

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Trần Sơn Tùng

NGHIÊN CỨU HIỆN TƯỢNG
CHUYỂN PHA NEMATIC TRONG TINH THỂ LỎNG

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

Hà Nội - 2022

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



Trần Sơn Tùng

**NGHIÊN CỨU HIỆN TƯỢNG
CHUYỂN PHA NEMATIC TRONG TINH THỂ LỎNG**

Chuyên ngành: Vật lý lý thuyết và vật lý toán

Mã số: 8440103

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LÝ

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC

Người hướng dẫn 1: PGS. TS. Ngô Văn Thanh

Người hướng dẫn 2: TS. Phạm Đỗ Chung

Hà Nội - 2022

Lời cam đoan

Luận văn này là công trình nghiên cứu của cá nhân tôi, được thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS. TS. Ngô Văn Thanh và TS. Phạm Đỗ Chung. Các số liệu, những kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận văn này hoàn toàn trung thực. Tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm về lời cam đoan này.

Học viên

Trần Sơn Tùng

Lời cảm ơn

Trong suốt quá trình học tập và hoàn thiện luận văn, tôi đã nhận được rất nhiều sự hướng dẫn, giúp đỡ nhiệt tình.

Tôi xin gửi tới PGS.TS Ngô Văn Thanh lòng biết ơn sâu sắc và lời cảm ơn chân thành, người thầy kính mến luôn tận tình hướng dẫn, dạy bảo, động viên và tạo mọi điều kiện thuận lợi nhất có thể để tôi hoàn thành luận văn này.

Tôi xin gửi tới TS Phạm Đỗ Chung lời cảm ơn sâu sắc, người thầy đã luôn tận tình trao đổi, góp ý, chia sẻ kinh nghiệm quý báu, luôn khuyến khích, động viên tôi làm việc được thuận lợi.

Tôi xin gửi lời cảm ơn các giảng viên giảng dạy các học phần trong chương trình Cao học tại Viện Vật lý đã giúp tôi trang bị những kiến thức chuyên sâu về Vật lý lý thuyết và chuyên ngành Vật lý chất rắn.

Tôi gửi lời cảm ơn đến Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, các thành viên trong các phòng ban đã giúp đỡ và tạo điều kiện cho chúng tôi trong quá trình thực hiện luận văn.

Tôi cũng gửi lời cảm ơn các thành viên cùng nhóm nghiên cứu đã luôn hỗ trợ, chia sẻ cho tôi kinh nghiệm quý báu, cho tôi có cơ hội được học tập và làm việc trong môi trường thân thiện, hòa đồng.

Cuối cùng tôi xin chân thành cảm ơn các thành viên trong gia đình, bạn bè đã luôn ủng hộ, động viên tôi và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn này.

Danh sách hình vẽ

1.1	Cấu trúc tinh thể lỏng ở pha nematic (<i>Nguồn Wikipedia</i>).	6
1.2	Cấu trúc tinh thể lỏng trong các pha smectic. Pha smectic A (<i>bên trái</i>) có các phân tử được tổ chức thành các lớp. Trong pha smectic C (<i>bên phải</i>), các phân tử bị nghiêng bên trong các lớp (<i>Nguồn Wikipedia</i>).	7
1.3	Pha chiral nematic, helical axis là trục xoắn, p là một chiral pitch (<i>Nguồn [17]</i>).	8
1.4	Ứng dụng tinh thể lỏng nematic trong chế tạo màn hình (polarizer: kính phân cực; color filter: tấm lọc màu; liquid crystal: tinh thể lỏng; TFT array: mảng bán dẫn dạng phim mỏng). (nguồn: PCWorld)	9
3.1	Đồ thị các sự phụ thuộc đại lượng vật lý thống kê theo nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$.	32
3.2	Ảnh mô phỏng vị trí và spin các hạt tại các nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$.	33
3.3	Đồ thị sự phụ thuộc độ linh động theo nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$.	35
3.4	Đồ thị sự phụ thuộc các đại lượng vật lý thống kê theo nhiệt độ. Đường màu đỏ: nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$. Đường màu xanh: nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 30\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 33$.	36
3.5	Đồ thị sự phụ thuộc các đại lượng vật lý thống kê theo nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = N \times N \times 2N$ với $N = 10, 14, 18, 22$.	38

Mở đầu

Tinh thể lỏng (liquid crystal) là một trạng thái vật chất đặc biệt có các đặc tính trung gian của chất lỏng thông thường và thể rắn. Sự phát hiện ra tinh thể lỏng đã phá vỡ tư duy về ba trạng thái của nhiều thế hệ nhà khoa học trong thời kì trước đây.

Tinh thể lỏng lần đầu tiên được chú ý quan sát và tìm hiểu trong quá trình nhà khoa học Friedrich Reinitzer và nhóm của mình kiểm tra tính chất hóa lý của các dẫn xuất khác nhau của một loại vật chất có nguồn gốc thực vật vào năm 1888. Trước đây, nhiều nhà khoa học đã quan sát được các hiệu ứng màu sắc đặc biệt khi làm lạnh chúng. Qua thư từ với Otto Lehmann, kết hợp với những quan sát của Lehmann về việc nhìn thấy các tinh thể trong các pha trung gian, Reinitzer đã nhận định được và trình bày kết quả của mình [1] về sự tồn tại của một trạng thái tồn tại mới của vật chất. Sau đó Lehmann tiếp tục nghiên cứu và chế tạo được một số loại tinh thể lỏng, đồng thời quan sát chúng trong ánh sáng phân cực, thậm chí quan sát được chúng ở nhiệt độ cao. Đến tháng 8 năm 1889, ông đã công bố kết quả của mình trong bài báo [2]. Các công việc nghiên cứu tinh thể lỏng đã được tiếp tục triển khai và mở rộng đáng kể bởi nhà hóa học người Đức Daniel Vorlander, người đã tổng hợp được hầu hết các tinh thể lỏng được biết đến. Cho đến sau thế chiến thứ II, George William Gray, một nhà nghiên cứu nổi tiếng về tinh thể lỏng, bắt đầu nghiên cứu những vật liệu này ở Anh. Nhóm nghiên cứu của ông đã tổng hợp nhiều loại vật liệu mới thể hiện trạng thái kết tinh lỏng và phát triển hiểu biết tốt hơn về cách thiết kế các phân tử thể hiện trạng thái đó và đã thể hiện điều đó trong cuốn [3]. Từ những năm 1950, nỗ lực nghiên cứu tinh thể lỏng đã lan ra toàn thế giới, điều này báo hiệu sự phát triển các ứng dụng thực tế cho những loại vật liệu mới này. Đến những năm 1960 trở về sau, các nhà khoa học đã tìm hiểu và chế tạo được các hỗn hợp tinh thể lỏng ở điều kiện nhiệt độ phòng, từ đó công nghệ chế tạo màn hình tinh thể lỏng ra đời và bắt đầu đạt được nhiều thành tựu lớn.

Trong 40 năm gần đây, có nhiều nghiên cứu cả về lý thuyết và thực nghiệm về quá trình chuyển pha của tinh thể lỏng. Đối với chuyển pha nematic - đẳng hướng, một trong những lý thuyết được dùng nhiều nhất là lý thuyết năng lượng tự do Frank [4, 5]. Phương pháp này đã mô tả được nhiều hiện tượng vĩ mô của các cơ chế khác nhau như biến dạng, uốn cong theo quan điểm xem xét về trật tự định hướng của tinh thể lỏng. Nhiều mô hình đã được phát triển để mô hình hóa tinh thể lỏng dựa trên năng lượng tự do Frank, tuy nhiên phương pháp này không

mô tả động lực học của các phân tử trong quá trình tạo thành tinh thể lỏng. Các phép tính gần đúng khác sử dụng năng lượng tự do trường trung bình Landau-de Gennes cũng được sử dụng và có nhiều kết quả thú vị.

Ngoài ra, ta còn gặp nhiều công trình lý thuyết sử dụng mô hình quả cầu cứng, trong đó tương tác giữa các phân tử được mô tả bằng điện thế tiếp xúc. Những công trình này đã được xem xét và thảo luận trong một số nghiên cứu [6], trong đó các lý thuyết xấp xỉ khác nhau đã được thảo luận kỹ lưỡng, và trong những công trình này đã nghiên cứu các hệ hạt ở trạng thái cân bằng sử dụng năng lượng tự do đến bậc hai. Mô hình quả cầu cứng này (mà trong một số công trình còn được sử dụng cùng với DFT - lý thuyết phiếm hàm mật độ), đã sử dụng điện thế vật cứng để giải thích được trật tự khác nhau trong các pha tinh thể lỏng khác nhau, nhưng nó chưa giải thích được sự ổn định của các pha tinh thể lỏng trong vật liệu thực.

Tinh thể lỏng là một cấu trúc có mật độ cao dẫn đến trong cấu trúc tinh thể lỏng có một số lượng lớn các hạt và tương tác giữa các phân tử. Phương pháp mô phỏng Monte Carlo là phương pháp mô phỏng hiện đại, đã đạt được nhiều kết quả nhất định trong nghiên cứu các hệ nhiều hạt. Do vậy ta có thể áp dụng vật lý thống kê, sử dụng phương pháp Monte Carlo để nghiên cứu các quá trình chuyển pha của tinh thể lỏng. Cùng với sự phát triển của máy tính, các phương pháp mô phỏng đã được sử dụng và đã thu được nhiều kết quả liên quan đến việc mô tả các tính chất và quá trình chuyển pha của tinh thể lỏng. Đối với chuyển pha nematic - đẳng hướng, các bài báo [7, 8] đã sử dụng các tương tác nhân tạo của bức tường phân tử (artificial interactions of molecules-recipient wall) hoặc các xấp xỉ năng lượng tự do cho chuyển pha này. Từ các tương tác đó, kết hợp với mô phỏng Monte Carlo, ở bài báo [9], tác giả đã mô tả được giản đồ pha của hệ phân tử tương tác với nhau qua thế năng phản sắt từ. Đến những năm gần đây, các quá trình mô phỏng động lực học phân tử đã được ghi lại tương đối đầy đủ trong bài báo [10] và trong các cuốn sách [11, 12], động lực học các loại tinh thể lỏng cũng được mô hình hóa qua nhiều bài báo khác. Hiện nay nhóm nghiên cứu tại đại học Cergy-Pontoise (Pháp) của GS Diệp Thế Hùng đã công bố nhiều kết quả khảo sát tính chất của tinh thể lỏng. Nhóm đã sử dụng các mô hình spin thường gặp để mô tả hệ nhiều hạt, kết hợp phương pháp mô phỏng Monte Carlo để khảo sát các tính chất của hệ theo kích thước, nồng độ phân tử và một vài đại lượng vật lý khác [13].

Chuyển pha là một trong những quá trình vẫn còn nhiều bí ẩn đối

với các nhà khoa học. Cho đến bây giờ vẫn còn nhiều câu hỏi liên quan đến chuyển pha chưa có lời giải đáp: Quá trình chuyển pha của tinh thể lỏng diễn ra như thế nào? Các tác động gì của môi trường ảnh hưởng đến quá trình chuyển pha? Các tương tác chính ảnh hưởng đến quá trình tạo ra và duy trì pha mới là gì? ... vẫn thu hút nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới.

Chính vì vậy, với mục đích khảo sát quá trình chuyển pha nematic của tinh thể lỏng, chúng tôi chọn nghiên cứu đề tài: **Nghiên cứu hiện tượng chuyển pha nematic trong tinh thể lỏng**. Đề tài sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo, sau đó qua việc nhận xét các kết quả mô phỏng chúng tôi mong muốn nhận định và phân tích được sự ảnh hưởng của các yếu tố lên quá trình chuyển pha nematic của tinh thể lỏng. Từ đó có thể đối chiếu, kiểm chứng với các kết quả thực nghiệm hiện có của pha tinh thể lỏng.

Nội dung của luận văn này gồm 3 phần:

Phần 1: Trình bày về đặc điểm của tinh thể lỏng, phân loại pha nhiệt động của tinh thể lỏng.

Phần 2: Trình bày về mô hình spin và các loại tương tác, lý thuyết chuyển pha và phương pháp mô phỏng Monte Carlo.

Phần 3: Trình bày và thảo luận về các kết quả mô phỏng.

Mục lục

Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mở đầu	iv
1 Tổng quan về đề tài	3
1.1 Khái niệm, đặc điểm của tinh thể lỏng	3
1.2 Phân loại pha trong tinh thể lỏng	4
1.2.1 Các loại pha trong tinh thể lỏng	4
1.2.2 Phân loại tinh thể lỏng thermotropic	6
1.3 Ứng dụng chuyển pha tinh thể lỏng	9
2 Tổng quan về mô hình spin, lý thuyết chuyển pha và phương pháp mô phỏng Monte Carlo	11
2.1 Các mô hình tương tác	11
2.1.1 Spin, tương tác của các spin	11
2.1.2 Mô hình spin tổng quát	13
2.1.3 Mô hình Potts	14
2.1.4 Mô hình Heisenberg, mô hình XY, mô hình Ising	15
2.1.5 Mô hình Potts linh động	16
2.2 Lý thuyết chuyển pha	17
2.2.1 Khái niệm pha	17
2.2.2 Lý thuyết chuyển pha	17
2.2.3 Sự phá vỡ đối xứng khi chuyển pha	18
2.2.4 Các loại chuyển pha	19
2.3 Phương pháp mô phỏng Monte Carlo	19
2.3.1 Tính tích phân trong vật lý thống kê	20
2.3.2 Phương pháp lấy mẫu đơn giản	21
2.3.3 Phương pháp lấy mẫu quan trọng	22
2.3.4 Chuỗi Markov	22
2.3.5 Điều kiện cân bằng chi tiết	23
2.3.6 Thuật toán Metropolis: thuật toán lật đơn spin	24

3	Nghiên cứu chuyển pha nematic trong tinh thể lỏng	26
3.1	Mô hình lý thuyết	26
3.2	Các đại lượng quan trọng: năng lượng, nhiệt dung, độ từ hóa và độ cảm từ	27
3.3	Thuật toán Metropolis cho mô hình Potts linh động . . .	29
3.4	Kết quả mô phỏng	31
3.4.1	Các đại lượng vật lý thống kê đối với chuyển pha cấu trúc vật liệu tinh thể lỏng ở pha nematic . . .	31
3.4.2	Sự thay đổi các đại lượng vật lý thống kê theo nồng độ hệ	35
3.4.3	Sự thay đổi các đại lượng vật lý thống kê theo kích thước hệ	37
3.5	Kết luận và kiến nghị	39
	Tài liệu tham khảo	40

Chương 1

Tổng quan về đề tài

1.1 Khái niệm, đặc điểm của tinh thể lỏng

Tinh thể lỏng là trạng thái vật chất đặc biệt có các đặc tính trung gian của chất lỏng thông thường và tinh thể rắn. Ví dụ một tinh thể lỏng có thể chảy như chất lỏng, nhưng các phân tử của nó có thể được định hướng theo một trật tự xác định giống như tinh thể rắn.

