

Nghiên cứu chuyển pha smectic - đẳng hướng của tinh thể lỏng

Nguyễn Thị Phương Thúy^{1,2*}, Nguyễn Thị Vân Anh¹, Ngô Văn Thanh^{2,3}

¹Viện Vật lý, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 10 Đào Tấn, phường Cống Vị, quận Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Ban Ứng dụng và Triển khai Công nghệ, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 10/10/2022; ngày chuyển phản biện 13/10/2022; ngày nhận phản biện 1/11/2022; ngày chấp nhận đăng 4/11/2022

Tóm tắt:

Pha smectic bao gồm các phân tử có hình khâu que, sắp xếp theo từng lớp và trục dài của các phân tử định hướng gần như song song. Chuyển pha smectic - đẳng hướng là hiện tượng chuyển từ pha tinh thể lỏng sang pha lỏng. Trong nghiên cứu này, các tác giả sử dụng mô hình Potts linh động 6 trạng thái khảo sát quá trình chuyển pha smectic - đẳng hướng của tinh thể lỏng. Tương tác vi mô giữa các phân tử lân cận trong mô hình này được bổ sung thêm thế năng Lennard-Jones. Nghiên cứu sử dụng mô phỏng Monte Carlo với thuật toán Wang-Landau nhằm xác định đặc trưng của chuyển pha smectic - đẳng hướng. Kết quả thu được cho thấy, chuyển pha smectic - đẳng hướng là chuyển pha bậc nhất. Khi tăng nhiệt độ của hệ, ban đầu các phân tử tinh thể lỏng smectic ở các lớp bề mặt mất trật tự định hướng, sau đó các phân tử mất dần trật tự vị trí. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra sự đồng tồn tại của pha smectic và pha đẳng hướng trong quá trình chuyển pha phù hợp với các nghiên cứu thực nghiệm.

Từ khóa: chuyển pha smectic - đẳng hướng, mô hình Potts, mô phỏng Monte Carlo, pha smectic, thuật toán Wang-Landau.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Trạng thái tinh thể lỏng được phát hiện tình cờ vào năm 1888 [1] trong quá trình đun nóng tinh thể rắn cholesterol benzoat thu được chất lỏng dạng vẩn đục, sau đó chất lỏng trở nên trong suốt. Dựa trên cơ chế hình thành có thể phân loại thành tinh thể lỏng lyotropic và thermotropic. Các pha tinh thể lỏng lyotropic hình thành dựa trên cơ chế thay đổi dung môi và nồng độ dung dịch. Trong khi đó, các pha tinh thể lỏng thermotropic hình thành dựa trên cơ chế thay đổi nhiệt độ. Cụ thể, các pha tinh thể lỏng thermotropic có thể xuất hiện bằng cách tăng nhiệt độ của hệ khi ở trạng thái rắn, hoặc giảm nhiệt độ khi ở trạng thái lỏng. Phân tử tinh thể lỏng có dạng hình thon dài, trục dọc phân tử định hướng theo một hướng ưu tiên. Đặc trưng cơ bản của các phân tử của tinh thể lỏng đó là trong cấu trúc vi mô, các phân tử có độ linh động tương tự như các phân tử trạng thái lỏng, tuy nhiên các phân tử duy trì một trật tự định hướng, trật tự vị trí giống như các phân tử trạng thái rắn. Pha cấu trúc của tinh thể lỏng thermotropic với các trật tự định hướng và trật tự vị trí khác nhau bao gồm: pha nematic, smectic và cholesteric [2]. Vật liệu tinh thể lỏng thermotropic không tồn tại tất cả các loại pha cấu trúc, nhưng có thể hình thành vài loại pha cấu trúc dưới sự tác động của nhiệt độ. Chính vì vậy, tinh thể lỏng dường như là "thiên đường" của nghiên cứu các hiện tượng chuyển pha cấu trúc. Nhiệt độ chuyển pha giúp ta xác định khoảng nhiệt độ ổn định của vật liệu và sự thay đổi về

tính chất quang học của vật liệu khi chuyển pha có đóng góp quan trọng trong việc phát triển các vật liệu mới trong chế tạo màn hình tinh thể lỏng.

Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu về chuyển pha tinh thể lỏng smectic. Pha smectic có nguồn gốc từ tiếng Hy Lạp có nghĩa là xà phòng. Mặc dù cấu trúc pha smectic rất đa dạng nhưng chúng đều có những đặc điểm chung như các phân tử có trật tự vị trí theo từng lớp, toàn bộ các phân tử trong cùng một lớp có cùng trật tự định hướng. Trong cùng mặt phẳng, tồn tại trật tự tầm gần, dẫn đến các phân tử chỉ tương tác với các phân tử lân cận, các phân tử ở các mặt phẳng khác nhau chỉ tương tác yếu với các phân tử gần nhất. Chính các đặc điểm này là cơ sở cho các mô hình pha smectic trong các nghiên cứu lý thuyết và mô phỏng. Dưới tác động của nhiệt độ, các trật tự của phân tử pha smectic bị phá vỡ lần lượt và chuyển thành cấu trúc pha tinh thể lỏng khác hoặc pha đẳng hướng (isotropic). Chuyển pha smectic thu hút nhiều nghiên cứu bởi các phương pháp nghiên cứu lý thuyết [3-7] và mô phỏng [8, 9].

