

CẤU TRÚC CLUSTER TẬP HỢP TỪ CÁC HẠT COLLOID DẠNG ELLIPSOID

Phạm Văn Hải và Nguyễn Thị Như Hải
Khoa Vật lý, Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

Tóm tắt. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự tập hợp của các hạt colloid dạng ellipsoid để tạo nên cấu trúc cluster bằng phương pháp mô phỏng Metropolis Monte Carlo. Sự tự tập hợp được thực hiện thông qua sự bay hơi của các giọt droplet. Kết quả cho thấy đa số các cấu trúc cluster có cấu trúc xác định. Đáng chú ý là những cluster có kích thước nhỏ hơn 8 có cấu trúc trùng với cấu trúc cực tiểu mô men bậc hai của phân bố khối lượng, cũng như các bài toán cực tiểu trong một số dạng thể tương tác khác. Tuy nhiên, cấu trúc cluster kích thước lớn hơn 8 không thỏa mãn điều kiện cực tiểu mô-men bậc hai. Kết quả này phù hợp với nhận định về cấu trúc cluster trong nghiên cứu sự tập hợp của các hạt colloid dạng quả tạ. Bên cạnh đó, từ phân tích số liên kết và so sánh trực quan, chúng tôi quan sát thấy những cấu trúc cluster thu được trong nghiên cứu này khác với những cấu trúc mà một số nghiên cứu trước đã đưa ra.

Từ khóa: cấu trúc cluster, ellipsoid, hiệu ứng Pickering, tự tập hợp.

1. Mở đầu

Colloid là các hạt có kích thước trong thang micromet phân tán trong môi trường chất lỏng. Khi hạt colloid chuyển động trong chất lỏng, nó không chỉ tương tác với nhau mà còn liên tục va chạm với các phân tử chất lỏng từ đó tạo ra lực tổng hợp trên mỗi hạt colloid. Gần đây, bên cạnh những nghiên cứu hướng đến việc tổng hợp hạt dị thể và dị hướng, việc khảo sát tính chất tự tập hợp của chúng cũng là một chủ đề được đặc biệt quan tâm do khả năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực quang tử, cảm biến và quang điện tử [1]. Tuy nhiên, cho đến nay đa số những nghiên cứu theo chủ đề này tập trung chủ yếu vào sự tự tập hợp của hạt colloid có dạng hình cầu và/hoặc tương tác đẳng hướng [2]. Do đó, cấu trúc thu được thường hạn chế ở những pha có đối xứng đơn giản. Mặc dù, một số nghiên cứu đã được mở rộng sang hạt colloid với nhiều hình dạng khác nhau song những nghiên cứu này chủ yếu sử dụng tương tác cứng, hơn nữa hệ colloid chỉ có một thành phần [3-11].

Trong nghiên cứu có tính tiên phong, Manoharan, Elsesser và Pine [12] đã đề xuất phương pháp thực nghiệm cho phép thu được các cluster của các hạt cầu đẳng hướng kích thước micromet bằng cách sử dụng hệ hai thành phần: colloid và giọt nhũ tương hình cầu (droplet). Giọt nhũ tương ở đây đóng hai vai trò. Thứ nhất nó giữ cho hạt colloid chỉ chuyển động trên bề mặt cầu. Thứ hai nó đóng vai trò như thành phần thứ hai trong hệ, do đó cấu trúc pha cuối cùng của hệ sẽ được quyết định bởi cả tỉ phần xếp chặt của colloid và giọt nhũ tương, tỉ lệ bán kính và tỉ lệ giữa hai loại hạt. Manoharan et al. [12] thấy rằng, tất cả các cluster có cấu trúc hoàn toàn xác định và chỉ phụ thuộc vào số hạt thành phần n_c ($n_c \leq 15$) có trong cluster.

Ngày nhận bài: 6/2/2020. Ngày sửa bài: 9/3/2020. Ngày nhận đăng: 16/3/2020.

Tác giả liên hệ: Phạm Văn Hải. Địa chỉ e-mail: haipv@hnue.edu.vn

Trong nghiên cứu này, chúng tôi mở rộng nghiên cứu của Manoharan và các nghiên cứu trước đây cho hạt colloid hình cầu đẳng hướng [13-17], sang hạt colloid có dạng ellipsoid. Các hạt colloid dạng ellipsoid có vai trò quan trọng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Ví dụ, hạt colloid tự sắp xếp để tạo nên thành cấu trúc kiểu isotropic, nematic, với ứng dụng trong tinh thể lỏng. Hoặc trong lĩnh vực ‘phân tích màu’, cấu trúc của các hạt điện môi với hình dạng ellipsoid có thể tạo nên những phản hồi quang phức tạp mà không thể thu được nếu dùng các hạt điện môi hình cầu [18]. Chúng tôi hi vọng việc khai thác tính bất đối xứng hình học của hạt colloid giúp thu được nhiều kiểu cấu trúc phức tạp hơn đồng thời điều khiển được những cấu trúc này thông qua việc thay đổi giá trị của một tập hợp các tham số vật lý trong hệ. Nội dung nghiên cứu bao gồm tìm hiểu quá trình động của các hạt colloid dạng ellipsoid xảy ra như thế nào, cấu trúc cluster cuối cùng có đối xứng gì, độ ổn định và độ bền của chúng ra sao.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Mô hình và phương pháp

Xét hệ hai thành phần gồm N_c hạt colloid và N_d hạt droplet. Năng lượng toàn phần của hệ là tổng năng lượng của tương tác colloid-colloid, colloid-droplet và droplet-droplet, được viết dưới dạng

$$U = \sum_{i<j}^{N_c} \phi_{cc}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) + \sum_{i<j}^{N_d} \phi_{dd}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) + \sum_i^{N_c} \sum_j^{N_d} \phi_{cd}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|) \quad (1)$$

trong đó \mathbf{r}_i là vị trí của hạt colloid thứ i , \mathbf{R}_j là vị trí của droplet thứ j , ϕ_{cc} là thế tương tác colloid-colloid, ϕ_{cd} là thế tương tác colloid-droplet và ϕ_{dd} là thế tương tác droplet-droplet.