Chính vì vậy, tinh thể lỏng được phát hiện và khảo sát tương đối muộn. Những hiểu biết về tinh thể lỏng đầu tiên xuất hiện từ các kết quả thực nghiệm của nhà thực vật học Friedrich Reinitzer, người bất ngờ quan sát được "hai điểm nóng chảy" khi làm việc với các tinh thể được chiết xuất từ gốc cây cà rốt [1] vào năm 1888. Với các thí nghiệm trên Cholesteryl Benzoate, khi tăng dần nhiệt độ, ông quan sát được các tinh thể nhỏ mềm ra tại nhiệt độ $145,5^{\circ}\text{C}$ - điểm này gọi là điểm nóng chảy "đầu tiên", tại đó chất rắn bị biến thành chất lỏng sữa. Ở nhiệt độ $178,5^{\circ}\text{C}$ - điểm nóng chảy "thứ hai", chất lỏng sữa trở nên hoàn toàn trong suốt. Trong quá trình làm nóng, vật liệu ban đầu có màu tím và xanh dương, sau đó biến mất, để lại chất có vẩn đục nhưng vẫn ở thể lỏng. Sự xuất hiện này là đáng ngạc nhiên đối với quan điểm về tinh thể tại thời đại này: một tinh thể sẽ mất màu sắc và thay đổi độ cứng tại một nhiệt độ xác định đặc trưng cho mỗi tinh thể. Các tranh cãi về hiện tượng này đã xuất hiện từ những năm giữa thế kỉ XIX, nó đã diễn ra trong khoảng thời gian cỡ hai thập niên, và cuối cùng, với sự chấp nhận của các nhà khoa học khi phá vỡ mô hình ba trạng thái, đến nửa sau thế kỉ XX, tinh thể lỏng đã cách mạng hóa ngành công nghiệp hiển thị trên toàn thế giới và hiện tại đã đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong nhiều ngành công nghệ khác nhau.

Việc mô tả các tinh thể lỏng liên quan đến việc phân tích trật tự của các phân tử. Các vùng có tính tương phản trong kết cấu tinh thể lỏng tương ứng với các vùng mà các phân tử tinh thể lỏng được định

hướng theo các hướng khác nhau. Tuy nhiên, trong một vùng, các phân tử được sắp xếp theo một trật tự xác định. Điều này có thể dẫn đến một sự thay đổi các tính chất quang học của các thiết bị tinh thể lỏng, có thể ứng dụng trong các công việc liên quan đến đo đạc, thăm dò,...

Vật liệu tinh thể lỏng có thể không phải lúc nào cũng ở trạng thái lỏng của vật chất (giống như nước có thể biến thành nước đá hoặc hơi nước). Dưới tác dụng của nhiệt độ hay các tác động của môi trường bên ngoài, chúng có thể chuyển pha cấu trúc, dẫn đến những sự thay đổi về các tính chất vật lý của vật liệu.

1.2 Phân loại pha trong tinh thể lỏng

1.2.1 Các loại pha trong tinh thể lỏng

Về cách thức hình thành các pha, có thể chia tinh thể lỏng thành nhiều loại:

Tinh thể lỏng nhiệt động lực (thermotropic liquid crystal) là loại tinh thể lỏng trong đó các tính chất vật lý chính của nó thay đổi theo nhiệt độ. Tinh thể này bao gồm nhiều pha khác nhau, các pha tồn tại trong một khoảng nhiệt độ xác định. Nếu nhiệt độ tăng quá cao, chuyển động nhiệt sẽ phá hủy trật tự hợp tác tinh vi của pha tinh thể lỏng, biến vật liệu thành chất lỏng đẳng hướng thông thường. Ở nhiệt độ quá thấp, hầu hết các vật liệu tinh thể lỏng loại này sẽ tạo thành tinh thể thông thường. Nhiều tinh thể lỏng đẳng hướng thuộc loại này thể hiện nhiều pha khác nhau khi nhiệt độ thay đổi. Ví dụ, khi đun nóng một loại phân tử tinh thể lỏng cụ thể (mà một đơn vị cấu trúc đặc trưng được gọi là mesogen) có thể biểu hiện các pha smectic khác nhau, tiếp theo là pha nematic và cuối cùng là pha đẳng hướng khi nhiệt độ tăng lên. Một ví dụ về hợp chất thể hiện hành vi tinh thể lỏng nhiệt động lực là para-azoxyanisole.

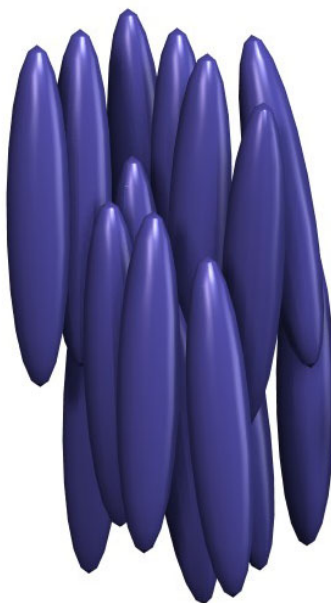
Tinh thể lỏng lyotropic (lyotropic liquid crystal) là loại tinh thể lỏng trong đó các tính chất của nó thay đổi theo nồng độ. Tinh thể lỏng loại này được cấu tạo từ các bằng cách hòa tan một amphiphilic mesogen (amphiphilic - một hợp chất hữu cơ có 2 thành phần: hydrophilic - ưa nước và lipophilic - ưa béo, kỵ nước; mesogen: là đơn vị cơ bản của tinh thể lỏng để tạo ra trật tự cấu trúc trong tinh thể) trong một dung môi thích hợp, trong điều kiện thích hợp của nồng độ, nhiệt độ và áp suất. Do cấu trúc phân tử mà các phân tử này sắp xếp dị hướng tùy thuộc sự cân bằng thể tích giữa phần ưa nước và phần kỵ nước. So với các tinh thể lỏng nhiệt động lực, tinh thể lỏng lyotropic có thêm một

mức độ tự do, đó là nồng độ, cho phép chúng tạo ra nhiều pha khác nhau. Mỗi pha khác nhau này có mức độ sắp xếp phân tử khác nhau trong ma trận dung môi, từ đó có thể có nhiều tính chất đối xứng cao hơn.

Trong mỗi cách phân loại trên, ta có thể phân chia tinh thể lỏng thành các pha khác nhau. Mỗi pha khác nhau thường có cách sắp xếp các phân tử trong tinh thể khác nhau, do đó, trong mỗi pha ta quan tâm đến một đại lượng mô tả vị trí tương đối của các phân tử trong tinh thể, gọi là tham số trật tự. Một tính chất chung của các tinh thể lỏng là chúng thường có một trục ưu tiên, các tính chất và tương tác của các phân tử theo phương này sẽ không giống các phương còn lại. Do vậy, về tổng quát, ta có thể quan tâm đến hai cách phân loại trật tự trong tinh thể lỏng: trật tự vị trí (các phân tử sẽ nằm trong loại mạng tinh thể nào, và được sắp xếp trong mạng theo quy luật nào) và trật tự định hướng (bản thân các nguyên tử được định hướng thế nào); trật tự tầm gần (các loại tương tác giữa các phân tử lân cận) và trật tự tầm xa (các tương tác hiệu dụng của các nguyên tử khác đối với phân tử đang xét).

Trật tự của các pha tinh thể lỏng được xem xét trên một miền rất rộng ở quy mô phân tử. Thứ tự này mở rộng đến toàn bộ kích thước miền, có thể theo lên tới bậc micromet, nhưng thường không mở rộng đến quy mô vĩ mô như thường xảy ra trong chất rắn kết tinh cổ điển. Tuy nhiên, một số kỹ thuật, chẳng hạn như sử dụng điều kiện biên hoặc điện trường ngoài, có thể được sử dụng để xây dựng một miền có trật tự xác định trong toàn bộ mẫu tinh thể lỏng vĩ mô. Thứ tự định hướng trong tinh thể lỏng có thể chỉ kéo dài theo một chiều, với vật liệu về cơ bản bị xáo trộn theo hai hướng còn lại.

Các đại lượng vật lý mô tả tính chất vật lý của hệ tinh thể lỏng có thể cho chúng ta biết tình trạng của tinh thể lỏng tại thời điểm khảo sát. Qua các số liệu đó, ta tính toán được năng lượng tự do của hệ phân tử. Khi tăng nhiệt độ, dưới tác động của động năng chuyển động nhiệt, tương tác giữa chúng yếu đi, do vậy các phân tử sẽ dần chuyển sang phân bố ngẫu nhiên, tự do hơn khi nhiệt độ cao hơn. Do vậy ở nhiệt độ cao, hầu hết các tinh thể lỏng ở pha đẳng hướng, còn trong các nhiệt độ thấp hơn, tinh thể lỏng có thể tồn tại một hoặc nhiều pha với cấu trúc định hướng dị hướng đáng kể và trật tự định hướng trong phạm vi ngắn đôi khi vẫn có khả năng xảy ra.



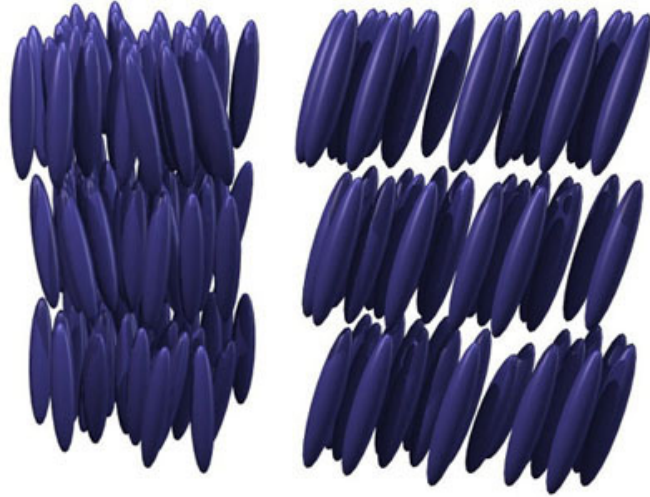
Hình 1.1: Cấu trúc tinh thể lỏng ở pha nematic (Nguồn Wikipedia).

1.2.2 Phân loại tinh thể lỏng thermotropic

Pha nematic

Một trong những pha của tinh thể lỏng nhiệt động lực phổ biến nhất là nematic. Từ nematic bắt nguồn từ tiếng Hy Lạp (tiếng Hy Lạp: nema, có nghĩa là "sợi"). Trong pha nematic, các phân tử hữu cơ được coi là đơn trục (có 1 phương ưu tiên), phân bố không có trật tự vị trí, nhưng chúng tự sắp xếp để có trật tự định hướng tầm xa với các trục dài của chúng gần như song song. Do đó, các phân tử tự do chảy và vị trí khối tâm của chúng được phân bố ngẫu nhiên như trong chất lỏng, nhưng vẫn duy trì trật tự định hướng trong phạm vi dài của chúng. Hầu hết các phân tử nematic đều đơn trục: chúng có một trục (gọi là trục chính) dài hơn và được ưu tiên hơn, và hai trục kia là tương đương (mô hình nematic có thể được coi là hình trụ hoặc hình que). Tuy nhiên, một số tinh thể lỏng có tính chất định hướng theo hai trục, có nghĩa là ngoài việc định hướng trục dài, chúng còn định hướng dọc theo trục thứ cấp. Nematic có tính lưu động tương tự như chất lỏng thông thường (đẳng hướng) nhưng chúng có thể dễ dàng được điều chỉnh bởi từ trường hoặc điện trường bên ngoài. Các phân tử nematic khi được điều chỉnh thì có các đặc tính quang học của tinh thể đơn trục và điều này làm cho chúng cực kỳ hữu ích trong màn hình tinh thể lỏng (Liquid crystal display - LCD).

Các nhà khoa học cũng đã phát hiện ra rằng các electron có thể hợp nhất để di chuyển cùng nhau trong từ trường cường độ cao, để tạo ra



Hình 1.2: Cấu trúc tinh thể lỏng trong các pha smectic. Pha smectic A (*bên trái*) có các phân tử được tổ chức thành các lớp. Trong pha smectic C (*bên phải*), các phân tử bị nghiêng bên trong các lớp (*Nguồn Wikipedia*).

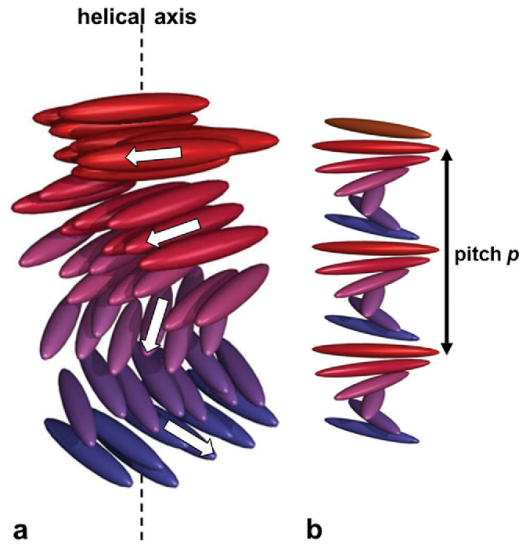
một dạng vật chất "nematic điện tử" [14].

Pha smectic

Tinh thể lỏng smectic được tìm thấy ở nhiệt độ thấp hơn so với nematic, tạo thành các lớp xác định rõ ràng, các lớp có thể trượt qua nhau theo cách tương tự như xà phòng. Từ "smectic" bắt nguồn từ từ "smecticus" trong tiếng Latinh, có nghĩa là làm sạch, hoặc có các đặc tính giống như xà phòng. Cũng giống pha nematic, ở pha smectic, các phân tử được sắp xếp theo vị trí dọc theo một hướng. Trong pha smectic A, các phân tử được định hướng dọc theo lớp bình thường, trong khi ở pha smectic C, chúng bị nghiêng bên trong các lớp. Các pha này giống như chất lỏng bên trong các lớp. Có nhiều loại pha smectic khác nhau, tất cả đều được đặc trưng bởi các các thông số liên quan đến mức độ khác nhau của trật tự vị trí và trật tự định hướng. Ngoài các phân tử hữu cơ, trật tự smectic cũng đã được báo cáo xảy ra trong huyền phù keo của vật liệu 2-D [15] hoặc vật liệu cỡ nano [16].

