

MC方法研究聚苯乙烯小球的自组装结构

许传奇 PB16021546

1 题目

一篇应用MC方法研究聚苯乙烯小球自组装结构的研究论文“Formation of waferscale monolayer close packed polystyrene spheres template by thermally assisted selfassembly”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？

2 论文内容

下面是对论文内容的概述。

论文分为四个部分：引入、实验、结果和讨论、总结。

2.1 引入

介绍了胶体晶体的相关背景。

胶体晶体的制备方法主要分为两种：

1. 直接在固体衬底上制备：

实验上更加直接且不需要特殊的设备。

可以进一步分为两种：

(a) 蒸发诱导过程：

可以得到高程度单层结晶。但也存在很多缺点：需要实验条件严格可控、实验速率很慢、会受到溶剂表面的影响、结晶区域小。

(b) 外部力诱导过程。

2. 液体中介进行制备：

受到衬底和组装机制的限制较少，但只能运用到特定的衬底和设备上

对于胶质分散的过程，本文主要采用的方法是旋涂法。在引入中介绍到旋涂法可以解决coffee-ring效应，且可以解决Yunker发现的“悬浮粒子形状很重要”不能应用到球形粒子上的问题。

但使用这种方法的文献很少，而且也有很多不足。比如Fischer得到的晶体有点缺陷、移位和颗粒边界的问题。

本文的工作：

1. 使用热处理与旋涂法结合的全新方法，得到了足够大的单层六方密堆积的聚苯乙烯小球。

该方法不需要表面活性剂，也不需要电流使颗粒带电。此外，得到的晶体边界也没有限制和压力控制。

2. 改进了聚苯乙烯小球自组装过程的理论。
3. 使用Monte Carlo方法预测了最佳的热处理过程的温度。

2.2 实验

该部分介绍了实验中的相关细节：

1. 所用到的材料和质量分数等相关信息。
2. 用到的观测和表征手段。结构和形貌的表征使用的是SEM。
3. 单分散的聚苯乙烯小球的合成过程。
4. 聚苯乙烯胶质的制备过程。
5. 旋涂法和热处理的过程。

2.3 结果和讨论

实验过程如下：

1. 首先将一定量的聚苯乙烯胶质滴于硅片上。
2. 旋涂法：使硅片进行旋转，由于离心的作用，胶质会向四周进行扩散。旋涂法结束后，胶质就会分散到整个硅片上。
3. 热处理：将硅片转移到恒温炉中一段时间，等待溶剂风干。
4. 溶剂风干后，就会得到需要的胶质结晶。

本文实验过程示意图如下：

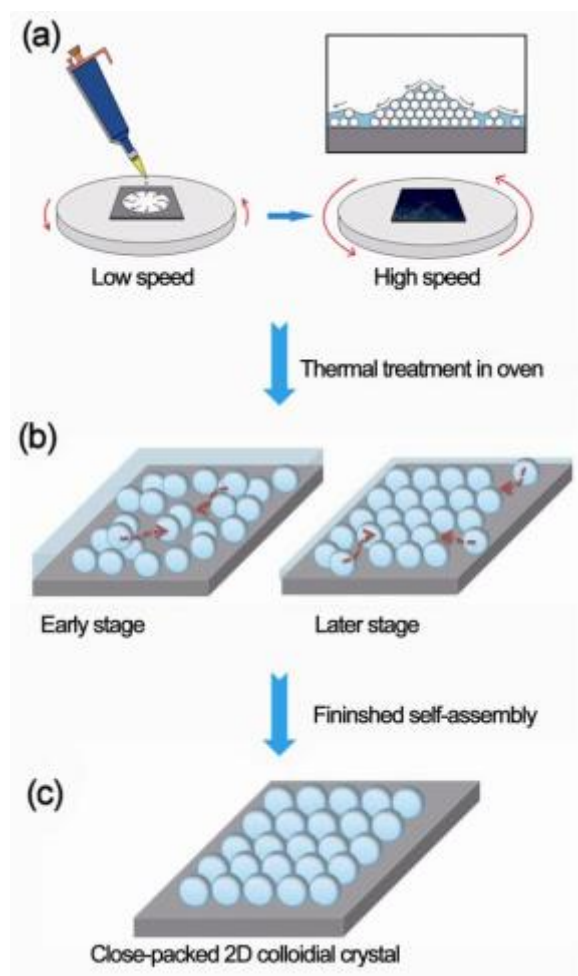


图 1: 实验过程示意图: (a)旋涂法; (b)热处理; (c)结晶结果

2.3.1 旋涂法的结果

不同溶剂旋涂法的结果如下:

