



## بررسی رفتار واکنش مخلوط نانوترمیت Al/NiO با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی

منوچهر فتح الهی<sup>۱</sup>، حسین عزیزی توپکانلو<sup>۲\*</sup>

<sup>۱</sup>پژوهشکده مواد پرانرژی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

<sup>۲</sup>گروه شیمی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۷/۰۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۸/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۹/۱۹

### چکیده

واکنش حرارتی بین مخلوط فلز آلومینیوم با اکسید نیکل به منظور بدست آوردن دمای انجام واکنش، مکانیسم واکنش و سرعت نفوذ اکسیژن در ساختار آلومینیوم با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی انجام و با استفاده از نرم افزار LAMMPS مورد بررسی قرار گرفت. برای مدل کردن برهمکنش های بین اتم ها از میدان نیرو Reaxff استفاده شد. جعبه شبیه سازی با ابعاد نانو در نظر گرفته شد. شبیه سازی در دماهای ۵۰۰، ۹۰۰، ۱۱۰۰، ۱۲۰۰ و ۱۴۰۰ کلون در هنگرد NVE انجام شد. نتایج حاصل از شبیه سازی مولکولی، دمای واکنش را برای ترکیب فلز آلومینیوم با اکسید نیکل مقدار ۱۱۴۱ K پیش بینی می کند که هم خوانی بسیار خوبی با مقدار آزمایشگاهی یعنی ۱۱۴۸/۸ K دارد. همچنین نتایج بررسی فرآیند نشان می دهد که جابجایی اتم آلومینیوم کمتر از اتم های اکسیژن و نیکل است و در طی واکنش، اتم های اکسیژن با ضریب نفوذ تقریباً  $m^2 s^{-1}$   $4/84 \times 10^{-8}$  به داخل ساختار آلومینیوم مذاب نفوذ می کند تا ساختار پایدار اکسید آلومینیوم را تشکیل دهد. همچنین نتایج شبیه سازی نشان می دهد که با افزایش دما مقدار ضریب نفوذ اکسیژن افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: واکنش ترمیت، سیستم Al/NiO، شبیه سازی دینامیک مولکولی، میدان نیرو Reaxff.

### ۱. مقدمه

مواد واکنش پذیر، جامدهایی هستند که امکان منفجر شدن آنها در حالت عادی وجود ندارد، ولی اگر در معرض گرما، اصطکاک یا ضربه قرار گیرد، واکنش اکسایش-کاهش اتفاق می افتد و بسته به نوع مواد واکنش دهنده قادر به آزاد کردن مقدار زیادی از انرژی ترمودینامیکی با

\*عهده دار مکاتبات: حسین عزیزی توپکانلو

نشانی: گروه شیمی، دانشگاه نیشابور، نیشابور، ایران

تلفن: ۰۹۱۲۴۷۳۰۸۷۱ پست الکترونیک: E-mail: ho\_azizi60@yahoo.com

سرعت بالا هستند. این مواد می توانند انرژی ای را بوجود آورند که فراتر از انرژی تولید شده توسط مواد منفجره ی متداول می باشد و این امکان را به ما می دهند تا بدون افزایش اندازه یا وزن، کارایی را به شکل چشمگیری افزایش دهیم [۱]. مواد واکنش پذیر در گروه های مخلوط فلز-اکسید فلز (ترمیت ها) [۱-۲]، مخلوط های فلز-فلز (بین فلزی) [۳-۴] و فلز - پلیمر طبقه بندی می شوند [۵]. در بین این سه دسته، ترمیت ها به خاطر کاربردهای فراوانشان از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. این دسته، مخلوط پر انرژی از مخلوط فلز و اکسید فلز هستند که طی یک واکنش اکسایشی اکسید فلز پایدارتری را تشکیل می دهند (معادله ۱) [۶-۷].



که در آن A و M نشان دهنده ی فلز هستند. عبارت "ترمیت" اولین بار توسط شیمیدان آلمانی، هنس گولدشمیت [۸]، در سال ۱۸۹۵ در حالی کشف شد که او تلاش می کرد فلزات با خلوص بسیار بالا را تولید کند. در واکنش های ترمیت، فلز می تواند آلومنیوم، منیزیم، تیتانیوم، روی، سیلیکون و بور باشد. در بین فلزات ذکر شده، آلومنیوم به دلیل داشتن مزایایی از قبیل تمایل زیاد برای اتصال با اکسیژن، فراوانی، کنترل راحت و فعالیت بالا بیشترین استفاده را در واکنش های ترمیت دارد [۹].

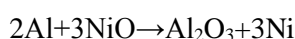
اکسیدهای فلز متداولی که معمولاً استفاده می شوند شامل اکسید آهن [۱۰-۱۲]، اکسید مس [۱۳-۱۵]، اکسید مولیبدن [۱۶-۱۷]، اکسید تنگستن [۱۸]، اکسید بیسموت [۱۹-۲۰]، اکسید نیکل [۲۱-۲۳] و غیره می باشند. واکنش های ترمیت به شدت گرمازا بوده و دمای واکنش آنها می تواند تا ۳۰۰۰ کلوین هم افزایش یابد [۲۴-۲۵]. در مقایسه با کارهای تجربی [۲۶-۲۸ و ۱۹ و ۱۳ و ۱۰ و ۲]، تحقیقات بسیار اندکی از نقطه نظر تئوری بر روی واکنش های ترمیت انجام شده است [۴-۱۱]. بر اساس آنالیزهای تجربی از قبیل میکروسکوپ الکترونی پویشی، آنالیزهای الکتروگرایی و کالریمتری روبشی افتراقی می توان مشخصه های واکنش از قبیل دمای واکنش، مکانیسم واکنش و مقدار انرژی آزاد شده و بسیاری مشخصه های دیگر را تعیین کرد [۲۳-۲۶]. هنگامی که بررسی تجربی بر روی خواص انرژی ترمیت و واکنش های ترمیت مورد نیاز است، تکنیک های محاسباتی از جمله شبیه سازی دینامیک مولکولی به عنوان یک تکنیک قدرتمند می تواند برای طراحی و پیش بینی عملکرد این دسته از مواد بکار برده شود. بنابراین، در جهت درک بیشتر و عمیق تر از فرایند واکنش های ترمیت، مطالعات تئوری بر اساس دینامیک مولکولی انجام می گیرد. به دلیل اینکه در طی انجام واکنش های ترمیت پیوندها شکسته و تشکیل می شوند، بنابراین باید میدان نیروی ویژه ای انتخاب شود که بتواند این تغییر در پیوندها را نشان دهد. در بین بسیاری از میدان های نیروی موجود، میدان نیروی انفعالی (Reaxff) یک تکنیک قدرتمند محاسباتی برای بررسی، توسعه و بهینه کردن خواص مواد ترمیت می باشد [۲۷].

مهم ترین مزیت میدان نیروی Reaxff توانایی آن در مدل کردن تشکیل و شکسته شدن پیوندها که چندین مرتبه سریعتر از روشهای قدیمی مکانیک کوانتومی است. تاکنون مطالعات بسیار اندکی بر روی واکنش های ترمیت با استفاده از میدان نیروی Reaxff گزارش شده است. اخیراً، ژو و همکارانش [۱۱] شبیه سازی دینامیک مولکولی واکنش ترمیت  $Al/Fe_2O_3$  را با به کارگیری میدان نیروی Reaxff بررسی کردند. آنها تغییرات در پیوندها را در جهت توصیف فرایند و کارایی احتراق این واکنش را بررسی کردند. همچنین، آنها ۱۴۵۰ کلوین را به عنوان دمای واکنش با استفاده از این تکنیک به دست آوردند. جین - پینگ و همکارانش [۲۸] رفتار واکنش ترمیت  $Al/SiO_2$  را با روش دینامیک مولکولی و استفاده از میدان نیروی Reaxff مورد بررسی قرار دادند. آنها دریافتند که با افزایش دمای آغازی، زمان موثر انجام واکنش کاهش می یابد. بر اساس یافته های ما، این مطالعه اولین و کامل ترین گزارشی است که به توصیف کامل رفتار واکنش ترمیت  $Al/NiO$  پرداخته است. در این زمینه،

ما می‌توانیم به مطالعه‌ای که توسط ون و همکارانش [۲۳] انجام شده است، اشاره کنیم. آنها بطور مختصر و سطحی به بررسی تئوری واکنش ترمیت Al/NiO به عنوان بخشی از مقاله خودشان پرداختند که در آن فقط تاثیر دما بر روی تغییر ساختار بررسی شد. اهدافی که ما از انجام این پروژه داریم شامل بررسی رفتار حرارتی سیستم ترمیت Al/NiO در طول انجام فرایند، تعیین دمای انجام واکنش، تعیین مکانیسم واکنش از نظر شکسته شدن و تشکیل پیوندهای شیمیایی و سرعت نفوذ اکسیژن به داخل ساختار آلومینیوم توسط شبیه سازی دینامیک مولکولی است.

## ۲. جزئیات شبیه سازی

در این پروژه واکنش ترمیت زیر با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی و تحلیل قرار می‌گیرد (معادله ۲).



(۲)

تمامی محاسبات برای شبیه سازی مولکولی واکنش حرارتی بین ترکیبات Al و NiO توسط نرم افزار Lammps انجام شده است [۲۹-۲۸ و ۱۱ و ۴]. از میدان نیرو Reaxff برای مدل کردن برهمکنش های بین آلومینیوم و ساختار اکسید نیکل به همراه هنگرد NVE استفاده شده است. جعبه شبیه سازی در ابتدا توسط هنگرد NVT به مدت 10 ps به تعادل دمایی می‌رسد که برای ثابت نگه داشتن دما از ترموستات Nose-Hover استفاده می‌شود [۱۱-۴]. پس از تعادل دمایی جعبه شبیه سازی به مدت ۳۰۰ ps تحت هنگرد NVE قرار گرفته و سپس واکنش حرارتی مورد بررسی قرار می‌گیرد. گام زمانی مورد استفاده در تمامی شبیه سازی ۱ fs در نظر گرفته شده است.

### ۲-۱. میدان نیرو Reaxff

برای بررسی واکنش های شیمیایی معمولاً از محاسبات کوانتومی استفاده می‌شود و از آنجایی که این محاسبات بسیار پیچیده و زمان بر هستند، محدودیت هایی برای تعداد اتم و انواع سیستم های مختلف بوجود آورده است. در این بین روش دینامیک مولکولی محدودیت های محاسبات کوانتوم را ندارد اما با بکارگیری میدان های نیروی مرسوم نمی‌تواند شکسته شدن و یا تشکیل پیوند های شیمیایی را در حین شبیه سازی در نظر بگیرد و بیشتر به برهمکنش های فیزیکی می‌پردازد. بنابراین میدان نیرو Reaxff در این راستا شکل گرفت که علاوه بر این که تمامی برهمکنش و پیوند فیزیکی را در نظر می‌گیرد، این قابلیت را دارد که در حین شبیه سازی پیوند شیمیایی جدیدی تشکیل دهد و یا برخی از پیوندهای موجود در حین جابجایی اتم و مولکول ها شکسته شوند. میدان نیرو Reaxff از توابع برهمکنش مختلفی مانند زیر تشکیل شده است [۳۲-۲۹]:

$$E_{total} = E_{bond} + E_{under} + E_{over} + E_{val} + E_{torsion} + E_{vdWaals} + E_{coulomb} \quad (3)$$

این معادله تشکیل شده از دو بخش:

الف) انرژی برهمکنش پیوندی شامل  $E_{bond}$  انرژی برهمکنش پیوند،  $E_{under}$  انرژی برهمکنش برای تشکیل تعداد پیوند کمتر از ظرفیت اتم (رادیکال ها)،  $E_{over}$  انرژی برهمکنش برای تشکیل تعداد پیوند بیش از ظرفیت اتم (مثلاً کربن ۴ ظرفیتی بیش از ۴ پیوند داشته باشد)،  $E_{val}$  انرژی برهمکنش تغییرات زاویه،  $E_{tors}$  انرژی برهمکنش پیچش زاویه‌ای.

