

玻璃化转变的分子串模型中分子串弛豫模式的计算机模拟*

赵兴宇¹⁾ 王丽娜¹⁾ 樊小辉¹⁾ 张丽丽¹⁾ 卫来¹⁾ 张晋鲁¹⁾²⁾ 黄以能^{1)2)†}

1) (伊犁师范学院新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

2) (南京大学物理系, 国家固体微结构重点实验室, 南京 210093)

(2010年2月1日收到; 2010年6月19日收到修改稿)

基于玻璃化转变的分子串模型的哈密顿量 (Hamiltonian), 提出了模拟分子串第一和第二弛豫模式的蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟方案. 模拟得出的第一和第二弛豫模式的弛豫时间, 与分子串模型中分子串弛豫方程所预言的结果完全一致, 即理论预期和模拟结果相互印证. 这不仅说明了分子串模型的分子串弛豫方程、至少是第一和第二弛豫模式的理论预言的正确性, 同时也表明了本文所提出的模拟方法的有效性, 并进一步明晰了分子串中分子的随机涨落和跃迁运动的图像, 也为三态甚至是多态的分子串弛豫动力学研究, 以及对进一步模拟分子串之间的复杂相互作用提供依据与思路.

关键词: 弛豫动力学, 蒙特卡罗模拟, 分子串

PACS: 64.70.qj, 77.22.Gm, 64.60.De

1. 引言

玻璃化转变机理的探索是凝聚态物理的核心问题之一^[1-64], 但是到目前为止仍然没有一个被普遍接受的微观模型^[1-18]. 在现有的微观模型中, 黄以能等基于实验^[24]、类似物模拟^[25]和计算机模拟^[26]发现的玻璃系统中存在运动关联的动态分子串^[27], 所建立的分子串模型 (molecule string model)^[16-18], 其初步研究结果给出了玻璃材料中 α 弛豫 (也称为主弛豫) 动力学奇异特征一般规律的统一的、定量的描述, 包括: 1) 弛豫时间由高温的 Arrhenius 关系渡越为低温的 Vogel-Fulcher-Tammann 定律^[59-61]; 2) 弛豫函数由高温的 Debye 理论的指数关系渡越为低温的 Kohlrausch-Williams-Watts 定律^[62,63]或者 Cole-Davidson 函数^[64]; 3) 弛豫强度随温度的变化对 Curie 定律的偏离^[19-21].

分子串模型的主要物理图像为: 1) 一个分子串的动力学特征等效为具有一定弛豫时间和偶极矩的有效分子 (effective molecule, EM); 2) 高温的普通

液体被重整化为 EM 气体 (这给出了关于普通液态一种全新的可能图像); 3) 低温的强关联过冷液体被重整化为弱关联的 EM 液体; 4) 存在一个由高温 EM 气体到低温 EM 液体的转变 (该转变温度对应于弛豫时间由高温的 Arrhenius 关系渡越为低温的 Vogel-Fulcher-Tammann 定律, 以及弛豫函数由高温的 Debye 理论的指数关系渡越为低温的 Kohlrausch-Williams-Watts 定律或者 Cole-Davidson 函数的温度); 5) EM 液体在渡越观察时间尺度时发生玻璃化转变, 表现为 EM 液体的冻结; 6) 玻璃结构主要由分子串在空间的随机堆砌决定, 分子串之间的弱关联对玻璃结构仅仅有微妙的调整. 值得指出的是, 分子串模型与现有的其他理论模型相比, 可以发现分子串模型所用参数最少、参数的物理起源也明确^[16-18].

分子串模型在描述分子取向 (orientational) 运动时, 将玻璃系统中分子之间与取向自由度相关的相互作用划分为: 1) 其他分子对参考分子取向运动的平均场, 用单分子的 Debye 平均场理论描述^[65-67]; 2) 分子间真实的相互作用与单分子平均

* 国家自然科学基金 (批准号: 10774064, 30860076), 新疆维吾尔自治区教育厅重点基金 (批准号: XJEDU2007137) 和新疆维吾尔自治区科技厅自然科学基金 (批准号: 200821104, 200821184) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yn Huang@nju.edu.cn

场的偏离,用运动关联的分子串的内部相互作用,以及较弱的分子串之间的相互作用描述.描述分子弛豫的动力学哈密顿量(kinetic Hamiltonian)表示为

$$\begin{aligned}
 H &= H_1 + H_2, \\
 H_1 &= -V_1 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_i^{mn} \sigma_{i+1}^{mn}, \\
 H_2 &= \frac{V_2}{2} \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{i=1}^n \sum_{m' \neq m, i'}^{nn(i)} \sigma_i^{mn} \sigma_{i'}^{m'n'} \Theta_{ii'}^{mm'}, \\
 \nu_{\sigma_i^{mn} \rightarrow -\sigma_i^{mn}}^{\text{SG}(1,n)} &= v_0 e^{-V_0/k_B T} \frac{e^{-E_{\sigma_i^{mn}}^{(1)}/k_B T}}{e^{-E_{\sigma_i^{mn}}^{(1)}/k_B T} + e^{-E_{-\sigma_i^{mn}}^{(1)}/k_B T}},
 \end{aligned} \tag{1}$$

