

## 第十八题

邱哲儒

(PB15000034, 中国科学技术大学)

2017 年 12 月 26 日

### 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？

### 文章概述

这篇文章提出了一种旋涂法制备大块 PS 小球紧堆积阵列 (胶状晶体) 的新方法，文中采用了新型包含乙二醇和乙醇的分散体系，更关键的是采用了热处理辅助来获得质量较好的晶体，文中计算机模拟的部分设计的目的便是预测最佳的热处理温度。文章的实验部分研究了不同分散剂、不同热处理温度、不同小球体积分数对产品质量的影响。文中报道的方法可以在较短的时间内长出能覆盖整块晶圆的胶状晶体。采用文中给出的最佳方法，可以得到缺陷较少、堆积紧密、基本单层的表面，结果质量较好，有一定的创新性与实用性。作者还尝试使用了 Monte Carlo 方法对晶体形成的过程进行了数值模拟，计算了晶体的质量与热处理温度间的关系。但文中 (尤其是数值模拟的部分) 是存在一些问题的。

### 我的观点

1. 文中的计算采用网格点模型是不太合理的，我认同审稿人的意见，把粒子的运动局限在网格上与实际的物理情景相差巨大，完全无法表征实际晶体中的位错与裂痕。如补充材料中的 Figure S5.(d)，可见即便对于最佳温度，晶体中存在明显的位错性缺陷。

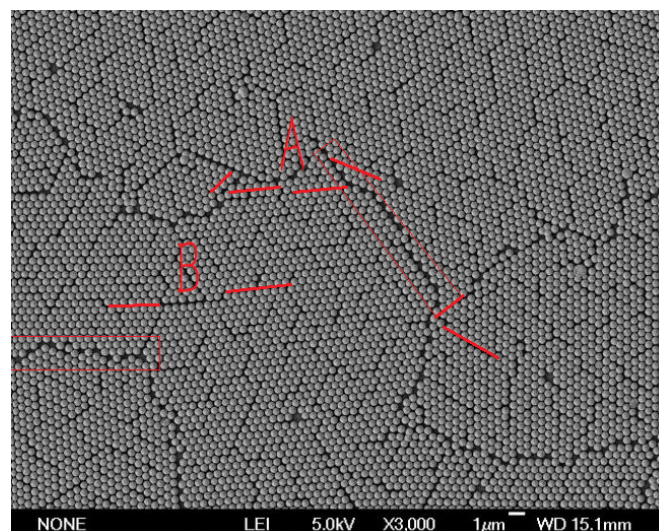


图 1: 标注后原补充材料 Figure S5.(d)

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 (如标注 A 点)，在同一畴内晶向由于缺陷也不完全平行 (如标注 B 点)，直观上看计算结果如补充材料 Figure S5.(c) 则完全没有这样的特征。计算时使用三角形网格就在很大程度上限制了位错的发生，晶向偏差对能量的贡献完全没有被计入，计算结果与实际情况的一致性很值得怀疑。

作者在申诉信中引用了 Skjeltorp, A. T., and Paul Meakin. “Fracture in microsphere monolayers studied by experiment and computer simulation.” *Nature* 335.6189 (1988): 424-426. 这篇文章，但是我认为引用文章中的模拟方法与这篇文章很不相同，引用文章中的键 (无论是强键还是弱键) 都是非刚性的，是允许位错和断裂产生的，这不能说明了这篇文章采用固定网格也能做到。

换句话说，物理过程中产生六边形堆积的晶体结构是等半径的粒子在运动过程中通过各方向上的一系列幅度不同的平动找到稳定位点的过程。而模拟中已经给定了网格，也就没有计入尺度小于网格边长 (在此即小球直径) 的可能运动，这在粒子间距远大于粒子线度的问题中是没有问题的，但是对于自组装凝聚的过程显然与物理实际很不一样。

如果我是作者，我不会采用网格模型，而是让粒子可以在抽样过程中自由运动。

2. 文中对聚合过程的模拟意图采用对平衡态抽样的 Monte Carlo 方法 (虽然有问题，见下)，但自组装过程可能是远离平衡态的动力学控制的过程。实验上热处理的时间不长，达到平衡态更加不易。在温度不太高时，位错以及缺陷的产生可能根本不是热力学效应而是动力学过程的影响。

如果我是作者，我会采用粒子动力学方法，这样更能表现远离平衡态时的组装过程，而不会计入热力学上可能而动力学上不易达的状态。

3. 文中在 Monte Carlo 计算中采用的势能  $U_n = Q \ln(r_n)$ ,  $Q = U_0 = Ae^{-\frac{\Delta}{k_B T}} e^{-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T}{T_c})}}$  有问题。

