

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ PHƯƠNG THÚY

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CHUYỂN PHA SMECTIC - ISOTROPIC  
SỬ DỤNG TƯƠNG TÁC VI MÔ TRONG CẤU TRÚC TINH THỂ LỎNG

LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ

Hà Nội - 2024

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

---



**NGUYỄN THỊ PHƯƠNG THÚY**

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CHUYỂN PHA SMECTIC - ISOTROPIC  
SỬ DỤNG TƯƠNG TÁC VI MÔ TRONG CẤU TRÚC TINH THỂ LỎNG**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ VẬT LÝ**

**Chuyên ngành: Vật lý lý thuyết và vật lý toán  
Mã số chuyên ngành: 9440103**

**Xác nhận của Học  
viện Khoa học và  
Công nghệ**

**Người hướng dẫn 1**

**Người hướng dẫn 2**

**PGS. TS.  
NGÔ VĂN THANH**

**TS.  
NGUYỄN THỊ LÂM HOÀI**

**Hà Nội - 2024**

# Lời cam đoan

Tôi xin cam đoan luận án Tiến sĩ "**Nghiên cứu tính chất chuyển pha smectic - isotropic sử dụng tương tác vi mô trong cấu trúc tinh thể lỏng**" là công trình nghiên cứu khoa học của tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Ngô Văn Thanh và TS. Nguyễn Thị Lâm Hoài.

- Nội dung luận án không có sự sao chép tài liệu, công trình nghiên cứu của tác giả khác.
- Những tài liệu tham khảo được sử dụng trong luận án đã được trích dẫn và liệt kê trong mục Tài liệu tham khảo một cách rõ ràng, chi tiết.
- Những kết quả nghiên cứu trong luận án là hoàn toàn trung thực chưa được bất kì tác giả nào khác công bố trong các công trình khác.

Nếu không đúng như thông tin đã trình bày ở trên, tôi xin hoàn toàn chịu trách nhiệm.

*Hà Nội, ngày tháng năm 2024*  
Tác giả

**Nguyễn Thị Phương Thúy**

# Lời cảm ơn

Để hoàn thành luận án này, tôi xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới các thầy cô, anh chị đồng nghiệp, bạn bè và gia đình.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến lãnh đạo và giáo vụ Học viện Khoa học Công Nghệ, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện cho tôi được học tập và nghiên cứu để hoàn thành luận án này. Tôi xin gửi lời cảm ơn đến các giảng viên Khoa Vật Lý, Học viện Khoa học và Công nghệ đã giúp tôi trang bị thêm những kiến thức nền tảng quan trọng thuộc chuyên ngành nghiên cứu của mình.

Tôi xin gửi cảm ơn đến tập thể các thầy cô hướng dẫn đó là PGS. TS. Ngô Văn Thanh và TS. Nguyễn Thị Lâm Hoài.

Tôi muốn bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc nhất tới người hướng dẫn của tôi, PGS. TS. Ngô Văn Thanh vì sự hướng dẫn nhiệt tình, những lời khuyên và sự khích lệ trong suốt thời gian tôi hoàn thành luận án này. Điều này giúp tôi phát triển kỹ năng nghiên cứu của bản thân và thực sự hữu ích cho con đường nghiên cứu sau này của tôi.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn chân thành nhất đến Tiến sĩ Nguyễn Thị Lâm Hoài, đã luôn quan tâm giúp đỡ tôi rất nhiều, tận tình hướng dẫn tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi cũng xin gửi lời tri ân đến Giáo sư H. T. Diep (Đại học Cergy, Pháp), mặc dù do khoảng cách địa lý nhưng GS vẫn nhiệt tình, dành thời gian để giải đáp các câu hỏi tôi gặp phải trong quá trình viết luận án.

Tôi xin gửi lời cảm ơn tới Trung tâm Vật lý Quốc tế UNESCO đã hỗ trợ kinh phí nghiên cứu cho Nghiên cứu sinh.

Tôi xin gửi lời cảm ơn đến Hệ thống tính toán hiệu năng cao (HPC01 - VAST), giúp tôi thực hiện những bài toán nghiên cứu của mình.

Tôi xin cảm ơn các bạn đồng nghiệp Trần Sơn Tùng, Nguyễn Trọng Bảo Sơn cùng trong nhóm nghiên cứu đã cùng nhau làm việc nhóm, thảo luận, trao đổi,



đóng góp các ý kiến.

Tôi xin cảm ơn đồng nghiệp của tôi là chị Nguyễn Thị Vân Anh, chị là người đã động viên và hỗ trợ thường xuyên, giúp tôi biết cách cân bằng giữa công việc và cuộc sống.

Tôi cũng xin cảm ơn bạn Nguyễn Thị Hải Yến, là người bạn thân thiết, chia sẻ với tôi những khó khăn trong việc học tập và quá trình hoàn thiện luận án.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn gia đình, chồng tôi là anh Nguyễn Quang Minh, cùng con trai Nguyễn Minh An, đã gắn bó, hỗ trợ, là điểm tựa tuyệt vời cho tôi trong suốt thời gian tôi hoàn thành quá trình học tập và nghiên cứu.

*Hà Nội, ngày tháng năm 2024*

Tác giả

**Nguyễn Thị Phương Thúy**

# Mục lục

Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	iii
Danh mục các từ viết tắt	vi
Danh sách hình vẽ	vii
Mở đầu	1
<b>1 Tổng quan về tinh thể lỏng</b>	<b>7</b>
1.1 Giới thiệu về tinh thể lỏng . . . . .	7
1.2 Phân loại tinh thể lỏng . . . . .	8
1.3 Ứng dụng của tinh thể lỏng . . . . .	13
1.4 Tình hình nghiên cứu chuyển pha tinh thể lỏng . . . . .	15
1.5 Kết luận chương 1 . . . . .	21
<b>2 Mô hình và phương pháp mô phỏng</b>	<b>22</b>
2.1 Các mô hình spin . . . . .	22
2.2 Mô hình Potts linh động . . . . .	27
2.3 Phương pháp mô phỏng Monte Carlo . . . . .	30
2.3.1 Giới thiệu . . . . .	30
2.3.2 Thuật toán Metropolis . . . . .	31
2.3.3 Kỹ thuật biểu đồ . . . . .	33
2.3.4 Kỹ thuật Wang-Landau . . . . .	35
2.4 Kết luận chương 2 . . . . .	40
<b>3 Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts</b>	<b>41</b>

3.1	Giới thiệu chung . . . . .	41
3.2	Mô hình nghiên cứu . . . . .	46
3.3	Các đại lượng vật lý . . . . .	48
3.4	Khảo sát hiệu ứng kích thước . . . . .	50
3.5	Khảo sát chuyển pha theo nồng độ . . . . .	53
3.6	Sự ảnh hưởng của loại tương tác giữa các lớp . . . . .	74
3.7	Kết luận chương 3 . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts mở rộng</b>	<b>78</b>
4.1	Mô hình Potts mở rộng . . . . .	79
4.2	Khảo sát trường hợp $V_0 = 1.0$ . . . . .	79
4.3	Khảo sát trường hợp $V_0 = 0.85$ . . . . .	87
4.4	Khảo sát trường hợp $V_0 = 0.5$ . . . . .	94
4.5	Kết luận chương 4 . . . . .	102
	<b>Kết luận</b>	<b>104</b>
	<b>Những đóng góp mới của luận án</b>	<b>106</b>
	<b>Danh mục các công trình đã công bố</b>	<b>107</b>
	<b>Tài liệu tham khảo</b>	<b>108</b>

# Danh mục các từ viết tắt

Từ viết tắt	Từ tiếng Anh	Diễn giải
LC	Liquid Crystals	Tinh thể lỏng
LCD	Liquid crystal display	Màn hình tinh thể lỏng
LJ	Lennard-Jones	Lennard-Jones
Lyotropic LCs	Lyotropic Liquid crystals	Tinh thể lỏng Lyotropic
DOS	Density of state	Hàm mật độ trạng thái
MC	Monte Carlo	Monte Carlo
MCS	Monte Carlo Step	Số bước Monte Carlo
NN	Nearest Neighbours	Lân cận gần nhất
Thermotropic LCs	Thermotropic liquid crystals	Tinh thể lỏng Thermotropic
WL	Wang-Landau	Wang-Landau

# Danh sách hình vẽ

1	Các pha trạng thái của tinh thể lỏng thermotropic: (a) Pha nematic, (b) Pha smectic, (c) Pha cholesteric. Trong pha nematic, chỉ có các trục dài của các phân tử là gần như song song. Trong pha smectic, các trục dài của các phân tử song song và các phân tử sắp xếp trong các mặt phẳng. Cuối cùng, trong pha cholesteric, các phân tử được sắp xếp thành từng lớp, mỗi lớp được xoay đối với các lớp bên trên và bên dưới nó để tạo ra cấu trúc xoắn ốc. Trật tự phân tử tăng dần từ pha nematic sang pha smectic rồi đến pha cholesteric. . . . .	2
1.1	Minh họa cấu tạo hóa học phân tử tinh thể lỏng hình khuẩn que [34]. . . . .	8
1.2	Minh họa cấu tạo hóa học phân tử tinh thể lỏng hình đĩa dẹt [35].	9
1.3	Minh họa pha nematic bao gồm các phân tử có chung định hướng.	9
1.4	Pha smectic bao gồm các phân tử hình khuẩn que sắp xếp theo từng lớp phân tử. . . . .	10
1.5	Các cấu trúc pha smectic. (a) Pha smectic A, (b) Pha smectic B, (c) Pha smectic C [36]. . . . .	10
1.6	Mô phỏng cấu trúc pha chiral nematic (bên trái) và pha chiral smectic (bên phải). . . . .	11
1.7	Hai loại phân tử của Lyotropic LCs: phân tử soap (bên trái), phân tử phospholipid (bên phải) [34]. . . . .	12
1.8	Các pha của Lyotropic LCs . . . . .	13
1.9	Nguyên lý hoạt động của màn hình tinh thể lỏng. Hiện thị điểm ảnh (bên trái) và Không hiển thị điểm ảnh (bên phải). 1. Ánh sáng không phân cực. 2. Kính phân cực. 3. Điện cực trong suốt. 4. Tinh thể lỏng. 5. Ánh sáng phân cực [40]. . . . .	14
1.10	Cấu tạo của nhiệt kế tinh thể lỏng . . . . .	15

1.11	Quá trình chuyển pha của Thermotropic LCs [41]. . . . .	16
1.12	Đồ thị hệ số phản xạ theo nhiệt độ [16]. . . . .	18
1.13	Minh họa ảnh chụp các phân tử trong quá trình mô phỏng (Các trạng thái của phân tử được biểu diễn bằng các màu khác nhau). Tại nhiệt độ cao, hệ ở pha isotropic (bên trái). Hệ ở pha smectic với các phân tử được sắp xếp theo lớp (bên phải). . . . .	20
2.1	Chuyển pha Kosterlitz-Thouless của mô hình XY hai chiều. Tại nhiệt độ thấp, hệ tồn tại những cấu hình spin có các cặp xoáy - phản xoáy. Tại nhiệt độ cao, hệ chỉ còn các cặp xoáy đơn. . . . .	24
2.2	Minh họa mô hình Potts linh động với các phân tử có thể di chuyển sang vị trí trống lân cận. . . . .	28
2.3	Kết quả mô phỏng của tham số trật tự của mô hình Potts linh động [89]. . . . .	29
2.4	Minh họa quá trình chuyển pha của mô hình Potts linh động [89]. Hệ tại nhiệt độ thấp (bên trái) và hệ tại nhiệt độ cao (bên phải). . . . .	29
2.5	Hàm phân bố năng lượng $P_L(E)$ theo một số kích thước hệ tại các nhiệt độ khác nhau. (a) Hàm phân bố tại nhiệt độ cách rất xa nhiệt độ chuyển pha, (b) Hàm phân bố có dạng đỉnh kép tại nhiệt độ chuyển pha, (c) Hàm phân bố có dạng đỉnh kép không cân bằng tại nhiệt độ lân cận nhiệt độ chuyển pha [107]. . . . .	38
2.6	Sơ đồ khối của kỹ thuật Wang-Landau . . . . .	39
3.1	Sơ đồ của thuật toán Metropolis cho mô hình Potts linh động. . . . .	43
3.2	Tham số trật tự (bên trái) và thăng giáng của tham số trật tự (bên phải) trong kết quả mô phỏng của nhóm nghiên cứu GS. Hung T. Diep [28]. Nồng độ phân tử $c = 30\%$ với $N_L = 15 \times 15 \times 30$ , tương tác trao đổi $J_{\parallel} = 3.0$ , $J_{\perp} = -1.0$ . . . . .	45
3.3	(a) Tham số trật tự và (b) thăng giáng của tham số trật tự khi chúng tôi cải tiến thuật toán Metropolis. Nồng độ phân tử $c = 30\%$ với $N_L = 15 \times 15 \times 30$ , tương tác trao đổi $J_{\parallel} = 3.0$ , $J_{\perp} = -1.0$ . . . . .	45

3.4	Biểu diễn hằng số tương tác giữa các phân tử trong pha smectic. Xét theo trục $z$ , hằng số $J_{\parallel}$ biểu diễn cho tương tác giữa hai phân tử cùng mặt phẳng. Hằng số $J_{\perp}$ biểu diễn cho tương tác giữa hai phân tử khác mặt phẳng. . . . .	47
3.5	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi $N = 12, 18, 24$ tương ứng $N_s = 12^3$ , $N_s = 18^3$ và $N_s = 24^3$ . . . . .	51
3.6	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn nhiệt dung riêng $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi $N = 12, 18, 24$ tương ứng $N_s = 12^3$ , $N_s = 18^3$ và $N_s = 24^3$ . . . . .	52
3.7	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi $N = 12, 18, 24$ tương ứng $N_s = 12^3$ , $N_s = 18^3$ và $N_s = 24^3$ . . . . .	52
3.8	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi $N = 12, 18, 24$ tương ứng $N_s = 12^3$ , $N_s = 18^3$ và $N_s = 24^3$ . . . . .	53
3.9	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 100\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	55
3.10	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 100\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	55

3.11	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 100\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	56
3.12	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 100\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	57
3.13	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T = 0.8790$ cho trường hợp nồng độ $c = 100\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	57
3.14	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 80\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	58
3.15	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 80\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	59
3.16	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 80\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	59
3.17	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_1 = 0.4684$ , $T_2 = 0.8320$ cho trường hợp nồng độ $c = 80\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	60



- 3.18 Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . . . . . 60
- 3.19 Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . . . . . 61
- 3.20 Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$  61
- 3.21 Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ (a)  $T_1 = 0.4076$ , (b)  $T_2 = 0.4701$ , (c)  $T_3 = 0.6010$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . . . . . 62
- 3.22 Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . . . . . 63
- 3.23 Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . . . . . 63
- 3.24 Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . 64

3.25	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	64
3.26	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại các nhiệt độ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . (a) $T_1 = 0.40503$ , (b) $T_2=0.5080$ , (c) $T_3=0.5570$ . . . . .	65
3.27	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	66
3.28	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	67
3.29	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	68
3.30	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	68
3.31	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại các nhiệt độ chuyển pha cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ . . . . .	70

3.32	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị biểu diễn nhiệt dung riêng $C_v$ theo nhiệt độ $T$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ trong các trường hợp nồng độ $c = N_s/N_L$ thay đổi. . . . .	71
3.33	Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ trong hai trường hợp: tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là tương tác sắt từ (ferro) và tương tác phản sắt từ (anti-ferro), $c = 50\%$ , $N_s = 12^3$ . . . . .	74
3.34	Ảnh chụp trạng thái các spin (các trạng thái được biểu diễn bằng các màu khác nhau) trong trường hợp tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là sắt từ $J_{\perp} = +0.5$ tại nhiệt độ cao $T$ ( $T = 0.949 > T_c$ ) với $c = 50\%$ và $N_s = 12^3$ . . . . .	75
3.35	Ảnh chụp trạng thái các spin (các trạng thái được biểu diễn bằng các màu khác nhau) trong trường hợp tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là sắt từ $J_{\perp} = +0.5$ tại nhiệt độ ngay sau khi hệ bắt đầu tan chảy ( $T = 0.747$ ) với $c = 50\%$ và $N_s = 12^3$ . . . . .	76
3.36	Ảnh chụp trạng thái các spin (các trạng thái được biểu diễn bằng các màu khác nhau) trong trường hợp tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là sắt từ $J_{\perp} = +0.5$ tại nhiệt độ thấp với $c = 50\%$ và $N_s = 12^3$ . . . . .	76
4.1	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	80
4.2	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	80
4.3	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	81

4.4	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	82
4.5	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_1 = 0.7641$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	82
4.6	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_2 = 0.8796$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	83
4.7	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	84
4.8	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	84
4.9	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	85
4.10	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	85

4.11	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại các nhiệt độ $T_1 = 0.7253$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	86
4.12	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại các nhiệt độ $T_2 = 0.7916$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	86
4.13	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại các nhiệt độ $T_3 = 0.8791$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	87
4.14	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	88
4.15	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị năng lượng $U$ thay đổi theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị nhiệt dung riêng $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	88
4.16	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_1 = 0.7177$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	89
4.17	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_2 = 0.7753$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	89
4.18	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_3 = 0.8449$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	89

4.19	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị năng lượng $U$ thay đổi theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị nhiệt dung riêng $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	90
4.20	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị hệ số khuếch tán theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	90
4.21	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị năng lượng $U$ thay đổi theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị nhiệt dung riêng $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	91
4.22	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị sự thăng giáng của tham số trật tự theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	91
4.23	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại các nhiệt độ (a) $T_1 = 0.6695$ , (b) $T_2 = 0.7467$ , (c) $T_3 = 0.8318$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.85$ . . . . .	94
4.24	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	95
4.25	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 50\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	95

4.26	$c = 50\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_1 = 0.5916$ với các hằng số mô phỏng $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	96
4.27	$c = 50\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_2 = 0.6607$ với các hằng số mô phỏng $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	96
4.28	$c = 50\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_3 = 0.7398$ với các hằng số mô phỏng $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	97
4.29	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 1.0$ . . . . .	97
4.30	Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ . . . . .	98
4.31	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng $U$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung $C_v$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	98
4.32	Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự $M$ theo nhiệt độ $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự $\chi$ theo nhiệt độ $T$ cho trường hợp nồng độ $c = 30\%$ với kích thước hệ $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	99
4.33	$c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_1 = 0.531146$ với các hằng số mô phỏng $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	99
4.34	$c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng $U$ tại nhiệt độ $T_2 = 0.604178$ với các hằng số mô phỏng $J_{\parallel} = 1.0$ , $J_{\perp} = -0.5$ , $V_0 = 0.5$ . . . . .	100

- 4.35  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_3 = 0.635270$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ . . . . . 100
- 4.36  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_4 = 0.656481$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ . . . . . 101
- 4.37  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_5 = 0.681227$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ . . . . . 101
- 4.38  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_6 = 0.700268$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ . . . . . 102



# Mở đầu

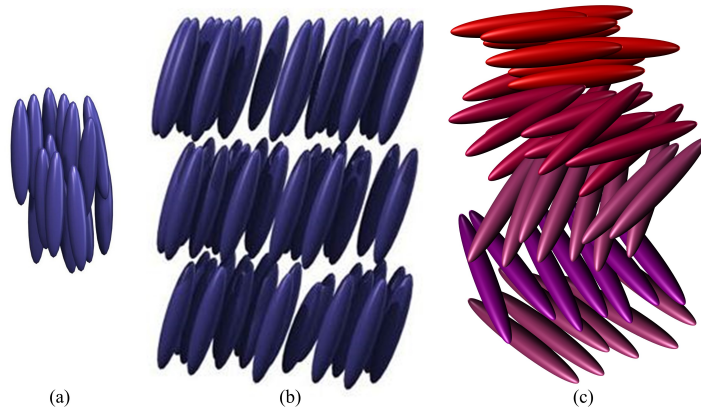
## Lý do chọn đề tài

Tinh thể lỏng có mặt ở khắp nơi xung quanh cuộc sống của chúng ta như trong chất nhầy của ốc sên, dầu thô, chất dẻo có độ bền cao, lớp phủ của sao neutron, son môi, màn hình tinh thể lỏng,... [1]. Màn hình tinh thể lỏng hiện đang ứng dụng rộng rãi trong ngành thiết bị điện tử như dùng làm màn hình quảng cáo, máy tính, tivi, điện thoại thông minh,... phục vụ cho công việc và giải trí [2]. Nghiên cứu cải tiến về công nghệ tinh thể lỏng nhằm tối ưu hóa chức năng, hiệu suất của các thiết bị điện tử vẫn đang được diễn ra. Bên cạnh đó, nhánh nghiên cứu mở rộng nhằm khai thác các tính chất độc đáo của tinh thể lỏng cũng đang được diễn ra sôi nổi và có tiềm năng trong một số lĩnh vực như nghiên cứu vật liệu tại quy mô phân tử (nano-micro manipulation), chế tạo vật liệu mới (novel composite) hay công nghệ sinh học (biotechnology) [3]. Trong tương lai, ứng dụng của tinh thể lỏng sẽ được đa dạng hóa và chế tạo là một trong những ngành công nghiệp hàng đầu và chủ chốt của thế kỉ 21, đồng thời nó cũng đòi hỏi các nhà khoa học, các kỹ sư phải nghiên cứu chuyên sâu về khoa học và công nghệ tinh thể lỏng.

Dựa trên cấu trúc phân tử, cơ chế hình thành có thể phân loại tinh thể lỏng thành tinh thể lỏng thermotropic và tinh thể lỏng lyotropic [4]. Tinh thể lỏng thermotropic là tinh thể lỏng bao gồm các phân tử có dạng khuôn que hoặc đĩa dẹt, các pha của tinh thể lỏng thermotropic khác nhau hình thành khi thay đổi nhiệt độ. Tinh thể lỏng lyotropic bao gồm các phân tử lưỡng cực, các pha tinh thể lỏng lyotropic khác nhau hình thành dựa trên loại nồng độ và loại dung môi.

Năm 1922, nhà tinh thể học George Friedel [5] đã công bố về cách phân loại các pha khác nhau của tinh thể lỏng thermotropic dựa trên các quan sát cấu trúc quang học dưới kính hiển vi đó là: pha nematic, pha smectic và pha

cholesteric (Hình 1). Cho đến nay, áp dụng nhiều phương pháp thực nghiệm, chúng ta đã biết cách phân loại này là hoàn toàn chính xác. Đó chính là các pha của tinh thể lỏng thermotropic, được phân biệt bởi sự sắp xếp của các phân tử, cấu tạo của các phân tử và các tương tác giữa các phân tử.



**Hình 1:** Các pha trạng thái của tinh thể lỏng thermotropic: (a) Pha nematic, (b) Pha smectic, (c) Pha cholesteric. Trong pha nematic, chỉ có các trục dài của các phân tử là gần như song song. Trong pha smectic, các trục dài của các phân tử song song và các phân tử sắp xếp trong các mặt phẳng. Cuối cùng, trong pha cholesteric, các phân tử được sắp xếp thành từng lớp, mỗi lớp được xoay đối với các lớp bên trên và bên dưới nó để tạo ra cấu trúc xoắn ốc. Trật tự phân tử tăng dần từ pha nematic sang pha smectic rồi đến pha cholesteric.

Pha smectic được tìm thấy là một chất lỏng có độ nhớt cao, các phân tử trong pha smectic được sắp xếp có trật tự và định hướng chung (director) theo từng lớp, gần như tách biệt nhau như Hình 1b. Có nhiều loại cấu trúc pha khác nhau của pha smectic, được gọi là các biến thể (polymorphism), chúng được phân biệt bởi sự khác nhau về kiểu sắp xếp của các phân tử trong cùng lớp và góc định hướng giữa mặt phẳng lớp với định hướng chung của các phân tử lớp đó. Khảo sát đặc trưng của cấu trúc lớp của pha smectic là một lĩnh vực nghiên cứu hấp dẫn cho các nhà khoa học, có thể kể đến một số nghiên cứu gần đây như: pha smectic nằm trong không gian bị giới hạn [6, 7], khảo sát tham số trật tự của pha smectic [8], tính chất động học của màng mỏng smectic [9].

Hợp chất của pha smectic có nguồn gốc tự nhiên hoặc được điều chế trong phòng thí nghiệm đều thể hiện các đặc tính của tinh thể lỏng trong một phạm vi nhiệt độ nhất định. Khi nhiệt độ nằm ngoài khoảng đó, các phân tử của pha smectic dưới ảnh hưởng của nguồn nhiệt bắt đầu dao động, dẫn đến phá vỡ các trật tự. Khi thay đổi nhiệt độ, pha smectic có thể xảy ra một số hiện

tượng chuyển pha như: chuyển pha giữa các pha smectic, chuyển pha smectic - nematic hoặc chuyển pha smectic sang pha isotropic.

Hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha từ pha tinh thể lỏng sang pha lỏng. Nghiên cứu thực nghiệm về hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic đã được thực hiện trên nhiều hệ khác nhau như: từ các hệ sinh học là các hạt virus bán linh động [10] đến khuẩn colloidal [11] đến các hệ polyethers tinh thể lỏng [12] và các đại phân tử hóa học 12CB [13–15].

Kết quả thực nghiệm về chuyển pha smectic - isotropic có dấu ấn quan trọng với cộng đồng khoa học được T. Stoebe và các cộng sự công bố trên tạp chí Physical Review Letters vào năm 1994 [16]. Mục đích của nghiên cứu đó là khảo sát hiện tượng chuyển pha của cấu trúc màng mỏng smectic có công thức hóa học H10F5MOPP và H8F7MOPP. Kết quả nghiên cứu của Stoebe đã phát hiện ra hiện tượng tan chảy độ đảo của các màng smectic. Ban đầu một nhóm các lớp tan chảy hay nói cách khác các phân tử ở các lớp đó mất trật tự vị trí và trật tự định hướng, sau đó từng lớp, từng lớp tiếp theo tan chảy và phá vỡ kết cấu theo lớp của màng smectic đó. Số lớp tan chảy tỉ lệ với nhiệt độ chuyển pha theo quy luật hàm số mũ. Bên cạnh đó các nghiên cứu [13, 17] còn xác định được chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 1, với sự cùng tồn tại hai pha smectic và pha isotropic trong quá trình chuyển pha.

Các nghiên cứu đã phát hiện hiện tượng tan chảy theo lớp của pha smectic cũng xuất hiện trên các hợp chất khác như 4O.8 [18], 54COOBC [19], 8CB [20], F3MOCPF6H5OB và H5OCPH11OB [21] 4 - (hexyloxy)- 4 -(pentadecyl) luorooctyloxy) phenyl ester [22], 12CB [23], dẫn đến rất khó để có thể tổng quát hóa các kết quả nghiên cứu.

Để giải thích hiện tượng tan chảy cấu trúc màng của pha smectic cũng như cơ chế của hiện tượng đó, các nghiên cứu lý thuyết dựa trên lý thuyết chuyển pha Landau-de Gennes [24, 25]. Ý tưởng chính của lý thuyết Landau-de Gennes là tại lân cận điểm chuyển pha tham số trật tự của hệ sẽ thay đổi. Tuy nhiên, tham số trật tự của pha smectic được định nghĩa rất khác nhau trong các nghiên cứu. Ngoài ra, các nghiên cứu lý thuyết cũng tập trung vào kiểm chứng mối quan hệ giữa số lớp và nhiệt độ chuyển pha.

Bên cạnh đó để giải thích cơ chế của hiện tượng tan chảy theo lớp, nghiên cứu của Geminard vào năm 1997 [26] và Pankartz vào năm 1999 [27] cho rằng nguyên nhân của sự tan chảy đó là do các quá trình hình thành pha mới trong nhiệt động lực học và do khiếm khuyết trong cấu trúc tinh thể. Tuy nhiên

nghiên cứu của Dolganov vào năm 2022 [23] lại cho rằng đó là do sự biến đổi của bề mặt của cấu trúc màng. Do đó, các nghiên lý thuyết về chuyển pha smectic - isotropic vẫn còn chưa thống nhất về tham số trật tự của pha smectic, cũng như giải thích cơ chế của sự tan chảy theo lớp.

Về mô phỏng, vào năm 2020, GS. Hung T. Diep đã đề xuất mô hình Potts linh động 6 trạng thái để mô hình hóa các cấu trúc pha smectic [28]. Mô hình này đã mô tả được sự linh động của các phân tử tinh thể lỏng. Nhóm nghiên cứu đã sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo với thuật toán Metropolis để khảo sát các hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic. Đây là nghiên cứu đầu tiên mô phỏng pha smectic bằng phương pháp mô phỏng Monte Carlo thể hiện được sự linh động của các phân tử tinh thể lỏng. Nghiên cứu đã thiết lập thành công trật tự của pha smectic bằng cách làm lạnh hệ từ pha isotropic. Tuy nhiên, quá trình chuyển pha smectic - isotropic tại lân cận nhiệt độ chuyển pha chưa được mô tả thực sự rõ ràng.

Từ những phân tích trên, có thể thấy các nghiên cứu về chuyển pha smectic - isotropic vẫn còn một số mặt hạn chế. Thứ nhất, hạn chế về mô hình lý thuyết cho pha smectic. Có thể thấy hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic đã được tiến hành trên nhiều hợp chất khác nhau bằng các phương pháp thực nghiệm, do vậy chúng ta cần một mô hình lý thuyết tổng quát để xác minh và tổng quát hóa các kết quả thực nghiệm. Thứ hai, là hạn chế về kết quả nghiên cứu. Chưa thực sự có nghiên cứu mô phỏng nào mô tả bản chất động học của quá trình chuyển pha smectic - isotropic. Quá trình tan chảy theo lớp quan sát được trong thực nghiệm, chưa được mô tả trong bất kì nghiên cứu mô phỏng nào.

Khi mà các ứng dụng của pha smectic trong kỹ thuật và công nghệ vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu. Và các tính chất độc đáo của pha smectic nói chung và các pha tinh thể lỏng nói riêng thường xuất hiện cả trong vùng pha tinh thể lỏng và các vùng lân cận chuyển pha. Đó chính là động lực thúc đẩy chúng tôi tiến hành nghiên cứu về pha smectic với tiêu đề: **Nghiên cứu tính chất chuyển pha smectic - isotropic sử dụng tương tác vi mô trong cấu trúc tinh thể lỏng.**

## Mục tiêu nghiên cứu

- Phát triển các mô hình lý thuyết mô tả tương tác vi mô giữa các phân tử trong pha smectic nhằm mô phỏng quá trình chuyển pha của tinh thể

lỏng.

- Nghiên cứu sự chuyển pha smectic sang pha isotropic và khảo sát các đặc trưng chuyển pha.
- Cải tiến tối ưu hóa thuật toán mô phỏng Monte Carlo phù hợp với tinh thể lỏng.

## Phương pháp nghiên cứu

Trong luận án này, để khảo sát hiện tượng chuyển pha smectic, chúng tôi sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo, mô hình nghiên cứu là mô hình Potts linh động 6 trạng thái tương tự như trong nghiên cứu [28]. Đây là một mô hình thể hiện được những tính chất đặc trưng của phân tử tinh thể lỏng. Bên cạnh đó, để khắc phục nhược điểm của kết quả nghiên cứu trước, về phương pháp mô phỏng chúng tôi đã cải tiến thuật toán Metropolis và đồng thời sử dụng kỹ thuật Wang-Landau.

## Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu về hiện tượng chuyển pha smectic của tinh thể lỏng sử dụng mô hình Potts.
- Nghiên cứu về hiện tượng chuyển pha smectic của tinh thể lỏng sử dụng mô hình Potts mở rộng có đóng góp của thế năng Lennard-Jones.

## Cơ sở khoa học và thực tiễn của đề tài

Để nghiên cứu các pha và hiện tượng chuyển pha của tinh thể lỏng, một trong những cách tiếp cận đó là mô hình hóa tinh thể lỏng bởi một mô hình spin và dùng các thuật toán mô phỏng Monte Carlo để khảo sát mô hình nghiên cứu. Từ việc tìm hiểu và tổng hợp những kết quả nghiên cứu chuyển pha smectic sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo. Chúng tôi nhận thấy, các mô hình spin hiện nay vẫn còn đơn giản, chưa mô tả được tính chất đặc trưng đó là sự linh động của các phân tử tinh thể lỏng. Bên cạnh đó, thuật toán mô phỏng hiện tượng chuyển pha chưa thực sự tối ưu hóa. Xuất phát từ cơ sở thực tiễn đó, chúng tôi tiến hành nghiên cứu này để giải quyết những hạn chế vừa nêu.

## Bố cục của luận án

Luận án có gồm 2 phần chính được trình bày trong 4 chương. Phần 1 gồm chương 1 và chương 2, giới thiệu về đối tượng nghiên cứu, mô hình và phương pháp nghiên cứu. Phần 2 gồm chương 3 và chương 4, trình bày về kết quả nghiên cứu của luận án. Nội dung các chương cụ thể như sau:

- Chương 1. Tổng quan về tinh thể lỏng. Chúng tôi trình bày về trạng thái tinh thể lỏng, phân loại tinh thể lỏng và các pha tinh thể lỏng thermotropic. Đồng thời, chúng tôi giới thiệu một số ứng dụng của tinh thể lỏng và tình hình nghiên cứu chuyển pha smectic của tinh thể lỏng.
- Chương 2. Mô hình và phương pháp mô phỏng. Mở đầu chương này, chúng tôi giới thiệu về các mô hình spin để mô phỏng các hệ vi mô và tập trung trình bày về mô hình Potts linh động ứng dụng trong khảo sát tinh thể lỏng. Cuối cùng, chúng tôi sẽ giới thiệu về phương pháp mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Metropolis, các kỹ thuật biểu đồ và kỹ thuật Wang-Landau.
- Chương 3. Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts. Trước tiên, từ nghiên cứu của GS H. T. Diep sử dụng mô hình Potts linh động thiết lập trật tự pha smectic, kết quả mô phỏng chưa mô tả rõ ràng kết quả trong thực nghiệm. Chúng tôi lý giải vì sao cần cải tiến thuật toán mô phỏng và sử dụng các kỹ thuật nâng cao. Tiếp theo, chúng tôi sẽ khảo sát chuyển pha smectic - isotropic theo kích thước, nồng độ phân tử và loại tương tác giữa các lớp phân tử trong mô hình.
- Chương 4. Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts mở rộng. Chúng tôi mở rộng Hamiltonian thêm thế năng Lennard-Jones. Chúng tôi khảo sát quá trình chuyển pha smectic - isotropic trong mô hình mở rộng này theo nồng độ và tương tác Lennard-Jones.
- Cuối cùng là phần kết luận bao gồm các kết quả chính của luận án, đề xuất hướng nghiên cứu.

# Chương 1

## Tổng quan về tinh thể lỏng

### 1.1 Giới thiệu về tinh thể lỏng

Tinh thể lỏng là pha trung gian giữa pha rắn và pha lỏng. Tinh thể lỏng thể hiện tính dị hướng của tinh thể rắn như dị hướng quang, dị hướng điện, dị hướng từ, nhưng lại có độ linh động như chất lỏng thể hiện qua độ nhớt, sự chảy, không cắt được và tạo thành giọt.

Tài liệu đầu tiên ghi nhận sự phát hiện ra tinh thể lỏng được báo cáo bởi nhà thực vật học người Áo Friedric Reinitzer, khi ông tiến hành xác định nhiệt độ nóng chảy của hợp chất cholesteryl benzoate vào năm 1888 [29]. Hợp chất hữu cơ này có dạng tinh thể rắn, màu trắng ở nhiệt độ phòng. Trong khi đun nóng, ông thu được hai điểm nhiệt độ chuyển pha. Tại điểm nhiệt độ thứ nhất  $145,5^{\circ}\text{C}$  (melting point -  $T_{mp}$ ) ông thu được chất lỏng dạng vẩn đục. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, tại điểm nhiệt độ thứ hai  $178,5^{\circ}\text{C}$  (clearing point -  $T_{cp}$ ) chất lỏng đó trở nên trong suốt. Sự kiện thu được hai điểm nhiệt độ và chất lỏng vẩn đục được Reinitzer gửi mẫu và thảo luận kết quả này với giáo sư vật lý người Đức Otto Lehmann [30]. Giáo sư Lehmann khảo sát chất lỏng vẩn đục bằng kính hiển vi phân cực cũng thu được kết quả tương tự như kết quả của Reinitzer. Từ đó thuật ngữ “tinh thể lỏng” ra đời chính là chỉ chất lỏng vẩn đục và mô tả một trạng thái mới của vật chất. Cho đến nay các hợp chất tinh thể lỏng đã được ứng dụng rất rộng rãi trong khoa học và công nghệ [31].

Sau khi phát hiện ra tinh thể lỏng vào năm 1888, nghiên cứu về các pha của tinh thể lỏng được tiếp cận ban đầu bằng các phương pháp thực nghiệm [30] bởi Otto Lehmann, Daniel Vorlander và Georges Friedel, thu được rất nhiều các kết quả quan trọng như cách phân loại các cấu trúc pha, phát hiện ra hiện

tương lưỡng chiết của tinh thể lỏng.

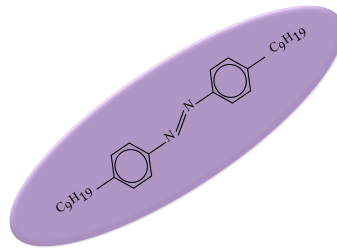
Nghiên cứu về pha và chuyển pha tinh thể lỏng đã có dấu ấn lớn trong giải Nobel của nhà vật lý người Pháp Pierre-Gilles de Gennes vào năm 1991 [32]. Ông đã tổng quát hóa lý thuyết chuyển pha Ginzburg-Landau [33] để có thể áp dụng lý thuyết Landau-de Gennes cho các hệ có cấu trúc phức tạp hơn, đặc biệt là áp dụng cho các hệ tinh thể lỏng.

## 1.2 Phân loại tinh thể lỏng

### a) Tinh thể lỏng Thermotropic

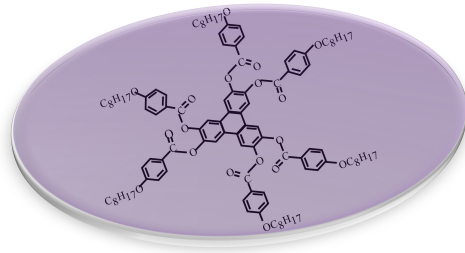
Tinh thể lỏng thermotropic (Thermotropic LCs) được hình thành khi đun nóng một hợp chất ở trạng thái rắn, tồn tại trong một phạm vi nhiệt độ nhất định nào đó. Một số Thermotropic LCs là para-Azyxonisole (PAA), cholesteryl benzoate, 4 - (n-pentyl) - 4 cyanobiphenyl (5CB),...

Phân tử hình thành nên Thermotropic LCs có chung tính chất dị hướng (anisotropic). Đó là trong hình dạng phân tử, trục phân tử (molecular axis) có độ dài khác hai trục còn lại. Cụ thể, phân tử có dạng hình khuôn que (rod-shaped) hoặc dạng đĩa dẹt (disc-like) được minh họa trong Hình 1.1 và Hình 1.2.



**Hình 1.1:** Minh họa cấu tạo hóa học phân tử tinh thể lỏng hình khuôn que [34].

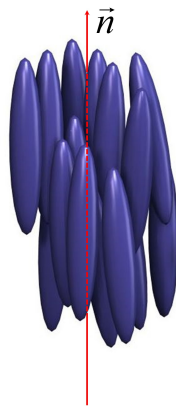




**Hình 1.2:** Minh họa cấu tạo hóa học phân tử tinh thể lỏng hình đĩa dẹt [35].

Các phân tử có hình dạng đặc biệt này thường có chung một định hướng gần như song song với nhau theo một trục nào đó được gọi là trật tự định hướng tầm xa. Tạo nên một trong những tính chất ưu việt của các hợp chất ở trạng thái Thermotropic LCs đó là tính dị hướng. Bên cạnh đó, các phân tử cũng có sự sắp xếp tuân theo một trật tự nhất định nào đó, tạo nên các pha cấu trúc khác nhau của Thermotropic LCs.

Thermotropic LCs hình thành bởi các phân tử hình khuôn que hay còn gọi là calamitics liquid crystal bao gồm các pha cấu trúc như: nematic, smectic và cholesteric.



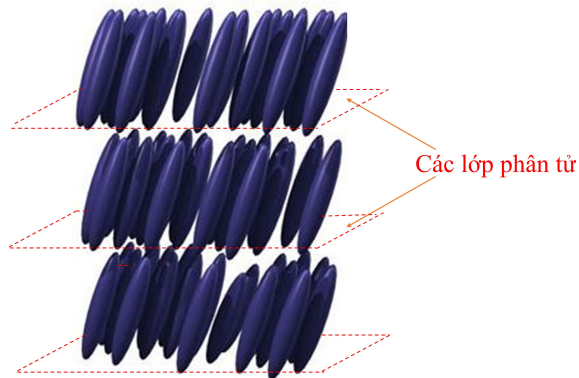
**Hình 1.3:** Minh họa pha nematic bao gồm các phân tử có chung định hướng  $\vec{n}$ <sup>1</sup>.

**Pha nematic** được đặt tên theo tiếng Hy Lạp là từ *nema* có nghĩa là chuỗi, bắt nguồn từ hình ảnh các chuỗi quan sát dưới kính hiển vi của pha nematic. Các phân tử nematic được sắp xếp ở vị trí ngẫu nhiên trong không gian. Trục của các phân tử có thể dao động nhưng luôn định hướng gần như song song

<sup>1</sup>[https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid\\_crystal](https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_crystal)

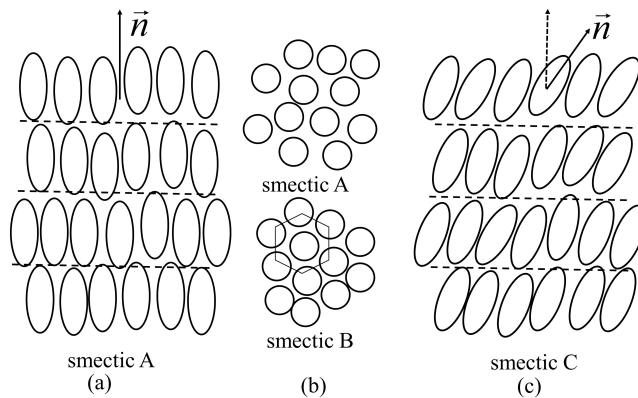
với nhau theo một hướng ưu tiên  $\vec{n}$ , tạo nên trật tự định hướng tầm xa (Hình 1.3).

**Pha smectic** được tìm thấy là một chất lỏng có độ nhớt cao, tên pha smectic có nguồn gốc từ tiếng Hy Lạp *smectos* có nghĩa là một loại bong bóng xà phòng. Các phân tử trong pha smectic được sắp xếp có định hướng theo từng lớp, gần như tách biệt nhau như Hình 1.4. Bởi vậy mà mỗi lớp có thể trượt đi trong không gian tương tự như cấu trúc của bong bóng xà phòng.