ب) انرژی برهمکنش غیر پیوندی شامل  $E_{vdWaals}$  انرژی برهمکنش جاذبه و دافعه واندروالسی و  $E_{coulomb}$  انرژی برهمکنش کولومبی است.

اولین وجه تمایز و مزیت میدان نیرو Reaxff مدل کردن تشکیل پیوندها در قالب کوانتوم شیمی با سرعتی به مراتب بیشتر از مدل های مکانیک کوانتومی است. به عبارت دیگر این وجه تمایز میدان نیرو Reaxff با سایر میدان های نیرو مربوط به تشخیص پیوند بین جفت اتمی است که در فاصله rij از یکدیگر قرار دارند و توسط رابطه زیر تعیین می شود [30-32].

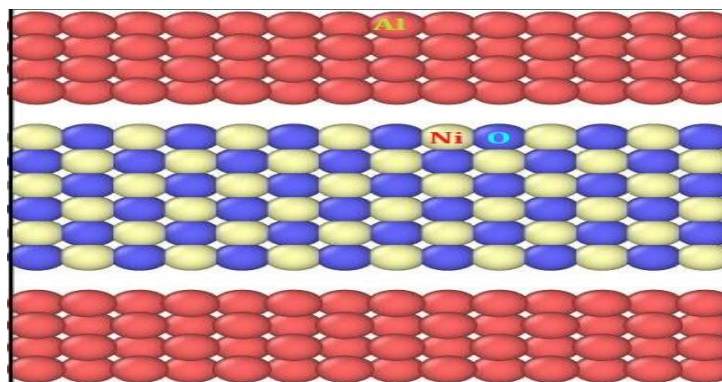
$$BO_{ij} = BO_{ij}^{\sigma} + BO_{ij}^{\pi} + BO_{ij}^{\pi\pi} =$$

$$\exp \left[ p_{bo1} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}} \right)^{p_{bo2}} \right] + \exp \left[ p_{bo3} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}} \right)^{p_{bo4}} \right] + \exp \left[ p_{bo5} \left( \frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}} \right)^{p_{bo6}} \right] \quad (4)$$

در این معادله BOij مرتبه پیوند بین اتم i و j، r<sub>ij</sub> طول پیوند بین اتم i و j، r<sub>0</sub> طول پیوند تعادلی و p<sub>bo</sub> پارامترهای تجربی هستند. متناسب با هر جفت اتم و نوع پیوند یگانه، چندگانه و پیوندهای π باید ثوابت آن تعیین شوند. نکته قابل توجه و مهم در اینجا ضرایب مربوط به این توابع برهمکنش است که اگر معادل تجربی آنها وجود نداشت می توان با استفاده از محاسبات مستقیم کوانتومی برای مواد مختلف بدست آورد [32-30]. مطالعات قبلی در این زمینه نشان می دهد که برای بررسی و شبیه سازی ساختارهای جامد از میدان نیرو Reaxff استفاده می شود. هونگ و همکارانش [33] برای بررسی اکسید شدن ساختار نانو ذرات آلومینیوم از میدان نیرو Reaxff استفاده کرده اند. آنها با بکار بردن این نوع میدان نیرو توانستند مکانیسم اکسید شدن نانو ذرات آلومینیوم را به خوبی گزارش دهند به طوری که با پارامترهای تجربی توافق خوبی داشت. همچنین استاد حسین و همکاران [34] برای بررسی نفوذ لیتیوم در ساختار SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> از میدان نیرو Reaxff استفاده کرده اند. آنها با بکارگیری این میدان نیرو با موفقیت توانستند مکانیسم الحاق لیتیوم را به سیلیکا و آلومینیوم از نظر سینتیکی و انرژیکی توصیف کنند. در تحقیق آنها، تغییرات صورت گرفته در پیوندهای شیمیایی و همچنین عملکرد احتراقی این واکنش ترمیت با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی و این میدان نیرو مورد مطالعه قرار گرفت. تا الان گزارشی مبنی بر اینکه سیستم ترمیت Al/NiO با بکارگیری این میدان نیرو بررسی شده باشد گزارش نشده است و این تحقیق اولین مورد در این زمینه می باشد. باید در نظر داشت که در بررسی واکنش حرارتی برای ترکیب Al/NiO سه نوع برهمکنش را باید در نظر گرفت، برهمکنش اتم های NiO با یکدیگر، برهمکنش اتم های Al با یکدیگر و برهمکنش اتم های Al با اتم های Ni و O موجود در ساختار NiO که از اطلاعات گزارش شده از مقالات قبلی برای این منظور نیز استفاده شده است. بنابراین تمامی پارامترهای مورد نیاز در توابع برهمکنش میدان نیرو Reaxff از مطالعات قبلی موجود در این زمینه برای برهمکنش بین Al و Ni از گزارش شاین و همکاران [32]، برای برهمکنش Ni-Ni و Ni-O از مطالعه ناوارو و همکاران [35] و برای برهمکنش Al-Al و Al-O از تحقیق هونگ و همکارانش [33] استفاده شده است.

## ۲-۲. جعبه شبیه سازی

جعبه شبیه سازی از سه لایه مجزا تشکیل شده است که شامل دولایه آلومینیوم است و در بین آنها یک لایه ساختار NiO قرار گرفته است. در شکل ۱ شماتیکی از آن قابل مشاهده است.



شکل ۱. جعبه اولیه شبیه سازی

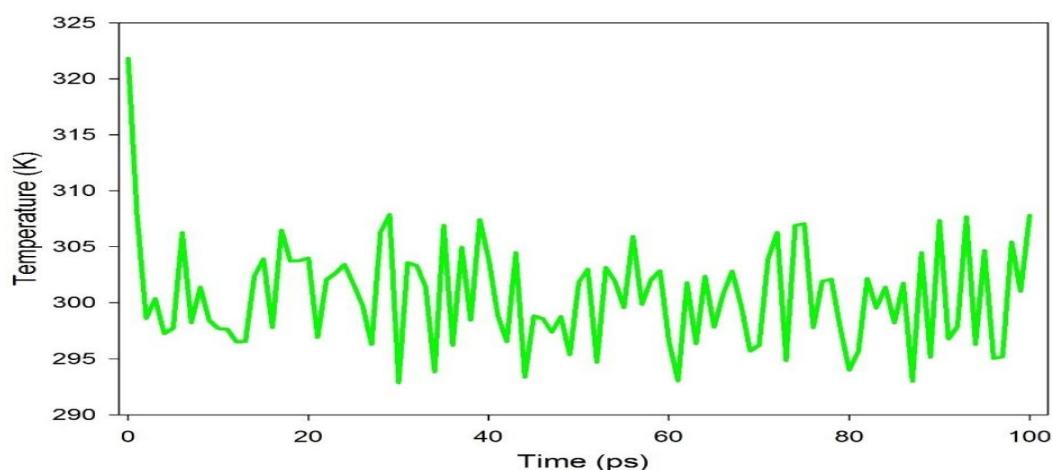
لازم به ذکر است که لایه آلومینیوم از لایه NiO ۴ آنگسترم ( $\text{\AA}$ ) (۰/۴ نانومتر) فاصله دارد و جعبه شبیه سازی دارای ابعاد  $32/866 \times 29/176 \times 29/176 \text{\AA}^3$  است و در درون خود تعداد ۷۶۴ اتم آلومینیوم، ۵۸۸ اتم اکسیژن و ۵۸۸ اتم نیکل جای داده است.

### ۳. نتایج و بحث

در ابتدای کار بایستی صحت نتایج مورد بحث و بررسی قرار گیرند بنابراین به بررسی ساختار آلومینیوم و اکسید نیکل بصورت مجزا پرداخته می شود و سپس به بررسی واکنش حرارتی ترکیب Al/NiO پرداخته می شود.

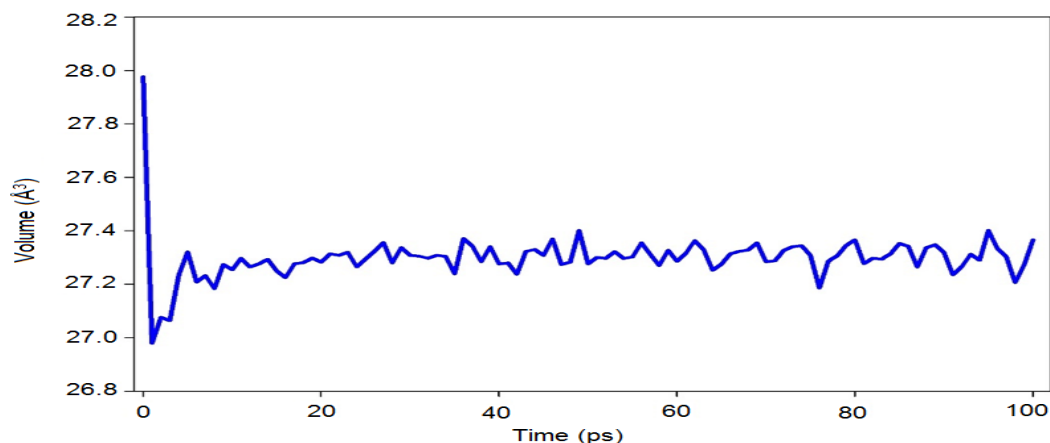
#### ۳-۱. ساختار خالص

به منظور بررسی صحت نتایج ابتدا خواص ساختاری Al و NiO خالص با در نظر گرفتن میدان نیرو Reaxff بررسی می شود. برای این منظور دو جعبه شبیه سازی شامل آلومینیوم با ابعاد  $40/50 \times 20/25 \times 20/25 \text{\AA}^3$  و اکسید نیکل با ابعاد  $62/5 \times 20/8 \times 20/8 \text{\AA}^3$  ساخته شد. سپس ساختارهای آلومینیوم و اکسید نیکل در دمای ۳۰۰ K و فشار ۱ atm بوسیله روش دینامیک مولکولی تحت انسمبل NPT به تعادل ساختاری رسیدند که در این شبیه سازی گام زمانی ۱ fs و زمان کل شبیه سازی ۱۰۰ ps در نظر گرفته شده است. نتایج حاصل از شبیه سازی دینامیک مولکولی مربوط به ساختار آلومینیوم یعنی تغییرات دما، حجم و انرژی هنگام شبیه سازی در شکل های ۲ تا ۴ مشاهده می شود. شکل ۲ نشان می دهد که در ابتدای شبیه سازی، دما زیاد بوده است و پس از چند مرحله به تعادل دمایی می رسد و حول دمای ۲۹۸ K نوسان می کنند.



