JOURNAL OF SCIENCE OF HNUE DOI: 10.18173/2354-1059.2016-0006
Natural Sci. 2016, Vol. 61, No. 4, pp. 33-38
This paper is available online at http://stdb.hnue.edu.vn

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÊN VI CẤU TRÚC VÀ CƠ CHẾ KHUẾCH TÁN CỦA MÔ HÌNH KHỐI Fe_2O_3 BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG LỰC HỌC PHÂN TỬ

Nguyễn Trọng Dũng, Phạm Thị Huế, Nguyễn Anh Đức và Nguyễn Chính Cương

Khoa Vật lí, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt: Bài báo nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên vi cấu trúc, cơ chế khuếch tán và xác định nhiệt độ chuyển pha của mô hình khối Fe_2O_3 3000 hạt bằng phương pháp động lực học phân tử (MD) với thế tương tác cặp Born - Mayer và điều kiện biên tuần hoàn. Các mẫu Fe_2O_3 với kích thước nano ở nhiệt độ 300 K sau đó tăng nhiệt độ lên (600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K). Các mẫu này được khảo sát, phân tích thông qua hàm phân bố xuyên tâm (RDF), số phối trí, phân bố góc giữa các hạt, từ đó xác định nhiệt độ chuyển pha qua mối quan hệ giữa năng lượng và nhiệt độ. Kết quả cho thấy, có sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên vi cấu trúc và cơ chế khuếch tán của mô hình.

Từ khoá: Nhiệt độ, vi cấu trúc, cơ chế khuếch tán, nhiệt độ chuyển pha, mô hình khối Fe_2O_3.

1. Mở đầu

Hiện nay, việc nghiên cứu vi cấu trúc, cơ chế khuếch tán, nhiệt độ chuyển pha của các oxit kim loại: Al_2O_3, GeO_2, SiO_2, Fe_2O_3, [1-7] có kích thước nano đang được sự quan tâm của các nhà khoa học. Các oxit kim loại này có khả năng ứng dụng rất lớn trong các lĩnh vực như: điện tử, y học, quang học, siêu dẫn, công nghiệp gốm và thuỷ tinh. Các nghiên cứu có ý nghĩa hết sức quan trọng không những góp phần vào những hiểu biết mới về vật liệu, mà còn khẳng định khi tăng nhiệt độ dẫn đến sự chuyển pha vi cấu trúc từ trạng thái vô định hình sang trạng thái lỏng (trạng thái vô định hình là trạng thái cân bằng giả bền của vật liệu).

Các nghiên cứu hiện tại chỉ mới xem xét các yếu tố ảnh hưởng như: nhiệt độ, áp suất, số hạt, thời gian thực hiện, cơ chế khuếch tán [1-3] lên quá trình chuyển pha vi cấu trúc, cơ chế khuếch tán và nhiệt độ chuyển pha của mô hình. Ngoài ra, các kết quả này vẫn chưa ổn định được công nghệ cũng như xác định được các yếu tố ảnh hưởng cụ thể [1-3, 8, 9]. Nghiên cứu một cách chi tiết về sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên vi cấu trúc và cơ chế khuếch tán, từ đó xác định nhiệt độ chuyển pha của vật liệu đang là một đòi hỏi cấp thiết. Vì vậy, chúng tôi tiến hành nghiên cứu vấn đề trên bằng phương pháp động lực học phân tử.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Phương pháp tính toán

Ban đầu, mô hình khối Fe_2O_3 3000 hạt được gieo ngẫu nhiên trong một hình lập phương có kích thước nano. Sau đó, cho chạy 10000 bước thống kê hồi phục bằng phương pháp động lực học phân tử với thế tương tác cặp Born - Mayer có dạng (1).

