(r,u,s)$与逆向传播子$q_A^\dagger(r,s)$与$q_B^\dagger(r,u,s)$来描述Rod-coil系统，其中$q_A(r,s)$表示长度为s的A段高分子在外场作用下落在空间r的概率，$q_B(r,u,s)$表示长度为s、指向为u的B段高分子在外场作用下落在空间r的概率。



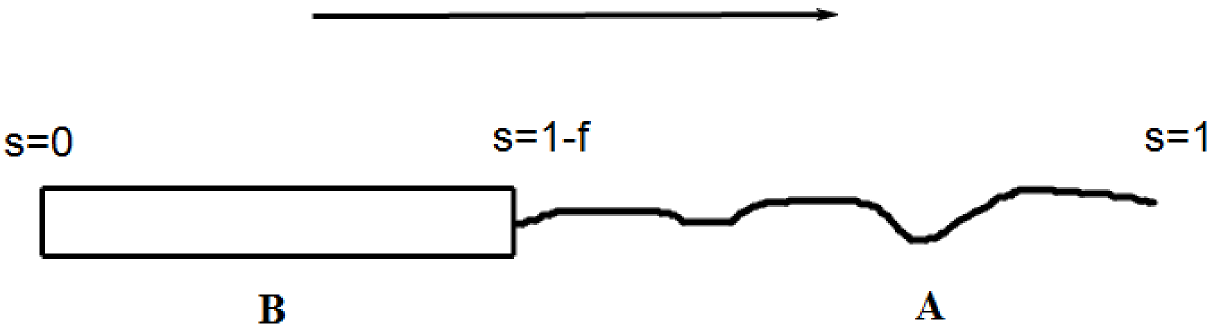
正向传播子$q_A(r,s), q_B(r,u,s)$满足如下方程：

$$\frac{\partial}{\partial s} q_A(r,s) = \nabla_r^2 q_A(r,s) - W_A(r) q_A(r,s), \quad 0 \le s \le f$$

$$\frac{\partial}{\partial s} q_B(r,u,s) = -\beta u \cdot \nabla_r q_B(r,u,s) - \left(W_B(r) - M(r) : \left[uu - \frac{1}{3} I \right] \right) q_B(r,u,s) + \frac{1}{2\lambda} \nabla_u^2 q_B(r,u,s), \quad f \le s \le 1$$

对应的初值分别为：

$$q_A(r,0) = 1, \quad q_B(r,u,f) = \frac{q_A(r,f)}{4\pi}$$



类似的，逆向传播子$q_A^\dagger(r,s)$与$q_B^\dagger(r,u,s)$满足如下方程：

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial s}q_B^\dagger(r,u,s) = \beta u\cdot\nabla_r q_B^\dagger(r,u,s) - \left(W_B(r) - M(r):\left[uu-\frac{1}{3}I\right]\right)q_B^\dagger(r,u,s) \\
+\frac{1}{2\lambda}\nabla_u^2 q_B^\dagger(r,u,s),\quad f\le s\le 1-f
\end{aligned}
$$

$$
\frac{\partial}{\partial s}q_A^\dagger(r,s) = \nabla_r^2 q_A(r,s) - W_A(r)q_A^\dagger(r,s),\quad 1-f\le s\le 1
$$

且对应的初值分别为：

$$
q_B^\dagger(r,u,0)=\frac{1}{4\pi},\quad q_A^\dagger(r,1-f)=\int q_B^\dagger(r,u,1-f)\mathrm{d}u
$$

其中W_A, W_B分别定义为：

$$
W_A(r)=\mu_+(r)-\mu_-(r),\quad W_B(r)=\mu_+(r)+\mu_-(r),
$$

哈密尔顿量(系统的能量)表示为：

$$
H(\mu_+,\mu_-,M)=\frac{n}{\chi NV}\int\mu_-^2(r)\mathrm{d}r-\frac{n}{V}\int\mu_+(r)\mathrm{d}r+\frac{n}{2\eta NV}\int M(r):M(r)\mathrm{d}r-log(\frac{Q^n}{n!})
$$