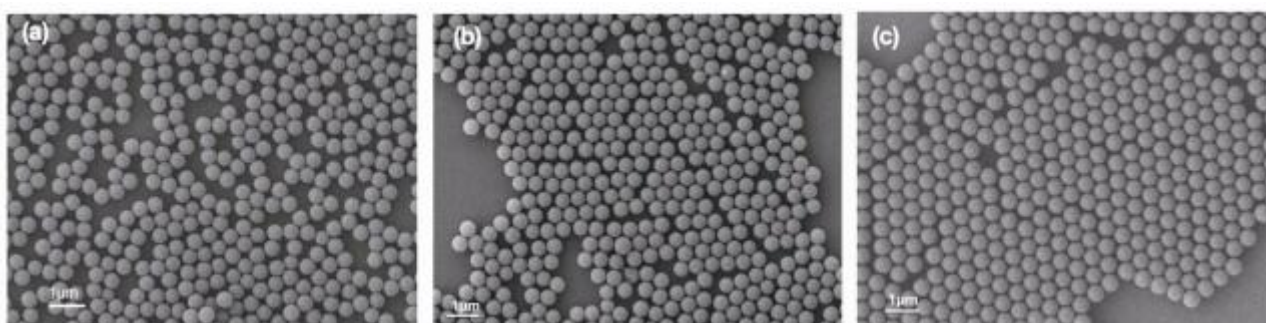


图 2: 不同溶剂旋涂法的结果: (a)溶剂为乙醇; (b)溶剂为水; (c)溶剂为乙醇与乙二醇的混合物

文中使用了三种不同的溶剂, 得到的结果如上图所示。第三个图片中的溶剂为乙醇与乙二醇的混合物, 得到的结果最好。

作者分析得到，乙醇结果不好的原因是其在旋涂法完成前就挥发完了，导致聚苯乙烯小球无法再分散。

而水的挥发速度比乙醇慢很多，在旋涂法结束前不会挥发完毕，因此水的效果比乙醇要好。但水在旋涂法后还是会很快挥发，因此效果也不够好。

当溶剂为乙醇和乙二醇的混合物时，溶剂能够给予聚苯乙烯小球更大的毛细作用，因此效果最好。

2.3.2 辅助胶质结晶自组装的热处理

不同温度下的热处理过程得到的结果如下：

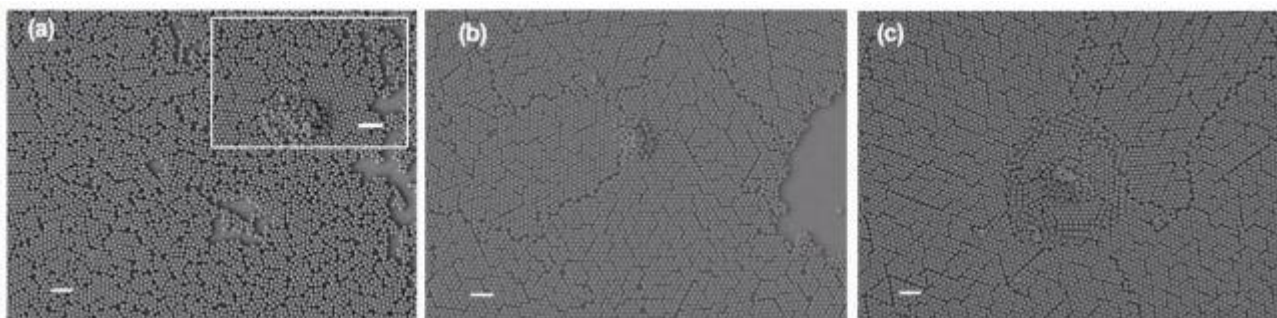


图 3: 不同温度下的热处理过程的结果：(a)35°C；(b)65°C；(c)85°C

文中使用了三种不同的温度，得到的结果如上图所示。

当为35°C时，毛细作用的效果不显著，因此有很多的缺陷，且会有多层结晶。

当增加到65°C时，毛细作用的效果很显著，因此得到的结果非常好。

当继续增加到85°C时，由于蒸发太剧烈和毛细作用太强烈，使得自组装后粒子之间非常紧密，但也存在较大范围的多层结晶。

2.3.3 浓度对自组装结果的影响

不同溶液体积分数的结果如下：

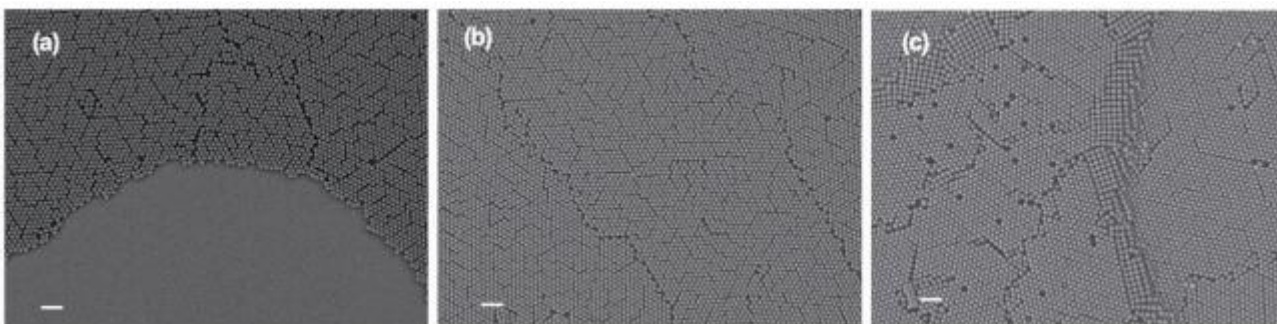


