



TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC

KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

Hà Nội, 12 - 11 - 2020

ERSD 2020



NHÀ XUẤT BẢN GIAO THÔNG VẬN TẢI



EARTH SCIENCES AND
NATURAL RESOURCES FOR
SUSTAINABLE DEVELOPMENT

TUYỂN TẬP BÁO CÁO HỘI NGHỊ TOÀN QUỐC
KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN
VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG

TIỂU BAN

KHOA HỌC CƠ BẢN
TRONG LĨNH VỰC KHOA HỌC
TRÁI ĐẤT VÀ MÔI TRƯỜNG

ĐƠN VỊ TỔ CHỨC

Trường Đại học Mở - Địa chất (HUMG)

CÁC ĐƠN VỊ PHỐI HỢP TỔ CHỨC

Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam

Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam

Tổng hội Địa chất Việt Nam

Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam

Hội Khoa học Công nghệ Mỏ Việt Nam

Hội Công trình ngầm Việt Nam

Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam

Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam

Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam

Hội Khoa học Kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam

Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam

Viện Địa chất và Địa vật lý biển

Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản

Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai

Trường Đại học Đông Á

Trường Đại học Thủ Dầu Một

BAN TỔ CHỨC

Trưởng ban

GS.TS Trần Thanh Hải, *Trường Đại học Mở Địa - chất*

Phó Trưởng ban

GS.TS Bùi Xuân Nam, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Triệu Hùng Trường, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Ủy viên

GS.TS Võ Chí Mỹ, *Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam*

GS.TS Nguyễn Quang Phích, *Hội Công trình ngầm Việt Nam*

PGS.TS Trần Tuấn Anh, *Viện Địa chất, Viện HLKH&CN Việt Nam*

PGS.TS Đoàn Văn Cảnh, *Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam*

PGS.TS Tạ Đức Thịnh, *Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam*

PGS.TS Nguyễn Như Trung, *Viện Địa chất và Địa vật lý biển, Hội Khoa học kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam*

TS Nguyễn Đại Đồng, *Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam*

TS Trần Xuân Hòa, *Hội Khoa học và Công nghệ Mỏ Việt Nam*

TS Hoàng Văn Khoa, *Tổng hội Địa chất Việt Nam*

TS Đỗ Hồng Nguyên, *Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam*

TS Nguyễn Văn Nguyên, *Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam*

TS Lê Văn Quyền, *Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam*

TS Trịnh Hải Sơn, *Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Bộ Tài nguyên và Môi trường*

TS Nguyễn Quốc Thập, *Tập đoàn Dầu khí quốc gia Việt Nam*

TS Đặng Kim Triết, *Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai*

TS Trần Văn Trung, *Trường Đại học Thủ Dầu Một*

TS Đỗ Trọng Tuấn, *Trường Đại học Đông Á*

TS Nguyễn Thanh Tùng, *Viện Dầu khí Việt Nam*

BAN KHOA HỌC

Trưởng ban

GS.TS Bùi Xuân Nam, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Phó trưởng ban

PGS.TS. Đỗ Ngọc Anh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Ủy viên

GS.TSKH Hoàng Ngọc Hà, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

GS.TS Võ Trọng Hùng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

GS.TS Trương Xuân Luận, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

GS.TS Đỗ Như Tráng, *Trường Đại học Công nghệ GTVT*

PGS.TS Bùi Hoàng Bắc, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Đỗ Văn Bình, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Phùng Mạnh Đắc, *Hội KHCN Mô Việt Nam*

PGS.TSKH Hà Minh Hòa, *Viện Khoa học Đo đạc và Bản đồ*

PGS.TS Phạm Văn Hòa, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Lê Văn Hưng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Hoàng Văn Long, *Viện Dầu khí Việt Nam*

PGS.TS Phạm Văn Luận, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Nguyễn Quang Minh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Phạm Xuân Núi, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Khổng Cao Phong, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Nguyễn Văn Sáng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Ngô Xuân Thành, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Đặng Trung Thành, *Trường Đại học Mở - Địa chất*
PGS.TS Tạ Đức Thịnh, *Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam*

PGS.TS Nguyễn Thế Vinh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Lê Hồng Anh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Trần Quốc Cường, *Viện Địa chất, Viện HLKH&CN Việt Nam*

TS Công Tiến Dũng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Trần Tuấn Dũng, *Viện Địa chất và Địa vật lý biển, Viện HL KH&CN Việt Nam*

TS Nguyễn Đại Đồng, *Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam*

TS Nguyễn Mạnh Hùng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Quốc Phi, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Bùi Thị Thu Thủy, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Thế Truyền, *Viện NC Điện tử, Tin học, Tự động hóa*

TS Nguyễn Văn Xô, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

BAN BIÊN TẬP

Trưởng ban

TS Nguyễn Việt Nghĩa, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Phó Trưởng ban

TS Nguyễn Thạc Khánh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Ủy viên

PGS.TS Bùi Hoàng Bắc, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Phạm Văn Luận, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Trần Tuấn Minh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Bùi Ngọc Quý, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Đỗ Như Ý, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Thị Mai Dung, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Mạnh Hùng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Phạm Trung Kiên, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Quốc Phi, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

BAN THƯ KÝ

Trưởng ban

PGS.TS Đỗ Ngọc Anh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Phó Trưởng ban

TS Nguyễn Thạc Khánh, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

Ủy viên

PGS.TS Phạm Văn Luận, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

PGS.TS Nguyễn Văn Sáng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Tô Xuân Bản, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Trọng Dũng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Lê Quang Duyên, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Duy Huy, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Quốc Phi, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Ngô Thanh Tuấn, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

TS Nguyễn Mạnh Hùng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

ThS Nguyễn Ngọc Dung, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

ThS Hoàng Thu Hằng, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

ThS Nguyễn Thanh Hải, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

ThS Phạm Đức Nghiệp, *Trường Đại học Mở - Địa chất*

LỜI NÓI ĐẦU

Hội nghị Toàn quốc Khoa học Trái đất và Tài nguyên với Phát triển bền vững - ERSD được Trường Đại học Mỏ - Địa chất (HUMG) và các đối tác tổ chức 2 năm một lần để các nhà chuyên môn trong và ngoài nước tụ hội, giới thiệu những kết quả và hướng nghiên cứu khoa học mới, thảo luận về các xu thế phát triển, thách thức và cơ hội mới đối với nhiều lĩnh vực khác nhau của Khoa học Trái đất, Tài nguyên và các ngành khác có liên quan.

Tiếp nối thành công của Hội nghị lần thứ nhất năm 2018 (ERSD 2018) và được sự cho phép của Bộ Giáo dục và Đào tạo, Hội nghị Toàn quốc Khoa học Trái đất và Tài nguyên với Phát triển bền vững lần thứ hai (ERSD 2020) được Trường Đại học Mỏ - Địa chất (HUMG) đăng cai tổ chức với sự phối hợp đồng tổ chức của nhiều đơn vị quản lý, nghiên cứu khoa học, đào tạo và sản xuất có uy tín trong nước gồm Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam, Tập đoàn Dầu khí Quốc gia Việt Nam, Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam, Cục Đo đạc, Bản đồ và Thông tin địa lý Việt Nam, Viện Địa chất và Địa vật lý biển, Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Trường Đại học Công nghệ Đồng Nai, Trường Đại học Đông Á, Trường Đại học Thủ Dầu Một, Tổng hội Địa chất Việt Nam, Hội Khoa học Công nghệ Mỏ Việt Nam, Hội Công trình ngầm Việt Nam, Hội Địa chất Thủy văn Việt Nam, Hội Địa chất Công trình và Môi trường Việt Nam, Hội Kỹ thuật Nổ mìn Việt Nam, Hội Khoa học Kỹ thuật Địa vật lý Việt Nam, Hội Trắc địa - Bản đồ - Viễn thám Việt Nam, và với sự tham gia của nhiều tổ chức và cá nhân khác.

Các chủ đề chính của Hội nghị lần này tập trung vào thảo luận các kết quả khoa học công nghệ và hướng nghiên cứu mới của Khoa học Trái đất và Tài nguyên thiên nhiên, Khai thác và sử dụng tài nguyên địa chất, Môi trường và các lĩnh vực khoa học khác có liên quan như Cơ - Điện, Công nghệ Thông tin, Xây dựng, ... cũng như việc ứng dụng chúng vào phát triển bền vững đối với nhiều lĩnh vực khác nhau của khoa học công nghệ, kinh tế và xã hội.

Trong quá trình tổ chức Hội nghị, Ban Tổ chức đã nhận được sự quan tâm của đông đảo các nhà khoa học, chuyên môn và quản lý trong và ngoài nước, trong đó có hơn 300 báo cáo khoa học liên quan tới các chủ đề của Hội nghị đã được gửi tới Ban biên tập. Trên cơ sở đó, 255 báo cáo có chất lượng đã được lựa chọn và xuất bản trong Tuyển tập tóm tắt các báo cáo và Tuyển tập các báo cáo toàn văn của Hội nghị. Báo cáo toàn văn được tập hợp thành 16 tập, mỗi tập ứng với một chủ đề khoa học sau:

1. *Địa chất khu vực*
2. *Địa chất công trình - Địa chất thủy văn*
3. *Tài nguyên địa chất và phát triển bền vững*
4. *Môi trường trong khai thác tài nguyên và phát triển bền vững*
5. *An toàn mỏ*
6. *Công nghệ và thiết bị khai thác*
7. *Thu hồi và chế biến khoáng sản*
8. *Công trình ngầm và Địa kỹ thuật*
9. *Vật liệu và kết cấu*
10. *Kỹ thuật dầu khí tích hợp*
11. *Trắc địa*
12. *Bản đồ, Viễn thám và Hệ thống thông tin địa lý*
13. *Khoa học Cơ bản trong lĩnh vực Khoa học Trái đất và Môi trường*
14. *Cơ khí, điện và Tự động hóa*
15. *Công nghệ thông tin*
16. *Phân tích dữ liệu và học máy*

Toàn bộ thông tin khoa học về hội nghị, trong đó có Tuyển tập các báo cáo toàn văn, được đưa lên trang Website chính thức của Hội nghị tại địa chỉ: <http://ersd2020.humg.edu.vn/>.

Ban tổ chức xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Mỏ - Địa chất, với tư cách là đơn vị đăng cai tổ chức Hội nghị, cùng các đơn vị đồng tổ chức đã hợp tác và góp phần quan trọng vào sự thành công của Hội nghị này. Cảm ơn các nhà khoa học đã đóng góp các công bố khoa học có giá trị cho Hội nghị. Ban tổ chức cũng đánh giá cao sự nỗ lực của Ban biên tập và các chuyên gia biên tập để nâng cao chất lượng của các báo cáo khoa học cũng như sự cố gắng lớn của Ban thư ký trong việc chuẩn bị

và tổ chức hội nghị này.

Ban tổ chức mong muốn tiếp tục nhận được sự hợp tác chặt chẽ và góp ý chân thành của các đơn vị và cá nhân đối với việc chuẩn bị, tổ chức, biên tập, và xuất bản các báo cáo khoa học, nhằm nâng cao chất lượng của các hội nghị tiếp theo, góp phần thúc đẩy sự phát triển bền vững của các hoạt động nghiên cứu khoa học, chuyển giao công nghệ thuộc các lĩnh vực Khoa học Trái đất và Tài nguyên và các lĩnh vực khoa học khác có liên quan.

TRƯỞNG BAN TỔ CHỨC

GS.TS Trần Thanh Hải

MỤC LỤC

TIỂU BAN KHOA HỌC CƠ BẢN TRONG LĨNH VỰC KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ MÔI TRƯỜNG

Thống kê R trong bài toán tìm khoảng tin cậy cho tham số một tổng thể <i>Phạm Ngọc Anh, Lê Thị Hương Giang</i>	1
Tổng quan về cách tạo lỗ nano (nanopore) và ứng dụng lọc, dò một số ion tạp trong chất lỏng <i>Nguyễn Xuân Chung</i>	7
Reversion transport of carbon dioxide in the temperature inversion effect in near surface of the earth <i>Vu Ba Dung, Ho Quynh Anh, Tong Ba Tuan</i>	12
Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng đóng rắn bùn đỏ bằng phương pháp geopolyme sử dụng chất kết dính cao lanh <i>Công Tiến Dũng, Bùi Đắc Thành, Lê Thị Phương Thảo, Nguyễn Việt Hùng, Lê Thị Duyên, Võ Thị Hạnh, Vũ Thị Minh Hồng, Nguyễn Mạnh Hà, Đặng Văn Kiên, Nguyễn Duyên Phong</i>	17
Ag⁺ ion adsorption on hydroxyapatite powder and Ag metal recovery by electrochemical method <i>Le Thi Duyen, Vo Thi Hanh, Le Thi Phuong Thao, Dinh Thi Mai Thanh</i>	24
Động lực học và điều khiển tay máy robot hai khâu đàn hồi <i>Dinh Công Đạt</i>	33
Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano LaMnO₃ pha tạp Sr có độ xốp lớn <i>Trần Thị Hà, Nguyễn Việt Tuyên, Lê Văn Quân, Đỗ Danh Bích, Phạm Nguyễn Hải</i>	40
Tổng hợp và đặc trưng màng hydroxyapatit pha tạp đồng thời các ion Cu²⁺, Ag⁺ và Zn²⁺ trên nền thép không gỉ 316L <i>Võ Thị Hạnh, Lê Thị Duyên, Đỗ Thị Hải, Hà Mạnh Hùng, Dinh Thị Mai Thanh</i>	45
Mô hình Markov ẩn xác định số mục tiêu trong bài toán quan sát quỹ đạo đa mục tiêu <i>Nguyễn Thị Hằng</i>	51
Ảnh hưởng của độ linh động của điện tử lên trạng thái điện môi exciton trong vật liệu bán kim loại <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Nguyễn Thị Hậu</i>	58
Quá trình sinh Higgs và U-hạt véc tơ từ va chạm m+m- trong mô hình Randall-Sundrum khi chòm m+m- phân cực <i>Nguyễn Thị Hậu, Đào Thị Lệ Thủy</i>	64
Ảnh hưởng của phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon <i>Đỗ Thị Hồng Hải, Hồ Quỳnh Anh</i>	70
Tổng của các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối <i>Nguyễn Thu Hằng, Nguyễn Thùy Linh</i>	75
Quy tắc nhân thêm x tạo sự khác biệt <i>Hoàng Ngự Huân</i>	81

Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) on mild steel electrode and investigation of their anticorrosive properties	
<i>Ha Manh Hung, Hoang Thi Tuyet Lan</i>	85
Tổng hợp vật liệu bạc photphat bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt	
<i>Nguyễn Mạnh Hùng, Vũ Thanh Mai, Nguyễn Thị Diệu Thu, Đào Việt Thắng, Lê Thị Vinh, Lâm Thị Hằng, Lê Thị Mai Oanh</i>	92
Squeezing function and fridman invariant in some C_n domains	
<i>Nguyen Thi Lan Huong</i>	97
Nghiên cứu công nghệ truyền năng lượng không dây định hướng ứng dụng cho các thiết bị khai thác hầm lò	
<i>Bùi Hữu Nguyên, Nguyễn Mạnh Hùng, Tống Bá Tuấn</i>	101
Các hàm thất thoát trong vấn đề phân loại	
<i>Lê Bích Phượng, Phạm Tuấn Cường, Tạ Quang Chiểu</i>	108
Cấu trúc, tính chất sắt từ, sắt điện của vật liệu $BiFeO_3$ và $Bi_{0,9}RE_{0,1}Fe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ (RE = Gd, Nd, Y)	
<i>Đào Việt Thắng, Nguyễn Thị Diệu Thu, Hồ Quỳnh Anh, Nguyễn Mạnh Hùng</i>	113
Cấu trúc và tính chất của vật liệu spinel $CoFe_2O_4$ pha tạp Bi	
<i>Nguyễn Thị Diệu Thu, Nguyễn Mạnh Hùng, Đào Việt Thắng, Nguyễn Việt Hùng</i>	119
Một vài kết quả về tính ổn định của hệ quy mô lớn suy biến cấp phân số	
<i>Nguyễn Trường Thanh</i>	124
Thiết kế vật liệu meta hấp thụ sóng điện từ cấu trúc chiral	
Tống Bá Tuấn, Bùi Hữu Nguyên, Nguyễn Thị Hậu, Vũ Đình Lãm, Lê Đắc Tuyên	129
Vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ đa đỉnh, dải rộng trên cơ sở polymer dẫn	
<i>Lê Đắc Tuyên, Phạm Thế Linh, Tống Bá Tuấn, Trần Thị Hà, Vũ Đình Lãm</i>	135
Tác động của việc vận dụng trò chơi và các hoạt động thực hành ngôn ngữ tới sinh viên trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến	
<i>Trương Thị Thanh Thủy, Trần Đình Thước</i>	141
Những yếu tố quan trọng trong việc xây dựng chương trình dạy ngoại ngữ	
<i>Nguyễn Thị Hồng Vân</i>	147
Khảo sát tính chất của vật liệu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ định hướng ứng dụng trong y sinh	
<i>Lê Thị Vinh, Vũ Duy Thịnh, Hà Thị Phượng, Hoàng Thị Khuyên, Nguyễn Mạnh Hùng, Nguyễn Thu Hà, Phan Diệu Hằng, Trần Thu Hương</i>	149

Thống kê R trong bài toán tìm khoảng tin cậy cho tham số một tổng thể

Phạm Ngọc Anh^{1,*}, Lê Thị Hương Giang¹

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

R là một ngôn ngữ lập trình mã nguồn mở và là một ngôn ngữ lập trình hoàn thiện định hướng cho tính toán thống kê, phân tích dữ liệu. Nó cho phép bạn xây dựng những hàm, những câu lệnh chỉ để giải quyết một nhóm các nhiệm vụ phân tích đặc thù nào đó và chia sẻ chúng trên mạng. Chẳng hạn, nếu có một kiểm định mới, một mô hình mới về phương diện lý thuyết và được đăng trên một tạp chí chuyên ngành nào đó, bạn hoàn toàn có thể viết một chương trình nhằm biến kiểm định mới, những mô hình mới chỉ ở dạng lý thuyết kia thành một hàm cụ thể trong R. Nếu được kiểm tra bởi cộng đồng những người sử dụng rằng đúng và không có lỗi, hàm mà bạn viết sẽ được thừa nhận và sử dụng rộng rãi. R chạy được trên hệ điều hành: Windows, Linux, Max OS, ... Bộ cài cũng như những tài liệu hướng dẫn cài đặt và sử dụng đều có thể tải miễn phí từ trang chủ CRAN (comprehensive R Archive Network) của R. R cho phép giải quyết một khối lượng lớn những bài toán trong phân tích thống kê và đồ thị. Các bài toán thống kê phổ biến như hồi quy tuyến tính và phi tuyến, kiểm định thống kê cổ điển, phân tích chuỗi thời gian, ... đều có thể thực hiện trên R. Trong bài báo chúng tôi sẽ giới thiệu một số hàm trong R giúp tìm khoảng tin cậy của những tham số phổ biến của một tổng thể như: trung bình, tỉ lệ, phương sai, ... Những hàm này không chỉ hỗ trợ tìm khoảng tin cậy cho tham số của một tổng thể, mà còn giúp tìm khoảng tin cậy cho hiệu các tham số của hai tổng thể và đồng thời được sử dụng trong bài toán kiểm định tham số.

Từ khóa: Thống kê R; ước lượng khoảng; trung bình; tỉ lệ; phương sai.

M. Đặt vấn đề

Ta quan tâm đến tham số chưa biết θ của biến ngẫu nhiên X (θ có thể là kì vọng, tỉ lệ, ...). Bài toán đặt ra là: Dựa trên các quan sát về $X: x_1, \dots, x_n$ ta cần tìm hai giá trị θ_1, θ_2 sao cho: $P(\theta_1 < \theta < \theta_2) = \beta$, trong đó: β là một số cho trước (thông thường là 99%, 98%, 95%, ...) được gọi là độ tin cậy còn khoảng (θ_1, θ_2) được gọi là khoảng tin cậy hay ước lượng khoảng cho θ với độ tin cậy β . Nói cách khác: ta cần tìm khoảng (θ_1, θ_2) sao cho với xác suất β cho trước thì tham số θ nằm trong khoảng (θ_1, θ_2) . Các cận θ_1, θ_2 là phụ thuộc vào mẫu x_1, \dots, x_n nên θ_1, θ_2 là các biến ngẫu nhiên.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Cơ sở lý thuyết

2.1.1. Khoảng tin cậy cho giá trị trung bình

Ta quan tâm đến biến ngẫu nhiên X với $EX = \mu$ chưa biết, $VX = \sigma^2$ chưa biết. Bài toán đặt ra là dựa trên các quan sát x_1, \dots, x_n về X ta cần tìm khoảng tin cậy cho μ (giá trị trung bình của X) với độ tin cậy $\beta = 1 - \alpha$ cho trước. Ta xét các trường hợp sau:

2.1.1.1. Tổng thể phân phối chuẩn, phương sai đã biết

Giả thiết X có phân phối chuẩn $N(\mu, \sigma^2)$ trong đó σ^2 chưa biết. Khi đó trung bình mẫu $\bar{x} = \frac{x_1 + \dots + x_n}{n}$

là biến ngẫu nhiên phân phối chuẩn với giá trị trung bình μ và phương sai σ^2/n . Do đó biến ngẫu nhiên $Z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}$ có phân phối chuẩn tắc $N(0,1)$.

Khoảng tin cậy hai phía cho μ với độ tin cậy β là: $(\bar{x} - z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, \bar{x} + z_{\alpha/2} \frac{\sigma}{\sqrt{n}})$.

Khoảng tin cậy lớn nhất và bé nhất cho giá trị trung bình tương ứng là $(-\infty, \bar{x} + z_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}})$, và $(\bar{x} - z_{\alpha} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, +\infty)$.

* Tác giả liên hệ

Email: phamngocanhbmtuan@humg.edu.vn

z_α là phân vị mức α của phân phối chuẩn tắc, nghĩa là z_α là số được xác định bởi $P(Z > z_\alpha) = \alpha$, Z là biến ngẫu nhiên có phân phối chuẩn tắc.

2.1.1.2. Tổng thể phân phối chuẩn, phương sai chưa biết

Trong nhiều bài toán thực tế ta không biết phương sai σ^2 của tổng thể. Với giả thiết dữ liệu phân phối chuẩn, ta chứng minh được biến ngẫu nhiên: $T = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \sqrt{n}$ có phân phối student với bậc tự do là $n - 1$.

Khoảng tin cậy hai phía cho μ với độ tin cậy β là: $(\bar{x} - t_{n-1, \alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + t_{n-1, \alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}})$.

Khoảng tin cậy lớn nhất và bé nhất cho giá trị trung bình tương ứng là $(-\infty, \bar{x} + t_{n-1, \alpha} \frac{s}{\sqrt{n}})$, và $(\bar{x} - t_{n-1, \alpha} \frac{s}{\sqrt{n}}, +\infty)$.

Trong đó: $t_{n, \alpha}$ là phân vị mức α của phân phối student với số bậc tự do n , nghĩa là nếu T là biến ngẫu nhiên có phân phối student với số bậc tự do n thì $t_{n, \alpha}$ là số thỏa mãn $P(T > t_{n, \alpha}) = \alpha$.

2.1.1.3. Tổng thể không phân phối chuẩn nhưng cỡ mẫu lớn $n \geq 30$

Khi cỡ mẫu lớn thì theo định lí giới hạn trung tâm, trung bình \bar{x} có phân phối xấp xỉ phân phối chuẩn với trung bình μ và phương sai σ^2/n do đó biến ngẫu nhiên: $Z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma/\sqrt{n}}$

có phân phối xấp xỉ phân phối chuẩn tắc. Cũng do n lớn nên ta có thể xấp xỉ σ bởi s . Do đó đại lượng $\frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$ có phân phối xấp xỉ chuẩn tắc.

Khoảng tin cậy hai phía cho μ với độ tin cậy β là: $(\bar{x} - z_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}, \bar{x} + z_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}})$.

Khoảng tin cậy lớn nhất và bé nhất cho giá trị trung bình tương ứng là $(-\infty, \bar{x} + z_\alpha \frac{s}{\sqrt{n}})$, và $(\bar{x} - z_\alpha \frac{s}{\sqrt{n}}, +\infty)$.

2.2. Khoảng tin cậy cho tỉ lệ tổng thể

Ta xét một tổng thể mà mỗi cá thể có đặc tính A hoặc không có đặc tính A nào đó. Gọi p là tỉ lệ cá thể có đặc tính A trong tổng thể. Thông thường p chưa biết. Bài toán đặt ra là dựa trên một mẫu được chọn ngẫu nhiên ta cần tìm khoảng tin cậy cho p với độ tin cậy $\beta = 1 - \alpha$ cho trước. Gọi k là số cá thể có đặc tính A trong n cá thể được chọn ngẫu nhiên, k là biến ngẫu nhiên có phân phối nhị thức $B(n, p)$. Khi n lớn, theo định lí giới hạn trung tâm, k có phân phối xấp xỉ chuẩn và do đó tần suất: $f = \frac{k}{n}$ cũng có phân phối xấp xỉ phân phối chuẩn với trung bình p và phương sai $Vf = p(1-p)/n$. Xấp xỉ này dùng tốt khi $np > 5$ và $n(1-p) > 5$. Tuy nhiên, do p chưa biết nên phương sai Vf chưa biết. Do f là ước lượng điểm tốt cho p nên phương sai Vf có thể xấp xỉ bằng $\frac{f(1-f)}{n}$

Khi đó đại lượng: $\frac{f-p}{\sqrt{f(1-f)}} \sqrt{n}$ có phân phối xấp xỉ phân phối chuẩn tắc $N(0,1)$.

Khoảng tin cậy hai phía $(f - z_{\alpha/2} \sqrt{\frac{f(1-f)}{n}}, f + z_{\alpha/2} \sqrt{\frac{f(1-f)}{n}})$.

Khoảng tin cậy một phía $(0, f + z_\alpha \sqrt{\frac{f(1-f)}{n}}), (f - z_\alpha \sqrt{\frac{f(1-f)}{n}}, 1)$.

Do p chưa biết nên ta không kiểm tra được điều kiện $np > 5$ và $n(1-p) > 5$. Trong thực hành người ta thường dùng các điều kiện $nf > 10$ và $n(1-f) > 10$.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Bài báo sử dụng phương pháp mẫu để giải quyết bài toán ước lượng các tham số bằng quy nạp thống kê: Từ tổng thể nghiên cứu rút ra một mẫu ngẫu nhiên kích thước n và dựa vào đó xây dựng một thống kê $\hat{\theta}$ dùng để ước lượng θ . Khi đã biết các tham số đặc trưng của mẫu thì căn cứ vào các kết luận trên để suy đoán về tính chất của tổng thể nghiên cứu mà từ đó mẫu được rút ra. Nói cách khác đây là việc sử dụng thông tin đã biết của một bộ phận của tổng thể để suy đoán về toàn bộ tổng thể đó.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. R và bài toán tìm khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể

Trong R, các hàm tìm khoảng tin cậy cho trung bình (cùng là các hàm kiểm định cho trung bình) cùng các tham số trong từng hàm được xây dựng dựa trên các trường hợp đã phân ra trong lí thuyết. Khi tổng

thể tuân theo phân phối chuẩn, phương sai đã biết, ta dùng hàm *z.test* hoặc *zsum.test* và phương sai chưa biết ta dùng hàm *t.test* hoặc *tsum.test*. Hai hàm *z.test* và *t.test* được sử dụng khi dữ liệu dạng sơ cấp, hai hàm *zsum.test* và *tsum.test* được dùng khi dữ liệu dạng thứ cấp. Một lưu ý khi tổng thể không tuân theo phân phối chuẩn nhưng cỡ mẫu lớn thì thống kê được sử dụng có dạng phân phối xấp xỉ phân phối chuẩn nên ta dùng hàm *z.test* hoặc *zsum.test*. Tuy nhiên khi cỡ mẫu lớn thì phân phối chuẩn và phân phối student xấp xỉ nhau nên trong trường hợp này ta dùng phân phối student để thay thế, tức là dùng hàm *t.test* hoặc *tsum.test*.

Bảng sau tổng kết cho ta các hàm tìm khoảng tin cậy cho giá trị trung bình phân loại theo dữ liệu:

Phương sai	Dữ liệu	
	Sơ cấp	Thứ cấp
Đã biết	<i>z.test</i>	<i>zsum.test</i>
Chưa biết	<i>t.test</i>	<i>tsum.test</i>

Hàm *t.test* có sẵn trong gói cơ bản của R, ba hàm còn lại phải sử dụng gói BSDA.

3.1.1. Khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể, phương sai đã biết, dữ liệu sơ cấp

Khi phương sai của tổng thể đã biết, dữ liệu sơ cấp, khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể được tìm qua hàm *z.test* với các tham số cần thiết: *z.test(x, sigma.x, conf.level)* trong đó: *x* là véc tơ dữ liệu mẫu; *sigma.x* là độ lệch chuẩn của tổng thể; *conf.level* là số thuộc đoạn $[0; 1]$ chỉ độ tin cậy của khoảng ước lượng, mặc định là 0.95.

Ví dụ: Trọng lượng của một loại sản phẩm là biến ngẫu nhiên phân phối chuẩn với độ lệch chuẩn là 1 gam. Cân thử 25 sản phẩm loại này ta thu được kết quả như sau:

18 19 20 20 19 20 20 18 20 20 21 19
20 20 20 21 20 19 20 20 20 18 19 20

Tìm khoảng tin cậy 95% cho trọng lượng trung bình của sản phẩm nói trên.

```
> install.packages("BSDA")
> library(BSDA)
> Trongluong=c(18,19,20,20,19,20,20,18,20,20,20,21,19,20,20,20,21,20,19,20,20,20,18,19,20)
> z.test(Trongluong,sigma.x = 1,conf.level = 0.95)
```

One-sample z-Test

data: Trongluong

z = 98.2, p-value < 2.2e-16

alternative hypothesis: true mean is not equal to 0

95 percent confidence interval:

19.24801 20.03199

sample estimates:

mean of x

19.64

Khoảng tin cậy tìm được

95 percent confidence interval:

19.24801 20.03199

Từ kết quả này ta có khoảng tin cậy 95% cho trọng lượng trung bình của sản phẩm là $[19.24801, 20.03199]$.

3.1.2. Khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể, phương sai đã biết, dữ liệu thứ cấp

Khi phương sai tổng thể đã biết, dữ liệu thứ cấp, khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể được tìm qua hàm *zsum.test* với các tham số cần thiết: *zsum.test(mean.x, sigma.x, n.x, conf.level)* trong đó: *mean.x* là trung bình mẫu; *n.x* là cỡ mẫu.

Ví dụ: Doanh số của một cửa hàng là biến ngẫu nhiên phân phối chuẩn với độ lệch chuẩn là 2 triệu/tháng. Điều tra ngẫu nhiên 600 cửa hàng có quy mô tương tự nhau tìm được doanh số trung bình là 8.5 triệu. Hãy xác định khoảng tin cậy 95% cho doanh số trung bình của các cửa hàng thuộc quy mô đó.

Ta thực hiện trong R

```
> library(BSDA)
> zsum.test(mean.x = 8.5,sigma.x = 2,n.x = 600,conf.level = 0.95)
```

One-sample z-Test

data: Summarized x

z = 104.1, p-value < 2.2e-16

alternative hypothesis: true mean is not equal to 0

95 percent confidence interval:

8.33997 8.66003

sample estimates:

mean of x

8,5

Theo kết quả đưa ra thì khoảng tin cậy 95% cho doanh số trung bình của các cửa hàng thuộc quy mô đó là: [8.33997; 8.66003].

3.1.3. Khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể, phương sai chưa biết, dữ liệu sơ cấp

Khi phương sai của tổng thể chưa biết, dữ liệu sơ cấp, khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể được tìm qua hàm *t.test* với các tham số cần thiết được cho như sau: *t.test(x, conf.level)*

Ví dụ: Người ta đo độ pH trong nước mưa tại một số địa điểm của một vùng cho kết quả như sau:

5.47	5.37	5.38	4.63	5.37	3.74	3.71	4.96	4.64	5.11	5.65	5.39	4.16
5.62	4.57	4.64	5.48	4.57	4.57	4.51	4.86	4.56	4.61	4.32	3.98	5.70
4.15	3.98	5.65	3.10	5.04	4.62	4.51	4.34	4.16	4.64	5.12	3.71	4.64

Thực hành trong R:

```
> library(BSDA)
```

```
> pH=c(5.47,5.37,5.38,4.63,5.37,3.74,3.71,4.96,4.64,5.11,5.65,5.39,4.16,5.62,4.57,4.64,5.48,4.57,4.57,4.51,4.86,4.56,4.61,4.32,3.98,5.70,4.15,3.98,5.65,3.10,5.04,4.62,4.51,4.34,4.16,4.64,5.12,3.71,4.64)
```

```
> length(pH)
```

```
[1] 39
```

```
> t.test(pH,conf.level = 0.95)
```

One Sample t-test

data: pH

t = 46.611, df = 38, p-value < 2.2e-16

alternative hypothesis: true mean is not equal to 0

95 percent confidence interval:

4.494155 4.902255

sample estimates:

mean of x

4.698205

Theo kết quả đưa ra ta có khoảng tin cậy 95% cho độ pH trong nước mưa của vùng đó là [4.494155; 4.902255].

3.1.4. Khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể, phương sai chưa biết, dữ liệu thứ cấp

Khi phương sai của tổng thể chưa biết, dữ liệu thứ cấp, khoảng tin cậy cho trung bình tổng thể được tìm qua hàm *tsum.test(mean.x, s.x, n.x, conf.level)*

trong đó: *mean.x* là trung bình mẫu; *s.x* là độ lệch chuẩn của mẫu.

Ví dụ: Một nghiên cứu trên 50 em bé 6 tuổi cho thấy số giờ xem ti vi trung bình trong một tuần của nhóm này là 38 giờ với độ lệch chuẩn là 6.4 giờ. Tìm khoảng tin cậy 98% cho thời gian xem ti vi trung bình trong một tuần của các em nhỏ 6 tuổi.

Thực hành trong R.

```
> library(BSDA)
```

```
> tsum.test(mean.x = 38,s.x = 6.4,n.x = 50,conf.level = 0.98)
```

One-sample t-Test

data: Summarized x

t = 41.984, df = 49, p-value < 2.2e-16

alternative hypothesis: true mean is not equal to 0

98 percent confidence interval:

35.82334 40.17666

sample estimates:

mean of x

38

Theo kết quả đưa ra, ta có khoảng tin cậy 98% cho thời gian xem ti vi trung bình trong một tuần của các em nhỏ 6 tuổi là (35.82334; 40.17666).

3.2. R và bài toán tìm khoảng tin cậy cho tỉ lệ tổng thể

Trong R, khoảng tin cậy cho tỉ lệ tổng thể được tìm qua hàm *prop.test* với các tham số:

prop.test(x, n, conf.level, correct).

Trong đó: x là số lần “thành công”; n là số lần thử nghiệm; *conf.level* là số thuộc đoạn $[0; 1]$ chỉ độ tin cậy của khoảng ước lượng, mặc định là 0.95; *correct* là tham số dạng logic chỉ xem có hay không sự điều chỉnh liên tục Yates, mặc định là *correct = TRUE*.

Ví dụ: Trong một 1000 trường hợp mắc bệnh ung thư phổi được chọn ngẫu nhiên có 823 trường hợp mất trong vòng 10 năm. Tìm khoảng tin cậy 95% cho tỉ lệ bệnh nhân ung thư phổi mất trong vòng 10 năm.

Do $n.f = 1000 \cdot \frac{823}{1000} > 10$ và $n.(1-f) = 1000 \cdot \left(1 - \frac{823}{1000}\right) > 10$ nên **correct=F**

```
prop.test(x=823,n=1000,correct = F,conf.level = 0.95)
```

```
1-sample proportions test without continuity correction
```

```
data: 823 out of 1000, null probability 0.5
```

```
X-squared = 417.32, df = 1, p-value < 2.2e-16
```

```
alternative hypothesis: true p is not equal to 0.5
```

```
95 percent confidence interval:
```

```
0.7981213 0.8454066
```

```
sample estimates:
```

```
p
```

```
0.823
```

Vậy khoảng tin cậy 95% cho tỉ lệ bệnh nhân ung thư phổi mất trong vòng 10 năm là: (0.7981213; 0.8454066).

4. Kết luận

Bài báo có những đóng góp mới sau đây:

- Dùng các lệnh trong R để tìm được khoảng tin cậy cho các tham số của một tổng thể nghiên cứu.
- Giải quyết được một số ví dụ thực tiễn mới, áp dụng được cho giảng dạy môn học xác suất thống kê tại trường Đại học Mô-Địa Chất theo hướng đổi mới.

Các kết quả của bài báo còn một số hạn chế như: mới chỉ giải quyết được bài toán tìm khoảng tin cậy cho các tham số phổ biến của một tổng thể, tuy nhiên với những bài toán có hai tổng thể nghiên cứu thì chưa giải quyết được. Điều đó cũng mở ra một hướng mới đối với những bài toán có hai tổng thể cần nghiên cứu, để tìm khoảng tin cậy cho các tham số ta sẽ xây dựng bài toán tìm khoảng tin cậy cho hiệu các tham số của hai tổng thể, và đồng thời được sử dụng trong bài toán kiểm định tham số. Hướng tiếp cận đó chúng tôi đã có một số kết quả ban đầu và sẽ tiếp tục công bố trong thời gian sau nếu công việc nghiên cứu được hoàn tất.

Tài liệu tham khảo

Đặng Hùng Thắng (chủ biên), Trần Mạnh Cường, 2019. *Thống kê cho khoa học xã hội và khoa học sự sống (với phần mềm R)*. Nhà xuất bản Đại học Quốc Gia Hà Nội, trang 109-137.

Phan Thanh Hồng, Nguyễn Thị Nhung, 2015. *Thống kê ứng dụng hướng dẫn thực hành trên phần mềm R*. Nhà xuất bản Thống kê, Hà Nội, trang 134-141.

Sangho Suh, 2016. *Learning Analytics and Educational Data Mining*. Computer Science, Korea University, Seoul, Republic of Korea.

ABSTRACT

Stat R in the problem find reliability for the general parameter

Pham Ngoc Anh^{1,*}, Le Thi Huong Giang¹

¹ Hanoi University of Mining and Geology

R is an open source programming language and a complete programming language oriented for statistical computation, data analysis. It allows you to build functions, commands just to solve a particular set of analytical tasks and share them over the network. For example, if there is a new test, a theoretically new model and published in a specific journal, you can write a program to change the new test, the new model, only in the theoretical form becomes a specific function in R. If it is tested by the community of users that it is true and without error, the function you write will be recognized and widely used. R runs on operating systems: Windows, Linux, Max OS, ... The installer, as well as the installation and use documentation, can be downloaded for free from the CRAN (comprehensive R Archive Network) website of R. R allows solving a large number of problems in statistical analysis and graphs. Common statistical problems such as

linear and nonlinear regression, classical statistical test, time series analysis, ... can all be performed on R. In the paper we will introduce some functions in R that help find the confidence interval of the common parameters of a population such as: mean, ratio, variance, ... These functions not only support to find the interval reliability for the parameter of a population, but also helps to find the confidence interval for the difference in parameters of two populations and is also used in the parameter test problem.

Keywords: R statistics; estimate approximately; medium; ratio; variance.

Tổng quan về cách tạo lỗ nano (nanopore) và ứng dụng lọc, dò một số ion tạp trong chất lỏng

Nguyễn Xuân Chung^{1,*}

¹Trường Đại học Mỏ - Địa Chất

TÓM TẮT

Báo cáo giới thiệu và phân tích một cách tổng quan về việc áp dụng các màng lọc sử dụng các lỗ nano (nanopore) với kích thước từ vài đến vài chục nanomet trong việc lọc và dò các ion tạp mang điện tích trong chất lỏng. Các lỗ nano có thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau. Các lỗ nano có thể được chế tạo bằng phương pháp khác nhau, được sắp xếp trên một chip tạo thành màng lọc sử dụng làm vách ngăn để ngăn đôi các hộp chứa chất lỏng thành hai ngăn. Khi đặt một hiệu điện thế giữa hai ngăn, điện trường sẽ tác dụng lực lên các ion kim loại và kéo các ion kim loại hoặc mang điện này sang một ngăn, hiệu ứng này có thể sử dụng trong việc loại bỏ vi lượng một số tạp kích thước nano trong chất lỏng để tinh lọc chất lỏng. Nếu sử dụng bức xạ laser với bước sóng thích hợp để kích thích quang các ion mang điện trong chất lỏng như nước, chất dịch, máu... thì có thể xác định định tính, định lượng thành phần hóa học của các ion này thông qua việc phân tích phổ phát xạ hoặc hấp thụ đặc trưng.

Từ khóa: Nano; lỗ nano; màng lọc; ion kim loại; dò, tinh lọc.

1. Đặt vấn đề

Các lỗ nano (nanopore) là các lỗ có kích thước nhỏ ở cấp độ nanomet và có rất nhiều ứng dụng trong khoa học kỹ thuật và cuộc sống. Trong tự nhiên, các lỗ nano có thể tìm thấy trên các màng tế bào như α -hemolysin – lỗ nano protein có đường kính vào khoảng 1.4nm, MspA có đường kính 1.3nm (D. Deamer, 2010). Các lỗ nano nhân tạo cũng có rất nhiều ứng dụng và thường được sử dụng cho việc nghiên cứu các hạt có kích thước cỡ nm. Có thể sử dụng các lỗ nano trong việc tinh lọc chất lỏng, loại bỏ các ion tạp trong chất lỏng. Một trong những ứng dụng quan trọng của các lỗ nano là phân tích trình tự chuỗi DNA (D. Fologea, 2005), thông thường sử dụng phương pháp Sanger (B. Gharizadeh, 2006). Ứng dụng này rất quan trọng trong việc giải mã bộ gen di truyền của con người cũng như các sinh vật. Bên cạnh đó, các lỗ nano cũng được sử dụng để dò, phân tích tính chất các phân tử hoặc ion trong chất lỏng (J. Shim, 2017), tinh lọc chất lỏng (M.D. Afonso, 2003). Ngoài ra, các phân tử cũng thường được cô lập bằng cách sử dụng các lỗ nano có kích thước nhỏ kết hợp với điện trường tác dụng để phục vụ cho việc nghiên cứu các tính chất của chúng.

Có rất nhiều phương pháp tạo lỗ nano, tuy nhiên các phương pháp đều có những ưu và nhược điểm nhất định. Phương pháp sử dụng khắc dùng tia điện tử (e-beam lithography) có thể tạo các lỗ nano trên các đế Si₃N₄ (độ dày chỉ vào khoảng từ vài tới vài chục nm) với đường kính lỗ nano cỡ vài nm. Phương pháp này cho tốc độ tạo mẫu thấp, đòi hỏi thiết bị đắt tiền, kỹ thuật đo đạc phức tạp, chi phí vận hành cao. Phương pháp ăn mòn điện hóa sử dụng axit HF làm dung dịch ăn mòn thường được sử dụng tạo lỗ nano trên màng silic tạo lỗ nano cỡ khoảng vài nm đến vài chục nm. Đây là một trong những phương pháp rẻ tiền, tốc độ tạo lỗ nano tương đối cao, tuy nhiên độ lặp lại không được cao. Phương pháp ăn mòn điện hóa có thể sử dụng ánh sáng kích thích để tạo ra các lỗ trống trên màng để thực hiện quá trình phản ứng hóa học ăn mòn, tuy nhiên phương pháp này lại có thêm thông số của nguồn sáng nên khả năng lặp lại của phương pháp bị giảm. Một phương pháp điện hóa khác cần ít thông số chế tạo hơn phương pháp trên là sử dụng hiệu ứng đánh thủng lớp màng silic không dùng ánh sáng kích thích bên ngoài. Trong phương pháp này, hình dạng của lỗ nano thường khó điều khiển hơn các phương pháp nói trên. Vì vậy, tùy theo từng yêu cầu cụ thể để lựa chọn phương pháp chế tạo lỗ nano cho phù hợp.

Trong báo cáo này, tác giả sẽ giới thiệu tổng quan về các phương pháp tạo lỗ nano với các kích thước khác nhau và các ưu nhược điểm của chúng, các phương pháp để xác định đường kính của các lỗ nano và các ứng dụng của chúng.

2. Các phương pháp chế tạo lỗ nano

2.1. Phương pháp khắc sử dụng chùm tia điện tử (e-beam lithography)

Các lỗ có đường kính cỡ vài trăm nm đến vài μ m có thể được tạo ra bằng cách sử dụng phương pháp quang khắc. Trong phương pháp này, một lớp màng nhạy sáng được phủ trên bề mặt của mẫu cần khắc.

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenuanchung@humg.edu.vn

Sau đó, mặt nạ được đặt lên phía trên của lớp màng nhạy sáng này và tia UV được đặt ở trên cùng để chiếu. Tại những nơi trên màng nhạy sáng mà mặt nạ được che thì bị phơi bởi tia UV và trở thành lớp chất rắn mỏng bảo vệ mẫu (loại nhạy sáng âm). Sau khi bỏ mặt nạ, những điểm còn lại (không bị phơi) được rửa trong các dung dịch, phần diện tích này của mẫu sẽ bị khắc bởi các dung dịch ăn mòn.

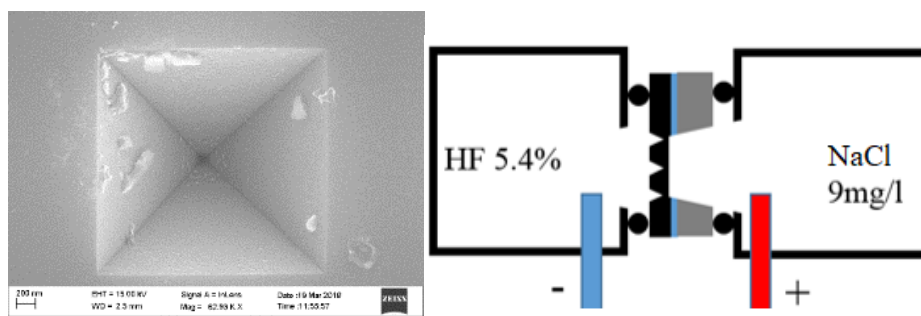
Tuy nhiên với các lỗ nano nhỏ hơn ở cấp độ nm thì không thể áp dụng các phương pháp này do giới hạn của bước sóng ánh sáng sử dụng trong quang khắc (khoảng 350-400 nm đối với tia cực tím). Do vậy, sử dụng chùm tia điện tử với năng lượng cao sẽ khắc phục được hạn chế trên và có thể tạo ra được các lỗ nano ở cấp độ nhỏ hơn, có thể vài nm. Phương pháp này cũng tương tự như phương pháp quang khắc, điểm khác biệt là phương pháp này dùng chùm tia điện tử có độ trục chuẩn cao, đường kính của chùm tia chỉ vào khoảng một vài nm (R. Menon, 2005; M.J. Madou, 2002; M. Altissimo, 2010; C. Vieu, 2000) dùng để tạo mặt nạ trên mặt lớp nhạy sáng thay vì sử dụng tia UV. Tuy nhiên phương pháp này thường sử dụng để tạo các lỗ nano có chiều dài khoảng vài chục nm, trên các loại màng mỏng như SiN_x.

2.2. Phương pháp quang khắc chùm ion

Phương pháp này tương tự như phương pháp quang khắc sử dụng chùm tia điện tử nói trên, nhưng sử dụng một chùm ion thay vì dùng chùm tia điện tử (J. Orloff, 2003), thông thường ion gallium được sử dụng. Do ion có khối lượng lớn hơn rất nhiều so với của electron nên ion sẽ giảm được hiệu ứng hiện tượng nhiễu xạ nhiều hơn, do vậy sẽ cho độ phân giải cao hơn so với chùm tia điện tử. Phương pháp sử dụng chùm ion hội tụ cũng cho đường kính của lỗ nano dưới 20nm.

2.3. Phương pháp ăn mòn điện hóa

Phương pháp ăn mòn điện hóa được coi là phương pháp rẻ nhưng lại cho kết quả khá tốt. Trong phương pháp này, dung dịch ăn mòn là các axit có tính ăn mòn cao, tính dị hướng lớn như HF. Trước khi thực hiện quá trình ăn mòn, các chip được làm sạch bằng công nghệ phòng sạch và tạo hình để định vị các lỗ nano sẽ được tạo ra (H. K. Gatty, 2020).



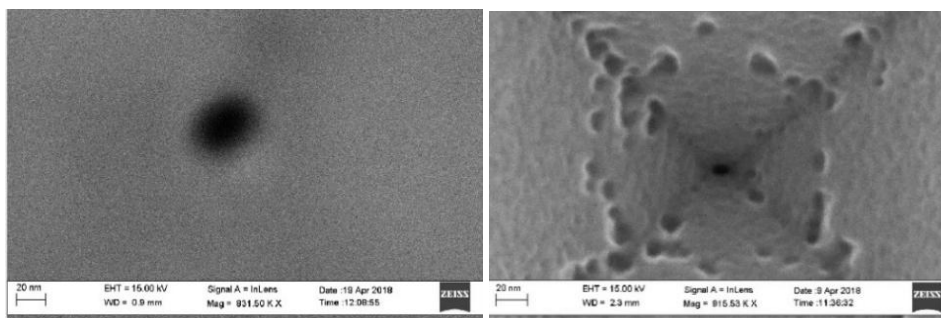
Hình 1. Ảnh SEM của một ô được tứ điện ngược với đỉnh là nơi lỗ nano sẽ hình thành sau quá trình ăn mòn điện hóa (trái), mặt cắt của hệ dùng cho quá trình ăn mòn điện hóa (phải)

Hình 1 là ảnh SEM của một chip silic đã được tạo các tứ điện ngược có kích thước đáy 2μm x 2μm và làm sạch. Đỉnh của hình tứ điện này là nơi có độ cong lớn nhất và sẽ là nơi tập trung cường độ điện trường cao nhất. Hình 1 bên phải là sơ đồ của thiết bị gồm hai ngăn để thực hiện ăn mòn điện hóa. Chip silic với các tứ điện ngược được chèn giữa hai ngăn lần lượt chứa axit HF và muối NaCl, hai điện cực làm bằng bạch kim (đỏ và xanh). Đặt hiệu điện thế một chiều (khoảng 15-20V) vào hai điện cực này nhằm tạo ra hiệu ứng đánh thủng (breakdown). Trong quá trình ăn mòn điện hóa, phản ứng hóa học sẽ bắt đầu tại đỉnh của hình tứ điện này và lỗ nano sẽ bắt đầu được hình thành từ mặt trước ra mặt sau của chip. Kết quả thu được lỗ nano có kích thước mặt trước khoảng 7nm như trên hình 2.

3. Phương pháp xác định kích thước lỗ nano

3.1. Sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

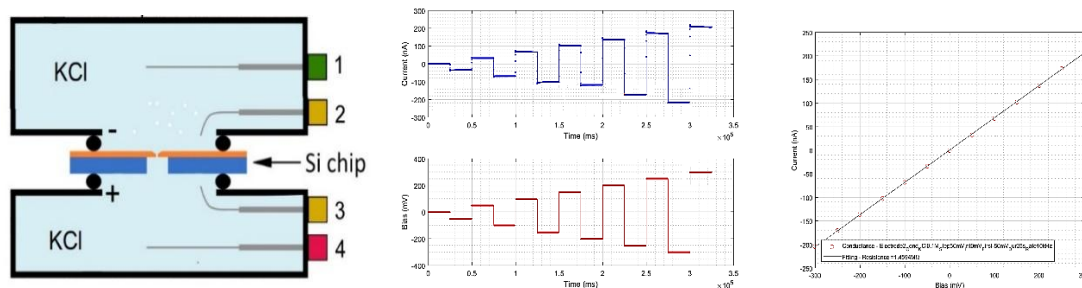
Tùy vào mục đích ứng dụng mà mà lỗ nano được chế tạo với hình dạng, kích thước, độ dài khác nhau. Có thể sử dụng kính hiển vi điện tử quét với độ phóng đại lên tới vài trăm nghìn lần để xác định kích thước lỗ nano. Trong kỹ thuật chụp ảnh SEM, chip silic có chứa lỗ nano được dính trên giá mẫu bằng kim loại của kính hiển vi. Để cho ảnh có chất lượng tốt, phải tối ưu hóa hiệu điện thế tăng tốc chùm tia điện tử, khoảng cách giữa thấu kính và mẫu, quá trình trục chuẩn tia điện tử, chọn loại dầu dò phù hợp. Trước khi chụp ảnh mẫu, các chip được rửa và xử lý cẩn thận bằng các loại hóa chất trong phòng sạch với nhiệt độ thích hợp để đảm bảo không có tạp chất bị bám trên bề mặt của lỗ nano. Ảnh SEM có thể cho độ phân giải khoảng vài nm như trên hình 2 (mặt trước của màng có lỗ nano khoảng 7nm), và nhìn chung mẫu không bị phá hủy hoặc thay đổi tính chất sau khi chụp. Để nhận biết chính xác lỗ nano đã hình thành hay chưa, ảnh SEM của mặt sau màng cần được chụp như trên hình 2 (bên phải).



Hình 2. Ảnh SEM của 1 lỗ nano trên chip silic tạo bởi phương pháp ăn mòn điện hóa, mặt trước (bên trái) và mặt sau (bên phải) được chụp với độ phóng đại hơn 900.000 lần

3.2. Phương pháp đo độ dẫn của lỗ nano

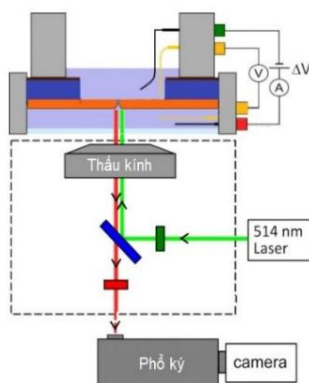
Phương pháp đo độ dẫn kết hợp với các ảnh chụp bởi kính hiển vi điện tử quét rất hữu ích trong việc xác định đường kính của lỗ nano cũng như dự đoán hình dạng của lỗ nano mà không cần cắt mẫu. Sơ đồ hệ đo độ dẫn của lỗ nano sử dụng cấu hình 4 điện cực được trình bày như trên hình 3 bên trái. Dung dịch KCl được dùng làm chất dẫn điện. Nguồn điện được nối với hai điểm 1 và 4, hiệu điện thế giữa hai mặt của chip silic được đo trên hai điểm 2 và 3. Hai điện cực 2 và 3 là những điện cực tham chiếu Ag/AgCl (reference electrodes) dùng để loại bỏ hiệu điện thế tiếp xúc giữa KCl và điện cực. Nguồn điện sẽ có chức năng điều khiển sao cho hiệu điện thế 2-3 đạt được giá trị định trước. Các giá trị của hiệu điện thế cũng như thời gian duy trì hiệu điện thế được lập trình trên máy tính. Giá trị thực của dòng điện chạy (đường màu xanh, hình 4 ở giữa) qua điện cực 1 (hoặc 4), hiệu điện thế 2-3 (màu đỏ, hình 4 giữa) được ghi lại trên máy tính. Trên đồ thị này, trong khoảng thời gian mà cường độ dòng điện đạt giá trị ổn định, giá trị dòng điện này được và hiệu điện thế được biểu diễn trên hình 4 bên phải. Do lỗ nano giống như một điện trở nên sẽ có tính chất Ohmic hay quan hệ U-I là tuyến tính. Hệ số góc của đường thẳng này thể hiện độ dẫn của lỗ nano.



Hình 3. Cấu tạo hệ đo độ dẫn của lỗ nano (trái), chip được đặt giữa hai khoang chứa KCl. Cường độ dòng điện (xanh) và hiệu điện thế (đỏ) được ghi lại đồng thời theo thời gian (giữa). Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa dòng điện và hiệu điện thế của lỗ nano (phải), độ dẫn của lỗ nano được tính từ hệ số góc của đồ thị

4. Ứng dụng của các lỗ nano

4.1. Nhận biết và khảo sát sự dịch chuyển, tính chất các ion hoặc phân tử



Hình 4. Hệ dò sự dịch chuyển của các chuỗi DNA qua lỗ nano trên chip silic bằng kính hiển vi quang kết hợp với máy đo quang phổ. Laser đơn sắc 514 nm được sử dụng để kích thích

Để khảo sát sự dịch chuyển của các phân tử hoặc ion cũng như xác định sự có mặt của chúng có trong chất lỏng, hệ đo tín hiệu quang được thiết lập cùng với kính hiển vi quang học. Một tia laser với kích thước rất nhỏ, khoảng vài chục μm^2 được sử dụng để kích thích vào vị trí các lỗ nano (M. Zhang, 2015). Kính hiển vi quang học được sử dụng nhằm mục đích trực chuẩn chip và tia laser kích thích, đảm bảo tia laser chiếu đúng vào vị trí của lỗ nano. Dưới tác dụng của điện trường, các ion tạp được kéo về vị trí các lỗ nano và phát xạ dưới tác dụng của tia laser kích thích. Do quá trình chuyển động rất nhanh nên quá trình phát quang của các ion được ghi lại bằng camera với tốc độ ghi hình rất lớn, mỗi một khung hình vào khoảng một vài ms. Quang phổ phát xạ đặc trưng của ion hay nguyên tử cũng được phân tích trên máy quang phổ để nhận biết loại tạp.

Việc phân tích sự dịch chuyển của các đơn nguyên tử chạy qua lỗ nano cũng có thể thực hiện thông qua phép đo độ dẫn như trên sử dụng hệ đo trên hình 3 mà không cần có hệ đo quang. Gatty và cộng sự đã thực hiện việc khảo sát sự truyền qua của các chuỗi DNA qua lỗ nano silic với chiều dày gần 500nm (H.K. Gatty, 2020). Khi các phân tử chuyển động qua lỗ nano, dòng chất lỏng dẫn điện sẽ bị ngắt và dòng điện bị giảm đột ngột với biên độ khoảng vài chục pA trong vài ms, hiện tượng này được gọi là hiện tượng nghẽn dòng. Trong phép khảo sát này, dòng điện đo được chỉ vào khoảng 100-200nA, và sự thay đổi của cường độ dòng điện rất nhỏ nên hệ cần phải đặt trong một lồng Faraday để tránh nhiễu điện từ phía bên ngoài. Bên cạnh đó, do các phân tử có kích thước quá bé nên quá trình nghẽn dòng điện chỉ diễn ra trong vài ms hoặc ngắn hơn, do vậy thiết bị ghi dòng điện theo thời gian cần có tốc độ lấy mẫu tín hiệu tới vài chục kHz để đảm bảo độ phân giải thời gian.

4.2. Loại bỏ vi lượng các loại ion tạp

Với một số loại tạp mang điện thì việc loại bỏ tạp chất trong một thể tích nhỏ là hoàn toàn có thể thực hiện được dưới tác dụng của điện trường kết hợp với sử dụng lỗ nano. Hệ trên hình 3 được sử dụng cho việc loại tạp chất, trong hệ một ngăn chứa hỗn hợp chất lỏng có chứa tạp, ngăn còn lại có thể sử dụng một loại dung môi. Bằng cách đặt hiệu điện thế giữa hai điểm 1 và 4, điện trường xuất hiện và sẽ kéo các ion tạp mang điện từ ngăn chứa hỗn hợp, đi qua lỗ nano rồi sang ngăn còn lại, do vậy nồng độ tạp sẽ giảm dần ở bên ngăn chứa hỗn hợp. Trong hệ này, lỗ nano có tác dụng lọc lựa kích thước tạp, đồng thời màng chứa lỗ nano có tác dụng cô lập hai dung dịch với nồng độ tạp chất khác nhau. Quá trình có thể thực hiện được trong thời gian rất lâu, vì vậy có thể sử dụng chip với nhiều lỗ nano (hệ array) để tăng tốc độ quá trình lọc.

5. Kết luận

Như vậy, các lỗ nano đóng vai trò quan trọng trong lĩnh vực nghiên cứu khoa học cũng như các ứng dụng trong kỹ thuật. Các phương pháp tạo lỗ nano rất đa dạng, mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm nhất định. Việc giảm đường kính các lỗ nano sẽ mở ra rất nhiều ứng dụng mới cho con người trong việc nghiên cứu các thực thể ở cấp độ nanomet. Do vậy, các phương pháp chế tạo liệt kê ở trên cũng cần được cải thiện để đáp ứng nhu cầu này.

Tài liệu tham khảo

- Afonso, M.D., R. Borquez, 2003, Nanofiltration of wastewaters from the fish meal industry. *Desalination*, 151, 131-138.
- Altissimo, M., 2010. E-beam lithography for micro-/nanofabrication. *Biomicrofluidics*, 4, 3-6.
- Deamer, D., 2010. Nanopore analysis of nucleic acids bound to exonucleases and polymerases. *Annual Review Biophysics* 39, 79-90.
- Fologea, D., J. Uplinger, B. Thomas, D.S. McNabb, J. Li, 2005. Slowing DNA translocation in a solid state nanopore. *Nano Letters* 5, 1734-1737.
- Gatty, H. K, N.X. Chung, M. Zhang, I.Sychugov, J. Linnros, 2020. Wafer-level fabrication of individual solid-state nanopores for sensing single DNAs. *Nanotechnology*, 31, 355505.
- Gharizadeh, B., Z.S. Herman, R.G. Eason, O. Jejelowo, N. Pourmand, 2006. Large-scale Pyrosequencing of synthetic DNA: A comparison with results from Sanger dideoxy sequencing. *Electrophoresis*, 27, 3042-3047.
- Menon, R., A. Patel, D. Gil, and H. I. Smith, 2005. Maskless lithography. *Mater Today*, 8, 26-33.
- Madou, M. J., 2003. Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization. *New York: CRC*.
- Orloff, J., M. Utlaut, and L. Swanson, 2003. High resolution focused ion beams: FIB and its applications. *New York: Kluwer Academic*.
- Shim, J., S. Banerjee, H. Qiu, K.K.H. Smithe, D. Estrada, J. Bello, E. Pop, K. Schulten, R. Bashir, 2017. Detection of Methylation on dsDNA using Nanopores in MoS₂ Membrane. *Nanoscale* 12, 14836-14845.

Vieu, C. , F. Carcenac, A. Pepin, Y. Chen, M. Mejias, A. Lebib, L. Manin-Ferlazzo, L. Couraud, and H. Launois, Electron beam lithography: resolution limits and applications, *Applied Surface Science*, 164, 111–117.

Zhang, M., I. Sychugov, T. Schmidt, J. Linnros, 2012. Optical detection of two color fluorophore barcode for nanopore DNA sensing, *Proceeding of SPIE 9519*, 95190G.

ABSTRACT

General concepts of nanopores: fabrication methods, applications in filtration and detection of ion in liquid

Nguyen Xuan Chung^{1,*}

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

The report presents the general concept of nanopores in the range of few to few tens of nm in ion filtration and detection applications. In order to create these nanopores for the such applications, the nanopores can be fabricated by various methods. These nanopores are formed on a chip and work as a filtering membrane. For filtration application, the chip inserted between 2 chambers of a cell, an electric field is applied to create an electric force which motivates ions to move from the first chamber, go through nanopores and arrive the rest chamber. Consequently, the concentration of ions or molecules in the first chamber decrease, while their concentration in the rest chamber increases, finally the liquid becomes purer. By combining electric field with a laser excitation, the ions or molecules can be detected by a spectrometer where the characterized emission spectrum can be recorded and analyzed. The quantitative concentration of ions can be determined in terms of emission intensity and optical density.

Keywords: Nano; nanopore; membranes; ion; detection; filtration.

Reversion transport of carbon dioxide in the temperature inversion effect in near surface of the earth

Vu Ba Dung^{1,*}, Ho Quynh Anh¹, Tong Ba Tuan¹
¹ Hanoi University of Mining and Geology

ABSTRACT

The temperature inversion effect in a layer of the atmosphere is the temperature increases with height. The temperature inversion effect can make the air pollution traps, which makes pollution air (such as CO₂) cannot pass through temperature inversion layers. This is the main cause of increasing air pollutions. However, the temperature inversion effect can be also a cause of the air pollutants reversion transport. This is air flux that goes down to the lower layer of earth's atmosphere from inversion layers. In this paper, some study results of reversion transport of carbon dioxide in the temperature inversion effect at earth's near surface have been presented and reversion transport of carbon dioxide in the temperature inversion effect has been calculated in Hanoi and Ho Chi Minh city. Results have shown that: i) weak temperature inversions effect cannot make CO₂ diffuse down to earth's surface, but strong inversion effect can make carbon dioxide goes down to earth's surface from inversion layer; ii) in the temperature inversion effect, the reversion transport in Hanoi greater than that in Ho Chi Minh City.

Keywords: Temperature inversions, uphill diffusion; reversion transport of carbon dioxide.

1. Introduction

1.1. Temperature inversions

On most days, the temperature of the air in the atmosphere is colder the higher up in altitude. Sometimes, however, the temperature of air actually increases with height. The situation of having warm air on top of cooler air is referred to as a temperature inversion, because the temperature profile of the atmosphere is "inverted" from its usual state. There are two types of temperature inversions: surface inversions that occur near the Earth's surface, and aloft inversions that occur above the ground (Fig. 1a). Surface inversions are the most important in the study of air quality. The inversions tend to be only hundreds of feet to maybe a few thousand feet deep. The temperature gradient can be from 0.007 °C/100m to 70 °C/100m (S. R. Hudson and R. E. Brandt, 2004; Dafina Kikaj et. Al., 2019; Jun Li et. Al., 2019; John W. Enz et. Al., 2017; S. M. Bourne et. Al., 2010). Especially, in Antarctica, the temperature at the height of 10m can be 25 °C greater than it at the surface (Vignon E., et al., 2017). Inversions can happen year-round, but they are strong in the winter and weak in the summer.

1.2. Carbon dioxide in the atmosphere and temperature inversions effect

Carbon dioxide is an important heat-trapping (greenhouse) gas. Carbon dioxide enters the atmosphere through burning fossil fuels (coal, natural gas, and oil), solid waste, trees and other biological materials, and also as a result of certain chemical reactions (e.g., manufacture of cement). In 2019, CO₂ concentrations in the atmosphere are at their highest levels in over 800,000 years, for the first time, CO₂ concentrations are well over 400ppm. Climate warming during the course of the twenty-first century is projected to be between 1.0 and 3.7 °C depending on future greenhouse gas emissions. Climate change is a major risk facing mankind. The link between CO₂ and climate warming has caught the attention of scientists and politicians, as well as the general public, via the greenhouse effect. Solar radiation passes largely unhindered through the atmosphere, heating the Earth's surface. In turn, energy is re-emitted as infrared, much of which is absorbed by CO₂ and water vapor in the atmosphere, which thus acts as a blanket surrounding the Earth (Thomas R. Anderson, et. Al., 2016). The temperature inversion effect makes the air pollution traps, which can make CO₂ pollutant cannot pass through temperature inversion layers, this is a cause of increasing CO₂ concentration in the layers near earth's surface. However, CO₂ at the warm layer can diffuse down to the cool layer, although CO₂ concentration in the warm layer smaller than that in the

* Corresponding author

Email: vubazung305@gmail.com

under layer. This is uphill diffusion process of carbon dioxide in temperature inversion (Fig. 2). Uphill diffusion and reversion transport of carbon dioxide in temperature inversions have been studied by authors and will be presented and discussed as follow.

2. General diffusion for single component system of gases

General diffusion model for single component system is both concentration C and temperature T (thermal velocity u) in two places are different (Fig. 1),

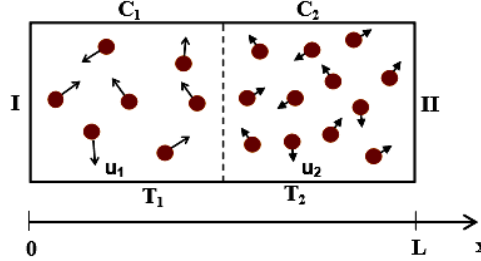


Fig. 1. General diffusion model for the single component system of gases: both of concentration and temperature in two places are different

in which, two subsystems (I and II) are separated a distance Δx , and concentrations, temperatures are given by:

$$C_2 = \beta C_1 = \beta C; T_2 = \frac{T_1}{\eta} = \frac{T}{\eta}; u_2 = \frac{u_1}{\alpha} = \frac{u}{\alpha}, \quad (1)$$

and:

$$u_2 = u_1 + \Delta u; C_2 = C_1 + \Delta C, \quad (2)$$

in which: u_1, u_2 are thermal velocity; C_1, C_2 are concentration; T_1 and T_2 are temperatures in I and II; α, β, η are constant. Combining equation (1) and (2), we have

$$C_1 = \frac{\Delta C}{\beta - 1}; \Delta u = \frac{1 - \alpha}{\alpha} u_1; \Delta C = \lambda \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (3)$$

where, the λ is characteristic length, which can be about 10^{-10} m (K. Olah, 2005). Assume that diffusion particles are similar to the ideal gas. The general diffusion equation can be given

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (4)$$

where, D is diffusivity, which is determined by:

$$D = \frac{10^{-10} (\beta - \alpha) u}{6\alpha (\beta - 1)}, \quad (5)$$

relation between u and T is given by:

$$u = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \tau T^{1/2}, \quad (6)$$

So, the general diffusivity is given:

$$D = \frac{10^{-10} (\beta - \alpha) \tau T^{1/2}}{6\alpha (\beta - 1)}, \quad (7)$$

Sign of diffusivity can be positive, negative and zero, so the diffusion in single component systems can be classified under four types: i) As the temperature in low concentration area is lower than that in high concentration area ($\alpha < \beta$), the diffusivity is positive, so mass transport is downhill diffusion (diffusion flux goes down a lower concentration area); ii) When the temperature in low concentration area is greater than that in high concentration area ($\alpha > \beta$), the diffusivity can be negative, so the uphill diffusion occurs.

3. Diffusion of carbon dioxide in temperature inversions

Base on general diffusivity and general diffusion equation, the diffusivity and diffusion of carbon dioxide in temperature inversion effect will be studied and discussed. Assume CO_2 diffusion though two layers 1 and 2 (Fig. 2).

In which: i) CO_2 concentration in layer 1, 2 are C_1, C_2 ; ii) temperature in layer 1 and layer 2 is T_1 and T_2 ; iii) the reaction between C_1 and C_2 ; T_1 and T_2 are determined by Eq. 4 and $\beta > 1$ (because $C_2 > C_1$). Applying

the general diffusivity (Eq.11), the diffusivity of carbon dioxide can be determined. According K. Olah characteristic length $\lambda = 10^{-10}$ m (K. Olah, 2005). For carbon dioxide, we have: $m = 7.3 \times 10^{-26}$ kg; $d = 3.34 \times 10^{-10}$ m (Sara Anwar and John J. Carroll, 2016), and $k = 1.38 \times 10^{-23}$ m² kgs⁻²K⁻¹. The density of carbon dioxide ρ is around 1.98 kg/m³ and number density n is about 27×10^{26} m⁻³. So, the diffusivity of carbon dioxide is determined by:

$$D_{CO_2} = 3.65 \frac{(\beta - \alpha) T^{1/2}}{\alpha(\beta - 1)} \left(mm^2 / s \right), \quad (8)$$

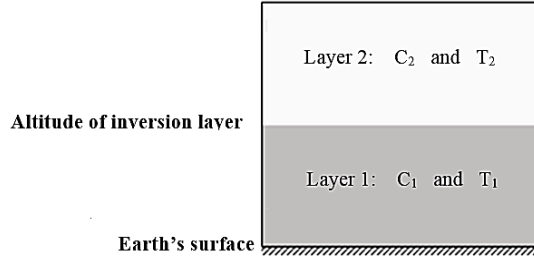


Fig. 2. Diffusion of CO₂ through two layers 1 and 2, in which both concentration and temperature in two layers are different

The equation (8) shows that when temperature in the two layer is different, the diffusivity of carbon dioxide can be positive, negative and vanishing and CO₂ diffusion can be classified in to three types:

- i) Downhill with positive diffusivity, which occurs when temperature in high concentration layer (T_2) is greater than that in low concentration (T_1) or T_2 is smaller than T_1 , but the difference of temperature between two layers is small;
- ii) Uphill with negative diffusivity, which occurs when temperature in high concentration layer is smaller than that in low concentration ($T_2 < T_1$) and the difference of temperature (η and α) is sufficiently-great;
- iii) Diffusion barrier with diffusivity and diffusion flux equal to zero, which occurs limited point of the uphill diffusion process.

4. Reversion transport of CO₂ in temperature inversions in Hanoi and Ho Chi Minh City

When the inversion layer at the near Earth's surface (under the height of 2000m), in which, the temperature at inversion layer (low concentration of CO₂) greater than that at the lower layer (high concentration of CO₂) and CO₂ diffusivity can become negative and CO₂ can diffuse uphill. It means, there is a CO₂ flux that goes from the inversions layer down to near surface of earth.

Tab. 1. The inversion layer altitude, surface concentration, concentration gradient, and CO₂ surface concentration

Site & date	Altitude of inversion layer (km)	Surface concentration (K)	CO ₂ Concentration gradient (mg/m ³)/km	CO ₂ surface concentration (mg/m ³)
Hanoi, Jan. 2019	2 (Nodzu M., et al., 2006)	292 (www.weather-and-climate.com)	3.6 (Lin X., et al., 2019)	690.789 (Mustafa F., et al., 2020)
Ho Chi Minh City, Jan. 2019	2 (Nodzu M., et al., 2006)	304 (www.weather-and-climate.com)	4.5 (Lin X., et al., 2019)	716.134 (Nguyen T., et al., 2019)

The uphill diffusivity of carbon dioxide has been calculated in Hanoi and Ho Chi Minh City at January 2019. The inversion layer altitude, surface concentration and its gradient, and CO₂ surface concentration are given in Tab. 1. Based on data in Tab. 1, the coefficients of β and α have been calculated in the temperature conversions effect are weak (gradient of temperature ΔT is about 8×10^{-4} K/m), strong ($\Delta T = 1.7 \times 10^{-2}$ K/m), and very strong ($\Delta T = 2.5 \times 10^{-2}$ K/m). Calculated results are shown in Tab. 2 and Tab. 3.

Tab. 2. Coefficient of β in Hanoi and Ho Chi Minh City

Site	Surface concentration C ₁ (mg/m ³)	CO ₂ concentration of inversion layer C ₂ (mg/m ³)	Coefficient of β
Hanoi	690.789	697.989	1.010
Ho Chi Minh City	716.134	725.134	1.013

Tab. 3. Coefficient of α in Hanoi and Ho Chi Minh City

Site	Temperature gradient, (K/m)	Surface temperature T_1 , (K)	Inversions layer temperature T_2 (K)	Coefficient of α
Hanoi	0.0008	292	293.6	1.003
	0.017	292	326	1.057
	0.025	292	342	1.082
Ho Chi Minh City	0.0008	304	305.6	1.003
	0.017	304	338	1.054
	0.025	304	354	1.079

The diffusivity (Eq. 8) of carbon dioxide depend on surface temperature T , and the coefficient of α and β . The β -coefficient is the ratio between CO_2 concentration at inversion layer (C_2) and surface concentration (C_1) and α -coefficient is the square root of the ratio between earth's surface temperature (T_1) and temperature at inversion layer (T_2).

Tab. 4. CO_2 Diffusivity in Hanoi and Ho Chi Minh City in weak, strong and very strong temperature inversion effect.

Site	β	ΔT (K/m)	Inversions effect	T_1 (K)	α	D_{CO_2} (mm^2/s)
Hanoi	1.010	0.0008	weak	292	1.003	43.5
		0.017	strong	292	1.057	-275.9
		0.025	very strong	292	1.082	-412.9
Ho Chi Minh City	1.013	0.0008	weak	304	1.003	48.7
		0.017	strong	304	1.054	-190.0
		0.025	very strong	304	1.079	-298.8

Carbon dioxide diffusivity in conditions of weak, strong, and very strong temperature inversions has been calculated and results are presented in Tab. 4, which show that:

- i) When temperature inversions effect is weak, CO_2 diffusivity is positive and CO_2 diffuses downhill, it means CO_2 diffusion flux goes from the surface up to inversion layer;
- ii) As the temperature inversions are strong, CO_2 diffusivity is negative and CO_2 diffuses uphill, it means CO_2 diffusion flux goes from the inversion layer down to surface;
- iii) In the same temperature inversions condition, the value of CO_2 diffusivity in Hanoi is larger than that in Ho Chi Minh City, so reversion transport of CO_2 in Hanoi is greater than that in Ho Chi Minh City.

Summary, strong temperature inversion can make CO_2 goes from the inversion layer (low concentration area) down to earth's surface (high concentration area).

5. Conclusions

Weak temperature inversions effect cannot make CO_2 diffuse down to earth's surface, but strong inversion effect can make carbon dioxide goes down to earth's surface from inversion layer. It means reversion transport of carbon dioxide can occur in strong and very strong temperature inversion effect. In the same condition of temperature inversion, the reversion transport of CO_2 in Hanoi is greater than that in Ho Chi Minh City.

References

- Bao Zhongxiua, Han Pengfei, Zeng Ningc, Lui Di, Cai Qixiang, Wang Yinghong, Tang Guiqian, Zheng Ke, and Yao Bo, 2020. Observation and modeling of vertical carbon dioxide distribution in a heavily polluted suburban environment. *Atmospheric and Oceanic Science Letters*, DOI: 10.1080/16742834.2020.1746627.
- Bourne, S. M., U. S. Bhatt, J. Zhang, R. Thoman, 2010. Surface based temperature inversions in Alaska from a climate perspective. *Atmospheric Research*, 95, 353.
- Dafina Kikaj, Janja Vaupotic, and Scott D. Chambers, 2019. Identifying persistent temperature inversion events in a subalpine basin using radon-222. *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 4455–4477.
- Enz, J. W., Vernon Hofman, Andrew Thostenson, 2017. *Air Temperature Inversions: Causes, Characteristics and Potential Effects on Pesticide Spray Drift, AE-1705*. NDSU Extension Service.
- H. T. Nguyen T., T. C. Huong L., D. X. Bao H., T. Van T., 2019. Remote sensing technology-based estimation of atmospheric CO_2 concentration to support efforts to reduce greenhouse gas emissions. *Environmental Sciences: Climatology*, Doi: 10.31276/VJSTE.61(4).88-94.
- Hudson, S. R, and R. E. Brandt, 2004. A Look at the Surface-Based Temperature Inversion on the Antarctic Plateau. *Journal of Climate*, 18, p 1673.

James B. Abshire, Haris Riris, Graham R. Alan, Clark J. Weaver, Jianping Mao, Xiaoli Sun, William E. Hasselbrack, S. Randolph Kawa, 2010. Pulsed airborne lidar measurements of atmospheric CO₂ column absorption. *Tellus B*, DOI: 10.1111/j.1600-0889.2010.00502.x.

Jun Li, Hongbing Chen, Zhanqing Li, Pucai Wang, 2019. Analysis of Low-level Temperature Inversions and Their Effects Aerosols in the Lower Atmosphere. *Advances in Atmospheric Sciences*, 36(11), 1235-1250.

Lin X., P. Ciais, P. Bousquet, M. Ramonet, Y. Yin, Y. Balkanski, A. Cozic, M. Delmotte, N. Evangeliou, N. K. Indira, R. Locatelli, S. Peng, S. Piao, M. Saunio, P. S. Swathi, R. Wang, C. Yver-Kwok, Y. K. Tiwari, and L. Zhou, 2018. Simulating CH₄ and CO₂ over South and East Asia using the zoomed chemistry transport model LMDz-INCA. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 9475–9497.

Miyamoto Y., M. Inoue, I. Morino, O. Uchino, T. Yokota, T. Machida, Y. Sawa, H. Matsueda, C. Sweeney, P. P. Tans, A. E. Andrews, and P. K. Patra, 2013. Atmospheric column-averaged mole fractions of carbon dioxide at 53 aircraft measurement sites. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5265–5275.

Mustafa F., L. Bu, Q. Wang, Md. Arfan Ali, M. Bilal, M. Shahzaman and Z. Qiu, 2020. Multi-Year Comparison of CO₂ Concentration from NOAA Carbon Tracker Reanalysis Model with Data from GOSAT and OCO-2 over Asia. *Remote Sens.* 12, 2498, doi:10.3390/rs12152498.

Nodzu M. I., Shin-Ya Ogino, Y. Tachibana, M. D. Yamanaka, 2016. Climatological Description of Seasonal Variations in Lower-Tropospheric Temperature Inversion Layers over the Indochina Peninsula. *J. Climate* 19(13), 3307–3319, <https://doi.org/10.1175/JCLI3792.1>.

Olah, K. 2005. Diffusion and thermokinetics. *Periodica Polytechnica Chem, Eng.*, 49(2), 91.

Peter Baas, Bas J. H. van de Wiel, Erik van Meijgaard, Etienne Vignon, Christophe Genthon, Steven J. A. van der Linden, Stephan R. de Roode, 2019. Transitions in the wintertime near-surface temperature inversion at Dome C, Antarctica. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 145, 930–946.

Sara Anwar and John J. Carroll, 2016. Carbon Dioxide Thermodynamic Properties Handbook: Covering Temperatures from -20° to 250°C and Pressures up to 1000 Bar, Canada. *Wiley-Scrivener*.

Thomas R. Anderson, Ed Hawkins, Philip D. Jones, 2016. CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models. *Endeavour* 40(3), 178-187.

Vignon E., Bas J. H. van de Wiel, Ivo G. S. van Hooijdonk, Christophe Genthon, Steven J. A., J. Antoon van Hooft, Peter Baas, William Maurel, Olivier Traullé and Giampietro Casasanta, 2017. Stable boundary-layer regimes at Dome C, Antarctica: observation and analysis. *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, DOI:10.1002/qj.2998.

TÓM TẮT

Truyền tải ngược cacbonic trong hiệu ứng nghịch đảo nhiệt ở gần bề mặt trái đất

Vũ Bá Dũng^{1,*}, Hồ Quỳnh Anh¹, Tống Bá Tuấn¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

Hiệu ứng nghịch đảo nhiệt trong khí quyển là hiện tượng nhiệt độ tăng theo chiều cao. Hiệu ứng nghịch đảo nhiệt tạo ra các vùng bẫy chất khí phát thải từ mặt đất; có nghĩa là không khí ô nhiễm (như CO₂) không thể thoát ra khỏi các lớp nghịch đảo nhiệt. Đây là nguyên nhân chính khiến không khí ngày càng ô nhiễm. Tuy nhiên, hiệu ứng nghịch đảo nhiệt còn có thể là nguyên nhân của quá trình vận chuyển ngược các chất ô nhiễm không khí từ trên cao quay trở lại bề mặt trái đất. Đây cũng là một nguyên nhân làm cho ô nhiễm không khí ngày càng tăng. Trong bài báo này, các tác giả trình bày một số kết quả nghiên cứu về sự vận chuyển ngược chiều của khí cacbonic do hiệu ứng nghịch đảo nhiệt đã được tính toán tại Hà Nội và Thành phố Hồ Chí Minh. Kết quả cho thấy: i) hiệu ứng nghịch đảo nhiệt độ yếu, thì không thể làm cho CO₂ khuếch tán ngược xuống bề mặt trái đất, nhưng hiệu ứng nghịch đảo mạnh có thể làm cho khí cacbonic vận chuyển xuống bề mặt trái đất từ lớp nghịch đảo; hiệu ứng nghịch đảo càng mạnh thì dòng CO₂ truyền tải ngược càng lớn; ii) CO₂ truyền tải trong hiệu ứng nghịch đảo nhiệt ở Hà Nội mạnh ở Thành phố Hồ Chí Minh.

Từ khoá: Hiệu ứng nghịch đảo nhiệt; khuếch tán lên dốc; truyền tải ngược của cacbonic.

Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng đóng rắn bùn đỏ bằng phương pháp geopolyme sử dụng chất kết dính cao lanh

Công Tiến Dũng^{1,*}, Bùi Đắc Thành², Lê Thị Phương Thảo¹, Nguyễn Việt Hùng¹, Lê Thị Duyên¹,
Võ Thị Hạnh¹, Vũ Thị Minh Hồng¹, Nguyễn Mạnh Hà¹, Đặng Văn Kiên³, Nguyễn Duyên Phong³

¹ Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất

² PTN Hóa môi trường, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQGHN

³ Bộ môn Xây dựng công trình ngầm và mỏ, Khoa Xây dựng, Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, bùn đỏ thải được nghiên cứu đóng rắn bằng công nghệ polyme vô cơ sử dụng chất kết dính cao lanh nhằm tạo ra vật liệu với định hướng ứng dụng trong lĩnh vực xây dựng. Hỗn hợp cao lanh, bùn đỏ được trộn với dung dịch chất hoạt hóa kiềm với tỉ lệ thành phần, nhiệt độ và thời gian dưỡng mẫu khác nhau tạo thành vật liệu geopolyme. Tính chất chịu nén của các vật liệu sau đóng rắn được khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu geopolyme chế tạo được sau xử lý đóng rắn bùn đỏ bằng chất kết dính cao lanh có khả năng cho cường độ chịu nén cao nhất là ~21 Mpa. Vật liệu có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu không nung trong lĩnh vực xây dựng.

Từ khóa: geopolyme, polyme vô cơ, bùn đỏ, cao lanh.

1. Mở đầu

Bên cạnh vai trò quan trọng trong sự phát triển kinh tế, ngành khai thác khoáng sản như quặng bauxit để sản xuất alumina – nguyên liệu để sản xuất nhôm – cũng có nguy cơ tác động lớn đến môi trường. Để sản xuất ra 1 tấn alumina (nguyên liệu để sản xuất nhôm) từ quặng bauxit bằng phương pháp Bayer sẽ thải ra khoảng 1,3-1,5 tấn bùn thải (bùn đỏ) (Liu, Lin et al. 2007). Hàng năm, lượng bùn đỏ thải ra trên thế giới là rất lớn, lên tới 82 triệu tấn (Liu, Lin et al. 2007, Rai Suchita 2012, Hajjaji, Andrejkovičová et al. 2013). Tại Việt Nam, nhà máy nhôm Tân Rai (Lâm Đồng) cũng thải ra cỡ 1,5 triệu tấn bùn đỏ/năm. Bùn thải này có độ pH rất cao từ 11-13,2 và chính là tác nhân gây nguy cơ ô nhiễm môi trường như: i) ô nhiễm nguồn nước ngầm và nước mặt do có chứa kiềm và các tạp chất kim loại nặng (Sahu, Patel et al. 2010); ii) tác động trực tiếp tới thảm động, thực vật (Tamotia 2000); iii) nguy cơ gây ảnh hưởng và khó có thể khắc phục trên diện rộng, như sự cố bùn đỏ ở Ajka (Hungary) năm 2010 (Burke, Mayes et al. 2012, Renforth, Mayes et al. 2012). Chính vì vậy, việc xử lý bùn đỏ đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu: làm vật liệu zeolite, hấp phụ (Liang, Couperthwaite et al. 2014, Belviso, Kharchenko et al. 2018, Deihimi, Irannajad et al. 2018, Xie, Zhou et al. 2018), làm chất xúc tác (Oliveira, Costa et al. 2017, Shim, Nah et al. 2018), làm vật liệu xây dựng (Ribeiro, Labrincha et al. 2012, Hajjaji, Andrejkovičová et al. 2013, Alam, Das et al. 2017).

Polyme vô cơ (còn gọi là geopolyme) là hợp chất aluminosilicat ở dạng từ vô định hình đến mạng lưới bán tinh thể không gian 3 chiều (Davidovits 1994). Mạng lưới cấu trúc của polyme vô cơ dựa trên cơ sở ngưng tụ liên kết các tứ diện $[\text{SiO}_4]$ và $[\text{AlO}_4]$ tạo thành từ sự hoạt hóa kiềm nguồn tiền chất aluminosilicat. Ba loại đơn vị cấu trúc liên kết thường thấy trong polyme vô cơ là poly(sialate) (-Si-O-Al), poly(sialite-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-) và poly(sialate-disiloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-). Công thức chung của geopolyme là $M_n[(\text{SiO}_2)_z\text{-AlO}_2]_n$. Trong đó, z là tỉ lệ Si/Al nằm trong khoảng từ 1-3; n là mức độ polyme hóa. Các chất kiềm hoạt hóa thường được dùng là NaOH, Na_2SiO_3 . Quá trình hoạt hóa kiềm cho vật liệu aluminosilicat là một quá trình phức tạp và cho đến nay vẫn còn chưa được mô tả rõ ràng. Thường thì quá trình polyme hóa có thể được chia thành các bước chính như sau: (i) hòa tan phần tử chứa nguyên tử Si và Al trong nguyên liệu nhờ các ion hidroxit trong dung dịch; (ii) định hướng lại các ion trong dung dịch tạo thành các monome; (iii) ngưng tụ các monome thành các cấu trúc polyme vô cơ. Sau khi được polyme hóa, vật liệu trở thành dạng đóng rắn với các tính chất cơ lý, hóa thay đổi phụ thuộc vào nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình polyme hóa này và bản thân cốt liệu. Các polyme vô cơ hình thành có khả năng giúp cứng hóa các vật liệu bờ rời theo cơ chế kết dính và bao bọc các hạt vật liệu với nhau bằng các

* Tác giả liên hệ

Email: congtiendung@humg.edu.vn

liên kết hóa học xảy ra trong quá trình geopolymer hóa. Hợp chất polyme vô cơ thu được có khả năng sử dụng làm vật liệu xây dựng mà không cần qua giai đoạn nung tốn nhiều năng lượng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu khả năng đóng rắn bùn đỏ thải của nhà máy sản xuất alumina Tân Rai (Lâm Đồng) bằng phương pháp geopolymer sử dụng cao lanh làm nguồn cung cấp tiền chất aluminosilicat định hướng làm vật liệu xây dựng không nung.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Bùn đỏ cục lấy từ bãi thải của nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai (Lâm Đồng) được sấy, nghiền nhỏ và rây lấy kích thước hạt <90 μm. Cao lanh được sử dụng trong nghiên cứu là cao lanh Trúc Thôn (Chí Linh, Hải Dương) ở dạng bột mịn. Các nguyên liệu đều được sấy khô ở 105°C trong 24h trước khi tiến hành thí nghiệm. Các chất hoạt hóa kiềm sử dụng trong nghiên cứu là NaOH dạng hạt (Trung Quốc 98%), Ca(OH)₂ dạng bột mịn (Trung Quốc, 99%).