单链配分函数表示为：

$$
Q=\frac{1}{V}\int\mathrm{d}r\int\mathrm{d}u q_B^\dagger(r,u,1-f)q_A(r,f)
$$

A粒子和B粒子在空间r的密度$\phi_A(r)$和$\phi_B(r)$表示为：

$$
\phi_A(r)=\frac{1}{Q}\int_0^f\mathrm{d}s q_A(r,s)q_A^\dagger(r,1-s)
$$

$$
\phi_B(r)=\frac{4\pi}{Q}\int_f^1\mathrm{d}s\int\mathrm{d}u q_B(r,u,s)q_B^\dagger(r,u,1-s)
$$

B粒子的指向序参量$S(r)$表示为

$$
S(r)=\frac{4\pi}{Q}\int_f^1\mathrm{d}s\int\mathrm{d}u q_B(r,u,s)\left(uu-\frac{1}{3}I\right)q_B^\dagger(r,u,1-s)
$$

2.预备知识

2.1 Fourier展开

设二元函数$f(s,r)$平方可积，且关于空间r具有周期性(D为周期)

$$
f(s,r+D)=f(s,r)
$$

那么$f(s,r)$可以使用Fourier级数进行展开

$$f(s,r) \cong \begin{cases} \sum_{k=-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}} \hat{f}_k(s)e^{ikr}, & N为偶数 \\ \sum_{k=-\frac{N-1}{2}+1}^{\frac{N-1}{2}} \hat{f}_k(s)e^{ikr}, & N为奇数 \end{cases}$$

Fourier系数$\hat{f}_k(s)$为：

$$\hat{f}_k(s) = \frac{1}{D}\int_D f(r,s)e^{-ikr}\mathrm{d}r$$

函数$f(r,s)$求导具有如下性质：

$$\nabla f(r,s) = \sum_k ik\hat{f}_k(s)e^{ikr}$$

$$\Delta f(r,s) = -\sum_k k^2\hat{f}_k(s)e^{ikr}$$

2.2球谐函数展开

(1) Legendre多项式

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!}\frac{d^l}{dx^l}(x^2-1)^l \quad l \geq 0$$

(2) 伴随Legendre多项式

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{m}{2}}\frac{d^m}{dx^m}P_l(x) \quad l,m \geq 0$$

(3)单位球面S上任意平方可积的函数$g(u)$,($u \in S$)都可以用球谐函数展开为：

$$g(u) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} g_{lm}Y_{l,m}(u) \qquad (1)$$

其中$Y_{l,m}$是球谐函数，对应的系数是：

$$g_{lm} = \int \mathrm{d}u g(u)Y_{l,m}^*(u) = \int_0^{\pi} sin\theta \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\phi g(\theta,\phi)Y_{l,m}^*(\theta,\phi) \qquad (2)$$

若将单位球面S上的点u用球面坐标表示，则有

$$u = (x,y,z)^T = (cos\phi sin\theta, sin\phi sin\theta, cos\phi)^T, \quad \phi \in [0,2\pi), \theta \in [0,\pi]$$

于是对于任意的整数$l \geq 0, m \leq l$, $Y_{l,m}$可写成

$$Y_{l,m}(u) = Y_{l,m}(\phi,\theta) = (-1)^m\left[\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(cos\theta)e^{im\phi}$$

当$m < 0$时的球谐函数通过对称性定义

$$Y_{l,-m}(\theta,\phi) = (-1)^m Y_{l,m}^*(\theta,\phi)$$

此外，球谐函数$Y_{l,m}$是单位球面上的$Laplace$算子∇_u^2

$$\nabla_u^2 g := \frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(sin\theta\frac{\partial g}{\partial\theta}) + \frac{1}{sin^2\theta}\frac{\partial^2 g}{\partial\phi^2}$$

的特征函数，即

$$\nabla_u^2 Y_{lm}(u) = -l(l+1)Y_{lm}(u) \qquad (3)$$

而且，球谐函数是球面上的一组完备正交基，满足正交性

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}u[Y_{lm}(u)]^* Y_{l'm'}(u) = & \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\phi\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta sin\theta[Y_{lm}(\theta,\phi)]^* Y_{l'm'}(\theta,\phi)\\ =&\delta_{ll'}\delta_{mm'}\end{aligned}$$