Để mô tả tương tác giữa các hạt colloid dạng ellipsoid chúng tôi sử dụng mô hình được đề xuất bởi Varga, Efrain và Odriozola [19]. Theo đó, hạt colloid được mô hình hóa như các ellipsoid cứng, đường kính lõi cứng dọc theo trục chính và trục phụ lần lượt là σ_{\parallel} và σ_{\perp} , trong khi đường kính lớp vỏ hút tương ứng là $\sigma_{\parallel} + \lambda_{\parallel}$ và $\sigma_{\perp} + \lambda_{\perp}$. Hai tham số không thứ nguyên $\alpha_{\parallel} > 0$ và $\alpha_{\perp} > 0$ được định nghĩa sao cho $\lambda_{\parallel} = \alpha_{\parallel} \min(\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp})$ và $\lambda_{\perp} = \alpha_{\perp} \min(\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp})$. Điều này đảm bảo lực hút có tầm tương tác ngắn cho cả ellipsoid dạng dẹt và dạng dẹt. Ưu điểm của mô hình trên là hình dạng có giếng thế hút có thể điều khiển thông qua hai tham số dị hướng α_{\parallel} và α_{\perp} . Năng lượng tương tác theo hàm của khoảng cách nối tâm r giữa hai hạt ellipsoid được viết dưới dạng

$$\phi_{cc}(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma_I \\ -\varepsilon_{SW}, & \sigma_I \leq r \leq \sigma_O \\ e^{-k(r-\sigma_O)}, & \\ \varepsilon_Y \frac{1}{r}, & r > \sigma_O \end{cases} \quad (2)$$

trong đó ε_{SW} là độ sâu của hố thế vuông và σ_I (σ_O) là khoảng cách từ tâm đến tâm giữa hai ellipsoid cho lõi bên trong (vỏ bên ngoài) khi chúng tiếp xúc. Để đơn giản, công thức gần đúng sau được dùng cho cả khoảng cách tiếp xúc bên trong (I) và bên ngoài (O).

$$\sigma_{I/O} = \frac{\sigma_{\perp, I/O}}{\sqrt{1 - \frac{\chi_{I/O}}{2} (x_{I/O}^+ + x_{I/O}^-)}} \quad (3)$$

ở đó

$$\chi_{I/O} = \frac{\sigma_{\parallel,I/O}^2 - \sigma_{\perp,I/O}^2}{\sigma_{\parallel,I/O}^2 + \sigma_{\perp,I/O}^2} \quad (4)$$

$$x_{I/O}^{\pm} = \frac{(\vec{\omega}_1 \vec{\omega}_{12} \pm \vec{\omega}_2 \vec{\omega}_{12})^2}{1 \pm \chi_{I/O} \vec{\omega}_1 \vec{\omega}_2} \quad (5)$$

và $\sigma_{\perp,I} = \sigma_{\perp}$, $\sigma_{\parallel,I} = \sigma_{\parallel}$, $\sigma_{\perp,O} = \sigma_{\perp} + \lambda_{\perp}$, $\sigma_{O} = \sigma_{\parallel} + \lambda_{\parallel}$. Ngoài ra, $x_{I/O}^{\pm}$ là một hàm phụ thuộc vào sự định hướng ($\vec{\omega}_1$ và $\vec{\omega}_2$) của các hạt và vector định hướng tâm đến tâm ($\vec{\omega}_{12}$) giữa hai ellipsoid. Lưu ý rằng $\vec{\omega}_1$, $\vec{\omega}_2$ và $\vec{\omega}_{12}$ là các vector đơn vị (xem mô tả chi tiết trong tài liệu [19]).

Trong phương trình (2), bên cạnh tương tác hút tầm ngắn, chúng tôi đưa vào tương tác đẩy tầm xa. Dạng thế đẩy được sử dụng là thế Yukawa, trong đó ε_{γ} và k lần lượt là tham số đặc trưng cho cường độ và bán kính tương tác của thế Yukawa.

Thế tương tác giữa colloid và droplet được dùng dựa trên hiệu ứng Pickering. Khi một colloid được hấp thụ trên droplet, năng lượng của hệ giảm đi một lượng γS , với γ là sức căng bề mặt tại giao diện droplet-colloid, S là diện tích tiếp xúc giữa droplet và colloid. Giá trị của S phụ thuộc vào kích thước của droplet, khoảng cách giữa colloid-droplet. Nếu đường kính của droplet σ_d lớn hơn đường kính σ_{\perp} thì năng lượng colloid-droplet là [20].

$$\phi_{cd}(r) = \begin{cases} -\gamma\pi\sigma_d h & \frac{\sigma_d - \sigma_{\perp}}{2} < r < \frac{\sigma_d + \sigma_{\perp}}{2} \\ 0 & \text{ngược lại} \end{cases} \quad (6)$$

Ngược lại nếu $\sigma_d < \sigma_c$ thì

$$\phi_{cd}(r) = \begin{cases} -\gamma\pi\sigma_d^2 & r < \frac{\sigma_{\perp} - \sigma_d}{2} \\ -\gamma\pi\sigma_d h & \frac{\sigma_c - \sigma_{\perp}}{2} < r < \frac{\sigma_{\perp} + \sigma_c}{2} \\ 0 & \text{ngược lại} \end{cases} \quad (7)$$

trong đó

$$h = \frac{(\sigma_{\perp}/2 - \sigma_d/2 + r)(\sigma_{\perp}/2 + \sigma_d/2 - r)}{2r} \quad (8)$$

là độ cao của chòm cầu tạo bởi ellipsoid và droplet và r trong phương trình (6), (7) và (8) là khoảng cách nối tâm giữa colloid và droplet. Trong mô hình này, chúng tôi bỏ qua độ biến dạng của bề mặt droplet khi ellipsoid bị hấp thụ trên bề mặt.