其中, H_1 分子串内的相互作用,用有限一维(definite one dimension) Ising 模型描述, V_1 是与温度无关的串内相互作用常数,且 $V_1 \ll V_0$, V_0 表示因其他分子对参考分子取向运动的平均场作用而产生的势垒高度. n 为分子串中包含的分子数,符号 $\sigma_i^{mn} = \pm 1$ 表示系统中编号为 m 、拥有 n 个分子的分子串(称为 n 分子串)中第 i 个分子在双势阱中的状态. H_2 分子串之间的相互作用,用随机相互作用(random interaction) Ising 模型描述,其中 V_2 是与温度无关的串间相互作用常数,且 $V_2 \ll V_1$, $nn(i)$ 表示第 i 个分子的最近邻分子数, $\Theta_{ii'}^{mm'}$ 是在 $[0, 1]$ 间的随机数,串间比串内相互作用弱,正是来源于该随机性. $\nu_{\sigma_i^{mn} \rightarrow -\sigma_i^{mn}}^{\text{SG}(1,n)}$ 为单位时间内,系统中第 m 个 n 分子串的 j

取向构型中第 i 个分子,从初态 σ_i^{mn} 到末态 $-\sigma_i^{mn}$ 的特殊 Glauber 型(special-Glauber type) 平均跃迁次数,即通过第 i 个分子跃迁, n 分子串从初取向构象(orientational configuration) 到末取向构象的跃迁概率,如 $(1 \cdots 1 \cdots 1)$ 到 $(1 \cdots -1 \cdots 1)$, 这忽略同时发生的多分子跃迁过程,但是在 $V_1 \ll V_0$ 和 n 较小的条件下,这是很好的近似^[16-21]. 其中 $E_{\sigma_i^{mn}}^{(1)}$ 为 i 分子与其邻近分子之间的相互作用能量,

$$\begin{aligned}
 E_{\sigma_i^{mn}}^{(1)} &= -V_1 (\sigma_{i-1}^{mn} + \sigma_{i+1}^{mn}) \sigma_i^{mn} \\
 &+ V_2 \sum_{m' \neq m, i'=1}^{nn(i)} \sigma_i^{mn} \sigma_{i'}^{m'n'} \Theta_{ii'}^{mm'}, \\
 \sigma_0^{mn} &= \sigma_{n+1}^{mn} = 0,
 \end{aligned} \tag{2}$$

$v_0 e^{-V_0/k_B T}$ 表示单位时间跃迁分子能越过高度为 V_0 的势垒的次数,称之为有效能量涨落次数(这里是分子在势阱底部的振动频率),即一个分子平均每进行一次有效能量涨落的时间为

$$\tau_0 = v_0^{-1} e^{V_0/k_B T}. \tag{3}$$

方程(1)是相互作用部分随机的动力学伊辛模型(partly random kinetic Ising model, PRK-Ising model).

分子串模型的物理关键是源于分子串内部相互作用的分子关联运动,相应的数学核心是独立的 n 分子串中分子的弛豫动力学方程(string relaxation equation, SRE)^[16-18],

$$\frac{d}{dt} \delta_i^{(n)}(t) = \frac{1}{\tau_0} M_{ij}^{(n)} \delta_j^{(n)}(t), \tag{4}$$

$$[M_{ij}^{(n)}] = \begin{bmatrix} 1 & 2u-1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ w-1/2 & 1 & w-1/2 & \cdots & \vdots & 0 & 0 \\ \vdots & w-1/2 & 1 & \cdots & \vdots & \vdots & 0 \\ \vdots & \vdots & w-1/2 & \cdots & w-1/2 & \vdots & \vdots \\ 0 & \vdots & \vdots & \cdots & 1 & w-1/2 & \vdots \\ 0 & 0 & \vdots & \cdots & w-1/2 & 1 & w-1/2 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 2u-1 & 1 \end{bmatrix}, \tag{5}$$

其中, $\delta_i^{(n)}(t) \equiv p_i^{(n)}(t) - p_i^{(n)}(\infty)$, $i = 1, \dots, n$, $p_i^{(n)}(t)$ 是 t 时刻 n 分子串中第 i 个分子在取向状态 $\sigma_i^{mn} = 1$ 的概率, $p_i^{(n)}(\infty)$ 为相应的系统处于平衡态的概率,因此 $\delta_i^{(n)}(t)$ 就是相应的概率偏离量. $u \equiv (1 + e^{2v})^{-1}$, $w \equiv (1 + e^{4v})^{-1}$, $v \equiv V_1/k_B T$.

在高温条件($v \rightarrow 0$)下,上述分子串弛豫方程(SRE)简化为著名的 Debye 弛豫方程^[65,66],而在低

温条件($v \rightarrow \infty$)下, SRE 简化为著名的描述高分子链运动的 Rouse-Zimm 弛豫方程^[68,69].