Về mặt lý thuyết, nghiên cứu chuyển pha smectic dựa trên lý thuyết chuyển pha Landau-de Gennes [3]. Tuy nhiên, lý thuyết này xây dựng chưa thực sự đầy đủ khi chỉ xem xét sự thay đổi của trật tự vị trí của pha smectic, dẫn đến chuyển pha smectic là quá trình nóng chảy thông thường với sự thay đổi của mật độ phân tử khi chuyển pha, bỏ qua sự thay đổi về trật tự định hướng của các phân tử. Bên cạnh

*Tác giả liên hệ: Email: nptthuy@iop.vast.vn

Phase transitions of smectic-isotropic phase in liquid crystals

Thi Phuong Thuy Nguyen^{1,2*}, Thi Van Anh Nguyen¹,
Van Thanh Ngo^{2,3}

¹Institute of Physics, Vietnam Academy of Science and Technology,
10 Dao Tan Street, Cong Vi Ward, Ba Dinh District, Hanoi, Vietnam

²Graduate University of Science and Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

³Department of Application and Development Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology,

18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

Received 10 October 2022; revised 1 November 2022; accepted 4 November 2022

Abstract:

Smectic phases formed by rod-like molecules with long axes that are parallel and also arranged in planes. The smectic-isotropic phase transition is a phase change from the liquid crystal to the liquid phase. In this work, we use a mobile 6-state Potts model to study the nature of the smectic-isotropic phase transition. Microscopic interactions between neighbouring molecules in this model are supplemented with the Lennard-Jones potential. This study applies Monte Carlo simulation with the Wang-Landau algorithm to determine the characteristics of smectic-isotropic phase transitions. It is shown clearly that the smectic phase goes to the isotropic phase and undergoes a first-order transition. The results also point out that when the temperature increases, molecules on the surface are orientationally disordered, then the molecules gradually lose their positional order. These results are in agreement with experiments that revealed the coexistence of the smectic and isotropic phases during the phase transition process in accordance with experimental studies.

Keywords: Monte Carlo simulation, Potts model, smectic-isotropic phase transition, smectic phase, Wang-Landau algorithm.

Classification number: 1.3

đó, tinh thể lỏng được xem như trạng thái trung gian giữa trạng thái rắn và trạng thái lỏng, vì vậy mô hình lý thuyết nghiên cứu chuyển pha tinh thể lỏng có thể là mô hình chất rắn đàn hồi hoặc mô hình chất lỏng dị hướng. Tinh thể lỏng được xem như một chất rắn đàn hồi được nghiên cứu bằng phương pháp năng lượng tự do Frank [4-6] và chuyển pha smectic chỉ xem xét được sự biến đổi của trật tự vị trí. Khi tinh thể lỏng được xem như chất lỏng dị hướng thì cốt lõi chính là xây dựng tương tác giữa các phân tử. Trong phương pháp thống kê phân tử, W.L. McMillan (1971) [7] cũng đã xem xét sự biến đổi cả trật tự vị trí và vị trí định hướng trong quá trình chuyển pha. Về mặt mô phỏng, bằng cách mô tả hệ tinh thể lỏng ở mức độ vi mô, phương pháp mô phỏng là một sự lựa chọn tốt nhằm mô hình hóa cấu trúc tinh thể lỏng để hiểu bản chất, tính chất pha và hiện tượng chuyển pha. Mô hình đơn giản nhất mô tả tinh thể lỏng là Lebwhol-Lasher [8], trong đó mỗi phân tử đóng vai trò như một spin nằm cố định trên mỗi nút mạng tinh thể. Hạn chế của mô hình là Hamiltonian tương tác của các phân tử chỉ phụ thuộc vào định hướng của các phân tử tinh thể lỏng và các phân tử chỉ nằm cố định nên quá trình chuyển pha không thể hiện được sự biến đổi về trật tự vị trí. Một mô hình khác là Gay-Berne [9], với việc xem xét thế năng tương tác với các biến số phụ thuộc vào định hướng và vị trí của phân tử.

Mặc dù một số nghiên cứu đã mô tả chuyển pha smectic - đẳng hướng khi xét đến cả trật tự định hướng và trật tự vị trí, tuy nhiên không có công bố nào mô tả được quá trình động học của chuyển pha smectic - đẳng hướng. Trong nghiên cứu trước đây [10], với việc sử dụng mô hình Potts linh động 6 trạng thái, bằng mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau, chúng tôi đã mô tả được pha smectic tan chảy theo từng lớp, từ các lớp bề mặt đến các lớp bên trong lõi. Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiếp tục sử dụng mô hình Potts và mở rộng Hamiltonian tương tác, bao gồm thêm thế năng Lennard-Jones giữa các phân tử nhằm đánh giá ảnh hưởng từ độ linh động của phân tử ảnh hưởng đến quá trình chuyển pha smectic - đẳng hướng.

