

计算物理 hw14

李明达 PB18020616

2020 年 11 月 28 日

摘要

这是计算物理第 14 次作业，作业题目是一篇应用 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 写在最前面的话	2
2 这篇文章的问题	2
2.1 不应该采用单层二维网格模拟	2
2.2 抽样不满足细致平衡原理	4
2.3 选取的凝结核是任意的	4
2.4 模拟的温度应该取更多的数量，更小的间隔，同一温度应该 模拟多次	4
2.5 模拟步数 s 的问题	4
2.6 势能形式过于粗略，忽略了很多细节	5
2.7 模拟没有体现本实验核心	5
3 如果我是作者，会采取的改进办法	6

1 写在最前面的话	2
3.1 采用多层二维网格抽样来满足细致平衡原理——解决问题 2.1、2.2、2.7	6
3.2 修改势能形式使模拟更加真实——解决问题 2.3、2.4	6
3.3 进行更多的模拟来检验模型的正确性——解决问题 2.3、2.4	6
4 总结	7

1 写在最前面的话

出于好奇心，我去网上搜了一下这篇文章之后的事情，在 13 年这篇文章以题为《Fabrication of Wafer-Size Monolayer Close-Packed Colloidal Crystals via Slope Self-Assembly and Thermal Treatment》发表在 Langmuir 上，而发表之后的文章把模拟部分删除了，这是因为这篇文章原本的 MC 模拟本来是有一些不合理之处的，下面我结合审稿人给出的意见以及我自己的想法来阐述这些不合理之处，并且给出如果我是作者，会采取的改进办法。

2 这篇文章的问题

2.1 不应该采用单层二维网格模拟

在实验里的照片（图 1），可以明显看到存在多层的生长现象，但实验模拟的时候却只采用了二维模拟，这不仅不符合真实的物理情况，还会导致细致平衡原理的的违背（后面会提到）。

不仅如此，把粒子的位置局限在格点也是对物理实际的违背，试想，粒子在真实世界中的位置可以是连续的，而不必约束在某一组点上。或者说，物理过程中产生晶体结构是”全同”的粒子在运动过程上通过各方向上的一系列”试探”平动从而找到稳定位点的过程。而模拟中已经给定了网格，并没有计入尺度小于网格边长也就是粒子直径的可能运动，这是不合理的，现实中粒子出现的位置之间的间距可能比其直径构成的格点要略大，如下图 2所示，我认为应增加格点的分辨率，从而模拟出来更精细的结构。

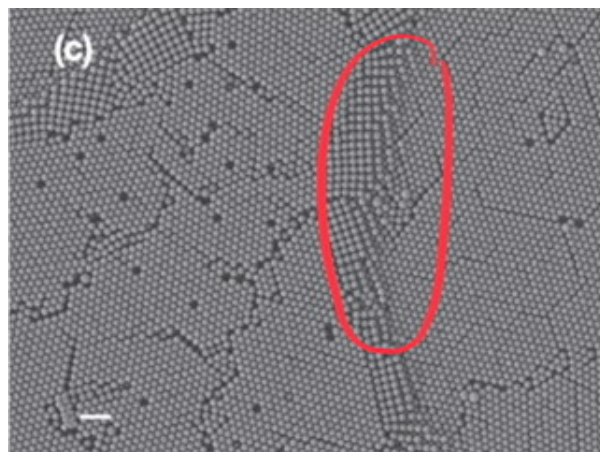


图 1: 实验过程中出现的多层现象 (红圈是我画出的多层现象出现的位置)

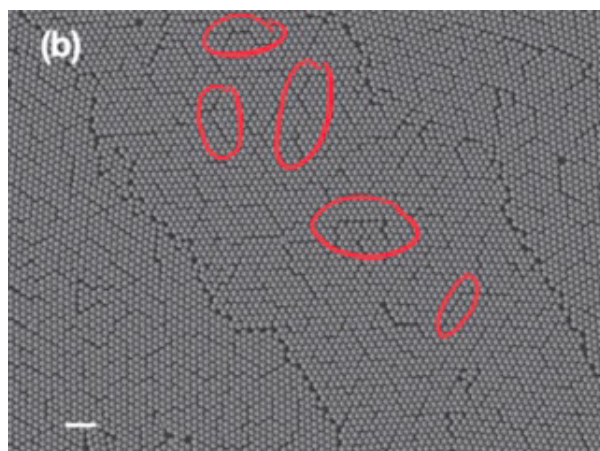


图 2: 实验过程中出现的小于粒子直径大小格点的小间距 (红圈是我自己标出的出现小间距的地方)

2.2 抽样不满足细致平衡原理

Metropolis 抽样方法的使用必须要满足细致平衡原理，而作者给出的抽样方法并不满足细致平衡原理。

实际上，根据 Metropolis 重要抽样方法，在正则系综中，跃迁几率

$$W_{ij} = T_{ij} A_{ij}$$

其中 T_{ij} 应该是对称的， A_{ij} 和体系的能量有关。

在该论文中，作者对于 A_{ij} 的选取是按照 Metropolis 重要抽样方法选取的，但 T_{ij} 的选取方法是有问题的：按照 Eq9 有 $P'_k = \frac{P_k}{\sum_j P_j}$ 去选择试探值（即粒子下一次的势阱深度），很明显破坏了 T_{ij} 的对称性，导致不满足细致平衡原理。我们可以算一下细致平衡原理给出的公式，作者文中的条件得到的跃迁几率 $\frac{W_{ij}}{W_{ji}} = \frac{P_j^2}{P_i^2} \neq \frac{P_j}{P_i}$

