

TỪ TÍNH CỦA CÁC HỆ A/Ag CÓ KÍCH THƯỚC NANÔMÉT (A=Fe, Co và Ni)

Ngô Thị Thuận¹, Phạm Hương Thảo²

(1) Trường Đại học Y Dược – Đại học Huế

(2) Trường Đại học Sư phạm – Đại học Huế

Tóm tắt

Trong bài báo này chúng tôi mô phỏng các hệ vật liệu A/Ag có kích thước nanômét (A=Fe, Co và Ni) bằng lý thuyết phiếm hàm mật độ với code Dmol3 để tính toán mômen từ, hằng số mạng và năng lượng liên kết của các hệ 3 chiều (hệ khối), 2 chiều (màng mỏng), 1 chiều (chuỗi) và 0 chiều (đám hạt nanô) và từ đó so sánh với các kết quả của các hệ vật liệu nguyên chất ở cùng kích thước. Các kết quả chỉ ra ảnh hưởng quan trọng của kích thước nanômét lên các tính chất của hệ và sự xuất hiện từ tính trong các nút Ag khi pha tạp với Fe, Co và Ni. Các vật liệu có kích thước nanômét cấu thành từ hai kim loại có các tính chất đặc biệt thú vị, có nhiều tiềm năng ứng dụng to lớn trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là các ứng dụng nổi bật trong lĩnh vực y – sinh học.
Từ khóa: vật liệu nanô, vật liệu nanô hai kim loại, lý thuyết phiếm hàm mật độ

Abstract

MAGNETIC PROPERTIES OF NANO-SIZED A/Ag (A=Fe, Ni and Co) SYSTEMS

Ngô Thị Thuận¹, Phạm Hương Thảo²

(1) Hue University of Medicine and Pharmacy

(2) Hue University of Education

In this paper, we simulate the A/Ag (A=Fe, Co and Ni) bimetallic nanomaterials using Density Functional Theory (DFT) with Dmol3 code to calculate magnetic moments, lattice constants and binding energies of various systems which include three-dimensional (bulk), two-dimensional (thin film), one dimensional (chain) and zero dimensional (nanoparticle) systems and compare the findings with the ones of the pure materials of the same size. The results show important influences of the nanometer size on the properties of the systems and the magnetic appearance of Ag nodes when doped with Fe, Co and Ni. The bimetallic nanomaterials have numerous interesting properties and potentials for important applications in various fields, especially stand-out applications in biomedicine.

Key words: nanomaterial, bimetallic nanomaterial, Density Functional Theory

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Khoa học ngày càng phát triển, đồng nghĩa với việc ngày càng có nhiều nghiên cứu ứng dụng vào thực tiễn, làm tăng chất lượng cuộc sống con người. Công nghệ nanô là một bước đột phá lớn, giúp con người thực hiện được những điều mà trước đây không thể khám phá được vì sự tiếp cận bị hạn chế. Vật liệu nanô từ là một nhánh nghiên cứu rất được quan tâm trong thời gian gần đây vì sự cộng hưởng của 2 đặc điểm: kích thước nanô và từ tính của các vật liệu. Chính nhờ những đặc điểm nổi bật này mà vật liệu nanô từ đang có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Hiện nay, vật liệu nanô từ đang hướng tới các ứng dụng trong nông nghiệp, thực phẩm, y-sinh học, phát hiện và chẩn đoán bệnh sớm, phục vụ cho phòng và chữa bệnh [1].

Các vật liệu kim loại là một trong những vật liệu quan trọng nhất trong quá trình xây dựng nên một xã hội hiện đại, từ kiến trúc, vận tải, kỹ thuật điện, khoa học và kỹ thuật thông tin tới các ứng dụng trong y – sinh học [2], [3]. Khi được so sánh với vật liệu khối tương ứng có sức bền cơ học cao, dễ uốn và các tính chất điện – từ, các vật liệu nanô (NMs - Nanomaterials) kim loại biểu hiện các đặc tính vật lý và hóa học nổi bật do chúng sở hữu các hiệu ứng kích thước, hiệu ứng bề mặt và do đó là các hiệu ứng lượng tử không thể có trong các vật liệu khối. Hạt nanô từ tính có các ứng dụng cả ngoài cơ thể và trong cơ thể như: xác định và chiết tách tế bào, enzyme, ADN bằng phương pháp từ cho các nghiên cứu bên ngoài cơ thể; đánh dấu, truyền và phân phối thuốc đến tận mô tế bào, tăng thân nhiệt cục

Địa chỉ liên hệ: Ngô Thị Thuận; email: ray.ntt89@gmail.com

Ngày nhận bài: 17/12/2017; Ngày đồng ý đăng: 7/1/2018; Ngày xuất bản: 18/1/2018

bộ ở các mô tế bào đã xác định để tiêu diệt các tế bào ung thư, tăng tính tương phản cho ảnh cộng hưởng từ bên trong cơ thể [8].