2. Mô hình và phương pháp mô phỏng

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành mô phỏng cấu trúc pha smectic của tinh thể lỏng bởi mô hình Potts linh động 6 trạng thái [11, 12] bằng phương pháp mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau.

2.1. Mô hình

Mô hình sử dụng để mô phỏng cấu trúc pha smectic trong nghiên cứu này là Potts linh động 6 trạng thái. Cụ thể, các phân tử tinh thể lỏng sẽ được mô hình hóa thành các spin \vec{S}_i với trạng thái spin (σ_i), độ lớn và vị trí spin đảm bảo các đặc trưng của pha smectic. *Thứ nhất*, phân tử tinh

thể lỏng có cấu trúc dị hướng, các phân tử có thể quay xung quanh trục của nó, vì vậy trạng thái của các phân tử rất đa dạng, do đó ta lựa chọn mô hình Potts có 6 trạng thái khác nhau, tương ứng $\sigma_i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$. *Thứ hai*, đặc trưng cho tính linh động của phân tử tinh thể lỏng, đồng nghĩa vị trí phân tử có thể di chuyển đến các vị trí nút mạng trống trong tinh thể. Xét mô hình bao gồm N_s phân tử nằm trên một mạng tinh thể với kích thước $N = N_x \times N_y \times N_z$. Để đảm bảo tính linh động của các phân tử có thể di chuyển tới các vị trí nút mạng trống xung quanh nó cần có điều kiện $N_s < N$. *Thứ ba*, các phân tử pha smectic sắp xếp theo lớp, phân tử mỗi lớp tuân theo trật tự định hướng riêng. *Cuối cùng*, tương tác giữa các phân tử, xét đến thành phần thế năng tương tác trao đổi giữa các phân tử và thế năng Lennard-Jones được mô tả bởi hàm Hamiltonian như sau:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} U(r_{ij}) - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{\parallel} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{\perp} \delta_{\sigma_i, \sigma_j} \quad (1)$$

trong đó $\langle i,j \rangle$ là biểu diễn các cặp phân tử lân cận gần nhất; J_{\parallel}, J_{\perp} lần lượt là các hằng số tương tác trao đổi giữa các phân tử lân cận gần nhất trong cùng mặt phẳng và giữa các mặt phẳng. Số hạng đầu tiên là thế năng tương tác Lennard-Jones có dạng sau:

$$U(r_{ij}) = U_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

với U_0 là hằng số; $r_0 \approx a$ là khoảng cách giữa các phân tử lân cận tại trạng thái cân bằng; $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ là khoảng cách giữa các phân tử. Để xây dựng cấu trúc pha smectic thỏa mãn các phân tử sắp xếp theo lớp và trong mỗi lớp các phân tử tuân theo định hướng riêng thì $J_{\parallel} = J > 0$, $J_{\perp} = -aJ < 0$, $U_0 = bJ < J_{\parallel}$, với $a, b > 0$. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đặt $J = 1$, hằng số Boltzmann $k_B = 1$, do đó các đại lượng mô phỏng đều đã được khử thứ nguyên.

Để mô tả một cách trực quan về quá trình động học của chuyển pha smectic - đẳng hướng, ta đưa ra định nghĩa về các thông số trật tự định hướng theo lớp M_m :

$$M_m = \frac{1}{q-1} \left[\frac{q}{N_m} \max_{j \in [1,q]} \left(\sum_{i=1}^{N_m} \delta_{j, \sigma_i} \right) - 1 \right] \quad (3)$$

trong đó q là tổng số trạng thái của các phân tử, trong nghiên cứu này $q = 6$; N_m là tổng số phân tử trên lớp thứ m . Xét một lớp m bất kỳ, j là một trạng thái trong 6 trạng thái của mô hình Potts; σ_i là trạng thái của các phân tử nằm trên lớp thứ m . Nếu tất cả các phân tử trên lớp m có cùng trạng thái, ta

thu được $\sum_{i=1}^{N_m} \delta_{j, \sigma_i} = N_m$ dẫn đến thông số trật tự định hướng

$M_m = 1$. Đây chính là pha smectic, với mỗi lớp được lấp đầy bởi các phân tử có cùng định hướng. Bên cạnh đó, khi nhiệt

độ của hệ tăng cao, các phân tử bắt đầu trở nên mất trật tự định hướng, mỗi lớp có thể bao gồm các phân tử có trật tự định hướng khác nhau, khi đó $\sum_{i=1}^{N_m} \delta_{j, \sigma_i} = N_m/q$ và $M_m = 0$. Đây chính là pha chất lỏng đẳng hướng, với các phân tử mất trật tự hoàn toàn.

