

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA KÍCH THƯỚC LÊN CẤU TRÚC HẠT NANO Al_2O_3 VÔ ĐỊNH HÌNH BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ

Nguyễn Hoàng Hưng⁽¹⁾, Hoàng Dũng⁽³⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(2) ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 24 tháng 12 năm 2007, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 29 tháng 04 năm 2008)

TÓM TẮT: Các đặc trưng cấu trúc của hạt ôxit nhôm vô định hình với kích thước 2nm, 4nm, 5nm được tiến hành khảo sát dưới điều kiện biên không tuần hoàn (non-periodic) với thể tương tác cặp Born-Mayer. Các mô hình nhận được bằng cách làm lạnh từ nhiệt độ nóng chảy dựa trên phương pháp động lực học phân tử (molecular dynamics – MD). Cấu trúc hạt ôxit nhôm vô định hình (VDH) có kích thước nano nhận được tại nhiệt độ 350K được khảo sát thông qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm (PRDFs), phân bố số phối vị và phân bố góc liên kết giữa các hạt. Kết quả nhận được cho thấy có sự ảnh hưởng của kích thước hạt lên cấu trúc của các mô hình. Mặt khác, cấu trúc phần lõi cũng như cấu trúc bề mặt của hạt cũng đã được chúng tôi tiến hành nghiên cứu trong công trình này.

1. GIỚI THIỆU

Trong nhiều năm qua, mô phỏng cấu trúc và tính chất của các loại vật liệu đã trở thành một trong những lĩnh vực được sự quan tâm và tiến hành nghiên cứu của nhiều nhóm tác giả trên thế giới. Do có những ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực mà một số loại ôxit như TiO_2 , SiO_2 , GeO_2 ... đã thu hút được nhiều sự quan tâm trong các công trình nghiên cứu. Ôxit nhôm cũng không nằm ngoài sự quan tâm đó. Trong những năm gần đây, cấu trúc và những thay đổi về cấu trúc trong Al_2O_3 ở dạng vật liệu khối đã được tiến hành khảo sát bằng mô phỏng thông qua phương pháp động lực học phân tử [1,2]. Tuy nhiên, với xu hướng phát triển của các loại vật liệu có kích thước nano, việc nghiên cứu cấu trúc của chúng có ý nghĩa hết sức quan trọng, góp phần vào những hiểu biết về tính chất của các loại vật liệu mới.

Bên cạnh các công trình mới công bố về cấu trúc của các hạt TiO_2 và $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ có kích thước nano [3,4], cũng có một vài công trình mô phỏng hạt nano ôxit nhôm [5,6] tuy nhiên chúng tôi vẫn chưa thấy có một nghiên cứu nào khảo sát và so sánh sự ảnh hưởng của kích thước hạt lên cấu trúc của hạt ôxit nhôm có kích thước nano. Do vậy, nội dung của công trình nghiên cứu này sẽ tiến hành khảo sát cấu trúc của hạt Al_2O_3 vô định hình với các kích thước hạt khác nhau bằng phương pháp động lực học phân tử khi tiến hành mô phỏng.

2. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN

Mô hình của các hạt ôxit nhôm vô định hình với kích thước nano được tiến hành khảo sát dưới điều kiện biên không tuần hoàn (non-periodic) với thể tương tác cặp Born-Mayer. Các hạt cầu có đường kính 2nm, 4nm, 5nm chứa số nguyên tử lần lượt như trong bảng 1 được xây dựng với mật độ $3,00 \text{ g/cm}^3$. Các mô hình ban đầu ở nhiệt độ 7000K sau khi tiến hành 50000 bước hồi phục được làm lạnh xuống nhiệt độ 350K dựa trên phương pháp động lực học phân tử (molecular dynamics – MD). Các bước dựng mô hình cũng như thể tương tác nội phân tử được trình bày chi tiết trong [1]. Các giá trị bán kính cắt dùng để tính phân bố góc liên kết, phân bố số phối vị được thể hiện trong bảng 2. Các giá trị bán kính cắt này là vị trí ứng với cực tiểu đầu tiên ngay sau đỉnh chính của hàm phân bố xuyên tâm tương ứng.