Các vật liệu nano cấu thành từ hai kim loại (Bimetallic Nanomaterials – BMNs) thu hút nhiều sự chú ý khi được so sánh với các vật liệu đơn kim loại trong cả hai mảng kĩ thuật và khoa học bởi vì BMNs biểu hiện nhiều tính chất nổi bật hơn do sự giảm về mặt kích thước, sự gia tăng diện tích bề mặt và sự kết hợp đặc tính của 2 loại kim loại, bằng cách thay đổi thành phần và cấu trúc của BMNs ta có thể đạt được các tính chất vật lý và hóa học phù hợp [11], [12]. Việc thiết kế nên một loại vật liệu nano mới đa chức năng kết hợp hai kim loại từ và kim loại quý để khám phá ra các tính chất từ hoặc các đặc tính xúc tác và các nghiên cứu sâu hơn về mối liên hệ giữa các tính chất đó với kích thước, các thành phần và các cấu trúc của các NMs hai kim loại có một ý nghĩa khoa học to lớn. Tuy nhiên, việc chế tạo và nghiên cứu thực nghiệm các hệ BNMs là rất khó, đòi hỏi phải có các trang thiết bị máy móc hiện đại và công nghệ tiên tiến, vì vậy mô phỏng các hệ này để nghiên cứu các tính chất của chúng là vô cùng cần thiết. Trong bài báo này, chúng tôi mô phỏng các hệ BNMs A/Ag (A=Fe, Co, Ni) từ 2 chiều đến 0 chiều để nghiên cứu từ tính của các hệ sử dụng lý thuyết phiếm hàm mật độ (DFT – Density Functional Theory) với code Dmol3. Lý thuyết DFT là một phương pháp nghiên cứu hiện đại và hiện nay đang là một công cụ cho nhiều vấn đề mô phỏng vật liệu được sử dụng một cách rộng rãi trên toàn thế giới trong nhiều lĩnh vực như hóa học, vật lý, vật liệu, lý sinh và nhiều ngành khác [7].

- Mô hình đám nguyên tử (vật liệu 0 chiều - cluster) Ag_n với $n=1-7$ nguyên tử được chỉ ra trong hình 1f. Đối với trường hợp cluster A/ Ag_{n-1} ($n=3-7$) pha tạp, chúng tôi thay thế 1 nguyên tử Ag bởi các kim loại chuyển tiếp Fe hoặc Co hoặc Ni.

2. MÔ HÌNH NGHIÊN CỨU

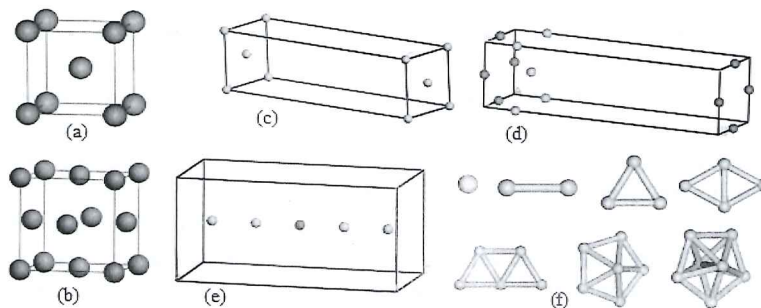
Các hệ A/Ag (A=Fe, Co và Ni) được xây dựng như sau:

- Trước tiên để có cơ sở so sánh, chúng tôi mô phỏng các hệ khối (vật liệu 3 chiều). Dựa vào tính tuần hoàn của mạng tinh thể, chúng tôi chỉ xây dựng một ô cơ sở của tinh thể khối với cấu trúc lập phương tâm khối (bcc) đối với Fe, lập phương tâm mặt (fcc) đối với Co, Ni và Ag (xem hình 1a,b).

- Các màng mỏng (vật liệu 2 chiều) ở trường hợp nguyên chất được xây dựng bằng cách lặp đi lặp lại một cách tuần hoàn các lớp nguyên tử được cách biệt nhau bởi một khe chân không theo hướng z. Bề rộng

của khe chân không phải đủ lớn ($\approx 15\text{\AA}$) để gián đoạn hàm sóng nguyên tử, phá vỡ đối xứng tinh thể và tránh sự tương tác giữa các lớp vật liệu dọc theo hướng z (xem hình 1c). Cũng tương tự như vậy, chúng tôi xây dựng màng mỏng pha tạp như sau: cắt bề mặt (001) với bề dày 2 lớp nguyên tử từ dạng khối của kim loại Ag, sau thay thế lớp nguyên tử Ag trên cùng bởi lớp nguyên tử kim loại 3d (Fe, Co và Ni) (hình 1d).