شکل ۲. تغییرات دما نسبت به زمان شبیه سازی برای آلومینیوم خالص

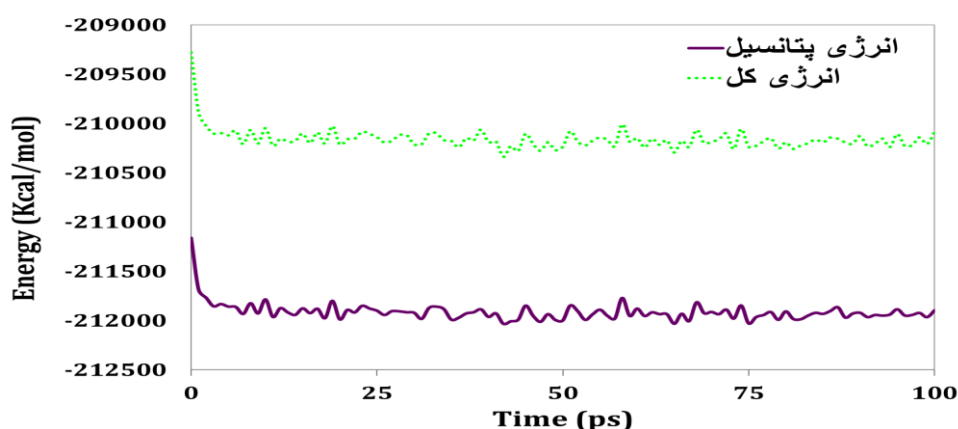
بررسی نمودار حجم جعبه شبیه سازی (شکل ۳) نشان می‌دهد که در ابتدا حجم جعبه زیاد بوده و سپس با نزدیک شدن به تعادل، حجم کاهش می‌یابد و با گذشت زمان حجم ثابت باقی ماند و در حال نوسان حول مقدار ثابتی خواهد بود و سیستم به تعادل می‌رسد.



شکل ۳. تغییرات حجم نسبت به زمان شبیه سازی برای آلومینیوم خالص

با توجه به این نمودار متوجه می‌شویم که انتخاب فاصله ۴ آنگسترومی بین لایه‌ها در دمای ۲۹۸ K زیاد بوده است که با گذشت زمان شبیه سازی مشاهده می‌شود که حجم سیستم به تعادل رسیده و تمایلی به تغییر ندارد.

در نمودار انرژی (شکل ۴) نیز رفتار مشابهی دیده می‌شود و نتایج نشان می‌دهند که جعبه شبیه سازی پس از گذشت تقریباً ۲۰ ps به تعادل می‌رسد و هیچ تمایلی به تغییرات ندارد و حول یک مقدار ثابت در نوسان است.



شکل ۴. تغییرات انرژی کل و انرژی پتانسیل نسبت به زمان شبیه سازی برای آلومینیوم خالص

بررسی‌ها نشان می‌دهد که رفتار مشابهی برای تغییرات دما، حجم و انرژی برای جعبه شبیه سازی مربوط به ساختار اکسید نیکل مشاهده می‌شود. زمانی که ضرایب مورد استفاده در میدان نیرو و Reaxff بکار رفته در شبیه سازی مولکولی مناسب باشند، باید خواص ساختار کریستالی آلومینیوم و اکسید نیکل را در دما و فشار محیط خوب پیش بینی نماید. بنابراین به منظور بررسی ساختار کریستالی آنها و همچنین بررسی صحت نتایج شبیه

سازی از آنالیز تابع توزیع شعاعی (RDF) یا  $g(r)$  استفاده می‌شود. RDF یکی از کمیتهای مهم برای تعیین ساختار سیستم است که ساختار موضعی و نظم اتمها را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند و به دما و چگالی سیستم وابسته است. این تابع برای یک سیستم  $N$  ذره ایی و حجم  $V$  عبارت است از:

$$g(r) = \frac{1}{\rho N} \langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(r - r_{ij}) \rangle \quad (5)$$

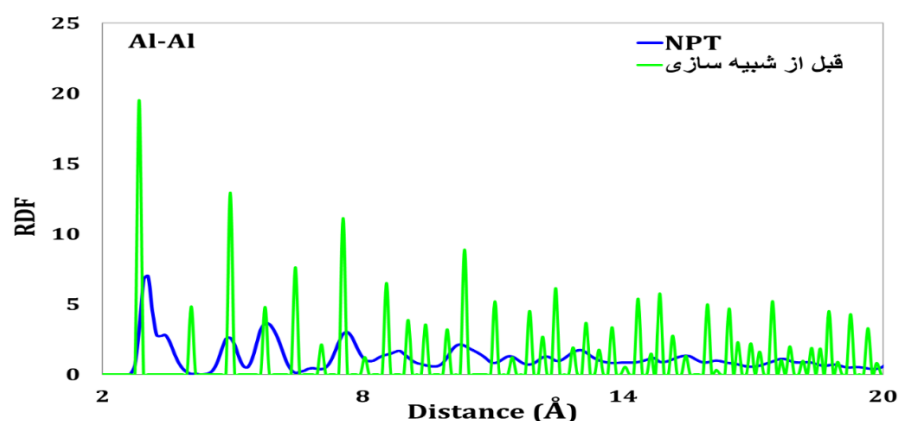
$\langle \rangle$  نشاندهنده میانگین گیری زمانی،  $\rho$  چگالی ذرات و  $r_{ij}$  فاصله بین اتمهای  $i$  و  $j$  است. اگر میانگین گیری زمانی در طول  $M$  گام صورت گیرد، برای تابع توزیع شعاعی داریم:

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r + \Delta r)}{\frac{N}{2} M \rho V(r + \Delta r)} \quad (6)$$

$V(r + \Delta r)$  حجم بین پوسته های کروی به شعاع  $r$  و  $r + \Delta r$  را نشان می‌دهد.

$N_k(r + \Delta r)$  عملگر شمارش در گام زمانی  $t_k$  است.

در شکل ۵ و ۶ به ترتیب، نمودارهای RDF مربوط به اتم های Al-Al برای ساختار آلومینیوم و اتم های Ni-O برای ساختار اکسید نیکل حاصل از شبیه سازی با ساختار اصلی قبل از شبیه سازی مقایسه شده است.

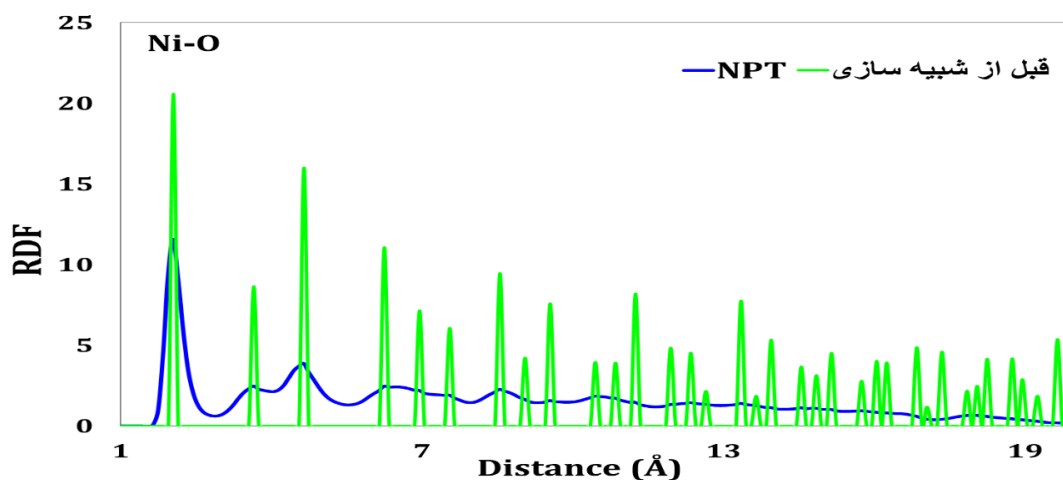


شکل ۵. نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به Al-Al در دمای ۲۹۸ کلون قبل و بعد از شبیه سازی

همانطور که مشاهده می‌شود اولین پیک موجود در نمودار RDF آلومینیوم دقیقاً برای دو حالت قبل و بعد شبیه سازی در نقطه  $2/85$  آنگستروم واقع شده اند. برای سایر پیک ها نیز مطابقت خوبی مشاهده می‌گردد. رفتار مربوط به نمودار شبیه سازی به دلیل این است که RDF قبل از شبیه سازی فقط یک ساختار است، اما RDF مربوط به بعد از شبیه سازی حاصل از تعداد زیادی ساختار است که در حین شبیه سازی ایجاد شده‌اند و به دلیل نوسان اندکی که در شبکه کریستالی در حین شبیه سازی وجود دارد این رفتار بدیهی است.

در شکل ۶ نمودار RDF مربوط به اتم های Ni-O برای ساختار اکسید نیکل قبل و بعد از شبیه سازی مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که اولین پیک مربوط در نقطه  $2/05$  آنگستروم برای هر دو حالت قبل و بعد از شبیه سازی کاملاً بر روی هم واقع شده است و نتایج شبیه سازی نشان دهنده هم خوانی بسیار خوب خواص ساختاری مربوط به اکسید نیکل است.

بنابراین به استناد نتایج شبیه سازی مربوط به تغییرات حجم، دما، انرژی جعبه شبیه سازی و همچنین نمودارهای RDF می توان بیان کرد که انتخاب میدان نیرو Reaxff و همچنین ضرایب مربوط به آن، انتخاب صحیح بوده و توانسته نتایج شبیه سازی بسیار خوب و قابل قبولی را ارائه کند.