图 4: 不同溶液体积分数的结果：(a)20%；(b)40%；(c)60%

结束转速为 ω ，花费时间为 t 的旋涂法得到的涂层厚度有关系：

$$H \approx A/\omega\sqrt{t} \quad (1)$$

其中 A 是由溶液粘度和密度决定的常数。

文中使用了三种不同溶液体积分数，得到的结果如上图所示。

与(1)的结果一致。随着体积分数的增加，涂层面积逐渐变大。当涂层面积足够大时，涂层厚度将逐渐增加。

2.3.4 热处理的机制

热处理机制的示意图如下：

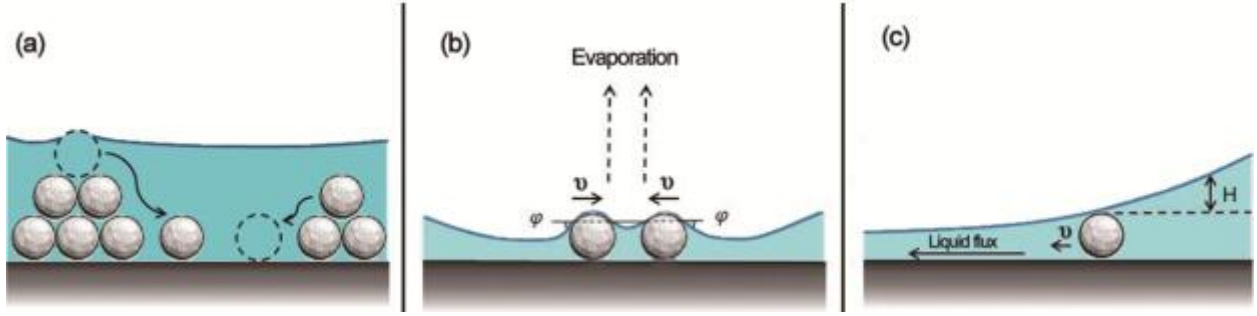


图 5: 热处理过程机制的示意图：(a)热处理加强多层变成单层的过程；(b)初始成核阶段；(c)热处理加强颗粒移动到成核区域的过程

加强了初始多层胶质的分散与变薄的过程，同时加强了聚集的自组装过程。

聚苯乙烯小球的势能可以写为：

$$U_n = Q \ln r_n \quad (2)$$

其中的 n 是用来标志不同小球的下标， Q 描述了小球使液体表面变形的能力和半月形界面的毛细作用，简便起见，可以写为：

$$Q = U_0 = A e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} e^{-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T}{T_c})}} \quad (3)$$