- Mô hình chuỗi đơn nguyên tử (vật liệu 1 chiều) được hình thành bằng cách xây dựng một ô đơn vị gồm 1 nguyên tử Ag, trong đó vị trí của nguyên tử Ag được xác định theo tọa độ (0.5, 0.5, 0.5) và một lớp chân không $10\text{\AA}$ được áp dụng vào trục x và trục y để gián đoạn hàm sóng nguyên tử và để phá vỡ đối xứng tinh thể dọc theo hướng x và y. Việc lặp đi lặp lại nguyên tử chỉ được thực hiện theo hướng z. Tương tự với trường hợp pha tạp để có được chuỗi A/Ag, chúng tôi xây dựng 1 chuỗi bao gồm 3, 4 và 5 nguyên tử Ag trong mỗi ô đơn vị, sau đó chúng tôi thay một nguyên tử Ag ở vị trí trung tâm bởi Fe hoặc Co hoặc Ni (hình 1e).



Hình 1. Mô hình (a) một ô cơ sở của cấu trúc tinh thể Fe (lập phương tâm khối - bcc) dạng khối; (b) một ô cơ sở của cấu trúc tinh thể Ni (lập phương tâm mặt - fcc) dạng khối; (c) một ô cơ sở của cấu trúc màng mỏng đơn lớp Ag(001); (d) một ô cơ sở của cấu trúc màng mỏng 2 lớp Fe/Ag(001); (e) một ô cơ sở $CoAg_4$ của cấu trúc 1 chiều; (f) đám nguyên tử Ag_n (với $n=1-7$)

Lý thuyết DFT được sử dụng với chương trình tính toán Dmol3. Quá trình cực tiểu hóa cấu hình các hệ được thực hiện với phiếm hàm tương quan trao đổi được lựa chọn là GGA/PW91 cho tất cả các trường hợp. Để đưa vào các tính chất từ của hệ (pha sắt từ và phản sắt từ), các tính toán được thực hiện sử dụng các orbital khác nhau cho các spin khác nhau, được biết như “spin-unrestricted” và các tính toán không có sự phân cực spin (non-spin-polarized) cho pha không từ tính. Cấu trúc điện tử được phân tích theo các hình vẽ biểu thị mật độ trạng thái (mật độ trạng thái - DOS) của các điện tử.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của hiệu ứng kích thước và hiệu ứng bề mặt lên từ tính của các hệ

Khi vật liệu có kích thước nanômét, tính chất của các nguyên tử ở bề mặt cấu trúc hoặc bề mặt tiếp xúc giữa các phần của cấu trúc đóng một vai trò rất quan trọng. Hơn thế nữa, do sự khác biệt về tính đối xứng của cấu trúc, số các nguyên tử lân cận và tương tác trao đổi giữa các hạt hoặc các lớp từ tính khác nhau cũng là nguyên nhân

của nhiều hiện tượng vật lý thú vị trong các NMs.

Bảng 1 chỉ ra mômen từ của các hệ với cấu trúc thay đổi từ 3 chiều tới 0 chiều. Dựa vào bảng 1 có thể thấy là đối với các trường hợp Fe, Co và Ni, mômen từ tăng khi số chiều giảm, đó là bởi vì khi số chiều giảm thì số tọa độ Z_n (hay số các nguyên tử lân cận) của mỗi nguyên tử sẽ giảm tương ứng, do đó các trạng thái d của một kim loại chuyển tiếp có ít sự bao phủ với các nút lân cận hơn so với khi chúng ở sâu trong vật liệu khối, dẫn đến làm giảm vùng 3d, vì vậy tiêu chuẩn Stoner [8] sẽ tăng lên và làm tăng mômen từ của các nguyên tử trong các hệ thấp chiều. Kết quả này của chúng tôi hoàn toàn phù hợp với các kết quả được chỉ ra trong các tài liệu tham khảo [8], [9]. Riêng đối với trường hợp Ag, các hệ 3 chiều – 1 chiều đều ở trạng thái thuận từ, chỉ có trường hợp 0 chiều (ở đây là 1 nguyên tử cô lập) có xuất hiện mômen từ khác 0 và khá lớn. Các hệ thấp chiều đơn giản nhất là các nguyên tử cô lập, trong các hệ này mômen từ được mô tả bởi quy tắc Hund [8], các nguyên tử cô lập không có các hạt lân cận, do đó hầu như tất cả các nguyên tử kim loại chuyển tiếp đều có mômen từ lớn.