2.2. Đóng rắn bùn đỏ theo phương pháp polyme vô cơ và đo cường độ chịu nén của vật liệu

Thành phần phối liệu sau khi cân theo các tỉ lệ khối lượng cao lanh: bùn đỏ xác định được lắc, trộn đều với nhau, rồi cho từ từ dung dịch kiềm hoạt hóa khác nhau NaOH hoặc NaOH + Ca(OH)₂ với các nồng độ/hàm lượng khác nhau của NaOH từ 4M-12M và Ca(OH)₂ từ 15-75g vào hỗn hợp rồi trộn, nhào hỗn hợp đó trong 15 phút. Tỉ lệ khối lượng chất lỏng/rắn được giữ nguyên không đổi là 0,37. Hỗn hợp sau đó được đưa vào khuôn tạo hình mẫu vật liệu có kích thước 40x40x40 (mm). Các khuôn này được đưa vào lò sấy ở nhiệt độ 60°C trong vòng 24h. Sau đó, các mẫu được tháo khuôn và dưỡng ở nhiệt độ phòng cho đến khi được đem đo cường độ chịu nén (3 ngày, 7 ngày, 14 ngày, 28 ngày hoặc 42 ngày).

Cường độ chịu nén của mẫu vật liệu polyme vô cơ được đo bằng máy Advantest 9 Controls Model 50-C9030 với tốc độ gia tải 500 kN/giây. Cường độ chịu nén (Mpa) $R = F/A$; trong đó: F: là lực nén khi mẫu bị phá hủy (N), A: là giá trị trung bình cộng diện tích hai mặt chịu nén (mm²). Hình thái học của mẫu được đặc trưng bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy model Quanta 450 (FEI – Mỹ).

3. Kết quả và thảo luận

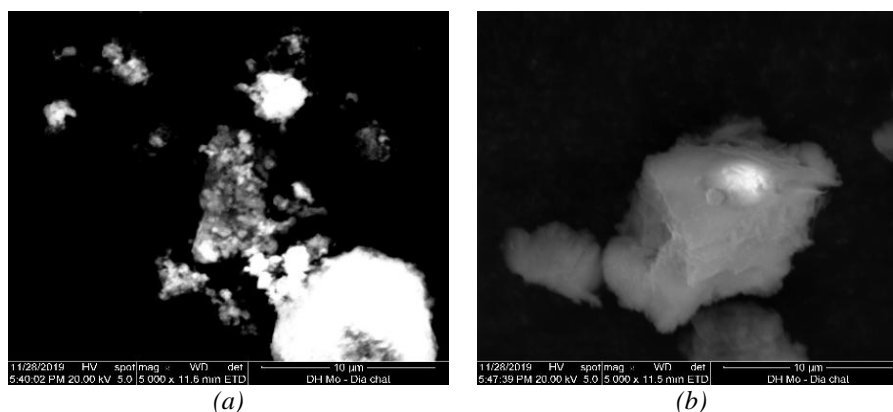
3.1. Tính chất của nguyên vật liệu

Kết quả phân tích thành phần hóa học các mẫu bùn đỏ, cao lanh trong Bảng 3.1 cho thấy: bùn đỏ có hàm lượng sắt oxit chiếm phần lớn (~48%), hàm lượng nhôm oxit và silic oxit chiếm lần lượt là ~16% và 6%; cao lanh có hàm lượng silic oxit chiếm tỉ lệ cao nhất trong mẫu (~48,8%), hàm lượng nhôm oxit cao thứ hai (chiếm ~35%). Thành phần silic và nhôm cao trong cao lanh chính là nguồn chất kết dính đóng vai trò quan trọng cho quá trình xử lý đóng rắn bùn đỏ theo công nghệ geopolymer.

Bảng 1. Thành phần hóa học của nguyên liệu bùn đỏ, cao lanh theo phương pháp XRF

Nguyên liệu	Thành phần (% khối lượng)									LOI (mất khi nung)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	
Bùn đỏ	6,01	16,16	48,29	6,44	0,08	4,27	0,09	3,35	0,13	14,30
Cao lanh	48,85	35,45	0,64	0,03	0,18	0,05	1,47	0,06	0,04	12,98

Ảnh SEM trên Hình 1 cho thấy bùn đỏ có kích thước hạt nhỏ cỡ 1 μm kết đám với nhau. Cao lanh dạng phiến, tấm xếp lớp có kích thước các hạt từ khoảng 1 – 10 μm.

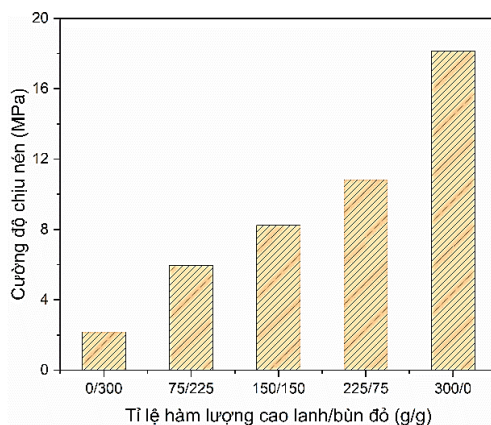


Hình 1. Ảnh SEM của các nguyên liệu bùn đỏ (a), cao lanh (b)

3.2. Cường độ chịu nén của vật liệu polyme vô cơ sau đóng rắn bùn đỏ bằng chất kết dính trên cơ sở cao lanh

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ hàm lượng cao lanh/bùn đỏ

Khi thay đổi tỉ lệ cao lanh/bùn đỏ sẽ dẫn tới hàm lượng nguồn tiền chất của nhôm silic cho quá trình geopolymer hóa thay đổi, từ đó khả năng đóng rắn bùn đỏ cũng khác nhau. Ảnh hưởng của hàm lượng cao lanh/bùn đỏ đã được tiến hành khảo sát với điều kiện thí nghiệm: chất hoạt hóa NaOH 8M, 45g Ca(OH)₂; hàm lượng cao lanh/bùn đỏ thay đổi từ 0/300, 75/225, 150/150, 225/75 và 300/0 (g/g), sấy ở 60°C trong 24h, sau đó dưỡng ở nhiệt độ phòng trong 28 ngày trước khi đo cường độ chịu nén.

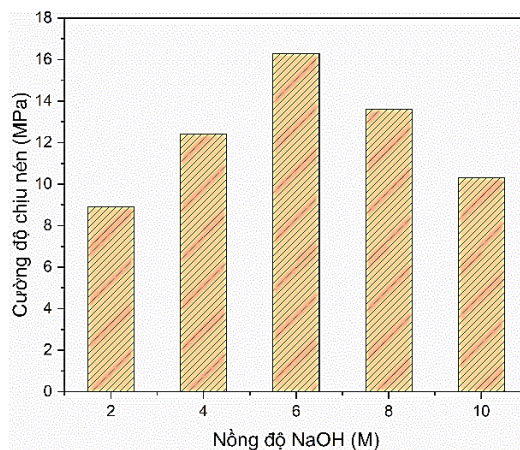


Hình 2. Cường độ chịu nén của vật liệu polyme vô cơ theo tỉ lệ hàm lượng cao lanh/bùn đỏ

Kết quả trên hình 2 cho thấy cường độ chịu nén của vật liệu chỉ có bùn đỏ (tỉ lệ cao lanh/bùn đỏ = 0/300) là rất thấp (~2Mpa). Khi tỉ lệ thành phần cao lanh trộn với bùn đỏ tăng lên thì cường độ chịu nén của vật liệu tăng lên đáng kể. Điều này có thể được giải thích rằng khi bổ sung hàm lượng cao lanh thì hàm lượng Si, Al trong thành phần phối liệu tăng lên, từ đó làm tăng hàm lượng silic, nhôm hòa tan trong hỗn hợp, làm tăng khả năng phản ứng geopolymer hóa nên cường độ chịu nén của vật liệu cao hơn. Hajjaji và các cộng sự (Hajjaji, Andrejkovičová et al. 2013) thấy rằng cường độ chịu nén của vật liệu polyme vô cơ cũng có xu hướng giảm xuống khi hàm lượng bùn đỏ thay thế cao lanh trong mẫu tăng lên. Hàm lượng bùn đỏ thay thế là 10% (tỉ lệ cao lanh/bùn đỏ là 9/1) thì cường độ chịu nén của vật liệu đạt giá trị cao nhất (~11Mpa). Trong nghiên cứu này, mẫu vật liệu có tỉ lệ cao lanh/bùn đỏ là 225/75 (bùn đỏ thay thế 25% cao lanh) vẫn cho giá trị cường độ chịu nén tương đối cao (>10 Mpa). Vì thế, tỉ lệ cao lanh/bùn đỏ này tiếp tục được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hoạt hóa kiềm NaOH

Hàm lượng chất hoạt hóa kiềm sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hòa tan nhôm và silic từ nguồn chất kết dính cao lanh, từ đó ảnh hưởng đến khả năng geopolymer hóa và cường độ chịu nén của vật liệu chế tạo được. Chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm với nồng độ NaOH thay đổi từ 2M, 4M, 6M, 8M và 10M; tỉ lệ cao lanh/bùn đỏ là 225/75 (g/g); 45g Ca(OH)₂; sấy ở 60°C trong 24h đầu tiên, sau đó được dưỡng ở nhiệt độ phòng.

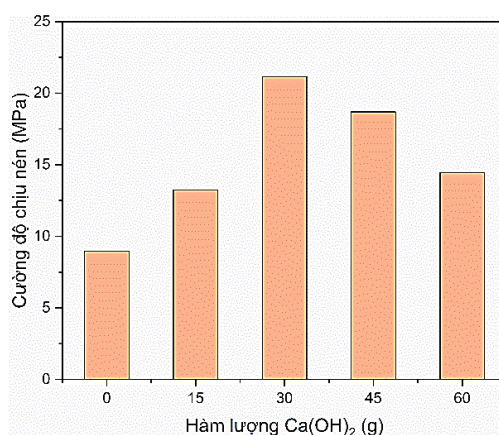


Hình 3. Cường độ chịu nén của vật liệu polyme vô cơ chế tạo được với NaOH ở các nồng độ khác nhau

Kết quả khảo sát trên hình 3 cho thấy: Khi tăng hàm lượng chất hoạt hóa kiềm NaOH thì cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu cũng tăng lên. Tuy nhiên, nếu hàm lượng NaOH tăng quá 6M thì cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu geopolime lại giảm xuống. Điều này có thể giải thích là: khi tăng nồng độ chất kiềm hoạt hóa thì khả năng hòa tan nguồn nhôm, silic tạo ra nhiều hơn các monome cho quá trình geopolime hóa nên cường độ chịu nén của vật liệu chế tạo được tăng lên; tuy nhiên khi nồng độ NaOH tăng quá 6M thì có thể hàm lượng chất kiềm trong mẫu vật liệu đã quá dư làm giảm khả năng gắn kết cấu trúc, dẫn đến cường độ chịu nén giảm. Như vậy, nồng độ chất kiềm hoạt hóa NaOH 6M là thích hợp vì vật liệu đạt cường độ chịu nén đạt cao nhất (16.3 Mpa).

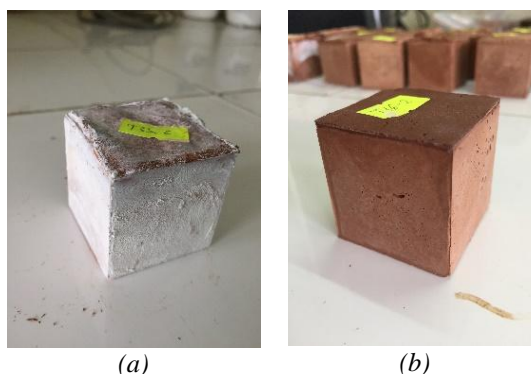
3.2.3. Ảnh hưởng của hàm lượng chất phụ trợ $Ca(OH)_2$

Vật liệu được chế tạo với các điều kiện: 225 g cao lanh, 75 g bùn đỏ, hàm lượng $Ca(OH)_2$ thay đổi từ 0 – 60g được trộn với chất kiềm hoạt hóa NaOH 6M, sấy ở 60°C trong 24h đầu tiên, sau đó được dưỡng ở nhiệt độ phòng. Kết quả khảo sát cường độ chịu nén của các vật liệu được đưa ra trên hình 4.



Hình 4. Cường độ chịu nén của vật liệu geopolime theo hàm lượng $Ca(OH)_2$ ở NaOH 6M

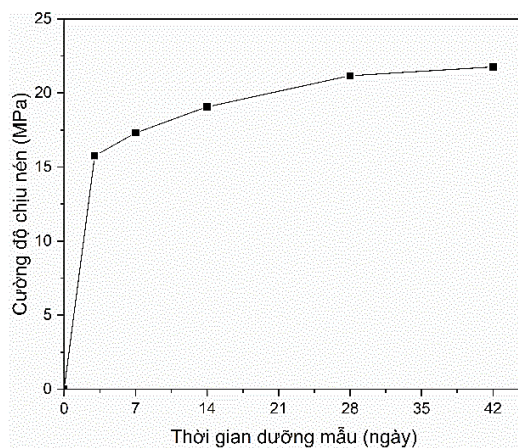
Kết quả trên hình 4 cho thấy cường độ chịu nén của vật liệu geopolime chế tạo được có xu hướng tăng lên khi tăng hàm lượng $Ca(OH)_2$ có mặt trong hỗn hợp phối liệu và đạt giá trị cao nhất khi hàm lượng $Ca(OH)_2$ trong mẫu là 30g. Cường độ chịu nén của vật liệu chế tạo được khi thêm 30 g $Ca(OH)_2$ ở NaOH 6M (21,17 Mpa) đã tăng 236% so với khi không có mặt $Ca(OH)_2$ (8,96 Mpa). Rõ ràng rằng sự có mặt của thành phần $Ca(OH)_2$ đã ảnh hưởng tích cực tới khả năng đóng rắn bùn đỏ trên cơ sở chất kết dính cao lanh. M.J.A. Mijarsh và các cộng sự (Mijarsh, Megat Johari et al. 2015) cũng đã nghiên cứu thấy cường độ chịu nén của vữa geopolime từ tro dầu cọ tăng lên tới 188% khi có mặt thành phần $Ca(OH)_2$. Ảnh hưởng tích cực của $Ca(OH)_2$ tới cường độ chịu nén của vật liệu geopolime cũng được đề cập đến trong nghiên cứu của Maria Luz Granizo và các cộng sự (Granizo, Alonso et al. 2004). Khi có mặt $Ca(OH)_2$ thì có thể đã tạo ra sự khác biệt trong cấu trúc mạng lưới và sự hình thành canxi silicat hydrat hóa (C-S-H) có tính cứng lớn. Bên cạnh đó, cường độ chịu nén của vật liệu thường sẽ tăng lên khi giảm độ rỗng, tăng độ đặc đặc của vật liệu. Các phân tử $Ca(OH)_2$ cũng có thể đã đi vào trong các lỗ trống của vật liệu, làm cho độ đặc khít của vật liệu tăng lên, từ đó tăng cường độ chịu nén của vật liệu sau xử lý đóng rắn. Hơn nữa, hiện tượng trắng bề mặt do bị cacbonat hóa cũng không còn xuất hiện khi vật liệu chế tạo có thêm thành phần $Ca(OH)_2$, thể hiện rõ trên hình 5.



Hình 5. Ảnh mẫu vật liệu geopolime chế tạo được ở NaOH 6M khi có $Ca(OH)_2$ (a) và không có $Ca(OH)_2$ (b)

3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng mẫu

Thời gian dưỡng mẫu cũng là thông số quan trọng ta cần xem xét khi chế tạo vật liệu. Chúng tôi đã làm thực nghiệm khảo sát của thời gian dưỡng mẫu tới cường độ chịu nén của vật liệu. Thành phần nguyên vật liệu được sử dụng như sau: 225g cao lanh, 75g bùn đỏ, dung dịch NaOH 6M và 30g Ca(OH)₂. Các mẫu được sấy ở 60°C trong 24h, sau đó được dưỡng ở nhiệt độ phòng với các thời gian dưỡng khác nhau từ 3 ngày, 7 ngày, 14 ngày, 28 ngày, 42 ngày.

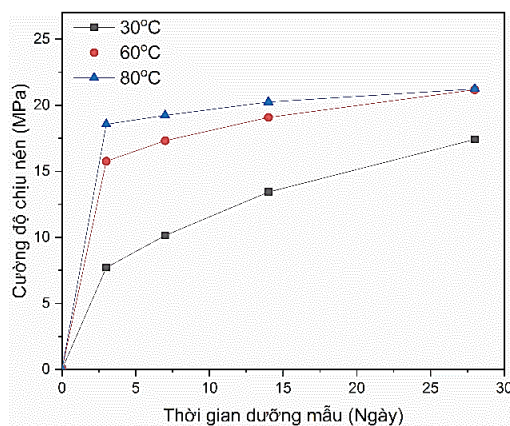


Hình 6. Cường độ chịu nén của vật liệu ở các thời gian dưỡng mẫu khác nhau

Kết quả khảo sát cho thấy: Cường độ chịu nén của vật liệu tăng lên khi thời gian dưỡng mẫu tăng. Độ tăng cường độ chịu nén tăng nhanh trong thời gian đầu của quá trình dưỡng mẫu, sau đó cường độ vẫn tiếp tục tăng nhưng chậm dần theo thời gian. Ta có thể quan sát thấy sau 3 ngày dưỡng, cường độ chịu nén của mẫu vật liệu đã lớn hơn 15Mpa. Sau 7 ngày và 14 ngày dưỡng mẫu, cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu geopolyme vẫn tăng tương đối rõ (khoảng 7 – 15%). Sau 28 ngày, các mẫu đạt cường độ chịu nén của các mẫu đã tương đối ổn định và gần như đạt giá trị cường độ chịu nén cao nhất.

3.2.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ dưỡng mẫu

Để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ tới tính chất vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát với các mẫu vật liệu như sau: thành phần nguyên liệu bao gồm 225g cao lanh, 75g bùn đỏ, dung dịch kiềm hoạt hóa NaOH 6M và Ca(OH)₂ là 30g. Các mẫu vật liệu được dưỡng ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau nhiệt độ phòng (~30°C), 60°C và 80°C trong 24h đầu tiên, sau đó được tháo khuôn và đều được dưỡng tiếp ở nhiệt độ phòng.



Hình 7. Cường độ chịu nén theo thời gian dưỡng mẫu của các vật liệu chế tạo được với nhiệt độ dưỡng khác nhau trong 24h đầu tiên

Qua kết quả nghiên cứu các mẫu có nhận xét như sau: mẫu vật liệu sấy ở nhiệt độ 80°C có cường độ chịu nén cao hơn so với các mẫu để dưỡng ở 60°C và cao hơn hẳn các mẫu dưỡng ở nhiệt độ phòng sau 3 ngày, 7 ngày và 14 ngày dưỡng mẫu. Đường cong cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu dưỡng ở các nhiệt độ khác nhau đều có hình dạng và xu hướng giống nhau là tiệm cận tới giá trị cường độ chịu nén cao nhất. Cường độ chịu nén của vật liệu dưỡng ở 80°C tiệm cận nhanh hơn ở 60°C và chậm nhất là ở nhiệt độ

phòng. Wei Hu và các cộng sự (Hu, Nie et al. 2018) nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ dưỡng mẫu tới cường độ chịu nén của vật liệu geopolime chế tạo được từ tro bay và bùn đỏ thì cũng thấy có sự tăng cường độ chịu nén khi tăng nhiệt độ dưỡng mẫu. Bên cạnh đó, độ ẩm dưỡng mẫu cũng ảnh hưởng khá lớn tới độ chịu nén của vật liệu. Đối với mẫu dưỡng ở nhiệt độ phòng sau 24h, việc thoát hơi nước trong mẫu chậm hơn các mẫu ở dưỡng ở nhiệt độ 60°C và 80°C nên sau 24h, bề mặt mẫu không se khô như hai mẫu còn lại. Sau thời gian dưỡng 24h, trên bề mặt mẫu dưỡng ở nhiệt độ phòng có hiện tượng mốc trắng điều này càng chứng tỏ sự thoát nước chậm kéo theo lượng kiềm dư, khi ra bên ngoài tiếp xúc với không khí đã tạo thành cacbonat, tạo nên lớp màng trắng này. Vật liệu khi sấy ở nhiệt độ cao 80°C thì đẩy nhanh tốc độ đông cứng và làm quá trình đóng rắn của vật liệu tăng lên, cường độ phát triển ở thời kỳ đầu càng rõ rệt, đạt nhanh tiệm cận đến cường độ của 28 ngày vì trong điều kiện nhiệt độ cao có hơi nước bão hòa, khả năng hòa tan các thành phần Si- Al có trong nguyên liệu tăng lên, phản ứng geopolime hóa xảy ra nhanh hơn, triệt để hơn. Sản phẩm phản ứng sinh ra nhiều hơn so với khi ở điều kiện thường do vậy làm cấu trúc vật liệu trở nên bền vững hơn, cường độ chịu nén cao hơn, trạng thái ổn định nhanh hơn.

Như vậy, nhiệt độ dưỡng mẫu trong 24 giờ đầu tiên có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng xử lý đóng rắn bùn đỏ. Các vật liệu geopolime khác nhau có thể phù hợp với các nhiệt độ dưỡng mẫu khác nhau như Zahariki và các cộng sự (Zaharaki, Galetakis et al. 2016) nghiên cứu ở 80°C, Kaya (Kaya and Soyer-Uzun 2016) làm ở 60°C, Hajjaji (Hajjaji, Andrejkovičová et al. 2013) nghiên cứu ở 50°C hay Ascensão (Ascensão, Seabra et al. 2017) làm ở nhiệt độ phòng. Trong nghiên cứu này, dưỡng vật liệu ở nhiệt độ phòng ngay từ 24 giờ đầu tiên không phù hợp do quá trình đóng rắn vật liệu diễn ra chậm, cường độ chịu nén thấp và bị cacbonat hóa bề mặt. Nhiệt độ dưỡng trong 24 giờ đầu tiên là 60°C thì phù hợp cho quá trình đóng rắn mẫu vì vừa đảm bảo cường độ chịu nén tốt, vừa không mất quá nhiều năng lượng.

4. Kết luận

Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chịu nén của vật liệu sau đóng rắn bùn đỏ bằng phương pháp polyme vô cơ trên cơ sở cao lanh đã được nghiên cứu. Tỷ lệ thành phần cao lanh/bùn đỏ, hàm lượng chất kiềm hoạt hóa NaOH, thời gian và nhiệt độ dưỡng mẫu có ảnh hưởng rõ đến cường độ chịu nén của vật liệu sau xử lý đóng rắn. Sự có mặt của thành phần Ca(OH)₂ làm tăng mạnh (~230%) giá trị cường độ chịu nén của vật liệu. Trong phạm vi khảo sát, điều kiện thích hợp để chế tạo vật liệu polyme vô cơ đóng rắn từ cao lanh và bùn đỏ cho có giá trị cường độ chịu nén cao nhất (~21 Mpa) là 225g cao lanh, 75g bùn đỏ, 30g Ca(OH)₂, NaOH 6M, tỉ lệ hàm lượng rắn/lỏng = 0,37, sấy ở 60°C trong 24h đầu tiên và dưỡng ở nhiệt độ phòng. Vật liệu polyme vô cơ chế tạo được có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu không nung trong lĩnh vực xây dựng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài KHCN mã số B2019-MDA-03. Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn các ý kiến phân biện và nhận xét góp phần nâng cao chất lượng bài báo.

Tài liệu tham khảo

- Alam, S., S. K. Das and B. H. Rao, 2017. *Characterization of coarse fraction of red mud as a civil engineering construction material*, Journal of Cleaner Production 168: 679-691.
- Ascensão, G., M. P. Seabra, J. B. Aguiar and J. A. Labrincha, 2017. *Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability*, Journal of Cleaner Production 148: 23-30.
- Belviso, C., A. Kharchenko, E. Agostinelli, F. Cavalcante, D. Peddis, G. Varvaro, N. Yaacoub and S. Mintova, 2018. *Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite*, Microporous and Mesoporous Materials 270: 24-29.
- Burke, I. T., W. M. Mayes, C. L. Peacock, A. P. Brown, A. P. Jarvis and K. Gruiz, 2012. *Speciation of Arsenic, Chromium, and Vanadium in Red Mud Samples from the Ajka Spill Site, Hungary*, Environmental Science & Technology 46(6): 3085-3092.
- Davidovits, J. 1994. *Properties of geopolymer cements*, in First international conference on alkaline cements and concretes.
- Deihimi, N., M. Irannajad and B. Rezai, 2018. *Equilibrium and kinetic studies of ferricyanide adsorption from aqueous solution by activated red mud*, Journal of Environmental Management 227: 277-285.
- Granizo, M., S. Alonso, M. Blanco-Varela and A. Palomo, 2002. *Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction*. Journal of the American Ceramic Society, 85: 225-231.
- Hajjaji, W., S. Andrejkovičová, C. Zanelli, M. Alshaaer, M. Dondi, J. A. Labrincha and F. Rocha, 2013. *Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud*, Materials & Design (1980-2015) 52: 648-654.

Hu, W., Q. Nie, B. Huang, A. Su, Y. Du, X. Shu and Q. He, 2018. *Mechanical property and microstructure characteristics of geopolymer stabilized aggregate base*, Construction and Building Materials 191: 1120-1127.

Kaya, K. and S. Soyer-Uzun, 2016. *Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud–metakaolin based geopolymer systems*, Ceramics International 42(6): 7406-7413.

Liang, W., S. J. Couperthwaite, G. Kaur, C. Yan, D. W. Johnstone and G. J. Millar, 2014. *Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties*, Journal of Colloid and Interface Science 423: 158-165.

Liu, Y., C. Lin and Y. Wu, 2007. *Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method*, Journal of Hazardous Materials 146(1): 255-261.

Mijarsh, M. J. A., M. A. Megat Johari and Z. A. Ahmad, 2015. *Compressive strength of treated palm oil fuel ash based geopolymer mortar containing calcium hydroxide, aluminum hydroxide and silica fume as mineral additives*, Cement and Concrete Composites 60: 65-81.

Oliveira, A. A. S., D. S. Costa, I. F. Teixeira, L. A. Parreira, L. Menini, E. V. Gusevskaya and F. C. C. Moura, 2017. *Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen*, Catalysis Today 289: 89-95.

Rai Suchita, W. K., Mukhopadhyay J, Yoo Chang Kyoo, Uslu Hasan, 2012. *Neutralization and utilization of red mud for its better waste management*, Arch Environ Sci 6: 13-33.

Renforth, P., W. M. Mayes, A. P. Jarvis, I. T. Burke, D. A. C. Manning and K. Gruiz, 2012. *Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing*, Science of The Total Environment 421-422: 253-259.

Ribeiro, D. V., J. A. Labrincha and M. R. Morelli, 2012. *Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete*, Cement and Concrete Research 42(1): 124-133.

Sahu, R. C., R. K. Patel and B. C. Ray, 2010. *Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle*, Journal of Hazardous Materials 179(1): 28-34.

Shim, W. G., J. W. Nah, H.-Y. Jung, Y.-K. Park, S. C. Jung and S. C. Kim, 2018. *Recycling of red mud as a catalyst for complete oxidation of benzene*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 60: 259-267.

Tamotia, S. K., 2000. *Management of red mud*, In: International symposium on processing of fines, vol. 2. Jamshedpur: NML Jamshedpur: 430-434.

Xie, W.-M., F.-P. Zhou, X.-L. Bi, D.-D. Chen, J. Li, S.-Y. Sun, J.-Y. Liu and X.-Q. Chen, 2018. *Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions*, Journal of Hazardous Materials 358: 441-449.

Zaharaki, D., M. Galetakis and K. Komnitsas, 2016. *Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation*, Construction and Building Materials 121: 686-693.

ABSTRACT

Factors affecting on solidification of red mud by geopolymer technique using kaolin binder

Công Tiên Dũng¹, Bùi Đắc Thành², Lê Thị Phương Thảo¹, Nguyễn Việt Hùng¹, Lê Thị Duyên¹, Võ Thị Hạnh¹, Vũ Thị Minh Hồng¹, Nguyễn Mạnh Hà¹, Đặng Văn Kiên³, Nguyễn Duyên Phong³

¹ Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology

² Lab of Environmental chemistry, Faculty of Chemistry, University of science, Hanoi national university

³ Department of Underground and Mining Construction, Faculty of Civil engineering, Hanoi University of Mining and Geology

In this paper, several factors affecting on solidification of red mud by geopolymer technique using kaolin as a binder were investigated in order to prepare the materials, which can be directed to apply in construction field. Kaolin and red mud, and alkaline activator were mixed with different components ratio, curing temperature, curing time to obtain geopolymeric materials. The properties of materials prepared were examined. The results show that the compressive strength of geopolymeric material obtained by solidification of red mud with kaolin binder was relatively high, in which maximum value was about 21 Mpa. The geopolymeric materials have high potential to apply as the unsintered materials in construction field.

Keywords: Geopolymer; red mud; kaolin.

Ag⁺ ion adsorption on hydroxyapatite powder and Ag metal recovery by electrochemical method

Le Thi Duyen^{1,*}, Vo Thi Hanh¹, Le Thi Phuong Thao¹, Dinh Thi Mai Thanh²

¹ Hanoi University of Mining and Geology

² University of Science and Technology of Hanoi

ABSTRACT

Hydroxyapatite (Hap) powder was synthesized by chemical precipitation method from 0.5 M Ca(NO₃)₂ and 0.3 M (NH₄)₂HPO₄ solution at pH 10 by using 28% NH₃ solution. The adsorption of Ag⁺ onto the Hap powder (formation Hap-Ag) was carried out in aqueous solution. The adsorption capacity and efficiency of Hap powder adsorbent for Ag⁺ under suitable conditions were found to be 9.11 mg/g and 56.46 % respectively. The desorption of Ag⁺ out of Hap-Ag and recovery of Ag metal by electrochemical method were studied in aqueous (H₂SO₄ and Na₂SO₄ solution) and deep eutectic solvent (DES) medium (Reline solvent). The results indicated that Ag⁺ can be desorbed out of Hap-Ag in H₂SO₄ solution and reline solvent was better than one in Na₂SO₄ solution. However, Hap and Hap-Ag was dissolved in H₂SO₄ solution, different from ones in reline solvent. The obtained result will open a potential application direction for the recovery of Ag⁺ ions in wastewater using Hap powder adsorbent and Ag metal recovery by electrochemical deposition in reline solvent.

Keywords: Adsorption of Ag⁺; hydroxyapatite; desorption of Ag⁺; electrochemical deposition.

1. Introduction

Calcium hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, noted as Hap) has shown a remarkable adsorption efficiency, has been versatile material, has extensively studied and applied. Synthetic Hap has chemical composition and biological activity similar to the natural bone (Sumathi, 2014). Hap is non toxic, non allergic to human and has antibacterial properties. Therefore, Hap and Hap doped some elements are prepared in different forms, including powder, membrane, composite and ceramic by physical, chemical, electrochemical methods and were applied in biomedical field (Michiyo, 2013; Flávio, 2016; Thi Hanh Vo, 2018; Janis, 2013). Out of the biomedical field, Hap and Hap doped some elements have been applied in environment treatment. They can remove several contaminated agents such as Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, ... (Alessia, 2008; Neha, 2012; Duyen Thi Le, 2019; Nirav, 2016) and NO₃⁻, PO₄³⁻, F⁻, phenol, nitrobenzene, congo red from aqueous solution (Deyi, 2012; A. Bahdod, 2009; Huijuan, 2012 ; Sanna, 2014; Wei, 2010; Chilukoti, 2016).

General, the studied results show that Hap can remove heavy metals in the water with high efficiency, is similar to or better than normal adsorbents such as activated carbons, aluminium oxide, silica gel, etc. However, there have been no reports to study for the adsorption of Au³⁺, Ag⁺ on Hap. But there were some reports on preparation silver doped Hap by immersion Hap powder/membrane in AgNO₃ solution to proceed ion-exchange process between Ag⁺ and Ca²⁺ (F. Bir, 2012; Bo, 2016; Flávio, 2016; Cong, 2016). Therefore, it can be proceeded to adsorb Ag⁺ on Hap from the water solution and form Hap-Ag. After that, it is important to desorb Ag⁺ out of Hap-Ag and recovery of Ag metal.

Many years ago, silver deposition on electrodes was investigated in aqueous solutions such as inorganic acid (Dongya; 2016), neutral (Dongya, 2016; P. Sebastián, 2013), alkaline (Innocenzo, 2010), organic acid as citric, tartaric acid (O. Aaboubi, 2012; Zarkadas, 2005) media and some other media (Syed, 2016). Especially the presence of cyanide has featured prominently as a selective reagent by high efficiency and relatively low cost (Syed, 2016; Luce, 1974; Dai, 2013, Krastev, 2001). However, cyanide media is toxic electrolyte as the traditional bath for the electrochemical deposition of silver on nickel/copper electrode. For these reasons, many cyanide-free bath formulations have been previously proposed such as thiosulphate, NH₃, ... (Krastev, 2001; Feng-zhang, 2013).

* Tác giả liên hệ

Email: lethiduyen@humg.edu.vn

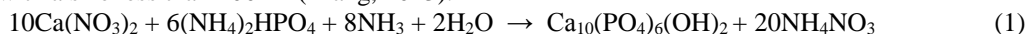
Recently, room temperature ionic liquids (RTILs) have attracted considerable attention especially in the fields of catalysis, material chemistry, and more recently for the pre-treatment of biomass. RTILs have received increasing attention as potential electrolytes to overcome the limitations encountered in traditional aqueous media with electrochemical applications, such as metal electrodepositions (Dongya; 2016; Gulnaz, 2015; Roberta, 2007; Andrey, 2017; Emma; Quentin, 2017). RTILs were formed by mixing together two salts. Although both salts have very high melting points, their proper mixing leads to the formation of a liquid phase, the so-called eutectic mixture.

To overcome the high price and toxicity of IIs, a new generation of solvent, named Deep Eutectic Solvents (DES). DES has emerged at the beginning of this century. Formation of these DESs can be obtained by simply mixing together two safe components (cheap, renewable and biodegradable) which are capable of forming a eutectic mixture. One of the most widespread components used for the formation of these DESs is choline chloride (ChCl). There were a lot of publications about deposition silver from DES which were formed from ChCl (Quentin, 2017; Stella, 2008; Qinghua; 2012; Trang, 2013).

2. Experimental

2.1. Preparation of Hap powder

Hap powder is prepared by a wet chemical precipitation method from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ salts in water following reaction (1) (Trang, 2013). Accordingly, the aqueous solution of 0.3M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ is slowly added dropwise into a 0.5M solution of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ at a rate of $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. During the process, the pH value of the solution is adjusted to about 10 using the concentrated NH_3 solution. The reaction is carried out at 25°C with continuous stirring (800 rpm). The obtained precipitate is aged for 15h and then repeatedly centrifuge-washed with distilled water until neutral pH, then dried at 80°C in 24h. The obtained Hap powder is white with a size less than 100nm (Trang, 2013).



2.2. Preparation of deep eutectic solvent (DES)

The DES were obtained by mixing choline chloride (ChCl) (Alfa Aesar, 98+ %) and urea (U) (VWR Chemicals, NORMAPUR). Choline chloride was recrystallized from absolute ethanol (VWR Chemicals, NORMAPUR), filtered and dried under vacuum. Choline chloride and urea were mixed in a 1:2 molar ratio in a closed container under constant stirring for 3 hours at 60°C until a homogeneous colourless liquid was formed and formation the ChCl-U (Reline) DES.

2.3. Adsorption of Ag^+ on the Hap

The adsorption experiments were carried out in mixing m gram of Hap powder with 50ml of C_0 mg/L Ag^+ ion solution, contact time was t minutes, initial pH of solution was natural pH (5.5). All experiments were performed at room temperature and kept for stirring with speed of 800 rpm. Thereafter the mixture was filtered to separate the solid and final Ag^+ ion concentrations were determined by Atomic Absorption Spectrophotometer.

Adsorption capacity and efficiency were calculated by equations (2) and (3), respectively:

$$Q = (\text{C}_0 - \text{C}) \cdot \text{V} / \text{m} \quad (2)$$

$$H = (\text{C}_0 - \text{C}) \cdot 100 / \text{C}_0 \quad (3)$$

where Q is the amount of metal ion adsorbed on adsorbent at equilibrium (mg/g), C_0 and C are the initial and equilibrium concentration (mg/L) of metal ion in solution respectively, V is the volume of solution (L) and m is the mass of adsorbent (g).

2.4. Electrochemical experiments

2.4.1. Cyclic voltammograms (CVs) in aqueous and DES medium

The CVs experiments were carried out using a three electrode system connected to an Autolab PGSTAT20 (Metrohm) potentiostat. The working electrode (WE) was Au (geometric area = 0.0201 cm^2), reference electrode (RE) was Hg, $\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}$ for aqueous medium and $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$ for DES medium and the counter electrode (CE) was a platinum grid of large area. Sample volume of 5mL, scan potential range: $0.4\text{V} \div -0.4\text{V}$, scan rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{S}^{-1}$ at room temperature (30°C) for aqueous medium and 60°C for DES medium.

The working electrode was polished with an alumina-water slurry on a smooth polishing cloth, then twice sonicated for 3 minutes and rinsed with Milli-Q water to remove any trace of alumina, and finally dried under nitrogen. The platinum counter electrode was cleaned by flaming to red glow. Before each experiment, the aqueous or DES medium was purged with nitrogen for at least 20 min, and kept during all measurements under nitrogen atmosphere.

2.4.2. Deposition of Ag metal on the surface of electrode

The deposition Ag metal was carried out in a three electrode electrochemical cell: the WE was gold plate (geometric area = 1 cm²), the RE was Ag,AgCl|Cl⁻ and the CE was a platinum grid of large area. The deposition potential of -0.4V applied for 3 hours, T = 60°C. DES medium was purged with nitrogen for at least 20 min, and kept during electrolysis under nitrogen atmosphere.

3. Results and discussion

3.1. Effect of the experimental factors on Ag⁺ adsorption by Hap powder

3.1.1. Effect of contact time

Figure 1 shows the variation of the adsorption efficiency of the Hap powder for Ag⁺ ions as a function of the contact time. The adsorption efficiency (H, %) increase rapidly during the first 60 min, then increase slowly and reach steady state after 60 min due to the adsorption process has tended to reach equilibrium. To obtain high adsorption efficiency, rapidly adsorption process, a contact time of 60 min is chosen for subsequent studies.

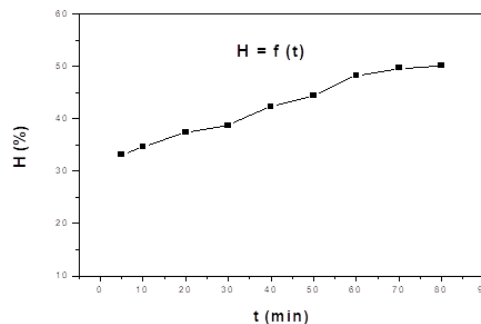


Figure 1. The variation of Ag⁺ adsorption efficiency according to contact time, $m_{Hap} = 0.1$ g; $C_0 = 50$ ppm; $pH_0 = 5.5$; $T = 30$ °C

3.1.2. Effect of initial Ag⁺ concentration

The initial concentration of Ag⁺ has a significant effect on the adsorption capacity and the removal efficiency. When increasing the concentration of Ag⁺ concentration, the adsorption capacity increases while the adsorption efficiency decreases (Figure 2). To obtain a high combined adsorption capacity and efficiency, suitable Ag⁺ concentration can be used in the range of 40 ÷ 50 ppm. The maximum adsorption efficiency of 56.46 % has been obtained for the initial Ag⁺ concentration of 40 ppm.

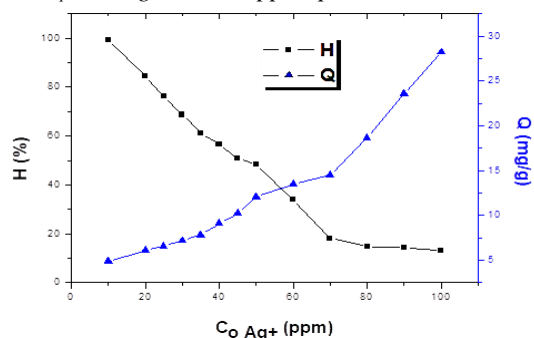


Figure 2. The effect of initial Ag⁺ concentration on the adsorption capacity and efficiency of Ag⁺, $m_{Hap} = 0.1$ g; $pH_0 = 5.5$; $t_{contact} = 60$ min; $T = 30$ °C

General, suitable conditions to adsorb Ag⁺ on Hap powder: mixing 0.1g of Hap powder with 50 ml of 40 ppm Ag⁺ ion solution, contact time was 60 minutes, initial pH of solution was natural pH (5.5), room temperature (30°C) and kept for stirring with speed of 800 rpm. Thereafter the mixture was filtered to separation the solid. The solid was Ag⁺ adsorbed Hap (noted Hap-Ag) to use for the studies further.

3.2. Desorption of Ag⁺ out of Hap-Ag and recovery of Ag metal by electrochemical method

To find the deposition potential of Ag on the surface of electrode, CVs scan was studied in aqueous (H₂SO₄, Na₂SO₄ solution) and in DES medium.

3.2.1. Desorption of Ag⁺ out of Hap-Ag in aqueous medium

M. CVs scan of AgNO₃ and Hap-Ag in H₂SO₄ solution

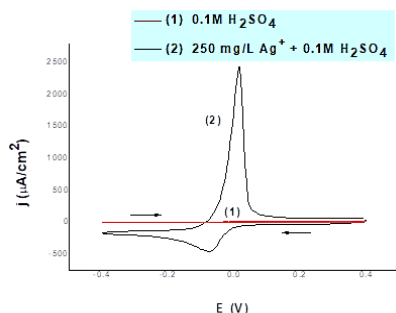


Figure 3a. CV of 0.1M H₂SO₄ (1) and 250 mg/L AgNO₃ in 0.1M H₂SO₄ (2). Scan rate: 50 mV.S⁻¹, T = 30 °C

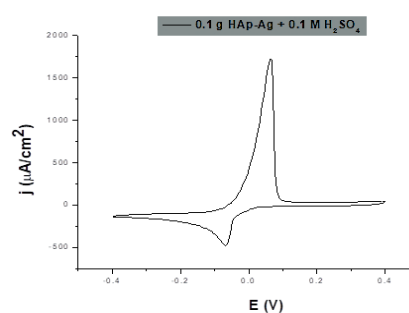


Figure 3b. CV of (0.1 g Hap-Ag + 0.1 M H₂SO₄). Scan rate: 50 mV.S⁻¹, T = 30 °C

The Figure 3a shows that the peak of reduction wave is near -0.08 V. It means that the deposition Ag on the surface of Au electrode can be proceeded at the potential of -0.08 V. The results on the Figure 3b indicated that Ag^+ can be desorbed out of Hap-Ag in H_2SO_4 acid. The peak of reduction wave is near -0.08 V, similar to AgNO_3 in 0.1M H_2SO_4 solution. Therefore, the presence of Hap component in the mixture will not change deposition potential of Ag on the surface of electrode. The processes happen following:

Step 1: The desorption of Ag^+ out of Hap-Ag and then the reduction Ag^+ to Ag on the surface of Au electrode: $\text{Ag}^+ + 1e \rightarrow \text{Ag}$;

Step 2: The oxidation (stripping) Ag to Ag^+ : $\text{Ag} - 1e \rightarrow \text{Ag}^+$.

b. CVs scan of AgNO_3 and Hap-Ag in Na_2SO_4 solution

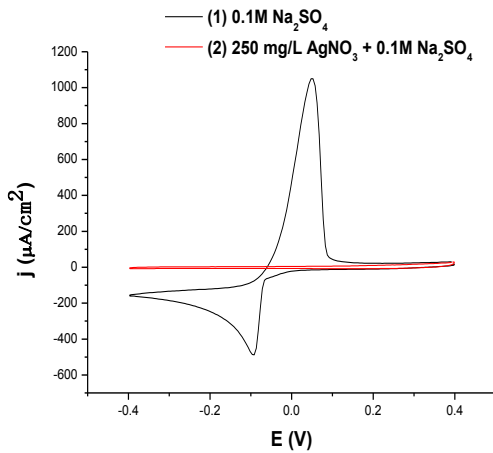


Figure 4a. CV of 0.1M Na_2SO_4 (1) and 250 mg/L Ag^+ in 0.1M Na_2SO_4 (2). Scan rate: 50 $\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$

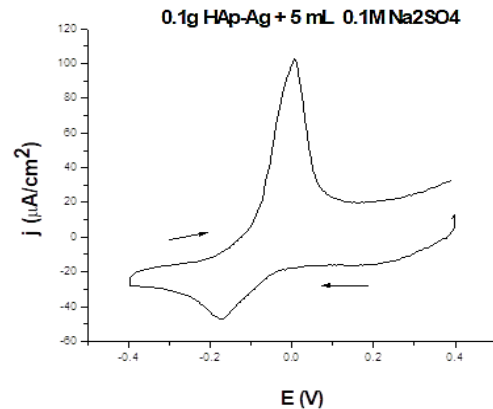


Figure 4b. CV of (0.1 g Hap-Ag + 0.1M Na_2SO_4). Scan rate: 50 $\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$

Figure 4a shows that the peak of reduction wave is near -0.1 V. It is different a little from one in acid solution (about -0.08 V). The processes happen similar to acid solution. The figure 4b shows that both reduction and oxidation waves are small and the peak of reduction wave is near -0.18 V. This is different from 0.1M H_2SO_4 solution (-0.08 V).

The comparison CV of Hap-Ag ($m = 0.1$ g) in H_2SO_4 solution to the obtained result in Na_2SO_4 solution is showed on figure 5.

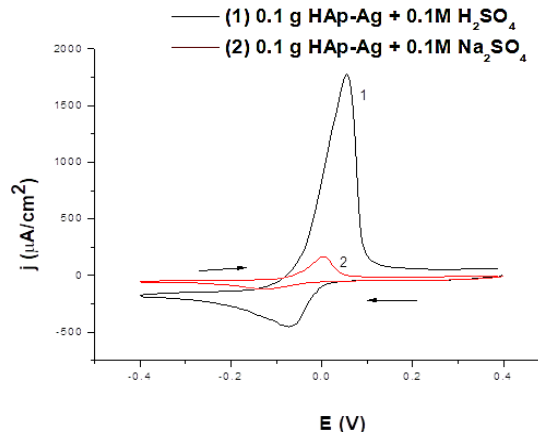


Figure 5. CV of 0.1 g Hap-Ag in 0.1M H_2SO_4 (1) and in 0.1M Na_2SO_4 (2). Scan rate: 50 $\text{mV}\cdot\text{S}^{-1}$, $T = 30^\circ\text{C}$

It can show that Ag^+ desorption out of Hap-Ag in H_2SO_4 is better than one in Na_2SO_4 solution. This result is explained as follow: Hap and Hap-Ag dissolve in H_2SO_4 more than Na_2SO_4 solution. The fact that dissolution 0.5 g Hap or 0.5 g Hap-Ag in 5mL 0.1M H_2SO_4 , after 30 minutes with stirring, the mixture was not changed clearly but after a few hours it was concentrated. There was reaction in this case. Beside that it was not observed when experiment with 0.1M Na_2SO_4 solution. Addition, taking 0.5 g Hap-Ag push 5 mL 0.1M Na_2SO_4 solution with 30 minutes stirring, and then filtering and taking the solution to CV scan. The result is expressed at Figure 6.

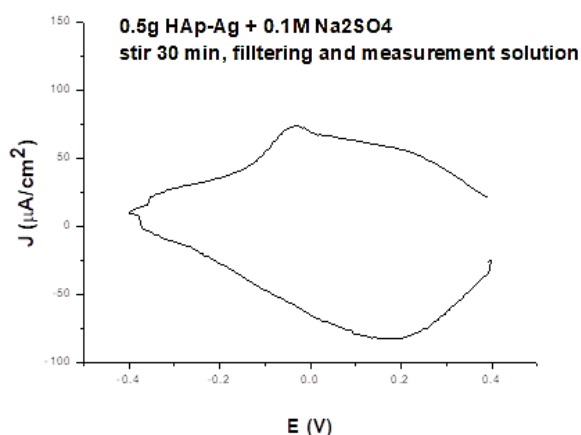


Figure 6. CV of filtering solution. Scan rate: 50 mV.S⁻¹, T = 30 °C.

On the figure 6, there are neither oxidation peak nor reduction peak, it means that desorption of Ag⁺ out of Hap-Ag by 0.1M Na₂SO₄ solution is not successful. However, if the experiment is proceeded under electrochemical reaction, Ag can be desorbed a small part (Figure 4b).

3.2.2. Desorption of Ag⁺ out of Hap-Ag in DES medium

M. Trying dissolution ability of Hap and Hap-Ag in the reline solvent

Add 0.1 g Hap powder or 0.1 g Hap-Ag powder in 10 mL reline and then stir at 60°C in 30 minutes. The results show that Hap and Hap-Ag were not soluble (may be Ag⁺ ions go into reline and Hap was not soluble).

b. CV scan of reline solvent and Hap-Ag in the reline solvent

The result on the Figure 7 indicated that Ag⁺ can be desorbed out of Hap-Ag in reline solvent. The peak of reduction wave near -0.03 V, this agrees with the CV of Ag⁺ in reline reported in the literate [34] and different from one in 0.1M H₂SO₄ solution (-0.08 V) and in 0.1 M Na₂SO₄ solution (-0.18 V). The processes happen following:

Step 1: The complex between Ag⁺ of Hap-Ag with Cl⁻ of reline was formed (AgCl_n¹⁻ⁿ, n = 2 – 4). After this, the reduction Ag⁺ (of AgCl_n¹⁻ⁿ) to Ag on the surface of electrode: AgCl_n⁽¹⁻ⁿ⁾ + 1e → Ag + nCl⁻

Step 2: The stripping Ag to Ag⁺: Ag – 1e → Ag⁺

General, Ag⁺ can be desorbed out of Hap-Ag in the reline and adsorbent (Hap) may be recovered.

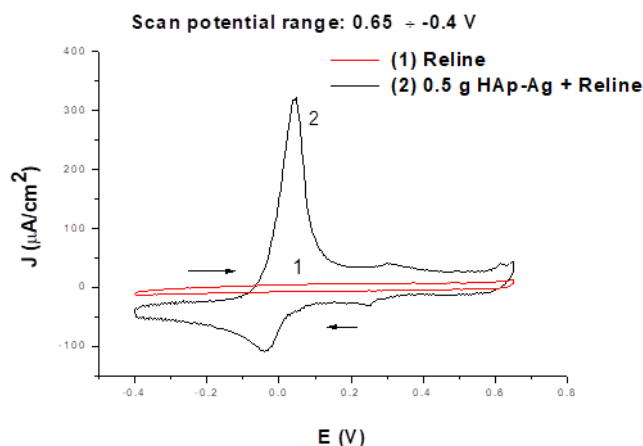


Figure 7. CV of the reline (1) and Hap-Ag in the reline (2). Scan rate: 50 mV.S⁻¹, T = 60 °C.

3.2.3. Recovery of Ag metal

The result of CVs of Hap-Ag in H₂SO₄, Na₂SO₄ solution and reline solvent indicated that Ag⁺ can be desorbed out of Hap-Ag in H₂SO₄ solution and reline solvent was better than one in Na₂SO₄ solution. However, Hap and Hap-Ag was dissolved in H₂SO₄ solution therefore Hap adsorbent will be not recovered. To recover Ag metal and Hap adsorbent can be recovered, Hap-Ag was electrolysed in reline solvent.

The Figure 7 shows that deposition Ag metal on the surface of Au electrode can be carried out at the potential ≤ -0.03 V. The result of electrolysis of mixture Hap-Ag in reline indicated on the Figure 8a. After electrolysis 3h, Hap-Ag powder was filtered out of mixture then cleaning, drying and then CV scan (Figure 8b).

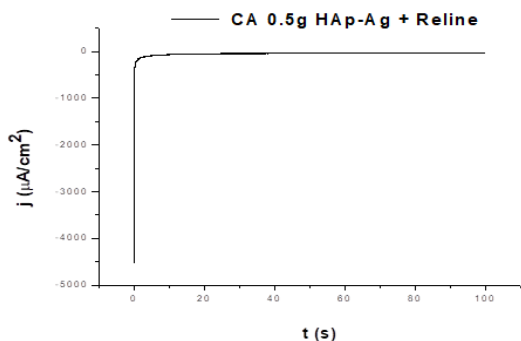


Figure 8a. Electrolysis of 0.5 g Hap-Ag in reline at -0.4 V; $T = 60^{\circ}\text{C}$;

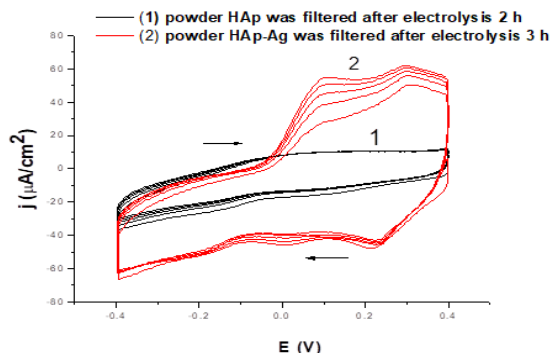


Figure 8b. CV of Hap and Hap-Ag power after electrolysis 3h. Scan rate $50 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$, $T = 60^{\circ}\text{C}$.

The result (observation) showed that Ag deposition visible on the Au plate electrode and there was only small amount of Ag^+ present in the Hap powder after electrolysis (Figure 8b). It was found that Ag^+ was desorbed out of Hap-Ag and Ag metal was deposited on the surface of Au plate electrode.

4. Conclusions

Hap powder is prepared by a wet chemical precipitation method from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ salts in water with a size less than 100 nm and used as an adsorbent to removal Ag^+ in aqueous solution. The adsorption process depends on some the physicochemical parameters such as the contact time, the initial Ag^+ concentration, Under the conditions studied, the adsorption of Ag^+ on Hap powder occurs rather rapidly and reaches equilibrium after 60 min. The desorption of Ag^+ out of Hap-Ag and recovery of Ag metal in reline DES media will be more advantage due to Ag metal can be recovered and Hap adsorbent may be recovered.

References

- Sumathi Shanmugam Buvaneswari Gopal, 2014. Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. *Ceramics International* 40(10, Part A), pp. 15655-15662.
- Michiyo Honda, Yusuke Kawanobe, Ken Ishii, Toshiisa Konishi, Minori Mizumoto, Nobuyuki Kanzawa, Morio Matsumoto, Mamoru Aizawa, 2013. In vitro and in vivo antimicrobial properties of silver-containing hydroxyapatite prepared via ultrasonic spray pyrolysis route. *Materials Science and Engineering: C*, 33(8): p. 5008-5018.
- Flávio Augusto Cavadas Andrade, Luci Cristina de Oliveira Vercik, Fernando Jorge Monteiro, Eliana Cristina da Silva Rigo, 2016. Preparation, characterization and antibacterial properties of silver nanoparticles-hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method. *Ceramics International* 42, pp. 2271-2280.
- Thi Hanh Vo, Thi Duyen Le, Thi Nam Pham, Thi Thom Nguyen, Thu Phuong Nguyen and Thi Mai Thanh Dinh, 2018. Electrodeposition and characterization of hydroxyapatite coatings doped by Sr^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ and F^- on 316L stainless steel. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 9, 045001 (11pp), <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aae984>.
- Janis Locs, Vita Zalite, Liga Berzina-Cimdina, Marina Sokolova, 2013. Ammonium hydrogen carbonate provided viscous slurry foaming-A novel technology for the preparation of porous ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 33, pp. 3437-3443.
- Alessia Corami, Silvano Mignardi, Vincenzo Ferrini, 2008. Cadmium removal from single- and multi-metal ($\text{Cd}+\text{Pb}+\text{Zn}+\text{Cu}$) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 317(2), pp. 402-408.
- Neha G., Atul K., Chattopadhyaya M.C., 2012. Adsorptive removal of Pb^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} by hydroxyapatite/chitosan composite from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43(1), pp. 125-131.

Duyen Thi Le, Thao Phuong Thi Le, Hai Thi Do, Hanh Thi Vo, Nam Thi Pham, Thom Thi Nguyen, Hong Thi Cao, Phuong Thu Nguyen, Thanh Mai Thi Dinh, Hai Viet Le, and Dai Lam Tran, 2019. Fabrication of Porous Hydroxyapatite Granules as an Effective Adsorbent for the Removal of Aqueous Pb(II) Ions. *Journal of Chemistry*, Volume 2019, Article ID 8620181, doi.org/10.1155/2019/8620181, 2019, 10 pages.

Nirav P. Raval, Prapti U. Shah, Nisha K. Shah, 2016. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review. *Journal of Environmental Management* 179, pp. 1-20.

Deyi Zhang, Heming Luo, Liwen Zheng, Kunjie Wang, Hongxia Li, Yi Wang, Huixia Feng, 2012. Utilization of waste phosphogypsum to prepare hydroxyapatite nanoparticles and its application towards removal of fluoride from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 241-242, pp. 418-426.

M. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin, A. Laghizil, 2009. Adsorption of phenol from an aqueous solution by selected apatite adsorbents: Kinetic process and impact of the surface properties. *Water research* 43, pp. 313-318.

Huijuan Hou, Ronghui Zhou, Peng Wu, Lan Wu, 2012. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite, *Chemical Engineering Journal* 211-212, pp. 336-342.

Sanna Hokkanen, Eveliina Repo, Lena Johansson Westholm, Song Lou, Tuomo Sainio, Mika Sillanpää, 2014. Adsorption of Ni²⁺, Cd²⁺, PO₄³⁻ and NO₃⁻ from aqueous solutions by nanostructured microfibrillated cellulose modified with carbonated hydroxyapatite, *Chemical Engineering Journal* 252, pp. 64-74.

Wei Wei, Rong Sun, Jing Cui, Zhengui Wei, 2010. Removal of nitrobenzene from aqueous solution by adsorption on nanocrystalline hydroxyapatite. *Desalination*, Vol. 263(1-3), pp. 89-96.

Chilukoti Srilakshmi, Rohit Saraf, 2016. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. *Microporous and Mesoporous Materials* 219, 134-144.

F. Bir, H. Khireddine, A. Touati, D. Sidane, S. Yala, H. Oudadesse, 2012. Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ on stainless steel substrates. *Applied Surface Science* 258, 7021– 7030.

Bo Tian, WeiChen, Degang Yu, Yong Lei, Qinfei Ke, Yaping Guo, Zhenan Zhu, 2016. Fabrication of silver nanoparticle-doped hydroxyapatite coatings with oriented block arrays for enhancing bactericidal effect and osteoinductivity. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 61, 345-359.

Flávio Augusto Cavadas Andrade, Luci Cristinade OliveiraVercik, Fernando Jorge Monteiro, Eliana Cristina da SilvaRigo, 2016. Preparation, characterization and anti bacterial properties of silver nanoparticles–hydroxyapatite composites by a simple and eco-friendly method. *Ceramics International* 42, 2271–2280.

Cong Fu, Xuefei Zhang, Keith Savino, Paul Gabrys, Yun Gao, Wanaruk Chaimayo, Benjamin L. Miller, Matthew Z. Yates, 2016. Antimicrobial silver-hydroxyapatite composite coatings through two-stage electrochemical synthesis. *Surface & Coatings Technology* 301, 13-19.

Dongya Liu, Denise Krulic, Henri Groult, Nicolas Fatouros, 2016. Silver ion deposition on gold and silver disc electrodes from aqueous solutions and from dry or wet [EMIM][NTf₂] room-temperature ionic liquid, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 775, 91-104.

P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez, 2013. First stages of silver electrodeposition in a deep eutectic solvent. Comparative behavior in aqueous medium. *Electrochimica Acta* 112, 149-158.

Innocenzo G. Casella, Mariagiovanna Ritorti, 2010. Electrodeposition of silver particles from alkaline aqueous solutions and their electrocatalytic activity for the reduction of nitrate, bromate and chlorite ions. *Electrochimica Acta* 55, 6462–6468.

O. Aaboubi, A. Housni, 2012. Thermoelectrochemical study of silver electrodeposition from nitric and tartaric solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 677-680, 63-68.

G.M. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, 2005. Influence of citric acid on the silver electrodeposition from aqueous AgNO₃ solutions. *Electrochimica Acta* 50, 5022–5031.

S. Syed, 2016. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. *Waste Management* 50, 234–256.

B.M. Luce, G. Foulke, in: F.A. Lowenheim (Ed.), 1974. Modern Electroplating, third ed., J. Wiley & Sons, NY, p. 358.

X. Dai, P.L. Breuer, 2013. Leaching and electrochemistry of gold, silver and gold–silver alloys in cyanide solutions: Effect of oxidant and lead(II) ions. *Hydrometallurgy* 133, 139-148.

I. Krastev, A. Zielonka, S. Nakabayashi, K. Inokuma, 2001. *J. Appl. Electrochem.* 31, 1041.

Feng-zhang REN, Li-tao YIN, Shan-shan WANG, A. A. VOLINSKY, Bao-hong TIAN, 2013. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23, 3822-3828.

Gulnaz R. Nasretidinova, Rezeda R. Fazleeva, Rezeda K. Mukhitova, Irek R. Nizameev, Marsil K. Kadirov, Albina Y. Ziganshina, Vitaliy V. Yanilkin, 2015. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solution. *Electrochemistry Communications* 50, 69-72.

Roberta Bomparola, Stefano Caporali, Alessandro Lavacchi, Ugo Bardi, 2007. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths, *Surface & Coatings Technology* 201, 9485-9490.

Andrey Shishov, Andrey Bulatov, Marcello Locatelli, Simone Carradori, Vasil Andrich, 2017. Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review. *Microchemical Journal* 135, 33-38.

Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, pubs.acs.org/CR.

Quentin Rayée, Thomas Doneux, Claudine Buess-Herman, 2017. Underpotential deposition of silver on gold from deep eutectic electrolytes. *Electrochimica Acta* 237, 127-132.

Stella Postlethwaite, Karl S. Ryder, Emma L. Smith, 2008. Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid. *Surface & Coatings Technology* 202, 2033-2039.

Qinghua Zhang, Karine De Oliveira Vigier, Sébastien Royer and Francis Jérôme, Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications, *Chem Soc Rev*, DOI: 10.1039/c2cs35178a, Received 11th May 2012.

P. T. T. Trang, N. T. Phuong, P. T. Nam, V. T. Phuong, T. D. Lam, T. Hoang, D. T. M. Thanh, 2013. Impact of physical and chemical parameters on the hydroxyapatite nanopowder synthesized by chemical precipitation method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, pp. 035014.

TÓM TẮT

Hấp phụ ion Ag⁺ dùng bột hydroxyapatit và thu hồi kim loại Ag bằng phương pháp điện hóa

Lê Thị Duyên¹, Võ Thị Hạnh¹, Lê Thị Phương Thảo¹, Đinh Thị Mai Thanh²

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

² Trường Đại học Khoa học và Công nghệ

Bột hydroxyapatit (Hap) được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa hóa học từ dung dịch Ca(NO₃)₂ 0,5M và dung dịch (NH₄)₂HPO₄ 0,3M ở pH 10 được điều chỉnh bằng dung dịch NH₃ 28 %. Quá trình hấp phụ Ag⁺ lên bột Hap (tạo thành hợp chất Hap-Ag) được tiến hành trong môi trường nước. Ở điều kiện thích hợp, dung lượng và hiệu suất hấp phụ Ag⁺ thu được lần lượt là 9,11 mg/g và 56,46 %. Quá trình giải hấp phụ Ag⁺ ra khỏi Hap-Ag và thu hồi kim loại Ag bằng phương pháp điện hóa được nghiên cứu trong môi trường nước (trong dung dịch H₂SO₄ và dung dịch Na₂SO₄) và trong dung môi relin có điểm eutecti sâu (DES). Kết quả nghiên cứu cho thấy, Ag⁺ có thể được giải hấp phụ ra khỏi Hap-Ag trong dung dịch H₂SO₄ và trong dung môi relin tốt hơn trong dung dịch Na₂SO₄. Tuy nhiên, trong dung dịch H₂SO₄, Hap và Hap-Ag đều tan còn trong dung môi relin không tan. Kết quả thu được mở ra định hướng ứng dụng thu hồi Ag⁺ trong nước thải bằng bột Hap và thu hồi Ag kim loại bằng phương pháp kết tủa hóa học từ dung môi relin.

Từ khóa: Adsorption of Ag⁺; hydroxyapatite; desorption of Ag⁺; electrochemical deposition.

Động lực học và điều khiển tay máy robot hai khâu đàn hồi

Đinh Công Đạt^{1,*}
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

TÓM TẮT

Báo cáo này trình bày một cách tiếp cận để giải quyết bài toán động lực học và điều khiển tay máy robot hai khâu đàn hồi. Sử dụng phương trình Lagrange loại 2 và phương pháp Ritz – Galerkin để thiết lập hệ phương trình vi phân chuyển động của cơ hệ. Từ đó xây dựng một thuật toán điều khiển ổn định dao động đàn hồi của cơ hệ dựa trên chuyển động cơ bản đã biết. Tính toán số đối với tay máy robot hai khâu T-R có khâu đàn hồi được thực hiện bằng phần mềm Matlab để minh họa cho thuật giải đề xuất.

Từ khóa: “robot”; “đàn hồi”; “điều khiển ổn định”.

1. Đặt vấn đề

Ngày nay, tay máy robot được sử dụng phổ biến trong các lĩnh vực công nghiệp, dịch vụ, y tế, hàng không vũ trụ, v.v... Tay máy robot truyền thống thường được thiết kế có độ cứng cao để bỏ qua biến dạng đàn hồi trong các khâu, do đó nó có thể được mô hình như hệ các vật rắn tuyệt đối để dễ dàng điều khiển. Độ cứng vững của tay máy robot có được do các nhà chế tạo đã tăng kích thước các khâu. Điều này làm tăng khối lượng, quán tính của các khâu, và dẫn tới việc cần nhiều năng lượng để vận hành robot. Các nhà chế tạo gần đây hướng tới việc đưa ra các tay máy robot nhẹ và mảnh hơn có chi phí vật liệu và năng lượng thấp hơn, nhưng việc giảm khối lượng khâu kèm theo việc giảm độ cứng của khâu. Khi đó, các tay máy trở nên dễ biến dạng hơn và khó khăn hơn để điều khiển chính xác. Bởi vậy, đối với các robot có các khâu dài, mảnh, nhẹ chuyển động với vận tốc và gia tốc cao, cũng như tải trọng làm việc lớn, tính chất đàn hồi của khâu là không thể bỏ qua. Loại tay máy đàn hồi này thường được ứng dụng trong các lĩnh vực như thám hiểm không gian, tự động hóa sản xuất, xây dựng, mỏ, ở đó đòi hỏi tay máy có khối lượng nhỏ nhưng có không gian làm việc lớn.

Gần đây, việc nghiên cứu tay máy robot đàn hồi đã được rất nhiều nhà khoa học quan tâm. Đã có rất nhiều công trình nghiên cứu về động lực học và điều khiển tay máy có khâu đàn hồi. Các công trình này được tổng hợp trong các bài nghiên cứu tổng quan như (Ahmed, 1997; Lochan, 2016; Kumar, 2006). Một loạt các công trình mô hình hóa với bốn phương pháp chính được sử dụng bao gồm: Phương pháp tập trung tham số (Sang-Myeong, 2015), phương pháp sai phân hữu hạn (Valembouis, 1997), phương pháp khai triển theo các hàm riêng hay phương pháp Ritz-Galerkin (Javier, 1994; Lochan 2016), phương pháp phần tử hữu hạn (Usoro, 1986; Zhi-Cheng, 2012). Bên cạnh việc mô hình hóa, bài toán động lực học và điều khiển vị trí và quỹ đạo của các khâu cũng được quan tâm nghiên cứu. Rất nhiều luật điều khiển từ tuyến tính, phi tuyến, thích nghi, bền vững, logic mờ, mạng nơ ron, v.v... đã được thiết lập và áp dụng đối với tay máy đàn hồi (Benosman, 2002; Benosman, 2001; Dadfarnia, 2004; Seifried, 2014; Zhi-Cheng, 2012; Yang, 1997; Yuangang, 2006).

Nói chung, đối với tay máy robot đàn hồi, hệ phương trình chuyển động của nó là một hệ phương trình vi phân đạo hàm riêng phức tạp. Việc tìm nghiệm giải tích cho những hệ đó là không khả thi, các nghiên cứu trước đây thường sử dụng phương pháp số để xấp xỉ nghiệm (thường dùng Matlab – Simulink). Tuy nhiên nhược điểm của cách làm đó là không xác định được điều kiện đầu cho dao động của tay máy robot để sử dụng trong tính toán số.

Trong bài báo này, phương pháp Ritz-Galerkin và phương trình Lagrange loại 2 được sử dụng để thiết lập mô hình động lực học cho tay máy robot hai khâu T-R phẳng có khâu đàn hồi. Hệ phương trình vi phân chuyển động được tuyến tính hóa bằng cách sử dụng khai triển Taylor của hàm véc tơ (Nguyen Van Khang, 2019). Thiết kế bộ điều khiển ổn định dao động của hệ dựa vào hệ phương trình vi phân đã tuyến tính.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

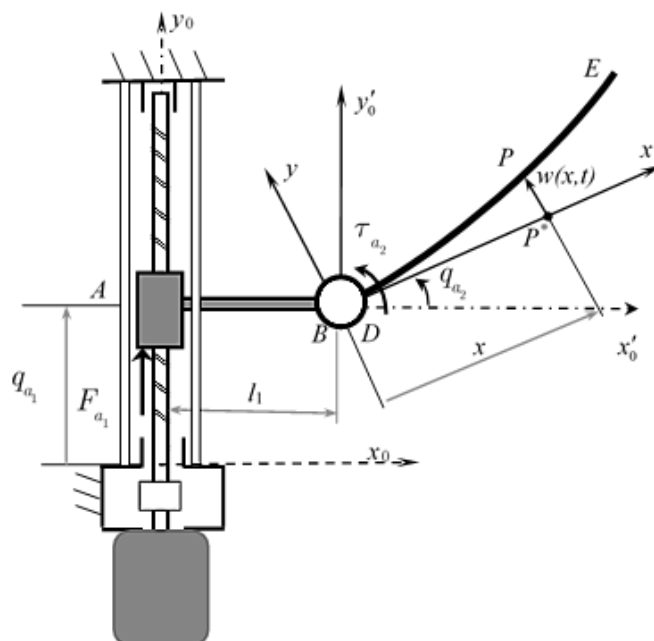
2.1. Thiết lập phương trình vi phân chuyển động bằng phương pháp Ritz-Galerkin

Xét mô hình tay máy robot hai khâu T-R như hình 1. Khâu tịnh tiến (T) có khối lượng m_1 , chiều dài l_1 . Chuyển động tịnh tiến dọc phương Oy_0 nhờ lực F_{a1} . Đầu B mang đĩa tròn có khối lượng m_B , Bán kính r .

* Tác giả liên hệ

Email: dinhcongdat@humg.edu.vn

Khâu quay BE I là thanh đồng chất, tiết diện không đổi A , có khối lượng m_2 , chiều dài l_2 . Chuyển động quay quanh khớp B nhờ mô men τ_{a_2} .



Hình 1. Tay máy hai khâu đàn hồi T-R

Hệ quy chiếu Ox_0y_0 là hệ quy chiếu cố định, hệ $Ax'_0y'_0$ và hệ quy chiếu gắn với khâu 1. Hệ quy chiếu Dxy là hệ quy chiếu gắn với khâu 2. Chỉ xét biến dạng uốn ngang (bỏ qua biến dạng dọc thanh).

Xét điểm P tại vị trí x trên thanh, gọi $w(x, t)$ là chuyển vị ngang của điểm P . Ta có tọa độ điểm P :

$$\begin{cases} x_P = l_1 + r + x \cos q_{a_2} - w \sin q_{a_2} \\ y_P = q_{a_1} + r + x \sin q_{a_2} + w \cos q_{a_2} \end{cases} \quad (1)$$

2.1.1. Động năng của cơ cấu

$$T = T_1 + T_B + T_2 \quad (2)$$

Trong đó động năng khâu tịnh tiến và động năng của đĩa B :

$$T_1 = \frac{1}{2} m_1 \dot{q}_{a_1}^2, \quad T_B = \frac{1}{2} m_B \dot{q}_{a_1}^2 + \frac{1}{2} J_B \dot{q}_{a_2}^2 \quad (3)$$

Động năng khâu đàn hồi:

$$T_2 = \int_0^{l_2} \frac{1}{2} \mu v_P^2 \quad (4)$$

Với μ (kg/m) là phân bố khối lượng trên đơn vị chiều dài, $\mu = m_2 / l_2$.

Từ (1) đạo hàm lên và thay vào (4) ta có:

$$\begin{aligned} T_2 = \frac{1}{2} \mu \int_0^{l_2} [& \dot{q}_{a_1}^2 + \dot{w}^2 + ((r+x)^2 + w^2) \dot{q}_{a_2}^2 + 2(r+x) \dot{w} \dot{q}_{a_2} \\ & + 2(r+x) \dot{q}_{a_1} \dot{q}_{a_2} \cos q_{a_2} + 2 \dot{q}_{a_1} \dot{w} \cos q_{a_2} - 2w \dot{q}_{a_1} \dot{q}_{a_2} \sin q_{a_2}] dx \end{aligned} \quad (5)$$

Ta có động năng của hệ:

$$\begin{aligned} T = \frac{1}{2} (m_1 + m_2 + m_B) \dot{q}_{a_1}^2 + \left(\frac{1}{2} J_B + \frac{1}{2} m_2 r^2 + \frac{1}{2} m_2 r l_2 + \frac{1}{6} m_2 l_2^2 \right) \dot{q}_{a_2}^2 + \left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \dot{q}_{a_1} \dot{q}_{a_2} \cos q_{a_2} \\ + \frac{1}{2} \mu \int_0^{l_2} [\dot{w}^2 + w^2 \dot{q}_{a_2}^2 + 2(r+x) \dot{w} \dot{q}_{a_2} + 2 \dot{q}_{a_1} \dot{w} \cos q_{a_2} - 2w \dot{q}_{a_1} \dot{q}_{a_2} \sin q_{a_2}] dx \end{aligned} \quad (6)$$

2.1.2. Thế năng

Thế năng đàn hồi của thanh truyền DE đồng chất, thiết diện không đổi, trục thanh trùng với trục trung hòa có dạng (Ahmed, 1997)

$$\Pi_1 = \frac{1}{2} EI \int_0^{l_2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right)^2 dx \quad (7)$$

Chọn gốc thế năng là đường ngang qua trục Ox_0 , ta có thế năng có được do tác dụng của trọng lực

$$\begin{aligned} \Pi_2 &= m_1 g q_{a_1} + m_B g q_{a_1} + \int_0^{l_2} y_P \cdot \mu g dx \\ &= (m_1 + m_2 + m_B) g q_{a_1} + m_2 g \left(r + \frac{l_2}{2} \right) \sin q_{a_2} + \mu g \cos q_{a_2} \int_0^{l_2} w dx \end{aligned} \quad (8)$$

Từ (7), (8) ta có thế năng của hệ:

$$\Pi = (m_1 + m_2 + m_B) g q_{a_1} + m_2 g \left(r + \frac{l_2}{2} \right) \sin q_{a_2} + \mu g \cos q_{a_2} \int_0^{l_2} w dx + \frac{1}{2} EI \int_0^{l_2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right)^2 dx \quad (9)$$

2.1.3. Phương trình vi phân chuyển động

Chuyển vị uốn ngang tương đối $w(x, t)$ trong hệ quy chiếu động Dxy được biểu diễn dưới dạng (Ahmed, 1997)

$$w(x, t) = \sum_{i=1}^N X_i(x) q_{e_i}(t) \quad (10)$$

trong đó: $w(x, t)$ là chuyển vị uốn ngang của thanh tại vị trí x , ở thời điểm t .

$X_i(x)$ là các hàm thỏa mãn điều kiện biên của thanh đàn hồi

$q_{e_i}(t)$ là các tọa độ suy rộng phụ thuộc vào thời gian và là đại lượng chưa xác định.

Theo phương pháp Ritz – Galerkin trong trường hợp thanh một đầu ngàm một đầu tự do thì $X_i(x)$ có phương trình đặc trưng [10]:

$$1 + \cos \beta l \cosh \beta l = 0 \quad (11)$$

Giải hệ phương trình (11) ta nhận được các trị riêng $\beta_i l$ ($i=1, 2, \dots$). Từ đó ta có các hàm $X_i(x)$ có dạng:

$$X_i(x) = \cos \beta_i x - \cosh \beta_i x + \frac{\cos \beta_i l + \cosh \beta_i l}{\sin \beta_i l + \sinh \beta_i l} \sin \beta_i x + \sinh \beta_i x \quad (12)$$

Khi đó ta có:

$$\int_0^{l_2} w dx = \int_0^{l_2} \sum_{i=1}^N X_i(x) q_{e_i}(t) dx = \sum_{i=1}^N \int_0^{l_2} X_i(x) dx \cdot q_{e_i}(t) = \sum_{i=1}^N C_i q_{e_i} \quad (13)$$

$$\int_0^{l_2} \dot{w} dx = \int_0^{l_2} \sum_{i=1}^N X_i(x) \dot{q}_{e_i}(t) dx = \sum_{i=1}^N \int_0^{l_2} X_i(x) dx \cdot \dot{q}_{e_i}(t) = \sum_{i=1}^N C_i \dot{q}_{e_i} \quad (14)$$

$$\int_0^{l_2} w^2 dx = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\int_0^{l_2} X_i X_j dx \right) q_{e_i} q_{e_j} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_{ij} q_{e_i} q_{e_j} \quad (15)$$

$$\int_0^{l_2} \dot{w}^2 dx = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\int_0^{l_2} X_i X_j dx \right) \dot{q}_{e_i} \dot{q}_{e_j} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_{ij} \dot{q}_{e_i} \dot{q}_{e_j} \quad (16)$$

$$\int_0^{l_2} x \dot{w} dx = \int_0^{l_2} \sum_{i=1}^N x X_i(x) \dot{q}_{e_i}(t) dx = \sum_{i=1}^N \int_0^{l_2} x X_i(x) dx \cdot \dot{q}_{e_i}(t) = \sum_{i=1}^N D_i \dot{q}_{e_i} \quad (17)$$

$$\int_0^{l_2} \left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \right)^2 dx = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_{e_i} q_{e_j} \int_0^{l_2} X_i'' X_j'' dx = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N k_{ij} q_{e_i} q_{e_j} \quad (18)$$

$$\text{trong đó: } C_i = \int_0^{l_2} X_i dx ; D_i = \int_0^{l_2} x X_i dx ; m_{ij} = \int_0^{l_2} X_i X_j dx ; k_{ij} = \int_0^{l_2} X_i'' X_j'' dx \quad (19)$$

Thay các biểu thức từ (12) đến (18) vào biểu thức động năng (6) và biểu thức thế năng và áp dụng phương trình Lagrange loại 2 ta được hệ 2+N phương trình vi phân chuyển động của robot (20).

$$(m_1 + m_2 + m_B) \ddot{q}_{a_1} + \left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \ddot{q}_{a_2} \cos q_{a_2} - \left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \dot{q}_{a_2}^2 \sin q_{a_2} + \mu \cos q_{a_2} \sum_{i=1}^N C_i \ddot{q}_{e_i} - 2\mu \dot{q}_{a_2} \sin q_{a_2} \sum_{i=1}^N C_i \dot{q}_{e_i} - \mu \ddot{q}_{a_2} \sin q_{a_2} \sum_{i=1}^N C_i q_{e_i} - \mu \dot{q}_{a_2}^2 \cos q_{a_2} \sum_{i=1}^N C_i q_{e_i} = -(m_1 + m_2 + m_B)g + F_{a_1} \quad (20)$$

$$\left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \ddot{q}_{a_1} \cos q_{a_2} - \mu \ddot{q}_{a_1} \sin q_{a_2} \sum_{i=1}^N C_i q_{e_i} + (J_B + m_2 r^2 + m_2 r l_2 + \frac{1}{3} m_2 l_2^2) \ddot{q}_{a_2} + \mu \dot{q}_{a_2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_{ij} q_{e_i} q_{e_j} + \mu r \sum_{i=1}^N C_i \ddot{q}_{e_i} + \mu \sum_{i=1}^N D_i \ddot{q}_{e_i} + 2\mu \dot{q}_{a_2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N m_{ij} \dot{q}_{e_i} q_{e_j} = -m_2 g \left(r + \frac{l_2}{2} \right) \cos q_{a_2} + \mu g \sin q_{a_2} \sum_{i=1}^N C_i q_{e_i} + \tau_{a_2} \quad (21)$$

$$\mu \sum_{j=1}^N m_{ij} \ddot{q}_{e_i} + \mu r \ddot{q}_{a_2} C_i + \mu D_i \ddot{q}_{a_2} + \mu C_i \ddot{q}_{a_1} \cos q_{a_2} - \mu \dot{q}_{a_2}^2 \sum_{j=1}^N m_{ij} q_{e_j} = -\mu g C_i \cos q_{a_2} - EI \sum_{j=1}^N k_{ij} q_{e_j} \quad (22)$$

2.2. Tuyến tính hóa phương trình chuyển động

Hệ phương chuyển động (20), (21), (22) trong trường hợp chọn N=1 có thể viết gọn lại dưới dạng:

$$\mathbf{M}(\mathbf{q}) \ddot{\mathbf{q}} = \mathbf{p}_1(\dot{\mathbf{q}}, \mathbf{q}, \boldsymbol{\tau}, t) \quad (23)$$

$$\text{trong đó: } \mathbf{M} \text{ s } = \begin{bmatrix} \mathbf{M} \end{bmatrix}_{3 \times 3}, \mathbf{p}_1 = \begin{bmatrix} \mathbf{p} \end{bmatrix}_{3 \times 1}, \mathbf{q}(t) = [q_{a_1} \quad q_{a_2} \quad q_{e_1}]^T, \boldsymbol{\tau} = [F_{a_1} \quad \tau_{a_2} \quad 0]^T$$

Sử dụng khai triển Taylor [8] để tuyến tính hóa, phương trình tuyến tính hóa lúc này trở thành:

$$\mathbf{M}_L(t) \ddot{\mathbf{y}} + \mathbf{C}_L(t) \dot{\mathbf{y}} + \mathbf{K}_L(t) \mathbf{y} = \mathbf{h}_L(t) \quad (24)$$

$$\text{trong đó ký hiệu: } \mathbf{q}(t) = \mathbf{q}^R(t) + \mathbf{y}(t) \quad (25)$$

với $\mathbf{q}^R(t)$ là tọa độ suy rộng khi cơ hệ coi là robot rắn.

$$\mathbf{M}_L(t) = \begin{bmatrix} (m_1 + m_2 + m_B) & \left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \cos q_{a_2}^R & \mu C_1 \cos q_{a_2}^R \\ \left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \cos q_{a_2}^R & J_B + m_2 r^2 + m_2 r l_2 + \frac{1}{3} m_2 l_2^2 & \mu r C_1 + \mu D_1 \\ \mu C_1 \cos q_{a_2}^R & \mu r C_1 + \mu D_1 & \mu m_{11} \end{bmatrix} \quad (26)$$

$$\mathbf{C}_L(t) = \begin{bmatrix} 0 & -(m_2 l_2 + 2m_2 r) \dot{q}_{a_2}^R \sin q_{a_2}^R & -2\mu C_1 \dot{q}_{a_2}^R \sin q_{a_2}^R \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (27)$$

$$\mathbf{h}_L(t) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ -\mu g C_1 \cos q_{a_2}^R - \mu C_1 \cos q_{a_2}^R \ddot{q}_{a_1}^R - (\mu r C_1 + \mu D_1) \ddot{q}_{a_2}^R \end{bmatrix} + \Delta \boldsymbol{\tau} = \mathbf{h}_L^2(t) + \Delta \boldsymbol{\tau} \quad (28)$$

$$\mathbf{K}_L(t) = \begin{bmatrix} 0 & -\left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) (\sin q_{a_2}^R \ddot{q}_{a_2}^R + \dot{q}_{a_2}^{R2} \cos q_{a_2}^R) & -\mu C_1 (\sin q_{a_2}^R \ddot{q}_{a_2}^R + \dot{q}_{a_2}^{R2} \cos q_{a_2}^R) \\ 0 & -\left(\frac{1}{2} m_2 l_2 + m_2 r \right) \sin q_{a_2}^R (\ddot{q}_{a_1}^R + g) & -\mu C_1 \sin q_{a_2}^R (\ddot{q}_{a_1}^R + g) \\ 0 & -\mu C_1 \sin q_{a_2}^R (\ddot{q}_{a_1}^R + g) & EI k_{11} - \mu \dot{q}_{a_2}^{R2} m_{11} \end{bmatrix} \quad (29)$$

2.3. Điều khiển ổn định bằng số mũ Floquet

Mục tiêu của bài toán điều khiển ổn định dao động của tay máy đàn hồi là xác định các tham số điều khiển để hệ ổn định. Ta đưa vào mô men điều khiển dưới dạng:

$$\Delta \tau = -\mathbf{K}_p \mathbf{y} - \mathbf{K}_D \dot{\mathbf{y}} = - \begin{bmatrix} k_{p1} & 0 & 0 \\ 0 & k_{p2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \mathbf{y} - \begin{bmatrix} k_{d1} & 0 & 0 \\ 0 & k_{d2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \dot{\mathbf{y}} \quad (30)$$

Hệ phương trình (30) lúc này trở thành

$$\mathbf{M}_L(t)\ddot{\mathbf{y}} + \mathbf{C}_L(t)\dot{\mathbf{y}} + \mathbf{K}_L(t)\mathbf{y} = \mathbf{h}_L^2(t) - \mathbf{K}_D\dot{\mathbf{y}} - \mathbf{K}_p\mathbf{y}, \quad (31)$$

chuyển về và biến đổi ta được:

$$\mathbf{M}_L(t)\ddot{\mathbf{y}} + [\mathbf{C}_L(t) + \mathbf{K}_D]\dot{\mathbf{y}} + [\mathbf{K}_L(t) + \mathbf{K}_p]\mathbf{y} = \mathbf{h}_L^2(t) \quad (32)$$

$$\mathbf{M}_L^2(t)\ddot{\mathbf{y}} + \mathbf{C}_L^2(t)\dot{\mathbf{y}} + \mathbf{K}_L^2(t)\mathbf{y} = \mathbf{h}_L^2(t) \quad (33)$$

với:

$$\mathbf{M}_L^2(t) = \mathbf{M}_L(t), \quad \mathbf{K}_L^2(t) = \mathbf{K}_L(t) + \mathbf{K}_p, \quad \mathbf{C}_L^2(t) = \mathbf{C}_L(t) + \mathbf{K}_D \quad (34)$$

Bài toán ổn định yêu cầu ta phải chọn \mathbf{K}_p và \mathbf{K}_D sao cho nghiệm thuần nhất $\mathbf{y}_m(t)$ tiến tới 0 nhanh, khi đó nghiệm $\mathbf{y}(t) \rightarrow \mathbf{y}^*(t)$ nhanh.

3. Kết quả và thảo luận

Xét hệ phương trình thuần nhất:

$$\mathbf{M}_L^2(t)\ddot{\mathbf{y}} + \mathbf{C}_L^2(t)\dot{\mathbf{y}} + \mathbf{K}_L^2(t)\mathbf{y} = \mathbf{0} \quad (35)$$

Theo Floquet ta phải chọn các tham số điều khiển sao cho tất cả các số mũ Floquet của hệ phương trình (35) có phần thực âm, khi đó hệ sẽ ổn định (Nguyen Van Khang, 2012).

Ta chọn tham số của bộ điều khiển trong trường hợp này là:

$$k_{p1} = 10, k_{p2} = 0.3, k_{d1} = 8, k_{d2} = 0.05 \quad (36)$$

Số mũ Floquet của phương trình (35) tính được:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= -1.9375, \lambda_2 = -3.5995, \lambda_3 = -4.5494, \lambda_4 = -5.2179 + 0.4793i \\ \lambda_5 &= -5.2179 - 0.4793i, \lambda_6 = -8.6794 + 1.5708i \end{aligned} \quad (37)$$

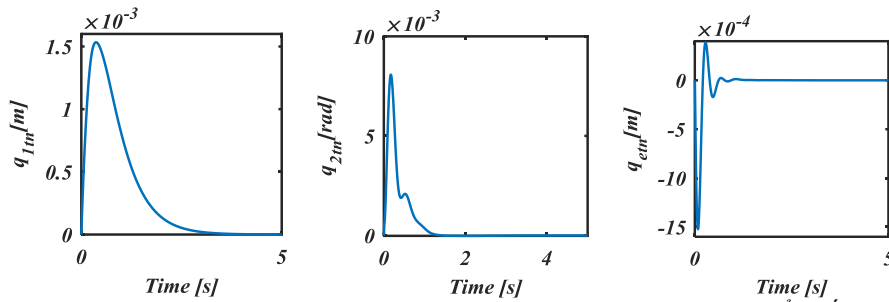
Vì tất cả các phần thực đều âm nên với bộ tham số trên hệ sẽ ổn định theo tiêu chuẩn Floquet. Chọn thông số tay máy hai khâu T-R như trong bảng 1.