شکل ۶. نمودار تابع توزیع شعاعی مربوط به Ni-O در دمای ۲۹۸ کلون قبل و بعد از شبیه سازی

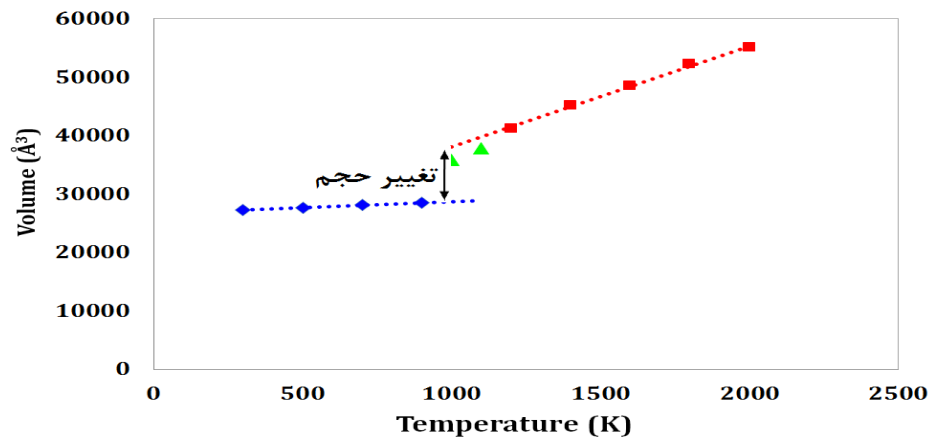
### ۲-۳. بررسی واکنش Al/NiO

به منظور مشخص شدن دمای واکنش نیاز است در یک بازه دمایی شبیه سازی انجام شود که با بررسی تغییرات دمای واکنش را بدست آورد. برای این منظور در بازه دمایی ۲۰۰۰-۳۰۰۰ K شبیه سازی دینامیک مولکولی با انسمبل NPT با گام زمانی ۱ fs به مدت ۱۰۰ ps انجام شده است. لازم به ذکر است که قبل از این مرحله، جعبه شبیه سازی توسط انسمبل NVT و دینامیک مولکولی ۱ ps به تعادل رسیده است. از آنجایی که در دمای واکنش تغییرات انرژی و حجم سیستم زیاد است برای بدست آوردن دمای واکنش از این دو پارامتر استفاده شده است. در شکل ۷ تغییرات حجم جعبه شبیه سازی با افزایش دما مشاهده می شود. همانطور که نتایج نشان می دهند با افزایش دما تغییرات جعبه شبیه سازی در دماهای کمتر از ۹۰۰ K زیاد نیست اما با یک شیب ثابت زیاد می شود. همانطوری که می دانیم افزایش دما باعث می شود فاصله بین اتم های موجود در شبکه کریستالی آلومینیوم و اکسید نیکل زیاد شود. از آنجایی که دمای ذوب آلومینیوم ۹۳۳ K است پس در دماهای بالاتر از ۹۰۰ K ساختار آلومینیوم شروع به ذوب شدن می کند و باعث می شود حجم سیستم یک تغییر بسیار ناگهانی در دمای ۱۰۰۰ K داشته باشد، که این لزوماً دمای واکنش نیست اما شرایط برای واکنش اتم های اکسیژن موجود در ساختار اکسید نیتروژن و آلومینیوم در حال آماده سازی است. با افزایش دما نتایج نشان می دهند که از دمای ۱۲۰۰ K به بعد تغییرات حجم جعبه شبیه سازی با افزایش دما یک روند کاملاً خطی است. بنابراین سیستم به یک حالت تعادل رسیده است. بنابراین تغییرات فازی و یا واکنش در بازه ۹۰۰ K تا ۱۲۰۰ K رخ داده است و نظر به اینکه بازه ۹۰۰-۱۰۰۰ K مربوط به ذوب آلومینیوم است بنابراین در بازه ۱۱۰۰-۱۲۰۰ K واکنش اتفاق افتاده است.

به منظور تعیین دقیق تر دمای واکنش از تغییرات انرژی پتانسیل جعبه شبیه سازی استفاده می شود. در شکل ۸ تغییرات انرژی پتانسیل سیستم حاصل از شبیه سازی نشان داده شده است. همانطور که نتایج نشان می دهند با افزایش دما انرژی پتانسیل جعبه شبیه سازی با یک روند کاملاً خطی افزایش



پیدا می‌کند و نشان می‌دهد شبکه جامد فلزی با افزایش دما به سمت تغییرات پیش می‌رود و کاهش انرژی در واقع ضعیف تر شدن تعادل سیستم را به ارمغان می‌آورد.

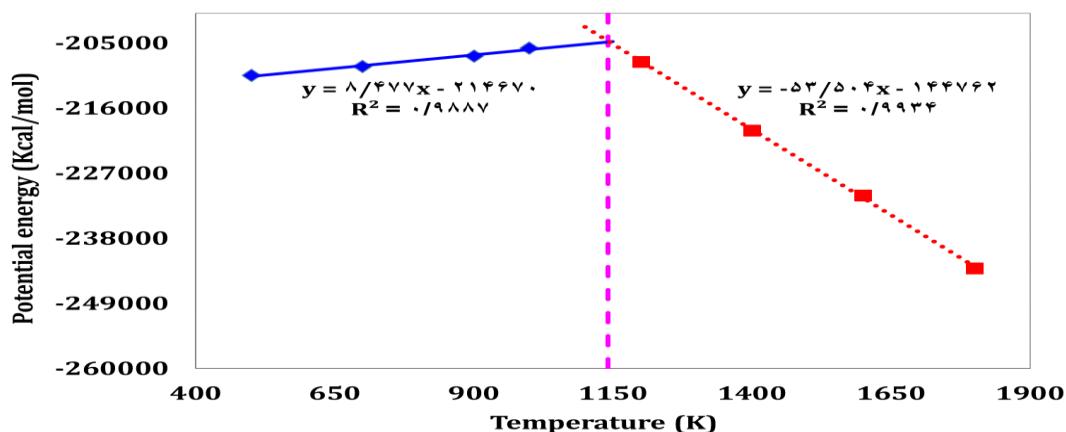


شکل ۷. تغییرات حجم جعبه شبیه سازی با افزایش دما برای سیستم ترمیت Al/NiO

نتایج نشان می‌دهند که از دمای K ۹۰۰ به بعد با افزایش دما تغییرات انرژی پتانسیل از روند قبلی تبعیت نمی‌کند و دیگر خطی نیست (معادلات خط روی نمودار به خوبی این تغییر روند را نشان می‌دهند). از آنجایی که دمای ذوب آلومینیوم K ۹۳۳ است پس این روند برای دماهای بالاتر از K ۹۰۰ به دلیل شروع به ذوب شدن آلومینیوم کاملاً قابل انتظار و پیش بینی است. نتایج شبیه سازی تایید می‌کنند که از دمای K ۱۲۰۰ به بعد روند تغییرات انرژی پتانسیل با دما یک روند کاهشی با شیب ثابت است. بنابراین نتایج تایید می‌کنند که روند افزایشی انرژی پتانسیل با افزایش دما با شیب ثابت تبدیل شده به روند کاهشی انرژی پتانسیل، که قطعاً در این میان واکنش اتفاق می‌افتد. بنابراین در بازه دمایی K ۱۱۰۰-۱۲۰۰ این واکنش در حال شکل گیری است و چنانچه خطی بین نقاط انرژی در قبل از دمای K ۱۱۰۰ و دماهای بالاتر از K ۱۲۰۰ رسم شود، محل تقاطع این خطوط تقریباً دمای K ۱۱۴۱ خواهد بود بنابراین این دمای واکنش است.

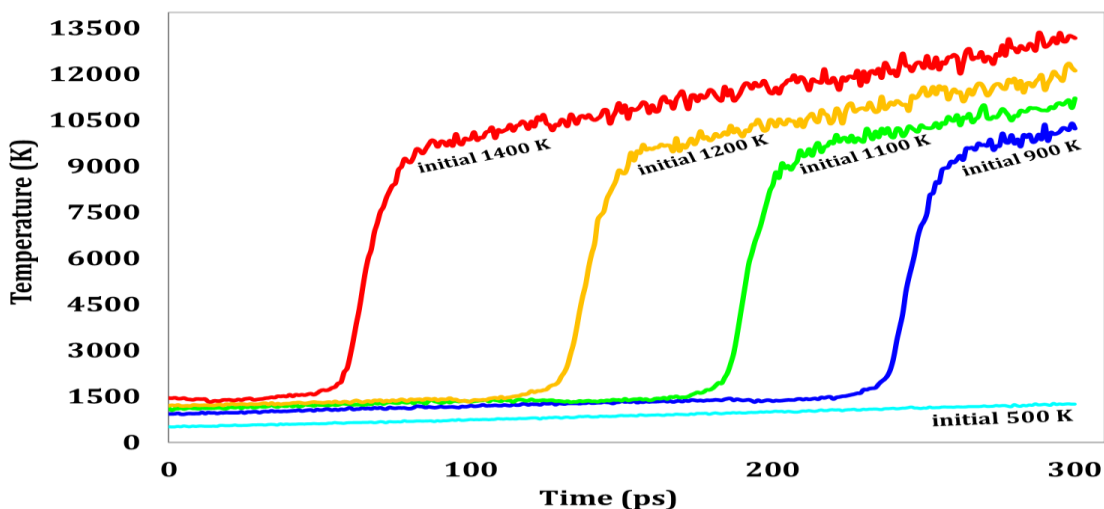
از آنجایی که این واکنش یک واکنش گرمازا است بنابراین باید انرژی پتانسیل سیستم در دمای های قبل از واکنش بیشتر از دماهای بعد از واکنش باشد. دمای واکنش نتایج تجربی ارائه شده در این زمینه K ۱۱۴۸/۸ است [۳۶] که مقایسه آن با نتایج حاصل از شبیه سازی نشانگر همخوانی و انطباق بسیار خوب آنها با یکدیگر است.

در پنج دمای مختلف K ۱۴۰۰، ۱۲۰۰، ۱۱۰۰، ۹۰۰ و ۵۰۰ شبیه سازی دینامیک مولکولی با انسمبل NVE با گام زمانی ۱ fs به مدت ۳۰۰ ps انجام شده است. لازم به ذکر است که برای رسیدن به تعادل دمایی، جعبه قبل از انجام شبیه سازی، به مدت ۱۰ ps با انسمبل NVT به تعادل دمایی رسیده است.



شکل ۸. تغییرات انرژی پتانسیل شبیه سازی با افزایش دما برای سیستم ترمیت Al/NiO

در شکل ۹ نمودار دمای جعبه شبیه سازی تابعی از زمان نشان داده شده است. همانطور که نتایج نشان می دهد با افزایش زمان دمای جعبه شبیه سازی به مرور زیاد می شود و در صورتی که به دمای مطلوب برای واکنش برسد واکنش شدیدی انجام



شکل ۹. دمای جعبه شبیه سازی تابعی از زمان

می شود که افزایش زیادی در دما خواهد داشت و سپس دما با یک شیب ملایم تر زیاد می گردد تا به تعادل دمایی برسد. هر چه دمای تعادل اولیه سیستم به دمای واکنش نزدیکتر باشد افزایش دما در زمان کمتری رخ خواهد داد. نتایج نشان می دهند که برای دمای ۵۰۰ K افزایش شدید دما را نداریم یعنی واکنش در این دما اتفاق نخواهد افتاد.

