



## 计算物理第十四次实验报告

姓名: 曾邳琛 学号: PB20071431

### 题目摘要

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?

### 目录

1 引言	2
2 二维晶格模型设计与初态设计	2
2.1 二维模型	2
2.2 格点模型	2
2.3 初态设定	3
3 模拟中的理论漏洞	3
3.1 细致平衡条件	3
3.2 热力学蒙特卡洛模拟	4
3.3 相互作用范围	4
3.4 相互作用 $Q$ 以及势能表达式	4
3.4.1 相关参数 $\Delta, \tau_0$	5
3.4.2 抽样次数 $s$ 的出现	5
4 数据结果分析	5
4.1 系统能量变化曲线	5
4.2 SEM 图像 Fourier Transform	6
4.3 模拟温度点过少	6

# 1 引言

本次作业主要是对丁老师曾经组里发表的一篇文章初稿作出自己的评判，经查询这篇被拒稿后重新调整工作发表在 Langmuir 上 (DOI:10.1021/la402652t)，本文就前后变化以及审稿人意见作出下面一些小的看法。

## 2 二维晶格模型设计与初态设计

### 2.1 二维模型

在原文中，作者首先提到聚乙烯小球的生成过程，在形成二维小球之前，需要经历一个从多层的团簇解体的阶段。在此阶段中，原文并没有很好地模拟描述，或者说采用了同样的二维网格结构去模拟此过程，显然忽略了在另一个维度方向上势能的作用。

如图所示，通过实验得到的照片可以看到明显的分层生长过程，如果在模拟过程中选择用二维格点去描述，则在初态到形成最终形态的物理过程存在缺失，模拟结果虽然可能存在偶然性相似，但整个物理方向不符合实际过程。

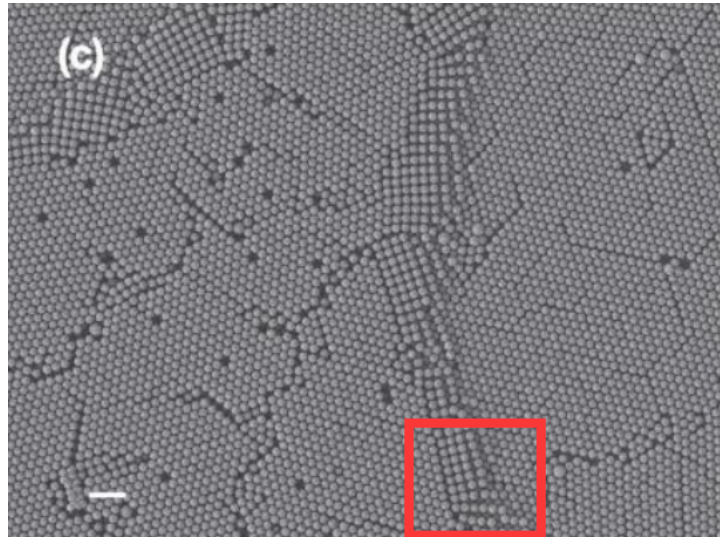


图 1: Multilayer

同时考虑到如果考虑三维模型的模拟，可能会产生两种选择，一种是三维自由空间随机运动，另一种在我看来更合适的设计是采用对原有基础上的二维模型进行扩展维数，也就是构造多个单层结构，在这一多层结构框架上进行模拟，满足三维特性的同时大大减小了计算量，多层结构的另一优势在 3.1 中介绍。

### 2.2 格点模型

作者在模拟过程中，引入相互作用从而将小球的构型格点化，设置为格点模型。模拟结果也是在基于格子点模型的基础上进行分析，虽然这种计算量小、计算耗时短、便于计算物理模型参数等等，但明显的有别于实验所观测到的实际排布。

第一是，在真实实验或者物理过程中，粒子的位置连续，会出现大量重复占据的情况，也就是粒子之间的距离并不一定要大于粒子的直径，而且在重复占据过程中会产生能量偏移和修正。

第二是，格点模型完全无法表征实际晶体中的位错，旋错与点缺陷。可见在整张 SEM 照片中有多个不同的畴，不同畴内的晶向显著不同，在同一畴内晶向由于缺陷也不完全平行。按照作者所说的缺陷，产生的空隙也只是三角形态，不满足实际晶体情形。