Pha chiral hoặc nematic xoắn

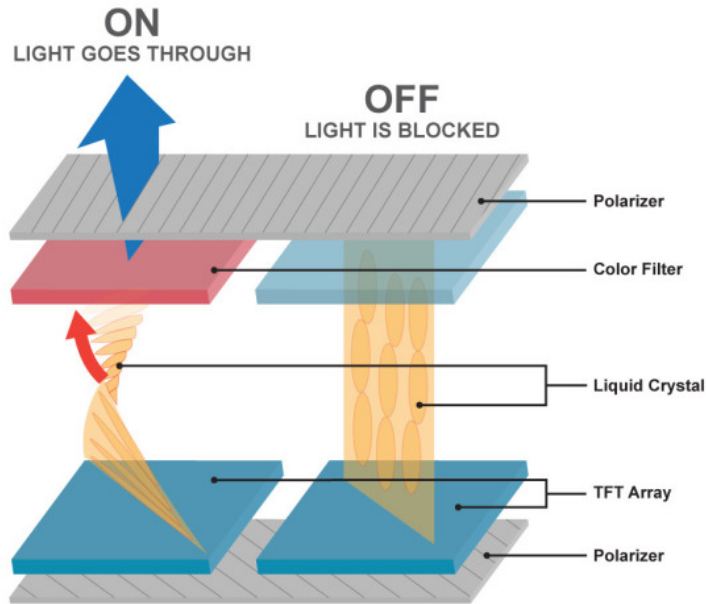
Pha nematic chiral thường được gọi là pha cholesteric bởi vì nó lần đầu tiên được quan sát trong dẫn xuất cholesterol bởi Friedrich Reinitzer năm 1888. Các thí nghiệm cũng cho thấy chỉ có các phân tử có tính chiral có thể tạo được một trật tự định hướng như vậy. Pha này mô tả một trật tự định hướng các phân tử mà trục định hướng của chúng vuông góc với bán kính vector xác định vị trí của chúng, với



Hình 1.3: Pha chiral nematic, helical axis là trục xoắn, p là một chiral pitch (Nguồn [17]).

trục phân tử song song với các hướng. Các góc xoắn hữu hạn giữa các phân tử liền kề là do tính chất không đối xứng của chúng, mà kết quả trong tinh thể lỏng chiral xuất hiện trật tự dài. Trong pha smectic C* (một dấu hoa thị biểu thị một pha chiral), các phân tử có trật tự vị trí ổn định trong mỗi lớp (như trong các pha smectic), với các phân tử nghiêng bởi một góc hữu hạn đối với các lớp bình thường. Sự chirality gây ra một sự xoắn phương vị hữu hạn từ lớp này sang lớp khác, tạo ra sự xoắn kiểu xoắn ốc của trục phân tử dọc theo trục bình thường của lớp.

Các lớp chiral - chiral pitch, p , được định nghĩa là khoảng cách mà trục định hướng các phân tử tinh thể lỏng thay đổi một góc 360° đầy đủ (nhưng lưu ý rằng cấu trúc của giai đoạn nematic chiral lặp lại chính nó mỗi nửa-pitch, vì trong giai đoạn này hướng ở 0° và $\pm 180^\circ$ là tương đương). Các pitch, p , thường thay đổi khi nhiệt độ hệ được thay đổi hoặc khi các phân tử khác được thêm vào hệ tinh thể lỏng, cho phép các pitch của một vật liệu nhất định để được điều chỉnh phù hợp. Trong một số hệ thống tinh thể lỏng, các pitch có cùng bậc cỡ bước sóng của ánh sáng nhìn thấy được. Điều này khiến các tinh thể lỏng ở pha này thể hiện được các thuộc tính quang học độc đáo, chẳng hạn như sự phản xạ Bragg và phát xạ laser ngưỡng thấp, và các thuộc tính này được khai thác trong một số ứng dụng quang học. Tinh thể lỏng cholesteric cũng thể hiện đặc tính độc đáo khi chúng phản xạ ánh sáng phân cực tròn khi nó đi tới theo phương dọc theo trục xoắn ốc và phân cực elip nếu nó khi nó đi tới theo phương chéo.



Hình 1.4: Ứng dụng tinh thể lỏng nematic trong chế tạo màn hình (polarizer: kính phân cực; color filter: tấm lọc màu; liquid crystal: tinh thể lỏng; TFT array: mảng bán dẫn dạng phim mỏng). (nguồn: PCWorld)

1.3 Ứng dụng chuyển pha tinh thể lỏng

Do có nhiều tính chất vật lý đặc biệt, nên tinh thể lỏng có nhiều ứng dụng đặc biệt [18].

Trong các ngành công nghệ và chế tạo dụng cụ, các phân tử nematic đã được đề xuất sử dụng để chế tạo màn hình để thay thế màn hình ống phóng điện tử từ những năm 1930. Tuy nhiên đến tận năm 1960, một loại phân tử nematic mới được tổng hợp thành công để đưa vào chế tạo màn hình có tính chất tương đối ổn định. Tại đó, người ta sử dụng một lớp nematic được đặt giữa hai lớp kính phân cực để làm thành phần chính của màn hình. Bằng cách tạo ra lực làm thay đổi định hướng các phân tử và sử dụng điện trường để tái định hướng chúng, ta có thể chế tạo ra các màn hình để hiển thị (hay còn gọi là màn hình tinh thể lỏng).

Ngoài ra một ứng dụng hữu ích khác của tinh thể lỏng là dùng để xác định nhiệt độ bề mặt. Nguyên tắc vật lý của nó dựa trên bước sóng của những chùm ánh sáng phản chiếu nhờ vào các tinh thể lỏng cholesteric. Định hướng của các tinh thể lỏng, trong các thiết bị đo, thay đổi theo nhiệt độ [19]. Dựa vào sự thay đổi tính chất quang học theo nhiệt độ, ta có thể xác định được nhiệt độ cần đo.

Ngoài ra các màng tinh thể lỏng đã cách mạng hóa thế giới công nghệ. Hiện nay chúng được sử dụng trong rất nhiều thiết bị, ví dụ như

đồng hồ kỹ thuật số, điện thoại di động, máy tính và tivi. Màn hình thể lỏng còn được sử dụng trong các thiết bị lưu trữ quang học, với quá trình giống như ghi và đọc dữ liệu trong các đĩa CD hoặc DVD [20, 21].

Chương 2

Tổng quan về mô hình spin, lý thuyết chuyển pha và phương pháp mô phỏng Monte Carlo

2.1 Các mô hình tương tác

2.1.1 Spin, tương tác của các spin

Spin là một trong số những đại lượng vật lý cơ bản của các hạt. Spin là một tính chất nội tại của các hạt, giống như khối lượng và điện tích. Khái niệm spin lần đầu tiên được đưa ra bởi hai nhà vật lý người Hà Lan là George Uhlenbeck và Samuel Goudsmit năm 1925 [22], khi các ông nhận thấy một khối lượng lớn các số liệu thực nghiệm liên quan đến tính chất của ánh sáng phát xạ và hấp thụ bởi các nguyên tử chỉ có thể được giải thích bằng cách giả thiết electron có một moment từ riêng đặc biệt. Chính vì vậy, spin có bản chất của moment động lượng và là một khái niệm thuần túy lượng tử, không có sự tương ứng trong cơ học cổ điển.

Các electron có các moment spin giống nhau, $s = 1/2$, và chúng có moment từ giống nhau $\mu = \frac{e\hbar}{2mc}$, các thông số này sẽ quy định cho spin nhiều loại tương tác [23]:

- **Tương tác loại trừ Pauli:** Các electron là các fermion, nên theo nguyên lý loại trừ Pauli, các electron khác nhau sẽ có trạng thái lượng tử khác nhau trong cùng một thời điểm. Nguyên lý này có nội dung đơn giản, nhưng nó có ý nghĩa lớn trong việc giải thích cấu trúc lớp vỏ electron của nguyên tử, mô tả và giải thích sự đa dạng của các nguyên tố hóa học và sự kết hợp hóa học của chúng. Bằng cách kết hợp nguyên lý loại trừ với nguyên lý bất định của Heisenberg, người ta cũng đã giải thích được nguyên nhân tồn tại của thể tích các vật thể trong thực tế, khi đó các electron của mỗi

nguyên tử không thể cùng nằm trong quỹ đạo năng lượng thấp nhất và phải chiếm các lớp vỏ lớn hơn liên tiếp, khi đó các nguyên tử chiếm một thể tích xác định.

- **Tương tác trao đổi:** Tương tác trao đổi là một hiệu ứng thuần lượng tử xảy ra khi hàm sóng của hai hay nhiều electron phủ nhau, có tác dụng làm tăng hay giảm năng lượng tự do của một hệ điện tích, tác dụng chính là làm cho các spin được định hướng ưu tiên khi chúng song song (đối với chất sắt từ) hoặc đối song (đối với chất phản sắt từ) nhau. Tương tác này có bản chất là tương tác tĩnh điện Coulomb giữa các spin của electron. Một trong những hệ quả quan sát được của tương tác này là việc tạo ra các chất có tính sắt từ. Đối với các vật liệu sắt từ, dưới nhiệt độ Curie, các phân tử có liên kết với nhau tạo thành các miền có moment lưỡng cực từ tổng hợp khác 0 (các domain từ), do đó vật liệu sắt từ có thể tạo một từ trường vĩ mô khác 0. Đó là nguyên nhân tạo nên những nam châm mà ta hay gặp trong cuộc sống.
- **Tương tác spin - quỹ đạo:** Tương tác spin - quỹ đạo là tương tác của spin đối với từ trường sinh ra bởi chuyển động theo quỹ đạo tròn của electron quanh hạt nhân. Tương tác spin - quỹ đạo gây ra sự thay đổi các mức năng lượng của các electron trong nguyên tử, do tương tác giữa từ trường với spin của các electron. Hiện tượng này có thể xác nhận qua sự phân tách các vạch quang phổ, có thể được coi là sản phẩm của hiệu ứng Zeeman. Trong các ngành công nghệ spintronic, tương tác spin - quỹ đạo đối với các electron trong bán dẫn và vật liệu khác được khai thác và ứng dụng trong nhiều ứng dụng công nghệ. Tương tác spin - quỹ đạo cũng là một trong các nguyên nhân chính của tính dị hướng từ tinh thể và hiệu ứng spin Hall.
- **Tương tác siêu tinh tế:** Tương tác siêu tinh tế được xác định bởi những thay đổi nhỏ trong các mức năng lượng suy biến và kết quả là sự phân tách ra các mức năng lượng đó của các nguyên tử, phân tử, ion, với nguyên nhân chính là sự tương tác giữa hạt nhân và các đám mây electron. Tương tác siêu tinh tế bao gồm tương tác giữa moment lưỡng cực từ nguyên tử với từ trường sinh ra bởi sự chuyển động của các electron và moment tứ cực từ nguyên tử trong gradient điện trường sinh ra bởi phân bố điện tích trong nguyên tử.
- **Tương tác từ:** Tương tác từ là tương tác trực tiếp giữa các mo-

ment lưỡng cực từ của các electron khi kết cặp với nhau. Tương tác có tồn tại trên lý thuyết, tuy nhiên đóng góp của nó trong tương tác chung không đáng kể so với các tương tác khác.

2.1.2 Mô hình spin tổng quát

Một mô hình spin là một tập hợp đủ các đại lượng đặc trưng để mô tả được tương tác giữa các spin trong một hệ vật lý xác định. Trong một mô hình cần phải có những đặc điểm xác định về cấu trúc mạng tinh thể, tập hợp các giá trị khả dĩ của spin, một định nghĩa về năng lượng tương tác giữa các spin và một định nghĩa về tổng năng lượng của mô hình spin.

- **Cấu trúc mạng tinh thể:** Tinh thể là một hình thức sắp xếp của các nguyên tử, ion hoặc phân tử trong một chất nhất định. Cấu trúc tinh thể là cấu trúc có tính tuần hoàn, có thể gọi là cấu trúc trật tự tầm xa. Mỗi một tinh thể sẽ được đặc trưng bằng một mạng tinh thể. Một mạng tinh thể sẽ được đặc trưng bằng một ô cơ sở, trong đó vị trí của các nguyên tử, phân tử được lặp lại một cách tuần hoàn trong không gian ba chiều theo một mạng Bravais. Kích thước của ô đơn vị theo các chiều khác nhau được gọi là thông số mạng hay hằng số mạng, tùy vào tính chất đối xứng của ô đơn vị mà tinh thể đó thể hiện tính chất đối xứng khác nhau về các tính chất tinh thể (ví dụ như tính chất liên kết, tính chất điện, tính chất quang học, ...). Căn cứ vào đặc điểm về cấu trúc mạng tinh thể của một hệ spin cụ thể, ta xác định được mức độ và đặc điểm các đóng góp của các loại năng lượng tương tác giữa các spin với nhau trong tổng năng lượng tự do của hệ đó.
- **Tập hợp các giá trị của spin:** Mỗi loại hạt khác nhau có các tính chất spin khác nhau, các giá trị của spin thể hiện các đặc tính riêng biệt về tương tác giữa các spin (ví dụ như các hạt fermion có spin bán nguyên, giữa chúng xuất hiện tương tác loại trừ Pauli; còn các hạt boson có spin nguyên, giữa chúng không xuất hiện tương tác này).
- **Định nghĩa về năng lượng tương tác giữa các spin:** Giữa các spin có nhiều tương tác, các tương tác đặc trưng bằng bản chất phân tử (phân tử có tính sắt từ, phản sắt từ, ...), khoảng cách tương tác, số lượng các phân tử lân cận hay lân cận gần nhất, thậm chí thay đổi theo các phương khác nhau, ... Mỗi mô hình spin

cần phải xác định tính chất của các tương tác giữa các spin. Việc tính toán sau đó sẽ thu được các đặc trưng của mỗi loại tương tác giữa các spin cụ thể, từ đó làm xuất hiện các tính chất đặc trưng của mỗi hệ spin.

- **Định nghĩa về tổng năng lượng của mô hình spin:** Các spin ngoài tương tác với nhau thì còn tương tác với hệ tinh thể hoặc tương tác với môi trường bên ngoài. Ở bước này ta cần phải đánh giá mức độ đóng góp của các thành phần thế năng của các tương tác khác nhau trong Hamiltonian của hệ. Từ đó đưa ra Hamiltonian cụ thể của mô hình mà ta sử dụng để tính toán.

2.1.3 Mô hình Potts

Trong vật lý thống kê, mô hình Potts được sử dụng để mô tả tương tác giữa các spin trên một mạng tinh thể. Qua mô hình này, người ta có thể hiểu rõ hơn về các đặc điểm và tính chất của các chất sắt từ và một số mô hình khác của vật lý trạng thái rắn. Tuy rằng mô hình Potts mô hình không quá chính xác các hệ thống vật lý, nhưng nó có thể giải được chính xác trong trường hợp một chiều.

Mô hình Potts bao gồm các spin trong một mạng tinh thể [24], mạng thường được sử dụng là mạng hình hộp vuông góc trong không gian Euclide, nhưng có thể được sử dụng trong một số mạng nhiều chiều hơn. Các spin trong mạng có thể tồn tại ở q trạng thái khả dĩ, có thể coi là sắp xếp đều trên một đường tròn, tại các góc:

$$\theta = 2q/n \tag{2.1}$$

trong đó $n = 0, 1, \dots, q - 1$ và Hamilton được cho bởi

$$\mathcal{H}_C = J_C \sum_{(i,j)} \cos(\theta_{s_i} - \theta_{s_j}) \tag{2.2}$$

trong đó lấy tổng trên các cặp hạt lân cận gần nhất tại tất cả nút mạng. Các giá trị s_i và s_j nằm trong $\{1, 2, \dots, q\}$. J_C là hằng số kết cặp, độ lớn của nó mô tả độ mạnh yếu và dấu mô tả loại tương tác. Do đó mô hình vector Potts còn được gọi là mô hình đồng hồ, mô hình này bao gồm các vị trí trong chuyển pha 2 chiều. Tại giới hạn $q \rightarrow \infty$ thì mô hình này trở thành mô hình XY, trong đó các spin gần như không bị lượng tử hóa và bị dị hướng phẳng, phân bố tự do trong không gian 2 chiều.