Tiếp theo ta định nghĩa về thông số trật tự vị trí của các phân tử trong mô hình. 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 $D(T)$ nhằm mô tả khoảng cách của các phân tử thay đổi theo nhiệt độ T .

$$\langle D(T) \rangle = \frac{1}{N_s t_{MC}} \sum_{\tau} \sum_{l=1}^N \left(\vec{r}_l^f(T, t) - \vec{r}_l^i(T, t) \right)^2 \quad (4)$$

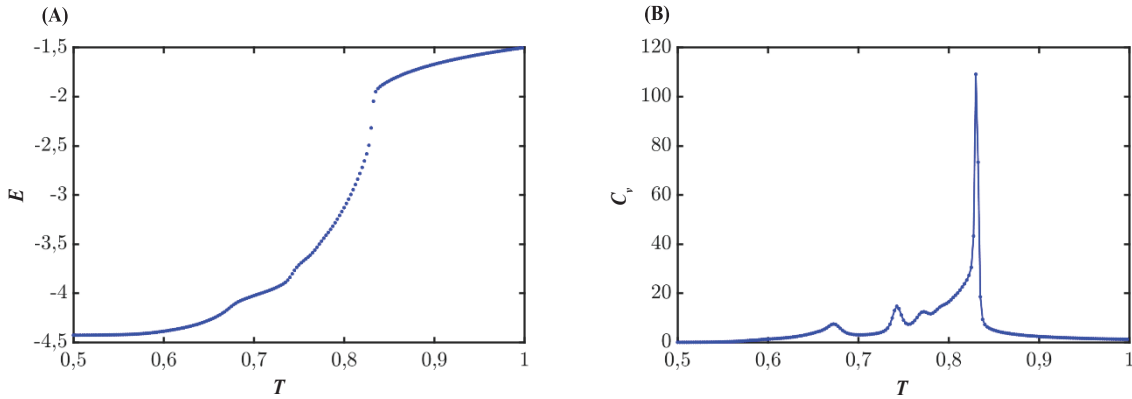
với N_s là tổng số phân tử; t_{MC} là thời gian mô phỏng; $\vec{r}_l^i(T, t)$, $\vec{r}_l^f(T, t)$ là vector xác định vị trí của phân tử trước và sau khi di chuyển do nhiệt độ của hệ tăng lên tại thời điểm t , nhiệt độ T .

2.2. Phương pháp mô phỏng

Chúng tôi thực hiện phương pháp mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau [13] cho mô hình Potts linh động 6 trạng thái được biểu diễn thông qua Hamiltonian (1). Mục đích của nghiên cứu là khảo sát hiện tượng chuyển pha, vì vậy chúng tôi sẽ mô phỏng để thiết lập cấu trúc pha tinh thể lỏng smectic và tính toán các đại lượng vật lý của hệ thay đổi theo nhiệt độ, từ đó kết luận chuyển pha smectic - đẳng hướng diễn ra như thế nào và phân loại chuyển pha. Cụ thể thuật toán thực hiện hai thao tác: thứ nhất, tính mật độ trạng thái $g(E)$ và từ đó tính các đại lượng nhiệt động từ $g(E)$ thu được theo công thức của vật lý thống kê như các phương trình (6), (7), (8) và (9). Phương pháp sử dụng thuật toán Wang-Landau là một lựa chọn tốt khi đại lượng $g(E)$ không phụ thuộc vào nhiệt độ, giúp tăng tốc độ tính toán và kết quả chính xác tại khu vực gần các điểm chuyển pha [14]. Chi tiết quá trình mô phỏng được mô tả dưới đây.

Bước đầu tiên của chương trình mô phỏng là định nghĩa cấu trúc của mạng tinh thể trong không gian ba chiều với kích thước $N = N_x \times N_y \times N_z$, bao gồm N_s phân tử thỏa mãn điều kiện biên tuần hoàn theo mặt phẳng xy . Tiếp theo là xây dựng tương tác giữa các spin cho bởi Hamiltonian theo phương trình (1) với các hằng số là U_0, r_0, J_{\parallel} và J_{\perp} .

Bước tiếp theo là lựa chọn một spin của một cấu hình spin bất kỳ với năng lượng E_i , thực hiện thay đổi vị trí và trạng thái của spin đó để tạo ra cấu hình spin thử với năng lượng E_j . Cấu hình spin thử được chấp nhận nếu thỏa mãn điều kiện xác suất $P(E_i \rightarrow E_j) = \min \left(\frac{g(E_j)}{g(E_i)}, 1 \right)$. Quá trình này



Hình 1. Kết quả mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau. (A) Đồ thị năng lượng E thay đổi theo nhiệt độ T ; (B) Đồ thị nhiệt dung riêng C_v theo nhiệt độ T .

sẽ được lặp đi lặp lại cho đến khi biểu đồ năng lượng $H(E)$ là phẳng với điều kiện sau:

$$H(E) \geq 95\% \cdot \langle H(E) \rangle \quad (5)$$

Cuối cùng, sau khi thu được kết quả $g(E)$, ta xác định được các đại lượng nhiệt động của hệ.