**Hình 1.4:** Pha smectic bao gồm các phân tử sắp xếp theo từng lớp phân tử<sup>2</sup>.

Pha smectic có nhiều biến thể, tuy nhiên có thể chia thành 3 dạng chính phụ thuộc vào cách sắp xếp của các phân tử trong một lớp:



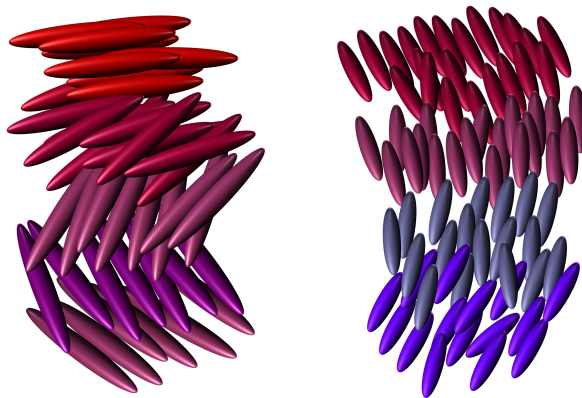
**Hình 1.5:** Các cấu trúc pha smectic. (a) Pha smectic A, (b) Pha smectic B, (c) Pha smectic C [36].

- Pha smectic A như Hình 1.5a có các phân tử sắp xếp vuông góc với mặt phẳng của một lớp vật liệu nhưng không định hướng theo một trục ưu tiên nào và không có trật tự vị trí đặc biệt trong lớp.

<sup>2</sup><https://en.wikipedia.org/wiki/Liquidcrystal>

- Pha smectic B như Hình 1.5b các phân tử có định hướng vuông góc với mặt phẳng của một lớp tương tự pha smectic A, nhưng các phân tử được sắp xếp thành một mạng lưới các hình lục giác.
- Pha smectic C như Hình 1.5c phân tử được sắp xếp không theo trật tự vị trí như pha smectic A, nhưng các phân tử giữa các lớp khác nhau có cùng định hướng và nghiêng một góc nào đó so với với các mặt phẳng lớp phân tử.

**Pha cholesteric** được quan sát thấy trong các hợp chất chứa cholesterol vì lý do này chúng được đặt tên là cholesteric. Phân tử của pha cholesteric là các phân tử bất đối xứng (chiral molecule). Các phân tử này có các đồng phân lập thể là có cùng công thức phân tử và trình tự các nguyên tử liên kết, nhưng khác nhau về định hướng ba chiều của các nguyên tử của chúng trong không gian. Cấu trúc pha cholesteric được minh họa trên Hình 1.6.



**Hình 1.6:** Mô phỏng cấu trúc pha chiral nematic (bên trái) và pha chiral smectic (bên phải) <sup>3</sup>.

Cấu trúc pha chiral nematic: trục các phân tử cũng định hướng gần như song song theo một hướng chính tương tự như pha nematic. Tuy nhiên, các hướng chính có xu hướng quay theo một góc nào đó, tạo nên một cấu trúc xoắn của các phân tử. Sự thay đổi góc phụ thuộc vào nhiệt độ, khi nhiệt độ cao, góc quay lớn, bước xoắn (pitch) nhỏ lại; khi nhiệt độ thấp, góc quay nhỏ, bước xoắn tăng lên.

Cấu trúc chiral smectic: các phân tử cũng sắp xếp theo từng lớp. Hướng nghiêng của các phân tử thay đổi dần dần qua các lớp. Khi nhiệt độ cao, góc

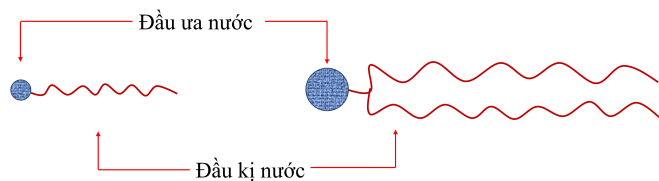
<sup>3</sup><https://en.wikipedia.org/wiki/Liquidcrystal>

ngiên là nhỏ, bước xoắn là dài; nhiệt độ thấp, góc nghiêng là dài, bước xoắn là ngắn lại.

## b) Tinh thể lỏng Lyotropic

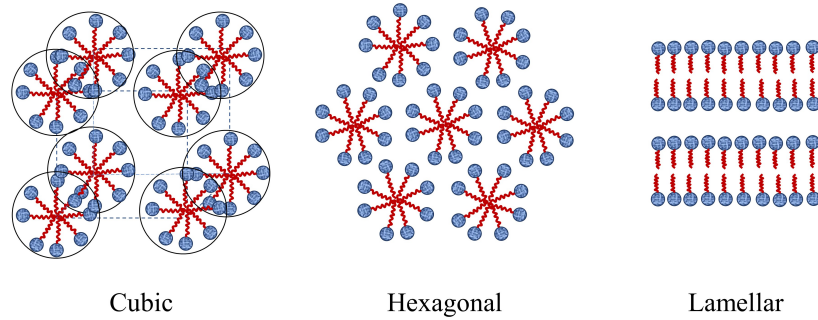
Tinh thể lỏng Lyotropic (Lyotropic LCs) thu được bằng cách hòa tan các hợp chất trong một dung môi ở nồng độ, nhiệt độ và áp suất thích hợp. Một số Lyotropic LCs là Kelval, glycerol monoleate,... được quan tâm nhiều trong các nghiên cứu sinh học.

Phân tử của Lyotropic LCs được minh họa trên Hình 1.7 gồm các phân tử amphiphilic có một đầu ưa nước (hydrophobic group) và một đầu kỵ nước (hydrophilic group). Ví dụ điển hình của phân tử ưa nước là khi cho phân tử muối vào nước, muối bị hòa tan vào nước. Ngược lại, ví dụ của phân tử kỵ nước là khi đổ dầu vào nước thì dầu không tan trong nước và sẽ tạo thành 2 lớp rất rõ ràng.



**Hình 1.7:** Hai loại phân tử của Lyotropic LCs: phân tử soap (bên trái), phân tử phospholipid (bên phải) [34].

Khi hòa tan trong dung môi phân cực ví dụ như nước, phân tử soap tạo cấu trúc vesicle hoặc phân tử phospholipid tạo cấu trúc micelle hình thành nên một số pha trên Hình 1.8: pha cubic, pha hexagonal và pha lamellar. Khi hòa tan trong dung môi không phân cực ví dụ hexane, chúng tạo các pha đảo ngược (reversed hexagonal phase).



**Hình 1.8:** Các pha của Lyotropic LCs <sup>4</sup>. Pha cubic bao gồm các phân tử đặt tại các đỉnh của hình lập phương. Pha hexagonal gồm các phân tử đặt trên các đỉnh của hình lục giác. Pha lamellar có cấu trúc tạo bởi các lớp phân tử.

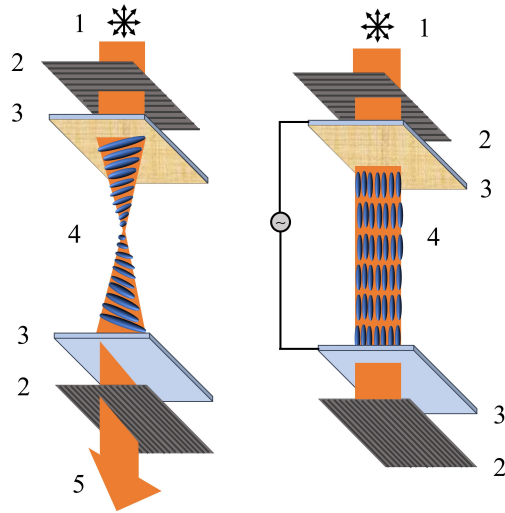
### 1.3 Ứng dụng của tinh thể lỏng

Dựa trên sự sắp xếp của các phân tử trong cấu trúc pha, tinh thể lỏng có những tính chất quang học độc đáo hơn trạng thái lỏng thông thường được quan sát trong hiện tượng lưỡng chiết (birefringence)[39] và hiện tượng dị hướng điện môi (dielectric anisotropic) [37]. Các tính chất này chính là nguyên lý cơ bản của các ứng dụng của tinh thể lỏng như:

- **Màn hình tinh thể lỏng** (Liquid Crystal Display - LCD) là màn hình phẳng được cấu tạo nên bởi các điểm ảnh sắp xếp theo mạng lưới. Mỗi điểm ảnh chứa tinh thể lỏng với khả năng thay đổi tính phân cực của ánh sáng và thay đổi cường độ ánh sáng truyền qua khi kết hợp với các loại kính lọc phân cực. Một màn hình tinh thể lỏng có thể chứa hơn 6 triệu điểm ảnh.

Mỗi một điểm ảnh bao gồm một lớp tinh thể lỏng đặt giữa hai tấm thủy tinh với các điện cực trong suốt Indi thiếc oxide (IOT) dẫn điện tốt, lắng đọng trên mặt bên trong của chúng. Mặt bên trong điện cực được nối với nguồn điện. Mặt bên ngoài của hai điện cực trong suốt là hai lớp kính phân cực vuông góc. Khi ta ngắt hoặc bật nguồn điện cho phép ta thay đổi hướng của ánh sáng truyền qua tương ứng hiển thị hoặc không hiển thị điểm ảnh đó.

<sup>4</sup><https://guymon.lab.uiowa.edu/article/photopolymerization-lyotropic-liquid-crystalline-systems>



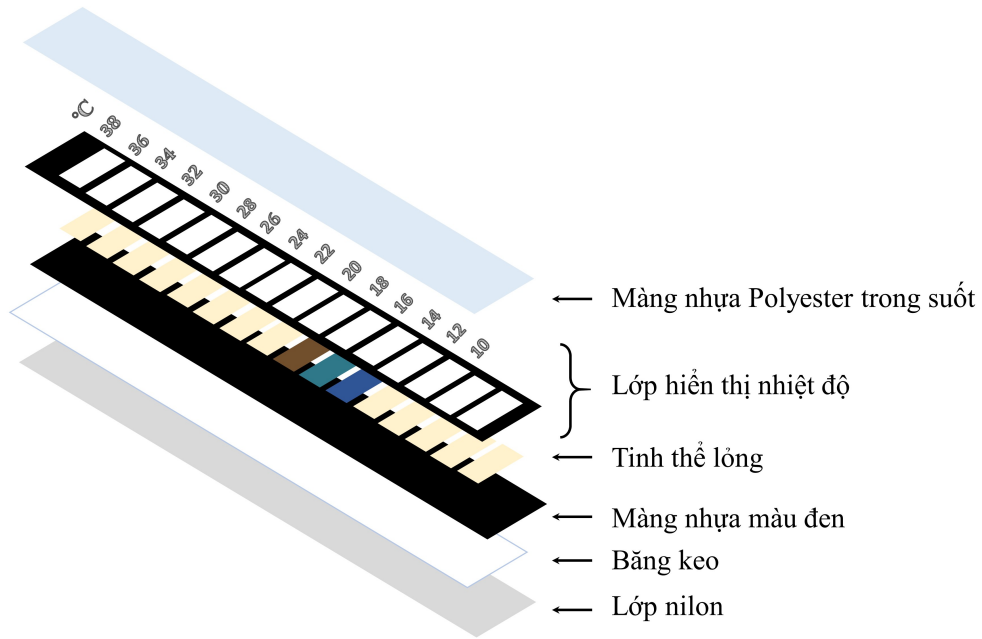
**Hình 1.9:** Nguyên lý hoạt động của màn hình tinh thể lỏng. Hiển thị điểm ảnh (bên trái) và Không hiển thị điểm ảnh (bên phải). 1. Ánh sáng không phân cực. 2. Kính phân cực. 3. Điện cực trong suốt. 4. Tinh thể lỏng. 5. Ánh sáng phân cực [40].

Nguyên lý hiển thị điểm ảnh và không hiển thị điểm ảnh được minh họa trên Hình 1.9. Hiện nay, màn hình tinh thể lỏng được bắt gặp thường xuyên trong một số thiết bị điện tử hiện đại như tivi, màn hình máy tính, điện thoại thông minh, máy tính bảng và đồng hồ kỹ thuật số. Bên cạnh đó, các thiết bị LCD phổ biến nhờ thiết kế nhẹ và mỏng khiến chúng thích hợp cho một loạt các ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như giải trí, doanh nghiệp, vận tải, bán lẻ, khách sạn, giáo dục và chăm sóc sức khỏe.

- **Thiết bị điều khiển quang học** (Optical switch) điều khiển tia phản xạ và tia khúc xạ ở mặt ra dựa trên hiện tượng lưỡng chiết của tinh thể lỏng bằng cách thay đổi giá trị của chỉ số khúc xạ. Điều này được thực hiện khi thay đổi góc tương quan giữa đường truyền của sóng tới và trục của phân tử tinh thể lỏng.

- **Nhiệt kế tinh thể lỏng** có cấu tạo gồm các phân tử tinh thể lỏng pha cholesteric rất nhạy cảm với nhiệt độ (Hình 1.10). Bên cạnh đó, pha cholesteric của tinh thể lỏng với các phân tử có cấu trúc xoắn. Độ dài của một chu kỳ xoắn được gọi là bước xoắn. Cấu trúc xoắn thay đổi theo nhiệt độ, do đó bước xoắn của các phân tử cũng thay đổi theo nhiệt độ. Đây chính là nguyên lý hoạt động của các nhiệt kế tinh thể lỏng. Sự thay đổi cấu trúc phân tử này ảnh hưởng đến các bước sóng ánh sáng được các tinh thể lỏng hấp thụ và phản xạ, dẫn đến sự thay đổi rõ ràng về màu sắc của từng nhiệt độ. Nhiệt kế tinh thể lỏng có thể đo nhiệt độ trong khoảng từ  $+18^{\circ}\text{C}$  đến  $+34^{\circ}\text{C}$  thường được sử dụng trong việc xác định nhiệt độ các thùng rượu hoặc nhiệt độ hồ cá với độ chính

xác tới 1°C.



Hình 1.10: Cấu tạo của nhiệt kế tinh thể lỏng<sup>5</sup>.

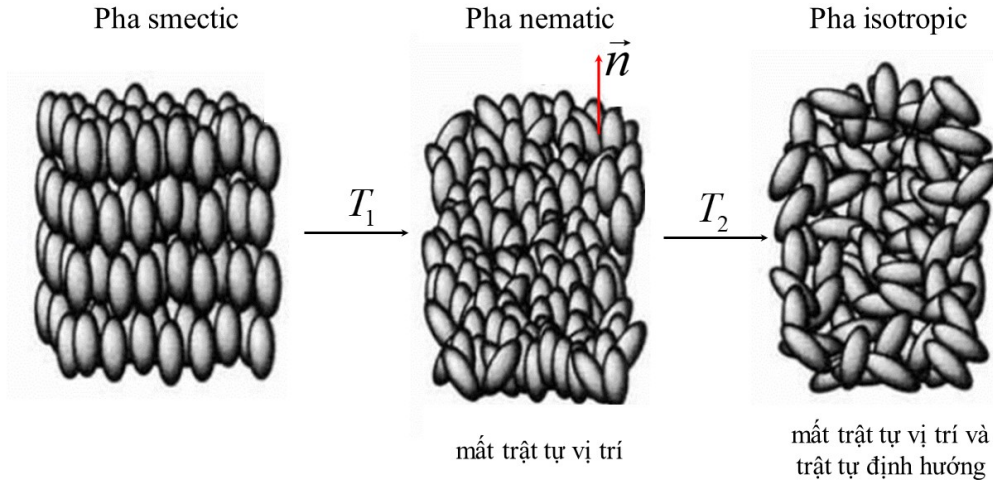
## 1.4 Tình hình nghiên cứu chuyển pha tinh thể lỏng

Bên cạnh những nghiên cứu của tinh thể lỏng nhằm ứng dụng trong sản xuất các màn hình tinh thể lỏng. Tinh thể lỏng cũng được nghiên cứu rất rộng rãi bởi có nhiều cấu trúc pha, các đặc trưng và ứng dụng của các hiện tượng chuyển pha rất đa dạng [37, 38].

Quá trình chuyển pha Thermotropic LCs được mô tả như Hình 1.11 [42]. Đầu tiên các phân tử tạo thành pha smectic. Tiếp theo, trật tự vị trí giữa các mặt phẳng bị phá vỡ, tuy nhiên các phân tử vẫn trật tự định hướng, tạo thành pha nematic. Sau đó, trật tự định hướng cũng bị phá vỡ, các phân tử hoàn toàn mất trật tự, chuyển sang pha isotropic. Sự chuyển pha giữa các pha cấu trúc xảy ra rất đa dạng như smectic A - nematic, cholesteric - smectic A, nematic - smectic A - smectic C,... phụ thuộc chủ yếu vào đặc tính của chính vật liệu tinh thể lỏng đó cũng như ảnh hưởng của các điều kiện nhiệt độ, áp suất và từ trường.

<sup>5</sup><https://www.thermographics.com/technology/liquid-crystal-thermometers>





**Hình 1.11:** Quá trình chuyển pha của Thermotropic LCs [41].

Phương pháp thực nghiệm nghiên cứu về pha và hiện tượng chuyển pha tinh thể lỏng bao gồm phương pháp sử dụng kính hiển vi phân cực [43, 44], phương pháp máy quét nhiệt vi sai [45] và phương pháp tán xạ tia X [46],... ).

Với sự phát triển của toán học, các nhà nghiên cứu tiếp tục tập trung xây dựng các lý thuyết toán học để nghiên cứu giải thích các tính chất của các pha tinh thể lỏng. Năm 1923, xuất phát từ ý tưởng coi tinh thể lỏng như một chất rắn đàn hồi, phương pháp năng lượng tự do Frank [47, 48] khảo sát ảnh hưởng của các biến dạng trong tinh thể ảnh hưởng lên trật tự định hướng của tinh thể lỏng. Hiện nay, lý thuyết năng lượng tự do Frank là thường được sử dụng để dự đoán cấu trúc của các tinh thể lỏng được bao bọc bởi các bề mặt và tiếp xúc với các trường ngoài. Bên cạnh đó, khi tinh thể lỏng được xem như là chất lỏng dị hướng thì có thể kể đến lý thuyết Maier-Saupe được thiết lập vào năm 1958 [49–51].

Xuất phát từ lý thuyết chuyển pha Landau, Pierre-Gilles de Gennes đã định nghĩa tham số trật tự để mô tả sự chuyển pha của tinh thể lỏng trong lý thuyết Landau-de Gennes [52, 53]. Cụ thể tham số trật tự khác không nếu hệ ở pha tinh thể lỏng và tham số trật tự bằng 0 ở pha lỏng. Loại chuyển pha được xác định thông qua sự thay đổi của tham số trật tự trong quá trình chuyển pha. Nếu tham số trật tự giảm từ từ về 0 thì đó là chuyển pha loại 2. Trong khi đó, nếu tham số trật tự giảm đột ngột về 0 trong quá trình chuyển pha thì đó là chuyển pha loại 1.

Với những tiến bộ gần đây về khả năng tính toán của các phương pháp tính



số, ngày càng có nhiều bài toán mô phỏng hệ tinh thể lỏng được thực hiện [54]. Trong thực tế, phân tử của tinh thể lỏng có cấu trúc phức tạp bao gồm một lõi cứng và một chuỗi linh động. Do đó, xây dựng một mô hình phân tử cung cấp đầy đủ các đặc trưng của phân tử tinh thể lỏng thực gặp nhiều khó khăn. Thậm chí, ngay cả khi mô hình được xây dựng như phân tử tinh thể lỏng thực thì bài toán mô phỏng sẽ gặp khó khăn trong quá trình xử lý vì quá nhiều tham số. Dẫn đến mô phỏng thường thực hiện trên những mô hình đơn giản hơn như mô hình Lebwohl-Lasher, mô hình Gay-Bern,... Mô hình Lebwohl-Lasher bao gồm các phân tử đóng vai trò như một spin nằm cố định trên mỗi nút mạng tinh thể (tương tự như các mô hình Ising, mô hình Heissenberg), trục định hướng của phân tử thay đổi trong không gian [56, 57]. Mô hình Gay-Bern mô phỏng các cấu trúc pha tinh thể lỏng bằng cách coi thế năng tương tác của các phân tử có dạng thế năng Lennard-Jones [58, 59].

Trong phần tiếp theo, chúng tôi tập trung thảo luận về nghiên cứu chuyển pha của pha smectic. Pha smectic được đặc trưng bởi cấu trúc phân lớp. Chúng có khả năng tạo thành các cấu trúc màng được treo tự do hoặc đặt trên một giá đỡ. Mặc dù, pha smectic được phát hiện từ đầu thế kỷ trước bởi Friedel [5] vào năm 1922, tuy nhiên, mãi đến những năm 1970, cấu trúc màng của pha smectic mới được sử dụng rộng rãi trong các nghiên cứu thực nghiệm [60–62].

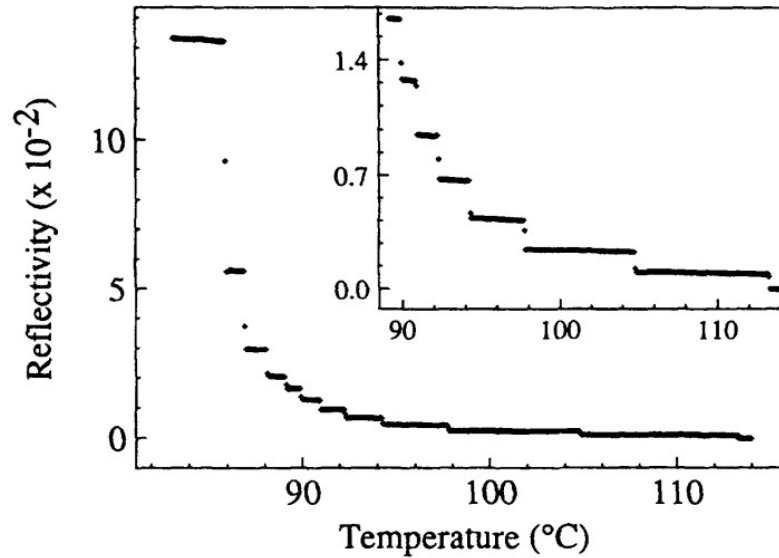
Khi tăng nhiệt độ của pha smectic, cấu trúc màng không vỡ ngay lập tức mà xuất hiện sự tan chảy dần của các lớp. Hiện tượng tan chảy này được phát hiện từ rất sớm vào năm 1988 trong thí nghiệm của Bottger [63]. Tuy nhiên, hiện tượng này thực sự thu hút được sự quan tâm của cộng đồng khoa học khi Stoebe và các cộng sự công bố một số nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic [16] của một số hợp chất như H10F5MOPP và H8F7MOPP được đăng trên tạp chí Physical Review Letters vào năm 1994 [16] và một số nghiên cứu của Huang và các cộng sự [64, 65]. Phương pháp thực nghiệm để xác định nhiệt độ chuyển pha trong nghiên cứu [16] là xác định hệ số phản xạ và nhiệt dung. Hệ số phản xạ được xác định theo công thức:

$$R = cN^2, \quad (1.1)$$

trong đó  $c$  là hằng số,  $N$  là số lớp phân tử. Nhóm nghiên cứu đã xác định được sự thay đổi số lớp của pha smectic trong quá trình chuyển pha dựa vào giá trị của  $R$  được biểu diễn trong Hình 1.12. Kết quả thu được là với pha smectic bao gồm 25 lớp phân tử, quá trình chuyển pha diễn ra như sau:

- Tại nhiệt độ 85°C, 10 lớp phân tử bị tan chảy, còn lại 15 lớp phân tử.

- Nhiệt độ hệ tiếp tục tăng lên, số lượng lớp phân tử còn lại lần lượt là 11, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3 và 2.
- Tại nhiệt độ 112°C, cấu trúc màng của pha smectic hoàn toàn bị phá vỡ.



**Hình 1.12:** Đồ thị hệ số phản xạ theo nhiệt độ [16].

Kết quả của nghiên cứu đã mô tả rất chi tiết hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic. Ban đầu một nhóm các lớp tan chảy hay nói cách khác các phân tử ở các lớp đó mất trật tự vị trí và trật tự định hướng, sau đó từng lớp, từng lớp tiếp theo tan chảy và phá vỡ kết cấu theo lớp của màng smectic đó.

Chao và cộng sự vào năm 1996 [18] đã sử dụng phương pháp nhiễu xạ điện tử (Electron diffraction) để nghiên cứu trong chuyển pha smectic A - smectic B của hợp chất đã xóa tạm cũng đưa ra kết quả sự tan chảy theo từng lớp của pha smectic.

Johnson và cộng sự vào năm 1997 [64] và nhóm nghiên cứu của Pankrat [65] đã dùng phương pháp phản xạ quang độ phân giải cao tiến hành nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic của hợp chất H10F5MOPP cũng thu được kết quả tan chảy theo từng lớp.

Một số kết quả nghiên cứu khác cho rằng sự tan chảy theo lớp của chuyển pha smectic - isotropic chỉ xuất hiện trong các hợp chất tinh thể lỏng có chứa flour và không quan sát được trong các hợp chất tinh thể lỏng không chứa flour. Tuy nhiên, hiện tượng tan chảy theo lớp được quan sát thấy ở hợp chất 54COOBC trong nghiên cứu của Mirantse [19] đã bác bỏ luận điểm trên và cho rằng bản chất của sự tan chảy phải là quá trình phổ quát cho mọi hợp chất của pha smectic.

Một kết quả rất quan trọng của hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic là số lớp phân tử  $N$  tỉ lệ với nhiệt độ  $t$  theo quy luật hàm số mũ [65]:

$$N \propto t^{-\nu} \quad (1.2)$$

trong đó,  $t = [T_c(N) - T_0]/T_0$ ,  $\nu \simeq 0.7 \pm 0.04$ , nhiệt độ  $T_c(N)$  là nhiệt độ bắt đầu chuyển pha của  $N$  lớp phân tử và  $T_0$  là nhiệt độ chuyển pha hoàn toàn từ pha smectic sang pha isotropic.

Để xác định cơ chế của sự tan chảy theo lớp của pha smectic, Pankratz và cộng sự đã tiến hành đồng thời nghiên cứu lý thuyết và nghiên cứu thực nghiệm [26, 27, 66]. Các tác giả đã chỉ ra cơ chế của hiện tượng này là do quá trình tạo pha mới (nucleation) và phát triển của các vòng lặp rối loạn (dislocation loop). Nhiều nghiên cứu lý thuyết mô tả quá trình tan chảy theo lớp [20, 27, 67–69] cũng đã được tiến hành bằng phương pháp trường trung bình [68], lý thuyết phiếm hàm mật độ [69], lý thuyết Landau-de Gennes [20, 67]. Với các tham số phù hợp, các biểu thức toán học đều có sự tương đồng với quy luật phụ thuộc theo hàm số mũ của số lớp tan chảy như phương trình 1.2. Tuy nhiên, cơ chế xảy ra của hiện tượng tan chảy theo lớp vẫn chưa thực sự rõ ràng.

Mukherjee và các cộng sự [24, 25] đã dùng lý thuyết chuyển pha Landau-de Gennes mở rộng để xem xét chuyển pha của pha smectic A và smectic C sang pha isotropic. Tham số trật tự của pha smectic được thiết lập bao gồm cả thành phần tham số trật tự định hướng và tham số trật tự vị trí. Kết quả thu được chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 1, khi giá trị tham số trật tự giảm đột ngột về 0 tại nhiệt độ chuyển pha. Tuy vậy, kết quả của các nghiên cứu này chưa chỉ ra được sự tan chảy theo lớp của pha smectic.

Bên cạnh đó, vào năm 2015 [70] và năm 2016 [71] các nghiên cứu dùng phương pháp thủy động lực học và phương trình Navier-Stokes để giải thích động học của hiện tượng tan chảy của pha smectic.

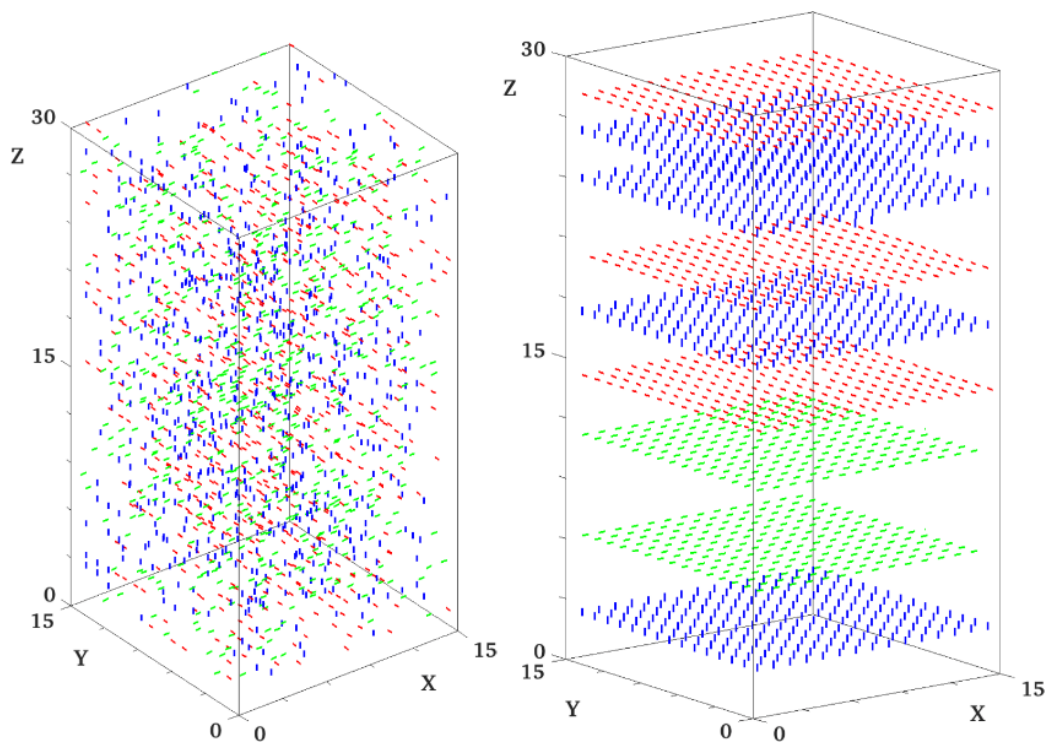
Trong nghiên cứu công bố vào năm 2015, de Jeu và các cộng sự [72] giải thích sự tan chảy của pha smectic bằng sử dụng lý thuyết Landau-de Gennes và lý thuyết tạo mầm (nucleation theory). Kết quả chỉ ra khi tăng nhiệt độ, cấu trúc màng của pha smectic có sự mất cân bằng giữa lực kéo và lực đàn hồi. Dẫn đến quá trình tạo pha mới và gây nên sự tan chảy theo lớp của pha smectic.

Tuy nhiên, mới đây Dolganov và các cộng sự [23] vào năm 2022 đã đưa ra một cơ chế mới của hiện tượng tan chảy của pha smectic, khác với cơ chế được mô tả trong các kết quả thực nghiệm và lý thuyết trước đây. Đó là, do sự biến

đổi của bề mặt của cấu trúc màng (meniscus) gây ra sự tan chảy theo lớp của pha smectic.

Chúng ta có thể thấy, mặc dù có sự tiến bộ trong sự hiểu biết về chuyển pha smectic - isotropic trong thời gian qua, tuy nhiên mô hình lý thuyết mô tả quá trình động học hiện tượng tan chảy theo lớp vẫn chưa thực sự được phát triển mạnh mẽ.

Cùng với sự phát triển của các hệ thống tính toán mạnh mẽ, các nghiên cứu mô phỏng cho các hệ tinh thể lỏng cũng phát triển mạnh, tuy nhiên các nghiên cứu chủ yếu mô phỏng cho pha nematic. Pha smectic do đặc trưng có độ trật tự cao hơn pha nematic nên gây khó khăn cho việc thiết lập mô hình cho pha smectic.



**Hình 1.13:** Minh họa ảnh chụp các phân tử trong quá trình mô phỏng (Các trạng thái của phân tử được biểu diễn bằng các màu khác nhau). Tại nhiệt độ cao, hệ ở pha isotropic (bên trái). Hệ ở pha smectic với các phân tử được sắp xếp theo lớp (bên phải).

Một số nghiên cứu mô phỏng cho pha smectic sử dụng mô hình hạt cứng (hard-particle model) [73], trong đó chủ yếu nghiên cứu dạng hình học của phân tử tinh thể lỏng ví dụ hình trụ cầu (spherocylinder), đưa ra điều kiện tỉ lệ giữa chiều dài và bán kính hình trụ cầu sẽ hình thành pha smectic ổn định [74].

Vào năm 2020, GS H. T. Diep và các cộng sự đã công bố nghiên cứu mô tả quá trình động học của sự chuyển pha smectic - isotropic bằng phương pháp mô phỏng [28]. Nghiên cứu đã thiết lập được trật tự theo lớp của các phân tử tinh thể lỏng của pha smectic khi hạ nhiệt độ của hệ từ pha isotropic được mô tả trên Hình 1.13. Tuy nhiên kết quả khảo sát chưa mô tả được hiện tượng tan chảy theo lớp của pha smectic.

## 1.5 Kết luận chương 1

Mở đầu chương này, chúng tôi đã giới thiệu về lịch sử phát hiện ra một trạng thái mới của vật chất đó là trạng thái tinh thể lỏng vào năm 1888. Tinh thể lỏng bao gồm các phân tử hữu cơ được phân loại thành tinh thể lỏng thermotropic và tinh thể lỏng lyotropic. Tính dị hướng điện môi và hiện tượng lưỡng chiết là nguyên lý cơ bản cho nhiều ứng dụng của tinh thể lỏng. Với cấu trúc pha đa dạng, tinh thể lỏng thermotropic là thiên đường cho các nghiên cứu chuyển pha. Phần cuối của chương này, chúng tôi đã trình bày các nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic. Chúng ta có thể thấy rằng, hiện tại chưa có sự đồng thuận về mặt lý thuyết của cơ chế xảy ra sự tan chảy theo lớp của chuyển pha smectic - isotropic. Bên cạnh đó, chưa thực sự có một mô hình lý thuyết nào mô tả đầy đủ và chính xác các đặc trưng của hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic. Chính vì vậy, để giải quyết các vấn đề nghiên cứu trên, chúng tôi tiến hành nghiên cứu này với mục tiêu chính là thiết lập mô hình vật lý lý thuyết để nghiên cứu sự chuyển pha smectic - isotropic của tinh thể lỏng. Tổng quan về phương pháp nghiên cứu sẽ được trình bày trong chương 2 và các kết quả mà chúng tôi nghiên cứu sẽ được trình bày trong chương 3 và chương 4.

## Chương 2

# Mô hình và phương pháp mô phỏng

### 2.1 Các mô hình spin

Mô hình spin là một mô hình lý thuyết đóng vai trò quan trọng trong vật lý. Trong một mô hình spin tổng quát bao gồm: Cấu trúc mạng biểu diễn trật tự sắp xếp hình học của các spin, tập hợp các các trạng thái của spin và định nghĩa về tổng năng lượng của mô hình spin được trình bày bằng Hamiltonian.

Mô hình spin đầu tiên được đề xuất bởi Wilhelm Lenz, với mục đích khảo sát về chuyển pha của vật liệu từ theo nhiệt độ là mô hình Ising. Mô hình Ising đưa ra các thông tin hữu ích về hành vi của hệ, biến đổi của các đại lượng nhiệt động lực học tại lân cận nhiệt độ chuyển pha. Hiện nay, ứng dụng của các mô hình spin là một lĩnh vực phát triển mạnh mẽ của nghiên cứu chuyển pha và các hiện tượng tới hạn trong các hệ chất lỏng, chất rắn, tinh thể lỏng, polymer. Dưới đây, chúng tôi trình bày khái quát về một số mô hình spin.

#### Mô hình Ising

Mô hình Ising được đề xuất bởi Wilhelm Lenz vào năm 1920, người học trò của ông là Ernst Ising đã phát triển mô hình, đưa nó trở thành mô hình toán học quan trọng của cơ học thống kê [75]. Hamiltonian cho mô hình Ising là:

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (2.1)$$

trong đó,  $J_{ij}$  là biểu diễn tương tác trao đổi, spin Ising  $\sigma_i, \sigma_j$  nằm tại nút mạng  $i, j$  trong tinh thể, mỗi spin có thể nhận hai giá trị  $\sigma_i = \pm 1$  tương ứng có thể là

hai trạng thái  $\uparrow$  và  $\downarrow$  của moment từ spin trong vật liệu từ, là trạng thái lỏng hoặc trạng thái khí, cũng có thể là kim loại A hoặc B trong hợp kim, chỉ số lấy tổng  $i, j$  được lấy cho các spin lân cận trong mạng tinh thể.

Mô hình Ising mô tả rất tốt quá trình chuyển pha sắt từ - thuận từ của vật liệu từ trong không gian hai chiều và ba chiều. Sự chuyển pha có sự phá vỡ đối xứng theo như lý thuyết chuyển pha Landau và được đặc trưng bởi tham số trật tự đó là độ từ hóa.

## Mô hình XY

Mô hình XY là mô hình spin mặt phẳng (planar spin model). Mô hình XY gồm các spin  $\mathbf{S}_i$  đặt tại các nút mạng trong tinh thể, nằm trên một đường tròn trong mặt phẳng  $xy$  với góc định hướng  $\theta_i \in [-\pi, \pi]$ . Hàm Hamiltonian của mô hình spin XY với mô tả nói trên là:

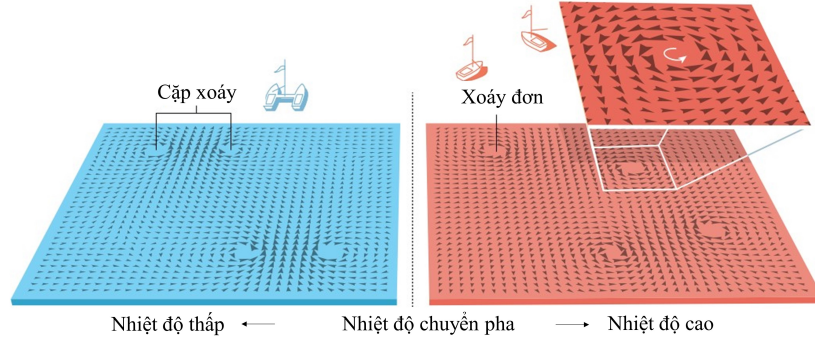
$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y), \quad (2.2)$$

hay

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j), \quad (2.3)$$

trong đó  $J_{ij}$  là hằng số tương tác trao đổi, kí hiệu  $S_i^x, S_i^y$  là tọa độ hình chiếu của vector  $\mathbf{S}_i$ ,  $S_j^x, S_j^y$  là tọa độ hình chiếu của vector  $\mathbf{S}_j$  trên trục tọa độ  $Ox, Oy$  và tổng lấy theo các spin lân cận trong mạng tinh thể.

Mô hình XY là mô hình đóng vai trò quan trọng khi nghiên cứu chuyển pha Kosterlitz-Thouless [76, 77]. Chuyển pha Kosterlitz-Thouless hay còn gọi là chuyển pha topo, là chuyển pha giữa trạng thái có tồn tại cặp xoáy kép (xoáy - phản xoáy) sang trạng thái chỉ còn xoáy đơn được mô tả như Hình 2.1. Khác với chuyển pha sắt từ - thuận từ được biểu diễn qua mô hình Ising. Đây là một loại chuyển pha đặc biệt, khi không có sự phá vỡ đối xứng.



**Hình 2.1:** Chuyển pha Kosterlitz-Thouless của mô hình XY hai chiều. Tại nhiệt độ thấp, hệ tồn tại những cấu hình spin có các cặp xoáy - phản xoáy. Tại nhiệt độ cao, hệ chỉ còn các cặp xoáy đơn <sup>1</sup>.

## Mô hình Heisenberg

Mô hình Heisenberg được Werner Heisenberg đề xuất vào năm 1928 [78] và đã trở thành mô hình cơ bản để nghiên cứu các hiện tượng động học spin. Mô hình Heisenberg gồm tập hợp các vector spin trong không gian ba chiều,  $\mathbf{S}_i = (S_i^x, S_i^y, S_i^z)$ . Các spin đặt tại các nút mạng, có thể định hướng trong toàn bộ không gian, chính vì vậy mô hình XY là trường hợp đặc biệt của mô hình Heisenberg, khi các spin chỉ nằm trong một mặt phẳng. Mô hình Heisenberg được định nghĩa bởi Hamiltonian:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z), \quad (2.4)$$

trong đó  $J_{ij}$  là năng lượng tương tác trao đổi của các cặp spin lân cận gần nhất.

Mô hình Heisenberg cổ điển một chiều có lời giải chính xác trong rất nhiều hệ vật lý [79]. Mô hình cổ điển Heisenberg hai chiều được quan tâm từ những năm 1960 là mô hình để nghiên cứu từ tính của các hệ spin [80, 81]. Kết quả nổi bật nhất là định lý Mermin-Wagner [82, 83]. Nội dung của định lý trình bày trong các hệ có đối xứng liên tục trong không gian một hoặc hai chiều, không có sự phá vỡ đối xứng nào tại nhiệt độ khác 0. Tuy nhiên, một số kết

<sup>1</sup>[https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/fig\\_fy\\_en\\_16\\_phasetransition.pdf](https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/fig_fy_en_16_phasetransition.pdf)



qua nghiên cứu khác chỉ ra rằng mô hình có xảy ra chuyển pha tại nhiệt độ hữu hạn.

## Mô hình Potts

Mô hình Potts là một mô hình phổ biến trong vật lý thống kê, nhằm mô tả sự chuyển pha từ pha trật tự sang mất trật tự trong các hệ vật lý chất rắn [84,85]. Mô hình Potts lần đầu tiên được đề xuất vào năm 1943 bởi Julius Ashkin và Edward Teller [86]. Khác với mô hình Ising, ứng dụng ban đầu để nghiên cứu các hệ vật lý cụ thể như vật liệu từ, chuyển pha trạng thái khí sang trạng thái lỏng. Mục đích của mô hình Potts được áp dụng trong nghiên cứu loại chuyển pha trật tự - mất trật tự, vì vậy có thể áp dụng cho nhiều hệ vật lý khác nhau. Đến năm 1951, trong luận án tiến sĩ của mình, Renfrey Potts xây dựng mô hình Potts bằng cách tổng quát hóa từ mô hình đề xuất bởi Cyril Domb để giải bài toán spin với 4 trạng thái trong hệ sắt từ bị mất từ tính tại nhiệt độ chuyển pha Curie.

