

第 14 题作业报告

PB18000341 范玥瑶

A. 作业题目

一篇应用 MCMC 方法研究聚乙烯小球自组装结构的研究论文“Formation of wafer-scale monolayer close packed polystyrene spheres template by thermally assisted self-assembly”在投稿某刊物后被审稿人拒稿，现作者欲以向刊物编辑申诉。请根据文章内容和审稿人评审意见，撰写申诉理由（你认为，作者在文中阐述的方法和概念以及审稿人的评论意见有哪些是合理的，哪些是需要修正的，或者哪些是需要进一步阐明的）。进一步，如果你是作者的话，你将如何进行该工作以及建立模型？

B. 申诉理由

在此对于作者在文中阐述的方法和概念以及审稿人的评论意见有问题如下。

B.1. 文章和申诉信中作者的问题

1. 作者只考虑试探粒子和离它最近的一个粒子（如果不是语法错误，多个原子核应该写为 nuclei）相互作用产生的势能不合理。

(1) 作者在文章中提到，从图 5(b)的 SEM 图像中可以观察到自组装结果是六方密堆积的晶体，应该考虑周围 6 个邻位中占据点处的小球在试探小球上的作用势能之和。

(2) 审稿人 3 在其第 2 条建议中提到应该考虑次近邻位置小球和试探小球的相互作用。作者在回复中表示毛细作用力被限制在变形的液面内。个人认为六方密堆积中不是最近的小球和试探小球之间，由于球心连线不越过其他颗粒所以还是可以存在毛细作用。

(3) 研究者将 DFT 结果中的亮度低、不规则图案为是多层的小球存在的缘故，所以在仿真的时候可能需要考虑来自上方的小球和试探小球的相互作用。

2. MCMC 方法说明部分存在的问题：

(1) 文章中没有给出 P_i 的具体计算方法，只给出了正比关系式(7)，虽然可以计算转移概率 P' 即 Metropolis-Hasting 抽样中的 T_{ij} ，但是式(10)中接受概率的计算需要直到 P_n 。

(2) 对 MH 抽样流程的处理，对从第 s 个节点行走到第 n 个节点，作者将接受概率取为 $A_{sn} = \min[1, P_n]$ ；按照 Metropolis 抽样的流程

$$A_{sn} = \min \left\{ 1, \frac{p_n T_{ns}}{p_s T_{sn}} \right\}$$

考虑从 n 点出发的随机行走， $T_{ns} = P'_s = \frac{p_s}{\sum_j P_j} = \frac{\exp\left(-\frac{U_s}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right)}$ ， j 是对 n 点周围 6 个点求和。同

理从 s 点出发的随机行走有 $T_{sn} = \frac{\exp\left(-\frac{U_n}{k_B T}\right)}{\sum_k \exp\left(-\frac{U_k}{k_B T}\right)}$ ， k 是对 n 点周围 6 个点求和。场比较均匀的

时候粒子处在某两个相邻的点 n 和 s 的概率接近，即 $p_n \approx p_s$ ，两粒子周围的

$$\frac{p_n T_{ns}}{p_s T_{sn}} = \frac{p_n}{p_s} \cdot \frac{\sum_k \exp\left(-\frac{U_k}{k_B T}\right)}{\sum_j \exp\left(-\frac{U_j}{k_B T}\right)} \cdot \exp\left(-\frac{U_s - U_n}{k_B T}\right)$$

而从 n 到 s 行走的接受概率 $A_{ns} = \min [1, \frac{p_s T_{sn}}{p_n T_{ns}}]$, $\frac{p_s T_{sn}}{p_n T_{ns}} = \left(\frac{p_n T_{ns}}{p_s T_{sn}}\right)^{-1} \propto \exp\left(-\frac{U_n - U_s}{k_B T}\right)$

由于

$$P_n \propto \exp\left(-\frac{U_n - U_s}{k_B T}\right)$$

与 $\frac{p_n T_{ns}}{p_s T_{sn}}$, $\frac{p_s T_{sn}}{p_n T_{ns}}$ 的因子对比可知, 论文中对(10)意义解释有误, 应该是从 s 走到 n 的接受概率为 $P(n \rightarrow s) = \min[1, P_n]$ 。换言之, 符号写对了式子写错了。

(3) 审稿人 3 在第 6 个问题里表示, 不满足细致平衡条件。聚乙烯小球自组装过程是溶剂挥发使得小球自发聚合, 所以应当是熵增的, 不满足细致平衡条件更加合理。

3. 对建模的解释缺乏说服力:

(1) 在对实验 2D 自组装模型的有效性的说明有问题。作者解释为他们只模拟了小球在热处理下已经碎裂成单层之后, 溶液蒸发时小球进行随机行走、自组装的步骤, 而且模拟中设置溶液的浓度比较低, 点不能盖满基板, 推测其意思为因此溶液蒸发后基板可以容纳全部小球, 所以不会出现重叠。但是实验结果中模拟图 Fig8.(a)的周期性不明显, 说明模拟中自组装聚合形成的晶体不完美; 实验结果的 SEM 图 Fig8(d)却比较明显。有可能是 100×100 的行走范围不够广, 或者步数不够多; 或者是 2D 模拟确实不完善, 应当考虑多层的自组装聚合, 应当补充更大范围的实验分辨原因。