SR 方程求解的一般方法为^[70]: 设存在 n 阶方阵 $[C_{ij}^{(n)}]$, 其逆方阵为 $[C_{ji}^{(n)}]^{-1}$, 使得 $[M_{ij}^{(n)}] [C_{ji}^{(n)}]^{-1} = [C_{ij}^{(n)}]^{-1} [D_{ji}^{(n)}]$, 其中 $[D_{ji}^{(n)}]$ 为对角方阵, 即其矩阵元 $D_{jj}^{(n)} \neq 0$, $D_{ij}^{(n)} = 0 (i \neq j)$, $i, j = 1, \dots, n$; 定义 n 阶列向量 $[R_j^{(n)}(t)] \equiv [C_{ji}^{(n)}] [\delta_i^{(n)}(t)]$,

SRE 可以对角化为

$$\frac{d}{dt}R_j^{(n)}(t) = -\frac{D_{jj}^{(n)}}{\tau_0}R_j^{(n)}(t), \quad (6)$$

其解为

$$R_j^{(n)}(t) = R_j^{(n)}(0)e^{-t/\tau_j^{(n)}},$$

$$\tau_j^{(n)} \equiv \tau_0/D_{jj}^{(n)}, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (7)$$

$$R_j^{(n)}(0) = \sum_{i=1}^n C_{ji}^{(n)}\delta_i^{(n)}(0).$$

方程(7)表明 SRE 方程的物理图像是明确简单的,即 n 分子串中, n 个分子的耦合弛豫,等效为 n 个相互独立的具有一定弛豫时间($\tau_j^{(n)}, j = 1, \dots, n$)和弛豫强度($R_j^{(n)}(0), j = 1, \dots, n$),并且在串内空间分布($C_{ji}^{(n)}$)的特征弛豫模式(relaxation mode, RM). $C_{ji}^{(n)}$ 表示的是串内第 i 个分子对第 j 个 RM 弛豫强度的贡献,即 RM 在串内空间的分布. 对不同的 RM,其空间分布是不同的^[70].

本文中,我们基于方程(1)的 Hamiltonian,对分子串的弛豫动力学,主要对第一和第二弛豫模式的弛豫过程(第一和第二弛豫模式的空间分布较为简单,而其他弛豫模式则复杂得多^[70]),进行了 Monte Carlo 模拟,主要原因是:1) SRE 的推导过程极为复杂,并且是通过 n 较小时($n < 5$)的结果归纳得出的,因此 Monte Carlo 模拟可以进一步验证 SRE 结果. 反过来,如下文所述,通过与 SRE 精确解的比较,可以验证具体模拟方法的正确性,最终获得相互印证. 2) 分子串模型中,已求解的是双态($\sigma_i = \pm 1$)问题,而对于玻璃系统,双态是最简单的. 对于多态问题,如高分子链等,其弛豫动力学特征仍不清楚. 因此本文的工作,将为多态分子串弛豫动力学的模拟及精确求解打下基础. 3) 如方程(1)所示,分子串之间的相互作用是用随机相互作用 Ising 模型来描述的,可以预期对其精确求解是非常困难的. 在文献[15—17]中,黄以能等提出了弛豫自洽场方法,但是该方法的可行性和精确性都需要进一步验证. 本文的工作将对进一步模拟分子串之间的相互作用,以及验证弛豫自洽场方法的有效性打下基础.

2. 模拟方法与过程

模拟系综的构造、模拟的微观物理过程、分子串中分子能量涨落过程和分子跃迁过程、相关的计算机模拟方法等具体如下.

1) 模拟系综的构造:由于本文中,主要模拟分子串的第一和第二弛豫模式的弛豫时间 $\tau_1^{(n)}$ 和 $\tau_2^{(n)}$ 随分子串长度 n 的变化,它们与分子串的空间构型无关. 为了描述的方便起见,本文仅仅模拟分子串的线性构型,模拟系综由 M 条相互独立的包含 n 个分子的分子串构成.

2) 模拟的微观物理过程:分子串弛豫过程中,与宏观物理量,如系统宏观复介电常数等,相关联的微观物理量为 $\delta_i^{(n)}(t), i = 1, \dots, n$. 因此本文所模拟的微观物理过程即为在一定初始条件 $\delta_i^{(n)}(0)$ 下, $\delta_i^{(n)}(t)$ 随时间 t 的变化. 按照分子串模型,对于第一弛豫模式,除去分子串端部的少量分子, $C_{1i}^{(n)}$ 在分子串中的分布基本上是均匀的. 所以,本文中,模拟第一弛豫模式的弛豫函数 $\varphi_1^{(n)}(t) \equiv R_1^{(n)}(t)/R_1^{(n)}(0)$ 的近似方法为:首先设定所模拟的由 M 条 n 分子串组成的系综中,所有分子的初始状态为

$$\sigma_i^{mn}(0) = 1, i = 1, \dots, n, m = 1, \dots, M, \quad (8)$$

相应的初始条件(方程(7))为, $\delta_i^{(n)}(0) = 0.5 (i = 1, \dots, n)$,然后用如下公式计算 $\varphi_1^{(n)}(t)$:

$$\varphi_1^{(n)}(t) \approx \frac{1}{Mn} \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^n \sigma_i^{mn}(t). \quad (9)$$

