MÔ PHỎNG SỰ BIẾN ĐỔI CÂU TRÚC TRONG HẠT NANO SẮT THEO NHIỆT ĐỘ

Giáp Thị Thùy Trang^{*}, Phonesavath C., Khúc Hùng Việt và Phạm Hữu Kiên

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Mô phỏng động lực học phân tử (ĐLHPT) về sự biến đổi cấu trúc hạt nano sắt khi thay đổi nhiệt độ đã được thực hiện. Cấu trúc hạt nano sắt được phân tích thông qua hàm phân bố xuyên tâm (HPBXT), phân bố số phối trí (SPT), kỹ thuật phân tích trực quan và thế năng trung bình của một nguyên tử. Mô phỏng cho thấy khi nhiệt độ giảm từ 1771°K xuống 490°K, trong hạt nano sắt có sự chuyển pha từ pha lỏng sang pha thủy tinh hoặc pha tinh thể phụ thuộc vào thời gian và nhiệt độ ủ. **Từ khóa:** Mô phỏng, lỏng, thủy tinh, tinh thể, chuyển pha.

MỞ ĐẦU

Như chúng ta đã biết, các hạt nano đang được ứng dụng rộng rãi trong khoa học, công nghệ ứng dụng và y học. Vì vậy, nhiều tính chất và hiệu ứng dị thường của các hạt nano đã và đang thu hút manh mẽ sư quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong lĩnh vực thực nghiệm, lý thuyết và mô phỏng [1-6]. Cho đến nay, người ta đã phát hiện hình dạng, tính chất và cấu trúc của hat nano phu thuộc manh vào điều kiện và các phương pháp chế tạo chúng. Vì các hạt nano cấu trúc vô định hình (VĐH) thường không bền vững, nên khi được ủ ở nhiệt độ và áp suất thích hợp, thì các hạt nano cấu trúc VĐH có thể bị tinh thể hóa thành cấu trúc tinh thể scc, bcc, fcc hoặc hcp. Chẳng hạn như, Changsheng và cộng sự trong công trình [1] chứng minh nhiệt độ chuyển pha thủy tinh và pha tinh thể của các hạt nano cô ban phu thuộc vào kích thước của hat. Ozgen và Duruk cho thấy khi làm lạnh kim loại nhôm từ nhiệt độ 700 K xuống dưới 300 K thì xảy ra sự chuyển pha từ pha lỏng sang pha tinh thể yếu (weak-crystal) hoặc chuyển từ pha lỏng sang pha VĐH [2]. Sự chuyển pha lỏng sang pha tinh thể hoặc sang pha VĐH cũng đã được tìm thấy trong các hat nano Al₂O₃ và CdSe/CdS như có thể thấy trong các công trình [3,4]. Tuy nhiên theo hiểu biết của chúng tôi, các kết quả nghiên cứu về sự chuyển pha trong hạt nano Fe còn rất ít. Những mô tả trên đã gọi cho chúng tôi đưa ra ý tưởng thực hiện nghiên cứu về sự biến đổi cấu trúc theo nhiệt độ trong hạt nano kim loại sắt bằng phương pháp mô phỏng động lực học phân tử thông qua việc phân tích HPBXT, phân bố SPT và phương pháp trực quan hóa 3 chiều (3 D).

PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Trong bài báo này, thế tương tác cặp Pak-Doyama đã được sử dụng để nghiên cứu sự biến đổi cấu trúc hạt nano. Đối với kim loại sắt, thế Pak-Doyama có dạng:

$$\begin{cases} U(r) = -0.188917 (r - 1.82709)^4 \\ + 0.170192 (r - 2.50849)^2 - 0.198294 \text{ tro} \\ r < 3.44 \text{ Å} \end{cases}$$

Trong đó r là khoảng cách giữa hai nguyên tử, U(r) có đơn vị eV.