Bảng 1. Bảng thông số tay máy hai khâu T-R đàn hồi

Thông số	Kí hiệu (đơn vị)	Giá trị
Chiều dài khâu 1	$\ell_1(m)$	0.1
Khối lượng khâu 1	$m_1(kg)$	1.32
Chiều dài khâu 2	$\ell_2(m)$	0.3
Diện tích mặt cắt ngang khâu 2	$A(m^2)$	2×10^{-5}
Khối lượng riêng của khâu 1 và 2	$\rho(kg / m^3)$	7850
Khối lượng vật B	$m_B(kg)$	0.1
Mô men quán tính mặt cắt ngang khâu 2	$I(m^4)$	1.67×10^{-12}
Mô đun đàn hồi	$E(N / m^2)$	2×10^{10}

Quỹ đạo khớp tịnh tiến mong muốn	Quỹ đạo khớp quay mong muốn
$q_{a_1} = 0.025 \cos(\pi t - \pi / 2)$	$q_{a_2} = 0.25\pi \cos(\pi t - \pi / 2)$

Tính toán số với phần mềm Matlab ta được nghiệm dao động trong giai đoạn chuyển tiếp.



Hình 2. Nghiệm dao động của tay máy robot trong giai đoạn chuyển tiếp

Từ hình 2 ta thấy nghiệm dao động không mong muốn của hệ là nhỏ và tắt tương đối nhanh. Khi đó với thông số bộ điều khiển cho biết ở trên, chuyển động của tay máy robot sẽ dao động tuần hoàn rất nhỏ quanh chuyển động mong muốn của khâu đã đặt ra.

4. Kết luận

Bài báo trình bày bài toán động lực và điều khiển tay máy robot hay khâu T-R có khâu đàn hồi. Mô hình hóa và thiết lập hệ phương trình vi phân chuyển động của tay máy robot bằng phương pháp Ritz – Galerkin kết hợp với phương trình Lagrange loại 2. Tuyến tính hóa hệ phương trình vi phân chuyển động bằng cách sử dụng khai triển Taylor của hàm véc tơ. Cuối cùng tác giả đề xuất một thuật toán điều khiển ổn định tay máy robot theo tiêu chuẩn Floquet. Kết quả tính toán số bằng Matlab cho thấy dao động không mong muốn của hệ là nhỏ và triệt tiêu nhanh, từ đó thấy được sự tin cậy của phương pháp đề xuất.

Lời cảm ơn

Bài báo được thực hiện dưới sự hỗ trợ của Đề tài KH&CN cấp cơ sở Trường Đại học Mỏ - Địa chất 2020-2021 mã số T20-01.

Tài liệu tham khảo

- Ahmed A. Shabana, 1997. Flexible Multibody Dynamics. Review of Past and Recent Developments. *Multibody System Dynamics 1*, 189–222.
- Ahmed A. Shabana: Dynamics of Multibody Systems. *Cambridge University Press* 2005.
- Benosman M., Le Vey G, 2002. Joint trajectory tracking for planar multi-link flexible manipulator. *IEEE Int. Conference on Robotics and Automation*, Washington D.C., pp. 2461–2466.
- Benosman M., Le Vey G., Lanari L., De Luca A., 2001. Rest-to-Rest Motion for Planar Multi-Link Flexible Manipulator Through Backward Recursion. *Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*, 123, pp. 100–107.
- Dadfarnia, M., Jalili N., Xian B., Dawson D. M., 2004.: Lyapunov-Based Vibration Control of Translational Euler-Bernoulli Beams Using the Stabilizing Effect of Beam Damping Mechanisms. *Journal of Vibration and Control*, 10, pp. 933–961.
- Javier García de Jalón, Eduardo Bayo, 1994. Kinematic and Dynamic Simulation of Multibody Systems, The Real-Time Challenge. *Springer-Verlag NewYork, Inc*.
- K. Lochan, B.K. Roy, B. Subudhi, 2016. A review on two-link flexible manipulators. *Annual Reviews in Control*, Volume 42, Pages 346-367.
- Nguyen Van Khang, Dinh Cong Dat, Nguyen Thai Minh Tuan, 2019. Taylor expansion for matrix function of vector variable using the kronecker product. *Vietnam Journal of Mechanics, VAST*, Vol. 41, No. 4 (2019), pp. 337 – 348
- Nguyen Van Khang, Nguyen Phong Dien, Parametric vibration analysis of transmission mechanisms using numerical methods. *In: Advances in Vibration Engineering and Structural Dynamics*, Edited by F.B. Carbajal, Intech, Croatia, 2012, 301-331.
- Nguyen Van Khang, 2007. Dynamics of Multibody Systems (in Vietnamese). *Science and Technics Publishing House*, Hanoi.
- R. E. Valembois, P. Fiset, and J. C. Samin, 1997. Comparison of Various Techniques for Modelling Flexible Beams in Multibody Dynamics. *Nonlinear Dynamics 12*: 367–397.
- Kumar Dwivedy and Peter Eberhard, 2006. Dynamic analysis of flexible manipulators, a literature review. *Mechanism and Machine Theory 41*, 749–777.
- Sang-Myeong Kim, 2015. Lumped Element Modeling of a Flexible Manipulator System. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, VOL. 20, NO. 2, 967-974.
- Seifried, R. (2014): Dynamics of Underactuated Multibody Systems – Modeling, Control and Optimal Design. *Solid Mechanics and Its Applications*, Vol. 205, Springer.

Usoro, P.B., Nadira, R., and Mahil, S.S., 1986. A Finite Element/Lagrange Approach to Modeling Lightweight Flexible Manipulators. *ASME Journal of Dynamic Systems, Measurement, and Control*. 108: 198-205.

Zhi-Cheng Qiu (2012) Adaptive nonlinear vibration control of a Cartesian flexible manipulator driven by a ballscrew mechanism. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 30, pp. 248–266.

Yang H., Krishnan H., Ang Jr. M, 1997. A simple rest-to-rest control command for a flexible link robot. *IEEE Int. Conference on Robotics and Automation, Albuquerque*. New Mexico, pp. 3312–3317. *Control*, 126(1), pp. 115-123.

Yuangang Tang, Fuchun Sun, Zengqi Sun, 2006. Neural network control of flexible-link manipulators using sliding mode. *Neurocomputing* 70, 288–295.

ABSTRACT

Dynamic and control of a two – link flexible manipulator

Dinh Cong Dat^{1,*}

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

This paper presents an approach dynamics and control of a two – link flexible manipulator. Equations of motion was established using the Lagrange formulation and Ritz – Galerkin method. Linearize the system of set motion equations. Finally, the author offers an algorithm for controlling the vibration stability of the robot arm. Numerical simulations are implemented for a two – link flexible manipulator to illustrate the proposed algorithm.

Keywords: Flexible robot manipulator; stability; control.

Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano LaMnO_3 pha tạp Sr có độ xốp lớn

Trần Thị Hà¹, Nguyễn Việt Tuyên², Lê Văn Quân³, Đỗ Danh Bích³, Phạm Nguyên Hải^{2,*}

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

² Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³ Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

TÓM TẮT

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu nano LaMnO_3 pha tạp Sr ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) bằng phương pháp kích nổ vi sóng. Đây là phương pháp đơn giản, chi phí thấp và tiết kiệm thời gian. Bột nano thu được có cấu trúc lục giác, với kích thước nhỏ. Cấu trúc và thành phần của vật liệu được nghiên cứu bằng phép đo nhiễu xạ tia X, phổ tán sắc năng lượng EDS. Kết quả nghiên cứu cho thấy các hạt nano LaMnO_3 pha tạp Sr đã chế tạo có độ xốp cao và mở ra định hướng ứng dụng làm catốt trong pin nhiên liệu oxit rắn.

Từ khóa: Bột nano; LaMnO_3 pha tạp Sr; độ xốp.

1. Đặt vấn đề

Pin nhiên liệu là các thiết bị điện hóa để biến năng lượng liên kết hóa học trực tiếp thành điện năng. Pin nhiên liệu sử dụng một số loại nhiên liệu làm nguồn năng lượng giống như động cơ nhiệt, nhưng hoạt động giống như pin, năng lượng hóa học được chuyển trực tiếp thành điện năng. Pin nhiên liệu có nhiều ưu điểm, đáng kể nhất là việc tăng hiệu suất so với máy phát điện truyền thống. Pin nhiên liệu rắn hoạt động rất hiệu quả do nó không bị giới hạn bởi hiệu suất chu trình Carnot giống như động cơ nhiệt (Neelima, 2015; Wachsman, 2011). Pin nhiên liệu rắn không sinh ra khí thải độc hại NO_x , SO_x , có mật độ năng lượng cao và có thể sạc được dễ dàng và nhanh chóng (Chen, 2010). Hiện nay, các vật liệu tiềm năng cho điện cực catốt trong pin nhiên liệu rắn là một số vật liệu thuộc họ perovskite, đặc biệt là vật liệu nano LaMnO_3 pha tạp do chúng đáp ứng được yêu cầu làm catốt cho pin nhiên liệu như: có độ xốp trong khoảng 30 – 40 % và độ dẫn cao ($>10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$). Khi được pha tạp với nồng độ thích hợp, độ dẫn của vật liệu LaMnO_3 pha tạp có ưu thế so với các vật liệu làm catốt khác (Wachsman, 2011). Có nhiều phương pháp để chế tạo perovskite như phản ứng pha rắn, sol-gel, thủy nhiệt (Thuy Trang Nguyen, 2011; Nguyen Hoang Linh, 2010; N. V. Dang, 2011). Tuy nhiên các phương pháp trên khá phức tạp và tốn nhiều thời gian. Phương pháp kích nổ vi sóng rất thích hợp cho việc chế tạo vật liệu perovskite LaMnO_3 và LaMnO_3 pha tạp bởi đây là một phương pháp đơn giản, tốc độ gia nhiệt nhanh, thời gian phản ứng ngắn, tạo ra các sản phẩm đồng nhất (Leandr, 2011; Taguchi, 1992; Clark, 1996; Thi Tran Ha, 2019). Tốc độ gia nhiệt của vật liệu LaMnO_3 khi được chế tạo bằng phương pháp kích nổ vi sóng phụ thuộc vào nhiên liệu cung cấp phản ứng như: Glycine, Analine (Thi Tran Ha, 2019; Nguyễn Thị Diệu Thu, 2018).

Trong bài báo cáo này, vật liệu LaMnO_3 và LaMnO_3 pha tạp Sr được chế tạo bằng phương pháp kích nổ vi sóng với nhiên liệu Glycine thích hợp cho sản phẩm đồng nhất, có độ bền cao, độ xốp lớn phù hợp làm catốt của pin nhiên liệu oxit rắn.

2. Thực nghiệm

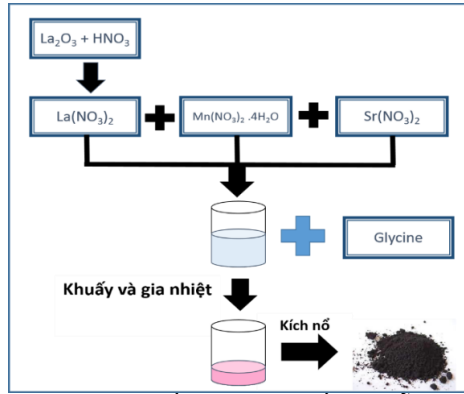
Vật liệu LaMnO_3 và vật liệu LaMnO_3 pha tạp Sr ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) được chế tạo từ các tiền chất bao gồm: La_2O_3 (99 %), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99 %), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 %), HNO_3 (65 %), Glycine (99). Sơ đồ quy trình chế tạo mẫu bằng phương pháp kích nổ vi sóng được trình bày như trong Hình 1.

Gel hình thành từ các dung dịch tiền chất có màu hồng, sau đó được kích nổ dưới sự hỗ trợ của vi sóng và tạo ra sản phẩm là mẫu bột xốp màu nâu. Bột sau khi chế tạo được trộn với dung dịch PVA và ép viên ở áp suất cao trước khi được ủ nhiệt ở 800 °C trong 2 h. Sản phẩm đã chế tạo được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), hình thái học của sản phẩm được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thành phần của các mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS). Độ xốp của vật liệu được xác định bằng phương pháp Acsimet, trong đó độ xốp được định nghĩa là phần rỗng trong chất rắn có thể

* Tác giả liên hệ

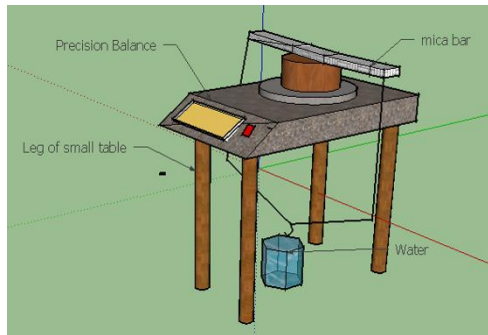
Email: phamnguyenhai@hus.edu.vn

tích V. Nếu V_s là phần thể tích đặc thì thể tích phần rỗng là: $V_p = V - V_s$, độ xốp sẽ được tính theo công thức (1).



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo mẫu

$$P = \frac{V - V_s}{V} = \frac{V_p}{V} = \frac{\text{Thể tích phần rỗng}}{\text{thể tích tổng}} \quad (1)$$



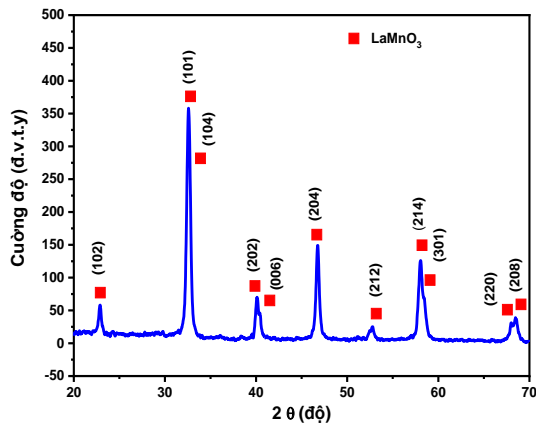
Hình 2. Sơ đồ phương pháp tính độ xốp của vật liệu

3. Kết quả và thảo luận

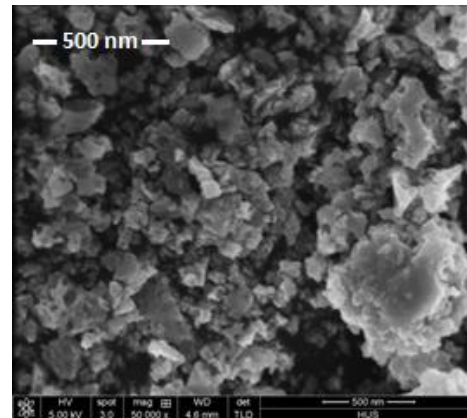
Vật liệu LaMnO_3 được chế tạo bằng phương pháp kích nổ vi sóng, nhiên liệu cho phản ứng cháy được sử dụng là Glycine. Sau phản ứng ta thu được bột mịn có màu nâu đen. Cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu bằng phép đo nhiễu xạ tia X như thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy mẫu thu được có cấu trúc lục giác (phù hợp với phổ chuẩn JCPDS số 320484 \rightarrow rhombohedral) với hằng số mạng của vật liệu $a = 5.512 \text{ \AA}$, $c = 13.367 \text{ \AA}$. Kích thước tinh thể của mẫu được ước tính bằng công thức Debye Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

trong đó: $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ là bước sóng được sử dụng trong máy đo nhiễu xạ ($\text{Cu K}\alpha$), β là độ rộng tại nửa cực đại của đỉnh nhiễu xạ và θ là vị trí đỉnh. Mẫu thu được có kích thước tinh thể trung bình là $D = 18.7 \text{ nm}$.

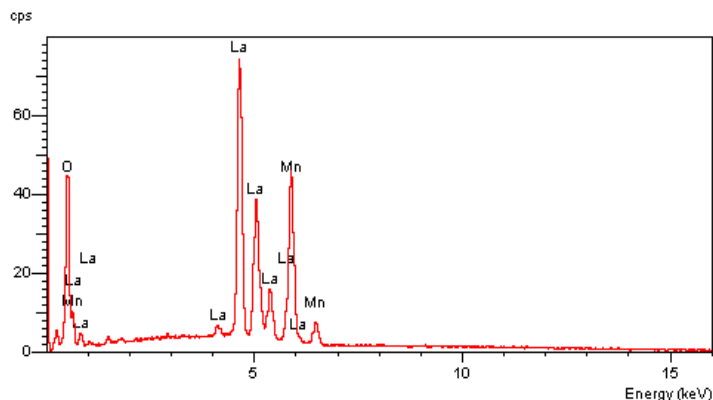


Hình 3. Giản đồ nhiễu xạ tia X vật liệu LaMnO_3



Hình 4. Ảnh SEM của vật liệu LaMnO_3

Ảnh SEM (Hình 4) cho thấy vật liệu có dạng các hạt có kích thước nano và có hiện tượng kết đám. Thành phần nguyên tố của mẫu được nghiên cứu bởi phép đo tán sắc năng lượng tia X. Từ kết quả phép đo EDS, cho thấy thành phần nguyên tố trong thực nghiệm phù hợp với tỷ lệ chất ban đầu.



Hình 5. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu $LaMnO_3$

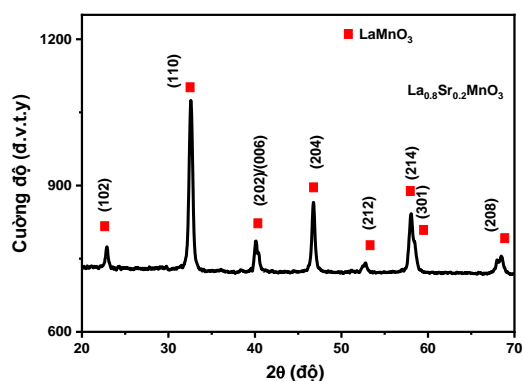
Ngoài ra, không có tạp chất xuất hiện trong phổ EDS, vì vậy mẫu $LaMnO_3$ chế tạo tinh khiết. Như vậy vật liệu $LaMnO_3$ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp kích nổ vi sóng – một phương pháp đơn giản, tiết kiệm thời gian và giảm chi phí.

Bảng 1. Tỷ phần các chất trong vật liệu $LaMnO_3$

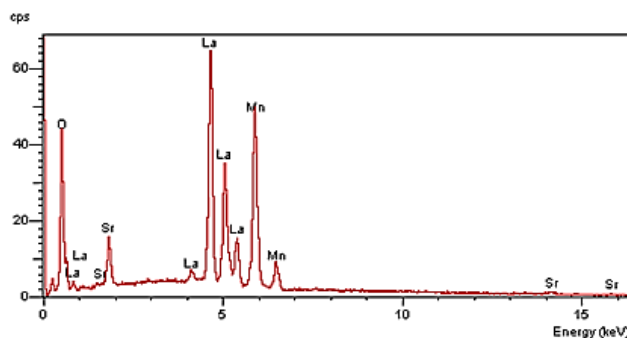
Vật liệu $LaMnO_3$	La (%)	Mn (%)	O (%)	La: Mn: O
Thành phần	16.57	18	65.43	1:1:3

Với độ dẫn nhỏ, khả năng ứng dụng trong pin nhiên liệu oxit rắn của vật liệu $LaMnO_3$ bị giới hạn. Do đó chúng tôi tiếp tục nghiên cứu chế tạo vật liệu $LaMnO_3$ pha tạp Sr.

Giống như vật liệu $LaMnO_3$, vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ cũng được chế tạo bằng phương pháp kích nổ vi sóng với nhiên liệu Glycine. Biểu đồ XRD của vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ biểu thị pha perovskite có cấu trúc lục giác, biểu đồ chỉ một pha duy nhất của perovskite $LaMnO_3$. Hằng số mạng của vật liệu: $a = 5.519 \text{ \AA}$, $c = 13.49 \text{ \AA}$, kích thước hạt tinh thể $D = 22.05 \text{ nm}$.



Hình 6. Biểu đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$



Hình 7. Phổ tán sắc năng lượng tia X của vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$

Thành phần nguyên tố có trong mẫu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ được nghiên cứu bởi phép đo tán sắc năng lượng tia X (Hình 7). Kết quả cho thấy không có tạp chất trong phổ trong khi có sự xuất hiện của rõ ràng của nguyên tố Sr. Kết hợp với kết quả của phép đo nhiễu xạ tia X, không có thêm pha lạ nào khác LaMnO_3 , chứng tỏ mẫu chế tạo tinh khiết và đã hình thành pha $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Mặt khác, thành phần nguyên tố trong thực nghiệm Mn (%): Sr (%): La (%) = 11.08: 2.56: 8.52 hay La: Sr: Mn = 0.8: 0.2: 1 phù hợp với tỷ lệ chất pha tạp ban đầu.

Độ xốp thực tế của vật liệu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ được tiến hành đo bằng phương pháp Archimedes cho giá trị P = 30.8%. Như vậy vật liệu LaMnO_3 pha tạp Sr đã chế tạo có độ xốp lớn, phù hợp để chế tạo điện cực cho pin nhiên liệu. Các đánh giá về độ dẫn của vật liệu sẽ được chúng tôi tiến hành trong các nghiên cứu tiếp theo.

4. Kết luận

Vật liệu LaMnO_3 và $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ đã được chế tạo thành công bằng phương pháp kích nổ vi sóng. Các vật liệu thu được đều tinh khiết, có cấu trúc lục giác, kích thước tinh thể trong khoảng 18 – 22 nm. Vật liệu pha tạp $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ có độ xốp cao (trên 30%), đáp ứng được yêu cầu làm điện cực catốt của pin nhiên liệu oxit rắn.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Vật lý, Đại học Khoa học Tự nhiên đã giúp chúng tôi trong một số phép đo. Nghiên cứu sinh Trần Thị Hà được hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện nghiên cứu Dữ liệu lớn (VINBIGDATA).

Tài liệu tham khảo

Neelima Mahatoa, Amitava Banerjeea, Alka Guptaa, Shobit Omarc, Kantesh Balani, 2015. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72(51), 141-337.

Wachsman, E. D. & Lee, K. T., 2011. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 334, 935–939.

M. Chen, J. R. Smith, K. L. Duncan, R. T. DeHoff, K. S. Jones and E. D. Wachsman, 2010. Effect of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ on Interfacial Resistance in Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 157 (11) B1624-B1628.

Thuy Trang Nguyen, Thanh Cong Bach, Huong Thao Pham, The Tan Pham, Duc Tho Nguyen, Nam Nhat Hoang, 2011. Magnetic state of the bulk, surface and nanoclusters of CaMnO_3 : a DFT study. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 406, 3613-3621.

Nguyen Hoang Linh, Nguyen Thuy Trang, Nguyen Tien Cuong, Pham Huong Thao, and Bach Thanh Cong, 2010. Influence of doped rare earth elements on electronic properties of the $\text{R}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ systems. *Computational Materials Science*, 50, 2-5.

N. V. Dang, T. D. Thanh, L. V. Hong, V. D. Lam, and The Long Phan, 2011., Structural optical and magnetic properties of polycrystalline $\text{BaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 110, 043914-7.

Leandro da Conceic, Amanda M. Silva, Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza, 2011. Combustion synthesis of LSCF porous materials for application as cathode in IT-SOFC. *Material Research Bulletin*, Vol 46, 308 – 314.

Taguchi H, Matsuda D, Nagao M, Tanihata K, Miyamoto Y, 1992. Synthesis of perovskite-type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$) at low temperature. *J. Am. Ceram. SOC.*, 75, 201-202.

Patil K C, Aruna S T, Mimani T., 2002. Combustion synthesis: an update. *Curr Opin. Solid State Mater.Sci.* Vol 6, 507-512.

Clark D E, Sutton W H, 1996. Microwave processing of materials. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 26, 299-331.

Thi Ha Tran, Thanh Cong Bach, Nguyen Hai Pham, Quang Hoa Nguyen, Cong Doanh Sai, Hoang Nam Nguyen, Viet Tuyen Nguyen, Trong Tam Nguyen, Khac Hieu Ho, Quoc Khoa Doan, 2019. Phase transition of LaMnO_3 nanoparticles prepared by microwave assisted combustion method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol 89, 2019, 121 – 125.

Thi Tran Ha, Thi Trung Anh Tang, Nguyen Hai Pham, Thanh Cong Bach, Cong Sai Doanh, Quang Hoa Nguyen, Van Vu Le, Hoang Nam Nguyen, Quoc Khoa Doan, Trong Tam Nguyen, Viet Bau Le, Khac Hieu Ho and Viet Tuyen Nguyen, 2019. A Novel Approach for Fabricating LaMnO_3 Thin Films Using Combined Microwave Combustion and Pulsed Electron Deposition Techniques. *Journal of Chemistry*, Volume 2019, Article ID 3568185, 8 pages.

Nguyễn Thị Diệu Thu, Nguyễn Việt Tuyên, Trần Thị Hà, 2018. Ảnh hưởng của nhiên liệu lên cấu trúc của hạt nano LaMnO_3 chế tạo bằng phương pháp kích nổ vi sóng. *Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự*, Vol. CBES2, 193-197.

ABSTRACT

Fabrication of the Sr doped LaMnO₃ nanomaterial of high porosity

Thi Ha Tran¹, Viet Tuyen Nguyen², Van Quan Le³, Danh Bich Do³, Nguyen Hai Pham^{2,*}

¹ Hanoi University of Mining and Geology, Duc Thang, Tu Liem, Hanoi

² VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi

³ Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi

In this report, we present the results on fabrication of LaMnO₃ and Sr doped LaMnO₃ (La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃) nanomaterials by microwave assisted combustion method. This method is a simple, low-cost and time – saving. The obtained nano powder possesses hexagonal structure, with uniform and small particles size. The structure and composition of the material were studied by X-ray diffraction, energy dispersive spectroscopy. The results showed that the prepared LaMnO₃ doped with Sr were of high porosity and could be used as cathode in solid oxide fuel cells.

Keywords: Nano powder; Sr doped LaMnO₃; porosity.

Tổng hợp và đặc trưng màng hydroxyapatit pha tạp đồng thời các ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} trên nền thép không gỉ 316L

Võ Thị Hạnh^{1,*}, Lê Thị Duyên¹, Đỗ Thị Hải¹, Hà Mạnh Hùng¹ và Đinh Thị Mai Thanh²

¹ Trường Đại học Mỏ - Địa Chất

² Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÓM TẮT

Màng hydroxyapatit pha tạp đồng thời các ion vô cơ có tính kháng khuẩn gồm Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} (CuAgZnHAp) được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion bằng cách ngâm màng hydroxyapatit (Hap) vào dung dịch có chứa đồng thời 3 ion: Cu^{2+} 0,02 M, Ag^+ 0,001 M và Zn^{2+} 0,05 M trong thời gian 30 phút. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại và giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy màng CuAgZnHAp thu được có cấu trúc tinh thể, đơn pha của Hap. Dựa vào kết quả phân tích ICP-MS về thành phần hóa học của màng chứng tỏ ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} đã thay thế ion Ca^{2+} trong cấu trúc của Hap để tạo màng CuAgZnHAp với tỉ lệ nguyên tử Cu/Ca, Ag/Ca và Zn/Ca lần lượt là 0,155; 0,027 và 0,143 và kết quả hình ảnh SEM cũng cho thấy sự có mặt đồng thời các ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} đã làm thay đổi hình thái học của màng CuAgZnHAp so với màng Hap không pha tạp. Ngoài ra, màng CuAgZnHAp có khả năng kháng khuẩn đối với 3 chủng khuẩn: *P.Aeruginosa*, *E.Coli* và *E.Faecalis* tương ứng với vùng ức chế đạt 5, 4 và 1 mm.

Từ khóa: Thép không gỉ 316L; màng hydroxyapatite; trao đổi ion.

1. Đặt vấn đề

Hydroxyapatite (Hap) là thành phần chính trong xương tự nhiên, có tỉ lệ nguyên tử Ca/P = 1,67 (Sumathi, 2014). Hap tổng hợp có thành phần tương tự như trong xương tự nhiên, có khả năng tương thích sinh học tốt nên được nghiên cứu rộng rãi và ứng dụng trong lĩnh vực y sinh (Đào Quốc Hương, 2007; Laranjeira, 2004). Màng Hap được phủ lên bề mặt kim loại và hợp kim như Ti, thép không gỉ 316L..., để làm vật liệu cấy ghép xương (Dewidar, 2007; R.Q.Reis, 2009). Khi cấy ghép, màng Hap có khả năng định hình, tạo liên kết chặt chẽ giữa xương của vật chủ và vật liệu cấy ghép, thúc đẩy quá trình liền xương (F. Bir, 2012). Tuy nhiên, vấn đề nhiễm trùng sau phẫu thuật được quan tâm nhất sau khi cấy ghép vào cơ thể, do đó các nhà khoa học đã rất quan tâm để đưa các tác nhân kháng khuẩn vào vật liệu cấy ghép. Tác nhân kháng khuẩn vô cơ gồm các ion đồng, bạc, kẽm rất được các nhà khoa học chú ý vì sự ổn định và tính an toàn (Sumathi, 2014), chúng có tác dụng làm giảm độ bám dính của vi khuẩn trên bề mặt vật liệu và làm ức chế sự tăng trưởng của vi khuẩn (Vojislav, 2010).

Hoạt động kháng khuẩn của hợp chất Hap pha tạp đồng đã được thử nghiệm, kết quả cho thấy bột Hap có pha tạp Cu có khả năng chống được 98% vi khuẩn *S. Aureus* và bột Hap pha tạp Cu và F có thể chống được 100% vi khuẩn *E. Coli* (Sumathi, 2014). Ngoài ra, với hàm lượng nhỏ Cu còn có tác dụng tăng cường sự trao đổi chất và kích thích tế bào xương phát triển (F. Bir, 2012).

Bạc là nguyên tố có hoạt động kháng khuẩn phổ rộng chống lại vi khuẩn gram dương và vi khuẩn gram âm, nấm, động vật nguyên sinh và virus, kể cả các chủng kháng thuốc kháng sinh (Michiyo, 2010). Do đó các nhà khoa học đã tìm cách đưa bạc vào màng Hap nhằm mục đích kháng khuẩn. Các nghiên cứu đã cho thấy sự có mặt của bạc trong màng Hap có khả năng kháng khuẩn tốt đối với vi khuẩn *S. Typhimurium* (M. Badea, 2016), *S. Pyogenes* (Anchun M, 2008), *E. Coli* (Zhen, 2016) và *S. Aureus* (Michiyo, 2010; Zhen, 2016).

Kẽm được biết đến là nguyên tố vi lượng cần thiết trong cơ thể, sự có mặt của Zn trong xương có tác dụng kích thích sự hình thành xương và ức chế quá trình hủy xương, thiếu Zn sẽ làm tăng nguy cơ loãng xương, làm cho xương giòn, xốp và dễ gãy (Béres, 1996). Màng ZnHAp tổng hợp trên nền TKG 304 có chứa 1,6 % Zn về khối lượng đã cho thấy khả năng tăng hoạt tính sinh học, có khả năng kháng khuẩn và không độc hại cho các tế bào (Guangfei, 2014). Ngoài ra các nghiên cứu khác cũng cho thấy màng Hap pha tạp Zn có khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn *P. Gingivalis* (tác nhân chính gây bệnh sâu răng) (Sa.K. Narayandass, 2006).

* Tác giả liên hệ

Email: vothihanh@humg.edu.vn

Trong bài báo này, nối tiếp các nghiên cứu về màng Hap pha tạp từng ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} (Võ Thị Hạnh, 2017; Võ Thị Hạnh, 2018; Võ Thị Hạnh, 2019), chúng tôi giới thiệu kết quả nghiên cứu tổng hợp màng Hap pha tạp đồng thời các ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} trên nền thép không gỉ 316L bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng Hap với dung dịch có chứa các ion cần pha tạp. Màng CuAgZnHAp tạo ra được nghiên cứu thành phần, các đặc trưng hóa lý bằng phương pháp IR, Xray, SEM, AAS và hoạt tính kháng khuẩn với chủng khuẩn *E.Faecalis*, *E.Coli* và *P.Aeruginosa* bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp điện hóa màng Hap trên nền thép không gỉ 316L

Mẫu thép không gỉ 316L (TKG 316L) với thành phần hóa học: 0,27% Al; 0,17% Mn; 0,56% Si; 17,98% Cr; 9,34% Ni; 2,15% Mo; 0,045% P; 0,035% S và 69,45% Fe có kích thước là $1 \times 10 \times 0,2$ cm, được phủ epoxy để giới hạn diện tích làm việc 1 cm^2 . Sau đó mẫu được phủ màng Hap bằng phương pháp quét thể catot ở khoảng quét thể $0 \div -1,7$ V/SCE; 50°C ; 5 lần quét với tốc độ quét 5 mV/s trong dung dịch chứa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ $1,8 \times 10^{-2} \text{ M}$ + NaNO_3 $6 \times 10^{-2} \text{ M}$.

2.2. Tổng hợp màng CuAgZnHAp

Tiến hành ngâm vật liệu Hap/TKG316L trong 4 mL dung dịch có chứa đồng thời Cu^{2+} 0,02 M, Ag^+ 0,001 M và Zn^{2+} 0,05 M trong thời gian 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó vật liệu được lấy ra, rửa sạch bằng nước cất và để khô trong không khí.

2.3. Đặc điểm màng CuAgZnHAp

Màng CuAgZnHAp được xác định thành phần các nhóm chức bằng phương pháp IR trên máy FT-IR 6700 của hãng Nicolet với kỹ thuật ép viên KBr. Thành phần pha của CuAgZnHAp được ghi trên máy SIEMENS D5005 Bruker-Germany, với các điều kiện bức xạ Ag-K α , bước sóng $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, cường độ dòng điện bằng 30 mA, điện áp 40 kV, góc quét 2θ trong khoảng $10^\circ \div 70^\circ$, tốc độ quét $0,030^\circ/\text{giây}$. Hình thái học bề mặt màng CuAgZnHAp xác định bằng phương pháp SEM trên thiết bị điện tử quét Hitachi S4800 (Nhật Bản). Thành phần các nguyên tố Cu, Ag, Zn và Ca trong màng CuAgZnHAp được xác định bằng phương pháp khối phổ cảm ứng Plasma (ICP-MS) trên máy iCAP-Qc và nguyên tố P được xác định bằng phương pháp UV-VIS trên máy CINTRA.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X có thể tính được đường kính trung bình của tinh thể CuAgZnHAp theo công thức Scherer (Sa.K. Narayandass, 2006) và xác định được giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d), từ đó xác định được giá trị hằng số mạng a, b, c theo công thức (Phạm Thị Nam, 2013):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

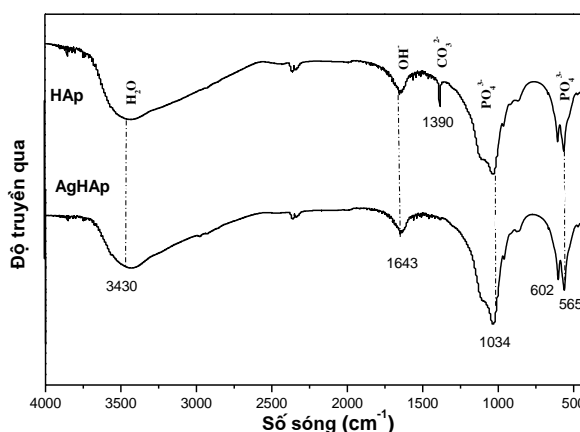
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hồng ngoại (IR)

Hình 3 giới thiệu phổ hồng ngoại của màng Hap và màng CuAgZnHAp trong khoảng bước sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} . Phổ IR của hai mẫu đều có hình dạng tương tự nhau và có các pic đặc trưng cho dao động của các nhóm chức trong phân tử Hap.

Các pic ở số sóng 1034; 962; 602 và 565 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm PO_4^{3-} . Trong đó, dao động kéo dài bất đối xứng của P-O đặc trưng bởi 2 pic tại vị trí 1034 cm^{-1} và 962 cm^{-1} (ν_{3b} và ν_{3c}); dao động uốn không đối xứng của O-P-O ở 602 cm^{-1} và 565 cm^{-1} (ν_{4b} và ν_{4c}). Pic hấp phụ ở số sóng 3430 và 1643 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị và dao động biến dạng của nhóm OH.

Ngoài ra, trên phổ màng Hap còn có dải hấp phụ ở vị trí 1384 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm NO_3^- , ion NO_3^- có mặt trong dung dịch tổng hợp màng Hap. Tuy nhiên, màng Hap sau khi ngâm 30 phút trong dung dịch có chứa Cu^{2+} 0,02 M, Ag^+ 0,001 M và Zn^{2+} 0,05 M thì ion NO_3^- khuếch tán vào dung dịch nên trong phổ IR của màng CuAgZnHAp không có pic của nhóm NO_3^- .



Hình 1. Phổ IR của màng Hap và màng CuAgZnHAp

3.2. Thành phần màng CuAgZnHAp

Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố Cu, Ag Zn và Ca có trong màng CuAgZnHAp được xác định bằng phương pháp ICP-MS và thành phần nguyên tố P được xác định bằng phương pháp UV-VIS thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Hàm lượng % các nguyên tố Ca, Ag, P có trong màng CuAgZnHAp

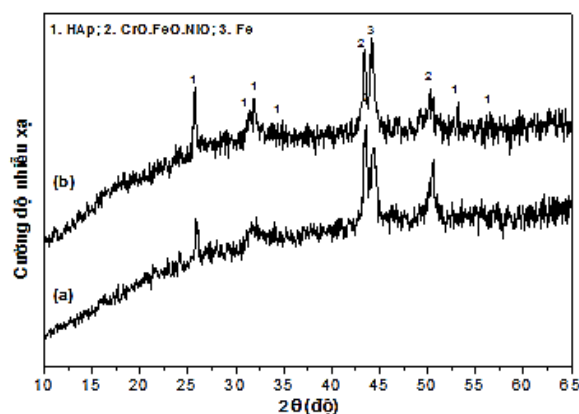
Vật liệu	% Khối lượng nguyên tố					Tỉ lệ nguyên tử			
	Ca	P	Cu	Ag	Zn	Cu/Ca	Ag/Ca	Zn/Ca	(Ca+Cu+Zn+Ag)/P
Màng Hap	33,2	16,8	-	-	-	-	-	-	1,532
Màng CuAgZnHAp	30,20	17,94	0,75	2,17	7,03	0,155	0,027	0,143	1,546

Màng CuAgZnHAp có hàm lượng ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} lần lượt chiếm 0,75; 2,17 và 0,31% về khối lượng và với tỉ lệ nguyên tử $(\text{Ca} + \text{Cu} + \text{Ag} + \text{Zn})/\text{P} = 1,546$, xấp xỉ tỉ lệ của Ca/P trong màng Hap ban đầu (1,532). Kết quả này chứng tỏ ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} đã thực hiện phản ứng trao đổi ion với Ca^{2+} trong cấu trúc của Hap để tạo màng CuAgZnHAp.

3.3. Nhiễu xạ tia X

Giản đồ Xray của màng CuAgZnHAp và Hap được thể hiện trên hình 2. Từ giản đồ cho thấy màng CuAgZnHAp có các pic đặc trưng cho pha của Hap mà không thấy sự có mặt của các pha khác. Hai pic nhiễu xạ đặc trưng cơ bản nhất của Hap ở vị trí góc nhiễu xạ $2\theta \approx 32^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (211) và ở vị trí $2\theta \approx 26^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể có chỉ số Miller (002). Ngoài ra, còn tồn tại một số các vạch đặc trưng khác với cường độ nhỏ hơn ở vị trí $2\theta \approx 33, 46, 54^\circ$ tương ứng với các mặt (300), (222) và (004). Bên cạnh đó cũng xuất hiện pic của Fe tại $2\theta \approx 45^\circ$ và của hỗn hợp oxit $\text{CrO} \cdot 19\text{FeO} \cdot 7\text{NiO}$ tại góc $2\theta \approx 44^\circ$ và 51° đặc trưng cho nền TKG316L (Phạm Thi Nam, 2013). Như vậy, màng CuAgZnHAp tổng hợp được có dạng tinh thể và đơn pha của Hap.

Từ giản đồ nhiễu xạ tia X tính được đường kính tinh thể CuAgZnHAp khoảng 33,97 nm theo công thức Scherrer (công thức 4) và giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể (d) tại mặt phẳng (002) và (211). So sánh mẫu CuAgZnHAp tổng hợp được với Hap theo tiêu chuẩn NIST (Võ Thị Hạnh, 2018) và màng Hap ban đầu cho thấy các giá trị d tại các mặt phẳng (hkl) và các giá trị hằng số mạng a, b, c giảm (bảng 2). Nguyên nhân do bán kính ion Cu^{2+} (0,71 Å) và Zn^{2+} (0,74 Å) nhỏ hơn bán kính của Ca^{2+} (0,99 Å), còn ion Ag^+ có bán kính (1,26 Å) lớn hơn ion Ca^{2+} , tuy nhiên hàm lượng Ag^+ thay thế Ca^{2+} ít hơn nhiều so với Cu^{2+} và Zn^{2+} nên khi thay thế Ca^{2+} bằng Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} dẫn đến đường kính tinh thể CuAgZnHAp giảm và các hằng số có giá trị mạng nhỏ hơn của Hap.



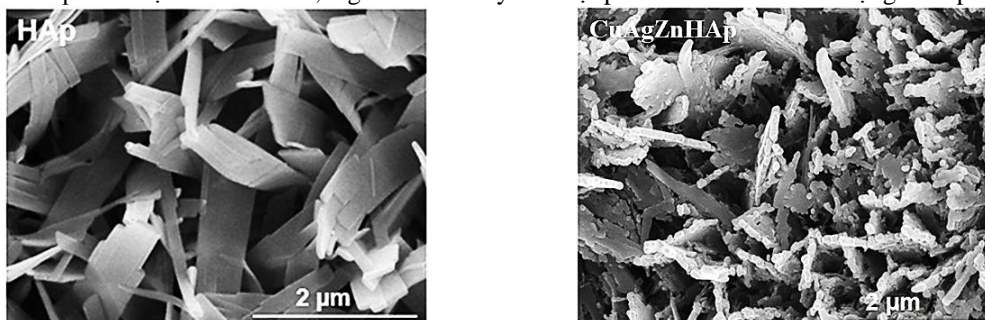
Hình 2. Giản đồ XRD của màng Hap (a) và CuAgZnHAp (b)

Bảng 2. Giá trị khoảng cách giữa các mặt phẳng tinh thể và giá trị các hằng số mạng của màng CuAgZnHAp và màng Hap so với Hap tiêu chuẩn NIST [19]

	Hap [NIST]	Hap	CuAgZnHAp
d(002) (Å)	3,44	3,438	3,392
d(211) (Å)	2,82	2,815	2,782
a = b (Å)	9,445	9,426	9,324
c (Å)	6,88	6,876	6,784

3.4. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Hình ảnh SEM của màng CuAgZnHAp và Hap được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy sự có mặt của Cu, Ag và Zn đã làm thay đổi hình thái học của màng Hap. Màng Hap ban đầu có dạng hình tấm, màng CuAgZnHAp thu được khi ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} thay thế một phần ion Ca^{2+} có hình dạng hình phiến.

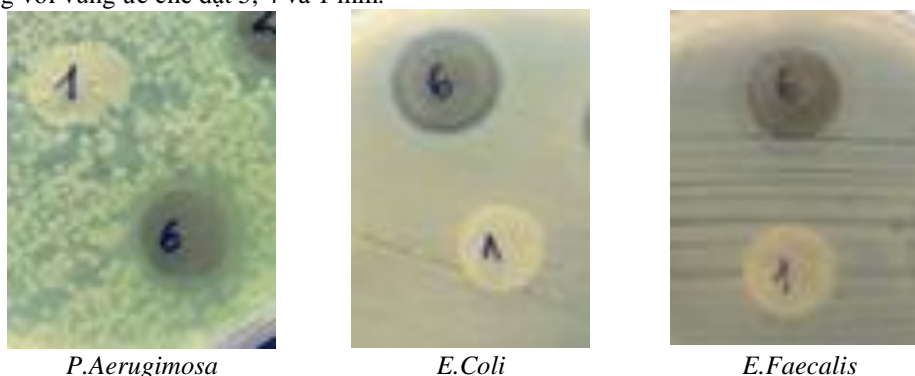


Hình 3. Hình ảnh SEM của màng Hap và màng CuAgZnHAp

3.5. Hoạt tính kháng khuẩn

Hình 4 thể hiện kết quả kiểm tra khả năng kháng khuẩn của Hap và CuAgZnHAp với 3 chủng khuẩn: *P.Aeruginosa*, *E.Coli* và *E.Faecalis* bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch.

Kết quả cho thấy Hap không có hiệu ứng với cả 3 loại chủng khuẩn này. Sự có mặt các ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} trong màng Hap đã có hiệu ứng kháng khuẩn đối với 3 chủng *P.Aeruginosa*, *E.Coli* và *E.Faecalis* trong ứng với vùng ức chế đạt 5, 4 và 1 mm.



Hình 4. Khả năng kháng khuẩn của Hap (1) và CuAgZnHAp (6)

4. Kết luận

Màng CuAgZnHAp thu được bằng phương pháp trao đổi ion giữa màng Hap với dung dịch có chứa đồng thời Cu^{2+} 0,02 M, Ag^+ 0,001 M và Zn^{2+} 0,05 M có cấu trúc tinh thể dạng hình phiến, đơn pha với hàm lượng ion Cu^{2+} , Ag^+ và Zn^{2+} chiếm lần lượt 0,75; 2,17 và 0,31% về khối lượng và tỉ lệ nguyên tử $(\text{Ca} + \text{Cu} + \text{Ag} + \text{Zn})/\text{P} = 1,546$, xấp xỉ tỉ lệ Ca/P có trong xương tự nhiên và trong màng Hap. Màng CuAgZnHAp có khả năng kháng các chủng khuẩn *P.Aeruginosa*, *E.Coli* và *E.Faecalis*. Từ kết quả nghiên cứu đã mở ra triển vọng ứng dụng màng CuAgZnHAp làm vật liệu y sinh.

Tài liệu tham khảo

Sumathi, Shanmugam, Buvaneswari, Gopal, 2014. Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. *Ceramics International*, 40 (10, Part A), 15655-15662.

Đào Quốc Hương, Phan Thị Ngọc Bích, 2007. Tổng hợp bột hydroxyapatite kích thước nano bằng phương pháp kết tủa hoá học. *Tạp chí Hoá học*, 45(2), 147-151.

Laranjeira M.C.M, Donadel K., Goncalves V.L., F´Avere V.T, 2004. Structural, Vibrational and Mechanical Studies of Hydroxyapatite Produced by Wetchemical Methods. *Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brazil, Cx.P*, 476, 880-900.

M. M. Dewidar, Khalil, K. A., and Lim, J. K, 2007. Processing and mechanical properties of porous 316L stainless steel for biomedical applications. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17, 468-473.

R.Q. Reis V.A. Alves, I.C.B. Santos, D.G. Souza, T. De F. Gonçalves, M.A. Pereira-Da-Silva, A. Rossi, L.A. Da Silva, 2009. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti-6Al-4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C. *Corrosion Science*, 51, 2473-2482.

F. Bir, H. Khireddine, A. Touati, D. Sidane, S. Yala, H. Oudadesse, 2012. Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺ on stainless steel substrates. *Applied Surface Science*, 258(18), 7021-7030.

Vojislav Stanić, Suzana Dimitrijević, Jelena Antić-Stanković, Miodrag Mitrić, Bojan Jokić, Ilija B. Plečaš, Slavica Raičević, 2010. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders. *Applied Surface Science*, 256(20), 6083-6089.

Michiyo Honda, Yusuke Kawanobe, Ken Ishii, Toshiisa Konishi, Minori Mizumoto, Nobuyuki Kanzawa, Morio Matsumoto, Mamoru Aizawa, 2013. In vitro and in vivo antimicrobial properties of silver-containing hydroxyapatite prepared via ultrasonic spray pyrolysis route. *Materials Science and Engineering: C*, 33(8), 5008-5018.

M. Badea, M. Braic, A. Kiss, M. Moga, E. Pozna, I. Pana, A. Vladescu, 2016. Influence of Ag content on the antibacterial properties of SiC doped hydroxyapatite coatings. *Ceramics International*, 42(1, Part B), 1801-1811.

Anchun Mo, Juan Liao, Wei Xu, Suqin Xian, Yubao Li, Shi Bai, 2008. Preparation and antibacterial effect of silver-hydroxyapatite/titania nanocomposite thin film on titanium. *Applied Surface Science*, 255(2), 435-438.

Zhen Geng, Zhenduo Cui, Zhaoyang Li, Shengli Zhu, Yanqin Liang, Yunde Liu, Xue Li, Xin He, Xiaoxu Yu, Renfeng Wang, Xianjin Yang, 2016. Strontium incorporation to optimize the antibacterial and biological characteristics of silver-substituted hydroxyapatite coating. *Materials Science and Engineering: C*, 58, 467-477.

Béres Pharmaceutical Co. Hungary: Periodic Safety Update Report, 1996. A trace element Preparation containing Zinc increase the production of interleukin – 6 in Human monocyte and Glial Cells. *Periodic safety update report*, 51, 293-305.

Guangfei Sun, Jun Ma, Shengmin Zhang, 2014. Electrophoretic deposition of zinc-substituted hydroxyapatite coatings. *Materials Science and Engineering: C*, 39, 67-72.

Sa.K. Narayandass Y.L. Jeyachandran, D. Mangalaraj, C.Y. Bao, W.Li, Y.M. Liao, C.L. Zhang, L.Y. Xiao, W.C. Chen, 2006. A study on bacterial attachment on titanium and hydroxyapatite based films. *Surface & Coatings Technology*, 201, 3462-3474.

Võ Thị Hạnh, Phạm Thị Năm, Đinh Thị Mai Thanh, 2017. Tổng hợp và đặc trưng màng đồng hydroxyapatit trên nền thép không gỉ 316L. *Tạp chí Khoa học khoa học Trường ĐHSP Hà Nội*, 62(3), 51-59.

Võ Thị Hạnh, Đỗ Thị Hải, Lê Thị Phương Thảo, Phạm Thị Năm và Đinh Thị Mai Thanh, 2018. Các đặc trưng hóa lý của màng hydroxyapatit pha tạp bạc trên nền thép không gỉ 316L. *Tạp chí nghiên cứu Khoa học và Công nghệ Quân sự*, số Đặc san CBES2, 40-46.

Vo Thi Hanh, Ha Manh Hung, Le Thi Duyen and Dinh Thi Mai Thanh, 2019. Preparation and characterization of zinc hydroxyapatite coatings on 316L stainless steel. *HNUE Journal of Science, Natural Sciences*, Volume 64, Issue 10, 114-122.

Pham Thi Nam, Dinh Thi Mai Thanh, Nguyen Thu Phuong, Le Xuan Que, Nguyen Van Anh, Thai Hoang, Tran Dai Lam, 2013. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering C*, 33(4), 2037-2045.

Eric KL, 2008, *Calcium Hydroxyapatite*, National Institute of Standards & Technology, Certificate of Analysis, Standard Reference Material[®] 2910a (American Dental Association Foundation, U.S).

ABSTRACT

Synthesis and characterization of co-doped by Cu²⁺, Ag⁺ and Zn²⁺ hydroxyapatite coating on 316l stainless steel

Vo Thi Hanh¹, Le Thi Duyen¹, Do Thi Hai¹, Ha Manh Hung¹ and Dinh Thi Mai Thanh²

¹ Hanoi University of Mining and Geology

² University of Science and Technology of Hanoi, Vietnam Academy of Science and Technology

Hydroxyapatite coatings co-doped by Cu²⁺, Ag⁺ and Zn²⁺ (CuAgZnHAp) were synthesized on 316L stainless steel (316L SS) substrate by the ion exchange method between Hap coatings and the solutions containing of Cu²⁺ 0,02 M, Ag⁺ 0,001 M và Zn²⁺ 0,05 M in the immersion time of 30 minutes. The analytical results of morphologies, structure, phase composition showed that the CuAgZnHAp obtained coatings have

crystal structure, single-phase with coral shapes. The ions Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} ions were replaced a part of Ca^{2+} in the structure of Hap to form CuAgZnHAp coating with atomic ratio Cu/Ca, Ag/Ca and Zn/Ca of 0,155; 0,027 and 0,143, respectively. In addition, CuAgZnHAp has an antibacterial activity against a strain of *P.Aeruginosa*, *E.Coli* and *E.Faecalis* with the inhibitory radius of 5, 4 và 1 mm, respectively.

Keywords: 316L stainless steel; hydroxyapatite coatings; Ion exchange

Mô hình Markov ẩn xác định số mục tiêu trong bài toán quan sát quỹ đạo đa mục tiêu

Nguyễn Thị Hằng^{1,*}

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Bài toán quan sát quỹ đạo đa mục tiêu (Multi-Target Tracking – MTT) có rất nhiều ứng dụng trong thực tiễn, đặc biệt là trong an ninh quốc phòng. Những kết quả nghiên cứu đã được công bố cho đến thời điểm hiện tại chủ yếu dùng phương pháp ước lượng tuần tự Bayes (Bayesian Sequential Estimation – BSE) để cập nhật trạng thái và xây dựng các thuật toán bám quỹ đạo của các mục tiêu. Các thuật toán đó đều là những thuật toán không tầm thường vì chúng được gắn với các mô hình ngẫu nhiên rất phức tạp. Hai vấn đề quan trọng nhất đối với MTT là: xác định số mục tiêu hiện có tại mỗi thời điểm và xác định quỹ đạo chuyển động của chúng.

Các thuật toán bám quỹ đạo đã được công bố gặp khó khăn trong việc xác định mục tiêu trong trường hợp mục tiêu mới xuất hiện ngay tại thời điểm quan sát hiện tại. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một kết quả nghiên cứu để giải quyết vấn đề xác định số mục tiêu trong MTT tại mọi thời điểm bất kỳ khắc phục được khó khăn nói trên với kỹ thuật sử dụng công cụ mô hình Markov ẩn (Hidden Markov Model – HMM). Hiện nay trong các kết quả đã được công bố có rất ít công trình đề cập đến việc sử dụng công cụ HMMs vào việc giải bài toán MTT.

Từ khóa: Xích Markov; mô hình Markov ẩn (HMM); trạng thái; giá trị trạng thái; dấu hiệu quan sát; tập dấu hiệu quan sát; hàm vết.

1. Đặt vấn đề

Mô hình quan sát đa mục tiêu MTT có nhiều ứng dụng trong thực tiễn cả trong quốc kế dân sinh lẫn trong an ninh quốc phòng.

Trong dân sự, các mô hình đã và đang được ứng dụng như: hệ thống điều khiển và giám sát không lưu, hệ thống giám sát đại dương, hệ thống điều khiển giao thông,...

Trong an ninh quốc phòng, các mô hình đã và đang được ứng dụng như: Hệ thống giám sát không phận (hệ radar ASDE-X), hệ radar mảng pha Cobra Dane giám sát tầm xa các tên lửa đạn đạo xuyên lục địa, hệ thống radar trên biển X-band (SBX) của hải quân Mỹ, hệ thống radar mảng pha cảnh báo sớm UEW (Upgraded Early Warning Radar) nằm trong hệ thống phòng thủ tên lửa quốc gia của Mỹ, hệ thống radar THAAD, hệ thống video giám sát hoạt động của con người trong một vùng bảo vệ,...

Công cụ vật lý được sử dụng trong các hệ thống quan sát có thể là video, radar hay các cảm biến (sensor) nào đó. Công cụ toán học (phần hồn của hệ thống) để xử lý là các kết quả, các thuật toán nghiên cứu để giải bài toán MTT. Các thuật toán chính được công bố cho tới thời điểm hiện tại đã và đang được sử dụng như: Thuật toán lân cận gần nhất toàn cục GNN (Global Nearest Neighbors) (Bar-Shalom, 1995; Bar-Shalom, 2011); Thuật toán kết hợp dữ liệu xác suất đồng thời JPDA (Joint Probabilistic Data Association) (Blackman, 1999; Blackman, 2004; Blair, 1999); Thuật toán kết hợp dữ liệu đa giả thiết MHT (Multiple Hypothesis Tracking) (Chang, 1984; Durman, 200; Mallick, 2012; Reid, 1979); Thuật toán kết hợp dữ liệu xác suất đồng thời gần nhất NNJPDA (Nearest Neighbors Joint Probabilistic Data Association) (Sarkka, 2013; Varghese, 2016). Các thuật toán này đều dựa trên nền tảng BSE (Bayesian Sequential Estimation) để cập nhật trạng thái và bám quỹ đạo của mục tiêu song gặp trở ngại không nhỏ trong việc xác định mục tiêu trong trường hợp mục tiêu mới xuất hiện ngay tại thời điểm quan sát hiện tại. Thậm chí ngay cả phương pháp liên kết dữ liệu thông qua hệ thống ánh xạ xây dựng đệ quy của chúng tôi công bố gần đây nhất năm 2019 (Hang, 2019) cũng gặp phải khó khăn đó.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một kết quả nghiên cứu: Sử dụng HMM để xác định mục tiêu trong bài toán MTT; phương pháp này cho phép khắc phục được khó khăn mà các phương pháp trước đây gặp phải như đã nêu ở trên. Chúng tôi cũng lưu ý rằng, phương pháp sử dụng HMM để nghiên cứu MTT lần đầu tiên được công bố trong bài báo này.

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthihang@humg.edu.vn

Cấu trúc của bài báo gồm 5 phần: Mục 1 mở đầu; Mục 2 xây dựng mô hình toán học của bài toán MTT; Mục 3 xây dựng HMM theo mục tiêu nghiên cứu của bài báo đối với bài toán MTT; Mục 4 ứng dụng lý thuyết HMM (Cappe, 2005; Ghahramani, 2001) để xây dựng các thuật toán xác định mục tiêu trong bài toán MTT và mục 5 là kết luận cùng đôi lời bình luận.

2. Bài toán quan sát đa mục tiêu – Mô hình toán học

Giả sử ta cần quan tâm đến một số đối tượng (hay còn gọi là mục tiêu) di động nào đó trong một miền không gian và trong một khoảng thời gian nào đó. Ký hiệu \mathcal{R} là miền không gian mà ta cần quan tâm, ở đây $\mathcal{R} \subset \mathbb{R}^{n_x}$, với \mathbb{R}^{n_x} là không gian trạng thái của mục tiêu, n_x là số chiều của véc tơ trạng thái của mục tiêu. \mathcal{R} được gọi là miền quan sát.

Ký hiệu $[1, T]$, $T > 1$, $T \in \mathbb{R}^+$, $[1, T]$ là khoảng thời gian mà ta cần quan tâm, được gọi là khoảng thời gian của quá trình quan sát. Do các thời điểm quan sát: t_1, t_2, \dots, t_n ; $1 = t_1 < t_2 < \dots < t_n = T$, là rời rạc, nên không mất tính tổng quát, khi nói đến thời điểm thứ i (t_i), chúng ta có thể quy ước: $T \in \mathbb{Z}^+$, $t_i \in \mathbb{Z}^+$ và đồng nhất $t_i = i$, $i = 1, 2, \dots, T$; trong đó, $t_1 = 1$ là lần quan sát đầu tiên và $t_n = T = n$ là lần quan sát cuối cùng của quá trình quan sát.

Số mục tiêu có trong miền \mathcal{R} tại thời điểm t , $t \in [1, T]$, là một số ngẫu nhiên chưa biết và được ký hiệu là $M_t = M_t(\omega)$. Giả thiết rằng, mục tiêu thứ k ($k \in \mathbb{Z}^+$), xuất hiện ở vị trí ngẫu nhiên có phân phối đều trong \mathcal{R} tại thời điểm t_i^k , $t_i^k \in [1, T]$ và chuyển động một cách độc lập đối với các mục tiêu khác trong \mathcal{R} đến thời điểm t_j^k , $t_j^k \in [1, T]$ thì biến mất. Cũng giả thiết rằng, mỗi mục tiêu tồn tại với xác suất p_m , $0 < p_m < 1$ và biến mất (không tồn tại) với xác suất $1 - p_m$. Giả thiết $M_t = M_t(\omega)$ là biến ngẫu nhiên có phân phối Poisson với tham số λ_m , $\lambda_m > 0$. Các mục tiêu xuất hiện, tồn tại và biến mất một cách độc lập với nhau.

Trong thời gian quan sát, trong miền quan sát có thể có các mục tiêu giả do các clutter hoặc do các thiết bị kỹ thuật và phương pháp quan trắc gây ra. Cũng tương tự như giả thiết đặt ra với các mục tiêu, mỗi mục tiêu giả xuất hiện (tồn tại) với xác suất p_g , $0 < p_g < 1$, và biến mất (không tồn tại) với xác suất $1 - p_g$. Số mục tiêu giả có trong miền quan sát \mathcal{R} tại thời điểm t , $t \in [1, T]$, là một số ngẫu nhiên chưa biết và được ký hiệu là $G_t = G_t(\omega)$, là biến ngẫu nhiên có phân phối Poisson với tham số λ_g , $\lambda_g > 0$. Các mục tiêu giả xuất hiện, tồn tại và biến mất một cách độc lập với nhau và độc lập với các mục tiêu. Cũng như các mục tiêu, các mục tiêu giả xuất hiện ở vị trí ngẫu nhiên có phân phối đều trong \mathcal{R} .

Ký hiệu X_t^k , $t \in [1, T]$, $k = 1, 2, \dots$ là trạng thái của mục tiêu thứ k tại thời điểm t , $X_t^k \in \mathbb{R}^{n_x}$. Mô hình chuyển trạng thái của mục tiêu k được mô tả bởi hệ động lực tổng quát trong không gian trạng thái \mathbb{R}^{n_x} như sau:

$$X_{t+1}^k = F_k X_t^k + V_t^k, \quad (1)$$

với $F_k : \mathbb{R}^{n_x} \rightarrow \mathbb{R}^{n_x}$ là ánh xạ đo được từ \mathbb{R}^{n_x} vào \mathbb{R}^{n_x} ; $V_t^k \in \mathbb{R}^{n_x}$ là nhiễu trắng với ma trận hiệp phương sai là Q^k , các V_t^k ($k = 1, 2, \dots$) là không tương quan.

Mô hình quan sát được mô tả bởi:

$$Y_t = G X_t + W_t, \quad (2)$$

với $G : \mathbb{R}^{n_x} \rightarrow \mathbb{R}^{n_y}$, n_y là số chiều của véc tơ quan sát, G là ánh xạ đo được từ \mathbb{R}^{n_x} vào \mathbb{R}^{n_y} , $W_t \in \mathbb{R}^{n_y}$ là nhiễu trắng với ma trận hiệp phương sai là R và W_t không tương quan với các V_t^k , $k = 1, 2, \dots$. Nói riêng đối với mục tiêu k , mô hình quan sát (2) trở thành:

$$Y_t^k = G X_t^k + W_t \quad (2')$$

Trong mô hình (1) – (2) (hoặc (1) – (2')) ở trên, V_t^k , $k = 1, 2, \dots$ được gọi là nhiễu hệ thống; W_t được gọi là nhiễu (sai số) quan sát.

Ký hiệu: $Y(t) = Y_t^j | j = 1, 2, \dots, n_t$ là tập các giá trị quan sát được tại thời điểm t , $t = t_1, t_2, \dots, t_n$; n_t là số lượng các kết quả quan sát được tại thời điểm t .

Chính xác về mặt toán học: $n_t = \text{Card}(Y(t))$ là một biến ngẫu nhiên và $n_t = n_t(\omega) = M_t(\omega) + G_t(\omega)$. Vì $M_t(\omega)$ và $G_t(\omega)$ độc lập, $M_t(\omega) \simeq P(\lambda_m)$, $G_t(\omega) \simeq P(\lambda_g)$, nên $n_t = n_t(\omega) \simeq P(\lambda_m + \lambda_g)$.

$$\text{Chúng ta có: } \lim_{k \rightarrow +\infty} P[n_t = k] = \lim_{k \rightarrow +\infty} \frac{\lambda_m + \lambda_g}{k!} e^{-\lambda_m + \lambda_g} = 0$$

Bởi vậy, trong thực tế, người ta giả thiết: $M_t(\omega) \leq M^* \pmod{P}$; $n_t(\omega) \leq N^* \pmod{P}$

ở đây, M^* , N^* là các hằng số (đủ lớn tùy theo độ chính xác yêu cầu).

Tại thời điểm quan sát t , $t = t_1, t_2, \dots, t_n$, chúng ta có tập giá trị quan sát $Y(t)$. Các giá trị quan sát này có thể là giá trị quan sát thu được từ một mục tiêu nào đó hoặc có thể là giá trị quan sát do mục tiêu giả gây ra. Yêu cầu của bài toán MTT là: hãy xác định số mục tiêu hiện có tại thời điểm t trong \mathcal{R} và xác định quỹ đạo chuyển động của các mục tiêu đó trong \mathcal{R} cho đến thời điểm hiện tại t .

3. Xây dựng HMM đối với bài toán MTT

Với bài toán MTT được trình bày trong mục 2, với mục đích xác định số mục tiêu trên cơ sở các tập dữ liệu quan sát với lượng thông tin không đầy đủ như đã nêu, chúng ta cần xây dựng HMM phù hợp để thực hiện mục đích. Các thành phần của HMM chúng ta xây dựng như sau:

a. Trạng thái của xích Markov ẩn được ký hiệu là q_t . Không gian giá trị của trạng thái là tập $S = \{S_0, S_1, \dots, S_{M^*}\}$, trong đó, S_j là trạng thái có đúng j mục tiêu, $0 \leq j \leq M^*$.

b. Chúng ta ký hiệu tập các dấu hiệu quan sát là $V = \{v_0, v_1, \dots, v_{N^*}\}$, trong đó, v_k là có k giá trị quan sát thu được, $0 \leq k \leq N^*$.

c. Phân phối chuyển trạng thái:

Ma trận chuyển ký hiệu là $A = [a_{ij}]$, trong đó:

$$a_{ij} = P[q_{t_k} = S_j | q_{t_{k-1}} = S_i] = D_1 \cdot \sum_{l=\max\{0; i-j\}}^i \frac{\lambda_m}{i!} e^{-\lambda_m} \cdot C_{M^*+l-i}^{j+l-i} \cdot C_i^l (1-p_m)^l p_m^{j+l-i}$$

ở đây, D_1 là hằng số chuẩn hóa được tính theo công thức:

$$D_1 = \left(\sum_{j=0}^{M^*} \sum_{l=\max\{0; i-j\}}^i \frac{\lambda_m}{i!} e^{-\lambda_m} \cdot C_{M^*+l-i}^{j+l-i} \cdot C_i^l (1-p_m)^l p_m^{j+l-i} \right)^{-1}$$

vẫn theo truyền thống, chúng ta dùng C_n^h là tổ hợp chập h của n .

Nếu dẫn giải bằng lời: a_{ij} là xác suất tại thời điểm $t+1$ có j mục tiêu với điều kiện tại thời điểm t có i mục tiêu. Việc tính toán công thức của a_{ij} là cả một quá trình không đơn giản, do khuôn khổ của bài báo nên ở đây, chúng tôi chỉ nêu kết quả. Đôi khi để tiện lợi, chúng ta còn dùng ký hiệu $a_{q_t q_{t+1}}$ thay cho a_{ij} trong công thức trên.

d. Phân bố xác suất dãy dấu hiệu quan sát tại trạng thái S_j : $B = [b_j(v_k)], 0 \leq k \leq N^*, 0 \leq j \leq M^*$, trong đó: $b_j(v_k) = P[O_t = v_k | q_t = S_j]$, $0 \leq j \leq M^*, 0 \leq k \leq N^*$.

$$= \begin{cases} 0 & \text{khi } k < j \\ D_2 \cdot \frac{\lambda_m + \lambda_g}{k!} \cdot e^{-\lambda_m + \lambda_g} & \text{khi } k \geq j \end{cases}$$

ở đây, D_2 là hằng số chuẩn hóa được tính theo công thức: $D_2 = \left(\sum_{k=j}^{N^*} \frac{\lambda_m + \lambda_g}{k!} \cdot e^{-\lambda_m + \lambda_g} \right)^{-1}$

e. Phân phối ban đầu: $\Pi = \{\pi_i\}$, $0 \leq i \leq M^*$, trong đó: $\pi_i = P[q_1 = S_i] = D_3 \cdot \frac{\lambda_m^i}{i!} \cdot e^{-\lambda_m}$

ở đây D_3 là hằng số chuẩn hóa được tính theo công thức: $D_3 = \left(\sum_{i=0}^{M^*} \frac{\lambda_m^i}{i!} \cdot e^{-\lambda_m} \right)^{-1}$

Với việc xác định các tham số M^* , N^* , không gian giá trị trạng thái S , tập giá trị quan sát V , xây dựng ba độ đo xác suất A , B và Π , chúng ta đã có một mô hình Markov ẩn mong muốn.

Để thuận tiện và cũng là theo truyền thống, ta ký hiệu HMM đó là $\lambda = \{A, B, \Pi\}$. Thêm nữa, theo truyền thống, chúng ta ký hiệu dãy quan sát có độ dài t là $O = O_1 O_2 \dots O_t$, với các O_s là các quan sát tại thời điểm thứ s (gọi là t_s), O_s nhận giá trị trong V , $s = 1, 2, \dots, t$ và dãy trạng thái có độ dài t là $Q = q_1 q_2 \dots q_t$, trong đó, q_1 là trạng thái ban đầu, các q_s nhận giá trị trong S , $s = 1, 2, \dots, t$.

4. Thuật toán xác định số mục tiêu trong MTT

4.1. Một số kết quả bổ trợ

Cho $\lambda = \{A, B, \Pi\}$ là HMM được xây dựng trong mục 3.

Giả sử: $O = O_1 O_2 \dots O_t$ là một dãy quan sát nào đó cho đến thời điểm t .

$Q = q_1 q_2 \dots q_t$ là một dãy trạng thái nào đó cho đến thời điểm t .

Bổ đề 4.1. *Xác suất của O đối với điều kiện λ đã cho được tính theo công thức:*

$$P(O | \lambda) = \sum_{\forall Q} \pi_{q_1} \cdot b_{q_1}(O_1) \cdot a_{q_1 q_2} \cdot b_{q_2}(O_2) \cdot \dots \cdot a_{q_{t-1} q_t} \cdot b_{q_t}(O_t) = \sum_{\forall Q} \prod_{s=1}^t a_{q_{s-1} q_s} b_{q_s}(O_s)$$

trong đẳng thức cuối ta dùng ký hiệu quy ước $a_{q_0 q_1} = \pi_{q_1}$.

Chứng minh Do các quan sát là độc lập nên ta có: $P(O | Q, \lambda) = \prod_{s=1}^t P(O_s | q_s, \lambda) = \prod_{s=1}^t b_{q_s}(O_s)$

Đồng thời, ta có: $P(Q | \lambda) = \pi_{q_1} \cdot a_{q_1 q_2} \cdot a_{q_2 q_3} \cdot \dots \cdot a_{q_{t-1} q_t}$

Từ đó, ta có: $P(O, Q | \lambda) = P(O | Q, \lambda) \cdot P(Q | \lambda) = \pi_{q_1} \cdot b_{q_1}(O_1) \cdot a_{q_1 q_2} \cdot b_{q_2}(O_2) \cdot \dots \cdot a_{q_{t-1} q_t} \cdot b_{q_t}(O_t)$. Do đó,

$$\begin{aligned} P(O | \lambda) &= \sum_{\forall Q} P(O, Q | \lambda) = \sum_{\forall Q} P(O | Q, \lambda) \cdot P(Q | \lambda) \\ &= \sum_{\forall Q} \pi_{q_1} \cdot b_{q_1}(O_1) \cdot a_{q_1 q_2} \cdot b_{q_2}(O_2) \cdot \dots \cdot a_{q_{t-1} q_t} \cdot b_{q_t}(O_t) = \sum_{\forall Q} \prod_{s=1}^t a_{q_{s-1} q_s} b_{q_s}(O_s) \end{aligned}$$

Công thức tính $P(O | \lambda)$ là rất phức tạp và lượng tính toán có bậc là $2tM^{*t}$ các phép toán. Để giúp cho tính toán được hiệu quả và giảm bậc tính toán, chúng ta đưa ra thuật toán sau đây (trong HMM được gọi là thuật toán tiến).

Ký hiệu: $\alpha_\tau(i) = P(O_1 O_2 \dots O_\tau; q_\tau = S_i | \lambda)$ nghĩa là, $\alpha_\tau(i)$ là xác suất của một phần đầu của dãy quan sát cho đến thời điểm τ và tại thời điểm đó, (thời điểm τ), trạng thái $q_\tau = S_i$, với điều kiện $\lambda = \{A, B, \Pi\}$ như đã cho trong mục 3. Biến $\alpha_\tau(i)$ được gọi là biến tiến.

Bổ đề 4.2. *Xác suất $P(O | \lambda)$ được tính theo quy nạp của biến tiến $\alpha_\tau(i)$ theo thủ tục quy nạp sau:*

1) *Bước khởi đầu:* $\alpha_1(i) = \pi_i b_i(O_1)$, $0 \leq i \leq M^*$;

$$2) \text{ Quy nạp: } \alpha_{\tau+1}(j) = \left[\sum_{i=1}^{M^*} \alpha_{\tau}(i) \cdot a_{ij} \right] b_j(O_{\tau+1}); \quad 1 \leq \tau \leq t-1, 0 \leq j \leq M^*;$$

$$3) \text{ Kết thúc: } P(O | \lambda) = \sum_{i=1}^{M^*} \alpha_t(i) \text{ với } a_{q_0 q_1} = \pi_{q_1}.$$

Chúng ta bỏ qua chứng minh bổ đề này do khuôn khổ của bài báo.

4.2. Thuật toán xác định số mục tiêu đối với MTT

Đối với bài toán MTT được phát biểu trong mục 2., việc xác định số mục tiêu chính là việc tìm trạng thái ẩn trong HMM được xây dựng trong mục 3. Tương ứng với nó. Có một số vấn đề chúng ta cần chính xác hóa:

1. Xác định số mục tiêu tại một thời điểm quan sát riêng lẻ hay xác định mục tiêu tại từng thời điểm quan sát trong cả dãy thời điểm quan sát cho đến thời điểm hiện tại?

2. Tiêu chuẩn "tối ưu" hay tiêu chuẩn "tốt, xấu" để lựa chọn lời giải là tiêu chuẩn như thế nào? Dựa trên nguyên tắc nào?

Trong bài báo này, chúng ta sẽ trình bày lời giải cho cả hai trường hợp: Xác định số mục tiêu tại một thời điểm quan sát cụ thể riêng lẻ và xác định số mục tiêu tại từng thời điểm quan sát cho cả dãy thời điểm quan sát cho đến thời điểm hiện tại.

Tiêu chuẩn "tối ưu" để chọn lời giải là tiêu chuẩn làm cực đại xác suất. Chính xác hơn: Giả sử có một dãy quan sát $O = O_1 O_2 \dots O_t$, có hai bài toán được đặt ra:

- **Bài toán 1.** Hãy xác định số mục tiêu có tại thời điểm t theo nghĩa xác suất cực đại. Bài toán này tương đương với: Hãy tìm trạng thái ẩn q_t sao cho $P(q_t | O, \lambda)$ là cực đại.

- **Bài toán 2.** Hãy xác định số mục tiêu tại từng thời điểm quan sát trong cả dãy thời điểm quan sát cho đến thời điểm hiện tại t theo nghĩa xác suất cực đại. Bài toán này tương đương với: Hãy tìm dãy trạng thái ẩn $Q = q_1 q_2 \dots q_t$ sao cho $P(Q | O, \lambda)$ là cực đại.

- Thuật toán giải bài toán 1

$$\text{Ký hiệu } \gamma_t(i) = P[q_t = S_i | O, \lambda]$$

$$\text{Ta có thể biểu diễn } \gamma_t(i) \text{ thông qua các biến tiền như sau: } \gamma_t(i) = \frac{\alpha_t(i)}{P(O | \lambda)} = \frac{\alpha_t(i)}{\sum_{i=1}^{M^*} \alpha_t(i)}$$

Áp dụng Bổ đề 4.2. để tính các $\alpha_t(i)$ và $\frac{\alpha_t(i)}{\sum_{i=1}^{M^*} \alpha_t(i)}$, từ đó tính được $\gamma_t(i)$.

$$\text{Cuối cùng, ta thu được lời giải: } q_t = \arg \max_{0 \leq i \leq M^*} \gamma_t(i); \quad (1 \leq t \leq \tau)$$

- Thuật toán giải bài toán 2

Chúng ta nhận thấy $P(Q | O, \lambda)$ cực đại tương đương với $P(Q, O | \lambda)$ cực đại.

Ký hiệu: $\delta_{\tau}(i) = \max_{q_1 q_2 \dots q_{\tau-1}} \{P[q_1 q_2 \dots q_{\tau-1} q_{\tau} = S_i, O_1 O_2 \dots O_{\tau} | \lambda]\}$ với $\delta_{\tau}(i)$ theo cách đặt trên, chúng ta có

$$\text{công thức quy nạp sau: } \delta_{\tau+1}(j) = \left[\max_i \{ \delta_{\tau}(i) \cdot a_{ij} \} \right] \cdot b_j(O_{\tau+1})$$

Về mặt thực hành, chúng ta cần lưu trữ dãy đối số mà nó đạt cực đại công thức vừa nêu trên đối với mỗi τ và j . Chúng ta thực hiện điều đó thông qua dãy hàm $\varphi_{\tau}(j)$ và cùng được thực hiện đệ quy với $\delta_{\tau}(i)$ theo thủ tục sau:

$$1) \text{ Bước ban đầu (xuất phát): } \delta_1(i) = \pi_i \cdot b_i(O_1), \varphi_1(i) = 0, \quad 0 \leq i \leq M^*$$

2) Đệ quy tiến:

$$\delta_{\tau}(j) = \left[\max_{1 \leq i \leq M^*} \{ \delta_{\tau-1}(i) \cdot a_{ij} \} \right] \cdot b_j(O_{\tau}); \quad 2 \leq \tau \leq t, 0 \leq j \leq M^*$$

$$\varphi_\tau(j) = \arg \max_{0 \leq i \leq M^*} \{ \delta_{\tau-1}(i) \cdot a_{ij} \}; \quad 2 \leq \tau \leq t, 0 \leq j \leq M^*$$

M) Kết thúc khi $\tau = t$.

Khi đó, ta có: $\delta_t(i)$ và $q_t^* = \arg \max_{0 \leq i \leq M^*} \{ \delta_t(i) \}$

Xác suất cực đại tương ứng $P^* = \max_{0 \leq i \leq M^*} \{ \delta_t(i) \}$

Dãy trạng thái tối ưu cần tìm là: $q_\tau^* = \varphi_{\tau+1}(q_{\tau+1}^*)$, $\tau = t-1, t-2, \dots, 1$, và như vậy, ta tìm được:

$$Q^* = q_1^* q_2^* \dots q_t^*$$

Chú ý: Khi trình bày thuật toán trên, chúng tôi không dừng lại chứng minh chi tiết vì hai lẽ: một là khuôn khổ của bài báo hạn chế và hai là thuật toán trình bày đó chính là ứng dụng thuật toán Viterbi (Viterbi algorithm) trong lý thuyết HMM áp dụng trong mô hình của chúng ta.

5. Kết luận

Bài báo đã có một số đóng góp mới sau đây:

- Xây dựng được HMM theo mục đích xác định mục tiêu tại mỗi thời điểm đối với bài toán MTT.
- Xây dựng được thuật toán giải bài toán xác định mục tiêu tại mỗi thời điểm cũng như tại dãy các thời điểm quan sát đối với bài toán MTT.

Các kết quả của bài báo còn một số hạn chế và cũng là bài toán mở đối với sự tiếp tục nghiên cứu bài toán MTT là: Chưa đánh “đấu” các số liệu quan sát tương ứng với mục tiêu, bởi vậy, việc liên kết dữ liệu để xác định quỹ đạo của các mục tiêu chưa được thực hiện. Điều đó cũng mở ra một hướng mới đối với việc liên kết dữ liệu để xác định quỹ đạo là xây dựng một HMM với tập giá trị trạng thái S gồm các “bó” đường nối có thể có giữa các mục tiêu ở thời điểm t với các mục tiêu ở thời điểm $t+1$ và giải bài toán xác định quỹ đạo bằng công cụ HMM. Hướng tiếp cận đó chúng tôi đã có một số kết quả ban đầu và sẽ được công bố trong thời gian sau nếu công việc nghiên cứu được hoàn tất.

Tài liệu tham khảo

N.T.Hang, 2019. Một thuật toán tối ưu bám quỹ đạo mục tiêu của bài toán quan sát đa mục tiêu trong trường hợp có mục tiêu bị che khuất. *Tạp chí các công trình nghiên cứu phát triển Công nghệ thông tin và Truyền thông*, số 01 tháng 09. Tr 46-55, 2019.

Y. Bar-Shalom and W. D.Blair, 1995. *Multitarget-Multisensor Tracking: Principles and Techniques*. New York Third Printing.

Y. Bar-Shalom, P. Willett, and X. Tian. *Tracking and Data Fusion: “A Handbook of Algorithms”*, YBS Publishing, 2011.

S. Blackman and R. Popoli. *Design and Analysis of Modern Tracking Systems*. Artech House, 1999.

S. Blackman, 2004. Multiple hypothesis tracking for multiple target tracking. *IEEE Aerospace & Electronic Systems Magazine*, vol. 19, no. 1, pp. 5–18, 2004.

W.D. Blair and M. Brandt-Pearce, 1999. NNJPDA for Tracking Closely-Spaced Rayleigh Targets with Possibly Merged Measurements. *Proc. SPIE Conf. On Signal and Data Processing of Small Targets*, Denver, CO, July 1999.

K. C. Chang and Y. Bar-Shalom, 1984. Joint probabilistic data association for multitarget tracking with possibly unresolved measurements and maneuvers. *IEEE Trans. Automatic Control*, vol. 29, no. 7, pp. 585-594, Jul. 1984.

H.F.Durmant – Whyte, 2000. Introduction to Estimation and the Kalman Filter. *Australian Center for Filed Robotics*, 2000.

M. Mallick, S. Coraluppi, and C. Carthel. Multitarget tracking using multiple hypotheses tracking. *Chapter 5, in Integrated Tracking, Classification and Sensor Management: Theory and Applications*, M. Mallick, V. Krishnamurthy, and B.-N. Vo, Eds., Wiley/IEEE, pp. 165–201, December 2012.

D. Reid, 1979. An algorithm for tracking multiple target. *IEEE Trans. Automatic Control*, vol. 24, no. 6, pp. 843–854, 1979.

S. Sarkka. *Bayesian Filtering and smoothing*. Cambridge University Press, 2013.

S. Varghese, P. Sinchu, and B. Subhadra, 2016. Tracking Crossing Targets in Passive Sonars Using NNJPDA. *Procedia Computer Science*, Volume 93, Pages 690-696.

O. Cappe, E. Moulines, and T. Ryden. Inference in hidden Markov models. *Springer Series in Statistics*. Springer, New York, 2005.

Z. Ghahramani, 2001. An Introduction to Hidden Markov Models and Bayesian Networks. *International Journal of Pattern Recognition and Artificial Intelligence*, vol. 15, no. 1, pp. 9–42, 2001.

ABSTRACT

Hidden Markov Model to determine objective in Multi-Target Tracking

Nguyen Thi Hang^{1,*}

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

Multi-Target Tracking (MTT) has many practical applications, especially in national defense and security. The research results published so far mainly use Bayesian Sequential Estimation (BSE) to update the status and build algorithms to follow the orbits of targets. Those algorithms are all non-trivial algorithms because they are associated with very complex random models. The two most important issues for MTT are: determining the number of targets available at each time and determining their movement trajectories. The published trajectory algorithms have difficulty identifying targets in case the new target appears at the time of the current observation. In this paper, we present a research result to solve the problem of determining the number of targets in MTT at any time, which can be overcome difficulties as mentioned earlier with techniques using hidden Markov Modeling Tool (Hidden Markov Model – HMM). Currently, in the published results, there are very few works mentioning the use of HMMs tool in solving MTT problem.

Keywords: Markov chains; Hidden Markov model (HMM); Status; Status values; Observation signs; Observation sign sets; Trace functions.

Ảnh hưởng của độ linh động của điện tử lên trạng thái điện môi exciton trong vật liệu bán kim loại

Đỗ Thị Hồng Hải¹, Nguyễn Thị Hậu^{1,*}
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của độ linh động điện tử lên trạng thái điện môi exciton trong vật liệu bán kim loại thông qua mô hình hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon. Áp dụng gần đúng Hartree-Fock để tính toán giải tích, chúng tôi thu được các phương trình tự hợp cho tham số trật tự đặc trưng cho trạng thái điện môi exciton. Giải hệ phương trình tự hợp bằng phương pháp tính số, kết quả khẳng định vai trò của mức độ linh động của điện tử f trong việc hình thành trạng thái điện môi exciton trong hệ ở nhiệt độ đủ thấp khi hằng số tương tác điện tử - phonon đủ lớn.

Từ khóa: Gần đúng Hartree-Fock; vật liệu bán kim loại; mô hình hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon; điện môi exciton.

1. Đặt vấn đề

Exciton là trạng thái kết cặp của điện tử - lỗ trống, vì vậy có spin nguyên và khối lượng hiệu dụng rất nhỏ cỡ $1/10$ khối lượng của điện tử tự do. Ở nhiệt độ đủ thấp, các giả hạt boson này sẽ ngưng tụ trong một trạng thái lượng tử, và cấu hình của bán kim loại hoặc bán dẫn được chuyển sang trạng thái điện môi tương ứng. Trạng thái này được gọi là trạng thái điện môi exciton (Excitonic Insulator – EI), được đề xuất về mặt lý thuyết từ 60 năm trước (Mott, 1961). Các dữ liệu thực nghiệm gần đây thu được trên một số vật liệu đã khẳng định các dự đoán lý thuyết về trạng thái EI. Chẳng hạn như, từ kết quả quan sát sự phụ thuộc nhiệt độ của quang phổ điện tử (ARPES) trên hợp chất kim loại chuyển tiếp $1T\text{-TiSe}_2$ người ta đã khẳng định sự tồn tại của trạng thái EI (Cercellier và nkk, 2007; Monney và nkk, 2010). Hay dấu hiệu quang phổ phát xạ tia X và ARPES trên vật liệu giả một chiều Ta_2NiSe_5 cho thấy trạng thái cơ bản của hệ có thể được xem như là trạng thái EI giữa lỗ trống Ni $3d$ - Se $4p$ và điện tử Ta $5d$ (Wakisaka và nkk, 2009). Cũng với vật liệu này, kết quả nghiên cứu thực nghiệm độ dẫn quang đã khẳng định sự tồn tại của trạng thái EI (Lu và nkk, 2017). Chính vì vậy, việc khảo sát bản chất trạng thái EI đang được quan tâm nghiên cứu trên cả lĩnh vực lý thuyết (Debnath và nkk, 2017; Domon và nkk, 2018; Hamada và nkk, 2017; Katsch và nkk, 2020; Wang và nkk, 2018) và thực nghiệm (Förg và nkk, 2019; Kogar và nkk, 2017; Seki và nkk, 2014).

Các mô hình lý thuyết thường được sử dụng để khảo sát trạng thái EI có thể kể đến như mô hình khối lượng hiệu dụng Mott-Wannier (Bronold và Fehske, 2006; Monney và nkk, 2010) hay mô hình Falicov-Kimball mở rộng (Ihle và nkk, 2008; Phan và nkk, 2011; Zenker và nkk, 2010). Trong các mô hình này, việc khảo sát trạng thái EI hoàn toàn theo cơ chế điện tử, tức là chỉ quan tâm đến tương tác Coulomb giữa điện tử với lỗ trống và đã bỏ qua tương tác điện tử với phonon. Trong khi đó, các hệ điện tử thấp chiều lại dễ bị biến dạng cấu trúc do tương tác điện tử với phonon. Điều đó được thể hiện rõ trong các kết quả nghiên cứu gần đây về trạng thái EI trên một số vật liệu bán kim loại, như Ta_2NiSe_5 , $1T\text{-TiSe}_2$, ... (Di Salvo và nkk, 1976; Kaneko và nkk, 2013; Monney và nkk, 2010; Nakano và nkk, 2018). Như vậy, ảnh hưởng của của phonon trong việc hình thành trạng thái EI trong các vật liệu trên là rất quan trọng. Do đó, để khảo sát trạng thái EI trong vật liệu bán kim loại, chúng tôi quan tâm tới mô hình điện tử hai chiều hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon.

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của mức độ linh động của điện tử lên sự hình thành trạng thái EI trong mô hình hai chiều hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon. Trong phần 2 của bài báo, chúng tôi trình bày mô hình hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon, và áp dụng gần đúng Hartree-Fock, là một trong số những phương pháp gần đúng tiêu biểu của lý thuyết trường trung bình, để rút ra hệ phương trình tự hợp cho tham số trật tự của trạng thái điện môi exciton. Phần 3 trình bày các kết quả tính số và thảo luận. Các kết luận của bài báo được trình bày trong phần 4.

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthihau@humg.edu.vn

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Trong không gian xung lượng, Hamiltonian của mô hình hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon được viết dưới dạng sau:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{e-ph} \quad (1)$$

trong đó: H_e mô tả thành phần không tương tác của hệ điện tử c trên dải dẫn và điện tử f trên dải hóa trị, có dạng:

$$H_e = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}}) \quad (2)$$

với: $c_{\mathbf{k}}^\dagger (c_{\mathbf{k}})$ và $f_{\mathbf{k}}^\dagger (f_{\mathbf{k}})$ tương ứng là các toán tử sinh (hủy) của các điện tử c và điện tử f mang xung lượng \mathbf{k} . Ghép cặp điện tử $c-f$ tương đương với một trạng thái exciton của điện tử trên dải dẫn và lỗ trống trên dải hóa trị. Trong gần đúng liên kết chặt, các năng lượng kích thích điện tử c và f được cho bởi:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c,f} = \varepsilon^{c,f} - t^{c,f} \gamma_{\mathbf{k}} - \mu \quad (3)$$

với: $\varepsilon^{c,f}$ là năng lượng trên một nút của điện tử c và điện tử f , $t^{c,f}$ là tích phân nhảy nút tương ứng của điện tử c và điện tử f , thể hiện độ linh động của các điện tử c, f ; $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y)$ là bước nhảy trong mạng tinh thể hai chiều và μ là thế hóa học.