而在第二弛豫模式中, $C_{2i}^{(n)}$ 在分子串中的分布是不均匀的,前半串的 $C_{2i}^{(n)}$ 基本相等,后半串的 $C_{2i}^{(n)}$ 也基本相等,但是两部分的符号相反. 所以本文中,模拟第二弛豫模式弛豫函数 $\varphi_2^{(n)}(t) \equiv R_2^{(n)}(t)/R_2^{(n)}(0)$ 的近似方法为:为了描述的方便,选择 n 为偶数,即 $n = 2k, k$ 为正整数;设定所模拟的由 M 条 $2k$ 分子串组成的系综的初始状态为

$$\sigma_i^{mn}(0) = 1, \quad i = 1, \dots, k,$$

$$\sigma_i^{mn}(0) = -1, \quad i = k, \dots, 2k, \quad (10)$$

$$m = 1, \dots, M,$$

相应的初始条件(方程(7))为, $\delta_i^{(n)}(0) = 0.5 (i = 1, \dots, k), \delta_i^{(n)}(0) = -0.5 (i = k + 1, \dots, 2k)$,然后用下述公式计算 $\varphi_2^{(n)}(t)$:

$$\varphi_2^{(n)}(t) \approx \frac{1}{Mn} \sum_{m=1}^M \sum_{i=1}^k (\sigma_i^{mn}(t) - \sigma_{i+k}^{mn}(t)). \quad (11)$$

方程(9)和(11)中的近似,来源于本文所选择的初始条件 $\sigma_i^{mn}(0) (i = 1, \dots, n, m = 1, \dots, M)$ 分别与 $C_{1i}^{(n)}$ 和 $C_{2i}^{(n)}$ 之间的稍许偏差. $\sigma_i^{mn}(t)$ 随时间的变化由下述的 3) 和 4) 步骤来实现.

3) 分子能量涨落:宏观系统中,由于分子之间的相互作用,分子的动能随时间一直在变化,同一

时刻不同分子的动能也不相等,这种分子的动能对其统计平均值的偏离称为能量涨落. 对于分子串模型如方程(1)所示的 Hamiltonian, 当一个分子的能量涨落小于双势井中的势垒 V_0 时, 分子将不能够翻越势垒进入另一个势阱; 但是如果能量涨落大于 V_0 时, 然后通过释放能量, 分子就有可能进入另一个势阱, 当然也可能回到原来的势阱. 为了下文描述方便, 本文将能量涨落大于 V_0 的情形称为有效能量涨落 (EEF). 基于 Boltzmann 原理, 可得分子串上的某一个分子发生一次有效能量涨落的平均时间为 τ_0 (方程(3)), 而对于一个 n 分子串, τ_0 时间内总共进行了 n 次有效能量涨落.

4) 分子跃迁概率: 当第 m 个 n 分子串的第 k 个分子进行一次有效能量涨落后, 通过释放能量, 既可以回到原来的状态 σ_k^{mn} , 又可以落入双势井的另一个势井, 即通过跃迁变成 $-\sigma_k^{mn}$ 状态. 设有效能量涨落前该分子与其近邻分子间的相互作用能量为 $E_{\sigma_k^{mn}}^{(1)}$, 跃迁后的能量为 $E_{-\sigma_k^{mn}}^{(1)}$, 在只考虑串内相互作用时, 有 $V_2 = 0$, 所以根据方程(2)可得

$$E_{\sigma_k^{mn}}^{(1)} = -V_1(\sigma_{k-1}^{mn} + \sigma_{k+1}^{mn})\sigma_k^{mn}, (\sigma_0^{mn} = \sigma_{n+1}^{mn} = 0). \quad (12)$$

基于 Boltzmann 原理, 那么第 m 个 n 分子串的第 k 个分子从原来的 σ_k^{mn} 状态跃迁到 $-\sigma_k^{mn}$ 状态的概率为^[16]

$$q_k^{mn} = \frac{e^{-E_{\sigma_k^{mn}}^{(1)}/k_B T}}{e^{-E_{\sigma_k^{mn}}^{(1)}/k_B T} + e^{-E_{-\sigma_k^{mn}}^{(1)}/k_B T}}. \quad (13)$$

上述 3) 和 4) 步骤的计算机模拟是典型的蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟方法, 模拟的计算机语言为 visual FORTRAN 6.5, 具体的模拟步骤为

1) 设定分子串长度 n 的值, 并按照上述 1) 步骤构造出计算机模拟系综 (本文选择系综中分子串的数目 $M = 50000$). 在 $t = 0$ 时刻, $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ 的初始状态 σ_k^{mn} ($m = 1, \dots, M, k = 1, \dots, n$) 分别按照方程(8)和(10)给定.