Năng lượng E :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E E g(E) \exp(-E/k_B T) \quad (6)$$

Nhiệt dung riêng C_v

$$C_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (7)$$

Thông số trật tự định hướng M

$$\langle M \rangle = \frac{1}{Z} \sum_E M g(E) \exp(-E/k_B T) \quad (8)$$

Sự thay đổi của thông số trật tự vị trí χ

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{k_B T} \quad (9)$$

trong đó tổng thống kê Z được xác định bởi

$$Z = \sum_E g(E) \exp(-E/k_B T) \quad (10)$$

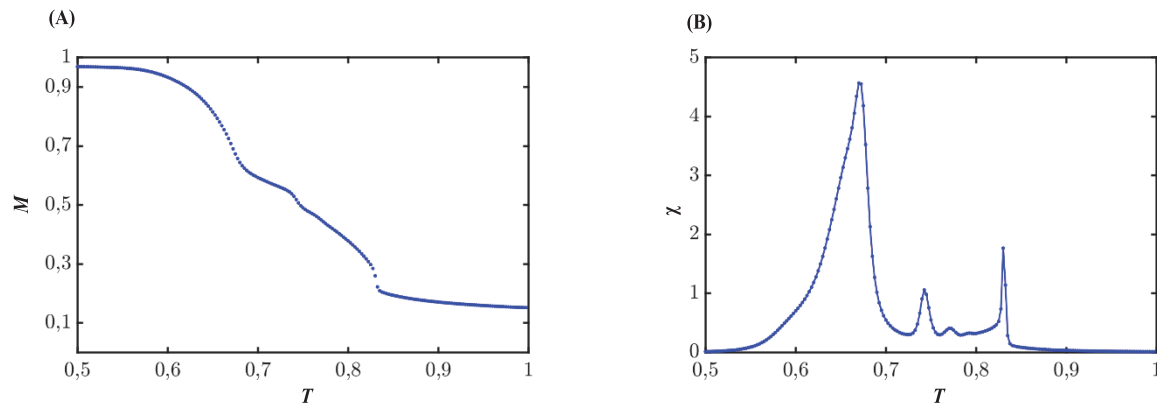
Thông qua biểu diễn của các đại lượng trên theo nhiệt độ ta sẽ xác định được nhiệt độ chuyển pha. Để xem xét chuyển pha là loại 1 hay loại 2, tại các điểm nhiệt độ chuyển pha, ta thực hiện tính toán hàm phân bố theo năng lượng tại các nhiệt độ xác định cho bởi:

$$P(E, T) = \frac{1}{Z} g(E) \exp(-E/k_B T) \quad (11)$$

3. Kết quả và bàn luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng mô hình Potts linh động bao gồm $N_s=12^3$ phân tử nằm trong khối hộp 3 chiều chứa các nút mạng với kích thước $N=12 \times 12 \times 36$, phù hợp với điều kiện $N_s < N$ để đảm bảo trong tinh thể có các vị trí trống để các phân tử di chuyển. Các giá trị hằng số trong biểu thức Hamiltonian (1) lần lượt như sau: hằng số thế năng Lennard-Jones $U_0 = 0,85$, khoảng cách giữa các phân tử khi hệ đạt trạng thái cân bằng $r_0=1$, tương tác trao đổi giữa các phân tử trong cùng mặt phẳng $J_{\parallel} = 1$ và tương tác trao đổi giữa các phân tử khác mặt phẳng $J_{\perp} = -0,5$. Thực hiện quá trình mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau, với cấu trúc pha smectic ban đầu gồm 12 lớp phân tử, chúng tôi tăng nhiệt độ của hệ từ từ để theo dõi diễn biến quá trình chuyển pha smectic. Đầu tiên, ta khảo sát kết quả đường biểu diễn năng lượng E và nhiệt dung riêng C_v theo nhiệt độ T biểu diễn như ở hình 1.

Dễ dàng nhận thấy trên đồ thị nhiệt dung riêng ở hình 1B, pha smectic có 3 điểm chuyển pha lần lượt tại các nhiệt độ $T_1=0,669$, $T_2=0,747$ và $T_3=0,832$. Điểm chuyển pha thứ nhất tương ứng với pha mất trật tự định hướng một phần trên các lớp của hệ và điểm chuyển pha cuối cùng tương ứng với pha đẳng hướng, trong đó các phân tử bị mất trật tự cả định hướng lẫn vị trí. So sánh với kết quả thu được ở nghiên cứu trước của chúng tôi [10], khi Hamiltonian của hệ không xét đến thành phần thế năng Lennard-Jones thì kết quả mới cho thấy số lượng điểm chuyển pha giảm nhiều. Điều này được giải thích là do đóng góp của thế năng tương tác Lennard-Jones giữa các phân tử trong cùng một lớp, đặc biệt là làm tăng liên kết giữa các lớp, dẫn đến pha smectic tan chảy theo từng khối lớp thay vì tan chảy từng lớp một như trước đây [10].