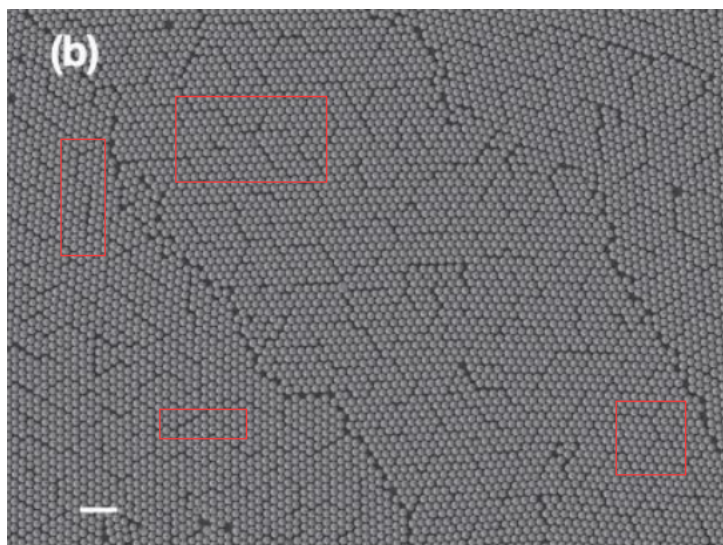


图 2: Gap of crystal

另外，作者在向评委会申诉中提到的 Fracture in micro-sphere mono-layers studied by experiment and computer simulation 这一文章中采用格点得到的晶体缺陷，在经过细致阅读此文章后，发现和作者模拟的物理背景并非相同，引用文章中的键都是非刚性的，本文章并非如此，所以不允许位错和断裂产生。

给出的建议是，考虑自由运动，细化格点大小使格点尺度小于粒子线度使得粒子与粒子之间可以重叠，同时需要注意到多个粒子重叠会带来的体系能量变化，也就是说，同一个位置占据多个粒子的概率会因粒子多少而变化，故而可以记录每个点的粒子占据数，进而计算排斥势规定下一次占据已被粒子占据重叠位置的概率。

## 2.3 初态设定

在初始状态设定上，文章中假定初始的凝结核是任意随机分布的，但在实际物理过程中，初始的选择是由时间条件改变而变化，从单层演化到多层模型，初始团簇应该由体系状态决定。

在我看来，由于后续物理过程与初态紧紧相关，而且在考虑三维多层结构后，粒子团簇形成后会逐渐解体，进而会有一些粒子从凝结核“掉”出到其他层中成为自由运动的粒子，同时相反地，如果有粒子形成团簇，则使得在三维空间中自由运动的粒子减少。所以在此过程中自由运动的粒子并非守恒，而是与解体和凝聚的出入差值相关，这一差值依赖于势能等体系参数。

# 3 模拟中的理论漏洞

## 3.1 细致平衡条件

在 Metropolis 抽样方法中，我们需要满足细致平衡原理，但文章中的抽样不满足这一条件。在正则系综中，跃迁几率  $W_{ij} = T_{ij} A_{ij}$ ，在正则系综中，某一状态  $i$  的构型概率  $p(i) = e^{-E_i/kT}$ 。

文章中对于  $T_{ij}$  的处理，在 Metropolis 抽样方法中， $T_{ij}$  具有对称性，而在文中选择下一跃迁几率时，利用简单的粒子下一次的势阱深度进行计算：

$$p'_k = \frac{p_k}{\sum p_i} \quad (1)$$

很明显破坏了  $T_{ij}$  的对称性，不满足细致平衡条件。

解决方案：按照文章中对于某个节点只能占据一次，其他试探值只能选取未占据的格点这一要求，所以自然在方程 (1) 的规范下， $T_{ij}$  的对称性不可能存在。为了解决这一问题，我们首先可以将抽样方法从 Metropolis 改变为 Metropolis-Hasting 抽样，这时  $T_{ij}$  构型可以不保证对称性；同时按照前面的方案如果我们允许粒子位置重叠，则进一步设置跃迁概率分布  $p_i$ 。

### 3.2 热力学蒙特卡洛模拟

自组装过程是发生于远离平衡态的动力学过程而并非热力学平衡过程，且实验上热化的时间过短，系统甚至无法达到平衡态。在温度不太高时，晶体位错、缺陷的产生应当满足动力学过程，所以单纯使用平衡态的蒙特卡罗方法模拟可能结果并不符合实际。

对于动力学模拟，人们常用的模拟手段并不是平衡态下的蒙特卡罗方法，而是用最后孙老师讲到的 MD（分子动力学）的方法来模拟非平衡态的动力学过程。

### 3.3 相互作用范围

在文章描述的物理过程中，属于多体问题，但作者在计算相互作用时只对邻近格点的粒子间进行计算，其他都直接忽略掉，这会导致每个粒子进行孤立的分析，而整个系统的更为复杂的作用被舍弃。同时，我们可以看到粒子之间排列间距是以团簇的形式排列的，所以我们并不能选取最近邻的粒子考虑相互作用（另外，最近邻这一概念在大量聚集粒子团簇中无法使用）。