Sự dịch chuyển của các nguyên tử sắt theo thời gian được thực hiện bởi kỹ thuật mô phỏng ĐLHPT với thuật toán gần đúng Verlet [2,7,8]. Ban đầu, 5000 nguyên tử sắt trong hạt nano được gieo ngẫu nhiên bên trong một quả cầu có bán kính 28,5 Å có điều kiện biên tự do, mật độ bằng 7,01 g.cm⁻³. Hạt nano này được hồi phục cho đến khi đạt được trạng thái có năng lượng thay đổi không đáng kể. Tiếp theo, hạt nano được làm nóng chảy đến các

^{*} Tel: 0919 973117, Email: giapthuytrang@gmail.com

nhiệt độ khác nhau để tạo ra các hạt nano có nhiệt độ là: 490 °K, 598 °K, 713 °K, 835 °K, 946 °K, 1070 °K, 1542 °K và 1771 °K. Cuối cùng, các hạt nano ở các nhiệt độ trên được ủ nhiệt cho đến khi đạt trạng thái cân bằng nhiệt ổn định (năng lượng hầu như không thay đổi) bằng cách chạy chương trình ở chế độ có số hạt, kích thước và nhiệt độ (NVT) không đổi trong thời gian 4×10^7 bước mô phỏng. Các chương trình toán tốc độ cao (P.101), Giảng đường B3, trường Đại học Sư phạm – Đại học Thái Nguyên.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUÂN



Hình 1A. Hàm phân bố xuyên tâm của hạt nano Fe ở các nhiệt độ 1771 °K, 1542 °K, 1070 °K, 946 °K

Như thấy trong hình 1A, ở các nhiệt độ 1070K, 1542K, 1771K, cực đại thứ nhất HPBXT đặt tại vị trí 2,6Å. Mẫu 1070K, có cực đại thứ hai chỉ có một đỉnh đặt tại vị trí 4,55Å; các mẫu 1542K, 1771K không có cực đại thứ hai. Từ những phân tích trên cho thấy, cấu trúc của hạt nano ở 1070K là gần giống với cấu trúc của sắt vô định hình, còn ở các nhiệt độ 1542K, 1771K là tương tự với cấu trúc của sắt lỏng. Chúng tôi tiếp tục hồi phục hạt nano này sau 4×10^7 bước ĐLHPT thì thấy HPBXT nhận được không thay đổi. Điều này có nghĩa là cấu trúc hạt nano ở các nhiệt độ 1070K, 1542K, 1771K hầu như không thay đổi theo thời gian hồi phục. Đồng thời, ở cả hình 1A và hình 1B cho thây, HPBXT của hạt nano sắt ở nhiệt độ 946K và 835K. Các đường cong 835K.a, 946K.a biểu diễn HPBXT trước khi ủ nhiệt, cực đại thứ nhất của HPBXT đều đặt tại vị trí 2,55Å. Hơn nữa, ở cực đại thứ hai của hai HPBXT này cũng xuất hiện sự tách thành hai đỉnh nhỏ, độ cao đỉnh nhỏ bên phải thấp hơn độ cao đỉnh nhỏ bên trái. Hiện tương tách đỉnh ở cực đại thứ hai thể hiện một đặc điểm cấu trúc của vật liệu VĐH. Từ những phân tích trên cho thấy, cấu trúc của hat nano sắt ở nhiệt đô 835K, 946K trước khi ủ nhiệt là tương tư với cấu trúc của sắt VĐH. Chúng tôi tiếp tục ủ nhiệt các hat nano này sau 4×107 bước ĐLHPT thì thấy HPBXT nhận được thay đổi như trên hình 1A và hình 1B, các đường cong 835K.b, 946K.b có dang gần giống hàm phân bố xuyên tâm của mẫu tinh thể. Điều này có nghĩa là hat nano VĐH ở 835K, 946K bi tinh thể hóa theo thời gian khi ủ NVT.



Hình 1B. Hàm phân bố xuyên tâm của hạt nano Fe ở các nhiệt độ 835 °K, 713 °K, 598 °K, 490 °K

Như thấy trong hình 1B, cực đại thứ nhất HPBXT của hạt nano sắt ở các nhiệt độ 490 °K, 598 °K và 713 °K đặt tại các vị trí 2,55Å; 2,55Å; 2,50Å. Trong khi đó, cực đại thứ hai xuất hiện sự tách đỉnh thành hai đỉnh nhỏ. Đỉnh nhỏ bên trái đặt ở vị trí 4,25Å; 4,20Å; 4,20Å và độ cao tương ứng là 1,40; 1,54; 1,59. Đỉnh nhỏ bên phải đặt ở vị trí 4,90Å; 4,95Å; 4,80Å, độ cao tưng ứng là 1,40; 1,27;