2.1.4 Mô hình Heisenberg, mô hình XY, mô hình Ising

Mô hình XY là mô hình Potts có số trạng thái $q \rightarrow \infty$, trong đó các spin gần như không bị lượng tử hóa theo phương z và bị dị hướng phẳng, phân bố tự do trong không hai chiều.

$$\mathcal{H}_{XY} = -J \sum_{i,j} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - \sum_{i=1} \vec{H}_i \cdot \vec{S}_i \quad (2.3)$$

$$(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 = 1 \quad (2.4)$$

Trong đó J là hằng số kết cặp giữa các spin lân cận gần nhất (mà ở đây ta coi là giống nhau theo phương x và y), S_i^x và S_i^y lần lượt là các thành phần hình chiếu của spin \vec{S}_i của spin ở nút mạng i theo phương x và y .

Mô hình Heisenberg là một mô hình Potts được đặc trưng bằng các tham số cơ bản như: độ lớn spin ($1/2, 3/2, \dots$), cấu trúc mạng của momen từ (lập phương, hình vuông, hình tam giác, tổ ong, ...) và hằng số tương tác. Đây là mô hình mà các vector spin định hướng hoàn toàn tự do trong không gian. Vì bản chất tương tác nên ta cũng thường giới hạn các cặp i, j là các cặp lân cận gần nhất hoặc tiếp lân cận gần nhất. Nếu hằng số tương tác chỉ phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nút ta có mô hình Heisenberg đẳng hướng, nếu tương tác phụ thuộc vào cả hướng của đoạn nối nút i và nút j , lúc đó ta có mô hình bất đẳng hướng trong không gian tọa độ. Hamiltonian trong mô hình Heisenberg có thể viết là:

$$\mathcal{H}_{Heisenberg} = - \sum_{i,j} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z) - H \sum_{i=1} S_i \quad (2.5)$$

$$(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 + (S_i^z)^2 = 1 \quad (2.6)$$

Trong đó H là cường độ từ trường (thành phần $-H \sum_{i=1} S_i$ miêu tả năng lượng Zeeman ở trong hệ).

Ngoài ra, người ta cũng xét một số trường hợp đơn giản hơn của mô hình Potts. Mô hình Ising trong nhiều trường hợp cho phép áp dụng các phương pháp của vật lý thống kê và thu lời giải chính xác. Khi đó, vector Potts là vector 2 trạng thái. Trong đó Hamilton trong mô hình Ising có thể được viết là:

$$\mathcal{H}_{Ising} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i S_j - \sum_{i=1} \vec{H}_i \cdot \vec{S}_i \quad (2.7)$$

Trong đó J_{ij} là hằng số kết cặp giữa các spin lân cận gần nhất một cách tổng quát.

2.1.5 Mô hình Potts linh động

Chúng ta xét một mạng tinh thể bao gồm N_L nút mạng. Nút thứ i có thể trống hoặc được điền đầy bởi một phân tử tương tác theo mô hình Potts có spin S_i . Mỗi spin này đều có thể tồn tại ở q trạng thái. Các phân tử có thể dịch chuyển từ một nút mạng đến một nút mạng lân cận đang trống tại thời điểm đang xét dưới tác dụng của tương tác giữa các spin và chuyển động nhiệt. Như vậy thì số phân tử N_S nhỏ hơn số nút mạng N_L . Tỉ số $c = \frac{N_S}{N_L}$ được gọi là nồng độ spin. Hamiltonian của mô hình này có thể được viết dưới dạng:

$$\mathcal{H}_P = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \delta(s_i, s_j) \quad (2.8)$$

Trong đó J là hằng số tương tác giữa các nguyên tử lân cận. Hamiltonian của mô hình này ngoài số hạng Hamiltonian trao đổi trên thì ta còn có thể thêm các tương tác hóa học để mô tả vai trò của vị trí tương đối giữa các nguyên tử trong năng lượng của toàn mạng. Trạng thái cơ bản của hệ được mô tả bởi Hamilton trên sẽ là trạng thái ứng với cực tiểu năng lượng liên kết giữa tất cả các phân tử trong hệ. Với sự xuất hiện của delta Kronecker $\delta(s_i, s_j)$, để xảy ra trạng thái này, mỗi phân tử sẽ phải có tối đa các phân tử lân cận nhất khả dĩ trong trạng thái đó. Như vậy, tại nhiệt độ đủ thấp, các phân tử sẽ có xu hướng liên kết với nhiều nguyên tử nhất có thể. Các phân tử ở bề mặt có xu hướng tương tác ít hơn các phân tử ở bên trong mạng, nên ở trạng thái cơ bản hệ phân tử sẽ có xu hướng phân bố thành cụm các hạt sao cho số nguyên tử bề mặt đạt cực tiểu, khi đó khoảng cách trung bình giữa chúng là nhỏ nhất. Trạng thái này chính là trạng thái rắn.

Khi nhiệt độ cao hơn, các phân tử ở bề mặt dưới tác dụng của chuyển động nhiệt sẽ di chuyển vào các ô trống. Tại nhiệt độ đủ cao và nồng độ cho phép, chất rắn này sẽ trở thành khí. Khi đó, đóng góp của thế tương tác giữa các phân tử trở nên không đáng kể so với động năng chuyển động nhiệt của chúng.

2.2 Lý thuyết chuyển pha

2.2.1 Khái niệm pha

Trong vật lý, pha được định nghĩa là một vùng không gian (hoặc một hệ nhiệt động lực học), trong đó tất cả các thuộc tính vật lý của hệ về cơ bản là đồng nhất. Những thuộc tính vật lý có thể là mật độ, chiết suất, độ từ hóa, thành phần hóa học, ... Ví dụ là một hệ bao gồm nước đá và nước đựng trong bình thủy tinh, các cục nước đá là một pha, nước là pha thứ hai và không khí ẩm là pha thứ ba so với nước đá và nước.

Chúng ta có thể giả thiết mỗi pha của chất khảo sát là thuần nhất nghĩa là mỗi thông số cường tính đều có giá trị như nhau đối với mọi điểm của pha nghiên cứu. Như vậy một hệ thống đồng nhất, tức là hoàn toàn đồng nhất về các tính chất cụ thể, tạo thành một pha nhiệt động lực học.

Tuy nhiên, vẫn có trường hợp hệ thống không đồng nhất, nghĩa là trong hệ có thể tồn tại hai hay nhiều pha nhiệt động lực học cùng lúc (một ví dụ là hệ nước và nước đá nêu trên). Trong trường hợp này, giả sử tồn tại một hệ thống gồm hai pha cùng tồn tại nhận nhiệt ở áp suất không đổi. Trong quá trình này, một pha sẽ tăng về thành phần trong khi đó pha kia sẽ giảm đi. Do đó, tại một áp suất nhất định, sự chuyển đổi giữa hai pha của một nguyên chất xảy ra ở một nhiệt độ xác định.

2.2.2 Lý thuyết chuyển pha

Các hiện tượng chuyển pha nói chung liên quan đến các kì dị trong các hàm nhiệt động. Ví dụ trong chuyển pha loại 1, đạo hàm bậc nhất của đại lượng chuyển pha bị gián đoạn. Trong chuyển pha loại 2, đạo hàm bậc nhất của đại lượng liên tục nhưng đạo hàm bậc 2 hoặc cao hơn bị gián đoạn hoặc tiến tới vô cùng [18].

Yang và Lee (hai nhà vật lý người Mỹ gốc Hoa đoạt giải Nobel năm 1967 về vật lý hạt) chỉ ra rằng kì dị xảy ra khi hàm phân hoạch lớn bằng 0:

$$Z(z, V, T) = 0 \quad (2.9)$$

Vì hàm phân hoạch là hàm giải tích nên kì dị chỉ xảy ra ở các giới hạn nhiệt động: $V \rightarrow \infty$; $N \rightarrow \infty$; $\frac{V}{N} = \text{const}$.

Trong đó N là số phân tử có trong thể tích V , z là 1 số phức mô tả vị trí điểm trên mặt phẳng pha còn T là nhiệt độ tuyệt đối của hệ.

Khi $V \rightarrow \infty; N \rightarrow \infty; \frac{V}{N} = \text{const}$, thì có thể tồn tại các giới hạn sau:

$$\frac{P}{kT} = \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \log Z(z, V) \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{v} = \frac{N}{V} = \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \log Z(z, V) \quad (2.11)$$

Hai định luật của Yang và Lee:

Định luật 1: Tồn tại giới hạn sau với mọi $z > 0$:

$$F_{\infty}(z) = \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \log Z(z, V) \quad (2.12)$$

Định luật 2: Trong vùng không gian phức \mathbb{R} không có nghiệm của $Z(z, V) = 0$ và $V^{-1} \log Z(z, V) \rightarrow F_{\infty}(z)$ khi $V \rightarrow \infty$, ta có thể đảo phép lấy đạo hàm và phép lấy giới hạn:

$$\frac{1}{v(z)} = \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} z \frac{\partial}{\partial z} \log Z(z, V) = z \frac{\partial}{\partial z} \lim_{V \rightarrow \infty} V^{-1} \log Z \quad (2.13)$$

Vậy với mọi z thực thì ta có:

$$\frac{P(z)}{kT} = F_{\infty}(z) \quad (2.14)$$

$$\frac{1}{v(z)} = z \frac{\partial}{\partial z} F_{\infty}(z) \quad (2.15)$$

Nếu không tồn tại nghiệm của $Z(z, V) = 0$ trên trục thực $z > 0$, hệ chỉ tồn tại 1 pha duy nhất. Giả sử tồn tại nghiệm $z = z_0$ trên trục thực và $z > 0$, khi đó có chuyển pha tại $z = z_0$. $P(z)$ liên tục tại $z = z_0$ nhưng N/V có thể liên tục hoặc không liên tục.

2.2.3 Sự phá vỡ đối xứng khi chuyển pha

Đối với cấp độ nguyên tử, tại nhiệt độ thấp vật chất thường tồn tại ở các pha không sở hữu tính đối xứng của hệ. Ví dụ các nguyên tử trong vật liệu sắt từ hướng theo cùng một hướng và do vậy vi phạm đối xứng xoay. Ta gọi đó là sự phá vỡ đối xứng tự phát.

Sự phá vỡ đối xứng tự phát làm cho trạng thái cơ bản bị suy biến. Ví dụ đối với hệ sắt từ, khi tất cả các spin cùng xoay theo một hướng khác thì trạng thái thu được vẫn là trạng thái cơ bản. Khi đối xứng liên tục bị phá vỡ, trạng thái cơ bản sẽ bị suy biến vô hạn, có vô số các trạng thái có cùng năng lượng với trạng thái cơ bản. Sự phá vỡ đối

xúng liên tục dẫn tới sự tồn tại của các phương thức dao động kích thích của trạng thái cơ bản, ví dụ như phonon trong tinh thể, sóng spin trong vật liệu sắt từ.

Chuyển pha và sự phá vỡ đối xứng tự phát xuất hiện là do tương tác giữa các phần tử trong hệ. Tương tác hút giữa các nguyên tử dẫn đến việc hình thành các trạng thái lỏng và trạng thái rắn. Tương tác hút giữa các spin hướng song song với nhau dẫn đến việc hình thành pha sắt từ với độ từ cảm tự phát khác 0. Thông thường phá vỡ đối xứng tự phát xảy ra ở nhiệt độ $T < T_C$ với T_C là nhiệt độ chuyển pha. Tại $T > T_C$ hệ không bị phá vỡ đối xứng.

Để nghiên cứu chuyển pha người ta thường xét một đại lượng gọi là tham số trật tự (order parameter). Tham số trật tự của hệ thay đổi khi xảy ra chuyển pha. Các tham số trật tự có thể khác nhau cho các hệ khác nhau. Đối với hệ sắt từ, tham số trật tự thường dùng là độ từ hóa M . $M > 0$ khi $T < T_C$ và $M = 0$ khi $T \geq T_C$.

2.2.4 Các loại chuyển pha

Chuyển pha loại 1 thường là chuyển pha cấu trúc, trong đó xuất hiện sự thu và tỏa nhiệt trong quá trình chuyển pha, gọi là nhiệt chuyển pha. Trong chuyển pha loại 1, thể tích riêng, entropy, mật độ khối lượng hệ và năng lượng hệ biến đổi nhảy vọt. Những chuyển pha loại 1 thường gặp là sự nóng chảy, đông đặc; sự hóa hơi, ngưng tụ; sự thăng hoa, ...

Chuyển pha loại 2 thường là chuyển pha tinh thể, trong đó không xuất hiện nhiệt chuyển pha, hệ không trao đổi nhiệt với bên ngoài. Các đại lượng như thể tích riêng, entropy, mật độ khối lượng hệ không thay đổi đột ngột mà biến đổi liên tục. Một số tính chất khác như nhiệt dung riêng, hệ số nở đẳng áp $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right)_p$; hệ số nén đẳng nhiệt

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta P} \right)_T$ biến đổi đột ngột. Những chuyển pha loại 2 hay gặp là chuyển pha kim loại sang siêu dẫn ở nhiệt độ thấp, chuyển pha sắt từ về thuận từ ở nhiệt độ cao, ...

2.3 Phương pháp mô phỏng Monte Carlo

Phương pháp Monte Carlo là phương pháp ngẫu nhiên để lấy mẫu (sampling) trong một tập hợp thống kê [24]. Thuật ngữ “Monte Carlo” (tên một sòng bài ở Monaco) được sử dụng lần đầu bởi Metropolis (Los Alamos, 1947). Trước đó, phương pháp ngẫu nhiên đã được sử dụng để

tính số Pi (1901), hoặc tính tích phân, bằng cách lấy mẫu theo phân bố đều. Phương pháp này sử dụng thuật toán Metropolis (1953), cho phép lấy mẫu theo một phân bố bất kỳ cho trước.

2.3.1 Tính tích phân trong vật lý thống kê

Một nhiệm vụ của vật lý thống kê trong vật lý nguyên tử là tính toán từ mô hình Hamiltonian H các tính chất trung bình mong muốn, ví dụ: năng lượng trung bình E hoặc độ từ hóa trung bình M ứng với mỗi bậc tự do:

$$E = \frac{\langle \mathcal{H} \rangle_T}{N} \quad (2.16)$$

và

$$M = \frac{\left\langle \sum_i \vec{S}_i \right\rangle_T}{N}. \quad (2.17)$$

Giá trị trung bình của các đại lượng quan sát được $A(x)$ được định nghĩa trong các tập hợp chính tắc dưới dạng:

$$\langle A(\vec{x}) \rangle_T = \frac{1}{Z} \int d\vec{x}. \exp \left[\frac{-\mathcal{H}(\vec{x})}{k_B T} \right] A(\vec{x}) \quad (2.18)$$

$$Z = \int d\vec{x}. \exp \left[\frac{-\mathcal{H}(\vec{x})}{k_B T} \right] \quad (2.19)$$

trong đó Z là tổng thống kê của hệ, $\sum_i \vec{S}_i, \dots$ và vector \vec{x} trong không gian pha tượng trưng cho tập hợp các biến số mô tả các bậc tự do, ví dụ $\vec{x} = (S_1, S_2, \dots, S_N)$ ở (2.1), và $\vec{x} = (\vec{S}_1, \vec{S}_2, \dots, \vec{S}_N)$ ở (2.4).