Tương tác droplet-droplet được lấy đơn giản là thế quả cầu cứng

$$\phi_{dd}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_d + \sigma_{\parallel} \\ 0 & \text{ngược lại} \end{cases} \quad (9)$$

với đường kính hiệu dụng $\sigma_d + \sigma_{\parallel}$ lớn hơn đường kính droplet σ_d . Điều này đảm bảo hai droplet không thể hấp thụ cùng một hạt colloid.

Mô phỏng Metropolis Monte Carlo (MC) trong hệ phân bố chính tắc NVT (N: tổng số hạt, V: thể tích, T: nhiệt độ của hệ) với 10^6 chu trình MC cho quá trình cân bằng và với 10^5 MC chu trình để lấy dữ liệu. Trong mỗi chu trình MC, tất cả các hạt đều chuyển động trung bình một lần. Các hạt droplet chuyển động tịnh tiến, trong khi các hạt colloid có thể chuyển động tịnh tiến kết hợp với chuyển động quay sao cho xác suất chấp nhận là 50%. Cấu hình ngẫu nhiên ban đầu

Cấu trúc cluster tập hợp từ các hạt colloid dạng ellipsoid

của các hạt cầu được sắp xếp trong một khối lập phương thỏa mãn điều kiện biên tuần hoàn. Các mô phỏng được thực hiện cho tổng số các hạt colloid - droplet trong khoảng từ 500 đến 1000 hạt, tương ứng với tỉ phần xếp chặt khác nhau. Để đạt được giá trị tốt nhất, ứng với mỗi bộ tham số, chúng tôi thực hiện năm mô phỏng độc lập, sau đó lấy giá trị trung bình.

Để phân tích đầy đủ các tính chất vật lý của hệ đòi hỏi phải khảo sát miền không gian tham số rất lớn. Do đó, ở đây chúng tôi giới hạn việc nghiên cứu của mình trong một số tham số đặc trưng nhất. Việc lựa chọn những tham số này dựa trên kết quả của những nghiên cứu trước [14, 15, 20]. Chi tiết về các tham số được cho trong các bảng dưới đây.

Bảng 1. Tóm tắt các tham số về thể tương tác theo cặp được sử dụng trong phương pháp mô phỏng máy tính

Giá trị vật lý	Mô tả
$\epsilon_{sw} = 9 k_B T$ $k = 10 \sigma_c^{-1}$ $r_{cut} = 2,5 \sigma_c$ $\gamma = 100 \frac{k_B T}{\sigma_l^2}$	độ sâu giếng thế chiều dài Debye nghịch đảo bán kính cắt trong mô phỏng sức căng bề mặt dầu-nước

Bảng 2. Thông số được sử dụng cho hỗn hợp droplet - colloid

Giá trị vật lý	Mô tả
$N_c = 500$ $N_d = 7 - 35$ $\eta_c = 0,01 - 0,05$ $\eta_d = 0,15$ $\sigma_l = 1$ $\sigma_d(0) = 4\sigma_l$	số lượng colloid ellipsoid số lượng droplet tập hợp khối lượng colloid tập hợp khối lượng droplet đường kính colloid đường kính droplet ban đầu