H_{ph} mô tả hệ phonon không tương tác với năng lượng không tán sắc ω_0 :

$$H_{ph} = \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} \quad (4)$$

trong đó: $b_{\mathbf{q}}^\dagger (b_{\mathbf{q}})$ là các toán tử sinh (hủy) phonon có xung lượng \mathbf{q} .

Số hạng cuối cùng trong phương trình (1) mô tả tương tác của hệ điện tử và phonon:

$$H_{e-ph} = \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}) + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}}^\dagger + b_{-\mathbf{q}})] \quad (5)$$

với: g là hằng số tương tác điện tử - phonon và N là số nút mạng tinh thể.

Ở đây, chúng tôi giả thiết tại nhiệt độ đủ thấp, các cặp liên kết với xung lượng hữu hạn $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ có thể ngưng tụ. Điều này được thể hiện bởi giá trị khác không của $\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle$. Đại lượng này được gọi là tham số trật tự trạng thái EI, bởi nó biểu thị sự lai hóa giữa các điện tử c và điện tử f .

Tiếp theo, chúng tôi áp dụng lý thuyết trường trung bình để giải Hamiltonian (1). Để làm được điều đó, chúng tôi giới thiệu toán tử thăng giáng $\delta A = A - \langle A \rangle$ và viết lại toán tử tương tác điện tử - phonon dưới dạng như sau:

$$\begin{aligned} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}) &= \delta(c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}}) \delta(b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}) - \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle \langle b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}} \rangle \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}} \\ &\quad + [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \langle b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}} \rangle + \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}})] \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}} \end{aligned} \quad (6)$$

Thay (6) vào (1), đồng thời thêm vào các trường Λ và h đặc trưng cho sự phá vỡ đối xứng tự phát:

$$\Lambda = \frac{g}{\sqrt{N}} \langle b_{-\mathbf{Q}}^\dagger + b_{-\mathbf{Q}} \rangle \quad (7)$$

$$h = \frac{g}{N} \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) \quad (8)$$

Giả thiết sự thăng giáng là nhỏ, chúng tôi thu được Hamiltonian Hartree-Fock H_{HF} gồm phần điện tử và phần phonon như sau:

$$H_{HF} = \sum_{\mathbf{k}} (\varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}}) + \Lambda \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}) + \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^\dagger b_{\mathbf{q}} + \sqrt{N} h (b_{-\mathbf{Q}}^\dagger + b_{-\mathbf{Q}}) \quad (9)$$

Phần điện tử được chéo hóa bằng phép biến đổi Bogoliubov với việc định nghĩa các toán tử giả hạt fermion như sau:

$$C_{\mathbf{ak}}^\dagger = \xi_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger + \eta_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\dagger \quad (10)$$

$$C_{\mathbf{bk}}^\dagger = \xi_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}}^\dagger - \eta_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger \quad (11)$$

với các hệ số $\xi_{\mathbf{k}}$ và $\eta_{\mathbf{k}}$ được chọn sao cho thỏa mãn: $\xi_{\mathbf{k}}^2 + \eta_{\mathbf{k}}^2 = 1$

Phần phonon cũng được chéo hóa nhờ định nghĩa toán tử phonon mới:

$$B_{\mathbf{q}}^\dagger = b_{\mathbf{q}}^\dagger + \sqrt{N} \frac{h}{\omega_0} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{Q}} \quad (12)$$

Hamiltonian trong phương trình (9) sau khi được chéo hóa hoàn toàn có dạng:

$$H_{dia} = \sum_{\mathbf{k}} (E_{\mathbf{k}}^a C_{\mathbf{a}\mathbf{k}}^\dagger C_{\mathbf{a}\mathbf{k}} + E_{\mathbf{k}}^b C_{\mathbf{b}\mathbf{k}}^\dagger C_{\mathbf{b}\mathbf{k}}) + \omega_0 \sum_{\mathbf{q}} B_{\mathbf{q}}^\dagger B_{\mathbf{q}} \quad (13)$$

trong đó, các năng lượng giả hạt điện tử được cho bởi:

$$E_{\mathbf{k}}^{a/b} = \frac{1}{2} \left[(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c) \mp \text{sgn}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c) W_{\mathbf{k}} \right] \quad (14)$$

với:

$$W_{\mathbf{k}} = \sqrt{(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)^2 + 4|\Lambda|^2} \quad (15)$$

Dạng chéo hóa của Hamiltonian trong phương trình (13) cho phép chúng ta xác định được tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton:

$$d_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle = -\Lambda \left[n_F(E_{\mathbf{k}}^a) - n_F(E_{\mathbf{k}}^b) \right] \frac{\text{sgn}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)}{W_{\mathbf{k}}} \quad (16)$$

với $n_F(\varepsilon) = (e^{\beta\varepsilon} - 1)^{-1}$ là hàm phân bố Fermi-Dirac, trong đó $\beta = 1/T$ là nghịch đảo của nhiệt độ.

Từ đây ta có thể xác định được:

$$d = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (d_{\mathbf{k}} + d_{\mathbf{k}}^*) \quad (17)$$

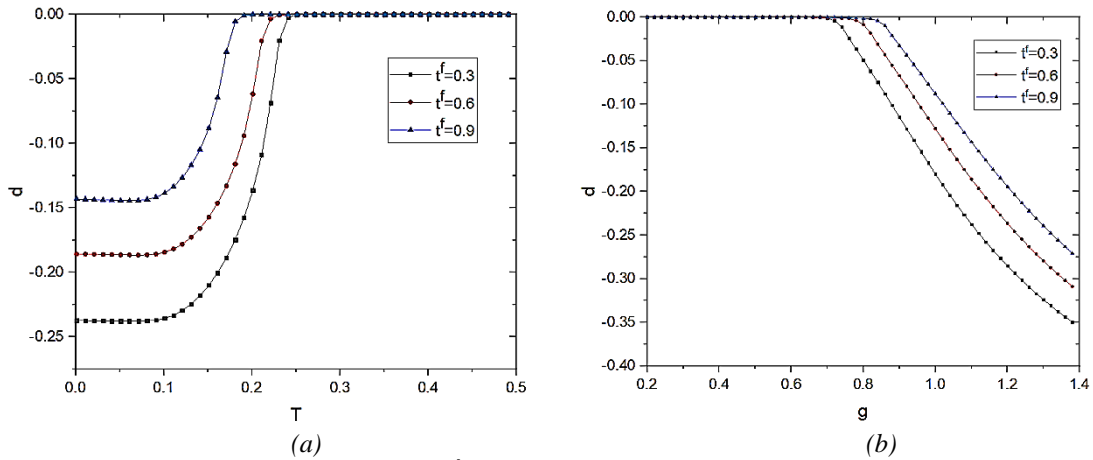
Đại lượng này có chứa số hạng lai hóa nên cũng được gọi là tham số trật tự trạng thái EI. Tham số trật tự khác không thể hiện hệ tồn tại trong trạng thái EI.

3. Kết quả và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả tính số để thảo luận ảnh hưởng của độ linh động của điện tử f lên trạng thái EI trong mô hình hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon. Từ một số giá trị cho trước của $\langle b_{\mathbf{Q}}^\dagger \rangle$ và $d_{\mathbf{k}}$, chúng tôi giải các phương trình tự hợp (7) và (14) – (17). Khi tham số trật tự d khác không, hệ tồn tại ở trạng thái EI và ngược lại, khi tham số trật tự bằng không, hệ tồn tại trong trạng thái plasma của điện tử và lỗ trống hoặc trạng thái bán kim loại.

Chúng tôi xét hệ hai chiều gồm $N = 100 \times 100$ nút mạng, và thực hiện tính số trong hệ đơn vị tự nhiên với $\hbar = c = k_B = 1$. Không mất tính tổng quát, chúng tôi chọn $t^c = 1$ là đơn vị của năng lượng, còn t^f luôn được chọn sao cho $t^f < t^c$ tức dải dẫn c rộng hơn dải hóa trị f thể hiện điện tử c linh động hơn điện tử f . Chúng tôi cố định $\omega_0 = 2.5$ và $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 1$ với sự xen phủ mạnh của hai dải năng lượng thể hiện hệ bán kim loại, còn thế hóa học μ được thay đổi để thỏa mãn điều kiện tổng mật độ điện tử c và điện tử f : $n^c + n^f = 1$ trong trạng thái lấp đầy một nửa.

Trước tiên, chúng tôi khảo sát sự hình thành trạng thái EI phụ thuộc vào nhiệt độ và hằng số tương tác điện tử - phonon ứng với một vài giá trị khác nhau của tích phân nhảy nút t^f (Hình 1).



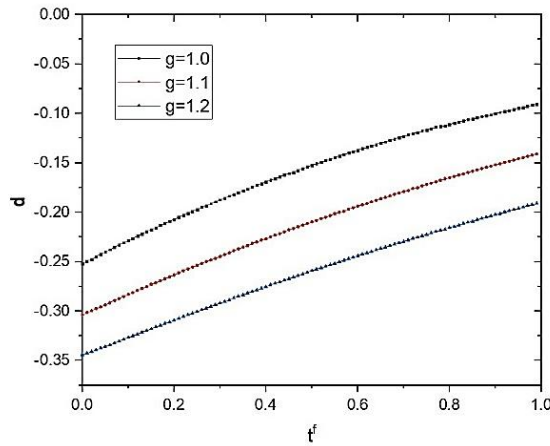
Hình 1. Tham số trật tự d phụ thuộc vào nhiệt độ (a) và hằng số tương tác điện tử - phonon; (b) ứng với một vài giá trị của t^f

Trên Hình 1a, chúng tôi biểu thị sự phụ thuộc của tham số trật tự d vào nhiệt độ ứng với một vài giá trị

của t^f khi cố định hằng số tương tác điện tử - phonon $g = 1.1$. Giản đồ cho thấy đối với một giá trị xác định của t^f thì tham số trật tự chỉ khác không khi nhiệt độ nhỏ hơn giá trị nhiệt độ tới hạn T_c . Chẳng hạn như, ứng với $t^f = 0.3$ thì giá trị nhiệt độ tới hạn $T_c \approx 0.25$. Ở đây, chúng tôi đã chọn $t^c = 1$ là đơn vị của năng lượng trong tính số nên giá trị nhiệt độ T_c này được tính theo đơn vị t^c . Giá trị của tham số trật tự giảm khi nhiệt độ tăng và bằng 0 ở nhiệt độ tới hạn T_c nên T_c được gọi là nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI. Giá trị tới hạn T_c giảm khi tăng t^f . Khi $T \leq T_c$, tham số trật tự khác không thể hiện hệ ở trạng thái EI. Trong miền nhiệt độ thấp, d gần như không đổi, hay nói cách khác hệ ổn định ở trạng thái EI khi nhiệt độ thấp. Ngược lại, khi $T > T_c$ năng lượng nhiệt lớn làm phá hủy liên kết cặp điện tử $c-f$ nên hệ chuyển sang trạng thái plasma của điện tử. Sự phụ thuộc nhiệt độ của tham số trật tự d trong Hình 1a hoàn toàn phù hợp với các quan sát thực nghiệm gần đây trên vật liệu 1T-TiSe₂ (Monney và nnk, 2010). Thật vậy, trong vật liệu này, dữ liệu thực nghiệm cho thấy đáng chú ý sự phụ thuộc nhiệt độ của tham số trật tự có dạng tương tự như tham số trật tự BCS của siêu dẫn. Chính vì vậy, trạng thái EI trong vật liệu bán kim loại thường được quan sát thấy có dạng tương tự như trạng thái ngưng tụ của các cặp Cooper trong lý thuyết BCS. Từ các kết quả thu được ở Hình 1a, chúng tôi tiếp tục khảo sát sự phụ thuộc của tham số trật tự vào hằng số tương tác điện tử - phonon g tại nhiệt độ $T = 0$ trên Hình 1b. Hình 1b cho thấy đối với một giá trị xác định của t^f thì tham số trật tự tăng khi hằng số tương tác điện tử - phonon tăng. Tham số trật tự khác không khi hằng số tương tác điện tử - phonon lớn hơn một giá trị tới hạn g_c . Ví dụ, ứng với giá trị của $t^f = 0.3$ thì giá trị tới hạn của hằng số tương tác điện tử - phonon $g_c \approx 0.68$. Khi tăng t^f thì giá trị của g_c cũng tăng theo. Khi $g < g_c$ thì tham số trật tự bằng 0, khi đó hệ tồn tại trong trạng thái bán kim loại.

Các kết quả trên Hình 1 cho thấy, ứng với một giá trị xác định của $t^f < t^c$ hệ luôn tồn tại trong trạng thái EI khi $T \leq T_c$ và $g \geq g_c$. Khi nhiệt độ cao hoặc hằng số tương tác điện tử - phonon không đủ lớn ($g < g_c$) thì không thể thiết lập trạng thái liên kết điện tử $c-f$ hình thành exciton, do vậy trạng thái EI không tồn tại. Khi tăng t^f , cả Hình 1a và 1b đều cho thấy tham số trật tự giảm. Điều này khẳng định, nếu điện tử f càng linh động thì càng làm giảm khả năng kết cặp điện tử $c-f$ hình thành exciton, trạng thái EI vì vậy bị suy yếu.

Để thấy rõ hơn ảnh hưởng của mức độ linh động của điện tử f tới trạng thái EI, chúng tôi tiếp tục khảo sát sự phụ thuộc của tham số trật tự d vào t^f ứng với một vài giá trị khác nhau của hằng số tương tác điện tử - phonon tại nhiệt độ không (Hình 2).



Hình 2. Tham số trật tự d phụ thuộc vào t^f ứng với một vài giá trị của hằng số tương tác điện tử - phonon g

Hình 2 cho thấy tham số trật tự khác không trong toàn miền giới hạn của t^f . Ứng với một giá trị xác định đủ lớn của hằng số tương tác điện tử phonon, tham số trật tự giảm khi t^f tăng. Khi g tăng thì giá trị của tham số trật tự cũng tăng theo. Như vậy độ linh động của điện tử f rõ ràng cũng ảnh hưởng tới sự tồn tại trạng thái EI trong hệ. Nếu điện tử c càng linh động hơn điện tử f thì càng tăng khả năng ghép cặp của điện tử $c-f$ hình thành exciton và do đó tham số trật tự càng lớn. Giản đồ được biểu thị ở Hình 2 hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được ở Hình 1.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã áp dụng gần đúng Hartree-Fock để khảo sát ảnh hưởng của mức độ linh

động của điện tử lên trạng thái EI trong vật liệu bán kim loại thông qua mô hình hai dải năng lượng có xét đến tương tác điện tử - phonon. Các kết quả tính toán giải tích thu được hệ phương trình xác định tham số trật tự trạng thái EI. Từ các kết quả tính toán giải tích, chúng tôi đã thiết lập chương trình tính số để khảo sát sự phụ thuộc của tham số trật tự trạng thái EI vào nhiệt độ, hằng số tương tác điện tử - phonon khi thay đổi tích phân nhảy nút của điện tử f . Các kết quả tính số cho thấy các exciton trong hệ ngưng tụ khi nhiệt độ đủ thấp và hằng số tương tác điện tử - phonon có giá trị đủ lớn. Ở nhiệt độ thấp, ứng với một giá trị xác định của t^f , khi hằng số tương tác điện tử - phonon đủ lớn ($g \geq g_c$), hệ ổn định trong trạng thái EI. Khi hằng số tương tác điện tử - phonon không đủ lớn ($g < g_c$), không thể thiết lập trạng thái liên kết điện tử c - f hình thành exciton, do vậy hệ tồn tại trong trạng thái SM. Tăng nhiệt độ làm phá hủy trạng thái kết cặp điện tử c - f , trạng thái EI do vậy bị suy yếu được thể hiện bởi sự giảm giá trị của tham số trật tự. Khi nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ tới hạn T_c , hệ chuyển sang trạng thái plasma của điện tử. Khi t^f càng lớn, tức điện tử f càng linh động thì nhiệt độ chuyển pha trạng thái EI và tham số trật tự trạng thái EI càng giảm, thể hiện trạng thái EI bị suy yếu. Những nghiên cứu kỹ lưỡng hơn về vai trò của độ linh động của điện tử lên trạng thái EI trong ảnh hưởng của cả tương tác Coulomb và tương tác điện tử - phonon sẽ được chúng tôi thực hiện trong tương lai.

Tài liệu tham khảo

- F. X. Bronold and H. Fehske, 2006. Possibility of an excitonic insulator at the semiconductor-semimetal transition. *Phys. Rev. B*, 74: 165107.
- H. Cercellier et al, 2007. Evidence for an excitonic insulator phase in 1T-TiSe₂. *Phys. Rev. Lett*, 99: 146403.
- B. Debnath, Y. Barlas, D. Wickramaratne, M. R. Neupane, and R. K. Lake, 2017. Exciton condensate in bilayer transition metal dichalcogenides: strong coupling regime. *Phys. Rev. B*, 96: 174504.
- K. Domon, T. Yamada, and Y. Ono, 2018. Excitonic phase diagram of the quasi-one-dimensional three-chain Hubbard model for semiconducting and semimetallic Ta₂NiSe₅. *J. Phys. Soc. Jpn*, 87: 054701.
- F. J. Di Salvo, D. E. Moncton, and J. V. Waszczak, 1976. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe₂. *Phys. Rev. B*, 14: 4321.
- M. Förg, L. Colombier, R. K. Patel, J. Lindlau, A. D. Mohite, H. Yamaguchi, D. Hunger, A. Högele, 2019. Cavity-control of bright and dark interlayer excitons in van der Waals heterostructures. *Nat. Commun*, 10: 3697.
- K. Hamada, T. Kaneko, S. Miyakoshi, and Y. Ohta, 2017. Excitonic insulator state of the extended Falicov-Kimball model in the cluster dynamical impurity approximation. *J. Phys. Soc. Jpn*, 86: 074709.
- D. Ihle, M. Pfafferoth, E. Burovski, F. X. Bronold, and H. Fehske, 2008. Bound state formation and nature of the excitonic insulator phase in the extended Falicov-Kimball model. *Phys. Rev. B*, 78: 193103.
- T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, and Y. Ohta, 2013. Orthorhombic-tomonoclinic phase transition of Ta₂NiSe₅ induced by the Bose-Einstein condensation of excitons. *Phys. Rev. B*, 87: 035121.
- F. Katsch, M. Selig, A. Knorr, 2020. Exciton-Scattering-Induced Dephasing in Two-Dimensional Semiconductors. *Phys. Rev. Lett*, 124: 257402.
- A. Kogar, M. S. Rak, S. Vig, A. A. Husain, F. Flicker, Y. I. Joe, L. Venema, G. J. MacDougall, T. C. Chiang, E. Fradkin, J. van Wezel, and P. Abbamonte, 2017. Signatures of exciton condensation in a transition metal dichalcogenide. *Science*, 358: 1314-1317.
- Y. F. Lu et al, 2017. Zero-gap semiconductor to excitonic insulator transition in Ta₂NiSe₅. *Nat. Commun*, 8: 14408.
- C. Monney, E. F. Schwier, M. G. Garnier, N. Mariotti, C. Didiot, H. Cercellier, J. Marcus, H. Berger, A. N. Titov, H. Beck, and P. Aebi, 2010. Probing the exciton condensate phase in 1T-TiSe₂ with photoemission. *New J. Phys*, 12: 125019.
- C. Monney et al, 2010. Probing the exciton condensate phase in 1T-TiSe₂ with photoemission. *New J. Phys*, 12: 125019.
- C. Monney, E. F. Schwier, M. G. Garnier, N. Mariotti, C. Didiot, H. Beck, P. Aebi, C. Cercellier, J. Marcus, C. Battaglia, H. Berger, and A. N. Titov, 2010. Temperature-dependent photoemission on 1T-TiSe₂: Interpretation within the exciton condensate phase model. *Phys. Rev. B*, 81: 155104.
- N. F. Mott, 1961. The transition to the metallic state. *Philos. Mag*, 6: 287-309.
- A. Nakano, T. Hasegawa, S. Tamura, N. Katayama, S. Tsutsui, H. Sawa, 2018. Electron-Phonon Coupling Mode in Excitonic Insulator. *Phys. Rev. B*, 98: 045139.
- N. V. Phan, H. Fehske, and K. W. Becker, 2011. Excitonic resonances in the 2D extended Falicov-Kimball model. *Europhys. Lett*, 95: 17006.

K. Seki, Y. Wakisaka, T. Kaneko, T. Toriyama, T. Konishi, T. Sudayama, N. L. Saini, M. Arita, H. Namatame, M. Taniguchi, N. Katayama, M. Nohara, H. Takagi, T. Mizokawa, Y. Ohta, 2014. Excitonic Bose-Einstein condensation in Ta₂NiSe₅ above room temperature. *Phys. Rev. B*, 90: 155116.

G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, and B. Urbaszek, 2018. Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides. *Rev. Mod. Phys.*, 90: 021001.

Y. Wakisaka et al, 2009. Excitonic insulator state in Ta₂NiSe₅ probed by photoemission spectroscopy. *Phys.Rev. Lett*, 103: 026402.

B. Zenker, D. Ihle, F. X. Bronold, and H. Fehske, 2010. On the existence of the excitonic insulator phase in the extended Falicov-Kimball model: a SO(2)invariant slave-boson approach. *Phys. Rev. B*, 81: 115122.

ABSTRACT

Influence of the electronic mobility on the excitonic insulator state in semimetal materials

Do Thi Hong Hai¹, Nguyen Thi Hau^{1,*}

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

In this paper, we investigate effects of the electronic mobility on the excitonic insulator state in semimetal materials through the two-band model in the presence of electron – phonon interaction. We have delived a set of self-consistent equations determining the order parameter of the excitonic insulator state by applying the Hartree-Fock approximation. Our numerical results confirm the role of the f-electron mobility in the formation of the excitonic insulator state at sufficiently low temperature when the electron-phonon interaction is large enough.

Keywords: Hartree-Fock approximation; semimetal; the two-band model in the presence of electron-phonon interaction; excitonic insulator

Quá trình sinh Higgs và U-hạt véc tơ từ va chạm $\mu^+ \mu^-$ trong mô hình Randall-Sundrum khi chùm μ^+, μ^- phân cực

Nguyễn Thị Hậu^{1,*}, Đào Thị Lê Thủy²
¹ Trường Đại học Mỏ - Địa chất
² Trường Đại học Sư phạm Hà nội

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu quá trình tán xạ $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$ trong mô hình Randall-Sundrum khi chùm μ^+, μ^- phân cực. Sử dụng lý thuyết trường lượng tử với sự hỗ trợ của quy tắc Feynman để tính bình phương biên độ tán xạ theo các kênh s, t và u khi chùm μ^+, μ^- phân cực, sau đó dùng phần mềm mathematica để tính số và vẽ đồ thị. Các kết quả chỉ ra rằng, khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải thì tiết diện tán xạ thu được là lớn nhất theo kênh s. Theo các kênh t và u, khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải hoặc phân cực ngược nhau thì tiết diện tán xạ thu được nhỏ hơn rất nhiều so với kênh s. Do đó, đóng góp của U-hạt véc tơ khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải là lớn nhất. Hướng có lợi để thu được Higgs boson và U-hạt véc tơ là các chùm muon tới phải cùng chiều hoặc ngược chiều với nhau.

Từ khóa: Randall-Sundrum; U-hạt, muon; tiết diện tán xạ; phân cực.

1. Đặt vấn đề

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học rất quan tâm tới việc tìm ra các hạt mới trên các máy gia tốc năng lượng cao như LHC (Large Hadron Collider) và CLIC (The Compact Linear Collider). U-hạt là một trong những ứng cử viên của các hạt mới và các dữ liệu thực nghiệm về U-hạt đã mang lại nhiều kỳ vọng cho việc chứng minh sự tồn tại của U-hạt (The CMS Collaboration, 2015; The CMS Collaboration, 2016; The CMS Collaboration, 2017; The CMS Collaboration, 2018). U-hạt được Howard Georgi đề xuất năm 2007 (Georgi, 2007; Georgi, 2007) dựa trên lý thuyết hiệu dụng. Lý thuyết U – hạt là lý thuyết năng lượng cao chứa cả các trường của mô hình chuẩn và các trường Banks – Zaks, các trường có tính chất bất biến tỉ lệ ở vùng hồng ngoại. Hai trường này tương tác với nhau thông qua việc trao đổi các hạt có khối lượng lớn M_U . U-hạt được chia làm ba loại là U-hạt vô hướng (spin = 0), U-hạt véc tơ (spin = 1) và U-hạt ten xơ (spin = 2).

Nhóm nghiên cứu của chúng tôi đã có một số kết quả nghiên cứu về U-hạt vô hướng và U-hạt véc tơ (Le Nhu Thuc và Dao Thi Le Thuy, 2020; Nguyen Thi Hau và Dao Thi Le Thuy, 2018; Nguyen Thi Hau và nnk, 2018; Nguyen Thi Hau và Dao Thi Le Thuy, 2019; Nguyen Thi Hau và Dao Thi Le Thuy, 2019). Cụ thể, trong bài báo “Higg and vector unparticle production via $\mu^+ \mu^-$ collision in the Radall-Sundrum model” (Nguyen Thi Hau và Dao Thi Le Thuy, 2019) chúng tôi đã đánh giá ảnh hưởng của U-hạt véc tơ từ va chạm $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$ trong mô hình Randall-Sundrum, tuy nhiên chưa tính tới trường hợp chùm μ^+, μ^- phân cực. Vì vậy, trong bài báo này chúng tôi tiếp tục khảo sát tiết diện tán xạ theo góc tán xạ và năng lượng khối tâm trong trường hợp chùm μ^+, μ^- phân cực, từ đó đánh giá ảnh hưởng của U-hạt véc tơ trong va chạm $\mu^+ \mu^-$ khi chùm μ^+, μ^- phân cực. Các kết quả tính toán về tiết diện tán xạ sẽ là cơ sở để so sánh giữa lý thuyết và thực nghiệm.

Cấu trúc bài báo được chia làm 4 phần, ngoài phần giới thiệu, chúng tôi sẽ trình bày cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu trong phần 2 của bài báo. Các kết quả tính số và thảo luận sẽ trình bày trong phần 3, cuối cùng là các kết luận được trình bày trong phần 4.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Trong vật lý U-hạt, tương tác của U-hạt véc tơ (U^μ) với các hạt muon (μ^-, μ^+) được biểu diễn bằng giản đồ Feynman trên Hình 1.

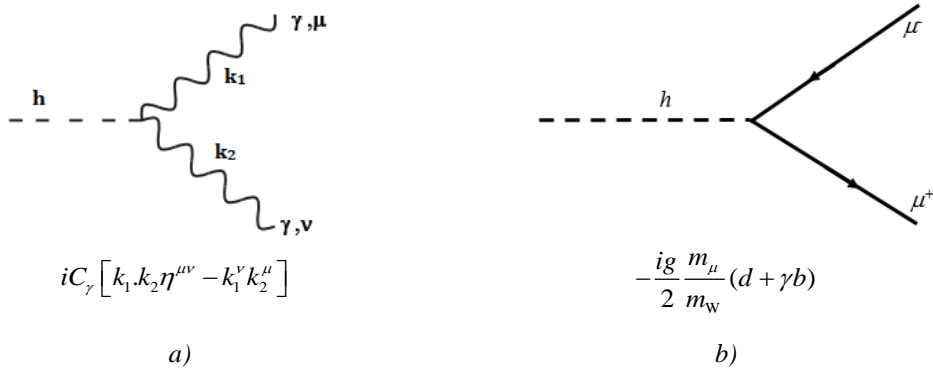
* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthihau@humg.edu.vn



Hình 1. Quy tắc Feynman cho tương tác của U-hạt véc tơ với các muon (Cheung và nnk, 2007) với: λ_1 là hằng số tương tác hiệu dụng tương ứng với toán tử của U-hạt véc tơ, Λ_U là thang năng lượng và d_U là thứ nguyên tỉ lệ của toán tử U-hạt.

Trong mô hình Randall-Sundrum (Randall and Sundrum, 1999), tương tác của Higgs boson (h) với các photon (γ) và các muon (μ^-, μ^+) (Dominici và nnk, 2003) được biểu diễn trên Hình 2.



Hình 2. Quy tắc Feynman cho tương tác của Higgs boson với các photon có xung lượng k_1, k_2 (a) và các muon (b) (Dominici và nnk, 2003).

Với: C_γ là hệ số tương tác của Higgs boson với các hạt photon, m_μ và m_W lần lượt là khối lượng của muon và boson W, d và b là các tham số trộn trạng thái, g là hằng số tương tác của nhóm SU(2) và γ là tham số trộn trong mô hình Randall-Sundrum.

Dựa theo lí thuyết hiệu dụng, chúng tôi đề xuất tương tác của Higgs boson (h) với các U-hạt véc tơ (U^μ) theo giản đồ Feynman trong Hình 3, trong đó C_U là hệ số tương tác giữa Higgs boson với các U-hạt véc tơ, hệ số C_U đã được chúng tôi đánh giá thông qua tán xạ $e^+ e^-$ (Nguyễn Thị Hậu và Lê Như Thực, 2018).

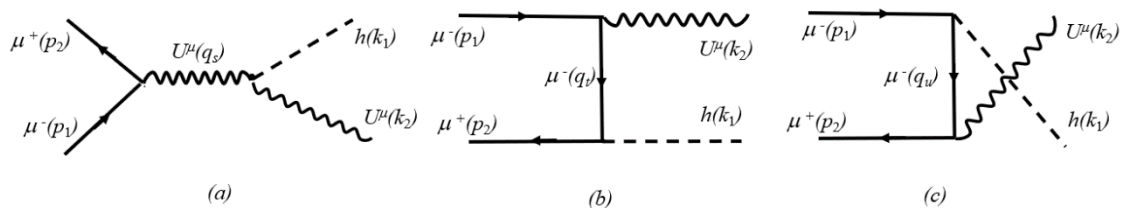


Hình 3. Quy tắc Feynman cho tương tác của Higgs boson với các U-hạt véc tơ có xung lượng k_1, k_2

Quá trình sinh Higgs và U-hạt véc tơ từ va chạm $\mu^+ \mu^-$ được biểu diễn dưới dạng:

$$\mu^-(p_1) + \mu^+(p_2) \rightarrow h(k_1) + U^\mu(k_2) \quad (1)$$

trong đó: p_1, p_2 là xung lượng của các hạt tham gia, k_1, k_2 là xung lượng của các hạt tạo thành. Quá trình này được mô tả bởi các giản đồ Feynman sau:



Hình 4. Giản đồ Feynman cho quá trình tán xạ $\mu^+ \mu^- \rightarrow h U^\mu$ theo kênh s (a), kênh t (b) và kênh u (c)

Trong Hình 4a U-hạt véc tơ đóng vai trò là hạt truyền tương tác với xung lượng q_s , còn trong Hình 4b và 4c thì hạt muon lại đóng vai trò là hạt truyền tương tác với xung lượng lần lượt là q_t và q_u . Áp dụng quy tắc Feynman cho các giản đồ trên Hình 4, chúng tôi thu được các yếu tố ma trận theo các kênh s, t, u như sau:

$$M_s = -\frac{i\lambda_1 A_{du}}{\Lambda_u^{du-1} 2\sin(du\pi)} (-q_s^2)^{du-2} C_U \bar{v}(p_2) \gamma^\mu (1+\gamma^5) u(p_1) \pi_{\mu\nu} (q_s k_2 \cdot g^{\nu\alpha} - q_s^\alpha k_2^\nu) \varepsilon_\alpha^*(k_2). \quad (2)$$

$$M_t = \frac{\lambda_1}{\Lambda_u^{du-1}} \frac{gm_\mu(d+\gamma b)}{2m_w(q_t^2 - m_\mu^2)} \bar{v}(p_2) (\hat{q}_t + m_\mu) \varepsilon_\mu^*(k_2) \gamma^\mu (1+\gamma^5) u(p_1) \quad (3)$$

$$M_u = \frac{\lambda_1}{\Lambda_u^{du-1}} \frac{gm_\mu(d+\gamma b)}{2m_w(q_u^2 - m_\mu^2)} \bar{v}(p_2) \gamma^\mu (1+\gamma^5) \varepsilon_\mu^*(k_2) (\hat{q}_u + m_\mu) u(p_1) \quad (4)$$

với: $q_s = p_1 + p_2 = k_1 + k_2$; $q_t = p_1 - k_1 = k_2 - p_2$; $q_u = k_1 - p_2 = p_1 - k_2$; $\pi_{\mu\nu} = \left(-g_{\mu\nu} + \frac{q_{s\mu} q_{s\nu}}{q_s^2} \right)$; A_{du} là hệ

số tái chuẩn hóa trong vật lí U-hạt.

Khi chùm μ^+ , μ^- phân cực, chúng tôi thay $v(p_2)$ bằng $v_L(p_2)$ hoặc $v_R(p_2)$ và thay $u(p_1)$ bằng $u_L(p_1)$ hoặc $u_R(p_1)$, trong đó:

$$\begin{cases} u_L(p_1) = \frac{1-\gamma_5}{2} u(p_1), \\ u_R(p_1) = \frac{1+\gamma_5}{2} u(p_1), \\ \bar{v}_L(p_2) = \bar{v}(p_2) \frac{1+\gamma_5}{2}, \\ \bar{v}_R(p_2) = \bar{v}(p_2) \frac{1-\gamma_5}{2} \end{cases} \quad (5)$$

Từ đó chúng tôi tính được bình phương biên độ tán xạ khi chùm μ^+ , μ^- phân cực theo các kênh s, t và u như sau:

Khi chùm μ^+ , μ^- cùng phân cực phải:

$$\begin{aligned} |M_{sRR}|^2 &= -2Bs^2 \{ (q_s k_2)^2 [-2(p_1 p_2) + \frac{1}{q_s^2} (-2(p_2 q_s)(p_1 q_s) + (p_1 p_2) q_s^2)] \\ &+ q_s^2 [2(p_2 k_2)(p_1 k_2) - (p_1 p_2) k_2^2 + \frac{1}{q_s^4} (2(p_2 q_s)(p_1 q_s)(q_s k_2)^2 - (p_1 p_2) q_s^2 (q_s k_2)^2) \\ &- \frac{1}{q_s^2} (2(p_2 k_2)(p_1 q_s)(q_s k_2) + 2(p_1 k_2)(p_2 q_s)(q_s k_2) - 2(p_1 p_2)(q_s k_2)^2) \} \end{aligned} \quad (6)$$

$$|M_{uRR}|^2 = 16Bu^2 m_\mu^2 (p_2 p_1) \quad (7)$$

$$|M_{tRR}|^2 = 16Bt^2 m_\mu^2 (p_2 p_1) \quad (8)$$

Khi chùm μ^+ , μ^- phân cực trái – phải

$$|M_{tLR}|^2 = 16Bt^2 \{ 2(p_2 q_t)(p_1 q_t) - (p_1 p_2)(q_t q_t) \} \quad (9)$$

Khi chùm μ^+ , μ^- phân cực phải – trái

$$|M_{uRL}|^2 = 8Bu^2 \{ 2(p_2 q_u)(p_1 q_u) - (p_1 p_2)(q_u q_u) + m_e^2 (p_2 q_u) \} \quad (10)$$

trong đó Bs , Bt , Bu là các hệ số mà chúng tôi đặt lần lượt là:

$$Bs = \frac{i\lambda_1 A_{du}}{\Lambda_u^{du-1} 2\sin(du\pi)} (-q_s^2)^{du-2} C_U \quad (11)$$

$$Bt = \frac{\lambda_1 g m_\mu (d + \gamma b)}{\Lambda_u^{du-1} 2m_W (q_t^2 - m_\mu^2)} \quad (12)$$

$$Bu = \frac{\lambda_1 g m_\mu (d + \gamma b)}{\Lambda_u^{du-1} 2m_W (q_u^2 - m_\mu^2)} \quad (13)$$

và các thành phần còn lại bao gồm $|M_{sRL}|^2; |M_{tRL}|^2; |M_{sLR}|^2; |M_{uLR}|^2; |M_{sLL}|^2; |M_{tLL}|^2; |M_{uLL}|^2$ đều cho kết quả bằng 0.

Với các kết quả thu được từ các phương trình (6)-(10), chúng tôi thay vào biểu thức tính tiết diện tán xạ vi phân trong hệ quy chiếu khối tâm

$$\frac{d\sigma}{d\cos\theta} = \frac{1}{64\pi s} \frac{|\vec{k}_1|}{|\vec{p}_1|} |M|^2 \quad (14)$$

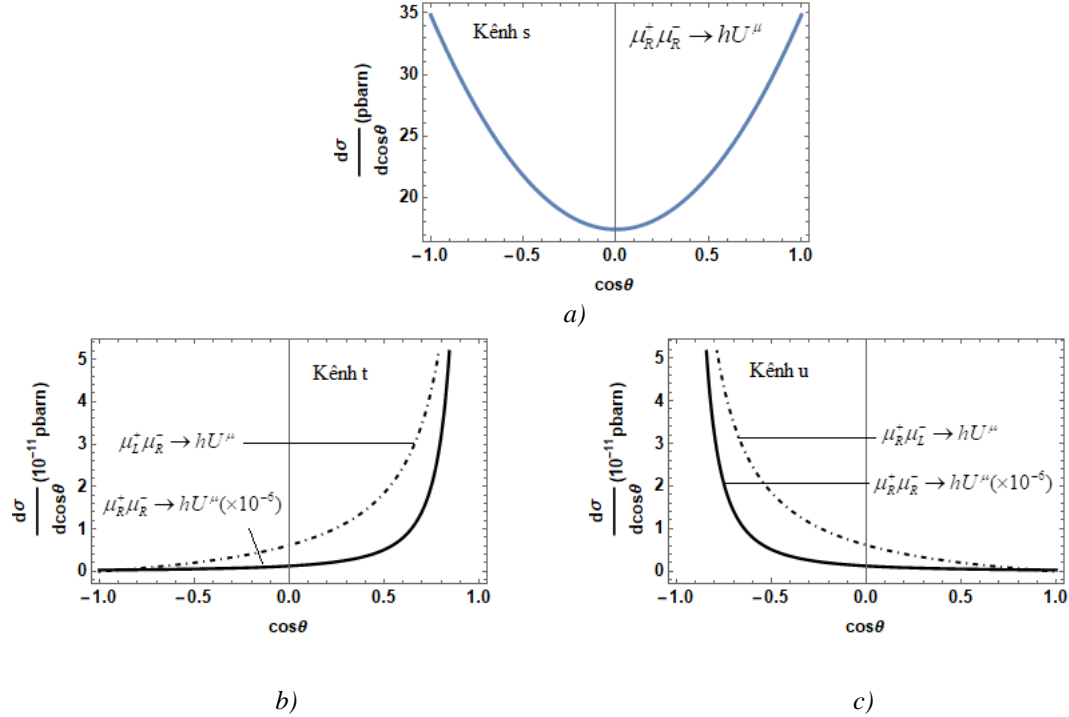
trong đó $s = (p_1 + p_2)^2$, \sqrt{s} là năng lượng khối tâm, $|M|^2$ là bình phương biên độ tán xạ và θ là góc hợp bởi hai véctơ xung lượng \vec{p}_1 và \vec{k}_1 . Từ đó chúng tôi tiến hành tính số và thảo luận về các kết quả thu được trong phần 3.

3. Kết quả tính số và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày các kết quả tính số sau khi khảo sát sự phụ thuộc của tiết diện tán xạ vi phân theo góc tán xạ và tiết diện tán xạ toàn phần theo năng lượng khối tâm khi chùm μ^+, μ^- phân cực trong quá trình tán xạ $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$.

Với bài báo trước, chúng tôi đã đánh giá được tiết diện tán xạ tăng nhanh nhất khi $1,8 < du < 2$ (Nguyen Thi Hau và Dao Thi Le Thuy, 2019). Do đó, trong bài báo này chúng tôi khảo sát tiết diện tán xạ tại $du = 1,99$ và cố định các thông số khác như sau: $C_U = C_\gamma$, $\lambda_1 = 1$, $\Lambda_U = 1000 \text{ GeV}$ và $\sqrt{s} = 500 \text{ GeV}$.

Trước tiên, chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc của tiết diện tán xạ vi phân (TDTXVP) theo $\cos\theta$ khi chùm μ^+, μ^- phân cực. Các kết quả được thể hiện trên Hình 5.

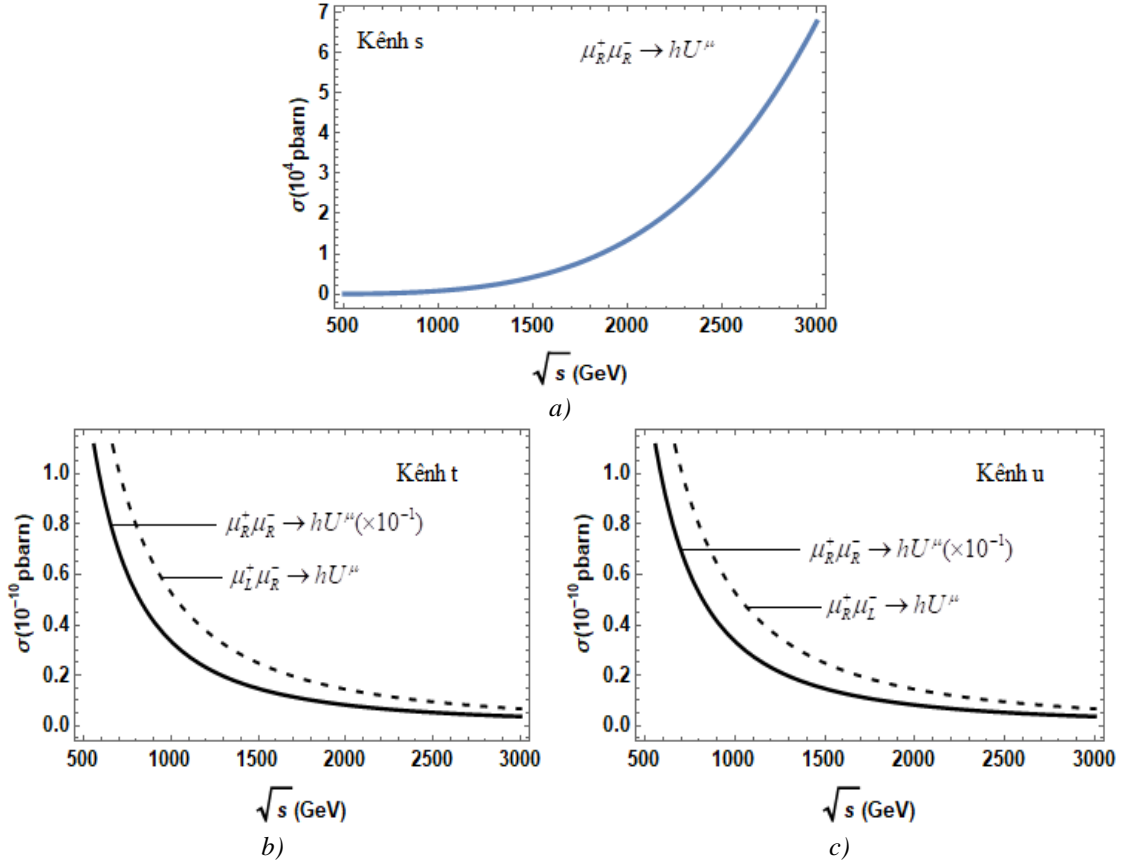


Hình 5. TDTXVP của quá trình tán xạ $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$ khi chùm μ^+, μ^- phân cực theo kênh s (a), kênh t (b) và kênh u (c)

Các kết quả trên Hình 5 cho thấy theo kênh s tiết diện tán xạ vi phân có giá trị lớn nhất khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải. Trên Hình 5a, TDTXVP lớn nhất khi $\cos\theta = \pm 1$ và nhỏ nhất khi $\cos\theta = 0$. Như vậy,

khi có sự phân cực của chùm μ^+, μ^- , hướng có lợi nhất để thu được Higgs boson và U-hạt véc tơ là chùm muon tới phải cùng chiều hoặc ngược chiều với nhau. Độ lớn của TDTXVP theo kênh u và kênh t nhỏ hơn rất nhiều so với kênh s khi chùm μ^+, μ^- phân cực.

Tiếp theo, chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc của tiết diện tán xạ toàn phần (TDTXTP) theo năng lượng khối tâm trong khoảng từ 500 GeV đến 3000 GeV khi chùm μ^+, μ^- phân cực, các kết quả được biểu diễn trên Hình 6.



Hình 6. TDTXTP của quá trình tán xạ $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$ khi chùm μ^+, μ^- phân cực theo kênh s (a), kênh t (b) và kênh u (c)

Từ các đồ thị trên Hình 6 chúng tôi thấy rằng, theo kênh s TDTXTP tăng theo chiều tăng của \sqrt{s} khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải. Theo kênh t và kênh u, TDTXTP giảm theo chiều tăng của \sqrt{s} khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải hoặc phân cực ngược nhau. TDTXTP theo kênh s có giá trị lớn hơn nhiều so với kênh u và kênh t. Như vậy, khi U-hạt véc tơ đóng vai trò là hạt truyền tương tác thì tiết diện tán xạ thu được là lớn nhất, do đó nó có đóng góp lớn nhất khi chùm μ^+, μ^- cùng phân cực phải. Khi các hạt muon đóng vai trò là hạt truyền tương tác thì TDTXTP thu được rất nhỏ.

4. Kết luận

Trong bài báo này, chúng tôi đã áp dụng các quy tắc Feynman và dùng phần mềm mathematica để khảo sát ảnh hưởng của U-hạt véc tơ từ va chạm $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$ trong mô hình Randall-Sundrum khi chùm μ^+, μ^- phân cực. Các kết quả tính toán giải tích thu được biểu thức bình phương biên độ tán xạ khi chùm μ^+, μ^- phân cực theo các kênh s, t và u. Sử dụng phần mềm mathematica để tính số, chúng tôi thu được các đồ thị khảo sát tiết diện tán xạ vi phân theo góc tán xạ và các đồ thị khảo sát tiết diện tán xạ toàn phần theo năng lượng khối tâm khi có sự phân cực của chùm μ^+, μ^- . Các kết quả chỉ ra rằng, hướng có lợi để thu được U-hạt véc tơ và Higgs boson là các chùm muon phải cùng hướng hoặc ngược hướng so với nhau. Khi U-hạt véc tơ đóng vai trò là hạt truyền tương tác thì tiết diện tán xạ thu được là lớn nhất, hay nói cách khác đóng góp của U-hạt là lớn nhất trong tán xạ $\mu^+ \mu^- \rightarrow hU^\mu$ khi chùm μ^+, μ^- phân cực.

Tài liệu tham khảo

- K. Cheung, W. Y. Keung and T. C. Yuan, 2007. Collider phenomenology of unparticle physics. *Phys. Rev. D* 76, 055003.
- D. Dominici, B. Grzadkowski, J. F. Gunion and M. Toharia, 2003. The scalar Sector of the Randall-Sundrum Model. *Nucl.Phys. B* 671, 243-292.
- H. Georgi, 2007. Unparticle Physics. *Phys. Rev. Lett.* 98: 221601.
- H. Georgi, 2007. Another Odd Thing About Unparticle Physics. *Phys. Lett. B* 650: 275-278.
- Le Nhu Thuc, Dao Thi Le Thuy, 2020. The Scalar Unparticle Production from the Collision Process in Unparticle Physics. *VNU J. Sci: Math – Phys*, Vol. 36, 7-12.
- Nguyen Thi Hau and Dao Thi Le Thuy, 2018. The process of $e^+e^- \rightarrow \mu^+\mu^-$ in the Randall-Sundrum model, supersymmetric model and unparticle physics. *Com. Phys*, Vol. 28, 29-40.
- Nguyen Thi Hau, Dao Thi Le Thuy, Le Nhu Thuc, 2018. Sự sinh U-hạt trong tán xạ e^+e^- khi chùm e^+, e^- phân cực. *Sci. J. HNMTU*, Vol. 24, 62-70.
- Nguyen Thi Hau and Dao Thi Le Thuy, 2019. Higgs and vector unparticle production via $\mu^+\mu^-$ collision in the Randall-Sundrum model. *VNU J. Sci: Math – Phys*, Vol. 35, 93-98.
- Nguyen Thi Hau and Dao Thi Le Thuy, 2019. The process $e^+e^- \rightarrow \phi U$ via vector unparticle exchange in the Randall-Sundrum model. *HNUE J. Sci: Na. Sci*, Vol. 64, 39-44.
- Nguyễn Thị Hậu, Lê Như Thục, 2018. Quá trình sinh Higgs và U-hạt từ tán xạ e^+e^- trong mô hình Randall-Sundrum, *Tạp chí NCKH và CN Quân sự, số đặc san tháng 4 năm 2018*, 210-214.
- L. Randall and R. Sundrum, 1999. Large Mass Hierarchy from a Small Extra Dimension. *Phys. Rev. Lett.* 83, 3370-3373.
- The CMS Collaboration, 2015. Search for dark matter, extra dimensions, and unparticles in monojet events in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 8\text{TeV}$. *Eur. Phys. J. C* 75, 235.
- The CMS Collaboration, 2016. Search for dark matter and unparticles produced in association with a Z boson in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 8\text{TeV}$. *Phys. Rev. D* 93, 052011.
- The CMS Collaboration, 2017. Search for dark matter and unparticles in events with a Z boson and missing transverse momentum in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 13\text{TeV}$. *J. High Energ. Phys.* 03: 061.
- The CMS Collaboration, 2018. Search for new physics in events with a leptonically decaying Z boson and a large transverse momentum imbalance in proton-proton collisions at $\sqrt{s} = 13\text{TeV}$. *Eur. Phys. J. C* 78, 291.

ABSTRACT

Higgs and vector unparticle production via $\mu^+\mu^-$ collision in the Randall-Sundrum model when μ^+, μ^- beams are polarized

Nguyen Thi Hau^{1,*}, Dao Thi Le Thuy²
¹ Hanoi University of Mining and Geology
² Hanoi National University of Education

In this paper, we study the Higgs boson and vector unparticle production via collision in the Randall-Sundrum model when beams are polarized. We have used quantum field theory and Feynman rules to calculate matrix elements square of the process with s, t, and u channels when the beams are polarized. After that, in order to assess the number and make the identification, a mathematica software will be used. The results indicate that when the beams are polarized right-right, the cross section reaches maximum value with s channel. When the beams are polarized right-right, right-left or left-right, the cross section of the t and u channels is much smaller than s one. Therefore, the contribution of vector unparticle is largest when the beams are polarized right-right. The advantageous directions to search for signs of Higgs boson and vector unparticle are the same or opposites directions to the initial muon beams.

Keywords: Randall-Sundrum, unparticle, muon, cross section, polarized.

Ảnh hưởng của phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon

Đỗ Thị Hồng Hải^{1,*}, Hồ Quỳnh Anh¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Trong bài báo này, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của phonon lên sự hình thành trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình hai chiều hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon. Bằng áp dụng lý thuyết trường trung bình, chúng tôi rút ra hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Giải hệ phương trình tự hợp bằng phương pháp tính số, chúng tôi thu được sự phụ thuộc của tham số trật tự vào các thông số của mô hình. Trên cơ sở kết quả tính số, chúng tôi thiết lập các giản đồ pha mô tả trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ. Kết quả khẳng định mối liên hệ mật thiết của tần số phonon và hằng số tương tác điện tử - phonon trong việc thiết lập trạng thái ngưng tụ exciton ở nhiệt độ thấp.

Từ khóa: ngưng tụ exciton; lý thuyết trường trung bình; mô hình hai dải năng lượng; tần số phonon; tương tác điện tử - phonon.

1. Đặt vấn đề

Exciton là giả hạt boson được tạo bởi lực hút tĩnh điện giữa điện tử và lỗ trống. Trạng thái ngưng tụ của exciton trong vật liệu bán kim loại, bán dẫn đã được tiên đoán về mặt lý thuyết từ những năm 60 của thế kỷ trước (Mott, 1961). Tuy nhiên cho đến nay, trạng thái này vẫn thu hút sự tập trung nghiên cứu không chỉ của các nhà vật lý mà của cả những nhà nghiên cứu công nghệ (Apinyan và Kopeć, 2019; Cam, 2019; Efimkin và nnk, 2020; Hamada và nnk, 2017; Lee và nnk, 2019). Với khối lượng hiệu dụng rất nhỏ (cỡ 1/10 khối lượng của điện tử tự do) nên exciton có thể ngưng tụ ở nhiệt độ cao hơn rất nhiều so với nhiệt độ tới hạn trạng thái ngưng tụ Bose-Einstein của các nguyên tử (Moskalenko và Snoko, 2000). Vì vậy, những hệ với trạng thái ngưng tụ exciton có khả năng mở ra tiềm năng ứng dụng rất lớn trong công nghệ hiện đại như công nghệ laser, công nghệ bán dẫn,... (Littlewood và nnk, 2004).

Về mặt lý thuyết, trạng thái ngưng tụ của exciton đã được nghiên cứu một cách kỹ lưỡng nhưng chủ yếu dựa trên những đặc tính hoàn toàn điện tử như dựa trên mô hình Falicov-Kimball mở rộng (EFKM), là mô hình Falicov – Kimball có tính tới nhảy nút của các điện tử trên mức f . Tuy nhiên, chỉ với mô hình EFKM, người ta đã không tính tới những ảnh hưởng của phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ. Trong khi đó, một số thí nghiệm gần đây trên vật liệu kim loại chuyển tiếp 1T-TiSe₂, đã cho thấy sự biến dạng mạng tinh thể là đáng kể và là cơ sở để hình thành trạng thái ngưng tụ của exciton (Di Salvo và nnk, 1976; Monney và nnk, 2010). Bên cạnh đó, trong vật liệu TmSe_{0,45}Te_{0,55}, tại áp suất thích hợp, một trạng thái liên kết của lỗ trống 4f ở điểm Γ và điện tử 5d tại điểm X có thể được tạo thành nhờ hỗ trợ của phonon dạng Γ -X (Wachter và nnk, 2004; Wachter, 2018). Hơn nữa, khi nghiên cứu trạng thái ngưng tụ của exciton trong kim loại chuyển tiếp Ta₂NiSe₅ bằng tính toán cấu trúc vùng và phân tích trường trung bình cho mô hình Hubbard ba dải với bậc tự do phonon, Kaneko và cộng sự đã khẳng định cấu trúc mạng tinh thể thay đổi từ dạng thoi sang dạng đơn tà (Kaneko và nnk, 2013). Rõ ràng, sự lệch mạng hay ảnh hưởng của phonon là rất quan trọng trong các loại vật liệu này, đặc biệt là trong việc hình thành trạng thái ngưng tụ exciton.

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu lý thuyết về sự hình thành trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình hai chiều hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon bằng lý thuyết trường trung bình. Trong đó, chúng tôi tập trung khảo sát ảnh hưởng của tần số phonon và hằng số tương tác điện tử - phonon trong việc thiết lập trạng thái ngưng tụ exciton trong mô hình ở trạng thái cơ bản, tức ở nhiệt độ không.

Bài báo được chia thành 4 phần. Trong đó, phần 2 chúng tôi giới thiệu mô hình hai chiều hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon. Trong phần này, chúng tôi áp dụng lý thuyết trường trung bình cho mô hình để rút ra hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Kết quả tính số và thảo luận được thể hiện ở phần 3. Cuối cùng, phần 4 trình bày kết luận của bài báo.

* Tác giả liên hệ

Email: dothihonghai@hmg.edu.vn

2. Mô hình và phương pháp tính

Trong biểu diễn xung lượng, mô hình hai dải năng lượng có tương tác điện tử - phonon được mô tả bởi Hamiltonian sau:

$$H = H_0 + H_{int} \quad (1)$$

trong đó: H_0 mô tả phần năng lượng không tương tác của hệ điện tử trên dải dẫn, dải hóa trị và hệ phonon có dạng:

$$H_e = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^c c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}}^f f_{\mathbf{k}}^\dagger f_{\mathbf{k}} + \omega_0 \sum_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^\dagger b_{\mathbf{k}} \quad (2)$$

với: $c_{\mathbf{k}}^\dagger (c_{\mathbf{k}})$, $f_{\mathbf{k}}^\dagger (f_{\mathbf{k}})$ lần lượt là các toán tử sinh (hủy) của các điện tử c trên dải dẫn, điện tử f trên dải hóa trị và $b_{\mathbf{k}}^\dagger (b_{\mathbf{k}})$ là toán tử sinh (hủy) phonon mang xung lượng \mathbf{k} . Ở đây, chúng tôi chỉ xét các phonon quang mô tả bởi mô hình Einstein với ω_0 là hằng số. Điều này hoàn toàn phù hợp với việc mô tả hệ phonon trong các hợp chất dichalcogenide kim loại chuyển tiếp ở vùng nhiệt độ thấp (Wachter và Bucher, 2013; Wachter, 2018; Weber và nnk, 2011). Trong gần đúng liên kết chặt, các hệ thức tán sắc cho điện tử c và điện tử f được cho bởi:

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c,f} = \varepsilon^{c,f} - t^{c,f} \gamma_{\mathbf{k}} - \mu \quad (3)$$

với: $\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c,f}$ là năng lượng tại nút của điện tử c và điện tử f . Sự khác nhau của hai giá trị năng lượng này cho mức độ xen phủ của hai dải năng lượng. $t^{c,f}$ là tích phân nhảy nút tương ứng của điện tử c và điện tử f . Thông thường t^f được chọn nhỏ hơn t^c thể hiện điện tử trên dải hóa trị kém linh động hơn điện tử trên dải dẫn. Trong mạng hai chiều hình vuông với hằng số mạng $a = 1$, ta có $\gamma_{\mathbf{k}} = 2(\cos k_x + \cos k_y)$ chỉ bước nhảy trong mạng tinh thể và μ là thế hóa học.

H_{int} mô tả phần năng lượng tương tác của hệ điện tử với phonon với hằng số tương tác g :

$$H_{int} = \frac{g}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} [c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^\dagger + b_{\mathbf{q}}) + f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} (b_{-\mathbf{q}} + b_{\mathbf{q}}^\dagger)] \quad (4)$$

trong đó: N là số nút mạng tinh thể. Ghép cặp điện tử $c-f$ tương đương với một trạng thái exciton. Tại nhiệt độ đủ thấp, trong hệ hai chiều, các exciton với xung lượng hữu hạn $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ có thể ngưng tụ, được thể hiện bởi giá trị trung bình $d_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle$ tại xung lượng \mathbf{k} khác không. Đại lượng này biểu thị sự lai hóa giữa các điện tử c và điện tử f nên được gọi là tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Trong bài toán này, để khảo sát sự tồn tại của trạng thái ngưng tụ exciton, chúng tôi cũng xem đại lượng:

$$d = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} (\langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle + \langle f_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}} \rangle) \quad (5)$$

như tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Tham số trật tự khác không thể hiện hệ tồn tại trong trạng thái ngưng tụ.

Trong gần đúng trường trung bình, Hamiltonian trong phương trình (1) được tách thành hai phần, phần điện tử và phần phonon. Trong đó, thành phần phonon được chéo hóa bằng việc định nghĩa toán tử phonon mới $B_{\mathbf{k}}$ còn phần điện tử có thể chéo hóa bằng cách sử dụng phép biến đổi Bogoliubov (Bogoliubov và nnk, 1959) với các toán tử giả hạt fermion $C_{1\mathbf{k}}$ và $C_{2\mathbf{k}}$. Kết quả ta thu được Hamiltonian trong gần đúng trường trung bình chéo hóa hoàn toàn, được viết dưới dạng toàn phương của các toán tử sinh và hủy:

$$H_{MF} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}^1 C_{1\mathbf{k}}^\dagger C_{1\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}^2 C_{2\mathbf{k}}^\dagger C_{2\mathbf{k}} + \omega_0 \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}}^\dagger B_{\mathbf{k}} \quad (6)$$

trong đó: các năng lượng giả hạt điện tử được cho bởi

$$E_{\mathbf{k}}^{1,2} = \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}^f + \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c}{2} \mp \frac{\text{sgn}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)}{2} \Gamma_{\mathbf{k}} \quad (7)$$

với:

$$\Gamma_{\mathbf{k}} = \left[(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c)^2 + 4|\Delta|^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$\Delta = \frac{g}{\sqrt{N}} \langle b_{-\mathbf{Q}}^\dagger + b_{-\mathbf{Q}} \rangle \quad (9)$$

Sử dụng Hamiltonian này, chúng ta thu được giá trị kỳ vọng:

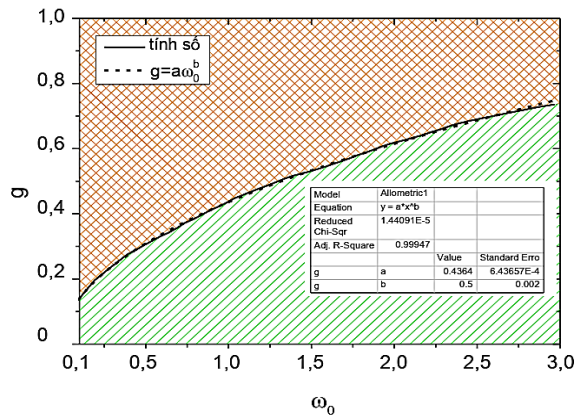
$$d_{\mathbf{k}} = \langle c_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^\dagger f_{\mathbf{k}} \rangle = -[n_F(E_{\mathbf{k}}^1) - n_F(E_{\mathbf{k}}^2)] \text{sgn}(\varepsilon_{\mathbf{k}}^f - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^c) \frac{\Delta}{\Gamma_{\mathbf{k}}} \quad (10)$$

trong đó: $n_F(E_{\mathbf{k}}^{1,2})$ là hàm phân bố Fermi-Dirac.

3. Kết quả và thảo luận

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả tính số để thảo luận ảnh hưởng của tần số phonon và hằng số tương tác điện tử - phonon lên sự ngưng tụ của exciton trong mô hình được mô tả ở phần trước. Kết quả được tìm ra từ việc giải số các phương trình tự hợp (7) – (10) với sai số tương đối là 10^{-6} . Hệ ở trạng thái ngưng tụ exciton khi tham số trật tự khác không. Trong bài toán này, chúng tôi chọn hệ hai chiều với $N = 150 \times 150$ nút mạng. Để thuận tiện, chúng tôi chọn $|t^c| = 1$ coi là đơn vị của năng lượng và tính toán với

các giá trị cố định: $t^f = 0,3$, $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 1$ trong vùng lấp đầy một nửa với tổng mật độ hạt điện tử: $n^c + n^f = 1$. Khi đó, thế hóa μ được thay đổi để thỏa mãn điều kiện này. Ở đây, chúng tôi sử dụng hệ đơn vị năng lượng tổng quát với $\hbar = c = k_B = 1$.

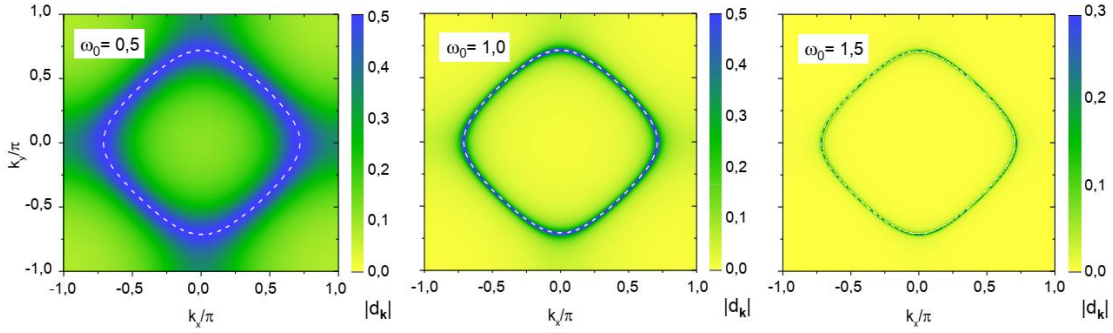


Hình 1. Giản đồ pha trạng thái cơ bản của mô hình trong mặt phẳng (ω_0, g)
Pha ngưng tụ exciton được biểu thị bởi vùng kẻ ca-rô

Trước tiên, chúng tôi biểu thị trên Hình 1 giản đồ pha trạng thái ngưng tụ exciton của mô hình trong mặt phẳng (ω_0, g) tại nhiệt độ không. Giá trị nhiệt độ không ở đây được chúng tôi lấy trong tính toán số là $T = 10^{-3}$. Giản đồ pha được xây dựng nhờ khảo sát sự phụ thuộc của tham số trật tự d xác định bởi công thức (5) vào hằng số tương tác điện tử - phonon g ứng với mỗi giá trị xác định của tần số phonon ω_0 . Trên cơ sở dữ liệu tính số, chúng tôi xác định giá trị tương ứng của g với mỗi ω_0 khi giá trị của tham số trật tự $d \approx 10^{-3}$. Hình 1 cho thấy, ứng với mỗi giá trị xác định của tần số phonon, ta luôn tìm thấy vùng ngưng tụ exciton (vùng kẻ ca-rô) khi hằng số tương tác điện tử - phonon lớn hơn một giá trị tới hạn g_c . Tần số phonon càng lớn thì giá trị tới hạn g_c càng lớn. Đặc tính này đã được đề cập trong trường hợp một chiều, trong đó mối quan hệ tuyến tính giữa bình phương hằng số tương tác tới hạn g_c và tần số phonon đã được xác nhận cả trong tính toán số và giải tích (Phan và nnk, 2013). Trong tính toán của chúng tôi, mối liên hệ có dạng hàm bậc hai của hằng số tương tác điện tử - phonon và tần số phonon cũng đã được xác nhận bằng việc khớp hàm số trên phần mềm Origin (đường đứt nét). Kết quả tính toán cho hệ hai chiều của chúng tôi về mối liên hệ của hằng số tương tác điện tử - phonon và tần số phonon hoàn toàn phù hợp với trường hợp một chiều. Đó là do tính toán của chúng tôi và tính toán trong tài liệu (Phan và nnk, 2013) đều dựa trên cơ sở của lý thuyết trường trung bình. Kết quả vì vậy không phụ thuộc đáng kể vào số chiều của hệ, ngoại trừ trường hợp mật Fermi ở trạng thái kết tở hoàn hảo, khi đó với hệ hai chiều, mật độ trạng thái của hệ điện tử không tương tác phân kỳ tại mức Fermi. Với $g < g_c$, tương tác điện tử - phonon chưa đủ lớn để thiết lập trạng thái liên kết điện tử $c-f$ hình thành exciton nên không thể hình thành trạng thái ngưng tụ. Khe năng lượng không tồn tại và hệ ở trong trạng thái bán kim loại (vùng gạch chéo). Kết quả cũng cho thấy vùng ngưng tụ exciton bị thu hẹp lại nếu tần số phonon càng lớn. Khi tần số phonon càng lớn, tương tác điện tử - phonon phải đủ lớn mới có thể thiết lập được trạng thái liên kết điện tử $c-f$ hình thành exciton và trạng thái ngưng tụ.

Giản đồ pha ở Hình 1 cũng thể hiện, ứng với mỗi giá trị xác định của hằng số tương tác điện tử - phonon, trạng thái ngưng tụ exciton chỉ được thiết lập nếu tần số phonon nhỏ hơn một giá trị tới hạn. Để thấy rõ hơn vai trò của tần số phonon trong việc hình thành trạng thái ngưng tụ exciton, chúng tôi biểu thị dưới đây sự phụ thuộc vào xung lượng của tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton d_k ở trạng thái cơ bản khi thay đổi tần số phonon. Đại lượng này biểu thị vùng không gian xung lượng trong đó các điện tử c và điện tử f có liên quan đến sự hình thành và ngưng tụ của exciton. Hình 2 cho ta bức tranh của $|d_k|$ khi cố định hằng số tương tác điện tử - phonon $g = 0,5$ tại nhiệt độ không, ứng với một vài giá trị của ω_0 . Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn $\varepsilon^c - \varepsilon^f = 1$ tức là các dải năng lượng của điện tử c và điện tử f xen phủ mạnh và cả hai loại điện tử đều tham gia hình thành bề mặt Fermi. Hình 2 cho thấy, với hằng số tương tác điện tử - phonon $g = 0,5$, tham số trật tự $|d_k|$ luôn có giá trị cực đại tại các xung lượng gần xung lượng Fermi (được biểu thị bằng đường đứt nét màu trắng). Điều này khẳng định chỉ những điện tử nằm xung quanh mức Fermi mới tham gia vào quá trình ghép cặp hình thành exciton, mức Fermi đóng vai trò quan trọng quyết định trạng thái ngưng tụ của exciton. Kịch bản này hoàn toàn tương tự với sự ngưng tụ của các cặp Cooper trong lý thuyết BCS của siêu dẫn (Bardeen và nnk, 1957). Theo lý thuyết BCS, do sự ghép cặp của cặp điện tử - điện tử với spin trái chiều mà khe năng lượng hình thành xung quanh mức Fermi với bề rộng khe tỉ lệ với tần số Debye. Ở nhiệt độ thấp, các cặp Cooper này sẽ ngưng tụ và hình thành trạng thái siêu dẫn. Trạng thái

ngưng tụ này sẽ bị phá vỡ nếu có năng lượng đủ lớn phá hủy trạng thái kết cặp, khi đó khe năng lượng cũng không còn và hệ chuyển sang trạng thái kim loại hay chất lỏng Fermi thông thường. Trong bài toán của chúng tôi, trạng thái ngưng tụ exciton cũng không còn nếu trạng thái liên kết cặp điện tử $c-f$ bị phá vỡ khi năng lượng đủ lớn. Khi đó, hệ chuyển sang trạng thái bán kim loại hay trạng thái plasma của điện tử. Kết quả này góp phần làm sáng tỏ những quan sát thực nghiệm trong vật liệu $\text{TmSe}_{0,45}\text{Te}_{0,55}$ ở áp suất lớn. Trong trường hợp này, hai dải $4f$ và $5d$ xen phủ nhau, do sự tán xạ phonon mà điện tử $4f$ kết cặp với điện tử $5d$ để tạo thành exciton. Các exciton này ngưng tụ khi nhiệt độ đủ thấp (Wachter, 2001; Wachter, 2018). Khi tăng ω_0 , giá trị của tham số trật tự giảm và khi $\omega_0 = 1,5$, do hằng số tương tác điện tử - phonon chưa đủ lớn nên $|d_{\mathbf{k}}|$ trở nên rất nhỏ, trạng thái ngưng tụ bị phá vỡ và hệ xem như đồng nhất. Kết quả này cũng hoàn toàn phù hợp với giản đồ pha được biểu thị trên Hình 1.



Hình 2: Giá trị của tham số trật tự $d_{\mathbf{k}}$ phụ thuộc xung lượng \mathbf{k} trong vùng Brillouin thứ nhất với một vài giá trị khác nhau của ω_0 khi $g = 0,5$ tại $T = 0$. Xung lượng Fermi được xác định bởi đường đứt nét màu trắng

4. Kết luận

Như vậy, trong bài báo này, chúng tôi đã áp dụng thành công lý thuyết trường trung bình cho mô hình hai dải năng lượng có tương tác điện tử – phonon để đề cập đến ảnh hưởng của phonon lên trạng thái ngưng tụ exciton trong hệ bán kim loại hai chiều. Kết quả tính toán giải tích được thể hiện qua hệ phương trình tự hợp cho phép xác định tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton. Giải hệ phương trình tự hợp bằng phương pháp tính số, kết quả tính số cho thấy, với tần số phonon xác định, hệ ổn định trong trạng thái ngưng tụ exciton nếu cường độ tương tác điện tử – phonon lớn hơn một giá trị tới hạn. Giản đồ pha trạng thái cơ bản của chúng tôi cũng cho thấy mối quan hệ có dạng hàm bậc hai của hằng số tương tác điện tử – phonon và tần số phonon. Tần số phonon càng lớn thì giá trị tới hạn của hằng số tương tác điện tử – phonon cho chuyển pha trạng thái ngưng tụ exciton càng lớn. Mặc dù tính toán cho hệ hai chiều, nhưng kết quả nhận được của chúng tôi về mối liên hệ của hằng số tương tác điện tử – phonon và tần số phonon hoàn toàn phù hợp với trường hợp một chiều. Bằng cách khảo sát chi tiết hơn sự phụ thuộc xung lượng của tham số trật tự trạng thái ngưng tụ exciton, chúng tôi khẳng định trạng thái ngưng tụ dạng BCS của các exciton trong hệ tương tự với trạng thái siêu dẫn hình thành từ các cặp Cooper trong lý thuyết BCS ở nhiệt độ thấp. Những nghiên cứu kỹ lưỡng hơn về ảnh hưởng của phonon âm lên trạng thái này sẽ được chúng tôi thực hiện trong tương lai.

Tài liệu tham khảo

- Apinyan, V., Kopeć, T.K. 2019. Excitonic Tunneling in the AB-bilayer Graphene Josephson Junctions. *Journal of Low Temperature Physics*, 194: 325–359.
- Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R. 1957. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175;
- Bardeen, J., Cooper, L.N., Schrieffer, J.R. 1957. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 106:162.
- Bogoliubov, N.N., Tolmachev, V.V., Shirkov, D.V. 1959. *New Method in the Theory of Superconductivity*. Consultants Bureau, New York.
- Hoang Ngọc Cam, 2019. Biexciton as a Feshbach resonance and Bose–Einstein condensation of paraexcitons in Cu_2O . *New J. Phys.* 21: 013035.
- Di Salvo, F.J., Moncton, D.E., Waszczak, J.V. 1976. Electronic properties and superlattice formation in the semimetal TiSe_2 . *Phys. Rev. B*, 14:4321.
- Efimkin, D.K., Burg, G.W., Tutuc, E., MacDonald, A.H. 2020. Tunneling and fluctuating electron-hole Cooper pairs in double bilayer graphene. *Physical Review B*, 101: 035413.

- Hamada, K., Kaneko, T., Miyakoshi, S., Ohta, Y. 2017. *Excitonic insulator state of the extended Falicov–Kimball model in the cluster dynamical impurity approximation*. Journal of the Physical Society of Japan, 86: 074709.
- Kaneko, T., Toriyama, T., Konishi, T., Ohta, Y. 2013. Orthorhombic-to-monoclinic phase transition of Ta₂NiSe₅ induced by the Bose-Einstein condensation of excitons. *Phys. Rev. B*, 87:035121.
- Lee, J., Kang, C.J., Eom, M.J., Kim, J.S., Min, B.I., Yeom, H.W. 2019. Strong interband interaction in the excitonic insulator phase of Ta₂NiSe₅, *Physical Review B*. 99: 075408.
- Littlewood, P.B., Eastham, P.R., Keeling, J.M.J., Marchetti, F.M., Simons, B.D., Szymanska, M.H. 2004. Models of coherent exciton condensation. *J. Phys. Condens. Matter*, 16: S3597.
- Monney, C., Schwier, E. F., Garnier, M. G., Mariotti, N., Didiot, C., Beck, H., Aebi, P., Cercellier, C., Marcus, J., Battaglia, C., Berger, H., Titov, A.N. 2010. Temperature-dependent photoemission on 1T-TiSe₂: Interpretation within the exciton condensate phase model. *Phys. Rev. B*, 81:155104.
- Moskalenko, S.A., Snoke, D.W. 2013. *Bose-Einstein Condensation of Excitons and Biexcitons*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2000.
- Mott, N.F. 1961. The transition to the metallic state. *Philos. Mag.*, 6:287.
- Phan, V.N., Becker, K.W., Fehske, H. Exciton condensation due to electron-phonon interaction. *Phys. Rev. B*, 88:205123.
- Wachter, P. 2001. Exciton condensation in an intermediate valence compound: TmSe_{0.45}Te_{0.55}. *Solid State Commun.*, 118:645.
- Wachter, P., Bucher, B., Malar, J. 2004. Possibility of a superfluid phase in a Bose condensed excitonic state. *Phys. Rev. B*, 69: 094502.
- Wachter, P., Bucher, B. 2013. Exciton condensation and its influence on the specific heat. *Physica B*, 408:51.
- Wachter, P. Edited by Pyshkin, S.L. 2018, Exciton Condensation and Superfluidity in TmSe_{0.45}Te_{0.55}, Chaper 2, In book: *Excitons*, IntechOpen, London, UK.
- Weber, F., Rosenkranz, S., Castellán, J.P., Osborn, R., Karapetrov, G., Hott, R., Heid, R., Bohnen, K.P., Alatas, A. 2011. Electron-phonon coupling and the soft phonon mode in TiSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, 107:266401.

ABSTRACT

Effects of phonon on the excitonic condensation state in the two-band model involving electron – phonon interaction

Do Thi Hong Hai^{1,*}, Ho Quynh Anh¹
¹ Hanoi University of Mining and Geology

In this paper, influence of phonons on the excitonic condensation state in the two-band model involving electron – phonon interaction is investigated. Applying mean-field theory, we have derived a set of self-consistent equations determining the excitonic condensation order parameters which depend on the parameters of the model. Phase diagrams of the excitonic condensation state in the system is then established. Our results affirm the close relationship of the phonon frequency and the electron-phonon interaction constant in the formation of the excitonic condensation state at low temperature.

Keywords: excitonic condensation; mean-field theory; the two-band model; phonon frequency; electron-phonon interaction.

Tổng của các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối

Nguyễn Thu Hằng^{1,*}, Nguyễn Thùy Linh¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Tổng của các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối là một nội dung cơ bản nhưng rất quan trọng trong lý thuyết xác suất và thống kê. Tuy nhiên, hiện nay, hầu hết các giáo trình tham khảo cho sinh viên chỉ nêu lý thuyết chung hoặc tóm tắt các kết quả. Trong báo cáo này, chúng tôi nêu lại một số kiến thức cơ bản về các biến ngẫu nhiên thường gặp, định lý giới hạn trung tâm, hàm đặc trưng. Tiếp theo, chúng tôi tổng hợp các kết quả cùng chứng minh đầy đủ về phân phối của biến ngẫu nhiên $T=X_1+X_2+\dots+X_n$, trong đó $X_i(i=1,2,\dots,n)$ là các biến ngẫu nhiên độc lập, cùng phân phối. Chẳng hạn như, $X_i(i=1,2,\dots,n)$ có cùng phân phối nhị thức, phân phối Poisson, phân phối chuẩn,... Từ đó, chúng tôi đưa ra chứng minh rõ ràng về phân phối của một số thống kê liên quan đến các đặc trưng mẫu thường gặp.

Từ khóa: Biến ngẫu nhiên ; tổng các biến ngẫu nhiên ; đặc trưng mẫu.

1. Đặt vấn đề

Về phương pháp tìm phân phối của tổng các biến ngẫu nhiên đã được trình bày trong một số giáo trình chuyên ngành chẳng hạn như trong cuốn Lý thuyết xác suất của thầy Nguyễn Duy Tiến, Vũ Việt Yên... Tuy nhiên, các giáo trình chỉ trình bày lý thuyết tổng quát và một vài ví dụ. Về phân bố của các đặc trưng mẫu thì chưa có giáo trình tiếng Việt nào chứng minh cụ thể. Trong quá trình giảng dạy môn lý thuyết xác suất và thống kê toán học, chúng tôi nhận thấy có rất nhiều sinh viên thắc mắc và muốn tìm hiểu về những kết quả này. Vì thế, chúng tôi chọn viết báo cáo “Tổng của các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối”. Báo cáo của chúng tôi xin trình bày lại một số phương pháp tìm phân phối của tổng các biến ngẫu nhiên sau đó tổng hợp và chứng minh các kết quả minh họa. Chúng tôi cũng đưa ra một cách chứng minh cho phân phối của một số đặc trưng mẫu có trong chương trình lý thuyết thống kê và kiểm định giả thiết.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Một số biến ngẫu nhiên thường gặp

Phân phối nhị thức

Tiến hành một dãy n phép thử Bernoulli với xác suất thành công ở mỗi phép thử là $p, 0 \leq p \leq 1$. Giả sử X là số lần thành công trong n phép thử đó. Ta có, X là biến ngẫu nhiên rời rạc có miền giá trị $D = \{0,1,2, \dots, n\}$ và $P(X = k) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}, k \in D$.

Khi đó, X được gọi là có phân phối nhị thức với các tham số n, p và viết là $X \sim B(n, p)$.

Tính chất: $EX = n.p; DX = n.p.(1-p)$.

Phân phối Poisson

Biến ngẫu nhiên X được gọi là có phân phối Poisson với tham số $\lambda > 0$, kí hiệu là $X \sim P(\lambda)$, nếu X có miền giá trị $D = \{0,1,2, \dots\}$ và $P(X = k) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^k}{k!}$.

Tính chất: $EX = DX = \lambda$.

Phân phối chuẩn

Biến ngẫu nhiên X được gọi là có phân phối chuẩn với tham số $\mu, \sigma^2 (\sigma > 0)$, kí hiệu là $X \sim N(\mu, \sigma^2)$ nếu hàm mật độ của nó có dạng:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, x \in \mathbb{R}.$$

Đặc biệt, khi $\mu = 0, \sigma = 1$, phân phối $N(0,1)$ còn được gọi là phân phối chuẩn tắc.

Tính chất: $EX = \mu, DX = \sigma^2$.

Nếu $X \sim N(\mu, \sigma^2)$ thì $\frac{X-\mu}{\sigma} \sim N(0,1)$.

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthuhangbmtan@humg.edu.vn

Phân phối mũ

Biến ngẫu nhiên X được gọi là có phân phối mũ tham số $\theta > 0$, kí hiệu là $X \sim E(\theta)$, nếu hàm mật độ của nó có dạng

$$f(x) = \begin{cases} \theta \cdot e^{-\theta x} & \text{nếu } x \geq 0 \\ 0 & \text{nếu } x < 0 \end{cases}$$

Tính chất: $EX = \frac{1}{\theta}, DX = \frac{1}{\theta^2}$.

Phân phối Gamma

Biến ngẫu nhiên X được gọi là có phân phối Gamma với tham số α, p ($\alpha > 0, p > 0$), kí hiệu là $X \sim G(\alpha, p)$, nếu hàm mật độ của nó có dạng

$$f(x) = \begin{cases} \frac{\alpha^p x^{p-1} e^{-\alpha x}}{\Gamma(p)} & \text{nếu } x > 0 \\ 0 & \text{nếu } x \leq 0 \end{cases}$$

Trong đó, $\Gamma(p) = \int_0^{+\infty} x^{p-1} e^{-x} dx, p > 0$ được gọi là hàm Gamma.

Tính chất: $EX = \frac{p}{\alpha}, DX = \frac{p}{\alpha^2}$.

Phân phối mũ là trường hợp đặc biệt của phân phối Gamma khi $p = 1$.

Phân phối “chi – bình phương”

Phân phối $G\left(\frac{1}{2}, \frac{n}{2}\right)$ được gọi là phân phối “chi – bình phương” với n bậc tự do, kí hiệu là $X \sim \chi_n^2$. Như vậy, phân phối “chi – bình phương” n bậc tự do là phân phối có hàm mật độ:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{x^{\frac{n}{2}-1} e^{-\frac{1}{2}x}}{2^{\frac{n}{2}} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} & \text{nếu } x > 0 \\ 0 & \text{nếu } x \leq 0 \end{cases}$$

Tính chất: $E\chi_n^2 = n, D\chi_n^2 = 2n$.

Phân phối Student

Cho Z_0, Z_1, \dots, Z_n là các biến ngẫu nhiên độc lập, có cùng phân phối chuẩn tắc $N(0,1)$. Xét biến ngẫu nhiên:

$$T = \frac{Z_0}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^2}}$$

Phân bố của T được gọi là phân bố Student với n bậc tự do. Khi $n > 30$, phân phối Student xấp xỉ phân phối chuẩn tắc.

Hàm mật độ của phân phối student là

$$f(x) = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{n\pi} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \left(1 + \frac{x^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}}, x \in \mathbb{R}.$$

2.2. Hàm đặc trưng và định lí giới hạn trung tâm

Định nghĩa. Hàm số $\varphi_X(t) = E(e^{itX}) = E(\cos tX) + iE(\sin tX), t \in \mathbb{R}$ được gọi là hàm đặc trưng của biến ngẫu nhiên X .

Bảng 1: Bảng hàm đặc trưng của các phân phối thường gặp

Phân phối	Mật độ	Hàm đặc trưng
Nhị thức	$P(X = k) = C_n^k p^k (1-p)^{n-k}$	$(1-p + pe^{it})^n$
Poisson	$P(X = k) = \frac{e^{-\lambda} \cdot \lambda^k}{k!}$	$\exp\{\lambda(e^{it} - 1)\}$
Mũ	$f(x) = \begin{cases} \theta \cdot e^{-\theta x} & \text{nếu } x \geq 0 \\ 0 & \text{nếu } x < 0 \end{cases}$	$\frac{\theta}{\theta - it}$
Chuẩn	$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, x \in \mathbb{R}.$	$\text{Exp}\{iat - \frac{1}{2}\sigma^2 t^2\}$
Gamma	$f(x) = \begin{cases} \frac{\alpha^p x^{p-1} e^{-\alpha x}}{\Gamma(p)} & \text{nếu } x > 0 \\ 0 & \text{nếu } x \leq 0 \end{cases}$	$\frac{1}{(1-it)^p}$

Tính chất của hàm đặc trưng

- $\varphi_X(0) = 1$ và $|\varphi_X(t)| < 1, \forall t \in \mathbb{R}.$

2. $\varphi_X(-t) = \overline{\varphi_X(t)}$. Từ đó suy ra nếu X đối xứng (tức là X và $-X$ có cùng phân phối) thì $\varphi_X(t)$ nhận giá trị thực với mọi t .

3. $\varphi_X(t)$ liên tục đều trên \mathbb{R} .

4. Với mọi số thực a, b nếu $Y = aX + b$ thì $\varphi_Y(t) = e^{itb} \varphi_X(at)$.

5. Nếu X, Y độc lập thì $\varphi_{X+Y}(t) = \varphi_X(t) \cdot \varphi_Y(t)$.

Định lý giới hạn trung tâm: Giả sử X_1, X_2, \dots, X_n là dãy các biến ngẫu nhiên độc lập, cùng phân bố với giá trị trung bình μ và độ lệch chuẩn σ . Khi đó, trung bình cộng $\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$ có phân bố xấp xỉ chuẩn với trung bình μ và độ lệch tiêu chuẩn $\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$.

2.3. Phương pháp tìm phân phối tổng các biến ngẫu nhiên độc lập

Nếu X, Y là các biến ngẫu nhiên rời rạc thì

$$P(X + Y = k) = \sum_i P(X = i, Y = k - i) = \sum_i P(X = i) \cdot P(Y = k - i), \quad (1)$$

trong đó, tổng lấy trên tất cả các trường hợp i mà đồng thời có thể xảy ra $X = i, Y = k - i$.

Nếu X, Y là các biến ngẫu nhiên liên tục. Giả sử X và Y là hai biến ngẫu nhiên độc lập có hàm mật độ tương ứng là $f(x), g(y)$. Khi đó mật độ đồng thời của X và Y là $f_{X,Y}(x, y) = f(x)g(y)$.

Đặt $Z = X + Y, T = Y$ và xét phép đổi biến $\begin{cases} x = z - t \\ y = t \end{cases}$

Định thức Jacobian: $J = 1$. Suy ra,

$$f_{Z,T}(z, t) = f_{X,Y}(z - t, t) \cdot 1 = f(z - t) \cdot g(t).$$

do đó:

$$f_Z(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(z - t) \cdot g(t) dt. \quad (2)$$

Ngoài ra, ta còn có thể tìm hàm đặc trưng của $T = X_1 + X_2 + \dots + X_n$, từ đó suy ra phân phối của T nhờ vào tính duy nhất của hàm đặc trưng.

Mệnh đề. Hai hàm phân phối bằng nhau khi và chỉ khi các hàm đặc trưng tương ứng của chúng bằng nhau trên \mathbb{R} , tức là $F_1 = F_2 \Leftrightarrow \varphi_1(t) = \varphi_2(t), \forall t \in \mathbb{R}$.

2.4. Các trung mẫu

Cho $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ là mẫu ngẫu nhiên có kích thước n .

Trung bình mẫu:

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i.$$

Phương sai mẫu hiệu chỉnh:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2.$$

3. Kết quả và thảo luận

Giả sử X và Y là hai biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối nhị thức với các tham số n, p . Theo công thức (1) ta có

$$P(X + Y = m) = \sum_{i=0}^n P(X = i, Y = m - i) = p^m (1 - p)^{2n - m} \sum_{i=0}^m C_m^i C_n^{m-i} = C_{2n}^m p^m (1 - p)^{2n - m}.$$

Suy ra, $X + Y \sim B(2n, p)$.

Tổng quát: Nếu $X_i \sim B(n, p), i = 1, 2, \dots, m$, thì $T = X_1 + \dots + X_m \sim B(m \cdot n, p)$

Giả sử X và Y là hai biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối Poisson với các tham số λ, μ tương ứng. Theo công thức (1) ta có:

$$P(X + Y = n) = \sum_{k=0}^n \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!} \cdot \frac{\mu^{n-k} e^{-\mu}}{(n-k)!} = \frac{e^{-(\lambda+\mu)}}{n!} \sum_{m=0}^n \frac{n!}{k! (n-k)!} \lambda^k \mu^{n-k} = \frac{(\lambda + \mu)^n e^{-(\lambda+\mu)}}{n!}, n = 0, 1, \dots$$

Suy ra, $X + Y$ có phân phối Poisson tham số $\lambda + \mu$.