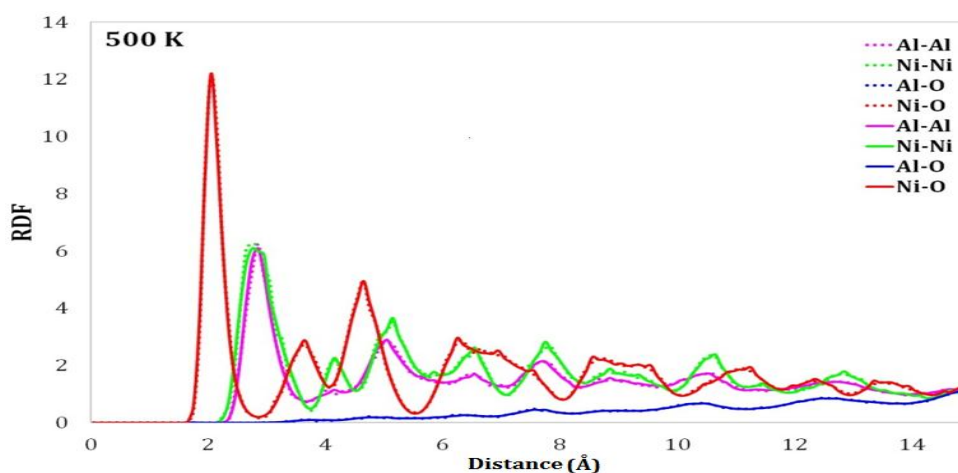
با توجه به این که دمای واکنش ۱۱۴۱ K است به منظور بررسی بیشتر فرآیند واکنش دمایی، به بررسی جعبه شبیه سازی در دمای ۱۲۰۰ K قبل و بعد از شبیه سازی دینامیک مولکولی NVE پرداخته می شود. تغییر موقعیت اتم ها و نوع پیوندها با گذشت زمان شبیه سازی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. در زمان صفر ساختار شبکه ای مربوط به ساختار Al و NiO بصورت منظم و با فاصله ۰/۴ نانومتر از هم مشاهده می شوند. با شروع

شبهه سازی مولکولی دمای اتم‌های داخل جعبه در ۱۲۰۰ K به تعادل می‌رسند که در این دما جنبش اتم‌ها بسیار زیاد است و ساختار مولکولی خود را با گذشت زمان از دست می‌دهند و اتم‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند. با نزدیک شدن زمان به ۱۰۰ ps اتم‌های آلومینیوم به سطح تماس ساختار NiO نزدیک می‌شوند و به دلیل جاذبه بسیار زیادی که بین اتم‌های Al و O وجود دارد باعث می‌شود تعداد اندکی از اتم O از ساختار NiO خارج شده و در سطح تمام آنها با Al قرار گیرند که این نقطه شروع از هم‌پاشیدگی ساختار NiO است.

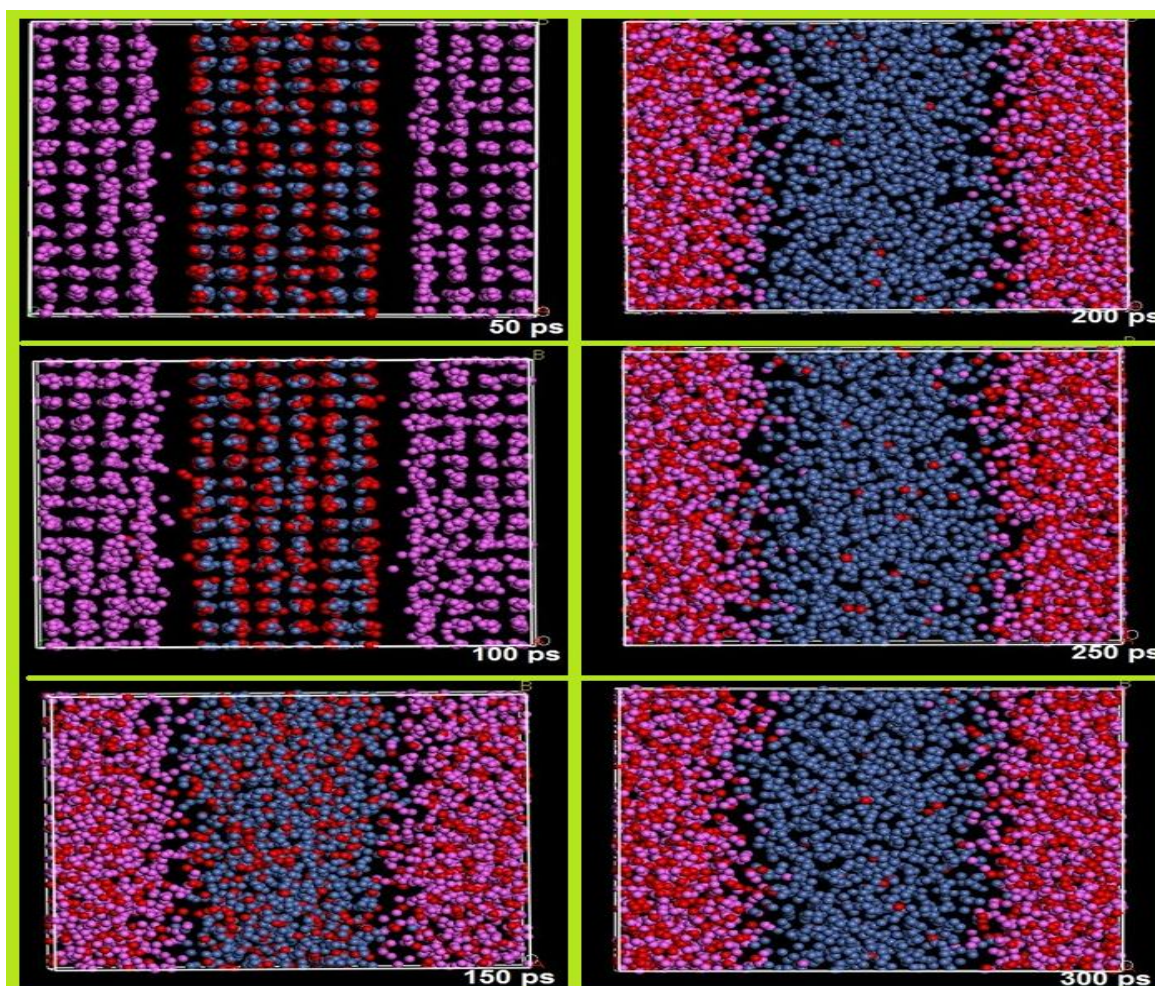
با گذشت زمان اتم‌های O در داخل اتم‌های Al نفوذ کرده و پیش می‌روند و موقعیت‌های خالی سطح تماس Al با NiO را به اتم‌های اکسیژن جدیدی که به داخل ساختار آلومینیوم نفوذ کرده‌اند، می‌دهند. بطوری که با گذشت ۱۰۰ ps و رسیدن به زمان ۲۰۰ ps تقریباً همه اکسیژن‌های ساختار NiO در بین اتم‌های Al قرار می‌گیرند و ساختار AIO در حال شکل‌گیری است و با گذشت زمان از نظر ظاهر جعبه شبهه سازی تغییر چندانی اتفاق نمی‌افتد که در این زمان اتم‌های اکسیژن و آلومینیوم در حال شکل‌گیری بهترین ساختار اکسید آلومینیوم هستند و اتم‌های Ni به سمت ساختار فلز خالص نیکل پیش می‌روند.

به منظور بررسی دقیق‌تر مکانیسم انجام واکنش می‌توان از آنالیز RDF استفاده کرد. در شکل ۱۰ نتایج مربوط به RDF در دمای ۵۰۰ K برای جفت اتم‌های Ni-O، Ni-Ni، Al-O، Al-Al که ساختار مولکولی و فضایی جعبه شبهه سازی را تشکیل می‌دهند، مشاهده می‌شود. در این شکل خطوط پر مربوط به حالت قبل از شبهه سازی و خطوط نقطه چین مربوط به پس از ۳۰۰ ps شبهه سازی دینامیک مولکولی است. نتایج تغییرات دما مربوط به دمای ۵۰۰ K نشان می‌دهد که هیچ واکنشی در این دما رخ نداده است بنابراین نباید تغییری در نمودارهای RDF در این دما مشاهده شود و همانطوری که نتایج نشان می‌دهند نمودارهای RDF برای تمامی اتم‌ها بدون تغییر هستند و قبل و بعد از شبهه سازی کاملاً برهم منطبق هستند. اولین و بلندترین پیک نمودار مربوط به پیوند Ni-O با مقدار ۲/۰۵ آنگستروم است و پس از آن پیوند Ni-Ni و Al-Al با مقادیر ۲/۷۵ و ۲/۸۵ آنگستروم قرار دارد. نکته قابل توجه مربوط به نمودار RDF اتم‌های Al-O است که هیچ پیکی در آن مشاهده نمی‌شود.

در واقع یک خط با شیب بسیار ملایم به سمت مقدار ۱ را نشان می‌دهد که این بیان می‌کند که اتم‌های Al و O در قبل و بعد از شبهه سازی، در فاصله بسیار زیادی از هم واقع شده‌اند و هیچ آرایش منظم و یا پیوندی با یکدیگر تشکیل نداده‌اند.



شکل ۱۰. نتایج RDF در دمای ۵۰۰ K برای جفت اتم‌های Ni-O و Ni-Ni، Al-O، Al-Al

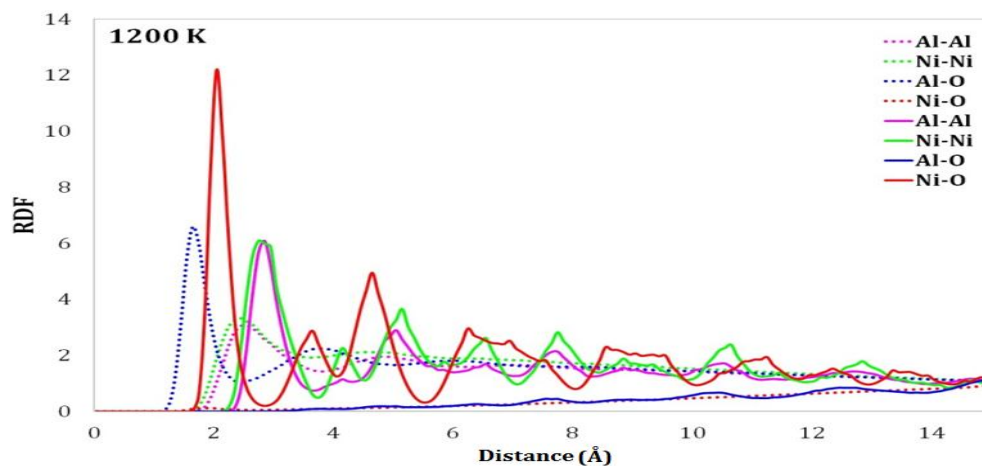


شکل ۱۱. تغییر جعبه شبیه سازی سیستم Al/NiO با گذشت زمان شبیه سازی از ۵۰ تا ۳۰۰ پیکوثانیه

در شکل ۱۲ نمودار RDF مربوط به سیستم Al/NiO در دمای ۱۲۰۰ K قبل و بعد از شبیه سازی دینامیک مولکولی توسط انسمبل NVE نشان می دهد. در این شکل خطوط پر مربوط به حالت قبل از شبیه سازی و خطوط نقطه چین مربوط به پس از ۳۰۰ ps شبیه سازی دینامیک مولکولی است. همانطوری که نتایج نشان می دهد قبل از شبیه سازی مولکولی اولین و بلندترین پیک مربوط به پیوند Ni-O است و Al-O هیچ پیوندی با یکدیگر ندارند. از طرفی دیگر نتایج RDF مربوط به بعد از شبیه سازی نشان می دهد که اولین و بلندترین پیک مربوط به پیوند Al-O است که مقدار آن ۱/۶۵ آنگستروم است که این نشانگر تشکیل این پیوند است. لازم به ذکر است که در ابتدای شبیه سازی این پیک اصلاً وجود نداشت. پس از آن پیک های مربوط به Ni-Ni و Al-Al (نمودارهای نقطه چین) که به ترتیب مقادیر ۲/۳۵ و ۲/۴۵ آنگستروم از یکدیگر فاصله دارند نمودار قرمز رنگ در این نمودار بیانگر حضور اتم های Ni در کنار اتم های O است. همانطوری که مشاهده می شود این خط نقطه چین قرمز رنگ با یک شیب کم به سمت مقدار ۱ در حرکت است که نشان دهنده فاصله بسیار زیاد بین اتم Ni و O در ساختار مولکولی جعبه شبیه سازی در دمای ۱۲۰۰ K است. بنابراین می توان گفت که ساختار NiO از هم پاشیده است. بررسی نمودارهای سبز رنگ مربوط به پیوند Ni-Ni نشان

می‌دهد که بعد از شبیه‌سازی پیک مربوط به این پیوند به سمت مبدا شیفت پیدا کرده است که نشان‌دهنده نزدیک شدن اتم‌های Ni به یکدیگر و تشکیل فلز خالص نیکل است.