Bảng 1. Số nguyên tử trong các mô hình

Mô hình	N	N _{Al}	N _O
2 nm	370	148	222
4 nm	2970	1188	1782
5 nm	5800	2320	3480

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các đặc trưng cấu trúc của hệ hạt nano Al_2O_3 VĐH tại nhiệt độ 350K được khảo sát thông qua việc phân tích hàm phân bố xuyên tâm, khoảng cách trung bình nội phân tử và phân bố số phối vị. Số liệu được trình bày trong bảng 2. Để thuận tiện trong việc so sánh cấu trúc của các mô hình, chúng tôi cũng trình bày các thông số tương ứng của vật liệu khối trong bảng số liệu. Quan sát trên hình 1 và số liệu trình bày trong bảng 2, chúng tôi nhận thấy không có sự khác biệt về vị trí đỉnh đầu tiên trong hàm phân bố xuyên tâm. Các giá trị r_{ij} nhận được trong các mô hình hạt nano rất gần với các giá trị có được so với vật liệu khối và các giá trị thực nghiệm của mô hình khối. Điều này thể hiện rằng khoảng cách nội phân tử của hạt nano Al_2O_3 vô định hình không phụ thuộc vào kích thước của chúng. Tuy nhiên, độ cao của các đỉnh của hàm PRDF cho mô hình hạt nano thì cao hơn so với mô hình vật liệu khối. Tất cả các giá trị g_{ij} đều tăng khi kích thước mô hình tăng, kết quả cho thấy có sự ảnh hưởng của kích thước lên tính không đồng nhất về mặt cấu trúc trong hệ nano Al_2O_3 vô định hình.

Sự ảnh hưởng này cũng thể hiện rõ khi tiến hành khảo sát phân bố số phối vị trung bình và phân bố góc liên kết trong các mô hình nhận được. Như ta đã biết, với các kết quả trước đây khi khảo sát cấu trúc của Al_2O_3 vô định hình tồn tại dưới dạng vật liệu khối [1], đơn vị cấu trúc tồn tại chủ yếu trong hệ là cấu trúc tứ diện lệch với $Z_{\text{Al-O}} \approx 4$. Trong các mô hình nano Al_2O_3 VĐH nhận được, kết quả trên bảng 2 cho thấy giá trị Z_{ij} của tất cả các cặp đều tăng khi kích thước của mô hình tăng. Chi tiết về phân bố số phối vị cho ba mô hình có thể quan sát trên hình 2. Số phối vị trung bình cho cặp Al – O biến đổi trong khoảng từ 4,33 cho đến 4,64, các giá trị này cũng xấp xỉ so với giá trị trong mô hình khối ($Z_{12} = 4,48$). Điều này khẳng định trong mô hình nano Al_2O_3 vô định hình, cấu trúc đơn vị chiếm đa số vẫn là cấu trúc tứ diện (có 4 nguyên tử O bao xung quanh một nguyên tử Al), tuy nhiên vẫn có sự có mặt đáng kể của các cấu trúc bậc cao hơn ($Z = 5$) trong mô hình. Kết quả này tương tự như các công trình nghiên cứu cho loại vật liệu khối trước đây. Giá trị Z_{ij} thay đổi chứng tỏ có sự ảnh hưởng của kích thước lên cấu trúc của hạt. Sự ảnh hưởng này còn thể hiện khi khảo sát phân bố góc liên kết trong mô hình. Trên hình 3 thể hiện đồ thị hàm phân bố góc liên kết cho hai loại góc đặc trưng quan trọng là góc Al-O-Al, đặc trưng cho liên kết giữa hai đơn vị cấu trúc, và góc O-Al-O, đặc trưng cho sự sắp xếp bên trong của từng đơn vị cấu trúc. Kết quả cho thấy giá trị trung bình cho phân bố góc trong mô hình nano gần với các kết quả trong [8] (vào khoảng 105° cho góc O-Al-O và 115° cho góc Al-O-Al). Tuy nhiên, trên hình 3 ta có thể thấy rằng, phân bố góc trong mô hình 2nm có sự thay đổi nhiều hơn so với mô hình 4nm và 5nm. Điều này càng khẳng định ảnh hưởng của kích thước lên cấu trúc của các mô hình khảo sát.