Trong mô hình Potts  $q$  trạng thái, tại mỗi nút mạng  $i$  được đặt một spin, mỗi spin có thể nhận  $q$  giá trị khác nhau. Các spin sắp xếp trên một mạng tinh thể  $d$  chiều, có giá trị là  $\sigma_i$ , trong đó  $\sigma_i = 1, 2, 3, \dots, q$ . Với  $q = 2$ , ta có mô hình Ising hai trạng thái.

Ban đầu, trong mô hình Potts, các spin phân bố đều trên một đường tròn, với góc như sau:

$$\theta_n = \frac{2\pi n}{q}, \quad (2.5)$$

trong đó  $n = 0, 1, 2, \dots, q - 1$ .

Năng lượng tương tác của hệ cho bởi [84]:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J(\theta_{ij}), \quad (2.6)$$

trong đó  $i, j$  là chỉ số của các vị trí nút mạng lân cận,  $J(\theta_{ij})$  là hằng số tương tác trao đổi.  $\theta_{ij} = \theta_{n_i} - \theta_{n_j}$  là các góc hợp bởi góc giữa hai nút mạng lân cận. Mô hình đề xuất bởi Domb [85], Hamiltonian có dạng:

$$H = J(\theta_{ij}) = -\varepsilon_1 \cos \theta_{ij}, \quad (2.7)$$

trong đó  $\varepsilon_1$  là hằng số. Đây là mô hình Potts trong mặt phẳng (planar Potts model).

Sử dụng hàm Kramer–Wannier, Potts đã xác định được điểm tới hạn của mô hình mạng vuông cho  $q = 2, 3, 4$ .

Với  $q > 4$ , Potts đưa ra Hamiltonian cho mô hình mới có dạng [85]:

$$H = J(\theta_{ij}) = \varepsilon_2 \delta_{Kr}(n_i, n_j), \quad (2.8)$$

trong đó  $\varepsilon_2 > 0$  cho mô hình sắt từ và  $\varepsilon_2 < 0$  cho mô hình phản sắt từ.

Đây chính là mô hình được sử dụng rộng rãi cho đến ngày nay khi nghiên cứu các hệ vật lý phân tử, nguyên tử, và đó được gọi là “standard Potts model”.

Trong thực tế, khi xét năng lượng tương tác của  $N_s$  spin trong hệ một cách đầy đủ ta viết lại Hamiltonian cho mô hình Potts  $q$  trạng thái như sau [84]:

$$-\beta H = L \sum_i \delta_{Kr}(\sigma_i, 0) + K \sum_{\langle i,j \rangle} \delta_{Kr}(\sigma_i, \sigma_j) + K_3 \sum_{\langle i,j,k \rangle} \delta_{Kr}(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) + \dots, \quad (2.9)$$

trong đó  $\beta = 1/k_B T$ ,  $K = \beta \varepsilon_2$ ,  $L$ ,  $K_3$  là các hằng số đặc trưng cho tương tác,  $\sigma_i$  là trạng thái của spin tại vị trí  $i$ , rõ ràng  $\delta_{Kr}(\sigma_i, \sigma_j, \sigma_k) = 1$  nếu tất cả các spin đang xét có trạng thái như nhau. Số hạng đầu tiên là năng lượng tương tác của một spin với một spin có trạng thái 0. Số hạng thứ hai là năng lượng tương tác giữa hai spin. Số hạng thứ ba là năng lượng tương tác giữa ba spin.

Tích phân trạng thái của hệ là:

$$Z = (q, L, K, K_n) = \sum_{\sigma_i}^{q-1} e^{-\beta H}, \quad (2.10)$$

trong đó  $q$  là số trạng thái của spin,  $L$  là số spin,  $K$ ,  $K_n$  là các hằng số tương tác.

Từ đó ta xác định được các đặc trưng vật lý của hệ đều thông qua năng lượng tự do trung bình xác định bởi:

$$f(q, L, K, K_n) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N_s} \ln Z(q, L, K, K_n). \quad (2.11)$$

Năng lượng của hệ xác định bởi:

$$E(q, L, K, K_n) = -\frac{\partial}{\partial \beta} f(q, L, K, K_n). \quad (2.12)$$

Độ từ hóa của hệ:

$$M(q, L, K, K_n) = -\frac{\partial}{\partial L} f(q, L, K, K_n). \quad (2.13)$$

Và tham số trật tự:

$$m(q, L, K, K_n) = \frac{qM - 1}{q - 1}. \quad (2.14)$$

Trọng tâm chính của các mô hình Potts là tìm ra điểm tới hạn và quan sát hiện tượng xảy ra trong quá trình chuyển pha giữa các trạng thái trật tự -

mất trật tự. Mô hình Potts đã thành công trong việc phân tích các chuyển pha trong các hệ bằng phương pháp thực nghiệm cũng như lý thuyết.

Trong bài báo tổng quát trình bày về mô hình Potts của Wu vào năm 1982 [84], ông đã trình bày các kết quả tính toán quan trọng của mô hình Potts. Trong đó bản chất chuyển pha của mô hình Potts trong không gian hai chiều, ba chiều và nhiều chiều được trình bày. Trong mô hình Potts biểu diễn hệ sắt từ trên mạng tinh thể hai chiều, kết quả thu được như sau:

- Khi số trạng thái  $q \leq 4$ , chuyển pha của hệ là chuyển pha loại 2.
- Khi số trạng thái  $q > 4$ , chuyển pha của hệ là chuyển pha loại 1.

Bên cạnh đó, xét trong không gian hai chiều, nhiệt độ chuyển pha [87] có thể được xác định theo công thức sau:

$$T_c = \frac{1}{\ln(1 + \sqrt{q})}. \quad (2.15)$$

Mô hình Potts trong không gian ba chiều [88] cũng thu được một số kết quả như:

- Với  $q < 3$  chuyển pha thu được là loại 2.
- Với  $q \neq 3$  chuyển pha thu được là chuyển pha loại 1.

Mô hình Potts đã được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực nghiên cứu khác nhau như vật lý [89–91], khoa học máy tính [92–94], sinh học [95, 96], xã hội học [97]. Tuy nhiên, với mô hình Potts hai chiều vẫn còn một số tranh cãi như về đặc trưng của mô hình Potts với  $q = 4$  là giá trị biên của khoảng  $2 \leq q \leq 4$ , ta quan sát thấy sự chuyển pha bậc hai trong khi đó sự chuyển pha bậc một xảy ra trong với  $q > 4$  [98].

## 2.2 Mô hình Potts linh động

Mô hình Potts linh động (mobile Potts model) là mô hình Potts trong đó các spin chưa lấp đầy hoàn toàn các vị trí nút mạng [89]. Với số vị trí nút mạng là  $N_L$ , thì ta có số spin  $N_s$  thỏa mãn  $N_s < N_L$  để đảm bảo tính linh động của các spin trong toàn bộ tinh thể. Chúng ta đặt nồng độ phân tử là:

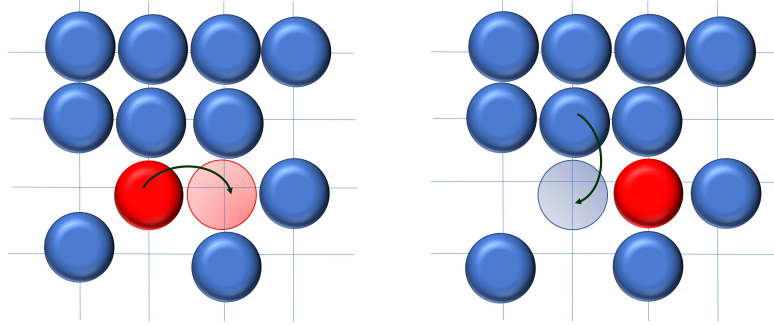
$$c = \frac{N_s}{N_L} \times 100\% \quad (2.16)$$

Hamiltonian của mô hình Potts linh động được cho bởi:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \quad (2.17)$$

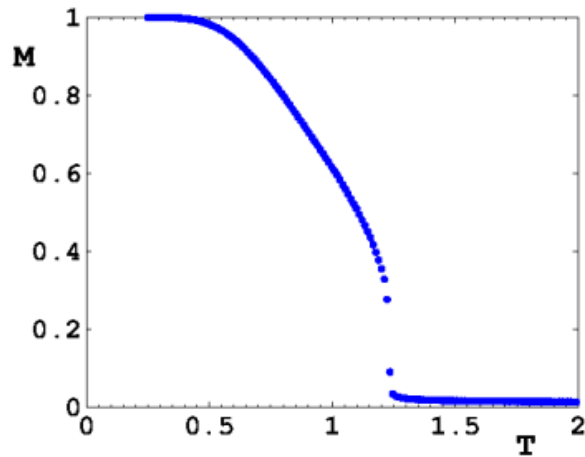
trong đó  $\langle i, j \rangle$  là những cặp phân tử lân cận,  $\sigma_i = 1, 2, \dots, q$  là các trạng thái của phân tử,  $J_{ij}$  là biểu diễn tương tác trao đổi. Hàm delta Kronecker cho bởi: đã xóa tạm

Mô hình Potts linh động đã được sử dụng để nghiên cứu chuyển pha của tinh thể lỏng [28, 89] bằng phương pháp mô phỏng Monte Carlo, trong đó khả năng di chuyển của các phân tử của mô hình Potts là đặc trưng cho sự linh động của các phân tử tinh thể lỏng. Sự linh động của các phân tử được thể hiện trong thuật toán mô phỏng, tức là trong quá trình mô phỏng các phân tử có thể di chuyển sang các vị trí trống lân cận được minh họa trên Hình 2.2.



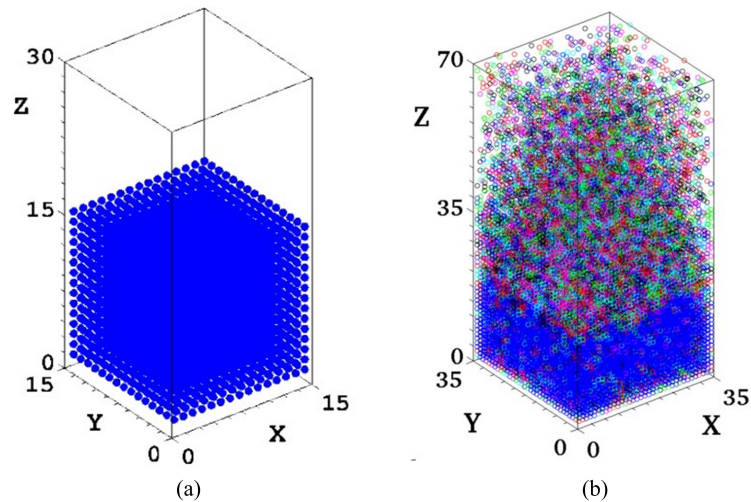
**Hình 2.2:** Minh họa mô hình Potts linh động với các phân tử có thể di chuyển sang vị trí trống lân cận.

Số trạng thái của các phân tử trong mô hình Potts linh động là tương ứng với các định hướng không gian của các phân tử tinh thể lỏng. Kết quả nghiên cứu của Bailly-Reyre và các cộng sự [89] đã thu được với mô hình Potts linh động 6 trạng thái, chuyển pha thu được là chuyển pha loại 1 được mô tả bằng sự gián đoạn của tham số trật tự  $M$  tại nhiệt độ chuyển pha được minh họa như Hình 2.3.



**Hình 2.3:** Kết quả mô phỏng của tham số trật tự của mô hình Potts linh động [89].

Hiện tượng chuyển pha của mô hình Potts linh động thu được được minh họa trên Hình 2.4 là các phân tử ở lớp bề mặt sẽ bay hơi, sau đó là sự mất trật tự của các lớp lõi bên trong trước khi xảy ra quá trình chuyển pha. Bên cạnh đó, nồng độ phân tử là một tham số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình chuyển pha của mô hình Potts linh động. Với nồng độ phân tử thấp  $c = 20\%$ , các phân tử bay hơi hoàn toàn, nên không xác định được nhiệt độ chuyển pha.



**Hình 2.4:** Minh họa quá trình chuyển pha của mô hình Potts linh động [89]. Hệ tại nhiệt độ thấp (bên trái) và hệ tại nhiệt độ cao (bên phải).

Luận án sẽ nghiên cứu mô phỏng chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts linh động trong hai trường hợp. Trường hợp thứ nhất, chúng tôi sử dụng mô hình Potts linh động với Hamiltonian như trong phương trình 3.2 và trường hợp thứ hai với biểu thức Hamiltonian mở rộng trong phương trình 4.1.

Phương pháp nghiên cứu của luận án là phương pháp mô phỏng Monte Carlo, sẽ được trình bày chi tiết ở phần tiếp theo.

## 2.3 Phương pháp mô phỏng Monte Carlo

### 2.3.1 Giới thiệu

Phương pháp mô phỏng Monte Carlo [99] là phương pháp lấy mẫu thống kê (sampling) thông qua các bộ số ngẫu nhiên thiết lập trên máy tính. Theo nghĩa rộng nhất, bất cứ phương pháp nào sử dụng số ngẫu nhiên đều có thể được quy vào lớp phương pháp Monte Carlo.

Phương pháp Monte Carlo hiện nay được sử dụng rộng rãi và là một công cụ quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu vật lý ở trạng thái rắn. Đối tượng chính của vật lý trạng thái rắn là các hệ nhiều hạt không tương tác với nhau và các hạt tương tác với nhau. Cơ học thống kê nghiên cứu các hệ vật lý trạng thái rắn ở trạng thái cân bằng nhiệt, nhằm tính toán, giải thích các tính chất vĩ mô của hệ từ các tính chất vi mô. Tuy nhiên, khó khăn khi nghiên cứu các hệ nhiều hạt trên là do sự tồn tại số lượng lớn các trạng thái vi mô. Để giải quyết được điều này, chúng ta sử dụng phương pháp tiếp cận của cơ học thống kê là kết hợp các hàm nhiệt động lực học và các phương trình cơ học lượng tử, trong đó hai thành phần quan trọng nhất đó là hàm phân bố Boltzmann và hàm tổng thống kê.

Ở trạng thái cân bằng nhiệt, tại nhiệt độ  $T$ , xác suất tìm thấy hệ ở trạng thái  $\mu$  có năng lượng  $E_\mu$  tuân theo phân bố Boltzmann:

$$p_\mu = \frac{1}{Z} e^{-E_\mu/k_B T}, \quad (2.18)$$

trong đó  $k_B$  là hằng số Boltzmann,  $Z$  là hàm tổng thống kê cho bởi:

$$Z = \sum_{\mu} e^{-E_\mu/k_B T}. \quad (2.19)$$

Hàm tổng thống kê mô tả mối liên hệ giữa bức tranh vi mô thể hiện qua các trạng thái của các hạt và bức tranh vĩ mô thể hiện trạng thái nhiệt động lực học của hệ. Nếu chúng ta biết được hàm tổng thống kê thì chúng ta có thể thu được một số lượng lớn thông tin về hệ và tính toán các trung bình thống kê của các đại lượng vật lý theo công thức:

$$\langle A \rangle = \sum A_\mu p_\mu, \quad (2.20)$$

trong đó  $A_\mu$  là giá trị xác định được ở trạng thái  $\mu$ .

Khó khăn lớn nhất trong cơ học thống kê là nhằm xác định được hàm tổng thống kê của hệ. Khi hệ gồm số hạt tương tác ít thì hàm tổng thống kê có thể được khai triển và thu được lời giải chính xác. Tuy nhiên, đối với các hệ có số hạt tương tác lớn sẽ dẫn đến số trạng thái khả dĩ là vô cùng lớn và thông thường hàm tổng thống kê là không thể tính chính xác được. Một trong những phương pháp để giải quyết vấn đề trên chính là phương pháp mô phỏng Monte Carlo.

Ý tưởng cốt lõi của phương pháp mô phỏng Monte Carlo là thay thế tất cả các trạng thái của hệ bằng một tập hợp con các trạng thái  $\{\mu_1, \mu_2, \mu_3, \dots, \mu_M\}$  để xác định trung bình thống kê theo công thức 2.20. Giả sử xác suất của trạng thái  $\mu_i$  là  $g_{\mu_i}$ . Lúc này, trung bình thống kê  $\langle A \rangle$  được xác định được biểu diễn như sau:

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^M \frac{1}{g_{\mu_i}} A_{\mu_i} e^{-E_{\mu_i}/k_B T}, \quad (2.21)$$

với hàm tổng thống kê

$$Z \approx \sum_{i=1}^M \frac{1}{g_{\mu_i}} e^{-E_{\mu_i}/k_B T}. \quad (2.22)$$

Chúng ta xem xét các tập hợp trạng thái có đóng góp lớn vào trạng thái cân bằng nhiệt, chính vì vậy thay vì lựa chọn các trạng thái có xác suất phân bố đều (phép thử đơn giản), ta lựa chọn các trạng thái tuân theo phân bố Boltzmann (phép thử quan trọng) như trong phương trình 2.18. Khi đó  $g_{\mu_i} \propto e^{-E_{\mu_i}/k_B T}$ , trung bình thống kê được xác định như sau:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A_{\mu_i}. \quad (2.23)$$

Trong phần tiếp theo, chúng tôi sẽ trình bày về thuật toán Metropolis, cho phép tạo ra các cấu hình của hệ tuân theo hàm phân bố Boltzmann.

### 2.3.2 Thuật toán Metropolis

Thuật toán Metropolis được phát triển từ năm 1953 tại phòng thí nghiệm quốc gia Los Alamos trong chương trình phát triển vũ khí hạt nhân bởi Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall Rosenbluth, Augusta H. Teller và Edward Teller [100], sau đó thuật toán được mở rộng tổng quát hơn bởi W. K. Hastings [101]. Mục đích của thuật toán này là dành cho các máy tính điện tử nhanh, tính toán các đặc trưng của các hệ bao gồm nhiều tương tác.

Ý tưởng của thuật toán như sau: Để tính toán giá trị trung bình, chúng ta tạo ra chuỗi Markov liên tục của các trạng thái, trạng thái ban đầu  $\mu$  tạo ra trạng thái mới  $\nu$  với xác suất chuyển trạng thái cân bằng  $P(\mu \rightarrow \nu)$ . Chuỗi Markov được tạo ra phải ergodicity (tức là bằng các vòng lặp trong mô phỏng Monte Carlo từ một trạng thái ban đầu có thể tạo ra tất cả các trạng thái của hệ) và tuân theo điều kiện cân bằng chi tiết:

$$p_\mu P(\mu \rightarrow \nu) = p_\nu P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.24)$$

Ta tách xác suất chuyển trạng thái cân bằng bao gồm xác suất chuyển  $g(\nu \rightarrow \mu)$  và xác suất chấp nhận  $A(\nu \rightarrow \mu)$ :

$$P(\nu \rightarrow \mu) = g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.25)$$

kết hợp phương trình 2.18 và 2.24 ta được:

$$\frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\nu \rightarrow \mu)}{g(\mu \rightarrow \nu)} e^{-\Delta E/k_B T}, \quad (2.26)$$

trong đó  $\Delta E = E_\nu - E_\mu$ .

Đối với thuật toán Metropolis, xác suất chấp nhận trạng thái mới được lựa chọn như sau:

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \min(1, e^{-\Delta E/k_B T}). \quad (2.27)$$

Căn cứ vào nội dung về các thiết lập các trạng thái ngẫu nhiên thông qua chuỗi Markov, thỏa mãn điều kiện về phân bố xác suất. Tóm lại, thuật toán Metropolis bao gồm những bước cơ bản sau:

Bước 1: Khởi tạo chương trình

- Chọn trạng thái ban đầu  $i$
- Đặt thời gian ban đầu  $t$

Bước 2: Tạo vòng lặp

- Lựa chọn trạng thái ngẫu nhiên tiếp theo  $j$
- Tính toán giá trị xác suất chấp nhận  $A_{i \rightarrow j}$
- Chấp nhận chuyển trạng thái mới hay giữ nguyên trạng thái ban đầu.
- Chuyển sang trạng thái kế tiếp bằng cách đặt  $t = t + 1$



Để thực hiện bước chấp nhận trạng thái mới hay giữ nguyên trạng thái cũ, thuật toán Metropolis tạo ra điều kiện cho xác suất chuyển. Cụ thể, thuật toán tạo ra một số ngẫu nhiên  $r$  nằm trong khoảng  $[0, 1]$ .

- Nếu  $E_j \leq E_i$  trạng thái mới được chấp nhận.
- Nếu  $E_j > E_i$ , xác suất chấp nhận  $A_{i \rightarrow j} = e^{-\Delta E/k_B T}$  được so sánh với một số ngẫu nhiên  $r$  trong khoảng  $[0, 1]$ . Trạng thái mới được chấp nhận nếu  $r < A_{i \rightarrow j}$ . Bên cạnh đó, giữ nguyên trạng thái cũ nếu  $r > A_{i \rightarrow j}$ .

### 2.3.3 Kỹ thuật biểu đồ

Trong thuật toán Metropolis, chúng ta tính toán trung bình nhiệt động tại các điểm nhiệt độ rời rạc. Tuy nhiên, gần các điểm nhiệt độ chuyển pha, các giá trị nhiệt động của một số đại lượng như nhiệt dung riêng hay độ cảm từ tiến ra vô cùng. Thông thường, ta không thể xác định chính xác điểm nhiệt độ chuyển pha bằng cách chia các điểm nhiệt độ rời rạc. Để tránh những khó khăn đó, Alan Ferrenberg và Robert Haakon Swendsen [102] đã đề xuất kỹ thuật biểu đồ để mô phỏng hệ tại nhiệt độ gần nhất với nhiệt độ chuyển pha  $T_c$ , sau đó thiết lập được biểu đồ năng lượng  $H(E)$  và xác định các trung bình nhiệt động.

#### a) Kỹ thuật biểu đồ đơn

Kỹ thuật biểu đồ đơn là thực hiện mô phỏng hệ tại một điểm nhiệt độ  $T_0$ . Hàm tổng thống kê tại nhiệt độ  $T_0$  cho bởi [103]:

$$\begin{aligned} Z(T_0) &= \sum_s \exp\{\beta_0 E(s)\} \\ &= \sum_E W(E) \exp(-\beta_0 E), \end{aligned} \quad (2.28)$$

trong đó tổng được lấy cho tất cả các mức năng lượng của các trạng thái vi mô,  $W(E)$  biểu diễn sự suy biến của mức năng lượng  $E$  không phụ thuộc vào nhiệt độ. Xác suất của hệ tại nhiệt độ  $T_0$  có mức năng lượng  $E$  cho bởi:

$$P(T_0, E) = \frac{W(E) \exp\{-\beta_0 E(s)\}}{Z(T_0)}. \quad (2.29)$$

Mặt khác, trong quá trình mô phỏng ta thu được:

$$P(T_0, E) = \frac{H(E)}{N_{MC}}, \quad (2.30)$$

trong đó,  $N_{MC}$  là số bước Monte Carlo sử dụng để thiết lập  $H(E)$ .

So sánh hai biểu thức trên 2.29 và 2.30 ta có:

$$H(E) = N_{MC} \frac{W(E) \exp \{-\beta_0 E(s)\}}{Z(T_0)}. \quad (2.31)$$

Chúng ta xem xét một nhiệt độ  $T$  gần nhiệt độ  $T_0$ . Xác suất  $P(T, E)$  cho bởi:

$$\begin{aligned} P(T, E) &= \frac{W(E) \exp \{-\beta E(s)\}}{Z(T)} \\ &= \frac{Z(T_0) H(E) \exp \{-(\beta - \beta_0) E\}}{N_{MC} Z(T)} \\ &= \frac{H(E) \exp \{-(\beta - \beta_0) E\}}{\sum_E H(E) \exp \{-(\beta - \beta_0) E\}}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

Sử dụng  $H(E)$  chúng ta có thể tính xác suất hệ có năng lượng  $E$ ,  $P(T, E)$  tại các nhiệt độ  $T$  gần  $T_0$  và trung bình nhiệt động của các đại lượng theo công thức:

$$\langle A \rangle = \sum_E A P(T, E). \quad (2.33)$$

## b) Kỹ thuật biểu đồ kép

Kỹ thuật biểu đồ kép [104] được biết là một kỹ thuật có độ chính xác cao khi xác định các tham số tới hạn trong nghiên cứu chuyển pha loại 2. Nguyên lý của phương pháp biểu đồ kép như sau.

Đầu tiên chúng ta thực hiện các mô phỏng độc lập tại  $n$  điểm nhiệt độ  $T_i$  ( $i = 1, \dots, n$ ). Tại mỗi điểm nhiệt độ  $T_i$ , số các bước Monte Carlo là  $N_i$ . Ta thu được các biểu đồ là  $H(E, T_i)$  [103].

$$\sum_E H(E, T_i) = N_i. \quad (2.34)$$

Tiếp theo ta tính hàm mật độ trạng thái  $\rho(E)$  cho bởi:

$$\rho(E) = \frac{\sum_{i=1}^n H(E, T_i)}{\sum_{i=1}^n N_i Z(T_i)^{-1} \exp(-E/(k_B T_i))}, \quad (2.35)$$

trong đó hàm tổng thống kê là  $Z(T_i)$  là:

$$Z(T_i) \sum_E \rho(E) e^{-E/K_B T_i}. \quad (2.36)$$

Chúng ta có thể xác định  $\rho(E)$  và  $Z(T_i)$  bằng phương pháp tự hợp. Sự lựa chọn các điểm nhiệt độ lân cận  $T_1, T_2, \dots, T_n$  tương tự như cách lựa chọn nhiệt độ  $T_0$  của phương pháp biểu đồ đơn.

Bước cuối cùng, ngay khi  $\rho(E)$  và  $Z(T)$  thu được ta sẽ xác định được trung bình nhiệt động của các đại lượng theo công thức:

$$\langle A(T) \rangle = \frac{\sum_E A(E) \rho(E) \exp(-E/k_B T)}{Z(T)}. \quad (2.37)$$

## 2.3.4 Kỹ thuật Wang-Landau

### a) Giới thiệu

Như đã trình bày ở phần trên, phương pháp mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Metropolis được thực hiện tại từng điểm nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ đang xét, độ chính xác của thông tin mô phỏng thu được phụ thuộc vào chính tại nhiệt độ đó, gần hay xa nhiệt độ tới hạn, và do đó chương trình mô phỏng được thiết lập chạy nhiều lần tại một nhiệt độ xác định. Thuật toán Metropolis thu được kết quả khá tốt, ngoại trừ tại gần các điểm tới hạn, khi thời gian tương quan hay còn gọi là thời gian hệ đạt tới trạng thái cân bằng là tăng khi điểm nhiệt độ mô phỏng càng gần nhiệt độ tới hạn. Hiện tượng này được gọi là "critical slowing down".

Để giải quyết vấn đề của thuật toán Metropolis một vài phương pháp đã được đề xuất ta có thể kể đến như kỹ thuật biểu đồ đơn và kỹ thuật biểu đồ kép đã được giới thiệu trong mục 2.3.3. Các kỹ thuật biểu đồ thực hiện mô phỏng hệ ở các nhiệt độ lân cận gần nhất với nhiệt độ chuyển pha và cho phép xác định các số mũ tới hạn với độ chính xác cao trong chuyển pha loại 2. Tuy nhiên, kỹ thuật mà Wang-Landau được đề xuất [105] cho phép chúng ta giải quyết những khó khăn khi nghiên cứu các hệ có chuyển pha loại 1 yếu và hoàn toàn không phụ thuộc vào việc chia các điểm nhiệt độ.

### b) Giải thuật Wang-Landau

Kỹ thuật Wang-Landau được đề xuất bởi Fugao Wang và David P. Landau [105] cho các mô hình thống kê cổ điển, trong đó trọng tâm của kỹ thuật này là xác định mật độ trạng thái  $g(E)$ . Hàm mật độ trạng thái  $g(E)$  mô tả số trạng thái của hệ có mức năng lượng  $E$  trong khoảng năng lượng  $\Delta E$  rất nhỏ.

Trong thuật toán Metropolis, xác suất tìm thấy hệ có trạng thái  $\mu$  tuân theo hàm phân bố Boltzmann như trong phương trình 2.18, tuy nhiên với kỹ thuật Wang-Landau, xác suất hệ tồn tại ở trạng thái  $\mu$  có năng lượng  $E$  cho bởi:

$$p_\mu \propto \frac{1}{g(E_\mu)}. \quad (2.38)$$

Khi đó, hàm phân bố theo năng lượng  $E$  là:

$$P(E) \propto g(E)e^{-E/k_B T}. \quad (2.39)$$

Lúc này, quá trình mô phỏng thực hiện các bước ngẫu nhiên trong không gian

năng lượng, không phụ thuộc vào nhiệt độ. Do đó, kết quả mô phỏng ít bị ảnh hưởng khi tới gần nhiệt độ chuyển pha.

Vấn đề cốt lõi của giải thuật Wang-Landau là xác định mật độ trạng thái  $g(E)$ . Nếu  $E_i$  và  $E_j$  là năng lượng của trạng thái ban đầu và trạng thái. Xác suất chuyển thỏa mãn điều kiện:

$$p(E_i \rightarrow E_j) = \min \left[ 1, \frac{g(E_i)}{g(E_j)} \right]. \quad (2.40)$$

Giải thuật Wang - Landau được mô tả trong Hình 2.6. Lựa chọn ngẫu nhiên một trạng thái ban đầu  $i$  nằm trong khoảng năng lượng đang xét  $E_{min} \leq E \leq E_{max}$ .

- Trước khi mô phỏng, đặt  $H(E) = 0$  tức là ta chưa tham chiếu đến bất cứ mức năng lượng nào và  $g(E) = 1$  tức là tất cả các mức năng lượng đều đóng góp đồng đều như nhau.
- Một trạng thái thử  $j$  được xét, chấp nhận hay không chấp nhận dựa vào điều kiện xác suất chuyển 2.40.

- Nếu trạng thái mới được chấp nhận, khi đó biểu đồ  $H(E_j)$  được cập nhật như sau:

$$H(E_j) = H(E_j) + 1, \quad (2.41)$$

và

$$g(E_j) = g(E_j) \cdot f, \quad (2.42)$$

trong đó  $f$  là hệ số.

- Nếu trạng thái thử không được chấp nhận:

$$H(E_i) = H(E_i) + 1, \quad (2.43)$$

và

$$g(E_i) = g(E_i) \cdot f. \quad (2.44)$$

Quá trình này sẽ được lặp lại cho đến khi biểu đồ theo năng lượng  $H(E)$  là phẳng. Khi điều đó xảy ra, biểu đồ năng lượng được cho về 0 và hệ số  $f_{k+1} = \sqrt{f_k}$ . Quá trình tiếp tục cho tới khi  $f < 10^{-8}$ .

Điều kiện để biểu đồ phẳng là

$$H(E) \geq x\% \cdot \langle H(E) \rangle. \quad (2.45)$$

trong khoảng năng lượng đang xét.  $\langle H(E) \rangle$  là giá trị trung bình thống kê của  $H(E)$ . Chúng ta đặt  $70\% < x < 95\%$  để thu được kết quả có độ chính xác cao.

Các đại lượng vật lý của hệ có thể tính toán được từ hàm mật độ trạng thái  $g(E)$  [106]:

Tổng năng lượng của hệ:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E E g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (2.46)$$

Bình phương tổng năng lượng:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E E^2 g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (2.47)$$

Nhiệt dung riêng được xác định từ phương trình 2.46 và phương trình 2.47:

$$C_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (2.48)$$

Tham số trật tự định hướng (độ từ hóa)  $M$ :

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E M g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (2.49)$$

Bình phương tham số trật tự định hướng:

$$\langle M^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E M^2 g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (2.50)$$

Sự thăng giáng của tham số trật tự định hướng (độ cảm từ)  $\chi$  có thể được xác định bởi phương trình 2.49 và phương trình 2.50:

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T}. \quad (2.51)$$

Với hàm tổng thống kê  $Z$  cho bởi:

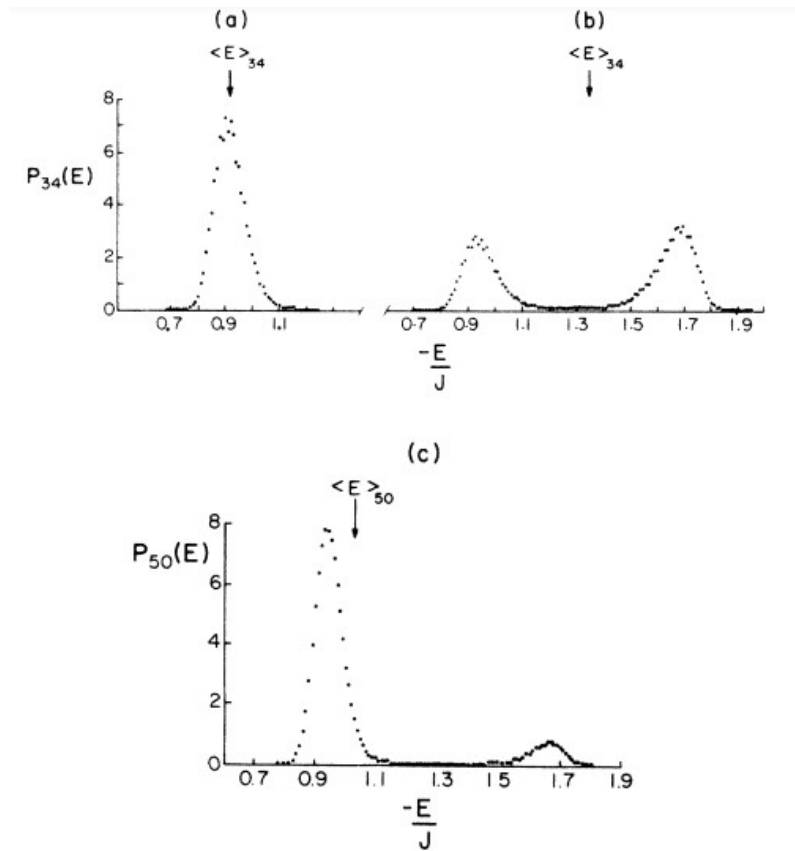
$$Z = \sum_E g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (2.52)$$

Hàm phân bố theo năng lượng  $E$  tại một nhiệt độ  $T$  xác định như sau:

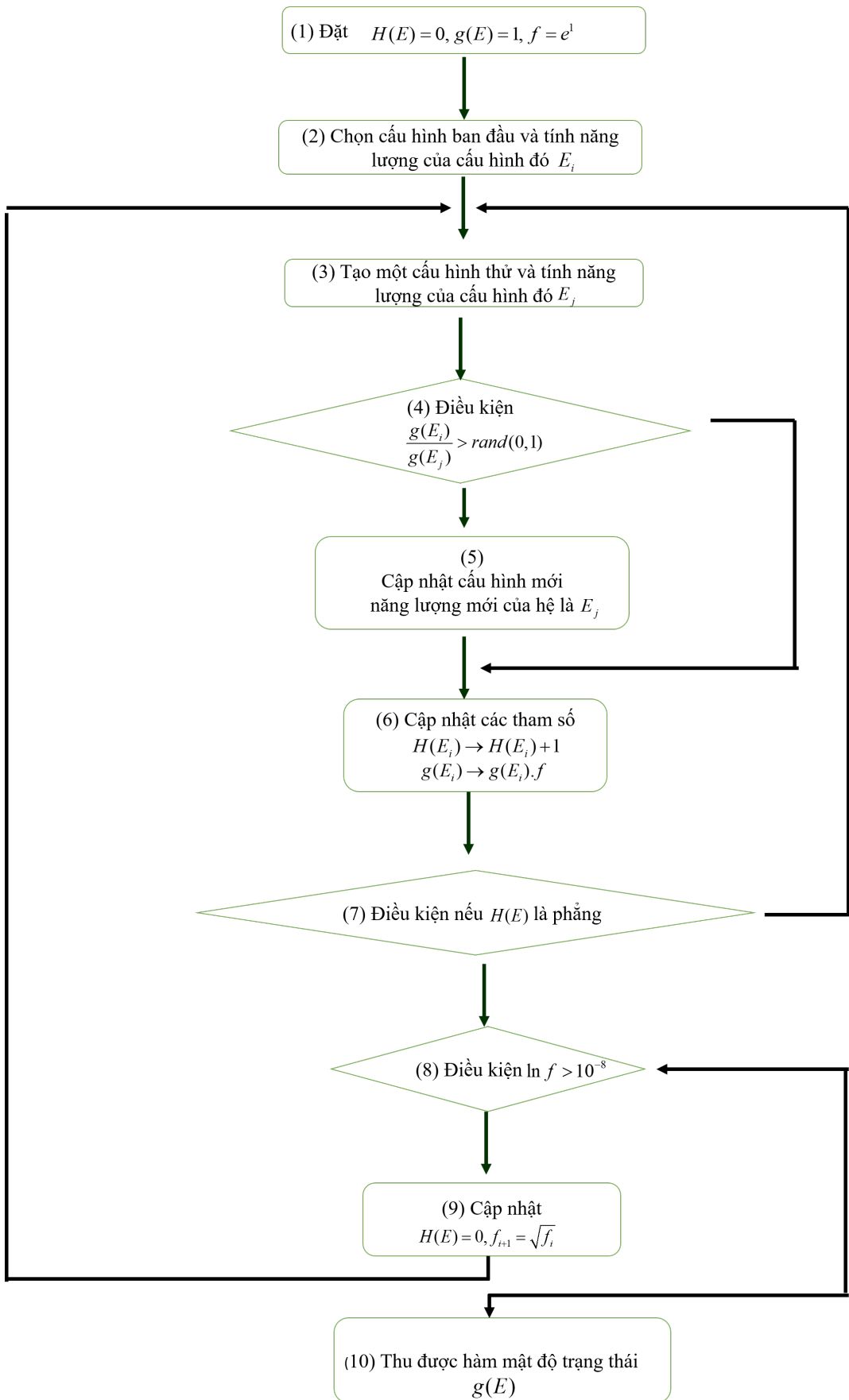
$$P(E, T) = \frac{1}{Z} g(E) \exp(-E/k_B T). \quad (2.53)$$

Hàm phân bố năng lượng  $P(E)$ , được định nghĩa là xác suất thu được hệ với năng lượng  $E$  trong quá trình mô phỏng Monte Carlo. Trong nghiên cứu [107] đã chỉ ra rằng hàm phân bố theo năng lượng sẽ được biểu diễn dưới dạng hàm phân bố Gauss. Với chuyển pha loại 1, hàm phân bố tại nhiệt độ chuyển pha có dạng đỉnh kép tương ứng với sự đồng tồn tại hai pha. Với chuyển pha loại 2,

hàm phân bố có dạng thông thường. Hình 2.5 minh họa dưới đây cho ta biểu diễn của hàm phân bố năng lượng tại các nhiệt độ khác nhau.



**Hình 2.5:** Hàm phân bố năng lượng  $P_L(E)$  theo một số kích thước hệ tại các nhiệt độ khác nhau. (a) Hàm phân bố tại nhiệt độ cách rất xa nhiệt độ chuyển pha, (b) Hàm phân bố có dạng đỉnh kép tại nhiệt độ chuyển pha, (c) Hàm phân bố có dạng đỉnh kép không cân bằng tại nhiệt độ lân cận nhiệt độ chuyển pha [107].



**Hình 2.6:** Sơ đồ khối của kỹ thuật Wang-Landau

## 2.4 Kết luận chương 2

Xuất phát từ mục đích của nghiên cứu này là thiết lập mô hình lý thuyết để khảo sát chuyển pha smectic - isotropic của tinh thể lỏng. Chúng tôi tiếp cận nghiên cứu bằng cơ học thống kê để xác định các đại lượng trung bình nhiệt động của hệ tại lân cận nhiệt độ chuyển pha biến đổi ra sao. Cụ thể, bằng cách mô phỏng hệ tinh thể lỏng thực bằng mô hình lý thuyết, chúng tôi sử dụng mô phỏng Monte Carlo có thể tính chính xác hàm tổng thống kê của hệ, từ đó đưa ra kết quả khảo sát các đại lượng.

Trong chương này, chúng tôi đã giới thiệu khái quát về các mô hình spin thường được sử dụng trong cơ học thống kê, cũng như trình bày chi tiết về mô hình Potts linh động chúng tôi sẽ sử dụng trong nghiên cứu. Sau đó, chúng tôi đã trình bày về thuật toán Metropolis. Trong thuật toán Metropolis, trung bình nhiệt động của các đại lượng được ngoại suy từ giá trị của đại lượng đó tại từng điểm nhiệt độ rời rạc. Kết quả thu được khá chính xác, ngoại trừ tại gần nhiệt độ chuyển pha, do giá trị một số đại lượng bị phân kì (trong chuyển pha loại 1). Bên cạnh đó, khi nhiệt độ của hệ tăng tới gần nhiệt độ chuyển pha, thời gian tương quan hay còn gọi là thời gian hệ đạt tới trạng thái cân bằng tăng dần, dẫn đến tốc độ hội tụ của hệ chậm. Trong trường hợp phải xác định chuyển pha loại 1 hay loại 2, kỹ thuật Wang-Landau sẽ được áp dụng để giải quyết khó khăn khi nghiên cứu hệ gần nhiệt độ chuyển pha.



## Chương 3

# Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts

Trong chương này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu hiện tượng chuyển pha của tinh thể lỏng từ pha smectic sang pha isotropic. Nghiên cứu sử dụng mô hình Potts linh động 6 trạng thái được giới thiệu trong phần 2.2 nằm trong không gian mạng hình hộp. Năng lượng tương tác giữa các phân tử trong mô hình là tương tác trao đổi giữa các phân tử lân cận gần nhất. Chúng tôi đồng thời sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo với thuật toán Metropolis và kỹ thuật Wang-Landau. Nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của kích thước hệ, nồng độ phân tử và tương tác giữa các lớp đến quá trình chuyển pha smectic - isotropic.