2.3 选取的凝结核是任意的

这篇论文里还有一个比较重要的问题——凝结核的选取是任意的。这会导致模拟的不确定性和不稳定性增加，但是对于一个现实生活的实验，凝结核应该是一个集团的中心点，而且随着时间推移它可能会变化，这些都应该考虑进去。

2.4 模拟的温度应该取更多的数量，更小的间隔，同一温度应该模拟多次

本文只模拟了 35、45、55 三个温度，但是如我上一节所说，凝结核的选取是任意的，所以在 35-55 度的区间内，为什么不多设置一些点，这样可以更好的看出模拟里存在的随机性。

其次，由于 MC 方法本身就是一个基于随机数的方法，每次模拟自然不会完全相同，但是作者本文章所体现出来的仅仅就那几幅图。然而综合我们对它存在诸多问题的考虑，有没有可能故意挑出来和实验结果符合的图与实验对比呢？如果多次模拟，最后的情况是不是会出现与实验结果相反的情况？这仍然是问题。

2.5 模拟步数 s 的问题

我们来看原文中的 Eq4，他被写成了

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

这个式子有两个部分，第一个部分是 $e^{-\frac{\Delta}{k_B T}}$ ，第二个部分是 $e^{-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T}{T_c})}}$ ，我认为这两个部分分别对应两个问题，第一部分对应的问题我会在下一节说，这一节主要是说模拟步数 s 导致的问题。

根据这个式子， s 越大，势能值越小，每一个构型之间的势能差也就越小，从而聚乙烯小球会更容易移动（也就是系统的构型会更容易改变），这不符合物理。因为 s 越大，说明体系的演化时间越长，此时在实验中，液体被蒸发得越多，聚乙烯小球移动的势垒越大，小球在真实的实验中应该更趋向于被固定而不是移动！

2.6 势能形式过于粗略，忽略了很多细节

接着上一小节的问题，我们再来谈谈势能的第一部分。本文采用的势能模拟是 $U_n = Q \ln(r_n)$ ，其中 $Q = U_0 = Ae^{-\frac{\Delta}{k_B T}} e^{-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T}{T_c})}}$ 。

这个模型实际上把所有的相互作用都放到了一个 Δ 里面，但这里忽略了很多细节，并不符合实验中真实发生的事情。比如，我们可以考虑液体表面张力，这和粒子移动的阻力有关系，所以自然而然也是要考虑进势能项。据估计，对于水，从 20 摄氏度至 80 摄氏度表面张力系数会变化百分之十五，这其实已经说明了只有一个 Δ 其实是解决不了问题的。所以这一点我认为还要优化。

除此之外，本文并没有定量给出 Δ, τ_0 的变化情况，但作者说补充图 5 中的模拟和实验吻合，最后却得到了正确的最适温度，这可能是 coincidence.

2.7 模拟没有体现本实验核心

本实验核心是通过热效应把小球从多层堆积搞成单层结构，但模拟只用了二维晶格。并没有显示实验的亮点，有点像凑数的。如果仅仅这样，我认为有些多余。

3 如果我是作者，会采取的改进办法

3.1 采用多层二维网格抽样来满足细致平衡原理——解决问题

2.1、2.2、2.7

首先，试探值的选取不能选择 Eq9 那种形式，但是即使去除加权处理之后，问题还是无法解决。因为在文章中，对于一个节点，他所有的试探值都只能在未占据的节点选取。但这种就又会破坏 T_{ij} 的对称性，因为这时候过程不是可逆的 $T_{ij} \neq T_{ji}$ 。

我的观点是：采取多层的模拟（或者是自由空间，但自由空间可能会导致其他更多的问题，所以还是多层模拟更好），这样模拟出来的结果就满足细致平衡条件了。但是要注意，如果一个节点已经有一个粒子了，我觉得应该定义一个势垒——因为一个节点出现两个粒子的几率肯定要小一些。其次，这个网格的分辨率也要提升，因为正如 2.1 提到的那样，格点分辨率太低也是导致最后结果不理想的原因，但可能提升网格分辨率的难度比较大，我可能并不会提升分辨率。但我会对上述提到的其他问题进行优化。

3.2 修改势能形式使模拟更加真实——解决问题 2.3、2.4

如 2.3、2.4 所提到的那样，我认为作者给出的整个势能形式并不能和真正实验上发生的情况对应上去。

如果是我，我会先处理势能的形式，加上一项随着 s 增大而变大的项（对应水的蒸发），随后我还会把 Δ 考虑成随温度变化的函数，但具体形式我可能需要调研更多文献来进行进一步的优化。

3.3 进行更多的模拟来检验模型的正确性——解决问题 2.3、2.4

本文只模拟了 35、45、55 三个温度，如果我是本文作者，我会在 35-55 度的区间内多设置一些点，这样可以更好的看出模拟的合理与否。如果合理自然是好的，如果不合理的话，我会继续优化模型，重新考虑模型与物理实际的对应性。只有在模型能够与物理实际对应上时，才能讨论给出定量结果，否则就算某次偶然的结果和实验对应上了，这个计算结果是毫无说服力的。

其次，由于 MC 方法本身就是一个基于随机数的方法，每次模拟自然不会完全相同。这篇文章里面模拟部分偶然因素很多，如果我是本文作者，

我会在每一个温度值进行更多次的模拟来看看随机性在本体系里的影响。

4 总结

通过对这篇论文里的模拟方法的深入讨论，我发现了很多问题，比如不应该采用单层二维网格模拟、抽样不满足细致平衡原理、所采用的势能形式的问题等，虽然作者的模拟最后和实验结果能对的上，但我仍然觉得有很多随机性的成分在里面，最后的结果可能仅仅是巧合。这也可以从最终文章删去模拟部分看出确实模型存在不少问题。