Bảng 2. Các đặc trưng cấu trúc của nano Al_2O_3 VĐH tại $T = 350\text{K}$; r_{ij} – Vị trí đỉnh đầu tiên trong PRDF; g_{ij} – Độ cao đỉnh đầu tiên trong PRDF; Z_{ij} – Số phối vị trung bình (1 & 2 tương ứng cho Al và O)

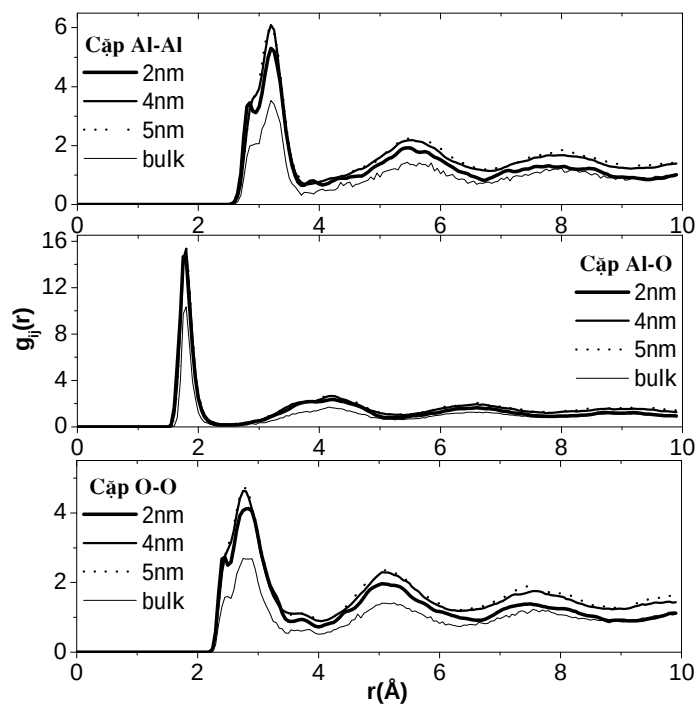
Vật liệu	r_{ij} (Å)			g_{ij}			Z_{ij}			
	1-1	1-2	2-2	1-1	1-2	2-2	1-1	1-2	2-1	2-2
2nm	3,21	1,77	2,83	5,32	15,26	4,14	6,90	4,33	2,89	10,45
4nm	3,21	1,78	2,77	6,11	15,53	4,65	7,89	4,54	3,03	11,86
5nm	3,20	1,79	2,79	6,03	15,63	4,73	8,21	4,64	3,09	12,29
Dạng khối [1]	3,22	1,78	2,81	3,33	9,13	2,64	8,37	4,48	2,98	8,84