从球面上离散点的函数值$g(u)$到其球谐函数展开，对应的系数g_{lm}可以通过式(2)进行数值积分得到，我们称这个变换为球谐函数变换。反之，从球谐级数的系数g_{lm}到离散点上的函数值$g(u)$，可以用式(1)直接代入得到，我们称之为逆球谐函数变换。

3.自变量离散

r:空间位置离散：$x_k = \frac{k}{2N}D, \quad k = 0, 1, \cdots, 2N$

u:指向离散：使用球面坐标

$$u = (cos\phi sin\theta, sin\phi sin\theta, cos\phi)^T, \quad \phi \in [0, 2\pi), \theta \in [0, \pi]$$

在实际操作中，我们在空间方向取均匀的网格点，球面上纬度方向任然取均匀网格点$\phi_j = \frac{2\pi j}{N_1}, j = 0, 1, \cdots, N_1 - 1$,经线方向则取Gauss节点对应的角度$\theta_j, j = 0, 1, \cdots, N_2 - 1$($cos\theta_j$是$N_2$阶$Gauss - Legendre$节点)

4.对u的数值积分

$$\iint f(u)\mathrm{d}u = \int_0^{\pi} sin\theta\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi} f(\theta,\phi)\mathrm{d}\phi$$

ϕ方向用复合梯形公式积分，θ方向用变量替换，令$x = cos\theta$

$$\int_0^{\pi} g(\theta)sin\theta\mathrm{d}\theta = \int_{-1}^{1} g(arccos(x))\mathrm{d}x = \sum_{i=1}^{N_2}\omega_i g(\theta_i),$$其中ω_i为对应的积分权系数

5.算子分裂法离散Rod-coil方程组

5.1 coil段粒子对应方程的离散

$$\frac{\partial}{\partial s}q_A(r,s) = \mathcal{L}q_A(r,s)$$

其中

$$\mathcal{L} = \nabla_r^2 - W_A(r)$$

分解$\mathcal{L}$

$$\mathcal{L}_\Delta = \nabla_r^2, \mathcal{L}_W = -W_A(r)$$

$\mathcal{L}_{\Delta}, \mathcal{L}_{W}$对应的发展方程为

$$\frac{\partial}{\partial s} q_A(r,s) = -W_A(r) q_A(r,s) \qquad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial s} q_A(r,s) = \nabla_r^2 q_A(r,s) \qquad (5)$$

其中方程(4)是一个常微分方程，对应解为：

$$q_A(r,s) = e^{-W_A(r)} q_A(r,0)$$

对于方程(5),假设$q_A(r,s)$为周期函数且周期为D,利用FFT变换来求解方程(5)

利用$Fourier$展开得：

$$q_A(r,s) \approx \sum_{k=0}^{N} \hat{q}_k(s) e^{i\frac{2k\pi}{D}r} \qquad (6)$$

将(6)代入(5)

$$\frac{\partial}{\partial s}(\sum_{k=0}^{N} \hat{q}_k(s) e^{i\frac{2k\pi}{D}r}) = \nabla_r^2(\sum_{k=0}^{N} \hat{q}_k(s) e^{i\frac{2k\pi}{D}r}$$

记$k_1 = \frac{2k\pi}{D}$

$$\sum_{k=0}^{N} \frac{\partial}{\partial s} \hat{q}_k(s) e^{ik_1 r} = -k_1^2 \sum_{k=0}^{N} \hat{q}_k(s) e^{ik_1 r}$$

化简的：

$$\frac{\partial}{\partial s} \hat{q}_k(s) = -k_1^2 \hat{q}_k(s)$$

解得：

$$\hat{q}_k(s) = e^{-k_1^2 s} \hat{q}_k(0)$$

利用$iFFT$变换可以得到$q(r,s)$的近似值。则coil段粒子对应方程的二阶离散格式为：

$$q_A^{(n+1)}(r) = e^{\mathcal{L}_W \tau/2} e^{\mathcal{L}_\Delta \tau} e^{\mathcal{L}_W \tau/2} q_A^{(n)}(r)$$