Tổng quát: nếu $X_i \sim P(\lambda_i), i = 1, 2, \dots, m$, thì $T = X_1 + \dots + X_m \sim P(\lambda_1 + \dots + \lambda_m)$.

Giả sử $X_i, i = 1, 2, I, n$ là các biến ngẫu nhiên độc lập có phân phối chuẩn với tham số μ, σ^2 . Do các $X_i, i = 1, 2, I, n$ độc lập nên:

$$\varphi_{X_1+1+X_n}(t) = \prod_{i=1}^n \varphi_{X_i}(t) = e^{itn\mu - \frac{n\sigma^2 t^2}{2}}, i = 1, 2I, n.$$

Ta thấy $\varphi_{X_1+\dots+X_n}(t) = \varphi_T(t)$, trong đó, $T \sim N(n\mu, n\sigma^2)$. Do tính chất duy nhất của hàm đặc trưng nên $\sum_{i=1}^n X_i \sim N(n\mu, n\sigma^2)$.

Tổng quát hơn, nếu $X_i \sim N(\mu_i, \sigma_i^2)$ thì $\sum_{i=1}^n X_i \sim N(\sum_{i=1}^n \mu_i, \sum_{i=1}^n \sigma_i^2)$.

Ta cũng có nếu $X_1 \sim N(\mu_1, \sigma_1^2), X_2 \sim N(\mu_2, \sigma_2^2)$ thì $X_1 - X_2 \sim N(\mu_1 - \mu_2, \sigma_1^2 + \sigma_2^2)$.

Giả sử X và Y là hai biến ngẫu nhiên độc lập có phân phối Gamma $G(\alpha, p), G(\alpha, q)$ tương ứng. Đặt

$$\begin{cases} s = x + y \\ t = \frac{x}{x+y} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = ts \\ y = s(1-t) \end{cases} .$$

$$\begin{cases} x > 0, y > 0 \\ s > 0, 0 < t < 1 \end{cases}$$

Định thức Jacobian cho phép biến đổi này là $J = -s$.

Từ đó suy ra:

$$f_{S,T}(s, t) = \frac{\alpha^{p+q}}{\Gamma(p)\Gamma(q)} e^{-\alpha s} \cdot s^{p+q-1} \cdot t^{p-1} (1-t)^{q-1}, s > 0, 0 < t < 1.$$

Hay:

$$f_{S,T}(s, t) = \frac{\alpha^{p+q}}{\Gamma(p)\Gamma(q)} e^{-\alpha s} \cdot s^{p+q-1} \cdot t^{p-1} (1-t)^{q-1} \cdot I_{(0,+\infty)}(s) \cdot I_{(0,1)}(t).$$

Theo (2), ta được

$$f_S(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{S,T}(s, t) dt = \frac{\alpha^{p+q}}{\Gamma(p)\Gamma(q)} H(p, q) e^{-\alpha s} \cdot s^{p+q-1} \cdot I_{(0,+\infty)}(s).$$

Từ $\int_{\mathbb{R}} f_S(s) ds = 1$ suy ra $H(p, q) = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)}$ và ta được $S \sim G(\alpha, p+q)$.

Tổng quát: Nếu $X_i \sim G(\alpha, p), i = 1, 2, \dots, n$ thì $\sum_{i=1}^n X_i \sim G(\alpha, np)$.

Giả sử $X_i, i = 1, 2, I, n$ là các biến ngẫu nhiên độc lập có phân phối mũ với cùng tham số θ . Như vậy $X_i \sim G(\theta, 1), i = 1, 2, I, n$. Và do đó $\sum_{i=1}^n X_i \sim G(\theta, n)$.

Từ đó ta cũng có $2\theta \sum_{i=1}^n X_i \sim \chi_{2n}^2$.

Giả sử $X_i, i = 1, 2, I, n$ là các biến ngẫu nhiên độc lập có phân phối “chi – bình phương” với 1 bậc tự do. Như vậy $X_i \sim G\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), i = 1, 2, I, n$. Và ta có $\sum_{i=1}^n X_i \sim G\left(\frac{1}{2}, \frac{n}{2}\right)$, tức là $\sum_{i=1}^n X_i$ có phân phối “chi – bình phương” với n bậc tự do.

Giả sử $X_i, i = 1, 2, I, n$ là các biến ngẫu nhiên độc lập có cùng phân phối chuẩn $N(0,1)$. Xét phân phối của thống kê $T(X) = \sum_{i=1}^n X_i^2$.

Ta có $P[X_i^2 < z] = 0$ nếu $z < 0$. Xét $z > 0$

$$P[X_i^2 < z] = P[-\sqrt{z} < X_i < \sqrt{z}] = \int_{-\sqrt{z}}^{\sqrt{z}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}u^2\right\} du = 2 \int_0^{\sqrt{z}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}u^2\right\} du.$$

Lấy đạo hàm 2 vế ta được hàm mật độ của X_i^2 là

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} z^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{z}{2}} I_{(0,+\infty)}(z).$$

Vì $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$ nên $X_i^2 \sim G\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = \chi_1^2, i = 1, 2, I, n$.

Và từ đó suy ra $T = \sum_{i=1}^n X_i^2 \sim \chi_n^2$.

Phân phối của một số đặc trưng mẫu:

Giả sử $X_i, i = 1, 2, \dots, n$ là các biến ngẫu nhiên độc lập có cùng phân phối chuẩn $N(\mu, \sigma^2)$ với biến ngẫu nhiên gốc X .

Để thấy $\frac{\bar{X} - \mu}{\sigma} \sqrt{n} \sim N(0, 1)$. Tiếp theo, ta tìm phân phối của thống kê $V = \frac{(n-1)S^2}{\sigma^2}$. Ta sẽ chứng minh V có phân phối “chi – bình phương” với $n - 1$ bậc tự do.

Trước hết, ta nhận thấy rằng \bar{X} và S^2 là các biến ngẫu nhiên độc lập.

Xét trường hợp $\mu = 0, \sigma = 1$.

$$\text{Giả sử } S_n^2 = S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \text{ nên } V = \frac{1}{\sigma^2} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2.$$

$$\text{Mặt khác từ } \bar{X}_{n+1} = \frac{\sum_{i=1}^{n+1} X_i}{n+1} = \frac{X_{n+1} + n\bar{X}_n}{n+1} = \bar{X}_n + \frac{1}{n+1} (X_{n+1} - \bar{X}_n),$$

Suy ra

$$\begin{aligned} nS_{n+1}^2 &= \sum_{i=1}^{n+1} (X_i - \bar{X}_{n+1})^2 = \sum_{i=1}^{n+1} \left(X_i - \bar{X}_n - \frac{1}{n+1} (X_{n+1} - \bar{X}_n) \right)^2 \\ &= \sum_{i=1}^{n+1} \left[(X_i - \bar{X}_n)^2 - 2(X_i - \bar{X}_n) \frac{X_{n+1} - \bar{X}_n}{n+1} + \left(\frac{1}{n+1} \right)^2 (X_{n+1} - \bar{X}_n)^2 \right] \\ &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2 + (X_{n+1} - \bar{X}_n)^2 - 2 \frac{(X_{n+1} - \bar{X}_n)^2}{n+1} + \left(\frac{1}{n+1} \right)^2 (X_{n+1} - \bar{X}_n)^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_n)^2 + \frac{n}{n+1} (X_{n+1} - \bar{X}_n)^2 \\ &= (n-1)S_n^2 + \frac{n}{n+1} (X_{n+1} - \bar{X}_n)^2. \end{aligned}$$

Với $n = 1$ thì $S_2^2 = \frac{1}{2} (X_2 - X_1)^2$. Từ $\frac{X_2 - X_1}{\sqrt{2}} \sim N(0, 1)$ suy ra $S_2^2 \sim \chi_1^2$.

Giả sử với $n = k$ thì $(k-1)S_k^2 \sim \chi_k^2$. Khi đó, với $n = k+1$ ta có

$$kS_{k+1}^2 = (n-1)S_k^2 + \frac{k}{k+1} (X_{k+1} - \bar{X}_k)^2.$$

Từ $X_{k+1} - \bar{X}_k \sim N\left(0, \frac{k+1}{k}\right)$ ta suy ra $kS_{k+1}^2 \sim \chi_n^2$.

Trường hợp tổng quát làm tương tự. Chú ý rằng, $\frac{X_i - \mu}{\sigma} \sim N(0, 1), i = 1, 2, \dots, n$.

Như vậy, thống kê $V = \frac{(n-1)S^2}{\sigma^2}$ có phân bố “chi – bình phương” với $n - 1$ bậc tự do.

Cuối cùng, ta tìm phân bố của thống kê $\frac{\bar{X} - \mu}{\sigma} \sqrt{n}$.

Ta đã có, $\frac{Z_0}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_i^2}} \sim T_n$ trong đó, Z_0, Z_1, \dots, Z_n là các biến ngẫu nhiên độc lập, có cùng phân phối chuẩn tắc $N(0, 1)$. Suy ra $\frac{Z_0}{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n Z_i^2}} = \frac{\sigma Z_0}{S} \sim T_{n-1}$. Lấy $Z_0 = \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma} \sqrt{n}$ ta thu được $\frac{\bar{X} - \mu}{\sigma} \sqrt{n} \sim T_{n-1}$.

4. Kết luận

Với một số phương pháp như mục 2.3 của báo cáo đã nêu, chúng ta có thể hướng dẫn sinh viên tìm phân phối của tổng các biến ngẫu nhiên độc lập cùng phân phối. Báo cáo cũng đã tổng hợp và đưa ra các kết quả cụ thể về phân phối của tổng các biến ngẫu nhiên có cùng phân phối rời rạc hay liên tục thường gặp trong chương trình xác suất và thống kê. Bên cạnh đó, chúng tôi cũng đưa ra một cách chứng minh tương đối đơn giản cho phân phối của các đặc trưng mẫu. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ nghiên cứu thêm các cách chứng minh khác cho các kết quả đó đồng thời tổng hợp và chứng minh các kết quả khác, nhằm làm rõ các nội dung lý thuyết được giảng dạy trong học phần lý thuyết xác suất và thống kê toán.

Tài liệu tham khảo

Đặng Hùng Thắng, 2012. *Thống kê và ứng dụng*, tái bản lần 2. Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam, trang 58.

Nguyễn Duy Tiến, Vũ Việt Yên, 2006. *Lý thuyết xác suất*, tái bản lần thứ 4. Nhà xuất bản Giáo dục, trang 97-100 và trang 190.

ABSTRACT

The distribution of sums of independent and identically distribute random variables

Nguyen Thu Hang^{1,*}, Nguyen Thuy Linh¹

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

The sum of independent and identically distributed random variables is a fundamental and critical content in probability theory and statistics. However, most of the reference textbooks for students only state general theory or summarize the results. In this report, we reiterate some basic knowledge of common random variables, the central limit theorem and generating functions. Next, we synthesize the results and prove formula of the distribution of random variable $T = X_1 + X_2 + \dots + X_n$, where X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) are independent random variables having the same distribution. For example, X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) have the same binomial distribution, Poisson's distribution, normal distribution ... Thence, we provide clear proof of several statistical distributions related to sample characteristics.

Keywords: Random variable; Sum of random variables; Sample characteristics.

Quy tắc nhân thêm x tạo sự khác biệt

Hoàng Ngự Huân^{1,*}

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Trong chương trình toán cơ bản của trường Đại học Mở - Địa chất có giảng dạy lý thuyết phương trình vi phân thuộc môn Giải tích 2 và lý thuyết phương trình truy hồi thuộc môn Toán rời rạc. Lý thuyết về các lĩnh vực này đã hoàn thiện, thế nhưng phương pháp giảng dạy chúng sao cho sinh viên dễ hiểu, dễ lĩnh hội được kiến thức, nắm vững bản chất vấn đề và vận dụng sáng tạo thì vẫn là một đề tài luôn luôn mới và cần phải hoàn thiện. Cho tới nay, rất nhiều tài liệu phát biểu về hai lý thuyết trên, nhưng cách trình bày vẫn bị bó buộc trong những định nghĩa, những định lý và quy tắc dài dòng khó nhớ. Mục đích của bài báo này là phát biểu một quy tắc mới thật ngắn gọn để sinh viên dễ nắm được bản chất từ đó áp dụng ngay và sáng tạo vào việc giải các bài toán liên quan tới chúng. Mục đích tiếp theo là đưa ra những ví dụ minh họa để áp dụng quy tắc nhân thêm x . Phạm vi nghiên cứu là phương trình vi phân thường tuyến tính cấp hai, hệ số hằng và phương trình truy hồi tuyến tính cấp hai hệ số hằng. Phương pháp nghiên cứu là phương pháp nghiên cứu lý thuyết (cụ thể là phương pháp phân tích và tổng hợp lý thuyết). Kết quả nghiên cứu tương ứng với mục tiêu sẽ được áp dụng trực tiếp vào chương trình giảng dạy trong nhà trường. Kết quả nghiên cứu thu sẽ được kiểm nghiệm qua thực tế giảng dạy.

Từ khóa: Biến ngẫu nhiên; tổng các biến ngẫu nhiên; đặc trưng mẫu.

1. Đặt vấn đề

Như chúng ta đã biết, tập tất cả các nghiệm của một phương trình vi phân thường cấp n , thuần nhất hệ số hằng với phép cộng và phép nhân với số thực tạo thành một không gian véc tơ có số chiều n , trùng với cấp của phương trình. Như vậy muốn viết nghiệm tổng quát của phương trình, ta cần phải tìm đủ n nghiệm độc lập tuyến tính (Jacobi khác 0), tức các nghiệm này phải khác nhau – dưới ngôn ngữ thông thường. Cách tìm nghiệm cơ sở dựa trên một nhận xét rất “thông thái”: vì hầu hết các hàm số đều biến đổi qua phép tính đạo hàm, chỉ duy nhất hàm số mũ với cơ số tự nhiên (e^{kx}) là chỉ biến đổi sai khác với hệ số hằng. Thế nên, bằng việc tiên đoán nghiệm cơ sở sẽ phải có dạng hàm số mũ, phương trình vi phân lập tức được đưa về phương trình đại số - tìm nghiệm của đa thức. Đến đây, một vấn đề mới xuất hiện: không phải tất cả các nghiệm của đa thức là khác nhau. Khi các nghiệm của đa thức trùng nhau, chúng tạo nên các nghiệm cơ sở tương ứng của phương trình vi phân cũng trùng nhau. Quy tắc tạo ra nghiệm cơ sở mới: từ hai nghiệm trùng nhau, ta thêm nghiệm mới bằng cách nhân nghiệm cơ sở đã cho với x . Tính chất này có được là vì khi đa thức có nghiệm kép thì đạo hàm của nó cũng có nghiệm này. Đó chính là cơ sở để ta phát biểu quy tắc lập nghiệm tổng quát và cũng là cơ sở để ta tìm nghiệm riêng của phương trình không thuần nhất.

Một điều thú vị là lý thuyết trên lập lại hoàn toàn tương tự đối với phương trình truy hồi tuyến tính hệ số hằng. Chính vì vậy ta phát biểu: “Quy tắc nhân “ x ” làm khác đi” cho cả hai loại phương trình. Bản chất của nó là: khi hai nghiệm trùng nhau (sai khác nhân tử hằng), ta tạo ra hai nghiệm cơ sở phân biệt bằng cách nhân thêm x . Khi dạng nghiệm riêng trùng với nghiệm cơ sở, ta cũng nhân thêm x để tạo ra sự khác biệt.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương trình vi phân tuyến tính hệ số hằng

Đối với phương trình vi phân thường thuần nhất hệ số hằng:

$$ay'' + by' + c = 0. \quad (1)$$

Phương trình đặc trưng tương ứng với phương trình (1) là:

$$ak^2 + bk + c = 0, \quad k \in \mathbb{R}. \quad (2)$$

Giả sử phương trình có hai nghiệm thực phân biệt k_1, k_2 . Khi đó nghiệm tổng quát của phương trình vi phân ban đầu sẽ có dạng:

$$y = c_1 e^{k_1 x} + c_2 e^{k_2 x}. \quad (3)$$

* Tác giả liên hệ

Email: hoangnguhuan@humg.edu.vn

Điều mấu chốt trong công thức nghiệm (3) là hai nghiệm cơ sở e^{k_1x} và e^{k_2x} phải độc lập tuyến tính. Điều này không xảy ra khi phương trình đặc trưng (2) có nghiệm kép, tức $k_1 = k_2 = \alpha$. Khi đó, hãy nhớ ngay tới quy tắc nhân thêm x vào nghiệm cơ sở thứ hai và thu được phương trình của nghiệm tổng quát là

$$y = c_1 e^{\alpha x} + c_2 x e^{\alpha x}. \quad (4)$$

Ví dụ 1: Ta xem xét ví dụ đầu tiên với phương trình thuần nhất sau:

$$y'' - 4y' + 4 = 0.$$

Phương trình đặc trưng $k^2 - 4k + 4 = 0$ có nghiệm kép $k_1 = k_2 = 2$. Từ đây ta dễ dàng viết được nghiệm tổng quát của phương trình là:

$$y = c_1 e^{2x} + c_2 x e^{2x}, \quad c_1, c_2 \in \mathbb{R}.$$

Như đã biết, khi tìm nghiệm riêng của phương trình vi phân thường không thuần nhất:

$$ay'' + by' + cy = f(x) \quad (5)$$

thì một số dạng đặc biệt của hàm $f(x)$ cho phép chúng ta đoán được dạng của nghiệm riêng. Lúc này, quy tắc nhân thêm x đóng vai trò như là một người trợ lý đắc lực. Bản chất của nguyên tắc là số hạng trong biểu thức của nghiệm riêng $y^*(x)$ không được đồng dạng với các số hạng (nghiệm cơ sở) trong biểu thức của nghiệm tổng quát $y(x)$ của phương trình thuần nhất (xem công thức (3), (4)). Ta sẽ xem xét cách áp dụng quy tắc qua các ví dụ cụ thể.

Ví dụ 2: Giải phương trình $y'' - 4y' + 4y = 4e^{2x}$.

Lời giải. Như đã biết ở trên, nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất tương ứng là $y = c_1 e^{2x} + c_2 x e^{2x}$. Bây giờ ta sẽ tìm một nghiệm riêng của phương trình không thuần nhất. Về phải của nó cho ta một gợi ý là nghiệm riêng sẽ có dạng $y^* = Ae^{2x}$, trong đó A là hằng số cần tìm. Thế nhưng nó lại đồng dạng với số hạng thứ nhất trong nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất, vì thế theo quy tắc “nhân thêm x ”, ta phải tìm nghiệm riêng dưới dạng $y^* = Axe^{2x}$. Đến đây, nghiệm riêng lại đồng dạng với số hạng thứ hai trong nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất. Vì vậy ta “nhân thêm x ” và tìm nghiệm riêng dưới dạng $y^* = Ax^2 e^{2x}$.

Tính các đạo hàm $y^* = 2Ax(1+x)e^{2x}$, $y^{*'} = 2A(1+4x+2x^2)e^{2x}$ và lắp vào phương trình đầu. Ta tìm được $2A = 4, A = 3$. Tức là nghiệm riêng có dạng $y^* = 2x^2 e^{2x}$, và nghiệm tổng quát của phương trình đầu là: $y = c_1 e^{2x} + c_2 x e^{2x} + 2x^2 e^{2x} = (c_1 + c_2 x + 2x^2)e^{2x}$.

Ví dụ 3: Giải phương trình $y'' - 3y' = 9x^2 - 5 - 12 \sin 3x$.

Lời giải. Phương trình đặc trưng của phương trình thuần nhất là $k^2 - 3k = 0$. Từ đây, ta tìm được hai nghiệm thực $k_1 = 0, k_2 = 3$ và nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất là $y = c_1 + c_2 e^{3x}$. Về phải của phương trình có thể biểu diễn thành tổng của hai hàm: $f_1 = 9x^2 - 5; f_2 = -12 \sin 3x$.

Đầu tiên ta tìm nghiệm riêng của phương trình $y'' - 3y' = 9x^2 - 5$. Về phải của phương trình gợi ý cho ta dạng của nghiệm riêng là tam thức bậc hai $y_1^* = ax^2 + bx + c$. Việc xuất hiện hằng số tự do trong công thức nghiệm riêng dẫn đến nó trùng với số hạng đầu tiên trong công thức của nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất $y = c_1 + c_2 e^{3x}$. Áp dụng quy tắc “nhân thêm x làm khác đi”, ta tìm nghiệm riêng dưới dạng $y_1^* = (ax^2 + bx + c)x$. Từ đây, bằng cách lấy đạo hàm cấp một và cấp hai, thế vào phương trình, đồng nhất hệ thức, ta thu được nghiệm riêng $y_1^* = -x^3 - x^2 + x$.

Tiếp theo ta tìm nghiệm riêng của phương trình $y'' - 3y' = -12 \sin 3x$. Nghiệm riêng sẽ có dạng $y_2^* = A \sin 3x + B \cos 3x$. Tính các đạo hàm và thế vào phương trình, ta tìm được $y_2^* = -\frac{2}{3} \cos 3x + \frac{2}{3} \sin 3x$.

Nghiệm riêng của phương trình đầu sẽ bằng tổng của hai nghiệm riêng vừa tìm được:

$$y^* = y_1^* + y_2^* = -x^3 - x^2 + x - \frac{2}{3} \cos 3x + \frac{2}{3} \sin 3x.$$

Nghiệm tổng quát của phương trình đầu là:

$$y = c_1 + c_2 e^{3x} - x^3 - x^2 + x - \frac{2}{3} \cos 3x + \frac{2}{3} \sin 3x.$$

Ví dụ 4: Ta xét một phương trình cấp bốn để xem xét ví dụ nghiệm kép phức.

Xét phương trình $(D^2 + 6D + 13)^2 y = 0$

trong đó D là toán tử đạo hàm, y là hàm số biến số x . Phương trình đặc trưng tương ứng là

$$(k^2 + 6k + 13)^2 = [(k+3)^2 + 4]^2 = 0.$$

Phương trình trên có nghiệm kép phức $k_1 = k_2 = -3 \pm 2i$. Áp dụng quy tắc “nhân thêm x ”, ta có thể viết nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất như sau

$$y = e^{-3x}(c_1 \cos 2x + c_2 \sin 2x) + x e^{-3x}(c_3 \cos 2x + c_4 \sin 2x).$$

Trong đó $c_i, i = \overline{1,4}$ là các số thực tự do.

2.2. Phương trình truy hồi tuyến tính hệ số hằng

Khi biên soạn giáo trình cho môn học Toán rời rạc, tác giả nhận thấy quy tắc “nhân thêm x ” cũng áp dụng hoàn toàn tương tự cho phương trình truy hồi tuyến tính hệ số hằng. Duy chỉ có một sự thay đổi duy nhất là

thay biến x thành biến n , tức quy tắc “nhân thêm n làm khác đi”. Lý do đơn giản là trong phương trình truy hồi, biến chính là số tự nhiên vì thế ta thường ký hiệu là n . Ta xem xét chúng qua các ví dụ cụ thể.

Như đã biết, phương trình truy hồi tuyến tính thuần nhất bậc hai hệ số hằng dạng:

$$a_n = c_1 a_{n-1} + c_2 a_{n-2} \quad (6)$$

có phương trình đặc trưng tương ứng là:

$$r^2 = c_1 r + c_2. \quad (7)$$

Đây là phương trình bậc hai. Giả sử ta tìm được nghiệm r_1, r_2 của nó, thì nghiệm tổng quát của phương trình thuần nhất (6) sẽ có dạng:

$$a_n = a \cdot r_1^n + b \cdot r_2^n. \quad (8)$$

trong đó: a, b là các hằng số thực tự do. Điểm mấu chốt trong công thức (7) là hai hàm số cơ sở r_1^n, r_2^n phải độc lập tuyến tính. Điều này không xảy ra, khi phương trình đặc trưng (8) có nghiệm kép $r_1 = r_2 = \beta$. Khi đó áp dụng “quy tắc nhân thêm n ”, ta có thể viết nghiệm tổng quát của phương trình (6) như sau:

$$a_n = a \cdot \beta^n + b \cdot n \cdot \beta^n.$$

Ví dụ 5: Tìm nghiệm tổng quát của phương trình truy hồi: $a_n = 6a_{n-1} - 9a_{n-2}$

Phương trình đặc trưng có dạng $r^2 = 6r - 9$ hay $r^2 - 6r + 9 = 0$.

Phân tích thành nhân tử, ta thu được $(r - 3)^2 = 0$, vì vậy $r = 3$ là nghiệm kép. Từ đây ta thấy ngay, nghiệm cơ sở đầu tiên của phương trình là 3^n , nghiệm cơ sở thứ hai nếu không chú ý tới độc lập tuyến tính thì cũng có dạng 3^n . Để tạo ra sự “khác biệt”, ta áp dụng “quy tắc nhân thêm n ” thu được nghiệm cơ sở thứ hai là $n \cdot 3^n$ và có thể viết công thức nghiệm tổng quát của hàm truy hồi là: $a_n = c \cdot 3^n + d \cdot n \cdot 3^n$.

Ví dụ 6: Tìm nghiệm của hàm truy hồi:

$$a_0 = 2,$$

$$a_1 = 6,$$

$$a_n = 4a_{n-1} - 4a_{n-2}, \quad n > 2.$$

Đa thức đặc trưng của $a_n = 4a_{n-1} - 4a_{n-2}$ có dạng $r^2 - 4r + 4$. Nó dẫn đến phương trình: $r^2 - 4r + 4 = 0$.

Phân tích thành nhân tử, ta thu được $(r - 2)^2 = 0$, $r = 2$ là nghiệm kép. Tại đây, áp dụng quy tắc “nhân thêm n ”, ta thu được nghiệm tổng quát của hàm truy hồi là $a_n = c \cdot 2^n + d \cdot n \cdot 2^n$, $a_0 = c \cdot 2^0 + d \cdot 0 \cdot 2^0 = c = 2$, $a_1 = c \cdot 2^1 + d(1)2^1 = 2c + 2d = 6$. Vậy $c = 2, d = 1$, tức là: $a_n = 2 \cdot 2^n + n \cdot 2^n = (n + 2)2^n$.

Đối với phương trình truy hồi tuyến tính hệ số hằng bậc cao, tình huống cũng diễn ra tương tự. Việc áp dụng quy tắc “nhân thêm n ” làm cho công việc được sáng tỏ và nhanh hơn rất nhiều. Để minh họa ta xét một ví dụ sau:

Ví dụ 7: Giả sử phương trình truy hồi của a_n

$$a_n - 13a_{n-1} + 70a_{n-2} - 202a_{n-3} + 337a_{n-4} - 325a_{n-5} + 168a_{n-6} - 36a_{n-7} = 0$$

có phương trình đặc trưng: $(r - 1)^3 \cdot (r - 2)^2 \cdot (r - 3)^2 = 0$.

Nó có các nghiệm $r_1 = r_2 = r_3 = 1, r_4 = r_5 = 2, r_6 = r_7 = 3$. Nghiệm r_1 cho hàm cơ sở đầu tiên là 1, nghiệm r_2 cũng là 1 nên để tạo nên sự khác biệt, ta sử dụng quy tắc “nhân thêm n ” và thu được hàm n . Nghiệm r_3 cũng là 1 và để tạo ra sự khác biệt với hai nghiệm trước, ta phải hai lần áp dụng nguyên tắc “nhân thêm n ” và thu được hàm cơ sở thứ ba là n^2 . Tương tự như vậy với các nghiệm tiếp theo, ta thu được các hàm cơ sở tương ứng là $2^n, n \cdot 2^n$ và $3^n, n \cdot 3^n$. Cuối cùng ta có thể viết công thức tổng quát của hàm truy hồi là: $a_n = a + bn + cn^2 + d2^n + e \cdot n \cdot 2^n + f3^n + g \cdot n \cdot 3^n$, trong đó a, b, c, d, e, f, g là các hằng số tự do.

Đối với phương trình truy hồi tuyến tính không thuần nhất hệ số hằng cấp 2 (cũng như cấp n): $a_n = c_1 a_{n-1} + c_2 a_{n-2} + f(n)$. Một số dạng đặc biệt của hàm $f(n)$ cho phép ta đoán trước dạng của nghiệm riêng, và khi đó “nguyên tắc nhân thêm n ” lại được phát huy tác dụng.

Ví dụ 8: Giả sử $a_n = 5a_{n-1} - 6a_{n-2} + 6 \cdot 3^n$. Đa thức đặc trưng là $r^2 - 5r + 6$, nghiệm của phương trình thuần nhất là $a_n = a2^n + b3^n$. Bước tiếp theo là đi tìm một nghiệm riêng. Dạng của hàm $f(n) = 6 \cdot 3^n$ cho phép ta đoán dạng của nghiệm riêng là $k \cdot 3^n$. Thế nhưng nó lại đồng dạng với nghiệm cơ sở thứ hai. Vì vậy để tạo nên sự khác biệt, ta áp dụng quy tắc “nhân thêm n ” và tìm nghiệm riêng dưới dạng $Q_n = k \cdot n \cdot 3^n$. Thế vào phương trình truy hồi, ta thu được: $kn3^n = 5k(n - 1)3^{n-1} - 6k(n - 2)3^{n-2} + 6 \cdot 3^n$.

Hay: $9kn3^{n-2} = 15k(n - 1)3^{n-2} - 6k(n - 2)3^{n-2} + 54 \cdot 3^{n-2}$.

Vì thế: $9kn = 15k(n - 1) - 6k(n - 2) + 54$.

Ta có $k = 18$. Vậy nghiệm tổng quát của phương trình truy hồi là: $a_n = a2^n + b3^n + 18n3^n$

3. Kết luận

Như vậy bài báo đã trình bày đầy đủ về “Quy tắc nhân thêm x ” và soạn ra 8 ví dụ minh họa. Trong đó có 4 ví dụ với phương trình vi phân thường và 4 ví dụ với phương trình truy hồi tuyến tính hệ số hằng.

Những ví dụ này là rất cần kẽ và đã khái quát được hết các trường hợp. Từ đây, ta có thể lấy ví dụ mở rộng cho các phương trình bậc cao hơn như cấp ba hay cấp bốn để phục vụ cho việc giảng dạy.

Tài liệu tham khảo

Nguyễn Thế Hoàn, Phạm Thu, 2003. *Cơ sở phương trình vi phân và lý thuyết ổn định*, tái bản lần thứ nhất. NXB Giáo dục, 367 tr.

Phạm Ngọc Anh, Phạm Tuấn Cường, Hoàng Ngự Huân, Lê Bích Phượng, Nguyễn Thị Kim Sơn, 2020. *Giáo trình giải tích 2*. NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.

И. М. Матвеев, 1955. *Методы интегрирования обыкновенных дифференциальных уравнений*. Издательство Ленинградского университета, 654 стр.

ABSTRACT

The Rule: multiplying x , making difference

Hoang Ngu Huan^{1,*}

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

Generate a new rule, create illustrative examples to teach ordinary linear differential equations with constant coefficients and linear recurrence relations with constant coefficients.

Keywords: Linear differential equation; recurrence relations.

Electrochemical synthesis of polypyrrole (Ppy) on mild steel electrode and investigation of their anticorrosive properties

Ha Manh Hung^{1,*}, Hoang Thi Tuyet Lan²

¹Faculty of General Education, Hanoi University of Mining and Geology, Duc Thang Ward,
Bac Tu Liem District, Hanoi, Vietnam

²Faculty of Basic Sciences, University of Transport and Communications
No.3 Cau Giay Street, Dong Da District, Hanoi, Vietnam

ABSTRACT

Polypyrrole film (Ppy) was electrochemically synthesised with constant techniques in 0.05; 0,15; 0,25M sodium salicylate solution and 0.1M pyrrole monomer on mild steel electrode. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) techniques were used to characterize the composition, morphology and structure of the salicylate anion – Ppy film. The obtained results showed that salicylate anion were doped successfully into the Ppy film and the salicylate anion – Ppy films had a typical cauliflower structure in oxidized state. Besides, the thermal stability of salicylate anion – Ppy films which was investigated by thermo-gravimetric analysis (TGA) indicated that salicylate anion – Ppy films were thermo-stable at temperature higher than 600°C. Moreover, the effect of dopant concentration on the properties and corrosion prevention performance of salicylate anion – Ppy films on the mild steel with was evaluated with electrochemical measurements in 3 wt% NaCl solution. Tafel and open circuit potential (OCP) analysis revealed that salicylate anion – Ppy films with a concentration of 0.15M sodium salicylate and 0.1M pyrrole, it offers the best protection against corrosion in the survey samples.

Keywords: Polypyrrole; corrosion protection; mild steel; sodium salicylate.

1. Introduction

In recent years, conducting polymers have attracted attention of many researchers and engineers of different fields of science (L. Wang et al, 2001). Because of their conjugated double bond they possess electronic properties similar to metals (T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, 1997). One especially promising of those polymers is Polypyrrole (Ppy). (P. M. George et al, 2005). Because of its excellent properties such as high biocompatibility good adhesion to substrate, excellent electrical and mechanical and thermal properties, it has been widely studied and it is a promising material for many commercial applications. Ppy can be used as electrode material for energy storage devices (T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, 1997); electrochemical batteries and solid electrolytic capacitors, electrocatalyst and biosensor, photoluminescent and electroluminescent materials, gas sensor, wires, microactuators, electrochromic windows and displays (L. Wang et al, 2001); “artificial muscles”, and anticorrosive coatings (T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov, 1997).

(Lehr IL and Saidman SB, 2014; Habib A et al, 2015) One of the most important applications of Ppy is the corrosion protection of metals. Lehr and Saidman synthesized Ppy film as two-layer film. The inner Ppy layer was doped with molybdate and nitrate anion. The outer Ppy layer was fabricated in sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT). Moreover, Ppy nanocomposite could be synthesized electrochemically. Carbon nanotube and chitosan were used as the modifier in nanocomposite as well. (Vu Quoc Trung et al 2018) have investigated the corrosion resistance of CT3 mild steel of Ppy films electro synthesized in solution of citric acid, succinic, 10-camphosunphonic..., (Ha Manh Hung et al, 2019);

The conducted research suggests that Ppy is a promising coating for corrosion protection of iron. The choice of the sodium salicylate as electrolyte can be considered as an additional improvement. Sodium salicylate belongs to non-steroidal, anti-inflammatory agents which reduce pain and fever. Compared to equal doses of ASPIRIN, sodium salicylate is less effective, however it produces the same adverse reactions as ASPIRIN. Thus, the salicylate molecules incorporated in the Ppy layer during the coating process could act as a drug, which could be released during incorporation of the implant in human body, in possible biomedical applications of the Ppy-coated Fe (M. Moravej and D. Mantovani, 2011).

* Tác giả liên hệ

Email: hamanhhung@hmg.edu.vn

In this present work, the Ppy films could be synthesized electrochemically in sodium salicylate solution at different concentrations on mild steel substrate without any pretreatment. The structural morphology of the Ppy coating was also characterized. The corrosion protection of doped Ppy films was investigated in 3% NaCl solution.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Pyrrole (Py) monomer (Merck) was distilled under nitrogen before using, sodium salicylate: $C_7H_5NaO_3$ ($M = 160,11$) was purchased from Merck and used without any further purifying.

2.1.1. Preparation of Ppy films

Mild steel (TISCO company, Thai Nguyen) was purchased in market with a size of $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ and used as substrate (C: 0.16%; Mn: 0.62%; Si: 0.15%; P: 0.010% and S: 0.042%, according to GOST 001-2001-TCVN 1656-75 standard). The substrates were mechanically ground with SiC paper to 2000 grit, degreased in ethanol, washed carefully in distilled water and dried in air. Potentiostat/galvanostat model Zennium (Germany) was used. The electrochemical experiments were performed in a conventional three-electrode cell with Pt gauze as counter electrode and the silver saturated electrode (SSE) as a reference electrode. The working electrode area was about 1.1 cm^2 . Electrolytes were prepared as presented in Table 2. A Ppy film was formed on the surface of the mild mild steel with constant current at $1,5\text{ mA cm}^{-2}$ for 60 min. After the synthesis, the Ppy film was washed many times with distilled water and dried at 50°C in vacuum conditions.

2.1.2. Characterization of the Ppy films

Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed by Ghimashu- 50H with a scan rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in atmospheric condition. The chemical structure of Ppy was characterized by FT-IR spectroscopies. FT-IR spectroscopy was done by Prestige -21 (Shimadzu). EDX spectra and SEM images were obtained with SEMHITACHI- 4800 under the energy of 10 keV. The OCP, Tafel curves were tested in solution 3% NaCl on Zennium (Zaehner, Germany).

3. Results and discussion

3.1. Electrochemical synthesis of polypyrrole films (PPy)

Polypyrrole films were electrosynthesized in different solutions that are showed in Table 1. The current-time curves show in Fig.1

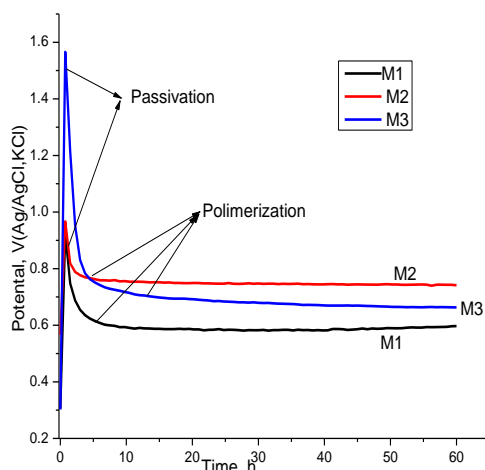


Fig.1. The current–time curves of electropolymerisation of Ppy indifferent solutions

Table 1. Composition of polymerized solutions

Sample	Sodium salicylate	Pyrrole
M1	0,05M	0,1M
M2	0,15M	0,1M
M3	0,25M	0,1M

The potential vs. time curves of doped Ppy films (on mild steel) synthesized at current density of $1,5\text{ mA/cm}^2$ in the solution containing different concentration of sodium salicylate and 0.1 M pyrrole monomer

was expressed in Fig. 1. Synthesized Ppy films were thin, smooth, black and homogenous. There was no evidence of film destruction. It can be seen that M1, M2, M3 samples have a little bit difference of pyrrole polymerization potential. M2 sample exhibited a higher potential than the others, near 0.75 V (vs. Ag/AgCl). This can be explained by the presence of salicylate anion, the passive layer on mild steel was thin enough to protect dissolution of mild steel, but could not inhibit polymerization of pyrrole. 0.1M of salicylate in electrolyte was good to passive mild steel.

3.2. Morphology of M1, M2, M3 films

The morphology of M1, M2 and M3 films was demonstrated in Fig. 2. It is clearly observed that doped Ppy films consist of a dense surface with homogeneously distributed cauliflower-shaped particles. Concentration changes of anion salicylate do not affect on the morphology of Ppy films.

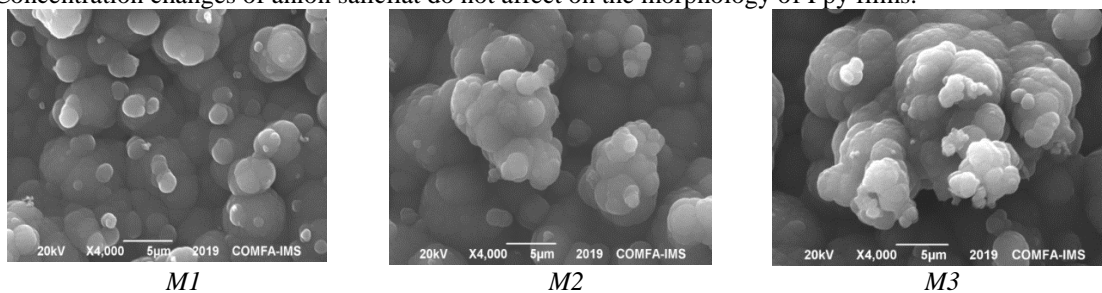


Figure 2. SEM pictures of PPy film obtained galvanostatically ($1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$) during 60 min on mild steel samples

3.3. Infrared spectrum of Ppy

The Ppy films synthesized in sodium salicylate, has identified foreign gap spectroscopy to detect functional groups present in Ppy, confirming the existence of Ppy. Observed infrared spectrum of salicylate anion doped samples show that: M1, M2, M3 have similar pattern and spectral position. Spectral patterns in the range of $2356 - 2359 \text{ cm}^{-1}$ are typical for the valence of C – H group [27]. The patterns at approximately 1646 cm^{-1} (M1), 1667 cm^{-1} (M2), 1667 cm^{-1} (M3) characterize the valence of C = O. Since then confirmed the -COONa group in the sodium salicylate molecule was confirmed.

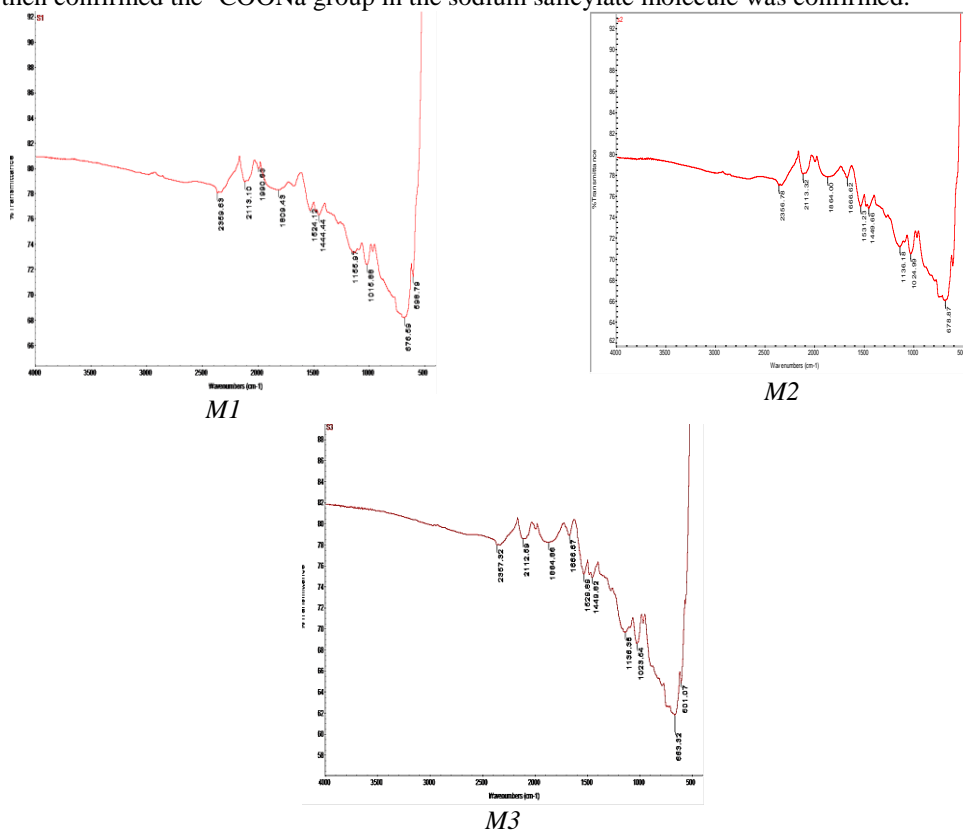


Figure 3. Infrared spectrum of samples

IR spectra of the samples: M1, M2, M3 have a spectrum pattern at about $1524 - 1531 \text{ cm}^{-1}$, characteristic for $\nu_{C=C}$ aromatic, $\nu_{C=N}$. In addition, there are still patterns in $1444 - 1450 \text{ cm}^{-1}$ that characterize the deformation fluctuations of the N – H (δ_{N-H}) bonds in the pyrrole molecule or the deformation fluctuations of O – H (δ_{O-H}) in sodium salicylate molecule. Peaks at $1016 - 1024 \text{ cm}^{-1}$ is typical for C-O valence oscillation. The IR spectrum analysis results of the samples are shown in Table 2:

Table 2. IR spectrum analysis of substances

Number of waves(cm^{-1})			Shape	Intensity	Oscillate
M1	M2	M3			
2360	2357	2357	obtuse angle	Medium	ν_{C-H}
1646	1667	1667	acute angle	Medium	$\nu_{C=O}$
1524	1531	1530	acute angle	Medium	$\nu_{C=C(\text{Aren})}, \nu_{C=N}$
1444	1450	1450	acute angle	Medium	$\delta_{N-H}, \delta_{O-H}$
1016	1023	1024	acute angle	Medium	ν_{C-O}

Infrared analysis of M1 – M3 showed that in addition to the typical peaks of Ppy, there are also typical peaks of sodium salicylate. This proves that dichlorate ion doping process has occurred.

3.4. Thermal analyses

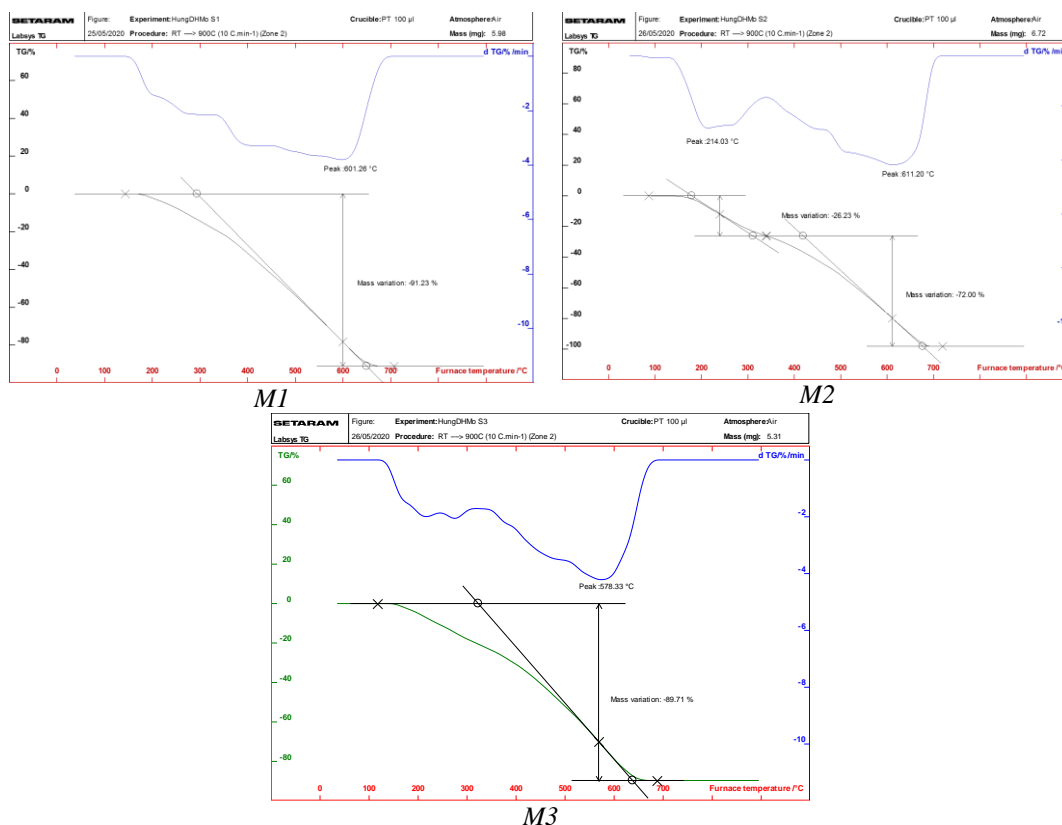


Fig. 4. TGA of Ppy samples M1, M2, M3

Fig 4 Displays the thermal analysis with TGA of the samples M1, M2, M3. Under 120°C , the weight loss originated from water inside the samples. In the range $200-500^\circ\text{C}$, the decomposition of the Ppy of the sample produced the large weight loss observed on TGA curves. During this temperature range, the mass of M1 – M3 samples decreased by about one third of their mass, indicating that the polypyrrole films were decomposed. When the temperature is raised to nearly 700°C , M1 – M3 samples decompose from 72 to 91.23%. At the peaks of the DTA, the M1 is the most stable at 601°C , while the M2 is the most durable at 611°C , M3: 578°C . Heat resistance items are arranged in order: $M2 > M1 > M3$.

Table 3. Thermal analysis spectrum of samples

Temperature		$\leq 200^\circ\text{C}$	$200 - 500^\circ\text{C}$	$500 - 700^\circ\text{C}$	The remaining mass
Percentage change in mass (%)	M1	2.19	31.46	91.23	8.77
	M2	44.95	33.66	72	28
	M3	4.9	30.96	89.71	10.29

From the above analysis table shows that at 700 °C M2 is the most stable, 28% of the mass was remained and higher than that of the other two samples. Thereby the impact of the passive layer on the surface of mild steel has been seen or in other words, the effect of doped salicylate on the Ppy films.

3.5. OCP open circuit over time

To investigate the corrosion protection of Ppy, OCP-time measurements were conducted in a 3% NaCl solution as corrosive medium. The change of OCP is shown in Fig. 5 and Table 4.

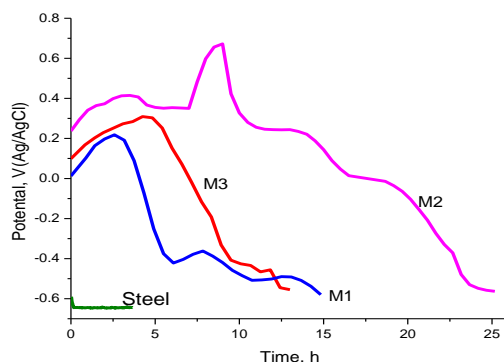


Figure 5. Open circuit potential of sample M1, M2, M3

Table 4. OCP potential and protection time of samples

Samples	Potential begin(V)	Potential and (V)	Protection time (h)
Mild steel	-0.573	-0.645	0
M1	0.022	-0.576	14.82
M2	0.247	-0.554	25.42
M3	0.1	-0.557	12.98

The behavior of OCP are nearly the same of all the sample M1, M2, M3. In the first period about 2 h, OCP moved forwards positive direction, far away from the corrosion potential of mild steel. Ppy film could provide protection for mild steel. After that, OCP of M1 and M3 could keep at positive potential at same time and then felt down to corrosion potential of mild steel. OCP of M2 could remain in the second period for a long time. Even, OCP shifted to more positive potential. It seemed that the self-healing mechanism of Ppy worked. After nearly 26 h, Ppy M2 could not protect mild steel any more. It can ben concluded that electrolyte contained 01M sodium salicylate could be a optimizes solution to electrosynthesised of Ppy on mild steel in one step. The mild steel substrate must not any pretreatment.

3.6. Tafel curve and Ppy film's corrosion resistance

Ppy sample was measured electrochemical polarization (Tafel curve) in 3% NaCl solution that results show in Fig.6 and Table 5.

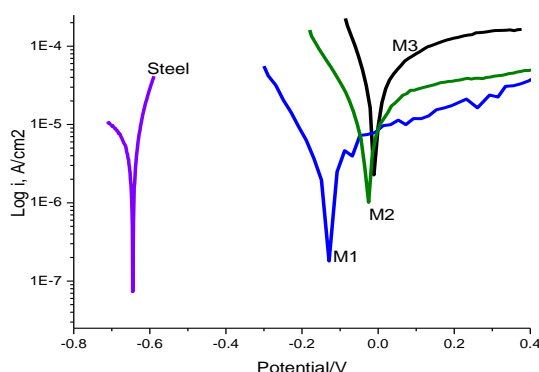


Figure 6. Ppolarization curves in 3 % NaCl solution of mild steel and samples M1, M2, M3

Table 5. The corrosion potential and current of samples

	Mild steel	M1	M2	M3
I_{corr} (A/cm ²)	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.22 \cdot 10^{-6}$	$9.84 \cdot 10^{-6}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$
E_{corr} (V/Ag/AgCl)	-0.57	-0.1	-0.05	0.01

It is clear to see that, all the samples M1, M2, M3 have more positive corrosion potential than that of mild steel in 3% NaCl solution. This proves that the Ppy coatings synthesized in sodium salicylic solution could provide resistance to corrosion and protect mild steel substrate.

Thus, the study of electrochemistry by different methods shows that all three polypyrrole films synthesized in sodium salicylate formed on mild steel substrates show good corrosion inhibition for mild steel. From the results of the OCP open-circuit measurement, the I / E polarization curve shows that the polypyrrole coating synthesized in sodium salicylate solution at a concentration of 0.15M sample – M2 has the best corrosion resistance results. This also shows the important role of anionic salicylate in inhibiting corrosion and protecting mild steel.

The behavior of OCP are nearly the same of all the sample M1, M2, M3. In the first period about 2 h, OCP moved forwards positive direction, far away from the corrosion potential of mild steel. Ppy film could provide protection for mild steel. After that, OCP of M1 and M3 could keep at positive potential at same time and then felt down to corrosion potential of mild steel. OCP of M2 could remain in the second period for a long time. Even, OCP shifted to more positive potential. It seemed that the self-healing mechanism of Ppy worked. After nearly 26 h, Ppy M2 could not protect mild steel any more.

It can be concluded that electrolyte contained 0.1M sodium salicylate could be a optimized solution to electrosynthesised of Ppy on mild steel in one step. The mild steel substrate must not any pretreatment.

3.6. Tafel curve and Ppy film's corrosion resistance

Ppy sample was measured electrochemical polarization (Tafel curve) in 3% NaCl solution that results show in Fig.6 and Table 5.

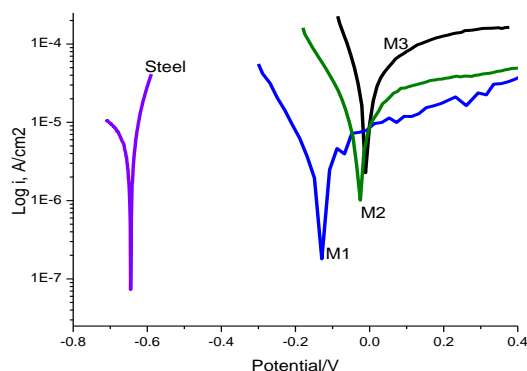


Figure 6. Polarization curves in 3 % NaCl solution of mild steel and samples M1, M2, M3

Table 5. The corrosion potential and current of samples

	Mild steel	M1	M2	M3
I_{corr} (A/cm ²)	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$5.22 \cdot 10^{-6}$	$9.84 \cdot 10^{-6}$	$3.03 \cdot 10^{-5}$
E_{corr} (V/Ag/AgCl)	-0.57	-0.1	-0.05	0.01

It is clear to see that, all the samples M1, M2, M3 have more positive corrosion potential than that of mild steel in 3% NaCl solution. This proves that the Ppy coatings synthesized in sodium salicylic solution could provide resistance to corrosion and protect mild steel substrate.

Thus, the study of electrochemistry by different methods shows that all three polypyrrole films synthesized in sodium salicylate formed on mild steel substrates show good corrosion inhibition for mild steel. From the results of the OCP open-circuit measurement, the I / E polarization curve shows that the polypyrrole coating synthesized in sodium salicylate solution at a concentration of 0.15M sample – M2 has the best corrosion resistance results. This also shows the important role of anionic salicylate in inhibiting corrosion and protecting mild steel.

4. Conclusion

The Ppy film were electrosynthesised successfully in the sodium salicylate solution on mild steel substrate mild steel without any pretreatment. The sample was characterized with SEM, TGA, FT-IR. The corrosion protection of Ppy film was investigated. The protection ability of Ppy film could be enhance with sodium salicylate as dopant. The self-healing ability of Ppy film could be seen if the enough salicylate was used. All the electrochemical results such as OCP, Tafel polarization were reliable to confirm the role of salicylate dopant in corrosion protection. 0.15M sodium salicylate should be used to get a good film.

References

L. Wang, X. Li and Y. Yang. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *React. Funct. Polym.*, 47 (2001) 125 – 139.

T. V. Vernitskaya and O. N. Efimov. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.*, 66 (1997) 443 – 457.

P. M. George, A. W. Lyckman and D. A. LaVan. Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics. *Biomaterials*, 26 (2005) 3511- 3519.

Lehr IL, Saidman SB. Bilayers polypyrrole coatings for corrosion protection of SAE – 4140 mild steel. *Electrochim Acta*. 2014; 32:281– 293.

Habib A, Robabeh B, Babak R. Sonoelectrochemical synthesis of Ppy-MWCNTs-chitosan nanocomposite coatings: characterization and corrosion behavior. *J Mater Eng Perform*. 2015;24(1):385–392.

Hà Mạnh Hùng, Trương Thị Nga, Lê Minh Đức, Trần Vĩnh Diệu, Vũ Quốc Trung. Tổng hợp và tính chất của màng phủ polypyrrol tổng hợp bằng phương pháp điện hóa trong môi trường axit xitric trên thép CT3, *Tạp chí hóa học T. 51(2AB) 277-281, 4/2013*.

Vu Quoc Trung, Trinh Hong Hanh, Tran Hong Quang, Ha Manh Hung, Duong Khanh Linh, Hoang Thi Tuyet Lan & Le Minh Duc. Corrosion protection of molybdate doped polypyrrole film prepared in succinic acid solution, *Corrosion engineering, science and technology*, 2018, vol. 53, No. S1, 59–66

Ha Manh Hung, Duong Khanh Linh, Nguyen Thuy Chinh, Le Minh Duc, Vu Quoc Trung. Improvement of the corrosion protection of polypyrrole coating for CT3 mild mild steel with 10-camphorsulfonic acid and molybdate as inhibitor dopants. *Progress in Organic Coatings Volume 131*, June 2019, Pages 407-416 (2019). ISSN 0300-9440

M. Moravej and D. Mantovani. Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application: Interests and New Opportunities. *Int. J. Mol. Sci.*, 12 (2011) 4250 – 4270.

TÓM TẮT

Tổng hợp màng polypyrrol (Ppy) trên nền thép non bằng phương pháp điện hóa và khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn

Hà Mạnh Hùng^{1,*}, Hoàng Thị Tuyết Lan²

¹ Trường Đại học Mỏ – Địa chất

² Trường Đại học Giao thông Vận tải

Màng polypyrrole (Ppy) được tổng hợp trên nền thép non bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch phân cực với nồng độ natri salicylat lần lượt là 0,05; 0,15; 0,25M và monome pyrrol 0,1M. Bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để mô tả thành phần, hình thái và cấu trúc của màng Ppy - salicylat. Kết quả thu được cho thấy anion salicylat đã được pha tạp thành công vào màng Ppy. Màng PPy – salicylate thu được có cấu trúc hình súp lơ điển hình và ở tồn tại dạng oxy hóa. Bên cạnh đó, độ bền nhiệt của màng PPy - salicylat được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiệt (TGA) cho thấy màng thu được bền nhiệt ở nhiệt độ cao hơn 600°C. Hơn nữa, ảnh hưởng của nồng độ anion pha tạp salicylat đến các đặc tính và hiệu suất chống ăn mòn của màng phủ trên thép non được đánh giá bằng các phép đo điện hóa trong dung dịch NaCl 3%. Phân tích Tafel (IE) và điện thế mạch hở (OCP) cho thấy màng PPy tổng hợp trong điều kiện: natri salicylat 0,15M và pyrrol 0,1M cho khả năng bảo vệ chống lại sự ăn mòn tốt nhất trong các mẫu khảo sát.

Từ khóa: Polypyrrol; bảo vệ chống ăn mòn; thép non; natri salicylat.

Tổng hợp vật liệu bạc photphat bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt

Nguyễn Mạnh Hùng^{1*}, Vũ Thanh Mai², Nguyễn Thị Diệu Thu¹,
Đào Việt Thắng¹, Lê Thị Vinh¹, Lâm Thị Hằng³, Lê Thị Mai Oanh²

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

² Trường Đại học Sư Phạm Hà Nội

³ Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

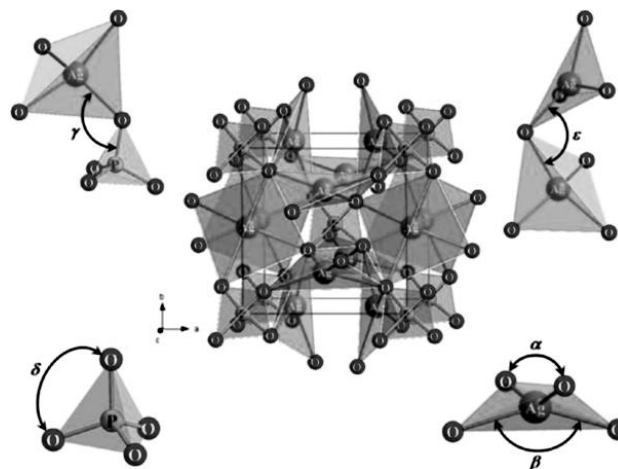
TÓM TẮT

Chúng tôi đã chế tạo thành công hạt nano bạc photphat Ag_3PO_4 bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt. Cấu trúc của vật liệu được khảo sát thông qua phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Hình thái vật liệu được quan sát qua chụp ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM). Phép đo phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-Vis) được thực hiện để khảo sát tính chất quang của vật liệu. Khả năng quang xúc tác của vật liệu Ag_3PO_4 được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ chất hữu cơ trong dung dịch. Kết quả nghiên cứu ban đầu cho thấy, vật liệu Ag_3PO_4 chế tạo được đơn pha cấu trúc, kích thước hạt trung bình khoảng 200-300 nm. Vật liệu Ag_3PO_4 có thể hấp thụ ánh sáng khả kiến với bờ hấp thụ khoảng 470-520 nm và phân hủy gần như hoàn toàn Rhodamine B (RhB) 10 ppm sau 60 phút chiếu sáng bằng đèn Xenon.

Từ khóa: Bạc photphat; Ag_3PO_4 ; đồng kết tủa; thủy nhiệt; quang xúc tác.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu bạc photphat (Ag_3PO_4) được chú ý sau phát hiện năm 2010 về khả năng quang xúc tác rất cao của nó (Yi et al. 2010). Khả năng ứng dụng vượt trội của vật liệu này xuất phát từ các đặc trưng cấu trúc, hình thái bề mặt và năng lượng vùng cấm. Ag_3PO_4 có cấu trúc tinh thể dạng lập phương, thuộc nhóm không gian $P4-3n$. Trong cấu trúc này, mỗi nguyên tử P hay Ag đều liên kết với 4 nguyên tử O tạo thành các tứ diện PO_4 và AgO_4 , mỗi nguyên tử O liên kết với 3 nguyên tử Ag và 1 nguyên tử P xung quanh (Botelho et al. 2015; Kahk et al. 2014). Tứ diện PO_4 ở các đỉnh và tâm của cấu trúc lập phương, như Hình 1. Mỗi tứ diện PO_4 liên kết với 3 tứ diện AgO_4 thông qua một nguyên tử O. Các ion PO_4^{3-} có điện tích âm lớn duy trì một lưỡng cực điện trong Ag_3PO_4 , dẫn đến sự biến dạng của tứ diện AgO_4 . Đám mây điện tử lớn của PO_4^{3-} sẽ hút các lỗ trống và đẩy các điện tử làm phân tách các cặp điện tử-lỗ trống. Cấu trúc này của Ag_3PO_4 tạo nên hiệu ứng quang xúc tác của vật liệu (Ma et al. 2011).



Hình 1. Cấu trúc tinh thể lập phương Ag_3PO_4 và mô tả các tứ diện PO_4 , AgO_4 (Botelho et al. 2015)

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenvanhhung@humg.edu.vn

Do độ rộng vùng cấm hẹp, vật liệu Ag_3PO_4 có khả năng quang xúc tác rất cao trong quá trình tách O_2 từ nước cũng như phân hủy thuốc nhuộm hữu cơ khi được kích thích bằng ánh sáng khả kiến. Độ rộng vùng cấm của Ag_3PO_4 khoảng 2,36 eV nếu coi chuyển mức năng lượng là gián tiếp, còn trong trường hợp coi chuyển mức năng lượng là trực tiếp thì độ rộng vùng cấm khoảng 2,43 eV (Yi et al. 2010). Do vậy, Ag_3PO_4 có thể hấp thụ bức xạ với bước sóng nhỏ hơn 530 nm và mở rộng sang vùng ánh sáng khả kiến.

Các nghiên cứu đã chỉ ra một số phương pháp khác nhau nhằm ổn định cấu trúc, tính chất và tăng cường hơn nữa khả năng quang xúc tác của Ag_3PO_4 trong vùng ánh sáng khả kiến. Một trong các cách đó là chế tạo Ag_3PO_4 với các hình thái và cấu trúc vi mô khác nhau, từ đó thay đổi diện tích bề mặt riêng của vật liệu dẫn đến cải thiện hiệu quả xúc tác (Wang et al. 2013). Bi và nhóm nghiên cứu (Bi et al. 2011) đã chế tạo Ag_3PO_4 đơn tinh thể có dạng 12 mặt hình thoi và dạng lập phương, mẫu ở cả hai dạng này đều có hoạt tính xúc tác quang cao hơn so với mẫu có hình dạng các quả cầu. Wang và cộng sự (Wang et al. 2012) đã tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4 cấu trúc tinh thể dạng tứ giác cỡ micro mét, vật liệu có hoạt tính quang xúc tác cao hơn Ag_3PO_4 dạng hình cầu.

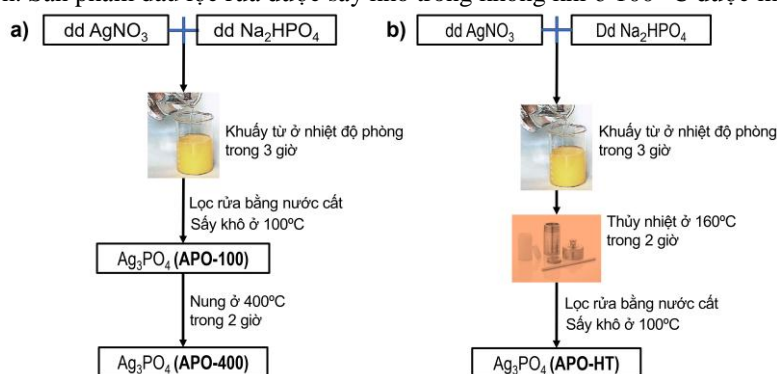
Trong nghiên cứu này, chúng tôi bước đầu tổng hợp vật liệu Ag_3PO_4 bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt và đánh giá hiệu suất quang xúc tác của vật liệu tổng hợp được.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

Phương pháp đồng kết tủa: Đầu tiên, dung dịch $AgNO_3$ (dung dịch A) được chuẩn bị bằng cách cân 0,5096 g muối $AgNO_3$ hòa tan vào 150 ml nước cất. Tiếp đến, 0,142 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ được hòa tan vào 50 ml nước cất, thu được (dung dịch B). Đổ từ từ dung dịch B vào dung dịch A và khuấy từ trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng để tạo thành các hạt kết tủa màu vàng đồng nhất (dung dịch C). Lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước cất. Sản phẩm sau lọc rửa được sấy khô trong không khí ở 100 °C được mẫu APO-100. Một phần mẫu APO-100 tiếp tục được nung ở 400 °C trong thời gian 2 giờ, thu được mẫu APO-400.

Phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt: Thực hiện quá trình đồng kết tủa để tạo thành dung dịch C như trên. Dung dịch này được cho vào bình Teflon, đậy kín và thực hiện quá trình thủy nhiệt ở nhiệt độ 160 °C trong thời gian 2 giờ. Sau đó, để nguội dung dịch xuống nhiệt độ phòng và lọc rửa mẫu nhiều lần để loại bỏ các ion. Sản phẩm sau lọc rửa được sấy khô trong không khí ở 100 °C được mẫu APO-HT.



Hình 2. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu Ag_3PO_4 bằng phương pháp đồng kết tủa (a) và phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt (b).

Bảng 1. Điều kiện chế tạo và kí hiệu mẫu tương ứng

Kí hiệu mẫu Ag_3PO_4	Phương pháp và điều kiện chế tạo
APO-100	Phương pháp đồng kết tủa, xử lí nhiệt ở 100 °C
APO-400	Phương pháp đồng kết tủa, xử lí nhiệt ở 400 °C
APO-HT	Phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt ở 180 °C trong 2 giờ

Khả năng quang xúc tác của hệ vật liệu Ag_3PO_4 được thử nghiệm với dung dịch Rhodamine B (RhB) có nồng độ 10 ppm, dưới sự kích thích của ánh sáng đèn Xenon và ánh sáng Mặt trời. Đầu tiên, 0,06 g Ag_3PO_4 được cho vào 100 ml dung dịch RhB, khuấy từ trong điều kiện không chiếu ánh sáng trong thời gian 30 phút để vật liệu đạt trạng thái hấp phụ bão hòa. Sau đó dung dịch được đem ra chiếu sáng, cứ sau 15 phút, một lượng nhỏ dung dịch được lấy ra, li tâm lọc kết tủa và đem đo xác định nồng độ RhB còn lại trong dung dịch.

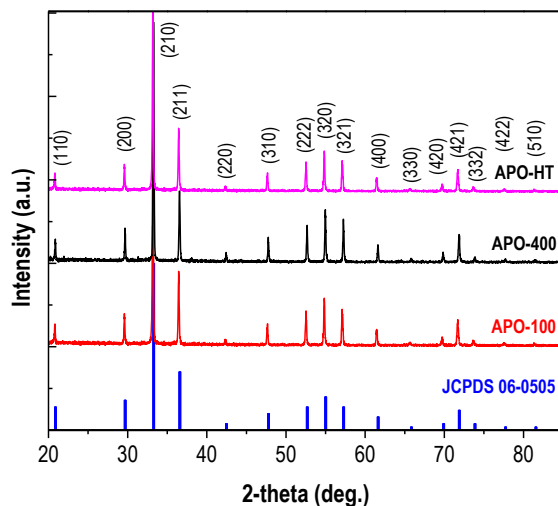
2.2. Phương pháp phân tích

Cấu trúc của vật liệu được khảo sát bởi phép đo giản đồ nhiễu xạ tia X thực hiện trên hệ đo D8-Advance với bức xạ Cu-K α . Hình thái bề mặt của vật liệu Ag_3PO_4 được thực hiện bởi phép đo SEM thực hiện trên

hệ Hitachi S-4800. Khả năng quang xúc tác của vật liệu được đánh giá thông qua phép đo phổ truyền qua tại bước sóng 552 nm trên máy Jasco L1 tại phòng thí nghiệm Trung tâm Khoa học và Công nghệ Nano, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu Ag_3PO_4 chế tạo ở các điều kiện khác nhau bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt ở nhiệt độ 180 °C được trình bày trên Hình 3.



Hình 3. Giản đồ XRD của các mẫu Ag_3PO_4 chế tạo ở các điều kiện khác nhau

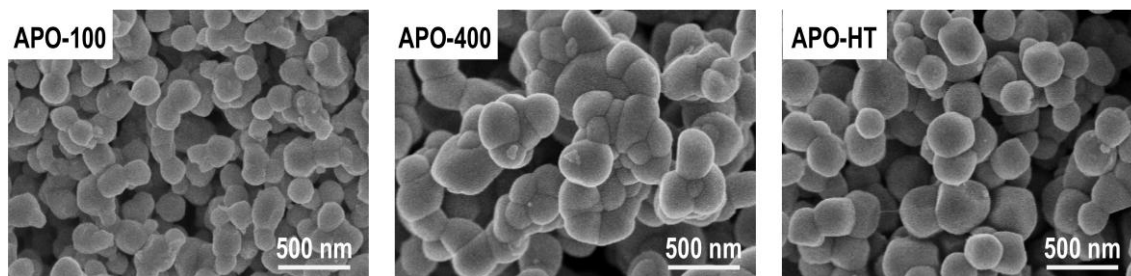
Trên giản đồ XRD của các mẫu APO-100, APO-400 và APO-HT đều xuất hiện các đỉnh tại vị trí góc 2θ khoảng 20,8; 29,5; 33,2; 36,4; 42,4; 47,7; 52,6; 54,9; 57,1; 61,5; 71,7 độ. Đối chiếu với thẻ chuẩn JCPDS số 06-0505 của tinh thể Ag_3PO_4 trong thư viện ICDD, ta thấy các đỉnh phổ tương ứng với họ các mặt phẳng mạng (110), (200), (210), (211), (220), (200), (310), (222), (320), (321), (400) và (421). Vị trí các đỉnh phổ của tất cả các mẫu trùng khớp với thẻ chuẩn, chứng tỏ mẫu chế tạo được hoàn toàn đơn pha Ag_3PO_4 . Theo thẻ chuẩn này, tinh thể Ag_3PO_4 có cấu trúc tinh thể dạng lập phương, thuộc nhóm không gian $P4-3n$.

Các thông số mạng tinh thể của các mẫu APO-100, APO-400 và APO-HT được tính toán thông qua phần mềm Unicell dựa vào giản đồ XRD được trình bày trên Bảng 2.

Bảng 2. Thông số mạng tinh thể của các mẫu APO-100, APO-400 và APO-HT

Mẫu	APO-100	APO-400	APO-HT
Hằng số mạng a (Å)	6.03	6.029	6.00
Thể tích ô mạng V (Å ³)	219.19	217.94	214.34

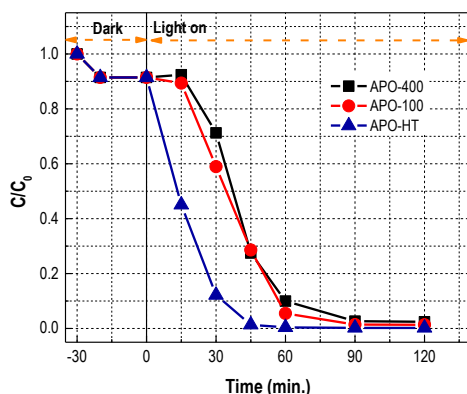
Ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) của các mẫu APO-100, APO-400 và APO-HT được trình bày trên Hình 4. Kết quả cho thấy mẫu APO-100, APO-400 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa có kích thước hạt kém đồng đều hơn các hạt của mẫu APO-HT được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt. Kích thước hạt ước lượng được trong khoảng 200-300 nm. Trên ảnh FE-SEM của các mẫu APO-100 và APO-400 còn quan sát thấy sự kết đám của các hạt, điều này dự đoán làm giảm diện tích bề mặt riêng, dẫn tới giảm hiệu ứng quang xúc tác của các mẫu. Việc nghiên cứu để chế tạo các mẫu có kích thước hạt nhỏ, đồng đều và ít kết đám cần được tiếp tục để có thể tăng khả năng quang xúc tác của vật liệu.



Hình 4. Ảnh FE-SEM của các mẫu Ag_3PO_4

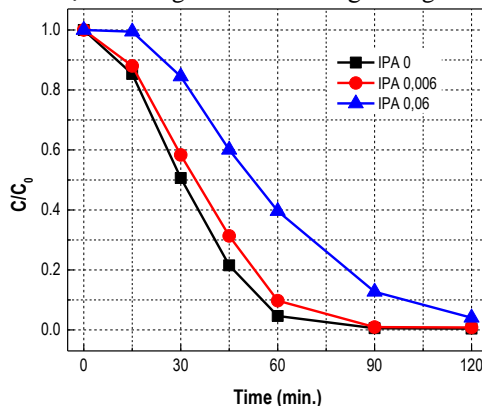
Để nghiên cứu khả năng quang xúc tác của các mẫu APO-100, APO-400 và APO-HT khi được tổng hợp bằng phương pháp và điều kiện khác nhau, chúng tôi đánh giá khả năng phân hủy dung dịch RhB 10 ppm dưới sự chiếu xạ của đèn Xenon. Kết quả quang xúc tác phân hủy dung dịch RhB được trình bày trong Hình 5. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ xảy ra trong 10 phút đầu tiên và bão hòa sau 30 phút khuấy trong bóng tối.

Kết quả trình bày trên Hình 5 cho thấy khả năng quang xúc tác của các vật liệu Ag_3PO_4 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa xử lý ở 100 và 400 °C không có sự khác biệt lớn. Cả hai mẫu APO-100 và APO-400 đều thể hiện khả năng phân hủy RhB tốt, RhB trong dung dịch gần như bị phân hủy hoàn toàn sau 90 phút chiếu sáng bằng đèn Xenon. Mẫu Ag_3PO_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt phân hủy gần như hoàn toàn RhB trong dung dịch sau 45 phút chiếu sáng cùng điều kiện trên. Tốc độ phân hủy RhB của mẫu APO-HT cao hơn so với mẫu APO-100 và APO-400. Điều này được dự đoán do mẫu APO-HT có độ kết tinh tốt hơn, kích thước hạt đồng đều hơn. Trong khi đó, ở các mẫu APO-100 và APO-400, hình thái bề mặt vật liệu kém đồng nhất hơn, có sự kết đám của các đám hạt tinh thể, làm giảm diện tích bề mặt và dẫn đến giảm hiệu suất phản ứng quang xúc tác.



Hình 5. Sự suy giảm nồng độ RhB trong dung dịch theo thời gian chiếu sáng khi sử dụng chất xúc tác lần lượt là APO-400, APO-100 và APO-HT.

Để đánh giá vai trò của cặp điện tử-lỗ trống trong quá trình phân hủy RhB ở phản ứng quang xúc tác, chúng tôi đã thí nghiệm “bẫy” các điện tử bằng chất isopropyl alcohol (IPA). Trong thí nghiệm này, chúng tôi tiến hành thí nghiệm với vật liệu APO-100 và nồng độ IPA lần lượt là 0,006; 0,06 M. Thí nghiệm quang xúc tác được tiến hành tương tự như trên, chỉ khác là chất IPA với các nồng độ khác nhau được sử dụng trong mỗi lần thí nghiệm. Kết quả về sự suy giảm nồng độ RhB trong thí nghiệm được so sánh với kết quả của thí nghiệm không sử dụng chất IPA (Hình 6). Kết quả trên Hình 6 cho thấy, hiệu ứng quang xúc tác giảm khi có sự tham gia của IPA trong quá trình phản ứng. Khi không sử dụng chất IPA, sau 60 phút chiếu sáng, RhB trong dung dịch gần như bị phân hủy hoàn toàn (đường IPA 0 trong Hình 6). Khi dùng chất IPA nồng độ 0,006 M, sau 60 phút chiếu sáng, RhB bị suy giảm nồng độ khoảng 90%. Nếu sử dụng chất IPA nồng độ 0,06 M thì nồng độ RhB chỉ suy giảm 40% sau 60 phút chiếu sáng. Điều này chỉ ra rằng, điện tử có vai trò đáng kể trong phản ứng quang xúc tác của vật liệu Ag_3PO_4 . Đây là một kết quả khá thú vị, kết quả này gợi ý trong nghiên cứu tiếp theo về vật liệu Ag_3PO_4 khi thực hiện việc pha tạp hoặc tạo vật liệu tổ hợp nhằm tạo ra sự linh động cho điện tử trong cấu trúc để tăng cường khả năng quang xúc tác.



Hình 6. Sự suy giảm nồng độ RhB trong dung dịch theo thời gian chiếu sáng khi sử dụng chất bẫy điện tử IPA ở các nồng độ khác nhau

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu Ag_3PO_4 đơn pha cấu trúc bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp xử lý nhiệt và kết hợp phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu Ag_3PO_4 có cấu trúc tinh thể dạng lập phương, thuộc nhóm không gian $P4-3n$ với kích thước hạt 200-300 nm. Vật liệu có hiệu ứng quang xúc tác tốt khi phân hủy Rhodamine B nồng độ 10 ppm dưới sự chiếu sáng của đèn Xenon. Phản ứng quang xúc tác xảy ra gần như hoàn toàn sau 60 phút chiếu sáng. Nghiên cứu ban đầu chỉ ra vai trò đáng kể của điện tử trong quá trình quang xúc tác của vật liệu Ag_3PO_4 .

Lời cảm ơn

Bài báo được hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2020-MDA-11.

Tài liệu tham khảo

- Bi, Yingpu, Shuxin Ouyang, Naoto Umezawa, Junyu Cao, and Jinhua Ye, 2011. Facet Effect of Single-Crystalline Ag_3PO_4 Sub-microcrystals on Photocatalytic Properties. *J. Am. Chem. Soc.*,133, 6490-92.
- Botelho, G., J. C. Sczancoski, J. Andres, L. Gracia, and E. Longo, 2015. Experimental and Theoretical Study on the Structure, Optical Properties, and Growth of Metallic Silver Nanostructures in Ag_3PO_4 . *J. Phys. Chem. C*,119, 6293-306.
- Kahk, J. M., D. L. Sheridan, A. B. Kehoe, D. O. Scanlon, B. J. Morgan, G. W. Watson, and D. J. Payne, 2014. The electronic structure of silver orthophosphate: experiment and theory. *J. Mater. Chem. A*,2, 6092-99.
- Ma, Xinguo, Bin Lu, Di Li, Rui Shi, Chenshi Pan, and Yongfa Zhu, 2011. Origin of Photocatalytic Activation of Silver Orthophosphate from First-Principles. *J. Phys. Chem. C*,115, 4680-87.
- Wang, Hua, Liang He, Lihua Wang, Pengfei Hu, Lin Guo, Xiaodong Han, and Jinghong Li, 2012. Facile synthesis of Ag_3PO_4 tetrapod microcrystals with an increased percentage of exposed {110} facets and highly efficient photocatalytic properties. *Cryst. Eng. Comm.*,14, 8342-44.
- Wang, Jun, Fei Teng, Mindong Chen, Jingjing Xu, Yueqin Song, and Xiaolong Zhou, 2013. Facile synthesis of novel Ag_3PO_4 tetrapods and the {110} facets-dominated photocatalytic activity. *Cryst. Eng. Comm.*,15, 39-42.
- Yi, Zhiguo, Jinhua Ye, Naoki Kikugawa, Tetsuya Kako, Shuxin Ouyang, Hilary Stuart-Williams, Hui Yang, Junyu Cao, Wenjun Luo, Zhaosheng Li, Yun Liu, and Ray L. Withers, 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nat. Mater.*,9, 559-64.

ABSTRACT

T Synthesis of silver phosphate materials by co-precipitation method combined with hydrothermal method

Nguyen Manh Hung^{1,*}, Vu Thanh Mai², Nguyen Thi Dieu Thu¹,
Dao Viet Thang¹, Le Thi Vinh¹, Lam Thi Hang³, Le Thi Mai Oanh²

¹ Hanoi University of Mining and Geology

² Hanoi National University of Education

³ Hanoi University for Natural Resources and Environment

In this study, silver phosphate materials were prepared by co-precipitation method combined with hydrothermal method. The structure, morphology and optical properties of material were investigated by X-ray powder diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-Vis absorption spectroscopy. Photocatalytic activities of Ag_3PO_4 samples were tested in photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) in liquid phase under visible light irradiation. After 60 minutes of reaction, the conversion reached the value of 100%.

Keywords: Silver phosphate; Ag_3PO_4 ; co-precipitation method; hydrothermal method; photocatalyst.

Squeezing function and Fridman invariant in some \mathbb{C}^n -domains

Nguyen Thi Lan Huong^{1,*}

¹ Hanoi University of Mining and Geology

ABSTRACT

The study of biholomorphic invariants has been attracted much attention in the complex differential geometry to enhance the comprehension and application of biholomorphic classification of complex domains. The squeezing function, the Fridman invariant, and the quotient invariant by using the Caratheodory and Kobayashi-Eisenman volume elements, have received increasing interest as biholomorphic invariants in recent years. We particularly consider both the squeezing function and the Fridman invariant associated to a certain class of pseudoconvex domains in \mathbb{C}^n in this paper.

Keywords: Holomorphic mappings; Fridman's invariant; squeezing function.

1. Introduction

The first, we show that any non-degenerate \mathbb{C} -convex domain in \mathbb{C}^n is uniformly squeezing; the second, we show that if a bounded domain Ω is exhausted by a bounded strictly pseudoconvex domain D with \mathbb{C}^2 boundary, then Ω is holomorphically equivalent to D or the unit ball, and show that a bounded domain has to be holomorphically equivalent to the unit ball if its Fridman's invariant has certain growth condition near the boundary; and the last, we show that if the squeezing function $s_\Omega(\eta_j)$ tends to 1 or the Fridman invariant $h_\Omega(\eta_j)$ tends to 0 for some sequence $\{\eta_j\} \subset \Omega$ converging to ξ_0 , then this point must be strongly pseudoconvex.

2. Preliminaries

Let Ω be a domain in \mathbb{C}^n and $p \in \Omega$. For a holomorphic embedding $f: \Omega \rightarrow B^n$ with $f(p) = 0$, let us define: $s_{\Omega, f(p)} := \sup\{r > 0: B(0, r) \subset f(\Omega)\}$, where $B(z_0; r) \subset \mathbb{C}^n$ denotes the complex ball of radius r with center at z_0 and B^n denotes the complex unit ball $B(0, 1)$. Here, we denote:

$\mathbb{R} = \{\text{real number}\};$

$\mathbb{C} = \{\text{complex number}\};$

$\mathbb{C}^n = \{(z_1, \dots, z_n) \text{ that } z_i \in \mathbb{C}\};$

$B^n = \{(z_1, \dots, z_n) \text{ that } |z_i| \leq 1\}.$

Definition 1. The *squeezing function* $s_\Omega: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$ is defined as $s_\Omega(p) := \sup_f \{s_{\Omega, f(p)}\}$.

Note. $0 < s_\Omega(z) \leq 1$ for any point $z \in \Omega$.

Let Ω be a bounded domain in \mathbb{C}^n and let $B_\Omega(p, r)$ be the Kobayashi ball around p of radius $r > 0$. Let \mathcal{R} be the set of all $r > 0$ such that there is a holomorphic embedding $f: B^n \rightarrow \Omega$ with $B_\Omega(p, r) \subset f(B^n)$.

Note that \mathcal{R} is non-empty.

Definition 2. The *Fridman invariant* is defined by $h_\Omega(p) = \inf_{r \in \mathcal{R}} \frac{1}{r}$.

Definition 3. Let $\{\Omega_j\}_{j=1}^\infty$ be a sequence of open sets in \mathbb{C}^n and Ω_0 be an open set of \mathbb{C}^n . The sequence $\{\Omega_j\}_{j=1}^\infty$ is said to converge to Ω_0 (written $\lim \Omega_j = \Omega_0$) if and only if:

- (i) For any compact set $K \subset \Omega_0$; there is an $j_0 = j_0(K)$ such that $j \geq j_0$ implies that $K \subset \Omega_j$, and
- (ii) If K is a compact set which is contained in Ω_j for all sufficiently large j , then $K \subset \Omega_0$.

3. Results

Let Ω be a bounded domain in \mathbb{C}^n with smooth boundary $\partial\Omega$ and $\xi_0 \in \partial\Omega$. Suppose that $\partial\Omega$ is pseudoconvex of D'Angelo finite type near ξ_0 . Then it is proved that ξ_0 is strongly pseudoconvex if $\lim_{z \in \Omega \rightarrow \xi_0} s_\Omega(z) = 1$.

* Corresponding author

Email: nguyenthilanhuong@humg.edu.vn

Suppose that $\partial\Omega$ is pseudoconvex of D'Angelo finite type near ξ_0 and $\lim_{j \rightarrow \infty} s_\Omega(\eta_j) = 1$ or $\lim_{j \rightarrow \infty} h_\Omega(\eta_j) = 0$. They proved that if the sequence $\{\eta_j\} \subset \Omega$ converges to ξ_0 along the inner normal line to $\partial\Omega$ at ξ_0 , then ξ_0 must be strongly pseudoconvex. Moreover, this result was obtained for the case that $\eta_j \subset \Omega$ converges nontangentially to ξ_0 and for the case that $\eta_j \subset \Omega$ converges $\left(\frac{1}{m_1}, \dots, \frac{1}{m_{n-1}}\right)$ -nontangentially to an h -extendible boundary point ξ_0 .

3.1. Boundary behavior of the squeezing function of C-convex domains and plane domains

Many properties and applications of the squeezing function and the uniformly squeezing manifolds have been explored by various authors.

By (Andersson, 2004), any convex bounded domain in \mathbb{C}^n is uniformly squeezing. Our first aim is to extend this result to a larger class of domains.

A domain D in \mathbb{C}^n is called C-convex if any nonempty intersection of D with a complex line is a simply connected domain. Then $\mathbb{C}^n \setminus D$ is a union of hyper-planes (see (Andersson, 2004)). This easily implies that if D is degenerate, i.e. containing complex lines, then D is linearly equivalent to $\mathbb{C} \times D'$, and hence $s_D = 0$. On the other hand, we have the following.

Theorem 1. There exists a constant $c_n > 0$ such that $s_D \geq c_n$ for any non-degenerate C-convex domain D in \mathbb{C}^n .

As an application of Theorem 1, we shall prove briefly one of the main result in (Nikolov, 2011) (whose original proof is close to that of (Kim, 2016)).

Denote by γ_D , κ_D and β_D the Caratheodory, the Kobayashi and the Bergman metrics of D . It is well known that $\gamma_D \leq \kappa_D$ and $\gamma_D \leq \beta_D$ (if β_D is well defined). Moreover, if D is a convex, respectively C-convex, domain, then $\gamma_D = \kappa_D$ by the Lempert theorem, respectively $\kappa_D \leq 4\gamma_D$ by (Nikolov, 2011). Then theorem 1 and the estimate $s^{n+1}_D \beta_D \leq \sqrt{n+1} \kappa_D$.

β_D is comparable with γ_D and κ_D on any non-degenerate C-convex domain D in \mathbb{C}^n up to multiplicative constants depending only on n .

3.2. Fridman Invariant, squeezing functions and exhausting domains

We show that if a bounded domain Ω is exhausted by a bounded strictly pseudoconvex domain D with C^2 boundary, then Ω is holomorphically equivalent to D or the unit ball, and show that a bounded domain has to be holomorphically equivalent to the unit ball if its Fridman's invariant has certain growth condition near the boundary.

Theorem 2. Let D be a bounded strictly pseudoconvex domain in \mathbb{C}^n with C^2 boundary. If a bounded domain $\Omega \subset \mathbb{C}^n$ can be exhausted by D , then Ω must be biholomorphic to D or the unit ball B^n .

Another result in this note about exhausting domains is the following.

Theorem 3. If a bounded domain Ω can be exhausted by a homogenous regular domain, then Ω is homogenous regular.