1,25, độ cao đỉnh nhỏ bên phải thấp hơn độ cao đỉnh nhỏ bên trái. Hiện tượng tách đỉnh ở cực đại thứ hại thể hiện một đặc điểm cấu trúc của vật liệu kim loại VĐH. Từ những phân tích trên cho thấy, cấu trúc của hạt nano Fe ở 490 °K. 598 °K và 713 °K là tương tư với cấu trúc của sắt VĐH. Chúng tôi tiếp tục hồi phục NVT các hat nano này sau 4×10^7 bước ĐLHPT thì thấy HPBXT nhân được không thay đổi. Điều này có nghĩa là cấu trúc hat nano VĐH ở 490 °K, 598 °K và 713 °K hầu như không thay đổi theo thời gian hồi phục.



của một nguyên tử sắt ở các nhiệt độ 1771 °K và 490 % vào thời gian ủ nhiệt

Hình 2A, cho biết thế năng trung bình của một nguyên tử sắt ở các nhiệt độ 490 % và 1771 °K. Có thể thấy, ở 490 °K thể năng trung bình của một nguyên tử là -1,28eV, ở 1771°K đai lương này là khoảng -0,59eV. Như vây, ở các nhiệt đô này thế năng trung bình của mỗi nguyên tử sắt thăng giáng ít theo thời gian (đồ thị có dạng một đoạn thẳng nằm ngang gần song song với truc biểu diễn thời gian).

Hình 2B, biểu diễn thế năng trung bình của môt nguyên tử sắt ở các nhiệt đô 835K, 946K. Có thể thấy, ở 835K thể năng trung bình của một nguyên tử dao động trong khoảng $(-1, 245) \div (-1, 295) eV$, ở 946K đại lượng này dao động trong khoång $(-1, 20) \div (-1, 27) eV$. Trong trường hợp

này, thể năng của các nguyên tử sắt thăng giáng mạnh trong khoảng thời gian nhất định, tương ứng với quá trình tinh thể hóa xảy ra.



Hình 3. Sự phụ thuộc của thế năng trung bình của một nguyên tử sắt vào nhiệt độ sau khi ủ nhiệt NVT

Hình 3, biểu diễn thể năng trung bình của một nguyên tử Fe ở các vùng nhiệt đô khác nhau trong khoảng 490K- 1771K. Đồ thị có thể chia làm 3 vùng khác nhau. Vùng 1 trong khoảng từ 490K đến 1000K, thế năng dao đông nhỏ xung quanh giá tri -1,26eV. Vùng 2, trong khoảng từ 1000K đến 1311K, thế năng dao động mạnh từ giá trị -1,28eV đến -0,80eV. Vùng 3, trong khoảng từ 1311K đến 1771K, thế năng dao động ít từ giá trị -

0,80eV đến -0,60eV. Ba vùng nhiệt độ trên tương ứng với ba pha: vô định hình, tinh thể và pha lỏng của hạt nano Fe.

Hình 4, cho thấy phân bố số phối trí (SPT) của các hạt nano sắt ở các nhiệt độ 490K, 835K, 946K và 1771K sau khi ủ nhiệt NVT. Ở 835K và 946K, phân bố SPT gần như tương tự nhau. Cụ thể, SPT=14 chiếm khoảng 64%, SPT=13 chiếm khoảng 10%, SPT còn lại chiếm khoảng 26%. Phân bố SPT như vậy cho thấy dạng cấu trúc có trật tự.



Hình 4. Phân bố Số phối trí của các hạt nano sắt ở các nhiệt độ 490K, 835K, 946K và 1771K sau khi ủ nhiệt NVT

Ở trạng thái 490K phân bố SPT=12 chiếm khoảng 23%, SPT=13 chiếm khoảng 30%, SPT=14 chiếm khoảng 17%, SPT còn lại chiếm khoảng 26%. Phân bố SPT như vậy cho thấy dạng cấu trúc mất trật tự hơn.

Cực đại trong hàm phân bố SPT ở 1771K có độ rộng lớn hơn và đỉnh thấp hơn so với các mẫu khác, SPT=8 chiếm khoảng 20%, SPT=7 và SPT=9 chiếm khoảng 32%, còn lại là số phối trí khác.

Như vậy, kết quả phân tích đã chỉ ra cấu trúc các hạt nano sắt sau khi ủ nhiệt: ở 835K và 946K có cấu trúc tương tự như cấu trúc của tinh thể sắt lập phương tâm khối, ở 490K có cấu trúc tương tự như cấu trúc của sắt vô định hình, còn ở 1771K có cấu trúc tương tự như cấu trúc của sắt lỏng. Từ thảo luận ở trên, ta có thể thấy rằng có ba trạng thái khác nhau của hạt nano sắt, tức là các trạng thái vô định hình, tinh thể và lỏng trong khoảng nhiệt độ 490-1771K.