2) 对编号为 m 的分子串, 用 visual FORTRAN 6.5 的 random 命令分别产生 $[0, n]$ 之间的 1 个随机数 k_r 和 $[0, 1]$ 之间的 1 个随机数 q_r . 对 k_r 进行如下的取整运算: $k = \text{int}(k_r) + 1$, 然后依据 k 的值来选择第 m 个分子串中第 k 个分子. 另外, 如果 $q_r < q_k^{mn}$ (方程(13)), 从原来的 σ_k^{mn} 状态跃迁到 $-\sigma_k^{mn}$ 状态, 否则仍然保持原状态 σ_k^{mn} . 对该分子串, 重复上述选择分子和分子跃迁的步骤 n 次.

3) 对模拟系综中所有 M 条分子串, 都用与 2)

步骤相同的方法模拟一次, 同时令模拟时间 $t = t + \tau_0$, 并用方程 (9) 和 (11) 分别计算出 $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$.

4) 重复以上 2) 和 3) 步骤, 直至 $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ 都小于 0.1.

3. 模拟结果与讨论

图 1 所示的是, 当 $n = 30, V_1/k_B T = 0.5, 1.0, 1.3$ 和 1.5 时, 模拟所得的第一弛豫模式的 $\varphi_1^{(30)}(t)$ (图 1(a)) 和第二弛豫模式的 $\varphi_2^{(30)}(t)$ (图 1(b)) 随时间 t 的变化结果. 图 2 所示的是, 当 $V_1/k_B T = 1.0, n = 4, 10, 20$ 和 100 时, $\varphi_1^{(n)}(t)$ (图 2(a)) 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ (图 2(b)) 随 t 的变化结果. 可见对于所模拟的所有 n 和 $V_1/k_B T$ 值, 在模拟误差范围内, $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ 随 t 的变化情况的确满足指数衰减关系, 与方程(7)的形式是一致的.

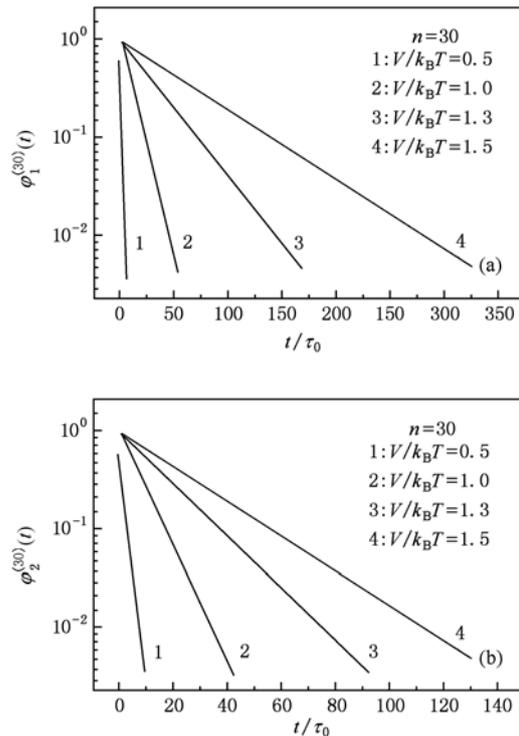


图 1 $n = 30, V_1/k_B T = 0.5, 1.0, 1.3$ 和 1.5 时, 模拟所得的 $\varphi_1^{(30)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(30)}(t)$ 随时间 t 的变化结果

对一系列的 n 和 $V_1/k_B T$ 值进行模拟, 将所得的相应的 $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ (图 1 和图 2), 利用方程 (7) 进行拟合, 得到了第一弛豫模式的弛豫时间 $\tau_1^{(n)}$ 和第二弛豫模式的弛豫时间 $\tau_2^{(n)}$, 结果如图 3 和 4

所示. 图中, 还给出了方程(4)–(7)严格解的结果. 可见, $\tau_1^{(n)}$ 和 $\tau_2^{(n)}$ 的模拟结果与精确解符合非常好.

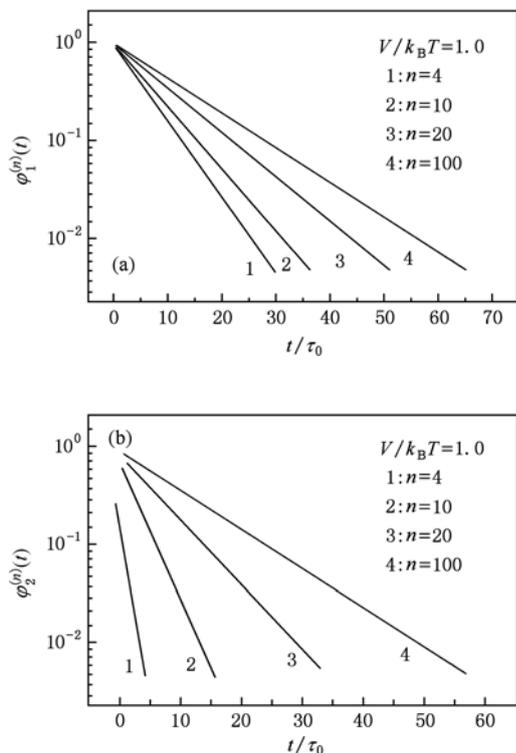


图2 $V/k_B T=1.0$, $n=4, 10, 20$ 和 100 时, 模拟所得的 $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ 随时间 t 的变化结果