Bảng 1. Mômen từ của các hệ với cấu trúc thay đổi từ 3 chiều tới 0 chiều

Loại vật liệu	Mômen từ (μ_B)			
	Khối (3 chiều)	1 ML (001) (2 chiều)	Chuỗi tuyến tính (1 chiều)	1 nguyên tử (0 chiều)
Fe	2,151	3,089	3,202	4,000
Co	1,629	1,959	2,201	2,998
Ni	0,618	0,918	1,660	1,996
Ag	0	0	0	0,854

Để chỉ rõ hơn các kết quả trên, chúng tôi đưa ra các hình vẽ 2(a) và 2(b) mô tả mật độ trạng thái (DOS – Density of State) của các hệ Fe 3 chiều và hệ Fe 1 chiều. DOS trong vùng giá trị của hệ khối và hệ chuỗi hoàn toàn bất đối xứng. DOS bất đối xứng được tạo ra do sự lai hoá d - d. Tuy nhiên trong hệ 1 chiều sự bất đối xứng cao hơn so với trong hệ khối, đó là bởi vì mômen từ của hệ tăng khi số chiều giảm. Mômen từ là kết quả của sự bất đối xứng của mật độ trạng thái ứng với các

điện tử có spin $\uparrow$ (alpha) và mật độ trạng thái của các điện tử có spin $\downarrow$ (beta). Hơn thế nữa, chúng tôi cũng xét đến cấu trúc vùng năng lượng của các hệ. Các kết quả chỉ ra là trong cấu trúc vùng năng lượng các loại vật liệu đều không tồn tại khe năng lượng. Như vậy khi được xây dựng dưới dạng các hệ thấp chiều có kích thước nanômét các hệ vẫn giữ nguyên đặc tính kim loại và có thể nổi trội hơn do các hiệu ứng kích thước và hiệu ứng bề mặt.

A/Ag ₄	2,79277/2,85332	2,65549/2,75942	2,63486/2,65871	2,60328/2,64735
A/Ag ₅	2,77865	2,66005	2,60751	2,58358
A/Ag ₆	2,89660	2,75371	2,69562	2,62433

3.2.4. Thảo luận

Dựa vào các kết quả được chỉ ra cho các vật liệu từ 2 chiều đến 0 chiều trong các bảng 1 – bảng 4, chúng tôi có một số nhận xét như sau:

i. So sánh với mômen từ của trường hợp không pha tạp với trường hợp pha tạp ta có thể thấy mômen từ của các nguyên tử trong trường hợp pha tạp đã thay đổi, đó là do một trong các nguyên nhân sau:

- Hiệu ứng của hằng số mạng (hoặc khoảng cách giữa các nguyên tử) nhỏ hơn lên các chất sắt từ mạnh. Sự giảm của hằng số mạng (hoặc khoảng cách giữa các nguyên tử) đã dẫn tới các trạng thái sp lai hóa mạnh hơn với vùng 3d, do đó hình thành các trạng thái trên mức Fermi và dẫn tới làm giảm mật độ trạng thái quanh mức Fermi và do đó làm giảm mômen từ.

- Mặc khác thông qua bảng 2 – bảng 4 cũng có thể thấy là chính tương tác trao đổi của các nguyên tử Fe, Co và Ni với các nguyên tử Ag đã làm giảm các mômen từ của các kim loại 3d so với trường hợp không pha tạp. Đó là bởi vì sự lai hóa của các điện tử 3d với các điện tử 5sp của lớp nền Ag, do đó mở rộng vùng d và làm giảm từ tính và đây cũng là nguyên nhân gây ra mômen từ ở các nút Ag (cần chú ý là khi ở dạng không pha tạp Ag không có từ tính, ngoại trừ trường hợp 1 nguyên tử Ag cô lập).

- Do sự lệch mạng quá lớn giữa kim loại 3d và kim loại Ag.

Tùy vào mỗi loại vật liệu mà mỗi hiệu ứng do các nguyên nhân trên gây ra là mạnh hay yếu do đó dẫn tới mômen từ của các trường hợp có lớp nền Ag thay đổi so với trường hợp không có Ag.

ii. Dựa vào các kết quả của các bảng 3 và bảng 4 có thể thấy khi pha tạp Fe, Co và Ni vào các hệ Ag thấp chiều, xuất hiện mômen từ trong các nguyên tử Ag, đồng thời năng lượng liên kết của hệ cũng được tăng lên so với trường hợp không pha tạp, với trường hợp pha tạp Ni năng lượng liên kết là lớn nhất. Như vậy khi pha tạp Fe, Co và Ni, trong các hệ xuất hiện từ tính và lúc này hệ rất khó bị phá vỡ (so với khi không pha tạp) bởi các tác động từ môi

trường xung quanh.