其中 A 是常数， τ_0 是弛豫时间， T_c 是沸点， k_B 是玻尔兹曼常数， s 是Monte Carlo模拟过程数， Δ 是聚苯乙烯小球的势能栅栏。

势能分为两个部分，第一部分是布朗运动项，第二部分是热处理过程中的演化。

2.3.5 修正的Monte Carlo方法模拟自组装过程

本文用Monte Carlo方法对自组装过程的模拟过程如下：

1. 节点初始化：

节点有两大类：占据节点和非占据节点。节点的占据与否表示该点是否有聚苯乙烯小球。

再对节点进行初始化。每个节点有一定的概率是占据节点，概率由给定的溶液体积分数决定。

最后，选择网络为三角形网络，同时假设网络的形状保持不变，即节点位置不会改变。此外，模拟过程使用周期边界条件。

2. 计算势能：

假设第 i 个节点处的小球仅与它最近的小球发生相互作用，则其势能为：

$$U_{sum} = \sum_i U_i = \sum_i U_0 \ln r_i \quad (4)$$

3. 小球移动:

(a) 移动概率:

根据邻居的占据状态, 占据节点又可以分为三类: 邻居全是占据节点、邻居一部分是占据节点和邻居全是非占据节点。

随机选择邻居一部分是占据节点的节点上的小球, 它有一定的几率移动到它的非占据节点邻居的位置上。即 s 节点的小球移动到 j 节点上的概率为:

$$P_j \propto e^{-(U_j - U_s)/k_B T} \quad (5)$$

概率归一化有:

$$P_j = \frac{P_j}{\sum_k P_k} \quad (6)$$

(b) 模拟过程:

随机抽取均匀分布的 $r \in [0, 1]$, 当有 $\sum_{i=1}^k P_i < r < \sum_{i=1}^{k+1} P_i$ 时, 选择节点 $k+1$ 作为移动后的节点位置。

如果有 $U_n < U_s$, 则接受此步移动; 否则, 移动的概率为 P_n 。则从节点 s 到节点 n 移动的概率可以写为:

$$P(s \rightarrow n) = \min [1, P_n] \quad (7)$$

4. 结束:

重复2、3的过程, 直到系统能量的波动 δU_{sum} 与总能量的改变值 ΔU 的比值小于给定的一个值。

本文采用二维离散傅里叶变换去定量描述自组装过程的好坏:

对于完美的晶格, 近似有:

$$p(x) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(x - mT) \quad (8)$$

对应的同一幅度大小的傅立叶变换谐波为:

$$p(f) = \frac{1}{T} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(f - mf_0) \quad (9)$$

其中 $f_0 = 1/T$ 。

对于不够完美的晶格, 不同谐波振幅不同。晶格的一致性与第一谐波的幅度大小相关。而不同谐波的幅度大小减小得越慢, 代表晶格缺陷的程度越小。

文章中举了一个例子:

在不同温度下的Monte Carlo模拟结果与实验得到的结果类似, 都表明45°C下的自组装效果最好。结果如下图所示:

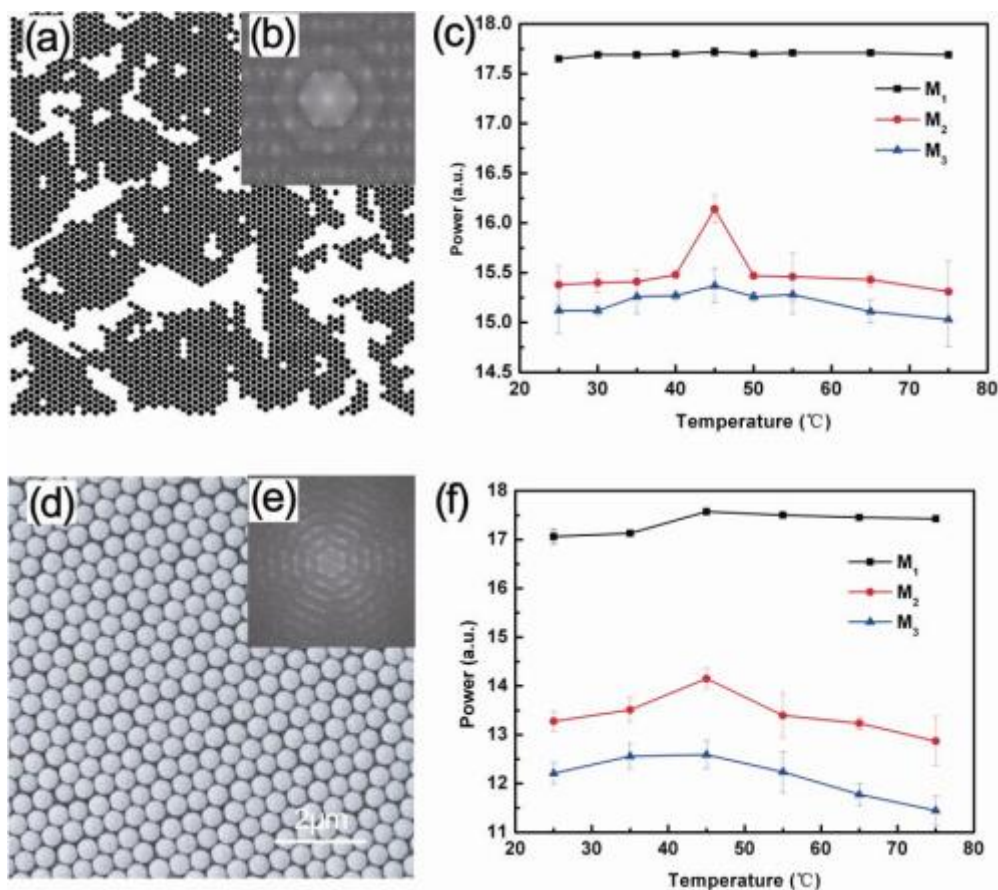


图 6: 45°C Monte Carlo模拟结果(a)与实验结果SEM(d), 各自对应的傅立叶变换图(b)和(e), 以及不同温度下Monte Carlo模拟和实验得到的前三个谐波的振幅大小(c)与(f)

3 审稿人意见与作者回复

下面选择了审稿人意见与作者回复文件中重要的一些观点:

1. Monte Carlo模拟中小球在25°C-75°C范围内的变化不是很大, 但实验中变化很大:

作者回复: 实验中有缺陷和多层结晶, 会影响SEM的图样。

2. Monte Carlo方法在该问题上不够令人信服:

作者回复: 文章遵守了Monte Carlo模拟的规则。说清楚了模拟遵循的物理原理、模拟的起始状态和演化规则。

补充信息中的图S5中展示了实验与计算上的相似性。

Geissler et al. JACS, 2011, 133, 838-848文章中的平衡体系与高斯分布是由于他们研究的问题中的偶极矩和瞬时连接导致的。而本文的相互作用主要是毛细作用, 因此不可以相提并论。

3. 相互作用势能不对。不能将势能简化为仅与最近的邻居之间存在相互作用势能; Q 在(3)中的表达式也没有理由存在Monte Carlo模拟步数 s , 作者不能知道进行了多少步Monte Carlo模拟。

作者回复: 模型简化为小球仅与最近的邻居之间有相互作用是因为毛细作用由液面变形导致。

Q中包含Monte Carlo模拟步数是因为其反映了蒸发时间和到达平衡态的时间。在该过程中也可以监视模拟步数。

4. 模拟中没有自组装过程，粒子初始状态事先就安排好了：

作者回复：粒子事先安排好是常见的简化过程。在本文的模型中，小球可以到达二维平面的任何位置。此外，真实情况下的结晶、点缺陷和裂痕等，也可以在模拟中看到。因此模拟仍然是自组装过程（A. T. Skjeltorp and P. Meakin, Nature, 1988, 335, 424-426）

5. Monte Carlo模拟过程错误。作者使用的(5)、(6)和(7)违背了细致平衡的条件。

作者回复：Metropolis确实需要细致平稳的条件。但在真实情况中，小球偏离中心的概率非常小。因此本文的模型中的试探小球在聚集中心的附近。

4 我的观点

1. 文章的一些明显的错误：

第1面56行单词menicus应该为meniscus。

第8面的概率选择应该由“当 $0 < r < P'_k$ 时，选择节点 k 作为移动后的节点；当有 $P'_k < r < P'_{k+1}$ 时，选择节点 $k+1$ 作为移动后的节点。”改成第二部分的“当有 $\sum_{i=1}^k P_i < r < \sum_{i=1}^{k+1} P_i$ 时，选择节点 $k+1$ 作为移动后的节点。”。