Để làm rõ hơn về quá trình tinh thể hóa hạt nano sắt, chúng tôi sử dụng hình ảnh 3D (xem hình 5) để phân tích. Như thấy trên hình 5 A và B, khi thời gian ủ nhiệt ngắn, trong hạt nano chứa chủ yếu các nguyên tử vô định hình, trong khi đó các nguyên tử tinh thể chiếm tỉ lệ không đáng kể và phân bố ngẫu nhiên trong hạt nano. Ngược lại, khi thời gian ủ nhiệt đủ lớn (hình 5C và D), các nguyên tử vô định hình chiếm tỉ lệ không đáng kể và phân bố chủ yếu trong lớp vỏ hạt nano, trong khi đó các nguyên tử tinh thể chiếm tỉ lệ lớn và phân bố chủ yếu trong lõi hạt nano.

KÉT LUÂN

Mô phỏng ĐLHPT về cấu trúc và cơ chế hình thành các pha khác nhau trong hạt nano sắt đã được thực hiện. Theo thời gian ủ nhiệt, mô phỏng chỉ ra ba pha khác nhau trong hạt nano sắt (pha thủy tinh, pha tinh thể và pha lỏng) trong khoảng nhiệt độ 400-1800K. Khi nhiệt độ giảm, cấu trúc của hạt nano sắt chuyển từ pha lỏng sang pha thủy tinh hoặc pha tinh thể phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian mô phỏng. Hạt nano sắt bị tinh thể hóa ở 835K, 946K sau khi ủ NVT với 2×10^7 bước. Hạt nano sắt tinh thể gồm các nguyên tử vô định hình chiếm tỉ lệ nhỏ, phân bố chủ yếu trong lớp vỏ hạt nano, còn các nguyên tử tinh thể chiếm tỉ lệ lớn hơn và phân bố chủ yếu trong lõi.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi chương trình Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên cho Đề tài Cấp Đai học, mã số ĐH2017-TN04-06.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. X. Changsheng et al. (1999), Structure transition comparison between the amorphous nanosize particles and coarse-grained polycrystalline of cobalt, Nanostruct. Mater. 11, 1061-1066. 2. S. Ozgen, E. Duruk (1804), Molecular dynamics simulation of solidification kinetics of aluminum using Sutton-Chen version of EAM, Mater. Lett., 58, 1071-1075.

3. C. Pan, P. Shen and S. Y. Chen (2007), Condensation, crystallization and coalescence of amorphous Al_2O_3 nanoparticles, Journal of Crystal Growth, 299, 393-398.

4. M. Epifani et al. (2008), *Capping Ligand Effects on the Amorphous-To-Crystalline Transition of CdSe Nanoparticles*, Langmuir, 24, 11182-11188.

5. T. Ichikawa (1975), *The assembly of hard spheres as a structure model of amorphous iron*, Phys. Status Solidi A, 29, 293-302.

6. Y. Waseda (1981), *The structure of liquids, amorphous solids and solid fast ion conductors*, Prog. Mater. Sci., 26, 1-122.

7. Pham Huu Kien (2014), *Study of Structural and Phase Transition of Nickel Metal*, ISRN Materials Science, Article ID 253627, 6 pages. ISSN 2090-6080.

8. R. S. Liu, D. W. Qi and S. Wang (1991), *Subpeaks of structure factors for rapidly quenched metals*, Physical Review B, 45, 451-453.

SUMMARY

SIMULATION ABOUT STRUCTURAL CHANGE IN IRON NANOPARTICLES DEPEND ON TEMPERATURE

Giap Thi Thuy Trang^{*}, Phonesavath C., Khuc Hung Viet and Pham Huu Kien

University of Education - TNU

Molecular dynamics simulation about structural change in iron nanoparticles depend on temperature which we have been performed. The structure of the nanoparticles was analyzed through the radial distribution function, the coordination number distribution, the visualization analysis methods and average potential energy per atom. The simulation shows that as the temperature decreases from 1771 K down below 490K in iron nanoparticles occur phase transition from liquid phase into glass (amorphous) phase or crystal phase depending on the time and the temperature of annealing.

Keywords: simulation, liquid, glass, crystal, phase transition

Ngày nhận bài: 01/9/2017; Ngày phản biện: 18/9/2017; Ngày duyệt đăng: 16/10/2017

^{*} Tel: 0919 973117, Email: giapthuytrang@gmail.com