上述结果表明, 本文的模拟结果与分子串模型的理论预期相互印证, 这一方面说明了分子串模型的分子串弛豫方程推导过程的正确性, 同时表明了本文所提出的模拟方法的可行性, 并进一步明晰了分子串中分子的随机涨落和跃迁运动的图像.

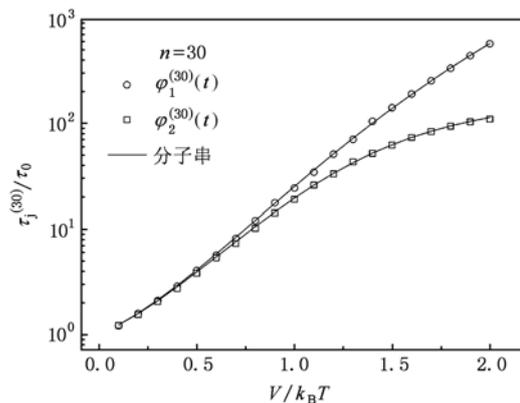


图3 $n=30$ 时, 模拟所得的 $\varphi_1^{(30)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(30)}(t)$ 的弛豫时间 $\tau_j^{(30)}$ 随 $V/k_B T$ 的变化结果, 以及与分子串模型结果的比较

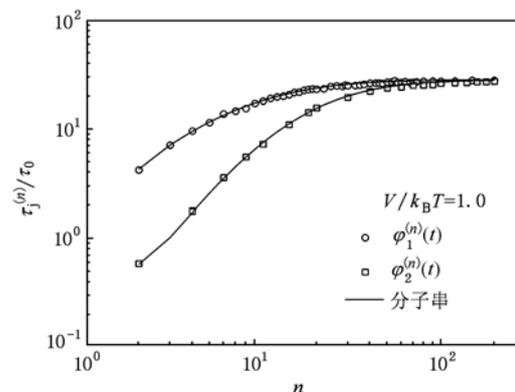


图4 $V/k_B T=1.0$ 时, 模拟所得的 $\varphi_1^{(n)}(t)$ 和 $\varphi_2^{(n)}(t)$ 的弛豫时间 $\tau_j^{(n)}$ 随 n 的变化结果, 以及与分子串模型结果的比较

值得指出的是, 在分子串模型和本文的模拟过程中, 都忽略了多分子同时跃迁的情况. 多分子跃迁过程对分子串弛豫动力学影响究竟有多大, 是否可以忽略, 将另外详细发表.

[1] Anderson P W 1995 *Science* **267** 1615
 [2] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
 [3] Stillinger F H 1995 *Science* **267** 1935
 [4] Liu Y H, Wang G, Wang R J, Zhao D Q, Pan M X, Wang W H 2007 *Science* **315** 1385
 [5] Zhao Z F, Wen P, Sheck C H, Wang W H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174201
 [6] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
 [7] Donth E 2001 *The Glass Transition* (Berlin: Springer)
 [8] Turnbull D 1949 *Contem. Phys.* **10** 473
 [9] Cohen M H, Grest G S 1979 *Phys. Rev. B* **20** 1077
 [10] Adam G, Gibbs J H 1965 *J. Chem. Phys.* **43** 139
 [11] Ngai K L 1979 *Comm. Sol. Stat. Phys.* **9** 127; 149
 [12] Das S P 2004 *Rev. Mod. Phys.* **76** 785
 [13] Ritort F, Sollich P 2003 *Adv. Phys.* **52** 219
 [14] Kivelson D, Zhao X, Nussinov Z, Tarjus G 1995 *Physica A* **219** 27
 [15] Chamberlin R V 1995 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2520
 [16] Huang Y N, Wang C J, Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144502
 [17] Huang Y N, Zhang J L, Ying X N 2006 *Prog. Phys.* **26** 359 (in Chinese) [黄以能、张晋鲁、应学农 2006 物理学进展 **26** 359]