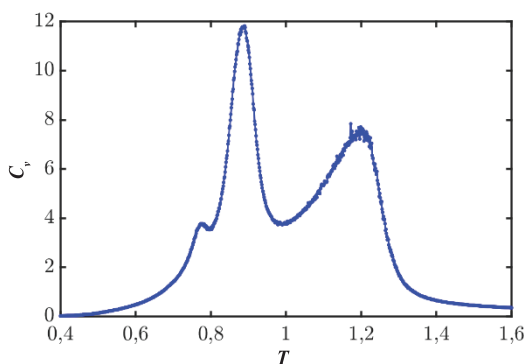


Hình 2. Kết quả mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau. (A) Đồ thị thông số trật tự vị trí M theo nhiệt độ T ; (B) Đồ thị sự thay đổi thông số trật tự vị trí χ theo nhiệt độ T .

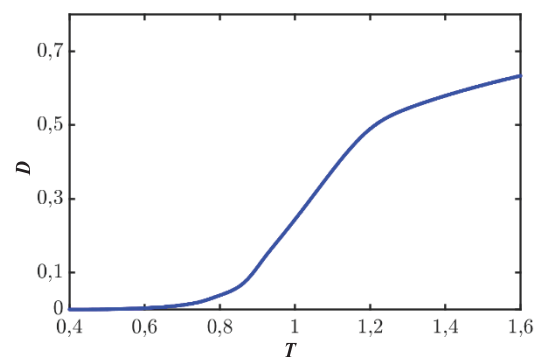
Hình 2 mô tả kết quả thông số trật tự định hướng M và sự thay đổi của thông số trật tự định hướng χ phụ thuộc vào nhiệt độ T . Hình 3 và 4 lần lượt biểu diễn đồ thị nhiệt dung riêng và thông số trật tự vị trí được cho bởi hệ số khuếch tán D phụ thuộc vào nhiệt độ sử dụng thuật toán Metropolis. Do thông số trật tự vị trí được cho bởi đồ thị hệ số khuếch tán 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 thuật toán Wang-Landau. Do vậy, về mặt định lượng, các nhiệt độ chuyển pha thu được khi sử dụng 2 thuật toán là có sự chênh lệch tại đồ thị nhiệt dung riêng trong hình 1B và hình 3, vì vậy khi nhận xét kết quả ở hình 4 ta hoàn toàn chỉ quan tâm về mặt định tính. Tiếp theo, sau khi xác định được các điểm chuyển pha, ta sẽ khảo sát sự biến đổi các thông số trật tự định hướng và thông số trật tự vị trí tại 3 điểm chuyển pha vừa thu được dựa vào hình 2, 3 và 4.

Tại điểm chuyển pha thứ nhất $T_1=0,669$, tương ứng với đỉnh thứ nhất trên đồ thị C_v . Quan sát hình 2A nhận thấy, trật tự định hướng M giảm nhanh từ 1,0 xuống 0,67, tương ứng $(12-4)/12 \approx 0,67$, cho thấy phân tử ở 4 lớp bề mặt của tinh thể có sự mất trật tự định hướng. Bên cạnh đó, tại đồ thị hệ số khuếch tán như hình 4, 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 bề mặt của pha smectic có sự thay đổi về trật tự định hướng. Kết quả này được giải thích rằng, nhiệt năng cung cấp chưa đủ lớn để phá vỡ các liên kết giữa những phân tử tinh thể lỏng, do đó chúng chỉ dao động xung quanh trục phân tử và làm mất đi một phần trật tự định hướng.

Tại điểm chuyển pha thứ hai $T_2=0,747$, tương ứng với đỉnh thứ hai của nhiệt dung riêng trong hình 1B. Các phân tử bắt đầu có sự mất trật tự về vị trí được thể hiện qua sự tăng lên của độ khuếch tán (hình 4), đồng thời trật tự định



Hình 3. Đồ thị nhiệt dung riêng C_v theo nhiệt độ T sử dụng thuật toán Metropolis.



Hình 4. Đồ thị hệ số khuếch tán theo nhiệt độ T sử dụng thuật toán Metropolis.

hướng cũng giảm (hình 2A). Rõ ràng, khi nhiệt độ của hệ tăng dần lên các phân tử ở một số lớp ngoài cùng bắt đầu tan chảy ra, thể hiện sự mất trật tự cả về định hướng và vị trí.

Tại điểm chuyển pha thứ ba $T_3=0,832$, ta thấy sự giảm đột ngột của thông số trật tự định hướng M trong hình 2A và đỉnh nhọn trong đồ thị χ , thông số trật tự vị trí cũng tăng rất nhanh trong hình 4. 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 đẳng hướng. Sự gián đoạn của thông số trật tự trên hình 2A tại nhiệt độ T_3 là một trong những dấu hiệu của chuyển pha bậc nhất.