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{r} + B_{ij}\exp\left(-\frac{r}{R_{ij}}\right) \quad (1)$$

Ngày nhận bài: 13/2/2015. Ngày nhận đăng: 15/3/2016.
Tác giả liên lạc: Nguyễn Trọng Dũng, địa chỉ e-mail: dungntsphn@gmail.com

trong đó: q_i, q_j là điện tích của các ion; r là khoảng cách từ nguyên tử thứ i đến nguyên tử thứ j và B_{ij}, R_{ij} là các thông số được chọn. Với mô hình Fe_2O_3 các thông số được chọn là: q_{Fe}=+3e, q_O=-2e, $B_{Fe\text{-}Fe}$ = 0 eV, $B_{Fe\text{-}O}$ = 2453 eV, $B_{O\text{-}O}$ = 1500 eV, R_{ij} = 29 pm.

Bảng 1. Số nguyên tử trong mô hình Fe_2O_3

Mô hình	N (hạt)	NFe (hạt)	NO (hạt)
Fe_2O_3	3000	1200	1800

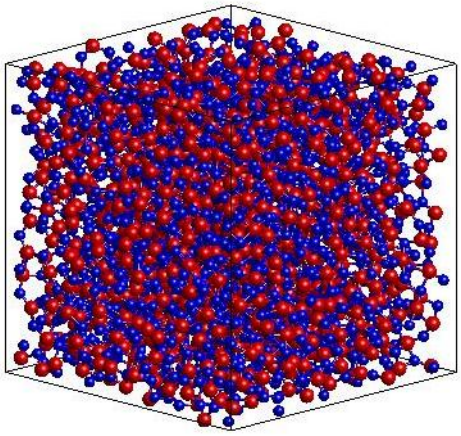
Để thu được kết quả chính xác, chúng tôi sử dụng điều kiện biên tuần hoàn nhằm bỏ qua bỏ hiệu ứng bề mặt. Ban đầu, mô hình khối Fe_2O_3 ở nhiệt độ 7000 K được hạ nhiệt độ xuống 300 K sau 20000 bước với bước dịch chuyển dT = 5 (dT là bước dịch chuyển trong mô phỏng, ứng với mỗi bước mô phỏng có độ dịch chuyển nhiệt độ 5 K). Cho mô hình chạy ổn định số hạt, thể tích và nhiệt độ (NVT) 20000 bước ở nhiệt độ 300 K để hệ đạt trạng thái ổn định, tiếp tục tăng nhiệt độ lên (600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K) sau 20000 bước với bước dịch chuyển dT = 1.

Sau khi thu được các mẫu ở nhiệt độ tương ứng, cho các mẫu chạy NVT 20000 bước để các mẫu ổn định nhiệt độ, rồi cho chạy 100000 bước ổn định số hạt, thể tích và năng lượng (NVE) cho đến khi các mẫu đạt trạng thái cân bằng. Trong quá trình nghiên cứu, các mẫu được tiến hành với cùng một điều kiện như: số hạt, thể tích, áp suất và năng lượng không đổi trong suốt quá trình thực hiện.

Kết quả được khảo sát chi tiết thông qua hàm phân bố xuyên tâm (RDF), số phối trí, năng lượng, phân bố góc và mối quan hệ giữa năng lượng và nhiệt độ (xác định nhiệt độ chuyển pha từ trạng thái vô định hình sang trạng thái lỏng).

2.2. Kết quả và thảo luận

Mô hình khối Fe_2O_3 3000 hạt ở nhiệt độ (300 K, 600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K) được mô phỏng bằng phương pháp động lực học phân tử với thế tương tác cặp Born - Mayer và điều kiện biên tuần hoàn. Kết quả hình dạng của mẫu được thể hiện như Hình 1.



Hình 1. Hình dạng mẫu Fe_2O_3 ở nhiệt độ 300 K

Hình 1 cho thấy, mẫu Fe_2O_3 ở nhiệt độ 300 K có dạng hình lập phương, có kích thước nano, có sự tồn tại của nguyên tử Fe và O (màu của nguyên tử sắt là màu đỏ, còn màu của nguyên tử oxi là màu xanh). Khi tăng nhiệt độ từ 300 K lên (600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K), kích thước của các mẫu thu được ở nhiệt độ tương ứng được thể hiện trên Bảng 2.