这个模型明显忽略了粒子-表面相互作用中的某些因素，液体蒸发、液流的影响没有被计入，小球与基板的作用等阻力考虑为一个简单的  $\Delta$  不够合理，表面张力系数是与温度相关，对于水，从 20 摄氏度至 80 摄氏度表面张力系数从  $72.74 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，至  $62.67 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，变化约有 15%，这在严肃的研究中也是应该考虑的。原文中未多加解释就直接将  $Q$  设置为  $Ae^{-\frac{\Delta}{k_B T}} e^{-\frac{s}{\tau_0(1-\frac{T}{T_c})}}$ ，意图加入对相互作用的其他修正，这让人无法理解。

在引用的 P.A. Kralchevsky, K. Nagayama, *Advances in Colloid and Interface Science* 85 (2000) 145-192 一文中给相互作用力的表达式  $F = -2\pi\sigma Q_1 Q_2 / L$  加设了限制  $r_k \ll L \ll q^{-1}$ ，对于浸润不完全的情况，这个式子的条件并不满足。

文中没有清楚的定量的给出  $\Delta, \tau_0$  的取值规律，这两个参数都作为温度的因子直接参与计算，但计算结果能给出了准确的最佳温度，这点非常让人疑惑，我强烈怀疑这只是巧合或者人为结果。

4. 原文中  $Q$  的表达式包含 Monte Carlo 模拟的步数的，这是错误的，Monte Carlo 方法从本质上来讲是对平衡态的一个抽样，而不是对一个演化过程的模拟，模拟的步数是没有意义的，不应该在任何地方出现。我认为作者可能对 Monte Carlo 模拟的概念理解并不透彻，在  $Q$  中加入含  $s$  的项意图是将其改变成为一个动力学上的模拟，这是不合适的。

作者对审稿人提出相近质疑的回复毫无道理，引用的文献 A. Li and G. Ahmadi, “*Aerosol science and technology*”, 1992, 16, 209-226. 中的模拟基本上是基于一个动力学模型的，处理问题的方法与本文几乎没有关系。且这篇引文中随机力 (式 (26)) 中并没有包含与模拟步数的参数，在一次模拟中  $\Delta t$  是常参数。

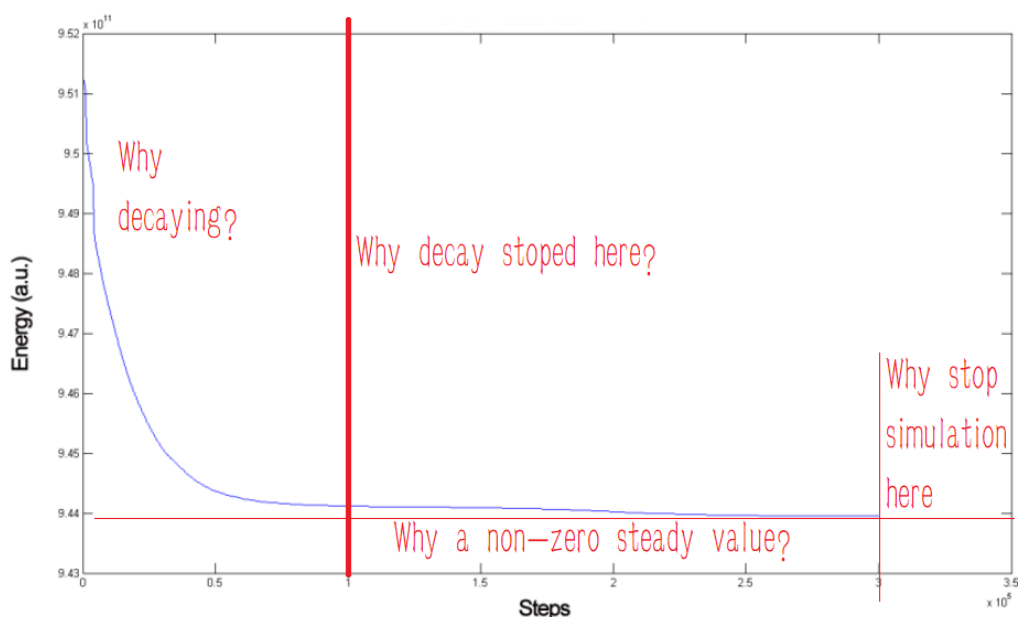


图 2: 标注后原补充材料 Figure S4

原文中  $Q$  是随时间指数下降的，但是附加材料 Figure S4 中能量在  $1 \times 10^5$  步前的一个明显的下降后基本稳定，这样的结果不好理解，我怀疑实际计算中有错误。若含时指数因子足够小，10000 步前的下降与其无关，那么计算截断的条件则无法理解。原文中  $\delta U_{sum}$  与  $\Delta U$  的定义也很令人费解。