Chúng ta có thể gọi đây là một vấn đề trong vật lý thống kê bởi vì hệ số chuẩn hóa Boltzmann có dạng:

$$p(\vec{x}) = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{-\mathcal{H}(\vec{x})}{k_B T} \right] \quad (2.20)$$

đóng vai trò là mật độ xác suất mô tả trọng số thống kê mà cấu hình \vec{x} xảy ra ở trạng thái cân bằng nhiệt. Bây giờ mặc dù (2.20) cho ta một mô tả chính xác về mật độ xác suất $p(\vec{x})$, chúng ta vẫn còn gặp chút rắc rối: trong trường hợp tích phân trong không gian có số chiều lớn, các phương pháp tích phân số thông thường như tổ hợp hình thang, phương pháp Simpson, ... hội tụ rất chậm. Do vậy ta cũng mất rất nhiều tài nguyên thực hiện các tích hợp trong không gian nhiều chiều bằng

các phép tính (2.16), (2.17), (2.18) và (2.19) trong các trường hợp tổng quát.

2.3.2 Phương pháp lấy mẫu đơn giản

Phương pháp Monte Carlo trong cơ học thống kê bắt đầu từ ý tưởng làm xấp xỉ phương trình (2.18), trong đó có 1 tích phân trên toàn miền $\{\vec{x}\}$ với hàm phân bố $p(\vec{x})$, thành tổng các điểm trên mặt phẳng pha $\{\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_M\}$ được gọi là phương pháp lấy mẫu đơn giản. Đến đây, ta tiến hành lấy giới hạn khi $M \rightarrow \infty$ thì tổng này được đưa về dạng:

$$\overline{A(\vec{x})} = \frac{\sum_{l=1}^M \exp\left[\frac{-\mathcal{H}(\vec{x}_l)}{k_B T}\right] A(\vec{x}_l)}{\sum_{l=1}^M \exp\left[\frac{-\mathcal{H}(\vec{x}_l)}{k_B T}\right]} \quad (2.21)$$

Việc làm này giống như việc tính số các tích phân bằng việc thay bằng các tổng (với các bậc tự do gián đoạn, chẳng hạn như trong bài toán cho mô hình Ising, tích phân $\int d\vec{x}$ ở (2.18) và (2.19) được biểu diễn thành tổng gián đoạn trong tất cả $2N$ trạng thái $\vec{x} = (S_1, S_2, \dots, S_N)$, tuy nhiên ở biểu thức (2.19) ta mong muốn làm việc với một tập hợp con của chúng, hay là số trạng thái cần xét $M \ll 2^N$). Nhưng không giống cách giải thông thường để giải tích phân một chiều $\int f(x) dx$, trong đó $f(x)$ là hàm của 1 biến x , mặc dù vector \vec{x} là đại lượng nhiều chiều, chúng ta cũng không khó khăn để chọn ngẫu nhiên điểm \vec{x}_l trên lưới thông thường.

Ví dụ trong mô hình XY như đã định nghĩa ở (2.4), sử dụng điều kiện $(S_i^x)^2 + (S_i^y)^2 = 1$ tại các giá trị i , ta có thể đặt

$$S_i^x = \cos \varphi_i$$

và

$$S_i^y = \sin \varphi_i$$

sau đó sử dụng góc φ như là một biến ngẫu nhiên.

Việc sử dụng các giá trị ngẫu nhiên x_i , sử dụng các số giả ngẫu nhiên được xuất ra bởi các phần mềm sinh số ngẫu nhiên được xây dựng bởi máy tính. Chúng sử dụng các số ngẫu nhiên để gọi tên các trạng thái. Phương pháp này là một biến thể của phương pháp Monte Carlo, cụ thể là phương pháp lấy mẫu đơn giản Monte Carlo.

Với phương pháp này ta có thể làm việc được với tất cả các cấu hình trong mô hình đang xét

2.3.3 Phương pháp lấy mẫu quan trọng

Lấy mẫu đơn giản có ưu thế là có thể thu được thông tin về toàn miền giá trị cho trước của một tập hợp thống kê, ngoài ra trong cách lấy mẫu này thì các giá trị thu được độc lập thống kê với nhau, do đó có thể áp dụng được phép phân tích sai số tiêu chuẩn để đánh giá sai số.

Tuy vậy, phép lấy mẫu đơn giản có một số hạn chế, ví dụ như trong phép lấy trung bình yếu, khi xét giới hạn nhiệt động (số mẫu cần lấy) N lên vô hạn thì các dao động sẽ triệt tiêu nhau, và các sai số của đại lượng lấy trung bình cũng mất. Ngoài ra phép lấy mẫu đơn giản còn khó thể hiện được sự tập trung của các giá trị có đóng góp đáng kể trong các tích phân.

Phương pháp lấy mẫu quan trọng là cách lấy mẫu theo một phân bố được tập trung và miền có đóng góp đáng kể trong tích phân.

Vấn đề là làm sao để lấy mẫu theo một phân bố khác với phân bố đều? Metropolis và các cộng sự đã phát triển một ý tưởng để chọn trạng thái $\{\vec{x}_l\}$ không phụ thuộc vào các trạng thái khác, nhưng để xây dựng một chuỗi Markov trong đó mỗi trạng thái \vec{x}_{l+1} được xây dựng dựa trên trạng thái trước đó \vec{x}_l bằng một xác suất chuyển dời $W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l+1})$. Họ chỉ ra rằng có một cách thích hợp để chọn xác suất chuyển dời W như một giới hạn thời gian $M \rightarrow \infty$ để hàm mật độ $P(\vec{x}_l)$ của trạng thái sinh ra bởi quá trình Markov có thể đưa về phân bố cân bằng:

$$P_{eq}(\vec{x}_l) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{H(\vec{x}_l)}{k_B T} \right] \quad (2.22)$$

Khi đó các xác suất chuyển dời là đại lượng chỉ phụ thuộc vào hiệu năng lượng giữa các trạng thái.

2.3.4 Chuỗi Markov

Chuỗi Markov là một khái niệm toán học, mô tả một quá trình ngẫu nhiên rời rạc với tính chất Markov. Trong một quá trình như vậy, xác suất lựa chọn một trạng thái chỉ phụ thuộc vào trạng thái ngay trước nó, mà không phụ thuộc vào các trạng thái trước đây. Như vậy chuỗi Markov là quá trình ngẫu nhiên không có trí nhớ (stochastic process with no memory).

Phương pháp Monte Carlo cho ta một chuỗi các trạng thái vi mô ngẫu nhiên:

$$\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \dots, \Gamma_{n-1}, \Gamma_n, \dots$$

Phương pháp Monte Carlo sử dụng chuỗi Markov, trong đó các trạng thái ngẫu nhiên được chọn là các trạng thái có tính Markov. Khi sử dụng thuật toán Metropolis để lấy mẫu và tạo ra các trạng thái của một hệ vật lý thì phương pháp này được gọi là mô phỏng Monte Carlo.

2.3.5 Điều kiện cân bằng chi tiết

Trong động lực học Monte Carlo, chuỗi Markov trong mô phỏng Monte Carlo mô tả các trạng thái liên tiếp theo thời gian, các trạng thái này liên hệ với nhau theo phương trình chủ:

$$\frac{dP_{eq}(\vec{x}_l)}{dt} = \sum_{\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}} [P_{eq}(\vec{x}_{l'}) W(\vec{x}_{l'} \rightarrow \vec{x}_l) - P_{eq}(\vec{x}_l) W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'})] \quad (2.23)$$

Khi thời gian t tiến ra vô cùng, để hệ tồn tại ở trạng thái cân bằng thì hàm phân bố của hạt phải đạt trạng thái ổn định, khi đó, đạo hàm của hàm phân bố theo thời gian bằng 0. Điều này xảy ra khi có điều kiện cân bằng chi tiết:

$$P_{eq}(\vec{x}_l) W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}) = P_{eq}(\vec{x}_{l'}) W(\vec{x}_{l'} \rightarrow \vec{x}_l) \quad (2.24)$$

Phương trình (2.23) cho ta biết được tỉ số giữa xác suất chuyển trạng thái từ $\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}$ và chuyển ngược lại $\vec{x}_{l'} \rightarrow \vec{x}_l$ chỉ phụ thuộc duy nhất vào sự chênh lệch năng lượng $\delta\mathcal{H} = \mathcal{H}(\vec{x}_{l'}) - \mathcal{H}(\vec{x}_l)$.

$$\frac{W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'})}{W(\vec{x}_{l'} \rightarrow \vec{x}_l)} = \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{H}}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

Từ việc sử dụng phương trình chủ Monte Carlo, thì ta có thể tính được xác suất chuyển trạng thái có dạng:

$$W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}) = \begin{cases} \frac{1}{\tau_S} \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{H}}{k_B T}\right) & \text{nếu } \delta\mathcal{H} > 0, \\ \frac{1}{\tau_S} & \text{trong các trường hợp khác.} \end{cases} \quad (2.26)$$

trong đó τ_S là một hệ số tùy ý, có thể được chọn làm đơn vị (Sau này, trong động lực học Monte Carlo, hệ số này được chọn làm đơn vị của "thời gian Monte Carlo" và W là "xác suất chuyển trạng thái trong 1 đơn vị thời gian"). Từ đây ta có thể tìm được trình tự các trạng thái $\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'} \rightarrow \vec{x}_{l''} \dots$ được quyết định với sự trợ giúp của hàm phân bố xác suất $P(\vec{x}_l)$ và hàm phân bố xác suất cân bằng $P_{eq}(\vec{x}_l)$. Một ví dụ chúng ta hay gặp là một hệ nhiều chuỗi Markov song song nhau, và

trong đó có N_r hệ ở trạng thái r , N_s hệ ở trạng thái s , ... và giả sử $\mathcal{H}(\vec{x}_r) < \mathcal{H}(\vec{x}_s)$. Sử dụng các số ngẫu nhiên, ta có thể thiết kế được sự dịch chuyển trạng thái $\vec{x}_r \rightarrow \vec{x}_s$, và nếu chúng ta bỏ qua sự chênh lệch năng lượng $\delta\mathcal{H} = 0$, thì xác suất chuyển trạng thái trong các dịch chuyển này có tính đối xứng $W_{\delta\mathcal{H}=0}(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}) = W_{\delta\mathcal{H}=0}(\vec{x}_{l'} \rightarrow \vec{x}_l)$. Khi đó tổng số dịch chuyển từ trạng thái \vec{x}_r đến \vec{x}_s trong bước này của chuỗi Markov là:

$$\begin{aligned} N_{r \rightarrow s} &= N_r W(\vec{x}_r \rightarrow \vec{x}_s) \\ &= N_r W_{\mathcal{H}=0}(\vec{x}_r \rightarrow \vec{x}_s) \exp\left[-\frac{\mathcal{H}(\vec{x}_s) - \mathcal{H}(\vec{x}_r)}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad (2.27)$$

Trong khi đó số dịch chuyển ngược lại là:

$$N_{s \rightarrow r} = N_s W(\vec{x}_s \rightarrow \vec{x}_r) = N_s W_{\mathcal{H}=0}(\vec{x}_r \rightarrow \vec{x}_s) \quad (2.28)$$

Vậy số dịch chuyển thực tế $\Delta N_{s \rightarrow r}$ được tính bằng:

$$\begin{aligned} \Delta N_{s \rightarrow r} &= N_{r \rightarrow s} - N_{s \rightarrow r} \\ &= N_r W_{\mathcal{H}=0}(\vec{x}_r \rightarrow \vec{x}_s) \left(\frac{\exp[\mathcal{H}(\vec{x}_s)/k_B T]}{\exp[\mathcal{H}(\vec{x}_r)/k_B T]} - \frac{N_s}{N_r} \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

2.3.6 Thuật toán Metropolis: thuật toán lật đơn spin

Thuật toán Metropolis được sử dụng để tính toán các giá trị trung bình có chú ý đến sự đóng góp của các số hạng. Ý tưởng chính của thuật toán Metropolis là sử dụng các thành phần là các cấu hình được xây dựng từ chuỗi Markov liên tục của các trạng thái sao cho xác suất chuyển trạng thái khi cấu hình cân bằng được viết dưới dạng:

$$W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}) = \min\left(1, \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{H}}{k_B T}\right)\right) \quad (2.30)$$

trong đó trạng thái x_l xảy ra với xác suất được tính bởi công thức (2.22).

Như vậy ta nhận thấy rằng xác suất chuyển trạng thái này sang trạng thái kia sẽ phụ thuộc vào chênh lệch năng lượng của hai trạng thái. Hay nói một cách đơn giản hơn, điều đó cho biết rằng nếu năng lượng ở cấu hình sau nhỏ hơn ở cấu hình đầu, thì xác suất chuyển trạng thái là 100%, nhưng nếu cấu hình sau có năng lượng lớn hơn cấu hình

đầu thì xác suất chuyển trạng thái chỉ là $W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'}) = \exp\left(-\frac{\delta\mathcal{H}}{k_B T}\right)$.

Từ đó, Metropolis và các cộng sự [25] đã đề xuất ra một phương pháp để lấy mẫu, được gọi là thuật toán Metropolis, thuật toán này được mô tả gồm các bước như sau:

1. Chọn ngẫu nhiên 1 spin trên lưới.
2. Lật spin đó. (Đây là một sự dịch chuyển từ trạng thái l đến trạng thái l').
3. Tạo ra một số ngẫu nhiên r với phân bố đều trong khoảng $[0, 1]$, rồi xét các trường hợp: nếu $r \leq W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'})$, cấu hình được chấp nhận, khi đó cấu hình $\vec{x}_{l'}$ là cấu hình tiếp theo xuất hiện ở chuỗi Markov; nếu $r > W(\vec{x}_l \rightarrow \vec{x}_{l'})$, cấu hình bị phủ nhận, khi đó hệ vẫn duy trì cấu hình \vec{x}_l , cấu hình tiếp theo xuất hiện ở chuỗi Markov giống cấu hình cũ.

Việc làm tuần tự 3 bước này được gọi là một bước Monte Carlo, điều này nghĩa là ta chỉ quan tâm đến 1 spin. Sau khi xem xét qua N spin trên toàn mạng ta có một lần quét Monte Carlo (Monte Carlo sweep - MCS). Tại trạng thái cuối cùng của một MCS, trạng thái của các spin sẽ được ghi lại, từ đó ta có thể tính được các đại lượng vật lý thống kê để tìm cách mô tả được các tính chất vật lý của hệ.