Bảng 3. Tham số được sử dụng cho mô phỏng động học Monte Carlo

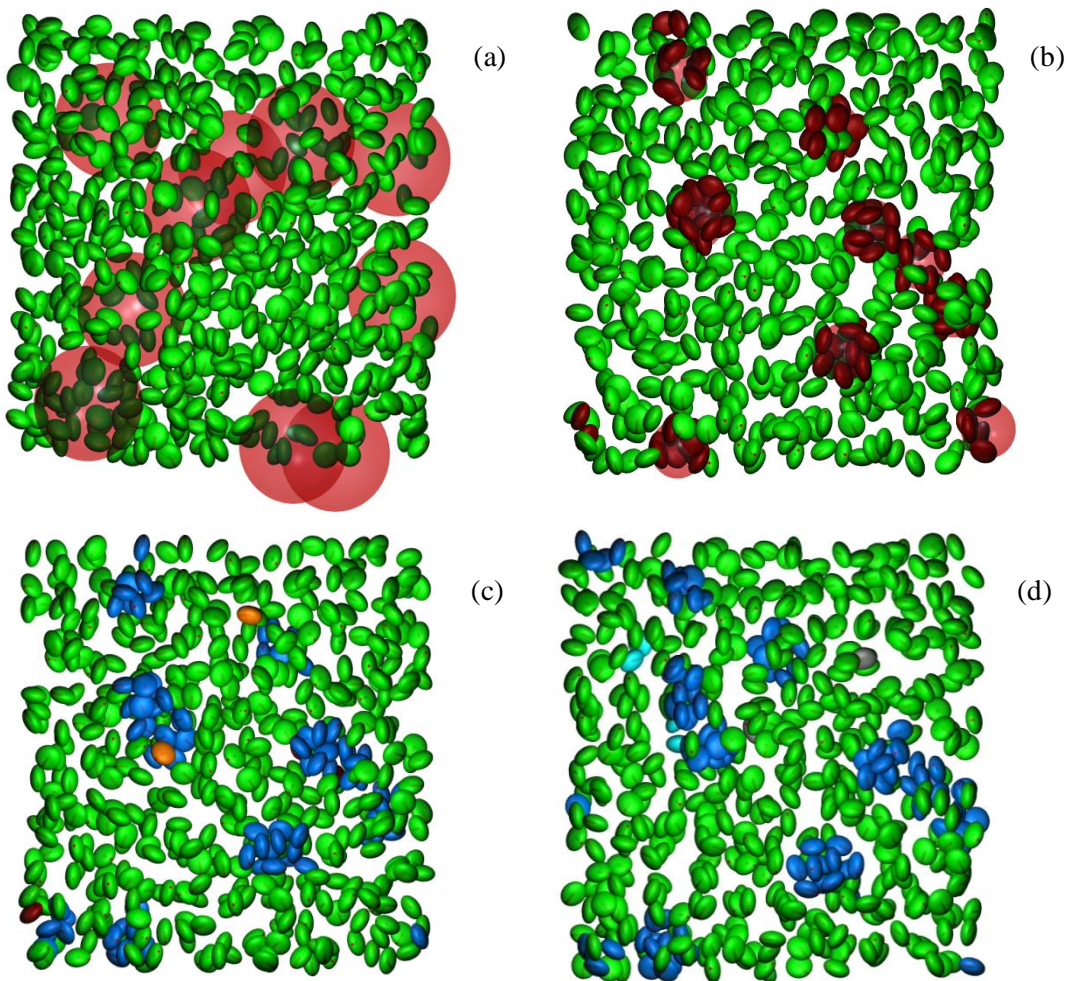
Giá trị vật lý	Mô tả
$d_c = 0,01 \sigma_c$ $r_c = 0,01 \text{rad}$ $d_d = d_c \sqrt{\sigma_l / \sigma_d}$ $n = 10^6$ $a = \frac{\sigma_d(0)}{2n}$	độ dịch chuyển thử nghiệm tối đa của colloid vòng quay thử nghiệm tối đa của colloid độ dịch chuyển thử nghiệm tối đa của droplet số chu kỳ Monte Carlo trên mỗi hạt biên độ co lại ^a

^aBiên độ co lại được chọn sao cho các giọt biến mất hoàn toàn sau $n/2$

2.2. Kết quả và thảo luận

2.2.1. Động học quá trình hình thành cluster

Hình 1 thể hiện ảnh snapshot ở bốn thời điểm khác nhau trong quá trình mô phỏng. Trạng thái ban đầu bao gồm các hạt colloid ellipsoid (màu xanh lá) và các droplet (màu hồng) kích thước lớn hơn. Ở trạng thái này, các hạt được phân tán một cách ngẫu nhiên và không có sự phủ nhau giữa bất kì hạt nào trong hệ (Hình 1a). Sau $3,25 \times 10^5$ bước MC, một số hạt colloid bị bẫy trên bề mặt droplet (hạt colloid màu đỏ thẫm trong Hình 1b). Cùng với quá trình bay hơi của droplet, các hạt colloid (bị bẫy lúc trước) buộc phải kéo lại gần nhau do tác dụng của hiệu ứng Pickering. Trong Hình 1(c), sau 5×10^5 chu kỳ MC, khi tất cả droplet hoàn toàn biến mất, các hạt colloid ở khoảng cách đủ gần để tạo nên trạng thái liên kết hay còn gọi là trạng thái trong cluster (biểu thị bằng hạt colloid màu xanh da trời). Tại thời điểm cuối mô phỏng, tức là sau 10^6 bước MC, sự hiện diện của tất cả các cluster được hình thành thông qua các droplet cho thấy sự bền vững của các cluster dưới thăng giáng nhiệt (Hình 1d).

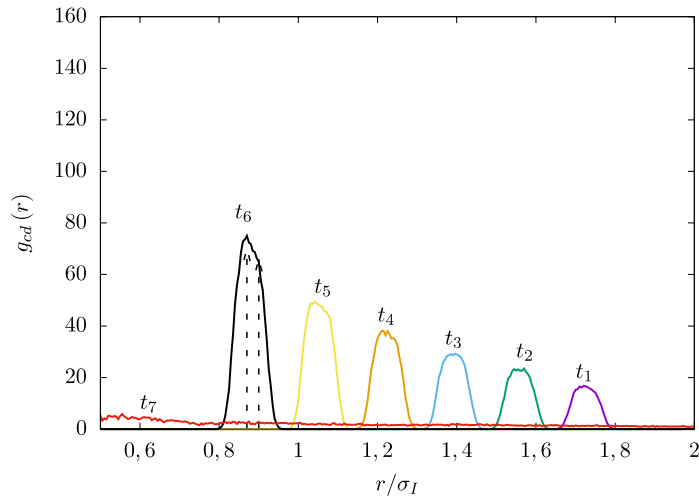


Hình 1. Ảnh snapshot trong quá trình biến đổi theo thời gian của hệ mô phỏng: (a) thời điểm ban đầu (b) sau $3,25 \times 10^5$ bước MC (c) 5×10^5 bước MC và (d) thời điểm cuối sau 10^6 bước MC

Trong Hình 1 màu sắc khác nhau của hạt colloid biểu thị trạng thái của nó: hạt màu xanh lá (hạt ở trạng thái tự do), hạt màu đỏ thẫm (hạt bị bắt trên droplet nhưng chưa hình thành liên kết), hạt màu xanh da trời (hạt bị bắt trên droplet và đã hình thành liên kết), một số hạt màu cam

và lục lam, chiếm tỉ lệ rất nhỏ (dưới 1% tổng số hạt), thuộc về những trạng thái khác (liên kết tự phát, phá vỡ liên kết).