如果我是作者，除非问题已经复杂到不使用一个 Toy Model 就完全无法处理的程度，设计模型时应当首先考虑模型与物理实际的对应性，在模型能够与物理实际对应上时才能讨论给出定量结果，否则计算结果是毫无预测能力的。

- 按审稿人的描述以及作者的回复，如果势能的计算考虑了所有的粒子间一一的相互作用，那结果基本合理。这个模型中占主导地位的确只是表面张力，由于表面张力的特性，液膜的曲率在相距较远的区域确实会显著变小，粒子的相互作用是短程的，我认为将粒子的相互作用截断在近邻区域是合理的。但是在粒子紧密排布时可能会存在多体相互作用的可能，在三个粒子夹成的区域中，液膜的形状会与两体情形不同，应当进行修正。

但按照文中第 7 页中的描述，势能的计算是基于与为数不多的随机选取的“成核中心”的距离  $R_i$  进行的，这种算法存在严重的问题，我完全无法为其找到物理意义。这种理解与审稿人的描述以及作者的回复不符，可能是因为错误过于离谱导致审稿人理解错误。

- 计算模拟中只考虑平面上的粒子运动我认为可能是合理的，但这必需实验结果支持。从文中提供的 SEM 图像上来看，只要小球的体积分数  $VF$  控制得当，采用温度合适，似乎在一定范围内不常出现小球层积的现象。但是从附加材料中 Figure S5.(b) 中  $\times 2000$  的 SEM 照片来看，层积现象还是存在的。

如果我是作者，我会花一些精力证明单层模型的可用性。可以考虑在旋涂完成后、热处理前拍摄 SEM 图像来观察是否有从多层排布转变为单层排布的过程。

- 文中 Monte Carlo 计算采用的分布不同于普通的 Metropolis 抽样方法，Metropolis 方法对于能量降低的状态是没有偏向性的，而从文中给出的 (8) 式与对算法的描述可见，候选点并非在各个可能点中等概率选取，而是按式 (8) 给出的分布选取，之后又采用了 Metropolis 方法的规则来舍选可能的跃迁过程，这样对于各个能量降低的态的跃迁概率是不等的。作者又声称能量降低跃迁概率均等的式 (10) 是跃迁概率，这与其给出的算法相矛盾，可能是疏忽所致。

如果不考虑相互作用势能中包含模拟步数的部分，文中给出的抽样算法可以满足细致平衡条件，审稿人的意见有问题。但是相应的平衡分布不是 Boltzmann 分布，这不符合物理情景所要求的对正则系综抽样。这个问题较为关键，由于分布不对，计算得到的最佳温度毫无意义。作者的回应完全没有道理，塑料小球离开中心区域的概率低下应当已经被包含在 Metropolis 抽样概率中了，无需另外考虑。

如果考虑相互作用势能中包含模拟步数的部分，本文中的算法已经不再是 Markov 链算法了，存在更加严重的问题。

如果我是作者，如算法错误，我会承认错误并将抽样方法改回 Metropolis-Hastings 算法重做模拟，可能由于小球离开中心区域概率提高导致计算速度下降，但这是必须的代价；如只是笔误，尽快修改。

8. 文中对得到产品的质量采用傅里叶变换的方式进行表征，通过对 SEM 拍摄的实验产品的照片与模拟结果进行离散傅里叶变换，通过比较各级谐波分量相对强度来表征产品质量。我认为这种方式不完全合理，一方面高阶谐波物理意义不明确、不能很好的表现晶体的有序性。如文中 Fig. 8(c) 所示，计算结果傅里叶谱中仅二级谐波有明显的峰值，说服力不强。

另一方面二维傅里叶变换  $x, y$  轴方向上的各向异性会对拍摄角度不确定、图片像素排列方向不一定与晶向平行的 SEM 照片有影响。

如果我是作者，我不会计算傅里叶变换，而会选择某一特定粒子点位，按某一特定晶向计算粒子分布的关联函数，这样可以更好的表征晶体的位错，能够避免图片旋转造成影响，物理意义也更加明确。

9. 另外若时间允许，无论是计算模拟还是实验，我认为都可以在 40 摄氏度左右多取不同温度进行测试，这样结果更有说服力。
10. 经查，这篇文章在删去全部的计算内容 (仅仅保留了类似的傅里叶变换表征方法)，改进了实验方法后发表在 *Langmuir* 杂志上 (*Langmuir* 2013, 29, 14017–14023)。类似的，我查找到中国物理 B 杂志上也有一篇使用元胞自动机模拟几乎同一个问题的文章 (Yi-Zhi, Wu, et al. “Colloidal monolayer self-assembly and its simulation via cellular automaton model.” *Chinese Physics B* 23.8 (2014): 088703.)，通讯作者都是许小亮老师，这篇文章也是问题重重，模型的合理性是有疑问的。而采用如此简单的模型，能够得到与实验一致的结果是令人震惊甚至令人怀疑的。