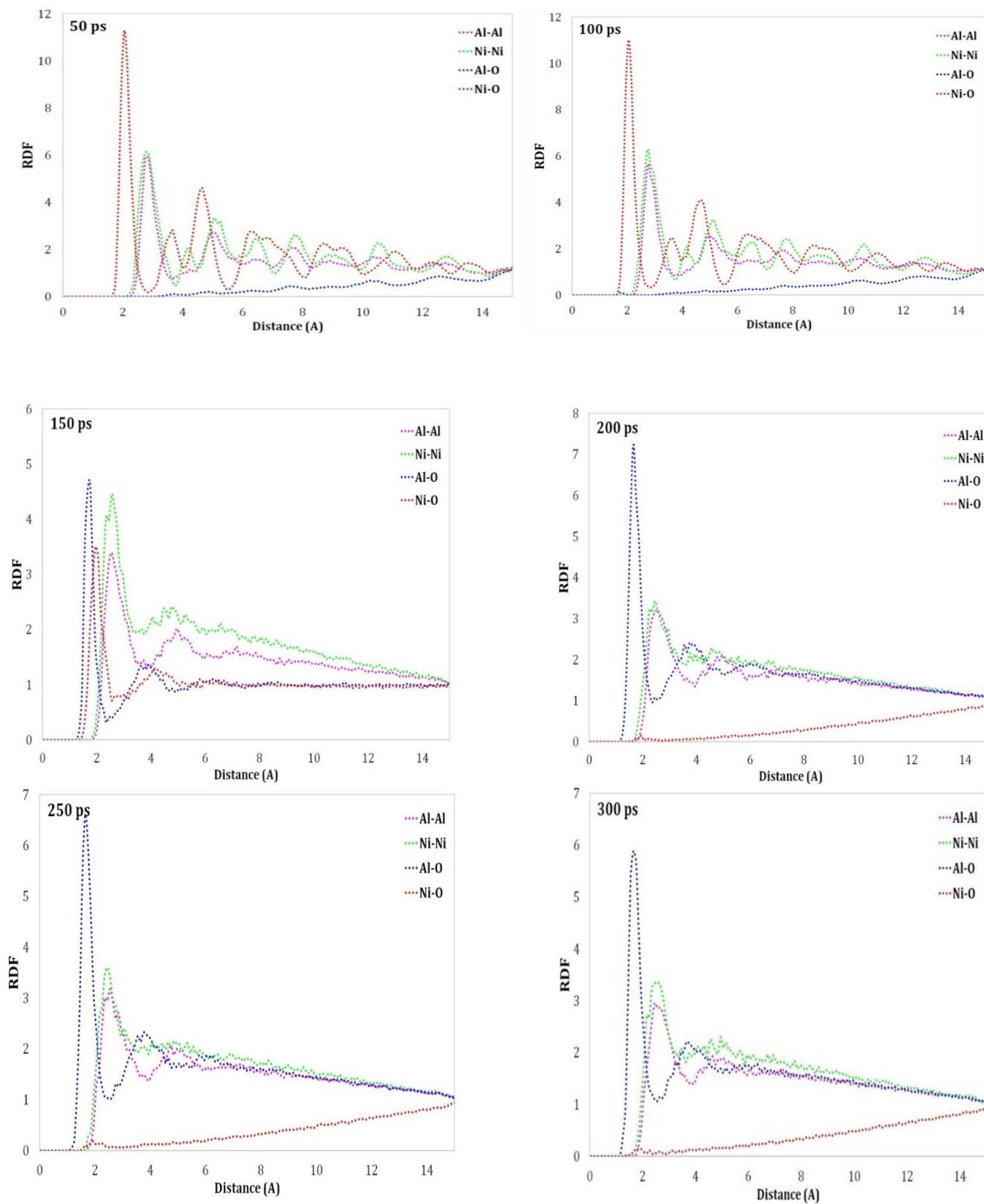
به منظور بررسی دقیق‌تر فرآیند واکنش دمایی در دمای ۱۲۰۰ K می‌توان از آنالیز RDF در زمان‌های مختلف استفاده کرد. در شکل ۱۳ نتایج مربوط به RDF حاصل از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی توسط انسمبل NVE برای جفت اتم‌های Ni-Ni، Al-O، Al-Al در زمان‌های مختلف قابل مشاهده است. نتایج نشان می‌دهد که با گذشت ۵۰ ps هنوز اولین و بلندترین پیک نمودار RDF مربوط به پیوند Ni-O است و نمودارها شباهت بسیار زیادی به حالت قبل از شبیه‌سازی دارد. اما با گذشت زمان اتم‌های Ni به یکدیگر نزدیک‌تر شده‌اند و شدت پیک مربوط به این پیوند در حال افزایش است.



شکل ۱۳. نتایج RDF در دمای ۱۲۰۰ K برای جفت اتم‌های Al-Al، Al-O، Ni-Ni و Ni-O قبل و بعد از شبیه‌سازی

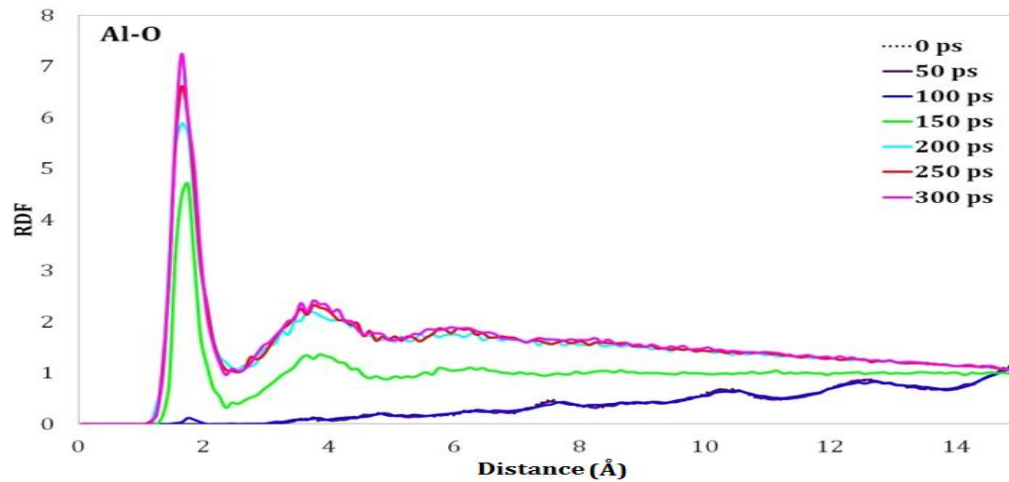
نزدیک شدن اتم‌های Ni سبب می‌شود اتم‌های O از داخل ساختار NiO به داخل ساختار Al نفوذ کنند. تا زمان ۱۰۰ ps هنوز هیچ پیکی مربوط به پیوند Al-O مشاهده نمی‌شود اما با گذشت زمان و در گذشت ۱۵۰ ps از شبیه‌سازی اولین پیک مربوط به پیوند Al-O مشاهده می‌شود که نشانگر تشکیل شدن این پیوند است و همچنین از شدت نمودار RDF مربوط به پیوند Ni-O نیز کاسته شده است. بنابراین در این زمان در داخل جعبه شبیه‌سازی اکسید آلومینیوم و اکسید نیکل همزمان وجود دارد. نتایج نشان می‌دهند که با گذشت زمان و تکمیل شدن واکنش تمامی اتم‌های اکسیژن موجود در ساختار NiO به سمت تشکیل پیوند Al-O و تشکیل اکسید آلومینیوم پیش می‌روند.





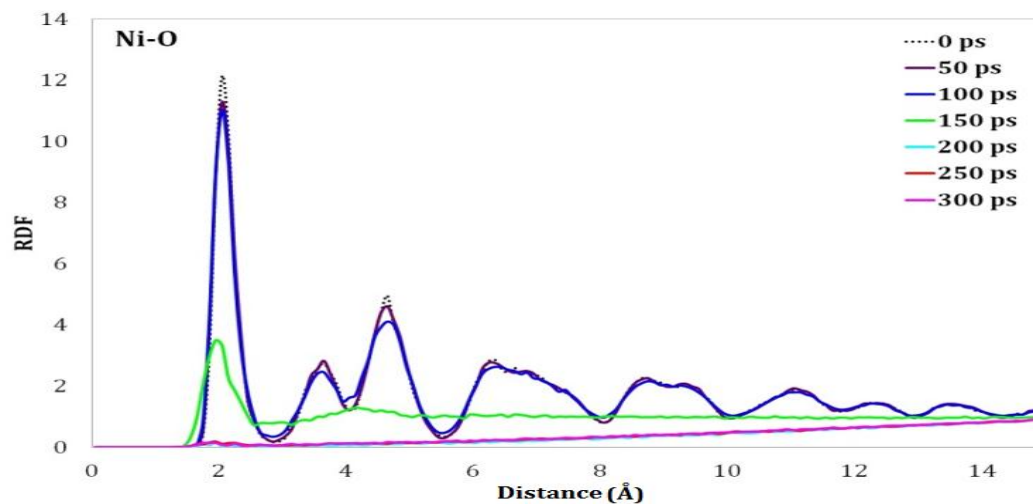
شکل ۱۳. نتایج RDF برای جفت اتم های Al-Al، Al-O، Ni-Ni و Ni-O در زمان های مختلف شبیه سازی از ۵۰ تا ۳۰۰ پیکوثانیه

برای فهم بیشتر، نمودار RDF مربوط به پیوند های Al-O و Ni-O در زمان های مختلف با یکدیگر مقایسه شده است. نتایج در شکل ۱۴ نشان می دهند که با گذشت زمان تمایل اتم های O برای قرار گرفتن در نزدیکی اتم های Al زیاد می شود تا ساختار به تعادل برسد و اکسید آلومینیوم تشکیل شود.