Chương 3

Nghiên cứu chuyển pha nematic trong tinh thể lỏng

3.1 Mô hình lý thuyết

Trong phần này ta xem xét hệ tinh thể lỏng tương tác theo mô hình Potts linh động 6 trạng thái trên mạng tinh thể lập phương. Trong đó mỗi phân tử được đặc trưng bằng vector momen spin \vec{s} , các phân tử không lấp đầy hoàn toàn một mạng tinh thể kích thước $N_L = N_1 \times N_2 \times N_3$, hệ số lấp đầy được gọi là nồng độ, được định nghĩa bằng tỉ số giữa số phân tử tinh thể lỏng và số nút mạng tinh thể $\left(c = \frac{N_S}{N_L} = \frac{N_S}{N_1 \times N_2 \times N_3}\right)$.

Trong mô hình này ta xét tương tác chính trong hệ là tổng hợp của tương tác trao đổi và tương tác Lennard – Jones, trong đó tại các nút mạng không có phân tử thì các số hạng liên quan đến tương tác giữa phân tử ấy với các phân tử khác bằng 0. Lúc này Hamiltonian của hệ được viết dưới dạng:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_P + \mathcal{H}_{L-J} \quad (3.1)$$

Trong đó Hamiltonian của tương tác trao đổi có dạng:

$$\mathcal{H}_P = -J_0 \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} - J_1 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} - A_z \sum_i S_{\sigma_i}^z \quad (3.2)$$

trong đó σ_i và σ_j là các cấu hình spin của các nguyên tử thứ i và j , số hạng thứ nhất thì tổng được lấy trên các nguyên tử lân cận gần nhất, số hạng thứ 2 được lấy tổng trên các nguyên tử lân cận của lân cận gần nhất. δ là delta Kronecker, còn J_0 và J_1 là tương tác trao đổi giữa các nguyên tử và được chọn sao cho tương tác giữa các nguyên tử lân cận gần nhất là phản sắt từ ($J_0 < 0$) và sắt từ đối với các nguyên tử

kế lân cận gần nhất ($J_1 > 0$). Số hạng cuối cùng được lấy trên tất cả các nguyên tử, nó biểu thị sự dị hướng của phân tử dọc theo trục z . Ở mỗi trạng thái σ_i được liên kết với vector chuẩn hóa 3 chiều \vec{S}_{σ_i} , trong đó $S_{\sigma_i}^z$ là thành phần theo phương z của trạng thái σ_i .

Thành phần còn lại là Hamiltonian ứng với thế năng Lennard – Jones:

$$\mathcal{H}_{L-J} = U_0 \sum_{i,j} \left[\left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (3.3)$$

Trong đó ở đây $r_0 = a$ là hằng số mạng tinh thể, $r_{i,j}$ là khoảng cách giữa hai phân tử i và j .

Trong hệ này, do số phân tử không bằng số nút mạng, một phân tử có thể di chuyển từ 1 nút mạng đến một nút mạng còn trống dưới hiệu ứng tương tác trao đổi với các phân tử lân cận gần nhất ở nhiệt độ T . Ở đó nồng độ phân tử $c = \frac{N_S}{N_L}$ phải nhỏ hơn 1 để trong hệ xuất hiện sự thay đổi vị trí này. Ngoài ra chúng ta sử dụng điều kiện biên tuần hoàn để duy trì số lượng phân tử và tạo ra thế tuần hoàn theo phương x và y .

Trong quá trình mô phỏng, chúng ta tạo ra vị trí và hướng của các nguyên tử một cách ngẫu nhiên trong mạng, sau đó chúng ta thay đổi vị trí và hướng mỗi phân tử trong cùng thời gian bằng việc sử dụng thuật toán Metropolis, áp dụng cho trạng thái cũ và mới của mỗi nguyên tử. Vị trí mà một phân tử sẽ di chuyển đến là một nút trống gần nó trong mạng lập phương với một xác suất được tính toán trước. Vị trí của mỗi phân tử được quyết định chỉ bởi tương tác với các phân tử lân cận tại nhiệt độ cho trước T . Chúng ta bắt đầu từ một cấu hình ngẫu nhiên, được gọi là pha mất trật tự, sau đó ta làm lạnh chậm hệ với một vi phân của nhiệt độ T .

Trong mô phỏng, chúng ta sử dụng một lượng lớn số phép tính Monte Carlo đối với mỗi phân tử của hệ trước khi tính trung bình các đại lượng vật lý. Ta tính năng lượng tổng quát, nhiệt dung riêng, các tham số trật tự và sự biến thiên của chúng (đại lượng, sự thăng giáng của nó), các trung bình nhiệt động và hệ số khuếch tán của chúng.

3.2 Các đại lượng quan trọng: năng lượng, nhiệt dung, độ từ hóa và độ cảm từ

Đại lượng thường được quan tâm để xem xét quá trình chuyển pha của hệ là năng lượng tự do. Năng lượng này bao gồm tất cả các năng

lượng tương tác của các thành phần trong hệ. Tùy thuộc vào các tương tác và số phân tử trong hệ mà ta xem xét được năng lượng tự do trong hệ. Trong quá trình chuyển pha, lượng năng lượng chênh lệch giữa năng lượng tự do của 1 đơn vị khối lượng vật chất giữa hai pha là nhiệt chuyển pha của hệ.

Nhiệt dung riêng đẳng tích là đại lượng đặc trưng cho phản ứng của vật thể khi chịu tác động của nguồn nhiệt ngoài trong điều kiện thể tích không đổi. Đại lượng này được định nghĩa bằng:

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (3.4)$$

Trong vật lý cổ điển, từ trường H của dòng điện I chạy trong vòng dây bán kính r là $H = \frac{I}{2\pi r}$ (định luật Biot – Savart). Cảm ứng từ \vec{B} là đại lượng xác định từ trường do cảm ứng điện từ theo định luật Faraday $\nabla \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$. Trong chân không mối liên hệ giữa từ trường và cảm ứng từ là $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, trong đó $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} (T \cdot A^{-1} \cdot m)$ được gọi là độ từ thẩm của chân không.

Trong vật liệu từ, người ta đưa vào độ nhiễm từ hay độ từ hóa, hoặc từ độ được định nghĩa như mật độ moment từ vật liệu. Đơn vị của M cũng là Tesla. Khi đó cảm ứng từ có dạng:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} \quad (3.5)$$

Mối liên hệ giữa độ từ hóa và từ trường có thể được biểu diễn dưới dạng:

$$\vec{M} = \chi \mu_0 \vec{H} \quad (3.6)$$

Đại lượng χ được gọi là độ cảm từ hay hệ số từ hóa. Đơn vị của χ là Henri/met (H/m). Độ cảm từ đặc trưng cho phản ứng của vật liệu khi có từ trường ngoài. Về mặt lý thuyết, có thể tính độ cảm từ bằng cách lấy đạo hàm bậc 2 của năng lượng tự do F theo từ trường ngoài H :

$$\chi = -\frac{\partial^2 F}{\partial H^2} \quad (3.7)$$

Dựa vào độ cảm từ người ta phân loại các vật liệu từ. Các vật liệu có thể là sắt từ, phản sắt từ, ferrit từ, thuận từ hoặc nghịch từ.

Trong mô phỏng này, tất cả tương tác trong hệ là tương tác trao đổi và tương tác Lennard - Jones, nên Hamilton của hệ được viết dưới dạng: $H = H_P + H_{L-J}$.

Trong vật lý thống kê, bằng cách sử dụng các kết quả mô phỏng, là các đại lượng rời rạc, ta thu được năng lượng của hệ:

$$E = -J_0 \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} - J_1 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} - A_z \sum_i S_{\sigma_i}^z + U_0 \sum_{i,j} \left[\left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{i,j}} \right)^6 \right] \quad (3.8)$$

Trong đó biểu thức chi tiết của các Hamiltonian này được lấy như ở phần trên.

Nhiệt dung riêng được định nghĩa [27]:

$$C_V = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (3.9)$$

Độ từ hóa M đối với toàn mạng được định nghĩa:

$$M = \frac{1}{q-1} \left[\frac{q}{N} \max_{j \in [1,q]} \left(\sum_{i=1}^N \delta_{\sigma_j, \sigma_i} \right) - 1 \right] \quad (3.10)$$

Trong đó N là tổng số phân tử, trong đó tổng được lấy trên tất cả toàn mạng. Ta có thể dễ thấy khi tất cả các phân tử có một phương thì $M = 1$, trong đó trong một hệ mất trật tự hoàn toàn, trong đó có 6 hướng sắp xếp có số lượng tương đương nhau, điều này làm cho tổng sẽ có giá trị là N/q , điều đó làm cho $M = 0$.

Độ cảm từ được tính toán bằng việc sử dụng các giá trị độ từ hóa [28] và tính được theo hệ thức:

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T}. \quad (3.11)$$

3.3 Thuật toán Metropolis cho mô hình Potts linh động

Chúng ta sẽ sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo để tính độ từ hóa tại nhiệt độ T , sau đó tính các giá trị trung bình $\langle M^2 \rangle$ và $\langle M \rangle$. Kết thúc quá trình mô phỏng, ta sử dụng công thức (3.11) để tính χ . Trong phép mô phỏng này, ta sử dụng các tính toán cho 40 điểm nhiệt độ từ 1 đến 3 trong các quá trình đun nóng chậm và làm lạnh chậm.

Từ việc quan sát các đỉnh của đồ thị χ theo T để xác định nhiệt độ chuyển pha.

Thuật toán Metropolis cho mô hình Potts linh động được mô tả như sau:

- Chúng ta lựa chọn một spin ngẫu nhiên S_i của cấu hình C_k bất kì.
- Ta xác định số lượng chỗ trống N_f xung quanh vị trí đó.
 - Nếu $N_f = 0$ spin đó không di chuyển.
 - Nếu $N_f \neq 0$ spin đó có thể nhảy sang vị trí ngẫu nhiên đang trống và tạo ra cấu hình tạm thời C_m .
- Tính chênh lệch năng lượng $\Delta E = E(C_m) - E(C_k)$.
 - Nếu $\Delta E \leq 0$ cấu hình thử được chấp nhận, cấu hình mới được cập nhật: $C_{k+1} = C_m$.
 - Nếu $\Delta E > 0$ tạo số ngẫu nhiên r nằm trong khoảng $[0, 1]$.
 - Nếu $r \leq e^{k_B T \Delta E}$, chấp nhận cấu hình thử, ta cập nhật cấu hình $C_{k+1} = C_m$.
 - Nếu $r > e^{k_B T \Delta E}$, cấu hình thử không được chấp nhận, ta sẽ tạo cấu hình ngẫu nhiên mới và lặp lại việc tính năng lượng.

Đến đây, sử dụng phần mềm Fortran để mô phỏng đường biểu diễn năng lượng, nhiệt dung riêng, độ từ hóa và độ cảm từ của hệ theo thời gian theo các bước như sau:

1. Khởi động phần mềm Fortran.
2. Mở 1 file để thực hiện các lệnh:
 - (a) Nhập các dữ liệu đầu vào: khoảng nhiệt độ ($T_{min} = 1.0$; $T_{max} = 3.0$), số điểm chia nhiệt độ (40), kích thước hệ ($N_1 = N_2 = \frac{N_3}{c} = N$), nồng độ hạt ($c = 50\%$), các đặc trưng của Hamiltonian trao đổi ($J_0 = -0,5$; $J_1 = 1$; $A_z = 0,1$), Hamiltonian tương tác Lennard - Jones ($U_0 = 1$; $r_0 = a = 1$), số bước Monte Carlo ($MCS = 2.10^6$).
 - (b) Tạo ra trạng thái bao gồm các nút mạng có phân tử.
 - (c) Chọn một spin ngẫu nhiên, sau đó tính số lượng vị trí trống N_f . Nếu $N_f = 0$ thì spin đó không dịch chuyển, nếu $N_f \neq 0$ thì spin đó nhảy sang vị trí ngẫu nhiên đang trống và thay đổi trạng thái.

- (d) Tính năng lượng của hệ tại cấu hình đang xét và cấu hình ngẫu nhiên mà spin có thể dịch chuyển đến, từ đó tính được chênh lệch năng lượng ΔE .
- (e) Chọn 1 số ngẫu nhiên giữa 0 và 1, nếu số được chọn nhỏ hơn xác suất chuyển dời qua tính toán thì chúng ta chấp nhận cấu hình đó, sau đó thay thế cấu hình đó vào cấu hình dùng để xem xét trong lần quét tiếp theo, còn lại ta tiếp tục trạng thái của spin thay đổi một cách ngẫu nhiên, từ đó tính lại năng lượng và thực hiện lại việc so sánh.
- (f) Do các liên kết của các phân tử ở rìa mạng không thể bị treo lơ lửng và số các phân tử được bảo toàn, nên ta lựa chọn điều kiện biên tuần hoàn để tính toán các tương tác trong hệ.
- (g) Thực hiện một số lượng đủ nhiều bước Monte Carlo và lấy trung bình tại các giá trị xác định của nhiệt độ, từ đó tính cho các nhiệt độ khác nhau để xây dựng được các giá trị của các đại lượng theo năng lượng, nhiệt dung riêng, độ từ hóa, độ cảm từ theo nhiệt độ.

3.4 Kết quả mô phỏng

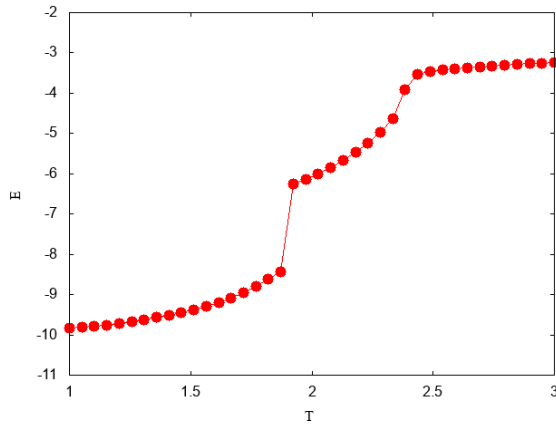
3.4.1 Các đại lượng vật lý thống kê đối với chuyển pha cấu trúc vật liệu tinh thể lỏng ở pha nematic

Ở phần này, tôi sẽ trình bày kết quả mô phỏng cho các đại lượng quan trọng trong quá trình xét sự chuyển pha. Hình vẽ 3.1 mô tả sự phụ thuộc của năng lượng, nhiệt dung riêng, độ từ hóa và độ cảm từ theo nhiệt độ. Chúng ta sẽ quan sát các đồ thị các đại lượng quan trọng của mô hình khi tham số kích thước mạng $N = 10$.