Như vậy, các vật liệu nano cấu thành từ Ag và kim loại chuyển tiếp Fe, Co và Ni, đặc biệt là các cluster đều biểu hiện từ tính rất mạnh và có năng lượng liên kết lớn, đây là một trong các yêu cầu quan trọng để vật liệu có thể được ứng dụng trong y – sinh học, theo [8] muốn vậy các hạt nano phải là các vật liệu không độc, có kích thước đủ nhỏ để có thể tham gia vào chuyển động tuần hoàn trong cơ thể và tránh tắc nghẽn mạch, bên cạnh đó, các hạt nano cũng phải có từ độ lớn sao cho di chuyển của chúng trong máu có thể điều chỉnh được bằng từ trường. Các yếu tố quan trọng xác định sự tương thích sinh học và tính độc của các vật liệu này trước hết là các thành phần có bản chất hướng ứng về mặt từ tính như Fe, Ni, Co, tuy nhiên Ni và Co lại rất độc, dễ bị oxy hóa nên ít được quan tâm.

4. KẾT LUẬN

Trong bài báo này, bằng lý thuyết DFT với code Dmol3 chúng tôi đã mô phỏng các hệ A/Ag với A=Fe, Co, Ni có kích thước nanômét từ 2 chiều tới 0 chiều để nghiên cứu từ tính của các hệ. Các kết quả chỉ ra là khi kích thước của hệ giảm theo 1 chiều, 2 chiều và 3 chiều thì do hiệu ứng kích thước và hiệu ứng bề mặt mà từ tính của hệ được tăng cường. Việc kết hợp giữa kim loại quý Ag có tính kháng khuẩn và đặc tính bề mặt nổi trội với các kim loại có từ tính mạnh đã tạo ra một vật liệu một loại vật liệu mới kết hợp các đặc tính của cả hai loại kim loại này, đặc biệt các cluster Fe/Ag có thể có các ứng dụng đầy tiềm năng trong y – sinh học và nhiều lĩnh vực khác trong tương lai. Tuy nhiên do những hạn chế về cơ sở vật chất mà trong bài báo này chúng tôi mới dừng lại ở việc nghiên cứu từ tính của các hệ có kích thước rất nhỏ, vì vậy trong thời gian tới các tính chất nhiệt động lực học, tính chất bề mặt và tăng kích thước của các vật liệu trong giới hạn nanômét cần được nghiên cứu để có thể thấy rõ hơn các tính chất nổi trội của các hợp chất BMNs.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Debasis Bagchi, Manashi Bagchi, Hiroyoshi Moriyama, Fereidoon Shahidi (2013), *Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd.
- [2] K. Lu (2010), "The future of metals", Science, 328

(5976), 319-320.

- [3] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards (2000), "Metal nanoparticles and their assemblies", Chemical Society Reviews, 29, 27-35.
- [4] S. Link, Z.L. Wang, M.A. El-Sayed (1999), "Alloy

formation of gold–silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition”, *Journal of Physical Chemistry B*, 103(18), 3529-3533.

[5] S.A. Chambers, Y.K. Yoo (2003), “New materials for spintronics”, *MRS Bulletin*, 28(10), 706-710.

[6] <https://suckhoe.vnexpress.net/tin-tuc/suc-khoe/cong-dung-cua-bac-voi-suc-khoe-it-nguoi-biet-3579166.html>.

[7] Henrik G. Bohr. (2009), *Handbook of Molecular Biophysics. Methods and Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

[8] Nguyễn Hữu Đức (2008), *Vật liệu từ cấu trúc nano và điện tử học spin*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

[9] Freeman A.J., Wang D. and Krakauer H. (1982), “Magnetism of surfaces and interfaces”, *Journal of Applied Physics*, 53, 1997-20001.

[10] Ferrando R, Jellinek J, Johnston RL (2008), “Nanoclusters: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles”, *Chemical Reviews*, 108(3), 845-910.

[11] Zhang, W. X. (2003), “Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview”, *Journal of Nanoparticle Research*, 5, 323-332.

[12] J. Tanori, N. Duxin, C. Petit, I. Lisiecki, P. Veillet, M.P. Pileni (1995), “Synthesis of nanosize metallic and alloyed particles in ordered phases”, *Colloid and Polymer Science*, 273(9), 886–892.