- [18] Huang Y N 2006 *J. Yili Normal University* **3** 39
- [19] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemp. Phys.* **41** 15
- [20] Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10386
- [21] Lunkenheimer P, Loidl A 2006 *J. Non-Crystal. Sol.* **352** 4556
- [22] Weeks E R, Crocker J C, Levitt A C, Schofield A 2000 *Science* **287** 627
- [23] Pouligny B, Malzbender R, Ryan P, Clark N A 1990 *Phys. Rev. B* **42** 988
- [24] Glotzer S C 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **274** 342
- [25] The reasons we think that the basic structural and dynamical units of liquid state being the dynamical molecular string rather than the dynamical branched clusters are: 1) formally, supposing to first 'walk' along a branch of a cluster, and if we meet the cross point of two or more branches, then we will randomly choose a branch to 'walk', meanwhile 'cut' the other branches. By doing such process repeatedly, the cluster will formally be divided into 'individual' strings; 2) physically, the above processes are to re-express the cluster by some interacting strings, and the inter-string interacting points are the cross points of the branches; 3) mathematically, the above processes bring the corresponding mathematical problems become more easy to solve.
- [26] Wu W H, Zhang J L, Zhou H W, Huang Y N, Zhang L, Ying X N 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 011918
- [27] Zhang J L, Zhou H W, Wu W H, Huang Y N *Appl. Phys. Lett.* **92** 131906
- [28] Zhang L L, Zhang J L, Jiang J G, Zhou H W, Huang Y N 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5817 (in Chinese) [张丽丽、张晋鲁、蒋建国、周恒为、黄以能 2008 物理学报 **57** 5817]
- [29] Jiang J G, Huang Y N 2009 *Comp. Phys. Commun.* **180** 177
- [30] Jiang J G, Huang Y N, Wu J C 2009 *J. Stat. Phys.* **136** 984
- [31] Guo X Z, Zhou H W, Zhang L L, Wu W H, Zhang J L, Huang Y N 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 417 (in Chinese) [郭秀珍、周恒为、张丽丽、吴文慧、张晋鲁、黄以能 2010 物理学报 **59** 417]
- [32] Zhang J L, Wang L N, Zhou H W, Zhang L L, Zhao X Y, Huang Y N 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056403
- [33] Chen Z H, Liu L J, Zhang B, Xi Y, Wang Q, Zu F Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3839 (in Chinese) [陈志浩、刘兰俊、张博、席赟、王强、祖方迢 2004 物理学报 **53** 3839]
- [34] Dong Z G, Shen M R, Xu R, Gan Z Q, Ge S B 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2896 (in Chinese) [董正高、沈明荣、徐闰、甘肇强、葛水兵 2002 物理学报 **51** 2896]
- [35] Shao S F, Zheng P, Zhang J L, Niu X K, Wang C L, Zhong W L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6661 (in Chinese) [邵守福、郑鹏、张家良、钮效鹁、王春雷、钟维烈 2006 物理学报 **55** 6661]
- [36] Liu P, He Y, Li J, Zhu G Q, Bian X B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5489 (in Chinese) [刘鹏、贺颖、李俊、朱刚强、边小兵 2007 物理学报 **56** 5489]
- [37] Zhao M L, Zhong W L, Wang C L, Wang J F, Zhang P L 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1856 (in Chinese) [赵明磊、钟维烈、王春雷、王矜奉、张沛霖 2002 物理学报 **51** 1856]
- [38] Li S T, Cheng P F, Zhao L, Li J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 523 (in Chinese) [李盛涛、成鹏飞、赵雷、李建英 2009 物理学报 **58** 523]
- [39] Zhao S C, Li G R, Zhang L N, Wang T B, Ding A L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3711 (in Chinese) [赵苏串、李国荣、张丽娜、王天宝、丁爱丽 2006 物理学报 **55** 3711]
- [40] Jiang X P, Fang J W, Zeng H R, Pan X M, Chen D R, Yin Q R 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 802 (in Chinese) [江向平、方健文、曾华荣、潘晓明、陈大任、殷庆瑞 2000 物理学报 **49** 802]
- [41] Zhao M L, Wang C L, Zhong W L, Zhang P L, Wang J F 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 420 (in Chinese) [赵明磊、王春雷、钟维烈、张沛霖、王矜奉 2002 物理学报 **51** 420]
- [42] Zhao M L, Yi X J, Wang C L, Wang J F, Zhang J L 2006 *Chin. Phys.* **15** 1611
- [43] Wen C 1995 *Chin. Phys.* **4** 54
- [44] Zhao H P, Liu Z Y, Liu Y Y 2001 *Chin. Phys.* **10** 35
- [45] Wang X J, Gong Z Q, Qian Y F, Zhu J, Chen X B 2007 *Chin. Phys.* **16** 2131
- [46] Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Xia J H, Lin Z, Zhang X F, Dong C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 378 (in Chinese) [王清、羌建兵、王英敏、夏俊海、林哲、张新房、董闯 2006 物理学报 **55** 378]
- [47] Zhang H T, Liu R S, Hou Z Y, Zhang A L, Chen X Y, Du S H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2409 (in Chinese) [张海涛、刘让苏、侯兆阳、张爱龙、陈晓莹、杜生海 2006 物理学报 **55** 2409]
- [48] Zhou H W, Zhang J L, Huang Y N, Ying X N, Zhang L, Wu W H, Shen Y F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6547 (in Chinese) [周恒为、张晋鲁、黄以能、应学农、张亮、吴文惠、沈异凡 2007 物理学报 **56** 6547]
- [49] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z L 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1543 (in Chinese) [王珍玉、杨院生、童文辉、李会强、胡壮麒 2007 物理学报 **56** 1543]
- [50] Yi X H, Liu R S, Tian Z A, Hou Z Y, Wang X, Zhou Q Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5386 (in Chinese) [易学华、刘让苏、田泽安、侯兆阳、王鑫、周群益 2006 物理学报 **55** 5386]
- [51] Xia M X, Meng Q G, Zhang S G, Ma C L, Li J G 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6543 (in Chinese) [夏明许、孟庆格、张曙光、马朝利、李建国 2006 物理学报 **55** 6543]
- [52] Yu P, Bai H Y, Tang M B, Wang W L, Wang W H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3284 (in Chinese) [余鹏、白海洋、汤美波、王万录、汪卫华 2005 物理学报 **54** 3284]
- [53] Hou Z Y, Liu R S, Li C S, Zhou Q Y, Zheng C X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5723 (in Chinese) [侯兆阳、刘让苏、李琛珊、周群益、郑采星 2005 物理学报 **54** 5723]