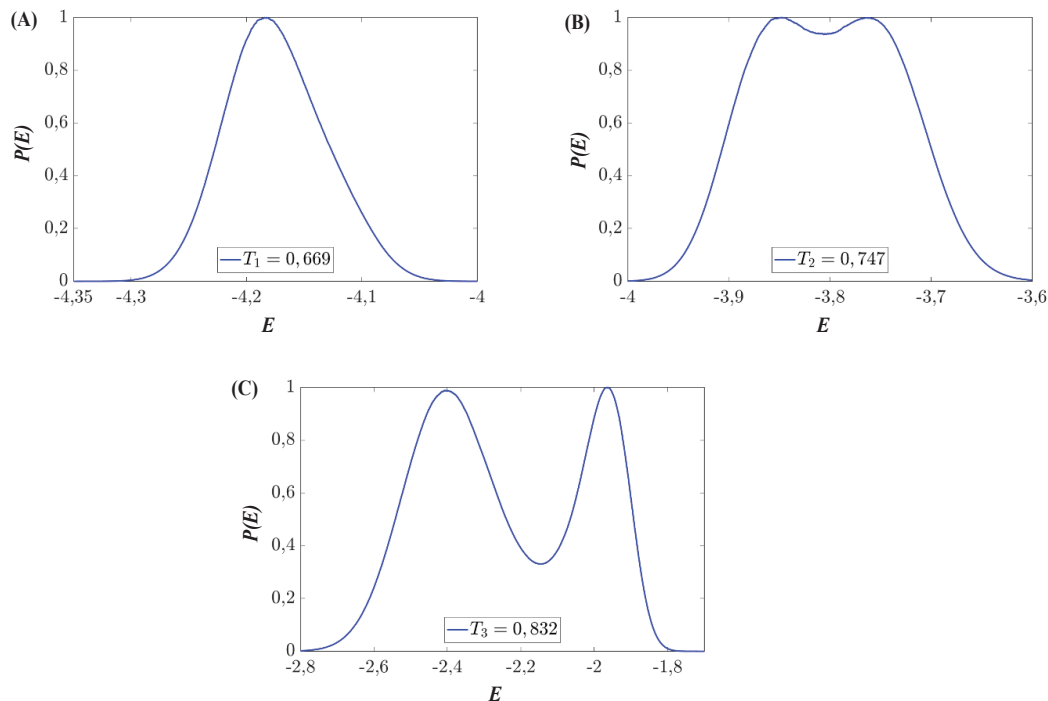
Để khảo sát chi tiết bậc chuyển pha tại từng điểm nhiệt độ chuyển pha. Chúng tôi thiết lập biểu đồ phân bố năng lượng tại các điểm nhiệt độ trên. Kết quả thu được cho thấy, tại nhiệt độ T_1 , đồ thị có dạng phân bố Gauss trên hình 5A là đặc trưng của chuyển pha bậc 2, tương ứng với chuyển pha mất trật tự định hướng của các phân tử định xứ tại các lớp bề mặt, hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây về mô hình Potts [15]. Tại nhiệt độ T_2 và T_3 , đồ thị phân bố năng lượng theo nhiệt độ có đỉnh kép (hình 5B và 5C) đã minh chứng cho loại chuyển pha bậc nhất trong chuyển pha tinh thể lỏng smectic. Tại hai nhiệt độ này, hệ đồng thời xảy ra mất trật tự về định hướng và trật tự vị trí.

So sánh với kết quả của nghiên cứu trước [10], mặc dù xét trong mạng tinh thể 3 chiều, nhưng do liên kết giữa các phân tử ở các lớp lân cận là rất yếu nên mô hình có thể xem như “giả” 2 chiều (quasi-2D). Mặc dù mô hình đã mô tả tốt quá trình tan chảy của smectic theo từng lớp (từ lớp bề mặt đến các lớp bên trong), tuy nhiên chưa thực sự khảo sát chi tiết được hành vi của các phân tử khi xảy ra quá trình chuyển pha. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thêm thế năng Lennard-Jones, tăng độ lớn liên kết giữa các phân tử ở khác lớp, đưa mô hình về 3 chiều (3D), đồng thời giảm độ linh động của các phân tử tinh thể lỏng.

Các kết quả thực nghiệm về chuyển pha smectic - đẳng hướng, với một số loại hợp chất khác nhau như cấu trúc hạt virus semi-flexible [16], hợp chất 12 CB [17], đã tìm ra chuyển pha smectic bậc nhất. Bên cạnh đó, kết quả thực nghiệm cũng tìm thấy sự đồng tồn tại pha smectic và pha đẳng hướng tương ứng với khoảng nhiệt độ khi bắt đầu xảy ra quá trình chuyển pha và chuyển pha hoàn toàn ở nhiệt độ cao. Quá trình này đã được giải thích chi tiết nhờ những kết quả mô phỏng của chúng tôi.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, pha smectic của tinh thể lỏng bao gồm các phân tử sắp xếp theo từng lớp, mỗi lớp gồm các phân tử có cùng định hướng được mô phỏng bằng mô hình Potts linh động 6 trạng thái. Rõ ràng, các phân tử duy trì