具体步骤是：

step1:用$\mathcal{L}_W^{\tau/2}$作用$q^{(n)}(r)$,结果记为$q^{(n+1/3)}(r)$,即

$$q^{(n+1/3)}(r) = e^{-\tau/2 W_A(r)} q^{(n)}(r)$$

step2:用$\mathcal{L}_\Delta^{\tau}$作用$q^{(n+1/3)}(r)$，对$q^{(n+1/3)}(r)$做$FFT$得到$\hat{q}^{(n+1/3)}(k)$

$$\hat{q}^{(n+2/3)}(k) = e^{-k_1^2 \tau} \hat{q}^{(n+1/3)}(k)$$

对$\hat{q}^{(n+2/3)}(k)$做$iFFT$变换得到$q^{(n+2/3)}(r)$

step3:用$\mathcal{L}_W^{\tau/2}$作用$q^{(n+2/3)}(r)$，得：

$$q^{(n+1)}(r) = e^{-\tau/2 W_A(r)} q^{(n+2/3)}(r)$$

5.2 rod段粒子对应方程的离散

$$\frac{\partial}{\partial s}q_B(r,u,s) = -\beta u\cdot\nabla_r q_B(r,u,s) - \left(W_B(r) - M(r):\left[uu-\frac{1}{3}I\right]\right)q_B(r,u,s) + \frac{1}{2\lambda}\nabla_u^2 q_B(r,u,s) \qquad (7)$$

将方程(7)的右端项分解成三个线性算子的和：

$$\begin{aligned}\mathcal{L} &= -\beta u\cdot\nabla_r - \left(W_B(r) - M(r):\left[uu-\frac{1}{3}I\right]\right) + \frac{1}{2\lambda}\nabla_u^2 \\ &= \mathcal{L}_\nabla + \mathcal{L}_{WM} + \mathcal{L}_\Delta\end{aligned}$$

对应的三个微分方程为：

$$\frac{\partial}{\partial s}q_B(r,u,s) = -\beta u\cdot\nabla_r q_B(r,u,s) \qquad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial s}q_B(r,u,s) = -\mathcal{L}_{WM}q_B(r,u,s) \qquad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial s}q_B(r,u,s) = \frac{1}{2\lambda}\nabla_u^2 q_B(r,u,s) \qquad (10)$$

对于(8)式利用FFT变换可得

$$\frac{\partial}{\partial s}\hat{q}(u,s) = -ik_1\cdot\beta u\hat{q}(u,s)$$

$$\hat{q}(u,s) = e^{-ik_1\cdot\beta u}\hat{q}(u,0)$$

对于(9)式为常微分方程可解得：

$$q_B(r,u,s) = e^{-\mathcal{L}_{WM}}q_B(r,u,0)$$

对于方程(10)可以使用球谐函数展开

$$q_B(r,u,s) \approx \sum_{l=0}^{M}\sum_{m=-l}^{m=l} q_{lm}(r,s)Y_{l,m}(u) \qquad (11)$$

将(11)代入(10)式可得：

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[\sum_{l=0}^{M}\sum_{m=-l}^{m=l} q_{lm}(r,s)Y_{l,m}(u)\right] = \frac{1}{2\lambda}\nabla_u^2\left[\sum_{l=0}^{M}\sum_{m=-l}^{m=l} q_{lm}(r,s)Y_{l,m}(u)\right]$$

利用(3)式

$$\frac{\partial}{\partial s}\left[\sum_{l=0}^{M}\sum_{m=-l}^{m=l} q_{lm}(r,s)Y_{l,m}(u)\right] = -\sum_{l=0}^{M}\sum_{m=-l}^{m=l} q_{lm}(r,s)l(l+1)Y_{lm}(u)$$