### 3.1 Giới thiệu chung

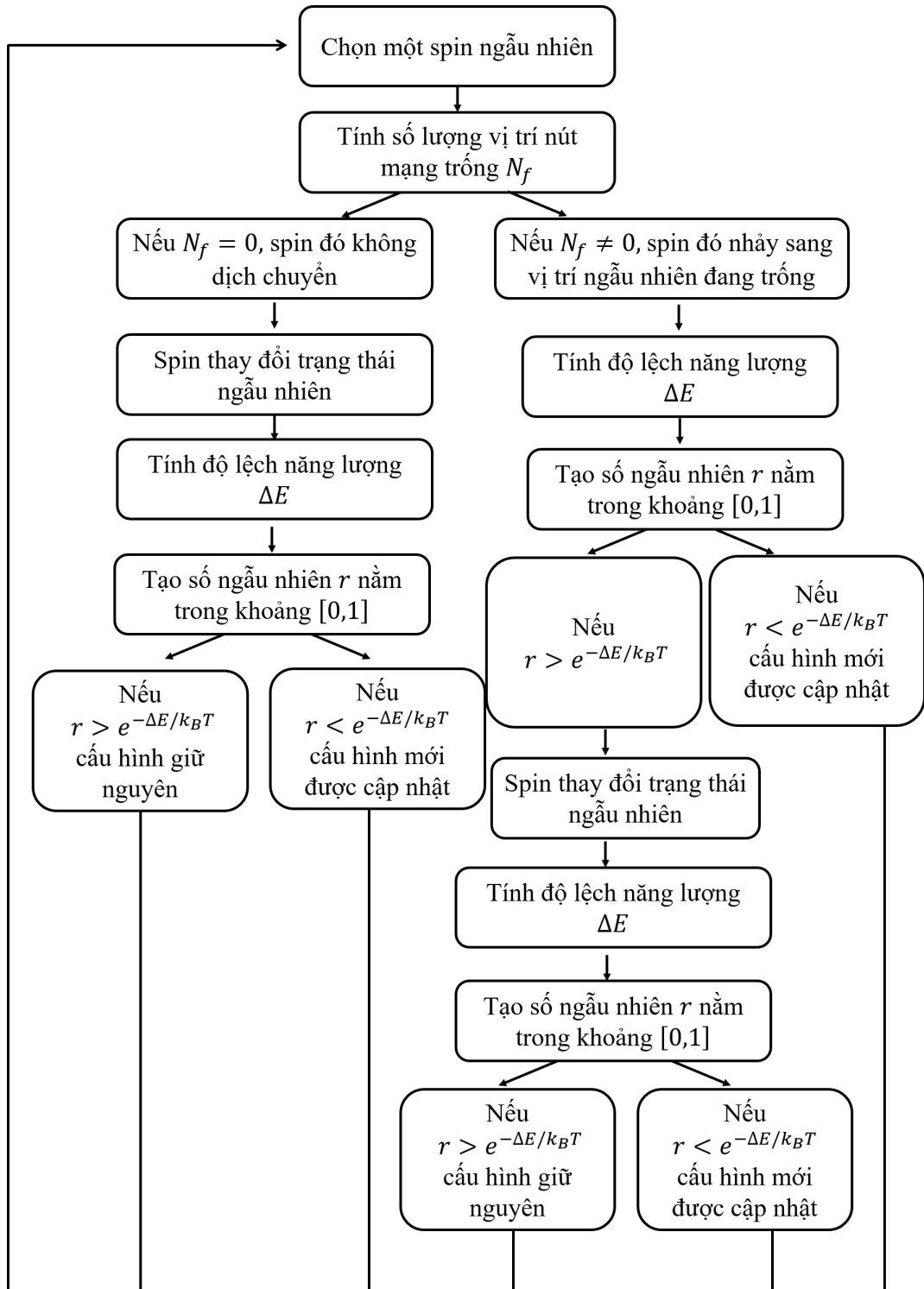
Chuyển pha smectic - isotropic thực chất là chuyển pha từ pha tinh thể lỏng sang pha lỏng thông thường. Liệu có tương tự như chuyển pha tinh thể rắn - pha lỏng? Đây sẽ là tính chất đặc trưng của loại chuyển pha này. Chúng ta sẽ cùng tổng hợp một số kết quả nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic đã được trình bày trong phần Tổng quan về tinh thể lỏng. Các nghiên cứu thực nghiệm trên nhiều hợp chất khác nhau [10–15, 108] với các phương pháp thực nghiệm có độ tin cậy cao đã chỉ ra rằng, khi nhiệt độ của pha smectic tăng

dần, các lớp phân tử trong cấu trúc dần dần tan chảy và pha smectic chuyển sang pha isotropic [?, 16, 18–23, 26, 27, 64, 66]. Hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 1. Với cách tiếp cận lý thuyết về hình thành pha và chuyển pha smectic có thể kể đến các lý thuyết như [24, 25, 67–70, 72].

Vào năm 2020, GS. Hung T. Diep đã đề xuất mô hình Potts linh động 6 trạng thái để mô hình hóa các cấu trúc pha smectic [28] và sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo với thuật toán Metropolis để khảo sát các hiện tượng chuyển pha. Nghiên cứu đã thiết lập trật tự của các phân tử tinh thể lỏng của pha smectic bằng cách làm lạnh hệ từ pha isotropic. Tuy nhiên, quá trình chuyển pha smectic - isotropic tại lân cận điểm nhiệt độ chuyển pha chưa thực sự phù hợp với các quan sát trong thực nghiệm.

Trong luận án này, để khảo sát hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic, chúng tôi cũng sử dụng mô hình Potts linh động 6 trạng thái tương tự như trong nghiên cứu [28]. Đây là một mô hình thể hiện được những tính chất đặc trưng của phân tử tinh thể lỏng, lý do tại sao lựa chọn mô hình này sẽ phân tích cụ thể trong phần Mô hình nghiên cứu 3.2. Bên cạnh đó, để khắc phục nhược điểm của kết quả nghiên cứu trước [28], về phương pháp mô phỏng, chúng tôi đã cải tiến thuật toán Metropolis và đồng thời sử dụng kỹ thuật Wang-Landau biểu đồ phẳng.

Thuật toán Metropolis cho mô hình Potts linh động được chúng tôi cải tiến, được mô tả trong sơ đồ như Hình 3.1.



**Hình 3.1:** Sơ đồ của thuật toán Metropolis cho mô hình Potts linh động.

Diễn giải thuật toán Metropolis theo sơ đồ trên như sau:

Chúng ta lựa chọn một spin ngẫu nhiên  $S_i$  của cấu hình  $C_k$  bất kì. Tính năng lượng của hệ  $E(C_k)$ .

Ta xác định số lượng chỗ trổng  $N_f$  xung quang vị trí spin đó.

- Nếu  $N_f = 0$ , các nút mạng xung quanh vị trí đó đều được lấp đầy. Spin đó

sẽ không di chuyển đồng thời thay đổi trạng thái, tạo cấu hình tạm thời  $C_t$ .  
 Tính năng lượng của cấu hình tạm thời  $E(C_t)$

- Tính độ lệch năng lượng  $\Delta E = E(C_t) - E(C_k)$ 
  - Nếu  $\Delta E \leq 0$ , cấu hình thử được chấp nhận, cấu hình mới được cập nhật  $C_{k+1} = C_t$
  - 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 mới  $C_{k+1} = C_t$
    - \* Nếu  $r > e^{-k_B T \Delta E}$ , cấu hình thử không được chấp nhận.

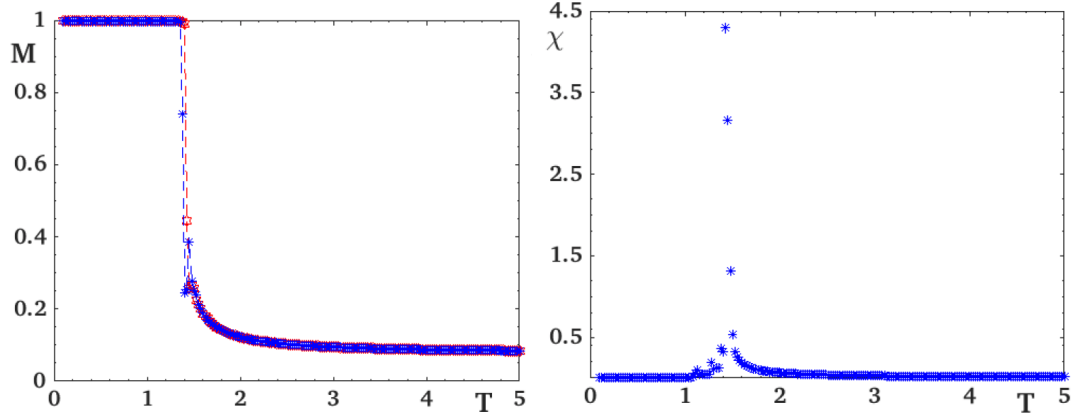
Nếu  $N_f \neq 0$ , có nút mạng trống xung quanh vị trí đó, spin đó sẽ nhảy sang vị trí nút mạng ngẫu nhiên đang trống và tạo cấu hình tạm thời  $C_t$ . Tính năng lượng của hệ  $E(C_t)$

- Tính độ lệch năng lượng  $\Delta E = E(C_t) - E(C_k)$ 
  - Nếu  $\Delta E \leq 0$ , cấu hình thử được chấp nhận, cấu hình mới được cập nhật  $C_{k+1} = C_t$
  - 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 mới  $C_{k+1} = C_t$
    - \* Nếu  $r > e^{-k_B T \Delta E}$ , cấu hình thử không được chấp nhận, ta tiếp tục thay đổi trạng thái của spin, tạo cấu hình thử  $C_{t'}$ . Trạng thái của spin được thay đổi ngẫu nhiên trong 5 trạng thái của spin còn lại
      - Tính độ lệch năng lượng  $\Delta E' = E(C_{t'}) - E(C_k)$ , thực hiện các bước kiểm tra cấu hình mới có được chấp nhận không tương tự như trên.

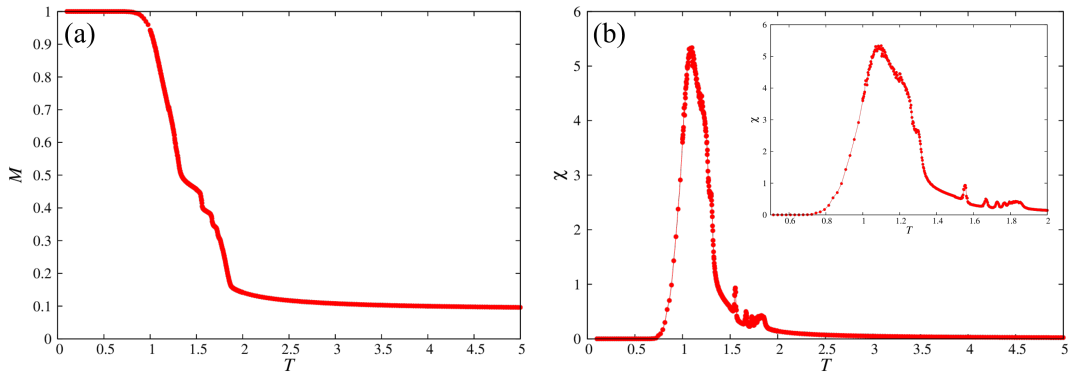
Thuật toán Metropolis cho phép chúng ta tạo ra các cấu hình của hệ có đóng góp lớn. Với mô hình spin định xứ thông thường, một spin chỉ cần thay đổi trạng thái là tạo nên một cấu hình mới. Tuy nhiên với mô hình Potts linh động 6 trạng thái, có 3 khả năng để tạo nên một cấu hình mới:

- (1) Spin đứng tại vị trí ban đầu và thay đổi trạng thái một cách ngẫu nhiên.
- (2) Spin nhảy sang vị trí mới và thay đổi trạng thái.
- (3) Spin nhảy sang vị trí mới và giữ nguyên trạng thái.

Chúng tôi đã xem xét cả 3 trường hợp trên trong quá trình thiết lập thuật toán Metropolis, thay vì chỉ xét 2 trường hợp đầu tiên như trong nghiên cứu [28]. Điều này đảm bảo độ chính xác của thuật toán khi xét đến tất cả các trường hợp khả dĩ.



**Hình 3.2:** Tham số trật tự (bên trái) và thăng giáng của tham số trật tự (bên phải) trong kết quả mô phỏng của nhóm nghiên cứu GS. Hung T. Diep [28]. Nồng độ phân tử  $c = 30\%$  với  $N_L = 15 \times 15 \times 30$ , tương tác trao đổi  $J_{\parallel} = 3.0$ ,  $J_{\perp} = -1.0$ .



**Hình 3.3:** (a) Tham số trật tự và (b) thăng giáng của tham số trật tự khi chúng tôi cải tiến thuật toán Metropolis. Nồng độ phân tử  $c = 30\%$  với  $N_L = 15 \times 15 \times 30$ , tương tác trao đổi  $J_{\parallel} = 3.0$ ,  $J_{\perp} = -1.0$ .

Kết quả mô phỏng của chúng tôi khi cải thiện thuật toán Metropolis được biểu diễn trên hình 3.3. So sánh kết quả trong nghiên cứu của GS Hung T. Diep [28] trên Hình 3.2, kết quả mô phỏng của chúng tôi đã thể hiện được chi tiết hiện tượng chuyển pha của hệ trong vùng nhiệt độ chuyển pha một cách rõ ràng và chi tiết hơn.

Bên cạnh đó, rất khó xác định chính xác nhiệt độ chuyển pha và loại chuyển pha bằng thuật toán Metropolis đặc biệt là chuyển pha loại 1 yếu. Do vậy, chúng tôi sử dụng kỹ thuật Wang-Landau để giải quyết các vấn đề vừa nêu.

## 3.2 Mô hình nghiên cứu

Để xây dựng mô hình mô phỏng pha smectic bằng một mô hình spin. Chúng ta căn cứ vào các đặc trưng cơ bản của các phân tử tinh thể lỏng, đó là:

- Phân tử tinh thể lỏng có hình dạng là hình khâu que. Các phân tử có thể dao động và trục phân tử có thể định hướng theo nhiều hướng khác nhau trong không gian. Do đó, để đảm bảo tính chất cơ bản đó của phân tử tinh thể lỏng, ta cần lựa chọn mô hình spin với phần tử của mô hình có nhiều trạng thái khác nhau.
- Đặc trưng cho tính linh động trong không gian của phân tử tinh thể lỏng. Ta sẽ lựa chọn mô hình spin, trong đó các phần tử của mô hình có thể di chuyển đến các vị trí nút mạng trống trong tinh thể, chứ không cố định tại một nút mạng.
- Phân tử tinh thể lỏng của cấu trúc pha smectic sắp xếp theo từng lớp, phân tử mỗi lớp tuân theo trật tự định hướng riêng.

Căn cứ vào các nghiên cứu được trình bày ở phần mô hình Potts, với mô hình Potts  $q$  - trạng thái, để thu được chuyển pha loại 1, số trạng thái  $q$  cần thỏa mãn những điều kiện nhất định. Hơn nữa, chuyển pha smectic - isotropic trong các kết quả thực nghiệm thu được sự tan chảy theo lớp tương ứng với sự xuất hiện nhiều đỉnh của đồ thị nhiệt dung riêng. Một số kết quả nghiên cứu sử dụng mô hình Potts với  $q = 6$  trạng thái đã cho kết quả 2 nhiệt độ chuyển pha [109–115]. Do vậy, để nghiên cứu các hiện tượng chuyển pha trong cấu trúc pha smectic, chúng tôi nhận thấy sử dụng mô hình Potts linh động với 6 trạng thái là phù hợp. Mỗi phân tử sẽ có 6 trạng thái tương ứng 6 định hướng trong không gian khác nhau. Mô hình gồm  $N_s = L^3$  phân tử nằm trong một mạng hình hộp với  $N_L = L_x \times L_y \times L_z$  nút mạng. Chúng tôi áp dụng điều kiện biên tuần hoàn theo trục  $x$  và  $y$ . Nồng độ phân tử là:

$$c = \frac{N_s}{N_L} \times 100\%. \quad (3.1)$$

Rõ ràng, để đảm bảo sự di chuyển của các phân tử đến các vị trí còn trống thì  $N_s/N_L < 1$ .

Hamiltonian của hệ được cho bởi:

$$\mathcal{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}, \quad (3.2)$$

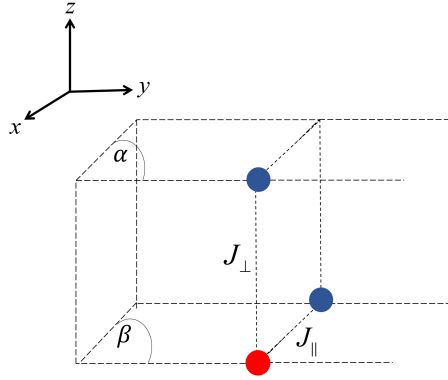
trong đó  $\langle i, j \rangle$  là những cặp phân tử lân cận,  $\sigma_i$  là các trạng thái của phân tử,  $J_{ij}$  là hằng số tương tác trao đổi được minh họa như Hình 3.4. Diễn giải các hằng số tương tác trao đổi như sau:

$$J_{ij} = J_{\parallel} = J > 0, \quad (3.3)$$

trong đó  $J_{\parallel}$  là tương tác hút giữa các phân tử lân cận trong cùng mặt phẳng:

$$J_{ij} = J_{\perp} = -aJ < 0, \quad (3.4)$$

trong đó  $J_{\perp}$  là tương tác đẩy giữa các phân tử lân cận nằm trên mặt phẳng  $\alpha$  và mặt phẳng  $\beta$ ,  $a > 0$ . Do ta chỉ xét các phân tử lân cận gần nhất (NN) nên mặt phẳng  $\alpha$  và mặt phẳng  $\beta$  được gọi là hai mặt phẳng lân cận.  $J$  là hằng số có đơn vị năng lượng và sẽ được lấy giá trị bằng 1. Hằng số Boltzmann  $k_B = 1$ , từ đó đơn vị của nhiệt độ là  $J/k_B$ .



**Hình 3.4:** Biểu diễn hằng số tương tác giữa các phân tử trong pha smectic. Xét theo trục  $z$ , hằng số  $J_{\parallel}$  biểu diễn cho tương tác giữa hai phân tử cùng mặt phẳng. Hằng số  $J_{\perp}$  biểu diễn cho tương tác giữa hai phân tử khác mặt phẳng.

Dựa vào biểu thức Hamiltonian ta thấy các phân tử trên cùng một mặt phẳng có cùng định hướng. Các phân tử ở hai mặt phẳng lân cận sẽ khác định hướng. Mỗi spin trong mô hình Potts linh động có 6 giá trị, trong đó biểu diễn 6 định hướng phân tử trong không gian. Chú ý rằng những định hướng này có thể sắp xếp bất kì theo một số cách sau. Ví dụ, 6 định hướng phân tử có thể là  $2\pi \times n/6$ ,  $n = 0, \dots, 5$  trong mặt phẳng  $xy$  vì vậy  $\sigma_i$  có thể lấy bất kì trong 6 giá trị trên. Chúng cũng có thể có 6 định hướng trong không gian ba chiều trong đó  $\sigma_i$  được mô tả bởi hai góc  $(\theta_n, \phi_n)$  với  $n = 1, \dots, 6$ ,  $\theta_n \in [0, \pi]$  và  $\phi_n \in [0, 2\pi]$ . Tuy nhiên, mô hình Potts không cần thiết có một định nghĩa cụ thể cho giá trị của định hướng phân tử do tính chất của hàm delta  $\delta_{\sigma_i, \sigma_j}$  trong Hamiltonian

3.2. Nếu định hướng của hai phân tử NN là giống nhau, năng lượng tương tác cặp là  $-J_{ij}$ , trong các trường hợp khác năng lượng bị triệt tiêu.

Tương tự như nghiên cứu [28] của mô hình Potts linh động 6 trạng thái, kết quả mô phỏng của chúng tôi là các lượng nhiệt động. Đầu tiên, chúng tôi sử dụng thuật toán Metropolis tiến hành mô phỏng hệ bằng cách tạo ra các phân tử có vị trí và định hướng ngẫu nhiên trong mạng hình hộp. Tiếp theo, vị trí và định hướng của các phân tử được cập nhật theo thuật toán Metropolis được mô tả trong phần Giới thiệu chung. Ở một nhiệt độ cho trước, sự thay đổi vị trí của phân tử phụ thuộc vào sự tương tác với các phân tử lân cận của nó. Ban đầu, tại nhiệt độ thấp, các phân tử ở pha smectic và chúng tôi tăng từ từ nhiệt độ để khảo sát các hiện tượng chuyển pha. Mô phỏng tiến hành  $N_1 = 10^6$  MCS/spin để đưa hệ về trạng thái cân bằng và  $N_2 = 2 \cdot 10^6$  MCS/spin để tính trung bình các đại lượng vật lý thống kê của hệ.

### 3.3 Các đại lượng vật lý

Ở phần trước, chúng tôi đã trình bày hàm Hamiltonin tương tác của mô hình pha smectic dựa trên mô hình Potts linh động với tương tác trao đổi cho bởi phương trình 3.2. Phần này, chúng tôi trình bày chi tiết hơn các đại lượng vật lý xác định được trong mô phỏng.

- **Năng lượng trung bình**

$$\langle U \rangle = \frac{1}{N_2} \sum_{t=N_1+1}^{N_1+N_2} U(t), \quad (3.5)$$

trong đó  $N_1$  là số bước Monte Carlo (MCS) để hệ đạt trạng thái cân bằng,  $N_2$  là số MCS để tính trung bình nhiệt động của các đại lượng vật lý.  $\langle U \rangle$  là trung bình của năng lượng  $U$  tại một nhiệt độ  $T$ .

Các trạng thái vi mô của hệ có năng lượng:

$$U(t) = \frac{1}{2} \left( -J_{\parallel} \sum_{i,j=1}^{N_s} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} - J_{\perp} \sum_{i,j=1}^{N_s} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \right). \quad (3.6)$$

Sau khi xác định được các giá trị trung bình  $\langle U \rangle$  và  $\langle U^2 \rangle$ , ta xác định được nhiệt dung riêng.

- **Nhiệt dung riêng**

$$C_v = \frac{\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (3.7)$$



• **Tham số trật tự**

$$\langle M \rangle = \frac{1}{N_2} \sum_{t=N_1+1}^{N_1+N_2} M(t) \quad (3.8)$$

trong đó

$$M(t) = \frac{1}{q-1} \left[ q \max_{j \in \llbracket 1, q \rrbracket} \left( \sum_{i=1}^{N_s} \delta_{j, \sigma_i} \right) - 1 \right], \quad (3.9)$$

đại lượng này là tương ứng với độ từ hóa (magnetization) của vật liệu từ.

Tham số trật tự của lớp  $m$ , có giá trị  $M_m$  được định nghĩa cho bởi:

$$M_m = \frac{1}{q-1} \left[ \frac{q}{N_m} \max_{j \in \llbracket 1, q \rrbracket} \left( \sum_{i=1}^{N_m} \delta_{j, \sigma_i} \right) - 1 \right], \quad (3.10)$$

trong đó  $N_m$  là số phân tử nằm trên lớp  $m$ .

Tham số trật tự này được định nghĩa cho từng các lớp riêng biệt của pha smectic. Khi hệ có sự chuyển pha, tham số trật tự sẽ thay đổi.

Khi hệ ở pha smectic:  $M_m = 1$ . Hay nói cách khác đây là pha trật tự. Thật vậy, nếu một lớp  $m$  có chứa phân tử và tất cả các phân tử có trạng thái  $\sigma_i$  thuộc lớp  $m$  có cùng định hướng. Khi đó:

$$\max_{j \in \llbracket 1, q \rrbracket} \left( \sum_{i=1}^{N_m} \delta_{j, \sigma_i} \right) = N_m. \quad (3.11)$$

Vì vậy, giá trị trong ngoặc vuông thu được là  $q-1$ , dẫn đến  $M_m = 1$ .

Khi hệ ở pha isotropic  $M_m = 0$ . Hay còn gọi là pha mất trật tự. Số phân tử ở lớp  $m$  có thể là  $N_m \neq 0$  hoặc  $N_m = 0$

Nếu một lớp  $M_m$  bị trống,  $N_m = 0$ , rõ ràng  $M_m = 0$

Nếu như một lớp  $m$  có các phân tử  $N_m \neq 0$  và các phân tử thuộc lớp  $m$  có định hướng  $\sigma_i$  bao gồm tất cả các giá trị từ 1 đến  $q$ . Khi đó

$$\max_{j \in \llbracket 1, q \rrbracket} \left( \sum_{i=1}^{N_m} \delta_{j, \sigma_i} \right) = N_m/q. \quad (3.12)$$

Vì vậy  $M_m$  là bằng 0 trong phương trình (3.10). Sau khi xác định được các giá trị trung bình  $\langle M \rangle$  và  $\langle M^2 \rangle$ , ta xác định được đại lượng thăng giáng của tham số trật tự.

• **Thăng giáng của tham số trật tự**

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T} \quad (3.13)$$

Khi xem xét vật liệu từ, đại lượng này chính là độ cảm từ (magnetic susceptibility).

### • Hệ số khuếch tán

Thực tế rằng, các phân tử pha smectic nằm tại các lớp, khi xảy ra quá trình chuyển pha, cấu trúc lớp dần mất, các phân tử di chuyển tự do trong tinh thể. Để đặc trưng cho sự thay đổi vị trí của phân tử, ta đưa ra hệ số khuếch tán nhằm mô tả khoảng cách của các phân tử thay đổi theo nhiệt độ. Hệ số khuếch tán được định nghĩa là tổng các khoảng cách dịch chuyển của một spin được cộng dồn sau mỗi bước mô phỏng Monte Carlo.

$$\langle D \rangle = \frac{1}{N_2} \sum_{t=N_1+1}^{N_1+N_2} D(t) \quad (3.14)$$

$$D(t) = \frac{1}{N_s} \sum_t \sum_{l=1}^{N_s} (r_l^f(T, t) - r_l^i(T, t))^2, \quad (3.15)$$

trong đó,  $N_s$  là tổng số phân tử;  $r_l^f(T, t)$ ,  $r_l^i(T, t)$  là vị trí của phân tử trước và sau khi di chuyển do nhiệt độ của hệ tăng lên.

## 3.4 Khảo sát hiệu ứng kích thước

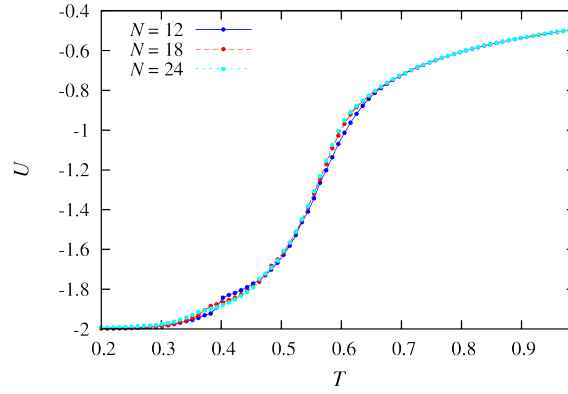
Trong phần này, chúng tôi sẽ sử dụng các kích thước hệ khác nhau để kiểm tra tính chính xác của kết quả mô phỏng hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic khi sử dụng mô hình Potts linh động.

Chúng ta thường xác định điểm chuyển pha dựa trên những điểm biến đổi dị thường của đại lượng như năng lượng, thể hiện thông qua điểm cực đại của đồ thị nhiệt dung riêng. Tuy nhiên, có một số trường hợp tại điểm cực đại của nhiệt dung lại không phải nhiệt độ chuyển pha. Điều này cần được kiểm chứng bằng định luật kích thước hữu hạn (finite-size scaling laws). Nghĩa là nếu đúng đó là điểm chuyển pha thì giá trị cực đại của nhiệt dung riêng phải tỉ lệ với kích thước của hệ và vị trí các đỉnh của nhiệt dung riêng phải dịch chuyển theo kích thước hệ.

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo (MC) cho nồng độ phân tử  $c = 50\%$  với kích thước ban đầu là  $N_s = 12^3$ , sau đó tăng lên  $N_s = 18^3$  và  $N_s = 24^3$ . Trong mô hình của chúng tôi, tương tác của các phân tử lân cận gần nhất trong cùng một mặt phẳng được đặc trưng bằng hằng số  $J_{\parallel}$  và tương tác của các phân tử nằm trong hai mặt phẳng lân cận được cho bởi hằng số  $J_{\perp}$ . Với cấu trúc pha smectic, các phân tử tinh thể lỏng sắp xếp

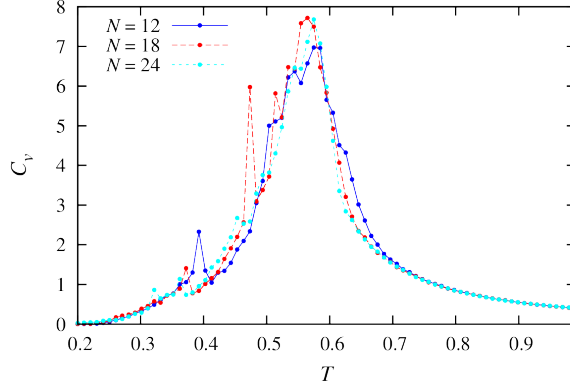
theo tinh thể lỏng sắp xếp theo từng lớp. Trên mỗi lớp phân tử, các phân tử có cùng định hướng do đó  $J_{\parallel} > 0$ . Các lớp phân tử lân cận có định hướng khác nhau cho nên  $J_{\perp} < 0$ . Sau quá trình khảo sát ban đầu với các bộ giá trị  $J_{\parallel}, J_{\perp}$  khác nhau, chúng tôi xác định được với các hằng số tương tác trao đổi của các phân tử trong cùng mặt phẳng và khác mặt phẳng giữa các phân tử được lấy là  $J_{\parallel} = 1.0$  và  $J_{\perp} = -0.5$  cho kết quả mô phỏng được hiện tượng chuyển pha của pha smectic.

Kết quả mô phỏng của năng lượng khi kích thước thay đổi được mô tả qua các Hình 3.5. Ta thấy giá trị năng lượng  $U$  không có sự sai khác đáng kể khi kích thước hệ tăng lên.



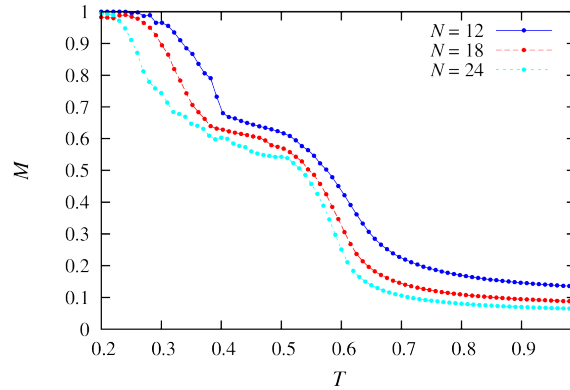
**Hình 3.5:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi  $N = 12, 18, 24$  tương ứng  $N_s = 12^3$ ,  $N_s = 18^3$  và  $N_s = 24^3$ .

Tuy nhiên khi khảo sát chi tiết về sự biến đổi của năng lượng theo đồ thị nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  Hình 3.6. Kết quả cho thấy, đồ thị vẫn xuất hiện nhiều điểm chuyển pha trong cả ba kích thước khảo sát. Bên cạnh đó, khi kích thước mô hình tăng, hệ có nhiều điểm chuyển pha hơn thể hiện qua số đỉnh của  $C_v$  tăng lên.



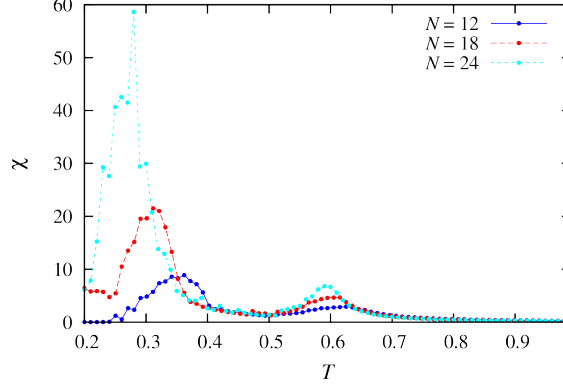
**Hình 3.6:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn nhiệt dung riêng  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi  $N = 12, 18, 24$  tương ứng  $N_s = 12^3$ ,  $N_s = 18^3$  và  $N_s = 24^3$ .

Tham số trật tự có sự thay đổi rõ rệt khi kích thước hệ tăng lên khi quan sát đồ thị tham số trật tự Hình 3.7. Khi kích thước hệ tăng, tham số trật tự giảm nhanh hơn khi nhiệt độ tăng.



**Hình 3.7:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi  $N = 12, 18, 24$  tương ứng  $N_s = 12^3$ ,  $N_s = 18^3$  và  $N_s = 24^3$ .

Quan sát đồ thị Hình 3.8 ta xác định được các đỉnh của đồ thị  $\chi$  thay đổi về độ lớn và vị trí theo kích thước hệ.



**Hình 3.8:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ , với kích thước hệ thay đổi  $N = 12, 18, 24$  tương ứng  $N_s = 12^3$ ,  $N_s = 18^3$  và  $N_s = 24^3$ .

Các đặc trưng của mô hình spin định xứ ảnh hưởng bởi hiệu ứng kích thước hữu hạn là rất phổ biến khi sử dụng phương pháp mô phỏng. Trong phần này, chúng tôi đã xem xét định tính sự ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước đối với hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic khi sử dụng mô hình Potts linh động. Tóm lại, chúng tôi thấy rằng kết quả mô phỏng của pha smectic với kích thước hệ  $N_s = 12^3, 18^3, 24^3$ , không làm thay đổi bản chất chuyển pha của hệ. Chúng tôi sẽ sử dụng số phân tử của hệ là  $N_s = 12^3$  cho các phần khảo sát tiếp theo.

### 3.5 Khảo sát chuyển pha theo nồng độ

Trong phần khảo sát này, với mục đích đánh giá ảnh hưởng độ linh động của các phân tử đến quá trình chuyển pha smectic - isotropic. Chúng tôi sẽ mô phỏng hệ với các nồng độ phân tử khác nhau bằng cách thay đổi số lượng nút mạng  $N_L = 12 \times 12 \times L_z$  trong khi giữ nguyên số phân tử  $N_s$  ( $N_s = 12^3$ ). Cụ thể là các trường hợp sau:

$$c = 100\% \Rightarrow \begin{cases} N_s = 12^3 \\ L_z = 12, N_L = 12 \times 12 \times 12. \end{cases}$$

$$c = 80\% \Rightarrow \begin{cases} N_s = 12^3 \\ L_z = 15, N_L = 12 \times 12 \times 15. \end{cases}$$

$$c = 60\% \Rightarrow \begin{cases} N_s = 12^3 \\ L_z = 20, N_L = 12 \times 12 \times 20. \end{cases}$$

$$c = 50\% \Rightarrow \begin{cases} N_s = 12^3 \\ L_z = 24, N_L = 12 \times 12 \times 24. \end{cases}$$

$$c = 30\% \Rightarrow \begin{cases} N_s = 12^3 \\ L_z = 36, N_L = 12 \times 12 \times 36. \end{cases}$$

Trong các trường hợp trên, mô hình sẽ gồm 12 lớp phân tử. Các hằng số tương tác trao đổi của các phân tử trong cùng mặt phẳng và khác mặt phẳng giữa các phân tử vẫn được lấy là  $J_{\parallel} = 1.0$  và  $J_{\perp} = -0.5$ .

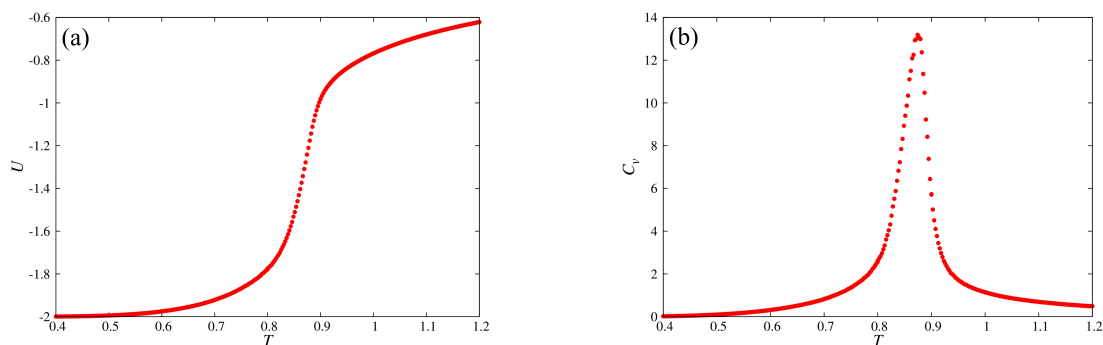
Chúng tôi quan sát kết quả mô phỏng của đường biểu diễn năng lượng có một vài biến đổi tại các nhiệt độ khác nhau. Tại các nhiệt độ đó, nhiệt dung riêng tiến tới giá trị cực đại. Điều này có thể phản ánh chuyển pha. Để xác định tính chất chuyển pha của từng điểm nhiệt độ chúng tôi sử dụng kỹ thuật Wang-Landau biểu đồ phẳng để kiểm chứng kết quả và xác định chính xác loại chuyển pha tại từng nhiệt độ chuyển pha. Với điều kiện phẳng  $x\% = 95\%$  và hệ số  $f \approx 10^{-8}$ .

#### a) Trường hợp nồng độ phân tử $c = 100\%$

Như chúng ta đã biết một hệ vật lý đang trong trạng thái cân bằng có sự chuyển pha được thể hiện thông qua sự biến đổi đột ngột của các hàm nhiệt động lực học của hệ. Chúng tôi xem xét sự chuyển pha của hệ trong trường hợp  $c = 100\%$  bằng cách phân tích sự biến đổi của năng lượng trong một khoảng nhiệt độ. Khoảng nhiệt độ này được xác định từ nhiệt độ ban đầu hệ ở trạng thái cân bằng, sau đó giá trị năng lượng giảm nhanh cho đến một nhiệt độ, năng lượng hệ cân bằng trở lại. Quan sát Hình 3.9 khoảng nhiệt độ cho trường hợp  $c = 100\%$  là từ  $0.4 \rightarrow 1.2$ .

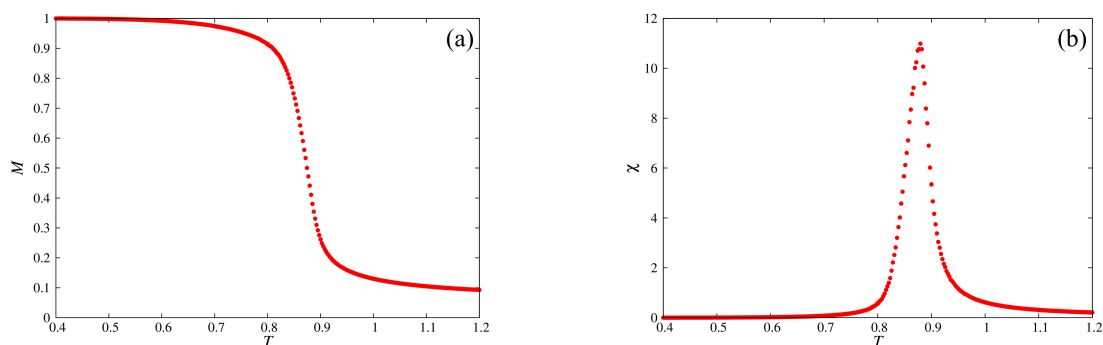
Quan sát đồ thị năng lượng  $U(T)$  ta thấy ở trạng thái cơ bản có năng lượng  $U = -2.0$  (Hình 3.9), đồng nghĩa trên cùng một mặt phẳng, các phân tử có cùng định hướng. Khi nhiệt độ tăng dần, ta thấy đồ thị có xu hướng đi lên nhưng thực tế giá trị năng lượng tương tác của hệ giảm dần do năng lượng nhiệt phá vỡ tương tác của hệ. Quan sát trong khoảng nhiệt độ 0.8 đến 0.9 ta

thấy giá trị năng lượng có sự gián đoạn. Ta có thể dự đoán trong khoảng nhiệt độ này, hệ có thể xuất hiện sự chuyển pha. Để kiểm chứng, ta quan sát đồ thị  $C_v(T)$ , trong khoảng nhiệt độ trên, ta quan sát thấy một đỉnh nằm trong khoảng nhiệt độ nghi ngờ có chuyển pha ở đồ thị  $U(T)$ . Chuyển pha này là chuyển pha nhiệt bao gồm phân tử mất trật tự định hướng và phân tử mất trật tự vị trí.



**Hình 3.9:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 100\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Để khảo sát chi tiết về trật tự của hệ, ta quan sát đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M(T)$  và sự thay đổi tham số trật tự  $\chi(T)$  được biểu diễn như Hình 3.10.

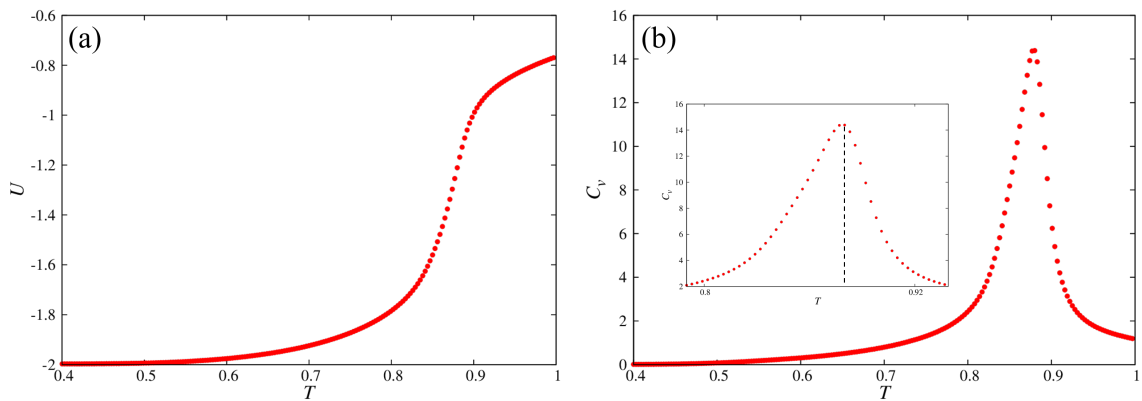


**Hình 3.10:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 100\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Đồ thị  $M(T)$  thể hiện về trật tự định hướng của các phân tử. Tại nhiệt độ thấp, các phân tử tồn tại ở pha smectic với độ trật tự cao. Khi nhiệt độ tăng dần, các phân tử bắt đầu mất trật tự định hướng chung, độ trật tự của hệ giảm

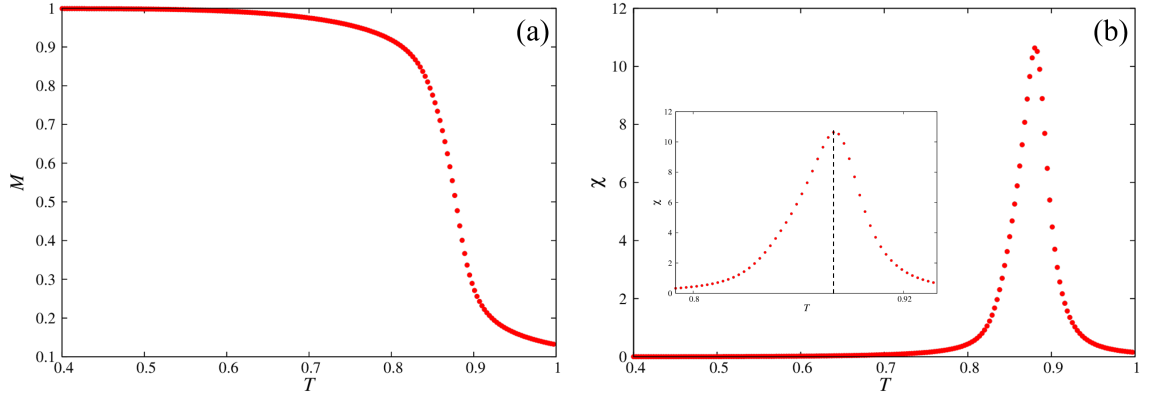
dần. Sau khi chuyển pha isotropic, các phân tử định hướng ngẫu nhiên, hệ mất độ trật tự hoàn toàn. Quan sát đồ thị  $M(T)$  ta cũng thấy trong khoảng nhiệt độ 0.8 đến 0.9 có sự giảm nhanh của độ trật tự từ 0.82 về 0.25. Kết quả mô phỏng của đồ thị  $\chi(T)$  cũng có một đỉnh nhọn tại nhiệt độ  $T = 0.88$ . Tóm lại, sử dụng thuật toán Metropolis ta thu được hệ chỉ có duy nhất một chuyển pha. Kết quả này chưa chứng minh được sự chuyển pha theo lớp của pha smectic sang pha isotropic.