Quá trình hình thành cluster thông qua sự bay hơi droplet được phân tích kỹ hơn bằng hàm phân bố xuyên tâm (RDF) của cặp colloid - droplet $g_{cd}(r)$ và cặp colloid - colloid $g_{cc}(r)$. Hàm phân bố $g_{dd}(r)$ giữa droplet-droplet không được đề cập vì tương tác giữa droplet-droplet chỉ là tương tác quả cầu cứng.

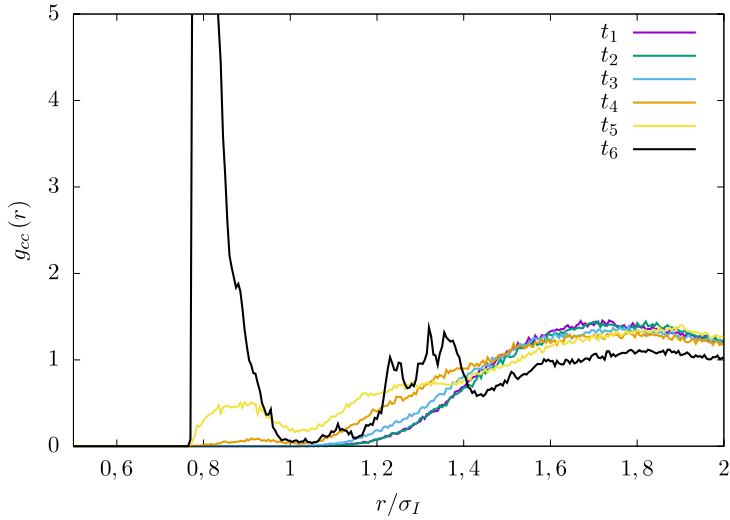


Hình 2. Hàm phân bố xuyên tâm colloid - droplet $g_{cd}(r)$ theo khoảng cách tỉ lệ r/σ_I tại các giai đoạn khác nhau của quá trình động học

Vị trí cực đại của $g_{cd}(r)$ cùng với chú giải cho t_i được cho chi tiết trong nội dung

Hình 2 mô tả hàm $g_{cd}(r)$ trong quá trình động học tại một số thời điểm khác nhau từ t_1 đến t_6 . Những thời điểm này tương ứng với số bước MC như sau: t_1 (sau 4×10^4 MC), t_2 (sau 8×10^4 MC), t_3 (sau $1,2 \times 10^5$ MC), t_4 (sau $1,4 \times 10^5$ MC), t_5 (sau $1,6 \times 10^5$ MC), t_6 (sau $1,8 \times 10^5$ MC), và t_7 (sau 5×10^5 MC). Ta thấy rằng tại mỗi thời điểm từ t_1 đến t_6 , hàm $g_{cd}(r)$ thể hiện cực đại tại một khoảng cách r/σ_I xác định. Điểm cực đại này tương ứng với tần suất (hay xác suất) tìm thấy colloid và droplet ở khoảng này là lớn nhất. Khoảng cách có xác suất cực đại này trùng với bán kính tức thời của droplet $\sigma_d(t)/2$. Theo thời gian, bán kính droplet giảm dần, do đó vị trí cực đại cũng tịnh tiến về phía trái. Bên cạnh đó, cường độ của đỉnh cũng tăng dần theo thời gian cho đến t_6 . Kết quả này hợp lý bởi trong quá trình động học, số colloid bị bẫy trên droplet có thể tăng dần và do đó cường độ đỉnh của hàm $g_{cd}(r)$ phải tăng dần. Điểm đặc biệt nữa là, khác với hàm phân bố $g_{cd}(r)$ chỉ có một đỉnh duy nhất đối với hạt đối xứng cầu [15], trong trường hợp hạt colloid dạng ellipsoid, đỉnh của hàm $g_{cd}(r)$ có thể tách thành hai đỉnh gần nhau – mỗi đỉnh tương ứng với một bán kính trục của ellipsoid (thể hiện bằng hai đường nét đứt trong Hình 2). Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ xét các ellipsoid có hai bán trục, bán trục nhỏ là $\sigma_{\perp}/2$, hai bán trục lớn còn lại có kích thước bằng nhau, bằng $\sigma_{\parallel}/2$. Cuối cùng, khi tất cả droplet biến mất tại t_7 (sau 5×10^5 MC) hàm $g_{cd}(r)$ trở nên phẳng và có độ lớn bằng không.

Hàm phân bố xuyên tâm colloid-colloid, $g_{cc}(r)$, trong quá trình động học hình thành cluster được thể hiện trong Hình 3. Ta quan sát thấy ở trạng thái khí từ thời điểm ban đầu đến thời điểm t_4 (hàm $g_{cc}(r)$ gần bằng 1 khi r lớn). Sau thời điểm t_5 hệ bắt đầu chuyển sang trạng thái lỏng (một số trật tự gần đã được quan sát tại khoảng cách r từ $0,8\sigma_I$ đến $1,0\sigma_I$). Và sau thời điểm t_6 những trật tự gần được thể hiện một cách rõ ràng, không chỉ tại khoảng cách $0,8\sigma_I - 1,0\sigma_I$ mà còn ở khoảng cách xa hơn tại $1,25\sigma_I$, $1,35\sigma_I$ và $1,38\sigma_I$. Điều đó cũng chứng minh giữa các colloid đã hình thành liên kết với xác suất lớn nhất tại khoảng cách này.