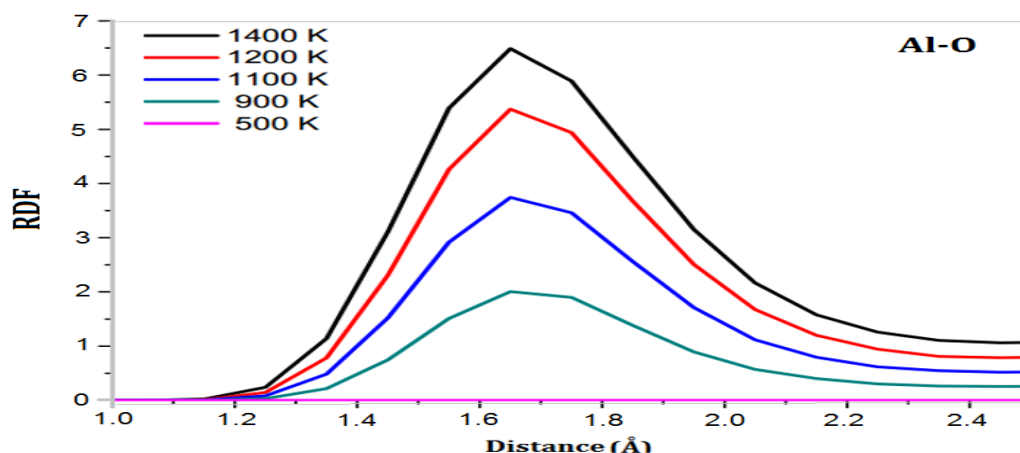
شکل ۱۴. مقایسه نمودار RDF مربوط به پیوند Al-O در زمان های مختلف با یکدیگر

شکل ۱۵ نمودار RDF مربوط به پیوند Ni-O در دمای ۱۲۰۰ K و زمان های مختلف است. مقایسه نمودارهای RDF نشان می دهد که با گذشت زمان ساختار کریستالی NiO از هم می پاشد و تمایل اتم های O برای قرار گرفتن در کنار اتم های Ni کم می شود و اتم های Ni تمایل بیشتری به یکدیگر نشان می دهند و این روند تا تشکیل ساختار فلز نیکل و رسیدن به تعادل ادامه می یابد.



شکل ۱۵. مقایسه ی نمودار RDF مربوط به پیوند Ni-O در زمان های مختلف با یکدیگر

تأثیر دما بر شدت مهم ترین پیک RDF پیوند Al-O در شکل ۱۶ با بزرگ نمایی نشان داده شده است. همانطور که این شکل نشان می دهد، در دمای ۵۰۰ K هیچ پیوند Al-O تشکیل نشده است چون در نمودار RDF هیچ پیک بلندی مشاهده نمی شود. از دمای ۹۰۰ K به بعد به مرور پیوند Al-O در جعبه شبیه سازی تشکیل می شود و هر چه دما بیشتر شود اتم اکسیژن بیشتری تشکیل پیوند Al-O می دهند. اختلاف اندازه پیک ها که در دماهای پایین مشاهده می شود به دلیل این است که هنوز برخی اتم اکسیژن در ساختار NiO واقع شده اند.



شکل ۱۶. نمودار RDF مربوط به پیوند Al-O در دماهای مختلف

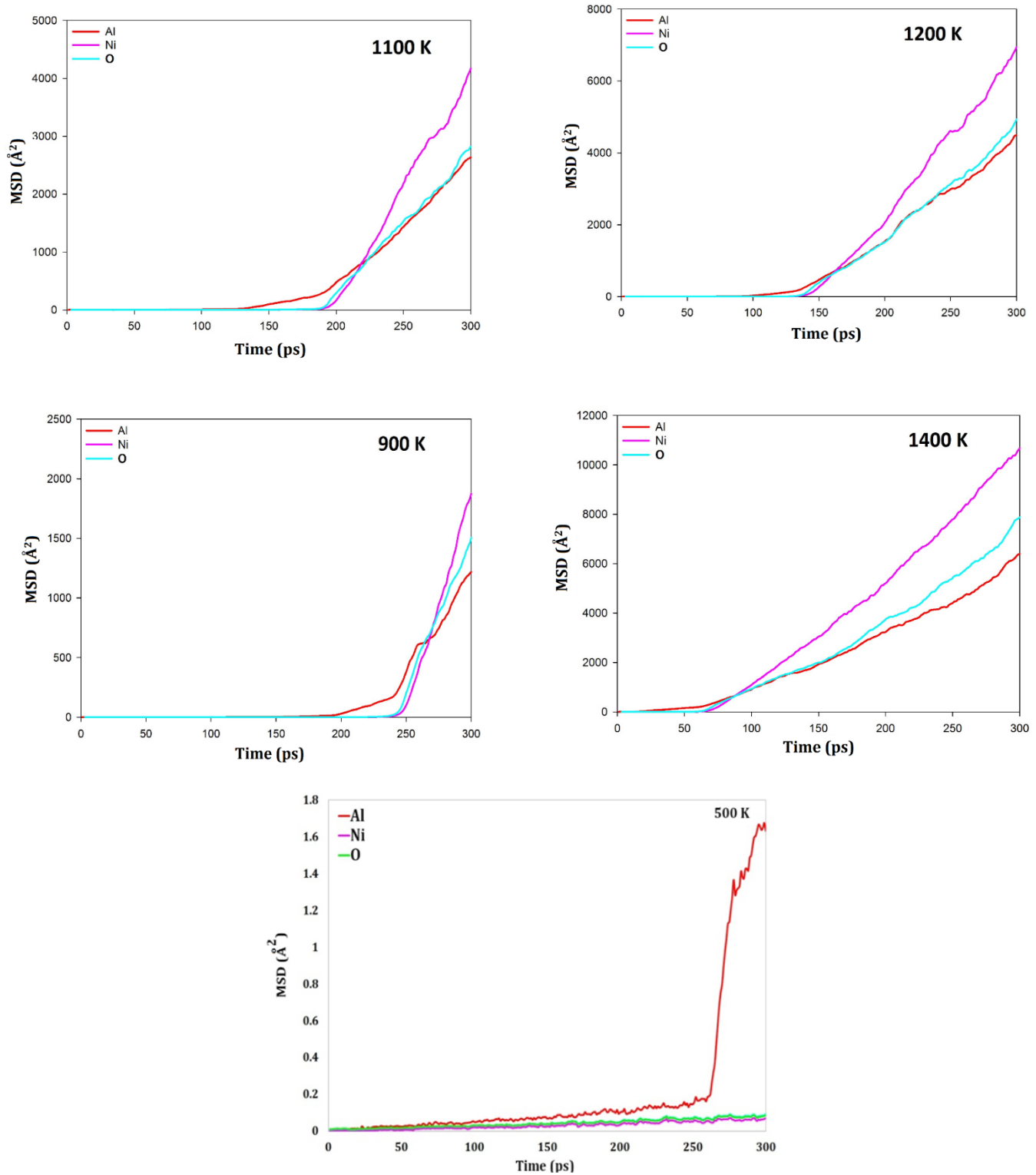
برای بررسی جابجایی و نفوذ اتم ها در جعبه شبیه سازی می توان از آنالیز MSD استفاده نمود [۳۷]. مولکول ها در جامدات، مایعات و گازها به طور مداوم در هر دمایی در حال حرکت هستند به عبارت دیگر آنها می توانند جابجایی گرمایی از موقعیت میانگین خود را داشته باشند. این جابجایی مخصوصاً برای مایعات بسیار مهم است. حرکت یک مولکول تک در یک سیال چگال از یک مسیر پیچیده انجام می شود. انیشتین نشان داد که میانگین مربع فاصله پیموده شده توسط ذره دارای حرکت رندوم متناسب با زمان سپری شده می باشد. میانگین مربع جابجایی، MSD به صورت زیر تعریف می شود:

$$MSD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (7)$$

در این معادله  $\vec{r}(t)$  و  $\vec{r}(0)$  نشان دهنده ی بردار موقعیت مرکز جرم ترکیب  $i$  در لحظه آغاز  $t$  است. میانگین بیانگر میانگین زمان بر روی  $t$  است. اگر سیستم جامد باشد، MSD مقداری ثابت است ولی برای حالت مایع با افزایش زمان MSD به صورت خطی رشد می کند. در شکل ۱۷ MSD مربوط به اتم های اکسیژن، آلومینیوم و نیکل در دما های مختلف نشان داده شده است. در دمای ۵۰۰ K جابجایی اتم ها صفر است فقط اتم های آلومینیوم جابجایی خیلی خیلی جزئی دارند که می توان گفت در این دما ساختار NiO کاملاً جامد است و ساختار آلومینیوم به سمت نرم شدن پیش می رود (به مقیاس محور MSD نمودار در دمای ۵۰۰ و ۹۰۰ کلون دقت شود). با افزایش دما جابجایی اتم ها در جعبه شبیه سازی بیشتر می شود بطوریکه بیشترین جابجایی مربوط به اتم Ni و کمترین جابجایی مربوط به اتم Al است. بنابراین می توان دریافت که با افزایش دما، ساختار فلزی آلومینیوم نرم و مایع می شود و آماده پذیرایی از اتم های اکسیژنی می شود که از ساختار NiO در آن نفوذ می کند. نتایج نیز نشان



می‌دهد که در ابتدای زمان شبیه سازی بیشترین جابجایی مربوط به اتم آلومینیوم است که در این زمان اصلا جابجایی برای اتم های Ni و O مشاهده نمی‌شود.



شکل ۱۷. MSD مربوط به اتم های اکسیژن، آلومینیوم و نیکل در دماهای مختلف

در دمای بالا مانند K ۱۴۰۰ آلومینیوم مذاب است و در زمان اندکی توسط برخورد با سطح ساختار NiO باعث ترغیب اتم های O و نفوذ آنها به داخل ساختار خود می شود. به علت اینکه اتم های اکسیژن در ابتدا توسط اتم های نیکل احاطه شده اند و سپس باید در ساختار آلومینیوم قرار بگیرند جابجایی کمتری نسبت به اتم های Ni دارد.

برای بدست آوردن ضریب نفوذ مواد از شیب نمودار MSD در تعادل استفاده می شود. مقدار ضریب نفوذ (D) با استفاده از رابطه زیر محاسبه می گردد.

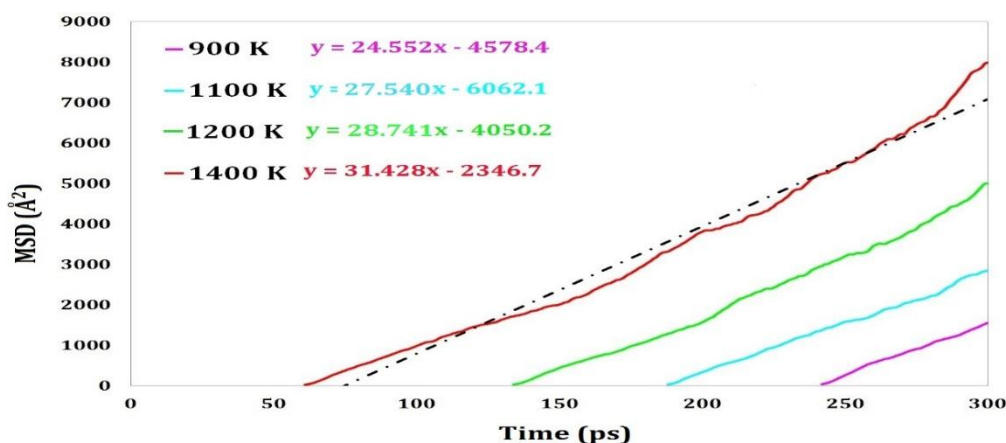
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{MSD}{6t} \right) \quad (A)$$

این معادله در تز دکتری انیشتین در سال ۱۹۰۵ ارائه شد. اهمیت این رابطه در این است که یک فاکتور انتقالی ماکروسکوپی، ضریب نفوذ، به فاکتور MSD که یک عامل میکروسکوپی برای مهاجرت مولکول ها یا ذرات است، مرتبط می گردد. در شکل ۱۸ نمودار MSD مربوط به اتم O در دماهای مختلف خلاصه شده است. شیب خط ترسیم شده برای هر یک از نمودارهای MSD نشان می دهد که با افزایش دما ضریب نفوذ O افزایش می یابد.