Chúng tôi tiếp tục sử dụng kỹ thuật Wang-Landau mô phỏng hệ để kiểm chứng kết quả trên. Hình 3.11 và Hình 3.12 trình bày kết quả các đại lượng như năng lượng, nhiệt dung riêng, tham số trật tự và sự thăng giáng của tham số trật tự. Kết quả thu được tương tự với kết quả mô phỏng bằng thuật toán Metropolis. Hệ có duy nhất một điểm chuyển pha tại nhiệt độ  $T=0.8790$ . Hàm phân bố năng lượng tại nhiệt độ này trong Hình 3.13 không có dạng đỉnh kép, do đó đây chính là chuyển pha loại 2. Do vậy, ta đi đến kết luận trường hợp nồng độ  $c = 100\%$  hệ chỉ có duy nhất 1 chuyển pha loại 2. Điều này được giải thích là trường hợp này là tương đương với mô hình spin định xứ do các vị trí nút mạng đã được lấp đầy. Các phân tử sẽ giữ nguyên vị trí và chỉ có thể thay đổi trạng thái của chúng.

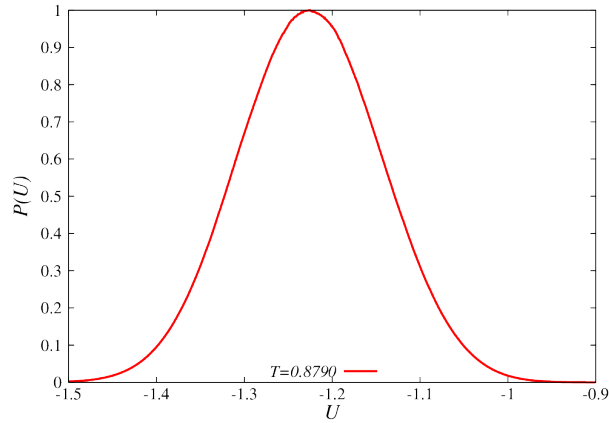


**Hình 3.11:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 100\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .





**Hình 3.12:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 100\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .



**Hình 3.13:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T = 0.8790$  cho trường hợp nồng độ  $c = 100\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Từ các kết quả trên ta thấy, mô hình được xét trong mạng không gian ba chiều tuy nhiên tương tác giữa các mặt phẳng là rất yếu, nên có thể xem mô hình này tương đương với mô hình Potts định xứ giả hai chiều với  $q = 4$  trạng thái (do hai mặt phẳng lân cận có trạng thái khác nhau). Ta sẽ so sánh nhiệt độ chuyển pha của mô hình Potts linh động này với nhiệt độ chuyển pha xác định được từ phương trình 2.15 cho mô hình Potts định xứ thu được trong nghiên cứu [84].

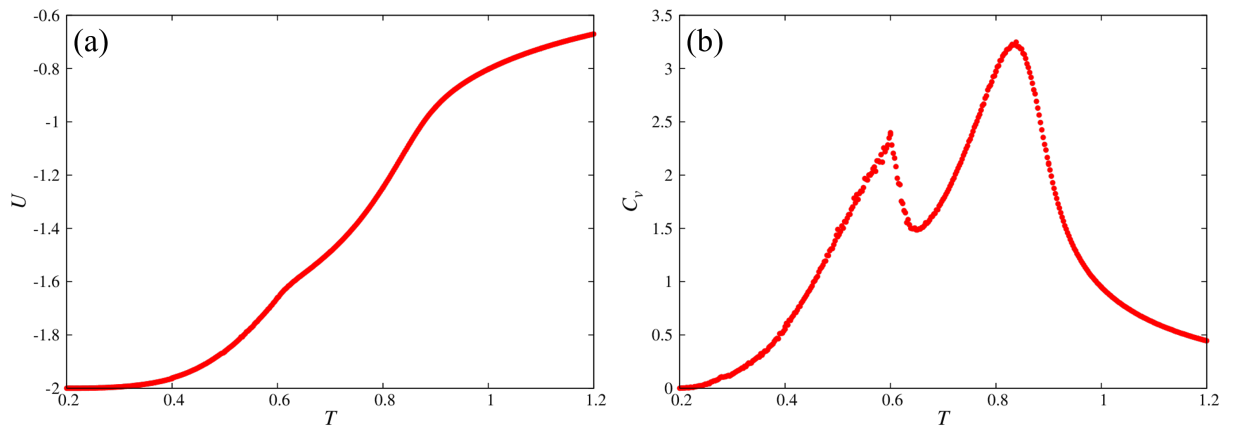
Với  $q = 4$ , nghiên cứu của chúng tôi thu được nhiệt độ  $T = 0.8790$ , là gần xấp xỉ với kết quả nhiệt độ chuyển pha theo nghiên cứu [84] là  $T_c = 0.91024$ . Kết quả này có thể được giải thích bằng hiệu ứng kích thước trong mô phỏng

Monte Carlo [89]. Nếu chúng tôi tăng kích thước mô phỏng, nhiệt độ chuyển pha sẽ tiến đến giá trị chính xác theo lý thuyết.

**b) Trường hợp nồng độ phân tử  $c = 80\%$**

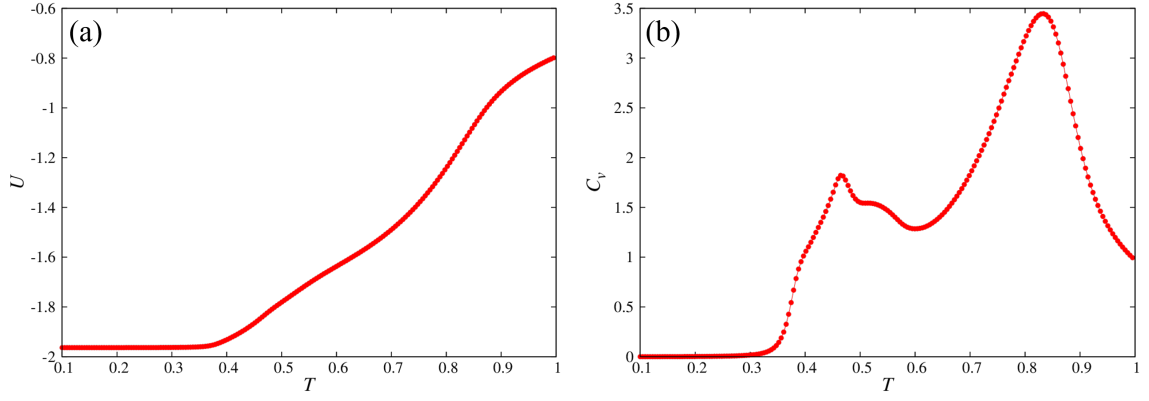
Xét trường hợp nồng độ phân tử  $c = 80\%$ , trong mạng đã có những vị trí trống để các phân tử có sự linh động theo vị trí. Chúng tôi dự đoán sẽ quan sát được chuyển pha theo lớp của pha smectic.

Quan sát đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  trong Hình 3.14a có hai khoảng nhiệt độ năng lượng biến thiên nhanh đó là 0.4 đến 0.6 và 0.8 đến 1.0. Tương ứng với hai đỉnh của đồ thị của nhiệt dung riêng như Hình 3.14b. Đó là hai nhiệt độ chuyển pha của hệ, điểm nhiệt độ đầu tiên là hệ bắt đầu có sự chuyển pha từng phần, điểm chuyển pha thứ hai là hệ chuyển pha hoàn toàn.



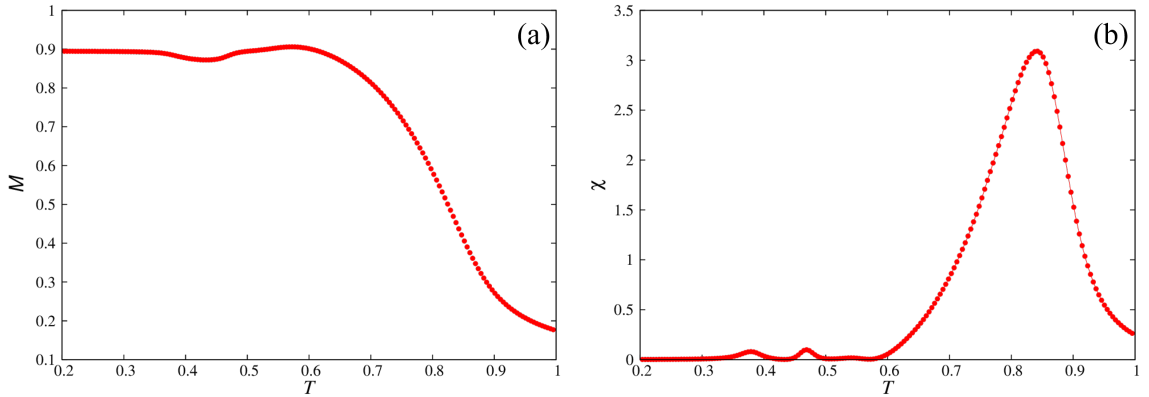
**Hình 3.14:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 80\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Chúng tôi xác định trường hợp này hệ đã xuất hiện hiện tượng chuyển pha theo lớp. Để khảo sát chi tiết về hiện tượng này, chúng tôi tiến hành khảo sát hệ bằng kỹ thuật Wang-Landau. Đầu tiên, chúng ta phân tích về năng lượng của hệ trong Hình 3.15, tương tự như kết quả phần trước ta thu được hai nhiệt độ chuyển pha lần lượt là tại  $T_1 = 0.4684$  và  $T_2 = 0.8320$ .



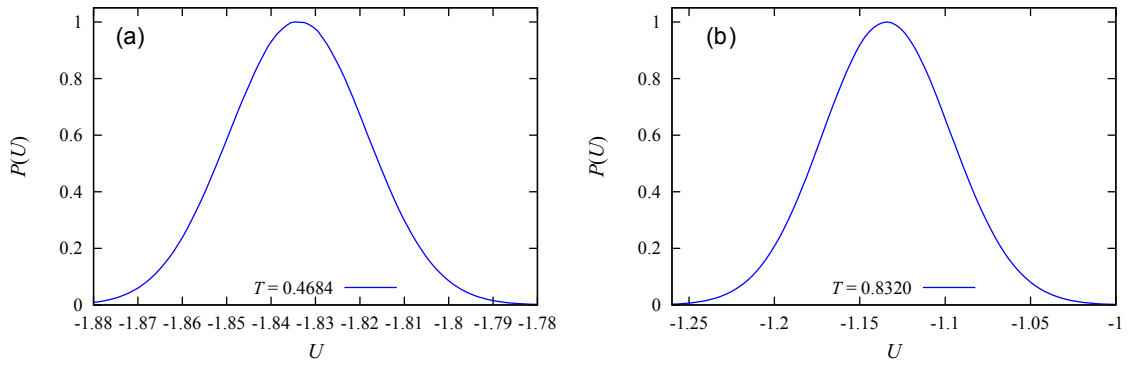
**Hình 3.15:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 80\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$

Hiện tượng tan chảy theo lớp của hệ ra sao, chúng tôi tiếp tục khảo sát tham số trật tự của hệ trong Hình 3.16. Tham số trật tự của hệ có ba sự biến đổi trong khoảng nhiệt độ đang xét. Tại nhiệt độ  $T_1 = 0.4684$  tham số trật tự không thay đổi đáng kể, chỉ có tại  $T_2 = 0.8320$ , tham số trật tự là biến đổi nhanh.



**Hình 3.16:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 80\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

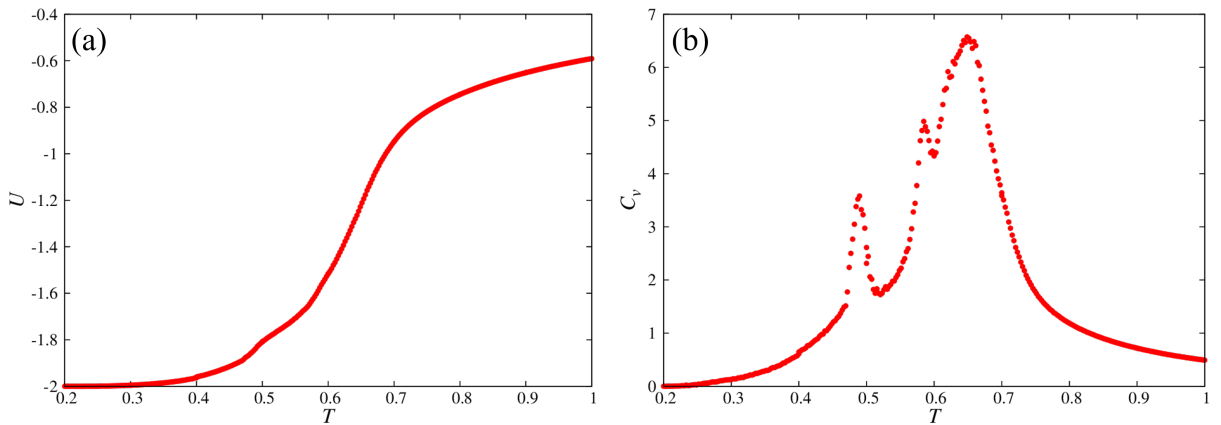
Hình 3.17 biểu diễn hàm phân bố năng lượng tại hai đỉnh của  $C_v$ . Hai đồ thị đều không có dạng đỉnh kép, điều này có nghĩa là cả hai chuyển pha đều là chuyển pha loại 2.



**Hình 3.17:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_1 = 0.4684$ ,  $T_2 = 0.8320$  cho trường hợp nồng độ  $c = 80\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Tổng hợp các kết quả ta thấy, trường hợp nồng độ  $c = 80\%$ , không gian mạng đã có các vị trí trống để các phân tử thể hiện sự linh động. Mô hình đã xuất hiện chuyển pha theo lớp. Tuy nhiên, các vị trí trống có thể là quá nhỏ. Chỉ một số ít phân tử di chuyển lên các vị trí trống và các phân tử trong lớp lõi vẫn giữ nguyên vị trí. Chính vì vậy ta chỉ quan sát được hiện tượng chuyển pha loại 2.

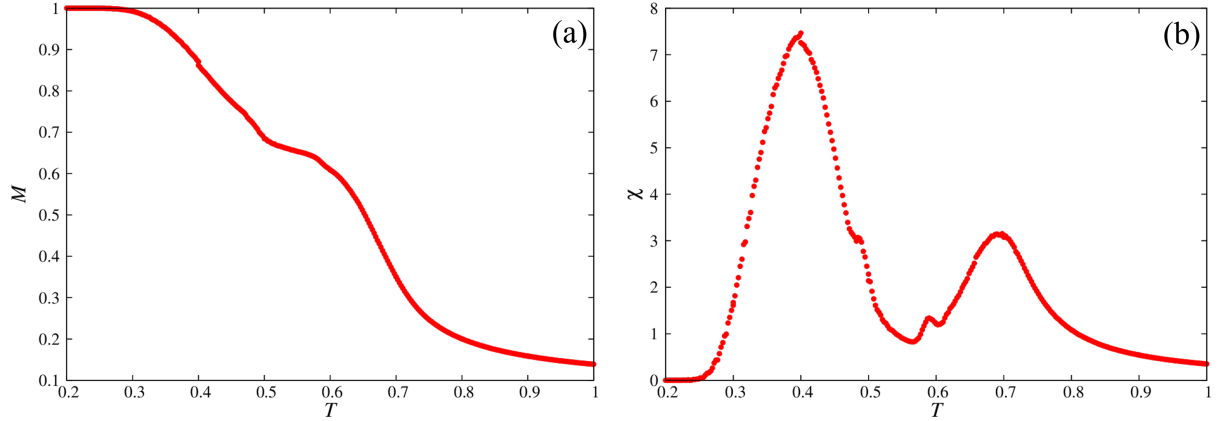
### c) Trường hợp nồng độ phân tử $c = 60\%$



**Hình 3.18:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

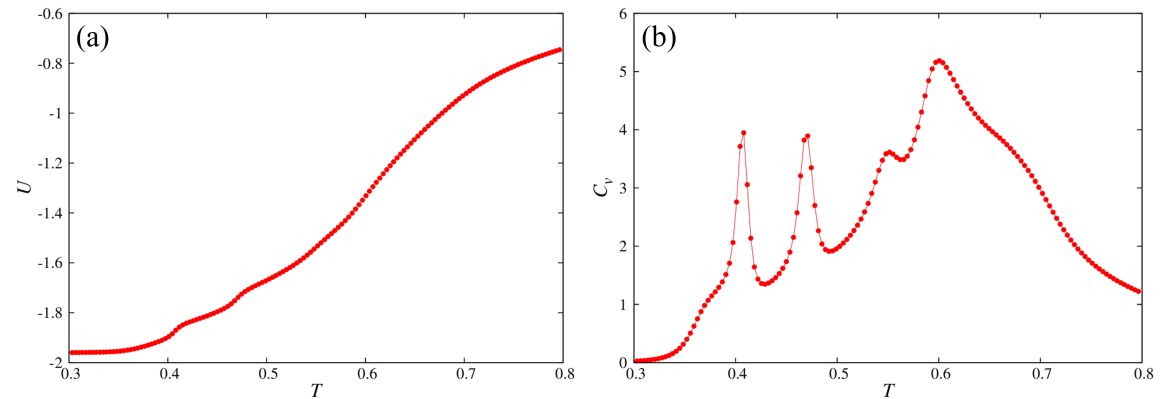
Ta tiếp tục khảo sát trường hợp khi nồng độ phân tử là  $c = 60\%$ . Trường hợp này, nồng độ phân tử đã giảm, ta dự đoán sẽ quan sát được sự chuyển pha

loại 1 của pha smectic khi các lớp tan chảy. Kết quả mô phỏng của năng lượng  $U(T)$  sử dụng thuật toán Metropolis được biểu diễn như Hình 3.18. Ta thấy năng lượng của hệ trong khoảng nhiệt độ đang xét có 3 điểm chuyển pha. Đồng thời, tham số trật tự trong Hình 3.19 cũng thể hiện 3 điểm chuyển pha rất rõ rệt.



**Hình 3.19:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

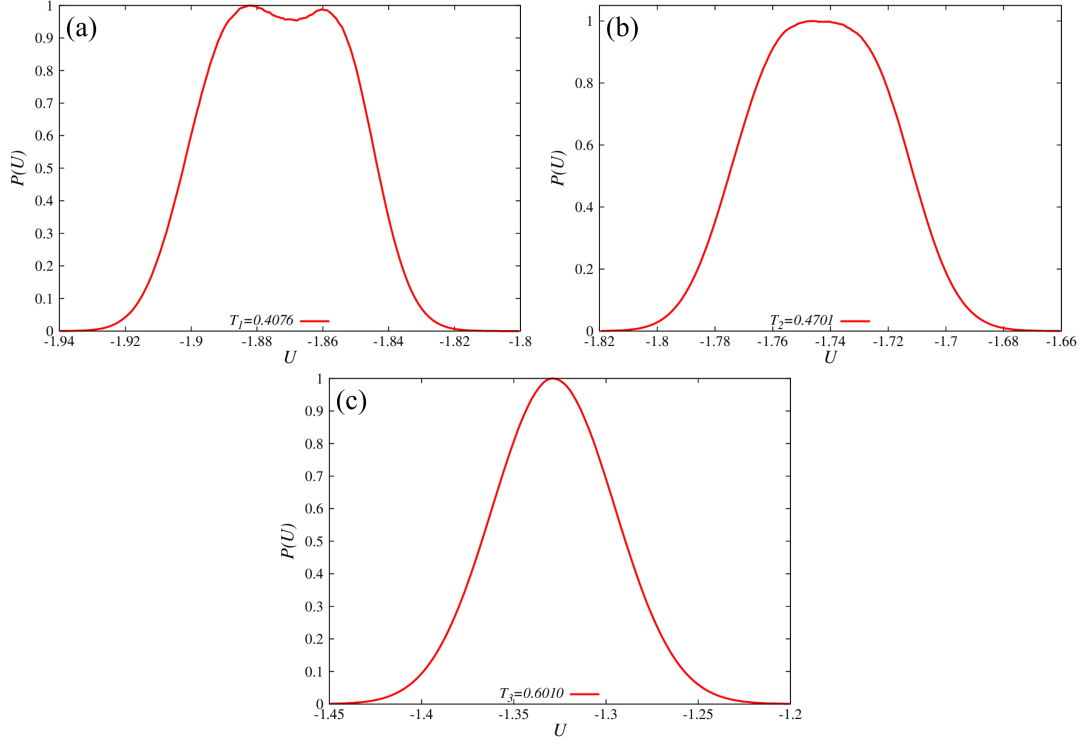
Ta sẽ khảo sát chi tiết hơn về tính chất của điểm chuyển pha đó bằng kỹ thuật Wang-Landau trong khoảng năng lượng  $-2 \leq U \leq -0.6$ .



**Hình 3.20:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$

Đồ thị năng lượng trong Hình 3.20a biến đổi gián đoạn tại 3 điểm nhiệt độ. Từ Hình 3.20b biểu diễn nhiệt dung riêng của hệ, ta xác định được 4 đỉnh. Tuy

nhiên, có một đỉnh không phải là điểm chuyển pha, từ đó hệ có ba nhiệt độ chuyển pha. Tại hai điểm nhiệt độ  $T_1$  và  $T_2$ , hàm phân bố năng lượng có đỉnh kép, hệ có chuyển pha loại 1 như Hình 3.21a và Hình 3.21b. Nhiệt độ chuyển pha cuối cùng hệ có chuyển pha loại 2 thể hiện qua Hình 3.21c.



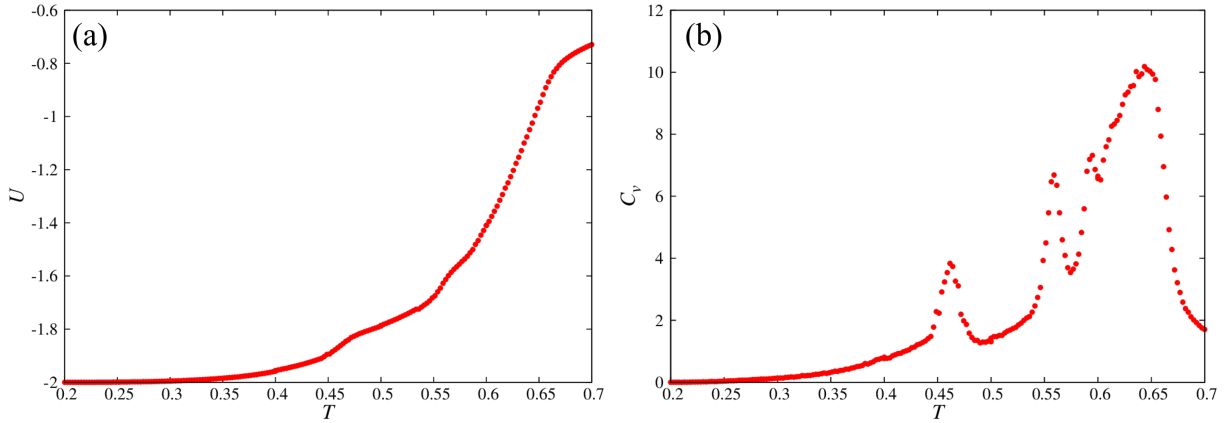
**Hình 3.21:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ (a)  $T_1 = 0.4076$ , (b)  $T_2 = 0.4701$ , (c)  $T_3 = 0.6010$  cho trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

So sánh kết quả thu được với hai trường hợp  $c = 100\%$  và  $c = 80\%$  ta thấy khi nồng độ phân tử  $c = 60\%$  trong mô hình đã xuất hiện nhiều vị trí trống. Sự xuất hiện chuyển pha loại 1 thể hiện có sự tan chảy các lớp và sự chuyển pha loại 2 thể hiện sự mất trật tự định hướng của một số lớp còn lại trước khi tan chảy hoàn toàn.

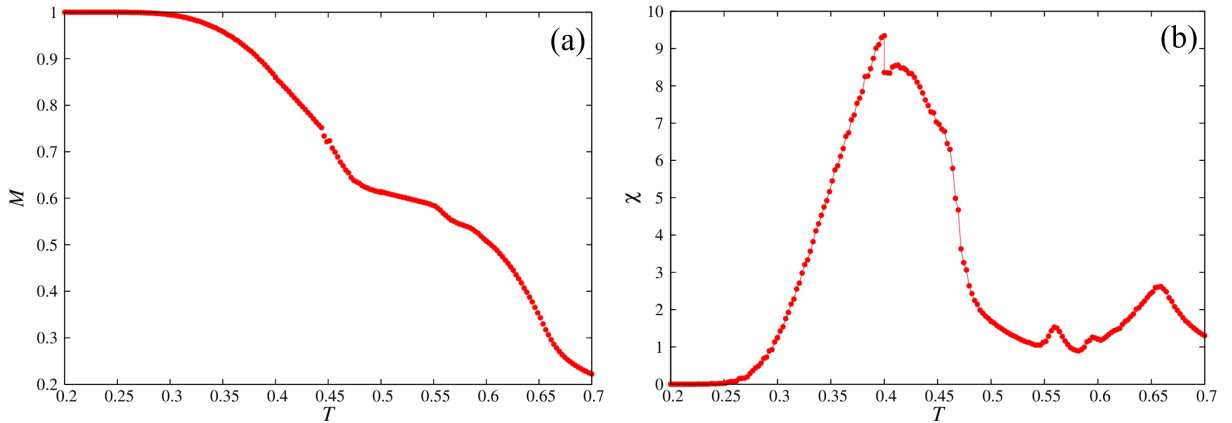
#### d) Trường hợp nồng độ phân tử $c = 50\%$

Trong trường hợp trước, ta đã quan sát được sự tan chảy các lớp của pha smectic. Trong phần này, chúng tôi giảm nồng độ phân tử xuống  $c = 50\%$  để làm tăng độ linh động của các phân tử. Chúng tôi dự đoán có thể xác định được số lớp tan chảy rõ ràng hơn.

Đầu tiên, chúng tôi khảo sát mô hình bằng thuật toán Metropolis. Căn cứ vào các số liệu của năng lượng được biểu diễn bằng đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn như Hình 3.22. Chúng tôi thu được hệ có 3 chuyển pha.



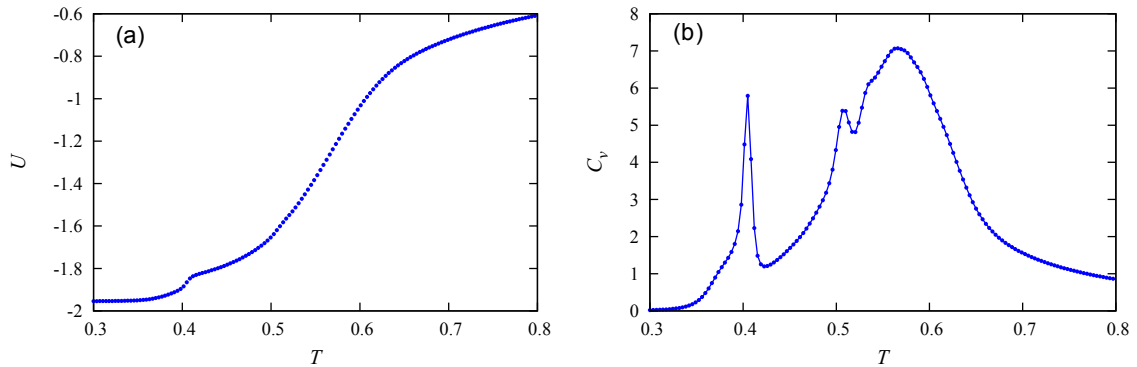
**Hình 3.22:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .



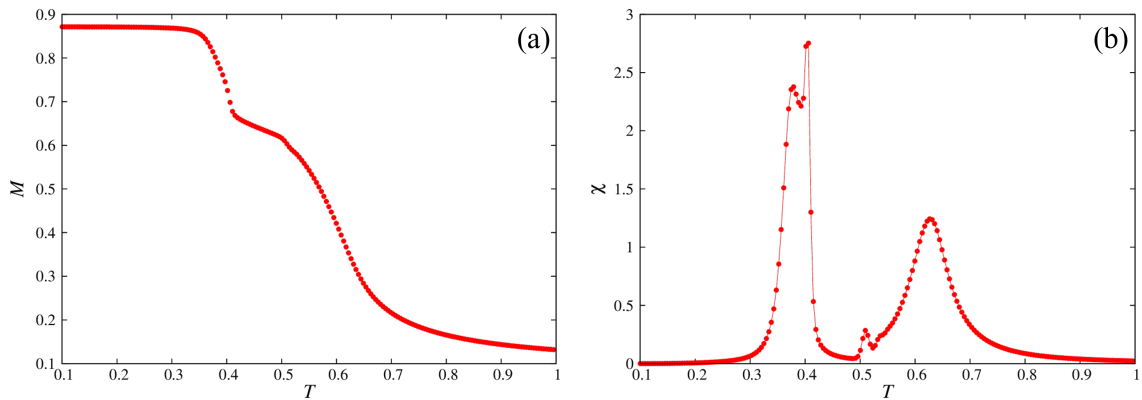
**Hình 3.23:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Tham số trật tự của mô hình được biểu diễn trong Hình 3.23a và sự thăng giáng của tham số trật tự  $\chi(T)$  trong Hình 3.23b biểu thị khá rõ tọa độ các đỉnh, tuy nhiên một số đỉnh dường như là chỉ là điểm chuyển pha trung gian. Chính vì vậy ta sẽ khảo sát hệ bằng kỹ thuật Wang-Landau để có thể xem xét kĩ hơn về tính chất đặc trưng của các chuyển pha này.

Quan sát đồ thị năng lượng  $U(T)$  trong Hình 3.24a ta xác định được hai sự thay đổi rõ rệt của đường cong năng lượng tại hai khoảng nhiệt độ lân cận 0.4 và trong khoảng nhiệt độ từ 0.5 đến 0.6. Từ đồ thị nhiệt dung riêng  $C_v$  trong Hình 3.24b ta thu được 3 đỉnh nhiệt độ  $T_1 = 0.40503$ ,  $T_2 = 0.5080$  và  $T_3 = 0.5570$ . Một đỉnh tại nhiệt độ 0.5080 có thể không phải là điểm chuyển pha.



**Hình 3.24:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

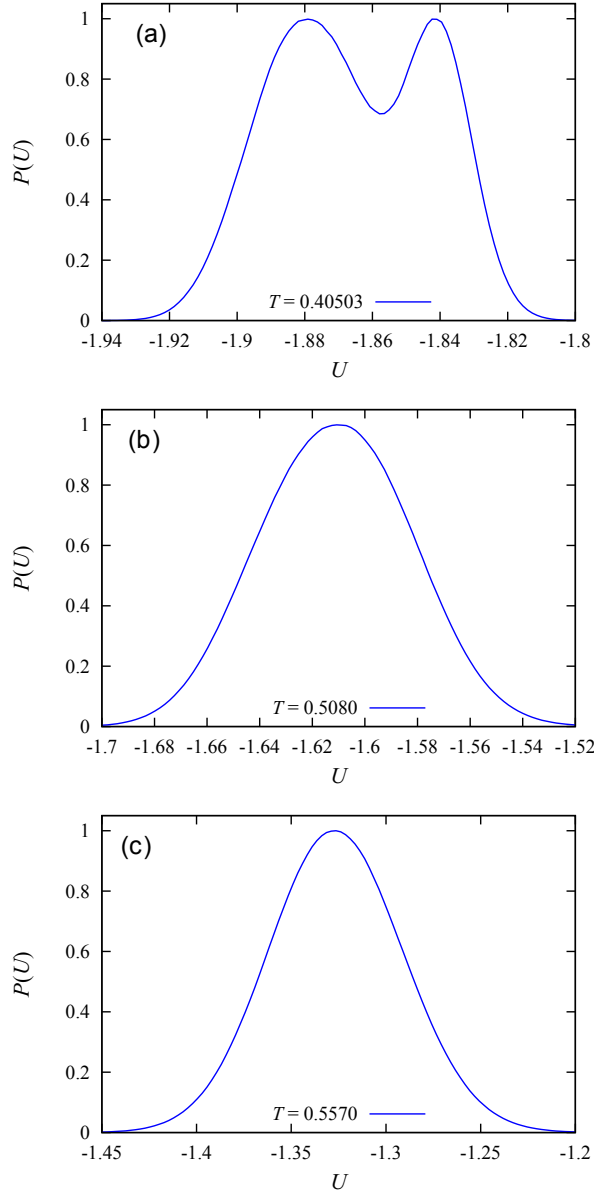


**Hình 3.25:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Đồ thị tham số trật tự  $M(T)$  và sự thay đổi tham số trật tự  $\chi(T)$  được biểu diễn như Hình 3.25. Tại nhiệt độ  $T = 0.40503$ , tham số trật tự  $M$  giảm nhanh xuống 0.66,  $M = (12 - 4)/12 = 0.66$ , tương ứng với việc tan chảy của 4 lớp phân tử. Đến đây, ta sẽ biểu diễn hàm mật độ năng lượng tại các nhiệt độ



chuyển pha. Hình 3.26 biểu diễn biểu đồ năng lượng tại các điểm nhiệt độ thu được ở trên. Chúng ta có thể thấy chỉ có nhiệt độ chuyển pha đầu tiên, giản đồ năng lượng có đỉnh kép như Hình 3.26a, tương ứng với chuyển pha bậc nhất. Tại nhiệt độ chuyển pha hoàn toàn  $T_3 = 0.5570$  Hình 3.26b là chuyển pha loại 2.



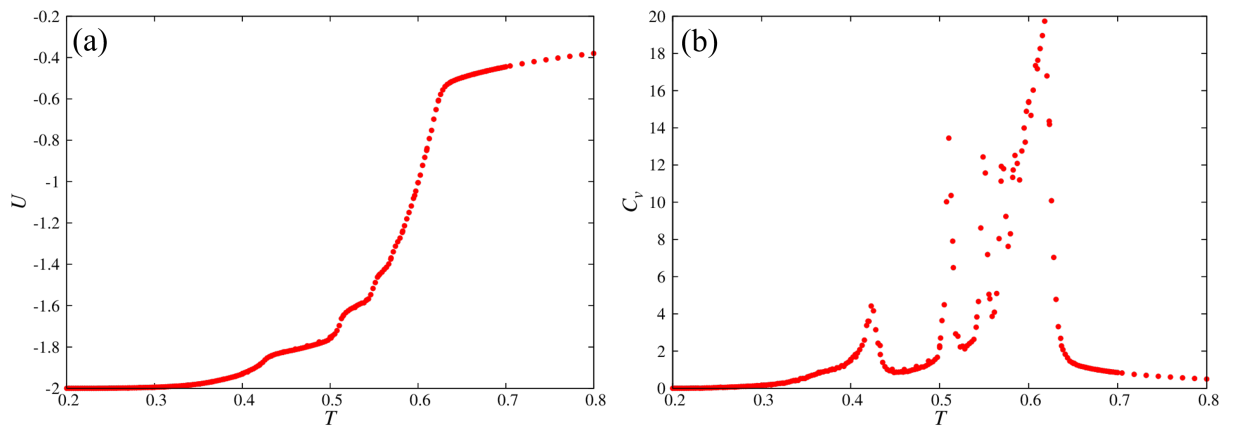
**Hình 3.26:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ . (a)  $T_1 = 0.40503$ , (b)  $T_2 = 0.5080$ , (c)  $T_3 = 0.5570$ .

Kết luận lại trong trường hợp  $c = 50\%$ , không gian trạng để di chuyển là nhiều hơn trong các trường hợp đã khảo sát. Kết quả mô phỏng trong trường

hợp này là 1 chuyển pha loại 1 tương ứng với 4 lớp phân tử đã tan chảy.

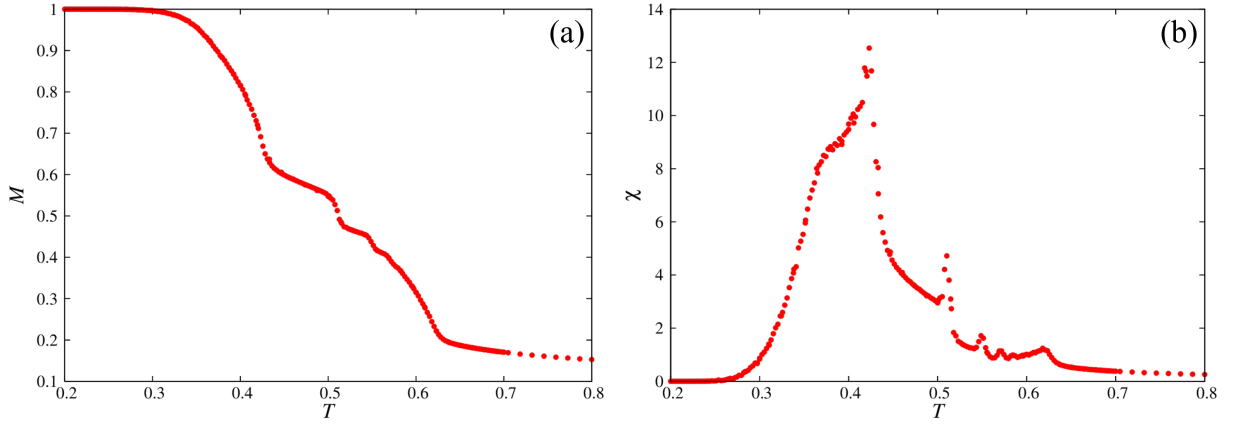
**e) Trường hợp nồng độ phân tử  $c = 30\%$**

Cuối cùng, chúng tôi sẽ khảo sát trường hợp nồng độ phân tử rất loãng là  $c = 30\%$ . Chúng tôi dự đoán sẽ quan sát được hiện tượng chuyển pha theo lớp rõ ràng nhất và phù hợp với các kết quả thực nghiệm. Sử dụng thuật toán Metropolis ta xác định được các đại lượng nhiệt động của hệ được biểu diễn bằng các đồ thị dưới đây. Đồ thị năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn trên Hình 3.27.



**Hình 3.27:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Đồ thị tham số trật tự  $M(T)$  và sự thăng giáng của tham số trật tự  $\chi(T)$  được biểu diễn trên Hình 3.28



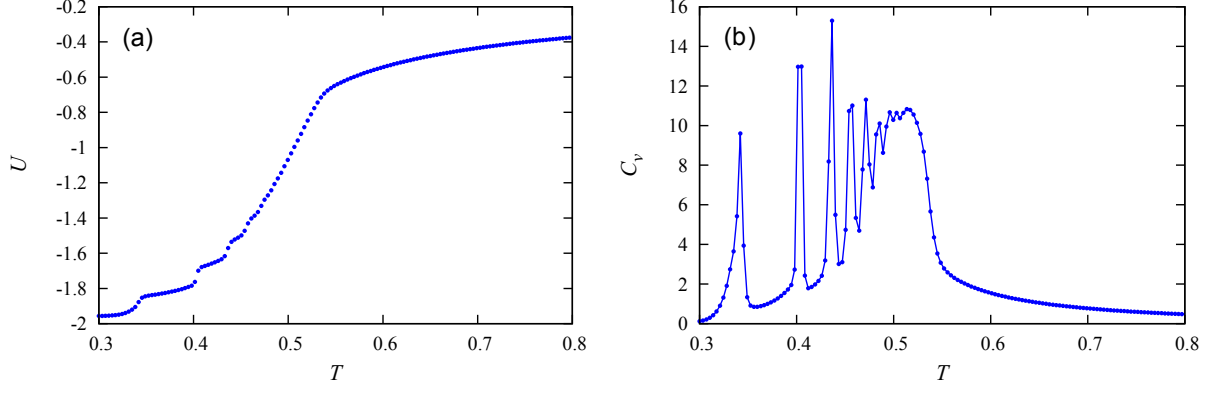
**Hình 3.28:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

Quan sát đồ thị  $C_v(T)$  (Hình 3.27b) và đồ thị  $\chi(T)$  (Hình 3.28b) ta thấy giá trị của năng lượng và tham số trật tự có thăng giáng rất lớn. Dẫn đến, rất khó để xác định chính xác các nhiệt độ chuyển pha. Ta sẽ tiến hành sử dụng kỹ thuật Wang-Landau để khảo sát chi tiết diễn biến chuyển pha của hệ.

Chúng tôi biểu thị trong Hình 3.29 năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung  $C_v(T)$  đã xác định được bằng kỹ thuật Wang-Landau trong trường hợp nồng độ phân tử  $c = 30\%$ . Chúng ta có thể nhìn thấy đường cong năng lượng  $U$  có 9 sự thay đổi nhỏ tương ứng với 9 đỉnh của nhiệt dung riêng  $C_v$  tại các nhiệt độ:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_1 = 0.34182, \\ T_2 = 0.40308, \\ T_3 = 0.435820, \\ T_4 = 0.45576, \\ T_5 = 0.47131, \\ T_6 = 0.48376, \\ T_7 = 0.49427, \\ T_8 = 0.50562, \\ T_9 = 0.51099. \end{array} \right.$$

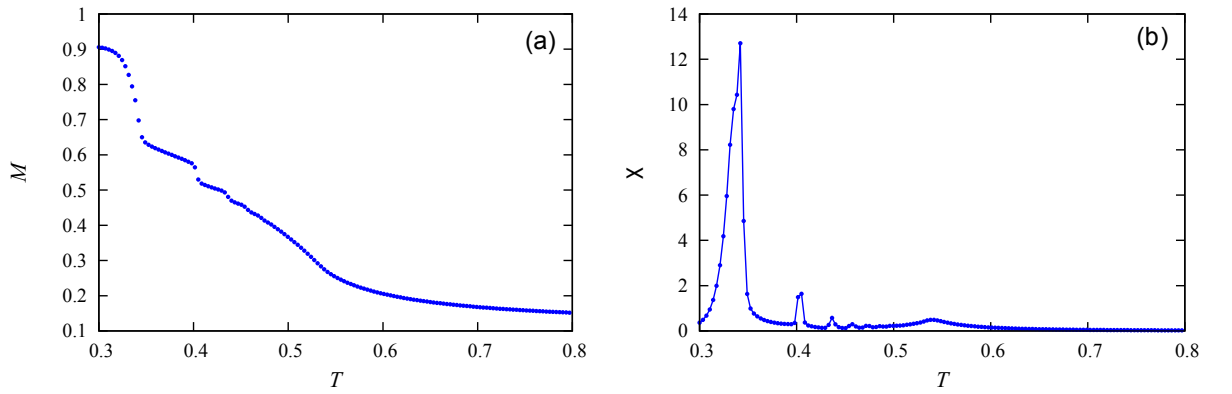
ở đây,  $T_1$  là nhiệt độ hệ bắt đầu xảy ra quá trình chuyển pha và nhiệt độ  $T_9$  là nhiệt độ hệ đã chuyển pha hoàn toàn.