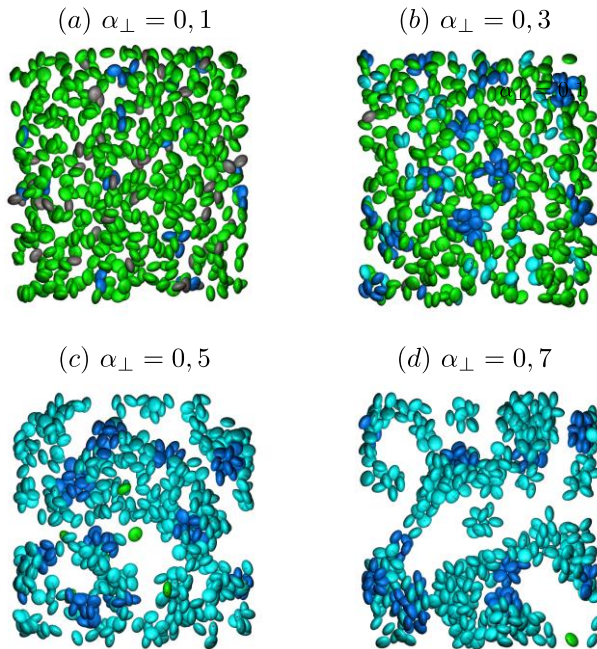
Hình 3. Hàm phân bố xuyên tâm colloid - colloid $g_{cc}(r)$ theo khoảng cách tỉ lệ r/σ_I tại các giai đoạn khác nhau của quá trình động học

Sự hình thành các liên kết trong cluster có thể quan sát rõ sau thời điểm t_6

2.2.2. Tính chất của hệ theo tham số tương tác α_{\perp} và ε_Y

Do tính chất phức tạp của hệ mô hình được khảo sát; cụ thể chỉ tính riêng phần tương tác colloid-colloid đã có 9 tham số khác nhau, lần lượt là: σ_{\parallel} , σ_{\perp} , α_{\parallel} , α_{\perp} , σ_I , σ_O , ε_{SW} , ε_Y , và k . Do đó, trong phần này chúng tôi trình bày kết quả tính chất của hệ theo hai tham số là α_{\perp} (đặc trưng cho chiều dài tương tác hút tầm ngắn) và ε_Y (đặc trưng cho cường độ tương tác đẩy tầm xa). Những tham số còn lại hoặc được đặt cố định tùy ý, hoặc được đặt theo tham khảo của những nghiên cứu trước [14, 15, 20].

*** Tính chất hệ theo tham số α_{\perp} ($\varepsilon_Y = 115k_B T$)**



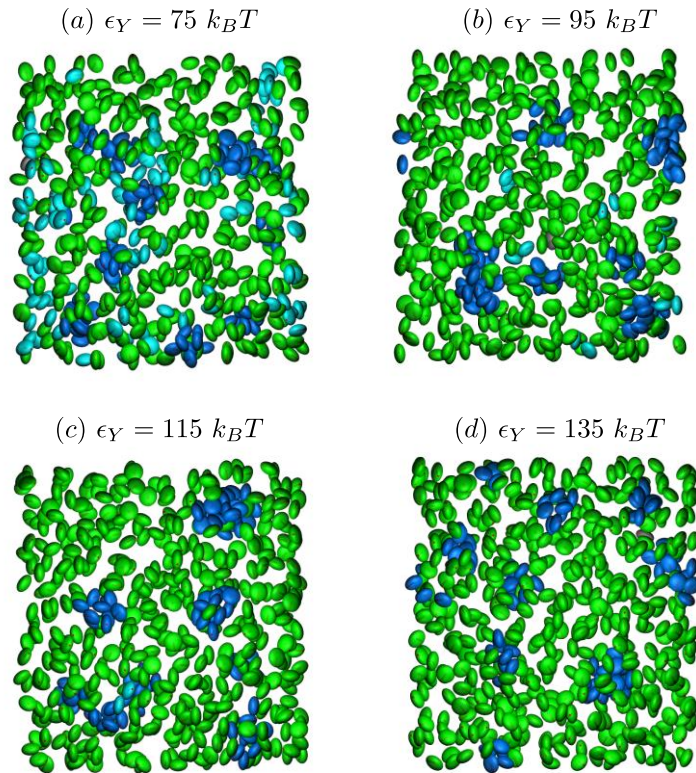
Hình 4. Sự biến đổi trạng thái của hệ theo tham số α_{\perp}

Trong Hình 4 tất cả ảnh snapshot được lấy ở thời điểm cuối của quá trình mô phỏng. Ý nghĩa màu sắc các colloid hạt được cho tương tự như Hình 1. Hạt màu xanh lá (hạt ở trạng thái tự do), hạt màu xanh da trời (hạt bị bắt trên droplet và đã hình thành liên kết). Hạt màu lục lam (hạt tạo thành liên kết với các hạt khác một cách tự phát không qua droplet). Hạt màu xám (hạt đã hình thành liên kết trước đó, nhưng sau đó đã phá vỡ trạng thái liên kết).

Hình 4 thể hiện ảnh snapshot tại giai đoạn cuối trong quá trình mô phỏng tại một số tham số α_{\perp} khác nhau. Ta nhận thấy có sự thay đổi rõ tính chất của hệ theo tham số này. Tại $\alpha_{\perp} = 0,1$ (Hình 4a) đa phần hạt colloid ở trạng thái tự do, một số hạt colloid bị bắt trên droplet đã tạo nên một số cluster. Tuy nhiên các cluster có số hạt thành phần nhỏ (chỉ từ 2 - 3 hạt thành phần). Ngoài ra những cluster này ở trạng thái không bền vững, thể hiện qua sự có mặt của nhiều hạt màu xám (hạt đã liên kết nhưng nay ở trạng thái tự do). Với với tăng α_{\perp} đến 0,3 (Hình 4b), cluster có kích thước lớn hơn và bền vững hơn. Nhưng lúc này cũng xuất hiện một số cluster tự phát (cluster hình thành không qua droplet). Đặc điểm này trở nên rõ ràng hơn khi $\alpha_{\perp} = 0,5$ (Hình 4c). Trong hệ, các colloid ở trạng thái tự do còn rất ít, thay vào đó là các cluster tự phát và cluster không tự phát. Cuối cùng tại $\alpha_{\perp} = 0,7$ (Hình 4d), những cluster này tự liên kết lại với nhau để tạo nên trạng thái gel, phù hợp với kết quả nghiên cứu trạng thái gel của hệ quả cầu cứng [21].