再者，评委会对作者的理论提出了质疑，认为作者对凝聚态多体问题的简化没有任何理论保证，我十分赞同评委会的看法。作者假定这一凝聚多粒子系统的相互作用可以由随机分布的凝结核等效提供，这一点在我翻阅凝聚态前沿书以及 Google 后并未找到对应的理论支持，所以我认为作者在这一处理上不够严谨从而导致模拟结果并不和实验相同的结论。

我觉得这其中可以借鉴量子力学中的中心力场近似的手段，对相互作用微扰展开，分析在实验中的小量保留主要部分，处理系统的相互作用。

### 3.4 相互作用 Q 以及势能表达式

原文章中给出的相互作用表达式如下：

$$Q = U_0 = A e^{-\frac{\Delta}{k_B T}} e^{-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T_0}{T})}} \quad (2)$$

势能表达式：

$$U_n = Q \ln(r_n) \quad (3)$$

评委会的反馈信中指出该表达式假设存在很大的漏洞，问题之一在于相关参数  $\Delta$ ,  $\tau_0$  的定量描述文章没有给出；问题之二在于表达式中仍然存在抽样次数  $s$ 。接下来分别就这两点展开说明我的观点。

### 3.4.1 相关参数 $\Delta$ , $\tau_0$

对于文章中描述的两个参数  $\Delta$ ,  $\tau_0$ , 我们可以暂且理解  $\Delta$  为势垒值,  $\tau_0$  为弛豫时间。首先, 对于势垒值的确定文章没有给出具体表达式, 可以说文章默认该值为某一定值常数, 但也并没有给出具体大小, 同时我认为在势能的确定上, 还应考虑粒子带来的宏观效应例如重力势能, 流体流动的影响等等可能的因素, 所以应该进一步细化对于势能的确定。

而弛豫时间  $\tau_0$  文中并没有提到这一概念, 也没有描述该值的表示式。显然作者并没有自治地解释自己提出的理论假设。

### 3.4.2 抽样次数 $s$ 的出现

在蒙特卡洛 Metropolis 抽样方法中, 原理上是对平衡态的抽样, 而不是对演化过程的模拟, 模拟的步数不是代表时间先后顺序, 仅代表抽样的抽样过程。当把抽样次数作为指数衰减因子, 我猜作者是想表达随着时间推进势能逐渐减小衰减, 但这压根就是两回事, 评委会也对此提出了很严厉的批评指责。

所以, 在这个相互作用势能中所出现模拟步数不符合实际情况, 实际中势能并不会和平衡态到达所需要的步数相关, 而是一种可能会在平衡构型下震荡的情况。

## 4 数据结果分析

### 4.1 系统能量变化曲线

作者提供的补充资料中介绍了系统能量随步长的关系曲线, 可以看到其基本符合 (2) 式所描述方程中的随  $s$  指数衰减的过程。但这并不是问题的关键, 我们当然知道在 MC 模拟时, 随着步长增加系统势能会逐渐减小, 但是否达到平衡构型仍需进一步用其他指标确定。作者在这个地方一直将模拟步数与系统是否达到平衡态混淆, 所以评委老师建议作者将模拟计算部分好好斟酌斟酌。