Bảng 3. Tỷ lệ nguyên tử Al với số phối vị trung bình Z_{Al-O} tại 350K

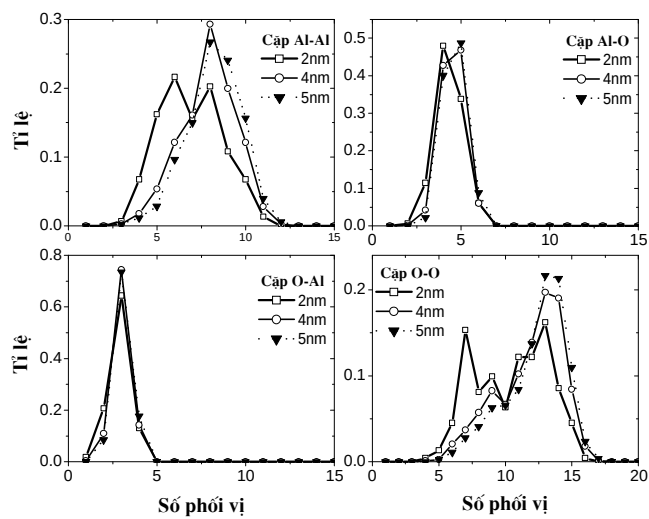
Vật liệu	Z_{Al-O}			
	3	4	5	6
2nm	0,115	0,480	0,339	0,061
4nm	0,042	0,428	0,468	0,061
5nm	0,022	0,401	0,487	0,089
Dạng khối	0,000	0,438	0,513	0,050

Bảng 4: Số phối vị trung bình tại lớp bề mặt và trong lõi của các mô hình nano Al_2O_3 VDH.

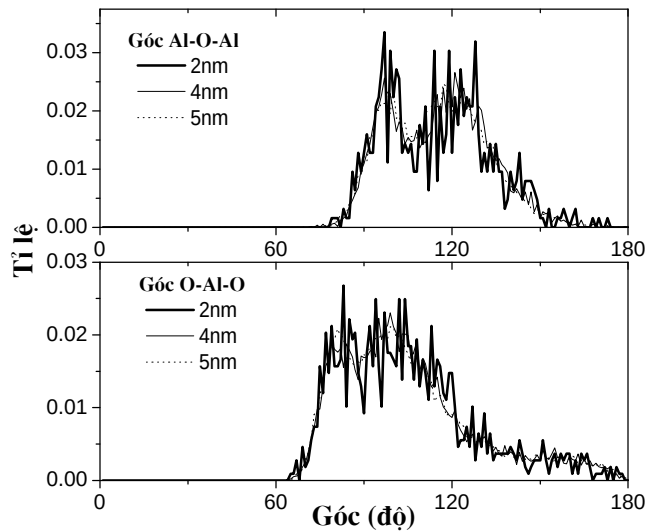
Vật liệu		Z_{Al-Al}	Z_{Al-O}	Z_{O-Al}	Z_{O-O}
2nm	Bề mặt	6,02	4,12	2,75	9,25
	Lõi	8,81	4,79	3,21	13,22
4nm	Bề mặt	6,64	4,19	2,80	9,76
	Lõi	8,73	4,78	3,19	13,36
5nm	Bề mặt	6,81	4,30	2,87	10,06
	Lõi	8,90	4,81	3,21	13,43



Hình 1: Hàm phân bố xuyên tâm của nano Al_2O_3 VDH tại 350K ở các kích thước khác nhau và mô hình vật liệu khối.



Hình 2: Phân bố số phối vị của nano Al_2O_3 VDH tại 350K ở các kích thước khác nhau.



Hình 3: Phân bố góc liên kết của nano Al_2O_3 VĐH tại 350K với ba kích thước hạt khác nhau

Như chúng ta đã biết, điểm khác biệt chủ yếu giữa vật liệu khối và vật liệu có kích thước nano là do hiệu ứng bề mặt tác động lên cấu trúc của chúng. Chúng tôi cũng đã tiến hành khảo sát và so sánh sự khác biệt trong cấu trúc của lớp bề mặt và cấu trúc phần lõi của ba mô hình 2nm, 4nm và 5nm. Kết quả về số phối vị trung bình được thể hiện trên bảng 4. Ta nhận thấy có sự khác biệt khá lớn giữa cấu trúc của lớp bề mặt (có độ dày được chọn là 3,2 Å) và phần lõi còn lại. Cho tất cả các cặp, Z_{ij} của lớp bề mặt đều nhỏ hơn phần lõi của hạt. Điều này là tất yếu vì các nguyên tử tại lớp vỏ không có đủ các số phối vị như các nguyên tử nằm trong lõi. Tuy nhiên, sự ảnh hưởng và các nguyên nhân gây ra sự khác biệt này cần phải được tiến hành nghiên cứu chi tiết hơn trong các công trình sau.