**Hình 3.29:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

So sánh kết quả nhiệt dung riêng thu được khi sử dụng thuật toán Metropolis Hình 3.27b, đồ thị thu được từ kỹ thuật Wang-Landau như Hình 3.29b cho phép chúng ta xác định rõ ràng từng đỉnh và nhiệt độ chuyển pha với độ chính xác cao.

Tham số trật tự  $M$  và sự thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  phụ thuộc theo nhiệt độ  $T$  được cho trong Hình 3.30. Sự tan chảy của các lớp phân tử sẽ được quan sát trong các sự giảm của  $M$  và thể hiện qua các đỉnh của  $\chi$ .



**Hình 3.30:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ .

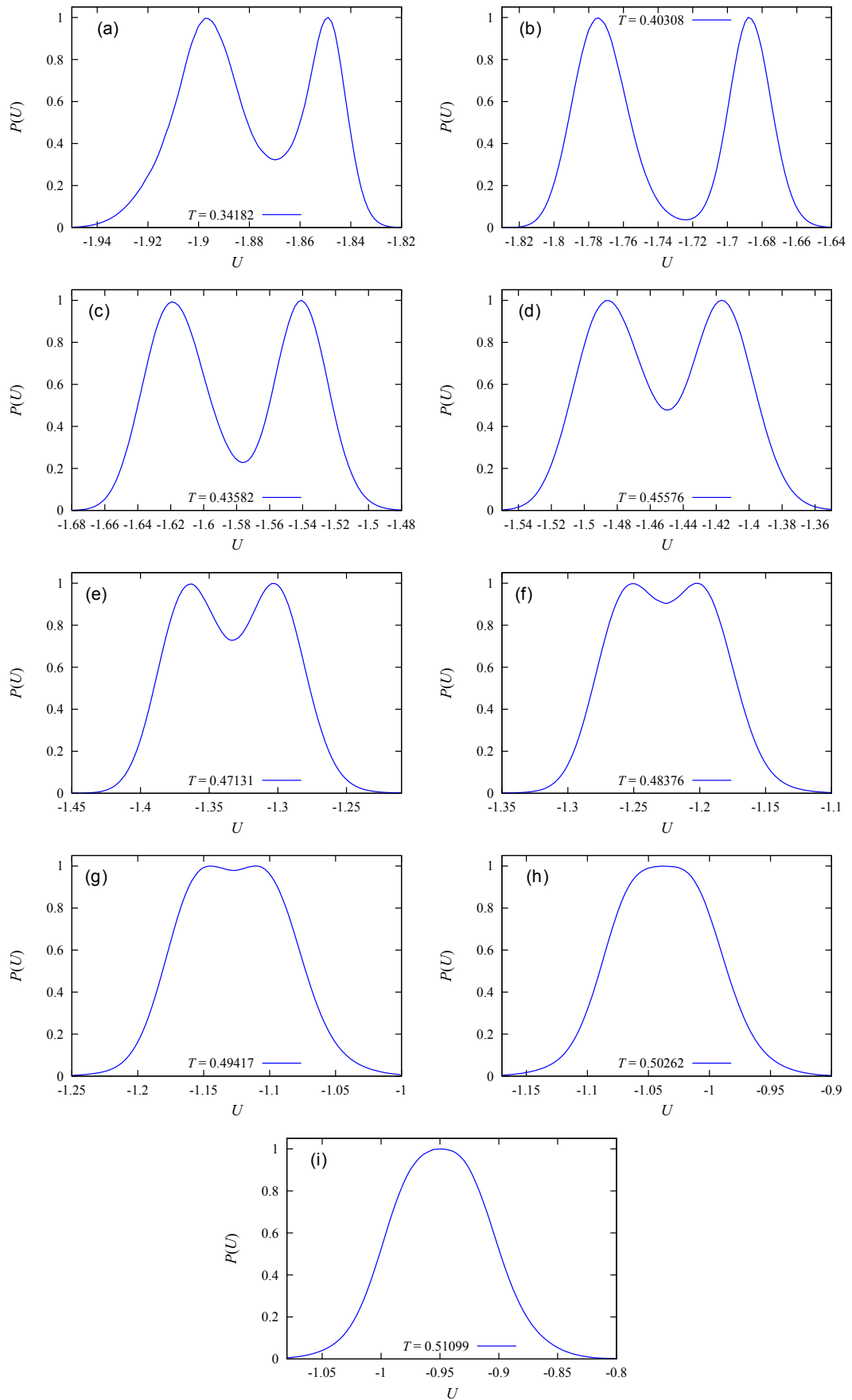
Tương tự như đồ thị năng lượng  $U(T)$ , đồ thị tham số trật tự cũng có biến đổi gián đoạn tại một số điểm nhiệt độ  $T_1 = 0.34182$ ,  $T_2 = 0.40308$ ,  $T_3 = 43582, \dots$

Quan sát tại nhiệt độ  $T_1 = 0.34182$  trên hình vẽ 3.30a, ở đó  $M$  giảm xuống 0.66, tương ứng với  $(12 - 4)/12 \simeq 0.66$  cho thấy sự mất trật tự của 4 lớp phân tử.

Chúng ta tiếp tục quan sát khi nhiệt độ tăng lên tới  $T_2 = 0.40308$ : chúng ta thấy rằng  $M$  giảm xuống xấp xỉ 0.5, tương ứng  $M = (12 - 4 - 2)/12 = 0.5$ , điều này cho thấy sự tan chảy của 2 lớp phân tử tiếp theo.

Chúng ta có thể thấy  $M$  không có sự giảm mạnh sau nhiệt độ  $T_2 = 0.40308$  mặc dù các phân tử vẫn tiếp tục bay hơi, được cho thấy tại các đỉnh của đồ thị  $C_v(T)$  trong Hình 3.29b. Tuy nhiên, ở không gian trống bây giờ đã đạt trạng thái bão hòa và không cho các phân tử ở tinh thể tiếp tục bay hơi lên.

Để khảo sát đặc trưng loại chuyển pha tại từng điểm nhiệt độ chuyển pha, ta thiết lập đồ thị phụ thuộc năng lượng  $P(U)$  tại 9 điểm nhiệt độ đã xác định được trong đồ thị  $C_v(T)$ .

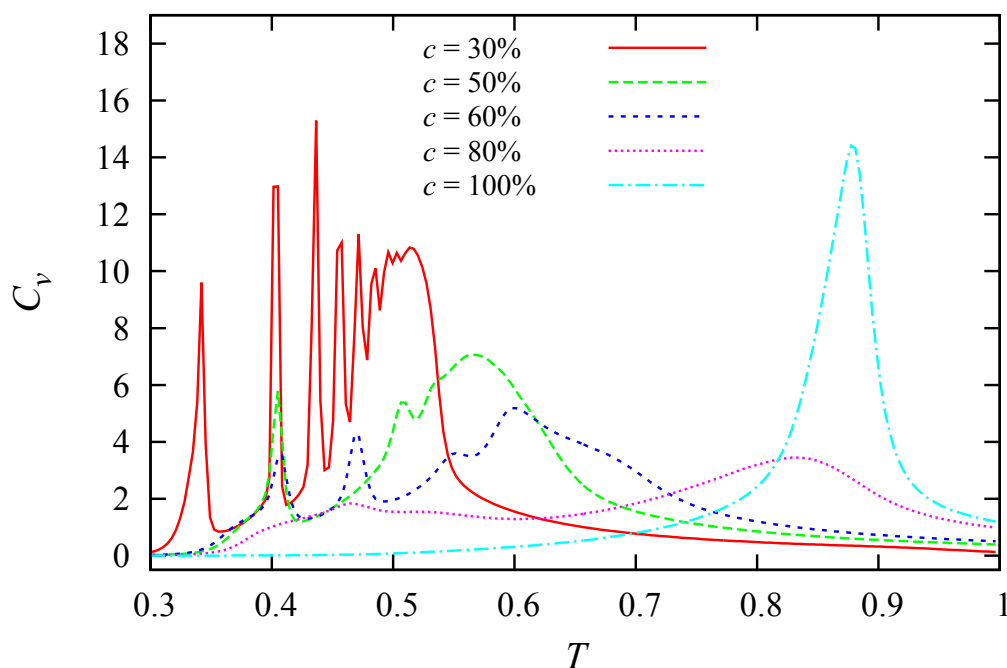


**Hình 3.31:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ chuyển pha cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$ .

Chúng ta có thể quan sát biểu đồ năng lượng  $P(U)$  tại các điểm nhiệt độ tan chảy trong Hình 3.31. Mặc dù số lượng phân tử là nhỏ  $12 \times 12 \times 12$ , chúng ta có thể thấy tại 8 điểm nhiệt độ chuyển pha đầu tiên, năng lượng có hàm phân bố là đỉnh kép. Tại nhiệt độ cuối cùng, hàm phân bố năng lượng không có dạng đỉnh kép. Vì vậy có thể kết luận rằng, 8 điểm nhiệt độ đầu tiên là chuyển pha loại 1. Điểm chuyển pha cuối cùng là chuyển pha loại 2.

Phần trên, chúng tôi đã trình bày kết quả mô phỏng chuyển pha của pha smectic trong trường hợp  $c = 30\%$  với các phân tử rất linh động, do số lượng nút mạng trống trong không gian là rất lớn. Chúng ta đã quan sát thấy lần lượt 4 lớp phân tử tan chảy, rồi tiếp theo đến 2 lớp phân tử tan chảy. Đây là kết quả phù hợp với kết quả quan sát trong thực nghiệm của pha smectic.

Đến đây, chúng tôi sẽ tổng hợp và đưa ra một số thảo luận của phần này. Chúng tôi sẽ biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ phân tử đến số chuyển pha của pha smectic trong mô hình nghiên cứu của chúng tôi trong Hình 3.32.



**Hình 3.32:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị biểu diễn nhiệt dung riêng  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$  trong các trường hợp nồng độ  $c = N_s/N_L$  thay đổi.

Cụ thể, chúng tôi mô tả như sau:

- Trường hợp  $c = 100\%$ , hệ có 1 điểm nhiệt độ chuyển pha là chuyển pha loại 2.

- Trường hợp  $c = 80\%$ , hệ có 2 điểm nhiệt độ chuyển pha, tất cả các điểm nhiệt độ chuyển pha là chuyển pha loại 2.
- Trường hợp  $c = 60\%$ , hệ có 3 điểm nhiệt độ chuyển pha, 2 điểm nhiệt độ đầu tiên chuyển pha loại 1, 1 điểm nhiệt độ chuyển pha cuối cùng chuyển pha loại 2.
- Trường hợp  $c = 50\%$ , hệ có 3 điểm nhiệt độ chuyển pha, 1 điểm nhiệt độ đầu tiên chuyển pha loại 1, 2 điểm nhiệt độ chuyển pha cuối cùng chuyển pha loại 2.
- Trường hợp  $c = 30\%$ , hệ có 9 điểm nhiệt độ chuyển pha, 8 điểm nhiệt độ đầu tiên chuyển pha loại 1, điểm nhiệt độ chuyển pha cuối cùng chuyển pha loại 2.

Để đánh giá về hiện tượng chuyển pha pha smectic - isotropic, ta thấy rõ ràng hiện tượng chuyển pha này không phải hiện tượng tan chảy thông thường, khi hiện tượng tan chảy từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng chỉ là chuyển pha loại 1. Bên cạnh đó, nó cũng không phải là hiện tượng chuyển pha của các mô hình Potts định xứ.

Điều này được giải thích như sau. Nguyên nhân là pha smectic được xem như một mô hình giả hai chiều. Do trong nghiên cứu này, chúng tôi muốn tập trung vào đặc trưng cơ bản nhất của pha smectic, đó là pha smectic có cấu trúc sắp xếp theo từng lớp. Chính vì vậy, trong mô hình của chúng tôi, ngay cả khi mô hình nằm trong mạng hình hộp ba chiều, các tương tác được định nghĩa trong trạng thái cơ bản ở đó bao gồm tương tác giữa các phân tử trong cùng một mặt phẳng và tương tác giữa các phân tử khác mặt phẳng. Tuy nhiên, tương tác hình thành chiều thứ ba là tương tác đẩy giữa các mặt phẳng chỉ giúp xây dựng trật tự định hướng, tránh không cho hai mặt phẳng lân cận chồng chập vào nhau. Do vậy, mô hình pha smectic được xem như một mô hình hai chiều.

Nồng độ phân tử càng thấp, ta quan sát thấy các hiện tượng chuyển pha loại 1 ( $c = 60\%$ ,  $50\%$ ,  $30\%$ ). Điều này được giải thích, với các mô hình có nồng độ phân tử thấp, rõ ràng các phân tử nằm ở lớp bề mặt, do kích thích nhiệt sẽ di chuyển lên các không gian trống phía trên, dẫn đến các lớp phân tử bề mặt tan chảy. Chúng ta cũng quan sát được nhiều số lớp tan chảy hơn ở trường hợp nồng độ phân tử thấp ( $c = 30\%$ ). Đó là bởi khi nồng độ phân tử loãng, trong mạng tinh thể có rất nhiều không gian trống hơn cho các phân tử di chuyển.



Bên cạnh đó, ta cũng quan sát được các chuyển pha loại 2. Hiện tượng này có thể được giải thích rằng, khi các phân tử lớp bề mặt di chuyển lên không gian trống phía trên, đồng thời các phân tử ở các lớp phân tử bên trong sẽ di chuyển lên các vị trí bỏ trống đó. Khi hệ đạt một nhiệt độ nào đó, những lớp bề mặt sẽ giống như một chất lỏng với các phân tử đi ra khỏi lớp đó và các phân tử từ không gian trống trở về. Toàn bộ không gian sẽ đạt trạng thái bão hòa. Lúc này, khi các lớp bên ngoài đã tan chảy, các lớp bên trong mặc dù thay đổi định hướng nhưng vẫn giữ nguyên trật tự vị trí của mình. Chuyển pha chỉ thay đổi định hướng này tương tự như một hiện tượng chuyển pha loại 2 điển hình đó là chuyển pha sắt từ - thuận từ.

Tiếp theo, chúng tôi sẽ đưa ra một thảo luận với các kết quả thực nghiệm. Đầu tiên, trong hệ vi khuẩn hình que bán linh động [10], Dogic và các cộng sự đã chỉ ra rằng sự linh động của các vi khuẩn dẫn tới chuyển pha loại 1. Mô hình của chúng tôi với sự linh động của định hướng và vị trí phân tử cũng đưa ra chính xác chuyển pha loại 1 phù hợp với kết quả thí nghiệm này.

Thứ hai, trong một thí nghiệm khác thực hiện trên hợp chất dodecylcyanobiphenyl (12CB) [13], những tác giả đã chỉ ra rằng chuyển pha smectic A sang pha isotropic là chuyển pha loại 1. Những tác giả bằng phương pháp máy quét nhiệt vi sai và phương pháp tán xạ tia X cũng đã xác định được khoảng nhiệt độ chuyển pha và thấy có sự đồng tồn tại của pha smectic A trong pha đẳng hướng trong khoảng nhiệt độ chuyển pha đó.

Các thí nghiệm khác trong nghiên cứu [14] cũng đưa ra các kết quả tương tự như kết quả của nghiên cứu trên đó là chuyển pha bậc nhất và sự đồng tồn tại của pha smectic và pha isotropic trong các giai đoạn của quá trình chuyển pha. Kết quả nghiên cứu của chúng tôi ở nồng độ thấp cũng đưa ra các kết quả tương tự.

Thứ ba, trong lý thuyết dựa vào lý thuyết chuyển pha Landau đã được tiến hành bởi Mukherjee và các cộng sự [24]. Các tác giả đã xác định được chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại một nhưng họ không mô tả động học dẫn đến trật tự smectic và không có sự đồng tồn tại của pha smectic và pha isotropic.

Những kết quả của chúng tôi trong nghiên cứu này đưa ra tất cả chi tiết về quá trình chuyển pha trong đó xảy ra hiện tượng tan chảy từng lớp trước quá trình chuyển pha toàn phần.

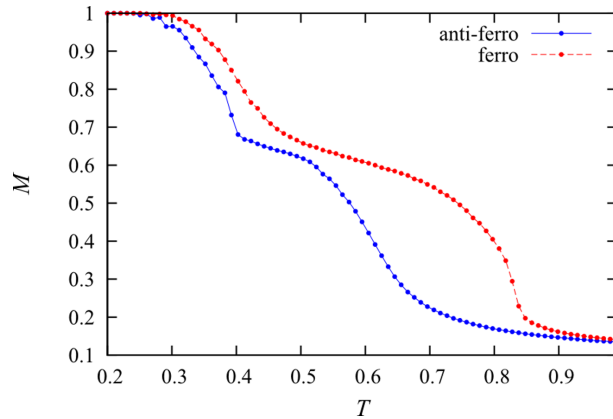
### 3.6 Sự ảnh hưởng của loại tương tác giữa các lớp

Trong phần cuối của khảo sát chuyển pha smectic - isotropic bằng mô hình Potts linh động này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của tương tác giữa các phân tử ở hai mặt phẳng lân cận đến quá trình chuyển pha. Ta đã biết  $J_{\perp}$  là kí hiệu hằng số tương tác giữa các phân tử ở hai mặt phẳng lân cận được minh họa trên Hình 3.4 . Chúng tôi sẽ tiến hành mô phỏng hệ trong hai trường hợp sau:

$$J_{ij} = \begin{cases} J_{\parallel} = 1.0, \\ J_{\perp} = -0.5. \end{cases}$$

$$J_{ij} = \begin{cases} J_{\parallel} = 1.0, \\ J_{\perp} = +0.5. \end{cases}$$

Trong cả hai trường hợp, nồng độ phân tử là  $c = 50\%$ , số phân tử là  $N_s = 12^3$ . Hình 3.33 biểu diễn tham số trật tự cho cả trường hợp tương tác giữa các lớp là tương tác hút (ferro) và tương tác đẩy (anti-ferro) để so sánh. Chúng ta có thể quan sát tham số trật tự của hệ có tương tác hút (đường bên trên) là lớn hơn tham số trật tự của hệ có tương tác đẩy (đường bên dưới). Điều này được giải thích là do trong trường hợp tương tác hút tương tác giữa các phân tử lớn hơn, do vậy định hướng của các phân tử ít bị thăng giáng nhiệt hơn.

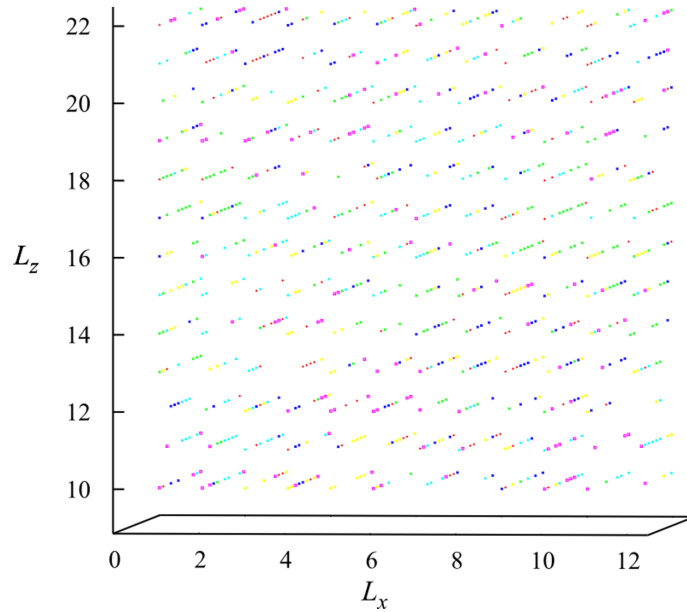


**Hình 3.33:** Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$  trong hai trường hợp: tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là tương tác sắt từ (ferro) và tương tác phản sắt từ (anti-ferro),  $c = 50\%$ ,  $N_s = 12^3$ .

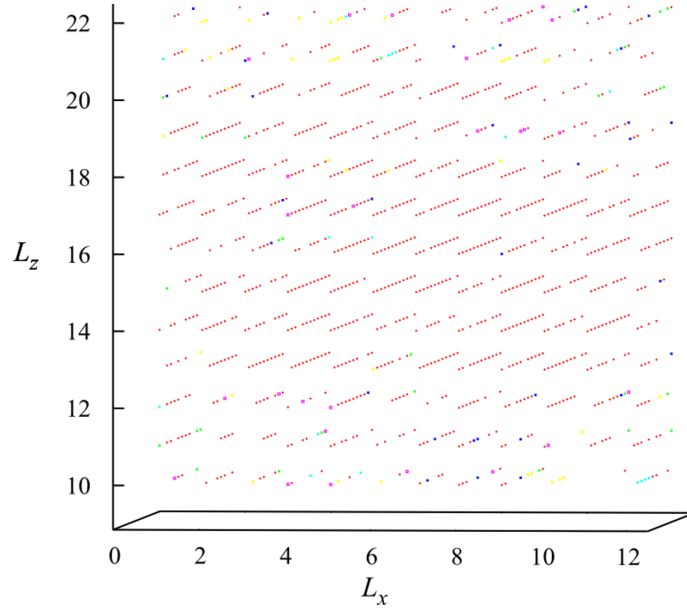
Hình 3.34, 3.35, 3.36 biểu diễn ảnh chụp tại nhiệt độ  $T = 0.949$ , nhiệt độ trung bình  $T = 0.747$  và tại một nhiệt độ thấp  $T = 0.251$ . Hình 3.36 là ảnh chụp tại nhiệt độ thấp  $T$  tương ứng lúc này pha smectic với các phân tử duy

trì một định hướng chung. Hình 3.35 biểu diễn sự mất trật tự của các lớp bên ngoài khi nhiệt độ tăng lên. Hình 3.34 biểu diễn pha đẳng hướng.

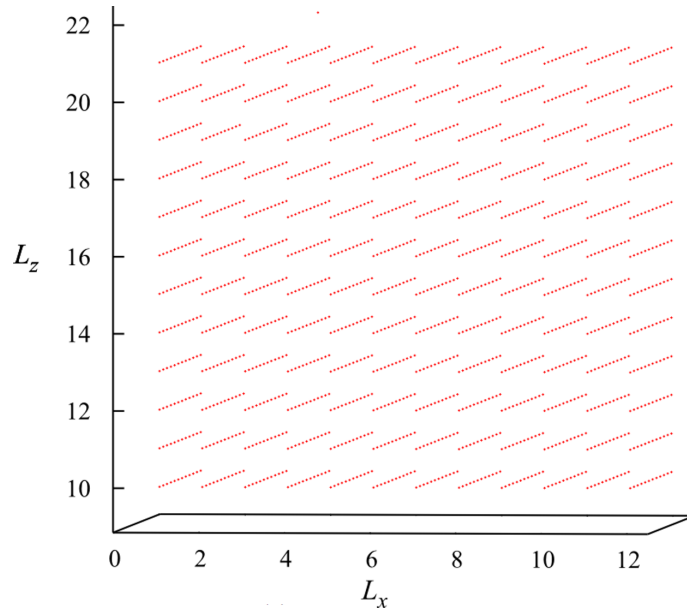
Trường hợp tương tác là tương tác đẩy chuyển pha bắt đầu xảy ra tại nhiệt độ thấp hơn, trong khi tương tác hút vẫn giữ trạng thái trật tự cho đến nhiệt độ tác xảy ra chuyển pha tại nhiệt độ chuyển pha cao hơn, nhưng cả hai trường hợp đều cho thấy sự giảm mạnh ở vùng nhiệt độ trung gian tương ứng với sự tan chảy của một số lớp bên ngoài.



**Hình 3.34:** Ảnh chụp trạng thái các spin (các trạng thái được biểu diễn bằng các màu khác nhau) trong trường hợp tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là sắt từ  $J_{\perp} = +0.5$  tại nhiệt độ cao  $T$  ( $T = 0.949 > T_c$ ) với  $c = 50\%$  và  $N_s = 12^3$ .



**Hình 3.35:** Ảnh chụp trạng thái các spin (các trạng thái được biểu diễn bằng các màu khác nhau) trong trường hợp tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là sắt từ  $J_{\perp} = +0.5$  tại nhiệt độ ngay sau khi hệ bắt đầu tan chảy ( $T = 0.747$ ) với  $c = 50\%$  và  $N_s = 12^3$ .



**Hình 3.36:** Ảnh chụp trạng thái các spin (các trạng thái được biểu diễn bằng các màu khác nhau) trong trường hợp tương tác giữa hai phân tử ở hai mặt phẳng lân cận là sắt từ  $J_{\perp} = +0.5$  tại nhiệt độ thấp với  $c = 50\%$  và  $N_s = 12^3$ .

### 3.7 Kết luận chương 3

Mở đầu phần nghiên cứu khảo sát chuyển pha smectic - isotropic bằng mô hình Potts linh động, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước. Kết quả chúng tôi chọn kích thước mô phỏng của hệ là  $N_s = 12^3$  phân tử.

Tiếp theo, chúng tôi đã mô phỏng ảnh hưởng của nồng độ hay là ảnh hưởng của độ linh động của các phân tử đến hiện tượng chuyển pha của pha smectic. Kết quả thu được khi nồng độ của phân tử giảm: Nhiệt độ bắt đầu chuyển pha giảm. Số lớp tan chảy tăng lên. Cụ thể tại các nồng độ thấp (30%, 50%, 60%) ta quan sát được các lớp tan chảy và hệ có chuyển pha loại 1. Tại nồng độ phân tử cao (80%, 100%) chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 2. Chuyển pha này được giải thích là do sự mất trật tự định hướng của các phân tử do trong mạng không có đủ vị trí trống cho sự linh động của các phân tử. Bên cạnh đó, năng lượng tương tác giữa các phân tử nằm ở các lớp lân cận cũng được xem xét và hoàn toàn không ảnh hưởng đến các hiện tượng chuyển pha.

## Chương 4

# Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic sử dụng mô hình Potts mở rộng

Trong nghiên cứu ở phần trước, với việc sử dụng mô hình Potts linh động 6 trạng thái, bằng mô phỏng Monte Carlo sử dụng kỹ thuật WL, chúng tôi đã mô tả được quá trình chuyển pha smectic - isotropic. Kết quả, thu được trong trường hợp nồng độ phân tử là  $c = 30\%$  và  $c = 50\%$ , mô hình đã thể hiện rất rõ sự tan chảy theo từng lớp. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu còn xuất hiện nhiều chuyển pha trung gian và mô hình nghiên cứu chỉ là mô hình giả hai chiều.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục sử dụng mô hình Potts linh động 6 trạng thái và mở rộng Hamiltonian trong biểu thức 3.2 bao gồm thêm thế năng Lennard-Jones [116–118], đã được sử dụng trong nhiều thập kỷ làm cơ sở để hiểu hành vi vật lý của chất lỏng và chất rắn đơn giản. Với mô hình nghiên cứu này, thế năng Lennard-Jones bao gồm thành phần thế năng hút, làm tăng lực liên kết của các lớp phân tử.

Chúng tôi sẽ khảo sát quá trình chuyển pha smectic theo nồng độ phân tử và thế năng Lennard-Jones để xác định được các tham số phù hợp cho mô hình mở rộng đó.

## 4.1 Mô hình Potts mở rộng

Hamiltonian của mô hình Potts mở rộng như sau:

$$\mathcal{H} = \sum_{\langle i,j \rangle} U(r_{ij}) - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \delta_{\sigma_i, \sigma_j}. \quad (4.1)$$

Tổng đầu tiên biểu diễn thế năng tương tác Lennard-Jones được xác định cho các cặp phân tử lân cận  $\langle i, j \rangle$ . Biểu thức tường minh có dạng:

$$U(r_{ij}) = V_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.2)$$

với  $V_0$  là hằng số,  $r_0 \simeq a_0$  là khoảng cách giữa các phân tử lân cận tại trạng thái cân bằng,  $r_{ij} = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$  là khoảng cách giữa các phân tử. Trong mô hình Potts mở rộng, các phân tử nằm tại các nút mạng và tọa độ phân tử là tọa độ khối tâm. Do đó, khoảng cách giữa các phân tử  $r_{ij}$  là khoảng cách khối tâm.

Tổng thứ hai tương tự như trong phương trình 3.2, trong đó  $\langle i, j \rangle$  là những cặp phân tử lân cận,  $J_{ij}$  là hằng tương tác trao đổi giữa các phân tử lân cận có trạng thái  $\sigma_i$  và  $\sigma_j$ .

$$J_{ij} = \begin{cases} J_{\parallel} = J > 0, & \text{tương tác hút trong cùng mặt phẳng,} \\ J_{\perp} = -aJ < 0, & \text{tương tác đẩy khác mặt phẳng.} \end{cases}$$

trong đó  $a > 0$ .  $J$  là hằng số được lấy giá trị bằng và có đơn vị năng lượng. Hằng số Boltzmann  $k_B = 1$ , đơn vị của nhiệt độ là  $J/k_B$ .

Chúng tôi sẽ giữ nguyên giá trị của  $J_{\parallel} = 1.0$  và  $J_{\perp} = -0.5$ . Thế năng Lennard-Jones có thể làm thay đổi nhiệt độ chuyển pha cũng như loại chuyển pha. Dưới đây, chúng tôi sẽ khảo sát với các giá trị khác nhau của thế năng Lennard-Jones  $V_0$  trong trường hợp nồng độ phân tử là  $c = 30\%$  và  $c = 50\%$ , để xây dựng mô hình mô phỏng pha smectic tốt nhất.

## 4.2 Khảo sát trường hợp $V_0 = 1.0$

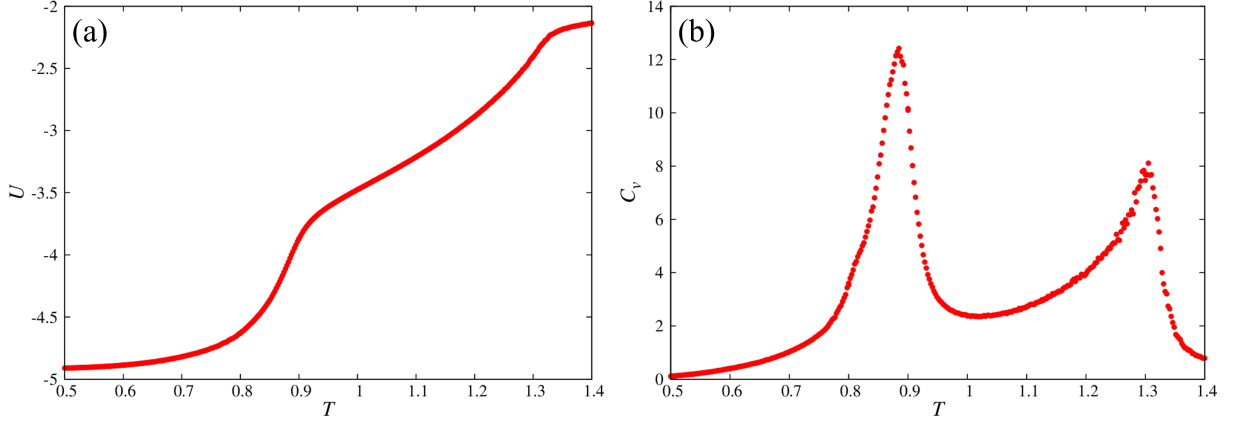
Trong nghiên cứu này, chúng tôi mô phỏng pha smectic bao gồm  $N_s = 12^3$  phân tử nằm trong khối hộp ba chiều chứa các nút mạng với kích thước  $N_L$  thay đổi trong các trường hợp nồng độ phân tử khác nhau:  $c = 30\%$  và  $c = 50\%$ .

### a) Trường hợp nồng độ phân tử $c = 50\%$

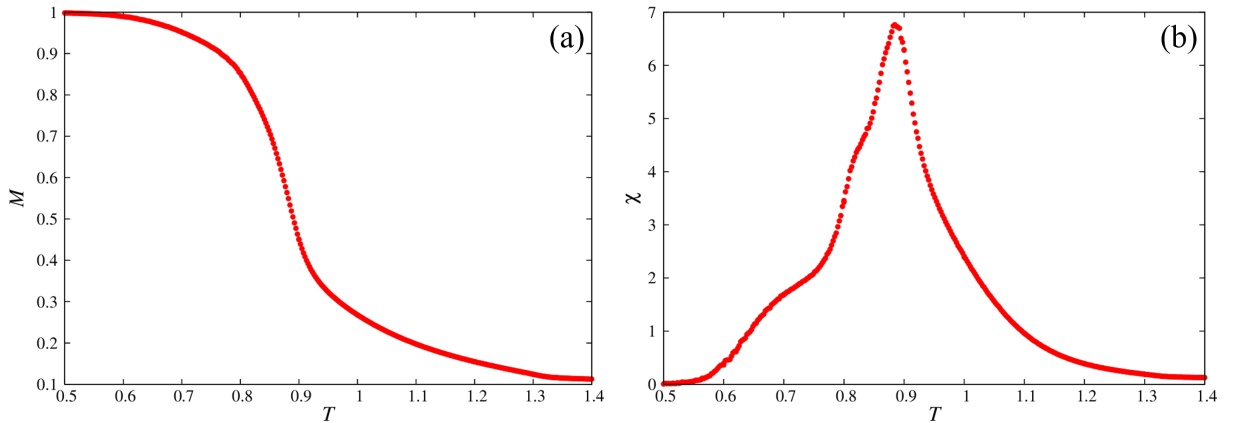
Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn như Hình 4.1. Chúng tôi đưa ra một vài nhận xét về kết quả như sau:

(i)  $T < 0.6$  hệ ở trạng thái cơ bản với năng lượng  $-5.0$ .

(ii) Khi nhiệt độ của hệ tăng lên, ta quan sát thấy mặc dù đường biểu diễn năng lượng là liên tục nhưng có hai khoảng giá trị năng lượng tăng nhanh, tương ứng với hai đỉnh của đồ thị  $C_v$ . Ta dự đoán, hệ có hai chuyển pha. Đỉnh đầu tiên trên đồ thị  $C_v$  là hệ bắt đầu chuyển pha và đỉnh thứ hai là hệ chuyển pha hoàn toàn.



**Hình 4.1:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.2:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .

(iii) Ta chỉ quan sát thấy sự gián đoạn của đồ thị tham số trật tự  $M(T)$  tại nhiệt độ chuyển pha đầu tiên trong Hình 4.2.



Vậy có thể thấy, điểm chuyển pha đầu tiên, hệ có thay đổi cả trật tự vị trí và trật tự định hướng. Điểm chuyển pha thứ hai ta không quan sát được sự thay đổi của trật tự định hướng khi mô phỏng hệ bằng thuật toán Metropolis.

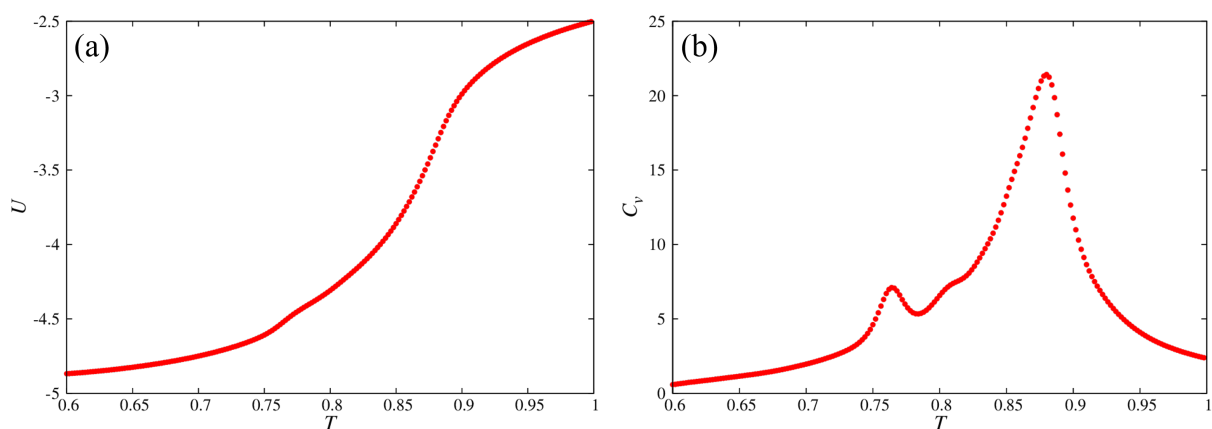
Để kiểm chứng các kết quả thu được từ thuật toán Metropolis, chúng tôi đã tiếp tục tiến hành kỹ thuật Wang-Landau cho trường hợp này. Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn như Hình 4.3. Đồ thị tham số trật tự và sự thăng giáng của tham số trật tự được biểu diễn như Hình 4.4.

(i) Tại nhiệt độ thấp ( $T < 0.6$ ) hệ ở trạng thái cơ bản.

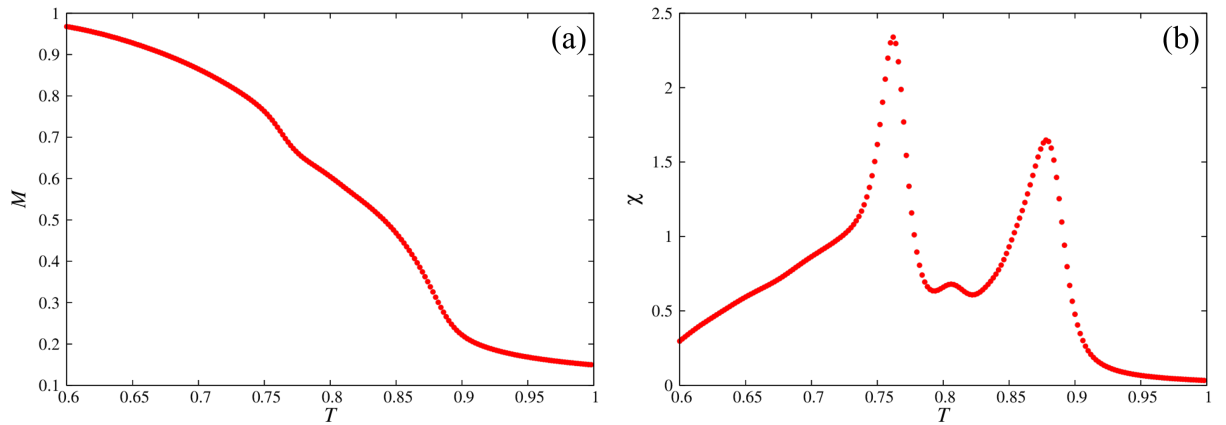
(ii) Trong khoảng nhiệt độ  $0.6 \leq T < 0.76$  các phân tử bắt đầu di chuyển sang các vị trí nút mạng trống nhưng vẫn giữ trật tự định hướng.

(iii) Khi  $0.76 \leq T < 0.88$  phân tử mất cả trật tự vị trí và trật tự định hướng. Chúng ta thu được hai nhiệt độ chuyển pha tại  $T_1 = 0.7641$  và  $T_2 = 0.8796$ . Hàm phân bố năng lượng tại cả hai nhiệt độ chuyển pha cho bởi Hình 4.5 và Hình 4.6, đều không có đỉnh kép, đó là chuyển pha loại 2.

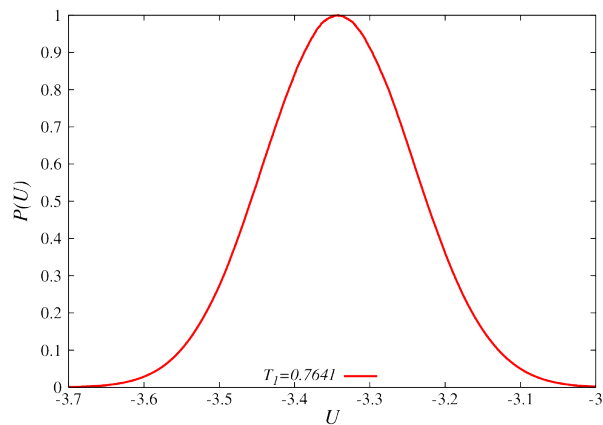
(iv) Khi nhiệt độ  $T \geq 0.88$  hệ đã chuyển sang pha isotropic.



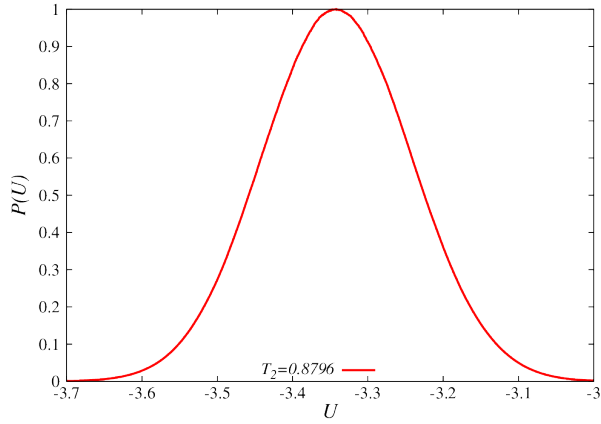
**Hình 4.3:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.4:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.5:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_1 = 0.7641$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.6:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_2 = 0.8796$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .

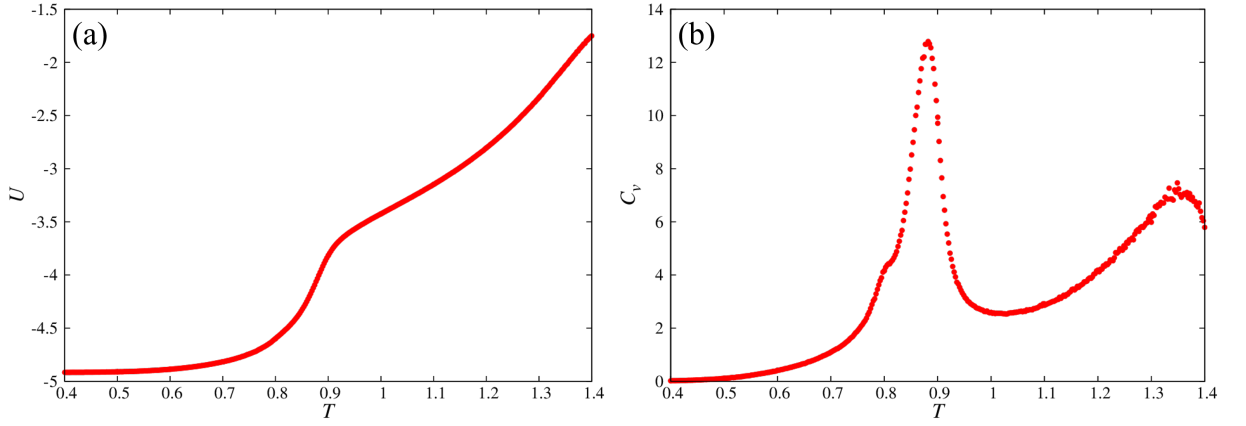
Kết quả thu được trong trường hợp nồng độ phân tử  $c = 50\%$ , với các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ , hệ có chuyển pha loại 2. Chúng tôi cũng xem xét các trường hợp nồng độ  $c = 60\%$  và  $c = 80\%$ , các kết quả đều cho thấy hệ chỉ có chuyển pha loại 2.