Hình 5. Kết quả mô phỏng Monte Carlo sử dụng thuật toán Wang-Landau. (A) Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng E tại nhiệt độ $T_1=0,669$; (B) Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng E tại nhiệt độ $T_2=0,747$; (C) Đồ thị hàm phân bố theo năng lượng E tại nhiệt độ $T_3=0,832$.

cấu trúc pha bởi trật tự định hướng và trật tự vị trí được biểu diễn thông qua các tương tác vi mô trong biểu thức Hamiltonian. Kết quả mô phỏng của chúng tôi đã trình bày chi tiết quá trình chuyển pha smectic - đẳng hướng 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 $T_1=0,669$, 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 $T_3=0,832$, trật tự định hướng và trật tự vị trí mất hoàn toàn, pha smectic chuyển sang pha chất lỏng đẳng hướng. 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 $T_2=0,747$) và chuyển pha ở nhiệt độ cao thể hiện rõ là chuyển pha bậc nhất, hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm. Tuy nhiên, mô hình mô phỏng còn bị giới hạn bởi số trạng thái khả dĩ của các phân tử tinh thể lỏng. Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ xây dựng một số mô hình spin như mô hình spin XY, mô hình Heisenberg nhằm mô tả tốt hơn về trạng thái của các phân tử tinh thể lỏng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ đề tài nghiên cứu thuộc Trung tâm Vật lý Quốc tế, Viện Vật lý, mã số ICP.2022.16. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.J. Cristaldi, S. Pennisi, F. Pulvirenti (2009), *Liquid Crystal Display Drivers: Techniques and Circuits*, Dordrecht Springer, **2**, pp.1-2.
- [2] I.C. Khoo (2022), *Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, pp.7-10.
- [3] G. Vertogen, W.H.D. Jeu (2012), *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer Science & Business Media, pp.221-244.
- [4] I.C. Gârlea, B.M. Mulder (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)**, DOI: 10.1063/1.4993574.
- [5] J.H. Chen, T.C. Lubensky (1976), “Landau-Ginzburg mean-field theory for the nematic to smectic-C and nematic to smectic-A phase transitions”, *Physical Review A*, **14(3)**, DOI: 10.1103/PhysRevA.14.1202.
- [6] K.C. Chu, W.L. McMillan (1977), “Unified Landau theory for the nematic, smectic A, and smectic C phases of liquid crystals”, *Physical Review A*, **15(3)**, DOI: 10.1103/PhysRevA.15.1181.
- [7] W.L. McMillan (1971), “Simple molecular model for the smectic A phase of liquid crystals”, *Physical Review A*, **4(3)**, DOI: 10.1103/PhysRevA.4.1238.
- [8] U. Fabbri, C. Zannoni (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, DOI: 10.1080/00268978600101561.
- [9] R. Berardi, C. Fava, C. Zannoni (1995), “A generalized Gay-Berne intermolecular potential for biaxial particles”, *Chemical Physics Letters*, **236(4-5)**, pp.462-468, DOI: 10.1016/0009-2614(95)00212-M.
- [10] V.T. Ngo, P.T. Nguyen, H.T. Diep (2020), “Statistical physics approach to liquid crystals: Dynamics of mobile Potts model leading to smectic phase, phase transition by Wang-Landau method”, *Entropy*, **22(11)**, DOI: 10.3390/e22111232.
- [11] F.Y. Wu (1982), “The Potts model”, *Reviews of Modern Physics*, **54(1)**, pp.235-268, DOI: 10.1103/RevModPhys.54.235.
- [12] A.B. Reyre, H.T. Diep (2015), “Phase transition of mobile Potts model for liquid crystals”, *Physics Procedia*, **75**, pp.557-564, DOI: 10.1016/j.phpro.2015.12.071.
- [13] F. Wang, D.P. Landau (2001), “Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram”, *Physical Review E*, **64(5)**, DOI: 10.1103/PhysRevE.64.056101.
- [14] V.T. Ngo, D.T. Hoang, H.T. Diep (2011), “Flat energy-histogram simulation of the phase transition in an Ising fully frustrated lattice”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **23(22)**, DOI: 10.48550/arXiv.1012.5667.
- [15] A.B. Reyre, H.T. Diep, M. Kaufman (2015), “Phase transition and surface sublimation of a mobile Potts model”, *Physical Review E*, **92(4)**, DOI: 10.1103/PhysRevE.92.042160.
- [16] Z. Dogic, S. Fraden (1997), “Smectic phase in a colloidal suspension of semiflexible virus particles”, *Physical Review Letters*, **78(12)**, DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.2417.
- [17] H.J. Coles, C. Strazielle (1979), “Pretransitional behaviour of the direct isotropic to smectic a phase transition of dodecylcyanobiphenyl (12CB)”, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **49(8)**, pp.259-264, DOI: 10.1080/00268944908070422.