2. 不遵循Monte Carlo方法的原则：

Monte Carlo方法必须是对平衡态的抽样，需要满足细致平稳的条件，过程需要是Markov链。

本文中的Monte Carlo模拟主要针对的是热处理过程。根据文中的叙述，在热处理过程中溶剂没有蒸发完毕，粒子在溶剂中做布朗运动。此外，由于半月形液面的毛细作用，也会对粒子运动有限制。这样的一个过程是一个非平衡的过程，因为液体蒸发的程度会显著影响该过程。即便忽略了液体蒸发的影响，热处理的时间也不一定能够使系统到平衡状态。

作者似乎考虑到了这个问题，在上一节中写到：作者关于审稿人对于Q的表达式的疑惑的回复是“Q中包含Monte Carlo模拟步数是因为其反映了蒸发时间和到达平衡态的时间。”此外，作者在回复审稿人关于细致平稳的条件时说到“Metropolis确实需要细致平稳的条件。但在真实情况中，小球偏离中心的概率非常小。因此本文的模型中的试探小球在聚集中心的附近。”。作者希望通过这两点来解决不是平衡态抽样的问题。

然而实际上并不是这么简单。Monte Carlo方法是满足细致平稳性后对平衡态进行抽样的方法，这样才与初始状态关系不大。

对于作者的第一个回复，作者并不能通过在势能项中添加模拟步数就能解决原则上的问题。何况这种势能的修正是毫无根据的，仅仅是想法而已。

最直接的证明在补充信息中：Q的表达式(3)表明当步数无穷大的时候，能量会趋近于0。然而补充信息中的Monte Carlo抽样过程图表明能量随着步数增加并不是趋于0的，显然不自洽。

对于作者的第二个回复，试探小球在聚集中心的附近这一点也不是平衡态的判断条件，两者根本不能混为一谈。即便其近似满足平衡态，也不能说本文中的方法可以无视Monte Carlo方法要求系统最终是平衡态的原则。

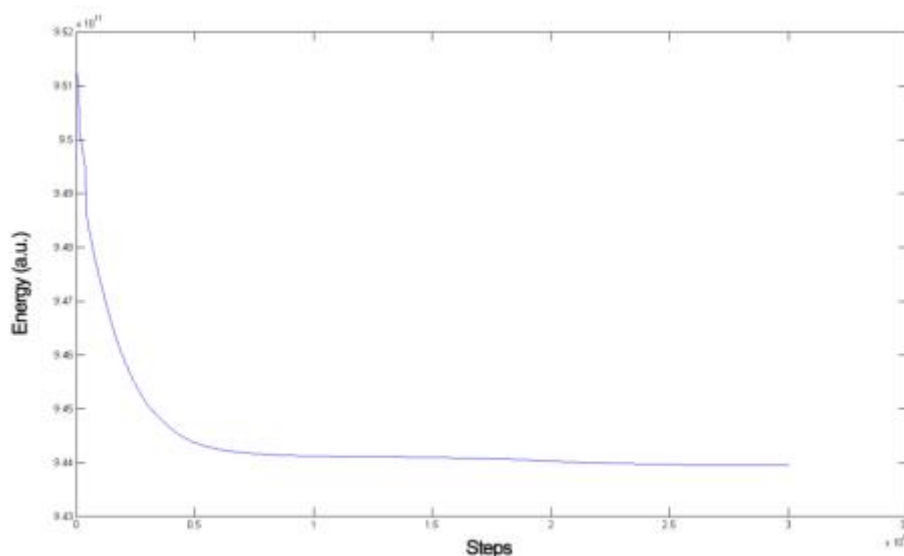


图 7: Monte Carlo过程中能量随步数的变化

如果我是作者，我不会采用Monte Carlo来模拟该过程，而应该选择能模拟非平衡过程的方法，例如元胞自动机或者分子动力学方法。元胞自动机中的邻居概念和分子动力学中的列表方法也可以简化模型，而不会犯原则上的错误。