Bảng 2. Kích thước của mô hình Fe_2O_3 ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (K)	300	600	900	1100	1300	1600	1900	2500	3000
Kích thước (nm)	3,354	3,357	3,359	3,356	3,355	3,361	3,359	3,358	3,398

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy, kích thước mô hình Fe_2O_3 khi tăng nhiệt độ từ 300 K lên (600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K) biến đổi trong khoảng từ 3,354 nm đến

3,398 nm. Chứng tỏ, khi tăng nhiệt độ từ 300 K lên nhiệt độ 3000 K thì kích thước của các mẫu tăng. Tiếp tục phân tích các đặc trưng vi cấu trúc của các mẫu (vị trí, độ cao các đỉnh của hàm phân bố xuyên tâm), kết quả được thể hiện trên Bảng 3.

Bảng 3. Vị trí, độ cao đỉnh hàm phân bố xuyên tâm của mô hình ở các nhiệt độ khác nhau

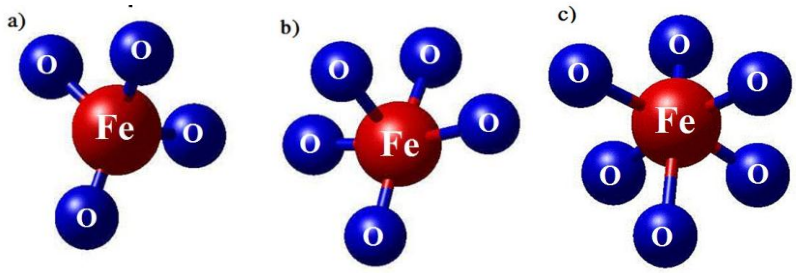
Nhiệt độ (K)	rij $(\overset{0}{A})$			gij $(\overset{0}{A})$		
	Fe-Fe	***Fe–O***	***O–O***	***Fe-Fe***	***Fe–O***	***O–O***
300	3,5	1,98	2,7	2,85	8,84	2,31
600	3,46	1,98	2,7	2,8	7,98	2,29
900	3,22	1,98	2,74	2,83	7,26	2,3
1100	3,38	1,98	2,74	2,85	6,95	2,29
1300	3,26	1,98	2,78	2,82	6,57	2,3
1600	3,28	1,98	2,78	2,8	6,15	2,26
1900	3,3	1,98	2,8	2,79	5,8	2,23
2500	3,36	1,98	2,82	2,8	5,2	2,21
3000	3,36	1,96	2,88	2,61	5,01	2,09
Thực nghiệm [1] và [8]	3,35 và 3,11	1,93 và 1,91	2,91 và 2,6			

Quan sát Bảng 3 ta thấy, mô hình Fe_2O_3 ở nhiệt độ (300 K, 600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K) có vị trí đỉnh đầu tiên của hàm phân bố xuyên tâm luôn chiếm ưu thế. Khi tăng nhiệt độ, vị trí thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm của Fe-O có giá trị không đổi và độ cao của hàm phân bố xuyên tâm có giá trị giảm dần. Điều đó chứng tỏ, khoảng cách nội phân tử của Fe-O không phụ thuộc vào nhiệt độ và mật độ các nguyên tử (phân tử) Fe-O giảm dần. Nói một cách khác, liên kết Fe-O không có trật tự xa mà luôn tồn tại trật tự gần, độ cao của hàm phân bố xuyên tâm thứ nhất ở nhiệt độ 300 K có giá trị lớn nhất, khi tăng nhiệt độ thì độ cao của hàm phân bố xuyên tâm thứ nhất có xu hướng giảm dần. Tương tự, đối với liên kết Fe-Fe, O-O thì vị trí đỉnh đầu tiên của hàm phân bố xuyên tâm Fe-Fe giảm, O-O tăng và độ cao của hàm phân bố xuyên tâm đều giảm khi tăng nhiệt độ. Điều đó cho thấy, có sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên liên kết Fe-Fe, O-O và lên tính đồng nhất về mặt vi cấu trúc trong mô hình hạt Fe_2O_3 là đáng kể. Qua quá trình khảo sát cho thấy, trong vùng nhiệt độ từ 2500 K đến 3000 K thì độ cao đỉnh thứ nhất của hàm phân bố xuyên tâm của Fe-O có xu hướng giảm mạnh nhất, tại vùng nhiệt độ này mẫu Fe_2O_3 xảy ra quá trình chuyển pha từ trạng thái vô định hình sang trạng thái lỏng. Để khẳng định sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình chuyển pha vi cấu trúc, chúng tôi phân tích số phối trí, năng lượng của mô hình ở các nhiệt độ khác nhau, kết quả được thể hiện trên Bảng 4.