4. KẾT LUẬN

Bằng phương pháp động lực học phân tử, cấu trúc của các hạt ôxít nhôm ở trạng thái vô định hình có kích thước nano được tiến hành khảo sát. Với ba mô hình các hạt cầu có đường kính lần lượt là 2nm, 4nm, và 5nm, dựa trên kết quả mô phỏng nhận được, chúng tôi có một số nhận xét như sau:

- Thể tương tác cặp Born-Mayer với các thông số được chọn có khả năng sử dụng để mô phỏng cấu trúc của các hạt nano Al_2O_3 vô định hình.
- Cấu trúc của hạt nano Al_2O_3 vô định hình tại nhiệt độ 350K tương tự như cấu trúc của vật liệu khối đã khảo sát trong các công trình trước đây.
- Có sự ảnh hưởng của kích thước hạt lên cấu trúc của các mô hình nhận được.
- Có sự khác biệt về mặt cấu trúc của lớp bề mặt và phần lõi của hạt trong các mô hình.

SIZE EFFECTS ON STRUCTURE OF AMORPHOUS Al_2O_3
NANOPARTICLESNguyen Hoang Hung⁽¹⁾, Hoang Dzung⁽³⁾

(1) University of Natural Sciences, VNU-HCM

(2) VNU-HCM

ABSTRACT: Structural properties of spherical have been studied in a model with different size of 2nm, 4nm and 5nm under non-periodic boundary conditions with the pairwise interatomic potentials proposed by Born-Mayer. Models have been obtained by cooling from the melt via molecular dynamics (MD) simulation. Structural properties of an amorphous nanoparticle obtained at 350 K have been analyzed in details through the partial radial distribution functions (PRDFs), coordination number distributions, bond-angle distributions and interatomic distances. Calculations show that size effects on structure of amorphous Al_2O_3 nanoparticles are significant in that. Moreover, surface and core structure of a nanoparticle have been obtained and presented.

Keywords: Amorphous Al_2O_3 nanoparticles.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V. V. Hoang, *Molecular dynamics study on structure and properties of liquid and amorphous Al_2O_3* , Phys. Rev. B 70, 134204 (2004).
- [2]. Vo Van Hoang, Nguyen Hoang Hung, *Temperature – induced phase transition in simulated amorphous Al_2O_3* , Physica Status Solidi (b) 243, 416 (2006).
- [3]. Vo Van Hoang, Hoang Zung, Ngo Huynh Buu Trong, *Structural properties of amorphous TiO_2 nanoparticles*, European Physical Journal. D 44, 515 (2007).
- [4]. Nguyen Ngoc Linh, Vo Van Hoang, *Evolution of structure of liquid and amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ nanoparticles upon cooling from the melts*, Journal of Nano 2, 227 (2007).
- [5]. Saman Alavi, John W. Mintmire, and Donald L. Thompson, *Molecular Dynamics Simulations of the Oxidation of Aluminum Nanoparticles*, J. Phys. Chem. B 109, 209-214 (2005).
- [6]. Timothy Campbell, Rajiv K. Kalia, Aiichiro Nakano, and Priya Vashishta, *Dynamics of Oxidation of Aluminum Nanoclusters using Variable Charge Molecular-Dynamics Simulations on Parallel Computers*, Physical Review Letters 82, 24 (1999).
- [7]. P. Lamparter and R. Knier, *Structure of amorphous Al_2O_3* , Physica B 234, 405 (1997).
- [8]. G. Gutiérrez and B. Johansson, *Molecular Dynamics study of structural properties of amorphous Al_2O_3* , Phys. Rev. B 65, 104202 (2002).