در جدول ۱ مقدار ضریب نفوذ مربوط به اتم اکسیژن در دماهای مختلف خلاصه شده است. مقادیر این جدول نشان می دهند که با افزایش دما ضریب نفوذ اکسیژن افزایش پیدا کرده و آزادی حرکت آن بیشتر می شود.

جدول ۱. مقدار ضریب نفوذ مربوط به اتم اکسیژن در دماهای مختلف

دما (K)	ضریب نفوذ O ( $m^2s^{-1}$ ) (D)
۹۰۰	$۴/۰۹ \times ۱۰^{-۸}$
۱۱۰۰	$۴/۲۳ \times ۱۰^{-۸}$
۱۲۰۰	$۴/۸۴ \times ۱۰^{-۸}$
۱۴۰۰	$۵/۲۴ \times ۱۰^{-۸}$



شکل ۱۸. نمودار MSD مربوط به اتم O در دماهای مختلف

## ۴. نتیجه گیری

شبه سازی دینامیک مولکولی برای بررسی رفتار واکنش ترمیت Al/NiO با میدان نیروی Reaxff به کار برده شد. نتایج شبه سازی نشان داد که دمای واکنش از نظر تئوری ۱۱۴۱ کلوین است که توافق خوبی با مقدار تجربی ۱۱۴۸/۸ کلوین دارد. از تغییرات نمودار تابع توزیع شعاعی و میانگین مربع جابجایی با زمان و دما برای بررسی مکانیسم واکنش و همچنین شکستن و تشکیل نوع پیوند استفاده شد. نتایج تابع توزیع شعاعی نشان داد که در دمای ۵۰۰ کلوین واکنشی اتفاق نمی افتد اما در دمای ۱۲۰۰ کلوین واکنش به طور کامل انجام می شود و ساختار اکسید آلومنیوم تشکیل می شود. همچنین نتایج میانگین مربع جابجایی نشان داد که با افزایش دما ضریب نفوذ اکسیژن به سمت اتم آلومنیوم برای تشکیل ساختار آلومنیوم اکسید افزایش می یابد.

## ۵. مراجع

- [1] Zhao, N. He, C. Liu, J. Gong, H. An, T. Xu, H. Zhao, F. Hu, R. Ma, H. and Zhang, J., Dependence of catalytic properties of Al/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermites on morphology of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in combustion reactions. *Journal of Solid State Chemistry*, 219 (2014) 67-73.
- [2] Zhang, D. and Li, X., Fabrication and Kinetics Study of Nano-Al/NiO Thermite Film by Electrophoretic Deposition. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(20) (2015) 4688-4694.
- [3] Levchenko, E.V., Evteev, A.V., Riley, D.P., Belova, I.V. and Murch, G.E., Molecular dynamics simulation of the alloying reaction in Al-coated Ni nanoparticle. *Computational Materials Science*, 47(3) (2010) 712-720.
- [4] Nguyen, N.H., Hu, A., Persic, J. and Wen, J.Z., Molecular dynamics simulation of energetic aluminum/palladium core-shell nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 503(1) (2011) 112-117.
- [5] Prathab, B., Subramanian, V. and Aminabhavi, T.M., Molecular dynamics simulations to investigate polymer-polymer and polymer-metal oxide interactions. *Polymer*, 48(1) (2007) 409-416.
- [6] Wang, L., Munir, Z.A. and Maximov, Y.M., Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials. *Journal of Materials Science*, 28(14) (1993) 3693-3708.
- [7] Dreizin, E.L., Metal-based reactive nanomaterials. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(2) (2009) 141-167.
- [8] Mukasyan, A.S., Rogachev, A.S. and Aruna, S.T., Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. *Advanced Powder Technology*, 26(3) (2015) 954-976.
- [9] Sullivan, K., Ignition, combustion and tuning of nanocomposite thermites. *MARYLAND UNIV COLLEGE PARK* (2010).
- [10] Cheng, J.L., Hng, H.H., Lee, Y.W., Du, S.W. and Thadhani, N.N., Kinetic study of thermal-and impact-initiated reactions in Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanothermite. *Combustion and Flame*, 157(12) (2010) 2241-2249.
- [11] Zhu, Z.Y., Ma, B., Tang, C.M. and Cheng, X.L., Molecular dynamic simulation of thermite reaction of Al nanosphere/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotube. *Physics Letters A*, 380(1) (2016) 194-199.
- [12] Durães, L., Costa, B.F., Santos, R., Correia, A., Campos, J. and Portugal, A., Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization. *Materials Science and Engineering: A*, 465(1) (2007) 199-210.
- [13] Apperson, S., Shende, R.V., Subramanian, S., Tappmeyer, D., Gangopadhyay, S., Chen, Z., Gangopadhyay, K., Redner, P., Nicholich, S. and Kapoor, D., Generation of fast propagating combustion and shock waves with copper oxide/aluminum nanothermite composites. *Applied Physics Letters*, 91(24) (2007) 243109.
- [14] Séverac, F., Alphonse, P., Estève, A., Bancaud, A. and Rossi, C., High-Energy Al/CuO Nanocomposites Obtained by DNA-Directed Assembly. *Advanced Functional Materials*, 22(2) (2012) 323-329.

- [15] Kwon, J., Ducéré, J.M., Alphonse, P., Bahrami, M., Petrantonio, M., Veyan, J.F., Tenailleau, C., Estève, A., Rossi, C. and Chabal, Y.J., Interfacial chemistry in Al/CuO reactive nanomaterial and its role in exothermic reaction. *ACS applied materials & interfaces*, 5(3) (2013) 605-613.
- [16] Son, S.F., Asay, B.W., Foley, T.J., Yetter, R.A., Wu, M.H. and Risha, G.A., Combustion of nanoscale Al/MoO<sub>3</sub> thermite in microchannels. *Journal of Propulsion and Power*, 23(4) (2007) 715-721.
- [17] Sun, J., Pantoya, M.L. and Simon, S.L., Dependence of size and size distribution on reactivity of aluminum nanoparticles in reactions with oxygen and MoO<sub>3</sub>. *Thermochimica Acta*, 444(2) (2006) 117-127.
- [18] Sullivan, K.T., Chiou, W.A., Fiore, R. and Zachariah, M.R., In situ microscopy of rapidly heated nano-Al and nano-Al/WO<sub>3</sub> thermites. *Applied Physics Letters*, 97(13) (2010) 133104.
- [19] Puszynski, J.A., Bulian, C.J. and Swiatkiewicz, J.J., Processing and ignition characteristics of aluminum-bismuth trioxide nanothermite system. *Journal of Propulsion and Power*, 23(4) (2007) 698-706.
- [20] Wang, L., Luss, D. and Martirosyan, K.S., The behavior of nanothermite reaction based on Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. *Journal of Applied Physics*, 110(7) (2011) 074311.
- [21] Rossi, C., Zhang, K., Esteve, D., Alphonse, P., Tailhades, P. and Vahlas, C., Nanoenergetic materials for MEMS: a review. *IEEE/ASME Journal of Microelectromechanical Systems*, 16(4) (2007) 919-931.
- [22] Zhang, K., Rossi, C., Alphonse, P., Tenailleau, C., Cayez, S. and Chane-Ching, J.Y., Integrating Al with NiO nano honeycomb to realize an energetic material on silicon substrate. *Applied Physics A*, 94(4) (2009) 957-962.
- [23] Wen, J.Z., Ringuette, S., Bohlouli-Zanjani, G., Hu, A., Nguyen, N.H., Persic, J., Petre, C.F. and Zhou, Y.N., Characterization of thermochemical properties of Al nanoparticle and NiO nanowire composites. *Nanoscale research letters*, 8(1) (2013) 1-9.
- [24] Valliappan, S., Swiatkiewicz, J. and Puszynski, J.A., Reactivity of aluminum nanopowders with metal oxides. *Powder Technology*, 156(2) (2005) 164-169.
- [25] Fischer, S.H. and Grubelich, M.C., A survey of combustible metals, thermites, and intermetallics for pyrotechnic applications. *Sandia National Laboratories* (1996).
- [26] Yi, W.A.N.G., Song, X.L., Jiang, W., Deng, G.D., Guo, X.D., Liu, H.Y. and Li, F.S., Mechanism for thermite reactions of aluminum/iron-oxide nanocomposites based on residue analysis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(1) (2014) 263-270.
- [27] Senftle, T.P., Hong, S., Islam, M.M., Kylasa, S.B., Zheng, Y., Shin, Y.K., Junkermeier, C., Engel-Herbert, R., Janik, M.J., Aktulga, H.M. and Verstraelen, T., The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, 2 (2016) 15011.
- [28] Jin-Ping, Z., Yang-Yang, Z., Hui, L., Jing-Xia, G. and Xin-Lu, C., Molecular dynamics investigation of thermite reaction behavior of nanostructured Al/SiO<sub>2</sub> system (2014).
- [29] Assowe, O., Politano, O., Vignal, V., Arnoux, P. and Diawara, B., A reactive force field molecular dynamics simulation study of corrosion of nickel. *In Defect and Diffusion Forum* Vol. 323 (2012) 139-145.
- [30] Tersoff, J., New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Physical Review B*, 37(12) (1988) 6991.
- [31] Mueller, J.E., van Duin, A.C. and Goddard III, W.A., Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(11) (2010) 4939-4949.
- [32] Shin, Y.K., Kwak, H., Zou, C., Vasenkov, A.V. and van Duin, A.C., Development and validation of a ReaxFF reactive force field for Fe/Al/Ni alloys: Molecular dynamics study of elastic constants, diffusion, and segregation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(49) (2012) 12163-12174.
- [33] Hong, S. and van Duin, A.C., Molecular Dynamics Simulations of the Oxidation of Aluminum Nanoparticles using the ReaxFF Reactive Force Field. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(31) (2015) 17876-17886.

- [34] Ostadhossein, A., Kim, S.Y., Cubuk, E.D., Qi, Y. and van Duin, A.C., Atomic Insight into the Lithium Storage and Diffusion Mechanism of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodes of Lithium Ion Batteries: ReaxFF Reactive Force Field Modeling. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(13) (2016) 2114-2127.
- [35] Sanz-Navarro, C.F., Åstrand, P.O., Chen, D., Rønning, M., Duin, A.C.V., Mueller, J.E. and Goddard Iii, W.A., Molecular dynamics simulations of carbon-supported Ni clusters using the reax reactive force field. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(33) (2008) 12663-12668.
- [36] Fathollahi, M., Pourmortazavi, S.M. and Hosseini, S.G., Particle size effects on thermal decomposition of energetic material. *Journal of Energetic Materials*, 26(1) (2007) 52-69.
- [37] Ermak, D.L. and McCammon, J.A., Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of chemical physics*, 69(4) (1978) 1352-1360.
- [38] Poudyal, I. and Adhikari, N.P., Temperature dependence of diffusion coefficient of carbon monoxide in water: A molecular dynamics study. *Journal of Molecular Liquids*, 194 (2014) 77-84.