Bảng 4. Số phối trí, năng lượng của mô hình ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (K)	ZTB				Năng lượng (eV
	Fe–Fe	***Fe–O***	***O–Fe***	***O–O***	
300	11,29	5,32	3,55	15,6	- 88690,3
600	11,23	5,34	3,56	15,59	- 88480,9
900	11,2	5,43	3,62	15,73	- 88276,6
1100	11,31	5,44	3,63	15,75	- 88125
1300	11,3	5,47	3,65	15,81	- 87981,9
1600	11,3	5,46	3,64	15,74	- 87767,9
1900	11,3	5,48	3,66	15,83	- 87509,9
2500	11,5	5,5	3,66	15,84	- 87025,7
3000	11	5,33	3,55	15,39	- 86433,2
Thực nghiệm [1] và [8]	13,5 và 11,44	5,25 và 5,44	4 và 3,63	12 và 9,9	

Kết quả trên Bảng 4 cho thấy, khi tăng nhiệt độ thì số phối trí trung bình, mật độ của các liên kết (Fe-Fe, O-O) giảm, của liên kết (Fe-O, O-Fe) tăng và năng lượng cuả các mẫu tăng. Khi tăng nhiệt độ lên 3000 K thì mật độ các liên kết đều giảm đột ngột, các mẫu đã chuyển sang trạng thái lỏng. Kết hợp với các kết luận trên cho thấy, khi tăng nhiệt độ thì kích thước, năng lượng của các mẫu tăng. Ngoài ra, để phân tích vi cấu trúc của các mẫu, chúng tôi còn sử dụng phương pháp trực quan hoá để nghiên cứu số đơn vị vi cấu trúc của các mẫu, kết quả được thể hiện trên Hình 2.



Hình 2. Số đơn vị cấu trúc trong mô hình Fe_2O_3

Quan sát trên Hình 2 ta thấy, trong mô hình Fe_2O_3 tồn tại chủ yếu là các đơn vị cấu trúc 4 ở Hình 2a (FeO_4, tương ứng 1 nguyên tử Fe liên kết với 4 nguyên tử O), đơn vị cấu trúc 5 ở Hình 2b (FeO_5), đơn vị cấu trúc 6 ở Hình 2c (FeO_6). Số nguyên tử có đơn vị cấu trúc trong các mẫu ở nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên Bảng 5.

Bảng 5. Số nguyên tử có đơn vị cấu trúc (4, 5, 6) của mô hình ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (K)	**300**	**600**	**900**	**1100**	**1300**	**1600**	**1900**	**2500**	**3000**
Số nguyên tử có đơn vị cấu trúc 4	417	392	428	456	416	520	516	613	833
Số nguyên tử có đơn vị cấu trúc 5	1452	1484	1457	1452	1457	1443	1407	1432	1368
Số nguyên tử có đơn vị cấu trúc 6	895	828	840	873	880	823	876	740	524
Số nguyên tử vô định hình	236	296	275	219	247	214	201	215	275

Kết quả ở Bảng 5 cho thấy, khi tăng nhiệt độ, số nguyên tử có đơn vị cấu trúc 4 tăng, số nguyên tử có đơn vị cấu trúc (5, 6) giảm, số nguyên tử vô định hình tăng chứng tỏ các mẫu có xu hướng chuyển dần sang trạng thái lỏng. Để khảo sát sự phân bố góc giữa các nguyên tử Fe và O, kết quả được thể hiện trên Bảng 6.