即便Monte Carlo方法可以运用到这个问题上，也存在很多问题。下面的讨论都建立在Monte Carlo方法可行的基础上。

3. 模型的缺陷：

对于上一节中的第一个意见，作者回复到“实验中缺陷和多层结晶，影响SEM的图样”。这也是文中的模型的一个非常重大的缺陷。

(a) 首先，即便Monte Carlo方法的使用在这里没有错误，也非常有局限性。必须要求溶液的体积分数非常的小，且温度不能很高。

从图(2.3.2)和(2.3.3)中可以看出，随着温度的提高或者体积分数的提高，自组装的结果中多层结晶的比例会增大。

文中的Monte Carlo方法根本没有考虑到多层结晶的问题。作者认为的“实验中缺陷和多层结晶，影响SEM的图样”存在问题，应该是计算模型的问题。因此，文中模拟的温度范围为25°C-75°C，可能最高温度过高，会造成多层结晶的结果。当然，如果体积分数和温度不是很大，不会有明显的多层结晶和断裂的问题，这点不存在问题。

如果我是作者，我会提及模拟的可行范围，或者使用能够考虑多层结晶的模型。

(b) 其次，模型的三角形网格也存在问题。

作者在补充信息中利用Monte Carlo模拟得到的图样中的非占据点来表示自组装缺陷，这是不对的。例如：

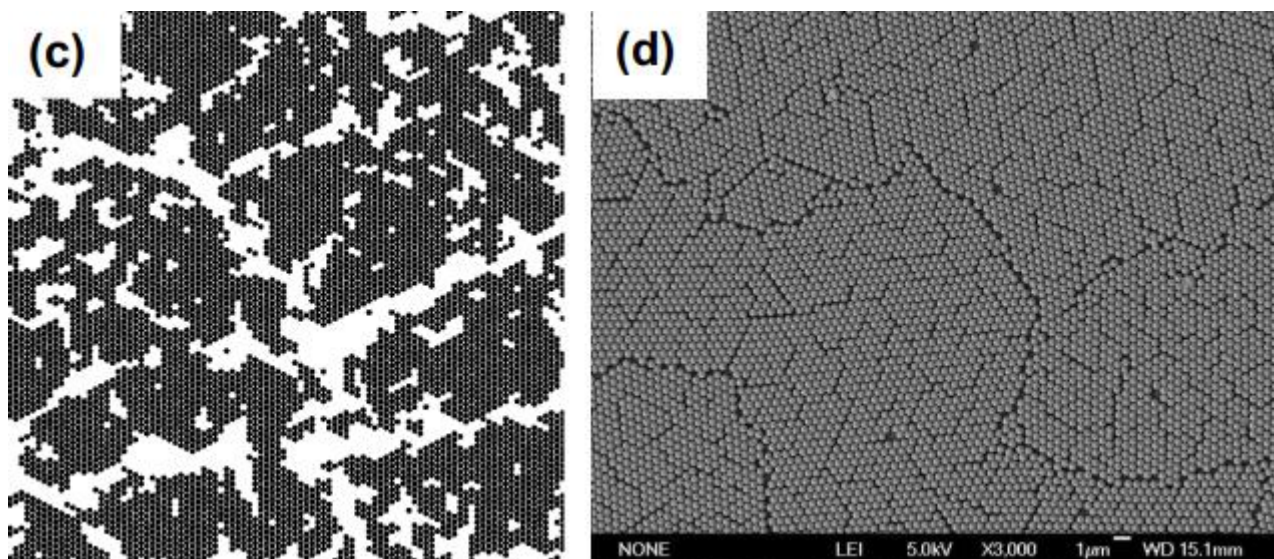


图 8: Monte Carlo模拟结果与实验结果

实验中的线缺陷是由于自组装过程中的错位导致的。这种缺陷的影响并不是局域的，即一个区域内的粒子有错位，也将导致与这个区域紧密靠近的粒子区域发生错位。从实验的图片中也可以看出，点缺陷是一个一个的，而线缺陷是一条很长的直线，并不是局域的。