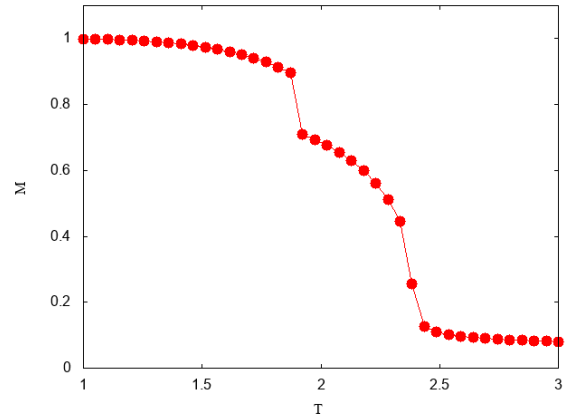
Kết quả mô phỏng cho nhiệt dung riêng và độ cảm từ có 1 đỉnh nhọn tại nhiệt độ $T_2 \approx 2,4$ và đỉnh nhọn này có vị trí giống nhau đối với hai đại lượng, đây là biểu hiện của chuyển pha loại 2 từ pha N (pha nematic) sang pha F (pha sắt từ). Đồ thị năng lượng cho thấy rằng ở đây không xuất hiện nhiệt chuyển pha.

Đỉnh thứ hai trong hai đồ thị này là một đỉnh tù tại nhiệt độ $T_1 \approx 1,8$, đỉnh này tương ứng với việc chuyển pha loại 1 từ pha tinh thể rắn sang pha nematic, đây là chuyển pha cấu trúc, sự gián đoạn trong đồ thị năng lượng E theo nhiệt độ T mô tả rằng chúng ta cần phải có một năng lượng để chuyển pha trong bài toán này.

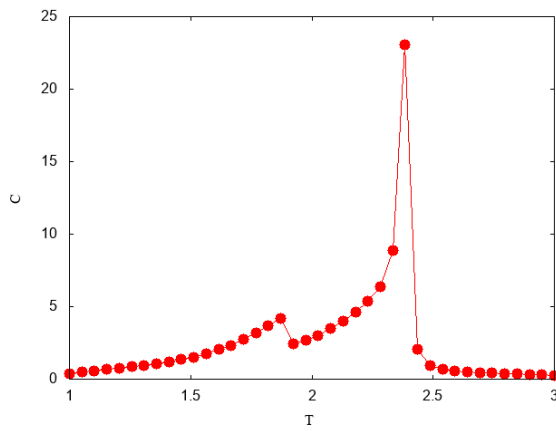
Để hình dung rõ nét hơn sự thay đổi cấu trúc của tinh thể lỏng trong



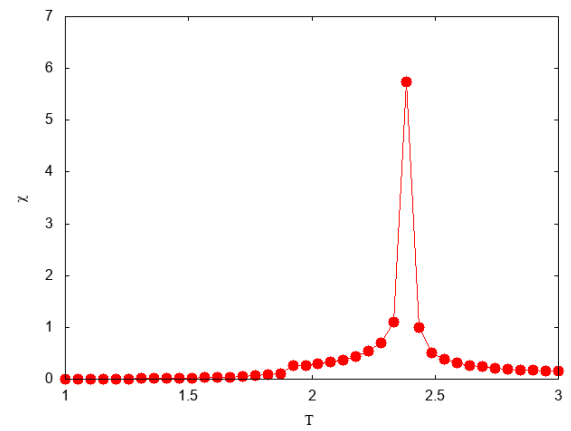
(a) E - T



(b) M - T

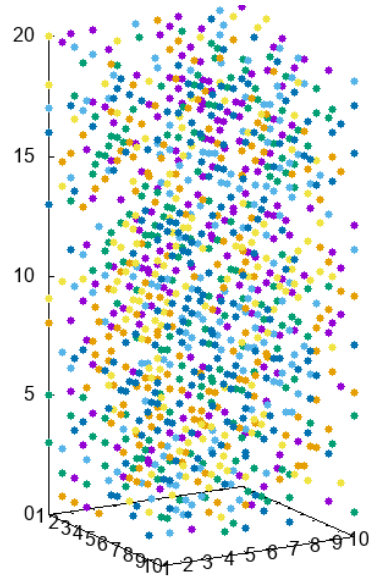


(c) C - T

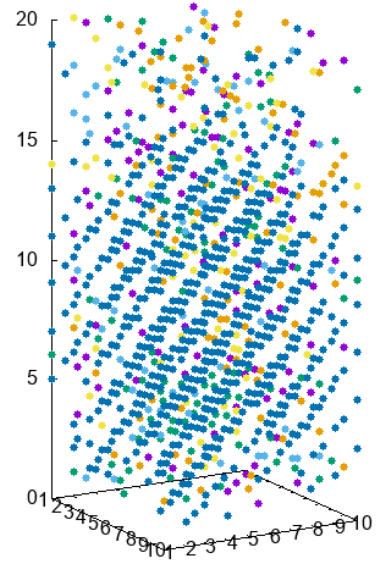


(d) χ - T

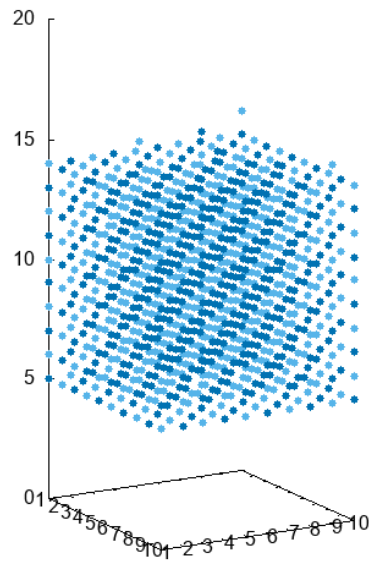
Hình 3.1: Đồ thị các sự phụ thuộc đại lượng vật lý thống kê theo nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$.



(a) $T = 2, 90.$



(b) $T = 2, 17.$



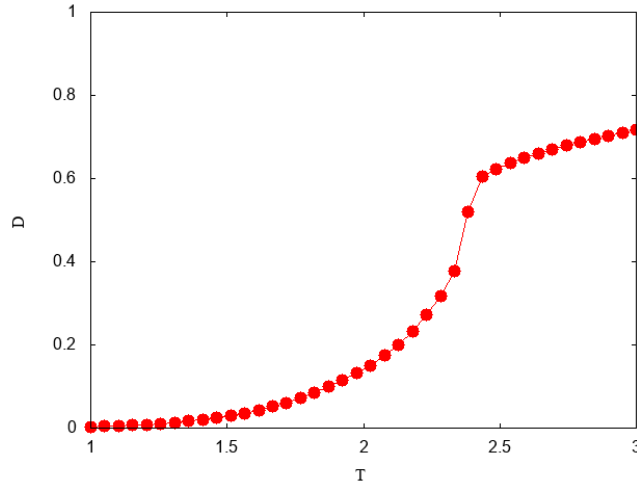
(c) $T = 1, 1.$

Hình 3.2: Ảnh mô phỏng vị trí và spin các hạt tại các nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$.

quá trình làm lạnh chậm, chúng tôi cũng đã vẽ lại ảnh mô phỏng vị trí và spin các hạt tại một số nhiệt độ tương ứng tại nhiệt độ cao ($T = 2, 90$ - đơn vị của nhiệt độ ở đây là J/k_B), nhiệt độ trung bình ($T = 2, 17$ - nhiệt độ sau chuyển pha cấu trúc và trước chuyển pha sắt từ) và nhiệt độ thấp ($T = 1, 1$) như hình vẽ 3.2. So sánh các kết quả này với kết quả tính được bởi nhóm nghiên cứu của Aurelien Bailly-Reyre và Hung T.Diep [26], tôi nhận thấy tác động của thế Lennard - Jones lên các phân tử trong quá trình chuyển pha. Điều kiện so sánh là tương tác giữa các phân tử lân cận gần nhất là tương tác phản sắt từ, còn tương tác giữa các phân tử lân cận tiếp theo là tương tác sắt từ; ngoài ra các hệ được làm lạnh chậm, các hệ đều có một thành phần tương tác bất đẳng hướng theo phương z .

Trường hợp Hamiltonian không gồm thế năng Lennard - Jones, thì khi hạ nhiệt độ, nếu các phân tử có đủ "không gian" để chúng thay đổi vị trí, chúng sẽ dần dần phân bố đều trong toàn mạng, phân bố tại các vị trí cách nhau một nút mạng, như vậy các phân tử sẽ tồn tại định hướng song song, như vậy các phân tử lúc này sẽ có trật tự định hướng tầm xa. Lúc này trong hệ xảy ra sự chuyển pha từ chất lỏng qua nematic. Tuy nhiên, khi xuất hiện thế năng Lennard - Jones thì khi hạ nhiệt độ, các phân tử sẽ tập trung thành một khối ở trung tâm của mạng. Đây là quá trình chuyển pha thể lỏng đẳng hướng - nematic - thể rắn. Khi này các phân tử phân bố trên các nút mạng lân cận gần nhất nhau sẽ định hướng đối song nhau. Điều này xuất hiện do đặc điểm của hàm thế Lennard - Jones, hàm này sẽ đạt giá trị cực tiểu tại $r = a$ với a là hằng số mạng, xung quanh vị trí đó do tính chất của hàm thế là hàm bậc cao (bậc 6 và bậc 12) của khoảng cách nên "lực" hồi phục tác dụng lên các phân tử sẽ tương đối lớn, cường độ thế năng này cũng có bậc tương tự như thế trao đổi, nên tác dụng tổng hợp của chúng sẽ làm cho hệ phân tử tập trung ở các nút mạng lân cận nhau, và spin đối song như hình vẽ mô phỏng. Khi hệ ở nhiệt độ thấp, ta nhận thấy rằng các phân tử đã nằm ở vị trí tương đối ổn định, qua việc hạ nhiệt độ thì không có sự thay đổi vị trí quá nhiều, hệ lại có trật tự tầm xa, khi đó hệ ở pha tinh thể (crystal). Như vậy, ta nhận thấy vai trò của thế Lennard - Jones, nguyên nhân chính giúp cho hệ có khả năng đông đặc lại thành tinh thể. Tính chất của loại thế này là đạt cực tiểu tại $r = r_0$, cho nên tại các khoảng cách xa, các phân tử có xu hướng hút nhau, lực hút này sẽ đóng vai trò đáng kể so với động năng chuyển động nhiệt khi nhiệt độ thấp, do vậy hệ sẽ có xu hướng gắn kết với nhau lại thành một khối khi nhiệt độ hệ giảm xuống.

Hình vẽ 3.3 mô tả đồ thị độ linh động của phân tử theo nhiệt độ.



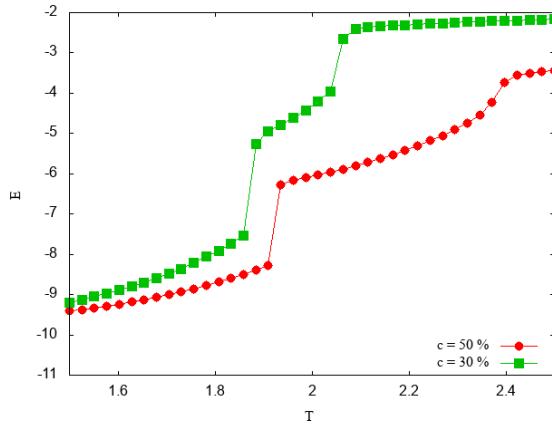
Hình 3.3: Đồ thị sự phụ thuộc độ linh động theo nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$.

Các thông tin từ hình vẽ cho thấy rằng ở nhiệt độ thấp thì độ linh động của phân tử thấp hơn, thậm chí tại có thể về 0, điều này mô tả rằng các phân tử gần như không thay đổi vị trí tại nhiệt độ này, điều này kết hợp cùng với hình ảnh mô tả vị trí các hạt chỉ ra rằng các phân tử ở nhiệt độ này tồn tại ở thể rắn.

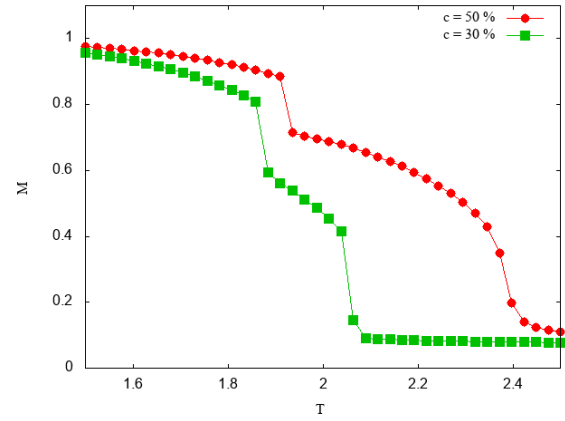
Như vậy, với việc thêm vào thế năng Lennard - Jones, so sánh với các kết quả từ [26], ta nhận thấy vai trò của thế năng này. Khi ta hạ nhiệt độ, trong mô phỏng, ta nhận thấy hai điểm chuyển pha. Chuyển pha thứ nhất là chuyển pha từ chất lỏng đẳng hướng sang tinh thể lỏng nematic, chuyển pha thứ hai là chuyển pha từ tinh thể lỏng sang chất rắn tinh thể. Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả từ thực nghiệm. Vì lí do đó, từ đây về sau chúng tôi sử dụng thế năng Lennard - Jones để khảo sát quá trình chuyển pha của hệ nematic.

3.4.2 Sự thay đổi các đại lượng vật lý thống kê theo nồng độ hệ

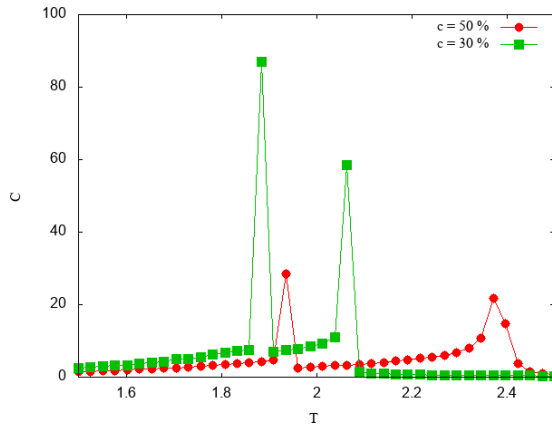
Khi xét sự ảnh hưởng của nồng độ lên tính chất của tinh thể lỏng, chúng tôi thu được một số kết quả mô tả trên hình 3.4. Cụ thể chúng tôi xem xét các trường hợp $c = 50\%$ và $c = 30\%$. Kết quả mô phỏng chỉ ra rằng, nếu xét hệ "loãng" hơn, khi đó hàm năng lượng sẽ cao hơn, các nhiệt độ chuyển pha (chuyển pha cấu trúc và chuyển pha nematic) sẽ gần nhau hơn, các đỉnh ở đồ thị nhiệt dung riêng cao hơn, khi đó nhiệt độ chuyển pha cấu trúc và chuyển pha nematic sẽ xảy ra ở gần nhau hơn. Có thể lý giải cho việc này là với nồng độ hạt loãng hơn thì các hạt sẽ nằm ở các vị trí xa nhau hơn, khi đó tương tác giữa chúng



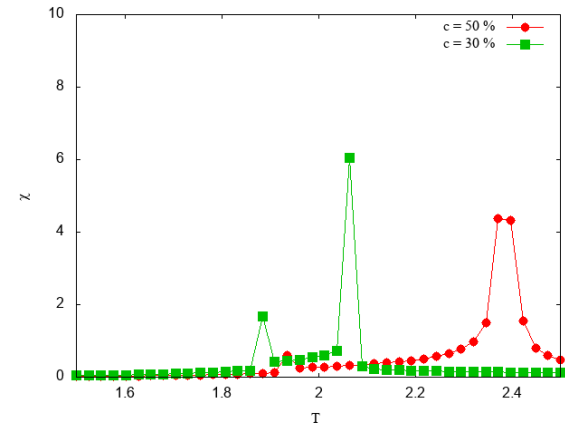
(a) E - T



(b) M - T



(c) C - T



(d) χ - T

Hình 3.4: Đồ thị sự phụ thuộc các đại lượng vật lý thống kê theo nhiệt độ. Đường màu đỏ: nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 20$. Đường màu xanh: nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 30\%$ với $N_L = 10 \times 10 \times 33$.

yếu đi, thế năng tương tác mang dấu âm nên hàm năng lượng cao hơn. Khi hạ nhiệt độ thì cùng với sự lại gần nhau của các phân tử thì tác dụng của tương tác trao đổi mới được kể đến và bắt đầu thể hiện vai trò của mình trong thế năng của hệ.