* **Tính chất hệ theo tham số ϵ_Y ($\alpha_{\perp} = 0,5$)**

Tương tự như phần 3.2.1, chúng tôi phân tích tính chất của hệ theo tham số ϵ_Y tại bốn giá trị khác nhau, kết quả được cho Hình 5.



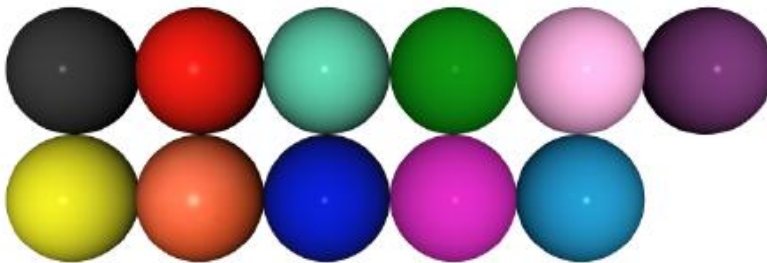
Hình 5. Trạng thái của hệ tại thời điểm cuối của quá trình mô phỏng theo hàm của tham số ϵ_Y
 Ý nghĩa màu sắc các hạt colloid cho tương tự như Hình 1

Rõ ràng trong miền tham số ε_Y mà chúng tôi lựa chọn khảo sát ở trên, tính chất của hệ thay đổi không nhiều như đối với α_{\perp} . Mặc dù vậy, ta vẫn thấy tại ε_Y thấp (dưới $75 k_B T$ - Hình 5a) trong hệ tồn tại một số lượng lớn cluster tự phát. Điều này là do lực đẩy Yukawa thấp, không đủ để ngăn cản các hạt colloid tiến lại gần nhau, từ đó hình thành lên liên kết tự phát. Khi tăng ε_Y đến $95 k_B T$, số lượng cluster tự phát giảm một cách rõ rệt (Hình 5b) và đạt dưới 1% tổng số hạt khi ε_Y lớn hơn $115 k_B T$ (Hình 5c và 5d).

Chúng tôi nhấn mạnh rằng, mục tiêu của nghiên cứu này là khảo sát một tập hợp các điều kiện để thu được các clusters có kích thước từ 2 đến 12 hạt thành phần, có cấu trúc xác định. Do đó, những cluster hình thành một cách tự phát sẽ không được xét đến; nguyên nhân thứ nhất là các cluster tự phát hoặc ở trạng thái không bền (nếu tương tác hút colloid-colloid quá yếu), hoặc dễ tự tập hợp lại để tạo nên trạng thái gel (nếu tương tác hút colloid-colloid quá mạnh). Nguyên nhân thứ hai là chỉ có các cluster hình thành qua sự bay hơi droplet mới có số hạt thành phần xác định và dễ điều khiển, chẳng hạn như bằng cách thay đổi nồng độ colloid, nồng độ droplet và kích thước ban đầu của droplet. Do đó với nhận xét này, thì hệ với tham số ε_Y lớn hơn $115 k_B T$ phù hợp với mục tiêu kể trên.

2.2.3. Cấu trúc cluster của các colloid dạng ellipsoid ($\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = 0,6$, $\alpha_{\perp} = \alpha_{\parallel} = 0,5$, $\varepsilon_Y = 115 k_B T$)

Nếu như trong cluster của các hạt colloid hình cầu, việc phân tích cấu trúc cluster có thể thực hiện trực tiếp qua số hạt thành phần N_c , và tổng số liên kết của các hạt trong cluster N_b [20]. Đối với hạt colloid dạng ellipsoid, do tính chất bất đối xứng, việc phân tích cấu trúc cluster gặp nhiều khó khăn. Do đó, ở đây, ngoài việc sử dụng hai tham số N_c và N_b , chúng tôi xác định số liên kết cho từng hạt trong cluster. Hình 6 biểu diễn số liên kết cho mỗi hạt thông qua màu sắc tương ứng của nó. Chẳng hạn, màu đen biểu thị hạt chỉ có một liên kết duy nhất với một hạt khác, màu đỏ biểu thị hạt liên kết với hai hạt khác (xem Hình 7). Chú ý rằng do diện tích xung quanh hữu hạn và liên kết giữa colloid-colloid là tương tác hút tầm ngắn, mỗi colloid chỉ có thể liên kết với một số nhỏ các colloid ở lân cận (ở đây giả thiết số liên kết tối đa tính cho mỗi colloid là 11).