对上式使用球谐函数的正交性，两端乘以$Y^*_{l'm'}(u)$关于u积分，最后转化为常微分方程

$$\frac{\partial}{\partial s}q_{lm}(r,s) = -l(l+1)/2\lambda q_{lm}(r,s)$$

解得

$$q_{lm}(r,s)=e^{-l(l+1)/2\lambda}q_{lm}(r,0)$$

则rod段粒子对应方程的二阶离散格式：

$$q_B^{(n+1)}(r,u)=e^{-\mathcal{L}_{WM}\tau/2}e^{\mathcal{L}_{\nabla}\tau/2}e^{\mathcal{L}_{\Delta}\tau}e^{\mathcal{L}_{\nabla}\tau/2}e^{-\mathcal{L}_{WM}\tau/2}q_B^{(n)}(r,u)\qquad \tau\text{为时间步长}$$

具体步骤是：

step1:用算子$e^{-\mathcal{L}_{WM}}$作用$q^{(n)}(r,u)$得到

$$q^{(n+1/5)}(r,u)=e^{-\mathcal{L}_{WM}\tau/2}q^{(n)}(r,u)$$

step2:对$q^{(n+1/5)}(r,u)$做FFT变换得到$\hat{q}_k^{(n+1/5)}(u)$

$$\hat{q}_k^{(n+2/5)}(u)=e^{-ik_1\cdot\beta u\tau/2}\hat{q}_k^{(n+1/5)}(u)$$

对$\hat{q}_k^{(n+2/5)}(u)$做$iFFT$变换得到$q^{(n+2/5)}(r,u)$

step3:对$q^{(n+2/5)}(r,u)$进行球谐函数变换得到$q_{lm}^{(n+2/5)}(r)$

$$q_{lm}^{(n+3)/5}(r)=e^{-l(l+1)\tau/2\lambda}q_{lm}^{(n+2/5)}(r)$$

对$q_{lm}^{(n+3)/5}(r)$进行逆球谐函数变换，得到$q^{(n+3)/5}(r，u)$

step4:对$q^{(n+3/5)}(r,u)$做FFT变换得到$\hat{q}_k^{(n+3/5)}(u)$

$$\hat{q}_k^{(n+4/5)}(u)=e^{-ik_1\cdot\beta u\tau/2}\hat{q}_k^{(n+3/5)}(u)$$

对$\hat{q}_k^{(n+4/5)}(u)$做$iFFT$变换得到$q^{(n+4/5)}(r,u)$

step5：用算子$e^{-\mathcal{L}_{WM}}$作用$q^{(n+4/5)}(r,u)$得到

$$q^{(n+1)}(r,u)=e^{-\mathcal{L}_{WM}\tau/2}q^{(n+4/5)}(r,u)$$

6.残差：

$$\boldsymbol{E}_{\mu+}=\left\|\frac{\delta H}{\delta\mu+}\right\|_{l^2},\boldsymbol{E}_{\mu-}=\left\|\frac{\delta H}{\delta\mu-}\right\|_{l^2},\boldsymbol{E}_M=\sqrt{\left(\sum_{i,j=0}^{3}\left\|\frac{\delta H}{\delta M_{ij}}\right\|_{l^2}^2\right)/9}$$

$$\boldsymbol{E}_{Total}=\boldsymbol{E}_{\mu+}+\boldsymbol{E}_{\mu-}+\boldsymbol{E}_M$$

为了使总残差$\boldsymbol{E}_{Total}<\epsilon$需要更新场函数，选用最速下降法，具体格式为

$$W_A(r)=\mu_+(r)-\mu_-(r)$$

$$W_B(r)=\mu_+(r)+\mu_-(r)$$

$$\phi_+(r)=\phi_A(r)+\phi_B(r)$$

$$\phi_-(r)=\phi_A(r)-\phi_B(r)$$

$$\frac{\mu_+^{(j+1)}-\mu_+^{(j)}}{\Delta t_1}=(\phi_+^{(j)}-1)$$

$$\frac{\mu_-^{(j+1)} - \mu_-^{(j)}}{\Delta t_2} = -(\frac{2}{\chi N}\mu_-^{(j)} - \phi_-^{j})$$

$$\frac{M^{(j+1)} - M^{(j)}}{\Delta t_3} = -(\frac{1}{\eta N}M^{(j)} - S^{(j)})$$