- [54] Wei H Q, Long Z L, Zhang Z C, Li X A, Peng J, Zhang P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2556 (in Chinese) [危洪清、龙志林、张志纯、李乡安、彭建、张平 2009 物理学报 **58** 2556]
- [55] Hou Z Y, Liu R S, Wang X, Tian Z A, Zhou Q Y, Chen Z H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 376 (in Chinese) [侯兆阳、刘让苏、王鑫、田泽安、周群益、陈振华 2007 物理学报 **56** 376]
- [56] Li J, Zhang Y, Zhang S C 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 1359 (in Chinese) [李健、张焯、张声春 1996 物理学报 **45** 1359]
- [57] Zhao J Z, Liu J, Zhao Y, Hu Z Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 443 (in Chinese) [赵九洲、刘俊、赵毅、胡壮麒 2007 物理学报 **56** 443]
- [58] Zhao Z F, Zhang Z, Li Z, Wei P, Zhao D Q, Pan M X, Wang W L, Wang W H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 850 (in Chinese) [赵作峰、张志、李正、闻平、赵德乾、潘明详、王万录、汪卫华 2004 物理学报 **53** 850]
- [59] Vogel H 1921 *Phys. Z.* **22** 645
- [60] Fulcher G S 1925 *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339
- [61] Tammann G, Hesse W 1926 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156** 245
- [62] Kohlrausch R 1874 *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)* **91** 179
- [63] Williams G, Watts D C 1970 *Trans. Faraday Soc.* **66** 80
- [64] Davidson D W, Cole R H 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 1417
- [65] Böttcher C F J, Bordewijk P 1978 *Theory of Electric Polarization* (Amsterdam: Elsevier) vol. II
- [66] Yin Z W 2003 *Dielectrics Physics* (Beijing: Scientific Publication) 2nd edition
- [67] Combs A J, Yip S 1983 *Phys. Rev. B* **28** 6873
- [68] Rouse P E 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1273
- [69] Zimm B 1956 *J. Chem. Phys.* **24** 269
- [70] Huang Y N unpublished

Computer simulation of the string relaxation modes of the molecule-string model for glass transition *

Zhao Xing-Yu¹⁾ Wang Li-Na¹⁾ Fan Xiao-Hui¹⁾ Zhang Li-Li¹⁾
Wei Lai¹⁾ Zhang Jin-Lu¹⁾²⁾ Huang Yi-Neng^{1)2)†}

1) (*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures of Condensed Matter Physics, Yili Normal University, Yining 835000, China*)

2) (*Department of Physics and National Lab of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 1 February 2010; revised manuscript received 19 June 2010)

Abstract

Monte Carlo protocols to simulate the string relaxation modes are proposed according to the Hamiltonian of the molecule-string model for glass transition. The simulated relaxation times of the 1st and 2nd modes are consistent with the predictions of the string relaxation equation of the model, thus mutually verifying each other. The results show the reasonableness of not only the string relaxation equation, at least the theoretical predictions of the 1st and 2nd relaxation modes, but also the proposed simulation method, and further clarify the pictures of the molecule random energy fluctuations and jumps of the molecules in the strings, as well as provide gist and clues to the study of the multi-state molecule string relaxation dynamics and the further simulation of the complex interactions between the molecule strings.

Keywords: relaxation dynamics, Monte Carlo simulation, molecule string

PACS: 64.70.qj, 77.22.Gm, 64.60.De

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10774064&30860076), the Key Natural Science Foundation of Xinjiang Educational Department (Grant No. XJEDU2007137), the Key Natural Science Foundation of Xinjiang Science-Technology Department (Grant Nos. 200821104&200821184).

† Corresponding author. E-mail: yn Huang@nju.edu.cn