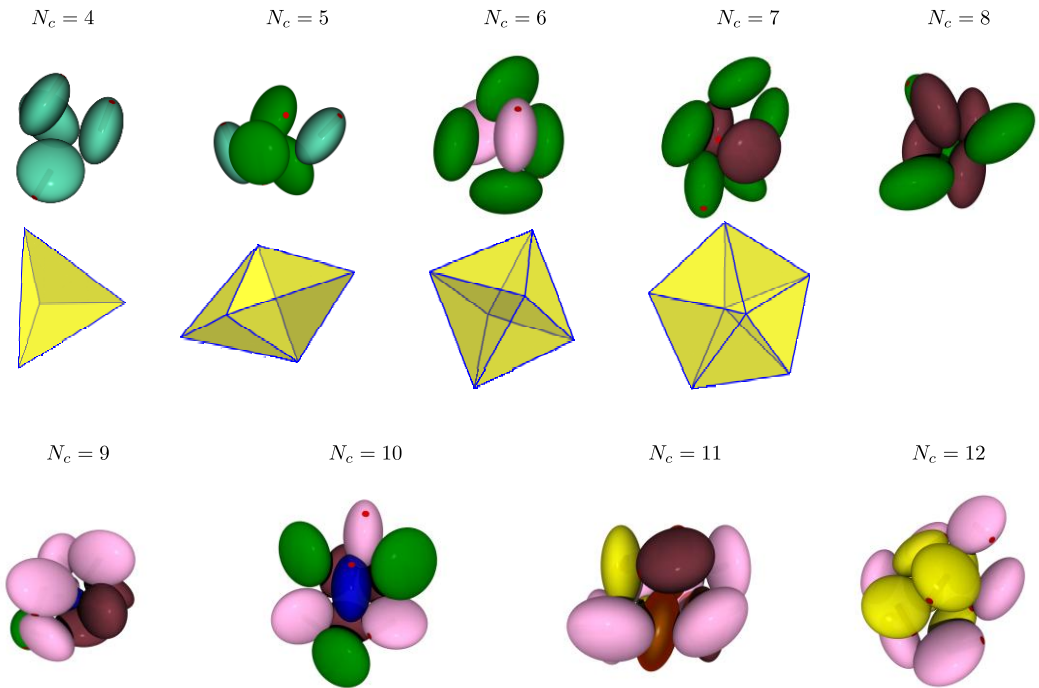
Hình 6. Các hạt colloid với màu sắc khác nhau biểu thị số liên kết của colloid đó trong cluster Theo thứ tự từ trái sang phải, từ trên xuống dưới, số liên kết lần lượt là màu đen (1 liên kết), màu đỏ (2 liên kết). Một ví dụ cấu trúc cluster trong liên kết nhìn thấy trong Hình 7.



Hình 7. Minh họa trạng thái liên kết của mỗi colloid trong cluster Hạt màu đỏ liên kết với hai hạt colloid khác, hạt màu đen chỉ ra một liên kết duy nhất với hạt colloid khác

Hình 8 biểu diễn cấu trúc của các cluster điển hình (xác suất tìm thấy lớn nhất) ứng với số hạt colloid thành phần từ $N_c = 4 - 12$. Trong thực tế, cluster với kích thước lớn hơn 12 có thể thu được bằng cách tăng mật độ hạt colloid hoặc tăng đường kính hạt droplet. Tuy nhiên, ở đây chúng tôi tập trung vào phân tích cluster có kích thước đến 12 hạt thành phần do những cấu trúc lớn hơn thường có nhiều có kiểu cấu hình ứng với cùng một số hạt trong cluster, hơn nữa việc phân tích của những cấu trúc lớn như vậy trở nên rất khó khi biểu diễn chúng bằng khối đa diện [12, 20]. Như minh họa bằng các khối đa diện tương ứng phía dưới ứng với $N_c \leq 7$, ta có $N_c = 4$ (hình tứ diện đều), $N_c = 5$ (hai hình kim tự tháp tam giác chung mặt đáy), $N_c = 6$ (hình bát diện đều), $N_c = 7$ (hai hình kim tự tháp ngũ giác chung mặt đáy). Đáng chú ý, những cấu trúc này trùng chính xác như cấu trúc cluster của các colloid dạng cầu [12, 20] hoặc colloid kiểu hai mặt (Janus) [14]. Đó là những cluster thỏa mãn điều kiện cực tiểu hóa moment bậc hai (M_2 -cluster), cực tiểu hóa thế tương tác Lennard-Jones [22], cực tiểu hóa thế tương tác Coulomb [23]. Kết quả của chúng tôi chỉ ra cấu trúc cluster với số hạt colloid thành phần nhỏ không phụ thuộc vào bản chất tương tác colloid-colloid cũng như không phụ thuộc vào hình dạng hạt.

Khi $N_c > 7$, việc phân tích cấu trúc hình học hoặc biểu diễn cluster bằng khối đa diện đều trở nên khó khăn hơn nhiều. Tuy nhiên, những cấu trúc khác nhau vẫn có thể phân biệt dựa trên số liên kết của từng colloid. Về nguyên tắc, số màu sắc trong cấu trúc càng ít thì cấu trúc đó càng có tính đối xứng cao. Ví dụ, với $N_c = 8$, một cấu hình đối xứng cao được quan sát gồm: 4 hạt (mỗi hạt có 4 liên kết) và 4 hạt còn lại (mỗi hạt có 6 liên kết). Cấu hình với $N_c = 12$, cũng thể hiện tính đối xứng cao vì chỉ có hai loại liên kết gồm: 6 hạt (mỗi hạt 7 liên kết) ở gần tâm, 6 hạt (mỗi hạt 5 liên kết) ở xa tâm. Với $N_c = 10$, cấu hình gồm: 3 hạt (mỗi hạt 5 liên kết), 3 hạt (mỗi hạt 4 liên kết), 3 hạt (mỗi hạt 6 liên kết) và 1 hạt (liên kết với 9 hạt khác). Những kiểu cấu trúc còn lại cũng đều thể hiện 3 kiểu liên kết.



Hình 8. Cấu trúc cluster điển hình quan sát được tại giai đoạn cuối của quá trình mô phỏng ứng với tham số $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = 0,6$, $\alpha_{\perp} = \alpha_{\parallel} = 0,5$, $\varepsilon_Y = 115 k_B T$