而作者认为Monte Carlo模拟结果的非占据节点与实验结果对应，其实是不对的。某个节点的非占据状态代表点缺陷是合理的。但大片非占据节点的区域不能代表线缺陷。

三角形网格的限制导致Monte Carlo模拟无法合理模拟实验中的线缺陷的情况，因为其网格都是固定的，无法模拟真实情况中的错位。

如果我是作者，我不会使用三角形网格，而使用自由粒子的模型，将粒子之间的距离设置成非固定值，就能一定程度上解决这个问题。

4. 起始状态设置有误：

之前也提到了，不能使用Monte Carlo方法，因为是非平衡过程。就算可以使用Monte Carlo方法，起始状态的设置也存在很大问题。

节点的占据与非占据的概率由溶液的体积分数决定，而初始状态的选择根据这个概率对每个节点判断是否是占据节点。这样的结果近似是在二维平面上的均匀分布。

而实验中先使用旋涂法使聚集的溶液分散，再进行热处理过程。旋涂法后的结果并不是均匀分布的情况。如果存在平衡态，初始状态的分布不影响平衡态的结果。但该过程是非平衡过程，因此有较大影响。

5. 势能的选取错误：

除了之前提到的Q中用Monte Carlo模拟步数来修正势能的问题外，势能的形式还是存在问题。

文章中解释到Q中的 $e^{-\Delta/k_B T}$ 一项是因为布朗运动引起的，除去之前的模拟步数的修正项，势能仅由布朗运动的修正项和(2)中的距离 r_i 引起，显然是不合理的。

作者没有解释布朗运动项写成这种形式的原因，也没有引用文献来证明该形式的正确性，我对此保持怀疑。

此外，(2)的势能形式是作者引用的文献中给出的，作者用示意图(2.3.4)的(b)来形象地解释原理。

但文献中并没有写到如何对该势能的形式进行修正。(4)是对这种形式势能直接求和。从图(2.3.4)中可以看出，这是两个粒子的势能，且是两个粒子影响液面形状导致的毛细作用的势能。在多个粒子的情况下，例如本文中的六方形晶格，粒子对液面的影响肯定与粒子个数有关。如下图所示：

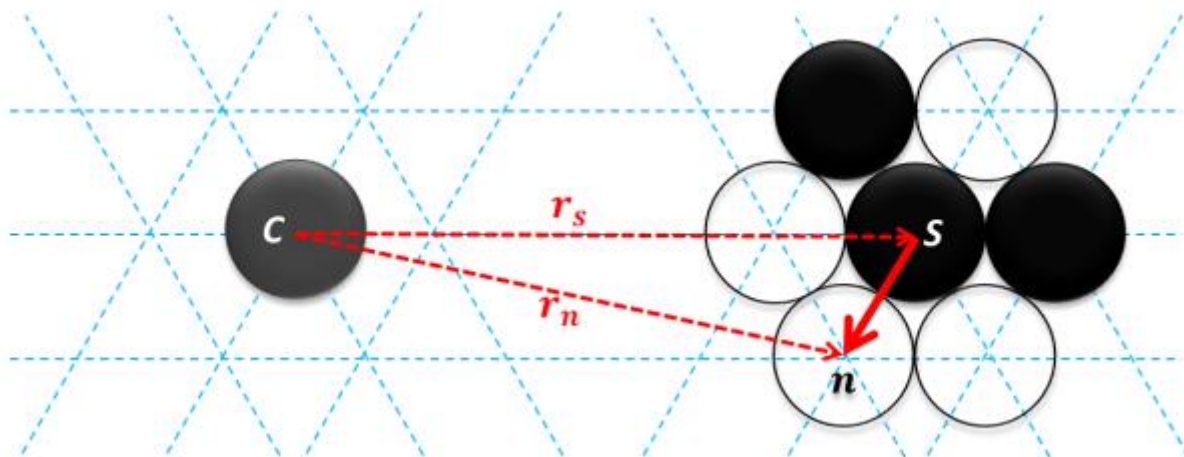


图 9: 三角格点的排布

因此这种势能形式需要进行修正，而不能直接相加。

如果我是作者，我会给出更详细准确的势能形式，并且说明这样选择的理由。对于多粒子的情形，也应该想出一个好的修正方式。

6. Metropolis算法意义不明：

一般的Metropolis算法都是在各个维度上分别变化，再由其总的势能来判断是否接受改变。

但本文中先是选取了一个邻居不是全都是占据点的格点，然后根据各个格点的接受概率来选择走哪一个节点，再根据接受概率来判断是否接受此次改变。这种Metropolis算法非常奇怪。

如果我是作者，我会选择等概率的选择各个非占据点邻居，然后再根据Metropolis算法的接受概率来判断是否接受此次改变。