Another purpose of the present note is to give a boundary estimate of h_D . By comparing with squeezing functions, we consider a variant e_D of h_D which is defined by: $h_D^{-1}(z) = \log \frac{1+e_D(z)}{1-e_D(z)}$.

Then $e_D(z) \in (0, 1]$ and is set to be 1 if $h_D(z) = 0$.

Theorem 4. Let $D \subset \mathbb{C}^n$ be a bounded domain and $p \in \partial D$ be a C^2 boundary point of D . If there is a sequence $z_j \in D$ ($j \geq 1$) converging to p and a sequence of positive numbers ε_j ($j \geq 1$) converges to 0 such that $e_D(z_j) > 1 - \varepsilon_j \delta(z_j)$ for all j , then D is biholomorphic to the unit ball, where $\delta(z)$ denotes the distance between z and ∂D .

3.3. Behaviour of the squeezing function and Fridman invariant

Let Ω be a domain in \mathbb{C}^n . Suppose that $\partial\Omega$ is smooth pseudoconvex of D'Angelo finite type near a boundary point $\varepsilon_0 \in \partial\Omega$ and the Levi form has corank at most 1 at ε_0 . Our goal is to show that is the squeezing function $s_\Omega(\eta_j)$ tends to 1 or the Fridman invariant $h_\Omega(\eta_j)$ tends to 0 for some sequence $\{\eta_j\} \subset \Omega$ converging to ε_0 , then this point must be strongly pseudoconvex.

Let Ω be a bounded domain in \mathbb{C}^n with smooth boundary $\partial\Omega$ and $\xi_0 \in \partial\Omega$. Suppose that $\partial\Omega$ is pseudoconvex of D'Angelo finite type near ξ_0 . Then it is proved in (Deng, 2016; Diederich, 2014) and (Kim, 2016) that ξ_0 is strongly pseudoconvex if $\lim_{z \in \Omega \rightarrow \xi_0} s_\Omega(z) = 1$.

Now we consider a sequence $\{\eta_j\} \subset \Omega$ converging to ξ_0 . Suppose that $\partial\Omega$ is pseudoconvex of D'Angelo

finite type near ξ_0 and $\lim_{j \rightarrow \infty} s_{\Omega}(\eta_j) = 1$ or $\lim_{j \rightarrow \infty} h_{\Omega}(\eta_j) = 0$. In (Joo, 2018; Mahajan, 2019) and (Mahajan, 2019), they proved that if the sequence $\{\eta_j\} \subset \Omega$ converges to ξ_0 along the inner normal line to $\partial\Omega$ at ξ_0 , then ξ_0 must be strongly pseudoconvex (for details, see [9] for $n = 2$ and (Mahajan, 2019) for general case). Moreover, this result was obtained in (Nikolov, 2018) for the case that $\eta_j \subset \Omega$ converges nontangentially to ξ_0 and in (Ninh, 2019) for the case that $\eta_j \subset \Omega$ converges $\left(\frac{1}{m_1}, \dots, \frac{1}{m_{n-1}}\right)$ - nontangentially to an h -extendible boundary point ξ_0 (for definition, see (Ninh, 2019)). Here $(1; m_1; \dots; m_{n-1})$ is the *multitype* of $\partial\Omega$ at ξ_0 and the *h -extendibility* at ξ_0 means that the Catlin multitype and D'Angelo multitype of $\partial\Omega$ at ξ_0 coincide (see (Yu, 1994)). Throughout this paper, we consider a smooth bounded domain Ω in \mathbb{C}^n and a point $\xi_0 \in \partial\Omega$ such that $\partial\Omega$ is pseudoconvex of D'Angelo finite type near ξ_0 and the Levi form has corank at most 1 at ξ_0 . In this paper, we prove the following theorem.

Theorem 5. Let Ω be a bounded domain in \mathbb{C}^n with smooth pseudoconvex boundary. If ξ_0 is a boundary point of Ω of D'Angelo finite type such that the Levi form has corank at most 1 at ξ_0 and if there exists a sequence $\{\eta_j\} \subset \Omega$ such that $\lim_{j \rightarrow \infty} \eta_j = \xi_0$ and $\lim_{j \rightarrow \infty} s_{\Omega}(\eta_j) = 1$ or $\lim_{j \rightarrow \infty} h_{\Omega}(\eta_j) = 0$, then $\partial\Omega$ is strongly pseudoconvex at ξ_0 .

As a consequence, we obtain the following well-known result (see (Nikolov, 2019; Kim, 2016; Borah, 1994)).

Corollary 6. Let Ω be a bounded domain in \mathbb{C}^n with smooth pseudoconvex boundary. If ξ_0 is a boundary point of Ω of D'Angelo finite type such that the Levi form has corank at most 1 at ξ_0 and if $\lim_{z \in \Omega \rightarrow \xi_0} s_{\Omega}(z) = 1$ or $\lim_{z \in \Omega \rightarrow \xi_0} h_{\Omega}(z) = 0$, then $\partial\Omega$ is strongly pseudoconvex at ξ_0 .

It is known that the boundary point ξ_0 in our situation is h extendible. Therefore, if $\{\eta_j\}$ converges $\left(\frac{1}{m_1}, \dots, \frac{1}{m_{n-1}}\right)$ - nontangentially to ξ_0 , then ξ_0 is strongly pseudoconvex as mentioned above. However, we emphasize here that $\{\eta_j\} \subset \Omega$ is an arbitrary sequence converging to ξ_0 . For the proof of Theorem 1.1, as in (Kim, 2016) we also utilize the scaling method by Pinchuk to show that the complex unit ball B^n is biholomorphically equivalent to a model

$$M_P = \left\{ (z_1, \dots, z_n) \in \mathbb{C}^n : \operatorname{Re}(z_n) + P(z_1, \bar{z}_1) + \sum_{\alpha=2}^{n-1} |z_{\alpha}|^2 < 0 \right\},$$

where P is a non-zero real-valued subharmonic polynomial of degree $2m$, where $2m$ is the D'Angelo type of $\partial\Omega$ at ξ_0 .

Acknowledgement. The author thanks to Professor Ninh Van Thu and Professor Hyeseon Kim for discussions.

References

- F. Berteloot, 1994. Characterization of models in \mathbb{C}^2 by their automorphism groups. *Internat. J. Math.* 5 (1994), no. 5, 619-634.
- D. Borah and D. Kar, 1994. Boundary behaviour of the Carathéodory and Kobayashi-Eisenman volume elements, arXiv:1902.10022v2.
- S. Cho, 1994. Boundary behavior of the Bergman kernel function on some pseudoconvex domains in \mathbb{C}^n . *Trans. Amer. Math. Soc.* 345 (1994), no. 2, 803-817.
- F. Deng, Q. Guan and L. Zhang, 2012. Some properties of squeezing functions on bounded domains. *Pacific J. Math.* 257 (2012), no. 2, 319-341.
- F. Deng, Q. Guan and L. Zhang, 2016. Properties of squeezing functions and global transformations of bounded domains. *Trans. Amer. Math. Soc.* 368 (2016), no. 4, 2679-2696.
- K. Diederich, J. E. Fornæss and E. F. Wold, 2014. Exposing points on the boundary of a strictly pseudoconvex or a locally convexifiable domain of finite 1-type. *J. Geom. Anal.* 24 (2014), no. 4, 2124-2134.
- D. T. Do and V. T. Ninh, 2009. Characterization of domains in \mathbb{C}^n by their noncompact automorphism groups. *Nagoya Math. J.* 196 (2009), 135-160.
- R. E. Greene and S. G. Krantz, 1987. Bi-holomorphic self-maps of domains. *Lecture Notes in Math.* 1276 (1987), 136-207.
- S. Joo and K.-T. Kim, 2018. On boundary points at which the squeezing function tends to one. *J. Geom. Anal.* 28 (2018), no. 3, 2456-2465.

- K.-T. Kim and L. Zhang, 2016. On the uniform squeezing property and the squeezing function. *Pacific J. Math.* 282 (2016), no. 2, 341-358.
- P. Mahajan and K. Verma, 2012. Some aspects of the Kobayashi and Carathodory metrics on pseudoconvex domains. *J. Geom. Anal.* 22 (2012), no. 2, 491-560.
- P. Mahajan and K. Verma, 2019. A comparison of two biholomorphic invariants. *Internat. J. Math.* 30 (2019), no. 1, 1950012, 16pp.
- N. Nikolov, 2018. Behavior of the squeezing function near h-extendible boundary points, *Proc. Amer. Math. Soc.* 146 (2018), no. 8, 3455-3457.
- N. Nikolov and K. Verma, 2019. On the squeezing function and Fridman invariants. *J. Geom. Anal.* (2019). <https://doi.org/10.1007/s12220-019-00237-9>.
- V. T. Ninh and Q. D. Nguyen, 2019. Some properties of h-extendible domains in C^{n+1} , arXiv:1907.00152.
- J. Yu, 1994. Peak functions on weakly pseudoconvex domains. *Indiana Univ. Math. J.* 43 (1994), no. 4, 1271-1295.
- K – T. Kim and L. Zhang, 2016. On the uniform squeezing property of bounded convex domains in C^n . *Pacific J. Math.* 282 (2016) 341-358.
- M. Andersson, M. Passare and R. Sigurdsson, 2004. Complex Convexity and Analytic Functionals, *Progress in Mathematics*, Vol. 225 (Birkhauser, Basel, 2004).
- N. Nikolov, P.P flug and W.Zwonek, 2011. Estimate for invariant metrics on C-convex domains, *Trans. Amer. Math. Soc.* 363 (2011) 6245-6256.

TÓM TẮT

Hàm Squeezing và bất biến Fridman invariant trong một số miền phức

Nguyễn Thị Lan Hương¹

¹ Trường Đại học Mô-Địa chất

Để nâng cao sự hiểu biết và ứng dụng của lớp các hàm song chỉnh hình trong miền phức, việc nghiên cứu các bất biến song chỉnh hình đã thu hút được nhiều sự chú ý trong hình học vi phân phức. Trong những năm gần đây, các nghiên cứu bằng cách sử dụng phương pháp của Caratheodory và Kobayashi-Eisenman về hàm Squeezing, bất biến Fridman và bất biến phân thức đã nhận được ngày càng nhiều sự quan tâm, vì đó là các bất biến song chỉnh hình. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu cả về hàm squeezing và cả bất biến Fridman, liên quan đến một lớp miền giả lồi nhất định trong C^n .

Mục đích của bài báo này là khái quát một số vấn đề về hàm Squeezing trong một số miền phức.

Trước hết, chúng tôi chỉ ra rằng bất kỳ miền lồi C không suy biến nào trong C^n đều là một squeezing chuẩn. Tiếp theo, chúng tôi chỉ ra rằng nếu một miền bị chặn Ω tiệm cận với một miền giả lồi D có C^2 -biên, thì Ω tương đương chỉnh hình với miền D hoặc hình cầu đơn vị, và chỉ ra rằng miền bị chặn phải tương đương chỉnh hình với hình cầu đơn vị nếu bất biến Fridman của nó có xu hướng thác triển tới biên. Và cuối cùng, chúng tôi chỉ ra rằng nếu hàm squeezing $s_{\Omega}(\eta_j)$ tiến tới 1 hoặc bất biến Fridman $h_{\Omega}(\eta_j)$ tiến tới 0 với một dãy $\{\eta_j\} \subset \Omega$ hội tụ đến ξ_0 , thì điểm này phải là giả lồi mạnh.

Từ khóa: Tự đẳng cấu; bất biến Fridman; hàm Squeezing.

Nghiên cứu công nghệ truyền năng lượng không dây định hướng ứng dụng cho các thiết bị khai thác hầm lò

Bùi Hữu Nguyên^{1,2,*}, Nguyễn Mạnh Hùng¹, Tống Bá Tuấn¹

¹ Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam

² Trường Đại học Kyung Hee, Hàn Quốc

TÓM TẮT

Trong lĩnh vực khai thác khoáng sản hầm lò như khai thác than, khai thác dầu khí, vấn đề an toàn cháy nổ được đưa lên hàng đầu bởi vì mức độ nguy hiểm và thiệt hại hết sức nghiêm trọng, to lớn về người và tài sản nếu như xảy ra tai nạn. Một trong những nguyên nhân chủ yếu của tai nạn cháy nổ trong hầm lò là do sự rò rỉ điện năng từ những điểm đóng ngắt trong các thiết bị chiếu sáng, thiết bị khai thác, làm phát sinh các tia lửa điện gây cháy nổ khí tồn tại trong các đường ống, đường hầm khai thác.

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu công nghệ truyền năng lượng không dây (WPT) ứng dụng trong quá trình khai thác và sản xuất khoáng sản hầm lò nhằm nâng cao mức độ an toàn truyền tải điện năng và giảm thiểu tai nạn cháy nổ. Công nghệ WPT kết nối giữa các thiết bị tiêu thụ điện năng thông qua cộng hưởng từ trường, điện trường trên các cuộn ăng-ten mà không cần sử dụng các thiết bị đóng ngắt tiếp xúc điện như công tắc, aptomat. Sử dụng tần số $f_0 = 13,5$ MHz, với hệ thống 4 cuộn cộng hưởng chúng tôi đạt được hiệu suất truyền dẫn 92% ở khoảng cách truyền 22 cm.

Từ khóa: Truyền năng lượng không dây; cộng hưởng từ.

1. Đặt vấn đề

Công nghệ WPT được đề xuất và thực nghiệm bởi Nikola Tesla vào năm 1891 (Tesla 1891). Công nghệ WPT giúp cung cấp năng lượng điện tới các thiết bị mà không cần kết nối bằng dây dẫn hoặc cáp điện, vì vậy công nghệ này rất tiện lợi cho rất nhiều ứng dụng như trong công nghiệp (Kindl et al. 2020; Wu et al. 2020) và dân dụng (BAYRAKTAR and YILDIRIZ 2020; Hasaba et al. 2019), cũng như trong một số lĩnh vực đặc biệt như y học (Zhang et al. 2019), quân sự (Masrur and Cox 2019), v.v.. Cho đến nay, công nghệ WPT đã thu hút nhiều nhà khoa học nghiên cứu và phát triển vì khả năng ứng dụng mạnh mẽ của chúng. Trong tương lai, WPT sẽ là một trong những công nghệ tiên tiến góp phần vào sự phát triển nền văn minh nhân loại.

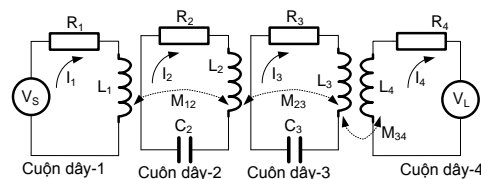
Gần đây, việc khai thác khoáng sản hầm lò được sử dụng nhiều hơn do những khó khăn trong việc khai thác lộ thiên đã đạt đến độ sâu “tới hạn” cả về thiết bị kỹ thuật lẫn tính kinh tế. Trong hầm lò khai thác khoáng sản như hầm lò khai thác than, có nhiều loại khí tích tụ trong đường lò, nhiều túi khí trong lòng đất dễ cháy nổ như khí metan. Nguy cơ cháy nổ khí metan, nổ bụi than là rất cao khi phát sinh sự rò rỉ điện năng từ những điểm đóng ngắt trong hệ thống điện mỏ. Vì vậy, việc nghiên cứu ứng dụng công nghệ không dây WPT trong truyền tải điện năng ở các mỏ hầm lò nhằm nâng cao mức độ an toàn truyền tải điện, giảm thiểu nguy cơ tai nạn cháy nổ do tia lửa điện là cần thiết, có khả năng ứng dụng, tính hiệu quả cao và là xu thế của thời đại. Ngoài lĩnh vực khai thác khoáng sản hầm lò, công nghệ WPT còn có thể ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác do việc truyền năng lượng không dây có thể thực hiện trong các môi trường khí có nồng độ cao và các môi trường như nước biển.

2. Mô hình lý thuyết và phương pháp mô phỏng

2.1. Mô hình lý thuyết mạch điện tương đương

Hệ thống WPT sử dụng bốn cuộn dây bao gồm hai cuộn dây ăng-ten Cuộn-1,4 và hai cuộn dây cộng hưởng Cuộn-2,3 có tần số cộng hưởng là $f_0 = 13,5$ MHz. Hình 1 là mô hình mạch điện của hệ thống bốn cuộn dây.

Trở kháng của các cuộn dây được xác định theo công thức (1).



Hình 1. Mô hình mạch điện của hệ thống bốn cuộn dây

* Tác giả liên hệ

Email: buihuunguyen@himg.edu.vn

$$\begin{aligned} Z_1 &= R_S + R_1 + j\omega L_1; & Z_2 &= R_2 + j\omega L_2 + \frac{1}{j\omega C_2}; \\ Z_3 &= R_3 + j\omega L_3 + \frac{1}{j\omega C_3}; & Z_4 &= R_L + R_4 + j\omega L_4 \end{aligned} \quad (1)$$

trong đó: R_S, R_L lần lượt là các điện trở trong của nguồn phát và tải.

Hệ số liên kết giữa các cuộn dây được xác định theo công thức:

$$M_{ij} = k_{ij} \sqrt{L_i L_j} \quad (2)$$

Áp dụng định luật Kirchhoff, hệ phương trình điện áp trên các cuộn được xác định theo công thức:

$$\begin{cases} i_1 Z_1 + i_2 j\omega M_{12} = V_S \\ i_2 Z_2 + i_1 j\omega M_{12} + i_3 j\omega M_{23} = 0 \\ i_3 Z_3 + i_2 j\omega M_{23} + i_4 j\omega M_{34} = 0 \\ i_4 Z_4 + i_3 j\omega M_{34} = V_L \end{cases} \quad (3)$$

Giải hệ phương trình (3), ta thu được tỉ số điện áp V_L/V_S như sau:

$$\frac{V_L}{V_S} = \frac{j\omega^3 M_{12} M_{23} M_{34} (R_4 + R_L)}{Z_1 Z_2 Z_3 Z_4 + Z_3 Z_4 \omega^2 M_{12}^2 + Z_1 Z_2 \omega^2 M_{34}^2 + Z_1 Z_4 \omega^2 M_{23}^2 + \omega^4 M_{12}^2 M_{34}^2} \quad (4)$$

Hệ số truyền qua S_{21} được xác định theo công thức sau:

$$|S_{21}| = 2 \frac{V_L}{V_S} \sqrt{\frac{R_S}{R_L}} \quad (5)$$

Để đạt hiệu quả khi đo thông số S_{21} , điện trở trên các ăng-ten cần giá trị như sau:

$$R_S + R_1 \approx R_L + R_4 \approx 50(\Omega)$$

Công thức tính hiệu suất PTE của hệ thống được xác định theo công thức sau:

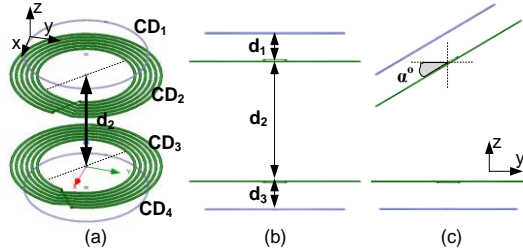
$$PTE = 100 |S_{21}|^2 \approx 100 \left(2 \frac{V_L}{V_S} \right)^2 \quad (6)$$

Dựa trên công thức (4), (5) và (6), có thể thấy hiệu suất truyền năng lượng qua hai cuộn dây chịu ảnh hưởng bởi các hệ số liên kết k_{ij} của các cuộn dây cảm ứng trong hệ thống. Các hệ số liên kết k_{ij} phụ thuộc vào khoảng cách và tính chất điện môi của môi trường xung quanh các cuộn dây. Vì vậy, để đạt được hiệu suất truyền năng lượng cao nhất, chúng tôi cần phải tối ưu hóa các hệ số liên kết này. Bằng phương pháp tính toán và mô phỏng, chúng tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của khoảng cách truyền, góc quay giữa các cuộn dây tới hiệu suất của hệ thống.

2.2. Mô hình mô phỏng trên HFSS

Hình 2 mô tả hệ thống WPT sử dụng bốn cuộn dây được xây dựng trong phần mềm mô phỏng HFSS cùng các kí hiệu khoảng cách và góc. Các cuộn dây được làm bằng đồng (Cu) và có đường kính dây quấn là 5 mm. Cuộn CD_1 và CD_4 có kích thước giống nhau. Khi hoạt động, cuộn CD_1 được nối với nguồn công suất phát RF tại tần số 13,5 MHz và cuộn CD_4 được nối với tải.

Hai cuộn cộng hưởng CD_2 và CD_3 giống hệt nhau về thông số vật lí. Mỗi cuộn được thiết kế 6 vòng cùng trên một mặt phẳng và khoảng trống giữa các vòng là 3 mm. Với thiết kế này điện cảm của cuộn dây được xác định bằng phần mềm Q3D là 12,837 μ H và giữa hai đầu dây của các cuộn này được hàn với tụ điện có điện dung 10,8 pF để tần số cộng hưởng của các mạch là 13,5 MHz. Thông số kỹ thuật của các cuộn được mô tả chi tiết trong Bảng 1. Hệ số k_{23} phụ thuộc vào d_2 và α được xác định bằng phần mềm Q3D, mô tả chi tiết trong Bảng 2 và Bảng 3.



Hình 2. (a) Mô hình mô phỏng của hệ thống truyền năng lượng sử dụng bốn cuộn dây, (b) khoảng cách giữa các cuộn dây, (c) góc quay α giữa các cuộn dây.

Bảng 1. Thông số kỹ thuật của các cuộn dây

	Cuộn-1 (CD ₁)	Cuộn-2 (CD ₂)	Cuộn-3 (CD ₃)	Cuộn-4 (CD ₄)		
$R (\Omega)$	50	0,56	0,56	50		
$L (\mu H)$	0,685	12,837	12,837	0,685		
$C (pF)$	-	10,8	10,8	-		
Tần số cộng hưởng (MHz)	-	13,5	13,5	-		
Số vòng	1	6	6	1		
Bán kính cuộn dây (cm)	13	10	10	13		
Bán kính tiết diện dây (mm)	2	2	2	2		
Khe hở giữa các vòng (mm)	-	3	3	-		
k_{12}	k_{23}	k_{34}	d_1 (cm)	d_2 (cm)	d_3 (cm)	α (°)
0,328	0,068	0,328	5	22	5	0-90

Bảng 2. Sự thay đổi giá trị hệ số liên kết k_{23} theo khoảng cách d_2

d_2 (cm)	5	6	7	8	9	10	11	12	13
k_{23}	0,45	0,38	0,33	0,29	0,26	0,23	0,21	0,18	0,16
d_2 (cm)	14	15	16	17	18	19	20	21	22
k_{23}	0,14	0,13	0,12	0,11	0,099	0,09	0,082	0,075	0,068
d_2 (cm)	23	24	25	26	27	28	29	30	
k_{23}	0,062	0,057	0,053	0,048	0,045	0,041	0,038	0,036	

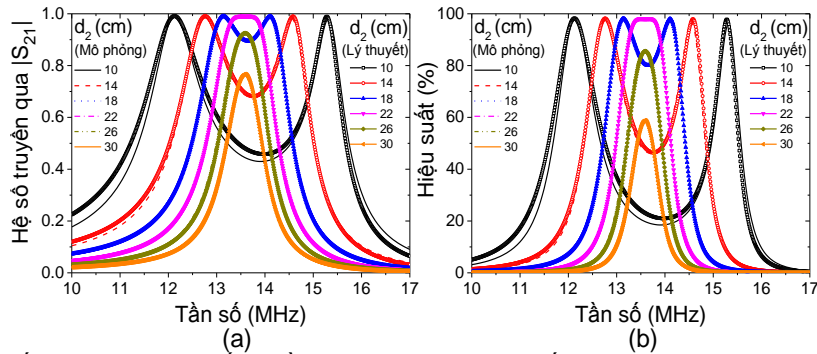
Bảng 3. Sự thay đổi giá trị hệ số liên kết k_{23} theo góc quay α

α (°)	0	10	20	30	40
k_{23}	0,0686	0,0685	0,0686	0,0685	0,0674
α (°)	50	60	70	80	90
k_{23}	0,0638	0,0554	0,041	0,021	0,002

Chúng tôi thiết lập chương trình mô phỏng với dải tần số từ 10 đến 17 MHz với bước nhảy là 0,02 MHz. Để khảo sát sự ảnh hưởng của khoảng cách giữa các cuộn đến hiệu suất truyền năng lượng, chúng tôi cố định khoảng cách d_1 và d_3 trong khi d_2 thay đổi từ 5 đến 30 cm. Trường hợp khảo sát sự ảnh hưởng của góc quay α tới hiệu suất truyền năng lượng, chúng tôi đặt khoảng cách $d_2 = 22$ cm và thay đổi góc quay α từ 0 đến 90 độ. Các kết quả đạt được được chúng tôi thảo luận ở phần tiếp theo.

3. Kết quả và thảo luận

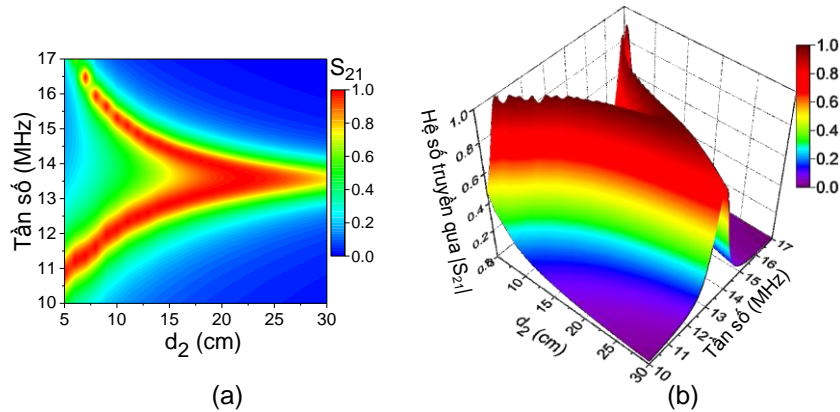
Hình 3 là kết quả so sánh hệ số truyền qua S_{21} và hiệu suất truyền năng lượng PTE khi khoảng cách d_2 thay đổi. Kết quả cho thấy trùng khớp giữa phương pháp mô phỏng và phương pháp tính toán lý thuyết theo mô hình mạch điện tương đương. Ở Hình 3(a), hệ số truyền qua S_{21} giảm khi khoảng cách d_2 tăng lên. Điều này được giải thích là do hệ số liên kết k_{23} giữa cuộn cộng hưởng CD_2 và CD_3 giảm khi d_2 tăng. Theo kết quả mô phỏng khi d_2 tăng từ 22 đến 30 cm thì S_{21} giảm tương ứng từ 0,99 tới 0,77, và theo kết quả tính toán bằng công thức (5) thì S_{21} giảm tương ứng từ 0,98 tới 0,77 tại tần số 13,5 MHz. Có thể thấy rằng, kết quả mô phỏng khá trùng khớp với kết quả tính toán theo công thức lý thuyết.



Hình 3. (a) Kết quả so sánh hệ số truyền qua S_{21} và (b) hiệu suất PTE giữa hai phương pháp mô phỏng và tính toán lý thuyết khi thay đổi khoảng cách truyền năng lượng d_2

Hình 3(b) là kết quả so sánh PTE giữa mô phỏng và tính toán lý thuyết. Kết quả cho thấy, hiệu suất bị giảm khi khoảng cách d_2 tăng lên. Theo kết quả mô phỏng, khoảng cách d_2 tăng từ 22 đến 30 cm thì PTE

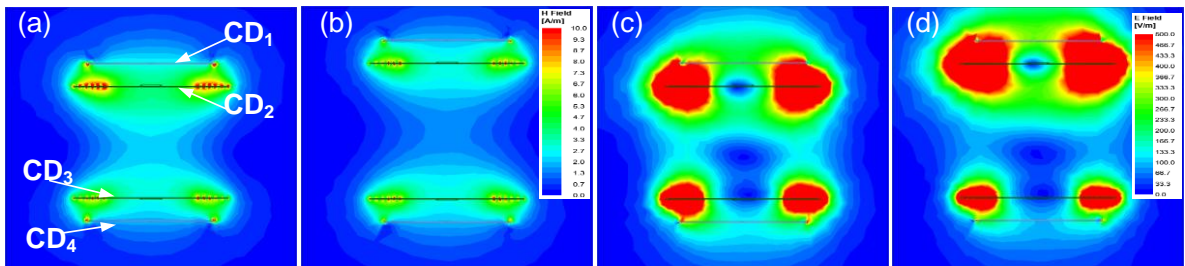
giảm tương ứng từ 99 tới 77%, và theo kết quả tính toán theo công thức (6) thì PTE giảm tương ứng từ 98 tới 77% tại tần số 13,5 MHz.



Hình 4. Hệ số truyền qua S_{21} thay đổi theo d_2 trên đồ thị 2-D (a) và trên đồ 3-D (b)

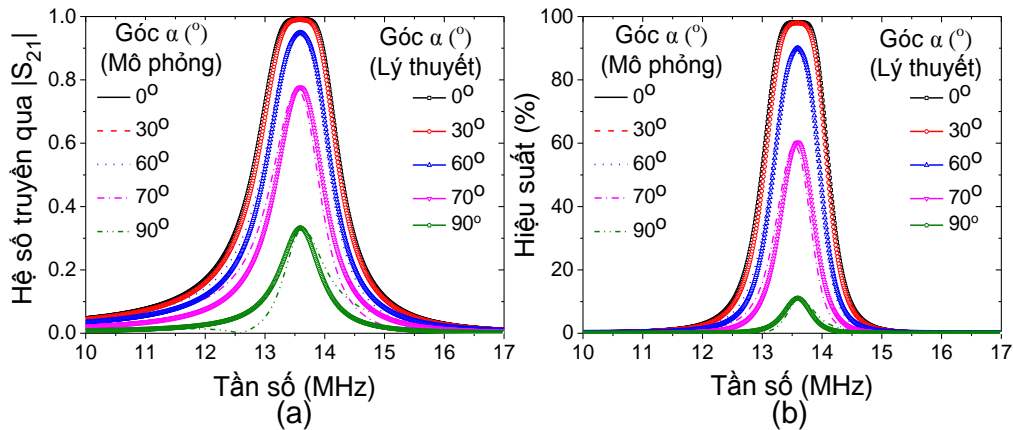
Hình 4 trình bày kết quả khảo sát S_{21} khi d_2 thay đổi từ 5 đến 30 cm. Đồ thị cho thấy khi d_2 tăng từ 22 cm tới 30 cm thì đường đặc tính S_{21} chỉ có một đỉnh cộng hưởng tại 13,5 MHz. Ngược lại khi d_2 giảm từ 22 cm tới 5 cm, trên đường đặc tính S_{21} có hai đỉnh cộng hưởng và khoảng cách giữa hai đỉnh cộng hưởng này tăng dần khi d_2 giảm. Điều này được giải thích khi d_2 giảm dẫn tới hiện tượng hở cảm giữa hai cuộn dây tăng lên, kết quả là tần số f_0 của hai cuộn dây đã tách thành hai tần số f_L và f_H ($f_L < f_H$) được xác định theo công thức (Hong and Lancaster 2001):

$$k_{23} = \frac{f_H^2 - f_L^2}{f_H^2 + f_L^2} \quad (7)$$



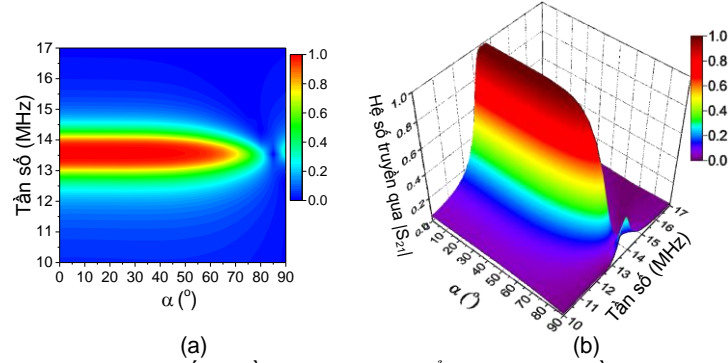
Hình 5. (a)-(b) Phân bố từ trường và (c)-(d) phân bố điện trường trên hệ thống truyền năng lượng tương ứng với $d_2 = 25$ cm và 30 cm.

Hình 5(a)-(b) mô tả sự phân bố mật độ từ trường của hệ thống WPT 4 cuộn dây tương ứng với khoảng cách $d_2 = 25$ và 30 cm tại góc $\alpha = 0^\circ$. Từ đồ thị cho thấy mật độ từ trường phân bố trên cuộn CD_3 và CD_4 tại $d_2 = 25$ cm lớn hơn tại giá trị $d_2 = 30$ cm. Hình 5(c)-(d) mô tả sự phân bố mật độ điện trường của hệ thống. Kết quả cho thấy mật độ điện trường phân bố trên cuộn CD_3 và CD_4 tại $d_2 = 25$ cm cũng lớn hơn tại $d_2 = 30$ cm.



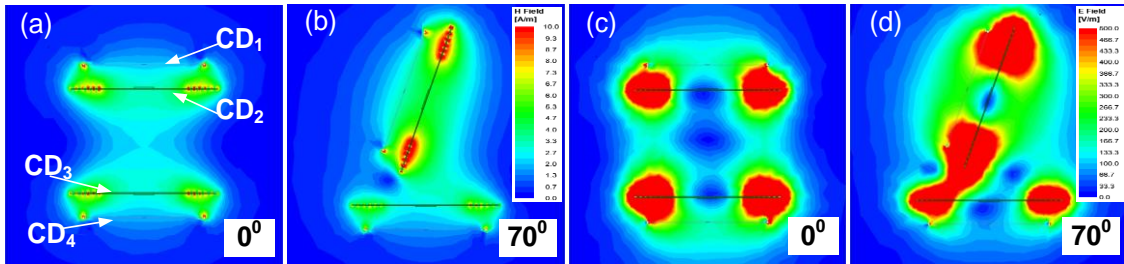
Hình 6. (a) Kết quả so sánh hệ số truyền qua S_{21} và (b) hiệu suất PTE giữa hai phương pháp mô phỏng và tính toán lý thuyết khi thay đổi góc quay α

Hình 6 mô tả sự so sánh hệ số truyền qua S_{21} và hiệu suất truyền năng lượng PTE khi góc quay α thay đổi. Kết quả cho thấy trùng khớp giữa phương pháp mô phỏng và phương pháp tính toán lý thuyết theo mô hình mạch điện tương đương. Hình 6(a) cho thấy hệ số truyền qua S_{21} bị giảm khi góc quay α tăng lên. Điều này được giải thích là do hệ số liên kết k_{23} giữa cuộn cộng hưởng CD_2 và CD_3 giảm khi α tăng. Theo kết quả mô phỏng khi $\alpha = 0, 30, 60, 70$ và 90° thì S_{21} giảm tương ứng là 0,99, 0,98, 0,94, 0,77 và 0,33. Theo kết quả tính toán lý thuyết thì S_{21} giảm tương ứng từ 0,98, 0,97, 0,95, 0,78, và 0,33 tại tần số 13,5 MHz.



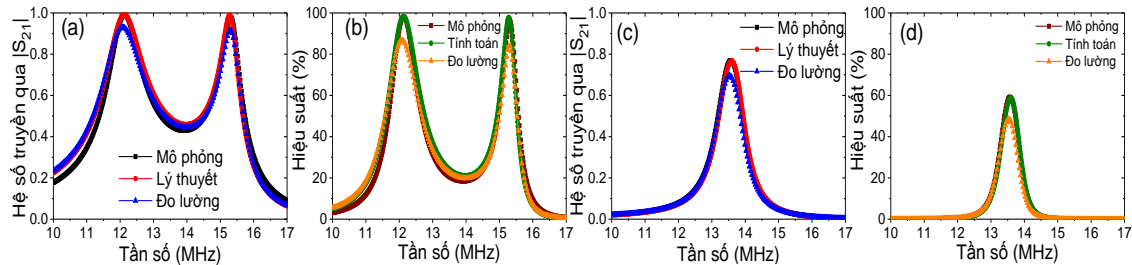
Hình 7. (a) Kết quả khảo sát hệ số truyền qua S_{21} thay đổi theo α trên đồ thị 2-D và (b) trên đồ thị 3-D

Hình 7 mô tả kết quả khảo sát S_{21} khi α thay đổi từ 0 đến 90° tại khoảng cách $d_2 = 22$ cm. Kết quả cho thấy khi góc α tăng dần từ 0 đến 50° thì hệ số truyền S_{21} suy giảm không đáng kể. Khi góc α tăng từ 30° đến 80° thì hệ số truyền qua suy giảm nhanh và gần như bằng 0 tại góc $\alpha = 80^\circ$ và cho tới 90° . Nguyên nhân là do khi góc α tăng dần, lượng từ thông của cuộn CD_2 quét qua cuộn CD_3 giảm dần, vì vậy S_{21} suy giảm tương ứng. Đặc biệt, khi góc α trong khoảng $80-90^\circ$ gần như từ thông từ cuộn CD_2 không quét qua cuộn CD_3 , do đó S_{21} gần như bằng không.



Hình 8. (a)-(b) Phân bố từ trường và (c)-(d) phân bố điện trường trên hệ thống truyền năng lượng tương ứng với góc $\alpha = 0^\circ$ và 70°

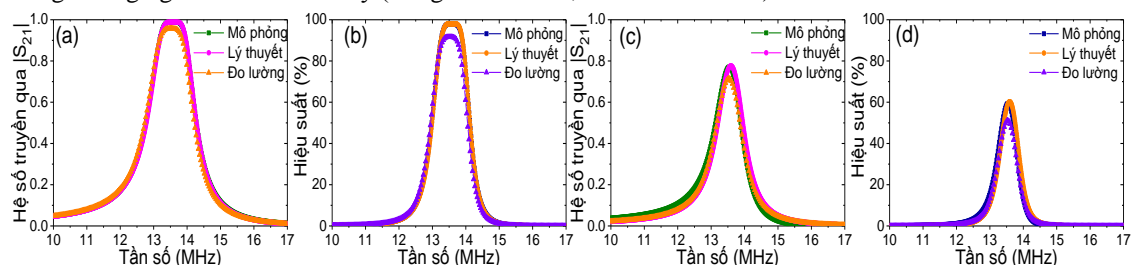
Hình 8(a)-(b) mô tả sự phân bố mật độ từ trường của hệ thống WPT 4 cuộn dây tương ứng với góc $\alpha = 0^\circ$ và 70° tại khoảng cách $d_2 = 22$ cm. Từ đồ thị cho thấy mật độ từ trường phân bố trên cuộn CD_3 và CD_4 tại góc $\alpha = 0^\circ$ lớn hơn tại giá trị góc $\alpha = 70^\circ$. Hình 8(c)-(d) mô tả sự phân bố mật độ điện trường của hệ thống. Kết quả cho thấy mật độ điện trường phân bố trên cuộn CD_3 và CD_4 tại góc $\alpha = 0^\circ$ cũng lớn hơn tại $\alpha = 70^\circ$.



Hình 9. So sánh S_{21} và hiệu suất của kết quả mô phỏng, kết quả tính toán lý thuyết, và kết quả đo tại $d_2 = 10$ cm (a)-(b) và $d_2 = 30$ cm (c)-(d)

Hình 9(a) so sánh hệ số truyền qua S_{21} giữa kết quả mô phỏng, kết quả tính toán lý thuyết và kết quả đo tại khoảng cách $d_2 = 10$ cm. Đồ thị cho thấy kết quả đo tương đối trùng khớp với kết quả mô phỏng và tính toán lý thuyết. Trên đường đặc tính S_{21} , ta thấy xuất hiện hai đỉnh cộng hưởng tại 12,1 và 15,3 MHz tương ứng với S_{21} từ kết quả mô phỏng là 0,99 và 0,91, và kết quả đo là 0,93 và 0,91. Hình 9(b) so sánh hiệu suất

tương ứng tại khoảng cách $d_2 = 10$ cm, kết quả cho thấy hiệu suất đo được lớn nhất tại 12,1 và 15,3 MHz tương ứng là 86,49 và 82,81 %. Hình 9(c) so sánh hệ số truyền qua S_{21} giữa các kết quả mô phỏng, kết quả tính toán lý thuyết và kết quả đo tại khoảng cách $d_2 = 30$ cm. Trên đường đặc tính S_{21} , ta thấy xuất hiện một đỉnh cộng hưởng tại 13,5 MHz tương ứng với S_{21} từ kết quả mô phỏng là 0,77, và kết quả đo là 0,7. Hình 9(d) so sánh hiệu suất tương ứng tại khoảng cách $d_2 = 30$ cm, kết quả cho thấy hiệu suất đo được tại 13,5 MHz là 59,29 %. Sử dụng phương pháp phối hợp trở kháng trên các cuộn CD_1 và CD_4 , kết quả nghiên cứu thu được hiệu suất truyền năng lượng cao hơn khi so sánh với hệ thống 2, 3, hay 4 cuộn trong những nghiên cứu trước đây (Tang et al. 2016; Kiani et al. 2011).



Hình 10. So sánh S_{21} và hiệu suất của kết quả mô phỏng, kết quả tính toán lý thuyết, và kết quả đo tại $\alpha = 0^\circ$ (a)-(b) và $\alpha = 70^\circ$ (c)-(d), với khoảng cách $d_2 = 22$ cm

Hình 10(a) so sánh hệ số truyền qua S_{21} giữa các kết quả mô phỏng, kết quả tính toán lý thuyết và kết quả đo tại $\alpha = 0^\circ$ và khoảng cách $d_2 = 22$ cm. Đồ thị cho thấy kết quả đo tương đối trùng khớp với kết quả mô phỏng và tính toán lý thuyết. Giá trị S_{21} từ kết quả mô phỏng là 0,98 và kết quả đo là 0,96. Hình 10(b) so sánh hiệu suất tương ứng tại $\alpha = 0^\circ$, kết quả cho thấy hiệu suất đo được tại 13,5 MHz là 92,16 %. Hình 10(c) so sánh hệ số truyền qua S_{21} giữa các kết quả mô phỏng, kết quả tính toán lý thuyết và kết quả đo tại $\alpha = 70^\circ$. Trên đường đặc tính S_{21} , ta thấy xuất hiện một đỉnh cộng hưởng tại 13,5 MHz tương ứng với S_{21} từ kết quả mô phỏng là 0,77, và kết quả đo là 0,7. Hình 10(d) so sánh hiệu suất tương ứng tại $\alpha = 70^\circ$, kết quả cho thấy hiệu suất đo được tại 13,5 MHz là 49 %.

4. Kết luận

Trong bài báo này chúng tôi đã nghiên cứu xây dựng mô hình lý thuyết và thực nghiệm phân tích hiệu suất của hệ thống WPT 4 cuộn dây, khi thay đổi khoảng cách truyền và góc quay giữa các cuộn. Kết quả đo và mô phỏng trùng khớp với kết quả tính toán lý thuyết. Trong phạm vi khảo sát, hiệu suất của hệ thống đạt được tới 92% tại khoảng cách truyền là 22 cm. Tuy rằng, đây mới là những kết quả nghiên cứu ban đầu, nhưng chúng tôi hy vọng có những ứng dụng truyền năng lượng không dây trong hệ thống điện hầm lò để giảm nguy cơ cháy nổ khí. Trong nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ mở rộng điều kiện bài toán, đưa thêm các tham số ảnh hưởng như nhiệt độ, nồng độ khí, các loại khí..., để tối ưu hóa hệ thống.

Tài liệu tham khảo

- BAYRAKTAR, Murat, and Emin YILDIRIZ, 2020. Constant Current/Voltage Charging of A 250W E-Bike with Wireless Power Transfer. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 7, 189-97.
- Hasaba, Ryosuke, Okamoto Katsuya, Tatsuo Yagi, Souichi Kawata, Kazuhiro Eguchi, Yoshio Koyanagi, Takashi Obara, and Tamaki Ura, 2019. Experimental Study on Underwater Wireless Power Transfer with Degree of Free Position Inside the Coils. *IEEE Underwater Technology*.
- Hong, Jia-Sheng, and M.J. Lancaster, 2001. *Microstrip Filters for RF/Microwave Applications*. John Wiley & Sons: Mississauga, Canada.
- Kiani, Mehdi, Uei-Ming Jow, and Maysam Ghovanloo, 2011. Design and optimization of a 3-coil inductive link for efficient wireless power transmission. *IEEE transactions on biomedical circuits and systems*, 5, 579-591.
- Kindl, Vladimir, Michal Frivaldsky, Martin Zavrel, and Miroslav Pavelek, 2020. Generalized Design Approach on Industrial Wireless Chargers. *Energies*, 13, 2697.
- Masrur, M., and Michael Cox, 2019. A Unique Military Application of Wireless Power Transfer: Wireless Charging Through a Vehicle Seat With Simplified Design Considerations. *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 13, 19-30.
- Tang, Sai Chun, Tian Le Tim Lun, Ziyan Guo, Ka-Wai Kwok, and Nathan J. McDannold, 2016. Intermediate range wireless power transfer with segmented coil transmitters for implantable heart pumps. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 32, 3844-3857.
- Tesla, N., 1891. Experiments with Alternate Currents of Very High Frequency and their Application to

Methods of Artificial Illumination. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, VIII, 266-319.

Wu, H., H. Tian, G. Nie, and P. Zhao, 2020. Wireless Powered Mobile Edge Computing for Industrial Internet of Things Systems. *IEEE Access*, 8, 101539-49.

Zhang, Hao, Si-Ping Gao, Tung Ngo, Wen Wu, and Yong-Xin Guo, 2019. Wireless Power Transfer Antenna Alignment Using Intermodulation for Two-Tone Powered Implantable Medical Devices. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 67, 1708-16.

ABSTRACT

Application of wireless power transfer technology for underground mining equipment

Bui Huu Nguyen^{1,2,*}, Nguyen Manh Hung¹, Tong Ba Tuan¹

¹ Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

² Kyung Hee University, Korea

In the field of oil, gas, and underground mining where has stringent requirements of the health, fire safety, and the environment because it has severe consequences when having an accident. The primary cause of the chamber blast is the leakage of electricity appearing on the switch points in the lamp and mining equipment, giving rise to sparks causing the gas explosion in the pipes and tunnels.

In this work, we investigate a new wireless power transfer (WPT) technology applied in the process of mining and producing mineral to improve the fire safety condition of electricity transmission and electricity distribution. The WPT technology operates inspired by the magnetic or electric resonance of the antenna coils without contact points such as switch and circuit breaker. By using a resonant frequency of 13.5 MHz and four coils system, we can obtain an efficiency of 92 % at 22 cm distance.

Keywords: Magnetic resonance; wireless power transfe; WPT.

Các hàm thất thoát trong vấn đề phân loại

Lê Bích Phương^{1,*}, Phạm Tuấn Cường¹, Tạ Quang Chiêu¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Trong học máy vi phân (differential machine learning) chúng ta thường sử dụng phương pháp luồng gradient ngẫu nhiên cho hàm thất thoát để tìm điểm “gần như cực tiểu” của hàm thất thoát tương ứng với thuật toán phân loại “gần như tối ưu”. Mặc cho vai trò quan trọng của hàm thất thoát, cho đến hiện nay cơ sở lý thuyết cho các hàm thất thoát chưa được phát triển đúng mực. Bài báo này của chúng tôi là một đóng góp cho việc xây dựng cơ sở lý thuyết này.

Từ khóa: Hàm thất thoát; luồng gradient; asymmetric loss functions; sharp loss functions.

1. Đặt vấn đề

Bài báo này là một nghiên cứu hiện nay của chúng tôi về việc thiết kế và xây dựng các hàm thất thoát trong học máy vi phân. Trong bài báo này, để cho việc trình bày được rõ ràng dễ hiểu, chúng tôi sẽ chủ yếu xét bài toán phân loại nhị phân, mặc dù hầu hết các bài toán phân loại tổng quát khác đều có thể được xử lý tương tự.

Hàm thất thoát chiếm một vai trò vô cùng quan trọng trong học máy. Tuy nhiên trước năm 2000, việc nghiên cứu hàm thất thoát ít được đề cập vì các nhà khoa học cho rằng đây chỉ là vấn đề tính toán và không ảnh hưởng đến kết quả cuối cùng của mô hình học máy. Hiện nay các nhà khoa học đã chú ý nhiều hơn đến các tính chất của hàm thất thoát và ảnh hưởng của chúng đến sự hội tụ của các thông số trong phương pháp luồng gradient ngẫu nhiên (stochastic gradient flow). Tuy nhiên, vẫn còn thiếu một lý thuyết đầy đủ về hàm thất thoát.

Mục đích của bài báo là góp phần phát triển một lý thuyết về hàm thất thoát. Cụ thể là sau khi nhắc lại những thiết lập chung về học vi phân ở Mục 2 chúng ta sẽ chứng minh một số kết quả lý thuyết và thực nghiệm sau đây: 1. Mô hình tổng quan của học máy vi phân 2. Các hàm thất thoát không đối xứng tốt hơn các hàm thất thoát đối xứng, đặc biệt là đối với các vấn đề có sự mất cân bằng nghiêm trọng về dữ liệu giữa các lớp khác nhau, lớp này có quá ít dữ liệu so với lớp kia.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Mô hình tổng quan về học máy vi phân

Chúng ta sẽ nhắc lại ở đây một mô hình tổng quan về quá trình học máy vi phân cho bài toán phân loại nhị phân. Ta cố định một số ký hiệu như sau:

- Ω ký hiệu cho không gian đầu vào, bao gồm tất cả các tình huống có thể xuất hiện trong bài toán, cùng với độ đo xác suất p .

Ví dụ Ω tập các ảnh trong bài toán phân loại nhị phân phát hiện hổ: ảnh có con hổ và ảnh không có con hổ trong đó.

- $y_{true} : \Omega \rightarrow \{0,1\}$ là *ground truth* (giá trị thật) của hàm phân loại nhị phân. Ví dụ $y_{true}(x) = 1$ nếu và chỉ nếu ảnh là ảnh có con hổ trong đó.

- Một mô hình học máy là một ánh xạ:

$$M : \Omega \times \Theta \rightarrow \{0,1\}, \quad (1)$$

trong đó: Θ biểu thị không gian các tham số có thể học của mô hình học máy này. Đối với mỗi lựa chọn các tham số $\theta \in \Theta$ thì mô hình M cho ta đầu ra là một hàm dự đoán:

$$y_{predic} = M_{\theta} : \Omega \rightarrow \{0,1\}. \quad (2)$$

- Trong quá trình học vi phân, người ta thường thay thế hàm có giá trị rời rạc y_{predic} bởi một hàm trơn liên tục hầu khắp:

$$y = DM_{\theta} : \Omega \rightarrow [0,1], \quad (3)$$

* Tác giả liên hệ

Email: lebichphuong@humg.edu.vn

có thể được hiểu là “xác suất”, “khả năng” hoặc “mức độ tin cậy” trong một dự đoán nhị phân: ta đặt $y_{predict} = 1$ khi $y > 0.5$ (hoặc một ngưỡng khác nào đó), và y càng gần 1 thì ta càng tin tưởng vào dự đoán này.

Ví dụ trong bài toán phát hiện hồ, nếu $y_{predict} = 0.99$ thì máy nói rằng ảnh có hồ với độ tin tưởng rất cao, nếu $y_{predict} = 0.65$ thì máy coi là ảnh có vẻ có hồ nhưng không chắc chắn lắm, còn nếu $y_{predict} = 0.03$ thì có thể coi là máy không nhận ra có hồ trong ảnh.

Số chiều của không gian Θ chính là số các tham số mà mô hình máy có thể học. Số chiều này có thể là nhỏ (vài đơn vị hoặc vài chục, vài trăm) trong các mô hình học máy đơn giản (ví dụ như trong một mô số bài toán hồi quy ước lượng giá trị), và cũng có thể rất lớn, đến hàng chục triệu hoặc hàng trăm triệu, đặc biệt là trong các mô hình học sâu (deep learning) cho xử lý phân loại các ảnh hưởng sử dụng CNN (convolutional neural network – mạng thần kinh dùng tích chập trên các tensor).

Khi người ta nói về học sâu, nó có nghĩa là DM được thiết kế bằng cách kết hợp nhiều lớp hàm / toán tử đơn giản. Cơ sở lý thuyết cho khả năng xấp xỉ một hàm bất kỳ nào bởi hợp của các hàm đơn giản đã được chứng minh bởi nguyên lý chồng chất của Kolmogorov.

• Quá trình học trên mô hình M là một hệ động lực (ngẫu nhiên, rời rạc, thời gian hữu hạn) trên không gian tham số Θ :

$$\theta_0 \mapsto \theta_1 \mapsto \theta_2 \mapsto \dots \mapsto \theta_n \mapsto \dots \quad (4)$$

sao cho với n nào đó thì ta đạt được M_{θ_n} là một xấp xỉ tốt nhất có thể của y_{true} .

• Hàm đo độ chính xác nhị phân (binary accuracy function):

$$S(M_{\theta}, y_{true}) = P\{x \in \Omega \mid M_{\theta}(x) = y_{true}(x)\}, \quad (5)$$

và các hàm tương tự, như là *sensitivity* (tỉ lệ dương đúng (true positive): tổng số các trường hợp thực sự dương tính được máy xác định là dương tính chia cho tổng số các trường hợp thực sự dương tính) và hàm *specificity* (tỉ lệ âm đúng (true negative): tổng số các trường hợp thật sự âm tính mà được máy xác định là âm tính chia cho tổng số các trường hợp thật sự âm tính), được sử dụng để đo độ chính xác của mô hình.

Trong thực hành, $S(M_{\theta}, y_{true})$ được tính bằng thực nghiệm, dựa trên việc kiểm tra kết quả trên một tập ngẫu nhiên N trường hợp $x_i \in \Omega, i = 1, \dots, N$ không được sử dụng trong quá trình học (điều này cũng tương tự như là việc ra đề bài kiểm tra đối với học sinh: các bài kiểm tra phải có nét tương tự nhưng khác so với các bài đã được chữa trên lớp, để kiểm tra xem học sinh có khả năng áp dụng kiến thức không hay chỉ là học vẹt thôi):

$$S(M_{\theta}, y_{true}) = \frac{|\{k = 1, \dots, N; M_{\theta}(x_k) = y_{true}(x_k)\}|}{N}, \quad (6)$$

Tập các x_k không dùng để học mà dùng để kiểm tra như vậy được gọi là *tập xác nhận* (validation set) hoặc *tập kiểm tra* (test set) (tùy theo ai là người thực hiện việc kiểm tra này: người tạo ra mô hình máy, hay là người sử dụng máy):

• Trong *quá trình học vi phân* (differential learning), người ta thay thế tỉ lệ lỗi $1 - S(M_{\theta}, y_{true})$ bởi một hàm gọi là *hàm thất thoát* (loss function):

$$L: \Theta \rightarrow \mathbb{R} \quad (7)$$

có tính khả vi liên tục hầu khắp nơi (continuously differentiable almost everywhere). Nói một cách trực giác, hàm thất thoát L phải được chọn sao cho giá trị của L càng thấp thì ứng với độ chính xác của máy càng cao.

Hàm thất thoát L không được tính trực tiếp từ mô hình nhị phân M , mà là từ mô hình vi phân DM , bởi công thức tích phân (lấy trung bình):

$$L(\theta) = \int_{x \in \Omega} \ell(DM_{\theta}(x), y_{true}(x)) dP_{\Omega}, \quad (8)$$

trong đó: ℓ là một hàm thất thoát tính cho từng điểm, và có tính chất liên tục khả vi hầu khắp.

Khi có hàm thất thoát L , người ta sử dụng phương pháp *giảm giá trị theo luồng gradient* (gradient descent) để tìm giá trị các tham số θ_n có tính chất “hầu như cực tiểu hóa (almost minimizes)” L .

• Nói một cách đơn giản, quá trình học vi phân được xác định như sau. Bắt đầu với một bộ tham số $\theta_0 \in \Theta$ (hoặc là một giá trị ngẫu nhiên, hoặc một giá trị “đã được học từ trước, nay học tiếp”). Ở bước i trong quá trình học, ta đặt:

$$\theta_i \mapsto \theta_{i+1} = \theta_i - \alpha \nabla L(\theta_i) + m(\theta_i - \theta_{i-1}), \quad (9)$$

trong đó: $\alpha > 0$ được chọn là số dương nhỏ, gọi là *tỉ lệ học (learning rate)*, ∇ kí hiệu cho gradient, và $m(\theta_i - \theta_{i-1})$ là một “momentum” nhỏ (dư âm từ bước trước) được thêm vào công thức.

- Nói chung không thể tính chính xác giá trị của gradient $\nabla L(\theta)$. Người ta chỉ có thể tính toán nó theo phương pháp thống kê lấy trung bình, sử dụng một mẫu dữ liệu tương đối nhỏ (đủ nhỏ để có thể cho vào bộ nhớ hoạt động của bộ vi xử lý của máy tính) gọi là batch ở mỗi bước, và do đó luồng gradient được gọi là *luồng gradient ngẫu nhiên*.

- Luồng gradient thực sự của một hàm số thì không nhất thiết tiến tới điểm cực tiểu toàn cục, mà hay bị mắc kẹt tại những điểm cực tiểu địa phương (có giá trị cao hơn so với cực tiểu toàn cục) và tại những điểm “yên ngựa” (không phải cực tiểu nhưng có đạo hàm toàn phần bằng 0). Để tránh các tình huống như vậy và để cho quá trình học có nhiều khả năng tiến đến những điểm gần đạt giá trị cực tiểu toàn cục hơn, người ta thêm vào các thành phần “momentum” kiểu như $m(\theta_i - \theta_{i-1})$ được viết ở phía trên vào công thức. Như vậy, trên thực tế, người ta sử dụng *luồng gradient có tính ngẫu nhiên và có momentum (stochastic gradient flow with momentum)*, thay vì luồng gradient thuần túy. Trên thực tế, người ta có thể dùng nhiều lựa chọn công thức khác nhau cùng có dáng điệu chung kiểu gradient cho quá trình học, không nhất thiết phải là công thức đúng như trên.

2.2. Hiện tượng mất cân bằng dữ liệu, qua một mô hình đồ chơi đơn giản

2.2.1. Mô tả mô hình

Trong mô hình này, không gian đầu vào Ω chỉ là một khoảng: $\Omega = [a, b[$. Hàm phân loại nhị phân sự thật (ground truth) của vấn đề là một hàm hằng số theo khúc, nghĩa là, Ω chia thành một số khúc con, và trên mỗi khúc thì hàm là hằng số:

$$\Omega = \cup_{i=0}^n [a_i, a_{i+1}[, \quad (10)$$

với $a = a_0 < a_1 < \dots < a_{n+1} = b$ và sự thật là: $y_{true} = 1$ trên $\Omega_+ = \cup [a_{2i}, a_{2i+1}[$ và $y_{true} = -1$ trên $\Omega_- = \cup [a_{2i+1}, a_{2i+2}[$. (Thay vì lấy giá trị 0 và 1 cho phân loại nhị phân, ở đây ta lấy 1 và -1 để đặc trưng cho dương tính và âm tính).

Mỗi bộ tham số trong mô hình đồ chơi này gồm n tham số $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)$. Dự đoán nhị phân của mô hình sẽ là $M_\theta(x) = -1$ nếu $x \in \cup [a_{2i+1}, a_{2i+2}[$. Rõ ràng, mô hình đạt độ chính xác tối đa 100% khi các tham số $\theta = (\theta_1, \dots, \theta_n)$ trùng khớp với các hệ số $a = (a_1, \dots, a_n)$ của hàm sự thật.

Vì y_θ không khả vi nên trong mô hình học máy vi phân này ta chọn một hàm khả vi g đại diện cho nó và phụ thuộc vào n tham số $(\theta_1, \dots, \theta_n)$, có dạng như sau:

$$g(\theta_1, \dots, \theta_n, x) = \prod_i (-\phi(x - \theta_i)), \quad (11)$$

ở đó $\phi(x)$ là một hàm lẻ ($\phi(-x) = -\phi(x)$) đơn điệu tăng trên \mathbb{R} , và lõm (có đạo hàm bậc 2 là hàm âm) trên \mathbb{R}_+ , thỏa mãn $\phi(0) = 0$ và $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \phi(x) = \pm 1$.

Ví dụ, ta lấy $\phi(x) = \frac{2}{\pi} \arctan(x)$, hoặc $\phi(x) = \frac{x}{\sqrt{x^2 + \epsilon}}$ với ϵ là một số thực dương bất kỳ. Chúng ta sẽ không bàn khoăn nhiều về công thức chính xác của hàm $\phi(x)$.

Do tính chất của hàm số $\phi(x)$ nên hàm số $g(\theta_1, \dots, \theta_n, x)$ có giá trị nằm trong khoảng $]-1, 1[$; nó là dương hoặc bằng 0 trên tập $\cup [a_{2i}, a_{2i+1}[$ và âm trên tập $\cup [a_{2i+1}, a_{2i+2}[$. Bởi vậy, hàm dự đoán của mô hình là:

$$M_\theta(\omega) = 1 \text{ nếu } g(\theta, \omega) \geq 0, \quad (12)$$

và:

$$M_\theta(\omega) = 0 \text{ nếu } g(\theta, \omega) < 0. \quad (13)$$

Chúng ta không biết các giá trị của (a_1, \dots, a_n) , và muốn tìm chúng bằng cách sử dụng luồng gradient ngẫu nhiên của hàm thất thoát sau:

$$L(\theta) = \int_a^b \ell(\theta, x) dx, \quad (14)$$

trong đó:

$$\ell(\theta, x) = 1 - y_{true}(x) g(\theta, x). \quad (15)$$

Ý nghĩa của hàm thất thoát theo điểm $\ell(\theta, x)$ định nghĩa phía trên như sau: giá trị của thất thoát tại mỗi điểm nằm trong khoảng từ 0 đến 2; nếu đoán đúng lớp, tức là $g(\theta, x)$ và $y_{true}(x)$ có cùng dấu, thì thất thoát nhỏ hơn 1, còn nếu đoán sai lớp thì thất thoát lớn hơn 1. Thất thoát tại điểm $x \in \Omega = [a, b]$ mà càng nhỏ (càng gần 0) thì có nghĩa là $g(\theta, x)$ phải càng gần ± 1 và có dấu trùng với $y_{true}(x)$, tức là máy đoán đúng một cách “càng chắc chắn” về giá trị của $y(x)$ cho điểm x .

Thay vì xét hàm thất thoát, ta có thể xét *hàm thu thập* (gain function):

$$G(\theta) = \int_a^b y_{true}(x) g(\theta, x) dx, \quad (16)$$

là ngược lại của thất thoát: cực tiểu của thất thoát là cực đại của thu thập. Thật không may, nói chung giá trị cực đại của hàm $G(\theta)$ không đạt tại điểm $\theta = (a_1, \dots, a_n)$ trong không gian tham số, là tham số cho phép máy M_θ dự đoán chính xác hoàn toàn, mà là tại một điểm tham số khác, may ra thì gần điểm (a_1, \dots, a_n) , ứng với một máy M_θ dự đoán không chính xác bằng.

Nói cách khác, nói chung, phương pháp học vi phân với hàm thất thoát như trên (hoặc với bất kì hàm thất thoát nào khác cho vấn đề dự đoán nhị phân ở đây) sẽ không cho chúng ta mô hình dự đoán với độ chính xác 100%, ngay cả khi mô hình đó tồn tại. Thực tế này có thể thấy rõ trong trường hợp chỉ một tham số có thể học ($n=1$).

2.2.2. Trường hợp với một tham số

Mệnh đề: Với các ký hiệu trên, trong trường hợp $n=1$, $g(\theta, x) = -\phi(x-\theta)$, ta có:

i. Trường hợp cân bằng. Nếu $b-a_1 = a_1-a$, tức là $a_1 = (a+b)/2$, thì a_1 là điểm cực đại của hàm thu thập $G(\theta)$.

ii. Trường hợp thiên vị. Nếu $b-a_1 > a_1-a$ nhưng $|b+a-2a_1|$ đủ nhỏ thì G đạt cực đại không phải tại điểm $\theta = a_1$ mà tại một điểm lân cận trong khoảng $[a, a_1[$.

iii. Trường hợp quá chênh lệch. Nếu a_1-a nhỏ hơn $b-a_1$ và nhỏ đến mức $\phi(b-a_1) > 3\phi(a_1-a)$, thì khi đó đạo hàm của G là hàm âm trên khoảng $[a, b]$ và điểm cực đại của G trên khoảng $[a, b]$ là điểm a .

Trong mệnh đề trên, a_1-a hiểu là độ lớn của tập dương tính trong mô hình, còn $b-a_1$ là độ lớn của tập âm tính. Trường hợp i) là trường hợp cân bằng, khi hai độ lớn này bằng nhau; trường hợp ii) là trường hợp có nhiều dữ liệu âm tính hơn dương tính, còn trường hợp iii) là trường hợp có quá ít dữ liệu dương tính so với dữ liệu âm tính.

3. Kết luận

Một trong những vấn đề quan trọng để cải tiến mô hình học máy là thay đổi hàm thất thoát, bài báo này đóng góp một phần vào nội dung đó. Đây là vấn đề còn mới, các tác giả hi vọng sẽ có những nghiên cứu tiếp theo để cải thiện tốt hơn.

Tài liệu tham khảo

Nabila Abraham, Naimul Mefraz Khan, 2018. *A Novel Focal Tversky loss function with improved Attention U-Net for lesion segmentation*, arXiv:1810.07842

Ch. Hennig, M. Kutlukaya, 2007. Some thoughts on the design of loss functions. *REVSTAT – Statistical Journal Volume 5*, Number 1, 19–39

Cristianini, N. and Shawe Taylor, J., 2000. *An Introduction to Support Vector Machines*. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

F. Cucker, S. Smale, 2002. On the mathematical foundation of learning. *Bulletin A.M.S.*, 39, 1–49.

T. Hastie, R. Tibshirani, J. Friedman. *The Elements of Statistical Learning*. Springer, New York, 2001.

ISIC 2019 Challenge (Skin cancer classification): <https://challenge2019.isic-archive.com/>

Gareth M. James, 2003. Variance and Bias for General Loss Functions. *Machine Learning, Volume 51*, Issue 2, pp 115–135.

Hoel Kervadec, Jihene Bouchtiba, Christian Desrosiers, 2019. Eric Granger Jose Dolz, Ismail Ben Ayed, Boundary loss for highly unbalanced segmentation. *Proceedings of Machine Learning Research*, 2019.

ABSTRACT

On loss functions for classification problems

Le Bich Phuong^{1,*}, Pham Tuan Cuong¹, Ta Quang Chieu¹

¹*Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam*

In differential machine learning, one uses a stochastic gradient flow with respect to a loss function on the parameter space to find an “almost minimal” point of the loss function, which would correspond to an “almost optimal” predictor. Somehow, a proper theory of loss functions is still missing, despite their importance. Our paper is a contribution towards the construction of such a theory.

Keywords: Loss function; differential machine; gradient flow; asymmetric loss functions; sharp loss functions.

Cấu trúc, tính chất sắt từ, sắt điện của vật liệu BiFeO_3 và $\text{Bi}_{0,9}\text{RE}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$)

Đào Việt Thắng^{1,*}, Nguyễn Thị Diệu Thu¹, Hồ Quỳnh Anh¹, Nguyễn Mạnh Hùng¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Vật liệu đa pha điện từ BiFeO_3 (BFO) và $\text{Bi}_{0,9}\text{RE}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$) được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các đặc trưng cấu trúc, tính chất sắt từ, sắt điện của hệ vật liệu được khảo sát bằng các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), chu trình từ trễ ($M-H$), chu trình điện trễ ($P-E$). Kết quả EDS chỉ ra các mẫu chế tạo có thành phần hóa học là phù hợp. Phân tích kết quả XRD cho thấy vật liệu BFO có cấu trúc mặt thoi, hằng số mạng $a = 5,583 \text{ \AA}$; $c = 13,869 \text{ \AA}$, kích thước tinh thể $L_{\text{XRD}} = 64 \text{ nm}$. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời (RE, Ni), hằng số mạng và kích thước tinh thể đều giảm so với mẫu BFO. Ảnh SEM cho thấy hình thái bề mặt các mẫu là đồng đều, kích thước hạt khoảng $2 \mu\text{m}$ đối với mẫu BFO, kích thước hạt nhỏ hơn $2 \mu\text{m}$ đối với các mẫu pha tạp đồng thời (RE, Ni). Kết quả $M-H$ cho thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu, mẫu BFO có $M_s = 0,053 \text{ emu/g}$ và $M_r = 0,004 \text{ emu/g}$, tính chất sắt từ của vật liệu BFO pha tạp đồng thời (RE, Ni) được cải thiện tốt hơn so với vật liệu BFO. Kết quả $P-E$ cho thấy tất cả các thể hiện tính chất sắt điện, mẫu BFO có $P_s = 0,31 \mu\text{C/cm}^2$ và $P_r = 0,19 \mu\text{C/cm}^2$, tính chất sắt điện của vật liệu BFO cũng được cải thiện tốt hơn khi pha tạp đồng thời (RE, Ni). Trong báo cáo này, chúng tôi thảo luận về nguồn gốc của tính chất sắt từ và sắt điện của vật liệu BFO và vật liệu pha tạp đồng thời (RE, Ni).

Từ khóa: vật liệu BFO, pha tạp đồng thời (RE, Ni), XRD, tính chất sắt từ, tính chất sắt điện.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu đa pha điện từ là vật liệu thể hiện đồng thời tính chất sắt từ (hoặc phản sắt từ), sắt điện và sắt đàn hồi gọi chung là tính chất “ferroic”. Các tính chất này luôn có sự tương tác qua lại với nhau nhờ hiệu ứng từ điện (magnetoelectric) (Eerenstein, 2006; Luo, 2012). Do đó, ta có thể từ hóa vật liệu bằng điện trường (hoặc từ trường), thay đổi độ phân cực điện bằng điện trường hoặc từ trường (Eerenstein, 2006; Khikhlovskiy, 2010). Nhờ vậy, vật liệu có nhiều ứng dụng thực tế như: thiết bị đa chức năng, thiết bị chuyển đổi cơ điện, thiết bị đọc và ghi từ, các cảm biến, ... Trên thực tế, do tính cạnh tranh giữa tính chất sắt điện và sắt từ nên vật liệu đa pha điện từ rất hiếm gặp trong tự nhiên. Vật liệu BiFeO_3 (BFO) là một trong số rất ít vật liệu tồn tại tính chất ferroic tự nhiên. Vật liệu này thể hiện đồng thời tính chất phản sắt từ với nhiệt độ chuyển pha Néel $T_N \sim 643 \text{ K}$, tính chất sắt điện với nhiệt độ chuyển pha Curie $T_C \sim 1100 \text{ K}$ (Li, 2008; Mazumder, 2007). Ở điều kiện nhiệt độ phòng, BFO có từ độ bão hòa (M_s) và độ phân cực điện bão hòa (P_s) nhỏ nên làm giảm khả năng ứng dụng của vật liệu.

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu BFO có thể cải thiện bằng cách pha tạp các ion kim loại chuyển tiếp nhóm $3d$ như Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , ... vào vị trí Fe^{3+} (Annapu Reddy, 2013; Dai, 2012) hoặc pha tạp các ion đất hiếm như Gd^{3+} , Nd^{3+} , Y^{3+} , Ho^{3+} , ... vào vị trí Bi^{3+} trong cấu trúc của vật liệu nền BFO (Minh, 2011; Thang, 2020; Yuan, 2007). Các nghiên cứu gần đây cho thấy khi pha tạp đồng thời các ion đất hiếm và kim loại chuyển tiếp vào vật liệu nền BFO, tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu được cải thiện tốt hơn so với khi chỉ pha tạp ion đất hiếm hoặc kim loại chuyển tiếp ở cùng nồng độ (Kuang, 2016; Y.J. Yoo, 2015; Ye, 2015). Đây là hướng nghiên cứu mới hứa hẹn mang lại nhiều tính chất mới và thú vị.

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu sự thay đổi cấu trúc tinh thể, tính chất sắt điện, sắt từ của vật liệu BFO khi pha tạp đồng thời các ion đất hiếm RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) và ion niken (Ni^{2+}). Dựa vào các nghiên cứu trước đây, nồng độ pha tạp được chọn là 10% mol đối với ion đất hiếm RE^{3+} và 2,5% mol đối với ion Ni^{2+} . Với sự lựa chọn này, các kết quả sẽ chỉ ra cả tính chất sắt điện, sắt từ của vật liệu BFO pha tạp đồng thời được cải thiện đáng kể so với vật liệu nền BFO.

* Tác giả liên hệ

Email: daovietthang@hmg.edu.vn

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp chế tạo mẫu

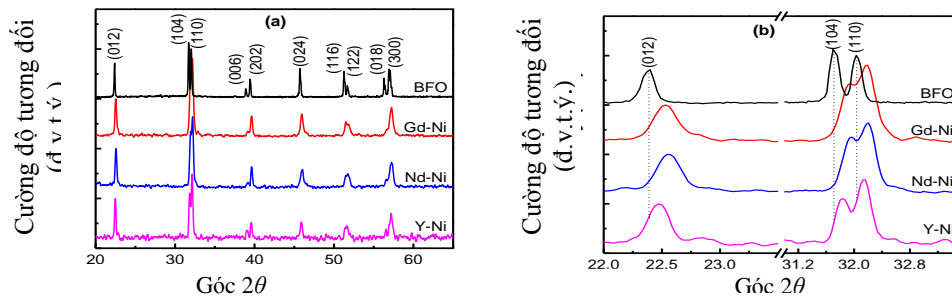
Vật liệu BiFeO_3 và vật liệu BiFeO_3 pha tạp đồng thời RE^{3+} ($\text{RE}^{3+} = \text{Gd}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) và Ni^{2+} được chế tạo bằng phương pháp sol-gel. Các tiền chất được sử dụng để chế tạo vật liệu gồm có $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, các dung môi axit citric $\text{HOC}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ và ethylen glycol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Đầu tiên, các tiền chất $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{RE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được cân đúng tỉ phần rồi đem trộn đều trong 15 ml nước cất. Sau đó, 35 ml dung dịch axit citric nồng độ 1 M được thêm vào hỗn hợp nói trên, nhiệt độ của hỗn hợp được giữ trong khoảng 50 – 60°C và khuấy đều trong thời gian 45 phút thu được dung dịch sol. Bước tiếp theo, 15 ml dung dịch ethylen glycol được thêm vào dung dịch sol, rồi tăng nhiệt độ dung dịch 100°C và khuấy đều trong khoảng 4 giờ thu được gel ướt. Gel ướt được sấy ở nhiệt độ 130°C trong thời gian 4 giờ thu được gel khô. Cuối cùng, gel khô được ủ ở nhiệt độ 800°C trong thời gian 7 giờ thu được vật liệu dạng bột màu nâu đỏ.

2.2. Các phép đo dùng nghiên cứu cấu trúc và tính chất vật liệu

Cấu trúc tinh thể, tính chất sắt điện và sắt từ của các mẫu chế tạo được khảo sát bằng phép gián đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), chu trình từ trễ ($M-H$), chu trình điện trễ ($P-E$). Phép đo gián đồ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên hệ đo (D8 Advance) với bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X và ảnh hiển vi điện tử quét được thực hiện trên hệ đo (Quanta 450). Phép đo chu trình từ trễ được thực hiện trên hệ đo (Lake Shore Cryotronics, 704 VSM) với từ trường ngoài 5000 Oe. Phép đo chu trình điện trễ được thực hiện trên hệ đo (Radiant, Precision LC 10 V) với điện trường ngoài khoảng 4 kV/cm.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là gián đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu BiFeO_3 (BFO) và $\text{Bi}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ (Gd-Ni), $\text{Bi}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ (Nd-Ni), $\text{Bi}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ (Y-Ni). Theo thẻ chuẩn JPCDS số 71-2494, tất cả các mẫu của hệ vật liệu kết tinh đơn pha cấu trúc mặt thoi (rhombohedral). Các đỉnh nhiễu xạ (012), (104), (110), (006), (202), (024), (116), (122), (108) và (300) xuất hiện tại các vị trí 22,38, 31,72, 32,04, 38,92, 39,46, 45,73, 51,29, 51,71, 56,33 và 57,07° được chỉ ra trên Hình 1a. Hình 1b cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của các mẫu pha tạp đồng thời so với mẫu nền BFO có sự dịch về phía góc 2θ lớn. Kết quả này cho thấy các ion Gd^{3+} và Ni^{2+} , Nd^{3+} và Ni^{2+} , Y^{3+} và Ni^{2+} đã thay thế tốt vào mạng nền BFO. Từ kết quả XRD, chúng tôi sử dụng phần mềm UnitCell để xác định hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể trung bình, kết quả chỉ ra trong Bảng 1. Quan sát Bảng 1 ta thấy hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể trung bình của các mẫu pha tạp đồng thời giảm so với mẫu BFO. Điều này có thể giải thích là bán kính của các ion đất hiếm Gd^{3+} (1,053 Å), Nd^{3+} (1,109 Å), Y^{3+} (1,019 Å) là nhỏ hơn bán kính ion của Bi^{3+} (1,17 Å), khi các ion đất hiếm thay thế vị trí Bi^{3+} sẽ làm sự co mạng tinh thể dẫn tới sự giảm hằng số mạng và kích thước tinh thể trung bình. Điều này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây (Lazenka, 2012; Thang, 2016). Sự thay đổi hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể khi pha đồng thời được dự đoán sẽ làm thay đổi các tính chất điện từ của vật liệu.

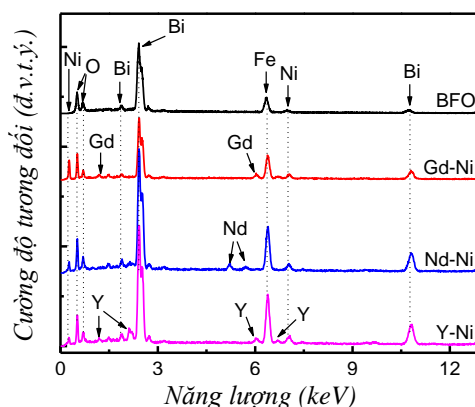


Hình 1. (a) Gián đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu BiFeO_3 và $\text{Bi}_{0,9}\text{RE}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$); (b) Hình phóng to các đỉnh nhiễu xạ (012), (104), (110)

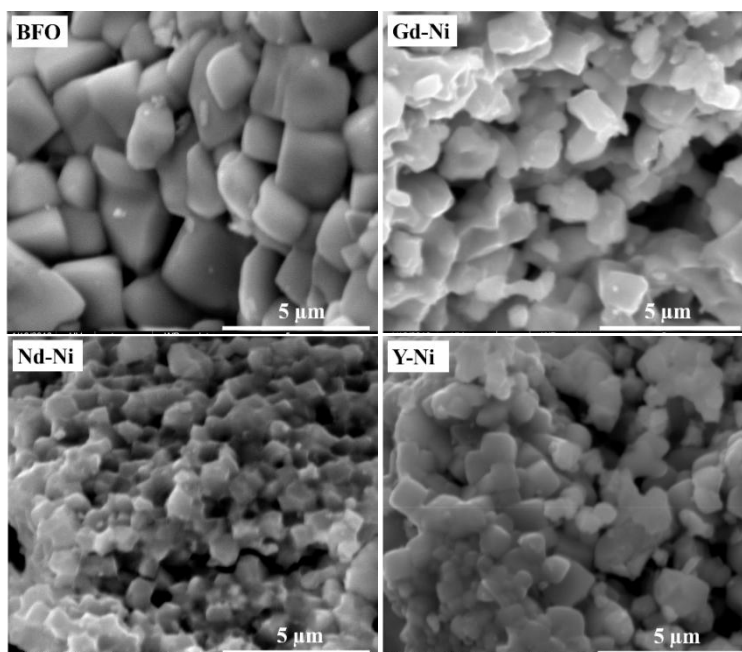
Bảng 1. Hằng số mạng tinh thể, kích thước tinh thể trung bình của các mẫu vật liệu BiFeO_3 và $\text{Bi}_{0,9}\text{RE}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$)

Mẫu vật liệu	a (Å)	c (Å)	L_{XRD}
BFO	5,583	13,869	64
Gd-Ni	5,568	13,803	43
Nd-Ni	5,567	13,799	43
Y-Ni	5,574	13,813	50

Hình 2 là phổ tán sắc năng lượng tia X của các mẫu vật liệu BiFeO_3 và $\text{Bi}_{0,9}\text{RE}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$). Kết quả cho thấy mẫu BFO chỉ xuất hiện các đặc trưng của các nguyên tố Bi, Fe và O. Đối với các mẫu pha tạp đồng thời xuất các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Bi, Fe, O và Ni. Ngoài ra, mẫu Gd-Ni còn xuất hiện các đỉnh đặc trưng của Gd tại các vị trí 1,18 và 6,03 keV, mẫu Nd-Ni xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng của Nd tại vị trí 5,22 và 5,65 keV, mẫu Y-Ni xuất hiện các đỉnh đặc trưng của Y tại vị trí 1,56, 2,18 và 6,04 keV. Kết quả này cho thấy các mẫu chế tạo có thành phần hóa học phù hợp. Đây là cơ sở ban đầu để tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của các ion tạp chất lên cấu trúc, tính chất của vật liệu.



Hình 2. Phổ tán sắc năng lượng tia X các mẫu vật liệu BFO, Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni

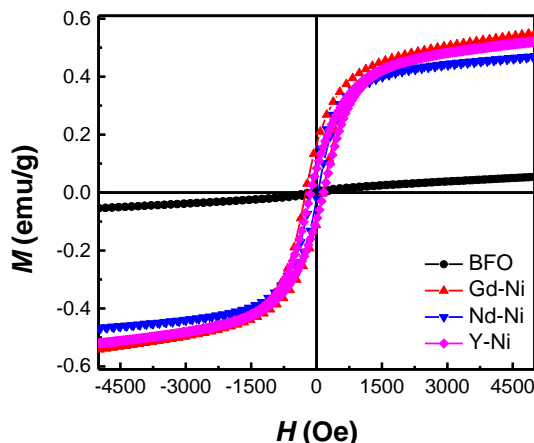


Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét của các mẫu vật liệu BFO, Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni

Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử của các mẫu vật liệu BiFeO_3 và $\text{Bi}_{0,9}\text{RE}_{0,1}\text{Fe}_{0,975}\text{Ni}_{0,025}\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$). Quan sát trên Hình 3, ta thấy mẫu BFO có hình thái bề mặt là đồng đều, biên hạt rõ ràng, kích thước hạt khoảng 2 μm . Các mẫu pha tạp đồng thời có hình thái bề mặt kém đồng đều hơn mẫu BFO, biên hạt không rõ ràng, kích thước hạt nhỏ hơn so với kích thước hạt của mẫu BFO. Kích thước hạt giảm điều này có thể giải thích là do các mẫu pha tạp đồng thời có sự cơ mạng tinh thể, giảm kích thước tinh thể trung bình. Kết quả này phù hợp với kết quả thu được từ giản đồ nhiễu xạ tia X đã trình bày ở trên.

Hình 4 biểu diễn chu trình từ trễ của mẫu BFO và các mẫu pha tạp đồng thời Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni. Quan sát Hình 4 cho thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu. Mẫu vật liệu nền BFO có giá trị từ độ bão hòa $M_s = 0,053 \text{ emu/g}$, từ độ dư $M_r = 0,004 \text{ emu/g}$ và lực kháng từ $H_c = 144 \text{ Oe}$. Giá trị M_s , M_r , H_c của các mẫu pha tạp đồng thời được chỉ ra trong Bảng 2. Như quan sát trong Bảng 2, ta thấy tính chất sắt từ của các mẫu pha tạp đồng thời được cải thiện đáng kể so với mẫu nền BFO. Đối với vật liệu BFO tính chất từ của vật liệu đóng góp chủ yếu bởi tương tác siêu trao đổi $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ và các nút khuyết ôxy (Chen,

2010; Yan, 2015). Tính chất sắt từ của các mẫu pha tạp đồng thời được cải thiện là do: (i) khi các ion đất hiếm RE^{3+} thay thế vị trí Bi^{3+} làm xuất hiện thêm các tương tác siêu trao đổi $RE^{3+} - O^{2-} - RE^{3+}$; (ii) khi ion Ni^{2+} thay thế vị trí Fe^{3+} trong mẫu xuất hiện các tương tác trao đổi kép $RE^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+}$ và $Fe^{3+} - O^{2-} - Ni^{2+}$ (Dong, 2014); (iii) Khi các ion Ni^{2+} thay thế ion Fe^{3+} là gia tăng các nút khuyết oxy, gây ra méo mạng tinh thể dẫn tới tăng tính chất sắt từ của vật liệu.

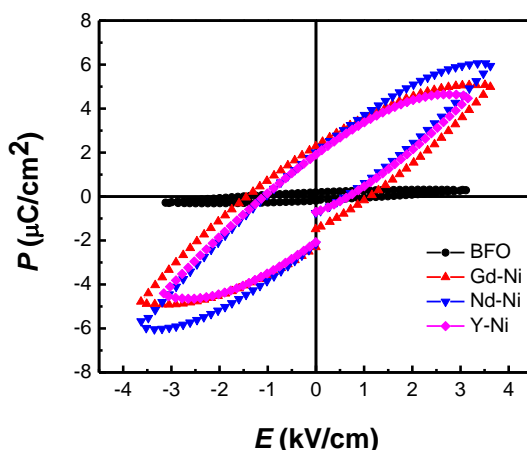


Hình 4. Chu trình từ trễ của các mẫu vật liệu BFO, Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni

Bảng 2. Các đặc trưng sắt từ của vật liệu BFO, Gd-Ni, Nd-Ni, Y-Ni

Mẫu vật liệu	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
BFO	0,053	0,004	144
Gd-Ni	0,545	0,137	200
Nd-Ni	0,468	0,061	80
Y-Ni	0,522	0,089	149

Hình 5 là chu trình điện trễ của vật liệu $BiFeO_3$ và $Bi_{0,9}RE_{0,1}Fe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ ($RE = Gd, Nd, Y$). Quan sát Hình 5 cho thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ yếu. Vật liệu BFO có độ phân cực điện bão hòa $P_s = 0,31 \mu C/cm^2$, độ phân cực điện dư $P_r = 0,19 \mu C/cm^2$. Mẫu Gd-Ni có $P_s = 5,51 \mu C/cm^2$ và $P_r = 2,29 \mu C/cm^2$. Mẫu Nd-Ni có $P_s = 6,07 \mu C/cm^2$ và $P_r = 2,11 \mu C/cm^2$. Mẫu Y-Ni có $P_s = 4,72 \mu C/cm^2$ và $P_r = 1,99 \mu C/cm^2$. Như vậy, ta có thể thấy tính chất sắt điện của các mẫu pha tạp đồng thời so với mẫu BFO được cải thiện đáng kể. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra, tính chất sắt điện của BFO bắt nguồn từ electron lẻ cặp đóng góp bởi liên kết Bi-O và lệch vị trí khỏi tâm bát diện FeO_6 của Fe^{3+} . Khi pha tạp đồng thời các ion đất hiếm RE^{3+} và Ni^{2+} sẽ làm thay đổi liên kết $RE/Bi-O$ đồng thời làm gia tăng sự lệch khỏi tâm bát diện FeO_6 của Fe^{3+}/Ni^{2+} . Hơn nữa, khi các ion RE^{3+} và Ni^{2+} đồng thời được thay thế vào mạng nền BFO cũng tạo ra sự mất trật tự cấu trúc, điều này cũng góp phần làm cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu.



Hình 5. Chu trình điện trễ của các mẫu vật liệu BFO, Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni.

4. Kết luận

Vật liệu BFO và $Bi_{0,9}RE_{0,1}Fe_{0,975}Ni_{0,025}O_3$ ($RE = Gd, Nd, Y$) được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Các mẫu chế tạo có thành phần hóa học là phù hợp. Vật liệu BFO và các vật liệu pha tạp đồng thời

Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni đều kết tinh đơn pha cấu trúc mặt thoi. Các vật liệu pha tạp đồng thời có hằng số mạng, kích thước tinh thể trung bình và kích thước hạt giảm so với vật liệu nền BFO. Vật liệu BFO thể hiện tính chất sắt điện với $P_s = 0,31 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, $P_r = 0,19 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ và sắt từ yếu với $M_s = 0,053 \text{ emu/g}$, $M_r = 0,004 \text{ emu/g}$. Cả tính chất sắt điện và sắt từ của các mẫu pha tạp đồng thời Gd-Ni, Nd-Ni và Y-Ni đều được tăng cường so với vật liệu BFO. Như vậy, khi pha tạp đồng thời ion đất hiếm RE^{3+} và Ni^{2+} vào vật liệu nền BFO không làm thay đổi pha cấu trúc của vật liệu mà còn cải thiện được đồng thời cả tính chất sắt điện và sắt từ của vật liệu này. Kết quả bày là cơ sở cho các nghiên cứu nhằm ứng dụng vật liệu BFO trong các thiết bị điện tử.