此外, 如果进行 3D 模拟则不可忽略粒子间竖直方向的相互作用, 单层的模拟中忽略相互作用是因为认为基板和粒子相互作用比较弱; 但是粒子与粒子之间的相互作用不能忽略。这也说明溶液浓度比较低的时候虽然基板可以容纳粒子但是粒子仍可能发生堆叠。

(2) 模拟中小球自组装以后随机行走还是从单个粒子出发考虑的, 在只考虑粒子和较近粒子的相互作用时可能会导致多个小球聚合而成的粗颗粒的运动过程描述有误。例如考虑一个小的粒子和一团大的粗颗粒进行相互作用, 小的粒子可通过和粒子集团里相邻的粒子进行相互作用、还有集团内粒子的相互作用, 从而影响较远处粒子的运动情况。但是如果只考虑单个粒子, 小的粒子和近邻的, 粒子集团内的颗粒的相互作用不影响远处粒子的受力。

不过在回答 Referee3 的第 6 个问题作者声称在其模拟中, 考察的探针粒子将主要位于堆积区域的外围, 并且粒子在堆积区域“中心”的概率非常低。这一信息有可能说明了只考虑单个粒子运动的合理性。

(3) 模拟的时候对溶剂作用的考虑不恰当。纳米小球自组装聚合过程中, 溶剂蒸发起到了重要作用。溶剂蒸发的作用仅在式 (4) 中的因子 $\exp\left(-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T}{T_c})}\right)$ 中有体现。在回答 Referee3 的第 4 个问题的时候作者补充道, 式 (4) 中的 s 是接受步数, 反映时间, 进而体现溶剂蒸发的作用。但是放弃某一步的意义是时间变化, 粒子没有移动, 因此此时溶剂的蒸发仍旧进行, s 如果是体现溶剂蒸发的作用, 应当与总行走时间而不是移动步数挂钩, 此处 s 应该选为该时刻粒子抽样的总步数。

4. 模拟结果和实验对照部分结论牵强。

(1) 作者将不同温度下, 一次谐波的幅值之差 (M1) 区分不明显解释为胶乳 (Latex) 浓度低和晶体缺陷的共同结果。晶体缺陷受温度调控通过后续实验有验证, 但是浓度和 M1 变化幅度的关系没有阐明。

(2) 同 Referee1 的第 2 个问题, 补充材料 FigureS5 中仿真结果和 SEM 照片的相似度不高, 作者判断 45°C 是最适温度的理由仅有 45°C 下的晶体缺陷和多层结构减少了, 但是

这个结论比较像是从 SEM 照片的图像本身（反映缺陷）和清晰度上升（对应多层结构变少）得到的，Monte Carol 模拟结果不能得出类似结论。

5.对文章亮点拿捏不到位。

文章创新性在于是通过改变工艺，首次实现大规模的聚乙烯小球自组装，形成高质量（少裂痕且单层）晶体和通过 Monte Carol 模拟而非实验来得到最佳实验条件。推测作者原本打算将 Monte Carol 模拟作为亮点，但是和参考文献里 Geissler 等人的工作比起来这里的 Monte Carol 模拟对于自组装机理里很重要的溶液蒸发的作用没有突出，所以建模没有代表性，不像 rebuttal letter 中提及的 Ising 模型一样简单却描述准确（固然涉及物理意义少的模型可能适用范围更广）。

B.2.审稿人问题

B.2.1. Referee1

Referee1 提出的第一个问题与第四个问题内涵一致，均认为 MCMC 模拟不合理。但是第一个问题没有具体表达问题所在只是提出了批评，沟通效率不高。

B.2.2. Referee2

没有发现什么问题。

B.2.3. Referee3

在 B.1.2. (3) 中提过，审稿人 3 在第 6 个问题里表示，不满足细致平衡条件。聚乙烯小球自组装过程是溶剂挥发使得小球自发聚合，所以应当是熵增的，不满足细致平衡条件是合理的。

C. 科研展望

如果我是作者会进一步进行如下工作：

1. Manuscript 和参考文献 1 中提到了其他影响自组装过程的变量，如湿度、小球直径、基板材料、溶剂之类。可以研究上述因素对小球自组装过程和结果的影响，找到更好的条件。
2. 可以缩小温度梯度进一步实验和模拟。
3. 可以尝试用更复杂的模型进行 MC 模拟，如进行三维模拟和使用参考文献 *Drying-mediated self-assembly of nanoparticles* 的模型。

D. 总结

本次作业中，学生通过阅读论文原稿，补充材料，申诉信以及参考文献，根据计算物理知识和文献内容对过程中文章作者和审稿人的意见进行了评价。用到了 MCMC 模拟和 Metropolis-Hastings 抽样的知识，还复习了热力学知识。最后，学生根据此前所见意见对下一步的研究工作进行了展望。

E. 参考文献

14 题参考资料：

论文原稿 manuscript.pdf

投稿附加说明材料 supplementary information.pdf

申诉信 rebuttal letter.pdf

参考文献