Ngoài ra khi giảm nồng độ của hệ, các tương tác trao đổi và tương tác Lennard - Jones sẽ có mối liên hệ với nhau nhiều hơn. Trong đó sự chuyển pha nematic khi nồng độ hệ càng nhỏ thì càng có xu hướng dịch chuyển từ chuyển pha loại 2 về loại 1. Nhiệt lượng cần cung cấp để chuyển pha ngày càng lớn. Như vậy với nồng độ đủ nhỏ, thì hai chuyển pha này sẽ có xu hướng lại gần nhau và nhập thành một.

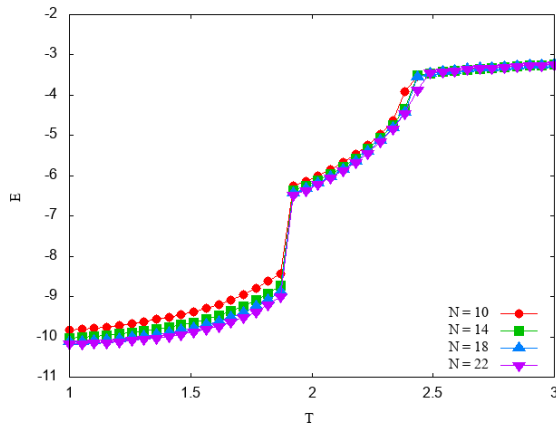
3.4.3 Sự thay đổi các đại lượng vật lý thống kê theo kích thước hệ

Tiếp đây chúng tôi vẽ đồ thị các đại lượng năng lượng, độ từ hóa, nhiệt dung riêng và độ cảm từ theo nhiệt độ T đối với các mạng có $N = 10, 14, 18$ và 22 . Qua hình vẽ 3.5 tôi nhận thấy rằng khi tăng kích thước hệ lên thì năng lượng của hệ giảm xuống, nhiệt độ tại thời điểm xảy ra các chuyển pha dần tăng lên, các đỉnh chuyển pha trong các đồ thị nhiệt dung riêng và độ cảm từ dần dịch chuyển về phía nhiệt độ cao hơn, các đỉnh này cũng có độ cao lớn hơn khi nhiệt độ tăng.

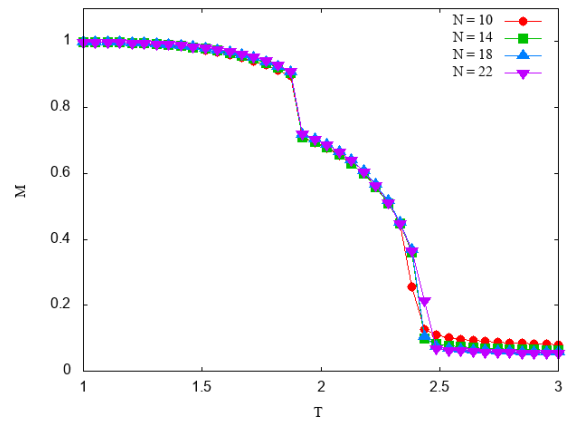
Tuy nhiên trên thực tế thì số hạt nhỏ như chỉ có ý nghĩa trên mô hình và không có ý nghĩa thực tế. Giới hạn các đại lượng mô phỏng để có ý nghĩa trên thực tế là $N \rightarrow \infty$. Khi số hạt tăng lên, nhiệt độ chuyển pha tăng lên đến một giá trị cụ thể T_∞ . Hàm này có dạng:

$$T_C(N) = T_C(\infty) + \frac{A}{N^\alpha} \quad (3.12)$$

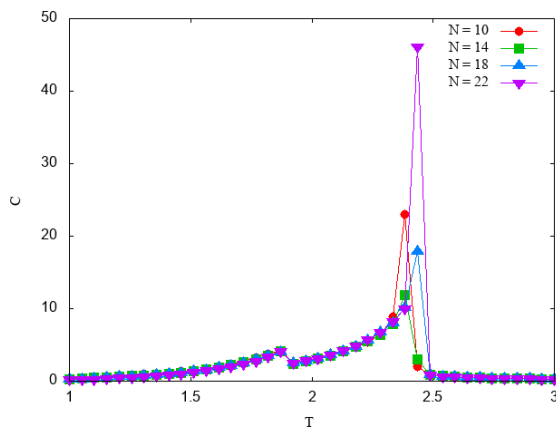
Ở đây A và α là hằng số. Các hiệu ứng kích thước chi tiết, quy luật biến thiên của các đại lượng vật lý đặc trưng của hệ theo kích thước đã được thảo luận trong [29] và [30].



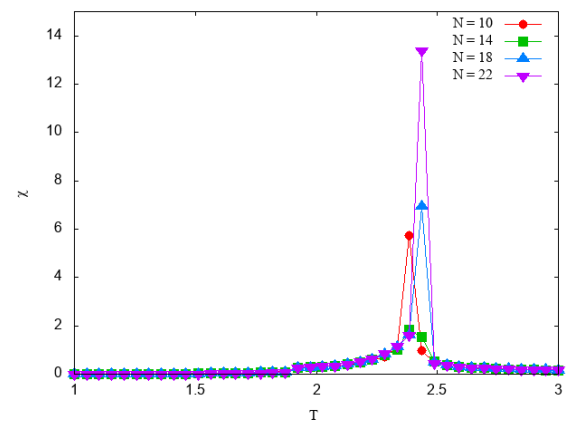
(a) E - T



(b) M - T



(c) C - T



(d) χ - T

Hình 3.5: Đồ thị sự phụ thuộc các đại lượng vật lý thống kê theo nhiệt độ. Nồng độ spin $c = \frac{N_s}{N_L} = 50\%$ với $N_L = N \times N \times 2N$ với $N = 10, 14, 18, 22$.

Kết luận và kiến nghị

Với mục tiêu khảo sát quá trình chuyển pha nematic trong tinh thể lỏng, đề tài đã được thực hiện và thu được một số kết quả sau:

Chúng tôi đã sử dụng tương tác trao đổi và thế năng Lennard - Jones trong Hamiltonian của hệ 6 trạng thái của tinh thể lỏng ở pha nematic và mô hình hóa hệ phân tử sử dụng mô hình Potts linh động. Trong đó tương tác trao đổi có dạng phản sắt từ với tương tác các phân tử lân cận gần nhất và tương tác sắt từ đối với các tương tác phân tử lân cận tiếp theo. Từ đó sử dụng mô phỏng Monte Carlo để khảo sát năng lượng, nhiệt dung, độ từ hóa và độ cảm từ theo nhiệt độ trong quá trình làm lạnh chậm tinh thể lỏng. Từ những kết quả đó tìm hiểu về quá trình và tính chất của những chuyển pha trong tinh thể lỏng.

Các kết quả mô phỏng đã chỉ ra 2 quá trình chuyển pha, một chuyển pha loại 1 và một chuyển pha loại 2 xuất hiện trong quá trình làm lạnh chậm hệ. Các tham số của quá trình chuyển pha này thay đổi theo nồng độ và kích thước mạng. Khi làm lạnh chậm, hệ sẽ chuyển từ pha đẳng hướng, các nguyên tử phân bố đều trong không gian đến pha tinh thể lỏng nematic, sau đó, khi tiếp tục làm lạnh, chúng sẽ hóa rắn tại nhiệt độ thấp. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm tìm ra tinh thể lỏng.

Các kết quả trong bài [26] chỉ ra rằng với việc chỉ sử dụng tương tác trao đổi, trong hệ tinh thể lỏng chỉ xuất hiện một chuyển pha (chuyển pha loại 2 với nematic và loại 1 với smectic), tuy nhiên với việc thêm vào tương tác Lennard - Jones, các kết quả mô phỏng đã chỉ rõ sự xuất hiện của 2 điểm chuyển pha, cho chúng ta kết quả gần hơn với thực nghiệm. Do vậy sự mở rộng này là có cơ sở và có thể được tiếp tục sử dụng trong các mô phỏng tiếp theo.

Tinh thể lỏng là loại vật liệu có cấu trúc phức tạp, tuy nhiên nó lại có nhiều ứng dụng trong thực tế. Tìm hiểu về các tính chất của tinh thể lỏng là một lĩnh vực thu hút nhiều sự chú ý của các nhà nghiên cứu. Mô hình được xét trong bài toán này là mô hình tinh thể lỏng tương tác với nhau qua tương tác trao đổi giữa các spin và thế năng tương tác Lennard - Jones. Tiếp tục hướng nghiên cứu, chúng tôi sẽ mở rộng tìm

hiểu về quá trình chuyển pha này dưới tác dụng của nhiều loại tương tác khác ở quy mô nguyên tử. Từ đó so sánh và giải thích được các kết quả thực nghiệm của các nhóm tiến hành nghiên cứu chuyển pha cấu trúc trong tinh thể lỏng ở pha nematic.

Tài liệu tham khảo

- [1] Reinitzer F, 1888, *Liq. Cryst.* 5, 7 – 18 (được dịch từ bản tiếng Đức của cùng tác giả trên *Monatsh. Chem.* 1888, **9**, 421 – 441).
- [2] Lehmann O, 1889, Über fließende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **4**, 462–72.
- [3] Gray GW, 1962, Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals, *Academic Press*.
- [4] Gârlea IC, Mulder BM, 2017, The Landau-de Gennes approach revisited: A minimal self-consistent microscopic theory for spatially inhomogeneous nematic liquid crystals, *J. Chem. Phys*, **147**, 244505.
- [5] Chu, KC, McMillan WL, 1977, Unified Landau theory for the nematic, smectic A, and smectic C phases of liquid crystals, *Phys. Rev. A*, **15**, 1181.
- [6] Luis M, Enrique V, Yuri M, 2014, Hard-body models of bulk liquid crystals, *J. Phys. Condens. Matter*, **26**, 463101.
- [7] Lebwohl PA, Lasher G, Nematic-Liquid-Crystal Order-A Monte Carlo Calculation, *Phys. Rev. A*, 1972, **6**, 426.
- [8] Fabbri U, Zannoni C, 1986, A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition, *Mol. Phys.*, **58**, 763–788.
- [9] Fabio Biscarini C, Chiccoli P, Pasini F, Semeria C, 1995, Phase diagram and orientational order in a biaxial lattice model: A Monte Carlo study, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 1803.
- [10] Wilson MR, 2005, Progress in computer simulations of liquid crystals, *Int. Rev. Phys. Chem.*, **24**, 421–455.
- [11] Paolo P, Claudio Z, Žumer S (Eds.), 2006, Computer Simulations of Liquid Crystals and Polymers: Proceedings of the NATO Advanced

Research Workshop on Computational Methods for Polymers and Liquid Crystalline Polymers, *Springer Science and Business Media*.

- [12] Paolo P, Claudio Z, (Eds.), 2000, Advances in the Computer Simulations of Liquid Crystals, *Springer Science and Business Media*.
- [13] Thanh NV, Hung TD, Phuong-Thuy NT, 2020, Statistical Physics Approach to Liquid Crystals: Dynamics of Mobile Potts Model Leading to Smectic Phase, Phase Transition by Wang–Landau Method, *Entropy*, **22**, 1232.
- [14] Ronning F, Helm T, Shirer KR, Bachmann MD, Balicas L, Chan MK, Ramshaw BJ, McDonald RD, Balakirev FF, Jaime M, Bauer ED, Moll PJ, 2007, Electronic in-plane symmetry breaking at field-tuned quantum criticality in CeRhIn₅, *Nature*, **548(7669)**, 313-317.
- [15] Gabriel JC, Camerel F, Lemaire BJ, Desvaux H, Davidson P, Batail P, 2001, Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets, *Nature*, **413(6855)**, 504-508.
- [16] Davidson P, Penisson C, Constantin D, Gabriel JP, 2018, Isotropic, nematic, and lamellar phases in colloidal suspensions of nanosheets, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **115 (26)**, 6662-6667.
- [17] Mitov M, 2017, Cholesteric liquid crystals in living matter, *Soft matter*, **13**, 4176-4209.
- [18] Papon P, Leblond J, Paul H.E. Meijer, Schnur SL, 2006, The physics of phase transition - concept and applications, *Springer*.
- [19] Fergason JL, 1968, Liquid crystal in nondestructive testing, *Applied Optics*, **7**, 1729-37.
- [20] Silva MC, Sotomayor J, Figueirinhas J, 2015, Effect of an additive on the permanent memory effect of polymer dispersed liquid crystal films, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **90(9)**, 1565–9.
- [21] da Silva MC, Figueirinhas JL, Sotomayor JC, 2016, Improvement of permanent memory effect in PDLC films using TX-100 as an additive, *Liquid Crystals*, **43(1)**, 124–30.

- [22] Uhlenbeck GE, Goudsmit S, 1926, *Naturwissenschaften*, **13**, 953; *Nature*, **117**, 264-5.
- [23] Mikhail ID (eds.), 2017, *Spin Physics in Semiconductors*, *Springer International Publishing*, 2-5.
- [24] Binder K, Heermann DW (auth.), 2019, *Monte Carlo simulation in Statistical Physics: An Introduction*, *Springer*.
- [25] Metropolis N, Rosenbluth AW, Rosenbluth MN, Teller AH and Teller E, 1953, Equation of state calculations by fast computing machines, *The journal of chemical physics*, **21(6)**, 1087.
- [26] Aurélien BR, Hung TD, 2020, Nematic and Smectic Phases: Dynamics and Phase Transition, *Symmetry*, **12**, 1574.
- [27] Gould H, Tobochnik J, 2010, *Statistical and Thermal Physics: With Computer Applications*, *PRINCETON; OXFORD: Princeton University Press*, 180-240.
- [28] Gould H, Tobochnik J, 2010, *Statistical and Thermal Physics: With Computer Applications*, *PRINCETON; OXFORD: Princeton University Press*, 241-307.
- [29] Barber MN, Domb C, Lebowitz JL, 1983, Finite-size scaling in phase transitions and tricritical phenomena, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, **8**, 146.
- [30] Bazavov A, Berg BA, and Dubey S, 2008, Phase transition properties of 3D Potts models, *Nuclear Physics*, **802(3)**, 421.