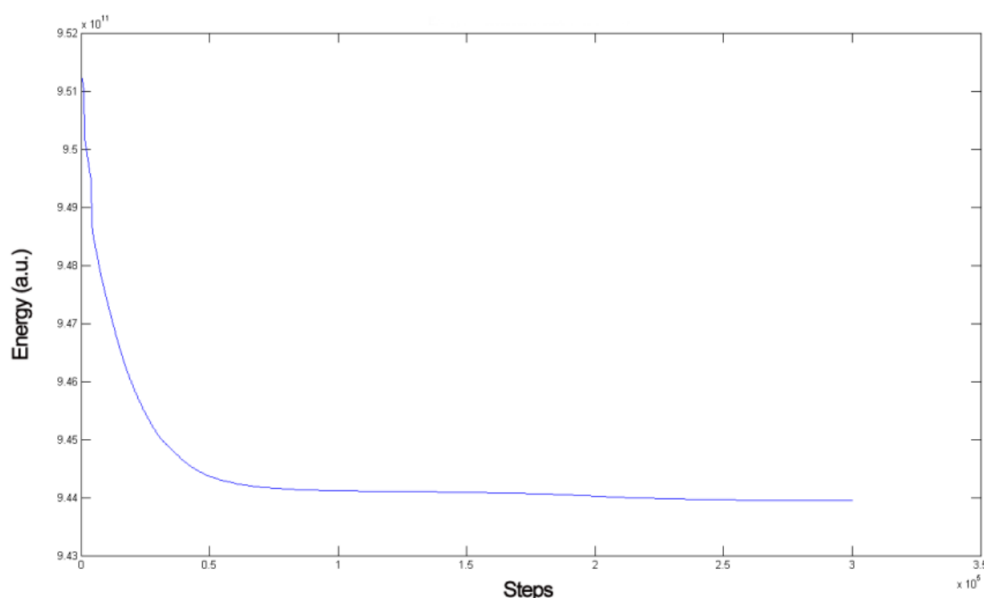


图 3: Energy-Step



## 4.2 SEM 图像 Fourier Transform

作者在实验中对 SEM 图像进行 Fourier Transform, 比较各阶谐波强度来表征结晶质量过程在实际实验中并不好操控。在  $x-y$  平面上, 晶体结构存在各向异性, 当我们选择不同拍摄角度时, 得到的结果并非完全一致, 所以并不能很好地比较谐波强度。

另外, SEM 图像的像素问题也会在傅里叶变换时产生某些无法排除的影响。

## 4.3 模拟温度点过少

从图中可以看出和实验相比, 作者模拟所选取的温度点过少, 为了更进一步显示自己的结果, 可以在  $45^{\circ}\text{C}$  多设置一些温度点进行 MC 模拟, 使得结果更有说服力。

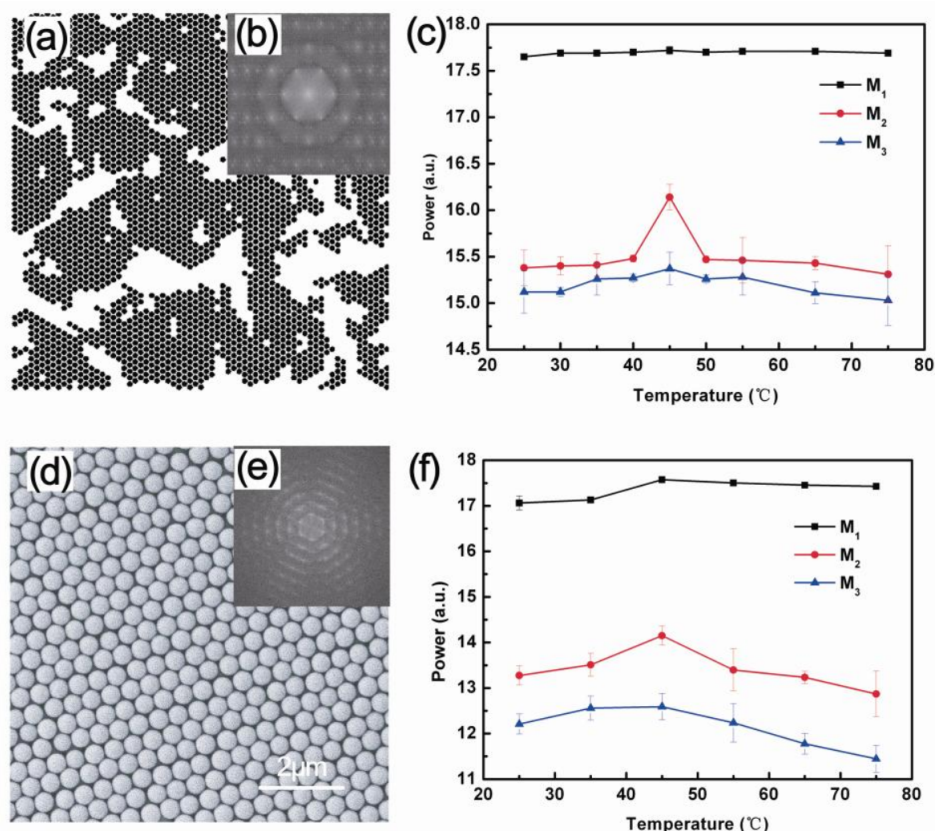


图 4: The Monte Carlo simulation pattern of  $45^{\circ}\text{C}$

## 参考文献

- [1] Amy Li, Goodarz Ahmadi (1992) Dispersion and Deposition of Spherical Particles from Point Sources in a Turbulent Channel Flow, Aerosol Science and Technology, 16:4, 209-226, DOI: 10.1080/02786829208959550
- [2] Rabani, E., Reichman, D., Geissler, P. et al. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. Nature 426, 271–274 (2003).
- [3] Wu, Yizhi et al. (2013). Fabrication of Wafer-Size Monolayer Close-Packed Colloidal Crystals via Slope Self-Assembly and Thermal Treatment. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. 29. 10.1021/la402652t.