Tài liệu tham khảo

- Annapu Reddy, V., N.P. Pathak, and R. Nath, 2013. Enhanced magnetoelectric coupling in transition-metal-doped BiFeO₃ thin films. *Solid State Commun.* 171, 40-45.
- Chen, Z., C. Wang, T. Li, J. Hao, and J. Zhang, 2010. Investigation on Electrical and Magnetic Properties of Gd-doped BiFeO₃. *J. Supercond. Nov. Magn.* 23(4), 527-530.
- Dai, Y.R., Q. Xun, X. Zheng, S. Yuan, Y. Zhai, and M. Xu, 2012. Magnetic properties of Ni-substituted BiFeO₃. *Physica B*, 407, 560–563.
- Dong, G., G. Tan, Y. Luo, W. Liu, H. Ren, and A. Xia, 2014. Optimization of the multiferroic BiFeO₃ thin films by divalent ion (Mn, Ni) co-doping at B-sites. *Mater. Lett.* 118, 31-33.
- Eerenstein, W., N.D. Mathur, and J.F. Scott, 2006. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 442, 759-765.
- Khikhlovskiy, V., 2010. *The renaissance of multiferroics: bismuth ferrite (BiFeO₃)– a candidate multiferroic material in nanoscience*. Doctor of philosophy.
- Kuang, D., P. Tang, X. Wu, S. Yang, X. Ding, and Y. Zhang, 2016. Structural, optical and magnetic studies of (Y, Co) co-substituted BiFeO₃ thin films. *J. Alloy. Compd.* 671, 192-199.
- Lazenka, V.V., G. Zhang, J. Vanacken, I.I. Makoed, A.F. Ravinski, and V.V. Moshchalkov, 2012. Structural transformation and magnetoelectric behaviour in Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ multiferroics. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45(12), 125002.
- Li, Y., T. Sritharan, S. Zhang, X. He, Y. Liu, and T. Chen, 2008. Multiferroic properties of sputtered BiFeO₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 92(13), 132908.
- Luo, L., W. Wei, X. Yuan, K. Shen, M. Xu, and Q. Xu, 2012. Multiferroic properties of Y-doped BiFeO₃. *J. Alloy. Compd.* 540, 36-38.
- Mazumder, R., P. Sujatha Devi, D. Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen, and M. Raja, 2007. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃. *Appl. Phys. Lett.* 91(6), 062510.
- Minh, N.V. and N.G. Quan, 2011. Structural, optical and electromagnetic properties of Bi_{1-x}Ho_xFeO₃ multiferroic materials. *J. Alloy. Compd.* 509(6), 2663-2666.
- Thang, D.V., V.Q. Nguyen, N.M. Hung, L.T.M. Oanh, N.C. Khang, B.D. Tu, D.T.X. Thao, and N. Van Minh, 2020. Structural, Optical, Ferroelectric and Ferromagnetic Properties of Bi_{1-x}Gd_xFeO₃ Materials. *Journal of Electronic Materials* 49(7), 4443-4449.
- Thang, D.V., D.T.X. Thao, and N.V. Minh, 2016. Magnetic Properties and Impedance Spectroscopic Studies of Multiferroic Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ Materials. *J. Magn.* 21(1), 29-34.
- Y.J. Yoo, J.S. Hwang, Y.P. Lee, J.S. Park, J.Y. Rhee, J.-H. Kang, K.W. Lee, B.W. Lee, and M.S. Seo, 2015. Origin of enhanced multiferroic properties in Dy and Co co-doped BiFeO₃ ceramics. *J. Magn. Magn. Mater.* 374, 669–675.
- Yan, X., G. Tann, W. Liu, H. Ren, and A. Xia, 2015. Structural, electric and magnetic properties of Dy and Mn co-doped BiFeO₃ thin film. *Ceram. Int.* 41, 3202–3207.
- Ye, W., G. Tann, G. Dong, H. Ren, and A. Xia, 2015. Improved multiferroic properties in (Ho, Mn) co-doped BiFeO₃ thin films prepared by chemical solution deposition. *Ceram. Int.* 41, 4668–4674.
- Yuan, G.L., S.W. Or, and H.L. Chan, 2007. Raman scattering spectra and ferroelectric properties of Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (x = 0-0.2) multiferroic ceramics. *J. Appl. Phys.* 101, 064101.

ABSTRACT

Structural, ferromagnetic, ferroelectric properties of BiFeO₃ and Bi_{0.9}RE_{0.1}Fe_{0.975}Ni_{0.025}O₃ (RE = Gd, Nd, Y)

Dao Viet Thang^{1,*}, Nguyen Thi Dieu Thu¹, Ho Quynh Anh¹, Nguyen Manh Hung¹

¹ Department of Physics, Hanoi University of Mining and Geology

Multiferroic BiFeO₃ (BFO) and Bi_{0.9}RE_{0.1}Fe_{0.975}Ni_{0.025}O₃ (RE = Gd, Nd, Y) materials were prepared by a sol-gel method. The structural characteristics, ferromagnetic and ferroelectric properties of materials were investigated by different techniques such as X-ray diffraction diagram (XRD), X-ray energy dispersion spectra (EDS), scanning electron microscope image (SEM), magnetic hysteresis loops (*M-H*), ferroelectric hysteresis loops (*P-E*). EDS results showed the samples with a suitable chemical composition. XRD results analysis showed that BFO material crystallize in rhombohedral structure with $a = 5.583 \text{ \AA}$ and $c = 13.869 \text{ \AA}$ parameters, crystallite size $L_{\text{XRD}} = 64 \text{ nm}$. For co-doped (RE, Ni) samples, both a and c parameters, crystallite size L_{XRD} decreased compared with BFO sample. SEM images showed that all samples have uniform surface morphology, particle size is about 2 \mu m for BFO, particle size is smaller 2 \mu m for co-doped (RE - Ni) samples. *M-H* results showed all samples present weak ferromagnetic properties, BFO has $M_s = 0.053 \text{ emu/g}$ and $M_r = 0.004 \text{ emu/g}$, ferromagnetic of co-doped samples better improvement than those of BFO sample. *P-E* results showed that all samples present weak ferroelectric, BFO has $P_s = 0.31 \text{ \mu C/cm}^2$ and $P_r = 0.19 \text{ \mu C/cm}^2$, ferroelectric properties so better improvement than those of BFO sample. In this report, we will discuss origin of ferromagnetic and ferroelectric properties of BFO and co-doped (RE, Ni) materials.

Keywords: BFO material; co-doped (RE, Ni); XRD, ferromagnetic; ferroelectric.

Cấu trúc và tính chất của vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi

Nguyễn Thị Diệu Thu^{1,*}, Nguyễn Mạnh Hùng¹, Đào Việt Thắng¹, Nguyễn Việt Hùng¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Vật liệu nano spinel CoFe_2O_4 (CFO) pha tạp Bi được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel kết hợp xử lý nhiệt. Nghiên cứu ảnh hưởng của tạp chất Bi lên cấu trúc và tính chất từ của CoFe_2O_4 thông qua các phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), tán sắc năng lượng (EDS), phổ tán xạ Raman và chu trình từ trễ (M-H). Kết quả XRD cho thấy, vật liệu spinel CFO pha tạp Bi kết tinh đơn pha cấu trúc lập phương. Vật liệu CFO có hằng số mạng $a = 8,204 \text{ \AA}$, hằng số mạng CFO tăng khi pha tạp Bi và tăng theo nồng độ pha tạp. Kết quả đo M-H cho thấy tất cả các mẫu thể hiện tính chất sắt từ. Vật liệu nền CFO có $M_s = 46,885 \text{ emu/g}$, từ độ dư $M_r = 20,382 \text{ emu/g}$ và lực kháng từ $H_c = 436 \text{ Oe}$. Các giá trị M_s và M_r của mẫu CFO pha tạp Bi giảm so với mẫu nền CFO. Nguồn gốc các đặc trưng sắt từ của vật liệu CoFe_2O_4 pha tạp Bi được phân tích và thảo luận trong bài báo này.

Từ khóa: Spinel CoFe_2O_4 ; pha tạp Bi; sắt từ; sol-gel.

1. Đặt vấn đề

Việc tạo ra vật liệu tồn tại đồng thời trật tự sắt điện và sắt từ đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo các vật liệu điện tử. Vì các trật tự sắt điện, sắt từ là các hiện tượng riêng biệt và có cơ chế khác nhau. Tính chất sắt từ có nguồn gốc từ các electron sắp xếp lấp đầy một phần trên các orbital d của kim loại chuyển tiếp sẽ tạo ra sự định xứ của các spins và các mômen từ. Trong khi đó, tính chất sắt điện đòi hỏi sự trùng trên các orbital d của kim loại chuyển tiếp. Tính chất sắt điện, tính chất sắt từ cùng tồn tại trong vật liệu đa pha điện từ (multiferroic) mang đến khả năng tạo ra các thiết bị mới trong việc lưu giữ thông tin. Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra tính chất sắt điện, sắt từ cùng tồn tại trong một pha cấu trúc khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ phòng.

Cobalt ferrite CoFe_2O_4 (CFO) là một trong số các vật liệu trong nhóm vật liệu từ có cấu trúc spinel. Vật liệu CFO có nhiều ứng dụng trong thiết bị điện tử, chất lỏng từ, thiết bị và lưu trữ thông tin mật độ cao do nó có độ từ thẩm cao, từ độ bão hòa và điện trở tương đối lớn thích hợp cho hoạt động trong vùng tần số cao, giảm sự mất mát năng lượng gây bởi dòng Fuco, tăng tuổi thọ các thiết bị (Tài, 2008; Đỗ Danh Bích, 2014). Tính chất từ và điện của vật liệu ferrite nói chung phụ thuộc vào bản chất và vị trí của các cation Fe^{3+} trong tứ diện (vị trí A) và bát diện (vị trí B) trong cấu trúc lập phương (Dwivedi, 2010). Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng, khi pha tạp các nguyên tố Ti, Mo, Bi, Ho, Eu vào vật liệu spinel CFO làm cho vật liệu này thể hiện đồng thời tính chất sắt điện và sắt từ ở nhiệt độ phòng (Dwivedi, 2012; Dwivedi, 2010).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi pha tạp Bi vào mạng nền CFO, nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ pha tạp Bi lên cấu trúc tinh thể và tính chất của vật liệu.

2. Thực nghiệm

Vật liệu CoFe_2O_4 và CoFe_2O_4 pha tạp Bi được chế tạo bằng phương pháp sol-gel, sử dụng các tiền chất $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Đầu tiên, 5 g axit citric $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ được hòa tan trong 30 ml nước cất ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, các tiền chất theo đúng tỉ phần rồi thêm vào dung dịch axit citric nói trên. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ $80 \text{ }^\circ\text{C}$ và khuấy đều trong thời gian 30 phút thu được dung dịch sol. Tăng nhiệt độ của dung dịch lên đến $100 \text{ }^\circ\text{C}$ để nước bay hơi tới khi thể dung dịch cạn còn khoảng 10 ml, ta thêm vào 1 ml ethanol. Dung dịch sol tiếp tục được khuấy đều và giữ nhiệt độ ở $100 \text{ }^\circ\text{C}$ trong khoảng thời gian 3 giờ thu được gel ướt. Gel ướt được sấy khô ở nhiệt độ $100 \text{ }^\circ\text{C}$ trong 3 giờ thu được gel khô. Cuối cùng, Gel khô được nung ở $900 \text{ }^\circ\text{C}$ trong môi không khí trong 5 giờ, thu được mẫu vật liệu dạng bột màu đen. Các mẫu chế tạo được kí hiệu theo nồng độ pha tạp, được chỉ ra trong Bảng 1.

Bảng 1. Kí hiệu các mẫu vật liệu nghiên cứu

Kí hiệu mẫu	CFO	CFOB1	CFOB3	CFOB5	CFOB7	CFOB9
CoFe_2O_4 pha tạp Bi	0%	1%	3%	5%	7%	9%

* Tác giả liên hệ

Email: nguyenthidiethu@hmg.edu.vn

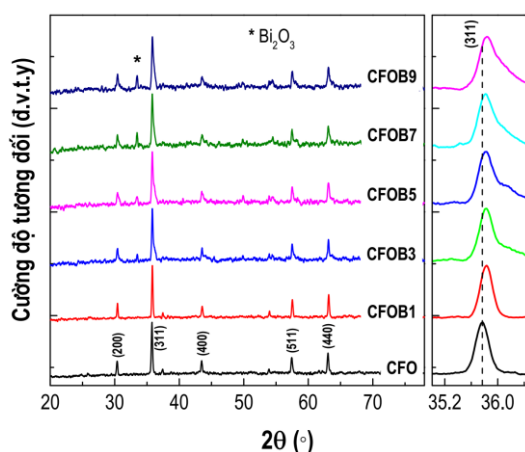
Các phép đo nhiễu xạ tia X thực hiện trên hệ đo (D8 Advance) với bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), phép đo phổ tán sắc năng lượng thực hiện trên hệ đo (Quanta 450), phổ tán xạ Raman thực hiện trên hệ đo (LabRAM HR Evolution) với bước sóng kích thích $\lambda = 532 \text{ nm}$ và chu trình từ trễ thực hiện trên hệ (Lake Shore Cryotronics, 704 VSM) với từ trường ngoài 4500 Oe. Các phép đo này được sử dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Bi lên cấu trúc, tính chất điện từ của hệ vật liệu.

2.1. Các phép đo dùng nghiên cứu cấu trúc và tính chất vật liệu

Cấu trúc tinh thể, tính chất sắt điện và sắt từ của các mẫu chế tạo được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS), ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), chu trình từ trễ ($M-H$), chu trình điện trễ ($P-E$). Phép đo nhiễu xạ tia X được thực hiện trên hệ đo (D8 Advance) với bước sóng $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X và ảnh hiển vi điện tử quét được thực hiện trên hệ đo (Quanta 450). Phép đo chu trình từ trễ được thực hiện trên hệ đo (Lake Shore Cryotronics, 704 VSM) với từ trường ngoài 5000 Oe. Phép đo chu trình điện trễ được thực hiện trên hệ đo (Radiant, Precision LC 10 V) với điện trường ngoài khoảng 4 kV/cm.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu spinel CFO pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau. Các mẫu vật liệu được kí hiệu CFO, CFOB1, CFOB3, CFOB5, CFOB7 và CFOB9 tương ứng với các nồng độ Bi là 0, 1, 3, 5, 7 và 9 %mol. Quan sát trên Hình 1, ta thấy mẫu giản đồ XRD của các mẫu CFO và CFO pha tạp Bi đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc 2θ tại $30,5; 35,8; 43,5; 57,6; 63,3^\circ$ tương ứng với các họ mặt phẳng mạng tinh thể (hkl) là (200), (311), (400), (511), (440). Vị trí các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 022-1086 của cấu trúc mạng tinh thể dạng lập phương của CoFe_2O_4 . Các mẫu CFOB3, CFOB5, CFOB7 và CFOB9 xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tạp chất Bi_2O_3 (được đánh dấu “*”) tại vị trí góc $2\theta = 33,6^\circ$ theo thẻ chuẩn JCPDS số 22-0515. Các đỉnh nhiễu xạ có sự dịch về phía góc 2θ lớn khi nồng độ pha tạp tăng. Hơn nữa, khi nồng độ Bi đến 3 %mol, đỉnh nhiễu xạ (311) trở nên bất đối xứng (Hình 1 bên phải). Kết quả này gợi ý giới hạn nồng độ pha tạp Bi vào trong mạng tinh thể CFO. Sự hình thành của pha tinh thể thứ cấp trong cấu trúc là do cấu hình điện tử và bán kính ion của Bi^{3+} . Bi^{3+} có bán kính ion là $1,03 \text{ \AA}$, lớn hơn bán kính ion của Fe^{3+} ($0,67 \text{ \AA}$), nên nó dễ dàng chiếm vị trí tứ diện hoặc bát diện. Do đó, sự thay thế của ion Bi^{3+} dư dẫn đến sự hình thành pha tinh thể thứ cấp {Shirsath, 2014; Gore, 2015}. Khi ion Bi^{3+} được thay thế trong mạng tinh thể của CoFe_2O_4 , hằng số mạng tinh thể tăng khi tăng nồng độ Bi^{3+} .



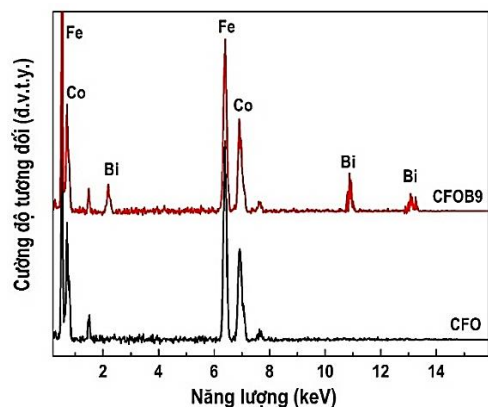
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ của vật liệu spinel CoFe_2O_3 pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau

Hằng số mạng tinh thể của các mẫu vật liệu được xác định bằng phần mềm UnitCell. Kết quả cho thấy, vật liệu CFO có hằng số mạng $a = 8,204 \text{ \AA}$, hằng số mạng tinh thể của các mẫu vật liệu CFO pha tạp Bi tăng khi nồng độ pha tạp tăng. Điều này là do sự sai khác bán kính ion của Fe^{3+} và Bi^{3+} . Khi ion Bi^{3+} có bán kính ion lớn hơn thay thế vị trí của ion Fe^{3+} sẽ gây ra sự dẫn kích thước ô đơn vị, và dẫn đến tăng hằng số mạng tinh thể (Gadkari, 2009). Sự thay thế Bi vào vị trí Fe trong mạng nền CFO được kì vọng sẽ làm thay đổi các trật tự điện từ của vật liệu.

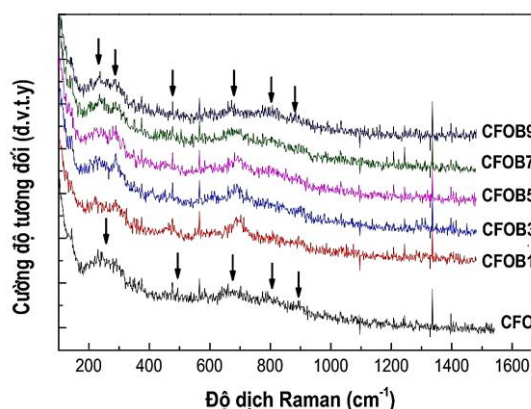
Để có thêm những bằng chứng cho thấy sự có mặt của Bi trong các mẫu pha tạp, chúng tôi đã lựa chọn hai mẫu vật liệu CFO và CFOB9 phân tích thành phần bằng phổ tán sắc năng lượng EDS. Hình 2 là phổ EDS của mẫu CFO và mẫu CFOB9. Quan sát trên Hình 2, ta thấy đối với mẫu CFO chỉ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Co, Fe và O. Đối với mẫu CFOB9, ngoài các đỉnh đặc trưng của các nguyên tố Co, Fe và O còn xuất hiện thêm đỉnh đặc trưng cho nguyên tố Bi tại các vị trí 2,3, 11 và 13,5 keV. Như

vậy, có thể thấy các mẫu chế tạo có thành phần các nguyên tố hóa học là phù hợp. Đây là một căn cứ để chúng tôi tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của Bi lên tính chất của vật liệu CFO pha tạp Bi.

Hình 3 là phổ tán xạ Raman của vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau. Quan sát Hình 3, ta thấy trong khoảng số sóng 200-1600 cm^{-1} xuất hiện một số đỉnh dao động trong khoảng số sóng 200-900 cm^{-1} .

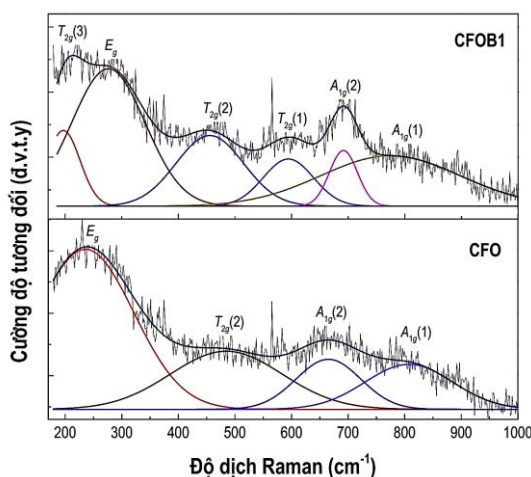


Hình 2. Phổ EDS của các mẫu CFO và CFOM9



Hình 3. Phổ tán xạ Raman của vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi với các nồng độ khác nhau

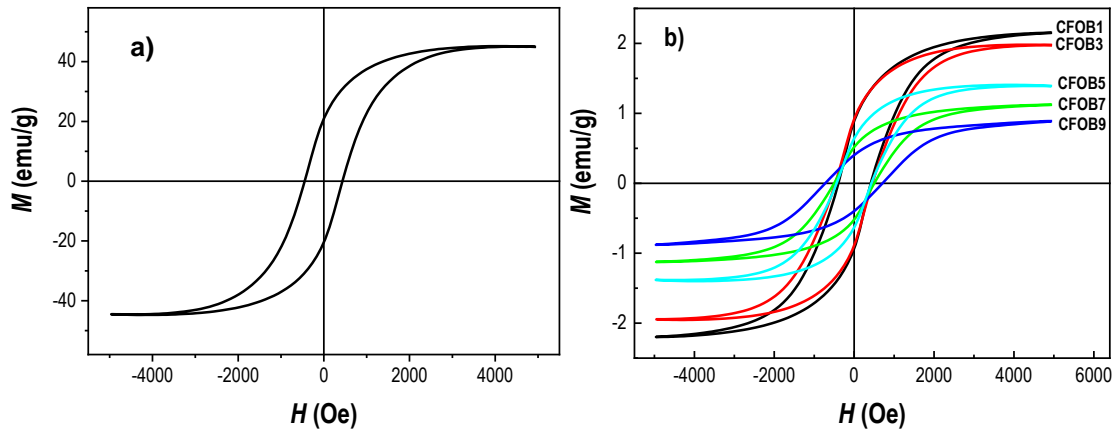
Tính toán theo lý thuyết nhóm, các cấu trúc lập phương của spinel CoFe_2O_4 với nhóm không gian $Fd3m$ gồm các mode dao động phonon quang: $5T_{1u} + A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$. Trong đó, các mode $5T_{1u}$ tích cực hồng ngoại, 5 mode tích cực Raman ($A_{1g} + E_g + 3T_{2g}$) liên quan đến dao động của các ion O trong cả hai vị trí A và B của cấu trúc spinel (Yadav, 2017). Ở mẫu CFO, trong khoảng số sóng từ 200-1000 cm^{-1} , xác định được các đỉnh phổ Raman tại vị trí 235,6; 484,7; 665,2; 807,3 cm^{-1} tương ứng với các mode dao động E_g , $T_{2g}(2)$, $A_{1g}(2)$, $A_{1g}(1)$ (Hình 4). Khi pha tạp Bi vào cấu trúc CFO, sự phân bố lại cation trong các tứ diện và bát diện làm thay đổi tính đối xứng tinh thể, cấu trúc thuộc nhóm không gian $I4_1/amd$ với nhiều mode dao động tích cực Raman hơn (Chandramohan, 2011; Lazzeri, 2006). Trên phổ tán xạ Raman của mẫu CFOB1 (Hình 4) quan sát thấy 6 đỉnh phổ tại vị trí 196,9; 276,4; 455,5; 594,3; 691,6; 774,5 cm^{-1} tương ứng với các mode tích cực Raman được xác định là $T_{2g}(3)$, E_g , $T_{2g}(2)$, $T_{2g}(1)$, $A_{1g}(2)$, $A_{1g}(1)$. Các mode dao động ở tần số trên 600 cm^{-1} liên quan đến sự kéo giãn đối xứng của nguyên tử oxy đối với ion kim loại trong tứ diện. Các mode dao động ở tần số thấp liên quan đến dao động của ion kim loại trong bát diện (BO_6), đó là sự uốn cong đối xứng và phân đôi xứng của nguyên tử oxy trong liên kết M-O trong bát diện (de Wijs, 2002).



Hình 4. Phổ tán xạ Raman của mẫu CFO và CFOB1 trong khoảng số sóng 200-1000 cm^{-1}

Hình 5 là chu trình từ trễ của vật liệu spinel CoFe_2O_4 và CoFe_2O_4 pha tạp Bi. Quan sát trên Hình 5 cho thấy tất cả các mẫu thể hiện trật tự sắt từ mềm, các đại lượng đặc trưng như từ độ bão hòa M_s , từ độ dư M_r và lực kháng từ H_c của các mẫu được xác định và chỉ ra trong Bảng 2. Đối với mẫu chưa pha tạp CFO có từ độ bão hòa $M_s = 46,885$ emu/g, từ độ dư $M_r = 20,382$ emu/g và lực kháng từ $H_c = 436$ Oe. Giá trị $M_s = 46,885$ emu/g là nhỏ hơn M_s của CoFe_2O_4 dạng khối (V. Pillai, 1996). Các nghiên cứu trước đây chỉ ra tính chất từ của vật liệu CFO được đóng góp bởi các tương tác siêu trao đổi $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$, $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$, trong đó tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ chiếm ưu thế hơn tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$

và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ (Zubair, 2017). Quan sát trên Bảng 2, ta thấy vật liệu CFO pha tạp Bi với nồng độ 1 % mol có M_s và M_r giảm so với vật liệu nền CFO, lực kháng từ H_c thay đổi không đáng kể.



Hình 5. (a) Chu trình từ trễ của vật liệu spinel CoFe_2O_4 (a) và vật liệu CoFe_2O_4 pha tạp Bi (b)

Bảng 2. Giá trị từ độ bão hòa M_s , từ độ dư M_r và lực kháng từ H_c

Mẫu	CFO	CFOB1	CFOB3	CFOB5	CFOB7	CFOB9
Nồng độ pha tạp Bi	0%	1%	3%	5%	7%	9%
M_s (emu/g)	46,885	2,156	1,982	1,404	1,123	0,889
M_r (emu/g)	20,382	0,896	0,918	0,644	0,520	0,401
H_c (Oe)	434,22	413,95	447,43	426,83	506,64	712,61

Ta thấy khi nồng độ Bi tăng, giá trị từ độ bão hòa M_s , từ độ dư M_r giảm so với mẫu nền CFO. Điều này có thể giải thích là do: (i) Bi là nguyên tố nghịch từ khi thay thế vị trí của Fe (nguyên tố có từ tính) sẽ làm giảm mômen từ; (ii) như đã biết ở trên từ tính của CFO được đóng góp bởi các tương tác siêu trao đổi $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$, $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$, trong đó tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ chiếm ưu thế hơn tương tác $\text{Fe}_A^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_A^{3+}$ và $\text{Fe}_B^{3+} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}_B^{3+}$ khi Bi thay thế vị trí Fe sẽ làm giảm tương tác siêu trao đổi dẫn tới giảm từ độ của mẫu.

Các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng vật liệu CFO thể hiện trật tự sắt từ và không thể hiện tính chất sắt điện ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, kết quả phân tích XRD và phổ tán xạ Raman cho thấy Bi đã thay thế vị trí Fe trong mạng nền CFO, điều này được kỳ vọng là tạo ra sự mất trật tự trong cấu trúc, và lệch tâm bát điện dẫn tới tạo ra trật tự sắt điện của vật liệu. Tuy nhiên, trong báo cáo này chúng tôi chưa khảo sát đủ tính chất sắt điện của các mẫu vật liệu. Chúng tôi đang tiếp tục tính chất sắt điện của vật liệu một cách hệ thống và sẽ trình bày ở báo cáo tiếp theo.

4. Kết luận

Vật liệu spinel CoFe_2O_4 pha tạp Bi được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel. Khi pha tạp Bi với nồng độ thấp (< 3 % mol), vật liệu có cấu trúc đơn pha dạng lập phương. Đối với các mẫu pha tạp với nồng độ Bi lớn hơn 3 % mol tồn tại pha cấu trúc CoFe_2O_4 và tạp chất Bi_2O_3 . Vật liệu CFO pha tạp Bi làm giảm tính chất sắt từ của vật liệu nhưng được kỳ vọng sẽ tạo ra các mất trật tự cấu trúc, cải thiện tính chất sắt điện của vật liệu.

Lời cảm ơn

Bài báo được hỗ trợ kinh phí từ đề tài cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2020-MDA-11; đề tài cấp Cơ sở, mã số T19-04.

Tài liệu tham khảo

- Chandramohan, P., M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, and S. V. Narasimhan, 2011. Cation distribution and particle size effect on Raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 184, 89-96.
- de Wijs, G. A., C. M. Fang, G. Kresse, and G. de With, 2002. First-principles calculation of the phonon spectrum of MgAl_2O_4 spinel. *Physical Review B*, 65, 094305.
- Đỗ Danh Bích, Nguyễn Đăng Phú, Đinh Thị Hồng Tươi, and Vũ Thị Mơ, 2014. Tính chất từ của hạt nano CoFe_2O_4 được chế tạo bằng phương pháp hóa học có sự hỗ trợ của vi sóng. *Journal of Science of HNUE*, 59, 80-84.
- Dwivedi, G. D., Amish G. Joshi, H. Kevin, P. Shahi, A. Kumar, A. K. Ghosh, H. D. Yang, and Sandip

Chatterjee, 2012. Existence of the multiferroic property at room temperature in Ti doped CoFe_2O_4 . *Solid State Communications*, 152, 360-63.

Dwivedi, G. D., K. F. Tseng, C. L. Chan, P. Shahi, J. Lourebam, B. Chatterjee, A. K. Ghosh, H. D. Yang, and Sandip Chatterjee, 2010. Signature of ferroelectricity in magnetically ordered Mo-doped CoFe_2O_4 . *Physical Review B*, 82, 134428.

Gadkari, A. B., T. J. Shinde, and P. N. Vasambekar, 2009. Structural analysis of Y^{3+} -doped Mg-Cd ferrites prepared by oxalate co-precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, 114, 505-10.

Gore, Shyam K., Rajaram S. Mane, Mu Naushad, Santosh S. Jadhav, Manohar K. Zate, Z. A. Alothman, and Biz K. N. Hui, 2015. Influence of Bi^{3+} -doping on the magnetic and Mössbauer properties of spinel cobalt ferrite. *Dalton Transactions*, 44, 6384-90.

Lazzeri, Michele, and Pascal Thibaudeau, 2006. Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered MgAl_2O_4 spinel. *Physical Review B*, 74, 140301.

Shirsath, Sagar E., Mahesh L. Mane, Yukiko Yasukawa, Xiaoxi Liu, and Akimitsu Morisako, 2014. Self-ignited high temperature synthesis and enhanced super-exchange interactions of Ho^{3+} - Mn^{2+} - Fe^{3+} - O^{2-} ferromagnetic nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 2347-57.

Tài, Lưu Tuấn, 2008. Giáo trình Vật liệu từ. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

V. Pillai, and D.O. Shah, 1996. Synthesis of high - coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *J. Magn. Mater.*, 163, 243-48.

Yadav, Raghvendra, Ivo Kuřitka, Jarmila Vilčáková, Jaromir Havlica, Jiří Másilko, Lukáš Kalina, Jakub Tkacz, Jiri Svec, Vojtěch Enev, and Miroslava Hajdúchová, 2017. Impact of grain size and structural changes on magnetic, dielectric, electrical, impedance and modulus spectroscopic characteristics of CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by honey mediated sol-gel combustion method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 045002.

Zubair, Aiman, Zahoor Ahmad, Azhar Mahmood, Weng-Chon Cheong, Irshad Ali, Muhammad Azhar Khan, Adeel Hussain Chughtai, and Muhammad Naeem Ashiq, 2017. Structural, morphological and magnetic properties of Eu-doped CoFe_2O_4 nano-ferrites. *Results in Physics*, 7, 3203-08.

ABSTRACT

Properties of spinel Bi-doped CoFe_2O_4 materials

Nguyen Thi Dieu Thu^{1,*}, Nguyen Manh Hung¹, Dao Viet Thang¹, Nguyen Viet Hung¹

¹ *Department of Physics, Hanoi University of Mining and Geology*

Bi-doped nano spinel CoFe_2O_4 (CFO) materials were synthesized by sol-gel method. Effect of Bi-doped on structural and magnetic properties were investigated by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman scattering spectroscopy, and magnetic hysteresis loops (M-H) measurements. Results analysis of XRD showed Bi-doped spinel CoFe_2O_4 materials crystalline single phase as concentration of Bi < 3 %mol. Magnetic hysteresis loops indicated all samples present ferromagnetism behavior. Origin of ferromagnetism is discussed in detail in this paper

Keywords: Spinel CoFe_2O_4 ; Bi-doped; ferromagnetism; sol-gel.

Một vài kết quả về tính ổn định của hệ quy mô lớn suy biến cấp phân số

Nguyễn Trường Thanh^{1,*}
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

TÓM TẮT

Báo cáo này khảo sát tính ổn định của một lớp hệ quy mô lớn suy biến cấp phân số. Sử dụng hàm Lyapunov, một số điều kiện đủ cho tính ổn định của lớp hệ này được thiết lập thông qua các bất đẳng thức ma trận tuyến tính (LMIs).

Từ khóa: Hàm Lyapunov; hệ quy mô lớn; đạo hàm cấp phân số.

1. Đặt vấn đề

Tính ổn định của các hệ thống quy mô lớn và hệ cấp phân số là chủ đề lớn được nhiều nhà khoa học quan tâm (Siliak, 1978; Mahmoud, 1985; Podlubny, 1999; Kilbas, 2006). Nhiều quá trình vật lý trong thế giới thực được đặc trưng bởi các hệ thống cấp phân số, tức là các phương trình liên quan đến các đạo hàm bậc không nguyên. Các mô hình bậc phân số mới này chính xác hơn các mô hình bậc số nguyên và cung cấp một công cụ tuyệt vời để mô tả trí nhớ và các quá trình di truyền. Khó khăn mà chúng ta phải đối mặt là không thể sử dụng trực tiếp các công cụ đại số cho các hệ thống bậc phân số vì đối với một hệ thống như vậy, chúng ta không có một đa thức đặc trưng như đã có với hệ bậc nguyên khi đi tìm điều kiện ổn định hệ thống.

Theo hiểu biết của tác giả, hiện vẫn chưa có kết quả về ổn định cho các hệ thống quy mô lớn suy biến cấp phân số do sự phức tạp của hệ quy mô lớn (gồm nhiều hệ con liên kết với nhau), sự tồn tại đạo hàm cấp phân số và các ràng buộc đại số trong các mô hình suy biến. Điều này đã thúc đẩy tác giả tiến hành nghiên cứu và giải quyết bài toán ổn định cho hệ này. Sử dụng hàm Lyapunov và biến đổi Laplace, một số điều kiện đủ cho ổn định của lớp hệ này được thiết lập thông qua các bất đẳng thức ma trận tuyến tính.

Báo cáo được thiết lập như sau. Phần 2 trình bày các định nghĩa và một số bổ đề kỹ thuật cần thiết cho việc chứng minh kết quả chính. Kết quả chính và thảo luận về tính ổn định của hệ thống được trình bày trong Phần 3. Báo cáo kết thúc với kết luận và tài liệu tham khảo được trích dẫn.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Trong mục này, báo cáo giới thiệu một số khái niệm cơ bản về đạo hàm cấp phân số (Kilbas, 2006; Podlubny, 1999). Hàm Mittag-Leffler hai biến được định nghĩa: $E_{\alpha, \beta}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{\Gamma(n\alpha + \beta)}$,

trong đó: $\alpha > 0, \beta > 0, z \in \mathbb{C}$. Với $\beta = 1$, ta kí hiệu $E_{\alpha, 1}$, với: $\alpha \in (0, 1)$, tích phân Riemann-Liouville $I^{\alpha} f(t)$

và đạo hàm Riemann-Liouville $D_R^{\alpha} f(t)$ được định nghĩa: $I^{\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^t (t-s)^{\alpha-1} f(s) ds$;

$$D_R^{\alpha} f(t) = \frac{d}{dt} I^{1-\alpha} f(t).$$

Đạo hàm Caputo được định nghĩa thông qua công thức đạo hàm Riemann-Liouville như sau:

$$D^{\alpha} f(t) = D_R^{\alpha} [f(t) - f(0)]$$

Xét hệ suy biến quy mô lớn cấp phân số có thể được tạo thành từ N hệ con

$$\Sigma_i : \begin{cases} D^{\alpha} E_i x_i(t) = A_i x_i(t) + \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j(t - h_{ij}) \\ x_i(s) = \varphi_i(s), \quad s \in [-h, 0], \end{cases} \quad (1)$$

* Tác giả liên hệ

Email: nguyentruongthanh@humg.edu.vn

trong đó $\alpha \in (0,1)$; $x_i(t) \in R^{n_i}$ là véc tơ trạng thái thứ i ; ma trận suy biến $E_i \in R^{n_i \times n_i}$, $r(E_i) = r_i < n_i$, và các ma trận hằng số A_i, A_{ij} với số chiều thích hợp; hàm điều kiện ban đầu:

$$\varphi_i \in C([-h,0], R^{n_i}), \|\varphi_i\| = \sup_{s \in [-h,0]} \|\varphi_i(s)\|;$$

các hàm trễ liên tục thỏa mãn $0 < h_1 \leq h_j(t) \leq h, \forall i, j = \overline{1, N}, t \in R$.

Định nghĩa 2.1. (Dai, 1981). Hệ (1) là:

(i) chính quy nếu các đa thức $\det(s^\alpha E_i - A_i)$ không đồng nhất 0;

(ii) không có xung nếu $\deg(\det(s^\alpha E_i - A_i)) = r(E_i), \forall i$.

Định nghĩa 2.2. Với mỗi bộ số dương c_1, c_2, T , hệ (1) là ổn định hữu hạn tương ứng với (c_1, c_2, T) , nếu

hệ chính quy, không có xung và: $\sum_{i=1}^N \|\varphi_i\|^2 \leq c_1 \Rightarrow \sum_{i=1}^N \|x_i(t)\|^2 \leq c_2, \forall t \in [0, T]$.

Do $r(E_i) = r_i < n_i, \forall i$, tồn tại các ma trận không suy biến M_i, G_i sao cho $M_i E_i G_i = \begin{bmatrix} I_{r_i} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$. Đặt:

$$M_i A_i G_i = \begin{bmatrix} A_i(1,1) & A_i(1,2) \\ A_i(2,1) & A_i(2,2) \end{bmatrix}, M_i A_{ij} G_j = \begin{bmatrix} A_{ij}(1,1) & A_{ij}(1,2) \\ A_{ij}(2,1) & A_{ij}(2,2) \end{bmatrix},$$

Đổi biến, $y_i = G_i^{-1} x_i, y_i = (y_{i1}, y_{i2})^T$, ta đưa hệ (1) về dạng sau:

$$\begin{cases} D^\alpha y_{i1}(t) = A_i(1,1)y_{i1}(t) + A_i(1,2)y_{i2}(t) + \sum_{j=1}^N [A_{ij}(1,1)y_{j1}(t-h_{ij}) + A_{ij}(1,2)y_{j2}(t-h_{ij})] \\ 0 = A_i(2,1)y_{i1}(t) + A_i(2,2)y_{i2}(t) + \sum_{j=1}^N [A_{ij}(2,1)y_{j1}(t-h_{ij}) + A_{ij}(2,2)y_{j2}(t-h_{ij})] \end{cases} \quad (2)$$

Bổ đề 2.3 (Dai, 1981). Hệ (2.1) là chính quy và không có xung nếu $A_i(2,2)$ là khả nghịch với mọi i .

3. Kết quả và thảo luận

Mục này, báo cáo đưa ra điều kiện đủ cho hệ (1) là ổn định hữu hạn. Trước khi đưa ra kết quả chính, tác giả giới thiệu một vài kí hiệu được sử dụng trong kết quả chính.

$$y_1(t)^T = (y_{11}(t)^T, \dots, y_{N1}(t)^T); y_2(t)^T = (y_{12}(t)^T, \dots, y_{N2}(t)^T);$$

$$\|x(t)\|^2 = \sum_{i=1}^N \|x_i(t)\|^2; \|y_1(t)\|^2 = \sum_{i=1}^N \|y_{i1}(t)\|^2; \|y_2(t)\|^2 = \sum_{i=1}^N \|y_{i2}(t)\|^2;$$

$$G_i^T P_i E_i G_i = \begin{bmatrix} P_{i1} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}; \lambda_{\min}(P_1) = \min_i \lambda_{\min}(P_{i1}); \lambda_{\max}(PE) = \max_i \lambda_{\max}(P_i E_i);$$

$$p = \frac{\lambda_{\max}(PE)}{\lambda_{\min}(P_1)}; \gamma = N^2 \max_{(i,j)} \sum_{j=1}^N \|A_i(2,2)\|^{-1} \|A_{ij}(2,2)\|;$$

$$G = \text{diag}\{G_1, \dots, G_n\}; \beta = \lambda_{\max}(G^T G); \eta^2 = \lambda_{\max}([G^{-1}]^T [G^{-1}]);$$

$$\mathbb{V}(s) = \mathbb{L}[V(x(t))](s), \mathbb{M}(s) = \mathbb{L}[M(t)](s);$$

$$G(t) = \sup_{-h_2 \leq \theta \leq t} V(x(\theta)), a = E_\alpha(h_2 T^\alpha), b = a - 1, q = \sum_{j=1}^{\lceil \Gamma h_1 \rceil + 1} b^j a;$$

$$\zeta = \max_i \left\| [A_i(2,2)]^{-1} A_i(2,1) \right\| \sqrt{pq} + N \max_{(i,j)} \left\| A_i(2,2) \right\|^{-1} \|A_{ij}(2,1)\| \sqrt{(\eta^2 + pq)};$$

$$\gamma_1 = \left[\max_{i=0,1,2,\dots,\lceil \frac{T}{h_1} \rceil} 2 \sum_{k=0}^i \gamma^{k+1} + 2\eta \gamma^{i+2} \right]^2; \xi_i^T = (x_i(t)^T, \{x_j(t-h_{ij})^T\}_{j=1}^N, (D^\alpha E_i x_i(t))^T);$$

$$W_i(1,1) = P_i A_i + [P_i A_i]^T - h P_i E_i; W_i(1, N+2) = [U_i A_i]^T;$$

$$W_i(1, j+1) = P_i A_{ij} + [R_{ji} A_i]^T, W_i(j+1, j+1) = -h P_j E_j + R_{ji} A_{ij} + [R_{ji} A_{ij}]^T, j = \overline{1, N};$$

$$W_i(1+j, k+1) = R_{ji} A_{ik}, \quad k \neq j, \quad k, j = \overline{1, N}$$

$$W_i(1+j, N+2) = [U_i A_{ij}]^T - R_{ji}, \quad j = \overline{1, N};$$

$$W_i(N+2, N+2) = -2U_i;$$

Định lý 2.4. Với mỗi bộ số dương c_1, c_2, T , hệ (1) là ổn định hữu hạn tương ứng với (c_1, c_2, T) , nếu tồn tại các ma trận không suy biến $P_i \in R^{n_i \times n_i}$, các ma trận đối xứng xác định dương $U_i \in R^{n_i \times n_i}$, và các ma trận tự do $R_{ji} \in R^{n_j \times n_i}$, sao cho các điều kiện sau được đảm bảo

$$P_i E_i = [P_i E_i]^T, \quad (3)$$

$$W_i = \begin{bmatrix} W_i(1,1) & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & W_i(N+2, N+2) \end{bmatrix} < 0, \quad (4)$$

$$\beta(pq + (\eta^2 + pq)\gamma_1)c_1 \leq c_2. \quad (5)$$

Chứng minh

Chứng minh được chia làm hai bước:

Bước 1: ta chứng minh tính chính quy và không có xung của hệ (1);

Bước 2: tập trung vào điều kiện ổn định hữu hạn của hệ dựa trên biến đổi Laplace và hàm Lyapunov.

Bước 1. Tính chính quy và không có xung của hệ (2.1)

Từ điều kiện (4) ta thu được $W_i(1,1) < 0, \forall i = \overline{1, N}$. Theo Bổ đề 2.3 (Dai, 1981; Zang, 2014), điều kiện $W_i(1,1) < 0$ và điều kiện (3) chỉ ra hệ (1) là chính quy và không có xung. Bên cạnh đó, ta còn chỉ ra được: $A_i(2,2)$ là khả nghịch với mọi i và:

$$G_i^\top P_i E_i G_i = \begin{bmatrix} P_{i1} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \text{với } P_{i1} = [P_{i1}]^T > 0. \quad (6)$$

Bước 2. Tính ổn định hữu hạn. Xét hàm Lyapunov: $V(x(t)) = \sum_{i=1}^N x_i^\top(t) P_i E_i x_i(t)$

Lấy đạo hàm Caputo của hàm $V(x(t))$ dọc theo nghiệm của hệ (1), ta có:

$$\begin{aligned} D^\alpha(V(x(t))) &\leq \sum_{i=1}^N 2x_i(t)^\top P_i D^\alpha(E_i x_i(t)) = \sum_{i=1}^N 2x_i(t)^\top P_i (A_i x_i(t) + \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j(t-h_{ij})) \\ &\leq \sum_{i=1}^N 2x_i(t)^\top P_i (A_i x_i(t) + \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j(t-h_{ij})) \\ &\quad - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N h x_j(t-h_{ij})^\top P_j E_j x_j(t-h_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N h x_j(t-h_{ij})^\top P_j E_j x_j(t-h_{ij}) \\ &\quad - \sum_{i=1}^N h x_i(t)^\top P_i E_i x_i(t) + h V(x(t)). \end{aligned}$$

Nhân cả hai vế của phương trình (1) từ bên trái với các đại lượng:

$$-2(D^\alpha E_i x_i(t))^\top U_i, -2x_j(t-h_{ij})^\top R_{ji}, \quad i, j = \overline{1, N};$$

$$0 = -2(D^\alpha E_i x_i(t))^\top U_i D^\alpha E_i x_i(t) + 2(D^\alpha E_i x_i(t))^\top U_i \left[A_i x_i(t) + \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j(t-h_{ij}) \right];$$

$$0 = -2x_j(t-h_{ij})^\top R_{ji} (D^\alpha E_i x_i(t)) + 2x_j(t-h_{ij})^\top R_{ji} \left[A_i x_i(t) + \sum_{j=1}^N A_{ij} x_j(t-h_{ij}) \right].$$

Từ đây, chúng ta thu được:

$$D^\alpha(V(x(t))) - hV(x(t)) \leq \sum_{i=1}^N \xi_i^\top W_i \xi_i + h \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_j(t-h_{ij})^\top P_j E_j x_j(t-h_{ij}),$$

Từ điều kiện (4), ta thu được:

$$D^\alpha(V(x(t))) - hV(x(t)) \leq h \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_j(t-h_{ij})^\top P_j E_j x_j(t-h_{ij}),$$

đặt:
$$M(t) = D^\alpha(V(x(t))) - hV(x(t)). \quad (7)$$

dẫn đến:
$$M(t) \leq h \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_j(t-h_{ij})^\top P_j E_j x_j(t-h_{ij}).$$

Sử dụng biến đổi Laplace cả hai vế của (7), ta có: $s^\alpha \mathbb{V}(s) - V(x(0))s^{\alpha-1} = h_2 \mathbb{V}(s) + \mathbb{M}(s)$.
từ đây:

$$\mathbb{V}(s) = (s^\alpha - h_2)^{-1}(V(x(0))s^{\alpha-1} + \mathbb{M}(s)). \quad (8)$$

Bên cạnh đó, ta thấy:

$$\begin{aligned} \sup_{0 \leq \tau \leq t} M(\tau) &\leq \sup_{0 \leq \tau \leq t} h \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_j(\tau-h_{ij})^\top P_j E_j x_j(\tau-h_{ij}) \\ &\leq h \sup_{0 \leq \tau \leq t} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_j(\tau-h_i)^\top P_j E_j x_j(\tau-h_i) \\ &= hN \sup_{0 \leq \tau \leq t} \sum_{i=1}^N x_i(\tau-h_i)^\top P_i E_i x_i(\tau-h_i) = hN \sup_{-h_2 \leq \theta \leq t-h_1} V(x(\theta)) \end{aligned}$$

và một số đẳng thức sau:

$$\begin{aligned} (t-\tau)^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-\tau)^\alpha) &\geq 0, \forall t \geq 0, \tau \in [0, t], \\ \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-\tau)^\alpha) d\tau &= \frac{1}{h_2} [E_\alpha(h_2 t^\alpha) - 1]. \end{aligned}$$

Sử dụng biến đổi Laplace ngược hai vế của (8), ta thu được:

$$\begin{aligned} V(x(t)) &= V(0, x(0)) E_\alpha(h_2 t^\alpha) + \int_0^t M(\tau) (t-\tau)^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-\tau)^\alpha) d\tau \\ &\leq V(x(0)) E_\alpha(h_2 t^\alpha) + \sup_{0 \leq \tau \leq t} M(\tau) \int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} E_{\alpha,\alpha}(h_2(t-\tau)^\alpha) d\tau \\ &\leq V(x(0)) E_\alpha(h_2 t^\alpha) + (E_\alpha(h_2 t^\alpha) - 1) \sup_{-h_2 \leq \theta \leq t-h_1} V(x(\theta)), \end{aligned}$$

Do hàm $E_\alpha(\cdot)$ là hàm tăng, dẫn đến:

$$\sup_{-h_2 \leq \theta \leq t} V(x(\theta)) \leq \sup_{-h_2 \leq \theta \leq 0} V(x(\theta)) E_\alpha(h_2 t^\alpha) + (E_\alpha(h_2 t^\alpha) - 1) \sup_{-h_2 \leq \theta \leq t-h_1} V(x(\theta)),$$

Đặt: $G(t) = \sup_{-h_2 \leq \theta \leq t} V(x(\theta))$, $a = E_\alpha(h_2 T^\alpha)$, $b = a - 1$, ta có: $G(t) \leq aG(0) + bG(t-h_1)$, $\forall t \in [0, T]$.

Điều này chỉ ra, $G(t) \leq G(0)q$. Hệ quả là:

$$\sum_{i=1}^N x_i^T(t) P_i E_i x_i(t) \leq G(t) \leq G(0)q = \sup_{\theta \in [-h_2, 0]} \sum_{i=1}^N \varphi_i(\theta)^\top P_i E_i \varphi_i(\theta) q, \quad t \in [0, T]$$

Bên cạnh đó: $\sum_{i=1}^N x_i^T(t) P_i E_i x_i(t) = \sum_{i=1}^N y_i(t)^\top G_i(P_i E_i) G_i y_i(t) \geq \lambda_{\min}(P_1) \|y_1(t)\|^2$

$$\sum_{i=1}^N \varphi_i(\theta)^\top P_i E_i \varphi_i(\theta) \leq \sum_{i=1}^N \lambda_{\max}(P_i E_i) \varphi_i(\theta)^\top \varphi_i(\theta) \leq \lambda_{\max}(PE) c_1$$

Từ đây, ta thu được:

$$\|y_1(t)\|^2 \leq \frac{\lambda_{\max}(PE)}{\lambda_{\min}(P_1)} q c_1 = p q c_1, \quad t \in [0, T]. \quad (9)$$

Tiếp theo, chúng ta ước lượng $\|y_2(t)\|$ dựa vào phương trình:

$$y_{i2}(t) = -[A_i(2,2)]^{-1} A_i(2,1) y_{i1}(t) - [A_i(2,2)]^{-1} \sum_{j=1}^N [A_{ij}(2,1) y_{j1}(t-h_{ij}) + A_{ij}(2,2) y_{j2}(t-h_{ij})].$$

Điều này dẫn đến:

$$\begin{aligned}
\|y_{i2}(t)\| &\leq \| [A_i(2,2)]^{-1} A_i(2,1) \| \|y_{i1}(t)\| + \sum_{j=1}^N \| [A_i(2,2)]^{-1} A_{ij}(2,1) \| \|y_{j1}(t-h_{ij})\| + \sum_{j=1}^N \| [A_i(2,2)]^{-1} A_{ij}(2,2) \| \|y_{j2}(t-h_{ij})\| \\
&\leq \| [A_i(2,2)]^{-1} A_i(2,1) \| \|y_{i1}(t)\| + \max_{(i,j)} \| [A_i(2,2)]^{-1} A_{ij}(2,1) \| \sum_{j=1}^N \|y_{j1}(t-h_{ij})\| + \max_{(i,j)} \| [A_i(2,2)]^{-1} A_{ij}(2,2) \| \sum_{j=1}^N \|y_{j2}(t-h_{ij})\| \\
&\leq \max_i \| [A_i(2,2)]^{-1} A_i(2,1) \| \|y_i(t)\| + \max_{(i,j)} \| [A_i(2,2)]^{-1} A_{ij}(2,1) \| \sum_{j=1}^N \|y_j(t-h_{ij})\| + \frac{\gamma}{N^2} \sum_{j=1}^N \|y_{j2}(t-h_{ij})\| \\
&\leq \max_i \| [A_i(2,2)]^{-1} A_i(2,1) \| \sqrt{pqc_1} + N \max_{(i,j)} \| [A_i(2,2)]^{-1} A_{ij}(2,1) \| \sqrt{(\eta^2 + pq)c_1} + \frac{\gamma}{N^2} \sum_{j=1}^N \|y_{j2}(t-h_{ij})\|
\end{aligned}$$

Từ đây: $\|y_2(t)\| \leq \sum_{i=1}^N \|y_{i2}(t)\| \leq \zeta \sqrt{c_1} + \frac{\gamma}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \|y_{j2}(t-h_{ij})\|, \quad t \in [0, T].$

Hơn thế, với $t \in [0, h_1]$: $\|y_2(t)\| \leq (\zeta + \gamma\eta) \sqrt{c_1}$

$$\|y_2(t-h_{ij})\|^2 \leq \lambda_{\max}([G^{-1}]^\top [G^{-1}]) c_1 = \eta^2 c_1$$

Bằng cách quy nạp trên các đoạn liên tiếp độ dài h_1 ta có: $\|y_2(t)\| \leq \sqrt{(\eta^2 + pq)\gamma_1} c_1$

Liên kết điều kiện này và (3.7), ta có:

$$\begin{aligned}
\|x(t)\|^2 &= x(t)^\top x(t) = y(t)^\top G^\top G y(t) \\
&\leq \lambda_{\max}(G^\top G) \|y(t)\|^2 = \beta (\|y_1(t)\|^2 + \|y_2(t)\|^2) \\
&\leq \beta(pq + (\eta^2 + pq)\gamma_1) c_1 \leq c_2, \quad t \in [0, T].
\end{aligned}$$

Điều này hoàn tất chứng minh của định lý.

4. Kết luận

Trong báo cáo này, tác giả đã nghiên cứu tính ổn định của một lớp các hệ thống quy mô lớn suy biến cấp phân số. Sử dụng các công cụ giải tích, tác giả thu được một điều kiện đủ cho sự ổn định của hệ thống.

Tài liệu tham khảo

- Siliak P., 1978. *Large-Scale Dynamic Systems: Stability and Structure*, North Holland: Amsterdam.
 Mahmoud M., Hassen M., Darwish M., 1985. *Large-Scale Control Systems: Theories and Techniques*, Marcel-Dekker: New York.
 Dai L., 1981. *Singular Control Systems*. Springer, Berlin.
 Kilbas A.A., Srivastava H.M., Trujillo J.J., 2006. *Theory and Applications of Fractional Differential Equations*. Amsterdam, Elsevier Science.
 Podlubny I., 1999. *Fractional Differential Equations*. Academic Press, San Diego.
 Zhang H., Wu D., Cao J., Zhang H. 2014. Stability analysis for fractional order linear singular delay differential systems. *Discrete Dyn. Nature Soc.*, Art. ID 850279, 1–8.

ABSTRACT

Some stability results for fractional order singular large-scale systems

Nguyen Truong Thanh^{1,*}

¹ Hanoi University of Mining and Geology

This article investigates the stability analysis problem for fractional order singular large-scale systems. Using Lyapunov function method, we obtain new sufficient conditions for stability of these systems in term of linear matrix inequalities (LMIs)

Keywords: : Lyapunov functions; large scale systems; fractional order derivatives.

Thiết kế vật liệu meta hấp thụ sóng điện từ cấu trúc chiral

Tổng Bá Tuấn^{1,*}, Bùi Hữu Nguyên¹, Nguyễn Thị Hậu¹, Vũ Đình Lâm², Lê Đắc Tuyên^{1,*}

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

² Học viện Khoa học và Công nghệ

TÓM TẮT

Vật liệu meta hấp thụ sóng điện từ có thể tăng cường hiệu suất pin mặt trời, anten hay cảm biến. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu vật liệu meta cấu trúc chiral hấp thụ đa đỉnh vùng tần số GHz. Chúng tôi đề xuất và tối ưu các tham số cấu trúc bằng phương pháp mô phỏng phần tử hữu hạn HFSS (High Frequency Structure Simulator). Kết quả cho thấy, cấu trúc không đối xứng là nguyên nhân gây ra 3 đỉnh hấp thụ, đồng thời tính chất hấp thụ phụ thuộc mạnh các tham số cấu trúc và sự tương tác trường gần giữa các ô cơ sở với nhau. Cơ chế hấp thụ sóng điện từ được phân tích và lý giải bằng phân bố dòng điện, điện từ trường và mật độ tổn hao năng lượng. Tại các tần số cộng hưởng, hấp thụ năng lượng của sóng điện từ chủ yếu bởi lớp điện môi, một phần nhỏ tổn hao tại bề mặt của kim loại. Nghiên cứu cấu trúc chiral cho thấy sự ảnh hưởng của tính không đối xứng lên khả năng hấp thụ cũng như điều khiển sóng điện từ, kết quả có thể áp dụng được cho các tần số cao hơn và làm cơ sở trong việc chế tạo vật liệu meta hấp thụ đa đỉnh với cấu hình đơn giản.

Từ khóa: Vật liệu meta; cấu trúc chiral; hấp thụ đa dải tần.

1. Đặt vấn đề

Những năm gần đây, vật liệu meta (metamaterial - MM) đã được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu một cách mạnh mẽ vì những tính chất vật lý mới lạ và khả năng ứng dụng trong công nghệ và quân sự. Vật liệu meta được tạo thành từ sự sắp xếp tuần hoàn theo một trật tự nhất định của cấu trúc “giả nguyên tử” tương tự như ô cơ sở trong mạng tinh thể chất rắn (P. Ball, 2018; Ge, 2018). Các giả nguyên tử thường có kích thước nhỏ hơn nhiều bước sóng hoạt động nên có thể giải thích cơ chế hoạt động bằng lý thuyết môi trường hiệu dụng. Hiện nay, nhiều tính chất của vật liệu meta đã được chứng minh bằng cả lý thuyết và thực nghiệm. Những tính chất mới có tác động lớn đến cả ngành vật lý và các ngành khoa học công nghệ như: tạo ra môi trường chiết suất âm, hiệu ứng Doppler ngược, phát xạ Cherenkov ngược (Atre, 2013; Chen, 2011). Nhiều nghiên cứu đã đề xuất và chế tạo vật liệu meta làm chậm ánh sáng, siêu thấu kính, truyền năng lượng không dây, đặc biệt là hấp thụ tuyệt đối sóng điện từ có thể tăng cường hiệu suất pin mặt trời, anten, hay cảm biến (Landy, 2008; Shanian, 2019; Bui, 2016).

Tại Việt Nam, hướng nghiên cứu về vật liệu meta thường tập trung vào vật liệu chiết suất âm và hấp thụ sóng điện từ đơn đỉnh, đa đỉnh và dải rộng. Cấu trúc cộng hưởng thường có dạng đối xứng hay không đối xứng: đĩa tròn, nhẫn tròn, hình vuông hay thanh kim loại (Viet, 2014; Tran, 2018; Hoa, 2019; Pham, 2020). Tuy nhiên, một số cấu trúc origami hay không đối xứng dạng chiral chưa được nghiên cứu. Cấu trúc origami có thể thay đổi hình dạng và lập trình trong quá trình hoạt động. Cấu trúc chiral có hình ảnh đối xứng gương không chồng khít lên cấu trúc ban đầu, do đó có thể tạo ra nhiều tính chất mới. Khi sóng điện từ phân cực tròn tương tác với vật liệu meta cấu trúc chiral, mặt phẳng phân cực sẽ bị quay theo hình elip nên tạo ra tính hoạt quang (Yoo, 2019). Hơn nữa, môi trường chiral tương tác với hai loại sóng điện từ phân cực trái và phân cực phải là khác nhau, nên chúng có thể điều khiển và chuyển đổi phân cực của sóng điện từ tạo ra những tính chất mới so với vật liệu meta cấu trúc đối xứng thông thường. Trên thế giới, nghiên cứu về vật liệu meta cấu trúc chiral chưa nhiều, một số nhóm đề xuất vật liệu meta cấu trúc chiral cho các ứng dụng trong phân tích hóa học và quang học phi tuyến (Yoo, 2019). Việc nghiên cứu các cấu trúc, cũng như tìm hiểu tính chất mới nhằm nâng cao hiệu quả hoạt động luôn là thách thức với các nhóm nghiên cứu. Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất cấu trúc chiral hình chữ “vạn”, bước đầu nghiên cứu tính chất hấp thụ đa đỉnh sóng điện từ vùng tần số GHz. Cơ chế hấp thụ được phân tích và lý giải thông qua phân bố dòng điện, điện từ trường và tổn hao năng lượng trong vật liệu.

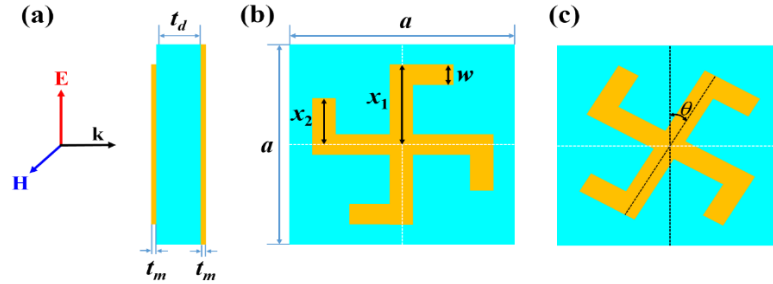
2. Thiết kế và mô phỏng

Hình 1(a) mô tả cấu trúc hình học ô cơ sở của vật liệu meta cấu trúc chiral hình vuông cạnh $a = 10$ mm gồm có 3 lớp: đế điện môi FR4 ở giữa (màu xanh), mặt trước là cấu trúc chiral và mặt sau phủ kín đều là

* Tác giả liên hệ

Email: tongbatuan@humg.edu.vn; ledactuyen@humg.edu.vn

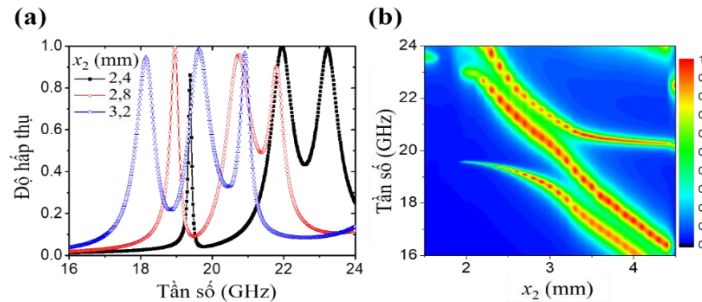
đồng có độ dày $t_m = 0,036$ mm và độ dẫn $5,8 \times 10^7$ S/m (màu vàng). Lớp điện môi FR4 có độ dày là $t_d = 1$ mm; hằng số điện môi $\epsilon = 4,4$; độ tổn hao bằng 0,02. Cấu trúc chiral mặt trước được thiết kế hình chữ vạn với các tham số độ rộng w , các chiều dài x_1 và x_2 được mô tả trên hình 1(b). Hình 1(c) mô tả cấu trúc chiral xoay góc θ so với trục thẳng đứng (phương của vectơ cường độ điện trường E) để khảo sát tính chất điện từ.



Hình 1. Cấu trúc hình học ô cơ sở vật liệu meta cấu trúc chiral với tham số cấu trúc: $a = 10$ mm; $t_d = 1$ mm; $t_m = 0,036$ mm; $w = 1$ mm; $x_1 = 4$ mm; $x_2 = 1,5 \div 4,5$ mm. a) Mặt bên và phân cực sóng điện từ, b) Mặt trước, c) Cấu trúc chiral xoay góc θ so với trục thẳng đứng

Chúng tôi sử dụng phương pháp mô phỏng phần tử hữu hạn HFSS (High Frequency Structure Simulator) để khảo sát tính chất điện từ của cấu trúc chiral. Điều kiện biên áp dụng cho cấu trúc tuần hoàn hai chiều theo mặt phẳng sóng OEH. Do lớp đồng phía sau đủ dày, không cho sóng điện từ truyền qua nên độ hấp thụ của cấu trúc (A) có thể được tính bởi công thức: $A(\omega) = 1 - R(\omega) = 1 - [S_{11}(\omega)]^2$ với: $R = |S_{11}|^2$ độ phản xạ và S_{11} là hệ số phản xạ. Tối ưu các tham số cấu trúc thỏa mãn điều kiện phối hợp trở kháng, khi đó hệ số phản xạ R tiến đến không, khi đó cấu trúc có thể hấp thụ hoàn toàn sóng điện từ. Để hiểu cơ chế hấp thụ của vật liệu meta, chúng tôi đã khảo sát sự phân bố dòng điện, điện từ trường và tổn hao năng lượng tại các tần số cộng hưởng của cấu trúc chiral.

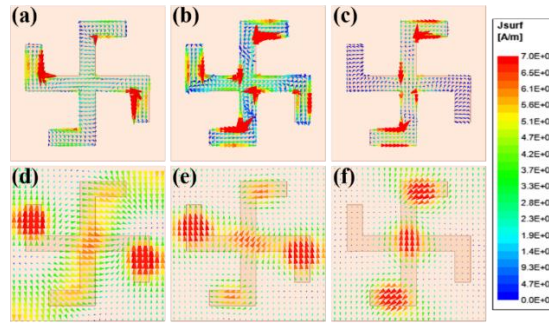
3. Kết quả và thảo luận



Hình 2. Phổ hấp thụ của vật liệu meta cấu trúc chiral phụ thuộc vào độ lớn x_2 với $a = 10$ mm, $x_1 = 4$ mm, $w = 1$ mm, $t_d = 1$ mm, $t_m = 0,036$ mm. a) $x_2 = 2,4; 2,8; 3,2$ mm. b) $x_2 = 1,5 \div 4,5$ mm

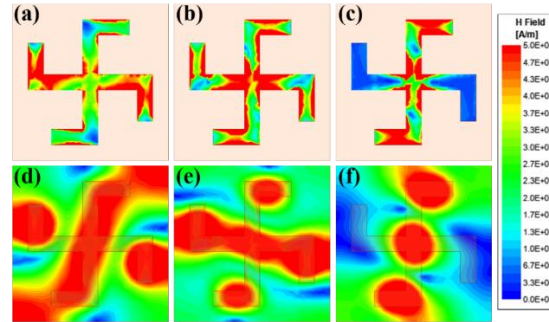
Hình 2(a) trình bày phổ hấp thụ của vật liệu meta cấu trúc chiral với các giá trị khác nhau của $x_2 = 2,4; 2,8; 3,2$ mm khi các tham số cấu trúc khác không đổi ($a = 10$ mm, $x_1 = 4$ mm, $w = 1$ mm, $t_d = 1$ mm, $t_m = 0,036$ mm) trong dải tần số 16 – 24 GHz. Mỗi phổ có 3 đỉnh hấp thụ, vị trí các đỉnh phụ thuộc vào giá trị của x_2 . Khi giá trị của x_2 tăng, các đỉnh hấp thụ dịch về phía tần số thấp, kết quả này tương tự như các cấu trúc đối xứng. Hình 2(b) khảo sát sự phụ thuộc của ba đỉnh hấp thụ khi thay đổi $x_2 = 2 \div 4,5$ mm. Chúng ta thấy rằng, tần số cộng hưởng nhỏ nhất (f_1) có độ hấp thụ nhỏ, độ rộng phổ hẹp khi x_2 nhỏ, nhưng độ hấp thụ và độ rộng phổ tăng dần khi x_2 tăng lên. Ngược lại, tần số cộng hưởng lớn nhất (f_3) có độ hấp thụ và độ rộng phổ nhỏ dần khi x_2 tăng lên. Tuy nhiên, tần số cộng hưởng ở giữa (f_2) ít thay đổi cả về độ hấp thụ và độ rộng phổ. Khi $x_2 < 2$ mm, không quan sát được đỉnh hấp thụ f_1 và f_2 , còn đỉnh hấp thụ f_3 dịch về phía tần số cao hơn (ngoài vùng khảo sát). Điều này có thể được giải thích khi xem xét tính đối xứng và định hướng phân cực của cấu trúc. Khi x_2 giảm dần, cấu trúc không đối xứng chiral dần trở thành cấu trúc đối xứng “chữ thập”, tính đối xứng theo hướng của điện trường và từ trường tăng lên đã làm giảm các hiệu ứng tương tác, do vậy không tạo ra cộng hưởng hấp thụ f_1 và f_2 . Bên cạnh đó, khi x_2 giảm, điện dung C tạo bởi cấu trúc chiral phía trước và tấm kim loại phía sau giảm tỷ lệ thuận với diện tích của x_2 theo công thức:

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$



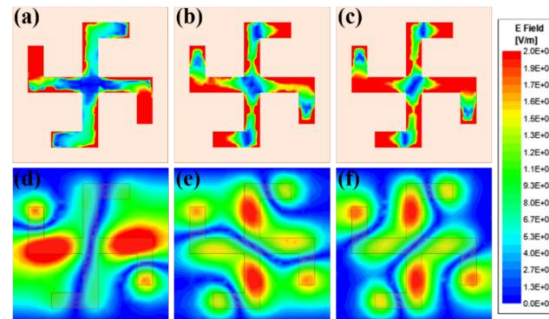
Hình 3. Phân bố cường độ dòng điện cảm ứng trên cấu trúc kim loại mặt trước (a)-(c) và tấm kim loại mặt sau (d)-(f) tại tần số cộng hưởng

Cơ chế hấp thụ có thể được giải thích bởi sự tương tác của sóng điện từ với vật liệu meta thông qua phân bố dòng điện và điện từ trường tại các tần số cộng hưởng với cấu trúc $x_2 = 2,8$ mm. Các tần số cộng hưởng tại $f_1 = 18,95$ GHz; $f_2 = 20,74$ GHz; $f_3 = 21,80$ GHz có độ hấp thụ lần lượt là 99,2%; 95,7%; 90,0%. Hình 3(a)-3(c) và 3(d)-3(f) mô tả lần lượt sự phân bố dòng điện tại cấu trúc đồng mặt trước và lớp đồng mặt sau tại các tần số cộng hưởng $f_1 = 18,95$ GHz; $f_2 = 20,74$ GHz; $f_3 = 21,80$ GHz. Với mỗi tần số, dòng điện cảm ứng ở mặt trước và mặt sau là ngược chiều nhau, nên các đỉnh cộng hưởng được tạo bởi cộng hưởng từ (Viet, 2014).



Hình 4. Phân bố từ trường trên cấu trúc kim loại mặt trước (a)-(c) và tấm kim loại mặt sau (d)-(f) tại tần số cộng hưởng

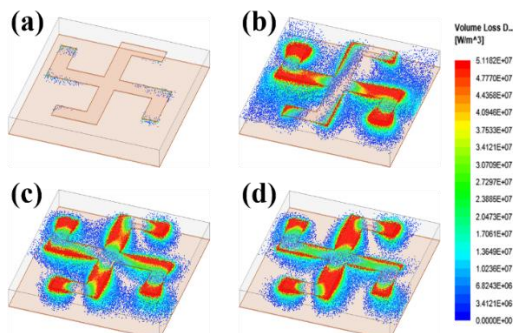
Tương ứng với sự phân bố dòng điện cảm ứng tại các tần số cộng hưởng là sự phân bố từ trường cấu trúc mặt trước và mặt sau như trên hình 4. Tại tần số cộng hưởng f_1 , từ trường tương tác mạnh với phần cấu trúc vuông góc phương của từ trường. Hơn nữa còn có tương tác trường gần với các ô cơ sở bên cạnh theo phương song song với từ trường. Điều này giải thích khi x_2 lớn, các tương tác tăng dần nên độ hấp thụ và độ rộng phổ của f_1 tăng lên. Ngược lại, tại tần số f_3 , chỉ có các tương tác nội tại bên trong ô cơ sở của phần cấu trúc vuông góc với phương từ trường. Do đó, độ hấp thụ và độ rộng phổ của f_3 giảm dần khi x_2 lớn. Tuy nhiên, tại tần số f_2 , từ trường kích thích đồng thời cả hai thành phần cấu trúc song song và vuông góc với từ trường, và có tương tác trường gần với các ô cơ sở bên cạnh dọc theo phương từ trường. Do vậy, độ hấp thụ và độ rộng phổ của f_2 ít thay đổi khi $x_2 > 2$ mm.



Hình 5. Phân bố điện trường trên cấu trúc kim loại mặt trước (a)-(c) và tấm kim loại mặt sau (d)-(f) tại tần số cộng hưởng

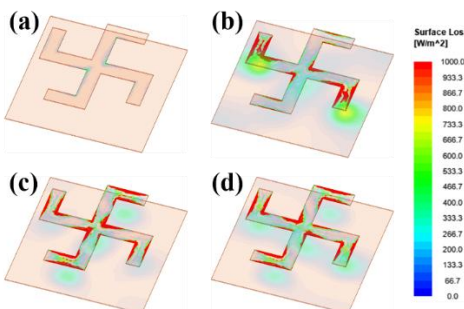
Hình 5 cho biết phân bố điện trường tại cấu trúc mặt trước và mặt sau tại các tần số cộng hưởng. Nhìn chung, sự phân bố điện trường có phương vuông góc với phân bố từ trường. Với cả 3 tần số cộng hưởng, điện trường không chỉ tương tác phân cấu trúc song song mà còn tương tác với cả thành phần vuông góc

với phương điện trường. Hơn nữa, phân bố điện trường còn cho thấy sự tương tác trường gần giữa các lưỡng cực điện với các ô cơ sở lân cận theo phương vuông góc với điện trường. Cũng cần lưu ý rằng, các cộng hưởng này chỉ xuất hiện với $x_2 > 2$ mm như quan sát trên hình 2(b). Khi x_2 đủ lớn chúng ta mới quan sát được các cộng hưởng là do sự tương tác trường gần giữa các cộng hưởng tại cấu trúc mặt trước với nhau. Vì vậy, các đỉnh hấp thụ do cộng hưởng từ tạo ra phù hợp với những quan sát về phân bố dòng điện cảm ứng và phân bố từ trường ở phần trên.



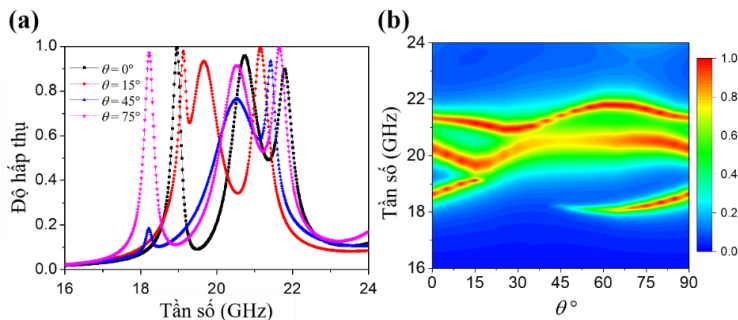
Hình 6. Mật độ tổn hao năng lượng trong lớp điện môi của vật liệu meta tại các tần số khác nhau. (a) $f_0 = 16$ GHz (không phải tần số cộng hưởng); (b) $f_1 = 18,95$ GHz; (c) $f_2 = 20,74$ GHz; (d) $f_3 = 21,80$ GHz.

Hình 6 cho thấy mức độ phân bố tổn hao năng lượng trên lớp điện môi lần lượt tại các tần số 16 GHz; 18,95 GHz; 20,74 GHz; 21,80 GHz. Sóng điện từ tại tần số 16 GHz không phải là tần số cộng hưởng của cấu trúc chiral vì vậy mức độ tổn hao là nhỏ. Tuy nhiên, tại các tần số cộng hưởng tổn hao năng lượng tại lớp điện môi tăng lên rõ ràng, hơn nữa tổn hao năng lượng phân bố tại vị trí của cấu trúc chiral, do vậy độ hấp thụ đã tăng lên đáng kể. Ngoài tổn hao trên lớp điện môi, chúng tôi còn xét tới các tổn hao trên lớp kim loại.



Hình 7. Mật độ tổn hao năng lượng trên lớp kim loại của vật liệu meta tại các tần số khác nhau. (a) $f_0 = 16$ GHz (không phải tần số cộng hưởng); (b) $f_1 = 18,95$ GHz; (c) $f_2 = 20,74$ GHz; (d) $f_3 = 21,80$ GHz.

Do tấm kim loại đồng có độ dẫn điện tốt và hiệu ứng bề mặt nên sóng điện từ không thể truyền qua, hơn nữa lớp đồng rất mỏng, nên độ tổn hao trong thể tích lớp đồng là rất nhỏ. Tổn hao trên lớp đồng chủ yếu phân bố trên bề mặt do các dòng bề mặt gây ra. Hình 7 trình bày mức độ phân bố tổn hao đồng bề mặt của các lớp kim loại tại các tần số 16 GHz; 18,95 GHz; 20,74 GHz; 21,80 GHz. Kết quả mô phỏng cho thấy tại các tần số cộng hưởng 18,95 GHz; 20,74 GHz; 21,80 GHz độ tổn hao trên bề mặt kim loại cao hơn nhiều so với tần số 16 GHz. Như vậy kết hợp trường hợp tổn hao trên các lớp điện môi và kim loại chúng ta thấy tại các tần số cộng hưởng của cấu trúc chiral thì mức độ tổn hao rất cao. Điều này cho thấy vật liệu meta cấu trúc chiral có thể hấp thụ hầu như toàn bộ sóng điện từ chiếu đến tại tần số cộng hưởng.



Hình 8. Phổ hấp thụ của vật liệu meta cấu trúc chiral phụ thuộc góc xoay θ với $a = 10$ mm, $x_1 = 4$ mm, $x_2 = 3$ mm, $w = 1$ mm, $t_d = 1$ mm, $t_m = 0,036$ mm. a) $\theta = 15; 45; \text{ và } 75^\circ$. b) $\theta = 0 \div 90^\circ$

Để hiểu rõ hơn về vai trò của cấu trúc chiral khi vật liệu meta tương tác với sóng điện từ, cấu trúc chiral được xoay góc θ so với phương thẳng đứng (phương điện trường). Hình 8 thể hiện phổ hấp thụ của vật liệu meta khi góc θ thay đổi từ $0 - 90^\circ$. Như đã thảo luận, ngoài tương tác giữa sóng điện từ với cấu trúc chiral còn có sự tương tác trường gần giữa phần của cấu trúc với nhau và giữa các ô cơ sở, nên tần số cộng hưởng phụ thuộc vào sự thay đổi tính không đối xứng của cấu trúc so với phân cực của sóng điện từ. Nói chung, vị trí các đỉnh cộng hưởng thay đổi xung quanh vị trí ban đầu, do sự tương tác của sóng điện từ với cấu trúc ít thay đổi. Tuy nhiên, cường độ của các cộng hưởng thay đổi khá nhiều khi xoay làm thay đổi tính đối xứng của cấu trúc chiral so với phân cực sóng điện từ. Khi $\theta = 15 - 65^\circ$, độ hấp thụ tại tần số f_1 rất nhỏ do tính không đối xứng giữa các ô cơ sở theo phương vuông góc với từ trường giảm làm tương tác giữa các ô cơ sở giảm. Trong khi độ hấp thụ tại tần số f_3 ít thay đổi vì đây là tương tác giữa các phần của cấu trúc chiral. Kết hợp cả hai yếu tố tương tác giữa các phần của cấu trúc và giữa các ô cơ sở nên độ hấp thụ tại tần số f_2 giảm. Đặc biệt, tại góc $\theta = 45^\circ$, độ hấp thụ tại tần số f_2 là nhỏ nhất là 76,5%. Đây là vị trí làm tăng tính đối xứng của cấu trúc chiral theo cả hai phương điện trường và từ trường của sóng điện từ nên các tương tác yếu đi và cộng hưởng yếu hơn so với các góc khác. Như vậy, tính không đối xứng của cấu trúc chiral có vai trò rất quan trọng trong việc tạo ra các đỉnh hấp thụ của vật liệu meta. Điều chỉnh tham số cấu trúc có thể thay đổi được tần số hấp thụ.

4. Kết luận

Chúng tôi đã đề xuất và thiết kế vật liệu meta cấu trúc chiral hình chữ “vạn” hấp thụ đa đỉnh vùng tần số GHz. Bằng cách xoay cấu trúc chiral xung quanh vector sóng k hoặc thay đổi tham số cấu trúc nhằm thay đổi tính đối xứng so với phân cực sóng điện từ, vật liệu meta có thể hấp thụ hầu hết sóng điện từ tại tần số cộng hưởng với độ hấp thụ lớn hơn 90%. Các kết quả mô phỏng phân bố dòng điện và điện từ trường cho thấy các hấp thụ gây ra bởi cộng hưởng từ và sự tương tác trường gần giữa các thành phần của cấu trúc chiral. Đây cũng là ưu điểm và sự khác biệt của cấu trúc không đối xứng chiral so với các cấu trúc đối xứng thông thường. Tồn hao năng lượng sóng điện từ tại tần số cộng hưởng chủ yếu trên lớp điện môi. Tính không đối xứng của cấu trúc chiral có thể được áp dụng cho các tần số cao và làm cơ sở cho việc chế tạo vật liệu meta hấp thụ sóng điện từ đa đỉnh.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Trường Đại học Mở - Địa chất (đề tài mã số T20-02) và Bộ Giáo dục và Đào tạo (đề tài mã số B2020-MDA-10).

Tài liệu tham khảo

- A. C. Atre, et al., 2013. A broadband negative index metamaterial at optical frequencies. *Adv. Optical Mater.* 1, 327.
- P. Ball, 2018. Bending the laws of optics with metamaterials: an interview with John Pendry. *National Science Review* 5, 200–202, doi: 10.1093/nsr/nwx11.
- T. S. Bui, et al., 2016., Metamaterial-enhanced vibrational absorption spectroscopy for the detection of protein molecules. *Sci. Rep.* 6, 32123.
- J. Chen, et al., 2011. Observation of the inverse Doppler effect in negative-index materials at optical frequencies. *Nat. Photonics* 5, 239.
- N. T. Q. Hoa, et al., 2019. Facile design of an ultra-thin broadband metamaterial absorber for C-band applications. *Sci. Rep.* 9, 468, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36453-6>.
- H. Ge, et al., 2018. Breaking the barriers: advances in acoustic functional materials. *National Science Review* 5, 159–182, doi: 10.1093/nsr/nwx154.
- N. Landy, et al., 2008. Perfect metamaterial absorber. *Phys. Rev. Lett.* 100, 207402.
- T. L. Pham, et al., 2020. Dual-band Isotropic Metamaterial Absorber Based on Near-field Interaction in The Ku Band. *Current Applied Physics* 20, 331-336, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2019.11.024>.
- A. Shaniyan, et al., 2019. Application of Multifunctional Mechanical Metamaterials. *Adv. Eng. Mater.* 1900084.
- M. C. Tran, et al., 2018. Controlled Defect Based Ultra Broadband Full-sized Metamaterial Absorber, *Sci.Rep.* 8, 9523, DOI:10.1038/s41598-018-27920-1.
- D. T. Viet, et al., 2014. Perfect absorber metamaterials: peak, multi-peak and broadband absorption. *Opt. Commun.* 322, 209–213.
- S. Yoo and Q. H. Park, 2019. Metamaterials and chiral sensing: a review of fundamentals and applications. *Nanophotonics* 1-13, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0167>.

ABSTRACT

Design of metamaterial absorber of chiral structural

Tong Ba Tuan^{1,*}, Bui Huu Nguyen¹, Nguyen Thi Hau¹, Vu Dinh Lam², Le Đac Tuyen¹

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

² *Graduate University of Science and Technology*

Metamaterial absorber can be enhanced the efficiency of solar cell, antennas, and sensors. Here, we presents a multiband metamaterial absorber of chiral structure in the GHz frequency region. The structure was proposed and optimized by using structural High Frequency Structure Simulator (HFSS). The simulation results show that the asymmetric structure is the cause of absorption peaks, and the absorption properties strongly depend on structural parameters and the near field interaction between the neighboring unit cells. The absorption mechanism is discussed and analyzed via current distribution, electromagnetic field, and energy loss density. At resonant frequencies, the energy of the electromagnetic wave is absorbed mainly by the dielectric layer, a small amount is lost at the metallic surface. The study of the chiral structure indicates that the effect of asymmetry on the ability to absorb and control electromagnetic waves. These results can be is applicable to higher frequencies and fabrication of multiband metamaterial absorber with simple configuration

Keywords: Metamaterial; Chiral structure; Multi-band absorption.

Vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ đa đỉnh, dải rộng trên cơ sở polymer dẫn

Lê Đắc Tuyên^{1,*}, Phạm Thế Linh², Tống Bá Tuấn¹, Trần Thị Hà¹, Vũ Đình Lâm²

¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

² Học viện Khoa học và Công nghệ

TÓM TẮT

Các thành quả nghiên cứu về vật liệu tiên tiến đóng vai trò quan trọng và tạo ra các đột phá trong việc phát triển công nghệ mới. Vật liệu biến hóa (metamaterial) là cấu trúc nhân tạo được thiết kế để đạt được tính chất mong muốn mà vật liệu tự nhiên không có. Những năm gần đây, nhiều nỗ lực đã được thực hiện để điều chỉnh độ điện thẩm và độ từ thẩm của chúng nhằm tạo ra vật liệu chiết suất âm, thấu kính phân giải cao, hay hấp thụ sóng điện từ. Chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản để mở rộng dải tần và tăng độ hấp thụ của cấu trúc cộng hưởng đĩa tròn. Kết quả tính toán bằng phần mềm mô phỏng CST (Computer Simulation Technology) Microwave Studio cho thấy độ dẫn của polymer đóng vai trò quan trọng tới tính chất hấp thụ của vật liệu. Sử dụng đồng thời polymer độ dẫn thấp và hiệu ứng tương tác trường gần có thể tạo ra cộng hưởng đa đỉnh, dải tần rộng 6,8 GHz với độ hấp thụ trên 90%. Cấu trúc đề xuất không phụ thuộc phân cực sóng điện từ và có thể áp dụng để chế tạo vật liệu biến hóa hấp thụ dải rộng.

Từ khóa: Vật liệu biến hóa; vật liệu biến hóa hấp thụ dải rộng; polymer dẫn; tương tác trường gần.

1. Đặt vấn đề

Vật liệu biến hóa (metamaterial) là cấu trúc nhân tạo được thiết kế để đạt được tính chất điện từ mong muốn mà vật liệu tự nhiên không có (D. Smith, 2000; S. A. Ramakrishna, 2008). Trong những năm gần đây, nghiên cứu về vật liệu biến hóa đã phát triển nhanh chóng và thu hút sự chú ý trên thế giới vì khả năng vượt trội trong việc điều khiển sóng điện từ. Nhiều nỗ lực đã được thực hiện để điều chỉnh độ từ thẩm và độ điện thẩm (chiết suất) của chúng nhằm tạo ra vật liệu chiết suất âm, thấu kính phân giải cao, hay hấp thụ sóng điện từ (S. A. Ramakrishna, 2008; Z. Duan, 2009; P. Ball, 2018; A. Shanian, 2019). Nói chung, sự tương tác của sóng điện từ với vật chất được nghiên cứu thông qua các đặc tính phản xạ, truyền qua và hấp thụ. Hệ số phản xạ lớn là một yêu cầu quan trọng trong các ứng dụng quang học, độ truyền qua cao là yêu cầu trong các ứng dụng điện từ, hiển thị hình ảnh. Đối với công nghệ cảm biến hay chuyển đổi năng lượng, độ hấp thụ lớn trở nên quan trọng hơn. Vật liệu biến hóa có khả năng hấp thụ toàn bộ sóng điện từ với chiều dày nhỏ hơn rất nhiều so với bước sóng hoạt động, đóng vai trò quan trọng trong việc phát triển các thiết bị thế hệ mới: cảm biến độ nhạy cao, chuyển đổi năng lượng hiệu suất cao, tàng hình (N. Landy, 2008; P. Yu, 2019; H. Hajian, 2019).

Tuy nhiên, vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ (metamaterial absorber – MA) gây ra bởi cộng hưởng từ hay cộng hưởng điện của cấu trúc cộng hưởng, nên đỉnh cộng hưởng rất hẹp, đã hạn chế khả năng ứng dụng của chúng. Do đó, việc tiếp tục nghiên cứu và tìm ra mô hình hiệu quả, sử dụng các hiệu ứng vật lý để mở rộng dải tần hay có thể điều khiển tần số hoạt động bằng các tác nhân bên ngoài, cũng như cấu trúc đơn giản để chế tạo là rất cần thiết. Nhằm cải tiến và nâng cao hiệu quả hấp thụ, nhóm nghiên cứu đã đề xuất và sử dụng vật liệu polymer dẫn. Bên cạnh đó sử dụng hiệu ứng vật lý để tăng cường độ hấp thụ và mở rộng dải tần làm việc của vật liệu biến hóa. Đây là một phương pháp mới, hiệu quả được nghiên cứu và chế tạo vật liệu hấp thụ đa đỉnh, dải rộng với công nghệ đơn giản hơn, mà không cần phải giảm kích thước ô cơ sở. Tính chất hấp thụ được khảo sát theo độ dẫn của vật liệu polymer, cơ chế hấp thụ được giải thích bằng phân bố điện trường và điều kiện phối hợp trở kháng.

2. Thiết kế và mô phỏng

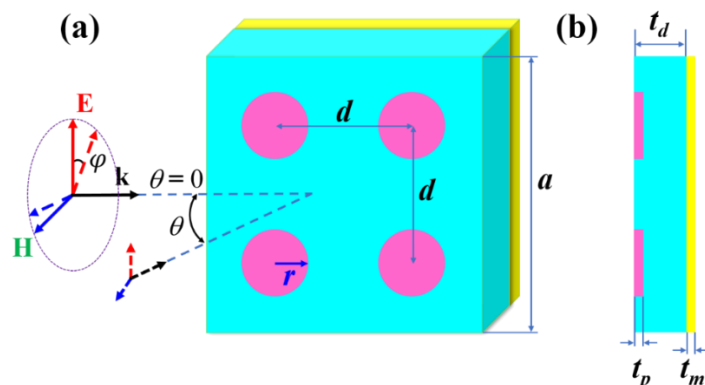
Dựa trên các kết quả nghiên cứu về đĩa tròn, chúng tôi đề xuất cấu trúc vật liệu biến hóa hấp thụ sóng điện từ (MA) có lớp đồng phủ kín mặt sau, thay thế cấu trúc đĩa cộng hưởng kim loại mặt trước bằng vật liệu lai kết hợp giữa polymer và graphene (polymer dẫn), xen giữa là lớp điện môi (D. T. Viet, 2014). Việc

* Tác giả liên hệ:

Email: ledactuyen@humg.edu.vn

sử dụng vật liệu polymer dẫn mang lại nhiều hiệu ứng khác biệt so với cấu trúc MA truyền thống, bởi khả năng thay đổi độ dẫn điện của polymer tùy theo thành phần pha tạp.