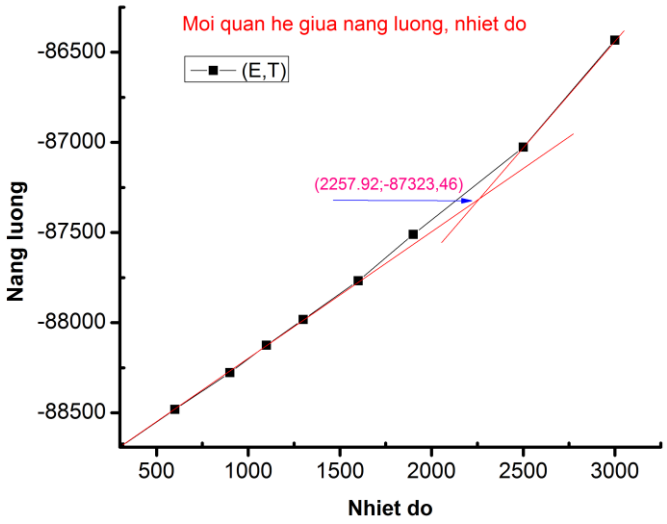
Bảng 6. Sự phân bố góc của mô hình Fe_2O_3

Nhiệt độ (K)		300	600	900	1100	1300	1600	1900	2500	3000
Phân bố góc (độ)	Fe-O-Fe	95	95	95	95	95	95	95	95	95
	O-Fe-O	75	75	75	75	75	75	75	75	75

Bảng 6 cho thấy, khi tăng nhiệt độ, sự phân bố góc Fe-O-Fe, O-Fe-O giữa các nguyên tử Fe và O không đổi. Nói cách khác, sự phân bố góc giữa các nguyên tử Fe, O không phụ thuộc vào nhiệt độ. Ngoài ra, có thể xác định được nhiệt độ chuyển pha của mô hình Fe_2O_3 thông qua kết quả trên Bảng 7 và Hình 3.

Bảng 7. Năng lượng của mô hình Fe_2O_3 ở các nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (K)	300	600	900	1100	1300	1600	1900	2500	3000
Năng lượng (eV)	- 88690,3	- 88480,9	- 88276,6	- 88125	- 87981,9	- 87767,9	- 87509,9	- 87025,7	- 86433,2



Hình 3. Nhiệt độ chuyển pha của mô hình Fe_2O_3

Quan sát Bảng 7 và Hình 3 ta thấy, khi tăng nhiệt độ, năng lượng của các mẫu giảm dần, riêng tại vùng nhiệt độ từ 1900 K đến 3000 K năng lượng của mô hình Fe_2O_3 tăng rất nhanh và xác định được nhiệt độ chuyển pha của mô hình là 2257,92 K tương ứng với mức năng lượng -87323,46 eV. Căn cứ vào các kết quả khảo sát và phân tích trên cho thấy sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên vi cấu trúc và cơ chế khuếch tán của mô hình là đáng kể.

3. Kết luận

Bằng phương pháp động lực học phân tử, sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên vi cấu trúc, cơ chế khuếch tán và xác định nhiệt độ chuyển pha của mô hình khối Fe_2O_3 3000 hạt ở nhiệt độ (300 K, 600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K, 3000 K) được tiến hành khảo sát và phân tích thu được một số kết quả sau:

- Việc lựa chọn thế tương tác cặp Born - Mayer, các thông số để mô phỏng mô hình khối Fe_2O_3 3000 hạt có kết quả phù hợp với thực nghiệm [1, 8] và kết quả khảo sát trước đây [3].
- Khi tăng nhiệt độ, kích thước, năng lượng của mô hình tăng và nhiệt độ chuyển pha của mô hình được xác định là 2257,92 K.
- Trong khoảng nhiệt độ từ 300 K đến 2257,92 K mô hình tồn tại ở trạng thái vô đình hình, có cấu trúc của vật liệu khối.
- Có sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình chuyển pha vi cấu trúc, cơ chế khuếch tán của mô hình.
- Có sự khác biệt về mặt cấu trúc của các liên kết Fe-Fe, Fe-O, O-O trong mô hình ở các nhiệt độ khác nhau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Luca Signorini, Luca Pasquini, Lorenzo Savini, Roberta Carboni, Federico Boscherini and Ennio Bonetti, 2003. *Size - dependent oxidation in iron/iron oxide core - shell nanoparticles*. Physical Review **B68**, 195423.

[2] S. M. Yusuf, M. D. Mukadama, J. M. DeTeresa, M. R. Ibarra, J. Kohlbrecher, A. Heinemann, A. Wiedenmann, 2010. *Structural and magnetic properties of amorphous iron oxide*. Physica **B405**, pp. 1202-1206.

[3] B. T. H. L. Khanh, V. V. Hoang and H. Zung, 2008. *Structural properties of amorphous Fe_2O_3 nanoparticles*. Eur. Phys. J. D, pp. 325-332.

[4] Teruo Henmi, Kazuhiko Tange, Tetsuo Mingawa and Naganori Yoshinaga, 1981. *Effect of SiO_2/Al_2O_3 ratio on the thermal reactions of allophane II infrared and X-ray powder diffraction data*. Clays and Clay Minerals, Vol. 29, No. 2, pp. 124-128.

[5] Troy K. Townsend, Erwin M. Sabio, Nigel D. Browning and Frank E. Osterloh, 2011. *Photocatalytic water oxidation with suspended alpha-Fe_2O_3 particles-effects of nano scaling*. Energy Environ. Sci., 4, pp. 4270-4275.

[6] A. M. Van Dieppen and Th. J. A. Popma, 1976. *Mossbauer effect and magnetic properties of an amorphous Pe_2O_3*. Journal de Physique Colloque C6, supplkment au no 12, Tome 37, De'cembre, pp. C6-755.

[7] Libor Machala, Radek Zboril and Aharon Gedanken, 2007. *Morphous Iron (III) Oxide*. J. Phys. Chem. B, 111, pp. 4003-4018.

[8] Luca Signorini, Luca Pasquini, Lorenzo Savini, Roberta Carboni, Federico Boscherini, and Ennio Bonetti, Angelo Giglia and Maddalena Pedio, Nicola Mahne, Stefano Nannarone, 2003. *Size-dependent oxidation in iron/iron oxide core-shell nanoparticles*. Phys. Rev. B 68, 195423.

[9] Wu Zhonghua, Guo Lin, Li Qianshu and Zhu Hesun, 1999. *Surface atomic structures of Fe_2O_3 nanoparticles coated with cetyltrimethil ammonium bromide and sodium dodecyl benzene sulphonate: an extended x-ray absorption fine-structure study*. J. Phys.: Condens. Matter 11, pp. 4961-4970.

ABSTRACT

The influence of temperature on microstructure and diffusion mechanisms of Fe_2O_3 bulk models using the molecular dynamics method

This paper looks at the influence of temperature on microstructure, diffusion mechanisms and transition temperatures of Fe_2O_3 bulk models (3000 particles) using the Molecular Dynamics method (MD) with the Born-Mayer couple-interaction potential and periodic boundary conditions. Models of nano-sized Fe_2O_3 underwent a temperature increase of 300 K to 600 K, 900 K, 1100 K, 1300 K, 1600 K, 1900 K, 2500 K and 3000 K. These models were examined and analyzed using the radial distribution function (RDF), coordination numbers and the disposition of the angle between particles. Transition temperatures were then determined by examining the relationship between the energy and temperature. The results show that temperature does influence microstructure and diffusion mechanisms of models.

***Keywords*:** Temperature, microstructure, diffusion mechanisms, transition temperature, Fe_2O_3 bulk model.