So sánh với kết quả trong trường hợp mô hình Potts, khi thêm vào thành phần thế năng Lennard-Jones, kết quả nghiên cứu trong mô hình Potts mở rộng số chuyển pha giảm. Tuy nhiên với mô hình mở rộng trong trường hợp nồng độ phân tử  $c = 50\%$ , với các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ , hệ không thể hiện được chuyển pha loại 1, do đó không thể hiện được sự chuyển pha theo lớp của pha smectic. Điều này được giải thích có thể do đóng góp của lực Lennard-Jones lớn, lực này giữ các phân tử tại vị trí của chúng.

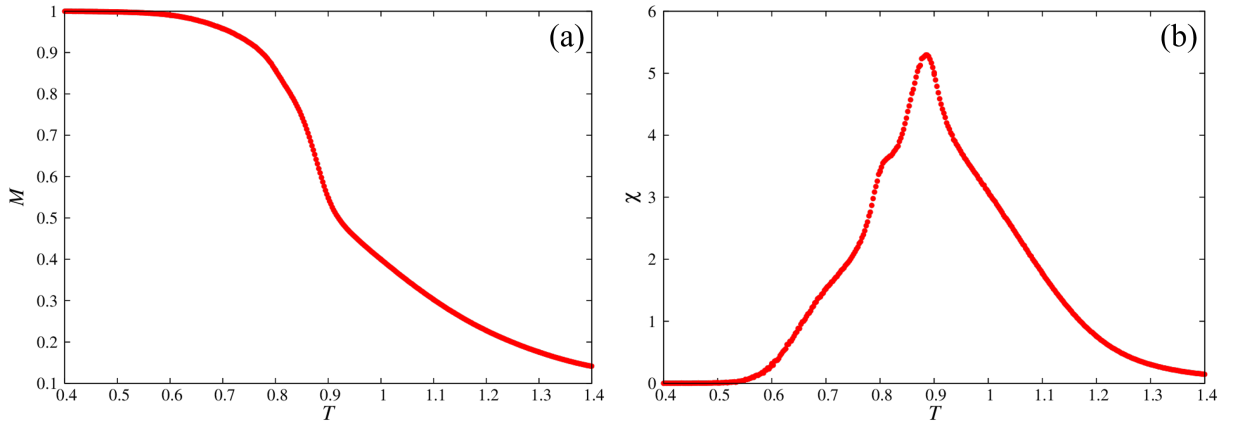
#### b) Trường hợp nồng độ phân tử $c = 30\%$

Do kết quả mô phỏng chỉ thu được chuyển pha loại 2 cho trường hợp nồng độ phân tử  $c = 50\%$  là chưa phù hợp với kết quả thực nghiệm. Có thể do nồng độ phân tử lớn làm giảm độ linh động của các phân tử. Trong phần này, chúng tôi giảm nồng độ phân tử còn  $c = 30\%$  và giữ nguyên các tham số của mô hình  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ . Chúng tôi tiếp tục sử dụng phương pháp mô phỏng tương tự như phần trước để thu được các trung bình nhiệt độ của các đại lượng vật lý.

Đồ thị năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn trên Hình 4.7. Kết quả thu được khi giảm nồng độ phân tử  $c = 30\%$ , nhiệt độ chuyển pha tăng lên, tuy nhiên ta vẫn thu được hai nhiệt độ chuyển pha.



**Hình 4.7:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.8:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .

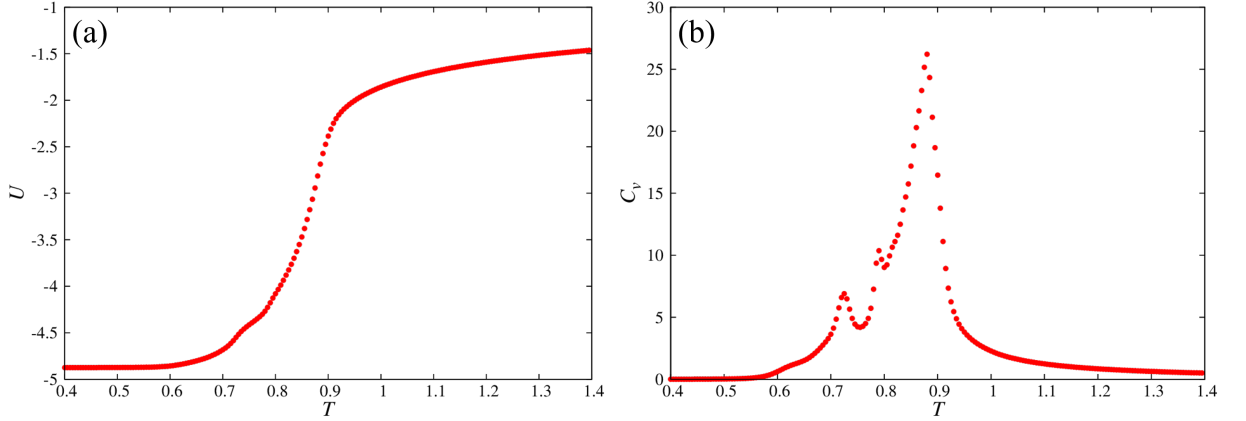
Khi cùng xét hệ có nồng độ phân tử  $c = 30\%$ , so sánh, kết quả thu được với mô hình Potts ở Hình 3.27 và Hình 3.28. Ta thấy thay vì thu được 6 đỉnh tại đồ thị  $C_v(T)$ , trong mô hình Potts mở rộng số đỉnh chỉ còn 2. Hơn nữa đồ thị  $\chi(T)$  trên Hình 4.8b chỉ còn duy nhất 1 đỉnh. Rất khó để phán đoán, chi tiết của từng điểm nhiệt độ chuyển pha. Chúng tôi tiếp tục khảo sát bằng kỹ thuật Wang-Landau. Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  từ kết quả mô phỏng sử dụng kỹ thuật Wang-Landau được biểu diễn như Hình 4.9 Nhận xét về kết quả mô phỏng như sau:

- (i) Tại nhiệt độ thấp  $T < 0.6$  hệ ở trạng thái cơ bản, năng lượng và tham số

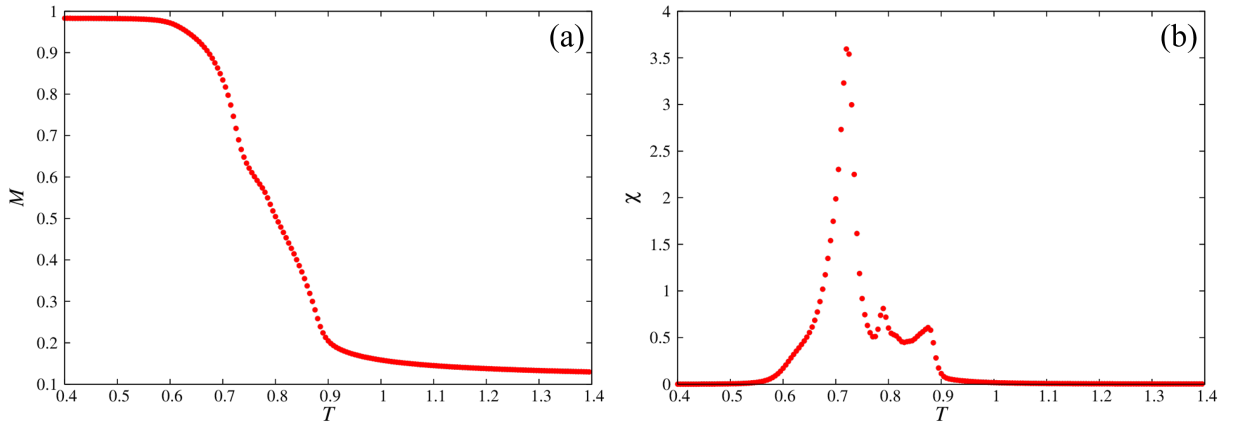
trật tự ổn định.

(ii) Trong khoảng nhiệt độ  $0.6 \leq T < 0.9$  hệ xảy ra quá trình chuyển pha với sự giảm mạnh của năng lượng, xuất hiện 3 nhiệt độ chuyển pha tương ứng ba đỉnh của đồ thị  $C_v$ .

(iii) Cũng trong khoảng nhiệt độ trên tham số trật tự cũng biến đổi, và thu được 3 đỉnh của đồ thị  $\chi$  (Hình 4.10).



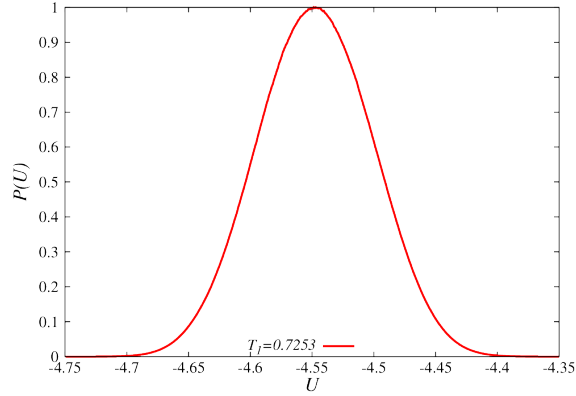
**Hình 4.9:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



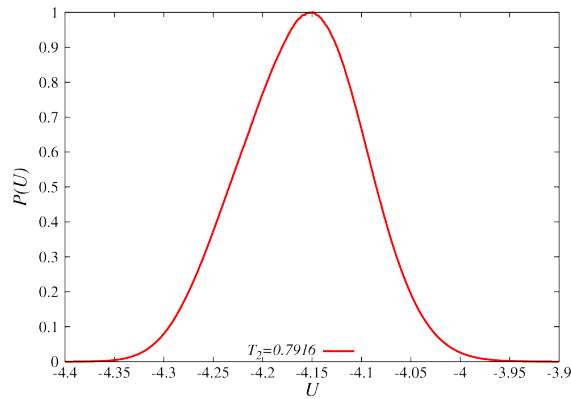
**Hình 4.10:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .

Kết quả thu được trên đồ thị  $U(T)$  và  $M(T)$  đều có những điểm gián đoạn rõ rệt, được thể hiện thông qua các đỉnh của các đồ thị  $C_v(T)$  và  $\chi(T)$ . Trong

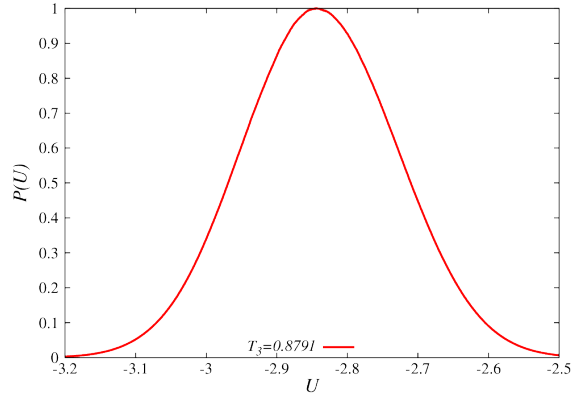
khoảng nhiệt độ từ 0.7 đến 1.0 hệ có 3 điểm chuyển pha. Hàm phân bố năng lượng tại các nhiệt độ chuyển pha  $T_1 = 0.7253$ ,  $T_2 = 0.7916$  và  $T_3 = 0.8791$  có dạng như sau (Hình 4.11, Hình 4.12, Hình 4.13):



**Hình 4.11:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ  $T_1 = 0.7253$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.12:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ  $T_2 = 0.7916$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .



**Hình 4.13:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ  $T_3 = 0.8791$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$ .

Căn cứ vào dạng đồ thị hàm phân bố năng lượng  $P(U)$  tại các nhiệt độ trên, ta thấy trong trường hợp này hệ chỉ có chuyển pha loại 2. Chúng tôi đánh giá với nồng độ phân tử  $c = 30\%$ , hằng số mô hình  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$  và  $V_0 = 1.0$  là không phù hợp cho mô hình nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic.

Đến đây, chúng tôi đã quan sát thấy hành vi của hệ đã thay đổi khi có sự xuất hiện của thế năng tương tác Lennard-Jones. Dường như, thế năng hút giữa các phân tử làm cho chúng chỉ có mất trật tự định hướng. Điều này là chưa phù hợp với các quan sát thực nghiệm.

### 4.3 Khảo sát trường hợp $V_0 = 0.85$

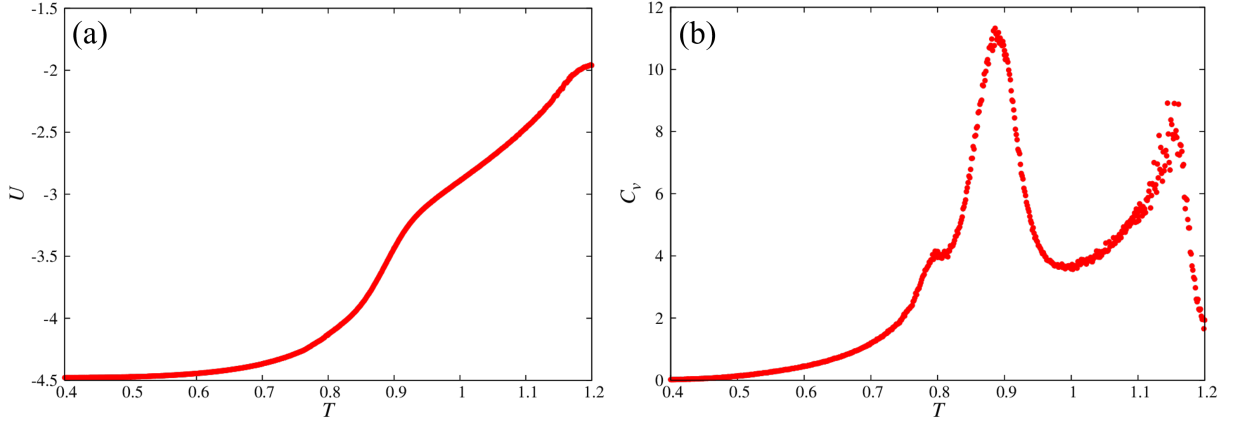
Khi ta thêm thế năng Lennard-Jones, giá trị hằng số  $V_0 = 1.0$  cho các nồng độ khác nhau, kết quả thu được hệ chỉ xảy ra chuyển pha loại 2 thể hiện qua dạng hàm phân bố năng lượng đều có dạng Gauss tại các nhiệt độ chuyển pha. Phần này, chúng tôi giảm hằng số thế năng tương tác Lennard-Jones  $V_0 = 0.85$  trong các trường hợp sau:

#### a) Trường hợp nồng độ phân tử $c = 50\%$

Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn trên Hình 4.14. Chúng tôi đưa ra các nhận xét:

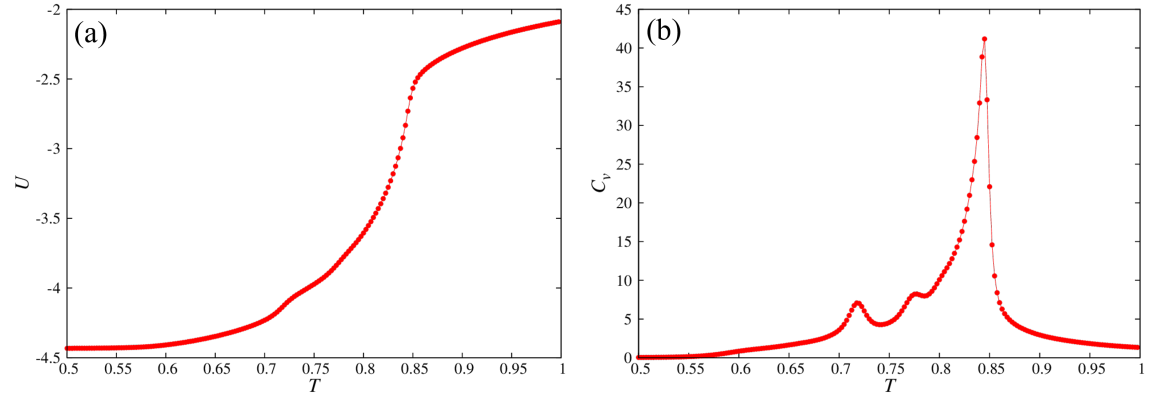
- (i) Tại nhiệt độ thấp  $T < 0.6$  hệ ở trạng thái cơ bản. Năng lượng cơ bản  $V_0 \simeq -4.5$ .

(ii) Ta quan sát thấy hai đỉnh của đồ thị  $C_v(T)$  tương ứng với hai nhiệt độ chuyển pha.



**Hình 4.14:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

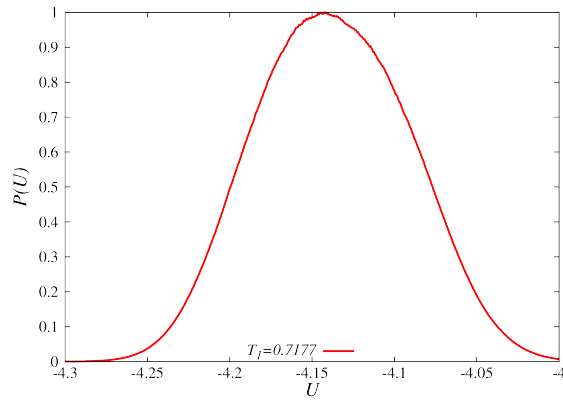
Chúng tôi thực hiện mô phỏng sử dụng kỹ thuật WL. Kết quả thu được hệ có 3 nhiệt độ chuyển pha trên đồ thị  $C_v$  Hình 4.15b. Tuy nhiên, tất cả đều là chuyển pha loại 2.



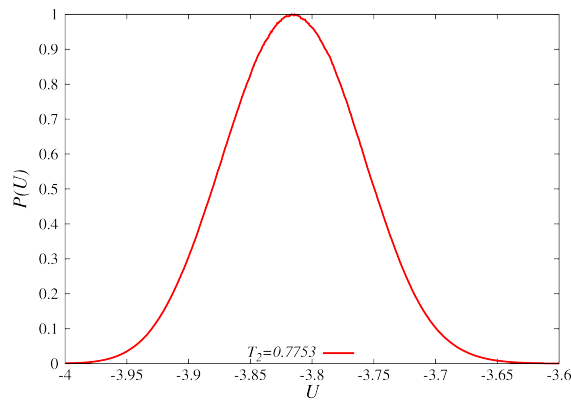
**Hình 4.15:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị năng lượng  $U$  thay đổi theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị nhiệt dung riêng  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

Hàm phân bố năng lượng tại các nhiệt độ chuyển pha  $T_1 = 0.7177$ ,  $T_2 = 0.7753$  và  $T_3 = 0.8449$  có dạng như các Hình 4.16 - 4.18:

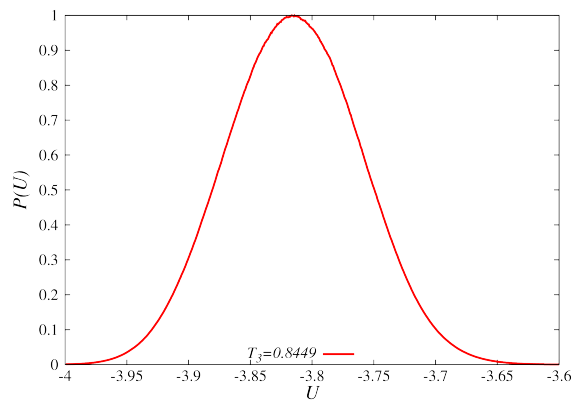




**Hình 4.16:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_1 = 0.7177$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .



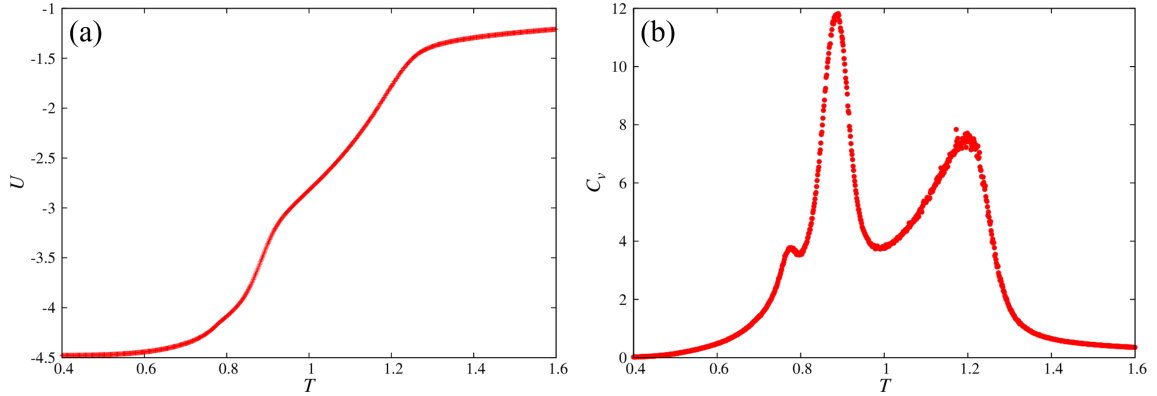
**Hình 4.17:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_2 = 0.7753$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .



**Hình 4.18:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_3 = 0.8449$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

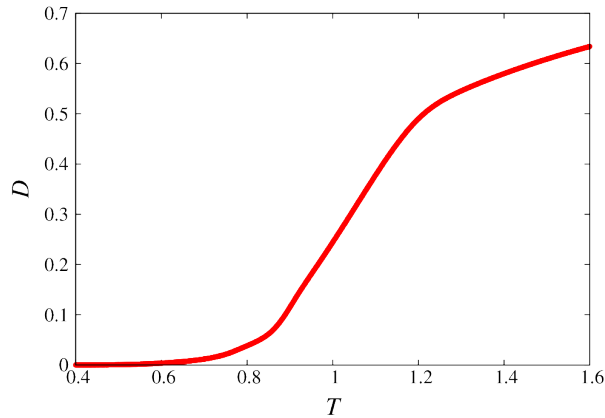
**b) Trường hợp nồng độ phân tử  $c = 30\%$**

Trường hợp nồng độ phân tử  $c = 30\%$ , ta dự đoán sẽ quan sát được sự tan chảy theo lớp của pha smectic. Kết quả khảo sát bằng thuật toán Metropolis trong Hình 4.19 cho ta xác định được hệ có 3 điểm chuyển pha.



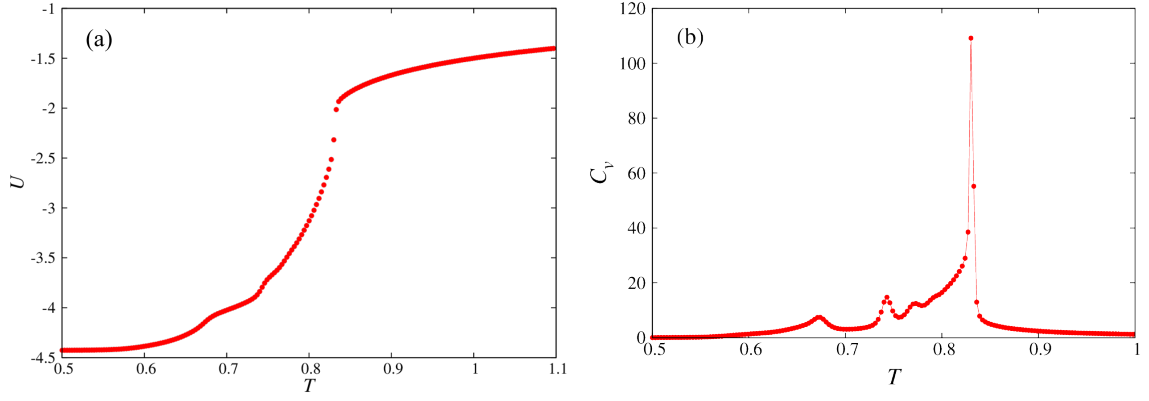
**Hình 4.19:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị năng lượng  $U$  thay đổi theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị nhiệt dung riêng  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

Hình 4.20 mô tả kết quả hệ số khuếch tán  $D$  phụ thuộc vào nhiệt độ.



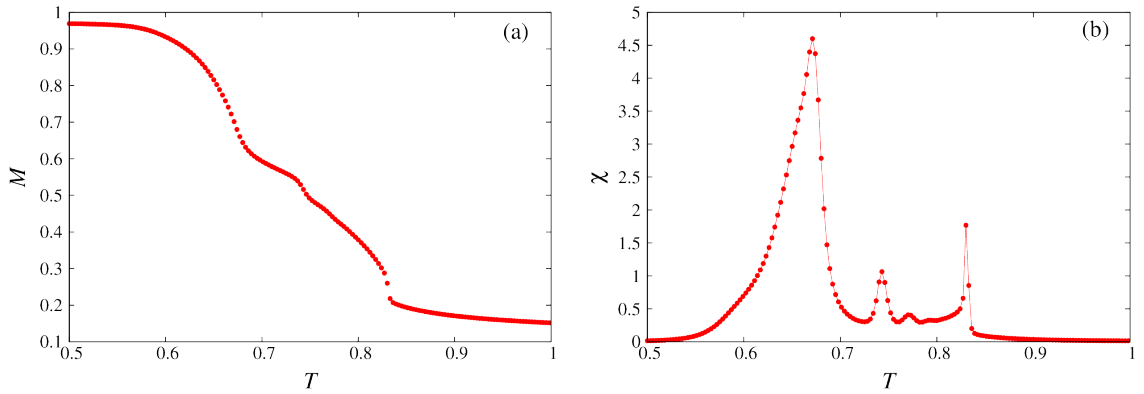
**Hình 4.20:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: Đồ thị hệ số khuếch tán theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

Sử dụng kỹ thuật Wang-Landau, ta biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn trên Hình 4.21. Từ đó, ta xác định được ba chuyển pha tại lần lượt các nhiệt độ  $T_1 = 0.6695$ ,  $T_2 = 0.7466$  và  $T_3 = 0.8318$  trong Hình 4.21b.



**Hình 4.21:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị năng lượng  $U$  thay đổi theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị nhiệt dung riêng  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

Hình 4.22 mô tả kết quả tham số trật tự định hướng  $M$  và sự thay đổi của tham số trật tự định hướng  $\chi$  phụ thuộc vào nhiệt độ  $T$ .



**Hình 4.22:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị sự thăng giáng của tham số trật tự theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

Điểm chuyển pha thứ nhất là hệ bắt đầu xảy ra quá trình chuyển pha và điểm chuyển pha cuối cùng là nhiệt độ hệ chuyển pha hoàn toàn. So sánh với kết quả thu được ở nghiên cứu trước của chúng tôi khi Hamiltonian của hệ không xét đến thành phần thế năng Lennard-Jones, số lượng chuyển pha giảm. Điều này được giải thích, do đóng góp của thế năng tương tác Lennard-Jones giữa các phân tử trong cùng một lớp và đặc biệt làm tăng liên kết giữa các lớp. Do vậy, pha smectic sự tan chảy theo từng khối lớp thay vì tan chảy từng lớp một như nghiên cứu trước đây.

Do tham số trật tự vị trí được cho bởi đồ thị hệ số khuếch tán Hình 4.20 không được tính toán dựa vào hàm mật độ trạng thái  $g(E)$ , nên hệ số khuếch tán được tính toán thông qua mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Metropolis với các hằng số giữ nguyên như trong kỹ thuật WL. Do vậy, về mặt định lượng, các nhiệt độ chuyển pha thu được của khi sử dụng hai thuật toán là có sự chênh lệch tại đồ thị nhiệt dung riêng trong Hình 4.19b và Hình 4.21b, vì vậy khi nhận xét kết quả ở hình vẽ 4.21b, ta hoàn toàn chỉ quan tâm về mặt định tính.

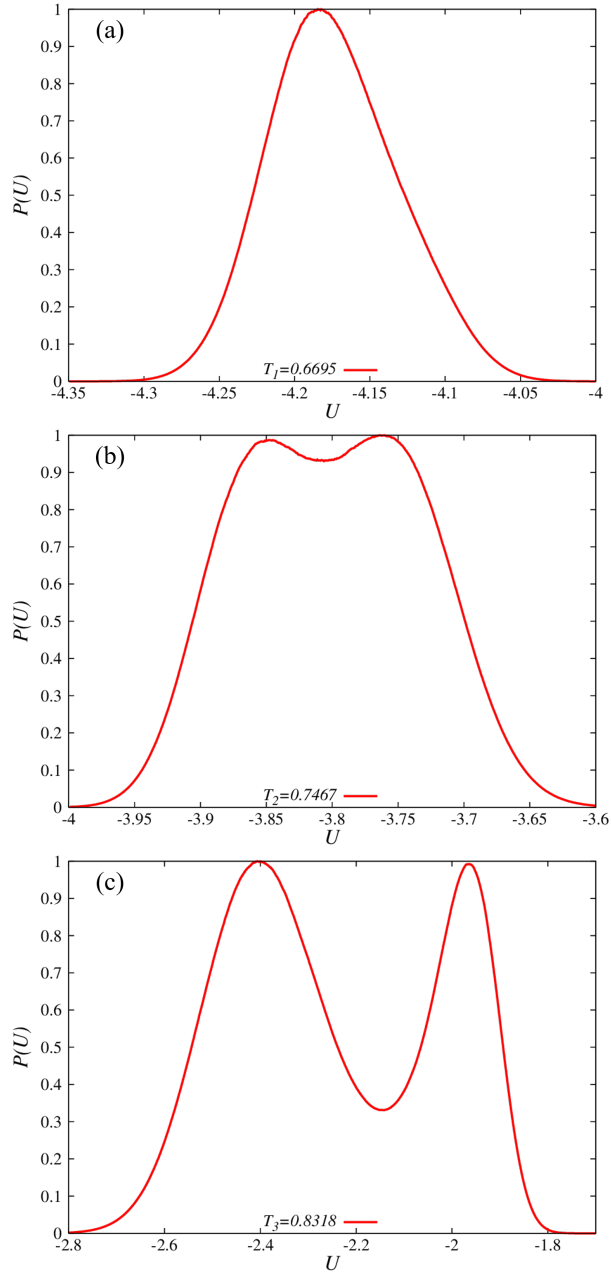
Sau khi xác định được các điểm chuyển pha, ta sẽ khảo sát sự biến đổi các tham số trật tự định hướng và tham số trật tự vị trí tại ba điểm chuyển pha ta vừa thu được dựa vào Hình 4.22 và Hình 4.20. Tại chuyển pha thứ nhất  $T_1 = 0.669523$ , tương ứng tại đỉnh thứ nhất của đồ thị  $C_v$ . Quan sát Hình 4.22a, trật tự định hướng  $M$  giảm mạnh  $\simeq 0.67$ , tương ứng  $(12 - 4)/12 \simeq 0.67$ , cho thấy phân tử ở 4 lớp phân tử có sự mất trật tự định hướng. Bên cạnh đó, tại đồ thị hệ số khuếch tán trên Hình 4.20, ở nhiệt độ này các phân tử không có sự thay đổi về trật tự vị trí. Điều này cho thấy, tại điểm chuyển pha thứ nhất, các phân tử vẫn giữ nguyên trật tự vị trí và một số lớp phân tử của pha smectic có sự thay đổi về trật tự định hướng. Kết quả này được giải thích rằng khi nhiệt năng cung cấp chưa đủ lớn làm phá vỡ được các liên kết giữa các phân tử tinh thể lỏng, do đó chúng vẫn giữ nguyên vị trí và chỉ dao động xung quanh trục phân tử làm mất đi một phần trật tự về định hướng.

Tại chuyển pha thứ hai  $T_2 = 0.746652$ , tương ứng với đỉnh thứ hai của nhiệt dung riêng trong Hình 4.21b. Các phân tử bắt đầu có sự mất trật tự về vị trí thể hiện trong đồ thị Hình 4.20 độ khuếch tán có xu hướng đi lên, đồng thời trật tự định hướng cũng giảm. Rõ ràng, khi nhiệt độ của hệ tăng dần lên các phân tử ở một số lớp ngoài cùng bắt đầu tan chảy ra khi thể hiện sự mất trật tự cả về định hướng và vị trí.

Tại chuyển pha cuối cùng  $T_3 = 0.831818$  ta quan sát sự giảm đột ngột của tham số trật tự định hướng  $M$  trong Hình 4.22a và đỉnh nhọn trong đồ thị  $\chi$ . Giá trị tham số trật tự vị trí cũng tăng rất nhanh trong Hình 4.20. Điều này cho thấy, tại nhiệt độ chuyển pha này, các phân tử ở các lớp còn lại mất hoàn toàn trật tự định hướng và trật tự vị trí, hay nói cách khác tại nhiệt độ này pha smectic chuyển sang pha isotropic. Để khảo sát chi tiết chuyển pha tại từng điểm nhiệt độ chuyển pha. Chúng tôi thiết lập biểu đồ phân bố năng lượng tại các điểm nhiệt độ trên. Kết quả thu được, tại nhiệt độ  $T_1$  với đồ thị

không có dạng đỉnh kép là chuyển pha loại 2, là chuyển pha mất trật tự định hướng của các phân tử định xứ tại các lớp bề mặt. Tương tự như kết quả thu được trong nghiên cứu về mô hình Potts [89] khi xét đến sự tan chảy của các lớp bề mặt của mô hình Potts linh động, khi các phân tử định xứ, kết quả là chuyển pha là bậc hai. Tại nhiệt độ  $T_2$  là chuyển pha loại 1 yếu và tại nhiệt độ  $T_3$  là chuyển pha loại 1 với hàm phân bố năng lượng theo nhiệt độ có đỉnh kép trên Hình 4.23b và 4.23c. Tại hai nhiệt độ này, hệ đồng thời xảy ra mất trật tự về định hướng và trật tự vị trí.

Phần trên, chúng tôi đã trình bày kết quả mô phỏng cho pha smectic trong trường hợp  $V_0 = 0.85$ . Ta đã quan sát được sự thay đổi về trật tự định hướng và trật tự vị trí của các phân tử tại từng nhiệt độ chuyển pha. Trong trường hợp này, hệ có chuyển pha tan chảy theo lớp. Có 3 điểm chuyển pha tương ứng với một chuyển pha loại 2 và 2 chuyển pha loại 1.



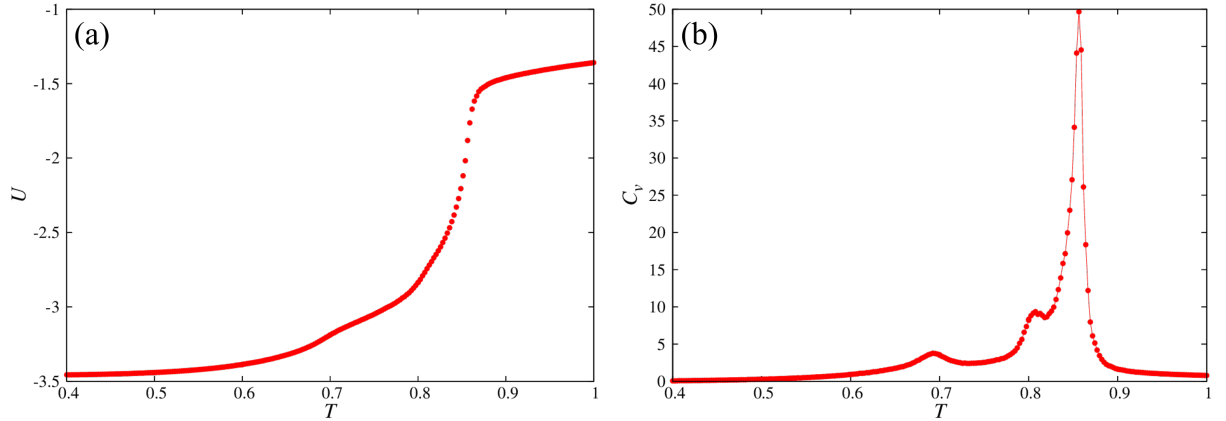
**Hình 4.23:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại các nhiệt độ (a)  $T_1 = 0.6695$ , (b)  $T_2 = 0.7467$ , (c)  $T_3 = 0.8318$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.85$ .

#### 4.4 Khảo sát trường hợp $V_0 = 0.5$

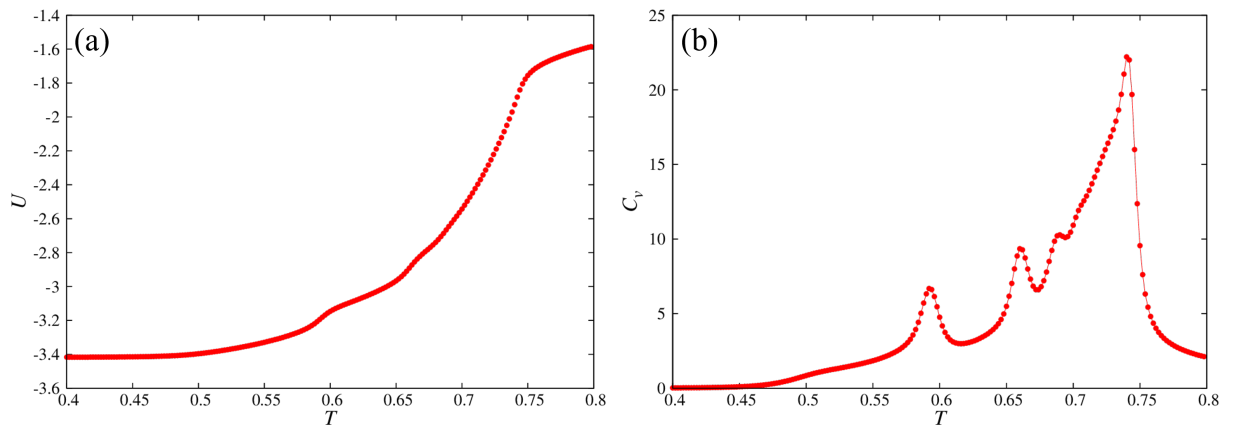
Trong phần này, chúng tôi tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của thế năng Lennard-Jones đến quá trình chuyển pha của pha smectic. Chúng tôi cũng xét hai trường hợp:  $c = 50\%$  và  $c = 30\%$ .

a) Trường hợp nồng độ phân tử  $c = 50\%$

Đồ thị năng lượng và nhiệt dung riêng bằng mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Metropolis như trên Hình 4.25



**Hình 4.24:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



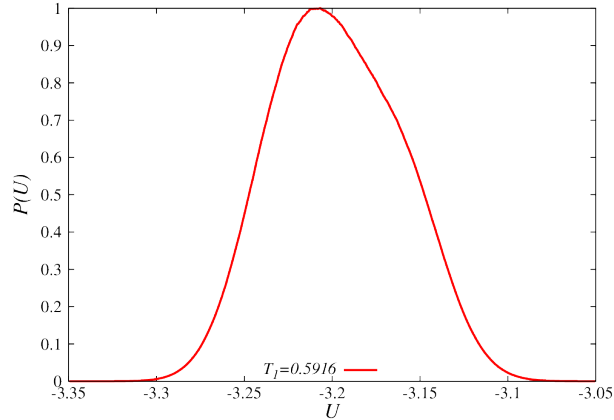
**Hình 4.25:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 50\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .

Mô phỏng hệ sử dụng kỹ thuật Wang-Landau xác định được các nhiệt độ chuyển pha trên Hình 4.25. Hàm phân bố năng lượng tại các nhiệt độ chuyển pha có dạng như sau (Hình 4.26 - Hình 4.28). Một vài nhận xét về kết quả như sau:

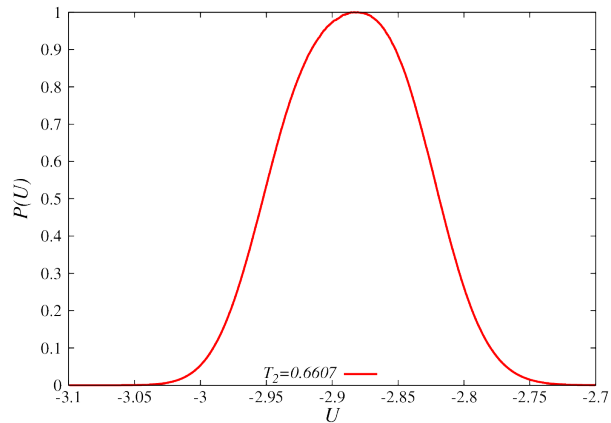
- (i) Khi thế năng Lennard-Jones giảm, nhiệt độ chuyển pha thấp hơn.

(ii) Quan sát các đồ thị  $C_v(T)$  trên Hình 4.25b ta thấy hệ có ba nhiệt độ chuyển pha.

(iii) Các nhiệt độ chuyển pha đều là chuyển pha loại 2.

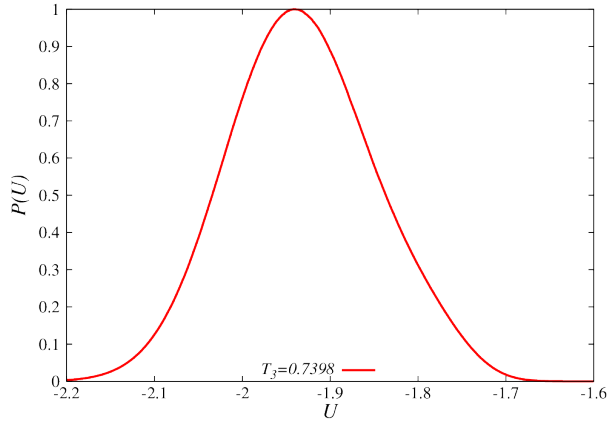


**Hình 4.26:**  $c = 50\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_1 = 0.5916$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



**Hình 4.27:**  $c = 50\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_2 = 0.6607$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .

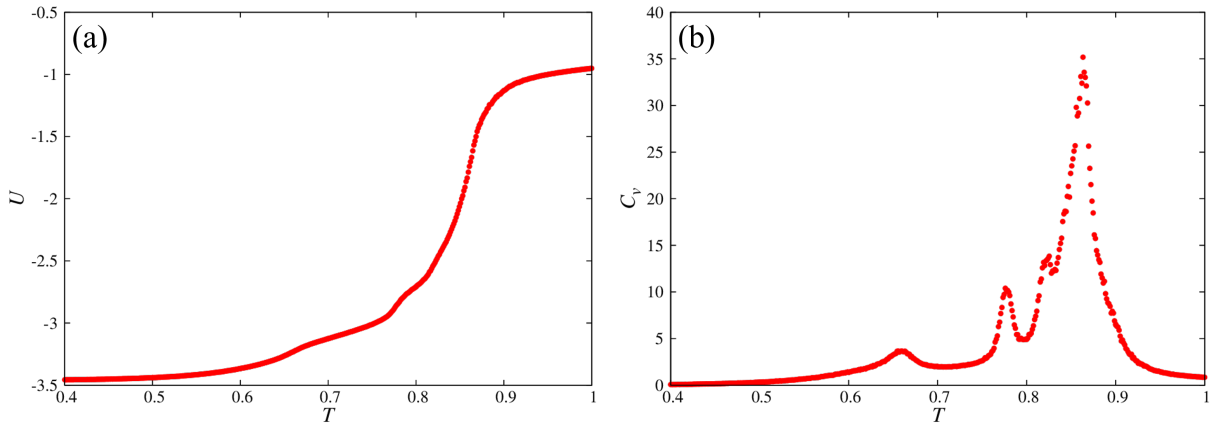




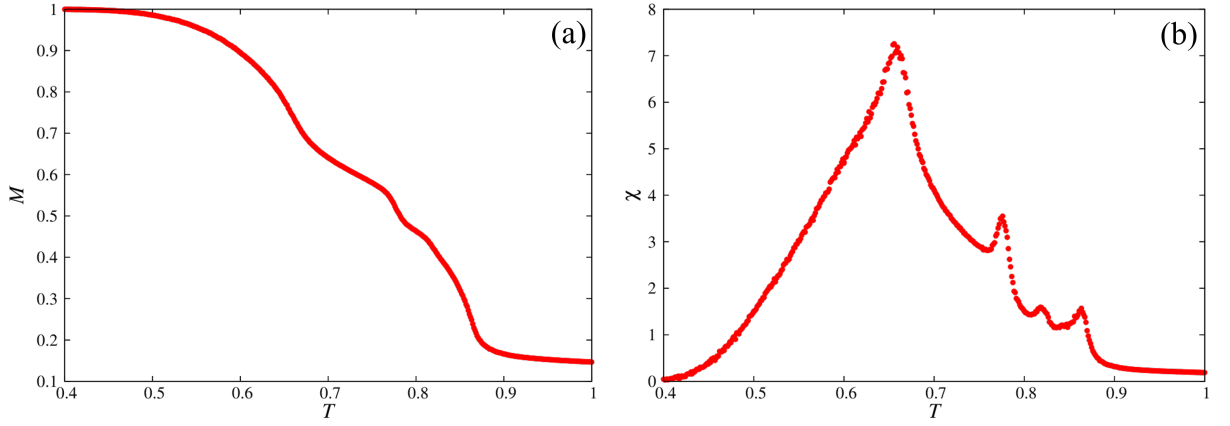
**Hình 4.28:**  $c = 50\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_3 = 0.7398$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .

**b) Trường hợp nồng độ phân tử  $c = 30\%$**

Trong trường hợp  $V_0 = 0.85$ , mô hình với nồng độ  $c = 30\%$  đã mô tả tốt hiện tượng chuyển pha smectic. Phần tiếp theo này, chúng tôi giảm  $V_0 = 0.5$  để khảo sát ảnh hưởng của thế năng Lennard-Jones đến quá trình chuyển pha.



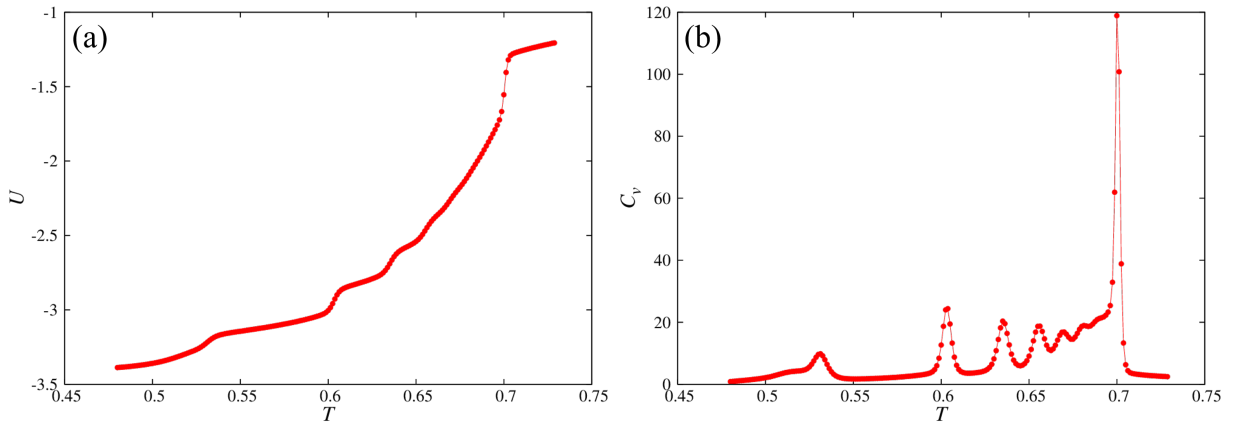
**Hình 4.29:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 1.0$



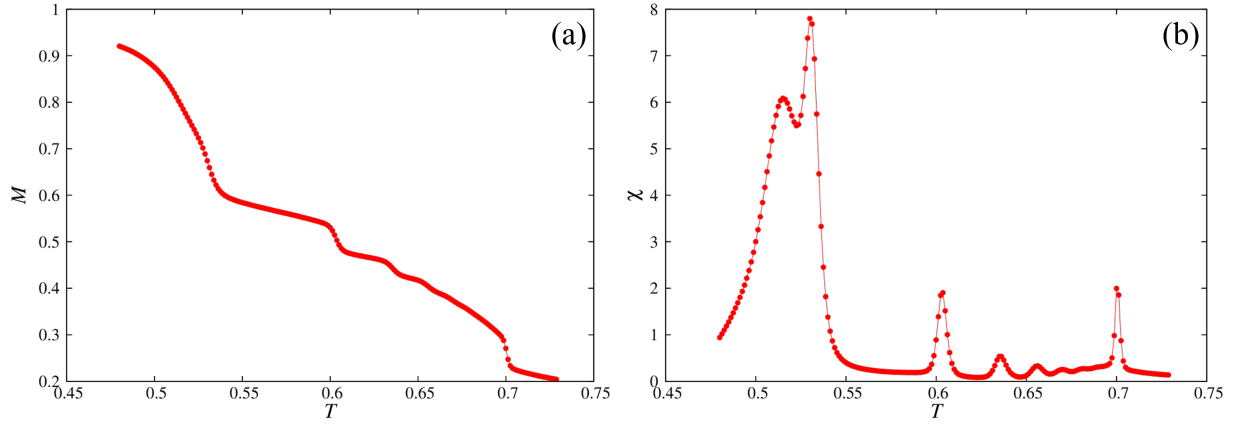
**Hình 4.30:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng thuật toán Metropolis: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$

Rõ ràng, ta thấy khi giảm sự ảnh hưởng của thế năng Lennard-Jones, các đồ thị  $C_v(T)$  và  $\chi(T)$  xuất hiện nhiều điểm chuyển pha hơn (Hình 4.31b và Hình 4.32b).

Sử dụng kỹ thuật Wang-Landau, đồ thị biểu diễn năng lượng  $U(T)$  và nhiệt dung riêng  $C_v(T)$  được biểu diễn trên Hình 4.31.

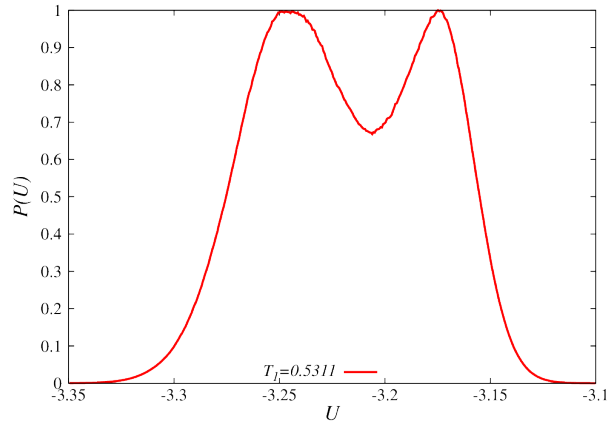


**Hình 4.31:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn năng lượng  $U$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn nhiệt dung  $C_v$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .

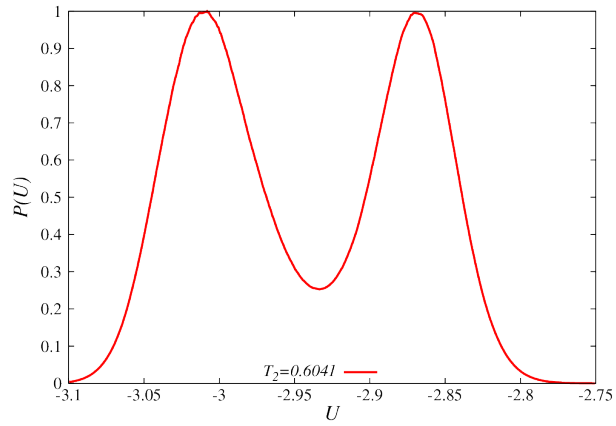


**Hình 4.32:** Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL: (a) Đồ thị biểu diễn tham số trật tự  $M$  theo nhiệt độ  $T$ , (b) Đồ thị biểu diễn thăng giáng của tham số trật tự  $\chi$  theo nhiệt độ  $T$  cho trường hợp nồng độ  $c = 30\%$  với kích thước hệ  $N_s = 12^3$ , các hằng số tương tác  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .

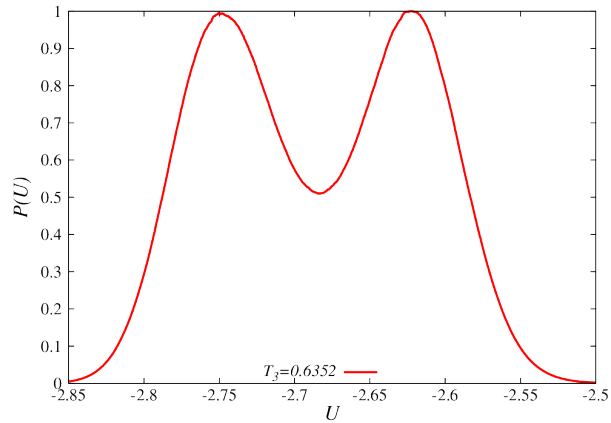
Quan sát đồ thị  $C_v(T)$  và  $\chi(T)$  ta thu được 6 điểm chuyển pha. Hàm phân bố năng lượng tại các nhiệt độ chuyển pha có dạng như sau:



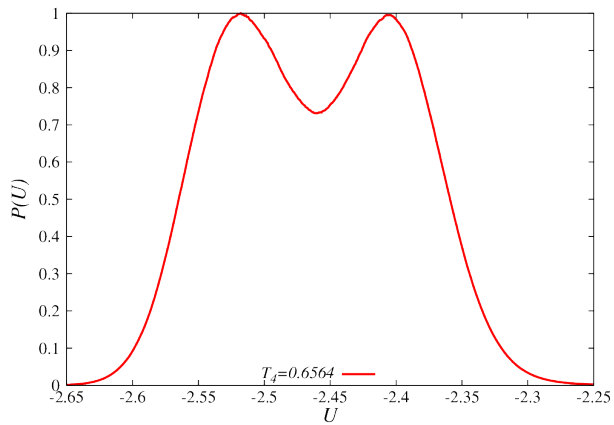
**Hình 4.33:**  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_1 = 0.531146$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



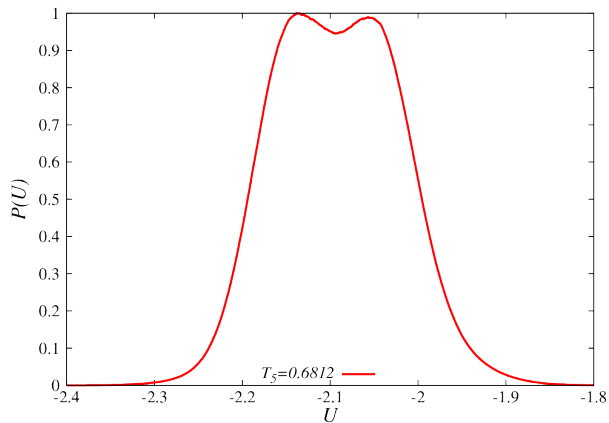
**Hình 4.34:**  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_2 = 0.604178$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



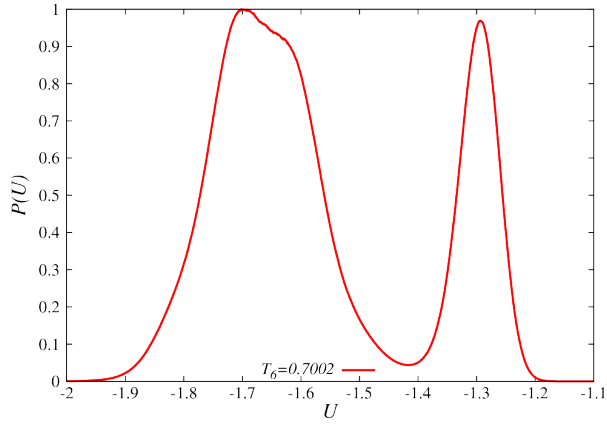
**Hình 4.35:**  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_3 = 0.635270$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



**Hình 4.36:**  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_4 = 0.656481$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



**Hình 4.37:**  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_5 = 0.681227$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .



**Hình 4.38:**  $c = 30\%$ . Kết quả mô phỏng MC sử dụng kỹ thuật WL. Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng  $U$  tại nhiệt độ  $T_6 = 0.700268$  với các hằng số mô phỏng  $J_{\parallel} = 1.0$ ,  $J_{\perp} = -0.5$ ,  $V_0 = 0.5$ .

Hàm phân bố năng lượng tại toàn bộ các điểm nhiệt độ đều có dạng đỉnh kép là chuyển pha loại 1. Quá trình chuyển pha lúc này tương tự như chuyển pha từ pha rắn sang pha lỏng. Mô hình với bộ tham số này không thể hiện chi tiết được chuyển pha trật tự định hướng của các phân tử.

Trong nghiên cứu ở phần trước, mặc dù xét trong mạng tinh thể ba chiều, tuy nhiên liên kết giữa các phân tử ở các lớp lân cận là rất yếu nên thực tế mô hình chỉ được xem là mô hình hai chiều. Trong phần này, với việc thêm thế năng Lennard-Jones làm tăng độ lớn liên kết giữa các phân tử ở khác lớp, mô hình là mô hình ba chiều đồng thời giảm độ linh động của các phân tử tinh thể lỏng. Nghiên cứu trước mặc dù đã mô tả tốt quá trình tan chảy của smectic theo từng lớp, tuy nhiên chưa thực sự khảo sát chi tiết được hành vi của các phân tử khi xảy ra quá trình chuyển pha.

## 4.5 Kết luận chương 4

Trong nghiên cứu này, pha smectic của tinh thể lỏng bao gồm các phân tử sắp xếp theo từng lớp, mỗi lớp các phân tử có cùng định hướng được mô phỏng bằng mô hình Potts mở rộng. Chúng tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của thế năng Lennard-Jones bằng cách lấy giá trị  $V_0$  lân cận với giá trị tương tác hút của các phân tử trong cùng mặt phẳng ( $J_{\parallel} = 1.0$ ) trong một số nồng độ phân tử  $c$  khác nhau.

Tóm lại, khi  $V_0 = 1.0$  chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 1 cho trường hợp nồng độ phân tử loãng  $c = 30\%$  và là chuyển pha loại 2 cho

trường hợp  $c = 50\%$ .

Bên cạnh đó, khi  $V_0 = 0.5$  chúng tôi thu được chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 2 cho toàn bộ các nồng độ phân tử.

Cuối cùng, trường hợp  $V_0 = 0.85$ , hệ tồn tại cả chuyển pha loại 1 và chuyển pha loại 2. Kết quả mô phỏng của chúng tôi đã trình bày chi tiết quá trình chuyển pha smectic - isotropic hay hành vi của các nguyên tử trong quá trình nhiệt độ của hệ tăng dần và dẫn tới chuyển pha. Cụ thể, khi nhiệt độ của hệ tăng lên đến khoảng  $T_1 = 0.6695$ , các phân tử ở lớp bề mặt bắt đầu mất trật tự định hướng và sau đó di chuyển lên những vị trí trống. Trong khi đó, các phân tử ở các lớp lõi bên trong cấu trúc tinh thể lỏng vẫn giữ nguyên trật tự định hướng và trạng thái tinh thể lỏng. Khi nhiệt độ của hệ đạt giá trị đủ lớn  $T_3 = 0.8318$ , trật tự định hướng và trật tự vị trí mất hoàn toàn, pha smectic chuyển sang pha isotropic. Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu đã giảm được số chuyển pha trung gian so với nghiên cứu trước (chỉ còn một chuyển pha tại  $T_2 = 0.7467$ ).

Từ các kết quả thu được, chúng ta cũng thấy được vai trò của thế năng Lennard-Jones, được xem như một tham số điều khiển mô hình, cho phép thay đổi số điểm chuyển pha theo ý muốn.

# Kết luận

Chuyển pha smectic - isotropic của tinh thể lỏng đã được khảo sát trong luận án này bằng phương pháp mô phỏng Monte Carlo. Cấu trúc pha smectic đã được thiết lập từ việc lựa chọn các tương tác vi mô thích hợp cho mô hình Potts linh động 6 trạng thái. Bằng việc cải tiến kỹ thuật mô phỏng so với nghiên cứu trước, kết quả mô phỏng đã đưa ra bức tranh tổng quát về chuyển pha smectic - isotropic, thể hiện được sự tan chảy theo lớp của pha smectic trong quá trình chuyển pha phù hợp với các kết quả thực nghiệm. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của nồng độ phân tử, loại tương tác đến quá trình chuyển pha smectic - isotropic cũng đã được phân tích chi tiết.

Trong nghiên cứu sử dụng mô hình Potts, tương tác vi mô được biểu diễn trong Hamiltonian bao gồm tương tác trao đổi giữa các phân tử lân cận trong cùng mặt phẳng và các phân tử nằm trên hai mặt phẳng lân cận. Sử dụng phương pháp mô phỏng Monte Carlo với kỹ thuật Wang-Landau, chúng tôi đã nghiên cứu hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic khi nồng độ phân tử thay đổi. Quan sát các đồ thị của các đại lượng nhiệt động và các hàm phân bố năng lượng tại các nhiệt độ chuyển pha, loại chuyển pha đã được xác định. Tại nồng độ phân tử cao (80 %, 100 %) chuyển pha smectic - isotropic là chuyển pha loại 2. Trong trường hợp nồng độ phân tử thấp thấp (30 %, 50 % và 60 %) ta quan sát được các lớp tan chảy và hệ có chuyển pha loại 1. Bên cạnh đó, năng lượng tương tác trao đổi giữa các phân tử nằm ở các lớp lân cận cũng được xem xét và hoàn toàn không ảnh hưởng đến sự tan chảy theo lớp của pha smectic trong quá trình chuyển sang pha isotropic.

Nghiên cứu chuyển pha smectic - isotropic tiếp theo, Hamiltonian của mô hình Potts được mở rộng bao gồm hai loại tương tác vi mô đó là tương tác trao đổi và tương tác Lennard-Jones giữa các phân tử lân cận gần nhất. Thành phần tương tác Lennard-Jones làm tăng liên kết giữa các phân tử của pha smectic, đặc biệt là liên kết giữa các mặt phẳng. Với việc khảo sát giá trị của hằng số



Lennard-Jones, chúng tôi đã thu được với  $V_0 = 0.85$  là tham số phù hợp cho mô hình nghiên cứu chuyển pha smectic, thể hiện được sự tan chảy theo lớp. Đồng thời, chi tiết về trật tự định hướng và trật tự vị trí của các phân tử cũng được biểu diễn trong các kết quả mô phỏng.

# Những đóng góp mới của luận án

1. Hiện tượng chuyển pha smectic đã được mô phỏng Monte Carlo bởi mô hình Potts linh động 6 trạng thái trong một công bố khoa học trước đây, tuy nhiên kết quả mô phỏng chưa đầy đủ. Chúng tôi đã cải tiến giải thuật Metropolis tại mỗi bước Monte Carlo. Đây là một kỹ thuật rất quan trọng nhằm tăng độ chính xác của thuật toán mô phỏng. Kết quả nghiên cứu chúng tôi thu được đã mô tả các tính chất đặc trưng của hiện tượng chuyển pha smectic - isotropic phù hợp với kết quả thực nghiệm.
2. Việc sử dụng kỹ thuật Monte Carlo nâng cao đã xác định một cách chính xác loại chuyển pha của chuyển pha smectic - isotropic. Quá trình chuyển pha trung gian rất phức tạp bao gồm cả chuyển pha loại 1 và chuyển pha loại 2.
3. Mô hình lý thuyết chưa được khảo sát cho chuyển pha smectic - isotropic trước đây đã được nghiên cứu. Đó là mô hình Potts linh động 6 trạng thái tương tác bằng tương tác trao đổi và tương tác Lennard-Jones. Nghiên cứu cũng cho phép mô phỏng chuyển pha smectic - isotropic, đặc biệt thể hiện sự tan chảy theo lớp của pha smectic đồng thời sự thay đổi trật tự định hướng, trật tự vị trí của các phân tử tinh thể lỏng.

# Danh mục các công trình đã công bố

Các bài báo liên quan đến nội dung luận án đã công bố:

1. Ngo, V. Thanh, **Phuong-Thuy Nguyen**, and Hung T. Diep. "Statistical Physics Approach to Liquid Crystals: Dynamics of Mobile Potts Model Leading to Smectic Phase, Phase Transition by Wang–Landau Method." *Entropy* 22.11 (2020): 1232. DOI: <https://doi.org/10.3390/e22111232>.

2. **Phuong-Thuy Nguyen**, Van Anh T. Nguyen, V. Thanh Ngo. "Nghiên cứu chuyển pha smectic - đẳng hướng của tinh thể lỏng". *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam* 66.1 (2024): 01-07. DOI: [https://doi.org/10.31276/VJST.66\(1\).01-07](https://doi.org/10.31276/VJST.66(1).01-07).

# Tài liệu tham khảo

- [1] Palffy-Muhoray, P., 2007. The diverse world of liquid crystals. *Physics today*, 60(9), pp.54-60.
- [2] Castellano, J.A., 2005. *Liquid gold: the story of liquid crystal displays and the creation of an industry*. World Scientific.
- [3] Lagerwall, J.P. and Scalia, G., 2012. A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio-and microtechnology. *Current Applied Physics*, 12(6), pp.1387-1412.
- [4] Khoo, I.C., 2022. *Liquid crystals*. John Wiley & Sons.
- [5] Friedel, G., 1922. Les états mésomorphes de la matière. In *Annales de physique* (Vol. 9, No. 18, pp. 273-474).
- [6] Pevnyi, M.Y., Selinger, J.V. and Sluckin, T.J., 2014. Modeling smectic layers in confined geometries: Order parameter and defects. *Physical Review E*, 90(3), p.032507.
- [7] Wittmann, R., Monderkamp, P.A., Xia, J., Cortes, L.B., Grobas, I., Farrell, P.E., Aarts, D.G. and Löwen, H., 2023. Colloidal smectics in button-like confinements: Experiment and theory. *Physical Review Research*, 5(3), p.033135.
- [8] Paget, J., Alberti, U., Mazza, M.G., Archer, A.J. and Shendruk, T.N., 2022. Smectic layering: Landau theory for a complex-tensor order parameter. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 55(35), p.354001.
- [9] Śliwa, I. and Zakharov, A.V., 2020. Structural, Optical and Dynamic Properties of Thin Smectic Films. *Crystals*, 10(4), p.321.

- [10] Dogic, Z. and Fraden, S., 1997. Smectic phase in a colloidal suspension of semiflexible virus particles. *Physical Review Letters*, 78(12), p.2417.
- [11] Dogic, Z. and Fraden, S., 2001. Development of model colloidal liquid crystals and the kinetics of the isotropic–smectic transition. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 359(1782), pp.997-1015.
- [12] Jonsson, H., Wallgren, E., Hult, A. and Gedde, U.W., 1990. Kinetics of isotropic-smectic phase transition in liquid-crystalline polyethers. *Macromolecules*, 23(4), pp.1041-1047.
- [13] Coles, H.J. and Strazielle, C., 1979. Pretransitional Behaviour of the Direct Isotropic to Smectic a Phase Transition of Dodecylicyanobiphenyl (12CB). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 49(8), pp.259-264.
- [14] Ocko, B.M., Braslau, A., Pershan, P.S., Als-Nielsen, J. and Deutsch, M., 1986. Quantized layer growth at liquid-crystal surfaces. *Physical Review Letters*, 57(1), p.94.
- [15] Olbrich, M., Brand, H.R., Finkelmann, H. and Kawasaki, K., 1995. Fluctuations above the smectic-A-isotropic transition in liquid crystalline elastomers under external stress. *Europhysics Letters*, 31(5-6), p.281.
- [16] Stoebe, T., Mach, P. and Huang, C.C., 1994. Unusual layer-thinning transition observed near the smectic-A-isotropic transition in free-standing liquid-crystal films. *Physical Review Letters*, 73(10), p.1384.
- [17] Attard, G.S. and Luckhurst, G.R., 1985. A molecular theory of pretransitional behaviour in smectogenic liquid crystals. *Chemical physics letters*, 117(6), pp.523-526.
- [18] Chao, C.Y., Chou, C.F., Ho, J.T., Hui, S.W., Jin, A. and Huang, C.C., 1996. Nature of layer-by-layer freezing in free-standing 4o. 8 films. *Physical Review Letters*, 77(13), p.2750.
- [19] Mirantsev, L.V., 2001. Disjoining pressure in free-standing smectic-A films and its effect on their reflectivity. *Physical Review E*, 63(6), p.061701.

- [20] Picano, F., Oswald, P. and Kats, E., 2001. Disjoining pressure and thinning transitions in smectic-A liquid crystal films. *Physical Review E*, *63*(2), p.021705.
- [21] Veum, M., Kutschera, E., Voshell, N., Wang, S.T., Wang, S.L., Nguyen, H.T. and Huang, C.C., 2005. Temperature variation of film tension above the bulk smectic-A–isotropic transition in freestanding liquid-crystal films. *Physical Review E*, *71*(2), p.020701.
- [22] Nguyen, Z.H., Park, C.S., Pang, J. and Clark, N.A., 2012. Surface energetics of freely suspended fluid molecular monolayer and multilayer smectic liquid crystal films. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *109*(32), pp.12873-12877.
- [23] Dolganov, P.V., Dolganov, V.K. and Kats, E.I., 2022. Meniscus-Induced Thinning of Smectic Nanofilms. *JETP Letters*, *115*(4), pp.208-212.
- [24] Mukherjee, P.K., Pleiner, H. and Brand, H.R., 2001. Simple Landau model of the smectic-A-isotropic phase transition. *The European Physical Journal E*, *4*, pp.293-297.
- [25] Mukherjee, P.K., Pleiner, H. and Brand, H.R., 2002. Landau model of the smectic c–isotropic phase transition. *The Journal of Chemical Physics*, *117*(16), pp.7788-7792.
- [26] Géminard, J.C., Holyst, R. and Oswald, P., 1997. Meniscus and dislocations in free-standing films of smectic-A liquid crystals. *Physical Review Letters*, *78*(10), p.1924.
- [27] Pankratz, S., Johnson, P.M., Holyst, R. and Huang, C.C., 1999. Thinning transitions in free-standing liquid-crystal films as the successive formation of dislocation loops. *Physical Review E*, *60*(3), p.R2456.
- [28] Bailly-Reyre, A. and Diep, H.T., 2020. Nematic and Smectic Phases: Dynamics and Phase Transition. *Symmetry*, *12*(9), p.1574.
- [29] Sluckin, T., Dunmur, D. and Stegemeyer, H., 2004. *Crystals that flow*. London: Taylor & Francis.
- [30] Dunmur, D. and Sluckin, T., 2014. *Soap, science, and flat-screen TVs: a history of liquid crystals*. Oxford University Press.

- [31] Mitov, M., 2014. Liquid-Crystal Science from 1888 to 1922: Building a Revolution. *ChemPhysChem*, 15(7), pp.1245-1250.
- [32] de Gennes, P.G., 1992. Soft matter (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(7), pp.842-845.
- [33] Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., 2013. *Statistical Physics: Volume 5* (Vol. 5). Elsevier.
- [34] Collings, P.J. and Goodby, J.W., 2019. *Introduction to liquid crystals: chemistry and physics*. Crc Press.
- [35] Chandrasekhar, S., Sadashiva, B.K. and Suresh, K.A., 1977. Liquid crystals of disc-like molecules. *pramana*, 9, pp.471-480.
- [36] Andrienko, D., 2018. Introduction to liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 267, pp.520-541.
- [37] Singh, S., 2000. Phase transitions in liquid crystals. *Physics Reports*, 324(2-4), pp.107-269.
- [38] Chester, A.N. and Martellucci, S. eds., 2013. *Phase transitions in liquid crystals* (Vol. 290). Springer Science & Business Media.
- [39] Yeh, P. and Gu, C., 2009. *Optics of liquid crystal displays* (Vol. 67). John Wiley Sons.
- [40] Ghamsari, M.S. and Carlescu, I. eds., 2020. *Liquid Crystals and Display Technology*. BoD–Books on Demand.
- [41] Demus, D., Goodby, J.W., Gray, G.W., Spiess, H.W. and Vill, V., 1998. Handbook of liquid crystals, handbook of liquid crystals: four volume set. *Handbook of Liquid crystals*.
- [42] Dierking, I., 2014. *Handbook of liquid crystals*, volume 1: fundamentals of liquid crystals.
- [43] Kuczyński, W., Żywucki, B. and Małecki, J., 2002. Determination of orientational order parameter in various liquid-crystalline phases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 381(1), pp.1-19.

- [44] Patari, S., Chakraborty, S. and Nath, A., 2016. The optical anisotropy and orientational order parameter of two mesogens having slightly different flexible side chain—a comparative study. *Liquid Crystals*, 43(8), pp.1017-1027.
- [45] Yamamoto, T., Nagae, Y., Wakabayashi, T., Kamiyama, T. and Suzuki, H., 2023. Calorimetry of phase transitions in liquid crystal 8CB under shear flow. *Soft Matter*, 19(8), pp.1492-1498.
- [46] Agra-Kooijman, D. and Kumar, S., 2014. X-ray scattering investigations of liquid crystals. *Handbook of liquid crystals*, 1.
- [47] Oseen, C.W., 1933. *The theory of liquid crystals*. *Transactions of the Faraday Society*, 29(140), pp.883-899.
- [48] Frank, F.C., 1958. I. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society*, 25, pp.19-28.
- [49] Verma, H.C., 1996. Monte Carlo simulations of phase transitions in liquid crystals. *Physics Letters A*, 216(1-5), pp.217-223.
- [50] Kobayashi, K.K., 1971. Theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 13(2), pp.137-148.
- [51] McMillan, W.L., 1971. Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals. *Physical Review A*, 4(3), p.1238.
- [52] De Gennes, P.G., 1971. Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles. *The journal of chemical physics*, 55(2), pp.572-579.
- [53] Gârlea, I.C. and Mulder, B.M., 2017. The Landau-de Gennes approach revisited: A minimal self-consistent microscopic theory for spatially inhomogeneous nematic liquid crystals. *The Journal of chemical physics*, 147(24).
- [54] Zannoni, C., 2022. *Liquid Crystals and Their Computer Simulations*. Cambridge University Press.
- [55] Wilson, M.R., 2005. Progress in computer simulations of liquid crystals. *International Reviews in Physical Chemistry*, 24(3-4), pp.421-455.



- [56] Lebwohl, P.A. and Lasher, G., 1972. Nematic-liquid-crystal order—a Monte Carlo calculation. *Physical Review A*, 6(1), p.426.
- [57] Fabbri, U. and Zannoni, C., 1986. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. *Molecular Physics*, 58(4), pp.763-788.
- [58] Berardi, R. and Zannoni, C., 2000. Do thermotropic biaxial nematics exist? A Monte Carlo study of biaxial Gay–Berne particles. *The Journal of Chemical Physics*, 113(14), pp.5971-5979.
- [59] Kundu, P. and Mishra, P., 2020, May. Simulation of Gay-Berne liquid crystal molecules confined to a plane. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2220, No. 1). AIP Publishing.
- [60] Young, C.Y., Pindak, R., Clark, N.A. and Meyer, R.B., 1978. Light-scattering study of two-dimensional molecular-orientation fluctuations in a freely suspended ferroelectric liquid-crystal film. *Physical Review Letters*, 40(12), p.773.
- [61] Moncton, D.E. and Pindak, R., 1979. Long-range order in two-and three-dimensional smectic-B liquid-crystal films. *Physical Review Letters*, 43(10), p.701.
- [62] Rosenblatt, C., Pindak, R., Clark, N.A. and Meyer, R.B., 1979. Freely suspended ferroelectric liquid-crystal films: Absolute measurements of polarization, elastic constants, and viscosities. *Physical Review Letters*, 42(18), p.1220.
- [63] Böttger, A., Frenkel, D., Joosten, J.G.H. and Krooshof, G., 1988. Smectic ordering in nematic and smectic liquid-crystalline films probed by means of surface light scattering. *Physical Review A*, 38(12), p.6316.
- [64] Johnson, P.M., Mach, P., Wedell, E.D., Lintgen, F., Neubert, M. and Huang, C.C., 1997. Layer thinning transition above the bulk smectic-A–isotropic transition in free-standing liquid-crystal films. *Physical Review E*, 55(4), p.4386.
- [65] Pankratz, S., Johnson, P.M., Nguyen, H.T. and Huang, C.C., 1998. Experimental characterization of layer thinning transitions. *Physical Review E*, 58(3), p.R2721.

- [66] Pankratz, S., Johnson, P.M., Paulson, A. and Huang, C.C., 2000. Kinetics of layer-thinning transitions in overheated smectic films. *Physical Review E*, 61(6), p.6689.
- [67] Shalaginov, A.N. and Sullivan, D.E., 2002. Dislocation loops in overheated free-standing smectic films. *Physical Review E*, 65(3), p.031715.
- [68] Mirantsev, L.V., 1996. Layer-thinning transitions in free-standing smectic A films. *Liquid crystals*, 20(4), pp.417-422.
- [69] Martínez-Ratón, Y., Somoza, A.M., Mederos, L. and Sullivan, D.E., 1997. Surface-enhanced ordering and layer-thinning transitions in freely suspended smectic-A films. *Physical Review E*, 55(2), p.2030.
- [70] Zakharov, A.V. and ã xóa, I., 2015. Squeezing-out dynamics in free-standing smectic films. *The Journal of Chemical Physics*, 142(21).
- [71] Sliwa, I., Zakharov, A.V. and Vakulenko, A.A., 2016. Dynamics of layer-by-layer thinning of free-standing smectic films. *Physics of the Solid State*, 58, pp.1469-1475.
- [72] Pikina, E.S., Ostrovskii, B.I. and de Jeu, W.H., 2015. Thinning and thickening of free-standing smectic films revisited. *The European Physical Journal E*, 38, pp.1-22.
- [73] Mederos, L., Velasco, E. and Martínez-Ratón, Y., 2014. Hard-body models of bulk liquid crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(46), p.463101.
- [74] Frenkel, D. and Mulder, B.M., 1985. The hard ellipsoid-of-revolution fluid: I. Monte Carlo simulations. *Molecular physics*, 55(5), pp.1171-1192.
- [75] Onsager, L., 1944. Crystal statistics. I. A two-dimensional model with an order-disorder transition. *Physical Review*, 65(3-4), p.117.
- [76] Kosterlitz, J.M. and Thouless, D.J., 1972. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids.(Application of dislocation theory). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(11), p.L124.
- [77] Zinn-Justin, J., 2021. *Quantum field theory and critical phenomena* (Vol. 171). Oxford university press.

- [78] Heisenberg, W., Zur Theorie des Ferromagnetismus, 1928. *Z. Phys*, 49, p.619.
- [79] Fisher, M.E., 1964. Magnetism in one-dimensional systems—the Heisenberg model for infinite spin. *American Journal of Physics*, 32(5), pp.343-346.
- [80] Anderson, P.W., 1959. New approach to the theory of superexchange interactions. *Physical Review*, 115(1), p.2.
- [81] Mattis, D.C., 2012. *The theory of magnetism I: Statics and Dynamics* (Vol. 17). Springer Science & Business Media.
- [82] Mermin, N.D. and Wagner, H., 1966. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one-or two-dimensional isotropic Heisenberg models. *Physical Review Letters*, 17(22), p.1133.
- [83] Hohenberg, P.C., 1967. Existence of long-range order in one and two dimensions. *Physical Review*, 158(2), p.383.
- [84] Wu, F.Y., 1982. The potts model. *Reviews of modern physics*, 54(1), p.235.
- [85] Potts, R.B., 1952, January. Some generalized order-disorder transformations. In *Mathematical proceedings of the cambridge philosophical society*(Vol. 48, No. 1). Cambridge University Press.
- [86] Ashkin, J. and Teller, E., 1943. Statistics of two-dimensional lattices with four components. *Physical Review*, 64(5-6), p.178.
- [87] Den Nijs, M.P.M., 1979. A relation between the temperature exponents of the eight-vertex and q-state Potts model. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 12(10), p.1857.
- [88] Bazavov, A., Berg, B.A. and Dubey, S., 2008. Phase transition properties of 3D Potts models. *Nuclear Physics B*, 802(3), pp.421-434.
- [89] Bailly-Reyre, A. and Diep, H.T., 2015. Phase Transition of Mobile Potts Model for Liquid Crystals. *Physics Procedia*, 75, pp.557-564.

- [90] Laanait, L., Messenger, A. and Ruiz, J., 1986. Phases coexistence and surface tensions for the Potts model. *Communications in Mathematical Physics*, 105, pp.527-545.
- [91] Martirosian, D.H., 1986. Translation invariant Gibbs states in the q-state Potts model.
- [92] Dorogovtsev, S.N., Goltsev, A.V. and Mendes, J.F.F., 2004. Potts model on complex networks. *The European Physical Journal B*, 38, pp.177-182.
- [93] Galanis, A., Stefankovic, D., Vigoda, E. and Yang, L., 2016. Ferromagnetic Potts model: Refined BIS-hardness and related results. *SIAM Journal on Computing*, 45(6), pp.2004-2065.
- [94] Paszkiewicz, A., 2021. Modeling and Analysis of Anomalies in the Network Infrastructure Based on the Potts Model. *Entropy*, 23(8), p.949.
- [95] Graner, F. and Glazier, J.A., 1992. Simulation of biological cell sorting using a two-dimensional extended Potts model. *Physical Review Letters*, 69(13), p.2013.
- [96] Grigoryan, A.V., Mamasakhlisov, E.S., Buryakina, T.Y., Tsarukyan, A.V., Benight, A.S. and Morozov, V.F., 2007. Stacking heterogeneity: A model for the sequence dependent melting cooperativity of duplex DNA. *The Journal of chemical physics*, 126(16).
- [97] Schelling, T.C., 1971. Dynamic models of segregation. *Journal of mathematical sociology*, 1(2), pp.143-186.
- [98] Kurbanova, D.R., Murtazaev, A.K., Ramazanov, M.K. and Magomedov, M.A., 2023. Phase transitions in the four-state Potts model with competing exchange interactions: Application of the Wang-Landau algorithm. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 148, p.115626.
- [99] Landau, D. and Binder, K., 2021. *A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics*. Cambridge university press.
- [100] Metropolis, N., Rosenbluth, A.W., Rosenbluth, M.N., Teller, A.H. and Teller, E., 1953. Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics*, 21(6), pp.1087-1092.

- [101] Hastings, W.K., 1970. Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications.
- [102] Ferrenberg, A.M. and Swendsen, R.H., 1988. New Monte Carlo technique for studying phase transitions. *Physical Review Letters*, *61*(23), p.2635.
- [103] Diep, H.T., 2021. *Physics of Magnetic Thin Films: Theory and Simulation*. Jenny Stanford Publishing.
- [104] Ferrenberg, A.M. and Swendsen, R.H., 1989. Optimized monte carlo data analysis. *Physical Review Letters*, *63*(12), p.1195.
- [105] Wang, F. and Landau, D.P., 2001. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Physical Review Letters*, *86*(10), p.2050.
- [106] Brown, G. and Schulthess, T.C., 2005. Wang–Landau estimation of magnetic properties for the Heisenberg model. *Journal of applied physics*, *97*(10).
- [107] Challa, M.S., Landau, D.P. and Binder, K., 1986. Finite-size effects at temperature-driven first-order transitions. *Physical Review B*, *34*(3), p.1841.
- [108] Dogic, Z., 2003. Surface freezing and a two-step pathway of the isotropic-smectic phase transition in colloidal rods. *Physical Review Letters*, *91*(16), p.165701.
- [109] Murty, C.S. and Landau, D.P., 1984. Phase transitions in the six-state vector Potts model in two dimensions. *Journal of Applied Physics*, *55*(6), pp.2429-2431.
- [110] Challa, M.S. and Landau, D.P., 1986. Critical behavior of the six-state clock model in two dimensions. *Physical Review B*, *33*(1), p.437.
- [111] Surungan, T., 2019, October. Phase diagram of six-state clock model on rewired square lattices. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1290, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.
- [112] Yamagata, A. and Ono, I., 1991. Phase transitions of the 6-clock model in two dimensions. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, *24*(1), p.265.

- [113] Miyashita, S., 1997. Nature of the ordered phase and the critical properties of the three dimensional six-state clock model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(11), pp.3411-3420.
- [114] Hwang, C.O., 2009. Six-state clock model on the square lattice: Fisher zero approach with Wang-Landau sampling. *Physical Review E*, 80(4), p.042103.
- [115] Wu, R.P., Lo, V.C. and Huang, H., 2012. Critical behavior of two-dimensional spin systems under the random-bond six-state clock model. *Journal of Applied Physics*, 112(6).
- [116] Torikai, M., 2008. Smectic-A free standing film of Lennard-Jones spherocylinder model. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(7), p.074602.
- [117] Oyarzún Rivera, B., van Westen, T. and Vlugt, T.J., 2016. Liquid-crystal phase equilibria of Lennard-Jones chains. *Molecular Physics*, 114(6), pp.895-908.
- [118] Allen, M.P., 2019. Molecular simulation of liquid crystals. *Molecular Physics*, 117(18), pp.2391-2417.