Hình 1 trình bày cấu trúc MA sử dụng vật liệu polymer dẫn điện với kích thước ô cơ sở hình vuông là $a = 24$ mm. Cấu trúc mặt trước gồm 4 đĩa đặt cách nhau một khoảng d và sử dụng vật liệu là đồng hoặc polymer dẫn với độ dẫn điện σ có thể thay đổi. Bán kính và độ dày các đĩa lần lượt là $r = 2,4$ mm và $t_p = 0,036$ mm. Lớp điện môi FR-4 được đặt ở giữa có chiều dày $t_d = 1,60$ mm, hằng số điện môi bằng 4,0 và độ tổn hao bằng 0,025, mặt sau được phủ kín bằng lớp đồng có độ dày $t_m = 0,036$ mm với độ dẫn điện $5,96 \times 10^7$ S/m. Quá trình mô phỏng sử dụng nguồn sóng điện từ chiếu tới mặt trước MA, với góc tới θ và góc phân cực φ có thể thay đổi như hình 1(a).

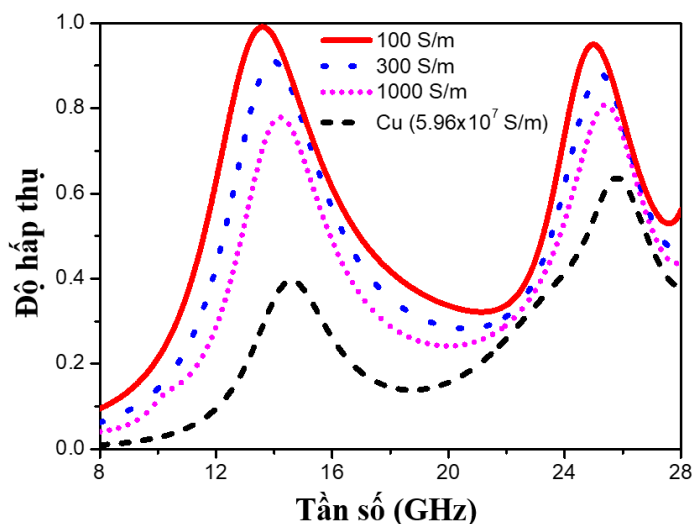


Hình 1. Cấu trúc hình học ô cơ sở MA với các tham số cấu trúc $a = 24$ mm, $r = 2,4$ mm, $t_p = 0,036$ mm, $t_d = 1,60$ mm, $t_m = 0,036$ mm, d có thể thay đổi. (a) Mặt trước, (b) Mặt bên.

Chúng tôi sử dụng phần mềm mô phỏng CST (Computer Simulation Technology) Microwave Studio để thiết kế cấu trúc và khảo sát tương tác của MA với sóng điện từ. Đây là một phương pháp sử dụng kỹ thuật tích phân hữu hạn (Finite Integration Technique - FIT) chia nhỏ môi trường vật liệu, biến đổi các phương trình Maxwell và phương trình tán sắc của vật liệu từ không gian liên tục đến không gian rời rạc, tạo ra hệ phương trình lưới Maxwell (Maxwell's Grid equations). Từ đó đảm bảo các tính chất vật lý của trường được duy trì trong không gian rời rạc và dẫn đến một nghiệm duy nhất. Do đó FIT giải hệ phương trình Maxwell dưới dạng tích phân thay vì vi phân.

Do lớp đồng phía sau đủ dày và không cho sóng điện từ truyền qua, nên độ hấp thụ của MA có thể được tính theo công thức: $A(\omega) = 1 - R(\omega) = 1 - |S_{11}(\omega)|^2$, với $R = |S_{11}|^2$ là độ phản xạ và S_{11} là hệ số phản xạ. Khi có sự phối hợp trở kháng giữa cấu trúc và môi trường tới của sóng điện từ, hệ số phản xạ rất nhỏ, khi đó MA có thể hấp thụ hầu hết sóng điện từ chiếu đến.

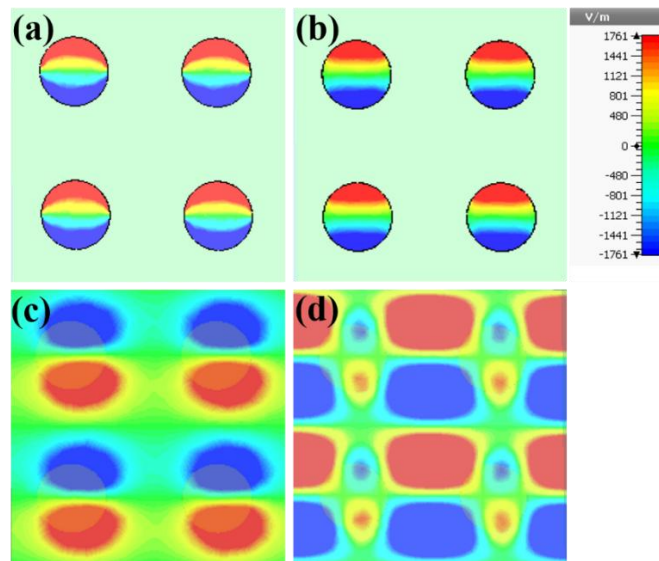
3. Kết quả và thảo luận



Hình 2. Phổ hấp thụ của MA với cấu trúc đĩa tròn là đồng (đường màu đen, dưới cùng) và polymer với độ dẫn thay đổi

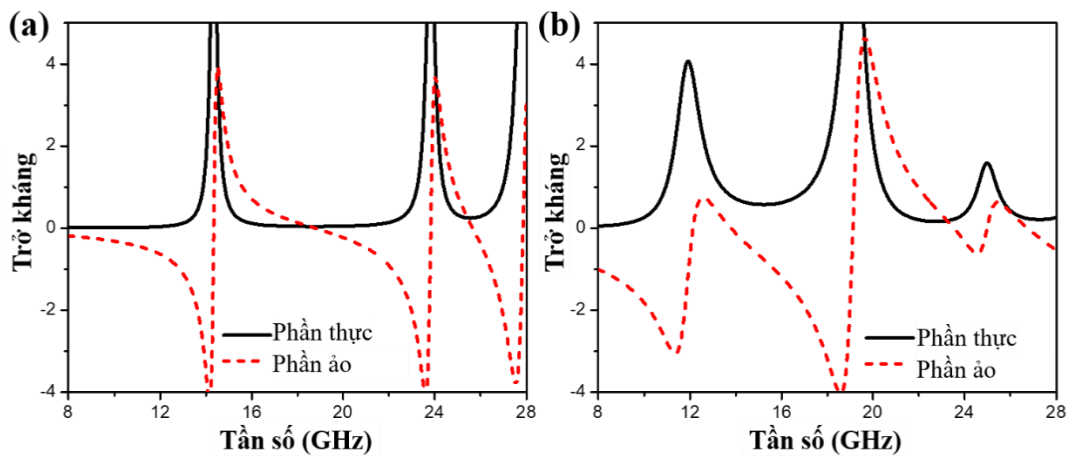
Hình 2 là phổ hấp thụ của MA khi so sánh giữa hai trường hợp sử dụng cấu trúc đĩa đồng và polymer dẫn. Với cấu trúc đĩa đồng, phổ hấp thụ có hai đỉnh cộng hưởng phân biệt tại tần số 13,6 GHz (f_1) và 25,0 GHz (f_2). Vị trí hai đỉnh đều dịch về vùng tần số thấp hơn khi thay đĩa đồng bằng polymer với độ dẫn điện giảm dần. Có thể thấy, so với đồng, độ hấp thụ của MA sử dụng polymer cao hơn nhiều, đạt 99% (f_1) và 95% (f_2) trong trường hợp độ dẫn điện $\sigma = 100$ S/m.

Để hiểu cơ chế vật lý tạo ra hai đỉnh cộng hưởng trong cấu trúc MA, chúng tôi khảo sát sự phân bố điện trường tại hai tần số cộng hưởng 13,6 và 25,0 GHz. Hình 3 cho thấy ở cả hai tần số cộng hưởng đều xuất hiện cộng hưởng lưỡng cực điện được kích thích trên các đĩa polymer dọc phương của điện trường E (phương thẳng đứng). Tuy nhiên, phân bố điện trường ở lớp đồng phía sau lại rất khác nhau. Cộng hưởng tại f_1 gây ra do cộng hưởng từ, điện trường tập trung tại vị trí các đĩa (D. T. Viet, 2014). Trong khi đó, tại tần số f_2 , cộng hưởng từ yếu hơn, điện trường tập trung chủ yếu ở khoảng cách giữa các đĩa. Kết quả này cho thấy sự ảnh hưởng của hiệu ứng tương tác trường gần giữa các đĩa cạnh nhau đã kích thích cộng hưởng (H. L. Dang, 2017; B. S. Tung, 2020).



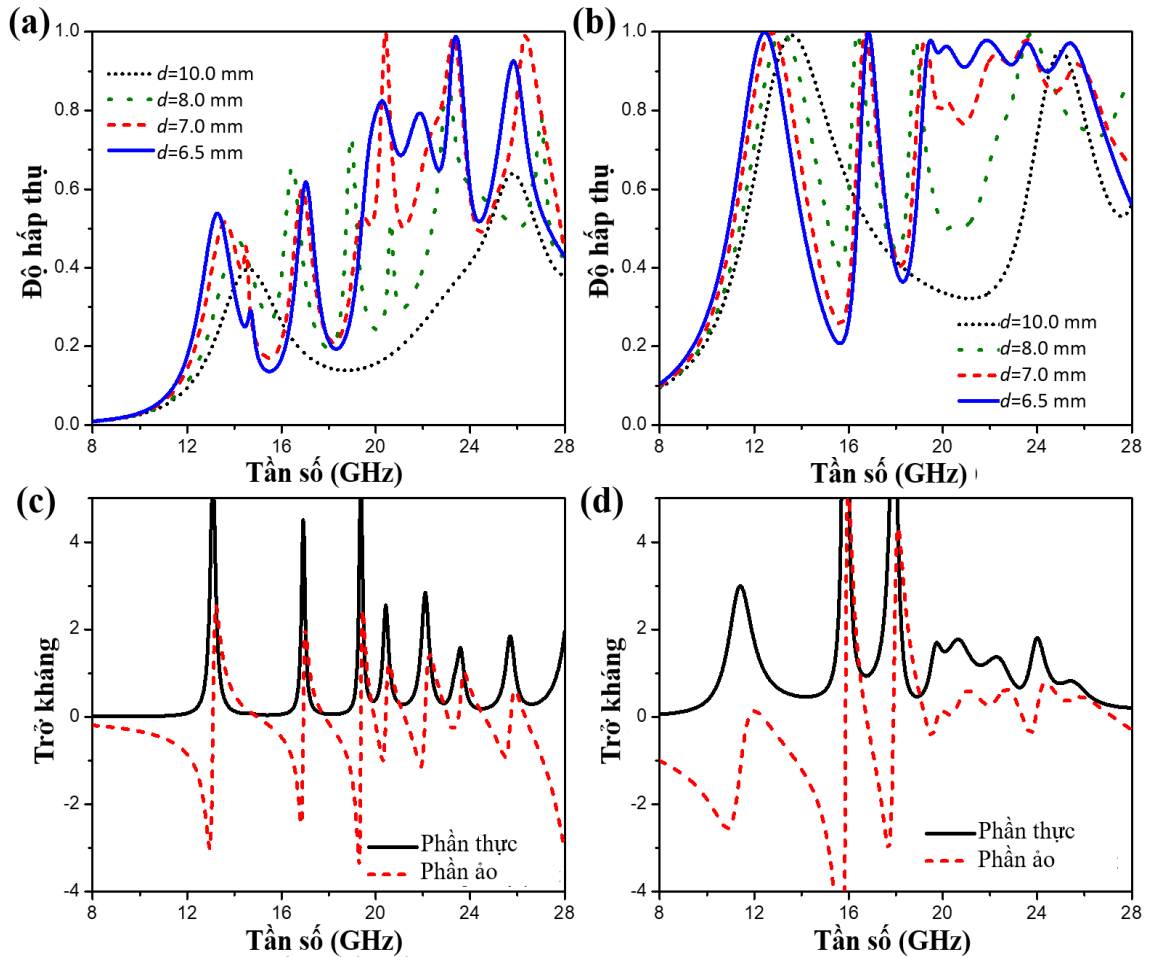
Hình 3. Phân bố điện trường trên đĩa polymer mặt trước (a, b) và trên lớp đồng mặt sau (c, d) của cấu trúc MA tại tần số 13,6 GHz (a, c) và 25,0 GHz (b, d) khi độ dẫn $\sigma = 100$ S/m

Tính chất hấp thụ sóng điện từ có thể được giải thích thông qua điều kiện phối hợp trở kháng của MA và môi trường tới của sóng điện từ theo công thức (D. R. Smith, 2005): $Z = \sqrt{\frac{(1 + S_{11})^2}{(1 - S_{11})^2}}$



Hình 4. Trở kháng của cấu trúc MA sử dụng đồng (a) và polymer dẫn điện (b)

Hình 4 so sánh phần thực và phần ảo trở kháng của MA lần lượt trong hai trường hợp sử dụng đồng và sử dụng polymer độ dẫn điện 100 S/m ở mặt trước. Có thể thấy, cấu trúc MA sử dụng đồng không thỏa mãn điều kiện phối hợp trở kháng ở cả hai tần số cộng hưởng, dẫn tới hệ số hấp thụ thấp. Tuy nhiên, đối với MA sử dụng polymer dẫn điện, phần ảo của trở kháng gần như bằng 0 và phần thực xấp xỉ bằng 1 tại cả hai tần số cộng hưởng 13,6 GHz và 25,0 GHz như trên hình 4(b). Vì vậy, trở kháng của MA polymer tương đương với trở kháng của môi trường tại cả hai tần số nên độ phản xạ rất nhỏ và độ hấp thụ lớn.



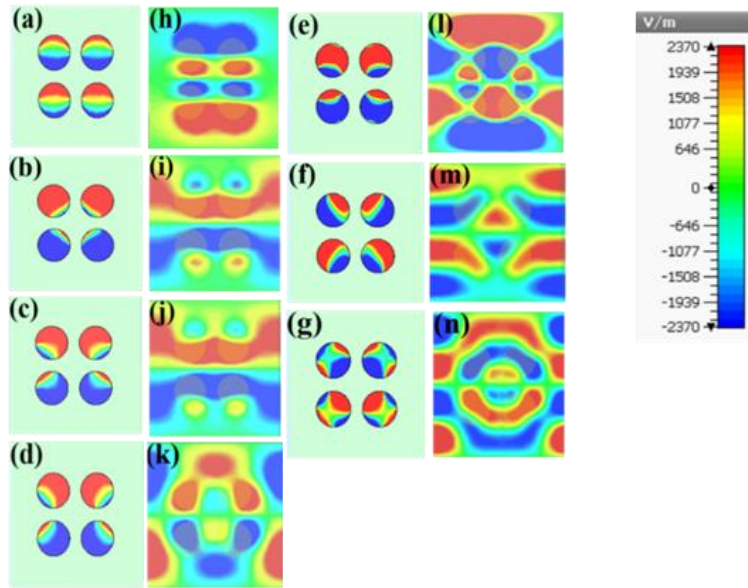
Hình 5. Sự phụ thuộc của phổ hấp thụ vào khoảng cách d giữa các đĩa liền kề của cấu trúc MA đồng (a) và MA polymer (b) khi d thay đổi từ 10,0 mm tới 6,5 mm. Trở kháng của cấu trúc MA đồng (c) và MA polymer (d) với $d = 6,5$ mm

Để thu được sự hấp thụ dải rộng, chúng tôi thay đổi giá trị của khoảng cách d giữa các đĩa cạnh nhau, dẫn tới vị trí tương đối của các đĩa sẽ thay đổi theo đường chéo của ô cơ sở. Hình 5(a) và 5(b) cho thấy ảnh hưởng của vị trí tương đối giữa các đĩa lên tính chất hấp thụ đối với cả hai loại vật liệu. Với $d = 10,0$ mm, các đĩa tại tâm của các góc phần tư, vì vậy cấu trúc của MA lúc này hoàn toàn đối xứng. Khi d giảm từ 10,0 mm xuống 6,5 mm, phổ hấp thụ xuất hiện 7 đỉnh cộng hưởng rõ rệt. Với $d = 6,5$ mm, các đỉnh cộng hưởng vùng tần số cao (từ 19,5 GHz đến 25,4 GHz, hình 5(b)) của cấu trúc MA polymer đều đạt trên 90%, trong khi cấu trúc MA sử dụng kim loại đồng thì thấp hơn nhiều. Điều này có thể được giải thích bởi sự phối hợp trở kháng giữa cấu trúc MA và môi trường tới của sóng điện từ như trong hình 5(c) và 5(d).

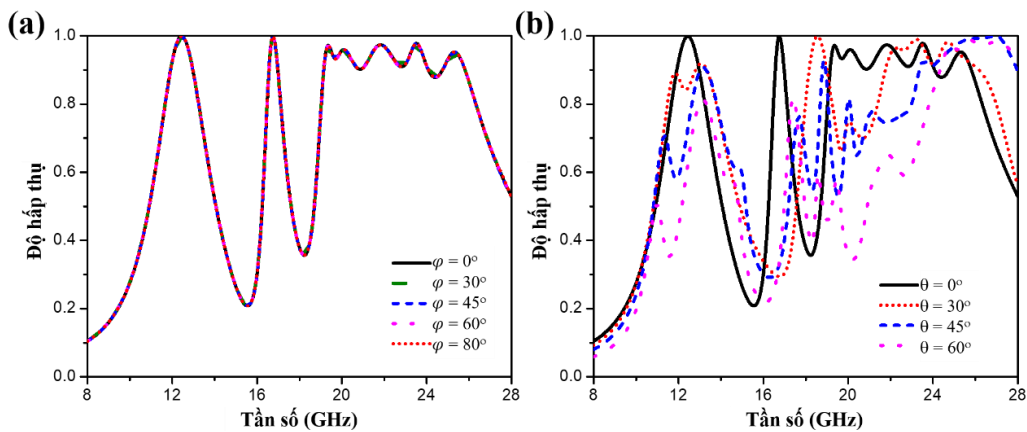
Ngoài ra, chúng tôi khảo sát sự phân bố điện trường của cấu trúc MA polymer ở cả mặt trước (đĩa polymer) và mặt sau (tấm đồng) tại 7 đỉnh cộng hưởng, lần lượt là 12,5; 16,8; 19,5; 20,2; 21,9; 23,4; 25,4 GHz (Hình 6). Quan sát thấy, đỉnh cộng hưởng tại tần số 12,5 GHz là cộng hưởng từ và là tần số cơ bản của cấu trúc. Tại tần số cao hơn, các đĩa liền kề tương tác với nhau tạo ra sự hấp thụ đa đỉnh và dải rộng với nhiều đỉnh cộng hưởng gần nhau.

Cuối cùng, chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc phân cực của cấu trúc MA polymer. Phổ hấp thụ phụ thuộc vào góc phân cực φ và góc tới θ lần lượt trên hình 7(a) và 7(b). Kết quả nghiên cứu chỉ ra MA polymer không phụ thuộc vào sự phân cực của sóng điện từ do cấu trúc cộng hưởng được thiết kế đối xứng. Khi góc

tới tăng, phổ hấp thụ của cấu trúc MA polymer dịch về phía tần số cao hơn, dẫn tới hiệu suất hấp thụ của cấu trúc giảm và đồng thời làm hẹp dải tần số hấp thụ.



Hình 6. Phân bố điện trường của cấu trúc MA polymer (độ dẫn 100 S/m) tại mặt trước (a-g) và mặt sau (h-n) tại các tần số 12,5 GHz (a,h); 16,8 GHz (b,i); 19,5 GHz (c,j); 20,2 GHz (d,k); 21,9 GHz (e,l); 23,4 GHz (f,m); 25,4 GHz (g,n).



Hình 7. Sự phụ thuộc của phổ hấp thụ vào (a) góc phân cực φ và (b) góc tới θ của sóng điện từ

4. Kết luận

Chúng tôi đã đề xuất vật liệu biến hóa hấp thụ đa đỉnh, dải rộng sóng điện từ và không phụ thuộc phân cực trên cơ sở polyme dẫn với cấu hình đơn giản. Kết hợp sử dụng polymer độ dẫn thấp (100 S/m) và hiệu ứng tương tác trường gần có thể tạo ra dải hấp thụ từ 19,2 đến 26,0 GHz với độ hấp thụ trên 90%. Thiết kế này có thể được áp dụng cho các tần số cao hơn và rất hữu ích cho việc chế tạo vật liệu biến hóa hấp thụ dải rộng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo (Đề tài mã số B2020-MDA-10) và Trường Đại học Mở - Địa chất (Đề tài mã số T20-02).

Tài liệu tham khảo

P. Ball, 2018. Bending the laws of optics with metamaterials: an interview with John Pendry. *National Science Review* 5: 200–202.

H. L. Dang, et al. 2017. Broadband metamaterial perfect absorber obtained by coupling effect, *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 26(3), 1750036.

- Z. Duan, et al. 2009. Research progress in reversed Cherenkov radiation in doublenegative Metamaterials. *Prog. Electromagnetics Res.* 90, 75–87.
- H. Hajian, et al. 2019. Active metamaterial nearly perfect light absorbers: a review. *J. Opt. Soc. Am. B*, 36, F131-F143.
- N. I. Landy, et al. 2008. Perfect metamaterial absorber. *Phys. Rev. Lett.* 100, 207402.
- S. A. Ramakrishna and T. M. Grzegorzczak, 2008. *Physics and Applications of Negative refractive index materials*. Taylor & Francis Group.
- A. Shanian, et al. 2019. Application of Multifunctional Mechanical Metamaterials. *Adv. Eng. Mater.* 1900084.
- D. Smith, et al. 2000. Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. *Phys. Rev. Lett.* 84, 4184.
- D. R. Smith, et al. 2005. Electromagnetic parameter retrieval from inhomogeneous metamaterials. *Phys. Rev. E* 71, 036617.
- B. S. Tung, et al, 2020. Manipulation of the near-field coupling in metamaterial for multi-band absorber. *Waves in Random and Complex Media*, <https://doi.org/10.1080/17455030.2020.1738591>
- D. T. Viet, et al. 2014. Perfect absorber metamaterials: Peak, multi-peak and broadband absorption, *Opt. Commun.* 322, 209–213.
- P. Yu, et al. 2019. Broadband Metamaterial Absorbers, *Adv. Optical Mater.* 7, 1800995.

ABSTRACT

Multiple-band and broadband metamaterial absorber based on conductive polymer

Le Dac Tuyen^{1,*}, Phạm The Linh², Tong Ba Tuan¹, Tran Thi Ha¹, Vu Dinh Lam²

¹ *Hanoi University of Mining and Geology*

² *Graduate University of Science and Technology*

The achievements in advanced materials have played an important role and create breakthroughs in the development of new technology. Metamaterial is an artificial structure designed to achieve the desired property that natural materials do not exhibition. In recent years, great efforts have been made to adjust their permittivity and permeability to create negative refractive materials, high-resolution lenses, or electromagnetic absorption. We present a simple method to enhance bandwidth and absorptivity of the disk resonator. Calculation results using CST (Computer Simulation Technology) Microwave Studio showed that the conductivity of the polymer can manipulate the absorption properties. Simultaneous utilizing low conductivity polymer and near-field coupling effect can create multi-band resonances, a 6.8 GHz bandwidth with absorption over 90%. The proposed structure shows polarization-independent absorption behavior and can be applied to fabricate broadband metamaterial absorber.

Keywords: Metamaterial; Broadband metamaterial absorber; Conductive polymer; Near-field coupling.

Tác động của việc vận dụng trò chơi và các hoạt động thực hành ngôn ngữ tới sinh viên trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến

Trương Thị Thanh Thủy^{1,*}, Trần Đình Thuốc¹
¹ Trường Đại học Mở - Địa chất

TÓM TẮT

Bài báo khái quát hóa cơ sở lý luận về trò chơi và các hoạt động thực hành ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh nói chung, đồng thời mô tả các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ được áp dụng trong giảng dạy trực tuyến cho 2 nhóm sinh viên K64 trường Đại học Mở - Địa chất học kỳ 2, năm học 2019 – 2020. Trên cơ sở đó tác giả thực hiện nghiên cứu về ý kiến phản hồi của sinh viên đối với các hoạt động đã thực hiện. Kết quả nghiên cứu khẳng định vai trò của trò chơi và các hoạt động thực hành ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến: tạo không khí học tập vui vẻ, thúc đẩy động cơ học tập, củng cố ngữ pháp, từ vựng, phát triển kỹ năng ngôn ngữ cho sinh viên.

Từ khóa: Trò chơi; hoạt động; dạy học trực tuyến; củng cố; phát triển.

1. Đặt vấn đề

Việc dạy và học ngoại ngữ nói chung, tiếng Anh nói riêng chưa bao giờ là một công việc dễ dàng với cả người dạy và người học. Tại các cơ sở giáo dục đại học, nơi phải chịu trách nhiệm cam kết với xã hội về đầu ra cho sản phẩm đào tạo của mình, hơn lúc nào hết trách nhiệm của cả thầy và trò cần trả lời câu hỏi: “dạy và học thế nào để sinh viên sau khi ra trường có thể sử dụng được tiếng Anh trong công việc và cuộc sống?” Thực tế đã chứng minh việc học luôn cần đi đôi với hành. Thực hành là yếu tố thiết yếu giúp rèn luyện và phát triển các kỹ năng ngôn ngữ. Việc thực hành cần diễn ra liên tục, thường xuyên cả trong lớp và ngoài lớp học. Trên lớp học, với sự hướng dẫn của giáo viên, sinh viên sẽ có cơ hội được thực hành các hiện tượng và kỹ năng ngôn ngữ nhằm tạo cơ sở nền tảng cho việc tự học, tự phát triển bản thân ngoài lớp học. Tuy nhiên, do lượng kiến thức và kỹ năng cần luyện tập trong các giờ học trên lớp khá lớn nên sinh viên đôi khi sẽ có cảm giác nhàm chán, mệt mỏi nếu phải lặp đi lặp lại các dạng bài tập thực hành. Đa dạng hoá các hoạt động thực hành ngôn ngữ cùng với việc áp dụng hợp lý các trò chơi trên lớp học là một gợi ý đầy tính sáng tạo nhằm thúc đẩy quá trình thực hành ngôn ngữ cho sinh viên diễn ra một cách hiệu quả và hứng thú hơn.

Trò chơi trong giảng dạy ngoại ngữ theo Byrne (Byrne, 1980) là một hình thức chơi theo các qui tắc và bản chất của chúng rất thú vị và vui vẻ. Cũng đề cập tới trò chơi, Greenall (Greenall, 1990) đã cụ thể hoá các đặc tính của trò chơi như sau: “thuật ngữ “trò chơi” được sử dụng bất cứ khi nào có yếu tố cạnh tranh giữa các sinh viên hoặc các nhóm trong một hoạt động ngôn ngữ.” Bàn về vai trò của trò chơi trong dạy và học ngôn ngữ, Wright (Wright, A. và nnk., 1984) đã nhấn mạnh tầm quan trọng của việc ứng dụng trò chơi trong dạy và học ngoại ngữ. Theo các tác giả, khi giáo viên áp dụng các trò chơi trên lớp, ngôn ngữ được thực hành trong ngữ cảnh và trở nên có ý nghĩa hơn.

Trong giảng dạy tiếng Anh ở Việt Nam, qua việc áp dụng phương pháp đường hướng giao tiếp với mục tiêu lấy người học làm trung tâm, việc sử dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ nhằm phát triển kiến thức và các kỹ năng ngôn ngữ cũng đã được các nhà giáo dục lưu tâm. Trong nghiên cứu của mình, các tác giả Huyền (Huyền N.T và nnk., 2019) đã nêu bật tầm quan trọng của trò chơi ngôn ngữ cũng như phương pháp sử dụng trò chơi trong giảng dạy tiếng Anh. Cũng đề cập tới hoạt động trò chơi ngôn ngữ, Châu (Châu D.N., 2008; Huyền N.T. và nnk., 2003) đã nghiên cứu về tính hiệu quả của việc sử dụng trò chơi trong các hoạt động dạy và học từ vựng. Trong nghiên cứu của mình, Tuấn (Tuấn L.T. và nnk., 2010) nêu lên hiệu quả của việc dạy và học ngữ pháp thông qua hoạt động trò chơi. Các nghiên cứu của các tác giả nêu trên đều cho thấy trò chơi và các hoạt động giúp việc thực hành ngôn ngữ có hiệu quả cũng như giúp tạo không khí vui vẻ thoải mái trong lớp học.

Như vậy, các nghiên cứu trong và ngoài nước đều có chung nhận định về vai trò quan trọng của trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy ngoại ngữ nói chung, tiếng Anh nói riêng đồng thời khuyến

* Tác giả liên hệ

Email: truongthithanhthuy@humg.edu.vn

khích giáo viên vận dụng một cách sáng tạo các hoạt động như vậy trong quá trình dạy và học. Là những giảng viên tiếng Anh tại trường đại học Mỏ - Địa chất, với đối tượng học là sinh viên thuộc khối kỹ thuật, nhóm tác giả cũng đã và đang áp dụng các hình thức học tập đa dạng phong phú nhằm tăng cường tính tương tác và khả năng sử dụng tiếng Anh cho sinh viên thông qua các hoạt động trò chơi ngôn ngữ nhằm tạo không khí học tập vui vẻ cũng như giúp sinh viên có thêm động lực học tập.

Học kỳ 2 năm học 2019 – 2020 đã chứng kiến một giai đoạn đầy thử thách đối với người dạy và người học khi mà việc dạy và học được thực hiện trực tuyến thay vì trực tiếp trên lớp nhằm phòng chống đại dịch Covid 19. Để làm quen với môi trường dạy học mới, các giảng viên đã tích cực trang bị các kiến thức và kỹ năng cần thiết hỗ trợ công việc giảng dạy trực tuyến một cách trôi chảy và hiệu quả trên nền tảng học tập do nhà trường qui định. Tại trường Đại học Mỏ - Địa chất (HUMG), các khoá học trực tuyến được thực hiện trên nền tảng Microsoft Office 365. Khi mới bắt đầu giảng dạy trực tuyến, các giảng viên thực sự đã đối mặt với rất nhiều khó khăn do các thầy cô đã có một thời gian dài quen với việc sử dụng phương pháp giảng dạy truyền thống gắn liền với bảng, phấn và môi trường dạy học tương tác trực tiếp. Câu hỏi đặt ra đối với các giảng viên, nhất là giảng viên tiếng Anh là làm thế nào để tăng tính tương tác của sinh viên trong các giờ học trực tuyến bởi nếu không có các phương pháp thích hợp, giảng viên sẽ trở thành người độc thoại trong giờ học, và không còn là người hướng dẫn, người truyền cảm hứng hay người điều hành lớp học.

Với mong muốn chia sẻ với các đồng nghiệp về ý nghĩa của việc đa dạng hóa các hoạt động khi dạy học trực tuyến, trong phạm vi bài báo, nhóm tác giả tập trung mô tả các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ được áp dụng trong giảng dạy trực tuyến cho 02 nhóm sinh viên K64 (năm thứ nhất) trường Đại học Mỏ - Địa chất học kỳ 2 năm học 2019 – 2020. Để khẳng định tính khách quan của nghiên cứu, nhóm tác giả đã thực hiện khảo sát lấy ý kiến phản hồi của sinh viên đối với các hoạt động đã thực hiện nhằm xác định tác động của việc vận dụng trò chơi và các hoạt động thực hành ngôn ngữ tới sinh viên trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Cơ sở lý thuyết

Qua phân tích các nghiên cứu của các tác giả trong và ngoài nước ở trên cho thấy, việc áp dụng các hình thức trò chơi và hoạt động thực hành ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh đã được khẳng định là hữu ích và mang lại hiệu quả tốt hơn. Bàn về vai trò của trò chơi trong dạy và học ngôn ngữ, Wright (Wright, A. và nnk, 1984) khẳng định: “Học ngôn ngữ là công việc khó khăn. Người học cần nỗ lực ở mọi thời điểm trong một thời gian dài. Trò chơi giúp đỡ và khuyến khích nhiều người học duy trì sự yêu thích học tập và nâng cao động lực học tập”, đồng thời “trò chơi giúp giáo viên tạo ra ngữ cảnh trong đó ngôn ngữ trở nên hữu ích và có ý nghĩa.” Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã vận dụng sáng tạo các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến và từ đó đưa ra những nhận xét về tác động của hoạt động này đối với các sinh viên tham gia khóa học.

2.2. Phương pháp nghiên cứu và cách thức tiến hành

2.2.1. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nghiên cứu được áp dụng trong nghiên cứu này là thực hiện khảo sát bằng bảng câu hỏi, phân tích tài liệu và tổng hợp số liệu thu thập được từ khảo sát. Nghiên cứu được thực hiện đối với 85 sinh viên năm thứ nhất (K64) nhóm 32 và nhóm 33 trường Đại học Mỏ - Địa chất, học phần tiếng Anh 2 thời lượng 3 tín chỉ, thời gian học trực tuyến từ tháng 2/2020 đến tháng 5/2020. Giáo trình chính được sử dụng đối với trình độ này là giáo trình New English File Pre-Intermediate. Bảng khảo sát gồm 9 câu hỏi tập trung lấy ý kiến người học về tác động của vấn đề nghiên cứu tới không khí lớp học nói chung và cá nhân người học đồng thời khảo sát ý kiến về ảnh hưởng của các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ tới việc rèn luyện các kiến thức và kỹ năng ngôn ngữ.

2.2.2. Mô tả nghiên cứu

Khi dạy học tiếng Anh trực tuyến, giáo viên cần tránh độc thoại trong giờ học. Tổng lượng thời gian trình bày của giáo viên trong một giờ học 50 phút không nên kéo dài quá 15 phút, bởi người học sẽ mất tập trung và cảm thấy nhàm chán nếu không được thực hiện các hoạt động tương tác. Thời gian còn lại của giờ học sẽ được giành cho phần hoạt động thực hành. Trong các giờ học trực tiếp, giáo viên tiếng Anh được coi là những chuyên gia tổ chức các hoạt động thực hành ngôn ngữ một cách nhuần nhuyễn và thuần thục. Khi chuyển sang giảng dạy trực tuyến, các giáo viên nên khai thác các ứng dụng sẵn có nhằm tăng tính tương tác trong thời gian thực hành ngôn ngữ. Trong thời gian giảng dạy tiếng Anh trực tuyến cho các nhóm sinh viên Tiếng Anh 2 nhóm 32, Tiếng Anh 2 nhóm 33, K64 nhóm tác giả đã sử dụng các ứng dụng dưới đây nhằm giúp sinh viên thực hành ngữ pháp, từ vựng tiếng Anh cũng như phát triển bốn kỹ năng ngôn ngữ.

2.2.2.1. Ứng dụng thực hành ngữ pháp và từ vựng tiếng Anh

Trong quá trình giảng dạy các lớp tiếng Anh trực tuyến, nhóm tác giả đã sử dụng ứng dụng Quizziz nhằm giúp người học thực hành luyện tập các hiện tượng ngữ pháp và từ vựng tiếng Anh. Đây là một ứng dụng có 5 dạng thức câu hỏi: câu hỏi trắc nghiệm (multiple choice), hộp kiểm (checkbox), điền vào chỗ trống (fill-in-the-blank), khảo sát ý kiến (poll) và câu hỏi mở (open ended). Sau khi đăng ký tài khoản tại Quizziz.com, giáo viên có thể tự thiết kế các quizziz riêng của mình hoặc khai thác các quizziz sẵn có từ nguồn tài nguyên mở. Để luyện ngữ pháp và từ vựng cho sinh viên, giáo viên lựa chọn Quizziz phù hợp nhất với bài học, chiếu mã trò chơi trên màn hình chia sẻ trong Teams, hướng dẫn sinh viên vào chơi trực tuyến trên điện thoại hoặc máy tính. Quizziz được thiết kế dựa trên hình thức trò chơi nên rất thu hút người học bởi tính cạnh tranh cao. Giáo viên có thể kết thúc trò chơi tại các thời điểm phù hợp và kết quả của từng người tham dự sẽ được hiển thị trên màn hình. Giáo viên sẽ cùng sinh viên kiểm tra trực tiếp các câu hỏi trong Quizziz và giải thích các lựa chọn đúng cũng như phân tích các lỗi sai mà sinh viên vẫn còn mắc phải.

2.2.2.2. Ứng dụng thực hành kỹ năng ngôn ngữ

Để thực hành các kỹ năng ngôn ngữ, môi trường học tập trực tiếp vẫn luôn là điều kiện lý tưởng cho cả thầy và trò. Tuy nhiên để khai thác hiệu quả thời gian thực hành trong học trực tuyến, giáo viên có thể sử dụng nhiều ứng dụng đa dạng, sinh động nhằm hỗ trợ sinh viên thực hành, tương tác.

Đối với kỹ năng đọc hiểu, nhóm tác giả đã sử dụng hoạt động Matching pairs hoặc Time to climb trong ứng dụng Nearpod. Trước giờ học trực tuyến, giáo viên đăng ký tài khoản vào Nearpod, lựa chọn hoạt động Matching pairs hoặc Time to climb và thiết kế các bài thực hành phù hợp với yêu cầu của bài đọc hiểu. Vào giờ học, giáo viên gửi link Nearpod bài thực hành tới sinh viên trong nhóm Teams và các sinh viên đồng thời làm bài tập theo yêu cầu của giáo viên. Khi giáo viên kết thúc hoạt động, một báo cáo kết quả thực hành của sinh viên được gửi cho giáo viên theo địa chỉ email giáo viên cung cấp. Ngoài các hoạt động trên ứng dụng Nearpod, tác giả còn khai thác ứng dụng Quizziz để bổ sung thêm các hoạt động thực hành luyện kỹ năng đọc hiểu cho sinh viên. Tác giả đã thiết kế lại các bài thực hành luyện kỹ năng đọc hiểu trong giáo trình trên ứng dụng Quizziz và trong giờ học trực tuyến, sinh viên trả lời câu hỏi trực tiếp trên Quizziz đồng thời đọc bài đọc hiểu trong giáo trình sẵn có (ở trình độ này là giáo trình New English File Pre-Intermediate).

Khi thực hành kỹ năng nói trong dạy học trực tuyến, giờ học sẽ tẻ nhạt và không khai thác được tối đa thời gian nếu như giáo viên chỉ đơn thuần gọi sinh viên theo danh sách để trả lời các câu hỏi hay nói về một chủ đề cho trước. Thảo luận theo nhóm trực tuyến là một giải pháp nhằm khuyến khích trao đổi giữa các sinh viên. Trước khi vào giờ học, giáo viên chia lớp học ra thành các nhóm nhỏ, trong trường hợp này là 9 nhóm. Trên Ms Teams, thao tác chia nhóm mất khoảng 5 phút với các công việc như thêm kênh, thêm tên sinh viên ví dụ như 5 sinh viên vào 1 nhóm thảo luận kín theo các kênh mới tạo. Trên lớp trực tuyến, vào giờ thực hành kỹ năng nói, giáo viên giao nhiệm vụ cho từng nhóm, tạo các cuộc họp riêng của mỗi nhóm, yêu cầu sinh viên vào đúng kênh họp nhóm riêng của mình, và thảo luận chủ đề được phân công. Trong thời gian sinh viên thực hành, giáo viên có thể tham dự vào bất kỳ nhóm thảo luận nào để đưa ra các trợ giúp cần thiết.

Để thực hành kỹ năng nghe hiểu trong giờ học trực tuyến, nhóm tác giả đã khai thác hoạt động Matching pairs trong ứng dụng Nearpod sử dụng các dạng bài luyện tập như sắp xếp các bức tranh theo thứ tự được nhắc tới trong một đoạn audio. Dạng hoạt động Quiz trong ứng dụng Nearpod áp dụng với các dạng bài tập nghe hiểu trắc nghiệm xuất hiện trong giáo trình Key to English Test (KET). Hoạt động Quiz có các ưu điểm vượt trội giúp giáo viên chèn hình ảnh, audio, hoặc video vào bài luyện nghe trực tuyến.

Kỹ năng ngôn ngữ được đề cập tiếp sau đây là thực hành kỹ năng viết, một kỹ năng sản sinh ngôn ngữ cần rất nhiều thời gian thực hành cả trên lớp học trực tiếp và trực tuyến. Trong ứng dụng Nearpod tác giả đã sử dụng hoạt động Collaboration hoặc Collaborate board. Thời gian thực hành kỹ năng viết trên lớp học trực tuyến sử dụng Collaborate board, các sinh viên hoàn thành bài tập thực hành viết có thể gửi bài viết của mình lên nhóm mà những sinh viên khác trong lớp không thể đọc được bài viết đó nếu như giáo viên chưa cho phép. Điều này thực sự có ưu điểm bởi các sinh viên không thể chép bài viết của người khác. Chỉ khi thời gian luyện tập kết thúc, giáo viên sẽ click vào từng bài viết và cả lớp sẽ cùng đọc câu trả lời, cùng chữa bài. Nếu câu trả lời đúng hoặc bài viết phù hợp với yêu cầu, giáo viên sẽ để lại bài viết đó treo trên bảng, hoặc giáo viên sẽ xóa bài viết nếu thấy chưa phù hợp. Sau khi sửa bài, trên bảng chỉ còn treo lại các câu trả lời đúng và các bài viết phù hợp với yêu cầu đề ra.

3. Kết quả và thảo luận

Để đánh giá hiệu quả của việc áp dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến, nhóm tác giả đã tiến hành điều tra khảo sát trực tiếp bằng bảng hỏi đối với 2 nhóm sinh viên tiếng Anh 2 nhóm 32, 33, K64 trường đại học Mở - Địa chất. Các câu hỏi được đo bằng thang điểm Likert

5 bậc, với các lựa chọn: 1 = hoàn toàn không đồng ý; 2 = không đồng ý; 3 = không có ý kiến; 4 = đồng ý; 5 = hoàn toàn đồng ý.

85 sinh viên được lựa chọn để tiến hành khảo sát với 85 phiếu hợp lệ được đem vào phân tích. Kết quả nghiên cứu được thống kê như bảng sau:

Bảng 1. Thống kê kết quả nghiên cứu

Câu hỏi/biến quan sát	Mẫu	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn
Sử dụng trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến là cần thiết	85	1	5	4,07	0,99748
Sử dụng trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến tạo ra bầu không khí vui vẻ, thoải mái trong lớp học và tạo hứng thú học tập cho sinh viên	85	1	5	4,13	1,03266
Sử dụng trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến thúc đẩy động cơ học tập tiếng Anh đối với sinh viên	85	2	5	3,89	0,97619
Tham gia trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện kỹ năng đọc hiểu cho sinh viên	85	1	5	3,93	1,02107
Tham gia trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện kỹ năng nghe hiểu cho sinh viên	85	1	5	3,93	1,04412
Tham gia trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện kỹ năng viết cho sinh viên	85	1	5	3,67	1,15870
Tham gia trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện kỹ năng nói cho sinh viên	85	1	5	3,92	1,01432
Tham gia trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện ngữ pháp cho sinh viên	85	2	5	3,96	0,95677
Tham gia trò chơi kiến thức và các hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện từ vựng cho sinh viên	85	2	5	4,00	0,97590

Dữ liệu bảng trên cho thấy 6/9 câu hỏi có giá trị nhỏ nhất được lựa chọn là 1, 3/9 câu hỏi có giá trị nhỏ nhất được lựa chọn là 2 và tất cả các câu hỏi đều có giá trị lớn nhất là 5, độ lệch chuẩn dao động quanh mức 1. Các giá trị trung bình của các câu hỏi đều lớn hơn 3, trong đó giá trị trung bình nhỏ nhất là 3,67 và giá trị trung bình lớn nhất là 4,13. Kết quả này cho thấy đa số sinh viên được hỏi đều ủng hộ việc sử dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong dạy và học tiếng Anh trực tuyến. Cụ thể:

- Giá trị trung bình cao nhất của các câu trả lời là 4,13 cho thấy hầu hết sinh viên được hỏi đều nhất trí cho rằng việc sử dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong dạy và học tiếng Anh trực tuyến giúp bầu không khí lớp học vui vẻ, thoải mái và tạo hứng thú học tập cho sinh.

- Ý kiến của sinh viên đối với sự cần thiết của việc sử dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong dạy và học tiếng Anh cho giá trị trung bình là 4,07. Điều này chứng tỏ đại đa số sinh viên cho rằng sử dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong dạy và học tiếng Anh là rất cần thiết.

- Ý kiến của sinh viên đối với động cơ học tập tiếng Anh cho giá trị trung bình là 3,89 chứng tỏ đa phần sinh viên được hỏi đều nhận thấy việc giáo viên sử dụng trò chơi và các hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến thúc đẩy động cơ học tập của sinh viên.

- Ý kiến của sinh viên đối với việc tham gia các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến giúp rèn luyện từ vựng và ngữ pháp cho giá trị trung bình lần lượt là 4,00 và 3,89 chứng tỏ đại đa số sinh viên ủng hộ việc tham gia các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ, sinh viên có cơ hội hiểu từ và các hiện tượng ngữ pháp mới, trợ giúp ôn tập từ vựng, ngữ pháp, từ đó sẽ tích lũy được vốn từ vựng, nắm chắc ngữ pháp.- Ý kiến của sinh viên đối với việc tham gia các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong học tiếng Anh trực tuyến rèn luyện kỹ năng đọc hiểu, nghe hiểu, nói và viết cho giá trị trung bình lần lượt là 3,93,

3,93, 3,92 và 3,67. Điều này cho thấy phần lớn các sinh viên đồng tình với việc sử dụng các hoạt động giúp phát triển bốn kỹ năng ngôn ngữ.

Kết quả nghiên cứu cho thấy việc sử dụng các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến là phương pháp hỗ trợ hữu hiệu nhằm tạo bầu không khí lớp học vui vẻ, thoải mái, thúc đẩy động cơ học tập của sinh viên, giúp sinh viên phát triển đồng đều bốn kỹ năng ngôn ngữ: nghe, nói, đọc, viết đồng thời củng cố và phát triển vốn từ vựng và ngữ pháp cho sinh viên.

4. Kết luận

Cho dù việc dạy và học tiếng Anh diễn ra ở môi trường trực tiếp hay trực tuyến thì hứng thú học tập cũng luôn là điều mà mỗi giáo viên cần lưu tâm tới bởi hứng thú cũng chính là một loại động cơ thúc đẩy con người hành động để đạt được mục tiêu. Để tạo được hứng thú học tập cho sinh viên, việc lựa chọn phương pháp giảng dạy rất quan trọng, đặc biệt đối với môi trường học trực tuyến như hiện nay. Việc sử dụng các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong dạy và học tiếng Anh trực tuyến có tác dụng tích cực trong việc tạo hứng thú học tập cho sinh viên, cải thiện bầu không khí lớp học, thúc đẩy động cơ học tập và giúp rèn luyện, phát triển các kiến thức và kỹ năng ngôn ngữ. Qua kết quả nghiên cứu trên, nhóm tác giả đề xuất khuyến khích giáo viên tiếng Anh sử dụng các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy trực tuyến. Tuy nhiên, trong quá trình giảng dạy, đối với từng lớp học và bài giảng cụ thể, giáo viên cần có những vận dụng linh hoạt để khai thác tối đa các ưu điểm và giảm thiểu các nhược điểm của các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong lớp học tiếng Anh trực tuyến.

Tài liệu tham khảo

- Byrne, D. (1980). *English teaching perspectives*. London: Longman Group, United Kingdom.
- Duong Ngoc Chau (2008). *Do games help students learn vocabulary effectively?* MA thesis, Lac Hong University.
- Greenall, S. (1990). *Language game and activities*. Britain: Hulton Education Publication Ltd.
- Harasim, L.M (2000). Shift happens: online education as a new paradigm in learning. *The Internet and Higher Education*,3, p41-61.
- Nguyen Thi Thanh Huyen - Khuat Thi Thu Nga (2003). The effectiveness learning vocabulary through games. *Asian EFL Journal Quarterly*, Vol. 5(4).
- Nguyễn Thị Thúy Huyền, Phạm Thanh Tâm, Nguyễn Thị Liên (2019). Sử dụng trò chơi trong giảng dạy tiếng anh - mục đích và phương pháp. *Tạp chí Giáo dục*, Số đặc biệt Kì 3 tháng 5/2019, tr 240-245.
- Luu Trong Tuan - Nguyen Thi Minh Doan (2010). Teaching English grammar through games. *Studies in literature and language*, Vol. 1(7), pp. 61-75.
- Wright, A. Betteridge, D. Buckby, M. (1984). *Games for language learning*. Cambridge: Cambridge University Press.

ABSTRACT

The effects of using games and language activities on students in teaching English online

Truong Thi Thanh Thuy^{1,*}, Tran Dinh Thuoc¹
¹ Hanoi University of Mining and Geology

The article generalized the theory on games and language activities in teaching English in general and teaching English online in particular. At the same time, it also described the games and activities applied in online English courses for the two groups of first year students at Hanoi University of Mining and Geology in the second semester of 2019-2020. Accordingly, the authors carried out a research on students' feedback on the games and activities used. The research results assured the role of such activities in teaching English online: creating cheerful learning atmosphere, promoting learning motivation, revising grammar and vocabulary, improving language skills for the students.

Keywords: Games; activities; online teaching; revising; improving.

Những yếu tố quan trọng trong việc xây dựng chương trình dạy ngoại ngữ

Nguyễn Thị Hồng Vân^{1,*}
Trường Đại học Mỏ - Địa chất

TÓM TẮT

Ngoại ngữ ngày càng khẳng định được tầm quan trọng của nó trong thời đại con người trên khắp thế giới giao lưu, học hỏi và hợp tác kinh doanh với nhau. Mọi người trên thế giới cũng như ở Việt Nam đã nhận thức được tầm quan trọng của việc biết ngoại ngữ đối với đời sống vật chất, tinh thần và xã hội của họ và vì thế phong trào học ngoại ngữ ngày càng sâu rộng và lan tỏa. Để đáp ứng được nhu cầu học ngoại ngữ, ngoài cơ sở vật chất thì một chương trình học tập có chất lượng, phù hợp với nhu cầu của người học và xã hội là một trong những điều kiện tiên quyết. Vậy một chương trình học ngoại ngữ có hiệu quả phải bao gồm những yếu tố nào? Bài báo này giới thiệu và phân tích những yếu tố quyết định chất lượng của một chương trình dạy ngoại ngữ.

Từ khóa: Yếu tố; xây dựng; chương trình; ngoại ngữ.

1. Đặt vấn đề

Tầm quan trọng của việc học ngoại ngữ trong thời đại hiện nay là một điều khó ai có thể phủ nhận. Trong xu thế toàn cầu hóa và hội nhập thì ngoài kỹ năng nghề nghiệp hay kiến thức chuyên môn, lực lượng lao động chất lượng cao luôn kèm theo yêu cầu về khả năng sử dụng ngoại ngữ để có thể làm việc tốt, đồng thời tự đào tạo và tái đào tạo nhằm nâng cao năng lực hơn nữa. Tuy nhiên việc học ngoại ngữ có hiệu quả hay không còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố như vùng miền, động cơ, nhu cầu, thái độ, phong cách và điều kiện học tập. Quan trọng hơn nữa là một chương trình đào tạo được xây dựng phù hợp với người học. Do vậy, khi thiết kế và xây dựng một chương trình học ngoại ngữ, cần xét đến những yếu tố ảnh hưởng để có thể cho ra đời một chương trình phù hợp và hiệu quả nhất với một nhóm đối tượng cụ thể. Trong báo cáo này, tác giả đề cập và phân tích một số yếu tố quyết định hiệu quả của một chương trình dạy ngoại ngữ.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

Phương pháp thu thập tài liệu và phân tích lý thuyết được tác giả áp dụng trong báo cáo này.

3. Kết quả, phân tích kết quả, thảo luận

3.1. Định nghĩa

Chương trình học có thể được hiểu là các khóa học có nội dung được thiết kế bởi một trường đại học hay một học viện. Nói theo cách cụ thể và khái quát hơn thì đó là nội dung kiến thức mà sinh viên sẽ học, phương pháp học tập của họ, phong cách giảng dạy và đánh giá của giáo viên, học liệu và cơ sở vật chất của cơ sở đào tạo. (Rogers, 1989). Khái niệm chương trình được minh họa theo sơ đồ bên.

Sơ đồ này minh họa các yêu cầu cơ bản của một chương trình đào tạo. Đó là: Ngoài việc quan tâm đến nhu cầu của người học, chương trình cần đề ra mục tiêu của khóa học, trình độ, yêu cầu về kinh nghiệm của giáo viên để đạt được mục tiêu đó và cuối cùng làm sao để tổ chức các hoạt động dạy học có hiệu quả (Tyler, 1949). Cụ thể hơn, có thể nói đáp ứng được mong muốn của người học (nâng cao trình độ) chính là *Mục tiêu* của một chương trình. *Nội dung* của chương trình thể hiện trong đề cương chương trình. Hoạt động dạy của giáo viên, hoạt động học của sinh viên thể hiện cách thức *Tổ chức*, thực hiện chương trình. Việc *Đánh giá* kết quả học tập của sinh viên và chất lượng chương trình là khâu cuối cùng (Breen, 1980).

Mục đích và mục tiêu



* Tác giả liên hệ:

Email: sugiang9799@gmail.com

Sau đây, chúng tôi xin phân tích một số yếu tố cụ thể ảnh hưởng đến việc xây dựng chương trình học như: Nhu cầu của người học, Đề cương chương trình, Giáo viên và Đánh giá.

Qua phân tích các nghiên cứu của các tác giả trong và ngoài nước ở trên cho thấy, việc áp dụng các hình thức trò chơi và hoạt động thực hành ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh đã được khẳng định là hữu ích và mang lại hiệu quả tốt hơn. Bàn về vai trò của trò chơi trong dạy và học ngôn ngữ, Wright, A. và nnk (1984) khẳng định: “Học ngôn ngữ là công việc khó khăn. Người học cần nỗ lực ở mọi thời điểm trong một thời gian dài. Trò chơi giúp đỡ và khuyến khích nhiều người học duy trì sự yêu thích học tập và nâng cao động lực học tập”, đồng thời “trò chơi giúp giáo viên tạo ra ngữ cảnh trong đó ngôn ngữ trở nên hữu ích và có ý nghĩa.” Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã vận dụng sáng tạo các trò chơi và hoạt động ngôn ngữ trong giảng dạy tiếng Anh trực tuyến và từ đó đưa ra những nhận xét về tác động của hoạt động này đối với các sinh viên tham gia khóa học.

3.2. Nhu cầu của người học

Trong bất kì chương trình học nào, việc phân tích nhu cầu của người học đều rất quan trọng. Nhu cầu trong giáo dục của người học được hiểu là những gì họ mong muốn đạt được, những yêu cầu, kì vọng, động cơ học tập của họ. Nhu cầu học tập/mục tiêu của chương trình cũng có thể được xác định thông qua việc phân tích những yếu điểm của người học và những mặc cảm tự ti về trình độ của bản thân họ (Brindley, 1984).

Nói một cách khác, nhu cầu chính là khoảng cách giữa năng lực hiện tại của người học với cái họ cần đạt được. Đó là những mong muốn của người học từ chương trình và một chương trình có chất lượng phải phát hiện, phân tích và đáp ứng được những mong muốn đó. Do vậy, mục tiêu của chương trình chính là đáp ứng nhu cầu của người học và người xây dựng chương trình cần phân tích các vấn đề sau:

- Kiến thức đã có, điều kiện học tập trước kia, những đặc điểm văn hóa riêng biệt (nếu có), phương pháp học, thời gian đầu tư cho môn học... của người học.
- Các kỹ năng ngôn ngữ cụ thể mà người học cần có ở giai đoạn hiện tại.
- Chương trình hiện tại có đáp ứng nhu cầu của một số người học tiềm năng hay không?
- Một/vài kỹ năng ngôn ngữ cụ thể mà sinh viên có thể đang cần phát triển, cải thiện nhất.
- Khoảng cách ước tính giữa năng lực hiện tại và năng lực cần đạt của sinh viên.

3.3. Đề cương chương trình

Phần quan trọng và thực tiễn nhất của một chương trình chính là đề cương chương trình. Đề cương chương trình đặt ra mục tiêu và mục đích của khóa học, xếp nhóm các sinh viên và định hướng đánh giá sinh viên, tài liệu, nội dung bài học và lịch trình giảng dạy. Đề cương chương trình được ví như chiếc xương sống còn các thành phần khác cùng góp vào để tạo nên một cơ thể hoàn chỉnh (Richards, 2001). Nói cách khác, nội dung và cách thức sinh viên sẽ học được thể hiện ở đề cương chương trình một cách chi tiết. Do vậy, việc viết đề cương chương trình cần rất thận trọng, tỉ mỉ và cần được thực hiện bởi những người giàu kinh nghiệm, có trình độ cao.

3.4. Giáo viên

Đội ngũ giáo viên đóng vai trò quan trọng trong tiến trình dạy học. Đây là những người trực tiếp truyền đạt, giảng giải những kiến thức trong sách giáo khoa tới sinh viên, trợ giúp sinh viên trong quá trình học tập. Họ là những người sâu sát nhất với từng ngày học tập của sinh viên, nắm bắt được điểm mạnh, yếu và những yêu cầu cần đạt được tiếp theo của từng sinh viên. Họ có thể làm giảm thiểu những hạn chế của giáo trình hay học liệu kém chất lượng và phát huy tối đa những điểm mạnh của một giáo trình tốt. Điều này phụ thuộc vào trình độ, phương pháp, kiến thức nền, kinh nghiệm và sự nhiệt tình của họ (Richards & Rodgers, 2001). Vì vậy, đội ngũ giáo viên giỏi, nhiệt huyết góp phần không nhỏ vào thành công của người học cũng như của chương trình.

Lưu ý là yếu tố người học và giáo viên luôn tương tác, hỗ trợ và ảnh hưởng đến nhau. Không đối tượng nào có thể tồn tại riêng lẻ khi thiếu đối tượng kia và ngược lại.

3.5. Đánh giá

Đánh giá bao gồm hai khía cạnh là *đánh giá sinh viên* và *đánh giá chương trình*.

3.5.1. Đánh giá sinh viên

Việc đánh giá sinh viên vừa cho bản thân họ biết họ đã tiến bộ hay không, mức độ tiến bộ nhiều hay ít, vừa là phản hồi đáng tin cậy về chất lượng của chương trình học đã được thực hiện. Kết quả của các hình thức đánh giá như kiểm tra, thi hay khảo sát, điều tra... có thể giúp kết luận một chương trình có đạt mục tiêu, mục đích đã đặt ra ban đầu hay không. Kết quả của các bài kiểm tra giữa kì hay thi cuối kì đem lại những phản hồi thực tế nhất về độ dài chặng đường người học đã đi được từ điểm xuất phát tới mục tiêu

của họ và của chương trình đặt ra. Đồng thời, qua các khảo sát, điều tra... nhà giáo dục có thể biết được mức độ hài lòng của người học đối với chương trình để rút kinh nghiệm và cải tiến cho các chương trình kế tiếp. Có thể nói, kết quả của việc đánh giá sinh viên là kết quả của việc đánh giá chất lượng của chương trình vì sự tiến bộ của người học cũng chính là thành công của chương trình.

3.5.2. Đánh giá chương trình

Theo Weiss (Weiss, 1972), "*đánh giá chương trình là việc thu thập thông tin một cách hệ thống nhằm đưa ra các quyết định*". Khi đánh giá chương trình, nhà giáo dục hay cơ sở đào tạo cần phải tìm được câu trả lời cho các câu hỏi sau:

- Các mục tiêu đề ra đã đạt được hay chưa?
- Cơ sở đào tạo hiện đang tiến hành các hoạt động gì?
- Phản ứng của những người liên quan đến chương trình ra sao?
- Mỗi thành tố của chương trình đã hoàn thành nhiệm vụ của mình hay chưa?
- Chương trình hiện tại có ưu việt hơn các chương trình cùng loại hay không?

Một chương trình được coi là thành công khi mục đích của nó đã đạt, những người tham gia có phản ứng tích cực, các nhiệm vụ được hoàn thành chính xác và bản thân chương trình được thừa nhận nổi trội so với các chương trình cùng mục tiêu.

Để đánh giá chương trình, người ta có ba cách: Đánh giá điểm mạnh, yếu của chương trình; đánh giá quá trình dạy, học và đánh giá tính hiệu quả của chương trình (Wiersma, 1970). Cho dù với mục đích hay cách thức nào đi chăng nữa thì việc đánh giá chương trình cũng đều nhằm đưa ra các quyết định phù hợp liên quan đến nó. Việc đánh giá một chương trình ngoại ngữ cũng không nằm ngoài những cách thức và mục đích này.

4. Kết luận

Trong giáo dục, mục tiêu cuối cùng luôn là đáp ứng nhu cầu nâng cao trình độ của người học. Vì vậy, khi thiết kế bất cứ một chương trình học nào, các tổ chức giáo dục cũng phải nhằm tới kết quả tối ưu nhất. Để đạt được điều đó, tất cả các thành tố, các khâu làm việc đều phải đạt mức độ tốt nhất. Trên đây, tác giả đã trình bày những yếu tố cấu thành quan trọng nhất trong một chương trình học. Hi vọng rằng một khi đã biết được những thành tố đó, những người xây dựng chương trình sẽ cho ra đời những sản phẩm chất lượng cao để giúp người học thỏa mãn nhu cầu học tập.

Tài liệu tham khảo

- Breen. M. P & Candlin. C. N. 1980. *The essentials of a communicative curriculum in language teaching*. Applied linguistics1 (2): 99-110.
- Brindley, G. 1984. *Needs analysis and objective setting in the adult migrant education program*. Sydney: N. S. W. Adult migrant education service.
- Richards .C & Rodgers. T.S.2001. *Approaches and methods in language teaching: Part III: Current communicative approaches*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Richards. C. 2001. *Curriculum Development in Language Teaching*. The USA: Cambridge University Press.
- Rogers, T.1989. *Syllabus design, curriculum development and policy determination*. In R. K. Johnson (ed.), *The second language curriculum*. New York: Cambridge University Press. 24-34.
- Tyler, R.1949. *Basic principles and instruction*. Chicago: University of Chicago Press.
- Weiss, C. H. 1972. *Evaluation research: Methods for assessing program effectiveness*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice – Hall
- Wiersma. W & Jurs. S. G 1990. *Educational measurement and testing*. 2nd edition. The University of Toledo, USA.

ABSTRACT

Fundamental factors in designing a language curriculum

Nguyen Thi Hong Van^{1,*}

¹ Hanoi University of Mining and Geology

Foreign languages have always played an important part in various aspects of life. The need of knowing foreign languages in order to communicate, study, trade and work ... has been widely realized. This has led to the ever increasing number of learners of languages. To meet that demand, it is essential to generate effective language curriculums. This paper discusses the fundamental factors in designing a quality language curriculum.

Keywords: Factors, designing, language, curriculum.

Khảo sát tính chất của vật liệu nano $TbPO_4.H_2O$ định hướng ứng dụng trong y sinh

Lê Thị Vinh^{1,*}, Vũ Duy Thịnh¹, Hà Thị Phương⁴, Hoàng Thị Khuyên^{2,3},
Nguyễn Mạnh Hùng¹, Nguyễn Thu Hà¹, Phan Diệu Hằng⁴, Trần Thu Hương^{2,3,*}

¹ Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Việt Nam

² Học viện Khoa học và Công nghệ

TÓM TẮT

Trong báo cáo này chúng tôi thông báo một số kết quả về nghiên cứu tính chất của vật liệu nano $TbPO_4.H_2O$ tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt. Hình thái học, cấu trúc, tính chất quang của các vật liệu nano được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường, phân tích nhiễu xạ tia X và phổ huỳnh quang. Vật liệu nano $TbPO_4.H_2O$ phát quang tốt trong vùng màu xanh ở bước sóng 540 nm. Vật liệu có dạng thanh với chiều dài khoảng 500 ÷ 800 nm, độ rộng khoảng 10 ÷ 30 nm; dạng khối chữ nhật với chiều dài khoảng 80 ÷ 150 nm, chiều rộng khoảng 30 ÷ 80 nm và dạng con nhộng với chiều dài khoảng 30 ÷ 80 nm; chiều rộng khoảng 20 ÷ 50 nm. Các kết quả khảo sát cho thấy vật liệu nano $TbPO_4.H_2O$ có triển vọng làm tác nhân đánh dấu tế bào ứng dụng trong y sinh.

Từ khóa: $TbPO_4.H_2O$; thanh nano; vật liệu nano; hạt nano; đánh dấu huỳnh quang.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay trên thế giới, kết quả sử dụng vật liệu nano trong lĩnh vực y sinh thu được nhiều thành công có tính đột phá cả về chẩn đoán và chữa trị (Choi, 2007). Đặc biệt, hướng nghiên cứu và ứng dụng vật liệu nano phát quang đã đạt được một số thành tựu nổi bật như: thu nhận hình ảnh các tế bào gây ung thư (Zhao, 2004), phát hiện các virus, DNA (Hadiman, 2003; Abraham, 2008), chế tạo tem đánh dấu, tinh chế phân tử sinh học và tế bào (Tan, 2000; Kuang, 2014).

Ở Việt Nam, công nghệ nano đã có những bước chuyển quan trọng, tạo ra sức hút mới đối với các nhà khoa học với những ứng dụng trong cuộc sống như: đánh dấu bảo mật, chiếu sáng và đặc biệt trong y sinh (Anh, 2011; Liêm, 2012; Minh, 2012; Phúc, 2013-2016; Thư, 2013-2016). Trên cơ sở đó, một số nhà khoa học ở Việt Nam cũng đã tập trung nghiên cứu hệ vật liệu phát quang chứa nguyên tố Eu, Tb, Yb, Er và đã có một số kết quả ban đầu (Lien, 2019; Hương, 2012; Vinh, 2018; Hương, 2012). Vật liệu nano chứa ion đất hiếm Tb (III) có độ ổn định cao, dễ chế tạo và dễ chức năng hóa bề mặt, phát quang vùng màu xanh, có khả năng phát quang ngay trong môi trường nước, có triển vọng lớn trong việc đưa vào tế bào sinh học, ứng dụng làm tác nhân đánh dấu huỳnh quang y sinh (Yana, 2015; Yue, 2013; Gavrichev, 2016).

Trong báo cáo này, chúng tôi thông báo một số kết quả về nghiên cứu tính chất của vật liệu nano $TbPO_4.H_2O$ tổng hợp bằng phương pháp hóa ướt. Hình thái học, tính chất đặc trưng của các vật liệu nano được xác định bằng ảnh FESEM, giản đồ nhiễu xạ tia X và phổ huỳnh quang. Các kết quả khảo sát cho thấy vật liệu $TbPO_4.H_2O$ có kích thước nano, hình dạng có thể điều khiển được bằng cách thay đổi điều kiện tổng hợp, phát quang tốt trong vùng màu xanh ở bước sóng 540 nm. Các đặc tính này cho thấy vật liệu nano $TbPO_4.H_2O$ có triển vọng làm tác nhân đánh dấu tế bào ứng dụng trong y sinh.

2. Cơ sở lý thuyết và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và phương pháp chuẩn bị mẫu

Hóa chất: $Tb(NO_3)_3.H_2O$ (Aldrich, 99.9%), $NH_4H_2PO_4$ (Merck, 99%), NH_4OH (25%), NaOH (Merck), $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ (tri-sodium citrate dihydrate) và C_2H_5OH (Merck, 96%).

Các phép đo mẫu

Kích thước, hình thái học, cấu trúc của vật liệu của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường (FESEM, Hitachi - field emission scanning electron microscopy), hệ đo nhiễu xạ tia X (Siemens D5000 với $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Phổ huỳnh quang của vật liệu được đo trên hệ đo huỳnh quang IHR 550 HORIBA với bước sóng kích thích 355 nm.

* Tác giả liên hệ

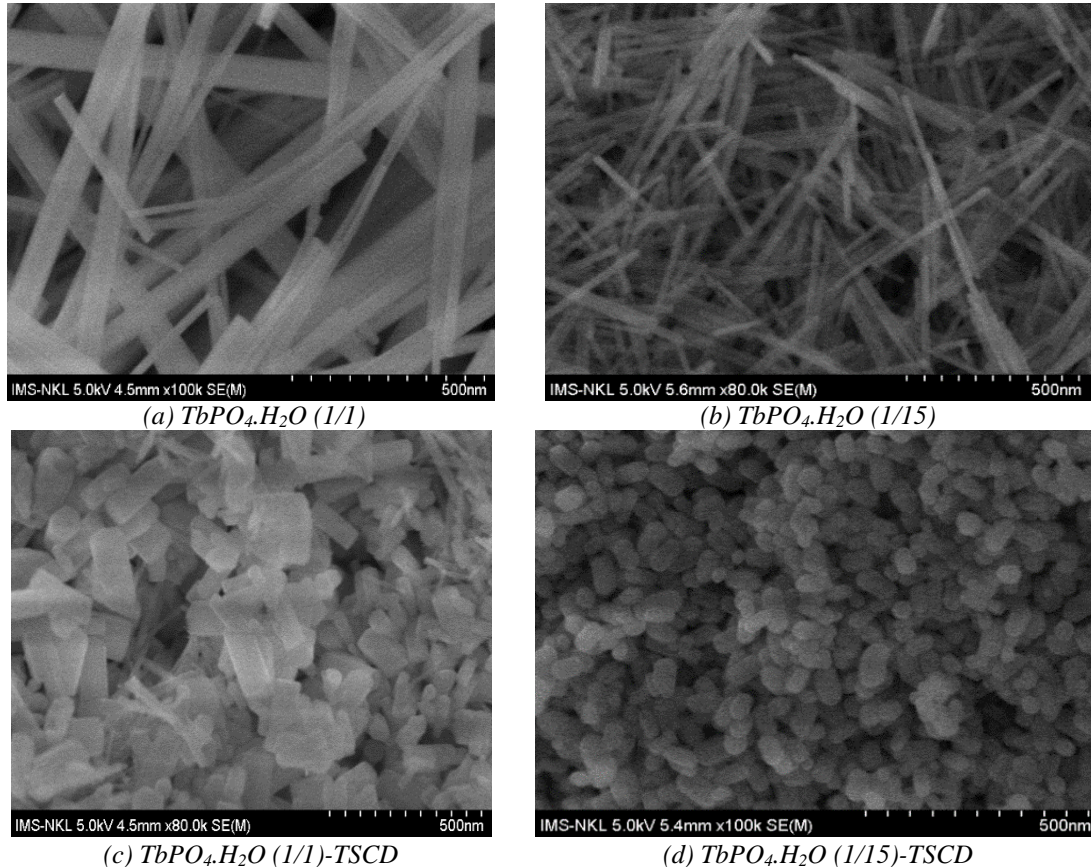
Email: levinhmdc@gmail.com; tthuonngims@gmail.com

2.2. Quá trình thực nghiệm

Vật liệu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. Quy trình tổng hợp được mô tả: nhỏ từ từ dung dịch $Tb(NO_3)_3$ 0,025M vào dung dịch $NH_4H_2PO_4$ 0,025 M (theo tỉ 1/1 hoặc 1/15 về thể tích) đựng trong bình cầu 250 ml và thực hiện khuấy từ trong 15 phút. Tiếp theo, cho dung dịch $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ (TSCD) vào bình cầu khuấy từ trong 1 giờ và điều chỉnh pH = 4. Hỗn hợp sau khi khuấy từ tiếp trong 5 giờ được chuyển vào bình teflon đựng trong Autoclave và ủ nhiệt ở 200 °C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được sau khi li tâm, rửa sạch bằng nước khử ion được sấy ở 60 °C trong 6 giờ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái học của vật liệu



Hình 1. Ảnh FESEM của $TbPO_4 \cdot H_2O$ ủ nhiệt ở 200 °C trong 24 giờ

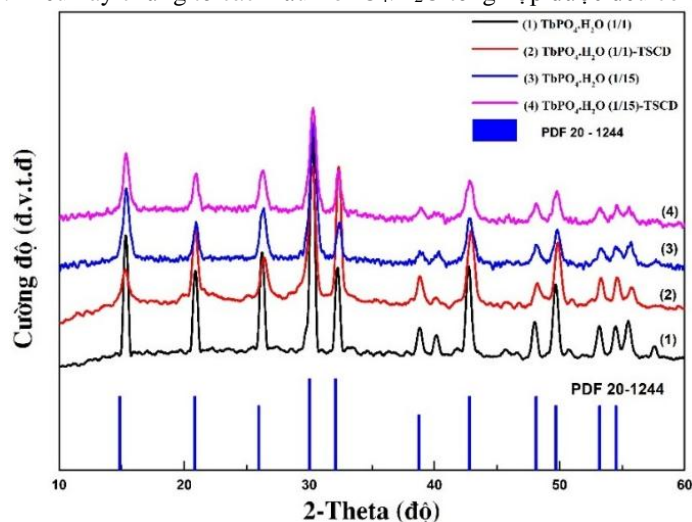
Các mẫu $TbPO_4 \cdot H_2O$ được ủ trong 24 giờ ở điều kiện 200°C và pH = 4. Với tỉ lệ Tb^{3+}/PO_4^{3-} bằng 1/1 và 1/15, mẫu được ký hiệu lần lượt là $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/1) và $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/15). Cũng các tỉ lệ trên, với sự có mặt của $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, mẫu được ký hiệu là $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/1) - TSCD và $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/15) - TSCD. Hình thái học của các mẫu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường và trình bày trên Hình 1. Với mẫu $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/1) (Hình 1a), vật liệu có dạng thanh với chiều dài khoảng 500 ÷ 800 nm và độ rộng khoảng 20 ÷ 50 nm. Tuy nhiên, ở tỉ lệ 1/15 (Hình 1b), độ rộng của mẫu $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/15) lại giảm dần, còn khoảng 10 ÷ 30 nm. Với sự có mặt của TSCD và tỉ lệ Tb^{3+}/PO_4^{3-} bằng 1/1, Hình 1c, mẫu $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/1)-TSCD có dạng khối chữ nhật, chiều dài khoảng 80 ÷ 150 nm và chiều rộng khoảng 30 ÷ 80 nm. Cũng với sự có mặt của TSCD nhưng ở tỉ lệ 1/15 (Hình 1d), hình thái học của mẫu $TbPO_4 \cdot H_2O$ (1/15)-TSCD lại chuyển sang dạng con nhộng với chiều dài khoảng 30 ÷ 80 nm và chiều rộng khoảng 20 ÷ 50 nm.

Qua ảnh FESEM cho thấy, bằng phương pháp tổng hợp hóa ướt với sự thay đổi hàm lượng các nguyên tố và sự có mặt của tri-sodium citrate dihydrate TSCD, có thể điều chỉnh được hình thái học của vật liệu $TbPO_4 \cdot H_2O$.

3.2. Cấu trúc của vật liệu

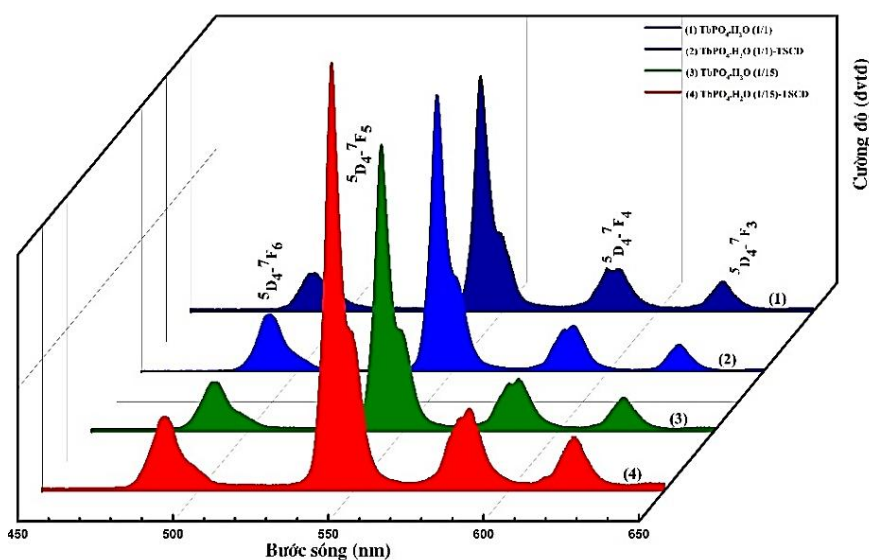
Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ của $TbPO_4 \cdot H_2O$ cho thấy tất cả các mẫu nano phát quang ở các điều kiện chế tạo khác nhau đều có các đỉnh nhiễu xạ ở tại các góc 2 θ : 15,4°; 20,8°; 26,1°; 30,2°; 32,4°; 38,8°;

42,9°; 49,8°; 53,2°; 54,6°; 55,8° tương đương với cấu trúc hexagonal $TbPO_4 \cdot H_2O$, phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 20 - 1244. Điều này chứng tỏ các mẫu $TbPO_4 \cdot H_2O$ tổng hợp được đều có cấu trúc hexagonal.



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ ủ nhiệt ở 200°C trong 24 h

3.3. Tính chất phát quang của vật liệu



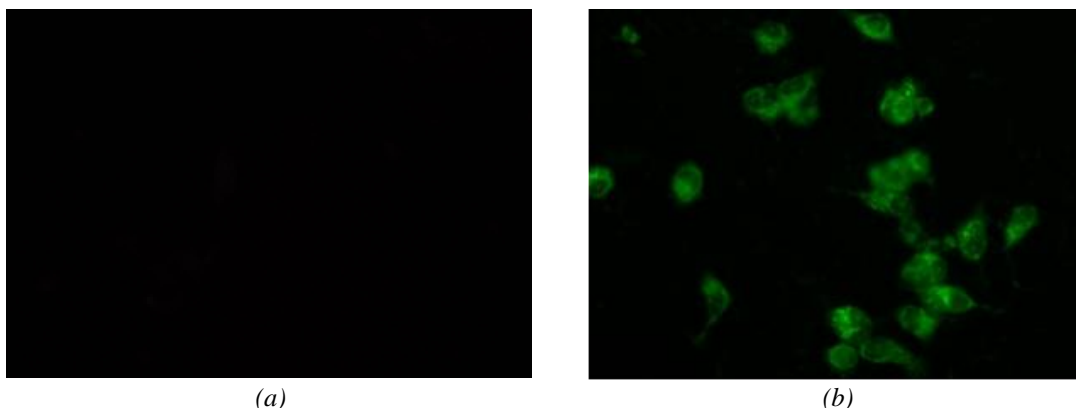
Hình 3. Phổ huỳnh quang của các mẫu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ ủ nhiệt ở 200°C trong 24 giờ

Với mục đích ứng dụng trong y sinh, vật liệu phải có kích thước nano, phát quang tốt. Kết hợp các nghiên cứu về hình thái học, cấu trúc, chúng tôi tiến hành khảo sát tính chất phát quang của các vật liệu đã được tổng hợp. Hình 3 trình bày kết quả đo phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ được chế tạo ở các điều kiện khác nhau, ủ nhiệt ở 200°C trong 24 giờ với bước sóng kích thích 355 nm. Các mẫu vật liệu tổng hợp đều phát xạ tốt vùng ánh sáng xanh tại các bước sóng 488, 540, 585 và 618 nm lần lượt tương ứng với các chuyển dời đặc trưng $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ và $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ của ion Tb (III), vạch phát xạ mạnh nhất ở 540 nm (ứng với chuyển dời $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$). Tính chất phát quang trong vùng nhìn thấy này có thể làm tiền đề quan trọng cho việc ứng dụng vật liệu $TbPO_4 \cdot H_2O$ để nhận dạng tế bào trong đánh dấu huỳnh quang y sinh.

3.4. Khả năng ứng dụng

Vật liệu $TbPO_4 \cdot H_2O$ sau tổng hợp được chức năng hóa, liên hợp hóa tạo thành phức hợp nano y sinh $TbPO_4 \cdot H_2O @ silica-NH-FA$. Phức hợp này đã sử dụng thử nghiệm ủ với tế bào ung thư vú MCF7 trong 24 giờ theo quy trình thử nghiệm tại Phòng thí nghiệm của Viện công nghệ Sinh học Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Kết quả thử nghiệm được quan sát trên kính hiển vi huỳnh quang Olympus Scan^R 100X. Trên Hình 4, tế bào MCF7 ủ với phức hợp nano $TbPO_4 \cdot H_2O @ silica-NH-FA$ có phát xạ ánh sáng xanh

mạnh. Điều này cho thấy vật liệu nano phát quang $TbPO_4 \cdot H_2O$ có triển vọng ứng dụng để phát hiện tế bào ung thư *in vitro*.



Hình 4. Ảnh tế bào ung thư vú MCF7 đối chứng (a) và tế bào MCF7 với phức hợp nano $TbPO_4 \cdot H_2O @ silica-NH-FA$ (b) quan sát dưới kính hiển vi điện tử huỳnh quang Olympus Scan^R 100X

4. Kết luận

Bằng phương pháp hóa ướt, chúng tôi đã tổng hợp thành công các vật liệu nano phát quang $TbPO_4 \cdot H_2O$ với hình thái học khác nhau. Vật liệu tổng hợp được có dạng thanh với chiều dài khoảng $500 \div 800$ nm và độ rộng khoảng $20 \div 50$ nm, dạng khối chữ nhật với chiều dài khoảng $80 \div 150$ nm và chiều rộng khoảng $30 \div 80$ nm, dạng con nhộng có chiều dài khoảng $30 \div 80$ nm và chiều rộng khoảng $20 \div 50$ nm.

Vật liệu nano $TbPO_4 \cdot H_2O$ có cấu trúc hexagonal, phát huỳnh quang tốt ở ánh sáng xanh ứng với các chuyển dời đặc trưng ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ và ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ của ion Tb(III). Kết quả thử nghiệm sử dụng vật liệu phức hợp nano y sinh có chứa $TbPO_4 \cdot H_2O$ nuôi cấy với tế bào ung thư MCF7 cho ánh sáng xanh mạnh. Với tính chất này, vật liệu nano phát quang $TbPO_4 \cdot H_2O$ tổng hợp được có triển vọng ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang y sinh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ bởi đề tài mã số B2019-MDA-04, Bộ Giáo dục và Đào tạo. Các tác giả chân thành cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện để thực hiện.

Tài liệu tham khảo

- J. Choi, A.A. Burms, R.M. Williams, Z. Zhou, A. Flesken-nikin, W.R. Zipel, U. Wiesner, A.Y. Nikitin, 2007. Core Shell silica nanoparticles as fluorescent labels for nanomedicine. *J. Biomed. Opt.* 12, 064007.
- X.J. Zhao, L.R. Hillard, S.J. Mechery, Y. Wang, R.P. Bagwe, S. Jin, W.H. Tan, 2004. A rapid bioassay for single bacterial cell quantitation using bioconjugated nanoparticles. *P. Natl. Acad. Sci. USA* 101, pp.15027-15032.
- G. Hadiman, 2003. Microarray Technology, An Overview. *Pharmacogenomics* 4, pp. 251- 256.
- A.M. Abraham, R Kannangai, G Sridharan, 2008. Nano technology: A new frontier in virus detection in clinical Practice. *Indian Journal of Medical Microbiology* 26(4), pp.297-301.
- W.H. Tan, X.H. Fang, J.W. Li, X.J. Liu, 2000. Molecular Beacons: A novel DNA probe for nucleic acid and protein studies. *Chem.Eur.J.* 6, pp.1107-1111.
- X.Y. Kuang, H. Liu, W.Y. Hu, Y.Z. Shao, 2014. *Hydrothermal synthesis of core-shell structured $TbPO_4:Ce^{3+}@TbPO_4:Gd^{3+}$ nanocomposites for magnetic resonance and optical imaging.* Dalton Transactions, 43(32), pp. 12321-12328.
- Tran Kim Anh, Dinh Xuan Loc, Tran Thu Huong, Nguyen Vu and Le Quoc Minh, 2011. Luminescent nanomaterials containing rare earth ions for security printing. *Int. J. Nanotechnol.* 8 (3/4/5) pp. 335 - 346.
- Nguyễn Quang Liêm, 2012. *Chế tạo và nghiên cứu sử dụng các chấm lượng tử CdSe/ZnS với các lớp vỏ đã được biến tính làm chất đánh dấu huỳnh quang sinh học, phục vụ cho sản xuất và xuất khẩu các sản phẩm nông nghiệp.* Đề tài độc lập cấp Nhà nước.
- Quoc Minh Le, Thu Huong Tran, Thanh Huong Nguyen, Thi Khuyen Hoang, Thanh Binh Nguyen, Khanh Tung Do, Kim Anh Tran, Dang Hien Nguyen, Thi Luan Le, Thi Quy Nguyen, Mai Dung Dang, Nu Anh Thu

Nguyen, and Van Man Nguyen, 2012. Development of a fluorescent label tool based on lanthanide nanophosphors for viral biomedical application, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 035003 (10pp).

Nguyễn Xuân Phúc, 2013-2016. *Nghiên cứu chế tạo một số hệ nano tương hợp sinh học lõi hạt từ tính cho chẩn đoán và chữa bệnh ung thư.* Đề tài NAFOSTED.

Hà Phương Thư, 2013-2016. *Nghiên cứu quy trình chế tạo và thử nghiệm hệ dẫn thuốc hướng đích cấu trúc nano đa chức năng (polymer-drug-folate).* Đề tài NAFOSTED.

P.T. Lien, N.T. Huong, T.T. Huong, H.T. Khuyen, N.T.N Anh, N.D. Van, N.N. Tuan, V.X. Nghia and L.Q. Minh, 2019. Optimization of Tb^{3+}/Gd^{3+} Molar Ratio for Rapid Detection of Naja Atra Cobra Venom by Immunoglobulin G-Conjugated $GdPO_4 \cdot nH_2O:Tb^{3+}$ Nanorods. *Journal of Nanomaterials*, pp1-8.

Trần Thu Hương, Trần Kim Anh, Hoàng Thị Khuyên, Lê Đắc Tuyên, Đinh Xuân Lộc, Trần Ngọc Đạt, Vũ Đức Tú, Lê Thị Vinh, Lê Quốc Minh, 2012. Nghiên cứu tính chất quang của các thanh nano chứa các ion đất hiếm Tb^{3+} và Eu^{3+} nhằm ứng dụng đánh dấu huỳnh quang y sinh. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, tập 50, số 1A, 126-132.

Lê Thị Vinh, Hà Thị Phương, Hoàng Thị Khuyên, Trần Thu Hương, 2018. Đặc tính quang của vật liệu nano phát quang Europium phosphate nhằm ứng dụng trong y sinh. *Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, Số Đặc san CBES2*, 143-149.

Thu Huong Tran, Kim Anh Tran, Thi Khuyen Hoang, Thu Hien Pham, Quoc Minh Le, 2012. Fabrication and properties of Terbium phosphate nanorods, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 015010 (4pp).

S.Q. Yana, 2015. Luminescence of $BiPO_4:Tb^{3+}$ Nanowires by a Hydrothermal Process. *Materials and Manufacturing Processes.* 30, pp.591-594.

D. Yue, W. Luo, W. Lu, R. Wang, C. Li, J. Chang and Z. Wang, 2013. A Facile Synthesis and Optical Properties of Bundle-Shaped $TbPO_4 \cdot H_2O$ Nanorods. *Advances in Condensed Matter Physics.* pp.1-5.

K.S.Gavrichev, M.A.Ryumin, A.V.Khoroshilov, A.V.Tyurin, N.N.Efimov, V.M.Gurevich, L.N.Golushina, K.I.Bryukhanova, A.P.Kritskaya, 2016. Thermodynamic properties and phase transition of monoclinic terbium orthophosphate. *Thermochimica Acta*, 641, 10, pp.63-70.

ABSTRACT

Investigation of properties of $TbPO_4 \cdot H_2O$ nanomaterials for biomedical application

Le Thi Vinh^{1,*}, Vu Duy Thinh¹, Ha Thi Phuong⁴, Hoang Thi Khuyen^{2,3},
Nguyen Manh Hung¹, Nguyen Thu Ha¹, Phan Dieu Hang⁴, and Tran Thu Huong^{2,3}

¹Hanoi University of Mining and Geology

²Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology

³Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology
Hanoi Medical University

In this paper, we report the achievements on synthesis of $TbPO_4 \cdot H_2O$ nano materials by wet chemistry method. The morphological observation, crystalline phase identification and luminescent properties of all prepared samples were carried out by the way of using Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence spectroscopy. The $TbPO_4 \cdot H_2O$ nano materials emitted strongly in green color at 540 nm. The size of nanorods has diameters in the range of 10 ÷ 30 nm, lengths in the range of 500 ÷ 800 nm; the size of rectangular block form has diameters in the range of 30 ÷ 80 nm, lengths in the range of 80 ÷ 150 nm and the size of capsule form has diameters in the range of 20 ÷ 50 nm, lengths in the range of 30 ÷ 80 nm. This results can provide the $TbPO_4 \cdot H_2O$ nano materials for developing fluorescent label and image tool in biomedicine.

Keywords: $TbPO_4 \cdot H_2O$; nanorods; nanomaterials; nanoparticles; fluorescent labe.

KHOA HỌC TRÁI ĐẤT VÀ TÀI NGUYÊN VỚI PHÁT TRIỂN BỀN VỮNG



ISBN 978-604762277-1



9 786047 622771